

La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/YSZ 电极氧电化学还原反应动力学*

王世忠 江 义 李文钊 闫景旺

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 用线性极化、循环伏安、电位阶跃等方法详细研究了 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/YSZ 高温电极上进行的氧电化学还原反应。实验结果表明, 该反应存在两条路径: 低温下氧还原反应主要发生在气相 -LSM 电极 -YSZ 电解质接触的三相界面 (TPB), 速度控制步骤为氧原子在 LSM 表面的浓差扩散, 高温下由于氧空位在 LSM 表面的形成, 氧还原反应区扩展至 LSM 电极表面, 速度控制步骤为氧的电荷转移反应。实验同时发现, 氧空位的形成受反应温度、氧分压及阴极电位的影响, 氧空位在高温及高氧分压下对反应贡献很大。

关键词: 铈掺杂的锰酸镧, 氧电化学还原, 固体氧化物燃料电池, 氧空位

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 具有能量转化效率高, 使用寿命长, 可用燃料广泛等许多优点, 是八十年代迅速发展起来的新一代燃料电池。Sr 掺杂的锰酸镧 La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) 对氧还原反应具有优良的电催化活性, 高的电子导电性, 并且与常用的固体氧化物电解质 - 钇稳定的氧化锆 (YSZ) 膨胀系数相近, 有良好的热相容性及化学相容性, 是广泛使用的高温燃料电池阴极材料。国内外已有多篇文献对 LSM 的物理性质及该电极上进行的氧还原反应机理给予了报导^[1-10]。但由于该电极过程的复杂性及电极的性质受制备及反应条件的影响很大, 文献中存在很多不一致的地方。目前国内 SOFC 方面的工作刚刚开展, 对 LSM 阴极材料进行深入的研究是非常必要的。本文在很宽的温度范围内, 利用线性极化、循环伏安、电位阶跃等方法, 研究了 LSM 电极上氧电化学还原反应的性质。

1 实验

电解质材料 固体电解质采用掺杂 Y₂O₃ 摩尔分数 $x_{Y_2O_3}=0.08$ 的 ZrO₂ (YSZ) 薄板 (5 cm×5 cm, 厚度为 0.15mm, 德国西门子公司)。

电极材料 工作电极材料 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 通过高温固相反应合成, 起始原料为 La₂O₃, MnCO₃, SrCO₃, 将这些原料按比例称重后, 加酒精研磨, 自然干燥后, 在马福炉中 673K 焙烧 2 小时, 1473K 焙烧 18.5 小时。XRD 分析表明, 该物质为典型的 LaMnO_{3.15} 钙钛矿型结构。原子吸收光谱的结果表明 LSM 中各金属组份的质量百分含量分别为 La:51, Sr:8.5, Mn:24.4, 原子比为 La:Sr:Mn=0.82:0.22:1, 基本符合起始原料的原子比。

1996-12-24 收到初稿, 1997-03-24 收到修改稿。联系人: 江 义。* 国家自然科学基金资助项目

电极制备 固体氧化物电池装置采用三电极体系。LSM 工作电极的制备：将 LSM 工作电极材料（掺杂 20 % 质量分数的含 $Y_2O_3(x_{Y_2O_3}=0.08)$ 的 YSZ）加适量的粘结剂及溶剂形成浆状物，采用 Screen Printing 方法印刷于 YSZ 薄片的一面，烘干后 1473K 焙烧 2.5 小时，制备的工作电极面积为 $0.24cm^2$ ，厚度为 30-40 μm 。

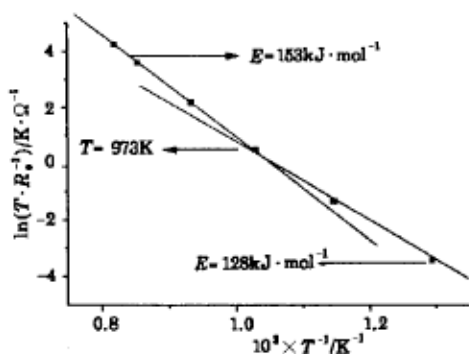


图 1 温度对 LSM 电极表观活化能的影响
Fig.1 Effect of temperature on the apparent activation energy of LSM electrode

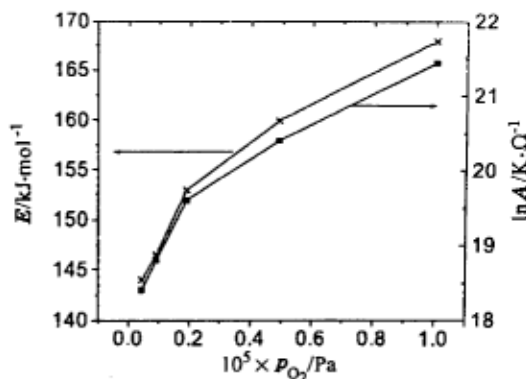


图 2 分压对高温反应表观活化能的影响
Fig.2 Effect of oxygen pressure on the activation energy of high temperature reaction

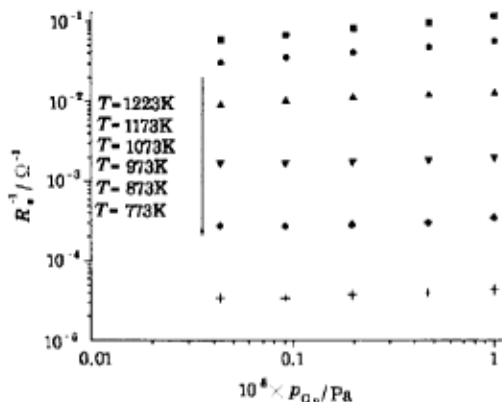


图 3 氧分压对线性极化电阻的影响
Fig.3 Effect of oxygen pressure on the electrode resistance

电化学测试装置及仪器 电化学测试在不同的氧分压下进行，反应气的氧分压通过调节 He 及 O_2 的流量实现，实际分压用氧化锆传感器检测。反应气的总流速为 $100 mL \cdot min^{-1}$ 。

电化学测试中恒电位仪采用普林斯顿 EG & G 173 型，配有 376 电流转换界面，函数发生器采用 EG & G 175 型。各电化学仪器均连接到 PC-486 个人计算机的采样接口。

2 结果

2.1 线性极化

LSM 电极中由于锰存在多种价态，在强极化过程中体相及表面化学状态很容易发生变化，尤

辅助电极及参比电极为 Pt 电极，采用涂刷的方法将自制的铂黑^[13]涂于 YSZ 薄片的另一侧。为保证辅助电极与 YSZ 良好的接触，并且具有好的活性，涂刷过程分两次进行。先涂一薄层 Pt 浆，在 1373K 焙烧 2 小时，然后在薄层上涂一厚层 Pt 浆，在 1223K 焙烧 1 小时，制得的辅助电极面积为 $0.64cm^2$ ，参比电极面积为 $0.08cm^2$ ，铂电极厚度为 5-10 μm 。LSM 工作电极，Pt 辅助电极及参比电极上面均铺有铂网作为电流收集网。电极与铂网间通过弹性加压保持良好的接触，整个电池体系置于石英反应器中，暴露于同样气氛。

其在强阴极极化时容易产生大量的氧空位^[1,7], 难于达到稳态, 强极化的数据反映的不仅为电极动力学特征, 还可能包含着由于表面及体相变化所引入的复杂信息. 与强极化不同, 线性极化由于极化电位在 10 mV 以下, 偏离平衡电位很小, 体相的变化不明显, 更能反映电极反应的实际情况, 因此线性极化方法被广泛的应用于 LSM 电极动力学的研究^[10]. 本实验首先采用线性极化方法对电极动力学进行分析. 电流中断实验表明: 欧姆降对过电位影响很小, 不需要扣除.

表 1 不同温度下线性极化电阻的氧分压级数 ($1/R_e \propto p_{O_2}^n$)

Table 1 The power of $p_{O_2}^n$ for the electrode resistances at various temperatures

T/K	773	873	973	1073	1173	1223
<i>n</i>	0.08	0.09	0.06	0.10	0.19	0.20

在线性极化区内, 电流与过电位的的关系符合 Butler-Volmer 关系式^[14]:

$$i = i_0(\exp(\alpha_a F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta / RT)) \quad (1)$$

在线性极化区内可以简化为:

$$\eta / i = R_e = RT / i_0 F (\alpha_a + \alpha_c) \quad (2)$$

$$i_0 = RT / R_e F (\alpha_a + \alpha_c) = k_B T / R_e \quad (3)$$

$$k_B = R / F (\alpha_a + \alpha_c) \quad (4)$$

交换电流密度反映的为电极反应的速率常数^[14], 从速率常数与温度的关系可以得到反应的活化能. 从上面的推导可以看出, i_0 与 T/R_e 可得到同样的表现活化能. 其中 R_e 为线性极化电阻, 可以由线性极化的斜率获得.

空气下 T/R_e 随温度变化的曲线 (图 1) 表明: 随着温度的升高在 973K 附近, 反应的表现活化能发生了变化, 高温区的活化能为 $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低温区为 $128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 文献^[5] 利用强极化的方法发现同样的现象. 该结果表明 LSM 电极上氧电化学还原反应在低温及高温下具有不同的速度控制步骤.

改变氧分压 ($1.0 \times 10^5 - 4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$) 进行了不同氧分压的线性极化实验, 实验的温度范围与空气中线性极化实验的相同. 实验结果表明: 高温区由 T/R_e 得到的表现活化能及指前因子均随分压的增加而明显增大 (图 2). 不同温度下线性极化电阻随分压变化的趋势示于图 3, 利用图 3 中的数据由 $\ln(1/R_e)$ 对 $\ln(p_{O_2})$ 作图求出不同温度下线性极化电阻的氧分压级数关系 (表 1). 由表 1 的数据可以看出: 随温度的升高氧分压的级数逐渐增加, 1223 K 下的级数为 0.20, 接近于 1/4 级, 在低温区氧分压的级数变化不大, 趋近于零级. 与活化能随温度变化的结果相似, 氧分压级数随温度变化的结果同样表明 LSM 电极上氧电化学还原反应在低温及高温下可能具有不同的速度控制步骤.

2.2 固体电解质循环伏安 (SECV)

空气中循环伏安实验的电位扫描范围为 -800 mV 至 $+800 \text{ mV}$, 温度区间为 673K 至 1173K, 扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 不同温度下 LSM 电极的循环伏安谱图 (图 4) 表明: 随着温度的升高, 阴极电流的滞后环发生明显的变化. 低温下阴极反向扫描 (由负电位向正电位) 电流小于正向扫描

电流, 这种正常的滞后现象是由于正向扫描后表面活性物种的减少造成的; 高温下阴极反向扫描电流大于正向电流, 出现反常的电流滞后现象. 这种反常的电流滞后通常认为是由于阴极极化后 LSM 表面产生参与氧还原反应的氧空位引起的 [7,8]. 图 5 中 1223K 循环伏安曲线随扫描速率变化的实验, 清楚地表明氧空位的产生是一个比较慢的过程. 在扫描速率为 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围内, 随着扫描速率的减小, 电流的反常滞后明显增加.

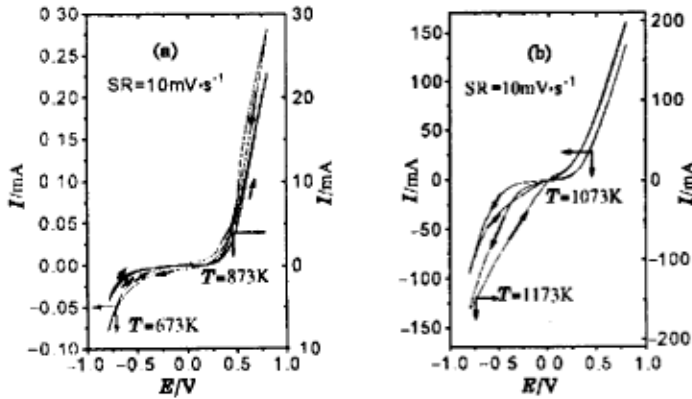


图 4 空气中不同温度下 LSM 电极的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of LSM electrode at various temperatures in air

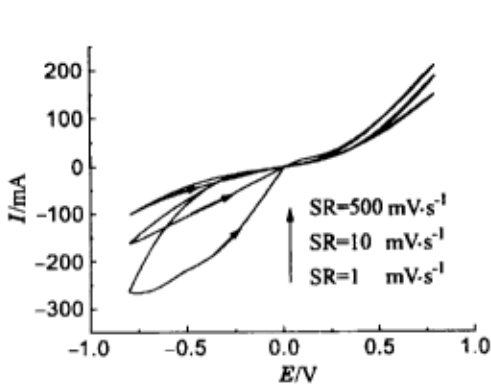


图 5 扫描速率对 1223 K 空气中循环伏安曲线的影响

Fig.5 Effect of scan rate on cyclic voltammograms at 1223 K in air

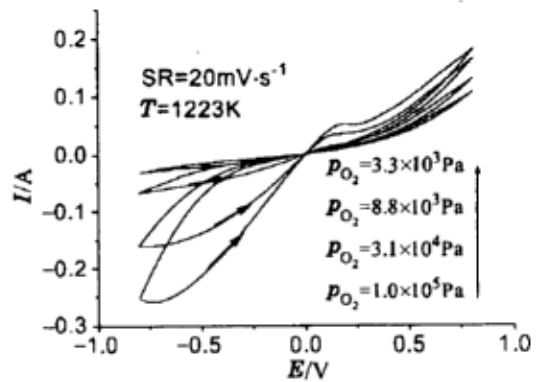


图 6 氧分压对 1223 K 循环伏安曲线的影响

Fig.6 Effect of oxygen pressure on cyclic voltammograms at 1223 K

不同氧分压下的循环伏安曲线在 1223 K 及 873K 进行, 图 6 为 1223K 不同氧分压下 LSM 电极的循环伏安谱图 (扫描速率 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 该图表明高温下循环伏安受氧分压的影响很大, 电流滞后现象随氧分压的增加而变得更加明显, 即氧分压大时 LSM 电极表面氧空位的作用较大. 高纯氮 ($p_{\text{O}_2} \approx 1 \text{ Pa}$) 下没有反常滞后现象. 低温下氧分压对循环伏安图的影响很小, 而且无明显的阴极反向扫描电流大于正向电流的滞后现象, 表明氧还原的反应主要在三相界进行.

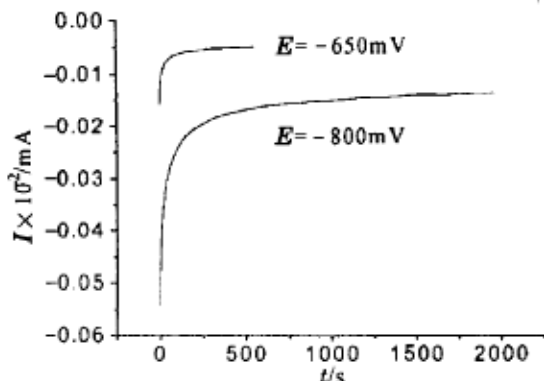


图 7 不同阶跃电位下 873 K 空气中 LSM 电极的阴极电位阶跃

Fig.7 Current transients after potential steps to various values at 873 K in air

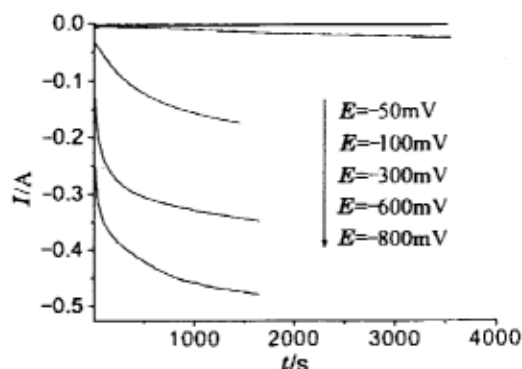


图 8 不同阶跃电位下 1223 K 空气中 LSM 电极的阴极电位阶跃

Fig.8 Current transients after potential steps to various values at 1223 K in air

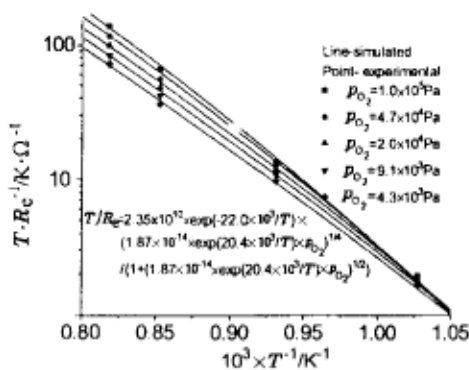


图 9 不同氧分压下的 T/R_c 对 $1/T$ 图

Fig.9 T/R_c vs $1/T$ curves at various oxygen pressures

2.3 阴极电位阶跃

LSM 电极在强阴极极化下, 表面及体相化学状态发生显著的变化, 通过电位阶跃, 记录相应的电流信号, 可以研究电极动力学及表面和体相变化的规律. 阴极电位阶跃实验温度为 873 K 及 1223 K, 氧分压范围为 1×10^5 - 3.0×10^3 Pa, 阴极电位阶跃之前, 在 800 mV 阳极极化 0.5 小时以达到稳定, 图 7 及图 8 分别为空气中的 873 K 及 1223 K 下不同阶跃电位的阴极阶跃结果. 由图中可以看出 873 K, 1223 K 两个不同温度下的阴极阶跃曲线存在着本质区别: 低温下阴极电位阶跃产生的电流

随时间单调减小 (图 7); 高温下阴极电位阶跃产生的电流随着时间明显增加 (图 8), 而且阴极电流增加的速率随阴极电位的变负而增快.

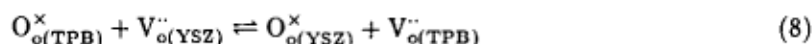
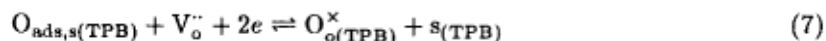
高温下阴极电位阶跃电流随时间而增加的现象与循环伏安实验中电流的反常滞后现象均是由于高温下阴极极化使 LSM 表面形成大量具有电化学活性的氧空位造成的, 氧空位的形成使电化学活性区由三相界向 LSM 表面扩展, 增加了阴极电流. 1223 K 不同氧分压下的阴极电位阶跃的实验结果表明, 不同氧分压下的电位阶跃曲线类似于图 8 的形状, 高氧分压的阶跃曲线电流增长的幅度大, 达到极限平衡电流的时间短, 即阴极电流增加的速度随氧分压的增加而增大.

3 讨论

综合上面线性极化, 循环伏安, 电位阶跃的结果可以看出, LSM 电极上进行的电化学氧还原反应存在两条路径, 低温下反应主要在 TPB 进行, 高温下反应区扩展至 LSM 表面.

低温下, LSM 电极表面的氧空位很少, 反应主要发生在气体 -LSM 电极 -YSZ 固体电解质

接触的三相界附近 (TPB), 表现出金属电极的特性. 铂等金属电极上进行的氧电化学还原过程研究得比较广泛^[11,12]. 结合文献, 低温下氧的还原反应可能按以下步骤进行: 氧分子在 LSM 表面解离吸附, 氧原子由 LSM 表面扩散至三相界, 氧原子在三相界面进行电荷转移, 生成的氧离子转移到固体电解质中, 其中氧原子的扩散作为速度控制步骤 (rds) 与实验结果比较吻合.



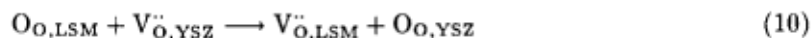
s 为 LSM 表面吸附空位, $O_{ads,s}$ 为吸附在 LSM 表面的氧原子, $V_o^{\cdot\cdot}$ 为氧空位, e 为自由电子, O_o^{\times} 为 LSM 表面晶格氧.

反应速度由 LSM 表面及三相界表面的氧浓度差决定^[9]. 假设氧在 LSM 的表面覆盖度由 Langmuir 吸附等温式决定,

$$\theta_0 = (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} / (1 + (K_{O_2} p_{O_2})^{1/2}) \quad (9)$$

低温下氧在 LSM 表面强吸附, $(K_{O_2} p_{O_2})^{1/2} \gg 1$, $\theta_0 \approx 1$, 即氧原子在 LSM 表面具有固定的覆盖度. 由于氧原子的扩散过程为速度控制步骤, 及表面氧的浓度不随氧分压改变, 线性极化电阻及循环伏安将不受氧分压的影响. 低温下氧空位不易形成及扩展到 LSM 表面, 氧还原反应局限于三相界面, 因此观察不到循环伏安中的电流滞后现象及电位阶跃中的电流增加现象.

高温强阴极极化使氧空位在三相界表面生成, 并扩散到 LSM 电极表面,



LSM 电极表面被大量氧空位覆盖后, 氧还原反应主要发生在电极表面. 可能的电极过程为: 氧在 LSM 表面吸附或解离吸附, 吸附氧在氧空位经过电化学反应变为离子氧, 氧离子沿 LSM 表面扩散至 TPB, 氧离子与 YSZ 处的氧空位发生交换, 其中电荷转移步骤可能为速度控制步骤.



O_o^{\times} 通过 LSM 表面传输至三相界

O_o^{\times} 在三相界与 YSZ 中氧空位发生交换.

根据 Langmuir-Hinshelwood 吸附机理, 化学吸附过程 (11) 平衡时表面氧覆盖度和气相氧分压的关系可以用 (9) 式表示, 根据电化学反应 (12), 正向反应电流密度为:

$$i_f = 2Fk_f^0 \theta_0 \exp(-\alpha_c F E_{WR} / RT) \quad (13)$$

反向电流密度为:

$$i_b = 2Fk_b^0 (1 - \theta_0) \exp(\alpha_a F E_{WR} / RT) \quad (14)$$

交换电流密度为:

$$i_0 = (i_f^0 \cdot i_b^0)^{1/2} = 2FK_r(\theta_0(1-\theta_0))^{1/2} \quad (15)$$

其中, $K_r = (k_f^0 \cdot k_b^0)^{1/2}$ 为正反向电化学反应速度常数的几何平均值. 用式 (9) 取代式 (15) 中 θ_0 得到:

$$i_0 = 2FK_r(K_{O_2}p_{O_2})^{1/4}/(1+(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}) \quad (16.a)$$

由 (3) 式可得:

$$T/R_e = 2FK_r'(K_{O_2}p_{O_2})^{1/4}/(1+(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}) \quad (16.b)$$

其中 $K_r' = K_r/K$, 当 $(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2} \ll 1$ 时 $1+(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2} \approx 1$,

$$T/R_e = 2FK_r'(K_{O_2}p_{O_2})^{1/4} \quad (17)$$

式 (17) 表明当氧在电极表面为弱吸附时, T/R_e 与 $p_{O_2}^{1/4}$ 成正比, 与实验中观察到的现象一致. 如果 (16.b) 式中 $(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}$ 小于 1, 但并非远小于 1, 则可能造成 T/R_e 表观活化能随氧分压变化的情况, 此时由于 $(K_{O_2}p_{O_2})^{1/2}$ 仍然小于 1, T/R_e 与 p_{O_2} 的关系应略小于 1/4. 为验证上述假设, 以 (16.b) 式中的 T/R_e 为变量, p_{O_2} 为自变量用 Origin 软件模拟实验中不同温度下的 T/R_e 对氧分压的实验曲线, 得到不同温度下反应速率常数 K_r' 及吸附系数 K_{O_2} (表 2), 用 Arrhenius 公式对所得到的不同温度下反应速率常数及吸附系数进一步模拟得到电荷转移过程活化能及吸附热分别为 $184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($R=0.999$) 及 $175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($R=0.96$). 本实验得到的电荷转移活化能与文献中 Pt^[15] 电极及 La_xSr_{1-x}CoO₃^[10] 电极上进行的氧电化学反应的电荷转移步骤活化能相近. 模拟得到的参数代入 (16.b) 式所得到的计算结果与实验点非常符合 (图 9).

表 2 模拟得到的不同温度下反应速率常数及吸附系数

Table 2 Simulated rate constants and adsorption constants at various temperatures

T/K	1223	1173	1073	973
$K_r'/\text{K}\cdot\text{mol}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$(2.1\pm 0.2)\times 10^{-3}$	$(8.6\pm 0.8)\times 10^{-4}$	$(1.40\pm 0.02)\times 10^{-4}$	$(2.00\pm 0.05)\times 10^{-5}$
K_{O_2}/Pa^{-1}	$(2.7\pm 0.2)\times 10^{-7}$	$(5.6\pm 0.4)\times 10^{-7}$	$(7.0\pm 0.5)\times 10^{-6}$	$(1.6\pm 0.1)\times 10^{-5}$

高温阴极极化下 LSM 电极三相界产生大量的氧空位, 并且扩展到 LSM 电极的表面^[7,8], 这些氧空位参与了氧还原的电化学反应, 使电流明显增加, 即氧还原反应从三相界扩展到电极表面. 氧空位的产生与扩散是一个很慢的过程, 远远滞后于电位扫描速率 (图 5), 造成循环伏安实验中产生明显的电流滞后现象, 并且随扫描速率的减小电流滞后明显增加, 同时造成阴极电位阶跃的电流随着时间明显增加. 氧空位的形成受反应温度, 阴极电位及氧分压影响. 由于氧分压的作用主要是改变吸附在 LSM 表面的非计量氧的量, 因此 LSM 电极表面氧空位的形成很可能是与三相界氧空位通过吸附于 LSM 表面的非计量氧的扩散有关的表面重组过程^[7,8].

4 结论

(1) LSM 电极上进行的氧电化学反应存在两条反应路径: 低温下反应主要在三相界面进行, 反应由氧原子从 LSM 表面向三相界面的浓差扩散决定; 高温下, 由于氧空位的形成, 电极过程在 LSM 表面进行, 反应受电荷转移过程控制.

(2) LSM 电极表面氧空位的形成受到温度、阴极电位、氧分压的影响, 其具体机制很可能为与吸附于 LSM 表面的非计量氧有关的扩散及重组过程.

参 考 文 献

- 1 Hammouche A, Siebert E, Hammou A, Kleitz M, Caneiro A. *J. Electrochem Soc.*, 1991, 138 :1212
- 2 Hammouche A, Siebert E, Hammou A. *Nat. Res. Bull.*, 1989, 24 :367
- 3 Siebert E, Hammouche A, Kleitz M. *Electrochimica Acta.* 1995, 40:1741
- 4 Stergard M J L, Mogensen M. *Electrochimica Acta.* 1993, 38 : 2015
- 5 Divisek J, de Haart L G J, Holtappels P, et al. *Journal of Power Sources.* 1994, 49 :257
- 6 徐志弘, 温廷琰, 吕之美. *无机材料学报.* 1994, 9(4): 489
- 7 Lee H Y, Cho W S, Oh S M, Wiemhöfer H D, Göpel W. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142:2659
- 8 Gharbage B, Pagnier T, Hammou A. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141:2118
- 9 Herle J V, Mcevoy A J, Thampi K R. *Electrochimica Acta.*, 1996, 41:1447
- 10 Takeda Y, Kanno R, Noda M, Tomida Y, Yamamoto O. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134:2656
- 11 Schouler E J L, Kleitz M. *J. Electrochem Soc.*, 1987, 134 : 1045
- 12 Robertson N L, Michaels J N. *J. Electrochem Soc.*, 1990 , 137 :129
- 13 江 义, 李文钊, 曹立新, 闫景旺. *电化学.* 1996, 2(1): 32
- 14 Bockris J O M, Reddy A K N. *Modern Electrochemistry*, New York: Plenum Press, 1970
- 15 Wang D Y, Nowick A S. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(1): 155

Kinetics of the Electrochemical Reduction of Oxygen on the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Electrode

Wang Shizhong Jiang Yi Li Wenzhao Yan Jingwang

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Electrochemical reduction of oxygen on the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ electrode has been investigated in detail with methods of Low Field Polarization, Cyclic Voltammetry and Potential Step. The results demonstrate that the reduction of oxygen on the LSM+YSZ cathode takes place through two pathways: at low temperatures oxygen reduction takes place at Three Phase Boundary (TPB), in which case the rate determining step is the diffusion of atomic oxygen from the LSM surface to TPB, while at high temperatures the reaction area extends over the whole surface of the LSM electrode and the rate determining step is the charge transfer step. It has also been found that the formation of oxygen vacancy is affected by reaction temperature, oxygen pressure and cathodic potential applied. Oxygen vacancy plays an important role in the electrochemical reduction of oxygen at high temperatures and high oxygen partial pressures.

Keywords: Strontinum doped lanthanum manganite, Electrochemical reduction of oxygen, Solid oxide fuel cell, Oxygen vacancy