

中温固体氧化物燃料电池 Sc 掺杂锰酸锶镧阴极材料

岳响玲^{1,2}, 柳林¹, 张敏^{1,2}, 杨敏^{1,2}, 董永来¹, 程谟杰¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用改进的柠檬酸法合成了 Sc 掺杂的锰酸锶镧 (LSM) 材料 (LSMS), 即 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (简称为 LSMS_x , $x = 0, 0.02, 0.05$ 和 0.1) 复合氧化物。采用 X 射线衍射 (XRD) 程序升温还原 (H_2 -TPR) 及电化学方法分别对合成材料的结构、还原行为以及 LSMS_x -YSZ (即 LSMS_x 与 8% Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 复合物) 为阴极的中温固体氧化物燃料电池的性能进行了表征。XRD 结果表明, 在焙烧温度 900 °C、Sc 掺杂量较低 ($x < 0.1$) 时 LSM 材料能形成纯钙钛矿结构, 随着掺杂量和焙烧温度提高, LSMS 发生了不同程度的 Sc_2O_3 偏析现象。H₂-TPR 结果表明, 焙烧温度对材料还原峰的形状和温度影响较大。由于 Sc 的掺杂以及 Sc_2O_3 的析出在样品结构中引入了结构缺陷, 提高了 LSMS 中 Mn^{4+} 和氧空位的浓度, 加快了体相氧的迁移, 改善了材料的还原性。但是随着 Sc 含量和焙烧温度提高, Sc 掺杂对样品的还原活性改善不明显, 这是由于 Sc_2O_3 偏析量增加引起的。电化学方法表征结果表明, LSMS_x -YSZ 复合阴极电池性能受 Sc 掺杂量、操作温度及阴极焙烧温度的影响。在本研究的掺杂范围内, Sc 的掺杂显著提高了 LSM 基阴极低温操作的性能。这主要是由于 Sc 掺杂 LSMS_x -YSZ 复合阴极中氧空位的数目增加, 导致阴极对氧还原反应的电化学活性提高, 改善了 LSM 基阴极由于氧空位不足引起低温下极化损失严重的问题。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 钪; 锰酸锶镧; 复合阴极材料; 氧化钪; 氧空位

中图分类号: O643 文献标识码: A

Scandium-Doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

YUE Xiangling^{1,2}, LIU Lin¹, ZHANG Min^{1,2}, YANG Min^{1,2}, DONG Yonglai¹, CHENG Mojie^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (abbreviated as LSMS_x , $x = 0, 0.02, 0.05$, and 0.1) samples were prepared using a modified Pechini method. X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) were carried out to characterize the structure and the reduction behavior of the LSMS_x samples. Electrochemical evaluation was employed to assess the performance of intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) using LSMS_x -based cathode. XRD analysis indicated that the pure perovskite structure could only be obtained at the sintering temperature of 900 °C and lower Sc doping concentration ($x < 0.1$). As the increase of sintering temperature and Sc doping concentration, the Sc_2O_3 secondary phase tended to segregate from the perovskite structure. The H_2 -TPR profiles of LSMS_x samples were greatly affected by the sintering temperature. The substitution-induced improvement in reducibility for LSMS samples was detected, which might be ascribed to the increases of Mn^{4+} and oxygen vacancies. It can also be found that the increase of Sc_2O_3 separation possibly brought adverse effect to the reducibility of LSMS samples. Electrochemical evaluation results showed that the performance of the cells with different cathodes was affected by the Sc doping concentration, operation temperature, as well as the cathode sintering temperature. In the range of Sc doping concentration studied, LSMS_x -based cathode materials showed higher lower-temperature performance than Sc free LSM-based materials. This is primarily due to the increase of substitution-induced oxygen vacancies, which improved the electrochemical activity towards oxygen reduction for LSM-based cathode materials.

Key words: intermediate-temperature solid oxide fuel cell; scandium; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$; composite cathode material; scandium oxide; oxygen vacancy

收稿日期: 2008-07-18.

联系人: 程谟杰. Tel/Fax: (0411) 84379049; E-mail: mjcheng@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221404); 国家高新技术研究发展计划(863 计划, 2006AA05Z147); 国家自然科学基金(20676132).

锰酸锶镧(LSM)钙钛矿型复合氧化物具有较高的电导率和良好的氧还原反应活性,且与 Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 (YSZ)电解质材料热、化学相容性较好,是阳极支撑型中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC, 600~800 °C操作)最常用的阴极材料. 研究中通常将YSZ电解质材料引入阴极,形成LSM-YSZ复合阴极^[1,2]. 复合阴极兼具LSM较好的氧还原活性和YSZ较高的离子电导率的优点,通过调变LSM和YSZ组成,改善复合阴极中颗粒间的接触,可以达到优化阴极微结构,拓展阴极三相界的目的. 此外,研究者发现采用LSM-YSZ复合阴极,除了传统认识的扩展了阴极三相界长度外,LSM与YSZ材料之间的相互作用也促进了氧还原过程^[3]. 目前,LSM-YSZ复合阴极是IT-SOFC中最经典的阴极材料.

然而,LSM-YSZ复合阴极仅在800 °C以上显示了优良的性能,当操作温度低于700 °C时,由于阴极离子电导率较低,阴极电化学活性急剧下降,不能满足IT-SOFC低温操作的要求. 为此,研究者开发出一系列具有离子电子混合导电性的阴极材料,如 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ ^[4], $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ ^[5,6]和 $Sr_{1-x}Sr_xCoO_3$ ^[7]等,这些阴极材料氧还原活性高,它们的使用大大降低了IT-SOFC阴极极化电阻. 但这些材料都存在与YSZ电解质化学相容性差、热膨胀不匹配的问题.

目前,有相当多的研究者关注于LSM基阴极的改性. LSM材料的离子电导率很低,低温下对氧还原反应活性低,这限制了电池的低温性能. 在LSM类钙钛矿结构中,B位阳离子对材料催化活性的高低起着重要作用,对钙钛矿进行B位掺杂不失为改善材料阴极活性的一种有效手段. Carter等^[8]研究了Co和Ni的掺杂对LSM电导率的影响,发现Co和Ni的掺杂导致了氧空位(V_O^\bullet)的形成,氧扩散系数提高了2~3个数量级. Huang等^[9]发现 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.75}Co_{0.25}O_3$ -YSZ复合阴极性能高于LSM-YSZ阴极. Petitjean等^[10]对 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ 作为IT-SOFC阴极进行了研究,发现当 $y=0.2\sim 0.8$ 时,Fe的掺杂虽然增加了氧空位的浓度,但也降低了 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子对的数目,引起材料电子电导率降低. 当 $y=1$ 时, Fe^{3+}/Fe^{5+} 的出现补偿了电子电导的损失,从而使阴极的活性得到改善. 除此,Porta等^[11]和Lisi等^[12]研究发现Cu取代Mn也会提高材料的催化活性,但是目前这种材

料在IT-SOFC阴极的应用还没有报道.

简而言之,在LSM的B位引入变价或低价过渡金属离子,通过B位离子化合价的协同作用,可以改善LSM基阴极材料的活性. 但是已考察的含Co, Fe和Ni等元素的阴极材料存在与YSZ电解质化学相容性差、热膨胀不匹配的问题,影响IT-SOFC长期操作的稳定性. Sc作为元素周期表中第一个过渡金属元素,有自己特殊的性质(离子半径较大,且具有稳定的化合价(+3)). 本实验在LSM钙钛矿B位掺杂 Sc^{3+} (LSMS $_x$),利用X射线衍射(XRD)程序升温还原(H_2 -TPR)及单电池电化学表征方法考察Sc的掺杂对LSM材料结构、还原活性及阴极性能的影响,以期寻找性能优于LSM且与YSZ电解质相容的阴极材料,改善LSM氧离子电导率低、低温下对氧还原活性差的缺点. 实验中主要考察了Sc含量和焙烧温度对钙钛矿结构及还原性的影响,并测试了不同焙烧温度下LSMS $_x$ -YSZ复合阴极电池的性能.

1 实验部分

1.1 材料制备与表征

采用改进的柠檬酸法制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ (LSMS $_x$, $x=0, 0.02, 0.05$ 和 0.1)粉体材料. 原料 La_2O_3 , $Si(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Sc(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和柠檬酸铵均为分析纯. 将 La_2O_3 用稀硝酸溶解, $Si(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ 和 $Sc(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 用去离子水溶解. 按化学计量比混合各金属硝酸盐,加热搅拌的同时加入柠檬酸铵,调节溶液pH值为1~2,络合形成胶状溶液. 将得到的胶液在电炉上加热发生自燃烧反应,得到LSMS $_x$ 前驱粉. 将前驱粉在900~1200 °C空气气氛下焙烧3 h得到LSMS $_x$ 目标粉体.

采用XRD对焙烧后的样品进行相结构分析, Cu靶, Ni滤波片, 电压40 kV, 电流200 mA, 扫描速度为5°/min.

将LSMS $_x$ 粉体压片,造粒,取80~110目的颗粒作为 H_2 -TPR表征样品. 称取50 mg的样品置于U形石英反应管中. 在进行 H_2 -TPR实验前,样品先在高纯 H_2 (流速30 ml/min)中30 °C吹扫30 min,待基线平稳时切换到10% H_2 /90% Ar(流速50 ml/min)混合气,稳定后以10 °C/min的速率程序升温. 采用TCD作为检测器. 温度检测范围为100~950 °C.

1.2 单电池制备

将 NiO 和 YSZ 按质量比 40:60 混合, 在无水乙醇中研磨, 充分混合. 然后加入适量粘结剂、分散剂、增韧剂和正丁醇制成初始浆料, 采用带铸法将此浆料制备成阳极基底. 采用刮膜法在阳极基底上涂敷一层 YSZ 浆料, 干燥后压制成阳极/电解质膜二合一组件. 随后在空气气氛中 1 400 °C 下烧制 2 h. 焙烧后的阳极/电解质膜二合一组件直径约为 21 mm, 厚度约为 500 μm , 其中 YSZ 电解质膜厚约为 15 μm .

按 1:1 质量比混合 LSMS_x 和 YSZ, 在无水乙醇介质中研磨至形成油墨状混合物, 干燥后加入适量胶粘剂、增塑剂和正丁醇配成阴极浆料. 采用涂敷法将阴极浆料制备在焙烧后的阳极/电解质膜二合一膜一侧, 分别在 1 100 和 1 200 °C 空气气氛中焙烧 2 h, 得到硬币形单电池. 其中阴极的有效面积约为 0.5 cm².

1.3 单电池性能评价

将单电池阴极涂上银浆, 置于电池评价装置中, 阴极通入 O₂, 阳极通入 H₂. 保持气体流量恒定 (H₂ 和 O₂ 的流量均为 100 ml/min), 在 800 °C 将阳极中的 NiO 还原. 稳定后测定电池的 I-V 曲线, 并在开路状态测电化学阻抗谱 (EIS), 测试的频率范围为 1 × 10⁵ ~ 0.1 Hz, 施加的交流电压为 10 mV. 本实验分别测定了 650 ~ 800 °C 时电池的 I-V 曲线和电化学阻抗谱.

2 结果与讨论

2.1 LSMS_x 粉体的结构和还原活性表征

图 1 为不同样品 900 °C 焙烧后的 XRD 谱. 从图上可以看出, 900 °C 时 LSM 样品为纯钙钛矿结构. Sc 掺杂量小于 0.1 时, LSMS 样品为纯钙钛矿结构, 但是当 Sc 掺杂浓度为 0.1 时, XRD 谱上除钙钛矿衍射峰外, 在 $2\theta = 31.7^\circ$ 处出现了微弱的杂峰. 对照标准 XRD 谱, 该峰可能为 Sc₂O₃ 的衍射峰.

根据文献 [11, 12], 钙钛矿相结构具有良好的容纳其他金属离子的性质. 只要满足 $r_A > 0.090 \text{ nm}$, $r_B > 0.051 \text{ nm}$ (r_A 和 r_B 分别为 A、B 位的阳离子半径), 许多金属离子可以通过在 A、B 位掺杂得到稳定的钙钛矿相, 并在钙钛矿结构中引入非化学计量缺陷, 从而在一定程度上改善材料的物理化学性质. 900 °C 的 XRD 结果表明, 少量 Sc (Sc³⁺ 的离子半径为 0.0745 nm) 掺杂能保持钙钛矿相的稳定,

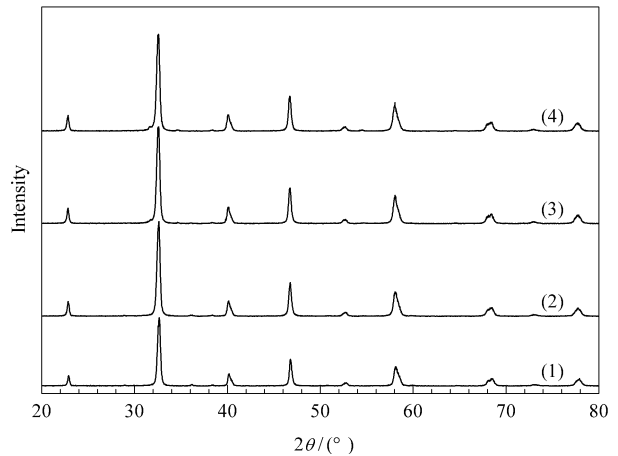


图 1 900 °C 焙烧 LSMS_x 样品的 XRD 谱
Fig 1 XRD patterns of La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} (LSMS_x) samples calcined at 900 °C with $x = 0, 0.02, 0.05$, and 0.1 abbreviated as LSM (1), LSMS2 (2), LSMS5 (3), and LSMS10 (4), respectively

但掺杂量过高时, Sc₂O₃ 容易从钙钛矿结构中析出, 生成杂相. 这一点也可以通过容忍因子 t 的变化得出 [13], $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$, 式中 $0.75 < t < 1.0$, r_O 表示氧的离子半径. 对于理想的钙钛矿结构 $t = 1.0$, 实际晶体则存在对理想钙钛矿结构的偏离. t 的大小与钙钛矿结构稳定性紧密相关. 容忍因子 t 越偏离 1, 钙钛矿结构越不稳定. 由于 Sc³⁺ 离子半径大于 Mn³⁺ ($r = 0.0645 \text{ nm}$) 和 Mn⁴⁺ ($r = 0.053 \text{ nm}$) 离子, 当 Sc³⁺ 掺杂进入 LSM 钙钛矿结构的 B 位时, 随着掺杂量提高, 容忍因子值减小, 表明 LSMS_x 钙钛矿结构随掺杂量增加稳定性下降.

XRD 结果表明, Sc₂O₃ 的析出不仅受掺杂量影响, 还受样品焙烧温度的影响. 900 °C 焙烧后, 仅在 Sc 掺杂量为 0.1 的样品谱图上出现了 Sc₂O₃ 的衍射峰. 而 1 100 和 1 200 °C 焙烧后, Sc 掺杂量大于 0.02 的样品的 XRD 谱上都显示了 Sc₂O₃ 的衍射峰, 表明随着焙烧温度提高, Sc₂O₃ 易于从钙钛矿结构中析出, 且温度和掺杂量越高, Sc₂O₃ 的析出越明显. 由于 Sc³⁺ 离子半径大于 LSM 钙钛矿中 Mnⁿ⁺ 的离子半径, 且 Sc 没有变价, Sc 的掺杂以及 Sc₂O₃ 的析出可能会在钙钛矿结构中引入结构缺陷.

对于 LSMS_x 系列材料, TPR 谱在实质上反应了材料中 Mn 的还原活性、氧化物数量及流动性. Bell 等 [14] 结合 TPD 分析了 TPR 实验中 LSM 样品的还原过程. 随着温度的升高, 在样品表面上或接近于表面的氧空位上吸附的氧首先被还原, 然后是表面 Mn 的还原, 即与表面 Mn 对应的氧与还原气

体的反应;当表面上的 Mn 被还原后,体相氧迁移至表面与还原气体反应,这一过程对应了体相 Mn 的还原. 由于合成方法和条件的差异以及焙烧温度的不同,不同实验得到的 LSM 材料的 TPR 谱存在差异.

图 2 为不同温度焙烧后 LSMS_x 样品的 H₂-TPR 谱. 可以看出,900 °C 焙烧时,LSM 样品上存在 3 个明显的还原峰. 位于 350 °C 的小峰可以归属为样品表面 V₂O₅ 上吸附的氧的还原^[14];Irusta 等^[15]认为 LSM 样品 H₂-TPR 谱上 Mn 还原峰前面的小峰与 LSM 由氧过量转变为氧不足的过程有关. 370 ~ 600 °C 及 650 ~ 880 °C 范围内的还原峰温度与文

献 [12, 16] 报道的接近,一般认为它们分别对应 Mn⁴⁺ → Mn³⁺, Mn³⁺ → Mn²⁺ 的还原过程. 900 °C 时,随着 Sc 的掺杂,位于 350 °C 的小峰峰温不变,但是逐渐与 Mn⁴⁺ 的还原峰重叠;Mn³⁺ 的还原峰峰顶温度基本保持不变,峰强度逐渐下降.

当焙烧温度高于 1 100 °C 时,LSMS_x 样品的 H₂-TPR 谱上显示了两个明显的还原峰. 低温范围 300 ~ 650 °C 对应 Mn⁴⁺ 的还原,高温范围 700 ~ 880 °C 对应 Mn³⁺ 的还原. 与 900 °C 相比,焙烧温度提高时,H₂-TPR 谱上没有观察到 350 °C 的小峰,这一方面可能是由于随着焙烧温度提高,材料焙烧导致颗粒长大、样品表面积减小^[15],从而样品表面氧空位减少引起的;另一方面,可能是由于 LSMS_x 样品氧的非化学计量数减小,即氧过量程度降低造成的. Mizusaki 等^[17]报道了在相同氧分压下,LSM 材料的氧的非化学计量数随焙烧温度升高而减小. 焙烧温度提高时,LSM 材料 Mn⁴⁺ 还原峰也发生了变化. 900 °C 焙烧时,Mn⁴⁺ 的还原峰由 417 °C 的小峰和 488 °C 的肩峰两部分组成,分别对应材料表面 Mn⁴⁺ 和次表面 Mn⁴⁺ 的还原,这与文献 [3] 报道的相似. 当焙烧温度升高时,材料焙烧导致 LSM 样品 Mn⁴⁺ 两个还原峰发生重叠,这可能是 1 100 和 1 200 °C 焙烧时样品 H₂-TPR 谱上 Mn⁴⁺ 只显示一个还原峰的原因.

与 LSM 相比,随着 Sc 的掺杂,LSMS 样品 Mn⁴⁺ 还原峰向低温方向偏移,Mn³⁺ 峰形状基本不变,温度略微升高. 900 °C 焙烧时,Mn⁴⁺ 向低温方向的偏移导致其还原峰与 350 °C 的小峰发生部分重叠. 但是当 Sc 含量和焙烧温度提高时,Mn⁴⁺ 还原峰向低温偏移的趋势逐渐减弱. 1 200 °C 焙烧时,在考察的掺杂范围内,LSMS 样品 Mn⁴⁺ 还原峰温度与 LSM 样品基本一致. 由于高价 Mn 对 LSM 的催化活性起着非常重要的作用^[18],Mn⁴⁺ 还原峰温度降低,表明 Sc 的掺杂提高了样品的还原性,这可能是由于 Sc 的掺杂以及 Sc₂O₃ 的析出增加了钙钛矿结构中 Mn⁴⁺ 和 V₂O₅ 的浓度,加速了体相氧的迁移造成的. Wang 等^[19]也报道了 Mn⁴⁺ 及 V₂O₅ 的增加会引起 LSM 低温还原峰温度的降低. 但是随着 Sc 掺杂量大于 0.05 和焙烧温度的升高,Sc₂O₃ 杂质增加可能会导致样品表面部分还原活性位被覆盖,引起样品还原峰温度升高.

结合 XRD 和 H₂-TPR 分析可推知,随着焙烧温度和掺杂量提高,Sc₂O₃ 容易从钙钛矿中析出,同时

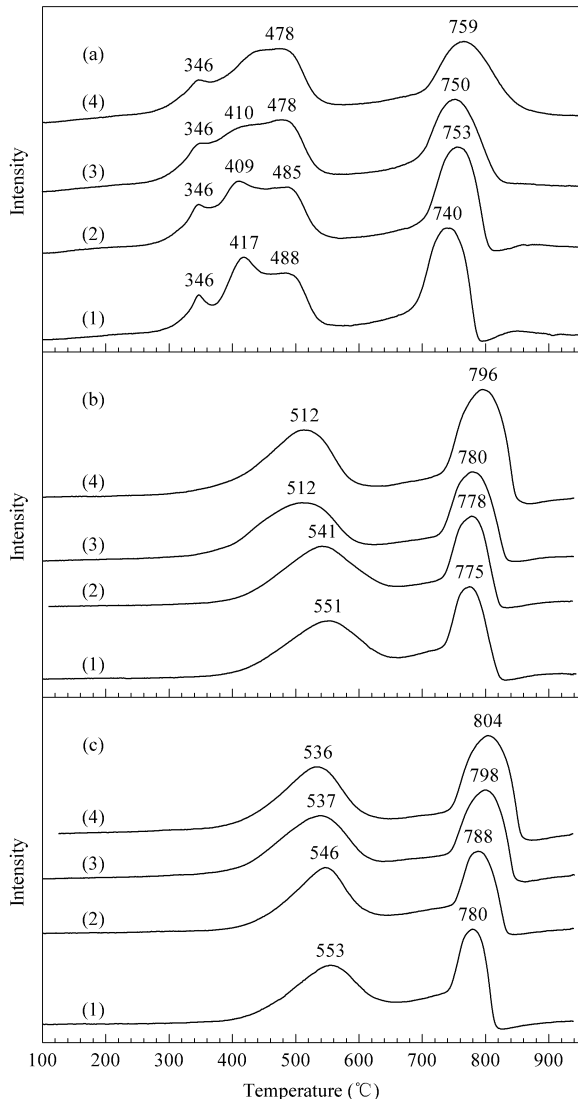


图 2 不同温度焙烧后 LSMS_x 样品的 H₂-TPR 谱

Fig 2 H₂-TPR profiles of LSMS_x samples calcined at 900 (a), 1100 (b), and 1200 °C (c)

(1) LSM, (2) LSMS2, (3) LSMS5, (4) LSMS10

在钙钛矿中引入结构缺陷, 导致 Sc 掺杂样品 LSMS_x 结构中 Mn⁴⁺ 和 V_O[•] 的浓度提高, 改善了样品的还原性; 但是当掺杂量过高时, Sc₂O₃ 杂质增加可能引起还原峰温度升高。

Sc 掺杂引起的 LSMS 样品还原活性的提高可以表明材料的氧离子电导得到了改善。一方面, 研究者们普遍认为, 氧在 LSM 钙钛矿结构中的迁移是通过氧空位机制实现的^[20]。V_O[•] 的增加可以改善氧在钙钛矿中的迁移, 提高材料的氧离子电导。另一方面, Nowotny 等^[21]发现掺杂 LSM 中 V_O[•] 的浓度可以用 $O_{O}^{\times} + 2Mn_{Mn}^{\times} \rightarrow V_{O}^{\bullet} + 2Mn_{Mn}^{\times} + 1/2O_2$ 反应式衡量, 其中 O_{O}^{\times} 代表晶格氧, Mn_{Mn}^{\times} 和 Mn_{Mn}^{\times} 分别代表 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺。由此可知, Mn⁴⁺ 浓度的提高有助于提高 V_O[•] 的浓度, 加快氧离子传导。综上, Sc 的掺杂能够改善 LSMS_x 材料的氧离子电导。这无疑对 LSM 基阴极材料性能的提高是有利的。

2.2 LSMS_x-YSZ 阴极材料的性能表征

为了考察 Sc 掺杂对 LSM 基阴极材料性能的影响, 本研究测试了复合阴极在 1100 °C 烧结时电池在不同操作温度和开路状态(OCV)下的电化学阻抗谱。图 3 为交流阻抗谱的 Nyquist 图。在 Nyquist

图中, 阻抗谱高频端在实轴上的截距代表电池总的欧姆电阻(R_{ohm}), 主要包括电解质电阻、电极欧姆电阻、导线电阻以及电极/电解质界面电阻等; 阻抗谱低频端在实轴上的截距代表开路状态下电池的总电阻; 高低频截距的差值代表电极极化电阻(R_p)。对于阳极支撑型 SOFC, 电池阳极和电解质电阻很小, 电池性能主要与阴极极化相关^[22-23], 阻抗谱主要代表了阴极的贡献。从图 3 可以看出, 对于同一电池, 随着操作温度降低, 电池的欧姆电阻和极化电阻逐渐增大, 这是由于随着温度下降, 一方面 YSZ 电解质的氧离子电导率降低, 电解质电阻增加; 另一方面阴极氧还原活性降低, 即氧还原反应活性位减少, 阴极三相界长度减小, 阴极极化电阻增加。这两方面的原因导致随操作温度降低电池性能下降。

对不同电池比较可以发现, 它们的阻抗谱有较大差异。本研究中所测试的单电池阳极-电解质二合一组件是在相同条件下制备的, 不同电池阻抗谱的差异主要因为阴极材料不同。由图可知, 随着 Sc 的掺杂, 不同电池欧姆电阻先减小后增加, LSMS2-YSZ 阴极电池欧姆电阻最小, 可能是由少量 Sc 掺杂后样品氧离子电导率提高引起的。当 Sc 掺杂量继

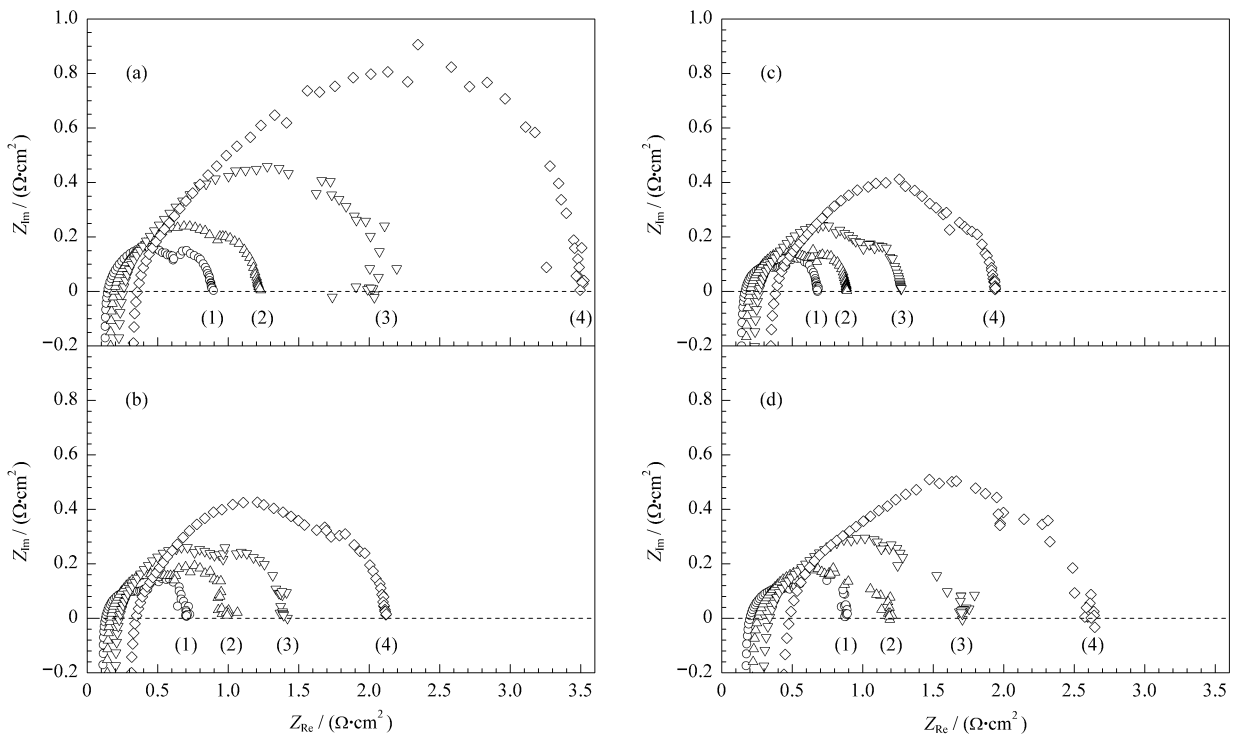


图 3 阴极在 1100 °C 焙烧时不同电池的交流阻抗谱

Fig 3 EIS of the cells with LSM-YSZ (a), LSMS2-YSZ (b), LSMS5-YSZ (c), and LSMS10-YSZ (d) with their cathodes sintered at 1100 °C (1) 800 °C, (2) 750 °C, (3) 700 °C, (4) 650 °C

续增加时, Sc_2O_3 析出, 在阴极/电解质界面生成了不导电相, 电池的欧姆电阻增加. 从图 3 还可以看出, Sc 的掺杂降低了阴极极化电阻, 这种现象在低温时更为显著. 随着操作温度降低, LSM-YSZ 阴极极化电阻迅速增加. $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LSM-YSZ 阴极极化电阻分别是 LSMS2-YSZ 和 LSMS5-YSZ 阴极的 1.8 和 2 倍. 研究发现, LSM 基阴极在低温极化损失严重主要跟 LSM 结构中氧空位不足有关^[7, 24]. 对于 Sc 改性 LSMS-YSZ 阴极, 由于提高了结构中 V_O 的浓度, 加快了氧的还原, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 阴极极化损失小于 LSM-YSZ 阴极极化损失. 对于 LSMS10-YSZ

阴极, 其极化电阻开始增加, 可能是由于 Sc_2O_3 杂质质量较大, 造成界面上活性位减少, 氧还原阻力增加.

对电池 $I-V$ 曲线测试也发现了同样的结果. 图 4 为 LSMS $_x$ -YSZ 阴极在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后不同电池的性能比较. 由图可见, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LSMS2-YSZ 和 LSMS5-YSZ 阴极电池性能高于 LSM-YSZ 阴极电池性能, LSMS10-YSZ 阴极电池性能与 LSM-YSZ 阴极电池性能接近. $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LSMS2-YSZ, LSMS5-YSZ 和 LSMS10-YSZ 阴极电池最大功率密度 (MPD) 分别为 $0.38, 0.39$ 和 0.23 W/cm^2 , 均高于 LSM 基阴极电池 (0.18 W/cm^2).

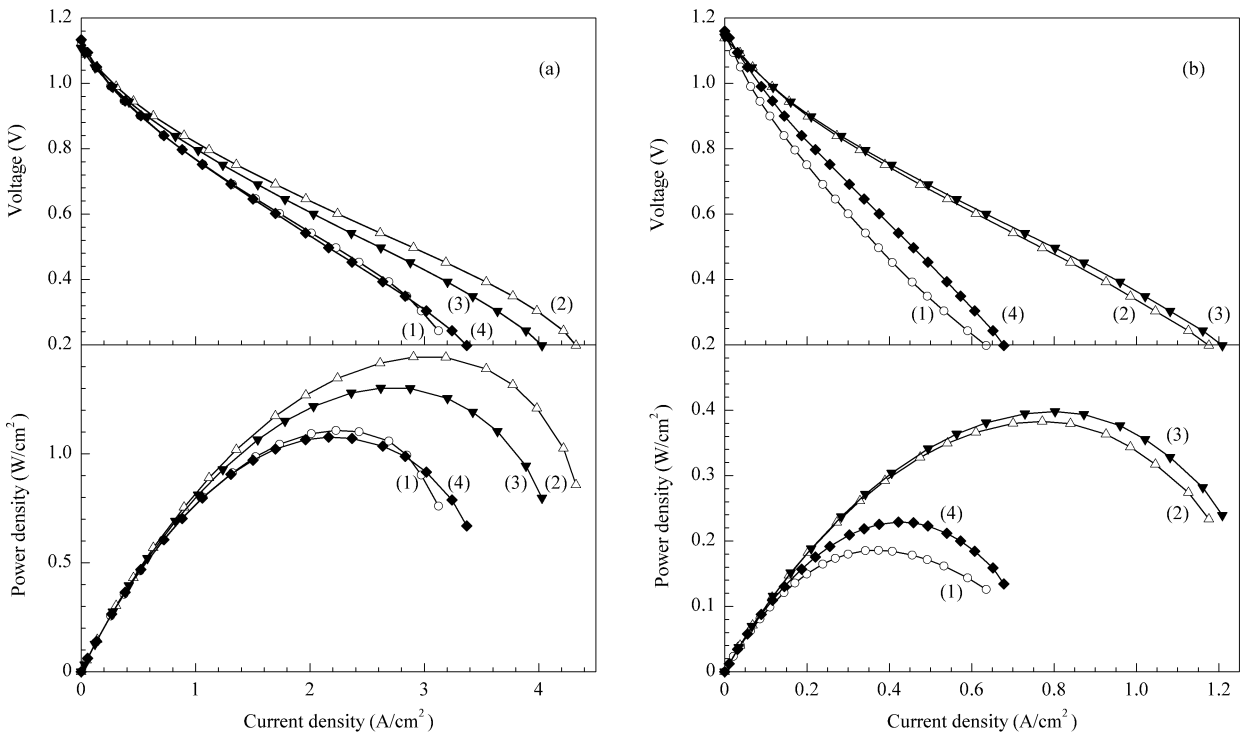


图 4 阴极在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时不同电池性能比较

Fig 4 The $I-V$ curves of the different cells operated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $650\text{ }^\circ\text{C}$ (b) with their cathodes sintered at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (1) LSM-YSZ, (2) LSMS2-YSZ, (3) LSMS5-YSZ, (4) LSMS10-YSZ

2.3 烧结温度对不同阴极材料性能的影响

由 XRD 和 H_2 -TPR 结果可知, 烧结温度对 LSMS $_x$ 材料的结构及还原活性影响较大, 因此本试验测试了烧结温度提高时不同阴极电池的性能. 图 5 为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结阴极电池在不同操作温度下的交流阻抗谱.

由图 5 可见, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时阴极电池欧姆电阻随着 Sc 的掺杂单调增加, 这与温度升高时 Sc_2O_3 的析出量增加有关. Sc_2O_3 析出量增加, 导致电池欧姆电阻增加, 同时也会导致阴极部分活性位被覆盖, 阴极极

化电阻增加. 因此阴极在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 LSM-YSZ 阴极电池 MPD 高于 LSMS-YSZ 阴极电池 (见图 6). 但是 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LSMS-YSZ 阴极电池 MPD 均高于 LSM-YSZ 阴极电池. 在低温时, 阴极的极化电阻对电池性能起主要作用^[25]. 由图 5 可以看出, 随操作温度降低, LSM-YSZ 阴极极化电阻逐渐大于 LSMS-YSZ 阴极. 这是由于 LSM-YSZ 阴极 V_O 不足, 低温时对氧还原反应活性急剧下降, 造成阴极性能衰减严重. 而 Sc 掺杂 LSMS 材料, 由于提高了阴极 V_O 的浓度, 改善了 LSM 基阴极材料

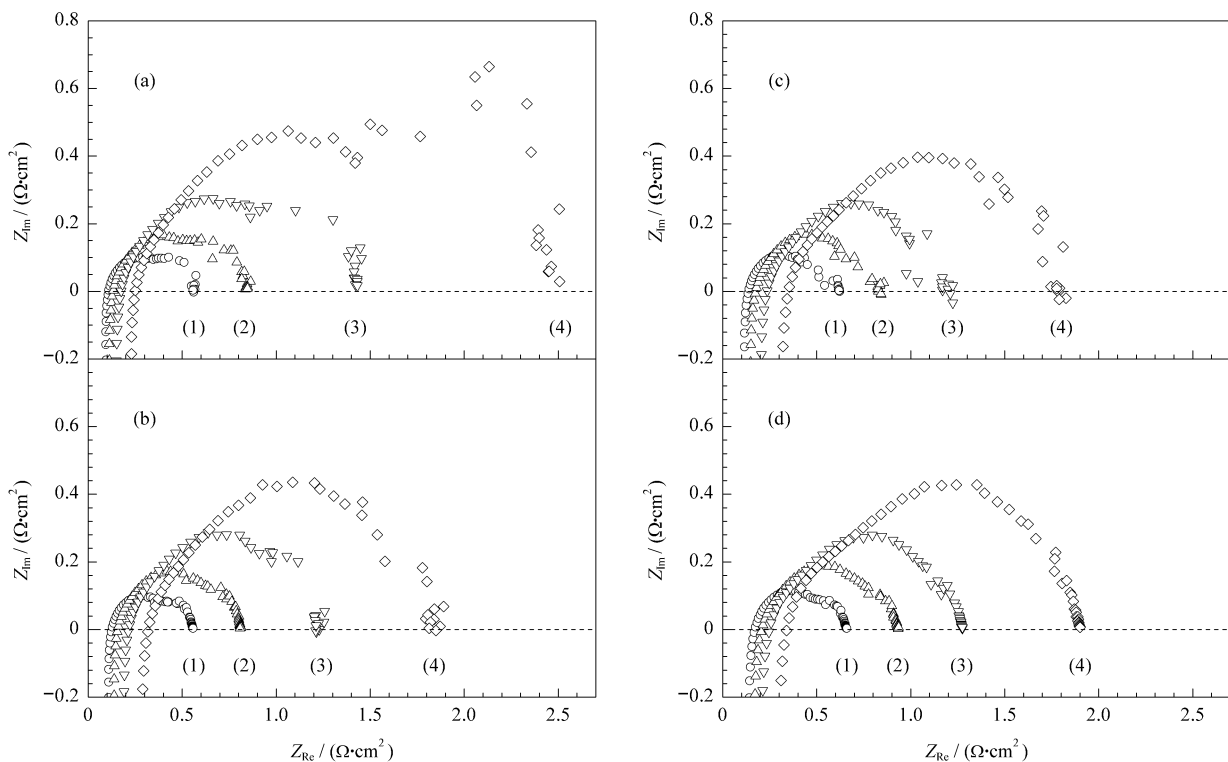


图 5 阴极在 1200 °C 烧结时不同电池的交流阻抗谱

Fig 5 EIS of the cells with LSM-YSZ (a), LSMS2-YSZ (b), LSMS5-YSZ (c), and LSMS10-YSZ (d) with their cathodes sintered at 1200 °C (1) 800 °C , (2) 750 °C , (3) 700 °C , (4) 650 °C

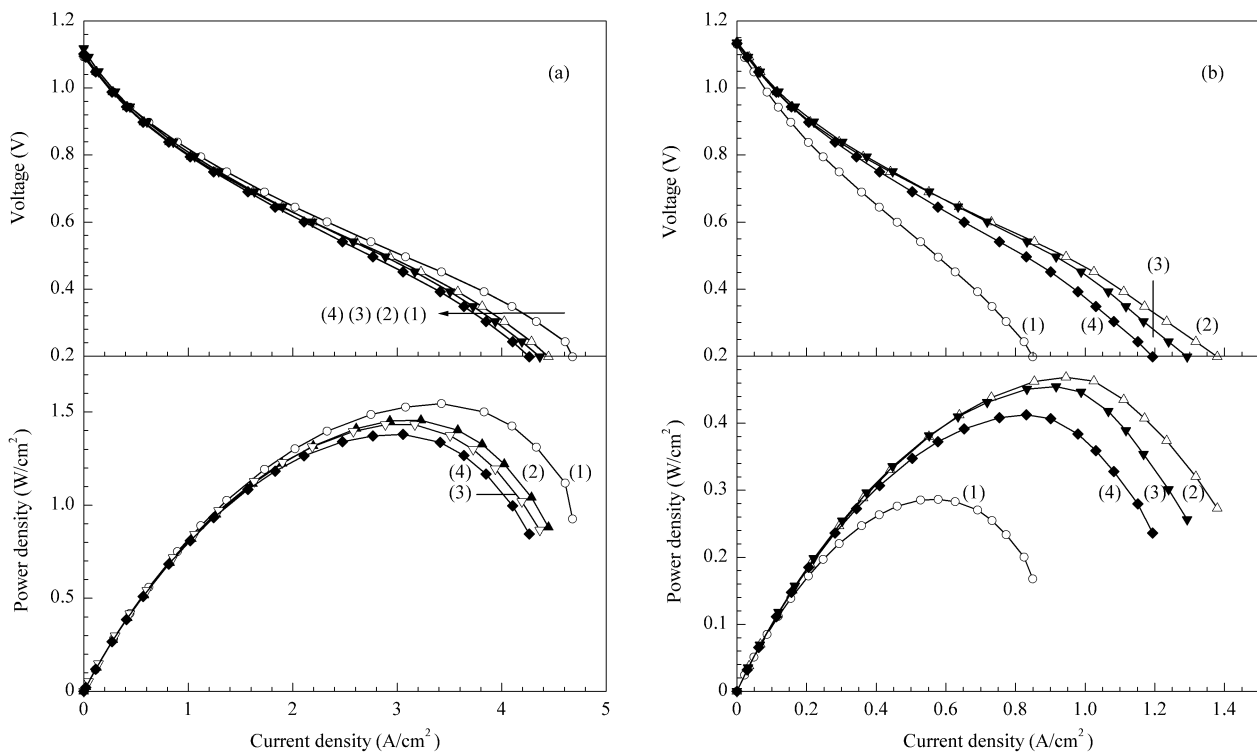


图 6 阴极在 1200 °C 烧结时不同电池性能比较

Fig 6 The *I*-*V* curves of the different cells operated at 800 (a) and 650 °C (b) with their cathodes sintered at 1200 °C (1) LSM-YSZ , (2) LSMS2-YSZ , (3) LSMS5-YSZ , (4) LSMS10-YSZ

氧还原反应的电化学活性,因此低温时 LSMS-YSZ 阴极电池性能高于 LSM-YSZ 阴极电池.

表 1 列出了阴极在 1 100 和 1 200 °C 烧结后,不同阴极电池在 800 °C 的欧姆电阻 (R_{ohm}),极化电阻 (R_p)和 MPD 数值.可以看出,阴极在 1 100 °C 烧结时,少量 Sc 掺杂的 LSMS-YSZ 阴极电池在 800

°C 即可体现出对 LSM-YSZ 阴极的改性;而提高阴极烧结温度至 1 200 °C,800 °C 时,Sc 掺杂的 LSMS-YSZ 复合阴极电池性能低于 LSM-YSZ 阴极电池.这是由于 Sc_2O_3 析出量随着烧结温度升高而增加,导致氧还原活性降低引起的这与 XRD 和 H_2 -TPR 分析的结果一致.

表 1 阴极烧结温度对电池的性能的影响

Table 1 Effect of sintering temperature on the performance of the cells operated at 800 °C

Sample	1100 °C			1200 °C		
	$R_{ohm}/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_p/(\Omega \cdot cm^2)$	MPD (W/cm ²)	$R_{ohm}/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_p/(\Omega \cdot cm^2)$	MPD (W/cm ²)
LSM-YSZ	0.29	1.50	1.11	0.22	0.90	1.55
LSMS2-YSZ	0.26	1.15	1.44	0.25	0.87	1.46
LSMS5-YSZ	0.33	1.03	1.30	0.27	0.97	1.43
LSMS10-YSZ	0.40	1.38	1.08	0.34	0.98	1.38

R_{ohm} —Total cell ohmic resistance; R_p —Total cell polarization resistance.

从表 1 也可以看出,阴极在 1 200 °C 烧结的电池性能高于阴极在 1 100 °C 烧结的电池性能.随着阴极烧结温度升高,电池的 R_{ohm} 和 R_p 减小,MPD 增加.这是由于温度升高时,阴极烧结导致阴极 LSM-LSM,YSZ-YSZ,LSM-YSZ 颗粒间接触良好,从而在阴极形成了较好的导电网络,电池欧姆电阻减小;同时,阴极三相界增长,氧还原反应容易进行,电池性能提高. Murray 等^[26]也发现 LSM 基阴极在 1 050 和 1 100 °C 烧结时,阴极颗粒较小,孔隙率高,阴极与电解质的界面接触较差,提高烧结温度可以改善阴极/电解质的界面接触.

3 结论

焙烧温度对 LSMS_x 材料的结构及还原活性影响较大.随着 Sc 掺杂量和焙烧温度提高,LSMS 样品均发生了不同程度的 Sc_2O_3 偏析现象.Sc 的掺杂及 Sc_2O_3 的析出可能在钙钛矿晶格内引入了结构缺陷,导致 Sc 掺杂样品 LSMS 结构中 Mn^{4+} 和氧空位浓度提高,样品还原活性提高;但是当掺杂量过高时, Sc_2O_3 杂质量增加不利于样品的还原.Sc 的掺杂显著提高了 LSM 基阴极材料在低温操作时的性能,改善了 LSM 基阴极由于氧空位不足导致低温下极化损失严重的问题.这主要是由于 Sc 掺杂 LSMS-YSZ 复合阴极中 V_O^{\bullet} 的数目增加,阴极氧还原活性位增多,导致 LSM 基复合阴极对氧还原反应的电化学活性提高引起的.对于不同电池,Sc 掺杂对不同阴极电池性能的改善受 Sc 含量、电池操作温度及阴极烧结温度的影响.Sc 掺杂量和阴极烧结温度较高时, Sc_2O_3 杂质量增加,一方面使电池欧姆

电阻增加,另一方面也可能使阴极氧还原活性位减少,阴极极化电阻增加,引起电池性能降低.对于同一电池,由于提高阴极烧结温度可能改善了阴极/电解质间的界面接触,阴极在 1 200 °C 烧结的电池性能高于 1 100 °C 烧结的电池.

参 考 文 献

- 1 Tsai T, Barnett S A. *Solid State Ionics*, 1997, **98**(3-4): 191
- 2 Chen K F, Lü Z, Ai N, Chen X J, Hu J Y, Huang X Q, Su W H. *J Power Sources*, 2007, **167**(1): 84
- 3 张敏. [博士学位论文]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所 (Zhang M. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, CAS), 2008
- 4 Dusastre V, Kilner J A. *Solid State Ionics*, 1999, **126**(1-2): 163
- 5 Duan Z S, Yang M, Yan A, Hou Z F, Dong Y L, Cong Y, Cheng M J, Yang W S. *J Power Sources*, 2006, **160**(1): 57
- 6 段枣树, 闫爱宇, 董永来, 从铀, 程谟杰, 杨维慎. 催化学报 (Duan Z Sh, Yan A Y, Dong Y L, Cong Y, Cheng M J, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2005, **26**(10): 829
- 7 Xia C R, Rauch W, Chen F L, Liu M L. *Solid State Ionics*, 2002, **149**(1-2): 11
- 8 Carter S, Selcuk A, Chater R J, Kajda J, Kilner J A, Steele B C H. *Solid State Ionics*, 1992, **53-56**: 597
- 9 Huang Y Y, Vohs J M, Gorte R J. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**(6): A951
- 10 Petitjean M, Caboche G, Siebert E, Dessemond L, Du-four L C. *J Eur Ceram Soc*, 2005, **25**(12): 2651
- 11 Porta P, De Rossi S, Faticanti M, Minelli G, Pettiti I, Lisi L, Turco M. *J Solid State Chem*, 1999, **146**(2): 291

- 12 Lisi L , Bagnasco G , Ciambelli P , De Rossi S , Porta P , Russo G , Turco M. *J Solid State Chem* , 1999 , **146**(1) : 176
- 13 Pena M A , Fierro J L G. *Chem Rev* , 2001 , **101**(7) : 1981
- 14 Bell R J , Millar G J , Drennan J. *Solid State Ionics* , 2000 , **131**(3-4) : 211
- 15 Irusta S , Pina M P , Menéndez M , Santamaría J. *J Catal* , 1998 , **179**(2) : 400
- 16 Cimino S , Colonna S , De Rossi S , Faticanti M , Lisi L , Pettiti I , Porta P. *J Catal* , 2002 , **205**(2) : 309
- 17 Mizusaki J , Mori N , Takai H , Yonemura Y , Minamiue H , Tagawa H , Dokiya M , Inaba H , Naraya K , Sasamoto T , Hashimoto T. *Solid State Ionics* , 2000 , **129**(1-4) : 163
- 18 Pai M R , Wani B N , Sreedhar B , Singh S , Gupta N M. *J Mol Catal A* , 2006 , **246**(1-2) : 128
- 19 Wang W , Zhang H B , Lin G D , Xiong Z T. *Appl Catal B* , 2000 , **24**(3-4) : 219
- 20 Yasuda I , Ogasawara K , Hishinuma M , Kawada T , Dokiya M. *Solid State Ionics* , 1996 , **86-88** : 1197
- 21 Nowotny J , Rekas M. *J Am Ceram Soc* , 1998 , **81**(1) : 67
- 22 De Souza S , Visco S J , De Jonghe L C. *Solid State Ionics* , 1997 , **98**(1-2) : 57
- 23 Barbucci A , Viviani M , Carpanese P , Vladikova D , Stoynov Z. *Electrochim Acta* , 2006 , **51**(8-9) : 1641
- 24 Zhang M , Yang M , Liu B , Hou Z F , Dong Y L , Cheng M J. *J Power Sources* , 2008 , **175**(2) : 739
- 25 Wang Z W , Cheng M J , Dong Y L , Zhang M , Zhang H M. *Solid State Ionics* , 2005 , **176**(36-36) : 2555
- 26 Murray E P , Barnett S A. *Solid State Ionics* , 2001 , **143**(3-4) : 265