

锰酸镧双层复合电极的制备和性能的研究*

卢自桂 江 义 阎景旺 董永来 张义煌

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词: 固体氧化物燃料电池(SOFC), 复合锰酸镧(LSM)电极, 双层电极, 交流阻抗

学科代码: B030601, B030608

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是一种很有希望的新型能源转换系统. 它具有能量转换效率高、可利用燃料范围广、低排放等普通热机所无法比拟的优点, 已倍受人们的关注.

锶掺杂的锰酸镧($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) 由于具有高的电子导电性和对氧还原的良好的电催化活性, 以及它和钇稳定的氧化锆(YSZ) 都有良好的热稳定性和化学稳定性, 因此是目前广泛使用的阴极材料. 以 YSZ 为固体电解质的固体氧化物燃料电池的一个主要缺点是操作温度太高(约为 1273 K), 如果把电池的操作温度降低到 873 – 1073 K, 则可以避免使用无机材料作阴阳极连接材料, 且可以较容易地解决电池密封问题, 降低电池的成本. 但随着操作温度的降低, 电极的极化电阻, 特别是阴极的极化电阻, 大幅度增大, 所以如何降低阴极的极化电阻, 提高其性能, 成为人们努力的方向. 这方面的研究目前已有多篇报导^[1-5]. Endo 和 Wada^[1] 等人通过对比薄层致密的 LSM 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) 电极, 证明 LSM 电极上氧的电化学反应主要在三相界面(TPB)进行, 电极性能与电极微观结构有很大的关系. Fukunaga^[2] 等人通过制备不同粒径和粒度分布的 LSM 粒子, 以制备出具有不同大小的三相界面, 发现阴极的极化电阻随着三相界面的增大而减小, 并发现加入 YSZ 的复合阴极在三相界面较小时就可以得到一个较小的极化电阻, 他们解释为三相界面向三维空间扩展的结果, 利用他们的模型, 他们估算出有效的阴极厚度约为 20 μm 左右. Tsai 和 Barnett^[4] 则考察了阴极组成、阴极制备过程和结构对阴极性能的影响, 他们发现 A 位缺少可以抑制 LSM 和 YSZ 的界面反应, 有较低的界面电阻, 并比较了不同阴极制备方法对阴极性能的影响, 在 YSZ 含量为 50% (质量分数, 以下如未特殊指明, 均为质量分数) 时, 以阴极为基底的 YSZ 薄膜型电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的功率密度达到 470 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 我们以前的工作^[6] 也证明, YSZ 的加入使三相界面向空间扩展, 大大减小了阴极的极化电阻, 但随着 YSZ 的增大, LSM-YSZ 混合电极的电导率下降很快, 电极的平面电阻增大, 使电极不能充分地电流收集网接触, 造成欧姆降增大. 但如果在电极的表面涂一层 Pt 作电流收集层, 则可以大大减小欧姆降, 从而降低了总电阻.

本文制备由纯 LSM 和 LSM + YSZ 组成的双层复合电极, 设法进一步提高 LSM 复合电极

2000-01-10 收到初稿, 2000-04-17 收到修改稿. 联系人: 江 义 (E-mail: sofc@ms. dicp. ac. cn). * 国家杰出青年基金(29825113)资助项目

的性能,特别是较低温度下电极的电化学性能.

1 实验部分

1.1 电解质材料

8 mol% Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 (YSZ)薄片(5 cm × 5 cm × 0.15 cm, 德国西门子公司提供). 将 YSZ 薄片制成 1 cm × 1 cm 的小片,供制备电极用.

1.2 电极材料

LSM 材料通过高温固态反应合成,起始原料为 La_2O_3 (AR, 上海跃龙有色金属有限公司)、 $MnCO_3$ (AR, 北京刘李店福利化工厂)、 $SrCO_3$ (AR, 北京化学试剂三厂),把这些原料在无水酒精中研磨 1 h,然后自然干燥,在马弗炉中 673 K 焙烧 2 h, 1473 K 焙烧 20 h. XRD 分析表明该物质为 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3.15}$ 钙钛矿结构.

1.3 电极制备

本实验样品分为两个系列:系列 1 为单层电极,制备如下:将 LSM 和 YSZ 按 20%、40%、60% YSZ 比例混合研磨 1 h 后,得到混合物粉体,把所得的混合粉体分别按一定比例和粘结剂混合研磨形成不同的浆状物,采用 Screen Printing 方法将浆状物印刷在 YSZ 的一面制成工作电极,待其干燥后在马弗炉中 1300 °C 焙烧 2 h 制得工作电极. 系列 2 是在系列 1 的基础上再印刷一层纯的 LSM,在 1300 °C 焙烧 2 h,制得双层工作电极. 电极面积和系列 1 相同. LSM 复合电极的样品和制备条件列于表 1.

表 1 各种复合阴极的制备条件

Table 1 The LSM composite cathodes with various YSZ additions and sintering temperatures

Electrode	Compositions		Current collecting layer	Sintering temperature (K)
	w(LSM)	w(YSZ)		
L1-4	40%	60%	No	1573
L1-6	60%	40%	No	1573
L1-8	80%	20%	No	1573
L2-4	40%	60%	LSM	1573
L2-5	50%	50%	LSM	1573
L2-6	60%	40%	LSM	1573
L2-8	80%	20%	LSM	1573

辅助电极和参比电极都采用 Pt 电极,用印刷的方法将自制的铂黑印制于 YSZ 薄片的另一侧,在 970 °C 焙烧 1 h,制得的对电极面积为 0.64 cm²,参比电极为 0.08 cm²,铂电极的厚度为 5–10 μm.

1.4 电化学测量

恒电位仪为 Princeton EG&G173 型,配有 376 电流转换界面,函数发生器采用 GFG-8019G (台湾),锁相放大仪采用 EG & g5204 型,各种电化学仪器均连接到 PC-486 个人计算机接口. 实验时,LSM 复合电极、Pt 对电极及参比电极上面均铺有 Au 网作为电流收集网,电极与 Au 网(约 60 目)之间通过弹性加压以保持良好的接触,工作、辅助和参比电极分别由金线引出,接到恒电位仪上. 整个电池系统置于石英反应器中,样品暴露于流动的空气,流量为 100 mL · min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 电极的微观结构

各种不同 YSZ 含量的电极的 SEM 照片见图 1(a)、(b)、(c)、(d)所示。图中上层为纯 LSM, 中间为不同 YSZ 含量的复合材料作为电极的功能层, 下层为致密的 YSZ 基板。(a)、(b)、(c)、(d) 功能层中 YSZ 的含量分别为 20%、40%、50%、60%。从图中可以看出, LSM 层与 LSM + YSZ 层之间既有明显的界面, 同时又形成了良好的接触。电流收集层的厚度约为 $40\mu\text{m}$, 功能层的厚度在 $20\mu\text{m}$ 左右, 文献报导这是有效的电极厚度^[2]。各个电极之间厚度大致相当基本可以排除电极厚度对电极性能的影响, 而 LSM 层与功能层的良好接触, 保证了电流能够得到充分地收集。同时电流收集层有足够的孔隙率也不会使电极反应受扩散控制。

2.2 交流阻抗和线性极化

不同 YSZ 含量的阴极的交流阻抗谱图如图 2、图 3 所示。

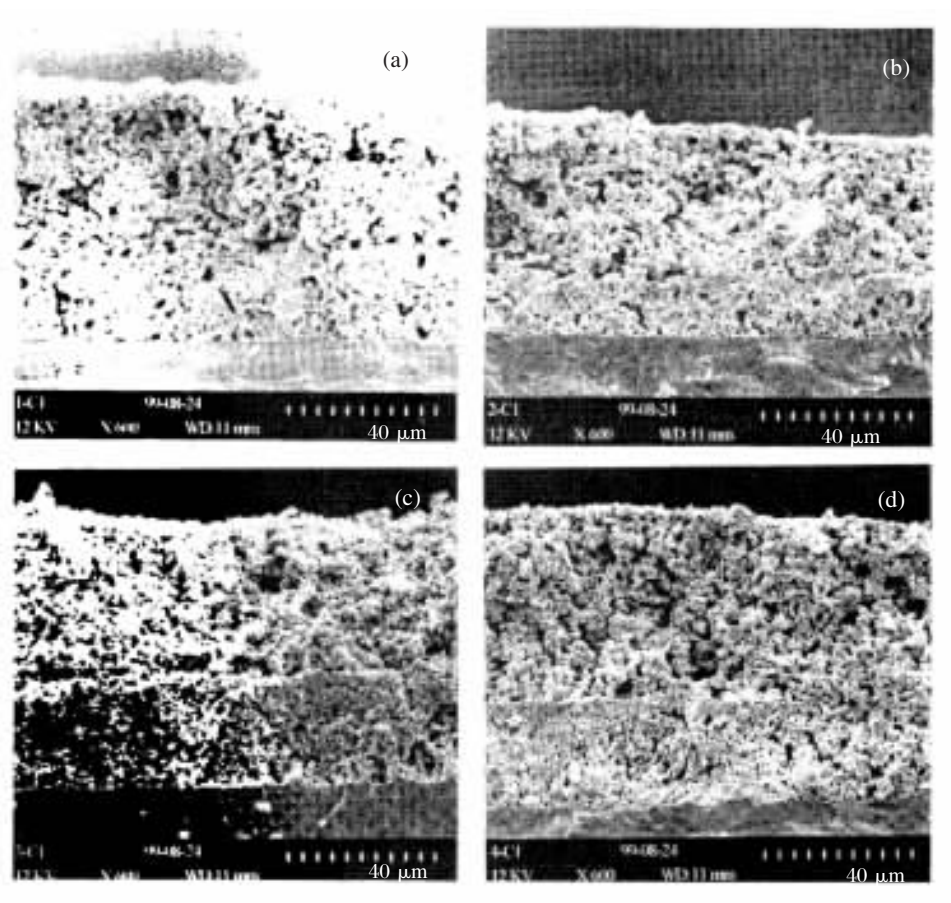


图 1 各种不同 YSZ 含量的电极的微观结构

Fig. 1 The microstructure of double-layer cathodes with various YSZ additions
(a) 20 % YSZ, (b) 40 % YSZ, (c) 50 % YSZ, (d) 60 % YSZ

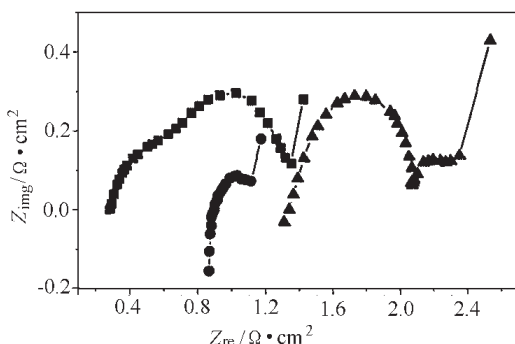


图2 各种不同 YSZ 掺杂的单层电极在 1223 K 时的交流阻抗谱

Fig. 2 AC impedance spectra of the single-layer cathodes with various YSZ additions at 1223 K

■ 20 %, ● 40 %, ▲ 60 %

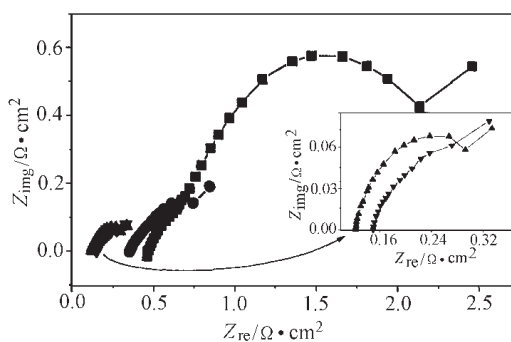


图3 各种不同 YSZ 掺杂的双层电极在 1223 K 时的交流阻抗谱

Fig. 3 AC impedance spectra of the double-layer cathodes with various YSZ additions at 1223 K

■ 20 %, ● 40 %, ▲ 50 %, ▼ 60 %

表 2 不同 YSZ 掺杂的复合电极的线性极化电阻 (R_l)、欧姆电阻 (R_{ohm}) 和电化学电阻 (R_e)

Table 2 The effect of YSZ addition on the linear polarization resistance (R_l), ohmic resistance (R_{ohm}) and electrochemical resistance (R_e) of LSM composite electrodes

Electrode	1223 K			1173 K			1123 K			1073 K		
	R_l	R_{ohm}	R_e	R_l	R_{ohm}	R_e	R_l	R_{ohm}	R_e	R_l	R_{ohm}	R_e
L1-8	1.4	0.29	1.11	2.48	0.35	2.13	4.79	0.43	4.36	8.77	0.58	8.19
L1-6	1.18	0.9	0.28	1.7	1.24	0.46	2.63	1.68	0.95	4.72	2.46	2.26
L1-4	2.42	1.35	1.07	3.8	1.6	2.2	5.51	2.0	3.51	8.65	2.66	5.99
L2-8	2.28	0.47	1.81	4.31	0.55	3.76	7.73	0.66	7.07	23.5	0.83	22.7
L2-6	0.78	0.36	0.42	1.32	0.43	0.89	2.46	0.55	1.91	5.06	0.74	4.33
L2-5	0.30	0.12	0.18	0.52	0.15	0.37	0.98	0.20	0.78	2.02	0.27	1.75
L2-4	0.31	0.15	0.16	0.45	0.17	0.28	0.83	0.21	0.62	1.74	0.28	1.46

交流阻抗的频率范围为 0.5 Hz ~ 100 kHz, 所得结果用 EQUIVCRT 等效电路分析软件^[7]进行模拟, 文中等效电路都可模拟成 $R_1(R_2Q_1)(R_3Q_2)$ 的形式. 其中 R_1 为电极的欧姆电阻, ($R_e = R_2 + R_3$) 为电极的电化学电阻 (数据如表 2). 从图 2 可以看出, 在 1223 K 下, 系列 1 电极随着 YSZ 含量从 20% 增大到 40%, 电化学电阻 (R_e) 变小, 但随着 YSZ 含量进一步增大到 60%, 电化学电阻反而增大. 而电极的欧姆电阻 (R_{ohm}) 不断增大. 系列 2 双层复合电极在 YSZ 的掺杂范围内的电化学电阻和欧姆电阻基本随 YSZ 含量的增大而减小. 各种电极的线性极化电阻、欧姆电阻和电化学电阻见表 2 所示, 线性极化在 -10 mV ~ 10 mV 的范围内进行.

从表 2 可以看出, 在 1223 K 下, 系列 1 (单层电极) 随着 YSZ 含量从 20% 增大到 40%, 电极线性极化电阻从 $1.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降到 $1.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 但当 YSZ 含量增大到 60% 时, 电极线性极化电阻反而增大到 $2.42 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 分析发现, 随着 YSZ 的掺杂, 电化学电阻明显下降, 从 20% 掺杂的 $1.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 到 40% 掺杂的 $0.28 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 这是因为随着 YSZ 含量的增大, 电极的三相界面增大. 而另一方面当 YSZ 含量大于 40% 时超过 percolation 临界点, LSM 被分割成不连续的粒子, 使 LSM + YSZ 的复合材料的电导急剧减小 (YSZ 的电导远小于 LSM 的电导), 导致电极的

平面电阻增大, 这样电极与电流收集网之间接触点处形成的有效面积变小, 使电极面积的利用率下降^[6]. 因而当 YSZ 含量增大到 60% 时, 电极线性极化电阻反而增大. 从系列 2 (双层电极) 可以看出, 在电极表面加了一层纯的 LSM 后, 在 YSZ 含量在 0-60% 的掺杂范围内, 不仅电化学电阻随 YSZ 增加而单调减小, 而且欧姆电阻也明显呈单调下降的趋势, LSM 层不仅起到电流收集层的作用, 而且起着提高电极电化学活性的一定作用. 因此保证了功能层在高的 YSZ 含量时, 一方面具有大的有效的三相界面, 同时又具有小的欧姆电阻. 由公式 $\ln(T/R_c) = -E_a/RT$, 通过 $\ln(T/R_c) \sim 1/T$ 图, 可以得到阴极反应的表观活化能, 如表 3. 从表 3 可以看出, 系列 1 随着 YSZ 含量的增大, 表观活化能从 1.61 eV 下降到 1.37 eV. 系列 2 的表观活化能则变化不如系列 1 明显, 从 1.97 eV 下降到 1.79 eV. 文献认为氧在 LSM 电极表面的解离吸附反应的活化能为 2.0 eV, 而氧离子从三相界面到 YSZ 晶格中的传输的活化能为 1.0 eV^[7]. 从反应的活化能的变化可以知道随着 YSZ 含量的增大, 三相界面增大, 阴极反应由氧在电极表面的解离吸附为主要速率控制步骤转向为氧离子从三相界面到 YSZ 晶格中的传输为主要速率控制步骤. 这一点也可以从交流阻抗谱图得到证明, 从交流阻抗谱图可以看出, 随着 YSZ 含量的增大, 低频环不断变小. 文献认为高频环代表氧离子从三相界面到 YSZ 晶格中的传输, 而低频环则代表氧在电极表面的解离吸附. 从表 2 还可以看出, 尽管在 1223 K 下, 所有不同掺杂的 LSM + YSZ 双层电极的电阻明显下降, 电化学活性大幅度提高, YSZ 含量为 60% 的电极的线性极化电阻只有 $0.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (已经达到相当好的水平), 但当温度降低到 1073 K 时, 电极的线性极化电阻为 $1.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而且极化电阻的主要贡献来自于电化学电阻, 即电极本身电化学活性较低. 进一步地提高电极的性能还需要通过优化电极材料或通过电化学修饰等手段.

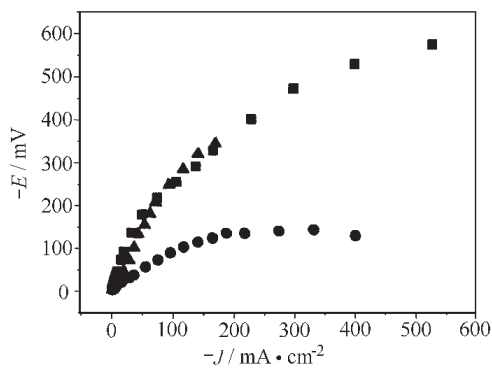


图 4 不同 YSZ 含量的单层电极在 1123 K 时的强极化曲线

Fig. 4 Polarisation curves of the single-layer cathodes with various YSZ additions at 1223 K

■ 20 %, ● 40 %, ▲ 60 %

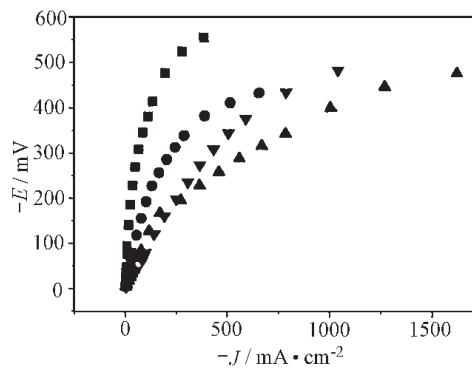


图 5 不同 YSZ 含量的双层电极在 1123 K 时的强极化曲线

Fig. 5 Polarisation curves of the double-layer cathodes with various YSZ additions at 1123 K

■ 20 %, ● 40 %, ▲ 50 %, ▼ 60 %

表 3 不同 YSZ 含量的阴极的表观活化能

Table 3 The effect of YSZ addition on apparent activation energy of LSM composite electrodes

Sample	L1-80	L1-60	L1-40	L2-80	L2-60	L2-50	L2-40
$E_a/\text{eV} \cdot \text{mol}^{-1}$	1.61	1.50	1.37	1.97	1.86	1.82	1.79

2.3 强极化

对电极进行一系列强阳极极化, 采用恒电势, 待电流稳定后取值, 得到强极化曲线. 在 1123 K 下系列 1 和系列 2 的强极化曲线如图 4 和图 5. 从图 4 可以看出, 系列 1 电极随 YSZ 含量从 20% 增大到 40%, 电极过电位明显降低, 在电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电位从 300 mV 下降到 100 mV, 但随着 YSZ 含量的进一步增加到 60%, 电极过电位又增加, 电极的强极化性能与 20% 的情况相似, 这与交流阻抗和线性极化的变化趋势相一致. 在系列 2 中, 电极过电位随着 YSZ 含量的增大而一直下降, 当 YSZ 含量为 50% 时, 过电位达到最小, 在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电位约为 350 mV. 当 YSZ 含量增大到 60% 时, 在低的过电位时, 含量为 60% YSZ 的电极过电位比含量为 50% YSZ 的电极过电位小, 但在较高过电位 (大于 200 mV) 时, 含量为 50% YSZ 的电极过电位比含量为 60% YSZ 的电极过电位小. 这可能是因为 50% YSZ 较 60% YSZ 在高的电位下有较大的扩展三相界面的原因^[8]. 从强极化曲线分析, 在高过电位下, 并没出现扩散控制现象, 所以较低温度下, 电化学性能较差的原因主要是由于 LSM 材料在低的温度下电化学活性不高造成的.

3 结 论

(1) LSM 电极中掺杂 YSZ 电解质, 能有效地扩大电极 - 电解质 - 气相三相界面, 使电化学活性提高. 但过量的 YSZ 掺入不仅使平面电阻增大, 而且使电极有效利用面积减小, 反而使电化学性能下降. 40% YSZ 掺杂的复合电极电化学性能最好.

(2) 由 LSM 和 LSM + YSZ 组成的双层复合电极不仅扩大电极的三相界面, 同时有效地消除由于掺杂带来平面电阻增大, 造成欧姆电阻和电化学电阻增大的负影响.

(3) 50% YSZ 掺杂的双层复合电极, 在 1223 K 下, 极化电阻为 $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 已经达到相当的电化学活性, 但在 1073 K 中温下使用, 极化电阻为 $1.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 仍不能满足中温下的要求.

(4) YSZ 电解质掺入到 LSM 电极, 改变了氧还原反应的速率控制步骤.

参 考 文 献

- 1 Endo A, Wada S, Wen C J, *et al. J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: L35
- 2 Fukunaga H, Ihara H, Sakaki K, *et al. Solid State Ionics*, **1996**, **86-88**: 1179
- 3 Tsai T, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **1997**, **93**: 207
- 4 Juhl M, Primdahl M, Manon C, *et al. J. Power Sources*, **1996**, **61**: 173
- 5 Sasaki K., Wurth J P, Gschwend R, *et al. J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**: 530
- 6 Lu Z G, Jiang Y, Dong Y L, *et al. Chemical Journal of Chinese Universities*(accepted)
[卢自桂, 江 义, 董永来等, 高等学校化学学报(*Gaodengxue xiao Huaxue Xuebao*)已接受]
- 7 Boukamp B A, *et al. Princeton Applied Research Co.*, 1990. 8
- 8 Wang S Z, Jiang Y, Zhang Y H, *et al. J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 1932

Preparation and Structure and Performance Examination of Double-layer LSM/LSM + YSZ Composite Electrodes *

Lu Zigui Jiang Yi Yan Jinwang Dong Yonglai Zhang Yihuang
(*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*)

Abstract Single layer LSM + YSZ and double layers LSM/LSM + YSZ composite electrodes with varying YSZ content in the LSM + YSZ layer have been prepared. The electrochemical properties and microstructures of the electrodes were investigated and compared. The electrochemical performance of the single layer LSM + YSZ electrodes was improved when a certain amount of YSZ was added due to the increase of the three phase boundaries (TPB) by the addition of YSZ, while excessive YSZ addition (60 %) caused a decrease in performance, because the in-phase resistance of the electrode increased so high, leading to a reduced effective electrode area. The problem was eliminated by a double-layer LSM/LSM + YSZ composite electrode, in which a pure LSM layer functioned as a current collector and reduced the in-phase resistance. As a result, both large TPB area and low ohmic resistance were assured in this kind structure. At 1223 K, the double-layer composite electrode with 50 wt. % YSZ has the lowest polarization resistance of $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Keywords: SOFC, Composite LSM electrodes, Double-layer electrodes, AC impedance

Received 2000-01-10, revised 2000-04-17. Correspondent: Jiang Yi (E-mail: sofc@ms.dicp.ac.cn) * The Project is Supported by NFYSC(29825113)