

中温固体氧化物燃料电池复合阴极 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ 的制备及性能研究

李强^{1,2} 范勇¹ 孙丽萍² 赵辉^{*2} 霍丽华² 高山² Jean-Claude Grenier³

(¹ 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能材料省高校重点实验室, 哈尔滨 150080)

(³ 法国国家科研中心波尔多凝聚态材料化学研究所, 帕萨克 33608, 法国)

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 复合阴极; LSN-CGO

中图分类号: O614.33; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0300-05

Preparation and Electrochemical Properties of Composite Cathode $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ for IT-SOFC

LI Qiang^{1,2} FAN Yong¹ SUN Li-Ping² ZHAO Hui^{*2} HUO Li-Hua² Gao Shan² Jean-Claude Grenier³

(¹ College of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

(² Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(³ Bordeaux Institute of Condensed Matter Chemistry, Pessac 33608, France)

Abstract: Composite cathodes consisting of $\text{-La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ (LSN) and $\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (CGO) has been prepared for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). The chemical stability, microstructures and electrochemical performance of the cathode have been investigated using XRD, SEM and AC impedance spectroscopy. Results showed that strong bonding was formed between the composite electrodes and CGO electrolytes after the electrodes were fired at 1 050 °C for 4 hours. The polarization resistance changed with oxygen partial pressure, suggesting that charge transfer process was the rate limiting step for electrochemical oxygen reduction at the composite cathodes. Area specific resistance (ASR) for a LSN-40CGO composite cathode was $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C, which was four times lower than that of a pure LSN cathode. 1.7% decrease of the cathode current density was observed in the stability test of the composite cathode.

Key words: intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC); composite cathode; LSN-CGO

0 引言

近年来, 一些具有电子和氧离子混合传导特性的类钙钛矿型 A_2BO_4 复合氧化物成为人们研究的热点材料。这类材料一般属于 K_2NiF_4 结构, 是由 ABO_3 钙钛矿结构层与 AO 岩盐层相互交叠而成的层状化合物, 由于具有良好的晶体结构、独特的电化学性能

以及较高的氧化、还原等催化活性, 其在新材料开发方面已得到了高度的重视^[1,2]。研究表明, 用不同价态的离子调变 A 位可以达到控制 B 位过渡金属离子的价态和氧化物的非化学计量氧量的目的。这种结构的材料具有二维特征, 从而使该类氧化物具有独特的物理化学性能^[3]。到目前为止, 有关这类材料的晶体结构和气体催化活性的报道较多, 而将其用于

收稿日期: 2006-09-05。收修改稿日期: 2006-11-24。

教育部重点项目(No.206044, 205050)、人事部留学回国人员科技启动项目和黑龙江大学青年科学基金。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

第一作者: 李强, 男, 28岁, 博士研究生; 研究方向: 固体氧化物燃料电池。

固体氧化物燃料电池电极方面的研究却相对较少^[4,5]。同传统的钙钛矿型 ABO_3 氧化物 LSM 和 LSCF 电极材料相比较, A_2BO_4 复合氧化物在热化学性能、电化学性能以及氧的扩散和表面交换能力等方面显示了明显的优势,这些都预示着该类材料是一种潜在的中温固体氧化物(IT-SOFC)阴极材料^[6]。

有关类钙钛矿型镍酸盐氧化物的性能研究已经有过一些报道。Ishikawa 等^[7]报道了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSN)在 900 °C 时 58 000~98 Pa 氧分压下比 La_2NiO_4 有更高的氧空位浓度;Jorgensen^[8]发现 LSN 材料有较高的氧扩散系数和表面交换系数,且在温度 600~1 000 °C 和氧分压 21 000~200 Pa 内具有很高的氧渗透性。Daroukh^[9]等报道了一些镍酸盐和钴酸盐在 30~1 000 °C 范围内的热膨胀系数(TEC),比较发现, A_2BO_4 型氧化物比 ABO_3 型氧化物的热稳定性更好,同时这些镍酸盐氧化物的 TEC 与传统的电解质材料 YSZ 和 CGO 有很好的热匹配性,这些性质对于 IT-SOFC 阴极材料来讲是极其有利的。我们在以前的研究中也发现 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 氧化物作为阴极材料有较佳的电化学性能与热稳定性能,其中, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 氧化物在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 体系中具有最小的极化电阻,在 700 °C 测试数值为 $2.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[10]。此外,Wang 等^[11]研究了 $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{BO}_4$ ($\text{A}=\text{Pr}, \text{Sm}; \text{A}'=\text{Sr}; \text{B}=\text{Fe}, \text{Co}$) 稀土复合氧化物作为阴极材料的电化学性能。结果表明,这些材料都有很高的电导率,并且同 CGO 电解质也有较好的热匹配性,但是其阴极过电位却较高。相关的研究表明,在阴极中加入高氧离子导电材料,可以有效地增大电极、电解质和空气的三相界面(Triple Phase Boundary, TPB),即增加了电极的电化学反应活性区,使 TPB 由电极与电解质接触的界面扩展到整个阴极层,同时电解质材料的加入还可以有效地降低阴极材料的过电位,使电池在中、低温下的性能得到明显的改善^[12]。基于这种思想,我们在电极材料 LSN 中加入一定量的电解质材料 CGO 制成 LSN-CGO 复合阴极,并测试复合阴极材料的电化学性能,考察其作为中温固体氧化物燃料电池阴极材料的可行性。

1 实验部分

1.1 电极材料的制备

采用甘氨酸-硝酸盐法制备了 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ (LSN) 电极材料^[10],其合成条件为:按 $n_{\text{La}}:n_{\text{Sr}}:n_{\text{Ni}} = 1.6:0.4:1$ 的化学计量比准确移取硝酸镧、硝酸锶和硝酸镍的

水溶液,混合。再按甘氨酸与溶液中金属离子物质的量比($n_{\text{甘氨酸}}:n_{\text{La+Sr+Ni}}$)2:1 的比例,加入计量甘氨酸(所用药品均为分析纯试剂),搅拌使其完全溶解。快速加热浓缩混合液,直至剧烈燃烧,产生粉末状的氧化物。将粉末研磨后,于 800 °C 进行烧结;继续研磨粉末,然后将其在 1 250 °C 下烧结 10 h,得到产物。产物相纯度以及化学稳定性通过粉末 XRD 进行表征。

1.2 电极的制备

CGO 电解质粉末的制备参见文献^[13]。电解质片由粉末在 220 MPa 下加压成型,再于 1 350 °C 烧结 10 h 得到(致密度约 92%),用 240# 水砂纸打磨 CGO 表面,对其进行粗糙化处理,以提高电极在电解质上的附着能力。将 LSN 和 CGO 粉末按 CGO 质量分数为 0%,20%,30%,40%,50% 的比例混合(表示为 $\text{LSN-}x\text{CGO}$, $x=0,20,30,40,50$),加入含 3% 乙基纤维素的松油醇溶液,进行研磨,得到不同的浆状物。将浆状物均匀地涂在 CGO 陶瓷片的一侧作为工作电极(WE),另一侧均匀地涂上铂浆作为对电极(CE),Pt 参比电极(RE)制备于工作电极的同一侧,然后在空气中 950~1 150 °C 烧结 4 h,得到测试电池。工作电极与对电极上面均铺有 Pt 集流网,并通过 Pt 丝与电化学仪器相联。电极的微观结构用 SEM(日立 HITACHI S-4700)进行观察。

1.3 材料的物相及电化学性能表征

合成的粉料采用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析,工作电流 10 mA,管压 40 kV, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射。电极的电化学性质用交流阻抗技术进行研究(Autolab PGStat 30 电化学工作站),扫描频率 1 MHz~0.01 Hz,测试条件为氧气-氮气混合气氛,温度为 500~700 °C。阴极极化曲线的测定通过电压阶梯扫描得到^[14],阴极上的极化过电位通过下式得到: $\eta_{\text{WE}} = \Delta U_{\text{WR}} - iR_{\text{el}}$, η_{WE} 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及化学稳定性

经过 XRD 检测,LSN 和 CGO 分别形成了单一的 K_2NiF_4 结构与立方萤石结构,说明所合成的粉体为单相,没有其他杂相生成。为了研究电极与电解质在高温时的化学稳定性,将 LSN 与 CGO 粉体按质量比 1:1 进行混合,在 1 150 °C 下空气中烧结 4 h。通过对该混合粉体的 XRD 检测发现,只有 LSN 和

CGO 的特征衍射峰,没有其他的杂峰出现^[10]。因此,可以认为 LSN 在 1 150 °C 以内与电解质 CGO 之间不会发生化学反应,二者之间有良好的化学稳定性。

2.2 电极的电化学性质表征

为了研究烧结温度对电极性能的影响,我们得到了不同烧结温度复合阴极的 Arrhenius 图。从图 1 可以看出,950 和 1 150 °C 烧结的电极极化电阻均大于 1 050 °C 烧结所得到的阻值。对于电极的烧结过程来说,烧结温度过低,电极粒子之间相互独立,连接不够充分,同时电极中的粒子与电解质界面不能形成良好的接触;而烧结温度过高,易烧结成大粒子而发生团聚,并且部分粒子会发生融化现象,使电极-电解质-气体三相反应界面的面积有所减少,这两种情况都会导致电极极化电阻的增加。类似的现象在以前的报道中也有所发现^[15]。

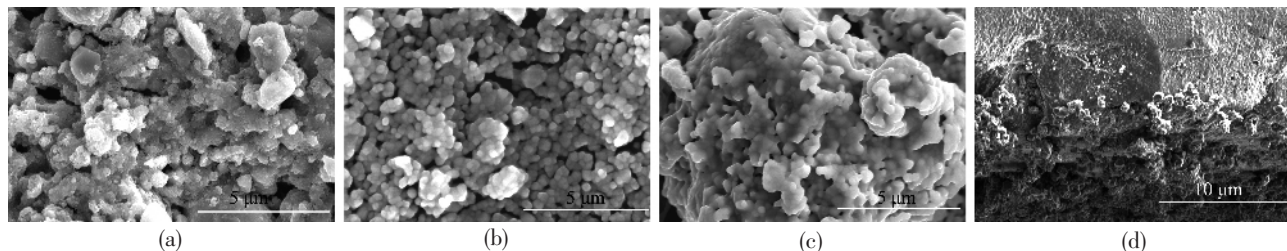


图 2 不同温度烧结后的 LSN-40CGO 复合阴极表面(a:950 °C,b:1 050 °C,c:1 150 °C)及横断面(d:1 050 °C)的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the LSN-40CGO composites fired at 950 °C (a); 1 050 °C (b); and 1 150 °C (c).

The cross-section image is also shown (d)

我们从复合阴极的 SEM 图 (图 2) 可清楚地看到:电极经过 950 °C 烧结后,粒子之间连接不够充分,而 1 150 °C 烧结过的电极部分出现了烧熔现象,粒子之间发生了团聚。图 2(b)和(d)分别为 1 050 °C 烧结的 LSN-40CGO 复合阴极表面及其横断面的 SEM 图像。可以看出,粒子的尺寸约为 500 nm,粒子之间出现较好的烧结连接,形成了一定的多孔结构,电极与电解质的界面之间结合良好。根据这个结果,我们确定 LSN-CGO 复合阴极在 CGO 电解质上最佳的烧结温度为 1 050 °C。

LSN 和 CGO 的相对含量对于复合阴极的极化电阻有很大影响。图 3 为不同测试温度下复合阴极的极化电阻随 CGO 含量变化的曲线。可以看出复合阴极的极化电阻随着 CGO 含量的增加而逐渐减少,当 CGO 含量为 40%时,电极的极化电阻最小,700 °C 空气中测试为 $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$,约为 LSN 阴极极化电阻值的 1/4^[10],这一结果好于文献报道的 LSM-YSZ 复合阴极^[16]。而 CGO 加入量大于 40%时,电极的极化电阻反而增加。这可能是由于过多 CGO 的加入,

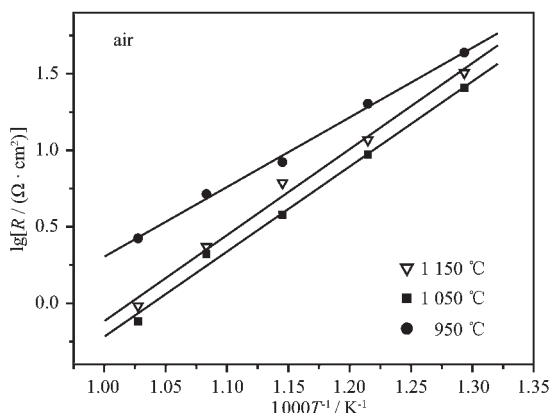


图 1 不同温度烧结的 LSN-40CGO 复合阴极极化电阻随温度变化的 Arrhenius 图

Fig.1 Arrhenius plots of the polarization resistances for LSN-40CGO composites fired at different temperature

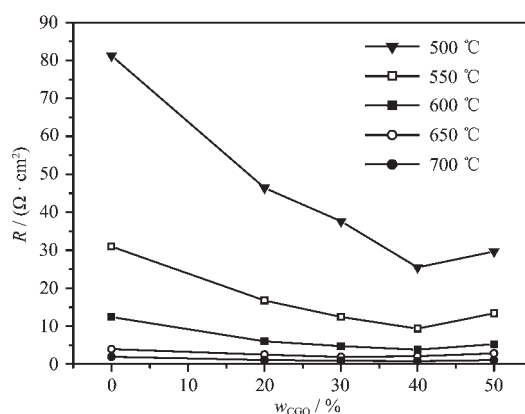


图 3 不同测试温度下 LSN-CGO 复合阴极的极化电阻随 CGO 相对含量的变化曲线

Fig.3 Plots of the polarization resistance versus the cathode composition at various temperatures

使复合电极中 LSN 相的连续性有所减少,进而导致电极的电导性下降。综上可知,LSN-CGO 复合阴极的最佳制备条件为 CGO 含量为 40%,1 050 °C 下烧结 4 h。在下面的研究中我们只考察在最佳条件下得到的电极的电化学性能。

图4(a)是LSN-40CGO复合阴极在700℃不同氧分压下的交流阻抗谱。从图中可以看见,阻抗半圆随着氧分压的增大而明显变小,且在较低氧分压条件下,谱图中明显观察到低频和低频端出现的2个半圆弧;当氧分压发生变化时,低频端的圆弧变化比较大,而高频端的变化相对较小。利用等效电路(图4(b))可以将阻抗谱分解为2个半圆。 L 为电感, R_{el} 为电解质的欧姆电阻, Q_1 和 Q_2 为2个常相位元件, R_{H} 、 R_{L} 分别为高频及低频弧的电极极化电阻。通过等效电路拟合,我们发现在同一氧分压下 R_{H} 高于 R_{L} ,且 R_{H} 与氧分压基本无关;而 R_{L} 受氧分压影响较大,随着氧分压的增大而减小。另外,由图4阻抗谱的高频和低频端的2个半圆弧的弛豫频率和阻抗数值,分别计算得到它们对应的特征电容值为 10^{-5}F 和 10^{-3}F ,表明这2个半圆弧是电极上2个不同的电化学反应过程所引起的^[17];当氧分压发生变化时,高频弧和低频弧的特征电容值不发生变化,表明这2个半圆弧所代表的电化学反应过程并不发生变化,这一结果类似于以往报道的LSM-CBO复合阴极^[18]。

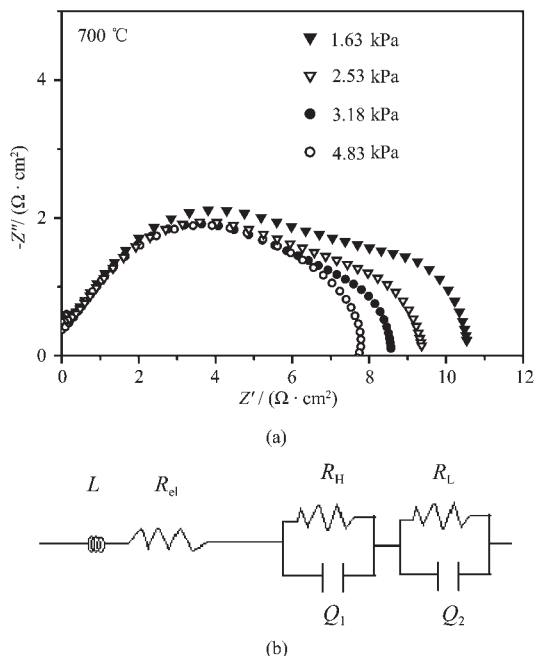


图4 复合阴极在700℃不同氧分压下测试的阻抗谱及等效电路

Fig.4 Impedance spectra (a) and equivalent circuit (b) for the LSN-40CGO composite cathode measured at 700℃ under different oxygen partial pressures

图5为700℃测试条件下LSN-40CGO复合阴极的极化电阻随氧分压的变化曲线。可以看出, R_{L}

随着氧分压的增大而减小,而 R_{H} 随着氧分压的增大基本不发生变化。极化电阻随氧分压的变化可以通过下式来描述: $R_{\text{p}}=R_{\text{p}}^0 P_{\text{O}_2}^{-m}$ 。 m 的数值反映了电极上所发生的电化学反应的类型^[19,20]。从图5我们得到 R_{H} 和 R_{L} 对应的 m 值分别为0.1和0.5。这样可以判断 R_{H} 所代表的是电极上发生的电荷迁移反应,而 R_{L} 则对应于电极上氧在阴极表面解离-吸附过程^[21]。此外,在测试温度和氧分压范围内, R_{L} 的数值均小于 R_{H} ,这表明电极上电化学反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷迁移反应。

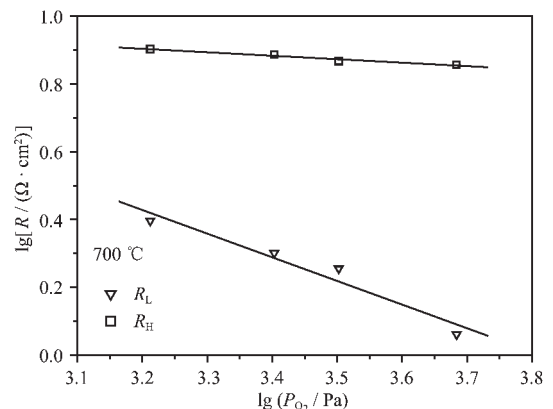


图5 极化电阻随氧分压变化曲线

Fig.5 Dependence of polarization resistance on oxygen partial pressures at 700℃ in air

图6为LSN及LSN-CGO复合电极的阴极极化曲线。可以看出,在同等的阴极极化过电位条件下,极化电流密度随着CGO的掺入发生较为显著的改变,总体表现为极化电流密度的增大,其中掺入40%CGO的复合阴极电流密度最大。但是当CGO掺入量为50%时,复合阴极LSN-50CGO的极化电

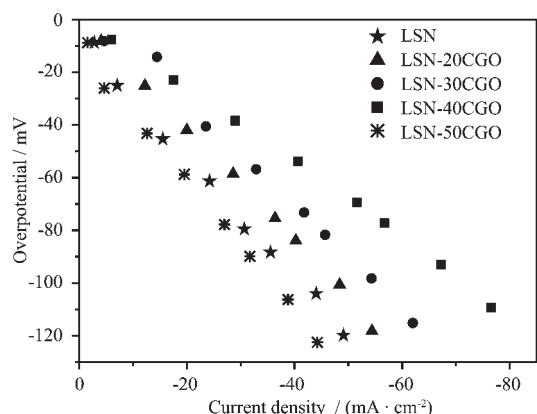


图6 LSN及LSN-CGO复合电极在700℃时的阴极极化曲线

Fig.6 Polarization curves for LSN and LSN-CGO composite electrode obtained at 700℃ in air

流密度已经比未掺杂的 LSN 电极有所减小。这主要是由于向阴极材料中加入具有离子导电性的电解质 CGO, 在产生一些离子导电通道, 扩展 TPB 反应界面的同时, 也会部分的阻塞电子通道, 从而降低了材料的电导率, 因此当 CGO 的掺杂量超过一定量时, 电极的性能有所下降。结合前面的结论, LSN-40CGO 电极同其他复合阴极相比较具有最小的极化电阻, 可以确定, 当 CGO 掺入量为 40% 时复合阴极具有最佳的电化学性能。

另外, 阴极的稳定性直接影响着整个电池的输出特性, 本文对 LSN-CGO 复合阴极在中温区工作的短期稳定性作了初步的考察。图 7 给出了 700 °C 时 LSN-40CGO 的测试结果。当恒定阴极电位为 -0.14 V 时, 在 100 min 范围内, 阴极电流密度随着测试时间的延长而缓慢下降, 最后逐渐趋于平稳, 降幅约为 1.7%。说明在测试时间范围内阴极正处于被活化的阶段, 这与 Liu 等^[22]研究过的电流密度随时间的变化趋势基本是一致的, 阴极的长期稳定性仍需进一步的研究。

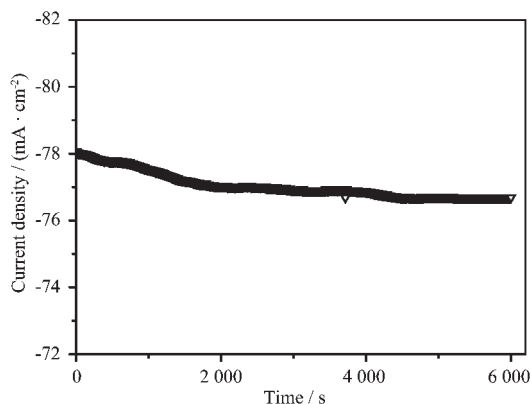


图 7 LSN-40CGO 复合阴极在 700 °C 时的短期工作稳定性

Fig.7 Short-term stability of LSN-40CGO composite cathode on CGO at 700 °C at -0.14 V

3 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐法合成了 LSN 电极材料, 并制备了 LSN-CGO 复合阴极。结果表明复合阴极具有很好的化学稳定性, 经过 1050 °C 烧结后的复合电极与 CGO 电解质可形成良好的界面接触。在交流阻抗谱中可以区分出电荷迁移和氧在电极表面的解离-吸附过程。复合阴极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷迁移反应。当加入 CGO 的质量分数为 40% 时, 复合阴极的极化电阻达到最小值, 在 700 °C

时为 $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。阴极的短期稳定性测试结果表明, 在 -0.14 V 的恒定电位下, 在 100 min 范围内, 阴极电流密度随着测试时间的延长而缓慢下降, 最后逐渐趋于平稳。

参考文献:

- [1] Kharton V V, Yaremchenko A A, Shaula A L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:26~37
- [2] Kharton V V, Viskup A P, Naumovich E N, et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**:2623~2629
- [3] Berkowsky M. *J. Alloys Compd.*, **1997**, **251**:1~6
- [4] Boehm E, Bassat J M, Steil M C, et al. *Solid State Sci.*, **2003**, **5**:973~981
- [5] Skinner S J, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:709~712
- [6] Trofimenko N E, Ullmann H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2000**, **20**:1241~1250
- [7] Ishikawa K, Kondo S, Okanc H, et al. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1987**, **4**:1295~1298
- [8] Jorgensen J, Dabrowski B, Pei S, et al. *Phys. Rev. B*, **1989**, **40**:2187~2199
- [9] Daroukh M A, Vashook V V, Ullmann H, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **158**:141~150
- [10] LI Qiang(李 强), FAN Yong(范 勇), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(11):2025~2030
- [11] Wang Y S, Nie H W, Wang S R, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:1174~1178
- [12] Murray E P, Sever M J, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**:27~34
- [13] Xia C, Rauch W, Chen F, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **149**:11~19
- [14] ZHAO Hui(赵 辉), HUO Li-Hua(霍丽华), SUN Li-Ping(孙丽萍), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2004**, **62**:1993~1997
- [15] Zhao H, Huo L H, Sun L P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **88**:160~166
- [16] LU Zi-Gui(卢自桂), JIANG Yi(江 义), DONG Yong-Lai(董永来), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**, **5**:791~795
- [17] Irvine J T S, Sinclair D C, West A R. *Adv. Mater.*, **1990**, **2**:132~136
- [18] Zhao H, Huo L H, Gao S. *J. Power Sources*, **2004**, **125**:149~154
- [19] Sicheit E, Hammouche A, Kleitz M. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**:1741~1753
- [20] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. *Solid State Ionics*, **1987**, **22**:313~322
- [21] Schwandt C, Weppner W. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:3728~3738
- [22] Liu J B, Anne C C, Paulson S, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:377~387