

文章编号: 1000-324X(2006)05-1121-06

La_{0.85}Sr_{0.15}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} 作为 SOFC 阳极材料的研究

李松丽, 王绍荣, 聂怀文, 王元松, 温廷琰
(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 较低的催化活性大大地限制了 La_{0.85}Sr_{0.15}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ}(LSCN) 作为直接碳氢化合物燃料 SOFC 阳极材料的应用. 本文尝试用 Pechini 法合成 LSCN, 并按重量比 1:1 向其中加入纳米 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC) 作为阳极材料. 经 1500°C 高温烧结 12h 后, LSCN 与 SDC 以及电解质 YSZ 仍可以保持各自独立的相结构. 加入 SDC 没能提高阳极的电导率, 但由于改善了阳极电解质界面的结合状况, 扩展了电极反应的活性区域, 使阳极材料的极化性能有了提高. 显微结构观察显示, LSCN-SDC 阳极在甲烷气氛中使用没有碳沉积现象.

关键词: LSCN-SDC; 显微结构; 电导率; 极化

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

燃料电池作为一种极具潜力的发电技术正日益受到国内外的关注. 能够直接或间接地使用碳氢化合物作为燃料是 SOFC 区别于其他燃料电池的最大优势之一. 目前最常使用的阳极材料为 Ni-YSZ(Y₂O₃ stabilized ZrO₂), 它具有高的电导率、催化活性以及与 YSZ 电解质良好的物理化学相容性. 然而, 当使用碳氢燃料时, Ni-YSZ 阳极很容易产生碳沉积, 导致电池失效^[1~3]. 寻找可以直接在碳氢化合物燃料中使用的阳极材料已经成为 SOFC 发展的一个关键问题.

从 20 世纪 70 年代开始, 掺杂 LaCrO₃ 就已经作为一种连接板材料应用于 SOFC. 它的优势在于具有高的电子电导, 在燃料电池工作气氛下的稳定性和与电池元件的化学相容性. 最近有人考察了掺杂 LaCrO₃ 作为阳极材料的性能^[4~6], 发现该系列材料具有一定的催化活性和良好的抗碳沉积性能, 但由于其催化活性较低, 阳极极化较大. 已经知道, 稀土元素掺杂的 CeO₂ 在还原气氛中具有电子-离子混合导电性^[7,8], 同时对甲烷等的转化具有较高的催化活性^[9~11]. 基于以上考虑, 本文通过 Pechini 法合成了 La_{0.85}Sr_{0.15}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ}(LSCN), 其中加入相等重量的纳米级 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC) 作为阳极材料, 并对加入 SDC 前后阳极的物理化学性质和电化学活性进行了比较.

2 实验部分

采用 Pechini 方法制备 LSCN 粉体^[12]. 按化学计量比称量 La₂O₃、SrCO₃、NiO, 用适

收稿日期: 2005-12-08, 收到修改稿日期: 2006-01-06

基金项目: 中德科学基金 GZ219(101/17)

作者简介: 李松丽 (1975-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 温廷琰. E-mail: tlwen@sunm.shenc.ac.cn

量浓硝酸溶解后加到 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中, 搅拌均匀. 向上述溶液中加入 1.5 倍金属离子量的柠檬酸盐和乙二醇, 加热搅拌形成溶胶, 并继续加热直至发生自燃. 收集自燃后的灰烬, 球磨后于 1200°C 煅烧. 得到的 LSCN 粉体经 X 射线衍射分析确定相组成.

所得的 LSCN 粉体与比表面积为 $4.47\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米级 SDC(Rare-chem) 粉体或 YSZ(Tosoh) 粉体按重量比 1:1 混合均匀后, 在 1500°C 下煅烧 12h. 利用 XRD 谱图评估 LSCN 与 SDC 或 YSZ 之间的化学相容性.

将均匀混合的 LSCN-SDC 粉体和 LSCN 粉体在 200MPa 下干压成 $\phi 5\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的圆柱. 将干压圆柱直接在 NETZSCH 热分析仪 (DIL 402PC) 上升温至 1350°C 测试其烧结收缩曲线; 另一部分干压圆柱经 1500°C 高温烧结 12h 后, 利用直流四探针法测试其在 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 温度范围内, 在 H_2 或 CH_4 气氛中的电导率.

将 LSCN 或 LSCN-SDC 与适量有机溶剂混合均匀, 丝网印刷于厚度为 0.8mm 的 YSZ 电解质薄片上经 1350°C 烧结 3h 后作为阳极, 利用三端子法^[13] 测试了在 H_2 和 CH_4 中的极化行为. 为了防止参考电极和对电极在甲烷气氛中的碳沉积, 以 Au 浆代替 Pt 浆进行制作 (800°C 1h). 极化实验在 IM6e 电化学工作站 (Zahner, GmbH, Germany) 上进行. 首先给半电池施加直流电流, 测试 $I-E$ 曲线; 然后在恒压状态下, 施加振幅为 10mV 的交流信号, 在 $1\sim 10^5\text{Hz}$ 频率范围内扫描, 测试阳极与电解质界面的交流阻抗谱, 确定欧姆阻抗 R_b ; 最后利用 (1) 式计算极化过电位 η . 实验结束后, 通 N_2 冷却至室温, 利用扫描电子显微镜 (S570, HITACHI, Japan) 观察阳极半电池的断面形貌.

$$\eta = E - I \times R_b \quad (1)$$

式中 I 为工作电极和对电极之间的电流, E 为工作电极和参考电极间的电压.

3 结果和讨论

3.1 XRD 图谱

图 1 给出了 XRD 分析结果. 如图 1(c) 所示, 经 Pechini 法合成并于 1200°C 煅烧 3h 后

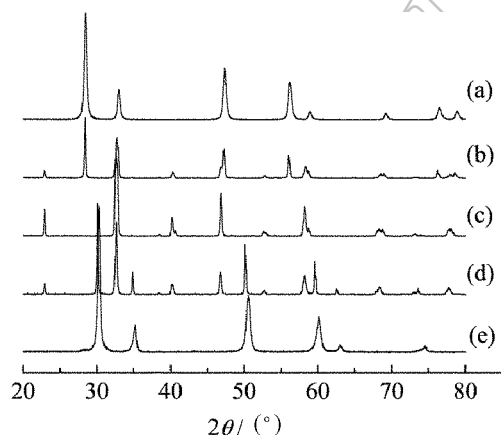


图 1 不同材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of various materials

(a) SDC; (b) LSCN-SDC; (c) LSCN; (d) LSCN-YSZ; (e) YSZ

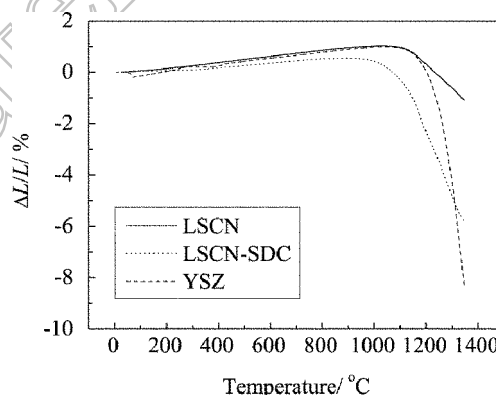


图 2 $30\sim 1350^\circ\text{C}$ 范围内 LSCN, LSCN-SDC 与 YSZ 烧结曲线的比较

Fig. 2 Shrinkage curves of LSCN, LSCN-SDC and YSZ in temperature range of $30\sim 1350^\circ\text{C}$

的 LSCN 粉体具备单一的正交钙钛矿结构, 计算得到的晶胞参数为 $a=5.4533\text{\AA}$, $b=5.5153\text{\AA}$,

$c=7.7398\text{\AA}$, 与文献^[14,15]报道的结果一致. 图 1(b) 和 (d) 分别给出了 Pechini 法合成的 LSCN 与 SDC 或 YSZ 粉体混合并经高温煅烧后的 XRD 图谱. 与 LSCN(c)、SDC(a) 和 YSZ(e) 单相的 XRD 谱图进行比较发现: 两种混合粉体中的 LSCN 都保持了原来的正交钙钛矿结构, 而且 SDC 和 YSZ 依然为立方萤石结构, 没有检测到第二相. 说明本文的 LSCN 可以在 1500°C 下与 SDC 和 YSZ 保持良好的化学相容性. Sfeir 等人曾经报道^[16] 在高温 ($T > 1100^\circ\text{C}$) 下, Sr- 或 Ca- 掺杂量较高的 LaCrO_3 可能与 YSZ 反应生成电阻率很高的 (Sr、Ca) ZrO_3 . 本文的掺杂量不高, 所以没有观察到此现象.

3.2 LSCN-SDC 的烧结收缩曲线

图 2 为相同条件下 LSCN 和 LSCN-SDC 的干压圆柱在 $30\sim 1350^\circ\text{C}$ 范围内的烧结收缩曲线与 YSZ 烧结曲线的比较. LSCN 与 YSZ 的起始烧结温度几乎相同, 但烧结速度远远低于 YSZ. 向 LSCN 中加入纳米 SDC 后, 起始烧结温度由 1100°C 降到了 1000°C , 烧结速度也有明显改善, 说明纳米 SDC 粉体的加入促进了 LSCN-SDC 的烧结.

3.3 LSCN 和 LSCN-SDC 的电导率

根据报道^[4], 在 Sr- 和 Ni- 掺杂的 LaCrO_3 中, La- 部分被 Sr- 取代并产生大量的空穴 (此处表现为 $\text{Cr}_{\text{Cr}}^\times$), 样品主要表现为空穴导电 (见 (2) 式). 在还原气氛中, 部分晶格中的氧被消耗, 产生氧空位, 空穴浓度降低 (见 (3) 式), 样品的电导率下降 (因为氧空位的电导率低于电子空穴的电导率).

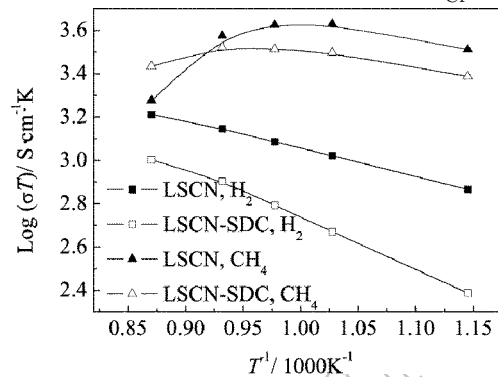
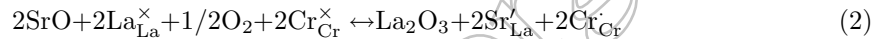


图 3 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 温度范围内 LSCN 和 LSCN-SDC 电导率的 Arrhenius 曲线.

Fig. 3 Arrhenius plots of the electrical conductivity of LSCN and LSCN-SDC in the temperature range of $600\sim 850^\circ\text{C}$ in different atmospheres

图 3 是在 H_2 和 CH_4 气氛中, LSCN 和 LSCN-SDC 的电导率的 Arrhenius 关系曲线. 比较发现, 两种气氛中电导率随温度变化的趋势不同. 在 H_2 中, 电导率的 Arrhenius 曲线接近于直线, 表现出典型的 P 型半导体特征, 电导率随着温度和氧分压的升高而升高. 这是因为温度升高时载流子的迁移速度加快所致. 在 CH_4 气氛中, 电导率随温度的升高出现极值. 低温区, 电导率随温度上升而升高, 其变化机理与 H_2 中的相同, 但电导率明显高于 H_2 中的电导率. 这可能是因为 CH_4 分子比较稳定, 不如 H_2 活泼. 在温度较低时 CH_4 分子不能夺取 LSCN 晶格中的氧而促进 (3) 式向右进行, 所以晶格中电子空穴浓度比相同温度下在

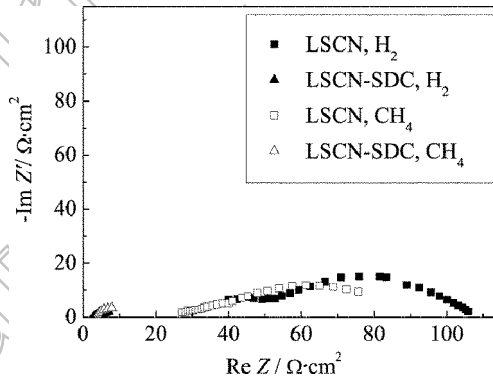


图 4 800°C , LSCN 和 LSCN-SDC 交流阻抗谱的比较

Fig. 4 AC impedance spectra of LSCN and LSCN-SDC at 800°C

H_2 中的空穴浓度高, 电导率也较高. 当温度升高到 700°C 以上时, CH_4 分子被激活, 可以夺取 LSCN 晶格中的氧, 生成 CO 和 H_2 或 H_2O , 导致晶格中电子空穴浓度逐渐降低至与 H_2 中大致相同的水平, 电导率也随之减小. LSCN-SDC 的电导率低于 LSCN 的电导率, 这是因为 SDC 的电导率较低. 但是在高温下 SDC 可以失去部分晶格氧而表现出 N 型半导体特征, 失去的氧越多 SDC 电导率越高. 这部分电导率可能缓减 LSCN 在 CH_4 中的高温电导率下降现象, 从而使得 CH_4 中 LSCN 和 LSCN-SDC 的电导率出现交叉现象.

3.4 LSCN 和 LSCN-SDC 的极化性能比较

3.4.1 交流阻抗谱

图 4 给出了 800°C 时, LSCN 和 LSCN-SDC 阳极半电池在还原气氛中的交流阻抗谱. 可以看出, 虽然烧结致密后 LSCN 的电导率高于 LSCN-SDC, 但是当两者作为 SOFC 的阳极材料丝网印刷于 YSZ 电解质表面时, 无论是欧姆电阻 (高频实轴截距), 还是极化电阻 (圆弧在实轴上两交点的差值)^[17], LSCN-SDC 半电池的阻抗值都仅仅相当于 LSCN 半电池的十分之一. 这是因为电极的交流阻抗谱不仅与电极本身的电阻有关, 还与电极 / 电解质界面的接触电阻有很大关系. 如图 2 所述, LSCN 本身的烧结活性很低, 加入纳米 SDC 后, 阳极的烧结性能明显提高. 这会改善阳极与电解质界面的结合情况, 降低接触电阻. 下文关于两种半电池的 SEM 照片也证实了上述的分析.

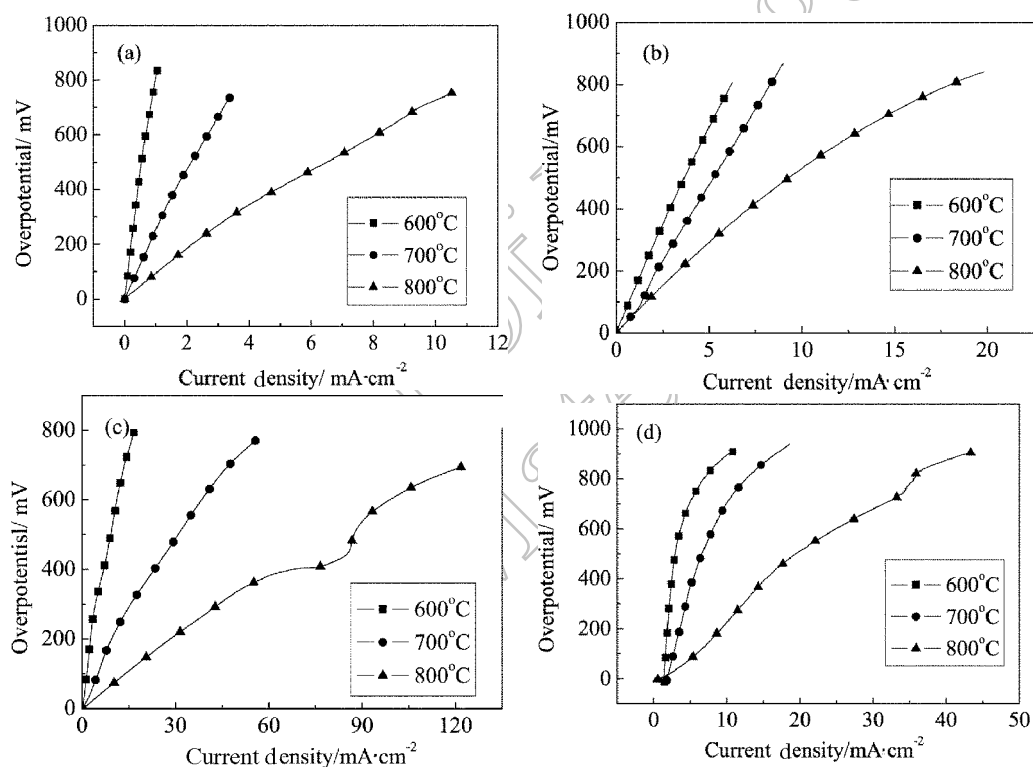


图 5 在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内阳极材料在不同气氛中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the anodes in the temperature range of $600\sim 800^\circ\text{C}$ in different atmospheres

(a) LSCN, H_2 ; (b) LSCN, CH_4 ; (c) LSCN-SDC, H_2 ; (d) LSCN-SDC, CH_4

3.4.2 极化曲线

LSCN 和 LSCN-SDC 阳极的极化曲线如图 5 所示. 与交流阻抗谱的结果相一致, 加入

SDC 后阳极的极化过电位有了明显的降低. 其原因一方面是因为烧结活性的改善, 另一方面 SDC 的电子-离子混合导电性使得 LSCN-SDC 阳极电化学反应的活性区域不再局限于电解质与 LSCN 的界面, 而是扩展到整个阳极区域; 而且 SDC 本身也对 H_2 和 CH_4 具有一定的催化作用^[9~11], 这些都会在很大程度上提高阳极的催化活性, 降低极化过电位. 比较阳极在不同气氛中的极化曲线可以看出, LSCN 在 CH_4 气氛中的极化过电位较低, 而 LSCN-SDC 在 H_2 中的极化过电位低于在 CH_4 中的情况. 这可能是由于 LSCN 和 SDC 对 H_2 和 CH_4 的催化活性不同造成的.

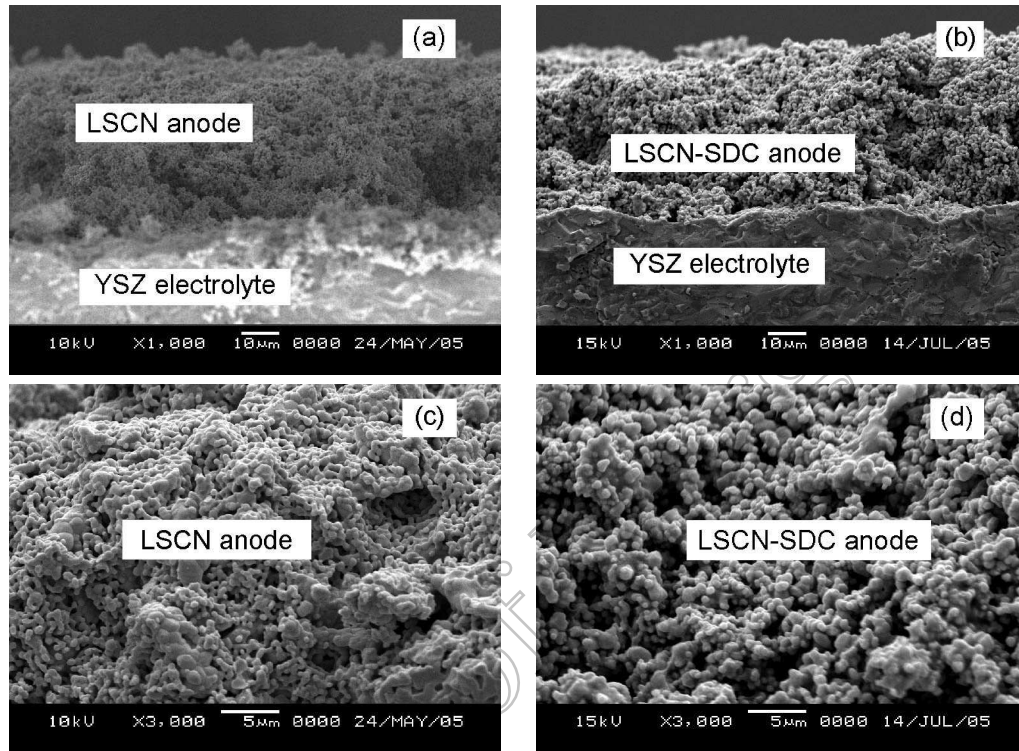


图 6 LSCN 和 LSCN-SDC 阳极的断面显微结构

Fig. 6 Cross-section micrographs of LSCN and LSCN-SDC anodes

3.5 阳极半电池的断面显微结构

如图 6 所示, 两种阳极材料与电解质界面的结合状况大不相同: 单纯以 LSCN 作为阳极材料时, 阳极与电解质的结合非常薄弱, LSCN 很容易从电解质界面剥离图 6(a). 加入 SDC 后, 阳极与电解质之间的接触良好, 极化实验结束后没有观察到阳极的剥离现象图 6(b). 如前所述, 纳米 SDC 能够提高 LSCN-SDC 复合阳极的烧结活性 (图 2), 阳极与电解质之间的界面结合强度提高, 接触电阻降低. 图 6(c) 和 (d) 分别为 LSCN 和 LSCN-SDC 阳极表面的高倍扫描电镜照片, 可以看出, 除了由于烧结性能差别导致的颗粒大小不同外, 两种阳极均具有均匀多孔的显微结构, 颗粒边界清晰, 没有观察到碳纤维或球状碳颗粒^[18]. 可见 LSCN-SDC 保持了 LSCN 良好的抗碳沉积性能.

4 结论

利用 Pechini 法合成了单一钙钛矿结构的 LSCN 粉体, 向其中加入等重量的纳米级 SDC

粉体作为 SOFC 的阳极材料. 对 LSCN-SDC 体系的化学相容性、烧结性、电导率、极化性能以及显微结构进行了分析, 发现 LSCN-SDC 比 LSCN 更适合于用作直接碳氢燃料的阳极. 这是由于 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 与 SDC 和 YSZ 之间可以保持良好的化学相容性. 纳米 SDC 的加入提高了 LSCN 阳极的烧结性能, 改善了阳极 / 电解质界面的结合状况. 加入 SDC 以后极化过电位有了显著降低, 而且保持了 LSCN 良好的抗碳沉积性能.

参考文献

- [1] Finnerty C M, Coe N J, Cunningham R H, *et al. Catal. Today*, 1998, **46**: 137–145.
- [2] Yashiro K, Takeda K, Taura T, *et al.* In situ observation of deposited carbon on anode for solid oxide fuel cells. Eds. S.C. Singhal, M. Dokiya. in: Proceedings of the Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFCVIII), Paris: The Electrochemical Society, 2003. 714–719.
- [3] Abudula A, Ihara M, Komiyama H, *et al. Solid State Ionics*, 1996, **86–88**: 1203–1209.
- [4] Sauvet A L, Irvine J T S. *Solid State Ionics*, 2004, **167**: 1–8.
- [5] Sfeir J, Buffat P A, Mockli P, *et al. J. Catal.*, 2001, **202**: 229–244.
- [6] Sfeir J, van herle J. McEvoy A J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 897–902.
- [7] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, *et al. Solid State Ionics*, 1992, **52**: 165–172.
- [8] Uchida H, Suzuki H, Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**: 615–620.
- [9] Marina O A, Bagger C, Primdahl S, *et al. Solid State Ionics*, 1999, **123**: 199–208.
- [10] Gorte R J, Kim H, Vohs J M. *J. Power Sources*, 2002, **106**: 10–15.
- [11] Steele B C H, Middleton P H, Rudkin R A. *Solid State Ionics*, 1990, **40**: 388–393.
- [12] Minh N Q, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells* Netherlands: Elsevier, Amsterdam 1995. 119.
- [13] 查全性. 电极过程动力学理论, 第三版. 北京: 科学出版社, 2002. 272.
- [14] Mori M, Hiei Y, Sammes N M. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 743–748.
- [15] Mori M, Yamamoto T, Ichikawa T. *Solid State Ionics*, 2002, **148**: 93–101.
- [16] Sfeir J, Van herle J, McEvoy A. J. Lanthanum chromite based anodes for methane oxidation. Eds. P. Stevens. In: Proceedings of the Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Nantes-France, 1998. 267–276.
- [17] Yoon S P, Han J, Nam S W, *et al. J. Power Sources*, 2002, **106**: 160–166.
- [18] Takeguchi T, Kani Y, Yano T, *et al. Journal of Power Sources*, 2002, **112**: 588–595.

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ as an Anode Material of SOFC

LI Song-Li, WANG Shao-Rong, NIE Huai-Wen, WANG Yuan-Song, WEN Ting-Lian
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: In order to improve the polarization property of LSCN as an anode material of direct-hydrocarbon SOFC, the LSCN powder was mixed with nanometer SDC in weight ratio of 1:1. The conductivity and polarization properties of LSCN-SDC anode in H_2 and CH_4 atmospheres were examined and discussed, relating to the SEM morphologies. The interface structure between the anode and the YSZ electrolyte is obviously modified when nanometer SDC is added. The AC impedance of the anode with SDC is only tenth of that without SDC, and the polarization property is greatly improved. After polarization test, no carbon species was observed from the microstructure morphology of the LSCN-SDC anode.

Key words LSCN-SDC; microstructure; conductivity; polarization