

过渡金属氧化物渗透对 LSM-YSZ 阴极性能的影响

张全生^{*,1,2} 武田保雄²

(¹上海应用技术学院化学工程系, 上海 200235)

(²日本三重大学工学部分子素材工学科, 514-8507, 日本)

关键词: SOFC; LSM-YSZ 阴极; 过渡金属氧化物; 渗透法

中图分类号: TM911.47

文献标识码: A

文章编号: 100-4861(2007)07-1287-04

Transition Metal Oxide Infiltration Effect on the Performance of LSM-YSZ Cathode

ZHANG Quan-Sheng^{*,1,2} Takeda Yasuo²

(¹School of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235)

(²Department of chemistry, Faculty of Engineering, Mie University, Kurimamachiya-cho, Tsu, 514-8507, Japan)

Abstract: Transition metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) oxide was formed in LSM-YSZ cathode by nitrate solution infiltration method. LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ symmetric cell performance at intermediate temperature range 600~800 °C was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EIS test results showed that the polarization resistances of LSM-YSZ with metal oxide infiltration were much lower than that without metal oxide infiltration, 60%~80% polarization resistance decrease was reached by metal nitrate solution infiltration. The activation energy of oxygen reduction reaction derived from polarization resistance showed that the performance of LSM-YSZ with different metal oxide infiltration has different activation energy decrease, Co nitrate infiltration showed the biggest activation energy decrease. Mn, Fe and Cu nitrate solution infiltrated LSM-YSZ showed good polarization resistance decrease at the tested temperature range.

Key words: SOFC; LSM-YSZ cathode; transitional metal oxide; infiltration method

固体氧化物燃料电池有高的能量转换效率,近年来成为电化学、材料和化学工程方面研究的一个重要热点^[1-3]。目前商业化和正在商业化过程中的固体氧化物燃料电池中普遍使用的 LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ 体系,西门子-西屋公司已经有多套 200 kW 级的固体氧化物燃料电池发电装置在试验运行中^[4],但是由于 LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ 体系的工作温度接近 1000 °C,存在很多技术和工程上的限制,材料选择局限在很小的范围内,电池的工程造价一直居高不下,限制了固体氧化物燃料电池的推广应用。因

此,对 LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ 体系的中低温化,人们开展了大量的研究工作。阳极支撑 YSZ 电解质的薄膜化技术的成熟,已经可以形成 10~15 μm 厚的电解质层,使电解质的阻抗在 700 °C 可以降低到 0.1 Ω·cm²^[5],LSM-YSZ 阴极的电化学阻抗成为 LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ 体系中低温化的一个重要限制因素。

为了实现 LSM-YSZ 阴极体系的中低温化,人们对电极组成和电极的成型工艺进行了广泛的研究,从 LSM 材料的合成和与 YSZ 的复合合成到电

收稿日期:2007-03-19。收修改稿日期:2007-05-08。

*通讯联系人。E-mail: zqsxj@yahoo.com.cn

第一作者:张全生,男,41岁,博士,研究员;研究方向:材料化学和应用电化学。

极结构的设计^[6],从丝网印刷、静电喷涂、激光熔融沉积工艺到溶胶凝胶现场形成技术^[7,8],使 LSM-YSZ 体系的中低温工作有了很大的进步。Yamahara 等^[9]通过渗透硝酸钴溶液的方法,在 LSM-YSZ 电极中引入 Co_3O_4 纳米颗粒,认为 Co_3O_4 对氧在 LSM-YSZ 阴极的还原过程起到催化作用,提高了电池在中低温的工作性能。本文报道通过硝酸盐溶液渗透方法,几种过渡金属元素氧化物渗透对 LSM-YSZ 阴极性能影响的研究结果。

1 实验部分

1.1 对称电池的制备

平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) 和 8% 氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)粉末按照 50:50 的质量比混合,加入粉末总质量 20% 的聚乙二醇(平均分子量 200)作为溶剂,超声振动混合均匀,制得粘稠浆料。对称电池电解质采用直径 23 mm,厚度 $300\ \mu\text{m}$ 的 YSZ 圆片。YSZ 圆片 $500\ ^\circ\text{C}$ 处理 1 h,然后用丝网印刷的方法在圆片两面对称印刷 $1\ \text{cm}^2$ 的 LSM-YSZ 阴极浆料。印刷好的电极在高温炉内 $1200\ ^\circ\text{C}$ 烧结 4 h,采用的升温 and 降温速率为 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到 LSM-YSZ 厚度 $10\ \mu\text{m}$ 的 LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 对称电池。

在对称电池两面的 LSM-YSZ 阴极上涂薄层铂膏和铂网在 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结 1 h,形成电池的导电层和集电流体。对称电池导电铂网和引出铂丝焊接,构成测试用对称电池。

1.2 电化学性能测试

电池的电化学交流阻抗测试使用 Soltron1260 和 Soltron1287,测试的频率范围 $10^6\sim 10^{-2}\ \text{Hz}$ 。每个样品测试原始的在不同温度的阻抗,然后在室温下对称电池两面分别渗透 $4\ \mu\text{L}$,浓度 $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液,升温后测试样品的电化学阻抗特性,测试在空气气氛下进行。测试时采用的升温程序如图 1 所示,升温速率 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $50\ ^\circ\text{C}$ 一个温度台阶,在每个温度台阶保持 10 min 后测试。硝酸盐在测试

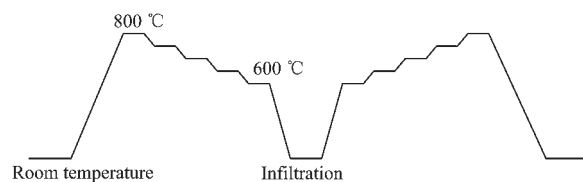


图 1 测试过程升温程序

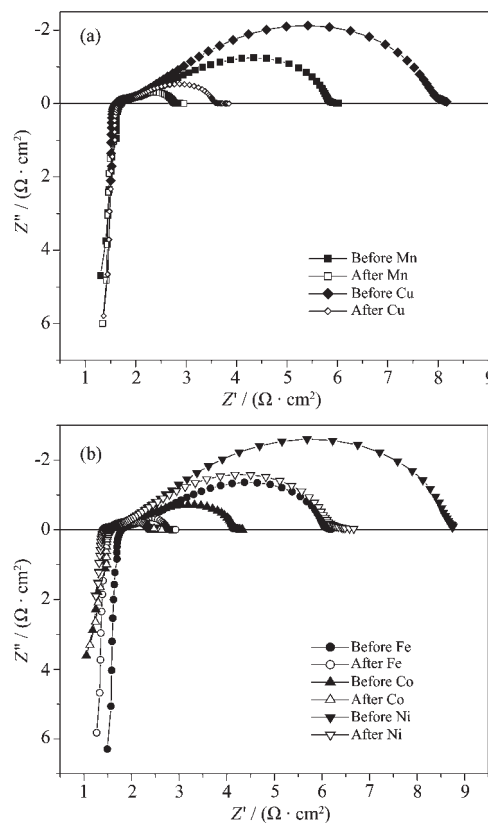
Fig.1 Temperature program for EIS test

升温过程中分解成相应的金属氧化物。

2 结果与讨论

2.1 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 硝酸盐溶液渗透后电池非欧姆阻抗的改善

图 2a 是 Mn、Cu, 图 2b 是 Fe、Co、Ni 硝酸盐溶液渗透前和渗透后 LSM-YSZ 对称电池在 $700\ ^\circ\text{C}$ 的电化学阻抗测试结果。电池阻抗图谱中,高频部分的交点值是电池的欧姆阻抗,主要来自于电池 YSZ 电解质阻抗、阴极欧姆阻抗以及阴极与集电流体之间的接触电阻,欧姆阻抗值基本不会随硝酸盐溶液的渗透发生变化。电池低频部分阻抗和高频部分阻抗的差值即为电池的非欧姆阻抗,非欧姆阻抗可以看作是电池的电化学极化阻抗(R_p),包括氧气在 LSM-YSZ 电极的吸附、解离和氧离子在阴极内的扩散阻抗。由于电池是对称结构,单面阴极的非欧姆阻抗是对称电池非欧姆阻抗的 1/2。本实验中采用对称电池双面渗透溶液,因此在讨论时采用对称电池的总非欧姆阻抗值。



(a) Mn, Cu; (b) Fe, Co, Ni

图 2 过渡金属硝酸盐渗透前后 $700\ ^\circ\text{C}$ 的阻抗图
Fig.2 Cole-cole plot at $700\ ^\circ\text{C}$ with transition metal nitrate solution infiltration

从图 2 中可以看到,测试中采用相同结构的对称电池,各电池采用相同厚度的 YSZ 电解质,因此在硝酸盐溶液渗透以前对称电池的欧姆阻抗很接近,700 °C 时各电池的欧姆阻抗在 1.5 Ω·cm²。各电池的非欧姆阻抗有一定的差别,这种差别可能来自于电池样品的制备过程。在评价硝酸盐溶液渗透的效果时,采用非欧姆阻抗降低来表示,即

$$\text{非欧姆阻抗降低} = \frac{\text{渗透前 } R_p - \text{渗透后 } R_p}{\text{渗透前 } R_p} \times 100\%$$

因此,硝酸盐溶液渗透前的非欧姆阻抗的差异不会影响评价的结果。

图 3 所示是 600~800 °C 范围内 LSM-YSZ 对称电池在硝酸盐溶液渗透后的非欧姆阻抗降低。从图 3 中可以看到,Mn、Fe、Cu 的硝酸盐溶液渗透后,电池的非欧姆阻抗在 600 °C 有 80% 的降低,随温度升高,降低作用减弱,到 800 °C 时保持 60% 以上的降低;硝酸钴溶液的渗透在 600 °C 时有 80% 以上的降低,但是随温度的升高,降低作用的衰减更迅速,到 800 °C 时的降低作用只有 50%,这个结果和 Yamahara 的硝酸钴溶液渗透相符^[9]。硝酸镍溶液渗透后的降低作用在低温下不是很明显,600 °C 时有接近 60% 的降低,750 °C 时降低作用降低到 20% 以下。

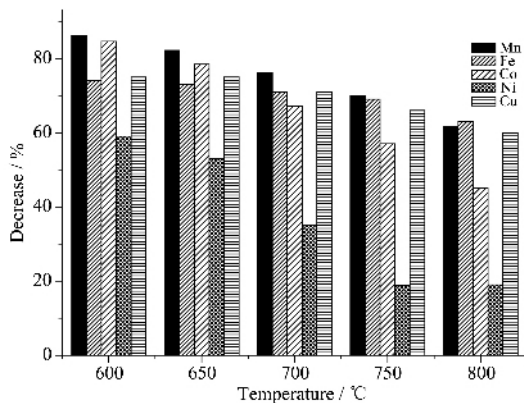


图 3 过渡金属硝酸盐渗透后电极非欧姆阻抗的降低

Fig.3 Non-ohmic resistance decrease with transition metal nitrate solution infiltration

2.2 过渡金属渗透后非欧姆阻抗的温度依赖关系

从图 3 中可以看到,不同过渡金属元素的硝酸盐渗透后电极非欧姆阻抗的降低作用对温度有比较大的依赖关系,从不同温度下的阻抗测试结果,导出非欧姆阻抗和温度的关系,如图 4 所示。通过阿仑尼乌斯公式求出氧在 LSM-YSZ 阴极还原过程的活化能。

从图 4 中可以看到,样品在硝酸盐渗透以前虽

然有不同的非欧姆阻抗,活化能计算的结果表明,这些电池有相近的活化能,LSM-YSZ 电极氧还原的活化能在 130 kJ·mol⁻¹,这个值符合文献^[10]报道的 LSM-YSZ 阴极氧还原活化能为 100~200 kJ·mol⁻¹。

图 4 中 Mn(NO₃)₂ 溶液渗透前后对称电池的非欧姆阻抗阿仑尼乌斯图可以看到,Mn(NO₃)₂ 溶液渗透前非欧姆阻抗和温度间有良好的线性关系,说明氧在 LSM-YSZ 电极上的还原过程在 600 °C 到 800 °C 的测试温度范围内遵循相同的反应机理。Mn(NO₃)₂ 溶液渗透后非欧姆阻抗和温度间良好的线性关系被破坏。在低于 600 °C 空气中热分解水合硝酸锰,可以得到 α-Mn₂O₃,随温度的升高 α-Mn₂O₃ 逐渐分解成四方晶型的 Mn₃O₄^[11],在分解过程中实际上是渗透入 LSM-YSZ 微孔结构中的 α-Mn₂O₃ 有失去氧的过程,这个过程使 α-Mn₂O₃ 表面形成大量的氧空位,这部分氧空位在 LSM-YSZ 电极中起到氧泵的作用,不断从空气中吸附氧,形成的氧离子则通过 LSM-YSZ 电极结构中的 YSZ 氧离子通道扩散,因此使氧在电极中的还原活化能降低。由于 α-Mn₂O₃ 低温 600 °C 和高温 800 °C 的分解速度差异,导致氧在渗透 Mn₂O₃ 后的电极中高温和低温的还原过程不同,使非欧姆阻抗的阿仑尼乌斯线成为曲线。Jiang 等^[12]对 LSM 的研究认为,MnO_x 和 SrO 在 LSM 表面的富集可能使氧在 LSM 表面的还原反应钝化,增大反应过程的极化,尤其是 SrO 在 LSM 原始表面的富集,是极化的主要原因。Mn(NO₃)₂ 的渗透可能通过添加的锰和表面富集成分之间的反应,改变表面状况,因此改变反应历程。

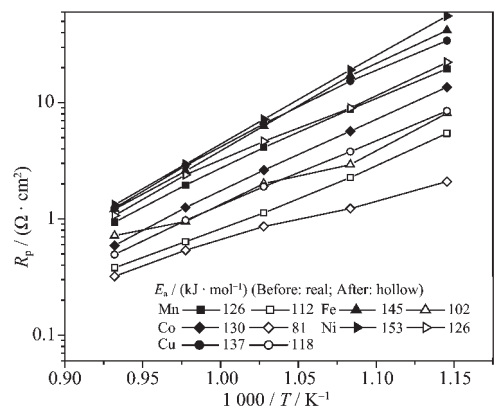


图 4 Mn, Fe, Co, Ni, Cu 过渡金属硝酸盐溶液渗透后非欧姆阻抗-温度关系

Fig.4 Arrhenius-plot of non-ohmic resistance with/without Mn, Fe, Co, Ni, Cu metal nitrate solution infiltration LSM-YSZ

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 热分解, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[13], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在温度继续升高过程中逐渐转化为 Fe_3O_4 ; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的产物为 Co_2O_3 ^[14], Co_2O_3 随温度的升高转化为 Co_3O_4 。这两种氧化物随温度升高的变化和 Mn_2O_3 相似, 因此, 表现出和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液渗透相似的改善性能。

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的热分解, $335\text{ }^\circ\text{C}$ 时产物为 NiO ^[15], NiO 在温度升高过程中有良好的稳定性, 因此没有氧的含量变化, 不会对 LSM 表面氧空位形成大的影响, 表现为对 LSM-YSZ 电极的阻抗变化影响较小。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的热分解, 在 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 时产物为 CuO ^[16], CuO 在继续升温过程中部分转化为 Cu_2O , 部分氧的失去影响 LSM 表面氧空位, 对氧在 LSM 表面的还原过程起到促进作用, 使电极的非欧姆阻抗降低。

3 结 论

通过硝酸盐溶液渗透的方法, 在 LSM-YSZ 阴极中引入过渡金属氧化物。对称电池 LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 的交流阻抗测试表明, Mn 、 Fe 、 Cu 的硝酸盐溶液渗透后的电极, 在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 非欧姆阻抗的降低达到 $60\%\sim 80\%$, 并表现出良好的温度特性。过渡金属氧化物渗透后的 LSM-YSZ 电极的氧还原反应活化能得到降低, Co 硝酸盐渗透后活化能降低最明显。

参考文献:

- [1] Mark W C, Joseph S, Wayne S. *Journal of Power Sources*, **2006**, **159**:1241~1247
- [2] Niels C B, John H, Helge H L, et al. *Fuel Cell Bulletin*, **2006**, **4**:12~15
- [3] Celine W, Francois M, Daniel F, et al. *Applied Thermal Engineering*, **2006**, **26**:1409~1419
- [4] <http://www.powergeneration.siemens.com/en/fulecell/demonstrations/demonstrations/summary/index.cfm>
- [5] Brain S C H, Angelika H. *Nature*, **2001**, **414**:345~352
- [6] Haanappel V A C, Mertens J, Rutenbeck D, et al. *Journal of Power Sources*, **2005**, **141**:216~226
- [7] Viricelle J P, Pijolat C, Riviere B, et al. *Sensors and Actuators*, **2006**, **B118**:263~268
- [8] Pil Y S, Jonghee H, Woo N S, et al. *Journal of Power Sources*, **2002**, **106**:160~166
- [9] Yamahara K P, Craig P J, Visco J S, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:275~279
- [10] Barbucci A, Viviani M, Carpaese P, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**:1641~1650
- [11] XIE Gao-Yang(谢高阳), YU Lian-Min(俞练民), LIU Ben-Yao(刘本耀). *Inorganic Chemistry Series (Vol.9)*(无机化学丛书(第九卷)). Beijing: Science Press, **1996**.37~38
- [12] Jiang S P, Love J G. *Solid State Ionics*, **2001**, **138**:183~190
- [13] Wiczorek-Ciurowa K, Kozak A J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **1999**, **58**:647~651
- [14] Malecki A, Malecka A, Gajerski R. et al. *Journal of Thermal Analysis*, **1988**, **34**:203~209
- [15] Maneva M, Petroff N, Panlova M. *Journal of Thermal Analysis*, **1990**, **36**:577~587
- [16] Ghose J, Kanungo A. *Journal of Thermal Analysis*, **1981**, **20**:459~462
- [1] Mark W C, Joseph S, Wayne S. *Journal of Power Sources*,