

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

湿化学法制备 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 复合阴极及其性能表征

邹玉满 王世忠*

(厦门大学化学化工学院, 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要 用湿化学法制备了 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3(\text{SSC})\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3(\text{LSGMC5})$ 中温固体氧化物燃料电池复合阴极, 其中 SSC 用甘氨酸-硝酸盐法合成, LSGMC5 用柠檬酸盐法合成. XRD 结果表明, 甘氨酸-硝酸盐法制备的 SSC 在焙烧温度大于 1223 K 即表现为单一的钙钛矿结构. 随焙烧温度的升高, SSC 粉末颗粒增大, 导致相应电极与电解质的结合变差. 复合电极的性能显著依赖于 SSC 粉末的焙烧温度, 其中含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的电极表现出最小的欧姆电阻以及电极电阻. 973 K、氧气中、 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下该电极的极化过电位仅为 0.077 V, 远小于固相法合成的电极.

关键词: 甘氨酸-硝酸盐法, 固体氧化物燃料电池, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 阴极, 氧还原, 焙烧温度
中图分类号: O646.21

Preparation of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ Composite Cathodes Using Wet-chemistry Method and the Characterization of Their Properties

ZOU, Yu-Man WANG, Shi-Zhong*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3(\text{SSC})\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3(\text{LSGMC5})$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells were prepared using wet-chemistry method. The SSC powders were prepared using the glycine-nitrate method and the LSGMC5 powders were synthesized using the citrate method. The XRD pattern of SSC powders calcined at temperatures higher than 1223 K corresponded to a desired perovskite structure. With the increase in calcining temperature, the size of the SSC particles increased, which led to a weak adhesion to the electrolyte for corresponding electrodes. The performance of the SSC-LSGMC5 composite electrodes depended strongly on the calcining temperature of SSC powders, and the electrodes based on SSC calcined at 1223 K exhibited the lowest ohmic resistance and polarization resistance. The overpotential at 973 K in oxygen under $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density was as low as 0.077 V, which was much lower than that of electrodes prepared using solid-state reaction.

Keywords: Glycine-nitrate method, Solid oxide fuel cell, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode, Oxygen reduction, Calcining temperature

中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)是一种高效、环境友好的电能生产方式, 高性能阴极材料的研

究是 ITSOFC 的重要内容^[1-3]. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3(\text{SSC})\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3(\text{LSGMC5})$ 是最近报道^[4-6]的

Received: January 26, 2006; Revised: March 22, 2006. * Correspondent, E-mail: shizwang@sohu.com; Tel/Fax: 0592-2184968.

福建省科技攻关计划重点项目(2003H046)及留学回国人员基金资助

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

一种高性能复合阴极材料, SSC通常采用固相法制备, 成相温度一般高于1373 K^[7-8], 使得SSC-LSGMC5复合电极的颗粒较大, 电极与电解质的结合较差, 严重影响了电极性能. Zhong等^[4]通过在SSC-LSGMC5复合电极与LSGMC5电解质片之间加入与电解质相同材料夹层的方法, 改善了电极/电解质界面微观结构, 显著提高了电极性能. 然而夹层的引入使电极的制作工艺复杂化, 且该方法只是改善了电极/电解质界面微观结构, 电极本体的微观结构未得到进一步的优化, 因此有必要对电极的制备技术做进一步的研究. 文献报道^[9], 甘氨酸-硝酸盐法制备的SSC粉末的颗粒度可达到纳米级, 显著降低了SSC粉末的成相温度, 该技术尚未用于SSC-LSGMC5电极的制备.

本文制备了SSC电极粉末, 合成了SSC-LSGMC5复合电极中的LSGMC5. 以LSGMC5为电解质, 考察了SSC粉末烧结温度对SSC-LSGMC5电极性能的影响.

1 实验

1.1 样品制备

LSGMC5电解质片用以前报道的固相法合成^[4,6]. SSC-LSGMC5复合电极中的LSGMC5粉末用柠檬酸盐法制备, SSC粉末用甘氨酸-硝酸盐法制备, LSGMC5占电极质量的15%. 复合电极的制备方法为直接将制备好的LSGMC5、SSC粉末按照质量比混合并研磨后得到.

柠檬酸盐法制备LSGMC5所用的初始原料为 La_2O_3 (99.99%, 质量分数, 下同; 上海国药集团化学试剂有限公司), SrCO_3 (99.999%, 天津市双庆试剂厂), Ga_2O_3 (99.99%, 天津市双庆试剂厂), MgO (99.99%, 北京都利化工公司), CoO (99.5%, 上海国药集团化学试剂有限公司). 按计量比将原料混合, 于烧杯中加适量蒸馏水及浓硝酸, 充分搅拌, 加热煮沸0.5 h, 此时仍有少量不溶物质. 加入柠檬酸粉末(柠檬酸与金属离子的摩尔比为1.25: 1), 继续搅拌蒸发形成粘稠的溶胶状物质. 在373~393 K左右烘干后, 迅速置于773 K马福炉中燃烧, 并恒温2 h. 预烧后的LSGMC5粉末在1273 K焙烧6 h后, 加酒精研磨0.5 h, 干燥后备用.

甘氨酸-硝酸盐法制备SSC所用的初始原料为 Sm_2O_3 (99.9%, 上海国药集团化学试剂有限公司), SrCO_3 (99.999%, 天津市双庆试剂厂), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, 上海国药集团化学试剂有限公司). 按

计量比将原料混合, 于烧杯中加适量蒸馏水及浓硝酸, 充分搅拌并加热至沸腾, 待固体完全溶解后, 加入甘氨酸固体(甘氨酸与SSC的摩尔比为2.25: 1), 继续搅拌蒸发至形成红色粘稠的溶胶状物质. 在363 K左右烘干, 分批少量(一次约20 mL)转入200 mL的烧杯中在加热板上燃烧. 收集燃烧得到的黑色蓬松的物质, 置于马弗炉中973 K焙烧2 h, 使其预成相. 经预烧后的粉末分别于1173、1223、1273和1373 K焙烧6 h后, 加酒精研磨0.5 h, 干燥后备用, 所得样品记为SSC1173、SSC1223、SSC1273和SSC1373.

1.2 电化学测试

SSC-LSGMC5复合电极利用丝网印刷方法对称地印刷于LSGMC5电解质两侧分别作为工作电极与对电极, 在1223 K、空气中焙烧2 h. 电极面积均为 0.2 cm^2 , 电极厚度约为 $20 \mu\text{m}$. 电极的电化学性能采用以前报道的三电极体系测试^[4,9], 所用仪器为Advanced Measurement Technology公司的四通道电化学综合测试仪(VMP2/Z-40). 阻抗实验的频率范围为1 mHz~100 kHz, 交流阻抗的输入信号为10 mV. 电极材料的微观结构利用扫描电镜(XL30 ESEM)观察. 电极的晶相结构通过Panalytical Xpert粉末衍射仪获得.

2 结果与讨论

2.1 物相与微观结构

1173~1373 K焙烧SSC粉末的XRD谱示于图1. 1173 K焙烧的SSC基本呈现单一的钙钛矿结构, 但谱峰较宽、强度较弱, 而且噪音比较大, 显示SSC的颗粒较小而且可能存在微量的杂相物质. 随着焙烧温度的增加, 谱峰宽度减小, 强度增加. 同时, 2 θ

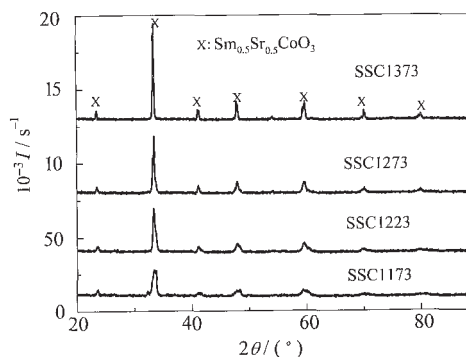


图1 不同温度焙烧 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)粉末的XRD谱
Fig.1 XRD pattern of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) calcined at various temperatures

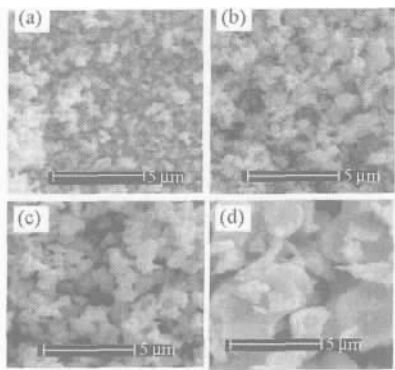


图2 不同温度焙烧 SSC 粉末的 SEM 图
Fig.2 SEM images of SSC calcined at various temperatures
(a) 1173 K; (b) 1223 K; (c) 1273 K; (d) 1373 K

向高角度略有偏移,显示晶面间距减小、晶胞收缩. 1223 K 焙烧 SSC 的 XRD 谱中已经观察不到杂相的存在.

不同温度焙烧 SSC 粉末的 SEM 图像示于图 2. 由图 2 可以看出,低温焙烧的 SSC 粉末颗粒较小,颗粒的边界非常模糊,颗粒大小无规则,显示观察到的颗粒可能是一种疏松的团聚体.随着焙烧温度的提高,SSC 颗粒尺寸增大,边界逐渐清晰,并形成致密结构.1373 K 焙烧的 SSC 粉末以致密的大颗粒形态存在.

图 3 为 1223 K 烧结于 LSGMC5 电解质表面的不同 SSC-LSGMC5 复合电极横断面的 SEM 图.由图 3 可以看出,含 1173 K 焙烧 SSC 粉末的电极颗粒很小,电极颗粒存在一定程度的烧结现象,电极/电解质界面结合紧密.随着 SSC 粉末焙烧温度的提高,电极颗粒度增大,电极/电解质界面表现为明显的多孔结构.含 1373 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合

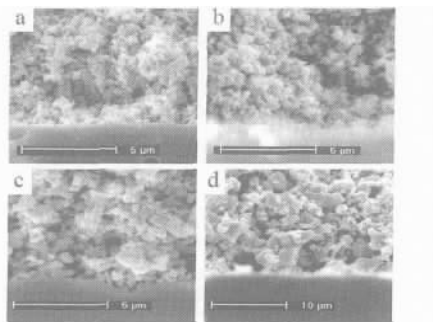


图 3 含不同温度焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极截面的 SEM 图
Fig.3 SEM images of the cross section of SSC-LSGMC5 cathodes containing SSC calcined at various temperatures
(a) 1173 K; (b) 1223 K; (c) 1273 K; (d) 1373 K

电极与电解质的结合较差,电极与电解质界面之间存在大孔,与文献[4]报导的固相合成法制备的 SSC-LSGMC5 复合阴极具有相似的电极和电极/电解质界面微观结构.

2.2 电化学性能的表面

图 4 为 973 K、氧气中、开路电位条件下含有不同温度焙烧 SSC 粉末 SSC-LSGMC5 复合阴极的交流阻抗谱图.阻抗谱中的高频交点对应于欧姆电阻,包括电解质电阻以及电极/电解质界面的接触电阻,阻抗谱半圆环的大小对应于电极的极化电阻.由图 4 可见,含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极具有最小的欧姆电阻和电极极化电阻,其欧姆电阻和电极极化电阻分别为 $0.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$.随着 SSC 粉末焙烧温度的提高,欧姆电阻和电极极化电阻均增大,其中含 1373 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极的欧姆电阻、电极极化电阻分别为 0.56 、 $0.34 \Omega \cdot \text{cm}^2$,与文献[4]报导的固相合成法制备的 SSC-LSGMC5 复合电极性能相近.

SSC 焙烧温度对于电极电化学性能的影响与其对电极以及电极/电解质界面微观结构的影响有关.图 3 显示,随着 SSC 焙烧温度的提高,电极颗粒增大,同时电极与电解质界面结合程度变差并具有大孔结构,因此电极/电解质两相界面的面积和气相/电极/电解质三相界的长度减小,从而影响界面的氧离子传输性能(欧姆电阻增加)^[4]以及氧还原性能(极化电阻增加)^[5].含 1173 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极的欧姆电阻和极化电阻均比含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极的稍大,这可能是由于,如图 1 所示,1173 K 焙烧 SSC 粉末未完全成相,存在杂相物质的影响,同时如图 3 所示,其电极颗粒存在一定程度的烧结现象,电极孔隙率略小,这些均可能导致含 1173 K 焙烧 SSC 的电极性能略低.

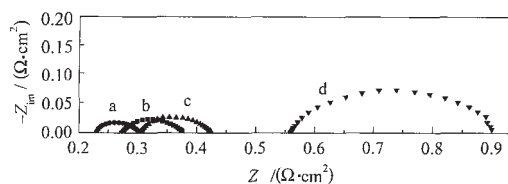


图 4 含有不同温度焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极在 973 K、开路电位、氧气下的交流阻抗谱
Fig.4 Impedance spectra under OCV in oxygen at 973 K of SSC-LSGMC5 cathodes containing SSC sintered at various temperatures
(a) 1223 K; (b) 1173 K; (c) 1273 K; (d) 1373 K

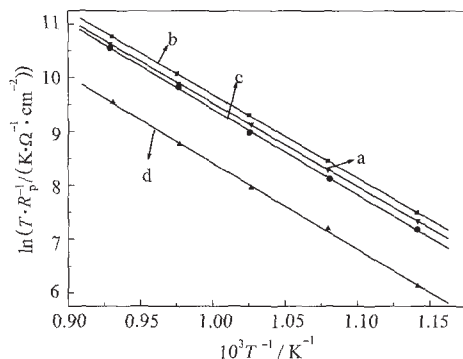


图5 含有不同温度焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极在开路电位、氧气下的 T/R_p

Fig.5 T/R_p as a function of temperature under OCV in oxygen of SSC-LSGMC5 cathodes based on SSC sintered at various temperatures
(a) 1173 K; (b) 1223 K; (c) 1273 K; (d) 1373 K

根据 Butler-Volmer 公式, 在弱极化条件下, 电极极化电阻(R_p)与交换电流密度(i_0)的关系表述为^[5]

$$i_0 \frac{T}{R_p} \quad (1)$$

由(1)式可以看出, T/R_p 可以有效表征电极的性能, 并且用 $\ln(T/R_p)$ 对 $1/T$ 作图, 可以求得反应的活化能^[6]. 氧气中、不同温度下, 各电极氧还原反应的 T/R_p 值示于图 5. 与图 4 的结果相近, 不同温度下含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极具有最高的电极活性, 随着电极中 SSC 的烧结温度进一步提高电极活性逐渐下降. 含 1173 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极的电极活性略低于含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的电极. 由图 5 中的直线斜率求出各复合电极上氧还原反应的活化能均为 $1.3 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右.

图 6 为含有不同温度焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合阴极在 973 K、氧气中的阴极极化曲线. 与交流阻抗的结果一致, 含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极在极化条件下具有最高的电极活性. 在 973K、氧气中、 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的极化过电位为 0.077 V, 明显低于文献[4]报导的固相法制备的 SSC-LSGMC5 的 0.23 V, 以及添加夹层的 SSC-LSGMC5 电极的 0.1 V, 表现出优异的电极性能. 随着 SSC 焙烧温度的进一步提高, 相同电流密度下不同电极的极化过电位增加, 即极化条件下含 1223 K 焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极具有最高的性能.

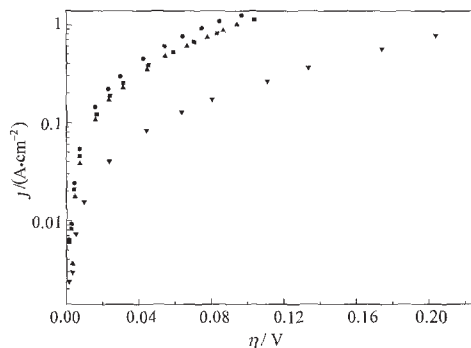


图6 973 K、氧气中含有不同温度焙烧 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极的阴极极化曲线

Fig.6 Cathodic polarization curves in oxygen at 973 K of SSC-LSGMC5 cathodes based on SSC sintered at various temperatures
1173 K; 1223 K; 1273 K; ▼1373 K

3 结论

含甘氨酸-硝酸盐法合成的 SSC 粉末的 SSC-LSGMC5 复合电极是一种性能很好的以 LSGMC5 为电解质的中温固体氧化物燃料电池阴极材料. 与固相法制备的样品相比, 甘氨酸-硝酸盐法制备的 SSC 的成相温度显著降低, 焙烧温度大于 1223 K 的样品即表现为单一的钙钛矿结构. SSC-LSGMC5 复合电极的电化学性能显著依赖于电极中 SSC 粉末的焙烧温度, 当 SSC 粉末焙烧温度在 1223 K 附近时, 其欧姆电阻以及电极极化电阻远小于固相合成法制备的 SSC-LSGMC5 复合电极. SSC 焙烧温度对电极电化学性能的影响与其引起的电极以及电极/电解质界面微观结构的改变有关.

References

- Murray, E. P.; Sever, M. J.; Barnett, S. A. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1-2): 27
- Dusastre, V.; Kilner, J. A. *Solid State Ionics*, 1999, 126(1-2): 163
- Wang, S. Z.; Jiang, Y.; Zhang, Y. H.; Yan, J.; Li, W. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 1932
- Zhong, H.; Wang, S. Z.; Zou, Y. M. *Battery Bimonthly*, 2005, 35(6): 422 [钟 昊, 王世忠, 邹玉满. *电池(Dianchi)*, 2005, 35(6): 422]
- Wang, S. Z.; Liu, X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2004, 20(5): 472 [王世忠, 刘 旋. *物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao)*, 2004, 20(5): 472]
- Wang, S. Z.; Chen, T.; Chen, S. P. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(9): A1461
- Ishihara, T.; Honda, M.; Shibayama, T. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145(9): 3177
- Istomin, S. Y.; Drozhzhin, O. A.; Svensson, G. *Solid State Science*, 2004(6): 539
- Xia, C.; Rauch, W.; Chen, F.; Liu, M. *Solid State Ionics*, 2002, 149(1-2): 11