

LSGMC5 的制备方法对 SSG-LSGMC5 复合阴极性能的影响

邹玉满, 王世忠

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 制备了 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5) 中温固体氧化物燃料电池 (ITSOFC) 复合阴极, 其中 LSGMC5 用柠檬酸盐法和固相合成法合成。含有柠檬酸盐法合成的 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 电极的氧还原电催化性能明显优于含固相合成法合成的 LSGMC5 的电极。随着焙烧温度的升高, 柠檬酸盐法合成的 LSGMC5 粉末的颗粒变大, 并致密化, 导致相应 SSG-LSGMC5 复合电极与 LSGMC5 电解质的结合程度减弱以及氧还原电催化性能变差。复合阴极中柠檬酸盐法合成的 LSGMC5 粉末的最佳焙烧温度约为 1 000 °C。

关键词: 固体氧化物燃料电池 (SOFC); SSG-LSGMC5 复合阴极; 柠檬酸盐法; 焙烧温度

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2007)02-0109-03

Effect of preparation method for LSGMC5 on the performance of SSG-LSGMC5 composite cathodes

ZOU Yū-man, WANG Shì-zhong

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5) composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC) were prepared. LSGMC5 powders were synthesized by the citrate method and the solid-state reaction. The oxygen reduction electrocatalysis activity of SSG-LSGMC5 electrodes containing LSGMC5 prepared by the citrate method was much higher than that containing LSGMC5 prepared by the solid-state reaction. With the increasing of the sintering temperature, the size of the LSGMC5 particles prepared by the citrate method increased and the particles were densification. The contact between the corresponding SSG-LSGMC5 composite electrode and LSGMC5 electrolyte was weakened, and the oxygen reduction electrocatalysis activity was reduced. The optimum sintering temperature for LSGMC5 powders prepared by the citrate method in the composite cathode was about 1 000 °C.

Key words: solid oxide fuel cell (SOFC); SSG-LSGMC5 composite cathode; citrate method; sintering temperature

中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)是一种高效、对环境友好的电能装置, 开发高性能的阴极材料对 ITSOFC 研究具有重要意义^[1-2]。 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) 是一种较好的 ITSOFC 阴极材料, 在以掺杂的氧化铈^[3]以及镓酸镧^[4-5]为电解质的电池中得到应用, 其中负载于镓酸镧电解质上的 SSG-LSGMC5 复合阴极^[4]表现出了好的活性与稳定性。SSG-LSGMC5 复合电极中的 LSGMC5 粉末通常用固相合成法制备^[4-5]。采用柠檬酸盐法制备 LSGMC5 有利于降低成相温度, 并使颗粒度明显减小,

有望改善电极/电解质界面的结构以及电化学性能^[6]。

本文作者利用甘氨酸-硝酸盐法制备了 SSC 粉, 用柠檬酸盐法和固相法合成了 LSGMC5 粉末, 考察了 SSG-LSGMC5 复合阴极中 LSGMC5 的制备方法及焙烧条件对电极性能的影响。

1 实验

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 电解质片用固相合成法合成^[4-5], 厚度为 0.3 mm, 直径为 15 mm。SSG- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}$

作者简介:

邹玉满(1977-), 女, 福建人, 厦门大学化学系硕士生, 主要从事固体氧化物燃料电池阴极的研究;

王世忠(1970-), 男, 辽宁人, 厦门大学化学系副教授, 主要从事固体氧化物燃料电池的研究, 本文联系人。

基金项目: 福建省科技攻关计划重点项目 (2003H046), 留学回国人员基金资助

$Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ 复合电极中的 LSGMC5 粉末分别用固相合成法^[4-5](在 1 200 °C 下焙烧 6 h, 简称为 LSGMC1200-SSR) 和柠檬酸盐法制备。

柠檬酸盐法制备 LSGMC5 粉末: 初始原料为 La_2O_3 (99.99%, 质量分数, 下同, 上海产)、 $SrCO_3$ (99.999%, 天津产)、 Ga_2O_3 (99.99%, 天津产)、 MgO (99.5%, 北京产) 和 CoO (99.5%, 上海产)。按计量比将原料混合, 在烧杯中加入适量蒸馏水及浓硝酸(AR, 上海产), 搅拌并加热沸腾 30 min, 此时仍有少量不溶物质; 加入柠檬酸粉末(GR, 天津产, 柠檬酸与金属离子的物质的量比为 1.25:1.00), 继续加热搅拌至形成粘稠的溶胶状物质; 在 100~120 °C 左右烘干, 并迅速置于 500 °C 的马福炉中, 预烧 2 h; 经预烧后的 LSGMC5 粉末分别在 900 °C (LSGMC900)、1 000 °C (LSGMC1000)、1 100 °C (LSGMC1100) 和 1 200 °C (LSGMC1200) 下焙烧 6 h, 加酒精研磨 30 min, 干燥后备用。

SSC 粉末用甘氨酸硝酸盐法制备: 原料为 Sm_2O_3 (99.99%, 上海产)、 $SrCO_3$ (99.999%, 天津产) 和 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99.5%, 上海产)。按计量比将原料混合, 于烧杯中加入适量蒸馏水及浓硝酸(AR, 上海产), 搅拌并加热至沸腾, 待固体完全溶解后, 加入甘氨酸固体(AR, 上海产, 甘氨酸与 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 的物质的量比为 2.25:1.00), 继续搅拌蒸发至形成红色粘稠的溶胶状物质; 在 90 °C 下烘干, 将溶胶状物质分批少量(每次约 20 ml) 转入 200 ml 的烧杯中, 放在加热板上燃烧。收集燃烧得到的黑色蓬松灰, 置于马福炉中, 在 700 °C 下焙烧 2 h, 1 000 °C 下焙烧 6 h^[3]。

将制备好的 SSC 与 LSGMC5 混合并研磨, 得到 SSG-LSGMC5 复合阴极, LSGMC5 占电极质量的 15%。

利用丝网印刷方法将 SSG-LSGMC5 复合阴极对称地制备在 LSGMC5 电解质两侧, 在 950 °C 空气中焙烧 2 h, 作为工作电极与对电极。电极面积均为 0.2 cm² (圆形), 电极厚度约为 20 μm。电极的电化学性能采用三电极体系测试^[4-5], 所用仪器为 Advanced Measurement Technology 公司的 VMP2/Z-40 四通道电化学综合测试仪。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 XL30 ESEM 扫描电镜(荷兰产)观察。电极的晶相结构通过 Panalytical X'pert 粉末衍射仪(日本产)获得。

2 结果与讨论

2.1 物相与微观结构

不同方法制备的 LSGMC5 粉末的 XRD 谱图如图 1 所示。

由图 1 可以看出: 柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 粉末经 900 °C 焙烧后, 已形成了较好的 $LaGaO_3$ 钙钛矿相(LSGMC900), 但有杂相存在。随着焙烧温度的升高, 对应钙钛矿相的谱峰逐渐增强, 杂峰逐渐减少。LSGMC1200 的主要杂相仅为 $SrLaGa_3O_7$ 。LSGMC1200-SSR 中除了存在 $SrLaGa_3O_7$ 相外, 还存在 $Sr_3Ga_2O_6$ 和 $SrLaGaO_4$ 等杂相, 表明利用柠檬酸盐法制备 LSGMC5 有利于形成 $LaGaO_3$ 钙钛矿结构^[6]。

利用 SEM 观察了不同方法制备的 LSGMC5 粉末的形貌。作为典型例子, LSGMC900、LSGMC1200 和 LSGMC1200-SSR 粉末的 SEM 图如图 2 所示。

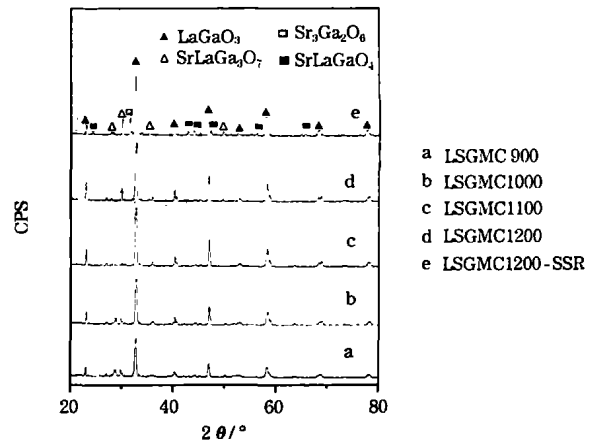


图 1 不同 LSGMC5 粉末的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different LSGMC5 powders

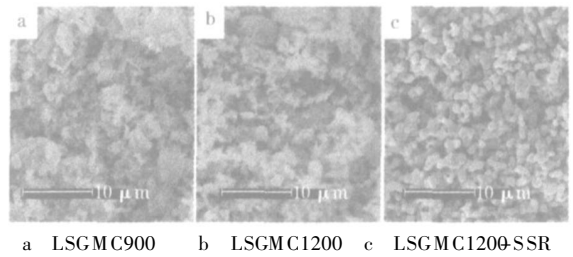


图 2 不同 LSGMC5 粉末的 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of different LSGMC5 powders

由图 2 可以看出: LSGMC900 的边界非常模糊, 尺寸无规则, 颗粒具有疏松的结构。随着焙烧温度的提高, 颗粒尺寸增大并致密化, 颗粒的边界逐渐清晰。LSGMC1200-SSR 的颗粒尺寸较大且非常均匀, 颗粒边界清晰, 为致密结构。

图 3 为在 950 °C 下烧结于 LSGMC5 电解质表面的不同 SSG-LSGMC5 复合阴极截面的 SEM 图。

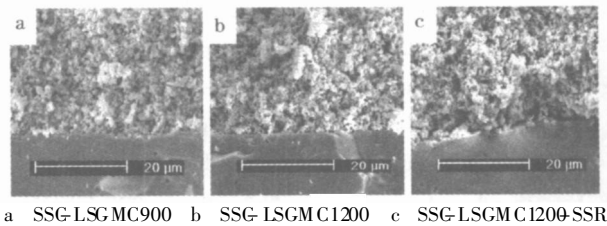


图 3 不同 SSG-LSGMC5 复合阴极与 LSGMC5 电解质形成的界面的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of the interfaces between different SSG-LSGMC5 composite cathodes and LSGMC5 electrolyte

由图 3 可以看出: 含柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 粉末的复合阴极(图 3a 和 3b), 其电极/电解质界面结合紧密。随着 LSGMC5 粉末焙烧温度的提高, 电极的孔隙率略有增大, 同时电极/电解质界面的空白位置增多。SSG-LSGMC1200-SSR 复合阴极与电解质的结合较差(图 3c), 电极与电解质界面之间存在大孔和一定程度的剥落现象。

2.2 电化学性能

图 4 为在 650 °C、氧气中、开路电位下含有不同 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极的交流阻抗谱图。为比较不同复合阴极的极化电阻, 谱图已经扣除了高频的电解质欧姆电

阻, 阻抗谱半圆的大小对应于电极的极化电阻。

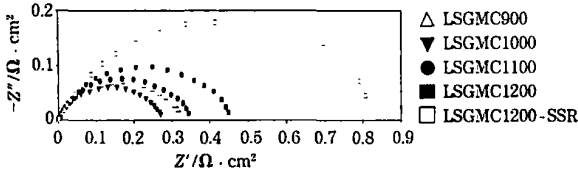


图 4 含不同 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极的交流阻抗谱

Fig. 4 AC impedance plots of SSG-LSGMC5 composite cathodes containing different LSGMC5 powders

由图 4 看出: 含 LSGMC1000 粉末的复合阴极具有最小的极化电阻。随着 LSGMC5 粉末焙烧温度的进一步提高, 电极的极化电阻增加, 活性下降。含 LSGMC1200 的复合阴极的活性仍显著高于含 LSGMC1200-SSR 的复合阴极。上述结果与不同电极以及电极/电解质界面的微观结构有关。低温焙烧的柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 呈无规则的疏松结构, 具有很好的烧结性能, 可以促进电极与电解质的结合, 形成大的电极/电解质两相界面和气相/电极/电解质三相界面, 具有高的电极活性。随着焙烧温度的升高, LSGMC5 颗粒变大, 致密化程度提高, 导致电极/电解质界面的结合效果变差, 活性位减少, 极化电阻增加。含 LSGMC1200-SSR 的复合阴极与电解质界面已经发生部分分离, 导致三相界面的显著减小, 因此活性远低于含柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 的复合阴极。含 LSGMC900 的复合阴极的性能比含 LSGMC1000 的略低, 可能主要因为 LSGMC900 的杂相较多, 影响了电极的电导率以及催化活性。

根据 Butler-Volmer 公式, 在弱极化条件下, 电极的极化电阻 (R_p) 与交换电流 (i_0) 的关系可以表述为^[4]:

$$i_0 \propto T/R_p \quad (1)$$

由式 (1) 可以看出, T/R_p 可以有效地表征电极的性能, 用 $\ln(T/R_p)$ 对 $1/T$ 作图, 可以求得反应的活化能^[5]。在氧气中, 不同温度下, 各电极的 T/R_p 值示于图 5。

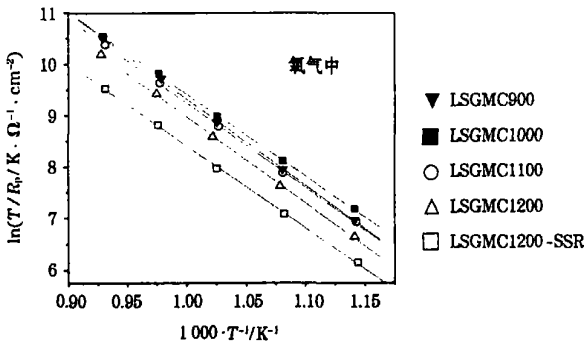


图 5 不同温度下含不同 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极的 T/R_p

Fig. 5 T/R_p of SSG-LSGMC5 composite cathodes containing different LSGMC5 powders at different temperatures

从图 5 看出: 含柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 粉末的复合阴极的活性显著高于含 LSGMC1200-SSR 的复合阴极, 其中含 LSGMC1000 的复合阴极具有最高的活性。由图 5 中的曲线斜率可以计算出各个复合阴极上氧还原反应的活化能, 约为 130 kJ/mol。

图 6 为含有不同 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极在 700 °C 下、氧气中的极化曲线。

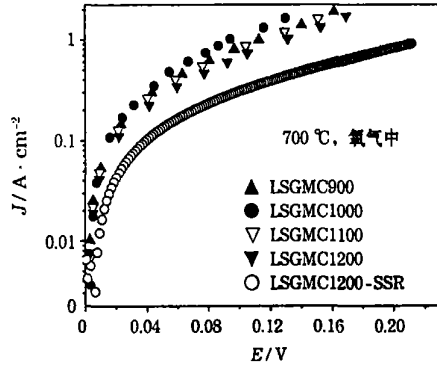


图 6 含不同 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of SSG-LSGMC5 composite cathodes containing different LSGMC5 powders

从图 6 看出: 含有柠檬酸盐法制备 LSGMC5 粉末的 SSG-LSGMC5 复合阴极的性能高于含 LSGMC1200-SSR 粉末的复合阴极, 其中, 含 LSGMC1000 粉末的复合阴极活性最高。含 LSGMC1000 粉末的复合阴极在 700 °C 下、氧气中、1 A/cm² 电流密度下的极化过电位为 0.09 V, 而含 LSGMC1200 粉末以及 LSGMC1200-SSR 粉末的复合阴极的极化过电位分别为 0.12 V 和 0.21 V。

3 结论

SSG-LSGMC5 复合阴极中 LSGMC5 粉末的制备方法及其制备条件影响着电极的性质。含柠檬酸盐法制备的 LSGMC5 粉末的电极与电解质的结合程度优于含固相合成法制备的 LSGMC5 粉末的电极, 并具有高的氧还原电催化性能。柠檬酸盐法制备 LSGMC5 粉末的最佳焙烧温度约为 1 000 °C。

参考文献:

- [1] Murray E P, Sever M J, Bamett S A. Electrochemical performance of (La, Sr)(Co, Fe)O₃(Ce, Gd)O₃ composite cathodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1-2): 27-34.
- [2] Wang S Z, Jiang Y, Zhang Y H, et al. The role of 8% yttria stabilized zirconia in the improvement of electrochemical performance of lanthanum manganite composite electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(6): 1932-1939.
- [3] Xia C, Rauch W, Chen F, et al. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2002, 149(1-2): 11-19.
- [4] Wang S, Chen T, Chen S. Kinetics of oxygen reduction over Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ supported on La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(9): A1461-A1467.
- [5] ZHONG Hao(钟昊), WANG Shi-zhong(王世忠), ZOU Yu-man(邹玉满). 利用电解质材料夹层提高 SOFCs 的阴极性能[J]. Battery Bimonthly(电池), 2005, 35(6): 422-424.
- [6] HE Tian-min(贺天民), CONG Li-gong(丛立功), JI Yuan(纪媛), et al. 用柠檬酸硝酸盐合成 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-δ}及其性能[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2003, 31(9): 907-912.

收稿日期: 2006-08-13