

双钙钛矿结构固体氧化物燃料电池阴极 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 的制备与性能研究

郭瑞华^{1,2} 郭乐乐¹ 张捷宇² 周国治² 安胜利¹

(1.内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010;2.上海大学材料科学与工程学院,上海 200072)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制得双钙钛矿钐钡铁钴氧化物 $[\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}(x=0,0.5,1.0,1.5)]$ 系列阴极材料,并对制得的 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 进行了测试。研究表明:制得的 $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ 形成了单一的钙钛矿结构,颗粒较小,分散较均匀,颗粒之间连接性好并拥有适当的孔隙率,与电解质结合较致密,在 Co 掺杂量 $x=1.0$,850℃条件下,制得的 $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ 的极化界面电阻(R_p)最小为 0.763,电导率最大达到 58.68S/cm,在固体氧化物燃料电池(SOFC)领域具有较好的应用前景。

关键词 SOFC,双钙钛矿结构,阴极材料, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$

Synthesis and characterization of double perovskite cathode material $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ for solid oxide fuel cells

Guo Ruihua^{1,2} Guo Lele¹ Zhang Jieyu² Zhou Guozhi² An Shengli¹

(1.School of Material and Metallurgy,Inner Mongolia University of Science Technology,
Baotou 014010;2.College of Materials Science and Engineering,Shanghai University,
Shanghai 200072)

Abstract The double perovskite samarium, barium, iron, cobalt oxide $[\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}(x=0,0.5,1.0,1.5)]$ cathode material was prepared by the sol-gel method and tested. The results showed that the obtained $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ formed a single perovskite structure with smaller particles, more uniform dispersion, good inter-particle connectivity, proper porosity and it combined with the electrolyte closely, when the test temperature of 850℃ and the Co content of $x=1.0$, the interface polarization resistance(R_p) of $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ was the minimum value of 0.763, the conductivity of $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ reached the maximum value of 58.68S/cm, which showed that the application prospects was better in the field of solid oxide fuel cells (SOFCs).

Key words SOFC, double perovskite structure, cathode material, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$

环保的可再生能源设备和高效的能源转换技术是当今经济发展面临的一项重大挑战。固体氧化物燃料电池(SOFC)是将化学能直接转化为电能的一种具有清洁、高效的能源转换装置,具有燃料灵活、发电效率高和低排放温室气体,能满足全球日益增长的需求,因此具有较好的应用前景^[1-3]。然而,SOFC 存在 3 个不足,即较高的操作温度、使用贵金属催化剂和高温不稳定性,使它很难得到广泛的商业化应用^[4-5]。近年来,许多科研人员一直致力于降低燃料电池的工作温度,使其在 600~800℃ 的温度范围,以提高 SOFC 的长期稳定性以及降低其生产

成本,而且减少了各部分之间的固相反应,有效提高了电池系统的寿命^[6-8]。多年来,含有钴的钙钛矿晶体结构的化合物由于其突出的电化学性能,已经作为最有前途的中温 SOFC 阴极材料被深入研究。因此,一系列的钙钛矿氧化物作为中温 SOFC 阴极材料具有较好的市场潜力^[9-10]。

本研究以制备具有高性能的 SOFC 阴极材料为目的,以双钙钛矿钐钡铁氧化物($\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$)为对象,并对其进行了钴(Co)元素的掺杂,采用溶胶-凝胶法制备了新型的 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}(x=0,0.5,1.0,1.5)$ 系列阴极材料,并对其性能进行了

基金项目:国家自然科学基金(51474133);内蒙古科技大学材料与冶金学院青年人才孵化器平台资助项目(2014CY012)

作者简介:郭瑞华(1978-),女,硕士,副教授,从事稀土纳米氧化物及其应用方面研究。

系统的研究。

1 实验部分

1.1 阴极材料制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系列阴极材料。称取一定量的氧化钐(Sm_2O_3),溶于硝酸(HNO_3)中形成金属硝酸盐,然后分别把硝酸钡 $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ 、九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于去离子水中,形成混合溶液。再按照金属阳离子:乙二胺四乙酸($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$):一水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) = 1:1:2(质量分数配合比,下同)在金属硝酸盐混合溶液中加入 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。加入氨水调节 pH 至 7 左右,形成无沉淀、混合均一的溶液,将混合溶液采用恒温水浴锅(XMTE-7000 型,上海申顺生物科技有限公司)加热,采用恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)在 80°C 条件下恒温匀速搅拌若干小时,形成黑色凝胶,采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海一恒科技有限公司) 180°C 干燥 4h,形成干胶,将形成的干胶放入玛瑙研钵中研磨成粉体,采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)分别在 400°C 煅烧 6h 和 900°C 煅烧 10h 后,将粉体在玛瑙研钵中加酒精研磨 2h,在 220MPa 的压力下压制成直径为 16mm、厚度为 2mm 的片,然后采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)在 1050°C 烧结 10h,即制得 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系列阴极材料。

1.2 电解质材料制备

称取一定量的 Sm_2O_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4NO_3 、乙二胺四乙酸(EDTA)和柠檬酸。将 Sm_2O_3 溶于 HNO_3 形成金属硝酸盐溶液, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4NO_3 和柠檬酸溶于去离子水中,并将 EDTA 溶于氨水,其中柠檬酸:EDTA:金属阳离子:硝酸铵 = 1.5:1.1:1:1.5(质量配合比)。最后将 EDTA 溶于氨水的溶液和硝酸盐溶液混合,采用恒温磁力搅拌器(B11-3 型,上海司乐仪器有限公司)进行搅拌,最后加入适量的氨水,将溶液的 pH 调整为 8 左右,混合溶液加热搅拌若干小时,待溶液形成凝胶,将此胶体采用真空干燥箱(DZF-6050 型,上海一恒科技有限公司) 180°C 烘干若干小时,得到浅黄色的粉体。将得到的浅黄色粉体放入玛瑙研钵中研磨成粉体,然后采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)分别在 400°C 煅烧 2h

和 800°C 煅烧 2h 后,将粉体在玛瑙研钵中加酒精研磨 2h 后,即制得钐掺杂的氧化铈($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) 电解质粉体,取 1g 电解质粉体在 220MPa 的压力下压制成直径为 16mm、厚度为 2mm 的片,然后采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂) 1050°C 烧结 10h,即制得致密 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 电解质片。

1.3 对称电池制备

将 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 电解质片用砂纸打磨后,用丝网印刷法在其上涂覆 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂层,将乙基纤维素:松油醇以 9:1 的质量配合比混合,在 80°C 下加热至完全均匀混合即制成了有机粘合剂。取适量 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 粉末置于玛瑙研钵中,滴加适量有机粘合剂研磨 20min 左右,形成均匀的混合浆料。将研磨好的混合浆料用丝网印刷法涂覆于电解质片的两侧,干燥后采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)在 1050°C 烧结 2h。对称电池结构示意图见图 1。



图 1 对称电池结构示意图

1.4 测试样品的制备

为了观察阴极材料表面以及阴极材料与电解质的结合面,要将阴极材料涂在条状电解质的单侧表面。测试样品的制备:称取 3.5g $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 粉体放入条形磨具中,采用电动压片机(DY-20 型,天津天光光学仪器有限公司)压出条状电解质,将电解质条采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)在 1050°C 烧结 10h,冷却至室温取出。同上述制备过程,将研磨好的混合 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极浆料用丝网印刷法涂于电解质片的单侧,干燥后采用马弗炉(SX-13 型,上海实验电炉厂)在 1050°C 烧结 2h。

1.5 样品测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advanc 型,德国布鲁克公司)对样品进行物相分析。采用扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型,日本岛津公司)观测阴极材料表面的微观结构以及阴极材料与电解质材料结合面的微观结构。采用电化学工作站(CHI660A 型,上海辰华公司)对样品进行交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系列

阴极材料的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,有 8 个明显的衍射峰,相对强度的大小顺序与正交结构的标准卡片相吻合,其衍射峰分别出现在 22.90° 、 32.70° 、 40.20° 、 46.50° 、 57.9° 、 67.5° 和 77.5° 附近,可认定合成的粉体形成了单相层状钙钛矿结构,没有其他的杂质相生成。

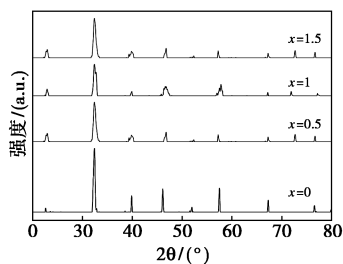


图 2 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)

系列阴极材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

2.2.1 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料分析

$\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 阴极在 1050°C 烧结 10h 后的 SEM 图见图 3。从图可以看出,当 Co 含量 $x=1.0$ 条件下,制得的 $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ 阴极表面孔隙密集地分布在阴极粉体周围,孔隙分布很均匀,颗粒普遍较小且分散都比较均匀、疏松,颗粒之间连接性较好;当 Co 含量 $x=0, 0.5, 1.5$ 时,孔隙减少且分布不均匀,颗粒普遍较大且分散不均匀,三相界面变小,导致阴极的比表面积下降,影响阴极与空气中氧的充分接触,进而影响材料的性能。

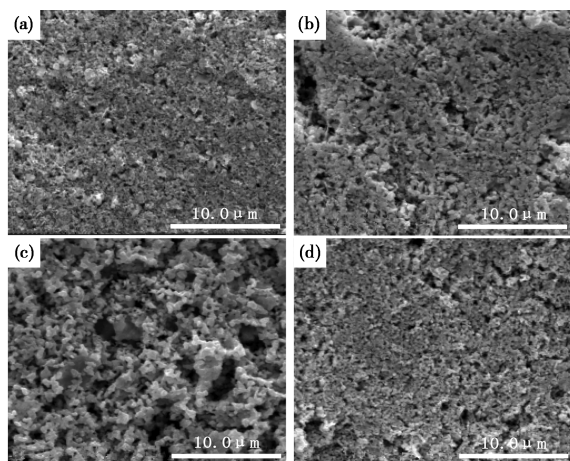


图 3 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$)

阴极在 1050°C 烧结 10h 后的 SEM 图

[(a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1.0$; (d) $x=1.5$]

2.2.2 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂覆 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的分析

在 Co 含量为 $x=1.0$, 1050°C 烧结 2h 条件下, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂覆 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 横截面

的 SEM 图见图 4。从图可以看出, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极颗粒均匀细小,具有较好的多孔结构, $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 电解质很致密,内部只有少量封闭的气孔,两者的界面结合比较紧密,没有出现明显分层现象。

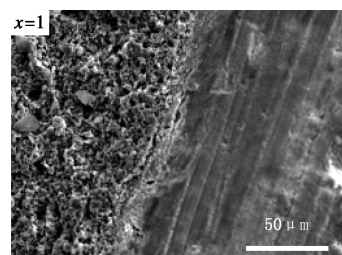


图 4 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂覆 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 横截面的 SEM 图

2.3 交流阻抗分析

为了考察 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系列阴极材料的可行性,对它的电化学性能进行了测试,对称电池在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 范围内,每隔 50°C 测试一个温度值的电化学阻抗谱,进而计算出其极化阻抗。

在 $700\sim 850^\circ\text{C}$, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂覆 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 电解质上的交流阻抗曲线见图 5。 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极在不同温度的阻抗值见表 1。从图 5 和表 1 可知,随着 Co 掺杂量逐渐增加, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 阴极的极化界面电阻 (R_p) 在每个测试温度下都呈现出先减小后增大的趋势,而当 Co 掺杂量一定时,随着温度的升高, $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 阴极的 R_p 值逐渐增大;特别是当 Co 掺杂量 $x=1.0$ 时, $\text{SmBaFeCoO}_{5+\delta}$ 阴极 R_p 值最小,在 700°C 、

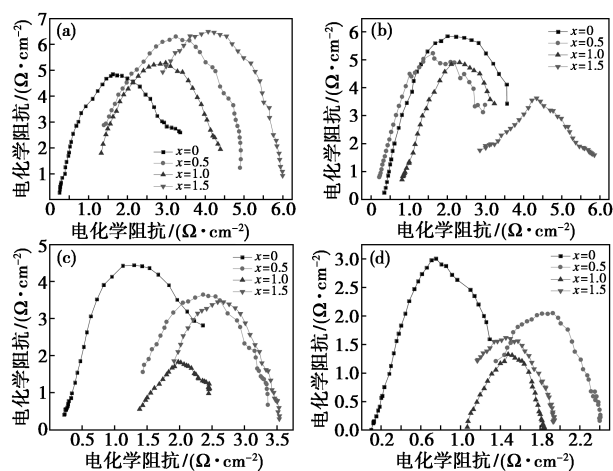


图 5 $\text{SmBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ 阴极涂覆

$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 上的交流阻抗曲线图

[(a) 700°C ; (b) 750°C ; (c) 800°C ; (d) 850°C]

表 1 SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} 阴极在不同温度的阻抗值

Co 含量	不同温度的阻抗值			
	700℃	750℃	800℃	850℃
$x=0$	3.207	3.162	2.132	1.193
$x=0.5$	3.104	2.760	1.927	1.041
$x=1.0$	3.070	2.424	1.063	0.763
$x=1.5$	3.086	3.005	1.621	0.950

750℃、800℃、850℃ 时, R_p 值相应为 3.070、2.424、1.063、0.763。在双钙钛矿结构中以 Fe 基为体系, 掺入 Co 元素, 由于 Co 具有优异的表面氧交换性能以及氧离子扩散性能, 但是 Co 在高温氧化气氛中稳定性差, 挥发比较严重, 因此以 Fe 基为体系, Fe 能很大程度提高材料的电化学稳定性和热稳定性。

2.4 电导率分析

SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} 阴极电导率随温度变化曲线见图 6。从图可以看出, 在 300~500℃ 条件下, 随着 Co 掺杂量的增加, SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} 的电导率先增大再减小态势, 在 850℃, Co 掺杂量 $x=1.0$ 条件下, SmBaFeCoO_{5+δ} 的电导率最大达到 58.68 S/cm。当 Co 掺杂量 $x=1.5$ 时, 电导率呈下降趋势, 这主要因为随着温度升高和 Co 掺杂量增加, Co 在晶格中产生大量的氧空缺, 使得 Co 离子由高价态转变为低价态, 从而 Co 和 O 的共价键降低导致电导率降低。

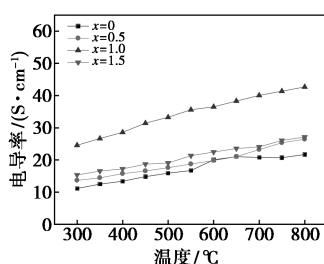


图 6 SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} 阴极电导率随温度变化曲线图

3 结论

(1) 合成 SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} ($x=0; 0.5; 1; 1.5$) 阴极材料, 具有双钙钛矿结构, 颗粒细小, 气孔分布均匀, 且与电解质材料结合良好。

(2) SmBaFe_{2-x}Co_xO_{5+δ} ($x=0; 0.5; 1; 1.5$) 阴极材料随着 Co 掺杂量的增加, 其电导率呈先增大再减小态势。在 850℃, Co 掺杂量 $x=1.0$ 时,

SmBaFeCoO_{5+δ} 的极化界面电阻 R_p 值最小, 电导率最大。

参考文献

- [1] Li W D, Cheng Y, Zhou Q J, et al. Evaluation of double perovskite Sr₂FeTiO_{6-δ} as potential cathode or anode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 12393-12400.
- [2] Jin F J, Shen Y, Wang R, et al. Double-perovskite PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+δ} as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 234(8): 244-251.
- [3] Zhou Q J, Wang F, Shen Y, et al. Performances of LnBaCo₂O_{5+x}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(8): 2174-2181.
- [4] Tsvetkova N S, Zuev A Y, Tsvetkov D S. Investigation of Gd-BaCo_{2-x}Fe_xO_{6-δ} ($x=0, 0.2$)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 403-408.
- [5] Lü S Q, Long G H, Ji Y, et al. SmBaCoCuO_{5+x} as cathode material based on GDC electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(6): 2824-2828.
- [6] Guo W N, Guo R S, Liu L, et al. Thermal and electrochemical properties of layered perovskite PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+δ} ($x=0, 1, 0.2$ and 0.3) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(36): 12457-12465.
- [7] Zou J, Park J, Kwak B, et al. Effect of Fe doping on PrBaCo₂O_{5+δ} as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2012, 206: 112-119.
- [8] Zhou W, Ran R, Shao Z P. Progress in understanding and development of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192(2): 231-246.
- [9] Meng J L, Liu X J, Yao C G, et al. Investigations on structures thermal expansion and electrochemical properties of La_{0.75}Sr_{0.25}Cu_{0.5-x}Co_xMn_{0.5}O_{3-δ} ($x=0, 0.25$, and 0.5) as potential cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2015, 186: 262-270.
- [10] Zhu C J, Liu X M, Yi C S, et al. High-performance PrBaCo₂O_{5+δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3504-3507.

收稿日期: 2016-09-29

修稿日期: 2017-12-26