

固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备与性能

吴亚楠¹ 李松波^{1*} 安胜利² 李向国¹

(1.内蒙古科技大学化学与化工学院,包头 014010;

2.内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.8, 0.7$, $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 系列阴极材料,通过热重-差热分析(TG-DTA)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、直流四探针法对材料的结构与性能进行研究。XRD 研究表明,不同成分的干凝胶在 1000℃ 煅烧时,全部形成钙钛矿相,并且不同成分的阴极材料与电解质 SDC 在煅烧的过程中未发生反应,具有良好的化学稳定性。采用直流四电极法测试了阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列的电导率,结果表明,在测试温度 400~800℃ 条件下,阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列具有较高的电导率,其中 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 样品具有最高的电导率,在 800℃ 时电导率达到了 691.71S/cm。

关键词 阴极材料,溶胶-凝胶法,电导率,钙钛矿

Synthesis and property of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cell by sol-gel

Wu Yanan¹ Li Songbo¹ An Shengli² Li Xiangguo¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010; 2.School of Metallurgical and Material Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010)

Abstract The series of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.8, 0.7$; $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$) cathode materials were prepared by sol-gel method. The structure and properties of material were measured by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and four-probe DC method. The results of XRD showed that the perovskite phase was formed when the xerogels of different compositions were calcined at 1000℃, and the cathodic materials of different compositions did not react with the electrolyte SDC during the calcined process and had good chemical compatibility. The conductivity of material was tested by direct current four-probe method. The results indicated that sample had the highest conductivity in the temperature of 400~800℃, and the conductivity reached 691.71S/cm at 800℃.

Key words cathode material, sol-gel method, conductivity, perovskite

固体氧化物燃料电池(SOFC)由于其高效率、燃料灵活性以及作为先进的低污染排放发电系统而受到广泛关注^[1-2]。但是,目前 SOFC 的成本在实际应用中存在一定的问题。为了使其在经济上具有一定的竞争力,无论是材料的成本还是 SOFC 系统的制造成本都必须大幅度的降低^[3-4]。传统的 SOFC 工作温度高、密封难、材料稳定性和长期工作稳定性差,工作温度从高温(900~1000℃)降低至中温(500~800℃)有助于材料的选择、成本的降低以及提高

使用寿命^[5-6]。因此,研发适合中温条件下具有良好催化性能的阴极材料,成为受关注的研发课题^[7]。

钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系因具有良好的氧还原催化活性、较高的离子混合(电子-离子)电导率、与大多数 SOFC 的电解质材料有着较高的化学相容性以及相近的热膨胀系数,近年来受到广泛的研究^[8]。Wang 等^[9]采用固相法制备了 $(\text{LaSr})(\text{CoFeCu})\text{O}_{3-\delta}$, 在 400℃ 时电导率最高达到 438 S/cm, 在 700℃ 时最大输出功率为 1.24W/cm, 展示

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51474133);内蒙古自然科学基金资助项目(2017MS0218)

作者简介:吴亚楠(1990-),女,研究生,主要研究固体氧化物燃料电池阴极材料。

联系人:李松波(1972-),男,博士,教授。

了良好的电化学性能。Ma 等^[10]采用固相法研究了将 Ni 掺杂到 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系中并组装成对称电池, 以湿度为 3% 的 C_4H_8 为燃料气, 在 750℃ 时最大开路电压为 1.18V、最大功率密度为 400 W/cm, 在长时间测试下展示了良好的化学稳定性以及催化性能。李松波等^[11]采用溶胶-凝胶法研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_3$ 系列阴极材料, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ 在 800℃ 时电导率达到了 646.8 S/cm, 展示了良好的导电性能。基于前期的文献综述, 本研究采用过渡元素 Cu、Mn、Ni 掺杂到 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系中, 考察不同的掺杂元素对电化学性能的影响。

目前, 阴极材料的主要合成方法为固相法, 该方法虽操作简单, 但存在反应周期长、合成温度高、粒度不均匀等问题而受到限制^[12]。而溶胶-凝胶法操作简单, 并且可制备出粒度均匀、比表面积大、便于低温处理的阴极粉体, 克服了固相法存在的弊端。因此本研究采用复合溶胶-凝胶法制备阴极材料, 以 EDTA 为主螯合剂, 柠檬酸辅助, 利用螯合物对金属离子具有较强的络合作用, 且不会产生分级络合, 从而避免金属离子偏析^[13-14]。通过使用溶胶-凝胶复合法制备出粒度小且均匀的阴极粉体与电解质 SDC, 研究了阴极材料的物相、SDC 的加入对材料的物相结构和化学稳定性的影响, 并考察了材料的微观形貌及电导率。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、65% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、EDTA、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、65%~68% 硝酸、25%~28% 氨水、 Sm_2O_3 、 $\text{CeCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 均为分析纯。

1.2 阴极粉体与电解质的制备

首先按照化学计量比称取 La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、柠檬酸, 随后将称量好的 La_2O_3 溶于浓硝酸中, 并加入适量的去离子水制成 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。将按化学计量比称好的金属硝酸盐依次溶于上述 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 将 1g EDTA 粉末溶解到 1.15mL 的氨水中^[15], 并加热搅拌使其充分溶解, 得到 EDTA 的氨水溶液。将 EDTA 的氨水溶液溶于金属硝酸盐混合溶液中, 放在恒温磁力加热搅拌器上, 加热搅拌。把称量好的柠檬酸加

入上步混合溶液中, 最后加入适量的氨水调节溶液的 pH 为 8~9, 将其放在恒温磁力加热搅拌器中 80℃ 加热搅拌数小时, 溶液逐渐变为溶胶最终得到凝胶。将凝胶物置于石英烧杯中, 在电阻炉上加热, 会看到黏稠胶状物逐渐膨胀、干燥, 一段时间后自燃, 继续加热得到蓬松物, 在玛瑙研钵中研磨, 将残留物放置于瓷坩锅中, 在马弗炉中 1000℃ 下烧结 4h, 待其自然冷却。将煅烧后的粉体在玛瑙研钵中研磨, 即得到所需 LSFCC 阴极粉体。掺杂 Ni、Mn 的阴极粉体用上述方法制得。

电解质粉体 SDC 采用相同的方法合成, 初始粉体在 800℃ 热处理 2h, 降至室温后备用。

1.3 复合阴极 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC 系样品的制备

将煅烧后的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列阴极粉体与电解质 SDC 按质量比 1:1 在型星式球磨机上混合球磨 12h, 以无水乙醇为溶剂, 干燥后的样品在 950℃ 焙烧 5h 待用。

1.4 条状 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列样品的制备

分别称量适量的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列粉体, 倒入条形模具中。利用 DY-20 台式压片机在 200MPa 下将其压成 40mm×5mm 的样品。将压好的样品条置于马弗炉中, 在 1000℃ 下恒温烧结 10h, 自然冷却至室温后得到 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列样品, 备用。

1.5 表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射 (XRD) 仪对样品进行微观结构分析, $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), 工作电流为 300mA, 工作电压为 40kV, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。采用德国 Carl Zeiss 公司的 sigma 500 AMCS 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 来观察样品的微观形貌。采用德国耐驰仪器制造有限公司的 STA2500 Regulus 型同步热重分析仪 (TGA) 测试样品的热稳定性。材料的电性能采用北京瑞士万通有限公司的 PGSTAT302N 型电化学工作站, 以直流四探针测试样品的电导率。

2 结果及讨论

2.1 阴极材料的热分析

为了确定干凝胶的点火温度, 以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为例进行了 TG-DTA 热分析, 结果见图 1。

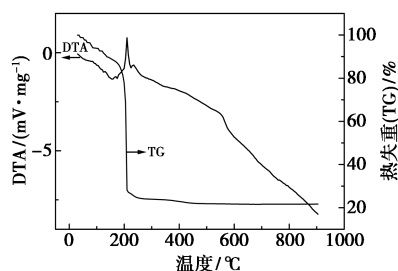


图 1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 TG-DTA 曲线图

由图 1 中 TG 曲线可知,在 $30\sim 150^\circ\text{C}$,质量损失只有 10%,这是由于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 干凝胶中剩余水分和部分结合水的挥发造成的;在 $160\sim 210^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线上出现一个很陡的质量损失台阶,伴随着 60% 的质量损失;在 210°C 处,出现一个尖锐的放热峰,这是由于有机物柠檬酸和 EDTA 的分解;在 $220\sim 500^\circ\text{C}$ 时,有 10% 的质量损失。从 DTA 曲线上可以看出,在 240°C 处有一个较小的放热峰,这是由于硝酸盐的热分解释放出氮的氧化物所造成的;当温度在 600°C 以上时, TG 曲线趋于平缓,说明阴极材料中的水分已经挥发完全,有机物柠檬酸、EDTA 和硝酸盐已经被彻底的氧化分解,进一步说明形成了稳定的钙钛矿型复合氧化物。因此干凝胶的焙烧温度至少应在 600°C 以上,本研究选定的焙烧温度为 1000°C 。

2.2 XRD 分析

图 2 是 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列阴极粉体在 1000°C 烧结 4h 后的 XRD 谱图。由图 2 可知,不同比例、不同掺杂元素的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 样品与具有斜方六面体结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 晶体 (PDF48-0124) 匹配良好,且 XRD 图没有其他杂质晶相衍射峰出现,说明以 EDTA-柠檬酸为复合络合剂,对金属离子 La、Sr、Co、Fe、Ni、Mn 具有非常好的络合能力,金属离子没有发生偏析现象。

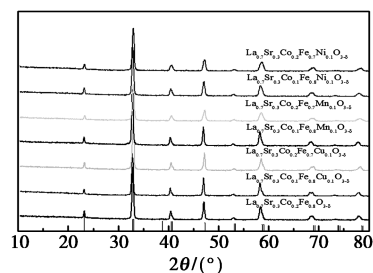


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 谱图

图 3 是复合阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC、电解质 SDC、纯阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$

$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 谱图。由图可以看出,在各个样品的谱图中除了电解质 SDC 和纯阴极材料的主要衍射峰以外,无其他杂相衍射峰出现,并且相应的峰位也没有发生移动,说明在球磨过程中 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 SDC 两者之间并未发生固相反应,只是由二者简单的复合在一起,组成了复合阴极材料。这说明 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料在 950°C 以下不会与电解质 SDC 发生化学反应,二者之间具有良好的化学相容性。

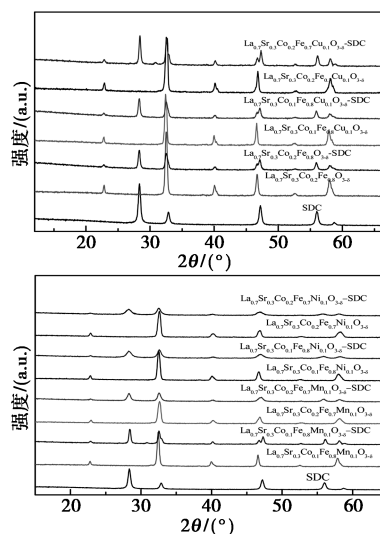


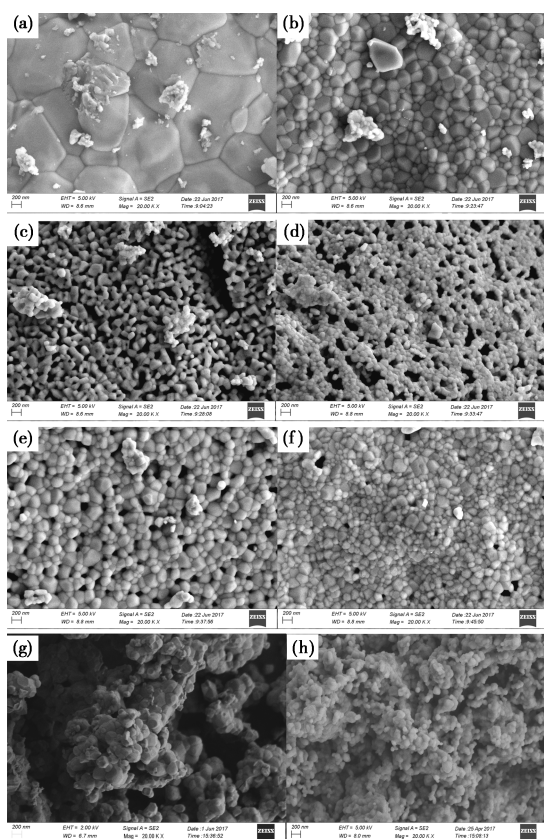
图 3 复合阴极材料、SDC、纯阴极材料的 XRD 谱图

[(a) Me = Cu; (b) Me = Ni, Mn]

2.3 粉体的形貌分析

阴极材料的颗粒度越均匀,比表面积越大,越有利于电极材料的烧结性能,也越有利于在电池组装工艺中电极的制备,对后续组装电池性能的测试效果越好^[11]。

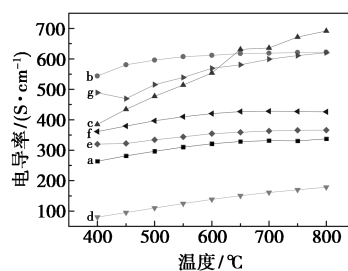
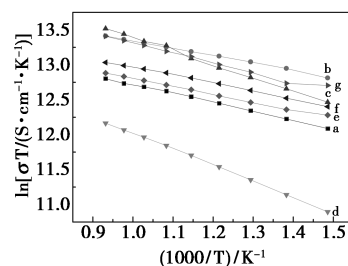
图 4 为 1000°C 焙烧 4h 制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ SEM 图。从图 4(a)、图 4(b)中可以看出,采用 EDTA-柠檬酸复合溶胶-凝胶法制备的阴极粉体粒径较小,分散度良好,并且具有良好的结晶度。这是因为,在 EDTA 和柠檬酸双重络合作用下,金属离子发生酯化反应,形成了网状结构,使颗粒之间的距离增大,降低了团聚能力,从而有效地阻止了体系中发生团聚现象。从图 4(e)、图 4(f)、图 4(g)中可以看出,虽然颗粒度较细且均匀但存在孔洞。说明形成的阴极粉体结晶度不高。在图 4(c)、图 4(d)中可以很明显的看到存在大量的空隙,结晶情况不太乐观。造成这种现象的原因可能归因于煅烧的温度不够高、时间不够长。

图 4 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 SEM 图[(a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(d) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(e) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(f) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(g) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(h) 条状 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的横断面]

从图 4(h)中可以看出,溶胶-凝胶法制备的样品呈现出良好的显微结构,阴极粉体间存在疏松多孔的无规则结构,这种结构拓宽了三相界面,有利于氧离子的运输,从而提高了阴极材料的电导率和电化学性能。

2.4 电导率分析

用直流四探针法测试不同温度下样品的电导率。图 5 为阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 区间内电导率测试结果。如图 5 所示, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的电导率总体呈现随测试温度的升高而增大的趋势。在实验测试温度内,除样品(c)的电导率上升幅度较大外,其他样品电导率的增加趋势比较缓慢,呈现出半导体导电性能,此时的导电机理为小极化子导电。这是由于随着测试温度的增加,载流子的迁移速率增大,导

图 5 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率与温度的关系[(a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(d) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(e) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(f) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(g) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$]图 6 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率 Arrhenius 曲线[(a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(c) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(d) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(e) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(f) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;(g) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$]

材料中小极化子能量的增加,进而使扩散速度加快,并且材料中的晶界等化学缺陷对小极化子的阻碍较小,使其流动更加“流畅”^[11]。样品(c)表现出的导电行为除了小极化子导电机理以外,结合 SEM 图可知,由于样品的颗粒度均匀且细、比表面积大、结晶良好,增加了阴极-电解质-空气三者间的接触面积,对其电导率产生了有益作用。除样品(d)的电导率在 500°C 以下未达到 SOFC 阴极材料不低于 $100\text{S}/\text{cm}$ 的最低要求以外,其他样品均满足此要求, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 系列阴极粉体在中低温展示了良好的导电性能。图 6 为测试温度内阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电导率的 Arrhenius 曲线。由图可知, $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 的线性关系良好,说明符合小极化子导电机理,满足 Ar-

Arrhenius 关系式,如式(1):

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

式中, σ 为样品的电导率, S/cm; A 为指前因子, k ; E_a 为活化能, J/mol; k 为玻尔兹曼常数, 1.38066×10^{-23} J/K; T 为绝对温度, K。

3 结论

(1) 干凝胶中的有机物柠檬酸和 EDTA 在 160~210℃ 下发生燃烧反应。温度达到 1000℃ 时, 形成了良好的钙钛矿型氧化物。

(2) 掺杂不同元素、不同比例的阴极粉体在 1000℃ 均形成了稳定的钙钛矿结构, 且与标准卡片进行匹配, 其特征峰重合性良好, 未发生小角度偏移, 并且在 950℃ 以下, 与电解质 SDC 具有良好的化学相容性。

(3) 随着温度的升高, 所得的阴极粉体电导率也随之增大。阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率在 800℃ 时达到了最大值 691.71 S/cm。

参考文献

- [1] Minh N Q. Ceramic fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563-588.
- [2] Larminie J, Dicks A. Fuel cell systems explained[M]. England: Wiley, 2013.
- [3] Jiang S P, Zhang L, Zhang Y J. Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gelcasting for solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem, 2007, 17(25): 2627-2635.
- [4] Dai H L, Chen H, He S C. Improving solid oxide fuel cell performance by a single-step co-firing process[J]. J Power Sources, 2015, 286: 427-430.
- [5] Molenda J, Świerczek K, Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(2): 657-670.
- [6] Brett D J L, Atkinson A, Cumming D, et al. Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500~600℃) solid oxide fuel cells with copper based anodes[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(21): 5649-5662.
- [7] Ivers-Tiffée E, Weber A, Herbsttritt D. Modelling and DC-polarisation of a three dimensional electrode/electrolyte interface[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(10/11): 1805-1811.
- [8] Royer S, Duprez D, Kaliaguine S. Oxygen mobility in LaCoO_3 perovskites[J]. Catalysis Today, 2006, 112(1/4): 99-102.
- [9] Wang Sea-Fue, Yeh Chun-Ting, Wang Yuh-Ruey, et al. Effects of $(\text{LaSr})(\text{CoFeCu})\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on the characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2012, 201: 18-25.
- [10] Ma Zhaohui, Sun Chunwen, Ma Chao, et al. Ni doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ symmetrical electrode for solid oxide fuel cells[J]. Science Direct, 2016, 37(8): 1347-1353.
- [11] 李松波, 杨燕茹, 张英杰, 等. SOFC 阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_3$ 的制备和性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013(s2): 487-490.
- [12] 靳宏建, 王欢, 张华, 等. 甘氨酸-硝酸盐法合成 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料及其性能[J]. 无机材料学报, 2012, 27(7): 751-756.
- [13] 胡智, 黄晓巍, 陈杨辉. EDTA-甘氨酸法制备 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料及其性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(12): 2585-2591.
- [14] 罗凌虹, 黄祖志, 邵由俊, 等. 静电纺丝法制备中温固体氧化物燃料电池阴极用纳米 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ 纤维[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1031-1036.
- [15] Qin Guoheng, Huang Xiaowei, Chen Jing, et al. Synthesis of Sr and Mg double-doped LaAlO_3 nanopowders via EDTA-glycine combined process[J]. Powder Technology, 2013, 235(2): 880-885.
- [16] 姜卫清, 黄卫红, 陆晓华. 活性炭纤维及其应用研究进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(6): 4-6.
- [17] 金枝, 赵广杰. 水蒸气活化液化木基活性炭纤维孔隙结构表征[J]. 科技导报, 2014, 32(9): 26-30.
- [18] Nakagawa Y, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H_3PO_4 and ZnCl_2 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 103(1-3): 29-34.
- [19] Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation[J]. Carbon, 2000, 38(13): 1873-1878.
- [20] 程祥珍, 肖加余, 谢征芳, 等. 活性炭纤维研究与应用进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 283-288.

收稿日期: 2017-06-26

(上接第 187 页)

- [2] Villar-Rodil S, Suarez-Garcia F, Paredes J I, et al. Activated carbon materials of uniform porosity from polyaramid fibers[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(24): 5893-5908.
- [3] 莫德清, 叶代启. 活性炭纤维表面改性及其在气体净化中的应用[J]. 环境科学与技术, 2008, 12(9): 77-81.
- [4] 李永贵, 赵苗, 梁继选. 国内活性炭纤维的应用研究与开发[J]. 纺织学报, 2006, 19(6): 100-103.
- [5] Yusof N, Ismail A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 93: 1-13.
- [6] 程祥珍, 肖加余, 谢征芳, 等. 活性炭纤维研究与应用进展[J].

收稿日期: 2017-06-20