

中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的制备与性能研究

孙丽萍¹ 霍丽华¹ 赵辉^{*1} Christophe Pijolat²

(¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

(² Ecole Nationale Supérieure des Mines, Centre SPIN,
LPMG-URA CNRS 2021, Saint Etienne Cedex 2, France)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐法合成了新型中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)阴极材料 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (SCC, $x=0.0\sim 0.25$)。利用 XRD 和 SEM 对材料的结构、化学稳定性和微观形貌进行分析表明, 该阴极材料与电解质 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (CGO) 在 1000 °C 烧结时不发生反应; 且烧结 2 h 后, 二者之间形成良好的接触界面。利用交流阻抗和直流极化技术对电极的性能进行研究发现, 随着 Ce 掺杂量的增加, 极化电阻逐渐减小; $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 在空气中的极化电阻最小, 750 °C 为 $0.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 氧分压测试结果显示电极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷迁移过程。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC); 阴极材料; $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$; 电极反应

中图分类号: O614.33*7; O614.33*2; O614.121 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)09-1545-05

Synthesis and Performance of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ Cathode Materials for IT-SOFC

SUN Li-Ping¹ HUO Li-Hua¹ ZHAO Hui^{*1} Christophe Pijolat²

(¹ Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(² Ecole Nationale Supérieure des Mines, Centre SPIN, LPMG-URA CNRS 2021, Saint Etienne Cedex 2, France)

Abstract: The samples of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (SCC, $x=0.0\sim 0.25$) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) were prepared by the glycine-nitrate process and characterized by XRD and SEM. The results showed that SCC had no reaction with electrolyte $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (CGO) at 1000 °C in air. SEM results indicated that the electrode formed good contact with CGO electrolyte after sintering at 1000 °C for 2 h. AC impedance spectroscopy and DC polarization measurements showed that the polarization resistance decreased with the doping of cerium in the lattice. The optimum value of $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ resulted in $0.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ area specific resistance (ASR) at 750 °C in air. The charge transfer process was the rate-limiting step of the electrode reactions as indicated by the oxygen partial pressure measurement.

Key words: intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC); cathode materials; $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$; electrode reaction

0 引言

近年来中温固体氧化物燃料电池的研究得到人们的重视。降低电池工作温度可以降低成本, 增

加材料的选择范围, 提高电池的使用寿命, 但是随着工作温度的降低电池的阴极活性也迅速下降。因此, 开发在 600~800 °C 下对氧还原反应具有较高催化活性和良好导电性能的阴极材料得到了广泛

收稿日期: 2007-04-16。收修改稿日期: 2007-06-06。

教育部研究重点项目(No.206044, 205050)、黑龙江省杰出青年科学基金和黑龙江大学校青年基金(No.QL200620)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

第一作者: 孙丽萍, 女, 29岁, 博士研究生; 研究方向: 固体氧化物燃料电池。

关注^[1-3]。

大量的研究证明 K_2NiF_4 结构的 Ln_2NiO_4 及其掺杂体系具有较好的氧扩散和氧交换能力以及很高的混合导电性,是一种理想的阴极材料^[4-7]。关于 Ln_2NiO_4 体系的研究主要集中在 A 位掺杂低价元素或者 B 位掺杂其他过渡族金属元素方面。这种掺杂有利于向体系中引入氧空位,提高阴极材料的混合导电性,从而改善电极性能^[8,9]。 Ln_2CuO_4 化合物具有很高的电子导电率,它的高温超导和磁性一直是人们研究的热点^[10,11]。但是 Cu 系 K_2NiF_4 结构复合氧化物在 SOFC 中的应用研究却较少^[12,13]。近来的研究发现通过在 A 位掺杂高价态金属离子(例如 Ce^{4+})可在 Ln_2CuO_4 体系中引入一定量的间隙氧离子,从而使其具有离子-电子混合导电性^[14],在作为固体氧化物燃料电池阴极方面具有潜在的研究价值。但到目前为止,仅见 Masood 等^[13]报道了铈掺杂的 Nd_2CuO_4 阴极材料的性能,对于 A 位为其他稀土元素的此类材料还未见报道。而用半径更小的稀土元素 Sm 来替换 Nd 则会使容限因子发生变化,晶体结构进一步偏离 T' 结构,发生晶格畸变,形成正交相,使部分晶格氧的结合能降低,更有利于氧离子的传导,可望提高阴极电极性能。因此本工作以 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ (SCC)作为阴极材料,考察其作为中温固体氧化物燃料电池阴极的电化学性能。

1 实验部分

1.1 SCC材料的合成

$Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ (SCC, $x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 材料采用甘氨酸-硝酸盐法制备:将按化学计量比取一定量的金属硝酸盐溶液混合,加入与溶液中金属离子总的物质的量比为 2:1 的甘氨酸,快速加热浓缩,直至剧烈燃烧,产生粉末状的氧化物。将粉末研磨后,在空气中于 1100 °C 烧结 10 h 得到产物,产物相纯度以及化学稳定性通过粉末 XRD 进行表征。

1.2 电极的制备

$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.9}$ (CGO)粉末制备见文献^[15]。CGO 陶瓷片由粉末在 100 MPa 下加压成型,再于 1400 °C 烧结 10 h,得到的电解质陶瓷片致密度大于理论密度的 95%。取 200 mg 的 SCC 粉末,加入约 0.5 mL 含有 4% 乙基纤维素的松油醇,研磨,将得到的浆状物均匀地涂在 CGO 陶瓷片的一侧作为工作电极,另一侧均匀地涂上铂浆作为对电极, Pt 参比电极制备

于工作电极的同一侧,然后在空气中 1000 °C 烧结 2 h,得到测试电池。各个电极的分布示意图参见文献^[9]。电极的微观结构用 SEM(Hitachi, S-4700 FEG)进行观察。

1.3 材料的结构及电化学性能表征

合成的粉料采用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析,工作电流 10 mA,管压 40 kV, Cu $K\alpha$ 靶辐射($\lambda=0.15406$ nm)。电极的电化学性质用交流阻抗技术进行研究(Autolab PGState30 电化学工作站),扫描频率 1 MHz~0.01 Hz,测试条件为空气-氮气混合气氛,温度为 550~750 °C。阴极极化曲线的测定通过电压阶梯扫描得到^[16]。阴极上的极化过电位通过下式计算: $\eta_{WE}=\Delta U_{WR}-iR_{el}$, η_{WE} 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ 在 1100 °C 焙烧 10 h 后的 XRD 图。XRD 分析表明样品经烧结后形成单相 K_2NiF_4 结构材料。Ce 掺杂到 Sm 位的固溶度为 20%,当 Ce 掺杂量为 25%时,则有 Sm_2O_3 杂相生成。为了考察材料的化学稳定性,将 SCC 与 CGO 粉体进行混合,在 1000 °C 空气中烧结 4 h。通过对该混合粉体的 XRD(图 2)检测发现,图中各个衍射峰分别归属于 SCC 和 CGO 的特征衍射峰,没有其他的杂峰出现,因此,可以认为 SCC 在 1000 °C 以内与电解质 CGO 之间不会发生化学反应。

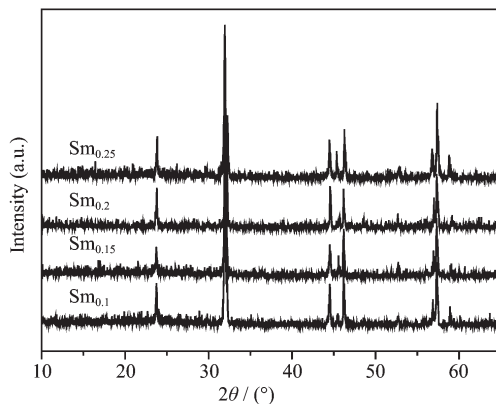


图 1 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 在空气中 1100 °C 焙烧 12 h 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) sintered at 1100 °C in air for 10 h

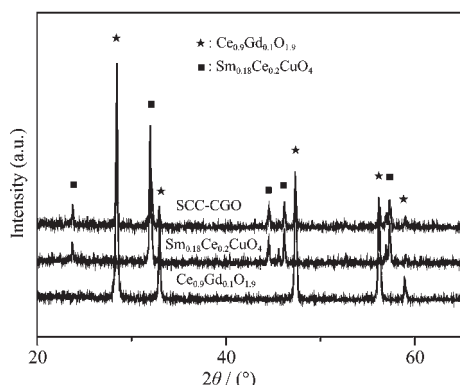


图2 SCC($x=0.2$)、CGO 和 SCC02-CGO 粉末焙烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for SCC($x=0.2$), CGO and SCC02-CGO powder

2.2 SCC 阴极的微结构

图 3(a)和(b)分别为 1000 °C 烧结的 SCC 阴极表面及横断面的扫描电镜图像。可以看出,SCC 的粒子尺寸在 3~5 μm ,粒子之间出现一定的烧结连接,形成较好的多孔结构,孔径约为 3~5 μm 。从横断面

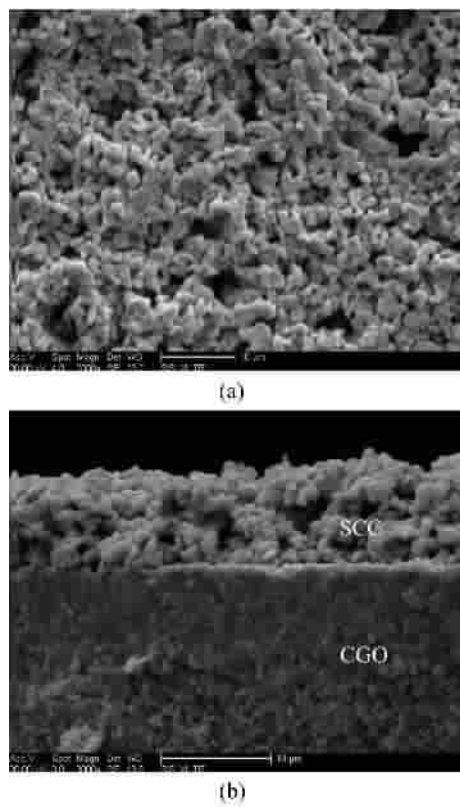


图3 SCC02 阴极在 1000 °C 烧结后的表面(a)和横断面(b)SEM 图像

Fig.3 SEM images of the SCC02 electrode sintered at 1000 °C (a) and the cross-section image of the test cell (b)

图像可以看出,1000 °C 烧结 2 h 后,阴极材料 SCC 与 CGO 的界面结合良好,没有互扩散现象,电极平均厚度约为 10 μm 。阴极是疏松多孔的,形成了足够多的三相界面,为气体的传输、离解和离子传输带来了方便,可以大大降低界面极化电阻。低于此温度烧结,电极与电解质的结合不很牢固。

2.3 电化学表征

图 4 为 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0,0.1,0.15,0.2$) 电极在空气中不同温度下的极化电阻曲线图。随 Ce 掺杂量的增加,电极极化电阻逐渐减小。当 Ce 掺杂量达到 0.2 时,体系的极化电阻值最小。这可能是由于 Ce 的掺杂在体系中引入间隙氧,从而使材料具有较高的氧离子传递性能,降低了电极的极化电阻;另外,从阴极表观活化能数据可以看出,随着 Ce 掺杂量的增加,电极的表观活化能变化范围在 1.43~1.68 eV 之间。这与文献报道的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 材料的氧表面交换活化能(1.61 eV)相近^[17],说明电极反应主要是由于氧的表面交换过程决定的。在后续的研究中,我们只考察 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 的电化学性质。

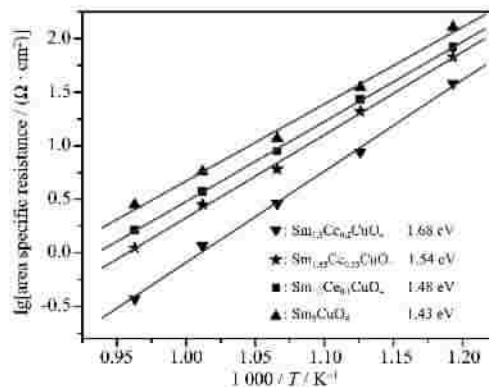


图4 在空气中 SCC 电极的极化电阻的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plots of the polarization resistances of SCC electrodes in air

图 5 为 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在空气中不同测试温度下的交流阻抗谱图。可以看出,随着测试温度的升高,电极的极化电阻逐渐减小,氧催化活性增强,这是因为随温度升高,阴极材料的电导率增加,同时吸附和解离氧气的的能力增强。在 750 °C 下电极的极化电阻为 0.37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,说明该电极具有较好的电极活性。这一结果要优于文献报道的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 电极^[13],主要原因有以下两点:一是与文献比较,本论文采用的电极烧结条件能够形成较好的电极微观结构,有利于氧的输运、离解和氧离子迁移,从而降低界面极化电阻;二是以半径较小

的钐替代钕,导致 T' 相的 Nd_2CuO_4 转变成正交相的 Sm_2CuO_4 ^[11],这种结构上的转变可能影响到体系的氧离子传递及交换性能,导致电极性能发生改变。这方面的深入研究正在进行中。

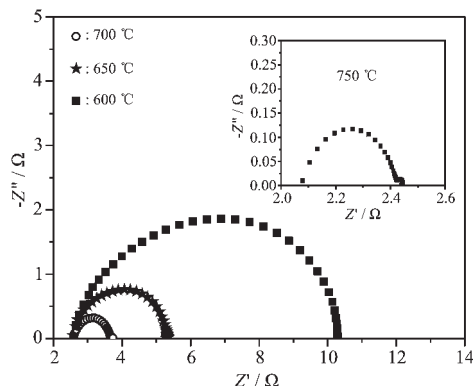


图 5 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在空气中不同测试温度下的阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra taken from $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ cathodes in air at various temperatures

图 6 为 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在 750 °C 不同氧分压下的交流阻抗谱。可以看出,随着氧分压的逐渐增加,极化电阻逐渐减小,且在不同的氧分压条件下,谱图中可明显观察到低频和高频段出现的 2 个连续的半圆弧。高频段半圆弧阻抗数值大于低频段半圆弧阻抗数值。由这 2 个半圆弧的弛豫频率和阻抗数值,分别得到它们对应的特征电容值,为 10^{-3} F 和 10^{-1} F。表明这 2 个半圆弧分别代表电极上的 2 个不同电化学反应过程。为了区分电极上的不同电化学反应所引起的贡献,我们采用等效电路来拟合测试结果,得到不同氧分压下高频段和低频段的阻

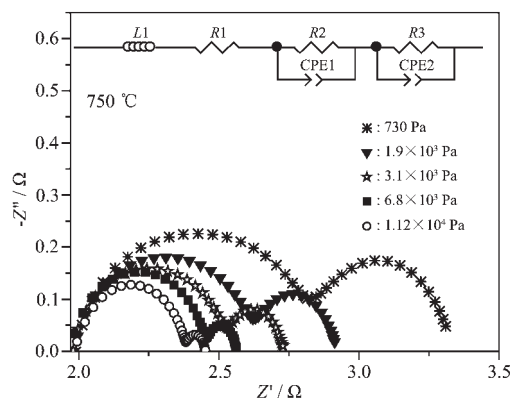


图 6 750 °C 下 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在不同氧分压下的阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra for the $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ cathode on CGO at 750 °C under various oxygen partial pressures

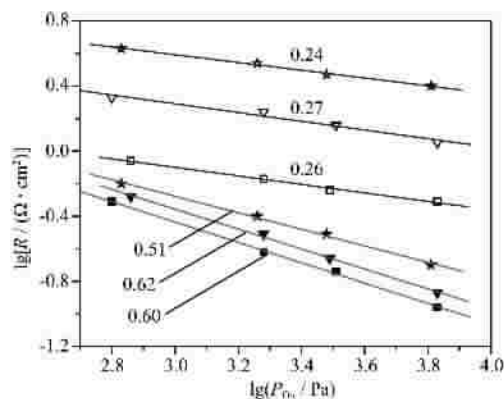
抗数值 R_H 、 R_L ,见表 1。可以看出,随氧分压的逐渐降低,低频段圆弧的阻抗数值变化较大,而相应的特征电容值不发生变化,表明与这 2 个半圆弧所对应的(电)化学反应机理并不随着温度和氧分压发生改变。

表 1 750 °C 不同氧分压测试条件下 SCC02 电极高频和低频的极化电阻

Table 1 Polarization resistances of SCC02 electrode at high frequency (R_H) and low frequency (R_L) under various oxygen partial pressures at 750 °C

P_{O_2} / Pa	R_H / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_L / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
3.1×10^3	0.53	0.22
1.9×10^3	0.67	0.31
730	0.88	0.52

为了确定电极上的反应速率控制步骤,测试了不同温度下 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极极化电阻随氧分压的变化曲线,如图 7 所示。从图中可以看出,极化电阻的变化与氧分压的变化呈线性关系;在不同温度下测得的曲线的斜率改变不大。通常,电极的极化电阻与氧分压的关系可以由下式来表示: $\text{ASR} = \text{ASR}_0(P_{\text{O}_2})^{-m}$,由 m 值的大小可以推断在电极上发生氧化还原反应时的速率控制步骤。 $m=0.25$ 代表电极的三相界面(TPB)上的电荷转移反应, $m=0.5$ 代表电极表面吸附氧的解离和扩散到三相界面的过程, $m=1.0$ 代表氧分子在电极内部的扩散过程^[18-20]。由图 7 得出,当测试温度分别为 650,700 和 750 °C 时, R_H



■: R_L 750 °C, ▼: R_L 700 °C, ★: R_L 650 °C, □: R_H 750 °C, ▽: R_H 700 °C, ☆: R_H 650 °C

图 7 不同温度下 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极极化电阻随氧分压变化曲线

Fig.7 Polarization resistance of $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ electrode vs P_{O_2} at various temperatures

和 R_L 所对应的 n 值分别约为 0.25 和 0.5, 且不随温度而改变。可以判断 R_H 所代表的是电极上发生的电荷转移反应, 而 R_L 则为电极上氧解离吸附的贡献。另外, 我们还可以看到, 在我们所测试的温度和氧分压范围内, R_H 的数值均大于 R_L 的数值, 表明在 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 阴极上发生电化学反应时, 电荷转移反应为主要的速率控制步骤。

电极的极化特性直接影响燃料电池的功率输出, 本文采用电压阶梯扫描法, 测试了 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极的阴极极化性能。图 8 为 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在空气中不同温度下测试得到的电流-电压极化曲线, 可以看出在相同的电流密度下随着测试温度的升高, $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 的阴极过电位逐渐降低, 750 °C 时在过电位较低的弱极化区 (<50 mV), 电流密度为 $86.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 阴极过电位为 43 mV。这一结果与同温度下 SmSrNiO_4 阴极材料测试的阴极过电位相当^[21]。这说明该电极有较好的电极活性, 值得做进一步的应用研究。

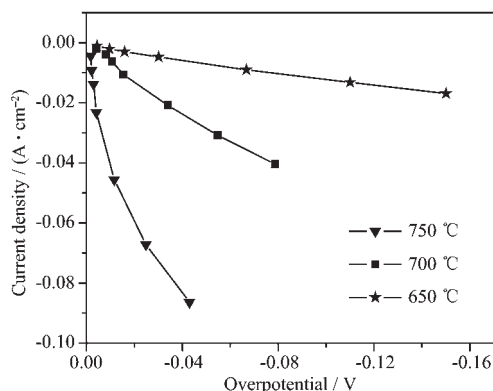


图 8 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极在空气中不同温度下的直流极化曲线

Fig.8 Over-potential-current density curves measured in air at various temperatures

3 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐法合成了 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (SCC) 阴极材料。在 1000 °C 空气中烧结得到的电极与 CGO 电解质可形成良好的接触界面, 其中当 Ce 掺杂量为 0.2 时, 电极 $\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 的极化电阻最小, 750 °C 的极化电阻为 $0.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由不同温度下极化电阻与氧分压的关系可知, 电极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷转移反应。在 750 °C 的测试条件下, 当电流密度为 $86.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,

$\text{Sm}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极有较低的阴极过电位(43 mV)。

参考文献:

- [1] Mauire B, Gharbage F M, Marquese B, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**127**:329~335
- [2] Steele B C H. *Solid State Ionics*, **2000**,**134**:3~20
- [3] Jiang Y, Virkar A V, Zhao F. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148** (10):A1091~1099
- [4] Kharton V V, Tsipis E V, Yaremchenko A A, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**166**(1~2):327~337
- [5] Zhao H, Huo L H, Sun L P, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2004**,**88**:160~166
- [6] Boehm E, Bassat J M, Mauvy F, et al. In A. J. Mc. Evoy., *Proc. of the 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, U. Bossel, Oberrohrdorf, Switzerland, **2000**:717~724
- [7] Shaw C, Kilner J. *Proc. of the 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*[C]. Luzerland, **2002**.586
- [8] Wang Y S, Nie H W, Wang S R, et al. *Materials Letter*, **2006**,**60**:1174~1178
- [9] LI Qiang(李 强), FAN Yong(范 勇), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2006**, **22**(11):2025~2030
- [10] Goodenough J B, Manthiram A. *J. Solid State Chemistry*, **1990**,**88**:115~139
- [11] Ganguly P, Rao C N. *J. Solid State Chemistry*, **1984**,**53**:193~216
- [12] Li Q, Zhao H, Huo L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**:1508~1512
- [13] Soorie M, Skinner S J. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:2081~2086
- [14] Spinolo G, Scavini M, Ghigna P, et al. *Physica C*, **1995**,**254**:359~369
- [15] Xia C, Rauch W, Chen F, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **149**:11~19
- [16] Zhao H, Huo L H, Gao S. *J. Power Sources*, **2004**,**125**:149~154
- [17] Skinner S J, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**:709~712
- [18] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**,**134**:2656~2661
- [19] Sicbeit E, Hammouche A, Kleitz M. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**:1741~1753
- [20] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. *Solid State Sciences*, **1987**,**22**:313~322
- [21] Li Q, Fan Y, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**167**:64~68