Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃ 系阴极材料的制备和表征

鲍 霞¹² 陈永红² 卢肖永² 刘杏芹^{*,1} 孟广耀¹ (¹中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥 230026) (²淮南师范学院化学系,淮南 232001)

摘要:采用甘氨酸-硝酸盐(GNP)法合成了中温固体氧化物燃料电池阴极材料 Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃ (x=0.0~0.8)系列粉体。利用 XRD 和 SEM 对材料的结构和微观形貌进行分析,用直流四端子法测量了烧结陶瓷体在中温(450~800))范围内的电导率。结果表明,制备的样品为单一钙钛矿相,随着 Fe 含量增加, XRD 衍射峰值向高角度方向稍有偏移。电导率随着温度及 Fe 含量的变化 出现极大值,在 x<0.2 时, Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃ 系列烧结体在中温(450~800))区的电导率,随 Fe 掺入量的增大而增大, x=0.2 样品 的电导率最高, 800 时达 244.7 S·cm¹, 远超过文献报道值,进一步增大 Fe 含量导电性能变差。

关键词: Ba₀₄Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃; 阴极材料; 电导率 中图分类号: O614.23; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)03-0363-06

Preparation and Characterization of Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃. Cathode Materials

BAO Xia^{1,2} CHEN Yong-Hong² LU Xiao-Yong² LIU Xing-Qin^{*,1} MENG Guang-Yao¹ (¹Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026) (²Department of Chemistry, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232001)

Abstract: The powders of $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_3$. (x=0.0~0.8) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) were prepared by the glycine-nitrate process (GNP) and characterized by XRD and SEM. The electrical conductivities of sintered ceramics at 450~800 were measured by four-probe technique. The results indicate that the synthesized samples are single perovskite phase, the diffraction peak shifts towards high angle as Fe content increases. The electrical conductivity reached a maximum value as increasing temperature and Fe content. With less than 20% of iron addition, the electrical conductivities of $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO_3$. at 450~800 increased with the increasing of Fe content and reached maximal value at x=0.2. The maximum is 244.7 S·cm⁻¹ at 800 , which is higher than the experimental result in the earlier reference. Further increase in Fe content, the electrical conductivities become lower.

Key words: Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃₋₁ cathode materials; electrical conductivity

固体氧化物燃料电池(SOFC)由于其高效、低污 染等优点而日益受到广泛重视^[1,2]。常规的 SOFC,由 于工作温度较高(900~1000),导致电极材料和连 接材料的选择范围受到限制,装置的使用寿命大大 缩短。降低电池工作温度已被证明是解决上述问题 的有效途径^[3,4],但 SOFC 的界面(极化)电阻特别是阴 极/电解质界面电阻^[8]随温度的降低而迅速增加。因 而研制在中温下具有良好电化学性能的阴极材料对于中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)技术发展具有极其重要的意义。

掺杂的钙钛矿型复合氧化物在导电性、催化性、 稳定性等方面具有优越性,作为阴极材料有巨大应 用前景^[67]。LSCF(La,Sr_{1-x}Co,Fe_{1-y}O₃)是当前研究最广 泛的固体氧化物燃料电池阴极材料^[89]之一,用离子

收稿日期: 2007-09-21。收修改稿日期: 2008-01-08。 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(No.2006KJ132B)。 *通讯联系人。E-mail: xqliu@ustc.edu.cn 第一作者: 鲍 霞, 女, 39 岁, 硕士, 教授; 研究方向: 无机功能材料。

半径相近的非稀土元素替代 La. 不仅可以降低成 本,而且还可能引入性能改善,从而具有实用意义。 Shao 等^[10]用二价碱土元素代替 A 位的三价稀土元 素, 合成了立方钙钛矿 Ba₀₅Sr₀₅Co₀₈Fe₀₂O₃ (BSCF), 研 究表明其具有较低的氧扩散活化能、氧空位扩散速 率也比其它系列电极材料高,近几年来得到了广泛 重视。以往的研究结果显示不同的掺杂元素和掺 杂比例能取得不同的效果,在 LSCF 研究中 A 位 配比为 Lang Sra4 居多[11,12]。李嵩等[13] 继续探讨了 BansSinsConsFen2O3 的电性能,在1023 K时电导率 达到最大值 134 S cm⁻¹,但未对 A 位其他配比、B 位 变化的 BSCF 进行讨论,本工作用甘氨酸-硝酸盐 (GNP)法合成了 A 位配比为 4 6. B 位配比变化的 Baa4Sra6Co1-xFexO3-(简写为 BSCF, x=0.0~0.8)系列粉 体,研究了材料的结晶学特征,并对其电学性能进行 了研究, 800 时电导率达 244.7 S·cm⁻¹, 较文献^[13]高 110 S cm¹。

1 实验部分

1.1 初级粉体合成

硝酸锶 [Sr (NO₃)₂], 硝酸钡 [Ba (NO₃)₂], 硝酸铁 [Fe (NO₃)₃·9H₂O], 硝酸钴[Co (NO₃)₂·6H₂O], 甘氨酸 (Gly), 均为分析纯。硝酸盐均配成约 1 mol·L⁻¹的贮 备液,使用前用 EDTA 准确标定其浓度, 甘氨酸以固 体状态加入。

根据欲合成的初级粉体的化学计量比,准确移 取所需各硝酸盐溶液于蒸发皿中,混匀。

按金属离子与甘氨酸(Gly)物质的量比(n_M²⁺ n_{gy} =1 1.3)加入计量甘氨酸,搅拌至完全溶解。将蒸发皿 置于电炉上加热浓缩溶液,直至发生自燃烧反应,得 疏松状的黑褐色燃烧产物即为初级粉体。

1.2 样品制备与表征

初级粉体在 700 热处理 2 h,除去未作用的 有机物,降至室温后研磨得实验粉体。在 200 MPa 的单轴压力下,将粉体干压成直径 13 mm、厚 1~2 mm 的圆形坯体及长 40 mm、宽 6.5 mm、厚 1~2 mm 的条形坯体。然后将坯体置于程序控温炉内于空气 气氛中以 1~2 ·min⁻¹的速率升温,在达到设定的 温度下保温 2 h,自然退火至室温后,得到所需样 品。用 Archimedes 排水法测量烧结陶瓷样品的孔隙 率,以烧结前后坯体直径的变化计算收缩率。

用 Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA 851e 型综合 热分析仪对初级粉体进行 TG-DTA 测定, № 气氛, 流量 50 mL · min⁻¹, 温度区间: 室温~1 200 ,加热速 率 10 · min⁻¹。

采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪, 对初级粉体和 各烧结温度下所得烧结体的物相进行表征, 封闭正 比计数器, 扫描范围 2:20 ~80 ° 扫描速度 0.03 ° ¹, Cu K 辐射(=0.154 06 nm), 石墨晶体单色器, 管电 压 40 kV, 管电流 30 mA。采用 KYKY EM-3200 型扫 描电镜 (加速电压 15 kV) 对烧结体断面做 SEM 测 试, 观察烧结致密程度。条状烧结体打磨抛光后涂覆 Ag电极, 用直流四端子法测定其在空气气氛中的电 导率, 测定温度区间为 450~800 , 间隔 50 , 绘制 样品电导率的 Arrhenius 曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 ABO₃ 型钙钛矿结构中, 若 A、B、O 3 种离子 的半径(或平均半径)r_A、r_B、r_O之间满足以下关系:

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2} (r_B + r_o)}$$

式中:t称为允许因子,若0.75 t 1.10,钙钛 矿型就能稳定存在。本系列产物中,A位 Sr²⁺、Ba²⁺半 径分别 0.113 nm、0.135 nm; B位 Fe³⁺、Co³⁺半径分别 为 0.064 nm、0.063 nm; O²⁻半径为 0.140 nm。在 Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃.中,当 x=0.0、0.2、0.4、0.6、0.8 时, 对应 t 值分别为 0.911 9、0.911 0、0.910 1、0.909 2、 0.9083,表明该系列产物都能形成稳定的钙钛矿结构。

图 1 是甘氨酸法制备的 Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃.系 列阴极粉体的经过 1 050 煅烧 2 h 后的 XRD 图, 其基线平整,几个主要衍射峰分别出现在 2 32.8 °、 40.5 ° 47.0 ° 58.5 % 68.5 附近,证实产物钙钛矿物





相已经形成。其中 Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃. (x=0.0)的主要 衍射峰(见图 1-a)与斜方 SCoO_x(PDF#49-0692)的主 衍射峰基本相符,在 36.9 °出现 Co₃O₄的特征峰 (PDF#65-3103); x=0.2、0.4 时,其主要衍射峰(见图 1b、c)与立方体 S'(Co_{0.5}Fe_{0.5})O₃(PDF#46-0335)一致; x= 0.6、0.8 时,样品晶型(见图 1-d、e)由立方体 S'(Co_{0.5} Fe_{0.5})O₃(PDF#46-0335)向立方体 SFeO_{3-x}(PDF#34-0638)过渡。由于掺杂引起晶格常数的微小变化,各 样品的特征峰在角度上稍有偏差。当有铁掺杂时,样 品由原有的斜方结构变为立方结构,随着 Fe 离子含 量的增加,衍射峰向高角度发生偏移, x=0.2、0.4 较 其他配比显示了更强的衍射峰,说明此两种配比的 粉体晶粒发育更为完善,粒径长大。

2.2 TG-DTA

图 2(a)和(b)分别是 Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃. 初级粉 体和 950 煅烧 2 h 后样品的 TG-DTA 曲线。从图 2 (a)可看出,初级粉体低温段(<400)有 1%左右的缓 慢失重,这相应于样品制备和保存过程中吸附水和 残留有机物的脱除;在约 400 开始,样品快速失 重,在 DTA 出现相应的吸热峰;500~700 有一平 台;700~900 有缓慢失重。从图 2(b)可看出,初级 粉体经过 950 煅烧 2 h 后的样品在 400~600 区



间,没有图 2(a)中快速失重段。

本实验中初级粉体是用甘氨酸-硝酸盐法(以甘 氨酸为燃料、材料中各组分的硝酸盐为氧化剂的自 然烧法)合成的,甘氨酸被硝酸氧化为 CO₂、N₂和 H₂O,由于钡和锶的碳酸盐极难溶。初级粉体形成 时,钡和锶很可能是以碳酸盐形式存在的。初级粉体 煅烧,碳酸盐分解,继而形成钙钛矿相。可以按照下 式计算,

0.4BaCO₃ + 0.6SrCO₃ + 0.4Co₂O₃ + 0.1Fe₂O₃ +

 $0.5O_2$ Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ + CO₂

碳酸盐分解将失重 11.2%,比较图 2(a)和(b)发现,初级粉体恰好比 950 煅烧后的样品多失重约 11%左右,相应的该在 DTA 图上出现了吸热峰 (500 左右)。对照 XRD 图(见图 3),450 煅烧 2 h 的样品仍存在有碳酸盐的特征峰(图 3a),而 950 煅烧 2 h 的样品已形成了钙钛矿相,碳酸盐特征峰 基本消失(见图 3b)。这些信息都说明图 2a 中快速失重台阶确为碳酸盐高温分解所致。

此外,图 2(a)中 TG 曲线显示,高温段样品仍有 缓慢失重,这可能是由于温度升高时部分高价离子



Fig.3 XRD patterns of Ba04Sr06Co08Fe02O3-8 samples

(Fe⁴⁺或 Co⁴⁺)得电子变为低价离子, 值增大,造成部 分晶格氧的析出所致¹¹⁴。从 TG 曲线可以看出,900 以上样品质量损失很小,950 煅烧的样品 XRD 图 谱显示(见图 3-b)了钙钛矿的主要衍射峰,说明该温 度以上是样品钙钛矿物相的形成及晶型完善阶段。 2.3 粉体的烧结性能

图 4 显示了不同 Co/Fe 比压片成型后的 Ba₀₄Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃ 坯体的径向收缩率,由图可知,Fe 掺杂较少时,随着 x 的增大,坯体收缩率逐渐增大; x=0.2 时,坯体的收缩率最大,而后坯体径向收缩率 下降, 空隙率也随之变化,1 050 灼烧的 Ba₀₄Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃ (x=0.0、0.2、0.4、0.6、0.8)样品,其孔



Fig.4 Shrinkage as a function of x value

隙率分别为 25%、13%、19%、35%、37%, 可见其收缩 率随组成而变化, x=0.2 时, 致密度最高。随着烧结温 度升高, 各配比的坯体收缩率也逐渐增大, 特别在温 度超过 1000 后, 收缩率增大趋势明显, 说明样品 开始烧结。

图 5、图 6 分别是 x=0.0、0.2、0.4、0.6、0.8 的 5 个 样品不同温度下烧结 2 h 后的断面 SEM 照片。可以

时 x=0.0 及 0.8 的样品已形成孔径较 看出.1050 为均匀的孔洞,颗粒已经长大,但颗粒之间相互独立 几乎没有连接,很难保证形成连续的氧离子-电子输 运通道: x=0.2 及 0.4 的 2 个样品的晶粒之间接触良 好,烧结体内部是疏松多孔,表面积较大,有利于气 体的传输、氧的吸附和脱附、氧离子等载流子的输 运,用作阴极时可望降低界面极化电阻^[15,16]; x=0.6 的 样品晶粒边缘之间存在一定连接,而且部分孔径有 所增大。当温度进一步升高,各样品粉末边缘之间存 在轻微烧结,而且部分孔径有所增大,这可能是温度 升高,颗粒之间发生烧结造成原有的小气孔减少,几 个小气孔合为一个大孔,引起孔径增大,图6中d和 e图的烧结温度为1150 ,颗粒已经有部分烧熔迹 象,且其中存在大量大于 10 µm 的孔洞,这将大大 降低电极的比表面积,不利于发挥电极功能, x=0.8 甚至出现坯体开裂、因此 BSCF 阴极材料其烧结温 度应控制在低于1100 .



Fig.6 SEM photographs of ceramics sintered at 1100 °C for 2 h

SOFC 的阴极必须具有足够的孔隙率,以确保 氧化剂气体(如空气)的输运供应和足够多的反应活 性位置。较高的阴极孔隙率,有利于降低电极过程中 可能存在的扩散极化,但过高的孔隙率会造成材料 强度与尺寸稳定性的严重下降^[17]。图 5 的结果表明, 样品素坯在 1050 下烧结 2 h 后,坯体断面具有适 宜的孔隙率,因而选择这一烧结温度。

2.4 电导率

电性能是评价阴极材料的重要指标, Tai 等^[18]在 研究 LSCF 时发现, 在晶格中同时存在 Fe, Co 的情 况下,由于 Sr 掺杂引起的电荷不平衡, 是优先通过 形成 Fe⁴⁺、而不是 Co⁴⁺进行补偿的。在这类材料中, 载流子的浓度和迁移率均随着温度与 Co/Fe 比的变 化而变化^[19]。当铁的掺杂量进一步增加时, Fe⁴⁺的短 程跃迁开始控制电传导, 样品的导电机制可能会从 P型小极化子传导机制转化为金属性导电^[20], 高温 段(T>600)铁掺杂量多的样品电导率随温度的升 高而下降, 证实了这一推断。

图 7 为系列样品经 1 050 下烧结 2 h 后所得 陶瓷体的 ln(T)与 1/T 的 Arrhenius 关系图。可以看 出, Ba_{0.4}Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃. 系列样品的电导率与样品的 收缩率有一定的相关性, 收缩率较大的样品(x=0.2~ 0.25)电导率也较大。同样组成的样品的致密度高, 电导率也会高。但进一步研究发现, 不同组成的两个 样品(如: x=0.2 和 x=0.8)在不同温度下电导率增加 的倍数相差很大, 800 和 450 时, x=0.2 的样品 电导率(207.5 S·cm⁻¹、170.9 S·cm⁻¹)为 x=0.8 样品电 导率(12.98 S·cm⁻¹、11.06 S·cm⁻¹)的约 15 倍, 而收缩 率变化仅为 2 倍, 仅用样品致密性不同无法解释这





- 图 7 在 1050 ℃烧结 2 h 的样品电导率随温度 变化的 Amhenius 曲线
 - Fig.7 $\ln(\sigma T)$ vs 1 000 T^{-1} for samples with different x sintered at 1 050 °C for 2 h

一结果,铁掺杂取代才是导致电导率变化的主导因 素。低温段(600 以下)样品电导率随温度升高而增 大, BSCF 的 In(T)与 1/T 关系曲线近似为直线,体 系的电荷补偿主要是通过 Fe 和 Co 元素的变价实 现的,这与小极化子导电机理非常吻合[2]。当温度升 高到 700~800 时, BanaSron Con, Fer Oa (x<0.25)样品 的 In(T)均偏离原来的直线轨迹而上升,即在高温 段样品的导电能力增强。高温下, 氧离子由于极化变 形, 2p 满带电子跃迁至导带, 形成自由电子, 或与 Co(IV)或 Fe(IV)结合形成 Co(III)或 Fe(III)。氧原子的 p 轨 道未被充满为非稳定态,两个氧原子结合形成氧分 子从样品中逸出,从而形成氧离子空位13,造成氧空 位浓度增加,氧空位又进一步离化产生电子空穴,增 大了载流子的浓度使电导增加:同时,升高温度也加 快了载流子的迁移速度,因而电导率增大。在 Fe 取 代量较高时, Ban4SrocCot. Fe,O3 (x>0.3)样品的 In(T) 在高温段均偏离原来的直线轨迹而下降, 正如上面 指出过的可能是由于高 Fe 含量样品的金属性导电 行为所致。当然, Fe 含量的增大, 不仅使烧结活性劣 化,也由于氧空位的增多使晶型发生改变,整体电导 率较低。

3 结 论

(1) 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)制备出的
Ba_{0.4}Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃. 样品,经1050 煅烧得到具有单一的钙钛矿结构的 Ba_{0.4}Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃₋, x=0 时为斜方六面体, x>0 为立方体。

(2) 多孔 BSCF 样品径向收缩率随着烧结温度 升高而增大, Ba₀₄Sr₀₆Co_{1-x}Fe_xO₃₋ (x=0.2~0.25)收缩率 最大。在1050 烧结具有较高的致密度, 较高的强 度,空隙率为13%。x=0.2 样品有较高的低温电导 率, 450 电导率达170 S·cm⁻¹, x=0.25 有最大的高 温电导率, 800 时 244.7 S·cm⁻¹。

(3) 低温段, Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃. 导电符合小极化 子机理; 高温段, Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃. (x<0.3)时为空穴 导电, Ba_{0.4}Sr_{0.6}Co_{1-x}Fe_xO₃. (x>0.3) 时为金属性导电行 为。

参考文献:

- Jamsak W, Assabumrungrat S, Douglas P L, et al. Chem. Engineering J., 2007,133(1~3):187~194
- [2] Zheng F, Pederson L R. J. Electrochem. Soc., 1999,146:

2810~2816

- [3] LI Qiang(李 强), FAN Yong(范 勇), ZHAO Hui(赵 辉), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22 (11):2025~2030
- [4] Minh N Q. J. Am. Ceram. Soc., 1993,76:563~588
- [5] Kenjo T, Nishiya M. Solid State Ionics, 1992,57:295~302
- [6] Jorgensen A J, Primdahl S, Mogensen M. Electrochimica Acta, 1999,44:4195~4201
- [7] CHEN Yong-Hong(陈永红), XU Jun(徐 俊), WEI Yi-Jun (魏亦军), et al. Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao), 2006,22(11):1941~1946
- [8] Srdic V V, Omorjan R P, Seydel J. Mater Sci. Engineering B, 2005,116:119~124
- [9] Daniel B, Ulrich P M, Thomas G. et al. Solid State Ionics, 2007,178:407~415
- [10]Shao Z P, Sossina M H. Nature, 2004,431:170~173
- [11]Li Z, Zhu Q S, Zhao L. J. Power Sources, 2006,161 (2): 1169~1175
- [12] Swierczek K, Gozu M. J. Power Sources, 2007, 173(2):695~699
- [13]LI Song(李 嵩), WEN Zhong-Sheng(文钟晟), JI Shi-Jun (季世军), et al. Chin. J. Func. Mater.(Gongneng Cailiao),

2006,37(8):1223~1225

- [14]CHEN Yong-Hong(陈永红), WEI Yi-Jun(魏亦军), GAO Jian-Feng(高建峰) et al. Chin. J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao), 2005,20(5):1132~1138
- [15]Mitterdorfer A, Gauckler L. J. Solid State Ionics, 1998,111: 185~218
- [16]Heuveln F H van, Bouwmeester H J M. J. Electrochem. Soc., 1997,144:134~140
- [17]YI Bao-Lian (衣宝廉). Fuel Cell-Principle, Technology, Application(燃料电池-原理技术应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [18]Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. Solid State Ionics, 1995,76(3-4):259~271
- [19]JIANG Jin-Guo(江金国), CUI Chong(崔 崇). J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao), 2005,23 (5): 615~617
- [20]Kharton V V, Yaremehenko A A, Viskup A P. Solid State Ionics, 2000,132:119~130
- [21]WEI Yi-Jun (魏亦军), CHEN Yong-Hong(陈永红), LIU Xing-Qin(刘杏芹), et al. Chin. J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao), 2006,21(5):1147~1153