

$\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系阴极材料的制备和性能

王亚楠 周和平*

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐(GNP)法合成了新型中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)的阴极材料 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.5$) 和 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0\sim1$), 所合成的初始粉体在 800 °C 下煅烧 12 h 后均形成了钙钛矿结构的单相固溶体。研究发现, $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC)的电导率在 600 °C 时达到了 $559 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 由 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)电解质和 GSC-25GDC 材料组成的对称电极在 600 °C 和 700 °C 的界面阻抗分别为 $0.170 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.064 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 活化能仅为 $87.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 预示其可以作为 IT-SOFC 较为理想的阴极备选材料; 随着 Fe^{3+} 离子含量的增加, $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系列阴极材料的热膨胀系数显著降低, 但其电导率也急速下降; 此外, 通过调整 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 与 GDC 的比例可以制备出热膨胀系数与 GDC 电解质匹配、性能良好的 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ /GDC 复合阴极材料。

关键词: 甘氨酸-硝酸盐法; 固体氧化物燃料电池; 阴极材料; 电导率; 界面阻抗

中图分类号: O614.23*2; O614.33*9; O614.81; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1558-06

Preparation and Characterization of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

WANG Ya-Nan ZHOU He-Ping*

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Process,

Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 10084)

Abstract: IT-SOFC cathode material of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.5$) and $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0\sim1$) were synthesized by glycine-nitrate process (GNP) and the stable perovskite phase was formed completely after calcination at 800 °C for 12 hours. The results showed that the conductivity of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ was $559 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 600 °C; the interfacial impedance at 600 °C and 700 °C of the symmetrical electrode composed of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) electrolyte and GSC-25GDC composite was $0.170 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ and $0.064 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, and the activation energy was only $87.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicating that $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ could be an ideal IT-SOFC cathode material. With the addition of Fe^{3+} , the thermal expansion and the conductivity of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ reduce fast. In addition, $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ /GDC composite cathode with good performance and matched thermal expansion coefficient to GDC electrolyte can be prepared by adjusting the proportion of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ and GDC.

Key words: glycine nitrate process; solid oxide fuel cell; cathode; conductivity; thermal expansion

0 引言

中温 (600~800 °C) 固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)相对高温 SOFC, 虽然随着工作温度的降低,

电池的输出性能有轻微的降低, 但材料间的相容性相对提高, 稳定性相对增加, 操作更加灵活, 更重要的是电池总成本大大降低, 缩短了启动时间, 有利于应用到移动电源领域。

收稿日期: 2008-02-25。收修改稿日期: 2008-06-25。

*通讯联系人。E-mail: hp-dms@mail.tsinghua.edu.cn

第一作者: 王亚楠, 男, 25 岁, 博士生; 研究方向: 中温固体氧化物燃料电池的阴极材料。

由于传统高温 SOFC 使用的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 系阴极随着操作温度的降低, 电极极化显著增加, 已无法满足中温 SOFC 的使用要求, 如 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ 在 1000 °C 时其极化电阻不足 $1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 而在 500 °C 时却增加到 $2000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ [1]。因此迫切需要研究和开发新型的阴极材料, 以加快实现中温 SOFC 的商业化生产。与 LSM 结构相似的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) 也是一种很好的 SOFC 阴极材料 [2]。在相同的条件下, LSC 的离子电导率和电子电导率都比较大, 其混合电导率是 LSM 的 3~10 倍。但 LSC 在 SOFC 阴极氧化环境中稳定性不如 LSM, 同时热膨胀系数也比 LSM 大 [3]。为了解决 LSC 材料存在的问题, 人们开始研究用 Fe 等过渡金属掺杂取代 Co 的位置, 即开发出 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ 和 Gd) 系掺杂阴极材料。该体系在 600~800 °C 时, 所有样品电导率都高于 $100\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [4]。Maguire 等人 [5] 研究了 Fe 与 Co 的比例对 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ 电导率的影响, 发现当 Co 与 Fe 的比例为 7:3 时, $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ 的电导率最大, 在 800 °C 时 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ 的电导率达到最大值 $643\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) 由于其较高的离子电导而被视为可应用于中温固体氧化物燃料电池的新型电解质材料 [6]。GDC 电解质的主要掺杂元素为 Gd, 因此本文拟用 Gd 元素取代 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF) 中的 La 元素, 以期制备出与电解质 GDC 性能匹配更好的阴极材料。

本文使用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 制备了 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) ($x=0\sim0.5$) 和 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (GSCF) ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 系列阴极材料粉体, 并对该系列材料的粉体性能、电导率、热膨胀系数及界面阻抗等性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钆 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸锶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产自山东鱼台精细化工厂, 甘氨酸 (Glycine) 产自北京益利精细化学品有限公司, 均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

按照 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)、 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC) 的化学计量比准确称量各硝酸盐后用去离子水完

全溶解, 然后按照金属离子总和与甘氨酸 (Gly) 物质的量比为 1:1.2 的比例加入甘氨酸, 形成清亮透明的溶液之后, 加热将溶液中大部分水蒸发, 待形成棕褐色粘稠凝胶后, 转移到密闭容器中, 继续加热, 直至引发燃烧, 将粉末收集备用。将阴极材料 GSC 和 GSCF 初级粉体分别在 600、900 和 1000 °C 下煅烧 12 h, 在 800 °C 下分别煅烧 6 和 12 h。将电解质 GDC 初级粉体在 600 °C 下煅烧 2 h。

将在 800 °C 煅烧 12 h 后的阴极系列粉体 GSC 和 GSCF 加入 4wt% PVB 作为粘结剂, 混匀、造粒之后, 在 250 MPa 下干压成长条状试样; 将试样在空气气氛下烧结, 先由室温升至 1200 °C, 在 1200 °C 保温 4 h 后随炉冷却至室温, 烧结时升、降温速度均为 $4\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

将煅烧后的电解质粉体 GDC 与阴极粉体按照一定比例混合, 以无水乙醇为介质, 加入 1.5wt% (对氧化铈粉料重量, 下同) 的蓖麻油作分散剂, 4wt% 的 PVB 作粘结剂, 2wt% 的 DBP 作增塑剂, 以氧化锆球为磨介, 在快速行星磨上球磨 16 h, 使各组分混合均匀。在 70 °C 烘箱中将上述浆料烘干后过 80 目 (177 μm) 标准分析筛, 取筛下粉料用不锈钢模具压成 $4\times 4\times 40\ \text{mm}^3$ 柱状坯 (250 MPa)。

将 GDC 粉体在 200 MPa 下加压成型, 并在 1250 °C 下烧结 4 h 形成相对密度大于 95% 的电解质圆片; 将煅烧后的 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体加入乙基纤维素和松油醇混合磨匀成阴极浆料, 之后采用丝网印刷方法在 GDC 电解质圆片两侧涂覆阴极浆料, 在 1100 °C 下烧结 2 h 后形成对称电极。

初级粉体热分析用 TG-DTA 记录, 空气气氛, 以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率, 从室温升至 1400 °C; 产物相结构用 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析, 实验条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15406\ \text{nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流 120 mA, 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$, 扫描速度 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$; 产物形貌用 JSM 6401L 型扫描电镜观测, 电压 20 kV; 用直流四端子法 (DMR-4 型欧姆仪) 测量试样在空气气氛下的电导率, 引线使用银丝; 实验时使用程序控温炉控温, 测量范围为室温到 800 °C, 每隔 50 °C 设 1 个测量点, 每个测量点恒温 30 min; 电极的界面阻抗用电化学分析仪 (HP 4294A) 测定, 测量时使用银膜收集电流, 银丝作导线; 试样的热膨胀系数使用 NETZSCH DIL 402EP 型热膨胀仪测定, 空气气氛, 升温速率为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测量范围为室温到 800 °C。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

粉体的性质和表征以 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 为例。图 1 是 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线上可以看出, 550 $^{\circ}\text{C}$ 之前, 样品约有 3% 的失重, 这是产品中微量水分的蒸发及残留碳的燃烧分解所致。随着温度的进一步升高, 在 900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间, TG 曲线出现很陡的失重台阶, 伴随着 15% 的质量损失, DTA 曲线在相应的温度有 1 个明显的吸热峰。比较初始粉体与 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后粉体的 XRD 图发现, 初始粉体的 XRD 图中显示产物中有硝酸盐的衍射峰, 而煅烧后粉体的 XRD 图中硝酸盐的衍射峰已经消失。由此推断此温度区间的失重是由于产物中未完全反应的硝酸盐的分解所致。在 1045 $^{\circ}\text{C}$ 附近 DTA 曲线上有 1 个比较明显的吸热峰, 而对应的 TG 曲线上并无失重, 因此推断此过程是钙钛矿晶形完善的过程。

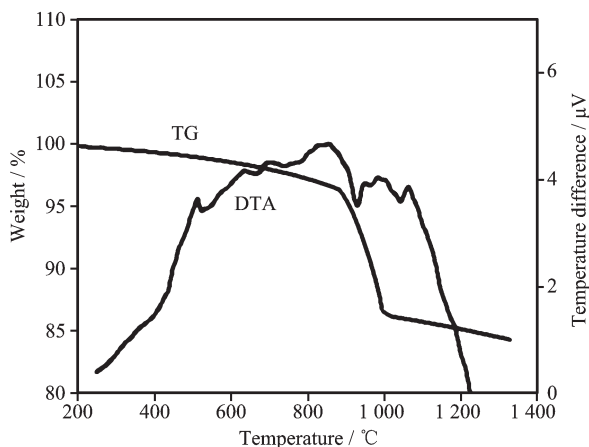


图 1 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of primary powders for $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$

2.2 煅烧温度和时间对粉体晶型的影响

通过控制硝酸盐的比例, GNP 法虽然能够合成准确化学计量比的材料, 但由于反应是在瞬间(5~10 s) 完成的, 合成的初始粉体并没有形成完整的钙钛矿结构, 且含有未完全反应的硝酸盐、碳等杂质。因此, 初级粉体并不能直接用做燃料电池的阴极材料, 为了得到组分单一、具备钙钛矿结构的阴极粉体, 需要将初级粉体在合适的温度下进行煅烧。

图 2 给出了 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的初始粉体在不同温度下煅烧 12 h 后的 XRD 图。从图中可以看出, 初

始粉体中已经存在了钙钛矿物相, 但强度非常微弱; 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 12 h 后的粉体所有衍射峰均消失, 说明在此温度下产生了具有非晶特征的中间相; 而经 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧过的粉体中的钙钛矿型结构的衍射峰显著增强, 且其他结构的峰位基本消失, 说明此时粉体已基本形成完整的钙钛矿型结构。随着煅烧温度继续升高到 1000 $^{\circ}\text{C}$, 并无新的衍射峰出现, 只是原来的衍射峰更强、更尖锐, 表明温度进一步升高, 晶相并没有发生改变。因此, 经 GNP 法合成的 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim0.5$) 系列初始粉体, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 12 h 后就能转化为具有钙钛型结构的单相固溶体。

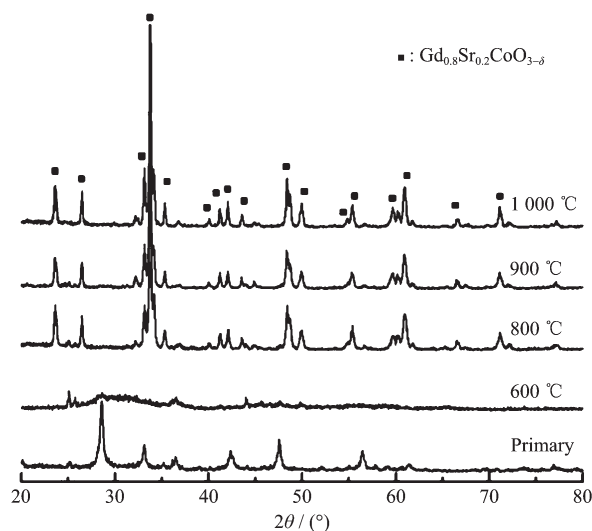
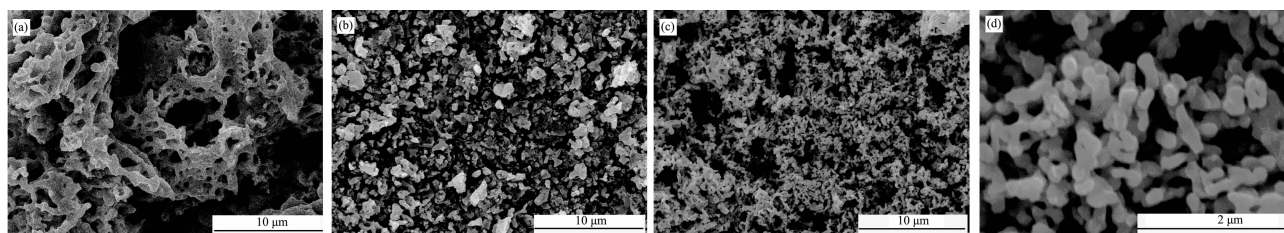


图 2 不同温度下煅烧 12 h 的 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ powders calcined at different temperatures for 12 h

2.3 粉体的微观形貌

图 3 是 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体在 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧不同时间后的 SEM 图。在使用 GNP 法合成粉体的过程中, 在凝胶发生反应的时候非常剧烈, 生成粉体的时候通常呈喷射状, 且伴随着大量的气体产生, 因此产物通常呈絮状, 如图 3a 所示; 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 6 h 后, 絮状物发生分解并开始结晶, 但由于保温时间较短, 并未完全形成钙钛矿型结构, 如图 3b 所示; 当保温 12 h 后, 粉体的结构已经比较均匀, 如图 3c 所示。结合 XRD 的分析结果, 此时初始粉体已经转变成为比较单一的具有钙钛矿型结构的固溶体。图 3d 中显示, 此时粉体的形貌为长柱状, 直径约为 100 nm, 长度约为 500 nm。



(a) As prepared; (b) Calcined for 6 h; (c), (d) Calcined for 12 h

图 3 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体在 800 °C 煅烧不同时间后的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ powders after heat treatments at different temperatures at 800 °C for different time

2.4 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 系阴极材料的电导率及热膨胀系数

图 4 给出了 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim0.5$) 系阴极材料的电导率随温度变化的关系曲线。

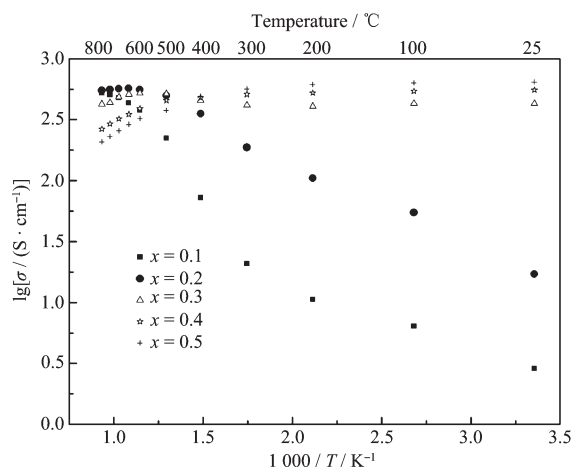
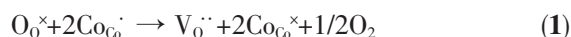


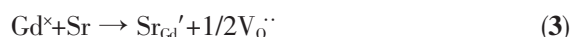
图 4 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim0.5$) 电导率随温度变化的曲线

Fig.4 $\lg\sigma$ versus reciprocal temperature ($1000/T$) for $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0.1\sim0.5$)

当 $x=0.1$ 和 0.2 时, Sr 掺杂的 GdCoO_3 主要表现为 P 型半导体性质, 电子传输机制可能是 P 型载流子的跃迁; 阴极材料的电导率随着温度的升高而快速增加, 是由于温度升高 $\text{V}_\text{O}^\cdot$ (氧空位) 中的空穴离解而使自由 $\text{h}^\cdot$ (载流子) 浓度增大, 电导率迅速提高, 其反应如(1)和(2)所示:



由于 P 型导电的产生与可变价的 $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+})$ 的浓度有关, 掺杂量越高, 载流子深度就越高, 因此样品电导率随掺杂 Sr 含量的增大而增大, 如反应(3)所示:



当掺杂的浓度超过一定值时, 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, 从图 4 中可以看出, 当 $x=0.3, 0.4$ 和 0.5 时, 阴极

材料的电导率随着温度的增加而减小, 呈现出了金属导体的性质^[7]。

虽然从室温到 500 °C, 呈现出金属导体性质的阴极材料 ($x=0.3, 0.4$ 和 0.5) 的电导率要远大于 ($x=0.1$ 和 0.2), 但在 IT-SOFC 工作的温度区间内 (600~800 °C), $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的电导率最大, 其在 600 °C 的电导率达到了 $559 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 远高于目前较为常用的、同样使用 GNP 法合成的 LSCF 在相同温度下的电导率 $350\sim400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[8]。

GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) 由于其较高的离子电导而被视为可应用于中温固体氧化物燃料电池的新型电解质材料。试验证明 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 与 GDC 有良好的化学相容性, 二者可以实现共烧。

为了避免 SOFC 在使用过程中由于温度的升降而产生开裂, 需要阴极材料和电解质有较为匹配的热膨胀系数。图 5 分别给出了 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.5$) 和 GDC 的热膨胀系数, 但该系列阴极材料的热膨胀系数与 GDC 的相差都比较大。 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的热膨胀系数为 $23.2\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 GDC 的仅为 $12.6\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 前者几乎是后者的 2 倍。因此需要采取一定的办法来调整 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的热膨胀系数, 使

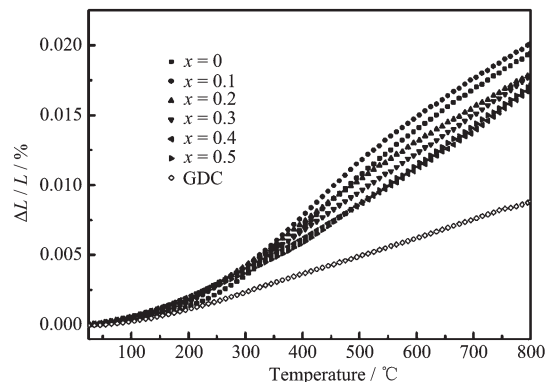


图 5 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.5$) 和 GDC 在空气中的热膨胀曲线

Fig.5 Thermal expansion curves for $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.5$) and GDC in air

之与电解质相匹配。

2.5 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系阴极材料的电导率及热膨胀系数

实验表明,在钙钛矿化合物的 B 位掺杂 Fe^{3+} 可以有效调节此系列化合物的热膨胀系数^[9]。图 6 给出了 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 系阴极材料的热膨胀系数。从图中可以看出,随着 B 位 Fe^{3+} 离子含量的增加,该系列阴极材料的热膨胀系数显著降低,当 $y=0.8$ 和 $y=1.0$ 时,其热膨胀系数分别为 $15.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与电解质 GDC 相差不大。

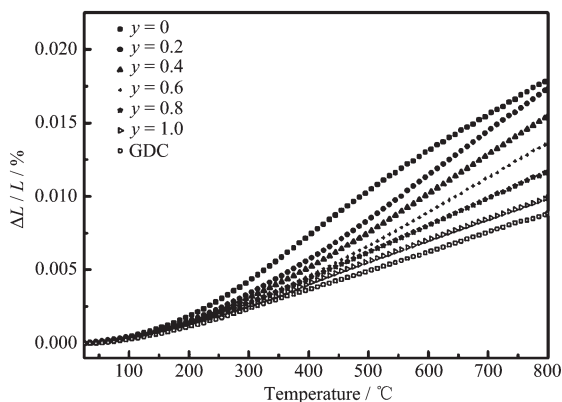


图 6 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 和 GDC 在空气中的热膨胀曲线

Fig.6 Thermal expansion curves for $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) and GDC in air

但图 7 显示,随着 B 位 Fe^{3+} 含量的逐渐增大,该系列阴极材料的电导率也急速下降,当 $y=0.8$ 和 $y=1.0$ 时,其电导率仅为 7.3 和 $4.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,不能满足

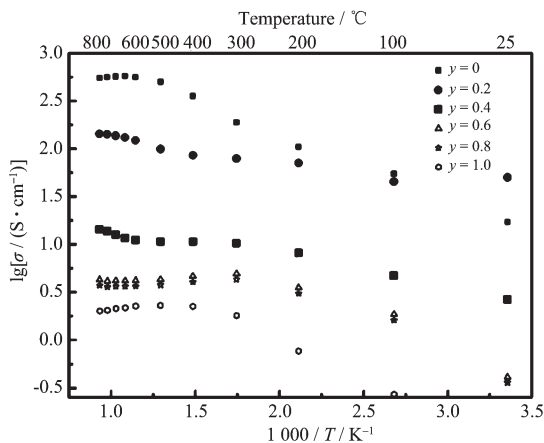


图 7 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 电导率随温度变化的曲线

Fig.7 $\lg \sigma$ versus reciprocal temperature ($1000/T$) for $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)

中温 SOFC 的工作需要。

2.6 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ /GDC 复合阴极材料的制备及性能测试

电极材料可以与电解质混合制备复合阴极材料,并可以通过调节二者的比例来调整其热膨胀系数。

图 8 给出了由 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 GDC 组成的复合阴极材料的热膨胀系数,从图中可以看出,当电解质 GDC 的质量分数为 25% 的时候,复合阴极材料与电解质材料的热膨胀系数基本一致,其热膨胀系数为 $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与电解质 GDC 仅相差 5%,而此配方的复合阴极材料在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电导率为 $286 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,仍是较为理想的阴极材料。

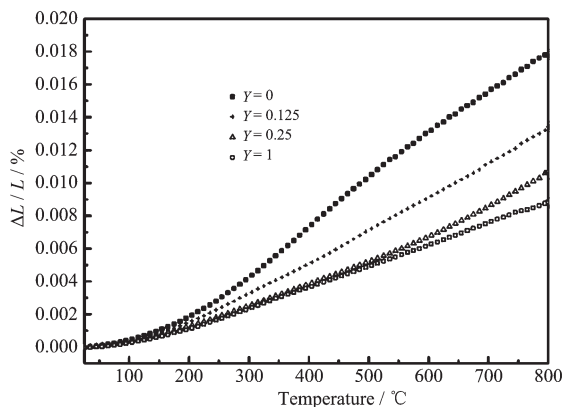


图 8 复合阴极材料 $(1-Y)\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{YGDC}$ 在空气中的热膨胀曲线 (Y 为电解质的质量分数)

Fig.8 Thermal expansion curves for $(1-Y)\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{YGDC}$ in air (Y represents the weight percent of GDC in the composites)

2.7 阴极/电解质界面阻抗测试

阴极材料由于其工作原理,需要有良好的电子、离子导电性和一定的孔隙率。在其表面和界面要发生氧的吸附、扩散,在气体、阴极和电解质组成的三相界面要发生氧的离解还原和氧离子的传导,这就要求阴极材料与电解质材料之间的有较小的界面阻抗。

本实验制备了以 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 GDC 按照不同比例组成的复合阴极为阴极材料、以 GDC 为电解质的对称电极,并测试了其在 $300 \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的界面阻抗,结果如图 9 所示。

从图中可以看出,在测量的温度区间内,随着阴极材料中电解质含量的增加,所构成的对称电极的极化电阻也逐渐下降。由 GSC-25GDC (25 为 GDC 在阴极材料中的质量分数) 组成的复合阴极在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的界面阻抗分别为 $0.064 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和

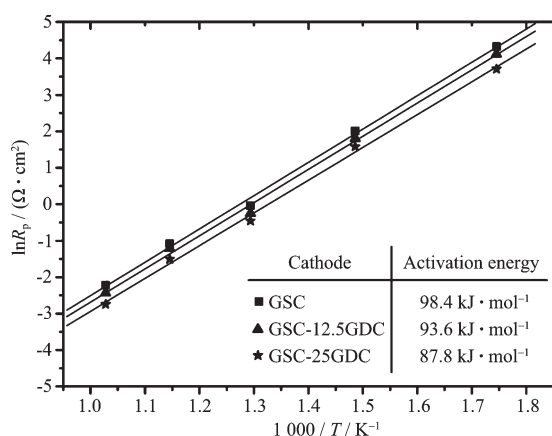


图 9 对称电极极化电阻随温度变化的 Arrhenius 图

Fig.9 Temperature dependence of the polarization resistance R_p for various GSC-GDC composites measured in air

$0.170 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 均低于由单相 GSC 组成的阴极材料的 $0.108 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.338 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

根据公式(4)可以计算得出对称电极的活化能:

$$\ln(R_p A) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(R_0 A) \quad (4)$$

式中 R_p 为极化电阻, R_0 为指前因子, E_A 为对称电极的活化能, A 为对称电极的横截面积, T 为绝对温度, R 为摩尔气体常数。

由阴极材料 GSC-25GDC 和电解质 GDC 组成的对称电极的活化能为 $87.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, GSC-25GDC 复合阴极的使用, 使得对称电极的界面阻抗和活化能均有显著下降。

3 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 法合成 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.5$) 和 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 系列阴极材料粉体, 合成粉体的成相温度低,

经 800°C 煅烧 12 h 均形成了钙钛矿型结构单相固溶体。随着 B 位 Fe^{3+} 离子含量的增加, $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系列阴极材料的热膨胀系数显著降低, 但其电导率也急速下降; 通过调整电解质 (GDC) 的含量, 可以调整复合阴极材料的热膨胀系数, 当其质量百分含量为 25% 时, 复合阴极的热膨胀系数与电解质 GDC 基本匹配; 复合阴极的使用可以同时降低对称电极的界面阻抗和活化能, 由复合阴极 GSC-25GDC 和电解质 GDC 组成的对称电极在 600°C 和 700°C 的界面阻抗分别为 $0.170 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.064 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 活化能为仅 $87.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(4):1273~1278
- [2] Petrov A N, Kononchuk O F, Andreev A V, et al. *Solid State Ionics*, **1995**, **80**:189~199
- [3] Cherry M, Islam M S, Catlow C R A. *J. Solid State Chem.*, **1995**, **118**:125~132
- [4] HUANG Wen-Hua(黄文华), YANG Jian-Hua(杨建华), NIE Huai-Wen(聂怀文), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2002**, **17**(4):679~684
- [5] Maguire E, Gharbage B, Marque F M B, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **127**:329~335
- [6] Peng R R, Xia C R, Liu X Q, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **152**:561~565
- [7] Kharton V V, Yaremehenko A A, Viskup A P. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**:119~130
- [8] Esquirol A, Brandon N P, Kilner J A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**:A1847~1855
- [9] Kostogloudis G Ch, Ftikos Ch. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:537~541