

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

郝举红 李 强 孙丽萍 赵 辉 霍丽华*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用固相法合成了类钙钛矿结构的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (简称 NSC, $x=0.0\sim0.1$)。通过 XRD 和 SEM 对材料进行了表征。结果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 1 000 °C 烧结 4 h 后不发生化学反应, 具有良好的化学相容性; 且烧结后二者之间能形成良好的接触界面。利用交流阻抗谱研究了电极的性能。发现随着 Sr 掺杂量的增加, 极化电阻逐渐减小, 其中 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 在空气中的极化电阻最小, 750 °C 时仅为 $0.14\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。700 °C 时, 电极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷转移过程。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 类钙钛矿结构氧化物; $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

中图分类号: O614.33; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1818-05

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

HAO Ju-Hong LI Qiang SUN Li-Ping ZHAO Hui HUO Li-Hua*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry of Ministry of Education,
School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: Perovskite-type cathode materials $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (NSC) for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) were prepared with the conventional solid state reaction methods. These powders were characterized by XRD and SEM. The results showed that NSC has no reaction with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (CGO) at 1 000 °C in air and the electrode formed good contact with the electrolyte after sintered at 1 000 °C for 4 h. The electrochemical performance of the cathode was investigated using AC impedance spectroscopy. The polarization resistance decreased with the doping of strontium in the lattice. The optimum value of $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ resulted in $0.14\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ area specific resistance (ASR) at 750 °C in air. The charge transfer process was the rate-limiting step of the electrode reactions at 700 °C in air.

Key words: intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC); perovskite-type oxide; $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

0 引 言

中温固体氧化物燃料电池作为一种环境友好的能源转换装置, 由于具有高效、低污染等优点越来越得到人们的重视^[1]。但是随着工作温度的降低电池的阴极活性也迅速下降, 因此开发高性能的阴极材料, 降低电池工作温度, 提高电池的使用寿命,

已成为固体氧化物燃料电池的发展趋势^[2,3]。

类钙钛矿结构复合氧化物 A_2BO_4 是由钙钛矿结构基元(ABO_3)与岩盐结构基元(AO)相互交叠而成的一种层状的复合氧化物。与传统的 ABO_3 阴极材料相比, A_2BO_4 型复合氧化物具有很好的热稳定性、氧扩散和氧渗透能力以及很好的混合导电性, 是一种理想的阴极材料^[4-8]。大量的研究证明, A 位掺杂

收稿日期: 2009-04-27。收修改稿日期: 2009-06-05。

新世纪优秀人才支持计划基金、黑龙江省骨干教师(No.115G027)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No.11531285, 11531274)资助。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

第一作者: 郝举红, 女, 28 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体电化学。

低价态元素可以在 A_2BO_4 型复合氧化物中引入氧空位,从而有利于氧离子的输运,改善电极的性能^[9-11]。 Ln_2CuO_4 及其掺杂的化合物具有很高的电子导电性,人们对它的高温超导、磁性和催化性能研究的较多^[12-14]。但是这类材料在 SOFC 阴极中的应用研究较少^[11,15]。在以前的研究中,我们发现 A 位掺杂低价态金属离子(例如 Sr^{2+})可在 La_2CuO_4 体系中引入一定量的氧空位,从而使其具有离子-电子混合导电性,有利于阴极上还原反应的进行,在作为固体氧化物燃料电池阴极方面具有良好的应用前景^[11]。本文以 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4(\text{NSC})$ 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可能性。

1 实验部分

1.1 NSC 材料的合成

$\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4(\text{NSC}, x=0, 0.05, 0.07, 0.1)$ 材料采用固相法合成。实验所用原料均为分析纯。将预处理后的 Nd_2O_3 (1 000 °C, 10 h), SrCO_3 (150 °C, 12 h) 和 CuO (800 °C, 4 h) 粉末按化学计量比称取混合,在研钵中充分研磨后于 900 °C 煅烧 12 h;冷却到室温继续研磨,在 1 000 °C 煅烧 12 h,得到最终产物,产物相纯度以及化学稳定性通过粉末 XRD 进行表征。

1.2 热膨胀性能测试

线性热膨胀系数的定义为:

$$\alpha_s = \frac{1}{L_0} \times \frac{\partial L}{\partial T} \quad (1)$$

式中: α_s 为线膨胀系数 (K^{-1}), L_0 为温度 T_0 时试样的长度 (mm), T 为测试温度 (K)。人们在研究材料的热膨胀性能时,更多的是考察材料在某温度区间内的平均热膨胀系数,其定义为:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta T} = \frac{1}{L_0} \times \frac{L_T - L_0}{T - T_0} \quad (2)$$

式中: T_0 、 T 分别为测试初始温度和终点温度, L_0 和 L_T 分别为测试初始和终点温度时样品的试样长度。

本实验平均热膨胀系数 (TEC) 的测试方法为:将一定量粉末在研钵中充分研磨,在 220 MPa 压力下压成厚度不超过 2 mm 的长方体,在高温下烧结后,用砂纸将样品两面磨平、抛光。利用 SETSYS Evolution TMA 测试系统测量热膨胀系数。测试条件:空气气氛,温度范围为 60~800 °C,升温速率为 5 °C·min⁻¹。

1.3 电极的制备

称取一定量 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}(\text{CGO})$ 粉末在 220 MPa 下加压成型,直径约为 15 mm,置于马弗炉中缓慢

升温 1 350 °C—4 h, 1 400 °C—10 h, 烧结成致密的电解质陶瓷片 (直径约为 11 mm)。取适量的 NSC 粉末,加入含有 4 wt% 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 (WE),另一侧均匀地涂上铂浆作为对电极 (CE), Pt 参比电极制备于工作电极的同一侧。然后在空气中 400 °C 烧结 2 h 除去有机物, 1 000 °C 烧结 4 h, 得到测试电池。各个电极的分布示意图参见文献^[10]。电极表面的微观形貌用 SEM (Hitachi, S-4700 FEG) 观察。

1.4 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。电极的电化学性质用复阻抗技术进行研究 (Autolab PGStat 30 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。阴极极化曲线通过电压阶梯扫描获得。阴极上的极化过电位通过下式计算得到: $\eta_{\text{WE}} = \Delta U_{\text{WR}} - iR_{\text{el}}$, 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^[15]。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 在 1 000 °C 焙烧 12 h 后的 XRD 图。XRD 分析表明样品在 1 000 °C 下煅烧后形成单一的 K_2NiF_4 相结构。Sr 掺杂到 Nd 位的固溶度为 10%, 当 Sr 掺杂量超过 10% 时, 则有 Nd_2O_3 杂相生成。为了考察材料的化学稳定性, 将 NSC 与 CGO 粉体按质量百分比 1:1 进行混合, 在 1 000 °C 空气中烧结 4 h。通过对该混合粉体的 XRD (图 2) 检测发现, 谱图中各个衍射峰分别归属于 NSC 和 CGO 的

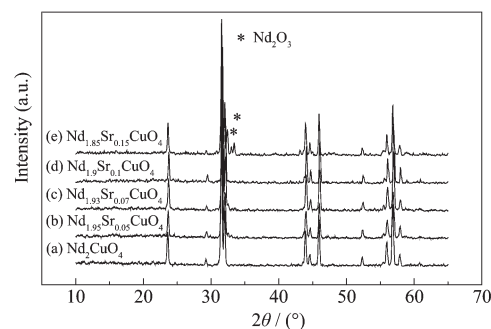


图 1 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$) 在空气中 1 000 °C 煅烧 24 h 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$) sintered at 1 000 °C in air for 24 h

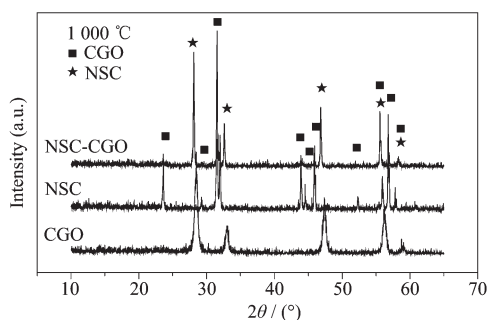


图2 NSC($x=0.07$)、CGO 和 NSC-CG 粉末空气中 1000 °C 煅烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for NSC007, CGO and NSC007-CGO powder

特征衍射峰,没有其他物相的衍射峰,因此,可以认为 NSC 在 1000 °C 以内与电解质 CGO 之间不会发生化学反应,具有很好的化学相容性。

2.2 材料的热膨胀性能

图 3 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$) 陶瓷样品的热膨胀率($\Delta L/L$)与温度的关系曲线。由图可以看出,在 60~800 °C 范围内样品的 $\Delta L/L$ 与温度有较好的线性关系。根据(2)式计算得到,样品在 60~800 °C 范围内的 TEC 在 $12.8\sim 14.7\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间(表 1),这说明该材料与固体电解质 CGO ($\text{TEC}=13.1\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 有较好的热匹配性。由表 1 可以得到,随着 Sr 含量的增加热膨胀系数在逐渐增大。这主要是由于低价态的 Sr^{2+} 离子取代高价态的 Nd^{3+} 离子时,体系为了保持电中性,可能形成 2 种形式的电荷补偿。一种是 Cu^{2+} 向 Cu^{3+} 转变(电子补偿),另一种是形成氧空位 $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ (氧空位补偿)。根据体系电中性的要求,取代离子 Sr^{2+} 的浓度 $c_{\text{Sr}^{2+}}$ 、变价 B 位离子的浓度 $c_{\text{Cu}^{3+}}$ 和氧空位浓度 $c_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ 应满足如下关系:

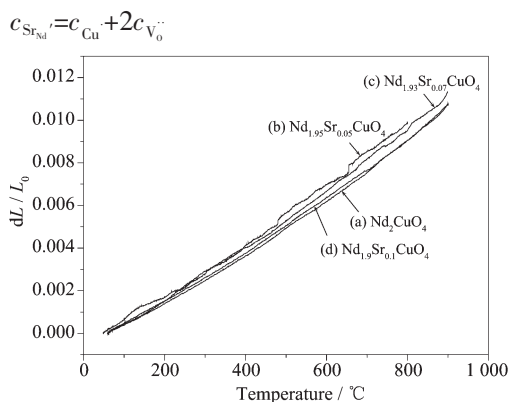
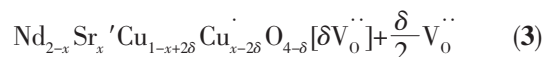
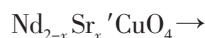


图3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$) 的热膨胀曲线
Fig.3 Thermal expansion behaviors of $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$)

表 1 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 样品的平均线性热膨胀系数测试结果
Table 1 Thermal expansion in air of $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$)

x	0.00	0.05	0.07	0.1
TEC / MK^{-1}	12.8	13.0	13.5	14.7

在较高温度时,氧空位补偿作用增强,电子补偿作用减弱,其缺陷反应方程式为:



由(3)式可以得到,随着氧空位的增加, Cu^{3+} 离子部分被还原为 Cu^{2+} 离子,由于 Cu^{2+} 离子的半径比 Cu^{3+} 离子的大,使得 CuO_6 八面体体积增大,样品的热膨胀加剧。此外,根据 Pauling 第二规则,带正电荷的阳离子与邻近的阴离子形成的静电键强度为 $S=Z/\text{CN}$ 。其中:CN 为阴离子配位数, Z 为阳离子电荷数。在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系中 B 位离子的配位数为 6,但由于部分 B^{3+} 离子被还原使得 B 位离子平均价态 Z 减小,从而使键强减弱,热膨胀更容易发生^[6]。

2.3 NSC 电极的微观结构

图 4 为电极在 1000 °C 下烧结的扫描电镜 (SEM) 图, (a) 和 (b) 分别为表面和横断面的 SEM 图

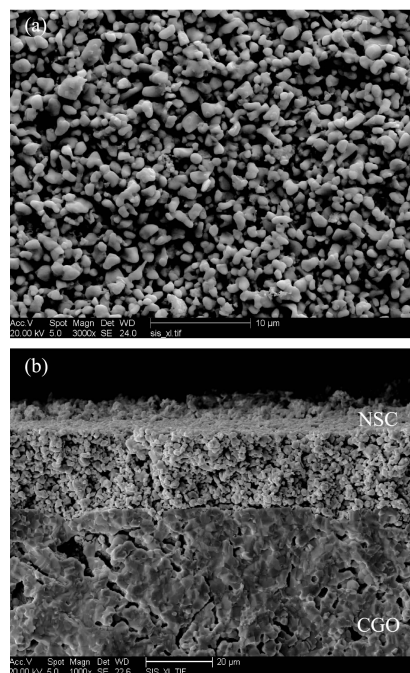


图 4 NSC($x=0.07$) 阴极在 1000 °C 烧结后的表面(a) 和横断面(b) SEM 图像

Fig.4 SEM images of the NSC007 electrode sintered at 1000 °C (a) and the cross-section image of the test cell (b)

像。从图可以看出粒子尺寸在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$, 粒子之间出现较好的烧结连接, 形成一定的多孔结构。电极与电解质形成较好的接触界面, 电极平均厚度约为 $20\ \mu\text{m}$ 。电极的这种疏松多孔结构, 为氧的离解还原和离子的传导提供了足够多的三相界面(TPB), 大大降低了界面极化电阻。

2.4 电化学性能表征

为了研究不同烧结温度对电极的影响, 我们测试了在不同温度下烧结 4 h 的 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极在空气中 $750\ ^\circ\text{C}$ 下的阻抗谱(见图 5)。电极的阻抗谱基本上是由 2 个半圆弧组成, 根据阻抗谱与实轴(x 轴) 两交点之间的距离来计算电极的极化电阻(R_p)。经 800 和 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 的电极, 其极化电阻明显大于 $1000\ ^\circ\text{C}$ 烧结 4 h 的电极。我们认为是烧结温度不够引起 NSC 粒子之间以及 NSC 与 CGO 之间接触不良, 连接不充分, 导致界面电阻增大。

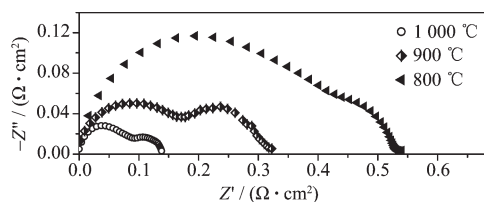


图 5 空气中不同温度烧结 4 h 的 NSC ($x=0.07$) 电极的阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra taken from NSC ($x=0.07$) cathodes in air at various temperatures

图 6 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.07, 0.1$) 电极在空气中极化电阻随温度变化的曲线图。可以看出当 Sr 掺杂量为 0.07 时, 极化电阻最小。在 $750\ ^\circ\text{C}$ 下电极的极化电阻 R_p 为 $0.14\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 说明该电极具有较好的活性。这一结果优于文献报道的

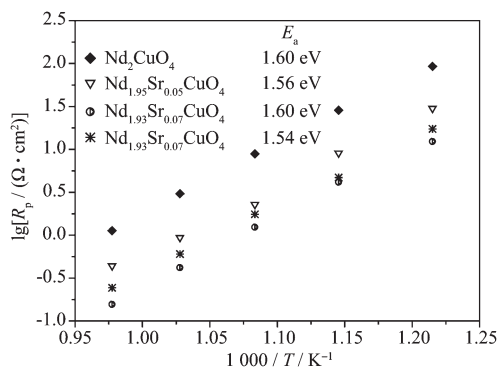


图 6 空气中 NSC ($x=0.07$) 电极的极化电阻的 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius plots of the polarization resistances of NSC electrodes in air

$\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CuO}_4$ 电极^[7], 主要原因有以下两点: 一是与文献比较高价 Ce 掺杂引入的是间隙氧, 而低价 Sr 掺杂引入的是氧空位, 本文通过 Sr 掺杂使体系的载流子浓度增大有利于阴极上还原反应的进行; 二是本文采用的电极制备条件可以形成较好的电极微观形貌, 有利于氧在电极上的输运、解离以及氧离子的迁移, 从而降低电极的极化电阻。在后续的研究中, 我们只考察 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 的电化学性能。

图 7 为 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极在 $700\ ^\circ\text{C}$ 不同氧分压下的交流阻抗谱。由图可见, 阻抗谱基本上由一个圆组成, 随着氧分压的逐渐增大, 极化电阻逐渐减小。为了确定电极上的反应速率控制步骤, 我们研究了不同温度下 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极极化电阻随氧分压的变化情况, 如图 8 所示。由图可以看出, 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。

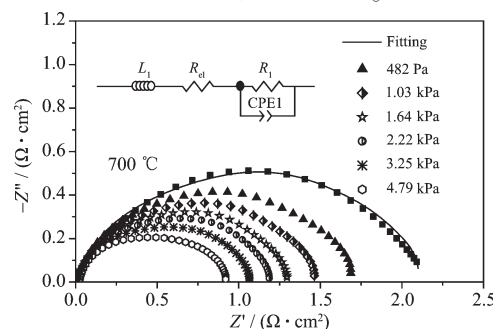


图 7 $700\ ^\circ\text{C}$ 下 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极在不同氧分压下的阻抗谱图

Fig.7 Impedance spectra for the $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ cathode on CGO at $700\ ^\circ\text{C}$ under various oxygen partial pressures

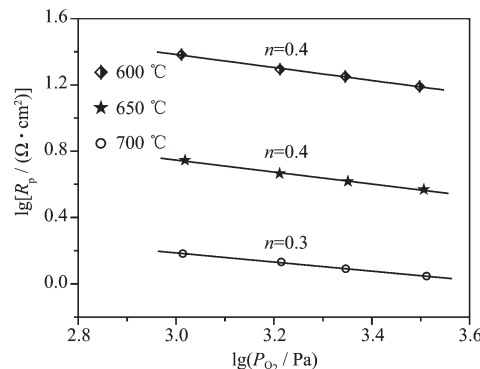
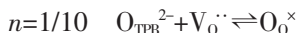
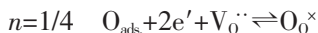
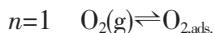


图 8 不同温度下电极极化电阻随氧分压下的变化曲线

Fig.8 Polarization resistance of $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ electrode vs P_{O_2} at various temperatures

通常, 电极的极化电阻与氧分压的关系可以按下式来表示: $R_p = R_0 (P_{\text{O}_2})^{-n}$, n 的数值反映了电极上所

发生的电化学反应类型^[18-20]。



由上式计算得 600, 650, 700 °C 下的 n 值分别为 0.4, 0.4, 0.3。这说明在不同温度下电极有着不同的速率控制步骤, 随着温度的升高电极上的反应速率控制步骤可能是一个连续变化的过程。在 600 和 650 °C 时 n 值(0.4)与 0.5 接近, 电极上的反应速率控制步骤为氧在电极表面吸附、解离和扩散到三相界面的过程, 700 °C 时 n 值为 0.3, 与 0.25 接近。电极上的反应速率控制步骤为电荷在电极的三相界面(TPB)上的转移过程。

阴极的极化性能直接影响电池的输出性能。本文采用电压阶梯扫描测试了 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极的阴极极化性能。图 9 为该电极在空气中不同温度下测试得到的电流-电压极化曲线。由图可以看出, 在相同的电流密度下随着测试温度的升高, $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 的阴极过电位逐渐降低, 在 700 °C 下电流密度为 $98 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时过电位 100 mV。这一结果优于同温度下 $\text{Nd}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 阴极材料测试结果^[21], 说明该电极具有较好的电极活性, $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 是一种潜在的阴极材料。

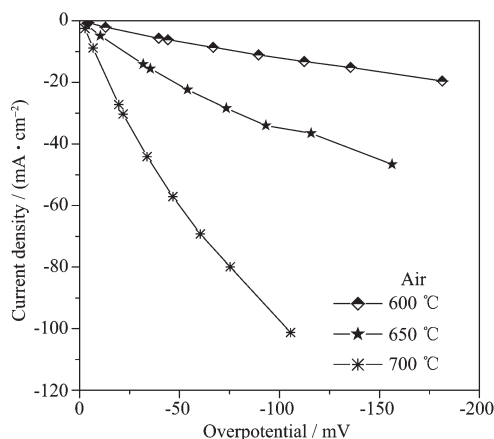


图 9 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极在空气中不同温度下的直流极化曲线

Fig.9 Over-potential-current density curves measured in air at various temperatures

3 结 论

采用固相法合成了 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (NSC) 阴极材料。在 1000 °C 空气中烧结 4 h 得到的电极与 CGO 电解质不反应, 且能形成良好的接触界面, 当 Sr 掺

杂量为 0.07 时, 电极 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 的极化电阻最小, 750 °C 的极化电阻为 $0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 700 °C 的测试条件下, 当电流密度为 $98 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ 电极的过电位较低(100 mV), 是一种潜在的 IT-SOFC 阴极材料。

参考文献:

- [1] Minh N Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*(3):563~588
- [2] Steele B C H. *Solid State Ionics*, **2000**, *134*:3~20
- [3] Skinner S J. *Inter. J. Inorg. Mater.*, **2001**, *3*(2):113~121
- [4] Kanai H, Hashimoto T, Tagawa H, et al. *Solid State Ionics*, **1997**, *99*:193~199
- [5] Opila E J, Tuller H L, Wuensch B J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, *76*:2363~2369
- [6] Shaw C, Kilner J. *Proc. 4th Euro. Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Edited by Holtappels P L, Switzerland, **2002**, 586
- [7] Zhao H, Huo L H, Sun L P, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, *88*:160~166
- [8] Boehm E, Bassat J M, Mauvy F, et al. *In A. J. Mc Evoy, Proc. 4th Euro. Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Switzerland: U. Bossel, Oberrohrdorf, **2000**, 717~724
- [9] Wang Y S, Nie H W, Wang S R, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, *60*:1174~1178
- [10] 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
- [11] Li Q, Zhao H, Huo L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*:1508~1512
- [12] Pyka N M, Metz A, Loewenhaupt M. *Physica B*, **1999**, *259*~*261*:877~878
- [13] Goodenough J B, Manthiram A. *J. Solid State Chem.*, **1990**, *88*:115~139
- [14] Ganguly P, Rao C N. *J. Solid State Chem.*, **1984**, *53*:193~216
- [15] SUN Li-Ping(孙丽萍), HUO Li-Huan(霍丽华), ZHAO Hui(赵 辉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(9):1545~1549
- [16] WANG Bi-Tao(汪碧涛). *Thesis for the Masterate of Wuhan Univ. Tech.*(武汉理工大学硕士论文), **2005**.
- [17] Soorie M, Skinner S J. *Solid State Ionics*, **2006**, *177*:2081~2086
- [18] Mizusaki J, Amano K, Yamauchi S, et al. *Solid State Ionics*, **1987**, *22*:313~322
- [19] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*:2656~2661
- [20] Sicheit E, Hammouche A, Kleitz M. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*:1741~1753
- [21] Sun L P, Li Q, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2008**, *183*:43~48