

## 中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及性能研究

熊明文, 尹屹梅, 原鲜霞, 马紫峰

(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

**摘 要:** 采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备了  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 系列阴极材料。通过 X 射线衍射、热膨胀测试、X 射线光电子能谱和电化学阻抗谱等方法对试样进行分析, 研究了 Ga 掺杂量对材料性能的影响。结果表明试样均为钙铁矿结构, 随着 Ga 含量的增加, 阴极粉体材料热膨胀系数、电导率和阴极材料表面的吸附氧逐渐减小。其中,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  的面电阻最小,  $600^\circ\text{C}$  时为  $0.73 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 以其为阴极的单电池在  $650^\circ\text{C}$  的工作温度下的最大输出功率达  $0.484 \text{ W}/\text{cm}^2$ 。

**关 键 词:** 中温固体氧化物燃料电池; 阴极材料;  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ; 微观结构; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标识码: A

## Preparation and Performance of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

XIONG Ming-Wen, YIN Yi-Mei, YUAN Xian-Xia, MA Zi-Feng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Cathode materials of  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) were synthesized by an Ethylene Diamine Tetraacetic Acid (EDTA)-citrate complexing method. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction, thermal expansion measurement, X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy, and the effects of Ga-doping on performance and properties of materials were evaluated. The results show that all the samples have brownmillerite structure. The thermal expansion coefficient (TEC), electrical conductivity and the amount of adsorbed oxygen on the surface of the cathode materials gradually decrease with Ga content increasing. Among the as-obtained samples,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  shows the lowest area specific resistance (ASR) of  $0.73 \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $600^\circ\text{C}$ , the single-cell with it as cathode demonstrates a maximum power density of  $0.484 \text{ W}/\text{cm}^2$  at  $650^\circ\text{C}$ .

**Key words:** intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC); cathode materials;  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ; micro-structure; electrochemical properties

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种发展前途广阔的能量转换装置, 具有能量转换率高、燃料适

应性强以及环境友好等突出优点。降低运行温度到中温范围( $500\sim 700^\circ\text{C}$ )有利于降低生产制造与运行

收稿日期: 2012-09-12; 收到修改稿日期: 2012-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(21173147、21176155); 上海市重点基础研究项目(10JC1406900)

National Natural Foundation of China (21173147, 21176155); Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (10JC1406900)

作者简介: 熊明文(1975-), 男, 博士研究生. E-mail: xiongmw@sjtu.edu.cn

通讯作者: 马紫峰, 教授. E-mail: zfma@sjtu.edu.cn

成本, 增加材料的选择范围, 延长电池的使用寿命。因此, 中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)已成为固体氧化物燃料电池发展的一个重要方向。但是, 随着工作温度的降低, 阴极的活性降低并引起极化损失的增加和界面电阻的显著增大, 从而导致电池性能的急剧下降<sup>[1-7]</sup>。解决上述问题的一个有效方法就是设计开发中温性能优异的阴极材料。

研究表明, 具有电子-离子混合传导特性的  $ABO_{3-\delta}$  型钙钛矿能够有效增加电解质-阴极-空气的三相界面到整个阴极-空气界面, 明显地改善了阴极材料的电化学性能<sup>[8-9]</sup>。 $SrCoO_{3-\delta}$ 基体的取代型氧化物用作固体氧化物燃料电池的阴极材料的优越性能已被广泛认知<sup>[10-12]</sup>, 但是  $SrCoO_{3-\delta}$ 氧化物可以具有钙铁矿、 $2H$  六角晶或立方钙钛矿等相结构,  $Sc^{3+}$ 、 $Sb^{5+}$ 和  $Nb^{5+}$ 等离子体的  $B$  位掺杂可以有效地抑制其相变, 稳定钙钛矿结构<sup>[13-17]</sup>。 $Ga^{3+}$ (62 pm)的离子半径与  $Co^{3+}$ (61 pm)的离子半径相当, 因此  $Ga^{3+}$ 容易取代  $B$  位  $Co^{3+}$ 。Kharton 等<sup>[18]</sup>采用  $Ga^{3+}$ 部分取代  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  达到了降低热膨胀系数(TEC)的预期; Li 等<sup>[19]</sup>利用第一原理平面波赝势的密度泛函理论计算结果表明  $SrGaO_{3-\delta}$  结构具有较低的氧离子迁移能, 有利于提高氧离子电导率, 从而改善材料的电化学性能。

目前关于  $Ga^{3+}$ 取代的  $SrCoO_{3-\delta}$ 氧化物用于中温固体氧化物燃料电池阴极材料的报道还不多。本工作采用 EDTA-柠檬酸溶胶-凝胶法合成了  $Ga^{3+}$ 部分取代的钙钛矿型  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体材料, 考察了其物化性质以及作为中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 粉体的合成

$SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备。将  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  和  $Sr(NO_3)_2$  (均为分析纯)按照化学计量比溶解到  $NH_3 \cdot H_2O$ -EDTA 缓冲溶液中, 边搅拌边加入一定计量比的柠檬酸, 控制 EDTA 与柠檬酸、金属离子的摩尔比为 1:2:1。滴加  $NH_3 \cdot H_2O$  调节并维持溶液呈中性, 于  $80^\circ C$  的水浴中加热搅拌直到溶液变成紫红色的溶胶。然后将溶胶在  $250^\circ C$  下干燥炭化获得黑色的干凝胶, 把干凝胶研磨粉碎于  $1000^\circ C$  焙烧 2 h, 得到目标产物  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体。

电解质材料  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)也采用 EDTA-柠檬酸联合络合法合成。

### 1.2 样品的制备

$SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体在 50 MPa 下加压成形, 于  $1200^\circ C$  烧结 2 h 得到  $20\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  的条状样品, 用于电导率和热膨胀性能的测试。将适量的  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体加入 5% 乙基纤维素的松油醇乙醇溶液中, 放入到球磨机中(Fritsch, Pulverisette 6)球磨 2 h, 然后均匀地喷涂到烧结致密的有效面积为  $0.95\text{ cm}^2$  的 SDC 电解质片的两面, 在空气氛围中  $1000^\circ C$  烧结 2 h, 将稀释的银浆均匀地刷在阴极表面上用作电流收集体。为考察阴极材料与电解质的匹配性, 按  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  粉体与 SDC 质量比 1:1 混合并在  $1000^\circ C$  焙烧 5 h 后对混合物进行相结构分析。

### 1.3 性能测试

合成粉体采用 X 射线衍射分析仪(XRD, D/max-2200, Rigaku)进行物相分析; 采用热膨胀仪(Netzsche DIL 402C/3/G)以  $Al_2O_3$  为参比在空气氛围中从室温到  $800^\circ C$  测试材料的热膨胀性能; 采用直流四探针法测定材料的电导率; 采用扫描电镜(SEM, JSM-7401F)观察样品的微观结构; 采用 X 射线光电子能谱(XPS, PH1500C)研究样品的表面组成以及化学状态分析; 采用电化学阻抗谱(Zahner IM6eX) 测试材料的电化学性能, 测试频率范围为 1 MHz~0.5 Hz, 测试温度为  $500\sim 700^\circ C$ , 测试结果采用 ZView 软件进行拟合。采用数字源表(Keithley 2420)测定单电池的性能输出曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为在  $1000^\circ C$  下焙烧 2 h 后  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )的 XRD 图谱。当  $x=0$  和

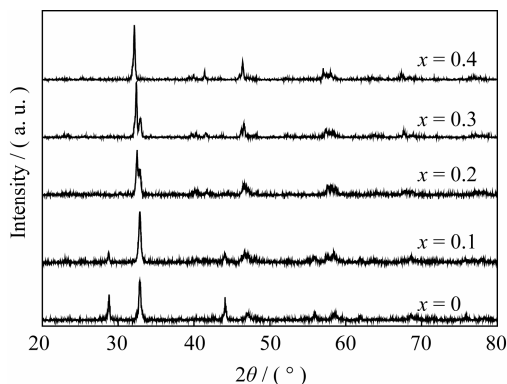


图 1  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )粉体在  $1000^\circ C$  下焙烧 2 h 后的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $SrCo_{1-x}Ga_xO_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) powders calcined at  $1000^\circ C$  for 2 h

$x=0.1$  时, 样品显示六角晶结构, 但随着 Ga 的掺杂, 六角晶结构的衍射峰强度减小, 这表明 Ga 的掺杂能够有效地抑制在冷却过程中  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  结构的转变。 $x$  大于 0.2 的样品均显示出具有单一的稳定的钙钛矿结构, 这与文献报道是一致的<sup>[20-21]</sup>。

图 2 为在  $1000^\circ\text{C}$  焙烧 5 h 后阴极材料  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCG-2)与电解质 SDC 的混合物的 XRD 图谱, 图谱中没有发现其他峰出现, 这表明在该温度下阴极材料  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  与电解质 SDC 间没有发生反应, 两者具有良好的化学相容性。

## 2.2 XPS 分析

图 3 为  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 样品中  $\text{Co}2\text{p}$  的 XPS 图谱。结合能为  $780.2\text{ eV}$  处的特征峰表明样品表面的 Co 主要以  $\text{Co}^{3+}$  存在。在结合能为  $786\text{ eV}$  附近没有明显的特征峰, 这表明  $\text{Co}^{4+}$  含量很少或者几乎没有<sup>[22]</sup>。纯的  $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{CoO}$  中  $\text{Co}2\text{p}$  特征峰分别在结合能为  $779.9$  和  $780.4\text{ eV}$ ,

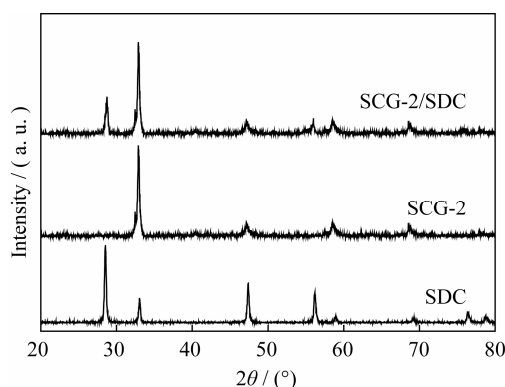


图 2 在  $1000^\circ\text{C}$  下焙烧 5 h 后  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC 混合物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of powders  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC mixture calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 5 h

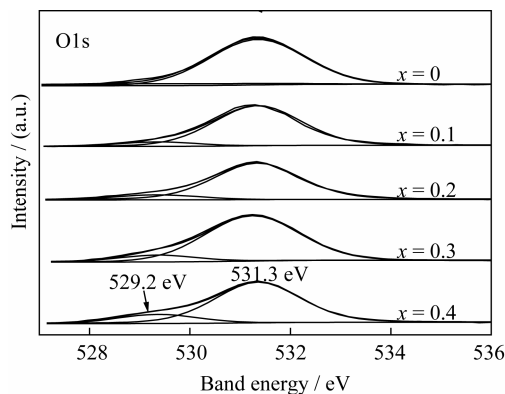


图 4  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 粉体中 O1s 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of O1s for  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) powders

$\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  同时会存在导致扭曲的不对称特征峰。随着 Ga 含量的增加, 特征峰向高结合能方向移动, 说明样品中  $\text{Co}^{2+}$  含量相应地增加。图 4 为 O1s 的 XPS 图谱。结合能为  $531.3$  和  $529.2\text{ eV}$  的特征峰分别对应于表面吸附的氧和晶格中的氧。吸附氧明显多于晶格氧说明样品的表面存在更多的氧吸附位, 这与文献报道是一致的<sup>[23-24]</sup>。Ga 含量的增加引起吸附氧比例显著减小, 导致氧催化活化性能降低。

## 2.3 热膨胀系数

图 5 为  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 在空气中测得的热膨胀曲线。可以看出, 在测试温度范围内  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  的热膨胀系数最小, 这是由于存在三种热膨胀性能不同的晶体形态<sup>[25]</sup>。Ga 引入到晶格中,  $400^\circ\text{C}$  时曲线的斜率明显增大, 一方面是由于热诱导  $\text{Co}^{3+}$  ( $54.5\text{ pm}$ ) 歧化生成了半径较大的  $\text{Co}^{2+}$  ( $65\text{ pm}$ ) 和半径相当的  $\text{Co}^{4+}$  ( $53\text{ pm}$ )<sup>[26]</sup>, 另一方面是由于晶格氧的流失引起的晶格中静电引力的减

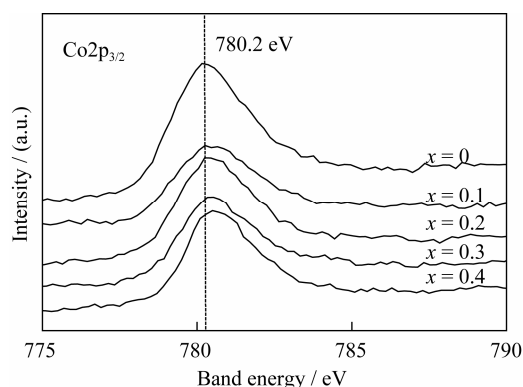


图 3  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 粉体中  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  for  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) powders

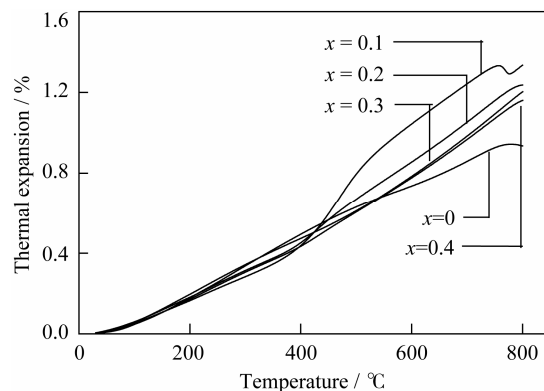


图 5  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 的热膨胀曲线

Fig. 5 Thermal expansion curves of  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )

小和晶格变大,两者共同作用导致热膨胀系数增大<sup>[27]</sup>。SrCo<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>的热膨胀系数较大,这是由样品中相结构转变过程中产生的亚稳态结构引起的<sup>[15]</sup>,与XRD图谱结果是一致的。但随着Ga含量的增加,热膨胀系数减小,这是因为Co含量的下降引起的其价态变化对热膨胀影响的削弱。不同温度范围内的热膨胀系数如表1所示。

2.4 电导率

图6为SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0、0.1、0.2、0.3、0.4)在空气中电导率随温度变化的曲线。SrCoO<sub>3-δ</sub>的电导率随温度变化不明显,表现出半导体的特征。氧离子的传导是通过空穴的跃迁来实现的,然而电子的传导依靠双交换机制,对ABO<sub>3-δ</sub>型钙钛矿结构而言,电子沿着B<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup>-B<sup>(n+1)+</sup>网络结构传导,B-O-B键角越接近180°,B位元素的3d轨道和O的2p轨道的交叠程度就越大,越有利于电子电导的提高。考虑到Ga<sup>3+</sup>价态不变,电子电导只能通过Co的3d轨道和O的2p轨道重叠来实现。掺杂Ga增加了SrCoO<sub>3-δ</sub>稳定性,有利于Co的3d轨道和O的2p的交叠因而电导率显著增大;但是Ga含量的增加,不导电的Ga-O键的增多阻碍了电子

表 1 SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)的热膨胀系数  
Table 1 TEC of SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)

Sample	TEC/(×10 <sup>-6</sup> , K <sup>-1</sup> ) (30~700℃)	TEC/(×10 <sup>-6</sup> , K <sup>-1</sup> ) (500~700℃)
x=0	12.8	11.5
x=0.1	18.6	22.4
x=0.2	15.7	19.2
x=0.3	14.7	18.7
x=0.4	14.4	18.2

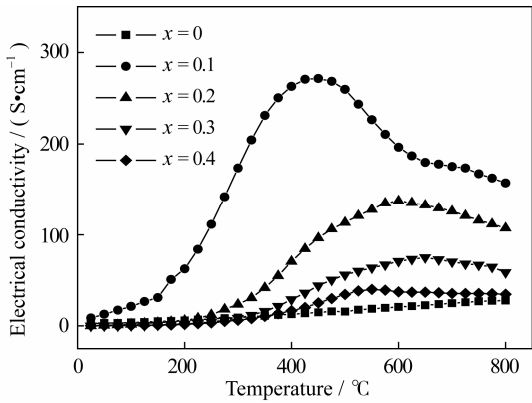


图 6 空气中 SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0、0.1、0.2、0.3、0.4)电导率与温度的关系  
Fig. 6 Temperature dependence of electrical conductivity for SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) in air

传导,因而导致电导率下降<sup>[27-29]</sup>。

2.5 电化学阻抗谱分析

电化学阻抗谱(EIS)是一种表征阴极性能的常用手段。图7为600℃时SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0、0.1、0.2、0.3、0.4)的EIS图谱。曲线在实轴上的截距的差值代表阴极材料的极化面电阻R<sub>p</sub>,其大小与氧的吸附解离和氧离子的转移有关。从图8及表2可以看出,随着操作温度的升高,极化电阻显著下降。SrCo<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>显示出最小的极化电阻以及最小的活化能为124 kJ/mol。SrCoO<sub>3-δ</sub>本身微弱的氧离子与电子的混合电导率,导致其R<sub>p</sub>较大<sup>[30]</sup>;由于Ga<sup>3+</sup>(62 pm)的离子半径大于Co<sup>3+</sup>(54.5 pm)的离子半径,Ga-O的键长大于Co-O的键长,正是这种价键的差异引起了晶格中Ga<sup>3+</sup>对氧离子的束缚能力要低于Co<sup>3+</sup>,氧离子易于从晶格中逃逸而形成氧空穴,在以Ga<sup>3+</sup>为中心的局部范围出现了晶格的扭曲和区域缺陷,晶格的有序性受到破坏使局部变得无序,形成了一定量的包含Ga<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>及氧空穴的缺陷簇群。另一方面,在晶格中的Ga对Co的取代的任意性,因而在晶体结构中形成了许多的缺陷簇群,破坏了钙钛矿结构的长程有序性,产生的无序微区域促进了氧离子的迁移,降低了极化电阻<sup>[31]</sup>。但是,随着Ga含量的进一步增加,Ga-O-Ga键的增多阻碍了电子传导,因而极化电阻增大。

为了进一步研究电极上的反应过程动力学,选择极化电阻较小的SrCo<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>为代表,以其为阴极的对称电池的SEM照片见图9。由图9可以看出,电解质烧结致密,阴极呈现出的多孔状结构有利于气体的扩散,与电解质接触良好。图10为600℃时不同氧分压条件下的SrCo<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>

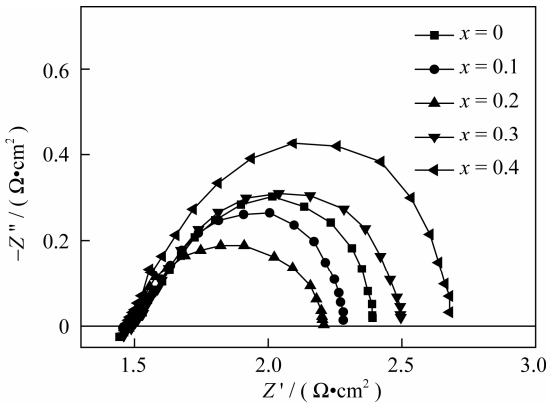


图 7 600℃时 SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0、0.1、0.2、0.3、0.4) 的 Nyquist 图谱  
Fig. 7 Nyquist spectra for SrCo<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) at 600℃

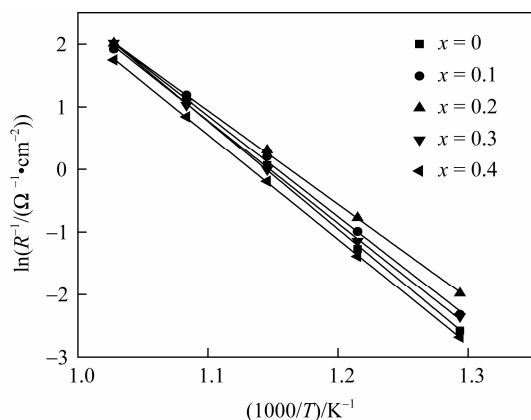


图 8  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 电极面电阻的 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius plots of ASR of  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) electrodes

表 2  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 面电阻的活化能

Table 2 Activation energy for ASR of  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )

Sample	$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$	$x=0.4$
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	143	134	124	136	139

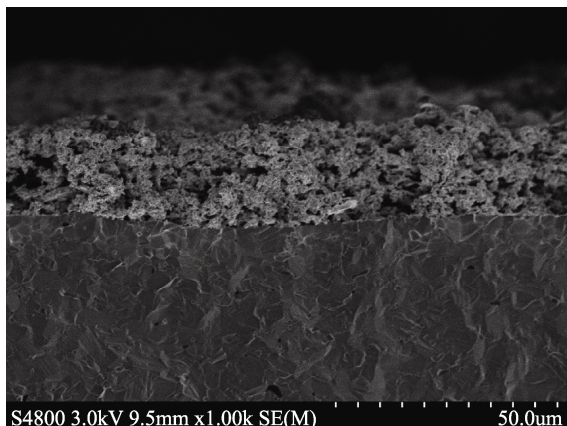


图 9 1000°C 烧结 2 h 后  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  电极与电解质横断面的 SEM 照片

Fig. 9 Cross-sectional SEM micrograph of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrode and electrolyte sintered at 1000°C for 2 h

阻抗谱, 从图中可以看出, 随着氧分压的下降, 极化电阻逐渐增大。对谱图采用  $LR_0(C_1R_1)(C_2R_2)$  等效电路拟合, 其中  $L$  为电路中导线引起的电阻,  $R_0$  为电解质及电极的欧姆电阻;  $R_1$  为高频段极化电阻, 对应氧还原过程中电荷转移电阻;  $R_2$  为低频段极化电阻, 对应氧在电极表面上的扩散电阻,  $C_1, C_2$  为常相位元件。电极的极化面电阻  $R_p$  为  $R_1$  与  $R_2$  之和, 其与氧分压的关系可以采用下式进行描述:

$$R_p = R_{p0} \cdot (P_{O_2})^{-n}$$

$n$  值反映了发生在电极上的电化类型<sup>[32-33]</sup>。

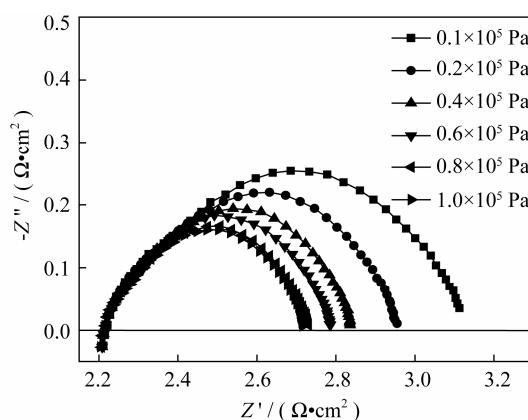


图 10  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  阴极在 600°C 时不同氧分压的 Nyquist 图谱

Fig. 10 Nyquist spectra for  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode measured at 600°C under various oxygen partial pressures

$n=1/2$ ,  $\text{O}_{2,\text{ads}} \leftrightarrow 2\text{O}_{\text{ads}}$  (氧在电极表面上的扩散, 吸附和解离);

$n=1/4$ ,  $\text{O}_{2,\text{ads}} + 2e + \text{V}_o^{\bullet} \leftrightarrow 2\text{O}_o^{\times}$  (电荷转移)

图 11 显示的是  $R_1$ 、 $R_2$  与氧分压的对数关系。两直线的斜率分别为 0.22 和 0.54, 这表明在 600°C 时此过程包含氧在电极表面上的扩散、吸附和解离以及伴随的电荷转移两个过程。 $R_1$  比  $R_2$  大说明电荷转移过程是整个氧还原过程的速率控制步骤。这与早期报道的  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  的性质相似<sup>[13]</sup>。

## 2.6 单电池性能

图 12 显示的是以  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极, 阳极 NiO 支撑的单电池在 550~650°C 范围内的性能。以氢气为燃料, 空气为氧化剂时, 电池在 650°C 下的开路电压为 0.81 V, 电池的最高功率密度达 0.484 W/cm<sup>2</sup>。随着工作温度的降低, 虽然开路电压

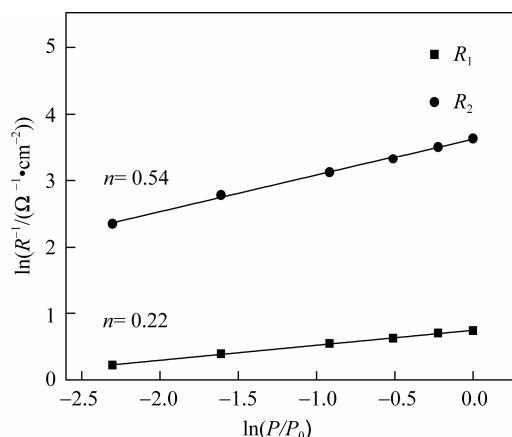


图 11  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  阴极的  $R_1$  和  $R_2$  在 600°C 时随氧分压的变化关系

Fig. 11  $R_1$  and  $R_2$  of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode as a function of oxygen partial pressure measured at 600°C

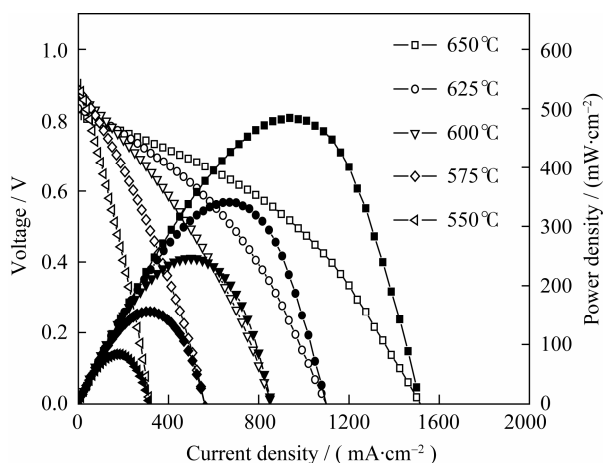


图 12 以  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池的  $I$ - $V$  和  $I$ - $W$  曲线

Fig. 12  $I$ - $V$  and  $I$ - $W$  curves for single cell with  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode

有所增大,但是电池的极化电阻明显增大,从而导致最大功率密度显著下降。

### 3 结论

采用 EDTA-柠檬酸联合络合法制备了钙铁矿结构的阴极材料  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ 。随着 Ga 掺杂量的增加,材料的热膨胀系数和电导率逐渐降低。其中,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  的面电阻最小,  $600^\circ\text{C}$  时为  $0.73\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 以其为阴极材料的单电池在  $650^\circ\text{C}$  时的最大输出功率达  $0.484\ \text{W}/\text{cm}^2$ 。不变价的 Ga 部分取代 Co 会导致钙铁矿结构中氧的有序排列变成局部无序,从而引起氧离子电导率的增加和极化电阻的降低。

### 参考文献:

- [1] Chang Y C, Lee M, Kao W, *et al.* Characterization of anode-supported solid oxide fuel cells with composite LSM-YSZ and LSM-GDC cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, **158**(3): B259–B265.
- [2] Yang Z, Yang C, Jin C, *et al.*  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(8): 882–885.
- [3] Shao Z, Haile S. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 2004, **431**(9): 170–173.
- [4] Zhou W, An B, Ran R, *et al.* Electrochemical performance of  $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode on  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  electrolyte for low temperature SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(8): B884–B890.
- [5] Wachsman E D, Lee K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 2011, **334**(18): 935–939.
- [6] Li S, Lü Z, Huang X, *et al.* Thermal, electrical, and electrochemical properties of lanthanum-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(9): 1707–1712.
- [7] Zhu C, Liu X, Xu D, *et al.* Preparation and performance of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$  as cathode material of IT-SOFCs. *Solid State Ionics*, 2007, **179**(27-32): 1470–1473.
- [8] Ralph J M, Rossignol C, Kumar R. Cathode materials for reduced-temperature SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150**(11): A1518–A1522.
- [9] Ding X, Kong X, Jiang J, *et al.* Electrochemical performance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  functional graded composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(4): 1742–1748.
- [10] Adler S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10): 4791–4843.
- [11] SHAO Zongping. Cathode materials for solid state oxide fuel cells towards operating at intermediate-to-low temperature range. *Progress in Chemistry*, 2011, **23**(2/3): 418–429.
- [12] Shao Z P, Zhou W, Zhu Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 2012, **57**(4): 804–874.
- [13] Zhou W, Shao Z P, Ran R, *et al.* Novel  $\text{SrSc}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  as a cathode material for low temperature solid-oxide fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(10): 1647–1651.
- [14] Lin B, Wang S, Liu H, *et al.*  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cubic perovskite as a novel cathode for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **472**(1/2): 556–558.
- [15] Wang F, Zhou Q, He T, *et al.* Novel  $\text{SrCo}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(12): 3772–3778.
- [16] Shen Y, Wang F, Ma X, *et al.*  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$  as potential cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(12): 7420–7425.
- [17] Gao Z, Mao Z, Wang C, *et al.* Novel  $\text{SrTi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(10): 7229–7233.
- [18] Kharton V V, Viskup A P, Naumovich E N, *et al.* Mixed electronic and ionic conductivity of  $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$  or  $\text{Ni}$ ) I. Oxygen transport in perovskites  $\text{LaCoO}$ - $\text{LaGaO}_3$ . *Solid State Ionics*, 1997, **104**(1/2): 67–68.
- [19] Li X, Zhao H, Gao F, *et al.* La and Sc co-doped  $\text{SrTiO}_3$  as novel anode materials for solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(10): 1567–1570.
- [20] Nagai T, Ito W, Sakon T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -based mixed conductors. *Solid State Ionics*, 2007, **177**: 3433–3444.
- [21] Lindberg F, Istomin S Y, Berastegui P, *et al.* Synthesis and struc-

- tural studies of  $\text{Sr}_2\text{Co}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_5$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.8$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **173(2)**: 395–406.
- [22] Wang P, Yao L, Wang M, *et al.* XPS and voltammetric studies on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite oxide electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **311(1)**: 53–56.
- [23] Wen Y, Zhang C, He H, *et al.* Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  perovskites. *Catalysis Today*, 2007, **126(3/4)**: 400–405.
- [24] Yin Y, Xiong M, Yang N, *et al.* Investigation on thermal, electrical, and electrochemical properties of scandium-doped  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  as cathode for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(6)**: 3989–3996.
- [25] Calle C D, Aguadero A, Alonso A, *et al.* Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from  $\text{SrCoO}_{2.5}$  brownmillerite: a neutron diffraction study. *Solid State Sciences*, 2008, **10(12)**: 1924–1935.
- [26] Zhou W, Ran R, Shao Z, *et al.* Evaluation of A-site cation-deficient  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x > 0$ ) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 2008, **182(1)**: 24–31.
- [27] Zhou Q, Wei T, Shi Y, *et al.* Evaluation and optimization of  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as cathode for solid oxide fuel cells. *Current Applied Physics*, 2012, **12(4)**: 1092–1095.
- [28] Patrakeeve M V, Mitberg E B, Lakhtin A A, *et al.* Oxygen non-stoichiometry, conductivity, and Seebeck coefficient of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.65+\delta}$  perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002, **167(1)**: 203–213.
- [29] Aguadero A, Coll D P, Calle C D, *et al.*  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides as cathode materials in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **192(1)**: 132–137.
- [30] Deng Z Q, Yang W S, Liu W, *et al.* Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, **179(2)**: 362–369.
- [31] Kharton V V, Yaremchenko A A, Patrakeeve M V, *et al.* Thermal and chemical induced expansion of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23(9)**: 1417–1426.
- [32] He F, Wu T, Peng R, *et al.* Cathode reaction models and performance analysis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **194(1)**: 263–268.
- [33] LI Qiang, XUE Zhao-Hui, ZHAO Hui, *et al.* Electrochemical Properties of New Cathode Materials  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_5$  for SOFC. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, **25(8)**: 1349–1353.