

燃料对甘氨酸-硝酸盐法合成 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极材料的影响

王 欢, 张 华, 靳宏建, 赵文文

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)制备 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC)纳米粉体。通过元素化学计量、热力学计算及 XRD、SEM、交流阻抗谱等测试手段,研究了甘氨酸与金属离子摩尔比($G/M=1.5$ 、 2.0 、 2.5 、 3.0 、 3.5)以及煅烧温度等制备参数对 GSC 粉料合成反应及电极性能的影响。实验测得凝胶自燃烧时火焰温度在 $850\sim 1150^\circ\text{C}$ 之间,其中 $G/M=2.5$ 时火焰温度最高,燃烧最完全,与理想化学计量($\varphi=1$)的计算结果相一致,由此制得的粉料呈蓬松泡沫状,粒径细小。交流阻抗谱测试结果表明: 1100°C 煅烧制得的 GSC-2.5 阴极与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质间的界面电阻(ASR)最小,仅 $0.119\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 电极电导率在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 测试范围内均大于 $100\ \text{S/cm}$,满足 IT-SOFC 阴极材料的要求。

关 键 词: 阴极; 甘氨酸-硝酸盐法; 化学计量系数; 热力学; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Effect of Fuel Amount on Synthesis of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathode Material by Glycine-nitrate Process

WANG Huan, ZHANG Hua, JIN Hong-Jian, ZHAO Wen-Wen

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) nano-powders as cathode materials were synthesized by glycine-nitrate process (GNP) with different glycine-to-metal ratios ($G/M=1.5$, 2.0 , 2.5 , 3.0 , 3.5). The performance of GSC cathode calcined at different temperatures was characterized by XRD, SEM and AC impedance spectra. The actual flame temperatures of combustion measured ranging from 850°C to 1150°C . The flame temperature for the sample of $G/M\ 2.5$ is the highest because of the most sufficient combustion which is in agreement with the calculation result of the ideal stoichiometric ratio ($\varphi=1$). Meanwhile, the fluffy foamy powder is obtained with fine grain size. Analysis of the AC impedance spectra shows that the area specific resistance (ASR) between GSC-2.5 cathode prepared at 1100°C and $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) electrolyte is mere $0.119\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. The electrical conductivity value of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode is higher than $100\ \text{S/cm}$ in the temperature range from 500°C to 800°C , which implies that GSC could be a promising cathode material for IT-SOFC.

Key words: cathode; glycine-nitrate process (GNP); stoichiometric coefficient; thermodynamics; electrochemical performance

采用离子-电子混合导体(Mixed Ionic-Electronic Conductor, MIEC)作为中温固体氧化物燃料电池

(IT-SOFC)的阴极,可将电极反应区域扩展到整个电极,进而大大提高电极在低温下对氧的催化还原

收稿日期: 2012-10-18; 收到修改稿日期: 2012-11-22

基金项目: 江苏高校优势学科建设项目 Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 王 欢(1988-), 女, 硕士研究生. E-mail: yxwanghuan@163.com

通讯作者: 张 华, 教授. E-mail: huazhang@njut.edu.cn

活性。近年来,具有 MIEC 特性的 ABO_3 钙钛矿型阴极材料成为 IT-SOFC 领域的研究热点,如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 及 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 等系列^[1-7]。Song 等^[8-9]对 $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系列材料进行研究发现,当 $x=0.2$ 时, $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC)在中低温下具有良好的电化学性能、较强的氧离解以及催化还原活性。然而大多数研究都集中在 GSC 电极组成及其性能优化方面,关于该材料合成制备的报道相对较少,因此有必要对 GSC 阴极材料的合成进行深入研究,探究电极制备与性能的关系。阴极材料的制备方法主要有固相法、溶胶-凝胶法、柠檬酸盐法等,本研究采用甘氨酸-硝酸盐法(Glycine-Nitrate Process, GNP)合成 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC)纳米粉体作为 IT-SOFC 的阴极材料。

GNP 法中所有反应物都以原子或分子级均匀分散在前驱体溶液中,甘氨酸与金属离子络合,加热使溶剂蒸干得到凝胶。凝胶燃烧的瞬间反应物原子或分子发生重新排列或短程扩散,但是反应时间太短,瞬间放出的热量不足以提供原子、分子的长程扩散或迁移,且产物中气体的排出阻碍了粉料颗粒间的相互接触,因此凝胶自燃烧反应能得到高活性的纳米粉体。燃烧反应中燃料的量与合成粉料的微观形态有着直接的关系^[10-11]。Purohit^[12]及 Schafer^[13]等研究发现燃料过多时,燃烧过程中粉体颗粒会出现部分烧结现象,粉体晶粒尺寸增大、比表面积下降致使粉料活性降低。因此,GNP 法中燃料的添加量至关重要。本工作从理论计算及实验测试两方面考察了 GNP 法中燃料的添加量,即甘氨酸与金属离子摩尔比(G/M)值对合成 GSC 粉体的燃烧反应及后续电极材料制备性能的影响,并确定 GNP 法制备 GSC 阴极材料的最佳合成条件。

1 实验

1.1 初始粉料合成

采用 GNP 法合成 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 纳米粉料:以分析纯 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,按固溶体产物中金属离子化学计量比(0.8:0.2:1.0)混合后溶于去离子水中,然后按 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)/n(\text{Gd}+\text{Sr}+\text{Co})=1.5、2.0、2.5、3.0、3.5(G/M)$ 的比例分别加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (分析纯),充分搅拌溶解后,在 80°C 蒸发多余的水分至溶液形成凝胶。快速升温加热,凝胶自燃烧生成蓬松的黑色粉末。黑色粉料在 700°C 煅烧 2 h 得到 GSC 初始粉料。同样以 GNP 法制备电解质 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)

初始粉料。

1.2 电极试样的制备

将 SDC 初始粉料造粒后在 220 MPa 下压制成 $\phi 13\text{ mm}$ 的圆片, 1400°C 烧结 6 h 得到致密的电解质试片。取适量 GSC 初始粉料,加入乙基纤维素松油醇溶液充分研磨,所得的阴极浆料均匀涂覆在 SDC 试片的两侧,在一定温度下烧制成对称电池,用于电化学性能测试。另取适量 GSC 初始粉料,加入 5wt% PVA 充分研磨造粒后在 100 MPa 下压制成 $6\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 条状坯体, 1100°C 烧结 5 h,用于电导率测试。

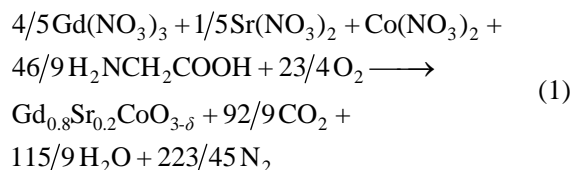
1.3 性能测试及表征

将 Pt/Rh 热电偶放置于烧杯口上方火焰最亮、燃烧最充分的位置,测试凝胶燃烧时的最高火焰温度,并用秒表记录凝胶的燃烧时间。利用 D Max/R B 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)(日本理学公司)对合成粉料进行物相分析,以 Cu 靶为入射源(入射波长 $\lambda=0.15406\text{ nm}$),扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$,步长 0.02° 。通过 JSC-5900 型扫描电子显微镜(SEM)(日本理学公司)观察样品的微观形貌,包括试样的晶粒大小、形态及气孔分布等。阴极的电化学性能采用 PASTAT-2273 型电化学工作站(美国普林斯顿应用研究公司)进行测试,测试温度为 $600 \sim 800^\circ\text{C}$,利用 ZSimpWin 软件对测得的交流阻抗谱进行拟合分析。利用直流四探针法(GPS-1850D 型直流电源和 GDM-8255 型双显示数字台式电表)测试试样在 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 内的电导率。

2 结果与讨论

2.1 理想化学计量

GNP 法是一种低温自燃烧合成法。在前驱体溶液中,甘氨酸的氨基与过渡金属离子络合,羧基则与碱金属或碱土金属离子络合,有效地防止了溶液中出现成分偏析,亦有利于各组分在溶液中分布均匀。从热力学计算方面考虑, N_2 、 CO_2 、 H_2O 是燃烧合成反应最稳定的产物。反应物中硝酸盐为氧化剂,按产物 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC)中金属离子化学计量比,并根据燃烧反应前后元素化合价变化计算燃料与氧化剂完全反应的方程式如下:



Jain^[14]和 Shao^[15]等提出了计算元素化学计量系

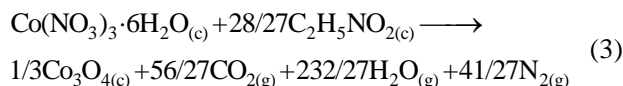
数 φ 的方法, 以此表示混合物中燃料和氧化剂间分子量的关系, 进而研究燃料的添加量对燃烧反应的影响。在数值上 φ 为燃料与氧化剂的所有元素在产物中的化合价之比, 以 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) 的合成反应为例:

$$\varphi = \frac{n[2 \times (+4_{(\text{C})}) + 5 \times (+1_{(\text{H})}) + 2 \times (-2_{(\text{O})})]}{a[3_{(\text{Gd})} + 3 \times (-2_{(\text{O})} \times 3)] + b[2_{(\text{Sr})} + 2 \times (-2_{(\text{O})} \times 3)] + c[3_{(\text{Co})} + 2 \times (-2_{(\text{O})} \times 3)] + d[-2_{(\text{O})} \times 2]} \quad (2)$$

式中 n 、 a 、 b 、 c 、 d 分别为反应物中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 O_2 的物质的量, 产物中 N 元素的化合价为 0。 $\varphi=1$ 时达到理想化学计量, 此时燃料与氧化剂反应最完全; $\varphi<1$ 或 $\varphi>1$ 时分别为燃料过少或燃料过剩。将各硝酸盐按 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 中金属离子摩尔比代入公式 (2) 中, 即 $a=0.8$, $b=0.2$, $c=1.0$, 令 $\varphi=1$, 计算得 $n=46/9$ 。由此确定合成 GSC 的理论条件为: $\frac{G}{M} = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)}{n(\text{Gd}+\text{Sr}+\text{Co})} = \frac{46/9}{0.8+0.2+1.0} = 2.56$, 此时燃料与氧化剂的量达到理想化学计量, 这与方程式计算结果相一致。

2.2 燃烧反应温度

GNP 法中自燃烧火焰温度对合成粉末的粒度及化学形态等有重要影响, 进而影响最终产物的性能。而燃烧反应的温度又与前驱体溶液中甘氨酸与金属离子的化学剂量比 (G/M) 相关, 燃料过剩或过少会引起燃烧不完全或硝酸盐分解不完全。因此, 通过控制 G/M 值, 调节体系的燃烧温度, 进而调控合成粉体的颗粒形态及晶体结构。Purohit 等^[16]通过热力学计算 GNP 法燃烧反应的理论绝热火焰温度。以 $G/M=1.5$ 为例, 由于燃料过少, 燃烧反应不完全, 合成产物中还存在着硝酸盐分解的氧化物, 如 Co_3O_4 , 化学反应如下所示:



众所周知, 物质的燃烧焓可由标准摩尔生成焓及物质的热容分别计算得, 公式为: $\Delta H^0 = (\sum n\Delta H_f^0)_{\text{products}} - (\sum n\Delta H_f^0)_{\text{reactants}}$ 及 $\Delta H^0 = \int_{298}^T (\sum nC_p)_{\text{products}} dT$, 其中 n 为摩尔数, T 为绝热火焰温度 (单位为 K)。利用表 1 中给出的相关热力学数据, 可以计算得到式 (3) 燃烧反应的火焰温度约为 1556°C 。但由于燃烧过程中的气体产物会带走大量的热, 以及周围空气受热等因素, 实际测得的燃烧火焰温度比理论值要低很多, 约在 1000°C 左右。

表 1 相关的热力学数据^[17]

Compound	ΔH_f^0 ($\times 10^5$, J/mol)	C_p (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{c})}$	-22.12	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_{2(\text{c})}$	-3.34	-
$\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{c})}$	-9.10	123.49
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-2.42	30.14
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-3.94	37.13
$\text{N}_{2(\text{g})}$	0	27.21

图 1 显示了凝胶燃烧时间及实际燃烧温度与 G/M 值的关系, 由图可见, 凝胶燃烧时间随 G/M 值的增大而延长, 而实际燃烧温度则随燃料的增多先升高后降低, $G/M=2.5$ 时最高, 达到 1100°C 以上。实验中对于不同 G/M 值的试样采用相同大小的容器, 制备相同摩尔数的 GSC 粉料, 试样燃烧过程、火焰形态及产物体积如图 2 所示。容器底部得到黑色的合成粉料, 上方则为燃烧时的火焰, 或燃烧不完全

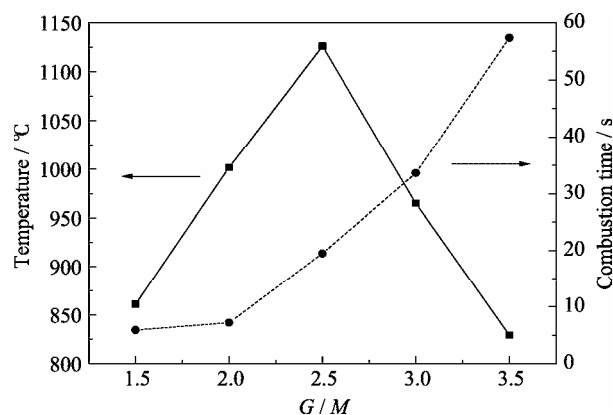


图 1 不同 G/M 值凝胶的燃烧温度及燃烧时间

Fig. 1 Combustion temperature and time as a function of molar ratio of glycine/metal

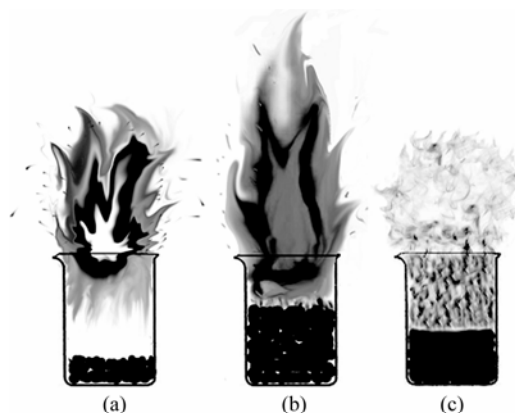
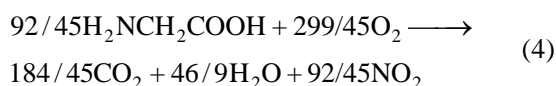


图 2 不同 G/M 值凝胶的燃烧反应示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of combustion reaction for different glycine/metal gels

(a) $G/M=1.5$; (b) $G/M=2.5$; (c) $G/M=3.5$

时产生的气体。当 G/M 在 2.0~3.0 范围内, 燃烧反应的氧化剂主要由凝胶中的 NO_3^- 提供, 氧气作为辅助氧化剂与甘氨酸反应, 消耗部分燃料。燃烧时反应剧烈, 火焰最亮, 温度最高, 制得的粉料呈蓬松泡沫状, 密度小, 体积含量最大(图 2b), 气体产物逸出的同时带出了少量粉料。 $G/M=1.5$ 时, 燃料很少, 燃烧反应瞬间完成(5 s 左右), 实际的燃烧温度较低, 燃烧热不够硝酸盐完全分解并形成目标产物。反应时火星飞溅, 合成粉料似沙砾, 硬度大, 密度高, 体积含量最小(图 2a)。而当燃料富余($G/M=3.5$)时, 凝胶燃烧缓慢, 表现为无焰反应。燃烧时火焰几乎不可见, 还伴随有一种浅褐色刺激性气体生成, 气体产物中可能含有 NO_2 , 得到类似煤炭状的固体产物(图 2c)。这是由于燃料过多, 必须提供更多氧气才能使凝胶充分燃烧, 氧气通过扩散进入燃烧反应区域, 扩散过程受到动力学因素的限制, 进而限制了燃烧反应的速率。此时, 反应物中高出化学计量部分的甘氨酸可能发生了如下反应:



凝胶燃烧温度随着燃料的增多, 不增反减, 这是由于外部冷空气扩散进入燃烧区域受热, 同时大量的气体产物带走了热量, 使实际温度大幅下降。 G/M 值直接影响了凝胶自燃烧反应进行的速率及反应的剧烈程度。 G/M 值过低或过高都不利于合成反应的充分进行, 合适的甘氨酸与硝酸盐的比例可以使凝胶燃烧最充分, 燃烧温度达到最大值, 最有利于粉料的合成。

2.3 GSC 合成粉料的热分析及相分析

图 3 为燃烧合成的 GSC 粉料在空气气氛下的 TG 曲线图。在 100℃ 左右, 样品有轻微的失重 ($\Delta m=0.92\%$), 此为吸附水的脱附过程。100~400℃ 范

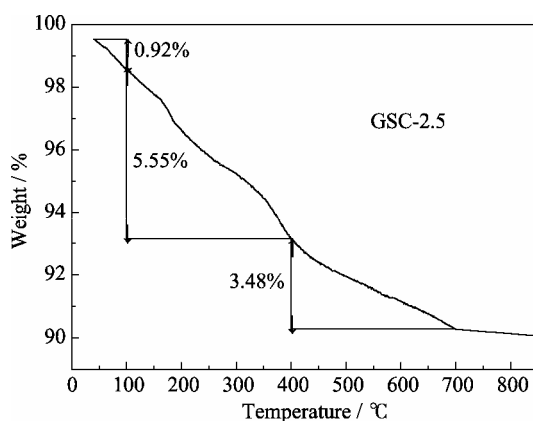


图 3 GSC 粉料在空气气氛下的 TG 曲线

Fig. 3 Thermogravimetry curve for GSC powder in the air

围内, TG 曲线出现两个较陡的失重台阶, 并伴随着约 5.55% 的质量损失, 这分别归因于粉料内残余的有机物及碳与空气中的氧发生了氧化反应。400~700℃ 间样品质量继续降低, 质量损失达到 3.48%, 此阶段除了残余的有机物等进一步燃烧消耗外, 还可能有残余的硝酸盐分解。700℃ 后样品质量损失不明显, 因此可在 700℃ 对合成粉料进行预处理。

利用 X 射线衍射仪对 700℃ 预烧后的 GSC 初始粉料进行物相分析。由图 4 可知 GSC 粉料经 700℃ 预烧后已初步形成了钙钛矿结构。但 $G/M=1.5$ 的 GSC 粉料预烧后的 XRD 图谱显示钙钛矿相的衍射峰较弱, 初始粉体中存在大量的 Gd_2O_3 、 Co_3O_4 等氧化物及合成反应中间相 SrCoO_x 。这可能是由于凝胶中甘氨酸的量过少($\varphi < 1$), 燃烧反应在瞬间完成, 硝酸盐分解的氧化物没有足够的时间及热量合成目标产物。随着燃料增多, 制得的 GSC 初始粉料经 700℃ 预烧处理后已基本形成正交结构的钙钛矿主晶相, 而固相法合成的 GSC 粉料经 1200℃ 烧结后仍有少量杂相峰^[18]。

与固相合成工艺相比, GNP 合成法不仅能降低粉料的成相温度, 而且可以制得颗粒尺寸细小均匀, 比表面积大的超细粉体。根据 Scherrer 公式计算晶粒大小^[19]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

其中 k 为常数, 一般为 0.89; λ 为入射 X 射线波长(此处为 0.15406 nm); β 为衍射峰的半高峰宽(单位为 rad); θ 为布拉格衍射角(单位为°)。计算结果表明, GNP 法合成的纳米粉体 GSC-2.5 及 GSC-3.5, 经 700℃ 预烧后的平均晶粒尺寸分别为 24 nm 及 28 nm。

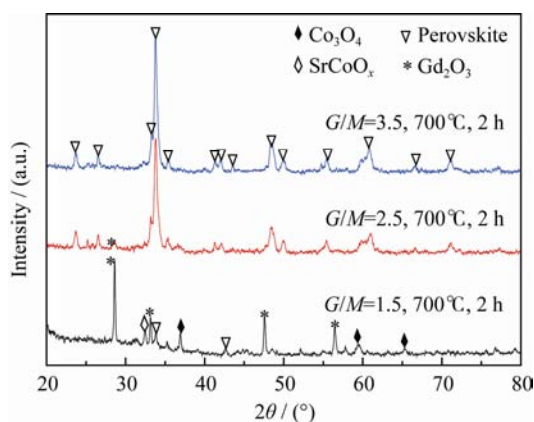


图 4 不同 G/M 值的 GSC 初始粉料 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns for GSC original powders with different glycine/metal ratios

2.4 GSC 阴极相分析

虽然合适的 G/M 值制得的粉料经 700°C 预烧后已基本形成钙钛矿主晶相, 但要将 GSC 初始粉体制成阴极, 还需在合适的温度下通过焙烧使阴极与固体电解质形成良好的接触。为了确定焙烧后阴极材料的物相是否稳定, 将 GSC-2.5 初始粉料在 1050°C 、 1100°C 及 1150°C 煅烧后进行 XRD 测试。如图 5 所示, GSC-2.5 粉料煅烧后的特征衍射峰与具有钙钛矿结构 GdCoO_3 (PDF 卡片 25-1057) 主要衍射峰相对应, 且未出现杂相峰。可以推断, 煅烧后的阴极为具有单一钙钛矿结构的 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 固溶体。煅烧后阴极材料晶粒长大, 利用 Scherrer 公式计算得 GSC-2.5 在 1050°C 、 1100°C 及 1150°C 的平均晶粒尺寸分别为 46、49 及 52 nm。

2.5 GSC 阴极的电化学性能

阴极材料的电化学性能, 一方面与材料自身对氧的吸附、解离能力以及对离子、电子等载流子的传导性能有关; 另一方面又受电极材料颗粒尺寸、孔隙率、三相界面等微观结构的调控。而电极材料粉体的合成方法及电极制备温度直接影响材料的微观结构, 进而影响电极的电化学性能。为研究合成条件及制备温度对阴极材料电化学性能的影响, 测试了不同 G/M 值及不同电极制备温度下获得的 GSC 阴极材料的界面电阻 (ASR)。

在相同的电极制备温度下, 合成条件 ($G/M=1.5\sim 3.5$) 对 GSC 阴极界面电阻的影响如图 6 所示。温度一定时, GSC 阴极的 ASR 随 G/M 值的增大先减小后增大, $G/M=2.5$ 时达到最小, 尤其是经 1100°C 煅烧后, GSC-2.5 阴极的 ASR 仅为 $0.119\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这是由于 $G/M=2.5$ 的合成粉料颗粒细小, 比表面积大、活性高, 煅烧后阴极与电解质层接触良好, 分布均匀的三维气孔极大地增加了氧的扩散通道, 有效

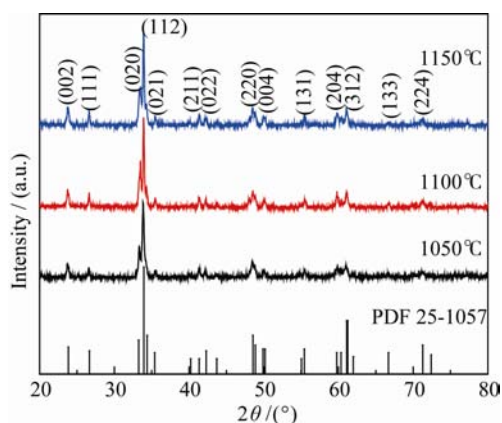


图 5 GSC-2.5 粉料不同温度焙烧后的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns for GSC-2.5 powders calcined at different temperatures

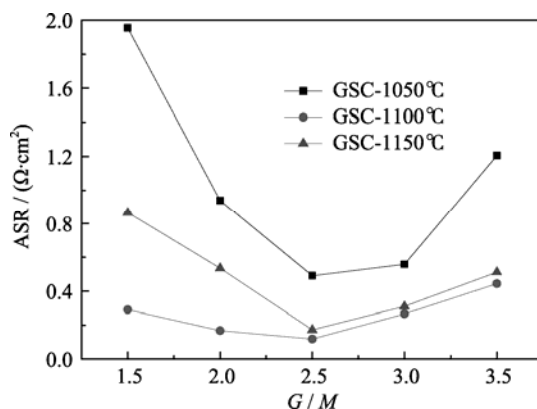


图 6 750°C 时不同 G/M 值及煅烧温度下 GSC 阴极的界面电阻
Fig. 6 Area specific resistances (ASRs) of GSC cathodes calcined at different temperatures with different glycine/metal ratios (measured at 750°C)

地降低了电极与电解质的界面电阻。

相同的 G/M 值合成条件下, 阴极的界面电阻随电极制备温度的升高先减小后增大, 在某一温度时达到最小值, 即为电极的最佳制备温度。图 6 表明, 1100°C 制备的阴极表现出最小的 ASR, 因此 GSC 阴极的最佳焙烧温度为 1100°C 。以 $G/M=2.5$ 的 GSC 阴极 (GSC-2.5) 为例, 利用 SEM 进一步研究了电极制备温度对阴极微观结构的影响, 如图 7 所示, 阴极的颗粒尺寸随电极制备温度的升高而增大。 1050°C 焙烧后 (图 7(a)) 的阴极颗粒细小, 然而 GSC 阴极与 SDC 电解质层不能很好的接触, 分层现象不利于氧离子在阴极与电解质界面的转移。 1150°C 焙烧后 (图 7(c)) 的阴极颗粒尺寸增大, 孔隙率下降, 且较高的温度导致阴极层部分过烧 (图 7(d)), 阴极对氧的催化还原性能降低。 1100°C 焙烧的 GSC-2.5 阴极

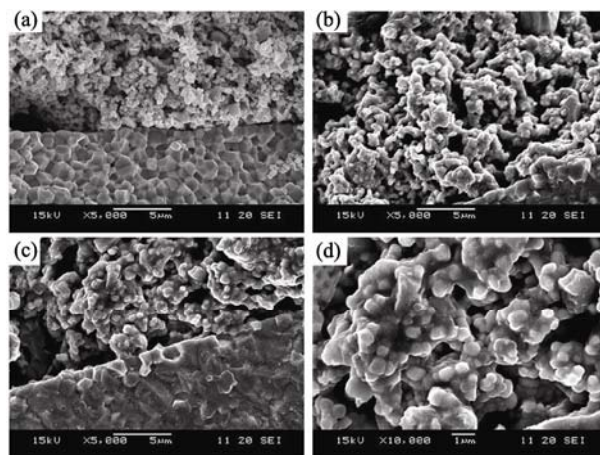


图 7 不同温度制备的阴极与电解质断面 SEM 照片
Fig. 7 Cross-section SEM images of electrolyte and the cathode sintered at different temperatures
(a) 1050°C , (b) 1100°C , (c) 1150°C , (d) over sintering area of GSC cathode sintered at 1150°C

(图 7(b)), 颗粒尺寸和孔隙率适中, 气孔分布均匀, 有利于氧的扩散、吸附离解及氧离子的迁移, 且阴极与电解质层连接紧密, 因此其电化学性能最佳, 界面电阻最小。

图 8 为 1100°C 煅烧后的 GSC-2.5 阴极在不同测试温度下 ($650\sim 800^\circ\text{C}$) 的交流阻抗谱, 利用 ZSimpWin 软件, 采用 $LR_s(CPE_1R_1)(CPE_2R_2)$ 等效电路对交流阻抗谱进行拟合。其中 L 为导线产生的感抗; R_s 为阻抗谱高频区在实轴上的截距, 对应测试电池的欧姆电阻, 包括电解质、阴极、导线各自的电阻及测试电池与铂丝的接触电阻, 其主体为电解质的电阻; R_1 为高频段的极化电阻, 对应电荷转移过程的电阻; R_2 为低频段的极化电阻, 对应氧在阴极内部及阴极与电解质界面的扩散电阻; CPE_1 、 CPE_2 为分别与 R_1 、 R_2 对应的常相量。阴极的界面电阻计算公式为:

$$ASR = R_p \times S / 2 = (R_1 + R_2) \times S / 2 \quad (6)$$

其中 R_p 为极化电阻, S 为对称电池阴极的表面积。从图 8 可以看出, 欧姆电阻 R_s 随着测试温度的升高而迅速减小, 这是由于 R_s 主要来源于电解质电阻, 而随着温度的升高, 离子运动加快, 电解质电阻迅速减小。

界面电阻与氧离子在阴极体内及阴极/电解质界面的传输有关。随着测试温度的升高, 氧离子的迁移率加快, 同时电极对氧的催化活性提高, 吸附、解离氧的能力提升, 因此阴极的界面电阻 ASR 随着测试温度的升高迅速减小(如图 8)。750 $^\circ\text{C}$ 时 GSC-2.5 的 ASR 仅 $0.119 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而固相法制备的 GSC 阴极在 750 $^\circ\text{C}$ 时的 ASR 约为 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[18], GNP 法有效地提高了 GSC 阴极的电化学性能。

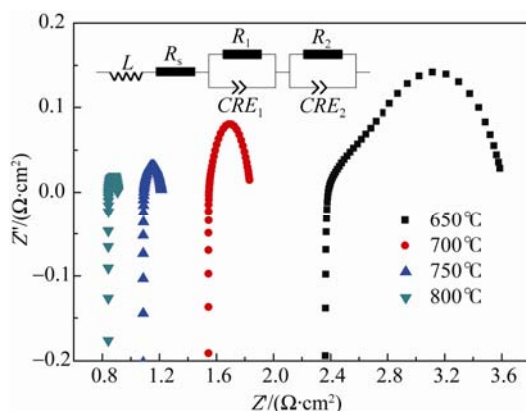
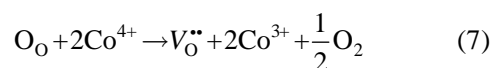


图 8 1100°C 制备的 GSC-2.5 阴极的交流阻抗谱及等效电路图
Fig. 8 AC impedance spectra for GSC-2.5 cathode sintered at 1100°C measured at different temperatures and equivalent circuit

2.6 GSC 阴极的导电性能

SOFC 阴极材料要求有良好的导电性能(电导率 $\sigma > 100 \text{ S/cm}$), 从而有利于氧的还原反应。由图 9 可见, 1100°C 制备的 GSC 阴极的电导率随测试温度的升高先增大后减小, 在 650°C 左右达到最大值, 表现为半导体导电性向金属导电性的转变。其中 GSC-2.5 阴极试样在 650°C 时电导率达到 540.6 S/cm 。

低温阶段, 随着温度的升高, Co^{3+} 变得活跃, 发生歧化反应生成了 Co^{2+} 及 Co^{4+} 离子, 电子通过在 Co^{3+} 和 Co^{4+} 离子之间迁移而导电, 为小极化子导电传输机制。随着温度的升高, Co^{4+} 离子浓度增大, 载流子浓度增大, 电导率上升(如图 9)。温度继续升高 ($> 650^\circ\text{C}$), 晶格氧变得活跃, 不断从样品中逸出, 致使晶格中氧离子空位逐渐增加, 为保持电中性, 处于 B 位的 Co^{4+} 被还原成 Co^{3+} (式 7):



Co^{4+} 浓度减小致使体系中载流子浓度下降, 电子电导率降低。因此, 高温下小极化子不再是主要的导电机制, 而逐渐转变成氧空位电荷补偿形式。同时由于晶格中较高浓度氧离子空位的存在, 也可能使这些氧空位成为散射中心或成为电子的捕获陷阱, 导致载流子迁移率下降, 电导率降低。

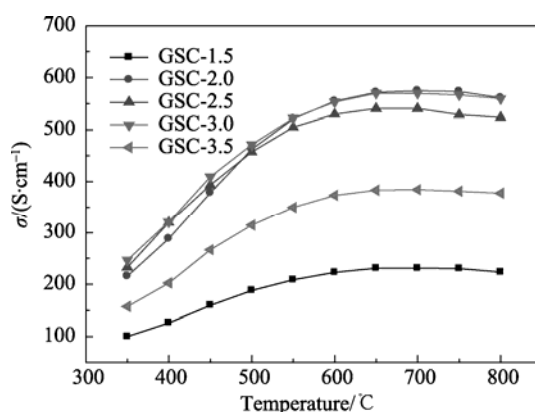


图 9 1100°C 制备的不同 G/M 值的 GSC 阴极试样电导率与温度的关系

Fig. 9 Temperature dependence of conductivities for GSC cathodes with different glycine/metal ratios calcined at 1100°C

3 结论

采用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 制备了 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) 纳米粉体及其阴极材料。根据自燃烧反应前后元素化合价的变化, 计算当燃料与氧化剂在理想化学计量 ($\varphi=1$) 时, 甘氨酸与金属离子的理想化学计量为 $G/M=2.56$, 此时 GNP 法合成反应

最完全。另一方面,实验测得随着 G/M 值的增大,凝胶自燃烧时间延长,燃烧温度先升高后降低, $G/M=2.5$ 时火焰温度最高,在 1150°C 左右。 $G/M=2.5$ 的凝胶燃烧最充分,制得的合成粉料粒径细小均匀,表面活性高。SEM 显示, 1100°C 煅烧制备 GSC-2.5 阴极形成了适中的颗粒尺寸和孔隙率,且与电解质层接触良好,有利于氧的扩散、还原及氧离子的迁移,表现出最小的 ASR, 750°C 时测得仅为 $0.119\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。实验确定合成 $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极粉料的甘氨酸与硝酸盐的理想计量比为 $G/M=2.5$, 阴极的制备温度为 1100°C 。GSC-2.5 阴极电导率随测试温度的升高先增大后减小,表现为半导体导电特性向金属导电特性转变的过程,在 650°C 达到最大 $540.6\ \text{S}/\text{cm}$ 。

参考文献:

- [1] Zhang G R, Dong X L, Liu Z K, *et al.* Cobalt-site cerium doped $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ oxides as potential cathode materials for solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(11): 3386–3393.
- [2] Jiang S P. A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La, Sr) MnO_3 and (La, Sr)(Co, Fe) O_3 electrodes. *Solid State Ionics*, 2002, **146**: 1–22.
- [3] Liu B W, Zhang Y, Zhang L M. Oxygen reduction mechanism at $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(2): 1008–1014.
- [4] Lee K T, Manthiram A. Comparison of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm and Gd) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**: A794–A798.
- [5] Huang S G, Peng C Q, Zong Z. A high-performance $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, **176**(1): 102–106.
- [6] Chen J, Liang F L, Chi B, *et al.* Palladium and ceria infiltrated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(1): 275–280.
- [7] Chen J, Liang F L, Liu L N, *et al.* Nano-structured (La, Sr)(Co, Fe) O_3 +YSZ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **183**(2): 586–589.
- [8] Song S A, Jang S C, Han J, *et al.* Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(23): 9900–9905.
- [9] Wang Ya-Nan, Zhou He-Ping. Preparation and characterization of $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, **24**(10): 1558–1563.
- [10] Jin Hong-Jian, Wang Huan, Zhang Hua, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode material by glycine-nitrate process. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(7): 751–756.
- [11] Jadhav L D, Chourashiya M G, Subhedar K M, *et al.* Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **470**(1/2): 383–386.
- [12] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T, *et al.* Ultrafine ceria powders via glycine–nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 2711–2721.
- [13] Schafer J, Sigmund W, Roy S, *et al.* Low temperature synthesis of ultrafine Pb(Zr, Ti) O_3 powder by sol gel combustion. *Journal of Materials Research*, 1997, **12**: 2518–2521.
- [14] Jain S R, Adiga K C, Verneker V R P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combust and Flame*, 1981, **40**(1): 71–79.
- [15] Shao Z P, Zhou W, Zhu Z H. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 2012, **57**(4): 804–874.
- [16] Purohit R D, Sharma B P, Pillai K T, *et al.* Ultrafine ceria powders via glycine–nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**: 2711–2721.
- [17] John A D. Lange's Handbook of Chemistry. fifteenth ed. London: McGraw-Hill, 1999: 554–569.
- [18] Huang Shou-Guo, Peng Chun-Qiu, Xia Chang-Rong. Fabrication of $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Functional Materials*, 2006, **1**(37): 92–94.
- [19] Cullity B D. Elements of X-RAY Diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956: 110.