

文章编号:1672-3961(2009)03-0062-05

采用凝胶注模工艺低温合成 锶掺杂的锰酸镧粉体

张玉军¹, 张兰^{1,2}, 蒋三平²

(1. 山东大学材料液态结构及其遗传性实验室, 山东 济南 250061;

2. 南洋理工大学机械与航天航空学院, 新加坡 639798)

摘要:以氧化物和碳酸盐为原料,采用凝胶注模工艺成功合成了固体氧化物燃料电池的阴极材料: $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3-\delta}$ (LSM).利用TGA、DTA和XRD等测试手段分析煅烧温度对所得粉体结晶相组成的影响.研究表明:由于凝胶湿坯体在干燥过程中三维有机网络结构发生强烈收缩使得原料粉体颗粒紧密接触,这有利于固相扩散反应的进行,因此凝胶注模工艺合成的粉体完全形成钙钛矿结构晶相的温度比传统固相反应法合成的粉体低了近150℃.此外,还研究了凝胶注模工艺合成的LSM粉体制备的LSM阴极在不同温度下烧结后的电化学催化性能.

关键词: $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3-\delta}$;凝胶注模;固相反应;固体氧化物燃料电池

中图分类号:TQ174 文献标志码:A

Synthesis of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3-\delta}$ powder by a gel-casting technique as cathodes for solid oxide fuel cells

ZHANG Yu-jun¹, ZHANG Lan^{1,2}, JIANG San-ping²

(1. Key Lab for Liquid Structures and Heredity of Materials of Education Ministry, Shandong University, Shandong 250061, China;

2. School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798)

Abstract: $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3-\delta}$ (LSM) powders were successfully synthesized via a gel-casting technique and traditional solid state reaction method by using oxide and carbon as raw materials. The perovskite phase formation temperature of LSM powders synthesized by the gel-casting technique was about 850 °C, which is nearly 150 °C lower than that of LSM powders synthesized by the conventional solid-state reaction route. The significantly reduced phase formation temperature of the gel-casting LSM powder was most likely due to the homogeneously distributed and immobilized precursor particles in a polymeric network, which promoted the sintering and crystallization process. Furthermore, the electrochemical catalytic performance of LSM electrodes prepared by LSM powders synthesized gel-casting technique and sintered at different temperature was also investigated in detail.

Key words: $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_3$; gel-casting; solid state reaction; solid oxide fuel cell

0 引言

Sr^{2+} 离子掺杂的锰酸镧($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, LSM)是传统固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell,

SOFC)的阴极材料.在电池的操作温度下,LSM不仅具有较高的电导率而且对 O_2 的还原反应还具有较高的催化活性^[1-4],但是,LSM阴极的催化活性受电极微观结构和三相反应界面面积的影响,而LSM粉体的合成工艺又直接影响LSM阴极的微观结构和

收稿日期:2008-09-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50872068);国家“十一五”支撑课题资助项目(2006BAE03B7-3)

作者简介:张玉军(1956-),男,山东莱芜人,教授,博士生导师,主要研究方向为高技术陶瓷、隔热材料、燃料电池.

E-mail: yujunzhangcn@sdu.edu.cn

性能^[5-6].目前,LSM 粉体的合成方法很多^[1,3,5,7-10],如:固相反应法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等.近年来,人们开始采用凝胶注模工艺辅助的固相反应法来合成 SOFC 不同部件的粉体,例如: NiO/SDC 复合阳极粉体^[11-13]、Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ (GDC) 电解质粉体^[14].该工艺的特点是:合成粉体颗粒均匀、形貌近球形、工艺操作简单,易推广应用.

本文采用凝胶注模工艺(water-based gel-casting, WGL)合成 LSM 粉体,详细研究合成粉体完全形成钙钛矿结构晶相的温度,并与固相反应法(solid-state reaction, SSR)合成的 LSM 粉体进行比较研究,并详细研究粉体合成工艺对粉体电化学催化性能的影响.

1 实验

1.1 合成 LSM 粉体

以 La₂O₃ (99.9%)、SrCO₃ (99.9%) 和 MnCO₃ (99%) 为原料,采用凝胶注模工艺合成 A-位非化学计量的 LSM 粉体.根据 (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO_{3-x}. 所需比例准确称量各种原料并投入乙醇中以氧化锆球为研磨介质充分混合,干燥后备用.将混合原料投入溶有丙烯酰胺(AM)和交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)的预混溶液中并球磨 30 min,所得浆料出磨后滴加引发剂过硫酸铵溶液(APS, w = 2%) 并搅拌均匀;最后把所得浆料注模并置于 80 °C 烘箱内.浆料在加热状态下固化并干燥.所得干凝胶分别在不同温度下空气中煅烧以期得到 LSM 粉体.本文还采用传统固相反应法合成相同成分的 LSM 粉体.并详细比较研究两种方法合成的粉体的电化学催化性能.除了特殊说明外,本文所用化学试剂均购于 Sigma-Aldrich 化学试剂公司.

1.2 粉体表征

用 2950 热分析仪(TA Instruments, Inc. USA)测得干凝胶和预混原料在 25 °C ~ 950 °C 温度范围内的差热曲线(DTA)和热重曲线(TGA),测试时加热速率为 10 °C/min,测试气氛均为 N₂.干凝胶和预混原料的相结构用 X 射线粉末衍射测试(Philips MPD 1880).XRD 测试时使用 Cu 靶,2θ 角范围是 20° ~ 80°,扫描步长为 0.02(°)/s.

1.3 单电池的制备

将 8 mol% Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (YSZ, Tosoh, Japan) 粉体单轴干压成圆片,并在 1550 °C 下烧结 2 h 制得电解质支撑片,烧结后 YSZ 圆片的直径约为 19 mm,厚度约为 1 mm.将合成的 LSM 粉体、聚乙二醇(PEG 200, MERCK 99%)和造孔剂石墨混合均匀即得到电

极浆料,并将浆料丝网印刷到 YSZ 圆片的中间作为工作电极(WE),室温下干燥后在高温下烧结,烧结后阴极的面积为 0.5 cm².表 1 是不同样品的烧结温度.在 YSZ 圆片另一侧,阴极的对称面刷上面积为 0.5 cm² 的铂浆(Ferro Corporation USA)作为对电极(CE),并在同侧边缘刷一个 1 mm 宽的圆弧作为参比电极(RE),CE 与 RE 之间的间隙控制在 4 mm.

表 1 不同样品的烧结温度
Table 1 The sintering temperature for samples

样品号	粉体煅烧温度/°C	烧结温度/°C
LSM-WGL-1150	900	1150
LSM-WGL-1000	900	1000
LSM-SSR-1150	900	1150
LSM-SSR-1000	900	1000

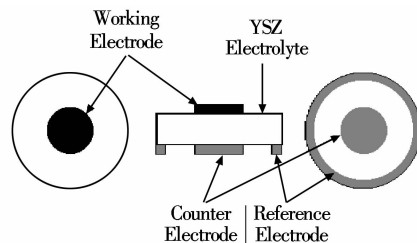


图 1 三电极单电池的示意图
Fig. 1 Schematic diagram of single cell sample with three-electrode configuration

1.4 电化学催化性能表征

采用稳态电流中断(galvanostatic current interruption, GCI)技术连接电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试 LSM 的电化学性能.新制备的 LSM 阴极的极化性能测试是在 200 mA/cm² 阴极极化电流和 800 °C 恒温下进行,且测试时 LSM 阴极暴露在流速为 100 mL/min 的空气中,EIS 测试是在阴极极化电流输入中断的间隙内完成. Solatron 1260 频率分析仪连接 Solatron 1287 电化学界面分析仪用来进行 EIS 的测试,测试频率范围是 0.01 Hz 到 100 kHz,且测试时电池处于开路状态.EIS 曲线低频与高频的截距之差为工作电极的极化电阻(R_F).

2 结果与分析

2.1 干凝胶和混合原料的热分析

图 2 是干凝胶和混合原料的 DTA 和 TGA 测试曲线.从图 2 中可以看出,干凝胶的热失重主要发生在 300 ~ 500 °C 的温度范围内,且 DTA 曲线在 400 °C 附近有一个很强的吸热峰与之对应.这个阶段的热失重是由干凝胶内高聚物的热分解反应、结合水和结晶水的蒸发和碳酸锰分解排出 CO₂ 引起的.在这

个温度范围内,混合原料也有相似的DTA和TGA曲线,但热失重量比干凝胶小,这是因为混合原料只发生结合水、结晶水的脱附和碳酸锰的分解。

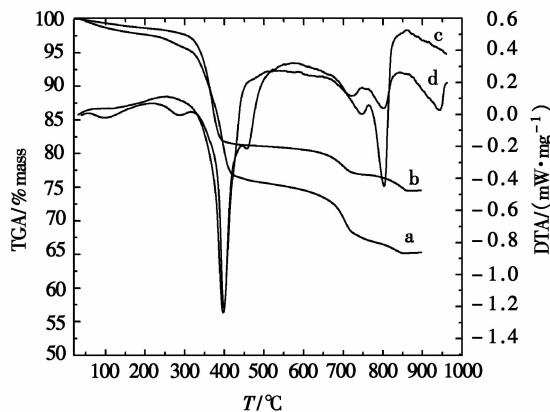


图2 干凝胶和混合原料的热分析

(a) 干凝胶的TGA曲线, (b) 混合原料的TGA曲线, (c) 干凝胶的DTA曲线, (d) 混合原料的DTA曲线

Fig.2 Decomposition characteristics of dried gel and mixed raw materials of (a) TGA curve of dried gel, (b) TGA curve of mixed raw materials, (c) DTA curve of dried gel and (d) DTA curve of mixed raw materials

在650~850 °C温度范围内,TGA曲线显示干凝胶的热失重量为8.27%,同时DTA曲线在750 °C和800 °C处有两个相应的吸热峰.在750 °C处小吸热峰可能是由 SrCO_3 的分解造成的^[15],而800 °C处较大吸热峰可能是干凝胶转变成钙钛矿结构LSM粉体吸热引起的.从图2中a和c曲线可以看出,进一步升高测试温度,TGA曲线上没有发现样品重量的变化,且DTA曲线上没有发现其他的吸热峰.这可以初步推断:采用凝胶注模工艺合成的LSM粉体的钙钛矿结构晶相的形成温度在800~850 °C范围内。

对于固相反应法合成LSM粉体的混合原料而言,在650~850 °C温度范围内,TGA曲线显示样品的热失重量为5.09%,同时DTA曲线在722 °C和800 °C处有两个相应的吸热峰.从图2中可以看出,重量变化幅度和吸热峰面积都比干凝胶的小.此外,混合原料的DTA曲线在944 °C多了一个吸热峰,这表明固相反应法合成的LSM粉体在800~850 °C的温度范围内并未完全发育成钙钛矿结构晶相,需要在更高的温度下完全。

2.2 温度对合成粉体晶相组成的影响

图3是在不同温度煅烧后所得粉体的XRD衍射图.从图3(a)和图3(b)中可以看出,两种工艺合成的LSM粉体经过700 °C煅烧处理后都没有形成钙钛矿结构晶相,两种粉体的XRD衍射图上都有 La_2O_3 和 SrCO_3 的衍射峰.这个衍射峰证实了图2中DTA曲线在700~750 °C的吸热峰是由 SrCO_3 分解引

起的.如图3(a)所示,凝胶注模工艺合成的LSM粉体经过850 °C煅烧处理后,其粉体XRD衍射峰与报道的LSM的XRD衍射峰相同^[16],这表明在LSM粉体中已经形成了钙钛矿结构晶相.另一方面,传统固相反应法合成的LSM粉体即使在900 °C下煅烧20 h,其粉体的XRD衍射图中仍然发现有 La_2O_3 的衍射峰(如图3(b)中内插图),而在图3(a)的内插图上并未发现 La_2O_3 的衍射峰,这说明凝胶注模工艺合成的LSM粉体在900 °C煅烧20 h就已经形成单一钙钛矿结构晶相,而固相反应法合成的LSM粉体还

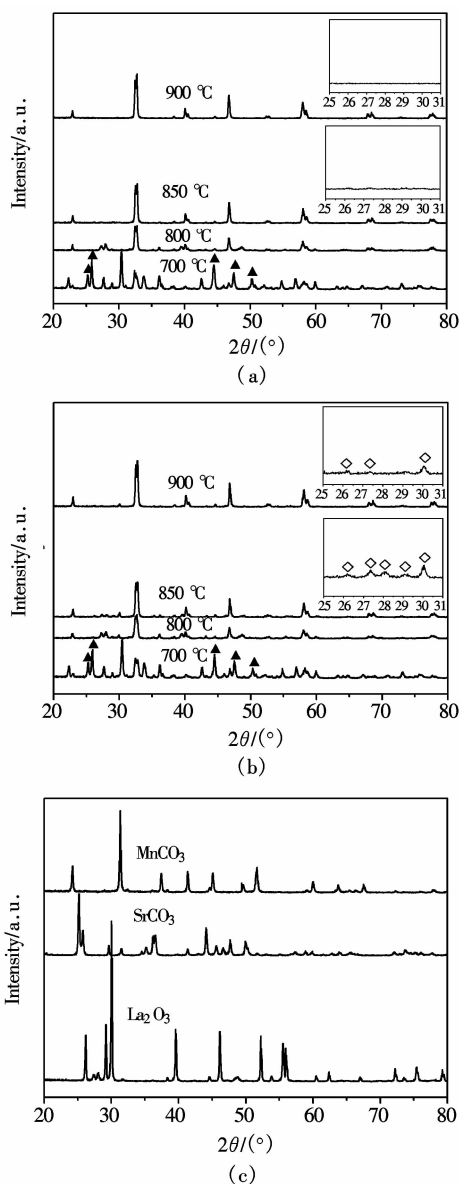


图3 不同温度煅烧的LSM粉体的XRD衍射图 (a) 凝胶注模工艺; (b) 固相反应法; (c) 原料 “▲”代表 SrCO_3 的衍射峰,“◇”代表 La_2O_3 的衍射峰.图中内插图是XRD衍射图的局部放大图,放大 2θ 角范围是25~31° Fig.3 XRD patterns of LSM powder synthesized by (a) gel-casting and (b) solid state reaction techniques at different temperatures and (c) raw materials. The solid symbols indicate SrCO_3 and the empty symbols indicate La_2O_3 . The inserts are the enlarged XRD patterns at 2θ ranges from 25° to 31°

未完全形成钙钛矿结构晶相. S. P. Jiang 等人^[16] 采用湿化学共沉淀法合成 LSM 粉体时发现, LSM 形成单一钙钛矿结构晶相的温度大约为 1 000 °C. 这个研究结果正好证实: 固相反应混合原料的 DTA 曲线在 944 °C 的吸热峰是 LSM 粉体因形成钙钛矿结构晶相吸热引起的. 目前的研究结果说明: 凝胶注模工艺合成的 LSM 粉体完全形成钙钛矿结构晶相的温度在 850 °C 左右, 比固相反应法合成的 LSM 粉体的至少低 150 °C. 其原因: 一方面是由于通过凝胶注模工艺使得原料粉体得到均匀混合; 另一方面凝胶湿坯体中的有机三维网络结构(这种有机三维网络结构在我们以前的报道中已经得到证实^[17]) 在干燥收缩使得原料粉体颗粒紧密接触, 这有利于固相扩散的进行, 从而降低了结晶相形成温度.

2.3 LSM 阴极的极化性能

图 4 是极化不同时间后 LSM-WGL-1150 和 LSM-SSR-1150 阴极的极化电阻 R_E . 通入阴极电流前, R_E 初值为 $7.77 \Omega \cdot \text{cm}^2$. R_E 的大小随着极化时间延长迅速变小. 极化处理 240 min 后, R_E 值降低到 $1.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 是 R_E 初值 $7.77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的 13.0%. LSM-WGL-1150 阴极在极化处理过程中, R_E 的变化特点是典型 LSM 阴极的活化过程, 这种活化处理有利于 O_2 在 LSM 阴极上发生还原反应^[6, 18-20].

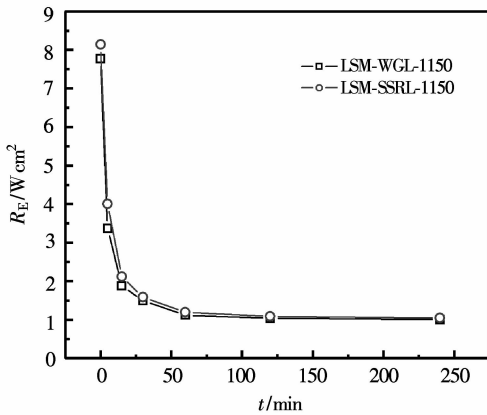


图 4 极化不同时间后 LSM-WGL-1150 和 LSM-SSR-1150 电极的 R_E

Fig. 4 R_E of LSM-WGL-1150 and LSM-SSR-1150 as a function of the cathodic current passage

由图 4 可知, 电流活化处理不同时间后 LSM-SSR-1150 阴极的 R_E 变化情况与 LSM-WGL-1150 阴极相似.

这可能是由于电极在 1 150 °C 的高温下烧结造成的. 凝胶注模工艺合成的 LSM 粉体完全形成钙钛矿结构晶相的温度是 850 °C 在阴极烧结过程中可能存在过烧现象, 降低了电极的催化活性, 因此, 才出现两种工艺合成粉体制备的电极的电化学催化活性

相当的现象.

凝胶注模工艺合成的 LSM 粉体具有较低的钙钛矿结构晶相形成温度预示了 LSM 阴极的烧结温度可以降低. 因此, 本文也研究了 1 000 °C 烧结的不同工艺合成粉体制备的 LSM 阴极的极化性能.

图 5 是极化不同时间后 LSM-WGL-1000 阴极的 EIS. 从图 5 中可以看出, LSM-WGL-1000 电极经过阴极电流活化处理 240 min 后, R_E 值是 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 1 150 °C 烧结的阴极 LSM-WGL-1150 和 LSM-SSR-1150 的 R_E 值 ($\sim 1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 都低. 说明 1 000 °C 烧结的 LSM-WGL-1000 电极的电化学催化活性高. 这是因为 LSM 阴极在较低温度下烧结时, 阴极材料的颗粒小, 阴极内有效的三相反应界面面积比较大, 所以 LSM-WGL-1000 阴极具有高的电化学催化活性.

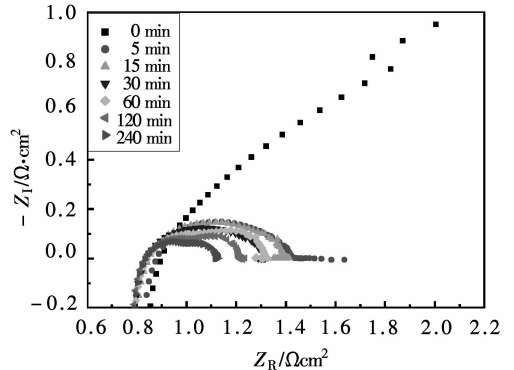


图 5 极化不同时间后 LSM-WGL-1000 电极的 EIS
Fig. 5 EIS of LSM-WGL-1000 as a function of the cathodic current passage

图 6 是极化不同时间后 LSM-SSR-1000 阴极的 EIS. LSM-SSR-1000 电极经过电流活化处理后的 R_E 值是 $1.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比其它三种样品的极化电阻都大. 一方面, 这是由于固相反应法合成的 LSM 粉体在 1 000 °C 刚刚完全形成钙钛矿结构晶相; 另一方面, 固相反应法合成的 LSM 粉体的粒径分布较宽, 电极的微观结构差^[21-22]. 因此, LSM-SSR-1000 电极的电化学催化性能差.

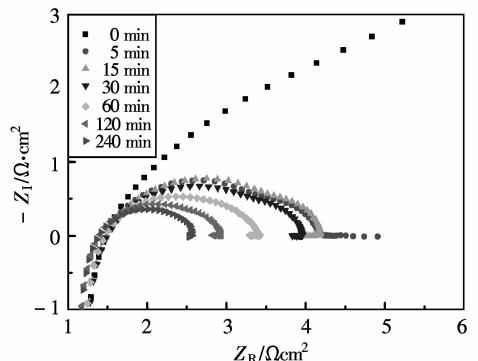


图 6 极化不同时间后 LSM-SSR-1000 电极的 EIS
Fig. 6 EIS of LSM-SSR-1000 as a function of the cathodic current passage

3 结论

(1) 以 La_2O_3 , SrCO_3 和 MnCO_3 为原料, 采用凝胶注模工艺成功合成了 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_3$ 粉体.

(2) TGA、DTA 和 XRD 测试结果证实凝胶注模工艺合成的 LSM 粉体完全形成钙钛矿结构晶相的温度在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 比固相反应法合成的 LSM 粉体的约低 $150\text{ }^\circ\text{C}$.

(3) 采用凝胶注模工艺合成的 LSM 粉体制备的 LSM 阴极可以在低温 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结, 所制备的阴极经过 $200\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的阴极恒电流活化处理后电极的极化电阻值仅为 $0.27\ \Omega\cdot\text{cm}^2$.

参考文献:

[1] BADWAL S P S, FOGER K, RAMPRAKASH Y. Interaction between Chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 99(3-4):297-310.

[2] YOKOKAWA H. Understanding materials compatibility[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33:581-610.

[3] BRANDON N P, SKINNER S, STEELE B C H. Recent advances in materials for fuel cells[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33:183-213.

[4] JIANG S P, WANG W. Sintering and grain growth of (La, Sr) MnO_3 electrodes of solid oxide fuel cells under polarization[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(13-14):1185-1191.

[5] JIANG S P. Issues on development of (La, Sr) MnO_3 cathode for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(2):390-402.

[6] ADLER S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10):4791-4843.

[7] CHAROJROCHKUL S, CHOY K L, STEELE B C H. Cathode electrolyte systems for solid oxide fuel cells fabricated using flame assisted vapour deposition technique[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 121(1-4):107-113.

[8] KUMAR A, DEVI P S, DAS SHARMA A, et al. A novel spray-pyrolysis technique to produce nanocrystalline lanthanum strontium manganite powder[J]. *Journal of the American Society*, 2005, 88(4):971-973.

[9] FUKUI T, OKAWA H, HOTTA T, et al. Synthesis of CoO/Ni composite powders for molten carbonate fuel cells[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(1):233-235.

[10] GAUDON M, LABERTY-ROBERT C, ANSART F, et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 + \delta$

$(0 \leq x \leq 0.6)$ powder by sol-gel processing[J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4(1):125-133.

[11] YIN Y H, LI S Y, XIA C R, et al. Electrochemical performance of gel-cast NiO-SDC composite anodes in low-temperature SOFCs[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(13):2594-2598.

[12] YIN Y H, YANG S T, XIA C R, et al. Performance of $\text{Ce}_{(0.8)}\text{Sm}_{(0.2)}\text{O}_{(1.9)}$ (SDC) prepared from different method [J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science*, 2005, 33:56-59.

[13] YIN Y H, ZHU W, XIA C R, et al. Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1-2):36-41.

[14] CHENG J G, ZHA S W, HUANG J, et al. Sintering behavior and electrical conductivity of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder prepared by the gel-casting process[J]. *Materials Chemistry Physics*, 2003, 78(3):791-795.

[15] ZHA S W, XIA C R, FANG X H, et al. Processing and electrical properties of doped- LaGaO_3 by gelcasting[J]. *Ceramics International*, 2001, 27(6):649-654.

[16] JIANG S P, LOVE J G. Origin of the initial polarization behavior of Sr-doped LaMnO_3 for O_2 reduction in solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 138(3-4):183-190.

[17] CHENG C S, ZHANG L, ZHANG Y J, et al. Synthesis of LaCoO_3 nano-powders by aqueous gel-casting for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(7-8):282-289.

[18] JIANG S P, LOVE J G, ZHANG J P, et al. The electrochemical performance of LSM/zirconia-yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 121(1-4):1-10.

[19] WANG W, JIANG S P. A mechanistic study on the activation process of (La, Sr) MnO_3 electrodes of solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(15-16):1361-1369.

[20] LIU X L, HUANG Y, YANG J L. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites prepared by gelcasting[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(2):159-164.

[21] JIANG S P, AB L Z, ZHANG Y. Lanthanum strontium manganese chromite cathode and anode synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(25):2627-2635.

[22] ZHANG L, JIANG S P, CHENG C S. Synthesis and performance of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{(1-x)}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ cathode powders of solid oxide fuel cells by gel-casting technique[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(6):B577-B582.