

Ca、Ba 掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 作为中低温固体氧化物 燃料电池阴极的结构与性能

朱承飞^{1,2,*} 王 刚¹ 薛金花¹ 欧阳平凯²

(¹南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; ²南京工业大学生物与制药工程学院, 南京 210009)

摘要: 通过 X 射线衍射(XRD)、热重、热膨胀、电导率以及电化学交流阻抗等测试技术研究了 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$; Ae=Ca, Ba)作为中低温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极的结构与性能. 研究表明, 固相法合成的 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba; 简称为 SSAC)随着 Ca、Ba 掺杂量的增大晶体结构发生变化. 其中, 空间群为 *Pnma* 晶体结构的电极 SSAC 中, 晶胞参数随着 Sr、Ca、Ba 的顺序增大; SSAC 晶体中的氧空位浓度随着 Ca、Sr、Ba 的顺序增大, SSAC 热膨胀系数与 Ae 元素关系不大, 氧催化性能随着 Ca、Sr、Ba 的顺序降低. 由于载流子浓度降低, 使得 Ba 掺杂 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)后电极的电导率降低. 由于导电活化能增大, 使得 Ca 掺杂 SSC 后电极的电导率也降低.

关键词: 阴极材料; IT-SOFC; $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$; 结构; 性能

中图分类号: O646

Structure and Performance of Ca, Ba Doping $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Cathode for Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells

ZHU Cheng-Fei^{1,2,*} WANG Gang¹ XUE Jin-Hua¹ OUYANG Ping-Kai²

(¹College of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China;

²College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009; P. R. China)

Abstract: The structure and performance of $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$; Ae=Ca, Ba) as intermediate temperature-solid oxide fuel cell (IT-SOFC) cathodes were investigated by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), thermal expansion, electrical conductivity, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ system's structure changes as x increases from 0 to 1. The $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (SSAC; Ae=Ca, Sr, Ba) system has an orthorhombic structure with a *Pnma* space group. The crystal parameter of SSAC increases in the following order: Sr < Ca < Ba. The oxygen content increases in the following order: Ca < Sr < Ba while the electrocatalytic activity decreases. The thermal expansion coefficients of SSAC with different Ae elements are similar. The electrical conductivities of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) doped with Ba and Ca decrease because of a decrease in the carrier concentration and an increase in the conduction activation energy, respectively.

Key Words: Cathode material; IT-SOFC; $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$; Structure; Performance

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)是一种高性能的混合导体阴极材料, 研究表明 SSC 在室温至 800 °C范围内的电子电导率高达 $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电极在 600 和 800 °C时的极化电阻(ASR)分别为 2.5 和 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[2,3], 远

优于传统的铈掺杂的锰酸镧(LSM)阴极材料, 同时 SSC 与 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (SDC)具有良好的化学相容性. 然而 SSC 电极的热膨胀系数非常高, 达 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[4], 远高于SDC电解质的热膨胀系数($12.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[4], 使

得电池在制备过程以及热循环过程中阴极/电解质界面容易产生较大应力而破裂,降低电池输出性能.研究表明,降低电池的工作温度可以减缓电极与电解质之间的热应力,从而提高电极与电解质的界面性质^[5,6].由于阴极材料氧离子电导率的增加可以扩展反应活性界面,从而显著提高阴极的催化活性^[2,7].降低SOFCs的工作温度,缓解热应力对电极/电解质界面的破坏.由于Ca、Ba与Sr元素性质相近,因此有学者在一些钙钛矿结构中使用Ca或者Ba取代Sr进行掺杂^[8-11]来优化其性能.因此本文采用固相法制备 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba; $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)阴极电极材料,探讨Ca、Ba掺杂对于SSC晶体结构与性能的影响.

1 实验部分

固相法合成 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba; $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)的初始原料分别如下: Sm_2O_3 ($\geq 99.95\%$, 质量分数,下同)、 CaCO_3 ($\geq 99\%$)、 SrCO_3 ($\geq 99\%$)、 BaCO_3 ($\geq 99\%$)、 Co_2O_3 ($\geq 99\%$).上述原料按化学计量比混合,在无水酒精中球磨10 h,干燥后在1100 °C下焙烧6 h,球磨后再在1100 °C焙烧6 h,把焙烧后的样品球磨干燥.

SDC电解质材料也采用传统固相法合成,所用初始原料为 Sm_2O_3 (99.9%)、 CeO_2 (99.9%),上述原料按Sm:Ce摩尔比为1:4混合,在无水酒精中球磨10 h,干燥后在1200 °C预烧4 h.把预烧后的样品球磨干燥后,在150 MPa纵向压力下压成圆片,在1550–1600 °C焙烧2 h后备用.

物相分析采用日本理学公司的Dmax/rB粉末衍射仪(Cu靶, K_α),扫描速率为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.并采用最小二乘法计算电极材料的晶胞参数.

热重分析采用德国Netzsch公司生产的STA449C/6F热重分析仪测试电极材料的质量在室温至800 °C范围内随温度的变化关系,测试升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

热膨胀系数测试在空气气氛中采用德国Netzsch公司生产的DIL402C热膨胀仪进行,将电极打磨成厚约3 mm的扁片,测量以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到800 °C.

电导率采用直流四端子法,将制备好的电极粉末在100 MPa纵向压力下压成 $64 \text{ mm} \times 7.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的长条,并在1200 °C下焙烧6 h,将烧制好的样品涂上银浆,在800 °C烧制0.5 h.

电极的电化学性能采用三电极测试:SDC电解质使用砂纸抛光,超声清洗后烘干,电解质厚度约为0.8 mm.制备好的电极粉末分散在含5%乙基纤维素的松油醇中,固相含量60%(体积分数).将电极浆料涂敷在电解质两侧分别作为工作电极和辅助电极,工作电极面积约为 0.35 cm^2 ,辅助电极面积约为 0.5 cm^2 ,电极厚度约 $40 \mu\text{m}$.将电极于1050–1150 °C焙烧4 h.工作电极与辅助电极均涂上银浆作为集流器,Ag参比电极制备于工作电极的一侧,参比电极与工作电极的距离为10 mm左右,于800 °C热处理0.5 h.所有电极均通过Pt丝直接连到英国输力强公司的电化学仪器Solartron1260阻抗分析仪和Solartron1287恒电位仪上.阻抗的测量频率为10 mHz–100 kHz,交流阻抗输入信号为40 mV.电极断面的微观结构采用日本电子公司生产的JSM-5900型扫描电子显微电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 物相与晶体结构

图1是合成的 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (SSCC)粉末样品的XRD衍射图谱,SSCC的晶胞参数列于表1.XRD测试结果表明随着Ca掺杂量的增加,SSCC晶体结构发生变化,当 $0 \leq x \leq 0.2$ 时,XRD显示SSCC为单一的 ABO_3 型钙钛矿结构物质,空间群为 $Pnma$,且随着Ca掺杂量的增加,SSCC的晶胞体积增大;当 $0.8 \leq x \leq 1$ 时,XRD显示SSCC为单一的 A_2BO_4 型类钙钛矿结构,空间群为 $I4/mmm$;当 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 时,XRD显示SSCC中同时含有 ABO_3 和 A_2BO_4 两种晶体结构,并且随着Ca掺杂量的增大, A_2BO_4 型晶体衍射峰增强.

图2是合成的 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (SSBC)的XRD

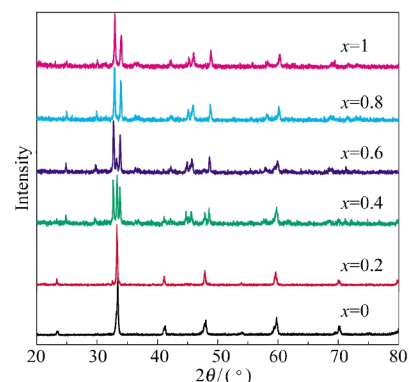


图1 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ 的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_6$

表 1 室温下 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba)的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba) at room temperature

Ae	x	Space group	a/nm	b/nm	c/nm	$V_{\text{cell}}/\text{nm}^3$
	0	<i>Pnma</i>	0.53554±0.00009	0.75786±0.00010	0.53912±0.00010	0.2188
Ca	0.2	<i>Pnma</i>	0.53659±0.00009	0.75797±0.00037	0.54022±0.00040	0.2197
	0.8	<i>I4/mmm</i>	0.37315±0.00010		1.19198±0.00070	0.1660
	1	<i>I4/mmm</i>	0.37231±0.00014		1.18799±0.00074	0.1647
Ba	0.2	<i>Pnma</i>	0.53523±0.00029	0.76025±0.00032	0.54109±0.00017	0.2202
	0.4	<i>Pnma</i>	0.53911±0.00023	0.55986±0.00027	0.54044±0.00006	0.2214
	0.6	<i>P4/mmm</i>	0.38635±0.00005		0.75804±0.00013	0.1131
	0.8	<i>P4/mmm</i>	0.38733±0.00006		0.75805±0.00014	0.1137
	1	<i>Pmmm</i>	0.39061±0.00009	0.38833±0.00009	0.75784±0.00011	0.1149

衍射图谱, SSBC 的晶胞参数也列于表 1. XRD 显示随着 Ba 含量的增加, SSBC 晶体结构发生变化, 当 $0 \leq x \leq 0.2$ 时, SSBC 为正交钙钛矿结构, 空间群为 *Pnma*; 当 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 时, SSBC 为四方钙钛矿结构, 空间群为 *P4/mmm*; 当 $x=1$ 时, SSBC 又转变为正交钙钛矿结构, 空间群为 *Pmmm*; 当 $x=0.4$ 时, XRD 图谱显示合成粉末中含有 *Pnma* 和 *P4/mmm* 两种相. 表 1 显示随着 Ba 含量的增加, 同一空间群晶体的晶胞体积扩大, 这是由于具有较大离子半径的 Ba^{2+} (0.161 nm) 取代了具有较小离子半径的 Sr^{2+} (0.144 nm)引起的晶格膨胀. 同时随着 Ba 含量的提高, SS-BC 晶体中氧空位浓度增大^[1], 使得阴阳离子间的吸引力减弱, 并且晶体为了保持电荷平衡, 晶体中离子半径较小的 Co^{4+} (0.053 nm) 向离子半径较大的 Co^{3+} (0.061 nm)转变, 使得晶体体积增大.

对于 ABO_3 型钙钛矿结构, Goldschmidt 容纳因子可以用来判断结构的稳定性. ABO_3 型钙钛矿结构的 Goldschmidt 容纳因子(t)定义如下:

$$t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2} (r_B + r_O)] \quad (1)$$

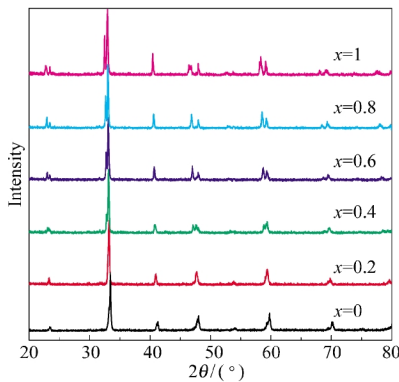


图 2 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_6$

式(1)中, r_A, r_B, r_O 分别是 A、B、O 离子有效离子半径. 通常, 对于各自的配位数, Shannon 离子半径可以评价容纳因子. 当容纳因子接近 1 时, 晶体结构是理想的立方体, 否则, 晶体就会出现斜方或者菱面体变形. 表 2 是部分元素的 Shannon 离子半径^[12].

图 3 是根据表 2 中离子半径数据, 利用式(1)计算得到的 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba)的容纳因子与 x 的关系. 由图 3 可以看出, 向 SSC 中掺杂 Ba 元素后, 容纳因子趋向 1, 晶体结构趋于稳定, 但是过量掺杂后晶体结构也将发生变形, 即 SSBC 晶体随着 Ba 含量增大, 晶体结构先转变为稳定的四方晶

表 2 部分元素的 Shannon 离子半径^[12]
Table 2 Radii of Shannon ions for some elements^[12]

Ion	Coordination number	Ionic radius (nm)	Remark
Ba^{2+}	12	0.161	
Ca^{2+}	12	0.134	
Sr^{2+}	12	0.144	
Sm^{3+}	12	0.124	
Co^{3+}	6	0.061	high spin
O^{2-}	6	0.126	

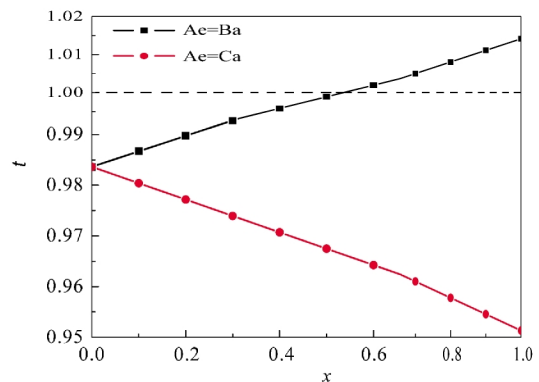


图 3 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba)的容纳因子(t)曲线
Fig.3 Tolerance factor (t) plots of $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ae}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Ba)

系, 而后又转变为正交晶系. 对于 SSCC 晶体, 由图 3 可以看出, 随着 Ca 含量的增加, 晶体结构更加不稳定, 因此当 $x \geq 0.3$ 后, 晶体不再保持 ABO_3 型钙钛矿型结构, 向 A_2BO_4 型类钙钛矿结构转变, 这与 XRD 的测试结果相对应.

XRD 测试表明, Ca 和 Ba 掺杂 SSC 后, 随着掺杂量的增大, 晶体结构均发生变化, 由于晶体结构变化对电极性能产生重要影响^[11,13], 因此为了探讨其规律性, 本文将只讨论相同晶体结构的电极 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba, 简称 SSAC) 的性能. 表 1 显示在 SSAC 晶体中, Ca、Ba 取代 Sr 后均导致晶胞参数增大.

2.2 热重分析

图 4 是 SSAC 样品的热重分析结果. 由图可以看出, Ae=Sr, Ba 样品在室温到 150 °C 范围内有微量的失重, Ae=Ca 样品在室温到 100 °C 范围内有微量的失重, 这主要是由于粉末中吸附水分的挥发^[4]. 在 150–250 °C 范围内, Ae=Sr, Ba 样品质量变化平缓, 随着温度的进一步升高, 两者质量均降低. Ca 掺杂样品在 100–400 °C 范围内的质量随着温度的升高而增大, 这是由于在样品制备过程中降温速度过快, 氧空位没有达到平衡, 晶体吸附氧所致^[5]. 当温度高于 400 °C 后, Ca 掺杂样品质量开始降低.

通常认为高温时 SSAC 质量降低是由晶体的氧元素析出导致的. 晶体中晶格氧的析出能力与阴阳离子之间的 M—O 键能有关, M—O 键能越大, 形成氧空位需要的能量越多, 因此析出氧就越困难^[15,16]. 由于 Sr—O 键能大于 Ba—O 键能, 小于 Ca—O 键能^[17], 因此使用 Ba 掺杂 SSC 后使得晶体的氧元素析出最多, 即晶体中氧空位浓度增大, 而使用 Ca 掺杂 SSC 后晶体中氧空位浓度降低.

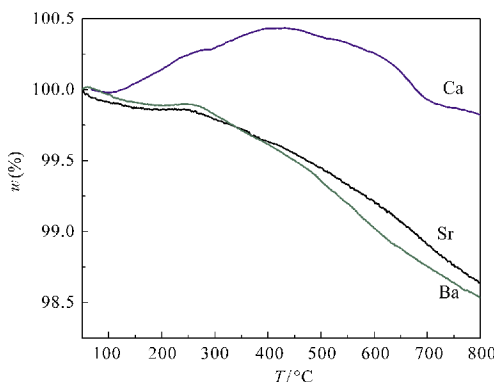


图 4 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) 的热重曲线
Fig.4 TG curves of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba)

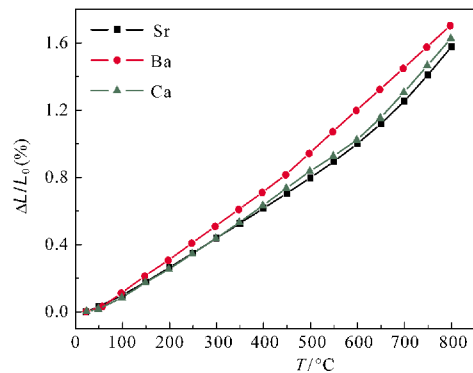


图 5 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) 的热膨胀曲线
Fig.5 Thermal expansion curves of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba)
 L_0 : original size; ΔL : increment

2.3 热膨胀系数

图 5 是 SSAC 的热膨胀曲线. SSAC 样品在低温时热膨胀曲线呈直线关系, 晶体保持稳定的热膨胀系数, 当温度升高到一定值后, 热膨胀曲线向上弯曲, 热膨胀系数增大. 由图 5 可以计算出 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$, $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 和 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 电极在室温至 800 °C 范围内的平均热膨胀系数分别为 20.3×10^{-6} , 20.9×10^{-6} 和 $21.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

由于晶体的热膨胀系数与晶体结构以及晶体中阴阳离子的静电吸引力有关, 是晶体中阴阳离子浓度和所带有的电荷数以及它们之间的距离的函数, 同时当静电吸引力降低时热膨胀系数将增加. 所以当 Ba 取代 Sr 后, 晶体中离子间的距离增大, 并且阴阳离子静电吸引力也降低, 导致晶体的热膨胀系数增大; 而当 Ca 取代 Sr 后, 虽然静电吸引力增大, 但是由于晶胞参数增大, 两者相互抵消, 热膨胀系数变化较小. 同时在 600–800 °C 时由于晶格氧的析出(图 4), SSAC 热膨胀系数增大. 但作为 SOFCs 的阴极材料, Ca、Ba 掺杂 SSC 后对晶体的热膨胀的影响较小.

2.4 电导率

图 6 是 SSAC 的电导率与温度关系. 所有电极的电导率随着温度的升高均降低, 并且 Ba、Ca 掺杂 SSC 后均导致电极的电导率降低. 由图 6 可以看出, 所有 SSAC 电极的电导率均大于 $800 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 满足 IT-SOFC 阴极的性能要求.

由于 SSAC 均属于 p 型导电材料, 当低价的 Ae^{2+} 取代 Sm^{3+} 时, 引起材料内部电荷不平衡, 为保持平衡, 促使 B 位离子变价 ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$), 同时还有氧空位 ($\text{V}_\text{O}^\bullet$) 的生成, 它们具有以下关系:

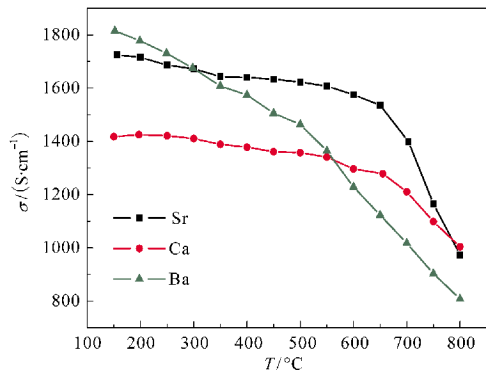


图 6 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) 的电导率(σ)与温度的关系

Fig.6 Conductivity (σ) of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) at various temperatures

$$[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] = [\text{Sr}'_{\text{Sm}}] - 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] \quad (2)$$

式中, $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ 、 $[\text{Sr}'_{\text{Sm}}]$ 和 $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$ 分别为 Co^{4+} 、Sr 及氧空位的浓度。

晶体通过电子在 Co^{3+} 和 Co^{4+} 之间跳跃导电, 形成 $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{4+}$ 小极化子. 小极化子的导电机理可以用下面的关系来表示:

$$\sigma = (A/T)\exp(-E/RT) \quad (3)$$

其中, σ 是电导率, E 是活化能, R 是理想气体常数, 指前因子 A 包括载流子浓度和其它一些与材料相关的参数。

由于Ba掺杂SSC后将导致晶体中氧空位浓度增大, 导致小极化子浓度降低(式(2)), 使得电极的电导率降低. Ca掺杂SSC后虽然电极中小极化子浓度增大, 但是小极化子迁移活化能增大, 也导致电极的电导率降低. 通过之前报道的计算方法^[18], SSC电极导电活化能为 $3.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 电极导电活化能为 $4.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可见小极化子浓度以及小极化子迁移活化能对电极的电导率同等重要. 由图4可知, 当温度升高到一定值时, SSC晶体中氧含量开始降低, 氧空位形成, 电荷补偿逐渐变成了以离子型补偿为主, 导致载流子的浓度降低, 同时体系中较高的氧空位浓度也可能使得氧空位成为散射中心或成为电子捕获陷阱, 使得体系的电导率逐渐下降^[19].

2.5 电化学测试

图 7 为 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 与 SDC 界面的 SEM 照片. 从照片可以看出, 阴极材料和电解质结合紧密, 电极材料具有良好的多孔结构和孔径。

图 8 为不同温度时 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 电极在开路状态下的电化学交流阻抗图谱, 其他温度的阻抗图谱与图 8 相似, 为了作图方便, 部分阻抗图谱向左

做了平移. 电极的阻抗值通过图 9 等效电路拟合获得. 图 8 中圆弧高频部分与 x 轴的截距为等效电路中的 R_s , 主要包括电解质欧姆电阻、电极欧姆电阻、

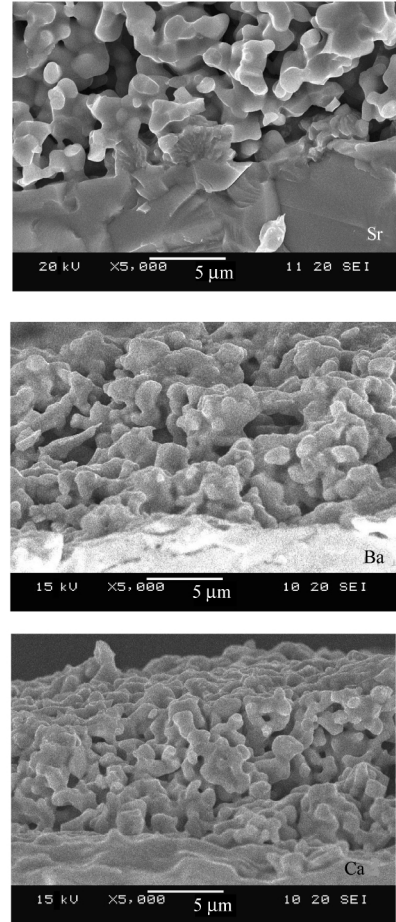


图 7 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (SDC)界面 SEM 图片

Fig.7 SEM photographs of cross-section of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (SDC)

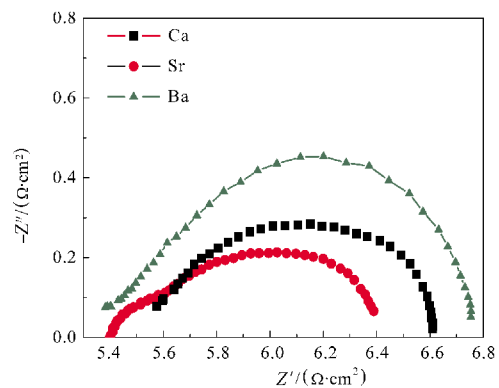


图 8 600 °C时 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) 的电化学交流阻抗图谱

Fig.8 EIS patterns of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba) at 600 °C

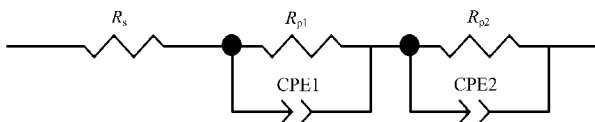


图9 交流阻抗谱的等效电路

Fig.9 Equivalent circuit of impedance spectra

R_s : solution resistance, R_p : polarization resistance,

CPE: constant phase angle element

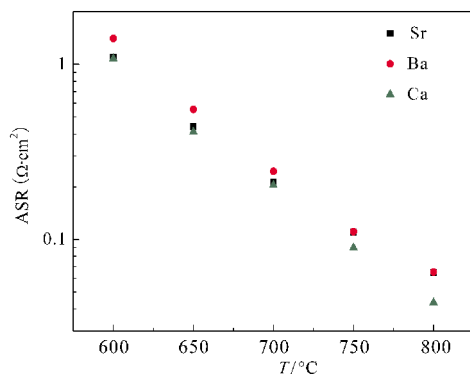
导线电阻以及导线与电极的接触电阻. 圆弧与 x 轴两交点的距离为等效电路中的总极化电阻($R_{p1}+R_{p2}$), 表征电极的氧催化活性. 等效电路中 CPE(Q)为常相位角原件, 定义如下:

$$Q=Y_0(j\omega)^n \quad (4)$$

其中 Y_0 为导纳, $j=\sqrt{-1}$, ω 为角频率, n 是频率因子. 当 $n=1$ 时, CPE 还原为电容; 当 $n=0$ 时, CPE 还原为电阻.

图 10 是不同温度时 SSAC 极化电阻(ASR). 由图可以看出, 向 SSC 中掺杂 Ba 后, 电极的极化电阻增大, 向 SSC 中掺杂 Ca 后, 电极的极化电阻降低. 600 °C 时, SSC、 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 和 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 的极化电阻分别是 1.09、1.07 和 1.41 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. 随着温度的进一步增加, $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 样品的极化电阻迅速降低, 在 800 °C 时, 其极化电阻降低至 0.043 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 只有 SSC 电极极化电阻^[18]的 67%. ASR 越小, 电极氧催化活性越高.

由于 SSAC 均具有较高的电导率(图 6), 因此电极的催化活性主要受氧离子电导率的影响, 提高晶体中氧空位浓度和提高氧离子在晶体中的扩散系数均可以提高氧离子电导率. 热重分析(图 4)表明, Ba 掺杂 SSC 后晶体中氧空位浓度增大, 而 Ca 掺杂

图10 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Sr, Ca, Ba)极化电阻(ASR)与温度的关系Fig.10 Area specific resistance (ASR) of $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ at various temperatures

SSC 后晶体中氧空位浓度降低, 因此 SSAC 电极氧催化活性的变化是由于晶体中氧扩散系数的变化导致的. Kim^[11,20]和 Tarancón^[21]等研究表明, 氧扩散系数对电极氧催化活性具有较大影响. 我们之前报道^[18]也发现氧扩散系数对 SSC 电极氧催化活性具有一定的影响. 氧离子在扩散中要经过一个最狭窄处“关口”, 提高关口处尺寸可以降低氧离子传导过程中的活化能^[22,23]. 研究表明, ABO_3 型钙钛矿结构中, 降低 A 位阳离子半径可以提高关口尺寸^[24]. 因此使用 Ca 取代 Sr 后, 将使得关口尺寸增大, 氧扩散系数增大, 氧催化活性增强, 而使用 Ba 取代 Sr 后, 关口尺寸减小, 氧催化活性降低.

3 结论

(1) 固相法合成的 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ 中, 当 $0 \leq x \leq 0.2$ 时, SSAC 为单一相的 ABO_3 型正交钙钛矿结构, 空间群为 $Pnma$; 当 $0.8 \leq x \leq 1$ 时, 为单一相的 A_2BO_4 型类钙钛矿结构, 空间群为 $I4/mmm$; 当 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 时, 同时含有 ABO_3 和 A_2BO_4 型晶体结构. 固相法合成得到 $\text{SmSr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_6$ 晶体均为钙钛矿结构, 当 $0 \leq x \leq 0.2$ 时, SSBC 为正交钙钛矿结构, 空间群为 $Pnma$; 当 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 时, SSBC 为四方钙钛矿结构, 空间群为 $P4/mmm$; 当 $x=1$ 时, SSBC 又转变为正交结构, 空间群为 $Pmmm$; 当 $x=0.4$ 时, 同时存在 $Pnma$ 和 $P4/mmm$ 两种相结构.

(2) 空间群为 $Pnma$ 晶体结构的电极 $\text{SmSr}_{0.8}\text{Ae}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (Ae=Ca, Sr, Ba)中, 晶胞参数随着 Sr、Ca、Ba 的顺序增大, 晶体的氧空位浓度随着 Ca、Sr、Ba 的顺序增大, SSAC 热膨胀系数相差不大, 氧催化性能随着 Ca、Sr、Ba 的顺序降低. 由于载流子浓度降低, 使得 Ba 掺杂 SSC 后电极的电导率降低. 由于电活化能增大, 使得 Ca 掺杂 SSC 后电极的电导率也降低.

通过本文研究发现, Ca、Sr、Ba 的替代对 SSC 晶体的热膨胀性能没有较大的影响, 然而对电极的极化电阻却有一定的影响. 对于 ABO_3 型钙钛矿结构的 SSC 晶体, 可以通过降低 Sr 位阳离子的离子半径来提高电极的氧催化性能.

References

- 1 Tu, H. Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, **1997**, *100*(3-4): 283
- 2 Xia, C.; Rauch, W.; Chen, F.; Liu, M. *Solid State Ionics*, **2002**, *149*(1-2): 11
- 3 Koyama, M.; Wen, C. J.; Masuyama, T.; Otomo, J.; Fukunaga, H.;

- Yamada, K.; Eguchi, K.; Takahashi, H. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(7): A795
- 4 Lv, H.; Wu, Y. J.; Huang, B.; Zhao, B. Y.; Hu, K. A. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**(9–10): 901
- 5 Lv, H.; Zhao, B. Y.; Wu, Y. J.; Sun, G.; Chen, G.; Hu, K. A. *Mater. Res. Bull.*, **2007**, **42**(12): 1999
- 6 Qiu, L.; Ichikawa, T.; Hirano, A.; Imanishi, N.; Takeda, Y. *Solid State Ionics*, **2003**, **158**(1–2): 55
- 7 Shao, Z.; Haile, S. M. *Nature*, **2004**, **431**: 170
- 8 Chen, Y. H.; Wei, Y. J.; Zhong, H. H.; Gao, J. F.; Liu, X. Q.; Meng, G. Y. *Journal of Rare Earths*, **2005**, **23**(4): 437
- 9 Bidrawn, F.; Lee, S.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(7): B660
- 10 Wei, B.; Lu, Z.; Huang, X.; Miao, J.; Sha, X.; Xin, X.; Su, W. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, **26**(13): 2827
- 11 Kim, J. H.; Prado, F.; Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(10): B1023
- 12 <http://v.web.umkc.edu/vanhornj/shannonradii.htm>
- 13 Baek, S. -W.; Kim, J. H.; Bae, J. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**(27–32): 1570
- 14 Wei, B.; Lü, Z.; Huang, X.; Li, S.; Ai, G.; Liu, Z.; Su, W. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**(29–30): 3642
- 15 Kim, J. H.; Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(4): B385
- 16 Lein, H. L.; Wiik, K.; Grande, T. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**(19–25): 1795
- 17 Dean, J. A. *Lang's handbook of chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill Professional, 1999: 6.85-6.88
- 18 Zhu, C. F.; Wang, G.; Xue, J. H.; Wang, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(6): 1179 [朱承飞, 王刚, 薛金花, 王晓钧. 物理化学学报, **2009**, **25**(6): 1179]
- 19 Huang, W. H.; Yang, J. H. *J. Inorg. Mater.*, **2002**, **17**(4): 679 [黄文华, 杨建华. 无机材料学报, **2002**, **17**(4): 679]
- 20 Kim, G.; Wang, S.; Jacobson, A. J.; Reimus, L.; Brodersen, P.; Mims, C. A. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**(24): 2500
- 21 Tarancón, A.; Skinner, S. J.; Chater, R. J.; Hernández-Ramírez, F.; Kilner, J. A. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**(30): 3175
- 22 Cook, R. L.; MacDuff, R. C.; Sammells, A. F. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(10): 3309
- 23 Cook, R. L.; Sammells, A. F. *Solid State Ionics*, **1991**, **45**(3–4): 311
- 24 Tong, J. H.; Yang, W. S. *Membrane Science and Technology*, **1995**, **23**(1): 33 [佟建华, 杨维慎. 膜科学与技术, **1995**, **23**(1): 33]