

# CO<sub>2</sub> 原位处理对 Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> 电催化剂性能的影响

张海洲, 丛 铀, 杨维慎

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

**摘要:** 采用阴极轻度过烧工艺制备了 Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SSC) 阴极, 并在单电池运行条件下利用 25% CO<sub>2</sub> (体积比) 对电池阴极进行了原位处理. XRD 及 TG 分析表明, 在 600 °C 下, CO<sub>2</sub> 的原位处理导致 SSC 阴极表面有少量 SrCO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 生成. 空气吹扫下, SrCO<sub>3-δ</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的存在都有效地改变了阴极材料的表面物理化学性质. 阴极电催化剂上氧还原速率的加快显著地降低了阴极的极化电阻, 从而导致电池的功率密度提高了约 20%.

**关键词:** 钐; 锶; 钴; 二氧化碳; 极化电阻; 阴极电催化剂; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: O643 文献标识码: A

固体氧化物燃料电池作为一种将化学能直接转换为电能的能量转换装置, 因其清洁、高效而引起人们诸多兴趣和关注<sup>[1-2]</sup>. 为了提高固体氧化物燃料电池的商业竞争力和实用性, 高效中温固体氧化物燃料电池, 尤其是高效阴极电催化材料的开发是当前的研究热点和难点<sup>[3-4]</sup>. 研究表明, 阴极的微观结构及表面性质对电催化性能有着显著的影响<sup>[5]</sup>. 为了使电解质与阴极界面键合良好以减小电荷的传递电阻<sup>[6]</sup>, 通常需要选择较高的阴极烧制温度; 而为了保持阴极适宜的孔结构和高活性比表面积, 则应尽可能选择较低的阴极烧制温度<sup>[7]</sup>. 因此, 仅仅凭借调节阴极烧制温度不足以获得最佳的阴极微结构和表面特性. 本文利用钙钛矿结构材料对 CO<sub>2</sub> 气体的吸脱附特性<sup>[8-9]</sup>, 首次采用 CO<sub>2</sub> 对轻度过烧并获得良好键合界面的阴极进行原位处理, 有效地调变了阴极的表面性质, 较为显著地提高了阴极的电催化性能.

以硝酸盐为起始原料, 采用 EDTA-柠檬酸络合法合成实验所需粉体 Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC), Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (GDC) 及 Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SSC). 将商品 NiO 与 GDC 按 1:1 的质量比混合均匀, 在不锈钢模具中于 100 MPa 压力下初步成形, 然后将适量泡沫状的 SDC 电解质粉体均匀分散在其上, 于 200 MPa 压力作用下得到 NiO-GDC/SDC 素片, 再在 1450

°C 下烧制 4 h 得到阳极支撑电解质的复合体. 将 SDC/SSC (质量比 70:30) 及 SSC 分别与适量的松油醇调制成粘稠状, 分别作为阴极过渡层和阴极层依次涂覆在 NiO-GDC/SDC 复合体电解质的一侧, 在空气气氛及 1100 °C 下烧制 2 h 得到阳极支撑薄膜电解质单电池, 记为 NiO-GDC | SDC | SSC-SDC | SSC.

单电池测试在自组装的实验平台上进行, 以含 3% (体积比) 水的湿氢为燃料, 空气为氧化剂, 其流量分别为 100 及 240 ml/min, 通过改变外电路负载来获取对应的 *I-V* 数据. 阻抗谱测试采用美国 Princeton 263A 型恒电位仪及美国 EG&G 5210 型锁相放大器在两电极单电池开路状态下进行. XRD 分析在日本 Rigaku D/Max-2500 型衍射仪上进行, 采用镍过滤的铜 K<sub>α</sub> (λ = 0.154 nm) 射线, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 250 mA. 采用美国 Perkin-Elmer Pyris Diamond TG/DTA 对 SSC 及 SrCO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品进行热重分析, 分别在 100 ml/min CO<sub>2</sub> 及 100 ml/min 空气气氛下进行.

如图 1 所示, 由于 SDC 电解质较高的氧离子导电率以及 SSC 阴极材料良好的离子电子混合导电性, 单电池的极化电阻于 550, 600 及 650 °C 分别达到了 0.495, 0.198 及 0.095 Ω·cm<sup>2</sup>, 最大功率密度则相应地达到了 0.354, 0.615 及 0.853 W/cm<sup>2</sup>, 与

收稿日期: 2007-11-21. 第一作者: 张海洲, 男, 1968 年生, 博士研究生.

联系人: 杨维慎. Tel: (0411) 84379073; Fax: (0411) 84694447; E-mail: yangws@diep.ac.cn.

基金来源: 国家杰出青年科学基金(20725313); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221404).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

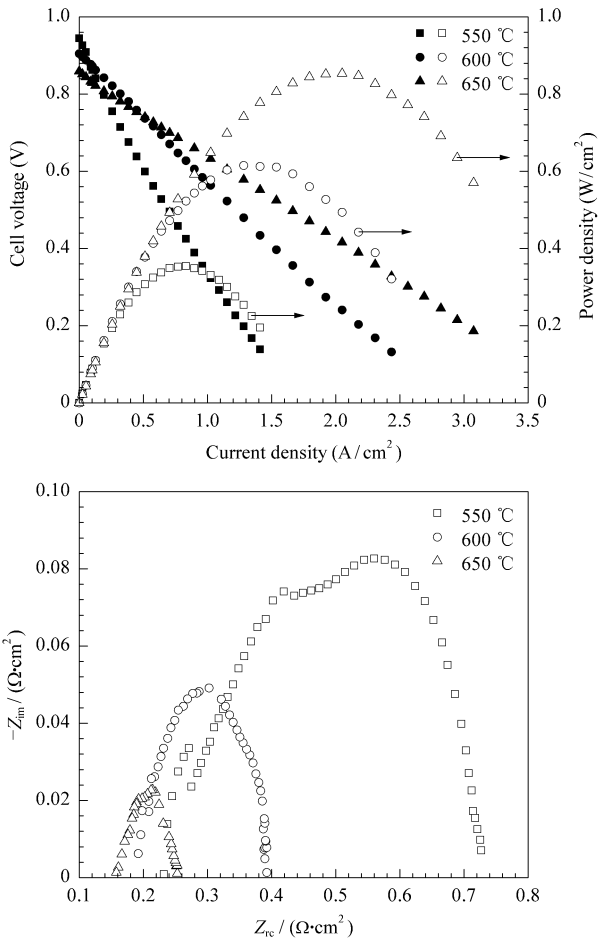


图 1 单电池的  $I-V$  和  $I-P$  关系曲线以及开路状态下的阻抗谱  
Fig 1 The  $I-V$  and  $I-P$  curves and impedance spectra under open circuit voltage for the single cell

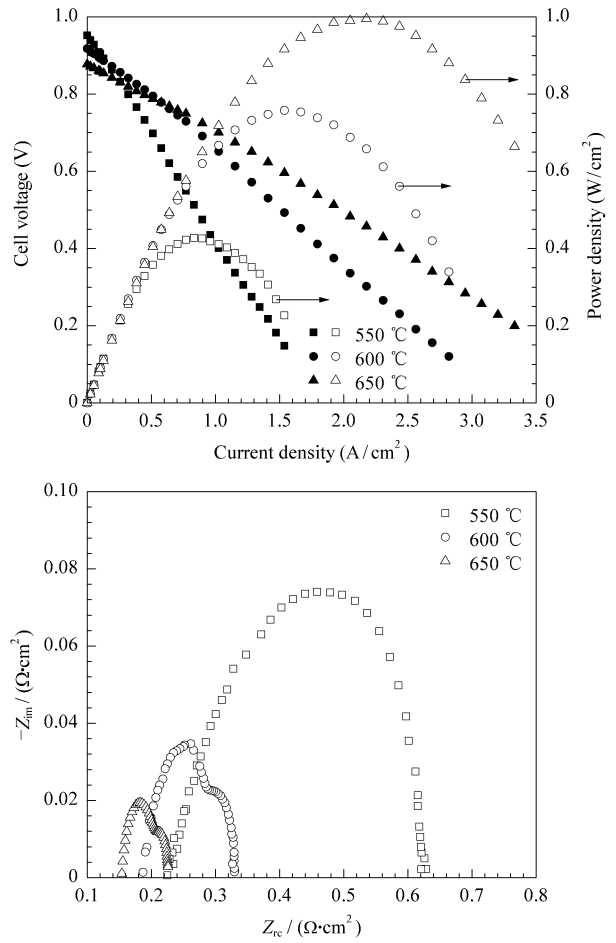


图 2 阴极经  $\text{CO}_2$  原位处理后的单电池的  $I-V$  和  $I-P$  关系曲线以及开路状态下的阻抗谱  
Fig 2 The  $I-V$  and  $I-P$  curves and impedance spectra under open circuit voltage for cell with  $\text{CO}_2$  in situ treated cathode

文献报道的同类型电池的先进水平相当<sup>[10]</sup>。

在上述  $I-V$  特性及阻抗谱测试完毕以后,将电池操作温度调整为  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,在通入阴极侧的  $240\text{ ml/min}$  的空气中混入  $80\text{ ml/min}$  的  $\text{CO}_2$ 。在此气氛下对 SSC 阴极处理  $1\text{ h}$  后关闭  $\text{CO}_2$ ,吹扫  $0.5\text{ h}$  后重新进行  $I-V$  特性及阻抗谱的测试,其结果示于图 2。由图可见,SSC 阴极经  $\text{CO}_2$  原位处理后,电池的极化电阻于  $550, 600$  及  $650\text{ }^\circ\text{C}$  分别下降到了  $0.401, 0.143$  及  $0.072\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,最大功率密度则相应地增加到了  $0.427, 0.757$  及  $0.995\text{ W/cm}^2$ ,最大功率密度相应增加了约  $20\%$  左右。

由图 3 可见,同 SSC 原粉的 XRD 衍射峰相比,样品(2)中有少量的  $\text{SrCO}_3$  及  $\text{Co}_3\text{O}_4$  生成,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  衍射峰缺失,表明 SSC 的组成由最初的  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  逐渐向  $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  转变直至生成  $\text{SmCoO}_3$  ( $\text{SmCoO}_3$  的衍射峰与 SSC 的衍射峰高度重叠而未标记)。样品(3)的衍射峰表明,当样品(2)在

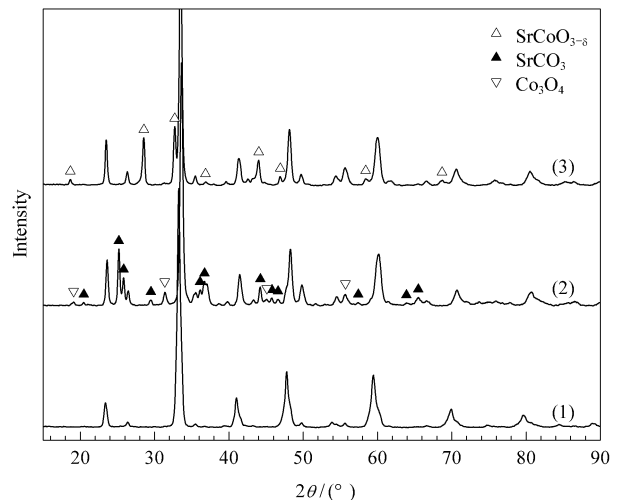


图 3 SSC 原粉及不同条件处理的 SSC 的 XRD 谱  
Fig 3 XRD patterns of fresh SSC and SSC treated under different conditions  
(1) Fresh SSC, (2) SSC treated for  $50\text{ h}$  under  $25\%\text{ CO}_2$ ,  
(3) Sample (2) treated for  $50\text{ h}$  under air atmosphere at  $650\text{ }^\circ\text{C}$

650 °C 重新置于空气气氛下时,其中的  $\text{SrCO}_3$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  反应生成  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , 而没有与  $\text{Sm}_{0.5+x}\text{Sr}_{0.5-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  作用重新生成  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

由图 4 的热重分析可以看出,在  $\text{CO}_2$  气氛下,SSC 阴极材料于 500 °C 开始吸收  $\text{CO}_2$  生成碳酸盐物种,导致样品质量不断增加;在空气气氛下, $\text{SrCO}_3$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  于 650 °C 左右开始生成  $\text{CO}_2$  及钴酸盐物种, $\text{CO}_2$  的逸出导致样品质量不断降低.

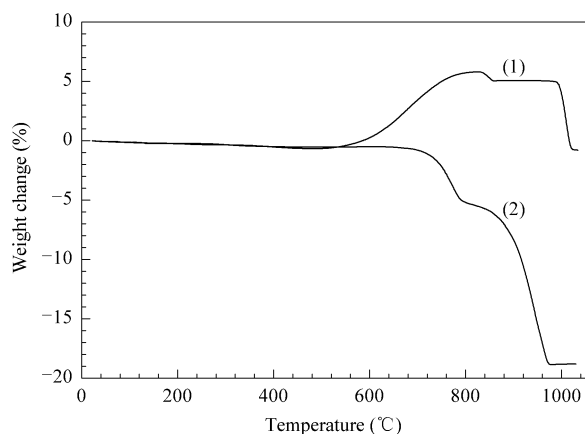


图 4 SSC 及  $\text{SrCO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$  在不同气氛下的热重分析

Fig 4 TG analysis for SSC and  $\text{SrCO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$  under different atmospheres

(1) SSC in  $\text{CO}_2$ , (2)  $\text{SrCO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$  in air

热重和 XRD 结果表明,600 °C 时采用  $\text{CO}_2$  对电池阴极进行原位处理,在 SSC 阴极的表面生成了少量的  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 在空气气氛及电池放电情

形下, $\text{SrCO}_3$  与  $\text{Co}_3\text{O}_4$  反应生成  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ , 因  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  的氧空位浓度高于  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , 这有效地提高了阴极材料的氧离子导电率;当电池的操作温度较低而不足以引起  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  的生成时, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的单独存在有助于提高阴极材料的氧表面交换速率. 无论是氧离子导电率的增加还是氧表面交换速率的提高都有利于整个阴极反应速率的加快,从而有效地改善了电池的电化学性能.

## 参 考 文 献

- 1 de Souza S, Visco S J, De Jonghe L C. *Solid State Ionics*, 1997, **98**(1-2): 57
- 2 Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno J, Yoshida S, Sano M. *Science*, 2000, **288**(5473): 2031
- 3 Zhang H Zh, Yang W Sh. *Chem Commun*, 2007, (41): 4215
- 4 Shao Z P, Haile S M. *Nature*, 2004, **431**(7005): 170
- 5 Dusastre V, Kilner J A. *Solid State Ionics*, 1999, **126**(1-2): 163
- 6 Xia C R, Rauch W, Chen F L, Liu M L. *Solid State Ionics*, 2002, **149**(1-2): 11
- 7 Wang Z W, Cheng M J, Dong Y L, Zhang M, Zhang H M. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(35-36): 2555
- 8 Nomura K, Ujihira Y, Hayakawa T, Takehira K. *Appl Catal A*, 1996, **137**(1): 25
- 9 Yang Q, Lin Y S. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(18): 6302
- 10 Zha S W, Moore A, Abernathy H, Liu M L. *J Electrochem Soc*, 2004, **151**(8): A1128

## Effect of $\text{CO}_2$ Treatment on the Performance of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathode Electrocatalyst

ZHANG Haizhou, CONG You, YANG Weishen\*

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract**: The  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC) cathode was fabricated under slightly overfired condition and was in situ treated with 25%  $\text{CO}_2$  (V/V) under single cell operating circumstance. XRD and TG analysis demonstrated that some  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  appeared on the SSC surface after  $\text{CO}_2$  treatment at 600 °C. The existence of  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  under air sweep condition resulted in the changes of physicochemical properties of cathode surface to some extent. The acceleration of oxygen reduction rate of the cathode electrocatalyst evidently decreased the polarization resistance and consequently yielded about 20% higher cell performance than the untreated one.

**Key words**: samarium; strontium; cobalt; carbon dioxide; polarization resistance; cathode electrocatalyst; solid oxide fuel cell