

高性能  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  阴极的制备与表征\*

王世忠 刘旋

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**摘要** 用固相合成法合成了  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) 中温固体氧化物燃料电池阴极材料. 以  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  为电解质, 利用多种技术考察了不同温度 (1 173 ~ 1 373 K) 焙烧的 SSC 阴极, 以及 1 173 K 焙烧、掺杂  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (LSGMC5) 或  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.09}\text{Co}_{0.11}\text{O}_3$  (LSGMC11) 高氧离子电导材料的复合 SSC 阴极. SEM 的结果显示, 随着电极焙烧温度的增加, 电极的颗粒度增大, 孔隙度减小; LSGMC5、LSGMC11 的掺杂对电极微观结构影响不大. 交流阻抗和极化实验的结果表明, SSC 电极的活性随电极焙烧温度的增加而减小, 电极的最佳焙烧温度在 1 173 K 左右; 掺杂了 LSGMC5 或 LSGMC11 的复合 SSC 电极的活性以及稳定性显著高于 SSC 电极.

**关键词:** 固体氧化物燃料电池, 阴极, 交流阻抗, 焙烧温度,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$

**中图分类号:** O646. 21

中温固体氧化物燃料电池 (ITSOFC) 是一种高效、环境友好的电能生产方式. 由于电极活性随反应温度的下降而迅速降低, 高温燃料电池常用的阴极材料锶掺杂的锰酸镧 (LSM) 已经不适合作为 ITSOFC 的电极. 开发高性能阴极材料的工作引起人们的普遍重视<sup>[1-4]</sup>.

研究表明, 阴极材料氧离子电导的增加可以扩展反应活性界面, 从而显著地提高阴极的活性, 因此, 同时具有高的电子电导和氧离子电导的混合导体材料是潜在的 ITSOFC 阴极<sup>[3-4]</sup>. 其中, 含钴混合导体由于具有远高于 LSM 的氧离子电导而得到广泛的研究<sup>[1-2, 5-13]</sup>.

组成为  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) 的锶掺杂的钴酸钐是最近报道的一种高性能含钴混合导体阴极材料<sup>[8-13]</sup>. 纯 SSC 电极的极化电阻在 873、1 073 K 分别达到  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^{2[9]}$ 、 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}^{2[10]}$ . 利用钐掺杂的氧化铈 (SDC) 高氧离子电导材料改性的 SSC 阴极的极化电阻在 873 K 达到  $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^{2[9]}$ . 虽然 SSC 电极具有非常高的氧还原反应活性, 但关于电极制备过程对电极性能的影响以及电极反应机理的研究非常少<sup>[8, 10]</sup>. 目前, 文献中 SSC 电极的研究仅局限于钐掺杂的氧化铈电解质体系, 负载于先进的镓酸镧材料<sup>[14-15]</sup>上的 SSC 电极的氧还原反应性

能尚未见详细报道.

本文利用固相合成法制备了  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) 阴极材料, 以镓酸镧材料为电解质, 考察了电极焙烧温度以及电极中掺入高电导电解质对电极性能的影响, 优化出了高性能的电极材料.

## 1 实验

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) 电解质用固相合成法合成, 所用的初始原料为  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, 质量分数, 下同)、 $\text{SrCO}_3$  (99.5%)、 $\text{MgO}$  (99.5%) 及  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%). 上述原料按计量比混合后用研钵研磨 0.5 h, 干燥后在 1 273 K 预烧 6 h. 预烧后的样品在 274.6 MPa 下压成直径为 2.0 cm 的圆片, 并在空气中 1 773 K 焙烧 6 h. 焙烧后的样品用磨抛机研磨成均匀的 0.3 mm 厚的薄片.

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) 粉末采用固相法合成. 原料为  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (三者皆为 99.99%). 原料加酒精用研钵研磨 0.5 h 后, 在 973 K 预烧 2 h. 预烧后的样品加酒精研磨 0.5 h 后, 在 1 323 K 焙烧 12 h. 焙烧后的样品研磨后备用.

利用类似于 LSGM 的方法制备了  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (LSGMC5)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.09}\text{Co}_{0.11}\text{O}_3$  (LSGMC11). 钴原料采用  $\text{CoO}$  (99.99%). 样品的

焙烧条件为 1 523 K 6 h. XRD 的结果显示 LSGMC5、LSGMC11 具有  $\text{LaGaO}_3$  物相结构.

研究的电极材料为 SSC、SSC-30% (w) LSGMC5 (记为 SSC-LSGMC5)、和 SSC-30% (w) LSGMC11 (记为 SSC-LSGMC11). SSC-LSGMC5 和 SSC-LSGMC11 的制备方法为将 SSC 粉末与适量的 LSGMC5 或 LSGMC11 粉末直接混合后加酒精用研钵研磨 0.5 h, 干燥后备用. 实验考察了负载于 LSGM 上的三个不同温度焙烧的 SSC 电极 (1 173 K (SSC-1173)、1 273 K (SSC-1273)、1 373 K (SSC-1373), 焙烧时间为 2 h), 以及 1 173 K 焙烧 2 h 的 SSC-LSGMC5、SSC-LSGMC11 复合电极.

电极的电化学性能采用以前报道的三电极系统测试<sup>[3-4]</sup>. 利用丝网印刷方法将电极材料对称地制备于 LSGM 电解质的两侧作为工作电极与对电极, 电极面积均为  $0.3 \text{ cm}^2$ , 电极的厚度为  $20 \mu\text{m}$  左右. Pt 参比电极制备于工作电极的同一侧, 参比电极与工作电极的距离为 3 mm 左右, 于 1 073 K、2 h 焙烧. 工作电极与对电极上面均铺有 Pt 集流网, 并通过 Pt 丝与电化学仪器相联. Pt 参比电极通过 Pt 丝直接联到电化学仪器上.

电化学测试在恒电位/电流仪 (EG&G 263 A) 和锁相放大器上进行. 阻抗实验的频率范围为  $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ , 交流阻抗输入信号为  $10 \text{ mV}$ .

电极材料的晶相结构用 XRD (RIKAGU, D/max-RC) 测试. 电极的微观结构利用扫描电镜 (HITACHI S-520) 观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相与微观结构

1 323 K 焙烧 SSC 粉末的 XRD 谱示于图 1, 表

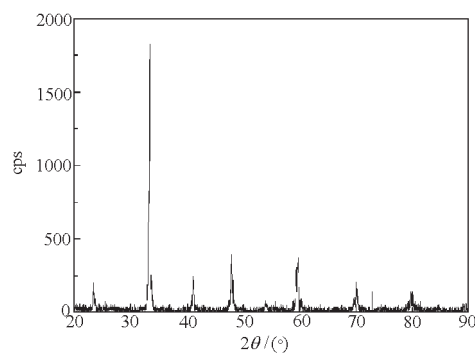


图 1 SSC 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of SSC

明 SSC 具有单一的钙钛矿结构, 与文献<sup>[9]</sup>中的结果一致. 1 373 K 烧结于 LSGM 电解质上的 SSC 电极的 XRD 谱没有发生明显的变化, 表明在本实验条件下 SSC 与 LSGM 电解质无明显反应. LSGMC5 与 LSGMC11 粉末的 XRD 结果显示, 制备的样品具有  $\text{LaGaO}_3$  钙钛矿结构.

1 173、1 273、1 373 K 烧结于 LSGM 表面的 SSC 电极横断面的 SEM 图象示于图 2. 由图 2 可以看出, SSC 电极与 LSGM 电解质的结合较好, 并且低温烧结的 SSC 电极具有很好的多孔结构. 随着焙烧温度的提高, SSC 电极出现严重的烧结现象, 电极的颗粒度增大, 孔隙率显著减小. 图 2 的结果显示, SSC 的烧结温度明显地低于 LSM<sup>[3-4]</sup>, 电极的制备可能需要在较低的温度下进行. 1 173 K 焙烧的 SSC-LSGMC5 与 SSC-LSGMC11 电极的微观结构与 SSC-1173 相似.

### 2.2 电化学表征

#### 2.2.1 电极焙烧温度的影响

图 3 为 SSC-1173 在开路电位空气中不同温度

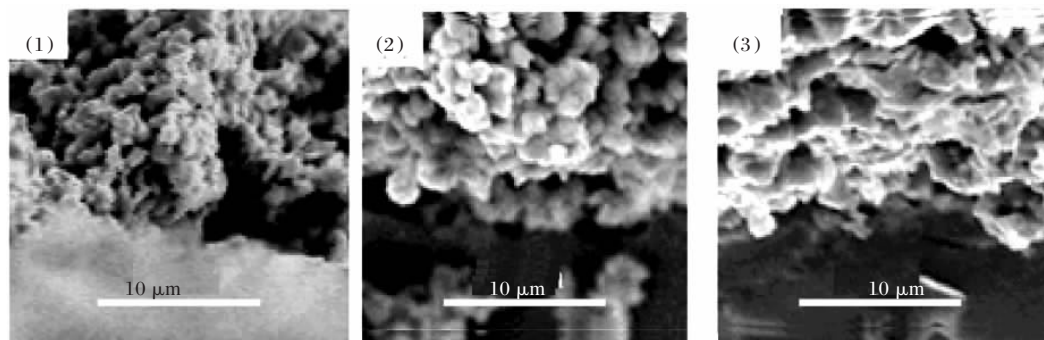


图 2 不同温度焙烧的 SSC 电极的微观结构

Fig. 2 The microstructure of SSC electrodes sintered at various temperatures

T/K: (1)1173, (2)1273, (3)1373

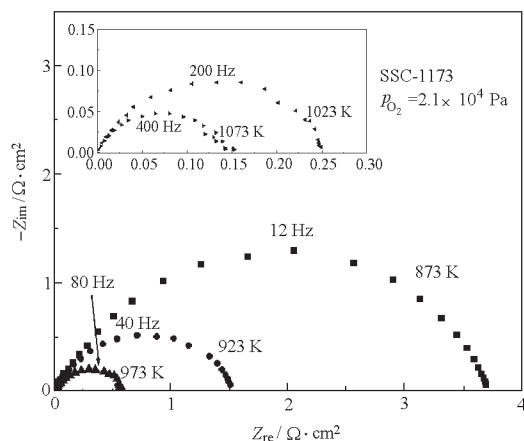


图3 SSC-1173 在开路电位空气中不同温度下的阻抗谱  
Fig. 3 Impedance spectra of SSC-1173 under OCV in air at various temperatures

下的阻抗谱. 为了便于比较不同反应温度下电极的极化电阻, 谱图已经扣除了高频的电解质欧姆电阻. 由阻抗谱的低频电阻可以直接读出电极的极化电阻. 图3的结果表明, SSC电极具有非常好的电极活性, 在873与1073 K下的极化电阻仅分别为3.7、0.15  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 与文献<sup>[8-10]</sup>中报道的结果相近. SSC的活性远高于LSM电极<sup>[3-4]</sup>, 是一种高性能的ITSOFC阴极材料.

由阻抗谱测得的极化电阻的倒数可以直接计算出电极反应的极化电导. 不同温度焙烧电极在空气中不同反应温度下的极化电导示于图4. 图4的结果表明, 随着电极焙烧温度的增加, 电极的极化电导降低、电极的反应活性减小. 电极反应活性随电极焙烧温度的改变可能与图2中电极截面

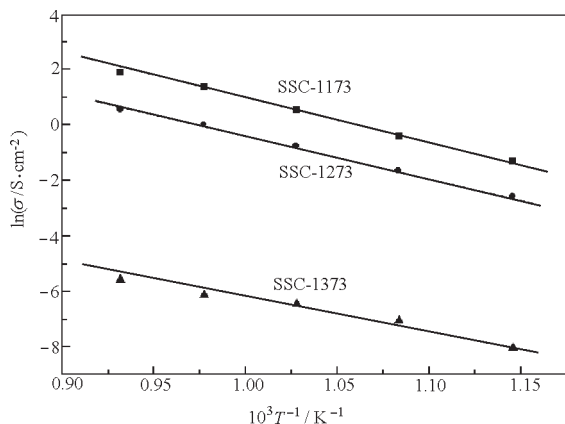


图4 不同温度焙烧电极在空气中各反应温度下的极化电导  
Fig. 4 Electrode conductivity in air at various reaction temperatures of electrodes sintered at various temperatures

SEM 图象中观察到的随着焙烧温度的降低, 电极颗粒变小、孔隙率增加有关. 电极颗粒度的减小、孔隙率的增加, 导致电极/电解质/氧气三相活性界面的增加, 提高了氧还原活性, 从而增加了电极的极化电导. 另外, 在具有高氧离子电导的电极上, 氧还原反应可以在三相界以外的电极活性表面进行<sup>[3-4]</sup>, 低温烧结造成的电极体相表面积的增加同样会引起电极活性的增加即电极极化电导的增加. 在保证电极/电解质界面的良好烧结的前提下, 低温烧结的电极具有较好的活性. 本实验的结果表明, SSC/LSGM 界面具有非常好的烧结性能, 可以在较温和的条件下进行阴极的烧结, 但同时也表明 SSC 电极只能作为中温或低温固体氧化物燃料电池的阴极使用, 高温下, 电极将由于发生烧结而引起活性的显著下降.

由图4中  $\ln \sigma - T^{-1}$  直线的斜率可以计算出 SSC-1173、SSC-1273、SSC-1373 电极极化电导的活化能分别为: 127、124、92  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表明 SSC-1173、SSC-1273 的反应机制比较相近, 而 SSC-1373 的反应机制可能发生了改变. 电极反应机制的改变一方面与电极微观结构的显著变化有关, 另一方面可能与电极/电解质界面的反应有关. 虽然本实验中 XRD 测定没有发现明显的 SSC/LSGM 界面的反应, 但文献<sup>[16]</sup>中在 1423 K 下发现了 LSGM 与 Co、Ni、Fe 等过渡金属氧化物的反应. 由于电极反应对电极/电解质界面非常敏感, 少量的界面产物就可能造成界面反应性能的改变<sup>[16]</sup>, 因此本实验中发现的高温烧结电极活性的明显下降以及反应机理的改变, 除了与电极微观结构的变化有关外, 还可能与界面反应有关.

#### 2.2.2 掺杂不同电解质的影响

不同温度下空气中 SSC-1173、SSC-LSGMC5、SSC-LSGMC11 电极的极化电导示于图5. 图5表明 LSGMC5、LSGMC11 的掺入显著提高了 SSC 电极的活性. SSC-LSGMC5 与 SSC-LSGMC11 的活性相近. 性能较好的 SSC-LSGMC5 在空气中 1073、873 K 下的电极极化电导分别为: 10.8、0.3  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 由图中直线的斜率可以看出, 反应的活化能没有发生明显的变化.

SSC-1173、SSC-LSGMC5、SSC-LSGMC11 电极 1073 K 空气中阴极极化的结果示于图6. 图6的结果显示, 与交流阻抗的结果一致, 掺杂高电导物质后 SSC 电极的性能明显高于纯的 SSC 电极, 其中 SSC-LSGMC5 电极在 1073 K 空气中 0.1 V 极化过

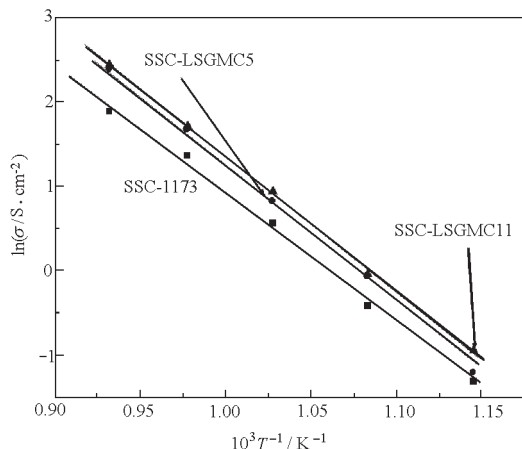


图5 掺杂物对不同温度下空气中电极极化电导的影响  
Fig. 5 Effect of additives on the electrode conductivity at various temperatures in air

电位下的极化电流密度为  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 是性能优异的 ITSOFC 阴极材料。

为了考察电极的稳定性, 进行了极化后 SSC-1173、SSC-LSGMC5 电极开路电位下空气中 1073 K 的交流阻抗实验, 结果示于图 7。极化实验的条件为从  $-0.8 \text{ V}$  开始, 每  $0.1 \text{ V}$  区间极化 10 min, 至  $0.8 \text{ V}$ , 进行极化实验的反应温度为 1073、973 和 873 K。极化后, 在开路电位稳定 24 h, 然后进行开路电位下的交流阻抗实验。作为比较, 极化前系列电极的阻抗谱同样示于图中。由图中的结果可以看出, 纯 SSC 电极的阻抗谱在极化后明显地发生了位移, 电解质及电极/电解质界面的欧姆电阻 (阻抗谱高频交点)、电极极化电阻均显著增加, 而 SSC-LSGMC5 电极的阻抗谱在极化前后没有发生

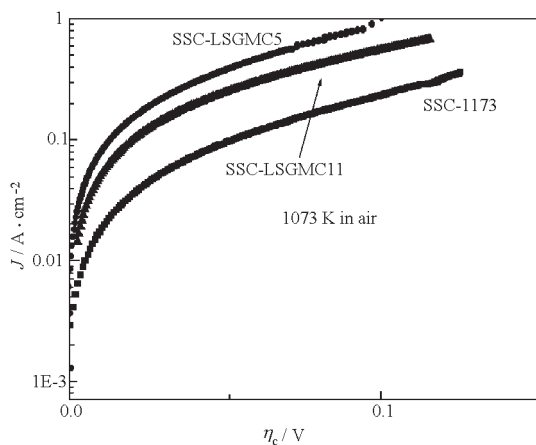


图6 掺杂物对 1073 K 空气中 SSC 阴极极化曲线的影响  
Fig. 6 Effect of additives on the cathodic polarization curves of SSC at 1073 K in air

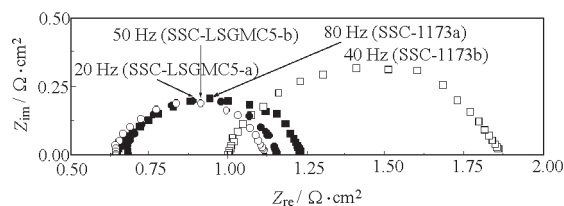


图7 极化前后不同电极开路电位下空气中 1073 K 的交流阻抗谱

Fig. 7 Impedance spectra of various electrodes under OCV in air at 1073 K before and after DC polarization  
■ SSC-1173a, ● SSC-LSGMC5-a, before polarization;  
□ SSC-1173b, ○ SSC-LSGMC5-b, after polarization

明显的变化。图 7 表明, LSGMC 不仅可以显著提高电极的活性还可以提高电极的稳定性。

使用高氧离子电导材料作为 SOFC 阴极的掺杂物形成复合阴极, 从而提高阴极材料的氧还原活性及与电解质的相容性, 对于以 YSZ 为电解质的体系是一种比较常见的方法<sup>[3-4, 9]</sup>。比较常见的例子为在 LSM 电极中掺入 YSZ (钇稳定化锆) 或 SDC (钆掺杂的氧化铈)<sup>[3-4]</sup>。高氧离子电导材料的掺杂由于增加了电极体相的氧离子电导, 在电极内部形成氧离子传输的路径, 使电极反应可以在电极内部进行, 扩大了反应区域, 因此可以明显地提高电极的活性。同时, 加入的高氧离子电导材料与电解质有很好的相容性, 可以显著提高电极/电解质界面的结合程度, 增加界面的活性与稳定性。LSGMC5、LSGMC11 作为最近报道的一类高氧离子电导材料<sup>[14-15]</sup>具有很高的氧离子电导及与 LSGM 电解质的相容性, 因此本实验中 LSGMC 材料掺入 SSC 后引起的电极活性与稳定性的提高可能与负载于 YSZ 电解质上的 LSM-YSZ 电极中的 YSZ 的作用一样<sup>[3-4]</sup>, 即 LSGMC 增加了 SSC 的活性表面以及 SSC 与 LSGM 电解质的相容性。

### 3 结论

固相法合成的  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) 电极是一种性能较好的以  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  为电解质的中温燃料电池阴极材料。电极的活性随焙烧温度的增加而减小, 1173 K 焙烧的电极具有最好的活性。高温电极活性的减小与高温下电极颗粒的增大、孔隙率的减小有关。SSC 电极中掺入  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  或  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.09}\text{Co}_{0.11}\text{O}_3$  后, 电极的活性与稳定性得到显著提高。

## References

- 1 Murray, E. P. ; Sever, M. J. ; Barnett, S. A. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**: 27
- 2 Dusastre, V. ; Kilner, J. A. *Solid State Ionics*, **1999**, **126**: 163
- 3 Wang, S. ; Jiang, Y. ; Zhang, Y. ; Yan, J. ; Li, W. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 1932
- 4 Jiang, Y. ; Wang, S. ; Zhang, Y. ; Yan, J. ; Li, W. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**: 111
- 5 Endo, A. ; Fukunaga, H. ; Wen, C. ; Yamada, K. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**: 353
- 6 Yang, Y. L. ; Chen, C. L. ; Chen, S. Y. ; Chu, C. W. ; Jacobson, A. *J. J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**: 4001
- 7 Ringuede, A. ; Foulletier, J. *Solid State Ionics*, **2001**, **139**: 167
- 8 Fukunaga, H. ; Koyama, M. ; Takahashi, N. ; Wen, C. ; Yamada, K. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**: 279
- 9 Xia, C. ; Rauch, W. ; Chen, F. ; Liu, M. *Solid State Ionics*, **2002**, **149**: 11
- 10 Koyama, M. ; Wen, C. ; Masuyama, T. ; Otomo, J. ; Fukunaga, H. ; Yamada, K. ; Eguchi, K. ; Takahashi, H. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**: A795
- 11 Tu, H. Y. ; Takeda, Y. ; Imanishi, N. ; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, **1997**, **100**: 283
- 12 Ishihara, T. ; Honda, M. ; Shibayama, T. ; Minami, H. ; Nishiguchi, H. ; Takita, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 3177
- 13 Wang, S. ; Ishihara, T. ; Takita, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, **5**(8): A177
- 14 Ishihara, T. ; Honda, M. ; Takita, Y. *Recent Res. Devel. Electrochem.*, **1999**, **2**: 15
- 15 Ishihara, T. ; Akbay, T. ; Furutani, H. ; Takita, Y. *Solid State Ionics*, **1998**, **113-115**: 585
- 16 Zhang, X. ; Ohara, S. ; Okawa, H. ; Maric, R. ; Fukui, T. *Solid State Ionics*, **2001**, **139**: 145

Preparation and Characterization of High Performance  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  Cathodes\*

Wang Shi-Zhong      Liu Xuan

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract**  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) powders were prepared using solid-state reaction. The XRD pattern of SSC corresponded to a desired perovskite structure. SSC electrodes sintered at various temperatures (1 173 ~ 1 373 K) and SSC- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  (SSC-LSGMC5), SSC- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.09}\text{Co}_{0.11}\text{O}_3$  (SSC-LSGMC11) composite cathodes sintered at 1 173 K were studied using SEM, impedance spectroscopy, and DC (direct current) polarization. The electrodes studied were prepared on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  electrolytes using screen-printing. The particle size of SSC electrodes increased with sintering temperatures, and the porosity decreased accordingly. The addition of LSGMC5 and LSGMC11 into SSC had no obvious effect on the microstructure of SSC electrodes. The results of AC (alternative current) impedance spectroscopy and DC polarization showed that the activity of SSC electrodes increased with decreasing sintering temperature, and the optimum sintering temperature for SSC electrodes was about 1 173 K. The addition of LSGMC5 or LSGMC11 into SSC improved both the activity and stability of SSC electrodes significantly.

**Keywords:** Solid oxide fuel cell, Cathode, AC impedance, Sintering temperature,  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$