

试验研究

Sm_{0.5-x}Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-30% GDC 复合阴极电 化学性能研究

薛飞, 秦川

(济钢集团国际工程技术有限公司, 山东 济南 250101)

摘要:采用溶胶凝胶-低温燃烧法制备 Sm_{0.5-x}-Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(x=0~0.20) 系列粉体, 并掺入 30% GDC(Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}) 制成复合阴极 SBSCF-30GDC。利用 XRD 衍射仪和扫描电镜对材料的结构和微观形貌进行分析, 用电化学工作站测量其对称阴极的交流阻抗谱。结果表明, 制备的 Sm_{0.5-x}-Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 样品, 当 x=0 时为斜方六面体, 当 x>0 为单一的立方钙钛矿结构。随着 Ba 含量的增加, 衍射峰的角度向低角度方向偏移。随着温度的升高, 各个成分的电极极化电阻减小。

关键词: 固体氧化燃料电池; 复合阴极; SBSCF-30GDC; 钙钛矿; 极化电阻

中图分类号: TM911.4; TM910.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4620(2016)02-0039-03

1 前言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种新型的发电方式,在解决能源危机和环境污染方面表现出了巨大的潜力。阴极材料作为固体氧化物燃料电池的核心,掺杂的钙钛矿型复合阴极在导电性、催化性及稳定性方面的优异性能,是极具应用前景的阴极材料。Sm_{0.5-x}-Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}是一种具有较高氧离子扩散速率而电子电导率低的阴极材料^[1],而 Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}是一种具有较高电子电导率的阴极材料,用离子半径相近的非稀土元素 Ba 替代 La,通过 A 位掺杂 Ba²⁺, B 位掺杂一定的 Fe³⁺,同时掺入 30% 具有离子电导的电解质材料 GDC,制备成复合阴极,以期获得具有较好综合性能的阴极材料。

2 实验部分

本实验的主要内容是对阴极粉体、电解质粉体、及复合阴极进行 X-射线衍射测试,分析所形成的钙钛矿结构类型。并通过扫描电镜观察涂有单面阴极的电解质片断面的微观形貌,来分析复合阴极与电解质的相容性、电解质结构的致密程度。最后使用电化学工作站来测量对称电极的交流阻抗谱来分析其电性能。

2.1 复合阴极的制备

以 Sm₂O₃、Ba(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂、Co(NO₃)₂·6H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为初始原料,按照化学计量配比采用溶胶凝胶-低温自蔓延法分别制备 4 组 Ba 含量

不同的复合阴极粉体:

Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、Sm_{0.45}Ba_{0.05}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、Sm_{0.4}Ba_{0.15}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、Sm_{0.35}Ba_{0.15}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}、Sm_{0.3}Ba_{0.2}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, 将阴极粉体烧到 950 °C 并保温 10 h。

分别向 4 组 Ba 含量不同的阴极粉体加入 30% 的 GDC,在研钵中用酒精研磨 4.5 h,同时加入 3% 的淀粉,最后加入松油醇将粉体制成具有一定黏度的料浆,采用丝网印刷的方法印刷复合阴极薄膜。

2.2 电解质的制备

以 Gd₂O₃、Ce₂(CO₃)₃·8H₂O 为初始原料,按照化学计量配比采用溶胶凝胶-低温自蔓延法制备 GDC 粉体。

向 GDC 粉体中加入 5% PVA 溶液(PVA 加入量约为电解质粉体质量的 1%)作为粘结剂造粒,压制直径为 Φ15 mm、片厚约为 1 mm 的圆片,在 550 °C 下排胶保温 5 h,最后在 1 450 °C 烧成致密透明的电解质片。

2.3 实验方法

分别将复合阴极材料涂到烧结好的电解质片上,进行单面 SEM 测试和双面交流阻抗的测试。交流阻抗的双面片(即对称电极)在测试前,需在双面分别涂上两层铂金膏,并加热到 800 °C 进行处理。

1) 粉末 X-射线衍射:采用 Cu 靶,扫描范围 20°~80°,扫描速度 3°/min。2) 扫描电子显微镜:对电解质和电极断面微观形貌进行观测。3) 交流阻抗技术:初始电压 0 V,高频 10⁶ Hz,低频 0.1 Hz,振幅 0.005,静置时间 2 s,电极面积 0.785 mm²。

3 实验结果与讨论

图 1 是用溶胶凝胶-低温燃烧法制备的 Sm_{0.5}Ba_x-

收稿日期:2015-12-28

作者简介:薛飞,男,1987年生,2010年毕业于内蒙古科技大学冶金工程专业。现为济钢集团国际工程技术有限公司工业炉事业部助理工程师,从事工业炉设计工作。

$\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末经过 950 °C 煅烧保温 10 h 的电子衍射图。其基线平整,几个主要衍射峰分别出现在 $2\theta=23^\circ$ 、 34° 、 42° 、 48° 、 60° 、 70° 附近,当 $x=0$ 时为斜方六面体, $x>0$ 为单一的立方钙钛矿结构,没有发现其他的杂相生成。随着 Ba 含量的增加,衍射峰的角度向低角度方向偏移,这是由于立方晶胞随着 Ba 的取代而增大所致。

对照标准卡片(PDF25-1071)可以看出本实验制备的阴极形成了较好的单相钙钛矿结构,由于掺杂引起晶格常数的微小变化,各样品的特征峰在角度上稍有偏差^[2]。

图 2 为 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.00, x=0.05,$

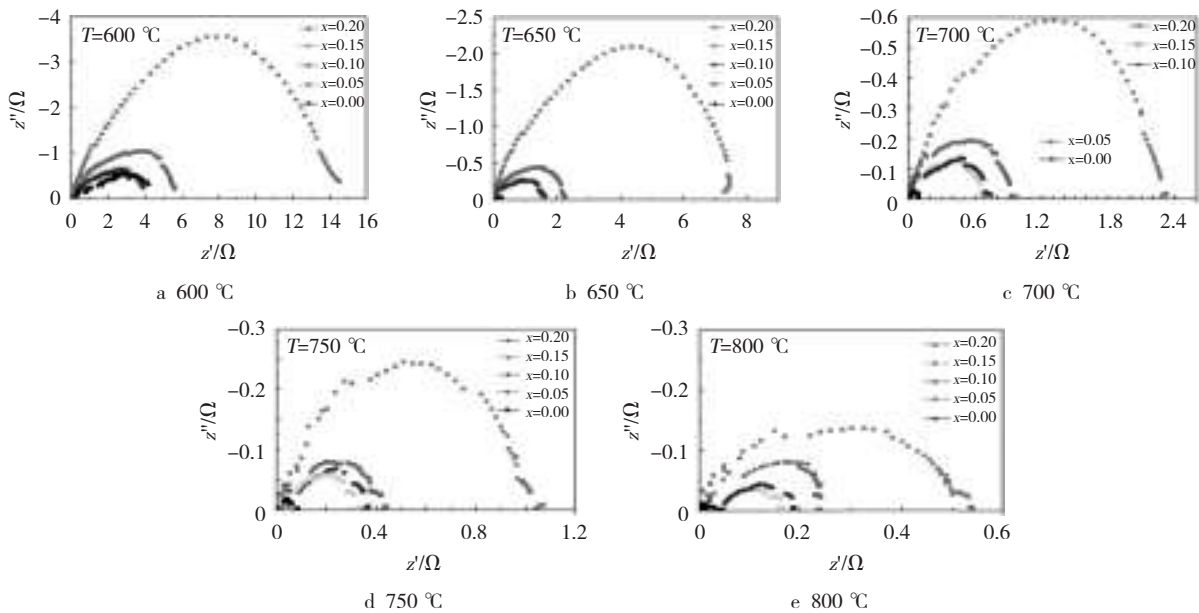


图 2 复合阴极在不同测试温度下的交流阻抗谱

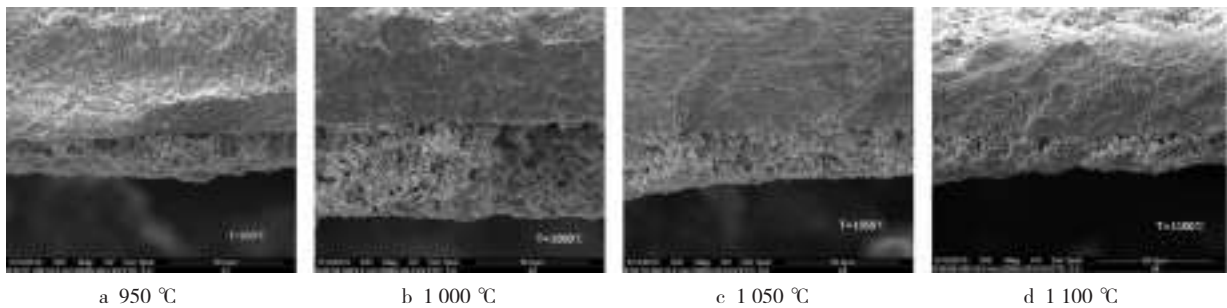


图 3 复合阴极与电解质(GDC)不同烧结温度下接触断面的扫描电镜形貌

从图 3 可以看出,当 $T=950^\circ\text{C}$ 时,电解质和阴极材料未能很好地接触(见图 3a),而且阴极的孔隙不均匀,很难为燃料气提供连续的输送通道^[3]。当 $T=1000^\circ\text{C}$ 时,样品已形成均匀的孔洞,颗粒已经长大,但颗粒之间相互独立几乎没有连接(见图 3b),很难保证形成连续的氧离子-电子输运通道。当 $T=1050^\circ\text{C}$ 时,晶粒之间接触良好,烧结体内部疏松多孔,表面积较大(见图 3c),有利于气体的传输,氧的吸附和脱附,氧离子等载流子的输运,用作阴极时可降低界面极化电阻。 $T=1100^\circ\text{C}$ 时,样品晶粒边

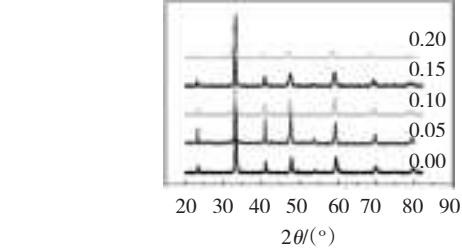


图 1 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料 XRD $x=0.10, x=0.15, x=0.20$)-30% GDC 复合阴极在不同测试温度下的交流阻抗谱。从交流阻抗图中可以看出,随着温度的升高,各个成分的电极极化电阻减小,氧催化活性增强。图 3 为 $\text{Sm}_{0.35}\text{Ba}_{0.15}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 断面的扫描电镜形貌。

缘之间存在一定连接,各样品粉末边缘之间存在轻微烧结,而且部分孔径有所增大(见图 3d),这应是温度升高颗粒之间发生烧结,造成原有的小气孔减少,几个小气孔合为一个大孔,引起孔径增大^[4]。这会降低电极的比表面积,不利于发挥电极功能。因此复合阴极材料烧结温度应低于 1100°C 。

4 结论

4.1 用溶胶凝胶-低温燃烧法制备的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末经过 950 °C 煅烧得到单一的钙

钛矿结构,当 $x=0$ 时为斜方六面体, $x>0$ 为单一的立方钙钛矿结构。随着 Ba 含量的增加,衍射峰的角度向低角度方向偏移,这是由于立方晶胞随着 Ba 的取代而增大所致。

4.2 随着温度的升高,各成分电极极化电阻减小,氧催化活性增强;这是因为随着温度升高,阴极材料的电导率增加,阴极吸附和解析氧气的能力增强。

4.3 经扫描电镜照片和交流阻抗谱分析可知复合阴极的烧结温度为 1 050 °C 时极化电阻最小。

Study on Electrochemical Properties of Sm_{0.5-x}Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-30% GDC Composite Cathode

XUE Fei, QIN Chuan

(Jigang International Engineering and Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: In this paper, Sm_{0.5-x}Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ($x=0$ to 0.20) powders were prepared by sol-gel and low temperature combustion method. And 30% GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}) into composite cathode SBSCF-30GDC. The structure and morphology of the materials were analyzed by XRD diffraction and scanning electron microscope. The AC impedance spectra of the symmetrical cathode were measured by electrochemical workstation. The results showed that the sample Sm_{0.5-x}Ba_xSr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} preparation, when $x=0$ is rhombohedral, when $x>0$ is cubic perovskite. With the increasing of the content of Ba, the diffraction peaks shift to the lower angle. With the increasing of temperature, the polarization resistance of each component of the electrodes decreased.

Key words: solid oxide fuel cell; composite cathode; SBSCF-30GDC; perovskite; polarization resistance

参考文献:

- [1] Srdic V V, Omorjan R P, Seydel J. Electrochemical performances of (La,Sr) CoO₃ cathode for zirconia-based solid oxide fuel cells [J]. Mater Sci. Engineering B, 2005, 116: 119-124.
- [2] Daniel B, Ulrich P M, Thomas G., et al. Electrochemical performance of LSCF based thin film cathodes prepared by spray pyrolysis [J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 407-415.
- [3] 郭晓燕,周芬,安胜利,等. Sm_{0.5-x}Gd_xSr_{0.5}Co_{0.8}O_{3-δ} 阴极材料的制备及其性能表征 [J]. 稀土, 2011, 32(5): 25-29.
- [4] 宋希文,王晓峰,安胜利,等. 纳米 (CeO₂)_{0.95}(GdO_{1.5})_{0.05} 材料的制备与电化学性能 [J]. 稀土, 2003, 24(6): 40-43.

《山东冶金》征稿简则

《山东冶金》杂志 1979 年创刊,以促进山东冶金工业技术创新和科技发展为宗旨,主要刊登地质水文、采选工艺、焦化、耐火、冶炼、轧钢、材料、理化检测、自动控制、冶金设备、经济与管理以及相关学科的科研成果,同时也报道有关学术动态和科技信息等。注重报道实施低成本战略、发展循环经济、清洁生产、绿色制造、节能环保、节能减排的先进成果和经验;注重报道构建和谐企业,资源节约型、环境友好型企业,资本运营、国企改革、增强企业可持续发展能力的先进经验和做法;注重报道对冶金工业技术改造、产品结构优化、装备结构调整、新产品开发、信息化建设、走新型工业化道路等有实际指导意义的文章。热诚欢迎省内外相关大专院校、科研院所专家、学者及冶金工程技术和管理人员向本刊投稿。

投稿时请注意本刊如下要求:

1 文字简练,语句通顺,层次清楚,数据可靠,结论恰当,全文一般不超过 6 000 字;通过电子邮件投稿;请勿一稿多投,论文中请勿涉及保密内容;文稿的著作权属于作者,文责由作者自负,编辑部不承担连带责任;本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)》,作者稿件一经录用,将同时被《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”收录,如作者不同意收录,请在来稿时声明,否则将视为同意收录。

2 论文排列格式:题名→作者→单位→摘要→关键词→英文题名→作者汉语拼音名→单位英文名称→英文摘要→英文关键词→正文→参考文献→作者简介。

3 题名要求确切、简洁、鲜明、便于检索。一般不超过 20 个字。若文章内容是某项资金资助项目也请标出,

如:*国家自然科学基金资助项目(59975054)等。

4 作者署名,同一单位不超过 5 人;2 个以上单位的,每单位不超过 3 人,并在每个作者的右上角,按单位顺序标注“1”、“2”、“3”,每位作者之间加“,”。

5 作者单位,包含单位名称(全称)、地址和邮编。若作者出自多个单位,应分别列出,并按作者标注的顺序,分别在各自单位名称前加“1”、“2”、“3”,各作者单位之间加“;”。文末注明论文第一作者简介,包括:姓名,性别,出生年,毕业时间、院校、专业。现职务、职称,从事工作或研究方向等。注明通信地址、电话、Email 等。

6 正文前应有 200 字左右的中文摘要,内容包括研究的目的、方法、结果和结论等,应尽量反映文章的主要信息,写成报道性短文;列出 3~8 个关键词。

7 英文题名以短语为主要形式,应少于 10 个实词;英文摘要与中文摘要对应,一般不超过 150 个实词;英文关键词应与中文关键词一一对应。

8 层次标题一般分 3 层,用阿拉伯数字连续编号,如“1”,“2.1”,“3.1.1”……,后空 2 格排标题;应简短明确,不易过长(一般不超过 15 个字)。也可不用 3 级标题,只写顺序号,如 1)、2)、3) 等。

9 文中的图表采用阿拉伯数字顺序编号,先见文,后见图表。图表题名应简明确切。表的结构要简洁,空白项为未测或无此项,“-”为未发现,“0”表示实测结果为 0。图要精选,内容不得与文字或表格内容重复。尽量采用 Auto CAD 绘制或 Excel 图,可打开编辑。照片要求清晰、层次分明、反差适中;金相及 TEM、SEM 等照片应有放大倍数或比例尺。