[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201310142

www.whxb.pku.edu.cn

EDTA-甘氨酸法制备 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料及其性能

胡 智 黄晓巍* 陈杨辉

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350116)

摘要: 采用 EDTA-甘氨酸法(EGP)合成了中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)的阴极材料 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO)。通过热重-差热分析(TG-DTA), X射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM), 扫描电镜(SEM), 直流四极法及交流阻抗技术分析材料的性能。结果表明, 初始粉体在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 形成钙钛矿结构单相。EGP 制备的 SBCO 粉体颗粒细小、分散性好、粒径分布均匀, 其与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 电解质材料具有良好的高温化学相容性。SBCO 的电导率在 $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 $668\text{--}382\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。以 SDC 为电解质, SBCO 为阴极制备对称半电池, 其界面结合良好, 颗粒连接充分, 形成好的三相界面, 具有高的阴极催化活性, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时阴极极化电阻为 $0.0688\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 远低于固相法(SSR)的值, 活化能(E_a)为 $122.21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; 双钙钛矿; 阴极; 电化学性能

中图分类号: O646

Synthesis and Properties of $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Material via EDTA-Glycine Process

HU Zhi HUANG Xiao-Wei* CHEN Yang-Hui

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China)

Abstract: $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO) was synthesized as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) via the EDTA-glycine process. The structure and properties of the material were measured by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), four-probe DC method, and AC impedance spectroscopy. The results indicated that a stable perovskite phase was formed after the initial powder was calcined at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h. The obtained powders revealed fine particles with good dispersion and homogeneous size distribution. SBCO had excellent high temperature chemical compatibility with $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) electrolyte. The electrical conductivities of the SBCO reached $668\text{--}382\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in the temperature range $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. A symmetric half cell with SDC as electrolyte and SBCO as electrode was characterized by good three-phase interface bonding and high cathode catalytic activity. A polarization resistance of $0.0688\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ was achieved at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for the SBCO, far below that of SBCO synthesized by solid state reaction method (SSR), with an activation energy (E_a) of $122.21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key Words: Intermediate temperature solid oxide fuel cell; $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; Double perovskite; Cathode; Electrochemical performance

1 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将化

学能转化为电能的装置, 其具有高效、便捷且对环境友好的优点, 是一种很有发展前景的清洁能源转

Received: July 18, 2013; Revised: October 14, 2013; Published on Web: October 14, 2013.

*Corresponding author. Email: xwhuang@fzu.edu.cn; Tel: +86-13107616953.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (2008J0146).

福建省自然科学基金(2008J0146)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

换系统.¹⁻³ 阴极材料是 SOFC 的一个重要组成部件, 是氧化剂发生电化学还原的场所, 其性能的好坏直接影响电池的性能. 传统的燃料电池阴极材料——掺锶的锰酸镧(LSM)在高温时有较高氧还原催化活性, 然而随着 SOFC 运行温度的下降, 传统阴极材料的极化过电位增加、界面电阻增大, 性能衰减严重, 已无法满足中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)对阴极材料的要求.⁴⁻⁹

近年来, 双钙钛矿结构的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln 为稀土元素)阴极材料因其中温范围内具有较高的电导率、良好的氧离子传导能力和电化学性能而受到广泛关注, 是一种潜在的 IT-SOFC 阴极材料.^{10,11} $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料为 A 位有序的层状类钙钛矿结构, Ln^{3+} 和 Ba^{2+} 有序占据 A 晶格位置, 沿 *c* 轴按 $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{LnO}]$ - $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{BaO}]$ 交替堆积而成, 并且氧空位集中在 LnO 层, 为氧离子在材料中的快速迁移提供了通道.¹²⁻¹⁵ 研究表明, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料具有高的氧扩散系数 *D* 和表面交换系数 *k*, 提高了其氧催化活性, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCO) 的 *D* 值和 *k* 值在 350 °C 时达到了 10^{-5} 和 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 远高于传统阴极材料的对应值.^{14,16} 以 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 为电解质, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO) 在 750 °C 时的极化电阻值约为 $0.098 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 最大输出功率密度达到 $490 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.¹⁷ 同时, 该类材料又具有离子和电子的混合导电性, 因此是极有应用前途的 IT-SOFC 阴极材料.¹⁸

电极材料的性能受材料微观结构的影响, 而制备良好的精细粉体是获得好的微观结构的前提. 目前, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 系材料多采用传统的固相法(SSR)¹⁹ 和 EDTA-柠檬酸法^{20,21} 制备. 固相法方法简单, 但其存在合成温度高、反应时间长、颗粒尺寸大等不足, 限制了材料的性能. EDTA 对金属阳离子具有强络合能力且不会发生分级络合, 这十分有利于制备多组分粉体.²² 采用 EDTA-柠檬酸法制备双钙钛矿阴极材料已很普遍, 但关于 EDTA 联合甘氨酸的方法却鲜有报道. 因此, 本实验尝试采用 EDTA-甘氨酸法(EGP)²³ 合成 SBCO 粉体. 该法综合了 EDTA 强的阳离子络合能力和甘氨酸快速燃烧的特点, 制备组分均匀的精细粉体, 起到优化材料微观结构的作用, 从而改善材料的相关性能.

2 实验部分

2.1 粉体的制备及电池制备

以 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

EDTA、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 和氨水为原料(均为分析纯), 采用 EDTA-甘氨酸法合成 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, 具体过程参照文献²³ 进行, 煅烧温度为 600–1000 °C, 并保温 5 h. $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)²⁴ 制备, 在 700 °C 煅烧 3 h. 将煅烧后的 SBCO 和 SDC 粉体(质量比为 1:1)球磨混合 12 h, 以无水乙醇(分析纯)为溶剂, 干燥后压制成圆片于 1000 °C 煅烧 10 h. 以 Sm_2O_3 (高纯试剂)、 BaO (分析纯)、 Co_2O_3 (分析纯)为原料, 无水乙醇为溶剂, 球磨混合 24 h, 压制成圆片, 于 1000 °C 煅烧 10 h, 合成相应的粉体.

SBCO 粉体在 200 MPa 的压力下压制成 $50 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的长条, 经过 1100 °C 煅烧 10 h. SDC 粉体在 200 MPa 下压制成 $\Phi 13 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 圆片, 经过 1400 °C 烧结 5 h, 将烧结后的电解质片厚度用砂纸磨至约为 0.5 mm. 取 SBCO 粉体, 加入适量含 4% 乙基纤维素(BR)的松油醇(化学纯)(固液质量比约为 1:3), 混合研磨后均匀涂覆在 SDC 电解质片两侧(两侧阴极位置尽量对称), 于 950 °C 煅烧 2 h 制备成对称半电池, 阴极面积约为 0.24 cm^2 , 冷却后在阴极表面均匀涂抹银浆(DT8502, 湖南利德料浆公司)用于收集电流, 经过 600 °C、0.5 h 热处理后待用.

2.2 性能测试

在空气气氛中用同步热分析仪(SDT-Q600, 美国 TA)对前驱体进行热分析测试(TG-DTA); 采用多晶 X 射线衍射仪(Ultima III, 日本理学)分析物相组成, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 扫描角度范围 10° – 90° , 步长 0.01° ; 采用透射电镜(TEM, Tecnai G2 F20, 美国 FEI)分析粉体形貌; 利用直流四电极法(GDM-8255A 台式数字万用表, 台湾固纬)在空气气氛中测试 SBCO 材料的电导率, 测试温度范围为室温至 800 °C, 测定温度间隔为 50 °C, 银丝作为导线; 使用电化学工作站(CHI660D, 上海辰华)测量 SBCO 在空气气氛中的电化学性能, 扫描频率范围为 100 kHz–0.1 Hz, 扰动电压 10 mV, 测试温度范围 600–800 °C, 温度间隔 50 °C; 扫描电镜(SEM, Nova NanoSEM 230, 美国 FEI)观察 SBCO 块状样品和对称半电池的断面形貌, 探讨阴极与电解质材料的界面结合情况.

3 结果与讨论

3.1 初始粉体的热分析

图 1 为 EGP 制备的 SBCO 初始粉体的 TG-DTA 图谱. 在 400 °C 附近出现一个放热峰, 并且伴有约

图1 SBCO初始粉体的TG-DTA曲线
Fig.1 TG-DTA curves of the SBCO initial powders

10%的质量损失, 残余有机物和碳的燃烧释放出大量热量, EDTA化合物和部分硝酸盐的热分解产生 CO_2 、 NO_2 、 H_2O 等气体产物而造成质量损失. 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一个吸热峰且伴有约7%的质量损失, 这是由于残余硝酸盐以及前期生成的少量碳酸盐中间体²⁵分解吸收热量并释放出 NO_2 、 O_2 气体产物. 在 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一个吸热峰并伴有2%的质量损失, 结合XRD图(图2)表明, 其在此温度结晶形成SBCO双钙钛矿结构. Cernea等²⁶制备与SBCO结构类似的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, 其在 $1115\text{ }^\circ\text{C}$ 吸热结晶形成双钙钛矿结构. TG图显示, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后仍然有少量的质量损失, 是因为在此温度范围SBCO中晶格氧溢出而造成的.

3.2 物相及化学相容性分析

图2为EGP法制备的SBCO粉体在不同煅烧温度下保温5 h后的XRD图谱. 如图, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时其仍含有硝酸盐并且出现弱的碳酸盐特征峰, 碳酸盐是前期燃烧过程中生成大量的 CO_2 与金属离子反应生

图2 SBCO在不同温度下煅烧5 h后的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of SBCO calcined at different temperatures for 5 h

图3 SDC, SBCO, SBCO-SDC粉体的XRD图
Fig.3 XRD patterns of SDC, SBCO, and SBCO-SDC powders

成的产物.²⁷ 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 碳酸盐及剩余硝酸盐发生分解, 形成了结晶性能相对较弱的钙钛矿结构. 初始粉体经过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧5 h后, 形成双钙钛矿结构的SBCO相. 随着煅烧温度的提高, 其衍射峰强度增强, 衍射图谱上仍为SBCO相, 并未出现其它物相的特征峰. 与传统的固相法^{17,28}相比, EGP法明显降低了SBCO的合成温度并且缩短了其煅烧时间.

在SOFC工作温度范围内, 电极与电解质材料应该具有良好的高温化学相容性, 避免其发生化学反应生成杂相, 使电池的欧姆电阻及极化电阻增加, 阻碍电解质与电极界面的电化学反应, 而使电池的性能恶化.^{29,30} Zhou¹⁷ 和 Guo³¹ 等分别采用固相法、GNP制备SBCO, 其与SDC具有良好的高温化学相容性. 本实验中, 将SBCO (经过 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h煅烧) 与SDC (经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h煅烧) 粉体混合, 压制成小圆片后在空气气氛中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧10 h, 研磨成粉. 对煅烧后的混合粉体进行XRD分析, 如图3所示的图谱中的衍射峰为SBCO和SDC特征峰的简单组合, 并没有其它杂相峰的存在. 其结果表明, EGP制备的SBCO阴极材料和电解质SDC在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下不会发生化学反应, 两者之间具有良好的高温化学稳定性.

3.3 粉体的形貌及烧结性能

图4为EGP和SSR制备的SBCO粉体分别在 900 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的TEM图. 如图4所示, 采用EGP制备的粉体颗粒分布比较均匀, 分散性好. 而SSR制备的粉体颗粒尺寸相对较大且分布不均. 结果表明, 与SSR相比, EGP可以制备性能良好的细粉体. 颗粒细小且尺寸分布均匀的粉体具有高的烧结活性, 其在较低温度下更易形成三维多孔, 有利于气体的传输.

图4 不同方法制备的SBCO粉体的TEM图

Fig.4 TEM micrographs of SBCO powders prepared by different methods

(a) EGP, 900 °C, 5 h; (b) solid state reaction (SSR), 1000 °C, 10 h

图5 经过1100 °C煅烧10 h的SBCO块状样品断面SEM图

Fig.5 SEM micrographs of cross-sections of SBCO sample calcined at 1100 °C for 10 h

(a) EGP, (b) SSR

3.4 条状块体的形貌分析

EGP合成的SBCO粉体压制成型经1100 °C、10 h煅烧后,由排水法测得试样的相对密度约为97.3%,高于SSR合成粉体制备试样的相对密度(92.6%)。图5为经过1100 °C煅烧10 h的SBCO块状材料的断面形貌图。如图所示,EGP制备的样品呈现出好的显微结构,其组织致密、气孔少,与SSR法合成的粉体相比,EGP的粉体颗粒尺寸细小,分布均匀(图4),具有较高的烧结活性。

3.5 材料的电导率

图6为在空气中,SBCO块状材料经过1100 °C煅烧10 h后在不同温度下的电导率。由图6可知,在同一测试温度下,EGP法制备的SBCO阴极材料电导率均略高于SSR法。测试温度为500 °C时,EGP法制备的SBCO的电导率值高达668 S·cm⁻¹,高于SSR的609 S·cm⁻¹。在相似条件下,EGP所制备的试样致密度高、孔隙少(图5),其载流子传导的有效路径相应增加,使得载流子迁移率提高,而表现出较高的电导率。³²

如图6中SBCO的电导率曲线所示,在低温度区间内SBCO的电导率随着温度升高而增大,表现

图6 不同方法制备的SBCO样品在空气中的电导率

Fig.6 Conductivity in air for SBCO sample prepared by different methods

出半导体导电性能。此时的导电机制主要为小极化子导电,温度升高,其载流子的迁移率也逐渐增加,因此材料的电导率逐渐增大。³³在200 °C左右,SBCO的电导率达到最大值(EGP达到960 S·cm⁻¹,SSR为896 S·cm⁻¹),而后随着温度的升高,其电导率逐渐降低,具有类金属导电特性。在高温区内,随着温度升高,晶格中的氧逐渐溢出,形成了大量氧离子空位。³⁴为了保持电中性,Co⁴⁺被还原成Co³⁺,降低了材料的载流子浓度,同时大量氧离子空位的存在破坏了O-Co-O的周期势场,阻碍了载流子的迁移,故在高温区SBCO的电导率随着温度升高而下降。^{11,19}虽然SBCO的电导率从500 °C的668 S·cm⁻¹降低到800 °C的382 S·cm⁻¹,但仍远大于100 S·cm⁻¹,满足阴极材料对于电导率的要求。

3.6 半电池的断面形貌

图7显示了分别以EGP和SSR制备的SBCO为阴极,以SDC为电解质的对称半电池经过950 °C煅烧2 h后的断面形貌图。此显微结构图显示,SBCO阴极为多孔材料,颗粒之间连接充分,SDC电解质为致密体,SBCO能够与电解质很好的相结合,在两者的界面处没有开裂分层现象,并且两材料间没有发生明显的化学反应。对比图7(a)和图7(b)可发现,EGP制备的SBCO层颗粒尺寸较小,且粒径分布均匀,而SSR法制备的颗粒粒径分布不均,出现了部分大粒径的颗粒。SBCO层内大粒径颗粒的存在,阻碍了气孔的连通性,减少了材料内气体的传输通道,同时,大颗粒的存在也降低了材料的比表面积,从而缩短了有效三相界面的长度。因此相比于SSR法,EGP制备的SBCO具有较好的连通气孔及电极-电解质-空气三相界面,有利于气体的传输、吸附及解离,从而提高阴极材料的催化活性,降低极化电

图7 950 °C煅烧2 h制备的对称半电池 $\text{SBCO}||\text{SDC}||\text{SBCO}$ 断面SEM图Fig.7 SEM micrographs of cross-sections of $\text{SBCO}||\text{SDC}||\text{SBCO}$ symmetric half cell calcined at 950 °C for 2 h

(a) EGP, (b) SSR

图8 SBCO阴极在不同测试温度下的交流阻抗谱及等效电路图

Fig.8 AC impedance spectra and equivalent circuit for SBCO cathode measured at different temperatures

(a) EGP, (b) SSR. $R_p=R_1+R_2$. L , R , and Q denote self-inductance, resistance, and constant phase element for equivalent circuit, respectively.阻.³⁵

3.7 材料的电化学性能

图8为在空气气氛中, 经过950 °C煅烧2 h的SBCO在不同测试温度下的交流阻抗图谱及其等效电路图。 L 为电感, 为仪器与导线高频段的电感感应。³⁶图中圆弧左侧高频部分与 x 轴的截距为欧姆电阻, 即等效电路中的 R_s , 其值包括电极电解质的欧姆电阻、导线与电极的接触电阻, 右侧低频部分与 x 轴截距为整个对称电池的电阻, 两截距之差(圆弧与 x 轴两交点间的距离)即为极化电阻 R_p 。其中 $R_p=R_1+R_2$, R_1 代表高频段的极化电阻, 是由氧离子从三相界面向电解质晶格迁移及扩散发生电荷转移产生的; R_2 代表低频段极化电阻, 与分子氧的吸附、解离以及氧扩散过程有关。^{37,38}

表1和表2分别为EGP和SSR制备SBCO材料的交流阻抗谱拟合结果。如表所示, 电极的极化电阻随着温度的升高而逐渐减小。表1中, EGP制备的材料极化电阻 R_p 从650 °C时的0.390 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降到800 °C的0.0445 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。阴极极化电阻与氧还原、扩散及氧离子的传输有关。³⁸温度升高, 电极催化活性

表1 EGP制备SBCO材料的交流阻抗谱拟合结果

Table 1 AC impedance spectra fitting results of SBCO prepared by EGP

$T/^\circ\text{C}$	10^7L ($\text{H}\cdot\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
650	5.269	0.4529	0.3437	0.0462	0.3899
700	5.287	0.3921	0.1243	0.0164	0.1397
750	5.298	0.3773	0.0595	0.0093	0.0688
800	5.306	0.3657	0.0400	0.0045	0.0445

 R_s : Ohmic resistance; R_p : polarization resistance

表2 SSR制备SBCO材料的交流阻抗谱拟合结果

Table 2 AC impedance spectra fitting results of SBCO prepared by SSR

$T/^\circ\text{C}$	10^7L ($\text{H}\cdot\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
650	6.765	0.6192	0.5228	0.1709	0.6927
700	6.802	0.4849	0.2072	0.0472	0.2544
750	6.823	0.3535	0.1061	0.0186	0.1247
800	6.818	0.3013	0.0575	0.0093	0.0668

增强, 氧还原速率加快, 能够更好地吸附和解离氧, 同时, 温度升高, 氧离子的迁移率也随之增大, 促进了氧的传输, 致使极化电阻变小。

电极的极化电阻受电极-电解质的界面结合情况, 电极-电解质-空气的三相界面边界长短, 气孔的大小及分布等因素影响.³⁴ 在电极-电解质界面结合良好的情况下, 阴极材料的颗粒及气孔细小均一, 分布均匀, 形成了较大的气孔比表面及良好的气孔连通性. 在多孔材料内, 大的气孔比表面积及良好的气孔连通性有利于氧分子从材料表面传输至内部, 在材料内部吸附并解离成氧原子. 阴极材料颗粒细小, 在电解质表面能够形成更多的电极-电解质-空气三相界面. 在三相界面处, 氧原子接受电子还原成氧负离子扩散迁移到电解质中, 较大的三相界面长度能够为氧离子的扩散及迁移提供更广阔的场所.^{39,40} 综上所述, 阴极材料具有良好的显微结构, 可以促进氧分子的传输、吸附、解离以及氧离子的扩散、迁移, 从而降低材料的极化电阻. 由表1、表2可知, EGP制备的SBCO材料的 R_1 和 R_2 值均小于SSR的值, EGP制备的阴极材料具有较好的显微结构、较好的气孔连通性及较多的三相界面. R_1 值与氧离子从三相界面向电解质晶格迁移及扩散发生的电荷转移有关. EGP制备的阴极材料具有较多的三相界面, 因此氧离子能够更快地从三相界面向电解质扩散迁移, 从而降低了 R_1 值. R_2 值与分子氧的吸附、解离及氧扩散有关. EGP制备的材料相比于SSR, 其形成了较好的连通气孔及三相界面, 增快了氧分子的传输、吸附及解离, 从而使得其 R_2 值较小.

在同一测试温度下, EGP制备的阴极材料的极化电阻均小于SSR的. EGP法制备阴极在温度为700、750 °C时, 其极化电阻值分别为0.140、0.0688 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 符合SOFC中阴极极化电阻小于0.15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 的要求, 而SSR法在700、750 °C时, 其极化电阻值分别为0.254、0.125 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 远大于相同温度下EGP

制备的阴极材料的值. Zhou等¹⁷通过SSR法制备的SBCO阴极在750 °C时, 其极化电阻为0.098 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 大于本实验中在相同测试温度下的值. 图9为阴极极化电阻随温度变化的Arrhenius图, 其中EGP法制备的阴极材料的活化能(E_a)为122.21 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略小于SSR法的128.47 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 分析认为, EGP法制备的阴极较SSR法具有更好的微观结构(如图7)、良好的结合界面、细小且分布均匀的颗粒、较多的三相界面, 能够提高阴极的氧催化活性, 有利于降低阴极极化电阻.

4 结 论

采用EGP法制备SBCO阴极粉体, 经过850 °C煅烧5 h后可形成单一钙钛矿相, 并且其与SDC电解质之间具有良好的高温化学相容性. EGP制备的粉体颗粒细小, 粒径分布均匀, 具有较高的烧结活性. SBCO条状试样经过1100 °C煅烧10 h, 测得其在500–800 °C的电导率为668–382 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 大于相同条件下SSR的值. 对称半电池中, 阴极与电解质结合良好, 颗粒连接充分, 相比于SSR法, EGP制备阴极颗粒细小均一, 具有较好的气孔连通性, 形成较多的三相界面, 有利于分子氧的吸附、扩散及氧离子的迁移, 提高了阴极催化活性, 降低材料极化电阻. 在750 °C时, SBCO的极化电阻值为0.0688 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 活化能为122.21 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

References

- (1) Ricoult, M. B. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 670. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.021
- (2) Xu, H. P.; Kong, L.; Wen, X. H. *IEEE Trans. Power Electron.* **2004**, *19*, No. 5, 1250.
- (3) Steele, B. C. H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, *414*, 345. doi: 10.1038/35104620
- (4) Jiang, Y.; Wang, S. Z.; Zhang, Y. H.; Yan, J. W.; Li, W. Z. *Solid State Ionics* **1998**, *110*, 111. doi: 10.1016/S0167-2738(98)00111-8
- (5) Wang, Z. H.; Xu, C.; Lou, Z. L.; Qiao, J. S.; Ren, B. Y.; Sun, K. N. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 1074. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.104
- (6) Mogensen, M.; Jensen, K. V.; Jørgensen, M. J.; Primdahl, S. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 123. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00269-2
- (7) Ralph, J. M.; Schoeler, A. C.; Krumpelt, M. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1161. doi: 10.1023/A:1004881825710
- (8) Aguadero, A.; Fawcett, L.; Taub, S.; Woolley, R.; Wu, K. T.; Xu, N.; Kilner, J. A.; Skinner, S. J. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 3925.

图9 SBCO阴极极化电阻(R_p)随温度变化的Arrhenius图
Fig.9 Arrhenius plots of polarization resistances (R_p) at various temperatures for SBCO cathode

- doi: 10.1007/s10853-011-6213-1
- (9) Jacobson, A. J. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 660. doi: 10.1021/cm902640j
- (10) Zhu, C. J.; Liu, X. M.; Yi, C. S.; Yan, D. T.; Su, W. H. *J. Power Sources* **2008**, 185, 193. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.075
- (11) Choi, M. B.; Jeon, S. Y.; Lee, J. S.; Hwang, H. J.; Song, S. J. *J. Power Sources* **2010**, 195, 1059. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.074
- (12) Maignan, A.; Martin, C.; Pelloquin, D.; Nguyen, N.; Raveau, B. *J. Solid State Chem.* **1999**, 142, 247. doi: 10.1006/jssc.1998.7934
- (13) Tarancón, A.; Burriel, M.; Santiso, J.; Skinner, S. J.; Kilner, J. A. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3799. doi: 10.1039/b922430k
- (14) Kim, G.; Wang, S.; Jacobson, A. J.; Reimus, L.; Brodersen, P.; Mims, C. A. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2500. doi: 10.1039/b618345j
- (15) Kim, J. H.; Manthiram, A. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, No. 4, B385.
- (16) Taskin, A. A.; Lavrov, A. N.; Ando, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 091910. doi: 10.1063/1.1864244
- (17) Zhou, Q. J.; He, T. M.; Ji, Y. *J. Power Sources* **2008**, 185, 754. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.064
- (18) Zhang, K.; Ge, L.; Ran, R.; Shao, Z. P.; Liu, S. M. *Acta Mater.* **2008**, 56, 4876. doi: 10.1016/j.actamat.2008.06.004
- (19) Zhou, Q. J.; Wang, F.; Shen, Y.; He, T. M. *J. Power Sources* **2010**, 195, 2174. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.062
- (20) Pang, S. L.; Jiang, X. N.; Li, X. N.; Xu, H. X.; Jiang, L.; Xu, Q. L.; Shi, Y. C.; Zhang, Q. Y. *J. Power Sources* **2013**, 240, 54. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.005
- (21) Chen, D. J.; Ran, R.; Zhang, K.; Wang, J.; Shao, Z. P. *J. Power Sources* **2009**, 188, 96. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.045
- (22) Furukawa, K.; Takahashi, Y.; Sato, H. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007**, 71, 4416. doi: 10.1016/j.gca.2007.07.009
- (23) Qin, G. H.; Huang, X. W.; Chen, J.; He, Z. P. *Powder Technol.* **2013**, 235, 880. doi: 10.1016/j.powtec.2012.11.048
- (24) Lee, D.; Lee, I.; Jeon, Y.; Song, R. *Solid State Ionics* **2005**, 176, 1021. doi: 10.1016/j.ssi.2005.01.004
- (25) Liu, B. W.; Zhang, Y. *J. Alloy. Compd.* **2008**, 453, 418. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.11.142
- (26) Cernea, M.; Vasiliu, F.; Plapcianu, C.; Bartha, C.; Mercioniu, I.; Pasuk, I.; Lowndes, R.; Trusca, R.; Aldica, G. V.; Pintilie, L. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33, 2483. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.026
- (27) Chen, Y. H.; Wei, Y. J.; Zhong, H. H.; Gao, J. F.; Liu, X. Q.; Meng, G. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, 21, 1357. [陈永红, 魏奕军, 仲洪海, 高建峰, 刘杏芹, 孟广耀. 物理化学学报, **2005**, 21, 1357.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20051206
- (28) Kim, J. H.; Kim, Y.; Connor, P. A.; Irvine, J. T. S.; Bae, J. *J. Power Source* **2009**, 194, 704. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.024
- (29) Tarancón, A.; Martínez, J. P.; López, D. M.; Morata, A.; Morales, J. C. R.; Núñez, P. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 2372. doi: 10.1016/j.ssi.2008.09.016
- (30) López, D. M.; Martínez, J. P.; Morales, J. C. R.; Gabás, M.; Núñez, P.; Aranda, M. A. G.; Barrado, J. R. *Solid State Ionics* **2010**, 180, 1672. doi: 10.1016/j.ssi.2009.11.005
- (31) Guo, Y. B.; Yang, Y.; Lu, L. H.; Shi, Q. L.; Zhang, H.; Jin, J. *Journal of the Chinese Ceramic Society* **2010**, 38, No. 7, 1258. [郭友斌, 杨 勇, 陆丽华, 施庆乐, 张 华, 金 江. 硅酸盐学报, **2010**, 38, No. 7, 1258.]
- (32) Jin, H. J.; Wang, H.; Zhang, H.; Jin, J. *J. Inorg. Mater.* **2012**, 27, No. 7, 751. [靳宏建, 王 欢, 张 华, 金 江. 无机材料学报, **2012**, 27, No. 7, 751.]
- (33) Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlín, S. R. *Solid State Ionics* **1995**, 76, 273. doi: 10.1016/0167-2738(94)00245-N
- (34) Pang, S. L.; Jiang, X. N.; Li, X. N.; Su, Z. X.; Xu, H. X.; Xu, Q. L.; Chen, C. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 6836. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.056
- (35) Li, N.; Lü, Z.; Wei, B.; Huang, X. Q.; Zhang, Y. H.; Su, W. H. *Ceram. Int.* **2012**, 38, 2159. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.10.058
- (36) Jiang, S. P.; Love, J. G.; Ramprakash, Y. *J. Power Sources* **2002**, 110, 201. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00259-8
- (37) Ding, X. F.; Kong, X.; Jiang, J. G.; Cui, C.; Guo, L. C. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 1742. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.025
- (38) Ding, X. F.; Kong, X.; Wu, H. N.; Zhu, Y. H.; Tang, J. M.; Zhong, Y. J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37, 2546. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.080
- (39) Zhu, Z. W.; Yan, L. T.; Sun, W. P.; Liu, H. W.; Liu, T.; Liu, W. *J. Power Sources* **2012**, 217, 431. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.049
- (40) Bertei, A.; Nucci, B.; Nicoletta, C. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 101, 175. doi: 10.1016/j.ces.2013.06.032