

IT-SOFC 复合阳极材料 CDC-LSCMCo 的制备及性能

张徐民¹, 陈秀华¹, 项金钟¹, 马文会², 于洁²

(1. 云南大学, 云南 昆明 650091)

(2. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP法)一次性合成固体氧化物燃料电池复合阳极材料 $Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_2-La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Co_xO_{3-\delta}$ (CDC-LSCMCo)。XRD、SEM 和 EDS 分析结果表明: 1350 °C 下烧结 5 h 能够得到单一萤石-钙钛矿结构且粒度较小(1 μm 左右)的复合阳极粉体。电导率的测试研究发现, 温度大于 750 °C 时, 电导率随 Co 含量的增加而增大。800 °C 时, CDC-LSCMCo_{0.15} 分别在空气与氢气气氛下的电导率分别为 10.5 和 0.7 S·cm⁻¹。SEM 和 XRD 分析表明: CDC-LSCMCo 与 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质材料有很好的热与化学相容性, 是一种应用前景良好的 IT-SOFC 阳极材料。

关键词: GNP 法; CDC-LSCMCo; 复合阳极; 电导率; IT-SOFC

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0177-05

固体氧化物燃料电池(SOFC)以高电能转换率、高燃料利用率、宽燃料选择性与环境友好而在诸燃料电池中脱颖而出。然而, 这些优点的实现, 性能优越的阳极是不可或缺的。寻找一种卓越性能的阳极材料是一项富有挑战性的工作, 阳极材料需要具有较高的电子电导, 对各种燃料具有良好的催化性能, 另外还需要一定的多孔性与离子电导, 以拓宽 SOFC 反应三相界, 以及和电池其它部件有良好的热与化学相容性。传统 Ni 基阳极是一种电性能优越的阳极材料。在纯 H₂ 作为燃料时, Ni 对 H-H 键的断裂与氢原子的吸收具有良好的催化效果, 但是当碳氢化合物气体作为燃料时, Ni 很容易催化生成 C-C 键, 从而产生积碳现象^[1]。由于燃料气体一般纯度不高, 混有含硫气体, Ni 基阳极就容易生成 NiS 而失效^[2]。La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} (LSGM)是一种目前运用广泛的 SOFC 电解质材料, 然而当 Ni 基材料与 LSGM 分别作为阳极与电解质时, 在较高的电池制备温度下, 由于 Ni 元素的迁移与 LSGM 生成杂相, 导致电解质性能下降^[3,4]。

鉴于 Ni 基阳极的诸多缺点, 目前取而代之的主要有 Cu 基与钙钛矿阳极材料。Cu 是一种良导体, 具有很高的电子电导。Cu 对 C-C 键的生成没有催化作用,

很好的解决了积碳现象^[5-7], 但同时 Cu 在催化 C-H 键与 C-C 键的断裂方面不是很理想, 为了提高其催化性能, 一般将 CeO₂ 基材料作为氧化反应催化剂与 Cu 复合^[8,9], 这里的 CeO₂ 基材料有 (Sm,Ce)O_{2-δ}(SDC)、(Ca,Ce)O_{2-δ}(CDC)与 (Gd,Ce)O_{2-δ}(GDC)。钙钛矿阳极以 LaCrO₃ 材料为例, 目前也得到了广泛的研究。当在 LaCrO₃ 的 A 位掺杂碱土元素(Mg、Ca、Sr)时, 材料的电子电导将被提高 2 个数量级^[7]; 在 B 位掺杂过渡元素 (Cu、Mn、Fe、Ti、Ni、V), 可显著提高材料的催化活性与离子电导^[10,11]。为了进一步提高材料的电催化性能, 将 CeO₂ 基材料对掺杂的 LaCrO₃ 材料进行复合, 降低了还原气氛下此复合材料的极化电阻, 并且对 CH₄ 氧化催化性能更强^[12], 因此 CeO₂ 基材料与掺杂的 LaCrO₃ 材料的复合材料适用于 SOFC 多种燃料体系, 尤其适用于碳氢化合物燃料气体, 基本解决了硫容忍性差和积碳缺陷。然而, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM)作为一种 p 型导体, 氧分压 $p_{O_2} > 10^{-5}$ Pa 时, 电导率可达 38 S/cm, 随着氧分压的减小, 电导率锐减, 在 5% H₂ 气氛下 ($p_{O_2} \approx 10^{-16}$ Pa), 电导率仅为 1.5 S/cm^[13]。

除了电催化性能, 材料的物理性能也是一个必须

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50204007); 云南省中青年学术带头人后备人才项目(2005PY01-33); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0387)

作者简介: 张徐民, 男, 1982 年生, 硕士生, 云南大学物理科学技术学院, 云南 昆明 650091; 通讯作者: 马文会, E-mail: mwhui@kmust.edu.cn

重视的方面,其中最重要的一项就是材料的热膨胀性能。具有较高氧离子电导的电解质 LSGM, 它的平均热膨胀系数在 $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右^[14,15], 与 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 的热膨胀系数(温度在 100-700 时为 $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 1000-1300 时为 $14.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[16]有一定的差距,在 1200 左右电池制备温度下, LSCM 的热膨胀系数相对 LSGM 稍大。为了使它们能同时运用于电池中, LSCM 阳极中复合一定比例的 CeO_2 基材料(平均热膨胀系数在 $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右^[17]), 就能使它们的热膨胀系数相匹配。

实验室采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP法)一次性合成了复合阳极材料 CDC-LSCMCo, 而且得到了较纯的萤石-钙钛矿相。CDC 的复合改善了材料的热膨胀与电化学性能, 其中 CDC 与 LSCMCo 的摩尔比为 3:7, 鉴于 Ma Xueju 等人^[18]制备的 CDC-LSCM 复合材料, 二者比例为 3:7 时, 材料电导率最高。Co 元素的掺杂是为了提高材料的电子电导, 而解决了之前提到的在还原气氛下 LSCM 材料电导率较低的缺陷。但是 Co 的量不宜过高, 因为掺杂 Co 不仅提高材料的电导率, 同时也增大了材料的热膨胀系数^[19]。

1 实验

采用 GNP 法^[20]一次性合成了 CDC-LSCMCo 材料(其中 CDC:LSCM=3:7; $x=0.05, 0.1, 0.15$), 得到前驱体材料。

将前驱体材料分别置于马弗炉中 800、1100、1350 和 1400 空气气氛烧结 5 h, 所得试样然后分别进行 XRD 物相分析(日本理学 D/MAX-3D 型 X 射线衍射仪)、扫描电镜(SEM, Philips, XL30ESEM-TMP)形貌分析与 X 射线能谱(EDS, EDAX, PHOENIX)分析。

将烧结好的粉体材料在 120 MPa 压强下压制成 $\phi 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的片, 然后在 1350 下烧结 20 h, 采用直流四探针法测量材料在氧化(空气)与还原(氢气)气氛下的电导率。氧化与还原气氛下测量温度范围分别为 250-800 与 500-800, 每 50 测量 1 个数据。将在 1350 下烧结 5 h 的 CDC-LSCMCo_{0.15} 粉末分别与电解质材料 YSZ、LSGM 混合, 充分研磨均匀, 然后在 1200 烧结 8 h, 将烧结好的粉末进行 XRD 物相分析, 检测是否有杂相生成。将混合均匀的 CDC-LSCMCo_{0.15} 粉末与一定比例的造孔剂在 120 MPa 压强下压制成 $\phi 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的阳极片, 然后利用溶剂、粘结剂、调节剂调制好的 LSGM 电解质浆料采用匀胶机离心镀膜法在阳极片上镀上电解质层, 1200 下共烧结 5 h, 所得样品用 SEM 测试, 观测阳极与电解质之间的热匹配性。

2 结果与分析

2.1 材料的性能表征

CDC-LSCMCo_{0.1} 前驱体粉末在不同温度下烧结所得样品的 XRD 谱图见图 1。由图可知, 在 800 的烧结温度下, 就有钙钛矿相生成, 但杂相较多, 而且此温度下没有出现萤石结构特征峰, 说明 800 烧结温度太低。随着温度的升高, 杂相越来越少, 在 1100 下还存在少量杂相。1350 与 1400 下的杂相基本消失, 说明当烧结温度高于 1350 时就能得到较纯的萤石-钙钛矿相。由于烧结温度过高, 晶粒生长较大。

图 2 是 1350 下烧结的样品的 SEM 照片。可见其中晶粒比较圆整、均匀, 颗粒较小, 粒度在 1 μm 左右。说明 1350 下的晶粒生长良好, 为最佳烧结温度。

图 3 为 1350 烧结样品的 EDS 能谱图。由图可知, 材料仅含有 Ce、Ca、La、Sr、Cr、Mn、Co 和 O 元素, 不存在其它任何杂质元素, 各元素的 EDS 成分分析见表 1。表 1 中还列出了各金属元素的实际摩尔比与理论摩尔比, 发现它们差异甚微, 说明基本得到了理想的阳极材料。

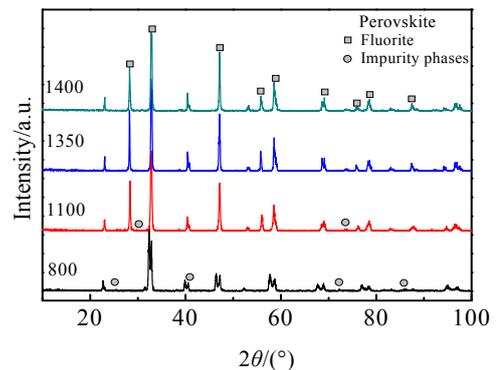


图 1 不同温度下烧结的 CDC-LSCMCo_{0.1} 样品 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CDC-LSCMCo_{0.1} specimen after sintering at different temperatures

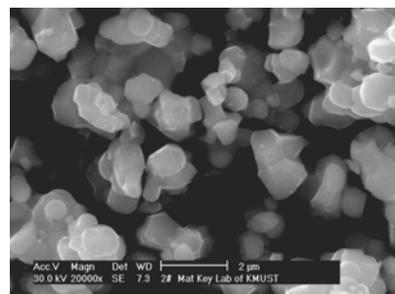


图 2 1350 下烧结 5 h 得到 CDC-LSCMCo_{0.1} 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of CDC-LSCMCo_{0.1} specimen sintered at 1350 for 5 h

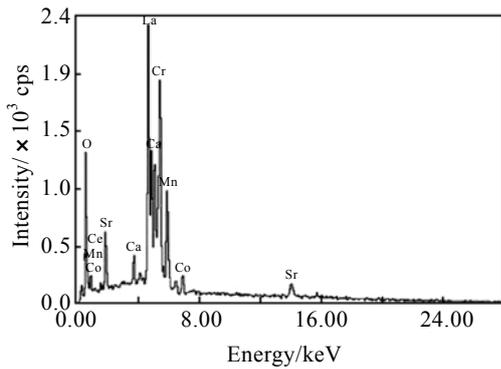


图 3 CDC-LSCMCo_{0.1} 材料在 1350 °C 下烧结 5 h 的能谱图
Fig.3 EDS spectrum of CDC-LSCMCo_{0.1} specimen sintered at 1350 °C for 5 h

表 1 CDC-LSCMCo_{0.1} 中各元素的含量

Element	$\omega/\%$	at%	Mole ratio	Theoretical mole ratio
Ca	1.14	1.42	0.054	0.06
Ce	17.79	6.35	0.24	0.24
La	34.47	12.42	0.47	0.49
Sr	9.86	5.64	0.21	0.21
Cr	10.03	9.66	0.36	0.35
Mn	6.69	6.10	0.23	0.28
Co	1.84	1.57	0.06	0.07
O	18.17	56.85	2.44	-

2.2 电导率

图 4 给出了不同 Co 掺杂量对材料在空气、氢气气氛下 $\ln\sigma T$ 与 $1000/T$ 关系。可以看出，空气中材料的电导率随温度的升高而增加，基本呈线性关系，符合小极化子导电机制^[21]。空气中，600 °C 之前 CDC-LSCMCo_{0.1} 电导率最高，CDC-LSCMCo_{0.15} 最小；温度大于 600 °C 时，CDC-LSCMCo_{0.15} 电导率迅速增加，800 °C 时 CDC-LSCMCo_{0.15} 电导率最大，达 10.5 S/cm ($\ln\sigma T=9.33$)。当温度达到 750 °C 后，材料电导率随 Co 的掺杂量的增加而增大。CDC-LSCMCo_{0.1} 在 800 °C 时的电导率为 10.35 S/cm ($\ln\sigma T=9.31$)，相比 He Enquan^[22]等人制备的 LSCMCo_{0.1}(在 850 °C 的电导率为 10.2 S/cm)和 Ma Xueju 等人^[18]制备的 CDC-LSCM (850 °C 时的电导率为 6.49 S/cm)有较大的提高。当空气变为氢气气氛时，电导率大幅度降低，在 800 °C 时，CDC-LSCMCo_{0.15} 的电导率为 0.7 S/cm ($\ln\sigma T=6.62$)，这是材料中高价金属离子被还原的缘故。但是相比 LSCMCo_{0.1}^[22](氢气气氛，850 °C 下为 0.42 S/cm)有了很大的提高。因此，Co^[19]的掺杂与 CDC 的复合能够大大改进材料在还原气氛下的电化学性能。

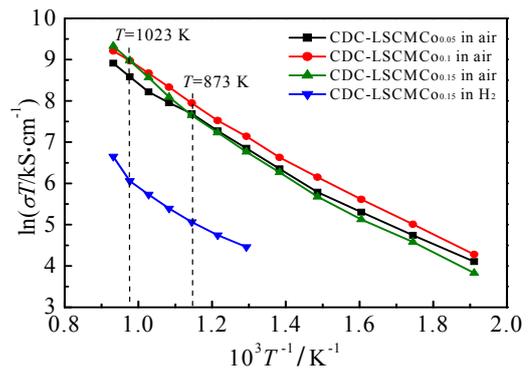


图 4 CDC-LSCMCo 系列样品在不同气氛中的电导率与温度的变化关系
Fig.4 Temperature dependence of CDC-LSCMCo samples on the electrical conductivity in different atmospheres

2.3 复合材料与电解质材料的相容性

图 5 为 CDC-LSCMCo_{0.15} 与电解质 YSZ、La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}(LSGM)在 1200 °C 烧结后的 XRD 图谱。复合材料与 YSZ 的谱图中出现较多杂相，主要有(Ce, Zr)O_{2-x} 高电阻固溶体与 Sr₂ZrO₄、La₂Zr₂O₇ 绝缘化合物等^[23,24]，这些杂相的产生大大提高了电池的欧姆电阻，严重影响电池性能。因此，材料与 YSZ 电解质在 1200 °C 的电池制作温度下化学相容性差，不适合共同使用于电池中，除非在较低温度下制备电池或使用隔离层。

复合材料与 LSGM 的谱图中尚未发现杂相存在，说明 1200 °C 的烧结温度下，材料与 LSGM 的化学相容性很好。图 6a、6b 分别是 CDC-LSCMCo_{0.15} 阳极支撑 LSGM 电解质层的截面与表面 SEM 照片。图 6a 中从左到右依次是多孔阳极基底、阳极-电解质过渡层和致密电解质层，LSGM 与阳极基底接触紧密、附着良

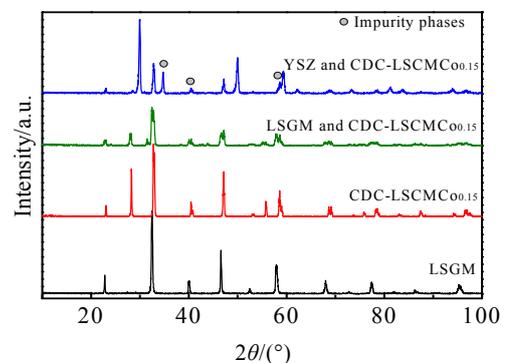


图 5 CDC-LSCMCo_{0.15} 材料与 YSZ、LSGM 电解质在 1200 °C 烧结后的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of CDC-LSCMCo_{0.15} specimen and YSZ, LSGM electrolyte after sintering at 1200 °C

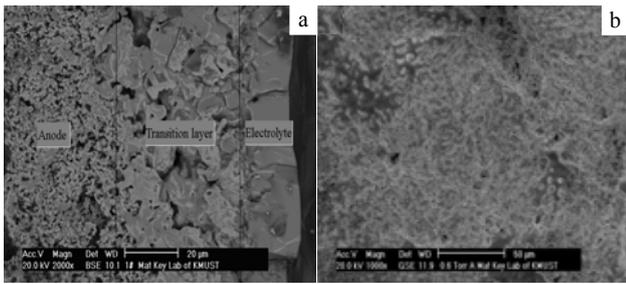


图 6 CDC-LSCMCo_{0.15} 阳极支撑 LSGM 电解质的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of CDC-LSCMCo_{0.15} anode supported LSGM electrolyte: (a) cross-section and (b) surface of LSGM layer

好，没有出现因热膨胀系数不匹配而起翘、脱落等现象。图 6b 中 LSGM 表面平整、无裂痕。说明材料中 CDC 的加入，改善了阳极的热膨胀系数。CDC-LSCMCo 与 LSGM 之间的热与化学相容性较好，两者可同时应用于燃料电池中。

3 结 论

1) 采用 GNP 法可以一次性合成 CDC-LSCMCo 复合阳极材料。

2) 前躯体粉末在 1350 °C 下烧结 5 h 能得到单一萤石-钙钛矿相、粒度在 1 μm 左右的粉末。

3) Co 元素的掺杂分别在氧化、还原气氛下提高了材料的电导率。温度大于 600 °C，CDC-LSCMCo_{0.15} 电导率迅速增加，当温度达到 750 °C 时电导率随 Co 的掺杂量的增加而增大。

4) CDC 的复合提高了材料在还原气氛下的电导率。800 °C 下 CDC-LSCMCo_{0.15} 分别在空气与氢气气氛中的电导率为 10.5 和 0.7 S/cm，较 LSCMCo 与 CDC-LSCM 材料电导率有很大的提高。

5) CDC-LSCMCo 阳极材料与 YSZ 电解质化学相容性较差，生成杂相；与 LSGM 电解质材料的热与化学相容性优越。

参考文献 References

[1] Atkinson A, Barnett S, Gorte R *et al.* *Nature Mater*[J], 2004, 3: 17
 [2] Matsuzaki Y, Yasuta I. *Solid State Ionics*[J], 2000, 132(3-4): 261
 [3] Ishihara T, Shibayama T, Nishiguchi H *et al.* *J Mater Sci*[J],

2001, 36: 1125

- [4] Kim K N, Kim B K, Son J W *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2006, 177(19-25): 2155
 [5] Kim H, Lu C, Worrell W L *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2002, 149(3): A247
 [6] Lu C, Worrell W L, Wang C *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2002, 152: 393
 [7] Lu C, Worrell W L, Gorte R J *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2003, 150(3): A354
 [8] Park S, Craciun R, Vohs J M *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146(10): 3603
 [9] Gorte R J, Park S, Vohs J M *et al.* *Adv Mater*[J], 2000, 12(19): 1465
 [10] Joseph Sfeir, Philippe A Buffat, Pedro Möckli *et al.* *Journal of Catalysis*[J], 2001, 202(2): 229
 [11] Sauvet A L, Irvine J T S. *Solid State Ionics*[J], 2004, 167(1-2): 1
 [12] Jiang S P, Chen X J, Chan S H *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2006, 153(5): A850
 [13] Tao S, Irvine J T S. *J Electrochem Soc*[J], 2004, 151(2): A252
 [14] Stevenson J W, Armstrong T R, McCreedy D E *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144(10): 3613
 [15] Ishihara T, Honda M, Shibayama T *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1998, 145(9): 3177
 [16] Kharton V V, Tsipis E V, Marozau I P *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2007, 178(1-2): 101
 [17] Steele B C H. *Solid State Ionics*[J], 1995, 75: 157
 [18] Ma Xueju, Chen Xiuhua, Ma Wenhui *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25(S): 391
 [19] Zhu W Z, Deevi S C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 348(1-2): 227
 [20] Chick L A, Pederson L R, Maupin G D *et al.* *Materials Letters*[J], 1990, 10(1-2): 6
 [21] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1995, 76(3-4): 259
 [22] He Enquan, Ma Wenhui, Yu Jie *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25(S): 382
 [23] Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Decès-Petit *et al.* *J Power Sources*[J], 2008, 175(2): 800
 [24] Minh N Q. *J Am Ceram Soc*[J], 1993, 76: 563

Preparation and Properties of CDC-LSCMCo Composite Anodes for IT-SOFC

Zhang Xumin¹, Chen Xiuhua¹, Xiang Jinzhong¹, Ma Wenhui², Yu Jie²

(1. Yunnan University, Kunming 650091, China)

(2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: IT-SOFC composite anode material $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_2\text{-La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (CDC-LSCMCo) was synthesized in one-step by glycine nitrate process (GNP). The results from X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) indicate that the composite anode powder with single fluorite-perovskite phase and small grain size (about 1 μm) was obtained after sintering the predecessor at 1350 °C for 5 h. Conductivity testing show that the conductivity of CDC-LSCMCo increases with the Co content increasing when the temperature is above 750 °C; while at 800 °C the conductivity is 10.5 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and 0.7 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in air and H_2 atmosphere, respectively. Good chemical-thermal compatibility between CDC-LSCMCo and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) was confirmed via XRD and SEM. CDC-LSCMCo is a promising anode material of SOFC for its excellent properties at intermediate temperature.

Key words: glycine nitrate process (GNP); CDC-LSCMCo; composite anode; conductivity; IT-SOFC

Corresponding author: Zhang Xumin, Candidate for Master, Faculty of Physical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, P. R. China; Ma Wenhui, E-mail: mwhui@kmust.edu.cn