

复合阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC 的制备及电学性能

郑敏章¹, 刘晓梅¹, 朱成军¹, 徐丹¹, 孙敬妹¹, 苏文辉^{1,2}

(1. 吉林大学物理学院, 2. 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

摘要 合成具有单相正交钙钛矿结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x=0.15, 0.2, 0.3, 0.4$) 系列样品, 碘量滴定法实验结果表明, 随着 Sr 掺入量的增加, Cu^{3+} 离子的含量逐渐增加. 电学性能研究结果表明, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 电导率最高, 与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 相比, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 具有更好的电化学性能, 可作为一种新的中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFC) 阴极材料. 将 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 与不同质量比的中温电解质 $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 固相混合, 制备复合阴极材料, 电化学性能测试结果表明, 掺入适量的 SDC 有利于降低 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 电极的极化, 获得性能更优越的 IT-SOFC 阴极材料, 提高在中温区单电池的输出功率.

关键词 IT-SOFC; 复合阴极; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$; SDC

中图分类号 O614.33; O462.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)11-2030-04

中温固体氧化物燃料电池, 工作温度为 600~800 °C, 可以增大电池材料的选择性, 降低制造和使用的成本, 同时改善了电池长期工作的稳定性和可靠性. 目前降低固体氧化物燃料电池 (SOFC) 工作温度主要通过电解质薄膜化技术和使用中温电解质材料, 如掺杂 CeO_2 等^[1,2]. 高温固体氧化物燃料电池 (工作温度一般为 800~1 000 °C) 采用锰酸锶镧 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) 作阴极材料, 但是在中温区, LSM 导电率和电化学活性都较低, 因此, 寻找在中温区具有更高电导率和电极活性的阴极材料, 以降低电池因阴极阻抗和极化而产生的功率损失, 是目前中温 SOFC 研究的重要课题^[3]. 研究表明, 具有电子-离子混合导电的钴酸锶镧 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, LSCo) 作为中温 SOFC 阴极材料有较大的氧空位, 在中温区具有较高的电导率和电化学活性. 为了提高电极性能, 将具有离子传导特性的电解质材料加入到阴极材料中, 制成复合阴极, 可以增大电极、电解质和空气三相反应界面 (TPB), 增加反应区域, 进一步减小电极-电解质之间的界面电阻, 如 Murray 等^[4] 向 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 中加入适量的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (GDC) 制成复合电极, 较好地改善了中温电极性能. 研究发现, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 是一种具有较高氧缺陷的钙钛矿结构化合物 ($\delta \approx 0.5$), 具有优异的电子电导和良好的氧化催化活性^[5]. 基于此, 有些研究者提出此类材料可能适用于 SOFC 阴极材料, 并得到了其与高温电解质材料钇稳定氧化锆 (YSZ) 电解质相匹配的一些电化学性能, 发现其电导率和电化学活性都优于 LSCo^[6].

本文合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 钙钛矿结构阴极材料, 测量了其高温电导率, 并选择具有最高电导率的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 掺入不同质量比的 SDC 制成复合阴极材料. 测量样品的高温电导率、阴极过电位, 并以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC 为阴极材料, 以 SDC 电解质材料为支撑, 以 NiO 质量分数为 65% 的 NiO/SDC 为阳极制成单电池, 进行单电池输出功率特性的比较.

1 实验部分

1.1 样品的制备

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x=0.15, 0.2, 0.3, 0.4$) 的制备: 以 La_2O_3 (纯度 99.99%, 于 800 °C 干燥 6 h)、

收稿日期: 2005-12-05.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (批准号: 2001AA320309) 资助.

联系人简介: 刘晓梅 (1958 年出生), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 从事稀土固态科学和无机合成研究.

E-mail: xiaomeiliu58@sina.com

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (纯度 99.5%) 和 CuO (纯度 99.0%) 为起始原料, 按 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 的化学计量比称量后, 将氧化物用浓硝酸溶解, 加入摩尔比 1:1.2 的柠檬酸, 再加入适量蒸馏水, 搅拌, 慢慢加热蒸发至粘稠状胶体, 烘干后研磨, 于 600 °C 焙烧 12 h, 制成粉末状样品, 将焙烧后的样品粉末在 250 MPa 静压下压成 $\phi = 13\text{mm}$, 厚度为 1.5 mm 的圆片, 在空气中于 900 °C 烧结 12 h, 制成块状样品, 测量其电导率.

电解质 SDC 的制备方法同上, 将上述所得样品粉末于 1 400 °C 下焙烧 10 h, 然后在 250 MPa 静压 下压成 $\phi = 13\text{mm}$, 厚度约为 1 mm 的圆片, 在空气中于 1 400 °C 下烧结 10 h 制成电解质片.

将制得的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ (LSCu) 和 SDC 粉末按照不同比例混合 (SDC 的质量分数为 5% ~ 30%), 制成复合阴极材料. 将其按照如下方式分别标记: 如 LSCu-SDC5 表示在 LSCu 和 SDC 混合物中, SDC 质量分数为 5%. 分别将阴极材料用甘油研磨成浆后涂于电解质片一侧, 于 850 °C 下烧结 6 h, 测量样品阴极的过电位.

采用甘氨酸-硝酸盐法制备阳极材料 NiO/SDC , 将适量的甘氨酸加入到 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 加热直至燃烧, 产生的细粉与 SDC 粉末混合 (SDC 的质量分数为 35%), 加入适量的甘油研磨成均匀的浆料, 制成阳极材料, 涂在电解质片的一侧, 在空气中于 1 350 °C 下烧结 6 h. 将阴极材料涂于电解质片的另一侧, 于 850 °C 下烧结 6 h. 最后用封接材料将样品制成电池, 以 H_2 气为燃料气, 空气为氧化剂, 进行单电池输出特性测试.

1.2 样品性能测试

采用 Rigaku-D-Max Ra 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构. 利用碘量滴定法测量 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x = 0.15, 0.2, 0.3$) 样品中 Cu^{3+} 离子和氧的含量, 将粉末样品干燥后称取 0.05 g, 用 1.2 mol/L 的 HCl 和 1.0 mol/L 的 KI 混合溶液溶解, 然后将所得溶液在 He 气气氛下用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至终点. 高温电导率采用直流四电极法测定, 利用 Solartron SI 1287 电化学界面测量仪测定电极的过电位和单电池输出特性.

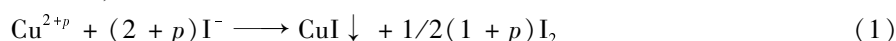
2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

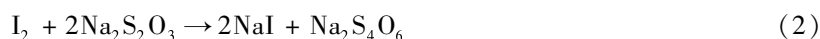
图 1 为在 900 °C 空气中烧结 12 h 的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$; 在 1 400 °C 空气中烧结 10 h 的 SDC; 以及上述条件下获得的两种粉末样品按 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 与 SDC 质量比为 85:15 的比例充分混合, 于 850 °C 下煅烧 6 h 后的 LSCu-SDC15 的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 在 900 °C 空气中煅烧 12 h 后, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 已经形成了较好的单相钙钛矿结构. 在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 与 SDC 混合粉末于 850 °C 下煅烧 6 h 后的样品中, 没有明显的第三相结构, 说明在这个温度下, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 与 SDC 不发生反应. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 对于 SDC 电解质而言, 当温度低于 850 °C 时, 是一种具有化学稳定性的阴极材料.

2.2 碘量滴定结果分析

在钙钛矿结构化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 中, Cu 为 +2 价和 +3 价的混合价. 假定 Cu 化合价为 $2+p$ 价, 当其在酸性环境下被 KI 还原时, 则发生如下反应:



上述反应释放出来的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定, 则发生如下反应:



另外, 化合物中, 其它金属离子的价态是已知的, 按照化合物中正负价为零, 根据滴定结果, 可以得到 p 值, 从而可以得到氧含量和化合物中 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 离子的比例.

表 1 为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x = 0.15, 0.2, 0.3$) 系列样品中 Cu^{3+} 离子及氧含量的结果. 由表 1 可以看

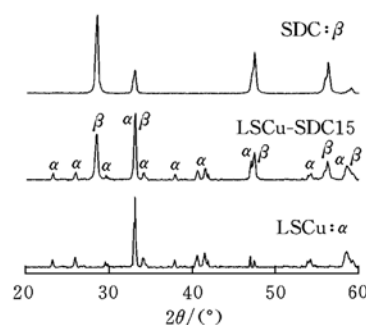


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of SDC, LSCu and composite LSCu-SDC15

到, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 系列样品中具有较大的氧空位. 同时, 随着 Sr 掺入量的增加, Cu^{3+} 离子的含量也逐渐增加.

Table 1 Results of Cu titration and oxygen stoichiometry for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x = 0.15, 0.2, 0.3$)

Sample	p	$n(\text{Cu}^{3+})/n(\text{Cu}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$	δ	$3 - \delta$
$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3-\delta}$	0.087 91	8.791%	0.531 0	2.469 0
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3-\delta}$	0.165 60	16.560%	0.517 2	2.482 8
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$	0.181 90	18.190%	0.559 1	2.441 0

2.3 电导率

图 2 为掺杂不同量 Sr 的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x = 0.15 \sim 0.4$) 及 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, 在 900 °C 下焙烧后不同样品的电导率与温度的关系. 由图 2 可以看出, 随着 Sr 掺入量的增加, 样品电导率不断增加, 当 $x = 0.3$ 时, 样品电导率最高, 在 800 °C 时, 电导率达到 850 S/cm, 比相同温度下的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的电导率高. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 系列材料的电导率随着 Sr 掺杂量的增加而升高可以用小极化子导电机理解释^[7,8], 碘量滴定实验结果表明, 随着 Sr^{2+} 代替 La^{3+} 的增多, 为维持电荷平衡, Cu^{3+} 的含量增大. 因此, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ 样品中形成 $\text{Cu}^{3+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ 小极化子的几率增大, 巡游电子增多, 使得电导率增大, 当 $x = 0.3$ 时达到最大. 当 Sr^{2+} 含量进一步增大时, 氧空位的增多使晶相发生改变, 导致电导率下降.

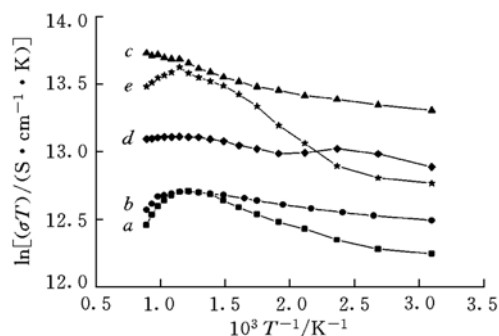


Fig. 2 Temperature dependence of conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$

a. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{3-\delta}$; b. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{3-\delta}$; c. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$; d. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CuO}_{3-\delta}$; e. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$.

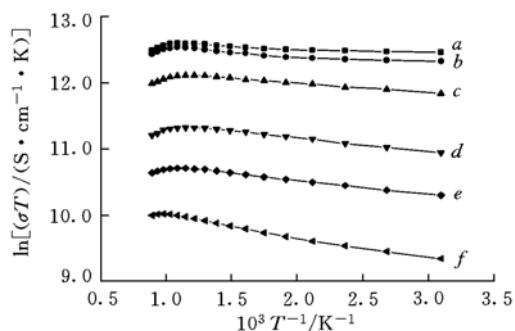


Fig. 3 Temperature dependence of conductivity of LSCu-SDC composite cathode materials

a. LSCu-SDC5; b. LSCu-SDC10; c. LSCu-SDC15; d. LSCu-SDC20; e. LSCu-SDC25; f. LSCu-SDC30.

图 3 为掺不同 SDC 量的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC 系列样品的电导率与温度的关系. 随着 SDC 掺入量的增加, 材料的电导率减小. 其中在 600 ~ 800 °C 下 LSCu-SDC20 电导率约为 100 S/cm, LSCu-SDC25 的电导率则降到约 50 S/cm.

2.4 电极极化

图 4 为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC 系列样品在 650 °C 时, 以 SDC 为电解质的过电位曲线. 由图 4 可以看出, 除 LSCu-SDC25 和 LSCu-SDC30 外, 复合阴极材料过电位比单相 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 阴极材料都有不同程度的减小, 这表明其具有更小的电极极化.

将离子导电材料 SDC 掺入 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 后, 增大了 TPB 面积, 有利于电极/电解质界面电荷的转移, 改善了界面性能, 从而有利于提高电极电化学性能, 但同时材料的电导率降低. 当掺入的 SDC 的质量分数超过 20% 后, 此时增大 TPB 面积, 使阴极过电位的降低并不明显, 是由于复合阴极材料电导率的降低, 导致过电位增加.

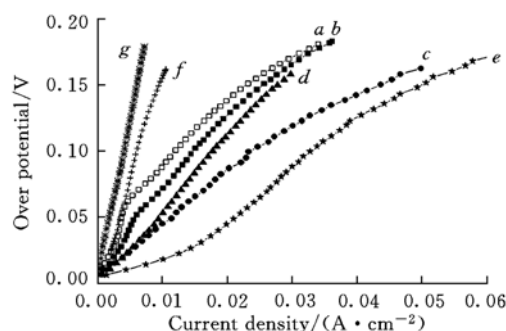


Fig. 4 Cathode overpotential curves obtained at 650 °C for LSCu-SDC composite cathodes

a. LSCu; b. LSCu-SDC5; c. LSCu-SDC10; d. LSCu-SDC15; e. LSCu-SDC20; f. LSCu-SDC25; g. LSCu-SDC30.

2.5 电池输出特性

图 5 为在 650 和 750 °C 时分别以 LSCu-SDC15 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 作为阴极, 以 SDC 的质量分数为 65% 的 NiO/SDC 为阳极, SDC 电解质为支撑体的单电池输出特性曲线. 由图 5 可见, 随着温度的升高, 电池输出功率明显增加. 当掺入 SDC 的质量分数为 15% 后, 在 750 °C 时输出功率达到 $130 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 比纯的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 电极在同温下的输出功率 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 有明显提高. 在 SDC 中掺入 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 后电池输出特性的改善是由于 SDC 的掺入改善了电极界面特性, 导致电池功率极化损失减小, 增加了输出功率. 由于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 的热膨胀系数比 SDC 的大^[6], 因此纯 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ 在 SDC 电解质上的附着并不好, 掺入 SDC 后, 减小了电极热膨胀系数, 改善了电极/电解质之间的附着, 从而使电池开路电压得到提高.

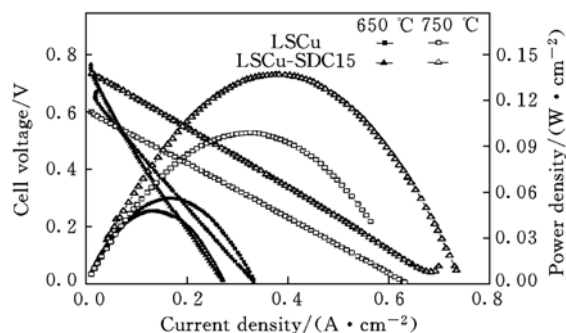


Fig. 5 Single fuel cell performance based on SDC electrolyte with LSCu and LSCu-SDC15 as cathode and with NiO/SDC as anode tested at 650 and 750 °C

参 考 文 献

- [1] JIANG Kai(蒋 凯), PENG Cheng(彭 程), LI Wu-Ju(李五聚) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(8): 1279—1282
- [2] Liu Xiao-mei, Su Wen-hui, Liang Lu-guang *et al.*. J. Rare Earth[J], 2003, **21**(6): 699—700
- [3] Steel B. C. H. Solid State Ionics[J], 1996, **86—88**: 1223—1234
- [4] Murray E. P., Sever M., Barnett S. A. Solid State Ionics[J], 2002, **148**: 27—34
- [5] Falcon H., Martinez-lope M. J., Alonso J. A. *et al.*. Appl. Catal. B: Environ. [J], 2000, **26**: 131—142
- [6] Yu Ho-chieh, Fung Fung J. Power Source[J], 2004, **133**: 162—168
- [7] Zheng Min-zhang, Liu Xiao-mei, Su Wen-hui. J. Alloys and Compounds[J], 2005, **395**: 300—303
- [8] Liu Xiao-mei, Su Wen-hui, Lu Ze. J. Physics and Chemistry of Solids[J], 2001, **62**(11): 1919—1921

Preparation and Electrical Properties of Composite Cathode Material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC for IT-SOFCs

ZHENG Min-Zhang¹, LIU Xiao-Mei^{1*}, ZHU Cheng-Jun¹, XU Dan¹, SUN Jing-Shu¹, SU Wen-Hui^{1,2}

(1. Department of Physics, 2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract The cathode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ($x = 0.15, 0.2, 0.3, 0.4$) was synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction reveals that it is a single phase of perovskite. The investigation of the electrical properties suggest that $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ has the highest electrical conductivity. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ powder was mixed with different amount of SDC ($\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{1.925}$) powder (5%—30%, mass fraction) as composite cathodes. Electrochemical properties of the composite cathodes were researched further. The investigation suggests the addition of appropriate amount SDC to $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ can improve the electrochemical properties, and a better cathodic performance can be obtained. Using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{3-\delta}$ -SDC composite materials as a cathode based on SDC electrolyte higher current density and power density can be obtained at intermediate temperatures.

Keywords IT-SOFC; Composite cathode; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$; SDC

(Ed.: S, I)