

新型 SOFC 阳极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ 的制备和性能表征

何恩全^{1,2}, 马文会^{1,2*}, 刘荣辉^{1,2}, 于洁^{1,2}, 戴永年^{1,2}

(1. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093; 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: 采用了甘氨酸-硝酸盐法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ ($y, z = 0.1, 0.2$) 系列阳极材料。借助 XRD, SEM 对所制备的材料进行了物相和形貌分析。XRD 表明利用 GNP 法制得的粉体在 1350 °C 烧结 5 h 可以形成完整的钙钛矿相; SEM 分析可知所得物料颗粒呈球状, 尺寸约为 1 μm , 且没有团聚现象。同时, XRD 显示 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 电解质之间具有较好的化学相容性。采用直流四探针法测试了不同组成材料在 250 ~ 800 °C 温度范围内在空气中的电导率, 发现该系列材料在该温度段范围符合小极化子导电机制。另外, 利用直流四探针法测试了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 在不同还原气氛下的电导率, 在 CH_4 和 H_2 气氛中, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 最大电导率分别达到了 4.5 和 0.42 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

关键词: 钙钛矿; 阳极; 电导率

中图分类号: TM911; TQ15 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2007)04-0497-04

固体氧化物燃料电池(SOFC)是人类迄今为止发明的能源转换方式中转换效率最高的, 受到世界各国的广泛关注^[1]。阳极作为组成 SOFC 的构件之一, 其性能直接影响 SOFC 的工作特性^[2]。因此开发高性能阳极是 SOFC 实现商业化前必须解决的问题之一。

钙钛矿型氧化物(ABO_3) LaCrO_3 是新开发的阳极材料, 其在高温氧化和还原气氛下都有良好的稳定性, 电催化活性, 对硫、碳、氧等具有好的容耐性, 被认为是一种很有前途的阳极材料^[3]。A, B 位双掺杂的 LaCrO_3 基 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ (LSCM) 系列材料在提高材料的电性能的同时有效地防止了阳极积碳^[4, 5]。然而, LSCM 在还原气氛下的电导率还不够理想。Co 元素具有较好的催化活性且 Co 的掺杂在一定程度上可以提高材料的电导率, 为了提高材料的催化活性和还原气氛下的电导率, 从而使材料更能适应阳极环境要求我们设计了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ (LSCMCo) 系列材料。

1 实验

采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$

$\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ ($y, z = 0.1, 0.2$) 系列材料。将原料 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (分析纯, 98.0%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯, 99.5%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.0%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (分析纯, 50.0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.0%) 按所需摩尔比称取倒入烧杯中, 加入适量去离子水并搅拌使其完全溶解, 然后向其中加入甘氨酸(与所需硝酸盐总量的摩尔比为 1.2:1) 搅拌使其完全溶解后使用电炉加热直至燃烧形成前驱体。将前驱体在 1000, 1300, 1350 °C 温度下置于马弗炉中烧结, 获得所需物料。

将获得的物料 LSCMCo73541 与用固相法合成的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM9182) 电解质粉体按质量比 1:1 混合均匀后在 1200 °C 烧结 15 h 后检测二者化学相容性。

将获得物料使用油压机压片成型获得 $\Phi 13 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆片, 将圆片置于马弗炉中于 1400 °C 烧结 20 h 烧成陶瓷片。

将烧成物料用 XRD 进行物相分析, 用 SEM 进行形貌分析, 采用直流四探针法测定其电性能。

收稿日期: 2007-02-09; 修订日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(50204007)与云南省中青年学术带头人后备人才培养项目(2005PY01-33)资助

作者简介: 何恩全(1985-), 男, 湖北黄冈人, 学士

* 通讯联系人 (E-mail: mwhui@kmust.edu.cn)

2 结果与讨论

2.1 结构分析

由于 Sr, Mn, Co 掺入 LaCrO_3 中形成了置换固溶体, 根据形成固溶体的 Hume-Rothery 规则^[6]: (1) 形成固溶体的两元素的原子半径相差 $\delta \geq 15\%$, 则固溶度极为有限; (2) 如果固溶体组元的负电性相差 Δx 很大时, 固溶度就极小。表 1 是形成 LSCMCo 固溶体的 δ 和 Δx 值。由表可知, 几种元素的 δ 和 Δx 值均满足形成固溶体的 Hume-Rothery 规则, 即从 Hume-Rothery 规则的角度来说, 形成 LSCMCo 固溶体是可能的。

同时要形成钙钛矿型 ABO_3 结构, 其 A, B 位正离子和氧离子半径之间满足以下关系^[6]: $R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O)t$, 式中 R_A , R_B , R_O 分别代表 A, B, O 离子半径, t 为容忍因子。只有当 t 在 0.77 ~ 1.10 之间时才满足形成 ABO_3 型钙钛矿结构的条件。表 2 是不同配比 LSCMCo 的 t 值, 由于正离子存在变价, 故只能计算容忍因子 t 值范围。由表可以看出容忍因子 t 值均在 0.77 ~ 1.10 之间, 因此, 从容忍因子的角度来说 LSCMCo 系列可以形成钙钛矿结构。

图 1 是用 GNP 法合成的 LSCMCo 的前驱体物料在不同温度下烧结后的 XRD 图。由图可知, LSCMCo 样品的前驱体在 1000 °C 烧结 5 h 后, 完整的钙钛矿结构已基本形成, 但是材料中还是有一些中间相存在, 经分析主要为 SrCrO_4 。把不同配比物料在 1300 °C 继续烧结 5 h 后, 得到了具有单一钙钛矿结构的 LSCMCo73541 和 LSCMCo73532, 但

是 LSCMCo73541 和 LSCMCo73532 材料中仍含有少量中间相。把 LSCMCo73541 材料继续在 1350 °C 下烧结 5 h 后, 材料中中间相消失, 获得了单一的钙钛矿结构。

2.2 形貌分析

图 2 为 LSCMCo73541 粉体在 1350 °C 下烧结 5 h 后的 SEM。由图可以看出, 粉体呈球状且非常圆润, 且粒径分布也比较均匀大约为 1 μm 。粉体粒子之间保持相对独立基本没有团聚现象, 这主要得益于烧结温度控制的比较好。这种粒度均匀、细小、分散良好的粉体, 符合燃料电池阳极材料的理想要求。

2.3 相容性分析

图 3 是 LSCMCo73541 和 LSGM9182 电解质材料在 1200 °C 下烧结 15 h 的 XRD 图。LSGM9182 电解质材料的合成参照文献[9]。由图可知, 在 1200 °C

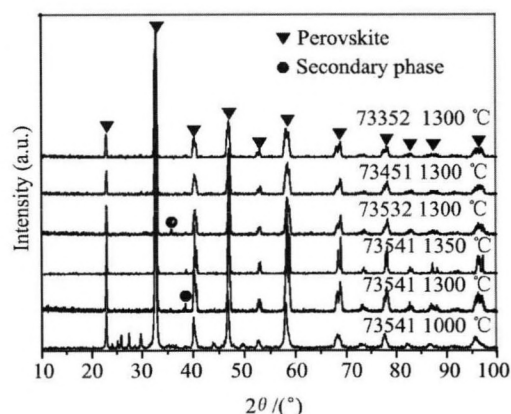


图 1 GNP 法合成 LSCMCo 前驱体在 1000, 1300 和 1350 °C 下烧结后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LSCMCo powders synthesized by GNP after sintering at 1000, 1300 and 1350 °C, respectively

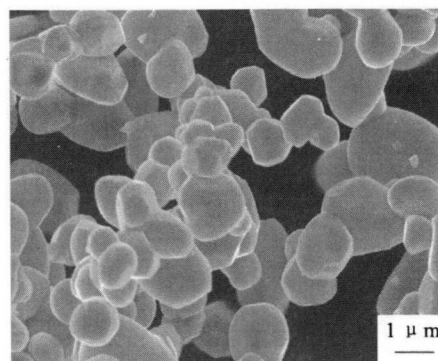


图 2 LSCMCo73541 粉体在 1350 °C 下烧结 5 h 后的 SEM

Fig.2 SEM image of LSCMCo73541 powder sintered at 1350 °C for 5 h

表 1 LSCMCo 固溶体的 δ 和 Δx 值

Table 1 Value of δ and Δx in LSCMCo solid solution

Elements	La	Sr	Cr	Mn	Co
Atomic radius ^[7]	2.74	2.45	1.85	1.79	1.67
Radius discrepancy δ	10.6%		3%		9.7%
Electronegativity ^[8]	1.10	0.95	1.66	1.55	1.88
Electronegativity discrepancy Δx	0.15		0.11		0.22

表 2 LSCMCo 系列材料的容忍因子值

Table 2 Tolerance factor of LSCMCo materials

Samples	LSCMCo73541	LSCMCo73532	LSCMCo73451	LSCMCo73352
Tolerance factor t	0.845 ~ 0.955	0.848 ~ 0.950	0.847 ~ 0.959	0.851 ~ 0.952

下烧结 15 h 后 LSCMCo73541 和 LSGM9182 之间没有发生任何化学反应生成其他相, 证明二者之间具有较好的化学相容性, 其物理相容性例如热膨胀系数的相匹配性有待于进一步研究。

2.4 电学性能分析

图 4 是 1400 °C 下烧结 20 h 的 LSCMCo 系列样品的陶瓷片利用直流四探针法测得的电导率与温度的关系曲线。由图可知, 所有样品的直流电导率在实验温度范围(250 ~ 850 °C)内, $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 近似为一条直线关系, 电导率随温度的升高而增大, 电导率随温度的变化符合小极化子导电机理, 其变化关系为^[10]: $\sigma = (A/T)\exp(-E_a/kT)$ 其中 σ 为电导率; A 为指数前因子, 与结构有关而与温度无关的常量; E_a 为导电活化能; T 为绝对温度; K 为波尔兹曼常量。体系的电导率随温度升高而增大的主要原因是载流子的迁移率随温度升高而增大。

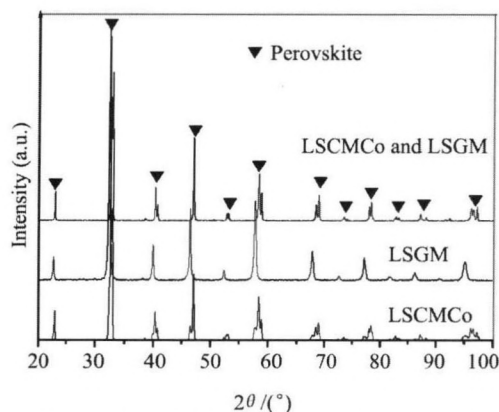


图 3 LSCMCo73541 和 LSGM9182 电解质材料 1200 °C 下烧结 15 h 的 XRD

Fig.3 XRD patterns of LSCMCo73541 and LSGM9182 material after sintering at 1200 °C for 15 h

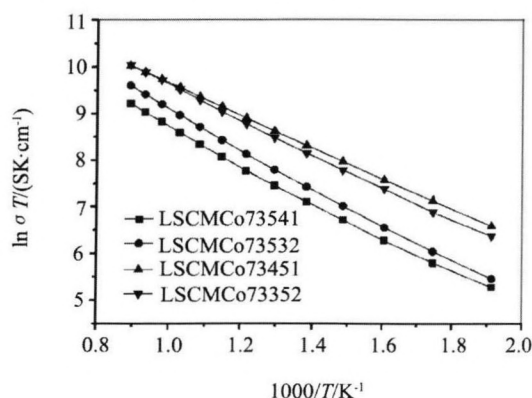


图 4 LSCMCo 材料空气中电导率随温度的关系

Fig.4 Dependence of electrical conductivity of LSCMCo compositions on temperature in air

同时还可以看出在本文所研究的范围内 Cr 含量相同时, Co 离子取代的 Mn 离子越多, 材料的电导率越大, 有报道^[11]认为在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ 材料中 Cr 保持 +3 价不变, 其中的电子运输由 Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} 共同决定。在 Cr 含量相同时, 随着 Co 含量的增加, 材料的电导率有所提高, 因为此时高价态的 Co^{3+} 在材料中会与 Mn^{3+} 发生作用如下式: $\text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Co}^{2+}$, 生成的 $\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{2+}$ 形成小极化子, 随着 Co 含量增加, 形成的小极化子增加, 故其电导率有所提高。在 Mn 含量相同时, 不同量的 Co 离子取代 Cr 离子后材料的电导率变化不大, 其机制有待于进一步研究。

图 5 是 LSCMCo73541 样品在不同气氛下电导率与温度的关系, 由图可知, 该样品还原气氛(H_2 和 CH_4)中的电导率比空气中要低很多。且出现如图的“倒 S”形状。以在 H_2 中的电导率变化曲线为例进行说明, 在还原气氛的条件下, 还原气体与材料中的高价离子作用, 把高价离子还原成低价离子, 使材料中的小极化子数目减少, 从而使材料的电导率降低, 在 250 ~ 300 °C 范围内, 电导率随温度的升高而增大是由于此时温度偏低 H_2 不活跃, 与材料的作用使电导率减小的量小于由温度升高对电导率的贡献; 在 300 ~ 450 °C 范围内, 随着温度的升高, H_2 中的氢分子越来越活跃, 其与材料发生的反应也越来越剧烈, 此时 H_2 与材料的作用使电导率减小的量大于由温度升高对电导率的贡献, 故材料的电导率随着温度的升高而降低; 在 450 °C 时, H_2 将材料深度还原, 其电导率到达了

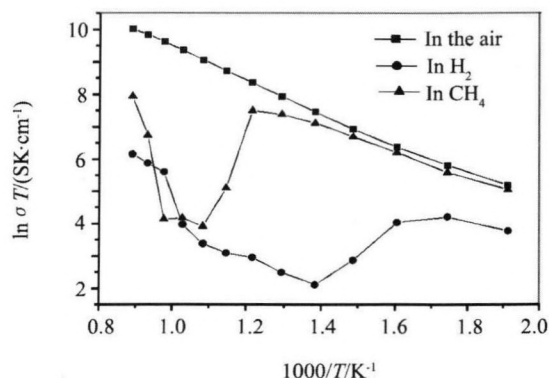


图 5 LSCMCo73541 在不同气氛下电导率与温度的关系

Fig.5 Dependence of electrical conductivity of LSCMCo73541 on temperature at different atmosphere

最小值;此后材料的电导率随着温度的升高而升高。由于 CH_4 其还原能力较 H_2 要弱,故其第一个转折点所对应的温度要比氢气的要高(约 $550\text{ }^\circ\text{C}$),材料在 CH_4 气氛下的电导率整体上要比在 H_2 气氛下的高,在 CH_4 中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $4.5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而在 H_2 中相同实验条件下为 $0.42\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3 结 论

1. 利用 GNP 法能够制备单一钙钛矿相的 LSCM-Co 材料,SEM 分析显示所得物料颗粒分布均匀且细小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,且无团聚现象。

2. LSCMCo73541 样品和 LSGM9182 电解质材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 15 h 显示了较好的化学相容性。

3. LSCMCo 系列样品在空气中的导电机理符合小极化子导电机理,随着温度的升高而增大,其中 LSCM-Co73352 的电导率最高,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $20.5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4. LSCMCo73541 在还原气氛中具有较高的电导率,在 CH_4 和 H_2 中 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时分别为 4.5 和 $0.42\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 毛宗强. 燃料电池 [M]. 北京:化学工业出版社,2005. 275.

- [2] 彭苏萍,韩敏芳,杨翠柏,王玉倩. 固体氧化物燃料电池 [J]. 物理,2004,33(2): 90.
- [3] Vernoux P, Djurado E, Guillo M. Catalytic and electrochemical properties of doped lanthanum chromites as new anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10): 2289.
- [4] Takeshi Yao, Yoshiharu Uchimoto, Takuya Sugiyama, Yusuke Nagai. Synthesis of $(\text{La},\text{Sr})\text{MeO}_3$ ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) solid solutions from aqueous solutions [J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): 359.
- [5] Zha Shaowu, Tsang Philip, Cheng Zhe, Liu Meilin. Electrical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under anodic conditions [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(6): 1844.
- [6] 潘金生,全健民,田民波. 材料科学基础 [M]. 北京:清华大学出版社,2005. 97.
- [7] 田顺宝,林祖纘,祝炳和,王本民. 无机材料化学 [M]. 北京:科学出版社,1993. 156.
- [8] 李梦龙. 化学数据速查手册 [M]. 北京:化学工业出版社,2003. 6.
- [9] Liu Ronghui, Ma Wenhui, Wang Hua, Yang Bin, Dai Yongnian. Synthesis of LaGaO_3 -based electrolyte material and its compatibility with novel electrode materials [J]. Journal of Rare Earth, 2005, 23: 214.
- [10] 刘建,张炳哲,张伟,丁铁柱. $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, x = 0.1 \sim 0.5$) 的晶体结构及磁性研究 [J]. 中国稀土学报,2004,22(6): 765.
- [11] Plint Steven M, Connor Paul A, Tao Shanwen, Irvine John T S. Electronic transport in the novel SOFC anode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ [J]. Solid State Ionics, 2006, 177(19-25): 2005.

Preparation and Performance of Novel Anode Material

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ Perovskites

He Enquan^{1,2}, Ma Wenhui^{1,2*}, Liu Ronghui^{1,2}, Yu Jie^{1,2}, Dai Yongnian^{1,2} (1. Faculty of Materials and metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The anode materials $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-z}\text{Co}_{(y+z)}\text{O}_3$ (LSCMCo) ($y, z = 0.1, 0.2$) were synthesized by glycine nitrate process (GNP). The microstructure and phases of LSCMCo were tested via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD patterns indicated that single perovskite phase was obtained by GNP after sintering at $1350\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h. SEM images showed that the material was almost submitted globosity and did not show any aggregation with the diameter of $1\text{ }\mu\text{m}$. The electrical conductivity of different materials in the range of $250 \sim$

$800\text{ }^\circ\text{C}$ was tested by means of direct four-electrode method. The results showed that the conductivity increased with the temperature, corresponding to the small polaron principle. On the other hand, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ exhibited good chemical compatibility with the electrolyte material $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$. Meanwhile, the conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ at different atmosphere was researched, in consequence, the maximum values were $4.5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in methane and $0.42\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in hydrogen, respectively.

Key words: perovskite; anode; conductivity