

SOFC复合阳极材料 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6/\text{GDC}$ 的制备及性能研究

谢志翔^{1,2}, 赵海雷¹, 李月明¹, 陈婷¹

(1.景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 北京科技大学材料学院, 北京 10083)

摘要:采用柠檬酸燃烧法合成了 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ (SMCO)阳极粉体和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ (GDC)电解质粉体。制备了不同比例的SMCO-GDC复合阳极, 利用X射线衍射仪、扫描电镜和交流阻抗谱研究了GDC含量对复合阳极的物相结构、显微形貌和电性能的影响。研究表明, SMCO和GDC在1250℃下具有良好的化学相容性, 少量GDC的加入可以提高复合阳极的电化学性能。当SMCO与GDC质量比为4:1时, 对称电池极化电阻最小, 电池的功率密度最大。GDC含量的增加, 不利于电池性能的提高。

关键词: $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$; 复合阳极; 电化学性能

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)01-0053-05

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6/\text{GDC}$ Composite Anodes for SOFC

XIE Zhixiang^{1,2}, ZHAO Hailei¹, LI Yueming¹, CHEN Ting¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ (SMCO) anode material and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ (GDC) electrolyte material were synthesized via citrate acid-complex combustion. SMCO-GDC composite anodes were prepared with different GDC content. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and AC impedance spectrum were employed to study the effect of GDC content on the phase structure, microstructure and electrochemical performance, respectively. The results reveal that SMCO has excellent chemical compatibility with GDC at 1250℃. The electrochemical performance improved by adding a small amount of GDC. The best anode performance was achieved at the mass ratio of SMCO/GDC = 4 : 1. The cell performance was decreased with the increase of GDC content.

Key words: $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$; composite anodes; electrochemical performance

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将化学能转化成电能的全固态装置。它凭借着清洁、高效、对环境友好、燃料适应性强等优点, 越来越受到人们的广泛关注^[1,2]。阳极是电池的重要组成部分之一。目前使用最广泛的阳极材料是金属镍和钇稳定的氧化锆(YSZ)复合阳极(Ni/YSZ), 它在高温下长期运行时存在Ni的致密化问题, 从而影响阳极材料的工作稳定性; 同时, 在使用天然气或煤气作为燃料时, 会出现碳沉积和硫中毒等问题, 使电池性能急剧下降^[3-9]。因而开发新型的阳极材料对促进SOFC的商业化进程具有重要意义。 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ -

(SMMO)双钙钛矿型阳极材料是最近报道的一种很有发展潜力的阳极材料, 它具有良好的抗氧化还原循环能力, 并且有好的抗碳沉积和硫中毒能力^[10,11]。但SMMO的电子电导率比较低^[12], 对燃料的催化活性较差, 这将影响其作为阳极的工作特性, 因此有必要对其进行改性研究。众所周知, 掺杂具有3d轨道的过渡金属, 如Co, Ni, Fe, 一般来说对 H_2 和 CH_4 的氧化具有良好的催化活性。作者在前期研究中对SMMO的Mg位进行Co掺杂, 研究结果表明, Co掺杂提高了SMMO阳极材料的电子电导率和离子电导率, 减小了SMMO阳极材料的极化电阻, 有利于氧离子从电解质迁移到阳极以及在阳极内部的传输过程, 并且改善了阳极表

收稿日期: 2015-09-16。

修订日期: 2015-10-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51402136, 51402135); 江西省自然科学基金(20142BAB216007, 20142BAB216006)。

通信联系人: 谢志翔(1982-), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2015-09-16.

Revised date: 2015-10-20.

Correspondent author: XIE Zhixiang(1982-), male, Doc, Lecturer.

E-mail: xzx821016@126.com

面的电荷转移过程,从而提高了掺杂后的SMMO阳极材料的全电池功率密度,当Co掺杂量为0.7时($\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$)其功率密度最高^[13]。

为了进一步提高阳极的性能,一般将 CeO_2 基材料(SDC、GDC、CDC)与钙钛矿材料进行复合,提高阳极材料的氧离子电导率,增大反应的三相界面^[14, 15]。例如, LaCrO_3 阳极材料目前研究的比较多,当在A位置掺杂碱土金属离子时,材料的电导率提高2个数量级。在B位掺杂过渡元素可显著提高材料的催化活性和离子电导率,为了进一步提高其电化学性能,将 CeO_2 基材料与掺杂的 LaCrO_3 进行复合,降低了还原气氛下该材料的极化电阻^[16]。因此,本文在前期的研究基础上采用机械混合的方法制备了不同比例的 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ (SMCO)和GDC复合阳极材料,拟通过GDC的引入,提高电极材料的氧离子电导率,改善电极反应速度。研究了两相的比例对复合阳极微观形貌和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 粉体制备

本实验采用柠檬酸低温燃烧法合成 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ (SMCO)和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ (GDC)。按化学计量配比称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配成溶液,然后根据柠檬酸的络合机理,按金属离子/柠檬酸=1:2(摩尔比)的量加入柠檬酸。在磁力搅拌器上加热搅拌直至形成透明澄清的溶胶,然后再于80℃水浴中加热10 h让水分蒸发形成凝胶。随后将所得凝胶在马弗炉里加热到300℃使其自燃烧得到黑色粉末,将所得的粉末在研钵中研磨均匀后放入高温炉中在800℃空气气氛中处理8 h充分除去粉体中的有机物,得到所需的 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ 前驱体粉。 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ (GDC)的制备:按化学计量比称去适量的 Gd_2O_3 粉末,将其溶于65%的浓硝酸中,然后再放入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液使之溶解,再按金属离子/柠檬酸=1:1.2(摩尔比)的量加入柠檬酸,用氨水调节溶液pH值为3,搅拌2 h,将搅拌好的溶液在80℃水浴中加热蒸发形成凝胶,将所得的凝胶在马弗炉里加热到300℃使其自燃烧得到前驱体粉末,将所得的粉末在研钵中研磨均匀后放入高温炉中在850℃空气气氛中煅烧6 h,充分除去前驱体粉体中的有机物,得到GDC粉体。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)的制备:首先将金属

镓和 La_2O_3 在浓硝酸中加热溶解,然后加入化学计量比的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,再按金属离子/柠檬酸/EDTA=1:1:1(摩尔比)的量加入柠檬酸和EDTA,使其充分搅拌,将搅拌好的溶液在80℃水浴中加热蒸发形成凝胶,将所得的凝胶在马弗炉里加热到300℃使其自燃烧得到前驱体粉末,将所得的粉末在研钵中研磨均匀后放入高温炉中在800℃空气气氛中煅烧6 h,充分除去前驱体粉体中的有机物。取一定量的LSGM前驱体粉,加入适量PVA作为粘结剂,研磨,干压成型,1450℃烧结6 h,得到致密的LSGM电解质片。

1.2 对称电池和单电池制备

对称电池的制备:本实验使用丝网印刷技术在电解质支撑体上制备单体固体氧化物燃料电池的多孔阳极膜。首先取一定量的复合阳极粉体,加入质量比为30%的可溶性淀粉作为造孔剂,先在研钵中干磨,然后再放入少量酒精湿磨使造孔剂均匀的分散在阳极粉体内,再加入适量的乙基纤维的松油醇溶液作为粘结剂,在研钵中充分研磨,使其均匀混合,得到粘稠状阳极浆料,然后采用丝网印刷法将浆料均匀涂覆在电解质片的一面,然后将其在烘箱烘干。对电解质另一面进行重复操作。然后放入高温炉内在空气中1200℃煅烧2 h。

单电池的制备:与上述对称电池的制备方法一样,不同的是将阴极浆料涂覆在电解质的另一面,然后在空气气氛中1000℃煅烧2 h。

1.3 结构与性能表征

采用日本理学D/max-A型转靶X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析SMCO与GDC的化学相容性。利用LEO-1450扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察样品的断面形貌。采用Solartron1260频率响应分析仪(Impedance/Gain-Phase Analyzer和1287电化学界面(Electrochemical Interface)来测量交流阻抗,频率范围为1 MHz-0.1 Hz,扰动电压为5 mV。用ZSimpWin软件对数据进行拟合。用银浆和银丝作为集流体,在电池的阳极侧通入燃料气,阴极侧为自然空气。电池的输出性能通过改变负载,测量相应的电压和电流得到。电池用Cerama-bond 552-VFG(Aremco)进行密封。然后,将电池和氧化铝管放入电阻炉中,用夹子固定,保证电池处于炉子的恒温带。开始升温,当温度达到230℃以上时开始通入燃料气。当温度升高到测试温度后,保温一段时间,开始测量电池工作数据。首先测量电池的开路电压,然后调节负载电阻,测量外电路的电压

和电流变化。

2 结果分析与讨论

SMCO与GDC的化学相容性是非常重要的,这将会影响复合阳极的性能,从而影响电池的性能。为了评价SMCO与GDC化学相容性,将SMCO与GDC($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$)粉末按质量比1:1混合,然后干压成型,在1250℃下空气气氛中煅烧6 h。煅烧后的样品研磨后,用XRD检测,结果如图1所示,SMCO/GDC样品中没发现杂质峰,均为单一的双钙钛矿和萤石结构,这说明SMCO阳极材料和GDC在1250℃以下有很好的化学相容性。

按照不同质量比将SMCO与GDC混合后涂覆在电解质一侧作为复合阳极,然后在空气中1250℃煅烧后的背散射照片,如图2所示。从图中可以看出,所有比例的复合阳极空隙分布均匀,并且相互连通,这有利于燃料气体在阳极的扩散,减小浓差极化。当GDC含量较少时,GDC以很小的颗粒分布在SMCO周围(图2a),随着GDC含量逐渐增大,会有很多颗粒团聚在一起分布在SMCO周围,且颗粒尺寸增大。

为了研究SMCO与GDC不同混合比例对电极极化电阻的影响,我们制备了以LSGM为电解质 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6/\text{GDC}$ 为电极的对称电池,测试

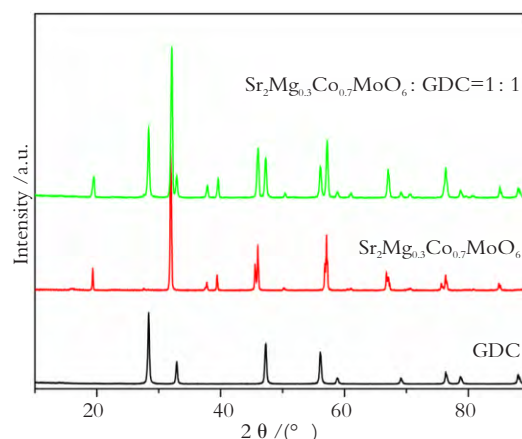


图1 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6$ 与GDC在1200℃下空气中煅烧6 h的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6/\text{GDC}$ fired at 1200℃ for 6 h in air

了800℃下电极反应的动力学过程,结果如图3所示。当SMCO与GDC的质量比为4:1时,极化电阻最小,这是由于少量GDC的加入,通过图2(a)可以很清楚的看到,GDC很均匀的分布在SMCO周围,并且颗粒很细小,这对电池反应过程中氧离子的传导是非常有利的。而且SMCO颗粒之间的结合也非常好,这也有利于电子和离子的传输。这将增加氧离子的扩散通道和电极反应的三相界面,促进了电极的反应过程。然而当GDC的量进一步增多时,

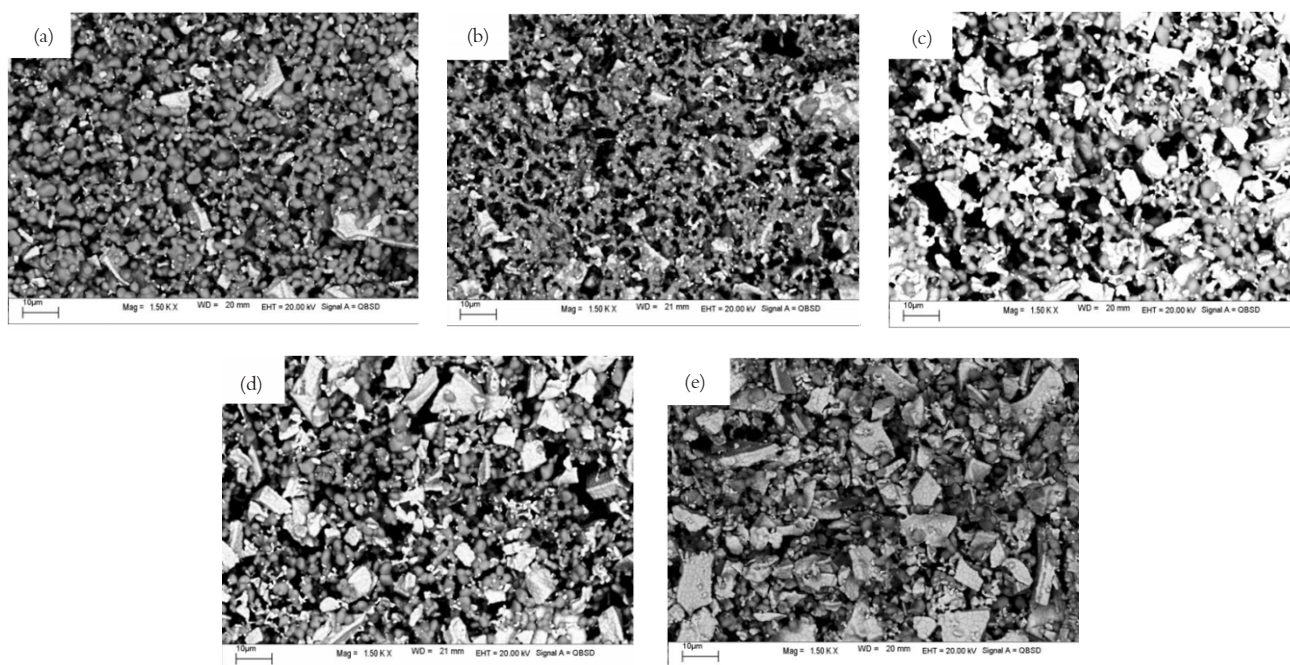


图2 1250℃在空气气氛中煅烧2 h后SMCO与GDC不同比例混合的复合阳极的背散射扫描电镜照片

(a) 4:1; (b) 3:2; (c) 1:1; (d) 2:3; (e) 1:4

Fig.2 Back scattering electron microscopy of SMCO/GDC sintered at 1250℃ for 2h in air (a) 4:1; (b) 3:2; (c) 1:1; (d) 2:3; (e) 1:4

极化电阻逐渐增大,通过图8-2(b)可以看到,GDC在SMCO周围的分布也很均匀并且很细小,但是极化电阻增大,这可能是GDC的量多了,导致对 H_2 起催化作用的SMCO量减少,从阻抗图中也可以很明显的看出,出现了一个非常明显的低频弧,这说明GDC含量的增加降低了气体在电极表面的吸脱附和电荷转移过程。根据图8-2(c-e)可以看出,当GDC含量过多时,会发生团聚,这样不仅会减少了催化活性位而且阻碍电子的传输通道,因此极化电阻增大。

图4给出了以厚度400 μm 的LSGM作为电解质, $SmBaCo_2O_{5.8}$ 为阴极,SMCO/GDC为阳极的单电池在800 $^{\circ}C$ 时氢气气氛下的功率密度曲线。由图可以看出,SMCO/GDC=4:1时,单电池的功率密度最大,要比纯双钙钛矿材料SMCO作为阳极时的

性能有所提高,这是由于GDC的加入增加了阳极-电解质-气体反应的三相界面。当GDC的比例进一步增多时,电池性能会下降,这主要是由于阳极的催化性能和电子电导率下降所导致的。

本工作是通过固相法来进行复合的,会存在混合不均匀,GDC电极颗粒较大等不足,以后可以通过用浸渍的方法来制备复合阳极,性能会得到进一步的提高。

3 结论

以 $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ 为基体加入GDC制备成复合电极,当 $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ 与GDC质量比为4:1时,性能最好。这主要是因为GDC的加入增加了阳极的氧离子电导率。当GDC的量进一步增加时,性能下降,这是由于阳极材料的电子导率和催化性能降低所导致的。

参考文献:

- [1]JIANG S P, YE Y, HE T, et al. Nanostructured palladium $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3/Y_2O_3-ZrO_2$ composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources, 2008, 185(1): 179-182.
- [2]罗凌虹, 叶辉华, 胡志敏, 等. 固体氧化物燃料电池NiO@GDC复合阳极制备及性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, (44)8: 2118-2122.
LUO Linghong, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2015, (44)8: 2118-2122.
- [3]KIM P, BRETT D J L, BRANDON N P. The effect of water content on the electrochemical impedance response and microstructure of Ni-CGO anodes for solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources, 2009, 189(2): 1060-1065.
- [4]刘忻. 固体氧化物燃料电池阳极材料研究进展[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 483-490.
LIU Xin. Journal of Ceramics, 2011, 32(3): 483-490.
- [5]CLEMMER R M C, CORBIN S F. The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications [J]. Solid State Ionics, 2009, 180(9-10): 721-730.
- [6]LOHSOONTORN P, BRETT D J L, BRANDON N P. The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H_2S with nickel-ceria anodes for Solid Oxide Fuel Cells [J]. J. Power Sources, 2008, 183(1): 232-239.
- [7]DING D, LI L, FENG K, et al. High performance Ni-Sm $_2O_3$ cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel

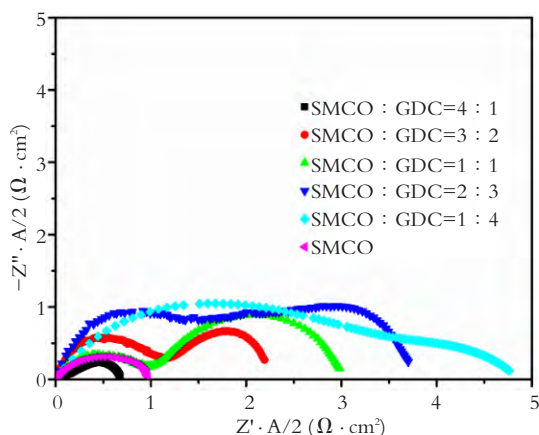


图3 $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC / LSGM / $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC 在800 $^{\circ}C$ 下5% H_2 /Ar气氛中的阻抗图谱

Fig.3 Impedance spectra of symmetrical $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC / LSGM / $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC cells recorded in 5% H_2 /Ar at 800 $^{\circ}C$

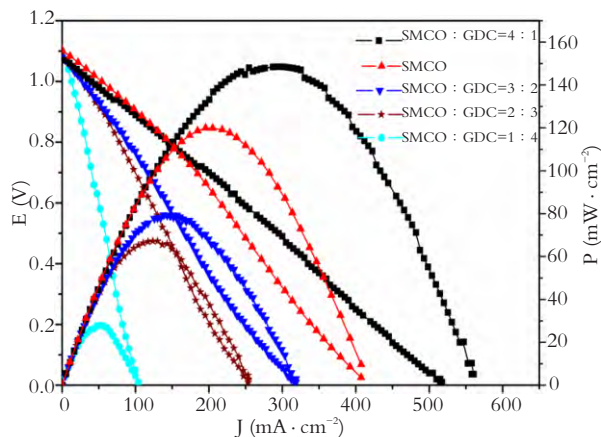


图4 $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC / LSGM / $SmBaCo_2O_{5.8}$ 在800 $^{\circ}C$ 下 H_2 气氛中的功率密度曲线

Fig.4 Power density of $Sr_2Mg_{0.3}Co_{0.7}MoO_6$ +GDC / LSGM / $SmBaCo_2O_{5.8}$ in H_2 at 800 $^{\circ}C$

- cells [J]. *J. Power Sources*, 2009, 187(2): 400–402.
- [8] 苗国栓, 周玉存, 王绍荣 化学浸渗工艺在固体氧化物燃料电池中的应用研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(4): 339–346.
- MIAO Guoshuan, et al. *Journal of Ceramics*, 2015, 36(4): 339–346.
- [9] KOH J H, YOO Y S, PARK J W, et al. Carbon deposition and cell performance of Ni–YSZ anode support SOFC with methane fuel [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(3–4): 157–166.
- [10] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid–oxide fuel cells [J]. *Science*, 2006, 312(5771): 254–257.
- [11] HUANG Y H, DASS R I, DENYSZYN J C, et al. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ an anode material for the solid oxide fuel cell [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(7): A1266–A1272.
- [12] MARRERO–LOPEZ D, PENA–MARTINEZ J, RUIZ–MORALES J C, et al. Synthesis phase stability and electrical conductivity of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ anode [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43(8–9): 2441–2450.
- [13] XIE Z X, ZHAO Hailei, DU Zhihong, et al. Effects of Co doping on the electrochemical performance of double perovskite oxide $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as anode material for solid oxide fuel cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116: 9734–9743.
- [14] GORTE R J, PARK S, VOHS J M, et al. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid–oxide fuel cell [J]. *Adv. Mater.*, 2000, 12(19): 1465–1469.
- [15] PARK S, CRACIUM R, VOHS J M, et al. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. methane oxidation [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(10): 3603–3605.
- [16] JIANG S P, CHEN X J, CHAN S H, et al. GDC–impregnated $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ anode for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(5): A850–A856.