

Ba_{1-x}Pr_xCoO₃阴极材料在中温 SOFC 中的应用

王金霞¹, 姚 璞¹, 许大鹏², 苏文辉²

(1. 宁波工程学院电子与信息工程学院, 宁波 315016; 2. 吉林大学物理学院凝聚态物理系, 长春 130023)

摘要 采用湿化学法合成系列阴极材料 Ba_{1-x}Pr_xCoO₃ ($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$). TG-DTA 和烧结曲线测试结果表明, 在 950 °C 时样品发生相变, 形成了晶相. 样品的 SEM 结果显示, Pr 离子掺杂到一定量时, 将抑制晶粒长大, 减少阴极的孔洞率. 单电池测量结果表明, 用 $x=0.5$ 的阴极材料制成的单电池表现出最好的输出特性, 具有最大短路电流密度和最大输出功率密度, 是掺杂 Y 的 BaCeO₃ 基电解质的一种优化配比阴极材料.

关键词 中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC); 阴极; 热重-差热; 烧结曲线

中图分类号 O642.2; O614.33; TM.911.4 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)11-2146-04

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其高效、洁净和对多种燃料的广泛适应性而具有广泛的市场应用前景^[1,2]. 目前, SOFC 领域的研究热点之一是对中温 SOFC 的电解质、阴极和阳极材料的研究^[3]. 其中最具有代表性的是关于钕酸钡基中温电解质材料的一系列研究^[4]. 而阴极材料作为 SOFC 的核心材料之一, 其性能直接影响 SOFC 的电压、电流密度特性和长时间工作的性能稳定性^[5,6].

本文采用湿化学法合成了 Ba_{1-x}Pr_xCoO₃ ($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 阴极材料, 通过 XRD 谱、TG-DTA 分析和烧结曲线分析了样品的成相过程, 考察了不同配比对其微结构的影响及其作为阴极材料对单电池性能的影响.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

德国 NETZSCH STA 449C TG/DTA 分析仪, 日本 SHIMADZU SSX-550 扫描电子显微镜, 英国 Solartron SI-1287 电化学界面测量仪.

实验所用硝酸盐均为分析纯.

1.2 样品制备

以 BaCO₃ (纯度 99.0%), Pr(NO₃)₃·5H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 为原料, 按照一定的化学计量比称料, 在一定温度下用浓硝酸将 BaCO₃ 溶解, 加入去离子水与其它硝酸盐混合, 用 100 °C 左右的水浴锅加热, 同时搅拌, 慢慢蒸发掉多余的水分直至干燥, 获得反应物前驱原粉体 Ba_{1-x}Pr_xCoO₃ ($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) [简称为 BPC(x) ($x=0.3\sim 0.6$)].

取 BPC($x=0.5$) 部分原粉留做 XRD 和 TG-DTA 测试. 再将原粉放在马弗炉中, 缓慢升温到 800 °C 保温 2 h, 自然退火至室温, 得到去除有机物的 BPC(x) 粉体, 取部分 BPC($x=0.5$) 粉体在 200 MPa 压力下压制成直径为 6 mm, 高度为 5.6 mm 的柱形体留做烧结曲线测试, 再取部分 BPC(x) ($x=0.3\sim 0.6$) 粉体留做单电池的阴极材料.

将其它粉体在 800 MPa 压力下压制成直径为 6 mm 的圆片, 在 1100 °C 的空气中烧结 8 h, 用扫描电子显微镜观测烧结体的形貌.

单电池的电解质片采用 1650 °C 下烧结 10 h 的 BaCe_{0.75}Y_{0.25}O₃ (简称为 BCY1450) 薄片, 直径为

收稿日期: 2007-03-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 30370406)和浙江省教育厅科研基金(批准号: 20060349)资助.

联系人简介: 王金霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事中温固体氧化物燃料电池研究. E-mail: wjx987654@yahoo.com.cn

13 mm, 厚度约为 1 mm. 在去除有机物的 $BPC(x)$ ($x=0.3 \sim 0.6$) 粉体中分别加入适量的水和粘结剂, 混合均匀成浆状物, 采用简单丝网印刷方法均匀地印刷在电解质片的一个面上, 其有效工作面积为 0.3 cm^2 , 在空气中干燥后, 放入马弗炉中缓慢升温至 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧 4 h, 形成多孔阴极. 以 Ag 膏为阳极并均匀地印刷在电解质片的另一面上, 有效工作面积为 0.3 cm^2 . 用 Ag 网格采集电流, 画在阴极材料的电极上, 并由 Ag 丝引出到外回路, 阳极也用 Ag 丝引出到外回路, 再次放在马弗炉中, 于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 20 min, 制成不同阴极配比 $BPC(x=0.3 \sim 0.6)$ 的 4 个单电池 $H_2(\text{wet})$, $Ag|BCY1450|BPC(x)$, $Air(\text{dry})$. 最后, 将电池放在加热炉中加热, 通入气体, 进行测试.

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析

图 1 为 $BPC(x=0.5)$ 粉体在不同温度下煅烧后的 XRD 谱. 经 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, 原粉的 XRD 谱峰强度很弱, 只能看到 $Ba(NO_3)_2$ 的衍射峰; 于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 XRD 谱除了 $Ba(NO_3)_2$ 相又出现了 Pr_2O_3 新相; 在 700 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 XRD 谱中出现了两个新相, 经过与 JCPDS 卡片对照, 确认为 $BaCoO_3$ 和 $PrCoO_3$ 钙钛矿中间相; 经 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后钙钛矿中间相几乎消失, 出现了一个新的钙钛矿相, 经过与 JCPDS 卡片对照, 为 $Ba_{0.4}Pr_{0.6}CoO_3$ 正交钙钛矿相.

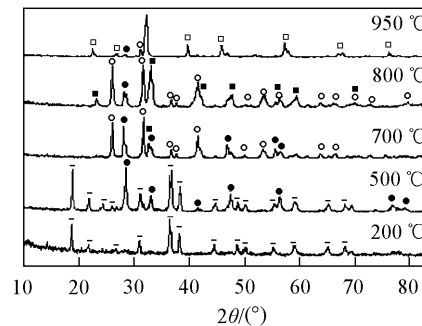


Fig. 1 XRD patterns of typical $BPC(x=0.5)$ at different temperatures

2.2 TG-DTA 结果分析和烧结曲线

图 2 为 $BPC(x=0.5)$ 粉体的 TG-DTA 曲线, 测试条件如下: 空气气氛, 室温 $\sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 从 XRD 谱的分析和图 2 可以看出, 样品的分解和钙钛矿的形成经过了几个明显的反应过程: (1) 温度低于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品一直在失重, 这一过程对应着样品中水份和残余有机物的蒸发过程. 在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近差热曲线存在一个非常明显的吸热峰, TGA 曲线显示失重也较为明显, 失重率为 1.68% , 这一温度应为样品中水的挥发过程; (2) 在 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, DTA 曲线上存在 3 个非常明显的吸热峰, 分别出现在 428 , 577 和 $679 \text{ }^\circ\text{C}$, TGA 显示在这 3 个温度附近的失重率分别为 6.7% , 2.7% 和 15.4% , 这一过程对应着 3 个硝酸盐的分解过程; (3) 在 $700 \sim 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后 TGA 曲线趋于平滑, 说明硝酸盐已全部分解完毕, DTA 在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个明显的吸热峰, 对应 TGA 曲线有 1.23% 的少量失重, 这一过程对应着中间相向新相 $Ba_{0.4}Pr_{0.6}CoO_3$ 的转变, 并伴随有少量晶格氧的释放.

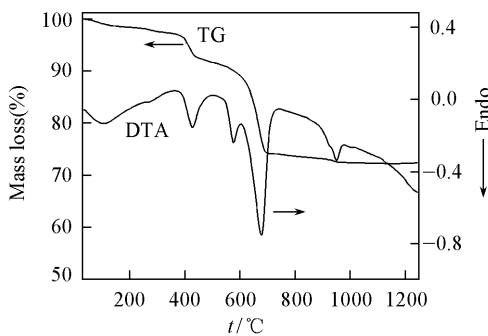


Fig. 2 TG-DTA curves of typical $BPC(x=0.5)$

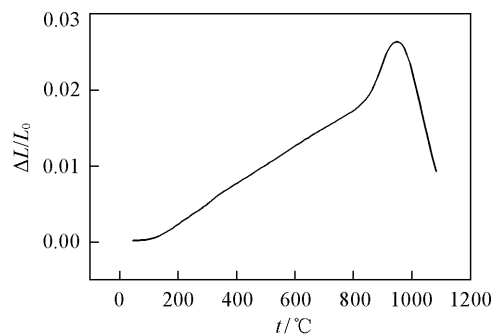


Fig. 3 Sintering curve of typical $BPC(x=0.5)$

图 3 为 $BPC(x=0.5)$ 柱形体的烧结曲线, 测试条件为: 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 工作气氛为空气, 气流速度为 $50 \text{ mL}/\text{min}$, 测温范围为 $45 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$. 从图 3 可看出, 样品的线性热膨胀率在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前呈均匀而缓慢的递增, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后样品急剧膨胀, 直到 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 急剧收缩. 结合图 1 和图 2 可知, 样

品从 850 °C 开始发生反应, 950 °C 时发生相变, 由不定形转变成规则单一的钙态矿晶相.

2.3 SEM 分析

图 4 为 1100 °C 烧结 10 h 时, BPC($x=0.3 \sim 0.6$) 样品的 SEM 照片. 由图 4 可见, Pr 离子掺杂量为 $x=0.3 \sim 0.5$ 的 3 个样品具有大致相同的微结构, 一些小晶粒团聚成为稍大的粒子团, 形成有利于气体传输的多孔电极. 由图 4 还可看出, 当掺杂量为 $x=0.6$ 时, 样品 BPC($x=0.6$) 的微结构变化较大, 晶粒较小, 晶粒大片地连接在一起, 阴极的孔洞率降低. 可见 Pr 离子掺杂到一定量时, 会抑制晶粒长大, 并伴有阴极孔洞率的减少.

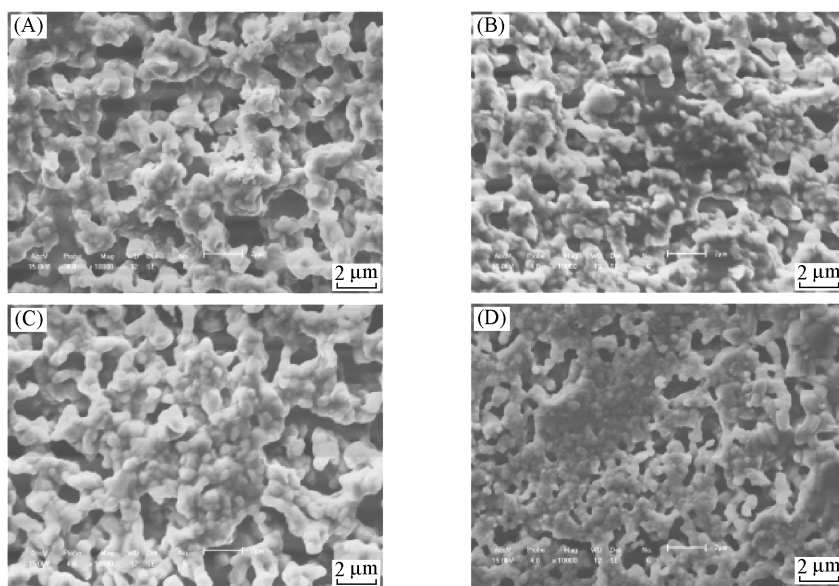


Fig. 4 SEM images of samples BPC

(A) $x=0.3$; (B) $x=0.4$; (C) $x=0.5$; (D) $x=0.6$.

2.4 单电池的输出特性

图 5 给出了不同阴极配比 BPC($x=0.3 \sim 0.6$) 的 H_2 (wet), Ag|BCY1450|BPC(x), Air (dry) 4 个单电池分别在 550 和 650 °C 的输出特性曲线. 由图 5 可以看出, 在相同温度下, 阴极材料中 Pr 离子掺杂量 x 对单电池的输出特性影响较大, 随着掺杂量 x 的增加, 单电池的最大短路电流和最大输出功率密度增大, 在 $x=0.5$ 时达到最大, 然后随着 x 的继续增加而减小. 当 $x=0.5$ 时单电池输出特性测量的结果为: 最大短路电流密度和最大输出功率密度于 550 °C 时分别为 130 mA/cm^2 和 37.6 mW/cm^2 , 650 °C 时分别为 166 mA/cm^2 和 55.0 mW/cm^2 .

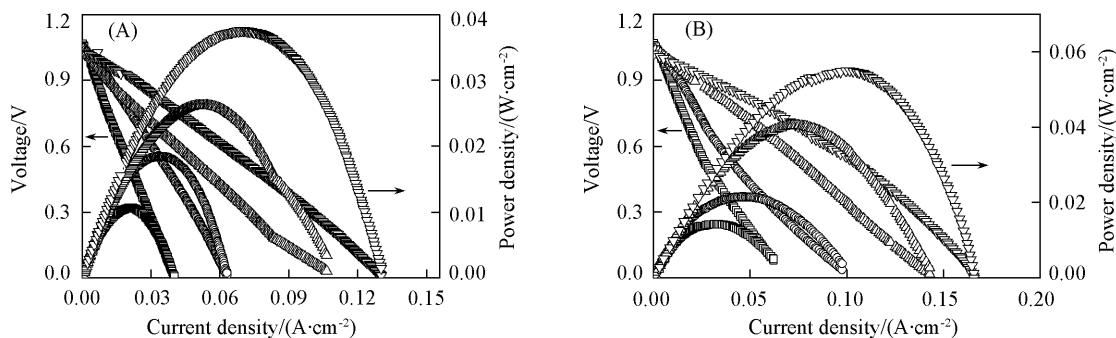


Fig. 5 Single fuel cell performance with cathodes BPC($x=0.3-0.6$) at different temperatures

(A) $t=550 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) $t=650 \text{ }^\circ\text{C}$. $\square-x=0.3$; $\circ-x=0.6$; $\triangle-x=0.4$; $\nabla-x=0.5$.

根据缺陷平衡理论, 高价态的 Pr 离子取代低价态的 Ba 离子时, 会增大阴极材料 $Ba_{1-x}Pr_xCoO_3$ 的电子导电性. 由图 4 还可知, Pr 离子掺杂到达一定量时($x=0.6$), 会抑制晶粒长大, 阴极的孔洞率减少. 而阴极的微观结构、阴极的孔隙率、孔的大小以及分布决定着气体扩散的难易程度, 进而影响单电池的输出性能. 所以阴极材料的电子导电性和微结构共同影响着单电池的输出特性, 结果是在相同

温度下, 阴极为 BPC($x=0.5$) 的单电池表现出最好的输出特性, 具有最大短路电流密度和最大输出功率密度.

实验获得的单电池性能指标与文献[7]报道的结果存在一定的差距, 我们认为这是由于 SOFC 制备工艺和采用的阳极材料尚有欠缺造成的.

3 结 论

采用湿化学法合成了钙钛矿氧化物阴极材料 $Ba_{1-x}Pr_xCoO_3$ ($x=0.3 \sim 0.6$) [简称为 BPC(x)], 得到如下结论:

(1) XRD 谱、TG-DTA 和烧结曲线测试结果表明, 700 °C 以后硝酸盐已全部分解完毕, 样品从 850 °C 开始发生反应, 950 °C 时发生相变, 形成了规则单一的钙态矿晶相.

(2) SEM 照片显示, 当 Pr 离子掺杂到一定量($x=0.5$)时, 会抑制晶粒长大, 减少阴极的孔洞率.

(3) 单电池的输出特性曲线结果是, 在相同温度下, 阴极掺杂量 $x=0.5$ 时的单电池表现为最好的输出特性, 具有最大短路电流密度和最大输出功率密度. 阴极材料的电子导电性和微结构共同影响了单电池的输出性能.

参 考 文 献

- [1] Minh N. Q. . Ceramic Fuel Cells. J. Am. Ceram. Soc. [J], 1993, **76**(3) : 563—588
- [2] HUANG Xi-Qiang(黄喜强), LU Zhe(吕哲), LIU Wei(刘巍), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(6) : 947—948
- [3] WANG Jin-Xia(王金霞), HOU Ri-Jing(侯日敬), JI Yuan(纪媛), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(3) : 501—507
- [4] Wang Jin-Xia, Su Wen-hui, Xu Da-Peng, *et al.* . Journal of Alloys and Compounds [J], 2006, **421**(1/2) : 45—48
- [5] Qiu L. , Ichikawa T. , Hirano A. , *et al.* . Solid State Ionics [J], 2003, **158** : 55—65
- [6] Tatsumi Ishihara, Satoko Fukui, Hiroyasu Nishiguchi, *et al.* . Solid State Ionics [J], 2002, **152/153** : 609—613
- [7] Takashi Hibino, Atsuko Hashimoto, Masanori Suzuki, *et al.* . J. Electrochem. Soc. [J], 2002, **149**(11) : A1503—A1508

Application of $Ba_{1-x}Pr_xCoO_3$ Cathode Materials in IT-SOFC

WANG Jin-Xia^{1*}, YAO Ying¹, XU Da-Peng², SU Wen-Hui²

(1. School of Electronic and Information Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. Department of Condensed Matter Physics, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract Cathode materials $Ba_{1-x}Pr_xCoO_3$ ($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) were prepared with wet chemical method. TG-DTA and sintering curves show that the materials were crystallized in a single perovskite phase at around 950 °C. The SEM images show that the prohibition of the particle growth and the decrease of the hole ratio were produced when the increase of Pr ions dopant to a certain quantity. The results of the single cell tests show that the fuel cell with the cathodes $x=0.5$ have the best output performance and the greatest short current density and the maximum output power density, so it has more proper ratio than the other samples and fit Y^{3+} -doped $BaCeO_3$ based solid electrolyte material perfectly.

Keywords IT-SOFC; Cathode; TG-DTA; Sintering Curve

(Ed. : S, I)