

## 柠檬酸-硝酸盐法制备中温 SOFC 材料

李彦<sup>1</sup>, 吴金星<sup>1</sup>, 赵大治<sup>2</sup>, 魏新利<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南电力试验研究院, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 采用燃烧合成的方法—柠檬酸-硝酸盐法合成中温固体氧化物燃料电池的电解质及电极材料的初始粉末. 电池的电解质材料是  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  (GDC), 阴极材料是  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  (LSCF), 还原前的阳极材料是掺  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 的 NiO. 借助 XRD 和 TG-DTA 等测试手段对材料的晶体结构和反应过程进行了分析. 实验结果表明, 柠檬酸-硝酸盐燃烧合成法能制备纳米级的电解质及电极材料的初始粉末, 燃烧合成中 pH 值的大小和合成后的烧结温度能很大的影响晶粒的成长和相的生成.

**关键词:** 柠檬酸-硝酸盐法; 阴极材料; 阳极材料

**中图分类号:** TM 911.4; O 482.4

**文献标识码:** A

### 0 引言

固体氧化物燃料电池是一种新型的高效洁净能源的转化装置. 中温固体氧化物燃料电池是固体氧化物燃料电池发展的必然趋势之一<sup>[1]</sup>. 中温固体氧化物燃料电池的原料制备目前主要采用的有固相反应法、水热合成法<sup>[2]</sup>、微波法等<sup>[3]</sup>. 这些方法都存在一定的不足之处, 如能耗高, 烧结致密度低等<sup>[4]</sup>. 柠檬酸-硝酸盐燃烧合成法是一种比较简单材料制备方法, 但该方法是否能制备单一晶体结构的中温固体氧化物燃料电池电极及电解质材料的原始粉末, 制备过程中溶液的 pH 值对晶体结晶的影响, 以及为制备阴极材料  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  (LSCF) 所需要的烧结温度等都有待进一步研究.

作者采用柠檬酸-硝酸盐燃烧合成法制备  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC) 电解质,  $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (NiO-SDC) 阳极和 LSCF 阴极材料的初始粉末, 分析了合成工艺对晶体成长及材料的性能和稳定性的影响.

### 1 实验

#### 1.1 阳极材料的合成

按  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ -NiO (SDC 与 NiO 质量比

别为 2:1 和 4:1) 的化学计量比称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 用稀硝酸溶解  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 用蒸馏水溶解  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 将二者混合, 再加入金属离子摩尔数 1.5 倍的柠檬酸, 加入氨水调节 pH 值为 7、4 或 2, 混合均匀后倒入烧杯中置于电炉上加热直至燃烧, 形成泡沫状粉末后于 850 °C 排去余碳即得到 SDC-NiO 粉末.

#### 1.2 电解质材料的合成

按  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  的化学计量比称取  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 用稀硝酸溶解  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 用蒸馏水溶解  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 将二者混合, 再加入金属离子摩尔数 1.5 倍的柠檬酸; 加入氨水调节 pH 值为 7, 混合均匀后倒入烧杯中置于电炉上加热直至燃烧, 形成泡沫状粉末后于 600 °C 排去余碳即得到 GDC 粉末.

#### 1.3 阴极材料的合成

按  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  的化学计量比配备相应成分的硝酸盐  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 溶解于蒸馏水中, 加入金属离子摩尔数 1.5 倍的柠檬酸, 加入少量氨水调节  $\text{pH} \leq 5$ , 混合均匀后倒入烧杯中置于电炉上加热直至燃烧, 形成泡沫状粉末后一部分分别以 700 °C 和 1 100 °C 煅烧 5 h, 另取一部

收稿日期: 2006-10-10; 修订日期: 2006-11-30

基金项目: 郑州大学“十五”“211 工程”重点建设学科: 能源科学与技术

作者简介: 李彦(1978-), 女, 辽宁丹东人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事新能源方面的研究工作.

分压成直径为 25 mm,厚度为 1 mm 左右的圆片,压片时所用的压力为 20 MPa,时间为 3 min. 然后在 1 100 °C 下煅烧 5 h.

### 1.2 TG-DTA 测试

用 TGA/SDTA 851° 型热天平对合成后的三种粉末进行了空气气氛下的热解(TG)和差热(DTA)实验,空气流量为 70 mL/min. 其中,阳极材料是燃烧合成的混合液中 pH 值调到了 4, NiO 和 SDC 的质量比为 1:2 的排炭后的样品,测量的温度范围为 25 ~ 1 350 °C,升温速率为 14 °C/min. 排炭后的 GDC 电解质材料是在 100 ~ 1 350 °C 下进行的动态升温试验,其中 100 ~ 600 °C 时的升温速率为 100 °C/min, 600 ~ 1 350 °C 的升温速率为 14 °C/min;测试的阴极材料是 700 °C 条件下烧结 5 h 后所得到的样品,测试的温度范围为 100 ~ 1 350 °C,其中 100 ~ 600 °C 时的升温速率为 100 °C/min, 600 ~ 1 350 °C 的升温速率为 14 °C/min.

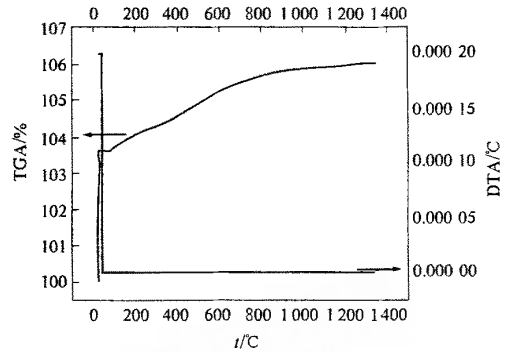
### 1.3 XRD 测试

用 D-max-ra 型 X 射线衍射仪对粉末进行物相分析,扫描速率为 8 °/min,  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$ ), 单晶硅做内标.

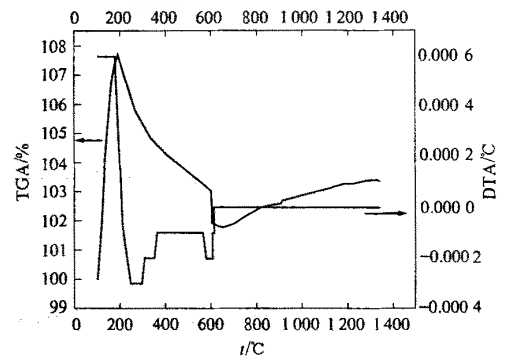
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 TG-DTA 分析

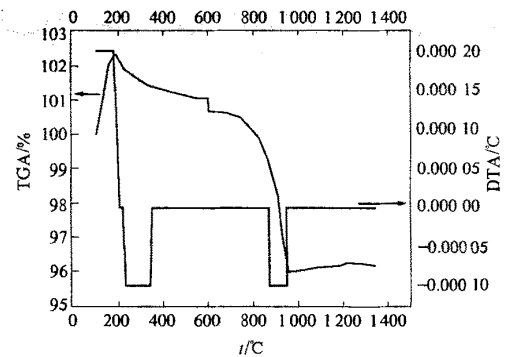
图 1(a)、(b)、(c) 分别为  $m(\text{NiO}):m(\text{SDC}) = 1:3$  的阳极材料、GDC 电解质材料、LSCF 阴极材料的 TG-DTA 曲线. 由图可见, NiO/SDC 阳极材料在开始的时候,重量有一突增,这一般认为是实验开始时的空气气流突然进入的结果. 之后,样品的重量仍略有增加,但差热曲线一直为零,说明没有反应的发生,样品重量的略增可能是实验误差所致. GDC 电解质材料在实验开始的时候,重量有一突增,这与前面的分析一致,之后的样品重量几乎没有什么变化. 其差热曲线在 600 °C 有一吸热显示,这与实验的升温速率突然改变有关. 由于该样品是经过 600 °C 排炭后的样品,所以我们重点看 600 °C 以后的变化, 600 °C 以后的吸放热为零,所以我们认为即使在 1 350 °C 下工作, GDC 材料也是比较稳定的,不会有新相生成. 700 °C 烧结后的阴极材料在 800 °C ~ 1 000 °C 重量有一突然降低,失重率达到 7.5%,同时伴有明显的吸热过程,说明此温度段很可能有固相反应发生,与后面的 XRD 分析结果一致.



(a) NiO/SDC 阳极



(b) GDC 电解质



(c) LSCF 阴极

图 1 电池材料的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of SOFC material

### 2.2 XRD 分析

图 2 所示为不同 NiO 含量、不同溶液 pH 值燃烧合成的 SDC-NiO 粉末的 X 射线衍射图谱. 由图可见, 燃烧合成的 SDC 和 NiO 分别成相, 没有新相生成, 由 XRD 谱通过 scherrer 公式计算得到的阳极粉末的粒度均为 20 nm 左右的纳米级材料. 同时可以看出, pH 值对晶粒和晶面的成长有较大影响, pH 值为 7 溶液燃烧生成的阳极粉末的衍射峰窄且高, 说明此时晶体能较好地成相, 晶面发育完全, 制备出较为理想的阳极材料. 之所以产

生这种结果主要是因为反应过程中氢氧根离子的分解能使反应活性大大增加,加剧了反应的进行。

图3所示为电解质  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  的 XRD 图谱。由图可见,燃烧合成的 GDC 电解质粉末具有  $\text{CeO}_2$  的立方萤石结构,成相较好,没有杂相生成,晶粒晶面发育得也很成熟,由 XRD 谱通过 scher-

rer 公式计算得到的电解质粉末的粒度为 12.2 nm。超细粉体的巨大表面积能使材料的燃烧驱动力增加,加速烧结过程,一般认为较低温度下即可形成高致密度的电解质膜,而传统的固相反应法合成的样品的烧结温度一般要高于 1 500  $^{\circ}\text{C}$ 。

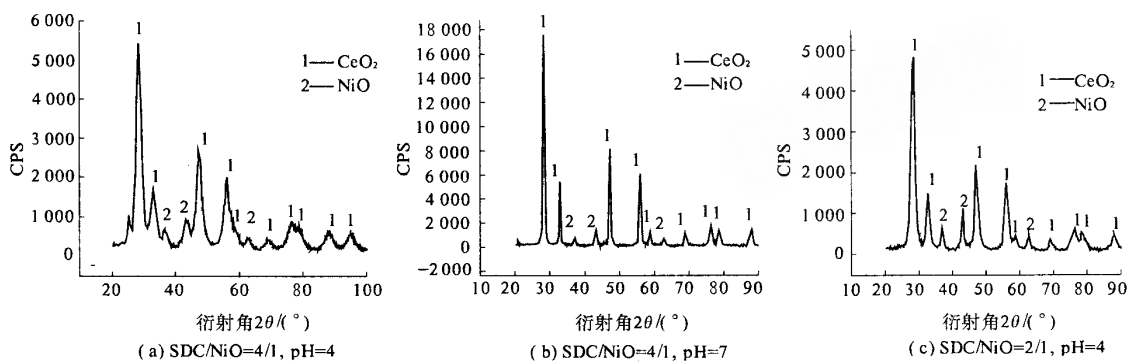


图2 SDC-NiO 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of SDC-NiO powder

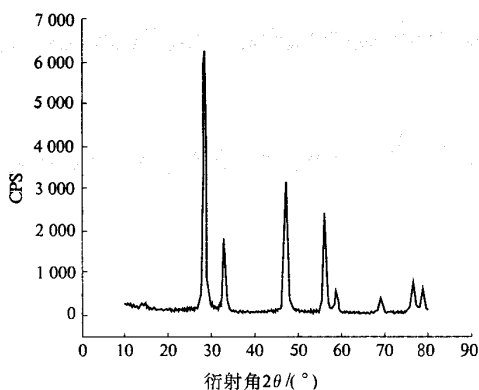


图3 GDC 粉体的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of GDC powder

和 1 100  $^{\circ}\text{C}$  烧结 5 h 及先经过 20 MPa 下压片后再进行 1 100  $^{\circ}\text{C}$  烧结 5 h 后样品的 XRD 图谱。由图可见,700  $^{\circ}\text{C}$  烧结的菱方形钙钛矿主要是  $\text{LaFeO}_3$ , 并形成了大量的  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  离子和电子导电性较差,是我们所不希望出现的物质。1 100  $^{\circ}\text{C}$  烧结的粉末和薄片几乎没有什么差别,说明粉末受到一定压力的挤压对成相没有什么影响,它们都形成了部分菱方形的钙钛矿  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$  和部分菱方形晶系的  $\text{LaFeO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  (部分  $\text{LaCoO}_3$  的 XRD 图谱与  $\text{LaFeO}_3$  重合,图中没有标出),没有观察到  $\text{SrCO}_3$  的存在。一般认为,950  $^{\circ}\text{C}$  以上  $\text{SrCO}_3$  会发生分解<sup>[5]</sup>, Sr 进入了钙钛矿结构,从而形成  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 。

图4所示为 LSCF 的初级粉体分别经 700  $^{\circ}\text{C}$

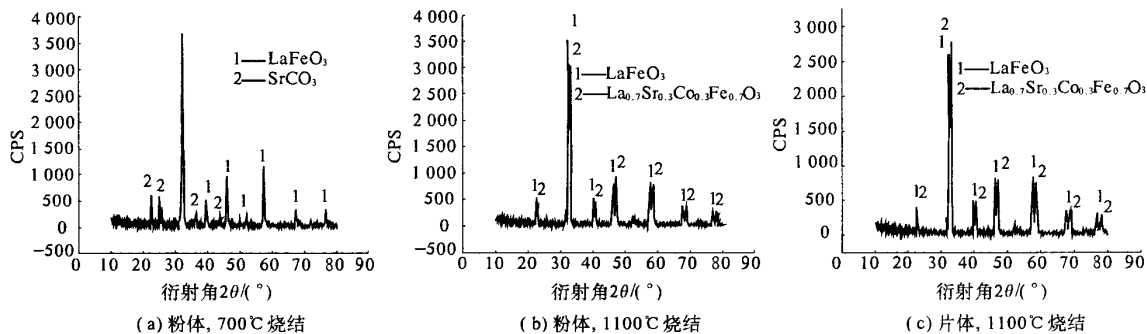


图4 阴极材料的 X 射线衍射谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of cathode material

ABO<sub>3</sub> 型结构的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 中, Sr<sup>2+</sup> 取代部分 La<sup>3+</sup>, 产生 A 位缺陷, 同时产生部分氧空位. Co<sup>3+</sup> 部分取代 Fe<sup>3+</sup>, 由于 Co 比 Fe 更易以低价态存在, Co 含量增加时, 为达到电荷平衡, 会使氧空位增加<sup>[6]</sup>. 所以虽然 LaFeO<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub> 也是钙钛矿结构, 但由于没有 Sr 与 La、Co 与 Fe 的相互取代, 氧离子的导电性会相应降低.

### 3 结论

(1) 柠檬酸-硝酸盐燃烧合成法能合成成相较好的电解质和阳极材料的初始粉末, 该粉末为纳米级材料, TG-DTA 分析显示电解质粉末具有好的稳定性, 高温下没有发生相变.

(2) NiO-SDC 阳极材料的 XRD 分析表明, 不同的 pH 值对合成的阳极粉末晶粒和晶面的成长有较大影响, pH 值为 7 的溶液合成的阳极粉末生长较为完全, 成相较好.

(3) 阴极材料的 XRD 分析表明, 950 ℃ 以上的烧结温度才能使晶粒发育较好, 较低温度烧结的样品不能形成钙钛矿结构的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> 阴极材料, 并且有大量的 SrCO<sub>3</sub> 存在, 这将严重影响材料的导电性能. 但是即使是 1 100 ℃ 烧结的阴极粉末, 仍然存在大量的 LaFeO<sub>3</sub>, 具体原因有

待进一步研究.

### 参考文献:

- [1] CHOY K, BAI W, CHAROJROCHKUL S, et al. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium[J]. Journal of Power Sources, 1998, 71: 361 - 369.
- [2] 李广社, 毛雅春, 李莉萍, 等. 纳米晶 (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(BiO<sub>1.5</sub>)<sub>x</sub> 与离子输运性质研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(5): 684 - 689.
- [3] 冯守华, 庞广生, 徐如人. 微波诱导合成固体快离子导电材料[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(10): 1495 - 1499.
- [4] VAN HERLE J, HORITA T, KAWADA T, et al. Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm)-doped ceria electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1996, (86 ~ 88): 1255 - 1258.
- [5] WALLER D, LANE J A, KILNER J A, et al. The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1996, (86 ~ 88): 767 - 772.
- [6] TERAOKA Y, ZHANG H M, OKAMOTO K. Mixed ionic-electronic conductivity of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxides[J]. Mater. Res. Bull., 1998, 23(1): 51 - 58.

## Study on the Preparation of IT-SOFC Electrolyte and Electrode Material by Citric Acid-nitrate Method

LI Yan<sup>1</sup>, WU Jin-xing<sup>1</sup>, ZHAO Da-zhi<sup>2</sup>, WEI Xin-li<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Electric Power Research Institute, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Electrode and electrolyte material fitting to IT-SOFC were synthesized by the combination of sol gel and citric acid-nitrate low temperature self-propagating combustion method. Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC) and La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> (LSCF) are used as electrolyte and cathode material respectively, while NiO-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (NiO-SDC) is a perfect anode precursor material. The crystal structure and reaction progress were investigated with XRD and TG-DTA. The results show that the electrode and electrolyte material with the diameter of tens of nm can be synthesized using sol gel and citric acid-nitrate low temperature self-propagating combustion method. Crystal growth and crystal structure depends strongly on pH value and the sinter temperature.

**Key words:** citric acid-nitrate method; cathode material; anode material