

新型固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的电化学性能研究

李 强* 薛兆辉 赵 辉 霍丽华

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用固相法合成了固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极材料 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 利用 XRD 和 SEM 对其结构和微观形貌进行了表征。结果表明该阴极材料与固体电解质 $\text{Sm}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)在 1000 °C 烧结时不发生化学反应, 且烧结 4 h 后, 二者之间可形成良好的接触界面。利用交流阻抗谱技术对阴极材料的电化学性能进行研究, 结果显示, 阴极上的反应过程主要为电荷的迁移反应, 其中 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在空气中 700 °C 下具有最小的极化电阻为 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。当测试温度为 700 °C 时, 阴极电流密度为 $74 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 阴极过电位为 100 mV。

关键词: 固体氧化物燃料电池; $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 阴极材料; 电化学性能

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1349-05

Electrochemical Properties of New Cathode Materials $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_5$ for SOFC

LI Qiang* XUE Zhao-Hui ZHAO Hui HUO Li-Hua

(Key Laboratory of Functional Inorganic Materials Chemistry of Ministry of Education,
School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: Cathode materials $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_5$ for SOFC (solid oxide fuel cell) were prepared by solid state reaction. The structure and morphology of the electrodes were characterized by XRD and SEM, respectively. The results show that no reaction occurred between the electrode and the $\text{Sm}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) electrolyte at 1000 °C and the electrode formed good contact with the electrolyte after sintered at 1000 °C for 4 h. AC impedance spectroscopy measurements were used to study the cathode performance. The charge transfer process was found to be the rate-limiting step of the electrode reactions. The $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ cathode gave the polarization resistance (R_p) of $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C in air. $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ cathode exhibits the lowest overpotential of about 100 mV at a current density of $74 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 700 °C in air.

Key words: solid oxide fuel cell (SOFC); $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ cathode material; electrochemical properties

最近, 一些具有电子和氧离子混合传导的 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 型复合氧化物成为人们研究的热点材料。这类材料主要包括层状钙钛矿结构, 如 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.46}$ (Ln 为稀土元素)、 $\text{LaBaCuFeO}_{5.46}$ 和 $\text{YBaCuCoO}_{5.46}$ 等氧化物和钙铁石结构, 如 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 等氧化物^[1-3]。由于具有良好的晶体结构、独特的电化学性能以及较高催化活性, 这些氧化物在新材料开发方

面得到了高度的重视^[4,5]。有关 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 型层状钙钛矿结构氧化物用于 SOFC 阴极材料的研究最近也有一些报道, 并且表现出较好的电化学性能。Tarancón 等报道了 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.46}$ 氧化物阴极材料在不同固体电解质上的电化学性能, 发现当测试温度为 700 °C 时, 电极的极化电阻最小值为 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[6]。同时, Kim 等研究了 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.46}$ 阴极材料的氧扩散及表

收稿日期: 2009-04-20。收修改稿日期: 2009-05-25。

教育部新世纪优秀人才支持计划、黑龙江省教育厅(No.11531274)、教育部留学归国人员科研启动基金资助。

*通讯联系人。E-mail: hematite1211@yahoo.com.cn

第一作者: 李 强, 男, 31 岁, 博士, 讲师, 会员登记号: S060016479P; 研究方向: 固体电化学。

面交换性能,结果显示,在测试温度范围内该材料具有很好的氧扩散能力;同时,电化学测试结果显示,在较低的测试温度下(600 °C), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.46}$ 阴极材料具有较小的极化电阻($0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$)^[7]。从上述的研究可以发现,对 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 系列氧化物阴极材料的研究,主要集中在层状钙钛矿结构钴系氧化物。这类材料在高温混合电导率和电催化活性方面表现出较为满意的结果,但纯钴系氧化物普遍存在着高热膨胀系数这一特点,与传统的固体电解质在热匹配方面存在着一定的不足,这大大限制了该类材料在 SOFC 中的应用范围。

而 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 型钙铁石结构氧化物在结构上与钙钛矿类型氧化物相似,可以看成是 B-O 八面体层和 B-O 四面体层相互交叠而成的钙钛矿结构^[8]。这类氧化物在工业催化、巨磁阻材料、压敏材料和高温超导体方面都有相关的报导,并且表现出较好的电学、磁学和催化性能^[9-11]。到目前为止,有关 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 型钙铁石结构材料用于固体氧化物燃料电池电极方面的研究还未见报道。同传统的 ABO_3 型钙钛矿结构氧化物 LSM 和 LSCF 电极材料相比较,这类材料在化学稳定性、电化学性能以及热膨胀性能等方面显示了明显的优势,这些都预示着 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 型钙铁石结构氧化物是一种潜在的 SOFC 阴极材料^[12,13]。

Shaula 等人研究了 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的热膨胀性能及离子-电子混合电导率。通过实验结果,发现该类材料具有很好的化学稳定性和热稳定性,并且其与固体电解质 CGO、SDC 具有很好的热匹配性^[14]。Sharma 等报道了 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 作为锂离子电池电极材料的电化学性能,结果显示该材料具有很好的长时间工作稳定性和较好的充放电性能^[15]。但 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 在中温区范围内电催化活性较低,进而导致材料界面极化电阻的增加,这对 SOFC 阴极材料来讲是十分不利的。相关的研究表明,在钙钛矿及类钙钛矿结构氧化物中部分掺杂取代 Sr^{2+} , 可以有效地改善材料的电化学性能,并且能有效降低材料的极化电阻^[16,17]。为此,本文以 Sr^{2+} 掺杂的钙铁石结构氧化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 为研究对象,通过对材料进行电化学性能测试,考察其作为固体氧化物燃料电池阴极材料的可行性。

1 实验部分

1.1 电极材料的制备

$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 电极

材料采用高温固相法制备:按化学计量比分别称取 CaCO_3 (分析纯,上海试剂一厂)、 SrCO_3 (分析纯,天津市津科精细化工研究所)和 Fe_2O_3 (分析纯,天津市双船化学试剂厂),混合研磨 40 min 后,在空气中 1000 °C 烧结 24 h,自然冷却至室温,得到产物。产物相纯度及化学稳定性通过 XRD 来进行表征。

1.2 电极的制备

取适量的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 粉末,加入含 3% 乙基纤维素的松油醇溶液,进行研磨,得到的浆状物均匀地涂在 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 陶瓷片的一侧作为工作电极, Pt 参比电极制备于工作电极的同一侧,在另一侧均匀地涂上金浆作为对电极,然后在空气中 900~1100 °C 烧结 4 h,得到测试电池。 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 粉末制备见文献^[18]。SDC 陶瓷片由粉末在 220 MPa 下加压成型,再于 1350 °C 烧结 10 h 得到。工作电极与对电极上面均铺有 Pt 集流网,并通过 Pt 丝与电化学仪器相联,电极的微观结构用 SEM (日立 HITACHI S-4700) 进行观察。

1.3 材料的结构及电化学性能表征

合成的粉料采用日本理学 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析,工作电流 10 mA,管压 40 kV, Cu $K\alpha$ 靶辐射。电极的电化学性能用交流阻抗技术进行研究 (Autolab PGStat 30 电化学工作站),扫描频率 1 MHz~0.01 Hz,测试条件为空气-氮气混合气氛,温度为 500~700 °C。阴极极化曲线的测定通过电压阶梯扫描得到。阴极上的极化过电位通过下式计算: $\eta_{\text{WE}} = \Delta U_{\text{WR}} - iR_{\text{el}}$, 其中 η_{WE} 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 系列氧化物的 XRD 图。与标准 XRD 衍射数据库 PDF 卡的特征衍射峰进行比较,发现粉体的 XRD 为单一的钙铁石结构 (PDF-18-0286),说明采用固相法所合成的粉体为单相,没有其他杂相生成。

为了考察材料的化学稳定性对电极性能的影响,将 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 与 SDC 粉体进行混合,在 1000 °C 下空气中烧结 6 h,通过该混合粉体的 XRD (图 2) 检测发现,图中各个衍射峰分别归属于 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 SDC 的特征衍射峰,没有其他杂峰出现,因此,可以认为该系列氧化物与 SDC 在 1000

℃范围内不会发生化学反应,两者具有很好的高温化学相容性。

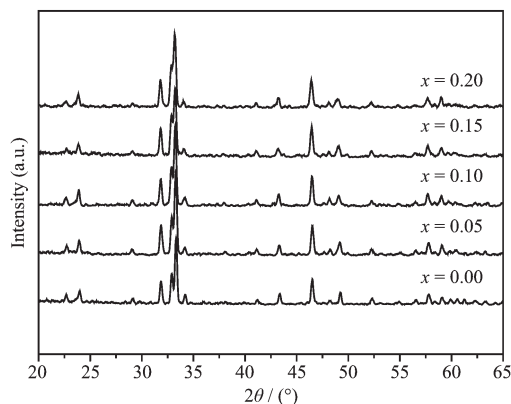


图 1 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) powder

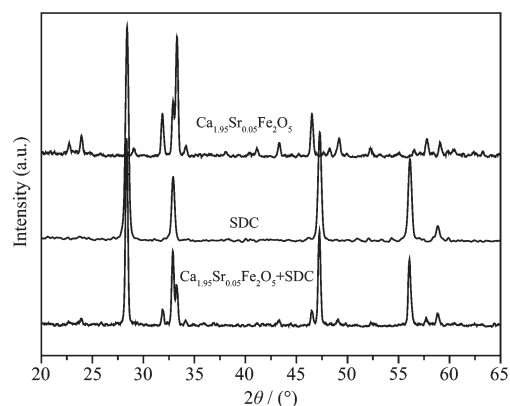


图 2 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 SDC 粉末烧结后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$, SDC and $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5+\text{SDC}$ powder

2.2 电化学性能测试

为了考察烧结温度对电极电化学性能的影响,测试了在不同温度烧结 4 h 得到的 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在空气中 700 ℃条件下的阻抗谱,如图 3 所示。可以看出,经过 900 ℃烧结的电极,其极化电阻大于 1000 ℃烧结所得到的阻值。我们认为可能是由于较低的烧结温度不能使电极粒子之间以及电极粒子与电解质界面形成良好的接触,粒子之间相互独立,连结不够充分,而导致界面电阻的增加。而经过 1100 ℃烧结后,电极发生烧熔和相互渗透现象,电极和电解质已发生化学反应。类似的现象在以前的阴极材料研究体系也有所发现^[19]。图 4(a)和(b)分别为 1000 ℃烧结的 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极表面及横断面 SEM 图像。可以看出,电极表面粒子尺寸约为 550 nm,粒子

之间有一定的烧结连接,形成较好的多孔结构,孔径大小约为 1 μm,电极与电解质的界面之间结合良好。根据以上结果,我们确定电极在 SDC 固体电解质上最佳的烧结温度为 1000 ℃。

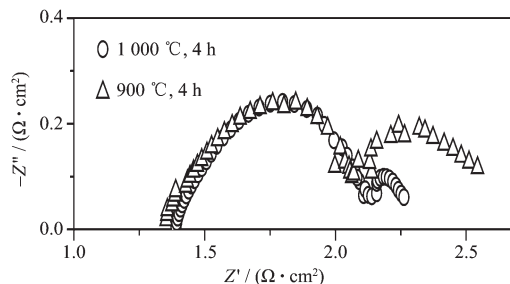
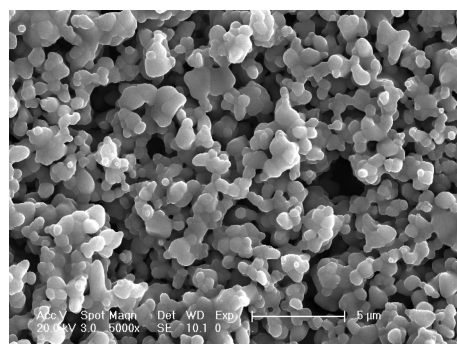
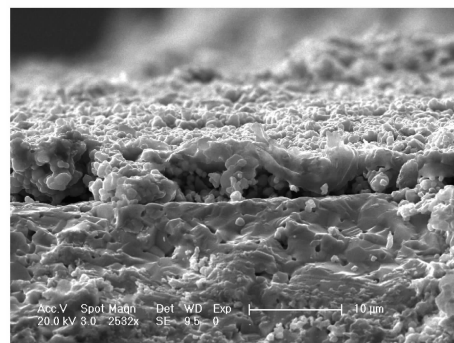


图 3 在不同温度下烧结的 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在 700 ℃空气中测得的阻抗谱

Fig.3 Impedance plots of $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrode sintered at different temperatures for 4 h and then measured at 700 ℃ in air



(a)



(b)

图 4 1000 ℃烧结后的 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极表面(a)及电极和电解质横断面(b)的 SEM 图

Fig.4 SEM image (a) and the cross-section image (b) of the $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrode sintered at 1000 ℃

通过研究发现, $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 中 Sr 的相对含量对于电极的极化电阻有较大影响。图 5 为在空气中测量得到的不同 Sr 含量的电极极化电阻(R_p)随温度的变化曲线,可以看到当 Sr 的掺杂量为 0.05 时,电极 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的极化电阻最小,当测试温度为

700 °C 时,其数值为 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这一数值要小于文献报道的 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.48}$ 阴极材料^[20],预示着该类材料是一种潜在的 SOFC 阴极材料。综上所述, $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极的最佳制备条件为 $x=0.05$,在空气中 1000 °C 下烧结 4 h。因此,在下面的研究中我们只考察在最佳制备条件下得到的电极 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的电化学性质。

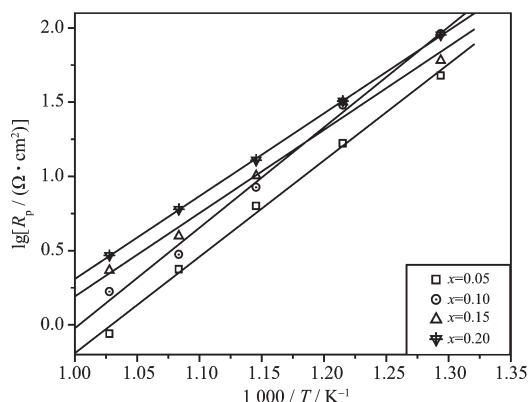


图 5 在空气中 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极极化电阻的 Arrhenius 图

Fig.5 Arrhenius plots of the polarization resistances of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrodes under air

为了明确电极上的反应动力学过程,我们分别研究了电极的极化电阻随测试温度和氧分压的变化情况。图 6 是 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在 700 °C 不同氧分压下的交流阻抗谱。由图可见,电极的极化电阻随着氧分压的增加而逐渐减小,谱图中明显观察到低频和高频段出现的 2 个圆弧。利用极化电阻在不同氧分压下的数值,我们得到了在 700、650、600 °C 测试条件下 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极的极化电阻 R_p 随氧分压的变化曲线,如图 7 所示。同样可以看出,在 3 种测试温度条件下极化电阻 R_p 随着氧分压的增大而减小。极化电阻随氧分压的变化可以通过下式来描述: $R=R_0 \cdot (P_{\text{O}_2})^n$, n 的数值反映了电极上发生的电化学反应的类型^[21,22]。

$$n=1, \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_{2,\text{ads.}}$$

$$n=\frac{1}{2}, \text{O}_{2,\text{ads.}} \rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{ads.}}$$

$$n=\frac{1}{4}, \text{O}_{\text{ads.}}+2\text{e}'+\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^{\times}$$

从图 7 我们得到 R_p 对应的 n 值分别在 0.20~0.22 之间。这样可以判断 R_p 所代表的是电极上发生的电荷迁移反应,这表明在测试温度和氧分压范围内,电极上电化学反应为电荷迁移反应。类似的现象在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 阴极材料研究中也有所报道^[23]。

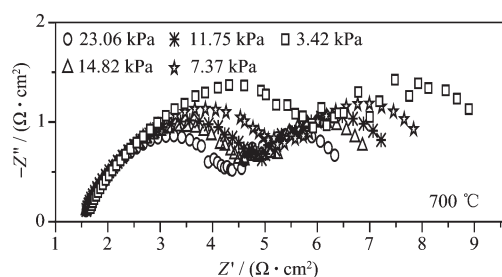


图 6 700 °C 下 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在不同氧分压下的阻抗谱

Fig.6 Impedance plots of $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrode at 700 °C under various oxygen partial pressures

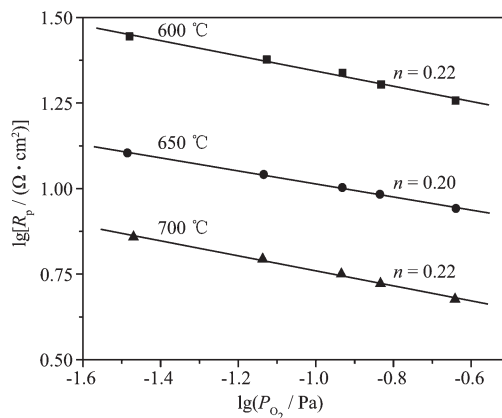


图 7 不同温度下 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极极化电阻随氧分压的变化曲线

Fig.7 Polarization resistance (R_p) of $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrode vs P_{O_2} at various temperatures

在电池实际工作时电极电位与平衡电位会有偏离,这种现象称为电极的极化,偏离的电压称为电极的过电位。电极的极化程度可以用过电位的大小来分析,它的高低直接影响到电池的输出特性与

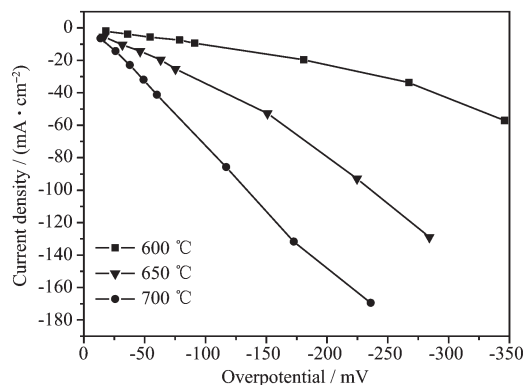


图 8 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在空气中不同温度下的直流极化曲线

Fig.8 Overpotential-current density curves for $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ electrode measured in air at various temperatures

指标。本文采用电压阶梯扫描法,测试了 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极的阴极极化性能。图 8 为 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极在空气中不同温度下测量得到的电流-阴极过电位极化曲线,可以看出在相同的电流密度下随着测试温度的升高, $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的阴极过电位逐渐降低。当测试温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 阴极电流密度为 $74\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,阴极过电位为 100 mV ,这一结果比同温度下 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料测试的阴极过电位具有更小的数值^[24]。可以预见该阴极材料这种低极化电位性能对改善电极性能有很重要的意义。

3 结 论

采用固相法合成了 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ 阴极材料。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中烧结得到的电极与 SDC 电解质可形成良好的接触界面,其中当 Sr 掺杂量为 0.05 时,电极 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的极化电阻值最小,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $0.95\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。氧分压测试结果显示,阴极上的反应过程主要为电极上发生的电荷迁移反应。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的测试条件下,当 $\text{Ca}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_5$ 电极阴极过电位为 100 mV 时,电流密度达 $74\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Gu H T, Chen H, Gao L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **34**:2416~2420
- [2] Zhou Q J, He T M, He Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**:80~83
- [3] Yang Y, Sun Y B, Jiang Y S. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **96**: 234~239
- [4] Zhang K, Ge L, Ran R, et al. *Acta Mater.*, **2008**, **56**:4876~4889
- [5] Hirabayashi D, Yoshikawa T, Mochizuki K, et al. *Catal. Lett.*, **2006**, **110**:269~274
- [6] Tarancón A, Martínez J P, López D M, et al. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**:2372~2378
- [7] Kim G, Wang S, Jacobson A J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **7**:2500~2505
- [8] Berastegui P, Eriksson S G, Hull S. *Mater. Res. Bull.*, **1999**, **34**:303~314
- [9] Leonidov I A, Kozhevnikov V L, Patrakeeve M V, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **144**:361~369
- [10] Isupova L A, Tsybulya S V, Kryukova G N, et al. *Kinet. Catal.*, **2002**, **143**:132~139
- [11] MU Bai-Lin(牟柏林), YANG Yang(杨 阳). *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(9):1151~1153
- [12] Patrakeeve M V, Leonidov I A, Kozhevnikov V L, et al. *Solid State Sci.*, **2004**, **6**:907~913
- [13] Kharton V V, Marozau I P, Vyshatko N P, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, **38**:773~782
- [14] Shaula A L, Pivak Y V, Waerenborgh J C, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:2923~2930
- [15] Sharma N, Shaju K M, Subba R G V, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:1035~1043
- [16] Li Q, Zhao H, Huo L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**:1508~1512
- [17] WANG Ya-Nan(王亚楠), ZHOU He-Ping(周和平). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1558~1563
- [18] Cong L G, He T M, Ji Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **348**: 325~331
- [19] Li Q, Fan Y, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **167**:64~68
- [20] Liu Y. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **477**:860~862
- [21] Takeda Y, Kanno R, Noda M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**:2656~2661
- [22] Sicbeit E, Hammouche A, Kleitz M, et al. *Electrochim. Acta*, **1995**, **40**:1741~1753
- [23] LI Qiang(李 强), FAN Yong(范 勇), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(11):2025~2030
- [24] Martínez J P, Tarancón A, López D M, et al. *Fuel Cell*, **2008**, **5**:351~359