

$(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 复合阴极的制备及电化学性质

盛 双¹ 赵 辉^{*1} 郝举红² 孙丽萍^{*1} 霍丽华¹

(¹ 黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(² 哈尔滨远东理工学院, 哈尔滨 150025)

摘要: 采用 EDTA-柠檬酸盐法制备了 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (PLNCG), 并与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) 形成复合阴极 PLNCG-CGO。XRD 和 SEM 分析结果表明 PLNCG 与 CGO 在 1 000 °C 具有较好的化学相容性。电化学阻抗测试结果表明 PLNCG-30%CGO 复合阴极在 700 °C 的极化电阻为 $0.092 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 过电位为 39.3 mV 时, 电流密度达到 $113.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。氧分压分析表明电极反应的速率控制步骤为电荷转移过程。阳极支撑单电池 (Ni-CGO/CGO/PLNCG-30%CGO) 在 700 °C 的最大输出功率密度达到 $569 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 开路电压 (OCV) 为 0.76 V。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFCs); 复合阴极; PLNCG-CGO; 电极反应

中图分类号: O614.33; O614.121; O614.81*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)12-2143-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.275

Preparation and Electrochemical Properties of $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ Composite Cathode

SHENG Shuang¹ ZHAO Hui^{*1} HAO Ju-Hong² SUN Li-Ping^{*1} HUO Li-Hua¹

(¹Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(²Harbin Far East Institute of Technology, Harbin 150025, China)

Abstract: $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (PLNCG) is prepared by EDTA-citrate process, and forms composite cathode with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). XRD and SEM results demonstrate that PLNCG is chemical compatible with CGO at 1 000 °C. The electrochemical measurements show that the polarization resistance (R_p) of PLNCG-30%CGO is $0.092 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C. When the current density reaches $113.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the cathode overpotential is only 39.3 mV at 700 °C in air. The oxygen partial pressure dependence of R_p indicates that the rate limiting step of the composite cathode is charge transfer process. The maximum power density of anode-support single cell (Ni-CGO/CGO/PLNCG-30%CGO) reaches $569 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 700 °C with open circuit voltage (OCV) of 0.76 V.

Keywords: intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs); composite cathode; PLNCG-CGO; electrode reaction

固体氧化物燃料电池(SOFC)能够将化学能直接转化为电能, 具有能量转化效率高, 环境友好等诸多

优点, 是最具发展前景的能量转换装置之一^[1]。SOFC 较高的工作温度(通常大于 900 °C)常常导致一系列

收稿日期: 2016-07-08。收修改稿日期: 2016-10-14。

国家自然科学基金(No.51302069, 51372073)、高等学校博士学科点专项科研基金(No.20132301110002)、黑龙江省自然科学基金(No. E2016051)和人事部留学人员科技活动择优资助项目(No.2014-240)资助。

*通信联系人。E-mail: lipingsun98@yahoo.com

问题,实现工作温度的中低温化具有重要意义。作为重要组件之一,SOFC 阴极性能的优劣直接影响电池的输出生性能。伴随操作温度的降低,传统阴极材料的极化电阻急剧增大,因此开发中低温(500~700 °C)下具有较高催化活性的新型阴极材料成为研究热点^[2-7]。

钴基氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[8]、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ^[9-10]、 $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ^[11]等在中低温下具有较低的极化电阻及较高的电催化活性,作为中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料已得到广泛研究。然而钴基材料较大的热膨胀系数及较高制备成本等缺点制约其大规模应用^[10]。近来研究表明 Pr_2NiO_4 具有较好的电催化活性^[13-14],但是其结构稳定性较差。研究发现 Pr 位掺杂 La, Ni 位掺杂 Cu 能有效改善其高温相稳定性^[15-17]。Ishihara 等发现在 $\text{Pr}_2(\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_{4+\delta}$ 中引入 d^{10} 结构的 Ga^{3+} 能产生更多的间隙氧,进而增强其氧渗透性^[18]。Peng 等进一步合成了 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (PLNCG),证实其作为 SOFC 阴极材料具有潜在的研究价值^[19]。

大量研究结果表明,在阴极材料中引入离子导电相(如 CGO)可以有效降低阴极过电位,提升电化学性能^[20-24]。这是因为对于电子电导为主的阴极材料,其离子电导率较低,氧还原反应一般仅限于电极、电解质及空气的三相接触界面;而对于离子-电子混合导电的阴极材料,虽然三相界面反应区会向阴极内部扩展,但也仅限于电极/电解质界面附近较窄的范围。因此在电极材料中加入离子导电相,电极反应区域将扩展到整个阴极内部,同时 CGO 的高氧离子电导率能够有效改善复合电极的氧离子传导能力。迄今为止,PLNCG 与离子导电材料形成复合电极的研究还未见报道。考虑到 PLNCG 较好的阴极性能,本文将其与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) 材料进行复合,进一步改善电极的氧催化还原性能,并探索 PLNCG 电极的电化学反应机理。

1 实验部分

1.1 PLNCG 和 CGO 粉体的制备

采用 EDTA-柠檬酸盐法制备 PLNCG 材料。准确称取分析纯的 Pr_6O_{11} 、 La_2O_3 、 NiO 、 Ga_2O_3 、 CuO 溶于 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸中,配置成金属离子浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液。按照化学计量配比 $n_{\text{Pr}}:n_{\text{La}}:n_{\text{Ni}}:n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ga}}=1.8:0.2:0.74:0.21:0.05$ 准确移取上述溶液,再按照总的金属离子、EDTA、柠檬酸的物质的量比例为

1:1:2 加入 EDTA 与柠檬酸,搅拌使其完全溶解。加入氨水调节溶液的 pH 值为 7, 80 °C 搅拌直至生成暗绿色凝胶, 180 °C 烘箱中干燥, 950 °C 煅烧 10 h 得到 PLNCG 粉体。CGO 粉体的制备参照文献^[25]。

1.2 测试电池的制备

将 CGO 粉体在 220 MPa 加压成型, 1 200 °C 烧结 12 h, 1 400 °C 烧结 24 h, 得到致密度约为 95% 的电解质圆片。将 PLNCG 与 CGO 粉末按照不同质量百分比混合(表示为 PLNCG- $x\%$ CGO, $x=0, 10, 20, 30, 40$), 加入适量松油醇(含 3% 乙基纤维素), 充分研磨使其混合均匀。将得到的浆料对称涂在 CGO 电解质圆片的两侧, 然后在空气中不同温度(900~1 100 °C)下烧结 2 h 制成对称电极半电池。

三电极半电池的制备: 将上述浆料均匀地涂在 CGO 电解质基片的一侧, 作为工作电极(WE); 另一侧对称地涂上 Pt 浆作为对电极(CE)。Pt 丝粘结在工作电极一侧作为参比电极(RE), 1 000 °C 烧结 2 h。

称取一定质量阳极粉(质量比 $m_{\text{NiO}}:m_{\text{CGO}}=6:4$) 和 CGO 电解质粉末, 采取双粉干压法在 120 MPa 下压制成直径为 15 mm 的阳极支撑半电池素坯, 1 350 °C 烧结 4 h。再将阴极浆料均匀涂在电解质薄膜上, 1000 °C 烧结 2 h, 得到阳极支撑型单电池(Ni-CGO/CGO/PLNCG-CGO)。

1.3 材料的测试及表征

粉体材料的物相采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行表征分析。射线管电压为 40 kV, 工作电流 10 mA, 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$)。电极的微观形貌采用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行观测。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), 频率范围 $10^{-2}\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$, 温度范围 500~700 °C, 空气与 N_2 的混合气氛。阴极极化曲线采用电压阶梯扫描技术测试, 并利用公式 $\eta_{\text{WE}}=\Delta U_{\text{WR}}-iR_{\text{el}}$ 计算阴极极化过电位, 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。采用 Biologic VSP(SN 0315)装置测试阳极支撑单电池的输出性能, 以加湿的 H_2 (含体积分数约 3% 的 H_2O) 为燃料气, 空气为氧化气, 测试温度 600~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相及高温化学稳定性

图 1 (a) 为 PLNCG 粉体室温下的 XRD 图、

Rietveld 精修结果、二者的差值及 Bragg 衍射峰位置。可见所有的衍射峰均归属为 PLNCG 的衍射峰, 没有其他杂相生成。精修结果显示 PLNCG 为四方晶系, 空间群为 $I4/mmm$; 计算得到的晶胞参数: $a=b=0.383\ 23\ \text{nm}$, $c=1.255\ 26\ \text{nm}$, $R_p=8.72\%$, $R_{wp}=10.83\%$ 。Rietveld 精修结果与文献^[26]报道的结果一致, 表明所合成的材料为单一的 PLNCG 物相。

为了考察 PLNCG 与 CGO 电解质材料的高温化学稳定性, 将两种粉体按照质量百分比为 7:3 的比

例进行混合, 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 空气中煅烧 $10\ \text{h}$ 。图 1(b) 为混合粉体煅烧后的 XRD 图、Rietveld 精修结果、二者的差值及 Bragg 衍射峰位置。计算得到 PLNCG 的晶胞参数为: $a=b=0.382\ 99\ \text{nm}$, $c=1.253\ 92\ \text{nm}$, 电解质 CGO 的晶胞参数为 $a=b=c=0.541\ 19\ \text{nm}$, $R_p=9.69\%$; $R_{wp}=11.73\%$, 与标准数据对比并未发现有明显改变, 且在图中未发现其他杂峰。表明 PLNCG-CGO 混合粉体在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 未发生化学反应, 两者之间具有较好的高温化学相容性。

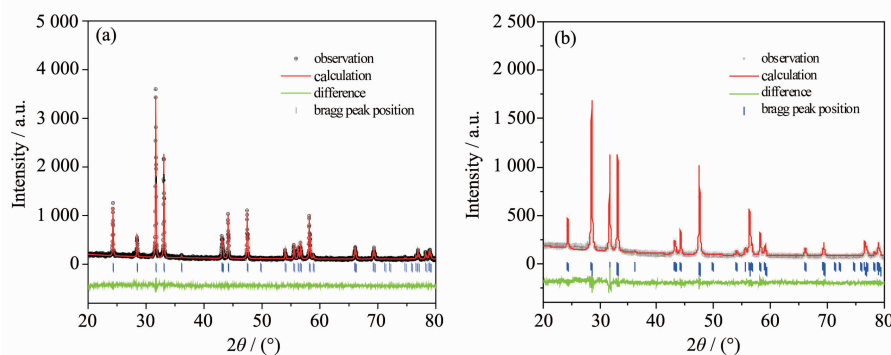


图 1 (a) PLNCG, (b) PLNCG-CGO 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 $10\ \text{h}$ 后粉体的 XRD 图、Rietveld 精修结果、二者的差值及 Bragg 衍射峰位置

Fig.1 Experimental and calculated XRD patterns and the difference between them, calculated Bragg peaks positions for (a) PLNCG and (b) PLNCG-CGO mixed powders after sintered at $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ for $10\ \text{h}$

2.2 电极微观结构表征

电极的烧结情况直接影响其性能的优化。图 2 为 PLNCG-30%CGO 复合阴极表面及横断面的 SEM 图。可见当电极的烧结温度为 $900\ ^\circ\text{C}$ 时, 电极粒子之间的烧结连接不够充分(图 2(a)); 而 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 烧结后的电极表面, 粒子之间明显发生了熔融、团聚现象

(图 2(c))。图 2(b) 为 PLNCG-30%CGO 复合阴极在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结后的表面 SEM 图。可以观察到 PLNCG 与 CGO 粒子之间存在一定的烧结连接, 且电极内部形成了较好的孔隙结构, 这有利于电荷的传输和气体扩散。电极材料与电解质之间形成良好接触, 电极厚度约为 $20\ \mu\text{m}$ (图 2(d))。

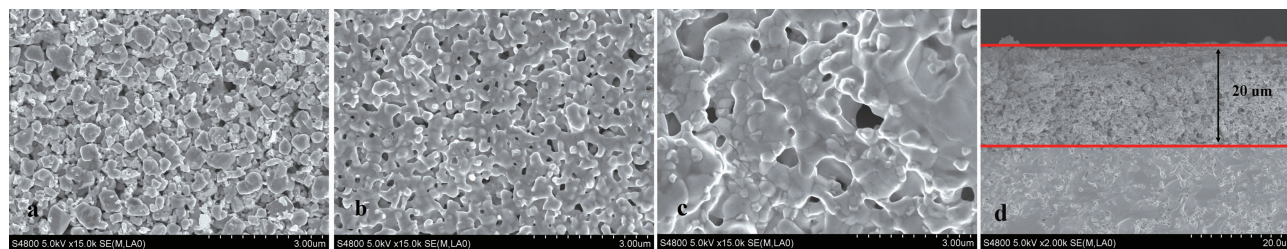


图 2 不同烧结温度下 PLNCG-30%CGO 复合阴极表面(a) $900\ ^\circ\text{C}$ (b) $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ (c) $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 及横断面(d) $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of PLNCG-30%CGO composite electrode sintered at various temperatures, surface (a) $900\ ^\circ\text{C}$ (b) $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ (c) $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ and cross-section (d) $1\ 000\ ^\circ\text{C}$

2.3 电化学表征

为了进一步验证烧结温度对电极性能的影响, 测试了不同温度烧结的复合电极在 $700\ ^\circ\text{C}$ 空气中的阻抗谱(图 3)。可见阻抗谱均由 2 个弧构成。采用图 3 所示等效电路对 EIS 数据进行拟合分析, 其中 R_d

为电解质及导线的欧姆电阻, Q_H 与 Q_L 分别为 2 个常相位元件, R_H 、 R_L 分别代表高频弧与低频弧对应的极化电阻值, 总的极化电阻 $R_p=R_H+R_L$ 。由拟合结果可见电极烧结温度对于 R_H 与 R_L 均有一定的影响(图 3)。当烧结温度由 $900\ ^\circ\text{C}$ 升高到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, R_H

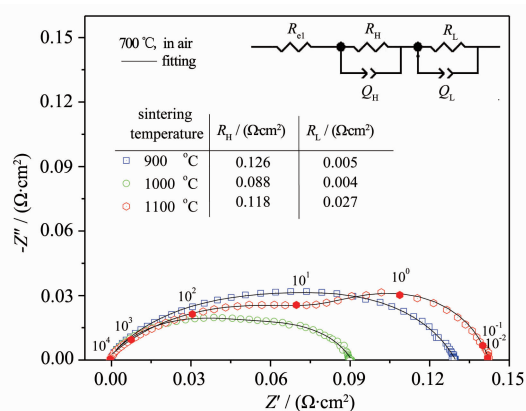


图 3 不同温度条件下烧结 2 h 的 PLNCG-30%CGO 复合电极在 700 °C 空气中测得的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectra of PLNCG-30%CGO electrode sintered at different temperatures for 2 h and then measured at 700 °C in air

值降低了 30%, R_L 值变化并不明显; 而当烧结温度继续上升到 1 100 °C 时, R_L 值显著增大, 且在低频区出现明显半圆弧。由此确定电极的最佳烧结温度为 1 000 °C。电极烧结温度对于极化电阻产生影响的主要原因, 可能是由于 900 °C 烧结的电极粒子之间连接不良, 导致电荷在传导过程中受到阻碍; 而温度过高导致粒子团聚, 电极有效面积减少。阻抗的分析结果与 SEM 测试结果相符(图 2)。类似的烧结温度影响电极极化电阻的现象在其他文献也有报道^[27-29]。

CGO 的相对含量对复合阴极的极化电阻有较大的影响。图 4 为空气中 700 °C 测得的不同含量 CGO 复合阴极的阻抗谱图。采用图 3 所示等效电路进行拟合分析, 发现复合阴极的极化电阻随着 CGO

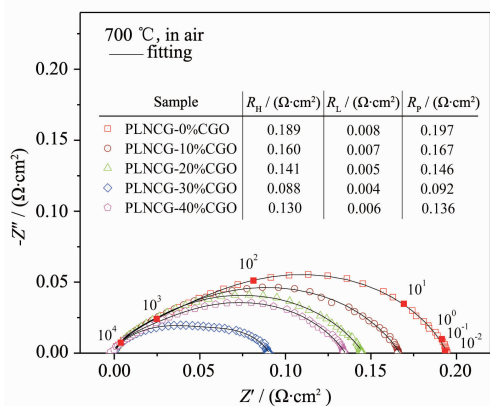


图 4 PLNCG-x%CGO(x=0, 10, 20, 30, 40)阴极在空气中 700 °C 测得的阻抗谱图

Fig.4 Impedance spectra of PLNCG-x%CGO(x=0, 10, 20, 30, 40) cathode measured at 700 °C in air

复合量的增加而逐渐减小, 且主要表现在高频区域。当 CGO 复合量从 0 增加到 30%, R_H 从 0.189 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 0.088 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 降低了约 53.44%, R_p 值也由 0.197 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 0.092 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这种性能的提高可以解释为: 具有离子导电性的 CGO 改善了复合电极中的氧传导路径, 扩大了电化学反应区域, 使氧还原反应由电极与电解质交界处扩散到了整个阴极层^[30]。而当复合量为 40% 时, 电极的极化电阻反而变大($R_p=0.136 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。这主要是由于 CGO 的加入量过多, 电子的传输路径受到阻塞, 进而使电极的导电性降低, 极化电阻增大^[31]。

为了研究电极上的反应动力学过程, 本文测试了 700 °C 不同氧分压下 PLNCG-30%CGO 复合阴极的阻抗谱图。由图 5a 可见, 不同氧分压测试的阻抗谱均由 2 个曲线弧组成, 且高频弧对应的阻抗值大于低频弧, 说明高频区所对应的电化学反应过程为电极反应的速控步骤。采用图 3 中所示的等效电路对得到的阻抗谱进行拟合分析, 并根据以下公式计算每一个曲线弧所对应的电容值和弛豫频率 f :

$$C = \frac{(RQ)^{1/n}}{R} \quad (1)$$

$$C = \frac{(RQ)^{-1/n}}{2\pi} \quad (2)$$

式中 Q 为常相位元件, n 代表与真实电容的相似程度 ($n=1$ 时, $Q=C$), R 为曲线弧对应的阻抗数值^[32]。由 Q 、 n 和 R 计算出高频弧(频率 $10^4 \sim 10^2$ Hz)对应的电容值为 $10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (表 1)。根据文献可知, 这种典型的电容值涉及的是氧原子在电极表面上的电荷转移反应(charge transfer reaction)^[33-34]; 低频弧(频率低于 10^2 Hz)对应的电容值为 $10^{-1} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 为氧分子的吸附、扩散过程^[32]。作为对比, 在相同实验条件下测试了 PLNCG 阴极的电化学交流阻抗(图 5(b))。发现 PLNCG 阴极在不同氧分压下测试的阻抗谱图也是由 2 个曲线弧构成, 拟合结果显示高频弧(频率 $10^4 \sim 10^2$ Hz)对应电容值为 $10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ (表 2), 低频弧(频率低于 10^2 Hz)对应的电容值为 $10^{-1} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与复合阴极的电容值一致, 表明 CGO 的加入并未改变 PLNCG 阴极的电化学反应机理。另外对比表 1 和表 2 的拟合数据可见, 同一氧分压下 PLNCG-30%CGO 复合阴极的 R_p 值均小于 PLNCG 阴极, 这一结果进一步说明复合 CGO 后, 电极上的氧还原反应活性位点增加, 氧的传导路径得到改善, 促进了电极上的电化学反应过程。

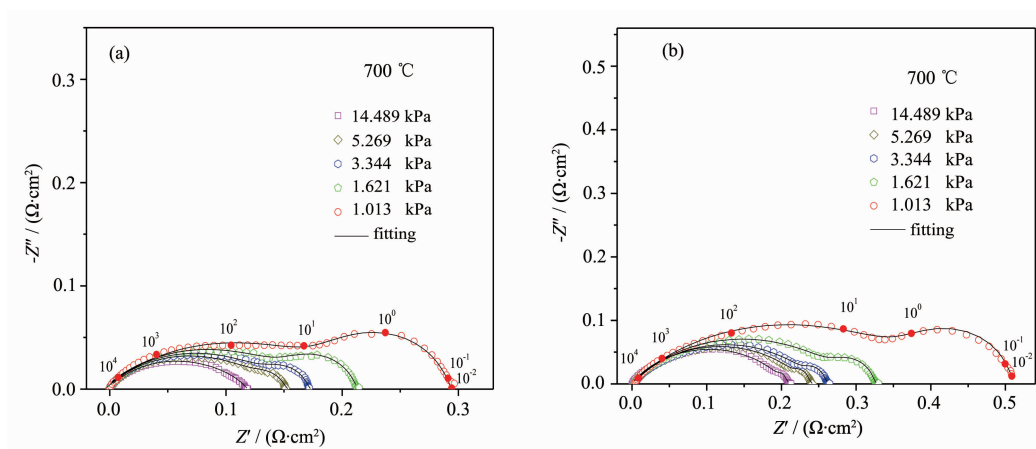


图 5 700 °C 不同氧分压 (a) PLNCG-30%CGO (b) PLNCG 的阻抗谱图

Fig.5 Impedance spectra for (a) PLNCG-30%CGO and (b) PLNCG at 700 °C under various oxygen partial pressures

表 1 700 °C 不同氧分压下 PLNCG-30%CGO 复合阴极阻抗谱拟合后的 R_H 、 R_L 及对应的电容值与弛豫频率Table 1 Fitted impedance spectra values R_H , R_L , capacitance, and relaxation frequency of composite cathode PLNCG-30% CGO at 700 °C under various oxygen partial pressures

$P_{\text{O}_2} / \text{kPa}$	14.489	5.269	3.344	1.621	1.013
$R_H / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.115	0.144	0.158	0.173	0.210
$Q_H / (\text{F}^{1-n} \cdot \text{s}^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.021	0.020	0.019	0.019	0.021
n_H	0.553	0.531	0.530	0.524	0.511
$C_H / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.610×10^{-4}	1.140×10^{-4}	1.101×10^{-4}	1.054×10^{-4}	1.170×10^{-4}
f_H / Hz	8.601×10^3	9.696×10^3	9.155×10^3	8.729×10^3	6.483×10^3
$R_L / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.006	0.014	0.023	0.046	0.094
$Q_L / (\text{F}^{1-n} \cdot \text{s}^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.550	0.447	0.305	0.227	0.225
n_L	0.910	0.941	0.971	0.963	0.962
$C_L / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.312 6	0.325 2	0.263 0	0.190 5	0.193 2
f_L / Hz	84.90	34.98	26.32	18.17	8.768
$R_P / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.121	0.158	0.181	0.219	0.304

表 2 700 °C 不同氧分压下 PLNCG 阴极阻抗谱拟合后的 R_H 、 R_L 及对应的电容值与弛豫频率Table 2 Fitted impedance spectra values R_H , R_L , capacitance, and relaxation frequency of cathode PLNCG at 700 °C under various oxygen partial pressures

$P_{\text{O}_2} / \text{kPa}$	14.489	5.269	3.344	1.621	1.013
$R_H / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.207	0.226	0.239	0.268	0.409
$Q_H / (\text{F}^{1-n} \cdot \text{s}^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.037	0.043	0.014	0.018	0.017
n_H	0.573	0.551	0.598	0.603	0.525
$C_H / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	9.806×10^{-4}	9.853×10^{-4}	3.034×10^{-4}	5.371×10^{-4}	1.897×10^{-4}
f_H / Hz	7.845×10^2	7.151×10^2	2.196×10^3	1.106×10^3	2.052×10^3
$R_L / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.009	0.018	0.027	0.063	0.119
$Q_L / (\text{F}^{1-n} \cdot \text{s}^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.252	0.326	0.656	0.700	0.381
n_L	0.980	0.971	0.951	0.917	0.920
$C_L / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.222 6	0.279 6	0.532 9	0.527 7	0.291 1
f_L / Hz	79.50	31.64	11.07	4.79	4.596
$R_P / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.216	0.244	0.266	0.331	0.528

为了进一步讨论复合电极上的电化学反应机理,我们将极化电阻与对应氧分压作图(图 6)。由图可见极化电阻与氧分压的变化关系可以通过以下公式来进行描述:

$$R_p = R_p^0 P_{O_2}^{-n}$$

式中的 n 值反映了电极上发生的电化学反应类型^[35-36]。

$$n=1 \quad O_{2(g)} \rightleftharpoons O_{2,ads}$$

$$n=\frac{1}{2} \quad O_{2,ads} \rightleftharpoons 2O_{ads}$$

$$n=\frac{1}{4} \quad O_{ads} + 2e' + V_O^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons O_O^{\times}$$

$$n=\frac{3}{8} \quad O_{TPB} + e' \rightleftharpoons O_{TPB}^-$$

$$n=0 \quad O_{TPB}^{2-} + V_O^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons O_O^{\times}$$

其中 $n=1$ 对应电极上氧气分子的吸附、扩散过程;

$n=\frac{1}{2}$ 对应电极表面吸附氧分子的解离反应; $n=\frac{1}{4}$ 对

应电极表面的电荷转移反应; $n=\frac{3}{8}$ 对应三相界面

(TPB)处的电荷转移反应; $n=0$ 对应 TPB 处氧离子向电解质传输过程。通过计算可知 R_H 与 R_L 对应的值分别接近 0.25 和 1。据此可以判断 R_H 对应的是电极上发生的电荷转移反应,而 R_L 则为氧气分子的吸附、扩散过程。这个结论与前面通过电容数据得到的结果是一致的;另外由图 6 可见,在测试的氧分压范围内, R_H 均大于 R_L , 表明电极反应的速率控制步骤为电荷转移反应。根据这个结论,我们可以进一步理解烧结温度对于极化电阻的影响。当烧结温度为 1 100 °C 时,由于温度过高,导致电极的粒子之间出现熔融团聚现象(见图 2c),电极的孔隙度明显减小,

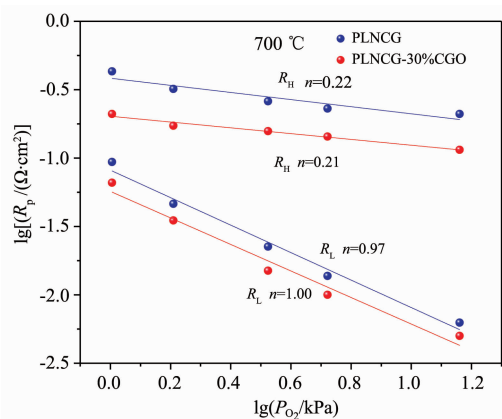


图 6 700 °C 阴极极化电阻随氧分压的变化曲线

Fig.6 Curves of cathode polarization resistance with oxygen partial pressures at 700 °C

阻碍了气体扩散和吸附过程,使得 R_L 值增大;同时电极粒子的严重团聚导致电化学反应三相界面长度变短,使电荷转移电阻(R_H)增大^[26,34]。另外根据图 4 的数据可知,CGO 复合量的变化主要影响的是 R_H ,说明在本文中 CGO 的加入主要改善了电极上的电荷转移反应。与 R_H 比较而言, R_L 随着 CGO 复合量的变化只发生轻微的改变,这说明氧的吸附、扩散过程主要受电极的孔结构调控^[38-39]。

图 7 为空气中不同温度下测得的复合阴极的电流-电压极化曲线。由图可知,当电流密度相同时,该复合阴极的过电位随着温度的升高而逐渐降低。在 700 °C 条件下,过电位为 39.3 mV 时,PLNCG-30%CGO 复合阴极的电流密度可达到 113.3 mA·cm⁻²,优于文献报道的一些非钴系阴极材料,如 SrFe_{0.7}Cu_{0.3}O_{3-δ} ($\eta_{WE}=90$ mV 时, $i=103$ mA·cm⁻²)^[37]、Pr₂NiMnO₆ ($\eta_{WE}=37$ mV 时, $i=102$ mA·cm⁻²)^[40]。

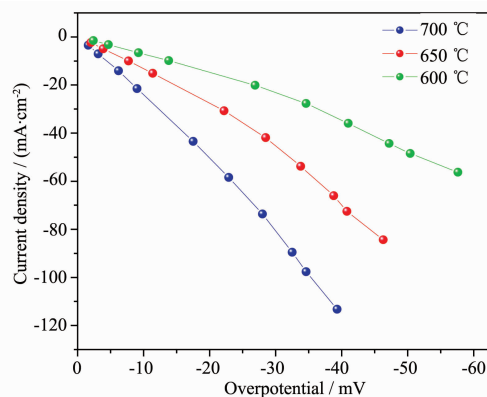


图 7 在空气中不同温度下 PLNCG-30%CGO 复合阴极的过电位-电流密度曲线

Fig.7 Overpotential-current density curves for PLNCG-30%CGO composite cathode measured at different temperatures in air

图 8 为阳极支撑 NiO-CGO/CGO/PLNCG-30%CGO 单电池的 I-V-P 曲线。单电池的开路电压(OCV)随温度的升高而减小,与文献报道的变化趋势一致^[41-42]。由于高温还原气氛下电解质 CGO 中的 Ce⁴⁺ 部分还原成 Ce³⁺,电子载流子浓度增加,导致电子导电性增强,OCV 下降。700 °C 时,开路电压为 0.76 V,最大功率密度达到 569 mW·cm⁻²,优于阳极支撑的单电池 NiO-YSZ/YSZ/PLNCG(506 mW·cm⁻²)^[19],以及金属支撑的以 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}/YSZ 为复合阴极构筑的单电池(800 °C 最大功率密度为 0.38 W·cm⁻²)^[43]。以上结果表明 PLNCG-30%CGO 复合阴极有较高的电极催化活性,是一种很有发展前景的固体氧化物燃

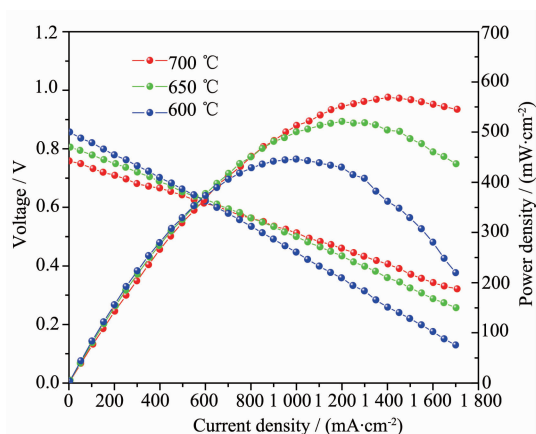


图 8 不同温度下 NiO-CGO/CGO/PLNCG-30%CGO 单电池的 I - V - P 曲线

Fig.8 I - V - P curves of single cell NiO-CGO/CGO/PLNCG-30%CGO at different temperatures

料电池阴极材料。

3 结 论

采用 EDTA-柠檬酸盐法合成了 PLNCG 粉体材料,并制备了 PLNCG-CGO 复合阴极。研究发现,CGO 的引入增加了电极上的氧还原反应活性位点,改善了氧的传导路径,促进了电极上的电荷转移反应过程。PLNCG-30%CGO 复合阴极的极化电阻 700 °C 为 $0.092 \Omega \cdot \text{cm}^2$,阳极支撑单电池的输出功率密度达到 $569 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。PLNCG-30%CGO 复合阴极是一种潜在的 IT-SOFC 阴极材料。

参考文献:

- [1] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, **2001**,**414**:345-352
- [2] Beckel D, Bieberle-Hütter A, Harvey A, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**173**(1): 325-345
- [3] SUN Li-Ping(孙丽萍), LI Qiang(李强), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(5): 1045-1050
- [4] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**:9151-9157
- [5] Xia T, Lin N, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**192**: 291-296
- [6] ZHANG Han(张瀚), XIA Chang-Rong(夏长荣). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(10):1875-1879
- [7] XIAO Hui(肖辉), SUN Li-Ping(孙丽萍), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(6): 1139-1144
- [8] Xu Q, Huang D P, Zhang F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**,

454:460-465

- [9] Liu Z, Cheng L Z, Han M F. *J. Power Sources*, **2011**,**196**: 868-871
- [10] Shao Z P, Haile S M. *Nature*, **2004**,**431**:170-173
- [11] Wang F, Zhou Q J, He T M, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:3772-3778
- [12] Ding H P, Lin B, Liu X Q, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1388-1391
- [13] Zhou X D, Templeton J W, Nie Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**71**:44-49
- [14] Ferchaud C, Grenier J C, Ye Z S, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:1872-1879
- [15] Yashima M, Yamada H, Ishihara T, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**:4100-4113
- [16] Wang Y F, Cheng J G, Jiang Q M, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:3104-3108
- [17] Kovalevsky A V, Kharton V V, Yaremchenko A A, et al. *J. Electroceram.*, **2007**,**18**:205-218
- [18] Ishihara T, Nakashima K, Okada S, et al. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**:1367-1371
- [19] Peng S J, Wei Y Y, Xue J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:10552-10558
- [20] Zhou Q J, Wang F, Shen Y, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:2174-2181
- [21] LI Qiang(李强), FAN Yong(范勇), SUN Li-Ping(孙丽萍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(2): 300-304
- [22] Leng Y J, Chan S H, Liu Q L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**:3808-3817
- [23] Park Y M, Kim J H, Kim H. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **36**:9169-9179
- [24] Khandale A P, Lajurkar R P, Bhoga S S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**:19039-19050
- [25] Meng X W, Lü S Q, Ji Y, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41**:12107-12114
- [26] Yashima M, Sirikanda N, Ishihara T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:2385-2392
- [27] Li Q, Fan Y, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**167**:64-68
- [28] Sun C, Li Q, Sun L P, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2014**,**53**:65-69
- [29] Li Q, Zhao H, Huo L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:1508-1512
- [30] Dusastre V, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **1999**,**126**:163-174
- [31] Simner S P, Anderson M D, Coleman J E, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**161**:115-122
- [32] Martínez J P, López D M, Morales R, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:9486-9495

- [33] Pang S L, Jiang X N, Li X N, et al. *J. Power Sources*, **2012**,**204**:53-59
- [34] Chen D J, Ran R, Zhang K, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**188**:96-105
- [35] Gao Z, Liu X M, Bergman B, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:9195-9203
- [36] Zhao H, Huo L H, Gao S. *J. Power Sources*, **2004**,**125**:149-154
- [37] Li Q, Xia T, Sun L P, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**150**:151-156
- [38] Li J, Zhang N Q, Ni D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:7641-7648
- [39] Lee H H, Park I Y, Park J H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**:11998-12002
- [40] Li H, Sun L P, Li Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**,**40**:12761-12769
- [41] Zhang L L, Liu M, Huang J H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**:7972-7979
- [42] Wang Y X, Zhao X Y, Lü S Q, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**:7321-7327
- [43] Baek S W, Jeong J, Schlegel H, et al. *Ceram. Int.*, **2016**,**42**:2402-2409