

$(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ 纳米纤维阴极的制备及电化学性质

盛 双¹ 赵嘉琪² 孙丽萍^{*,1} 霍丽华¹ 赵 辉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 哈尔滨工程大学国际合作教育学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 采用静电纺丝法制备了 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (PLNCG) 氧化物纳米纤维。利用热重-差热分析(TG-DTA)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)对材料的物相及微观形貌进行分析。研究表明 950 °C 煅烧 5 h 得到平均直径 420 nm、形貌均一的 PLNCG 氧化物纤维; 1 000 °C 烧结 2 h 得到紧密附着在 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) 电解质上的网状结构纤维阴极。电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明纳米纤维阴极具有比粉体阴极更优越的性能。700 °C 的极化电阻(R_p)为 $0.134 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比同组分的粉末阴极减少 32% ($R_p=0.197 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。以纤维阴极构筑的电解质支撑单电池 Ni-CGO/CGO/PLNCG 在 700 °C 的最大输出功率密度为 $231 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。氧分压测试结果表明阴极反应的速率控制步骤为电荷转移过程。

关键词: IT-SOFC; PLNCG; 纳米纤维阴极; 电极反应

中图分类号: O616 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)02-0247-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.043

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

SHENG Shuang¹ ZHAO Jia-Qi² SUN Li-Ping^{*,1} HUO Li-Hua¹ ZHAO Hui¹

(¹Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education,

School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(²College of International Cooperation Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The oxide nanofiber $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (PLNCG) is prepared by electrospinning technique. The phase and morphology evolution of the oxide nanofiber are characterized by Thermo-gravimetric-Differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results show that PLNCG nanofiber with an average diameter of 420 nm is produced after sintering the precursors at 950 °C for 5 h. The nanofiber cathode is formed with mesh-like morphology and keep good contact with the $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) electrolyte after heat-treated at 1 000 °C for 2 h. The electrochemical impedance spectrum (EIS) results indicate that the nanofiber cathode exhibits superior performance than the powder cathode. The polarization resistance (R_p) of the nanofiber cathode is $0.134 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C in air, which is 32% less than the PLNCG powder cathode ($R_p=0.197 \Omega \cdot \text{cm}^2$). The maximum power density of electrolyte-support single cell with PLNCG nanofiber cathode (Ni-CGO/CGO/PLNCG) reaches $231 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 700 °C. The oxygen partial pressure measurement indicates that the charge transfer process is the reaction rate-limiting step of the nanofiber cathode.

Keywords: intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC); PLNCG; nanofiber cathode; electrode reaction

收稿日期: 2017-08-25。收修改稿日期: 2017-10-24。

国家自然科学基金(No.51302069, 51372073)、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

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其能量转化效率高、绿色环保等诸多特性,受到研究者的关注^[1-3]。作为 SOFC 的重要组成部分之一,阴极的性能直接影响到燃料电池的输出特性。随着电池工作温度的降低,传统阴极材料如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)性能急剧下降^[4]。因此开发及优化新型阴极材料成为 SOFC 研究的一个热点课题^[5-6]。

阴极材料性能的优化主要有 2 种途径,一种是通过改变材料的组成,如掺杂或两相混合制备复合电极^[7-10];另一种是从改变材料的微观结构角度出发,制备特殊形貌的电极材料,如纳米管、纳米带及纳米纤维等^[11-13]。静电纺丝是一种有效的聚合物/陶瓷纳米纤维制备技术。由于纤维独特的结构及纳米尺寸效应,使其表现出较好的理化性能,成为包括 SOFC 在内的许多重要电化学能量转换装置的最佳候选电极材料。近年来采用静电纺丝技术制备 SOFC 电极材料呈现迅猛发展的势头^[14]。Liu 课题组制备了高性能的纳米纤维阴极 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.45}$ (PBSC),发现纳米纤维电极的多孔结构为气体运输提供更便捷的通道,同时良好的导电性有利于促进电荷转移过程^[15]。Jin 等采用一步静电纺丝工艺制备了 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (PSFO-CPO)复合阴极材料。结果表明复合纳米纤维阴极在 800 °C 的极化电阻为 $0.072\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,比相同组成的粉体阴极减小了约 28%^[16]。我们课题组采用静电纺丝技术制备了 $\text{Nd}_{1.93}\text{Sr}_{0.07}\text{CuO}_4$ ^[17]、 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ ^[18]、 Pr_2CuO_4 ^[19]等系列氧化物纳米纤维材料,并发现这些纤维阴极均表现出明显改善的氧还原反应(ORR)催化活性。

Pr_2NiO_4 具有良好的高温氧还原电催化活性,作为 SOFC 的阴极材料得到广泛研究^[20-22]。以 La 和 Cu 部分替代 Pr 和 Ni,能够有效的改善其高温下的结构稳定性^[23-25]。进一步的研究表明 Ni 位掺杂 d^{10} 结构的 Ga^{3+} 能够产生更多的间隙氧,从而明显增强材料的氧渗透性能^[26]。Yashima 的测试结果表明,PLNCG 的氧渗透速率在 1 000 °C 达到 $137\ \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$,远高于传统钙钛矿结构氧化物(如 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)^[27]。Peng 等采用 EDTA-柠檬酸盐法制备了 PLNCG 氧化物粉体,并证实其作为 SOFC 阴极材料具有潜在的研发价值^[28]。考虑到 PLNCG 具有较好的理化性能,本研究结合静电纺丝技术制备 PLNCG 纳米纤维阴极,以

期进一步改善其 ORR 催化活性,并探索 PLNCG 纳米纤维阴极的电化学反应机制。

1 实验部分

1.1 PLNCG 纳米纤维的制备

将分析纯聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入到无水乙醇和去离子水的混合液中,配制成 10%(w/w)PVP 溶液,按照化学计量配比向上述溶液中分别加入分析纯金属硝酸盐,并持续搅拌 12 h 得到绿色澄清稳定的纺丝前驱体溶液;采用自制静电纺丝装置进行纺丝,参数设置如下:电压 10 kV,纺丝头与接收器之间的距离 16 cm,纺丝液推进速度 $1\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。将得到的纳米纤维前驱体在 400 °C 烧结 2 h,950 °C 煅烧 5 h,得到 PLNCG 氧化物纳米纤维。

1.2 测试电池的制备

将 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO)粉体在 220 MPa 下加压成型,1 200 °C 烧结 12 h,1 400 °C 烧结 24 h,得到致密的电解质圆片。称取一定量的 PLNCG 纳米纤维,与适量含 3%乙基纤维素的松油醇充分混合得到阴极浆料,并对称涂覆在 CGO 电解质片两侧,电极面积为 $0.25\ \text{cm}^2$,80 °C 干燥 12 h,400 °C 烧结 2 h 除去有机物,再升温至 1 000 °C 烧结 2 h,得到两电极对称半电池;将阴极浆料均匀地涂在电解质圆片的一侧,作为工作电极(WE);另一侧对称涂上 Pt 浆作为对电极(CE),在工作电极同侧粘结一根 Pt 丝,作为参比电极(RE),采用相同的热处理程序进行烧结,得到三电极测试电池。

采取双粉干压法在 120 MPa 压制直径为 15 mm 的 CGO 电解质支撑半电池素坯(阳极为 NiO 与 CGO, $m_{\text{NiO}}:m_{\text{CGO}}=6:4$),1 350 °C 烧结 4 h;再将阴极浆料均匀涂覆在电解质上,1 000 °C 烧结 2 h,得到 NiO-CGO/CGO/PLNCG 单电池。

1.3 材料的测试及表征

采用 Perkin-Elmer 公司的 Pyris-Diamond 型热重-差热(TG-DTA)分析仪对材料的热失重进行分析。测试条件如下:测试气氛为空气,升温速率 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 30~950 °C。纳米纤维的物相采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行表征,射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),工作电压 40 kV,电流 10 mA, $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。利用 BRUKER EQUINOX 55 傅里叶红外光谱仪对材料进行分析,测试时使用 KBr 扣除背底,扫描波数范围 $3\ 500\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。样品的微观形貌采用 HITACHI 公司的 S-

4800 型扫描电子显微镜(SEM)进行观测,工作电压 5 kV。电极的电化学性能利用交流阻抗技术进行研究 (Autolab PGStat 30 电化学工作站), 频率范围 0.01 Hz~1 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。采用上海辰华公司的 CHI770B 电化学工作站测试电解质支撑单电池的输出性能, 以加湿的 H_2 (含 H_2O 3%(V/V)) 为燃料气, 空气为氧化气, 测试温度范围 600~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 为纳米纤维前驱体在空气中的热失重曲线(TG-DTA)。由图可知, 样品在 100 °C 之前的失重归属于乙醇、水等溶剂的挥发; 200~325 °C 的持续失重归因于 PVP 等有机物及部分无机硝酸盐的热分解; 随后的缓慢失重对应于无机硝酸盐的进一步分解以及氧化物的形成; 当温度升高至 600 °C 时, 热重曲线不再变化。样品总的失重量为 76%(w/w), 考虑到制备过程中无机盐和 PVP 的用量, 如果以无机盐完全转变成对应氧化物计算, 纤维前驱体的理论失重量为 80%。对比可知 600 °C 热处理以后, 纤维前驱体中的有机物以及硝酸盐基本分解完全。

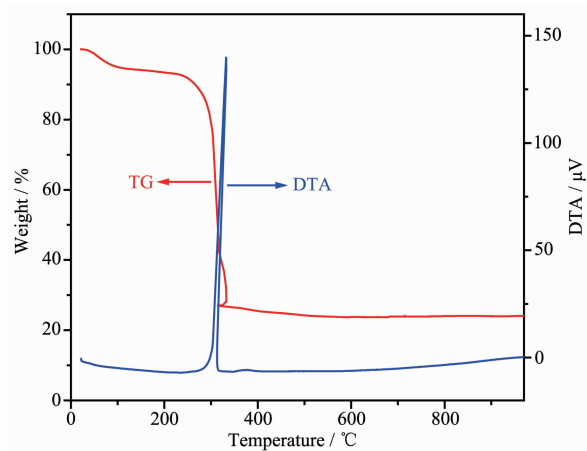


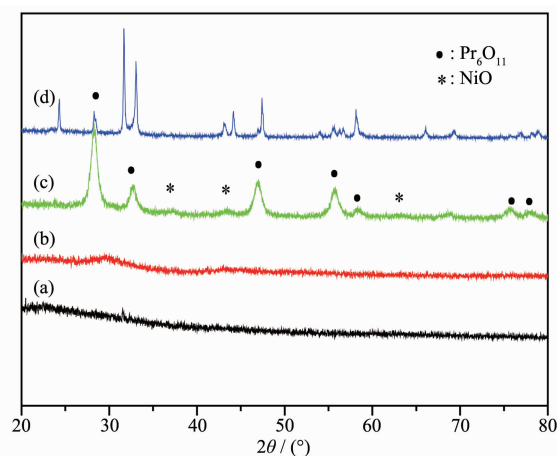
图 1 纳米纤维前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of the nanofiber precursor

2.2 材料的物相分析

采用 XRD 对纳米纤维前驱体及热分解产物进行分析(图 2)。纳米纤维前驱体 XRD 图在 $2\theta=20^\circ$ 出

现宽峰, 为 PVP 的半晶态峰(图 2a)。400 °C 煅烧产物的 PVP 半晶态峰仍然存在, 但强度明显减弱 (图 2b)。继续升温至 600 °C(图 2c), 产物中出现 Pr_6O_{11} 和 NiO 的特征衍射峰, PVP 半晶态峰完全消失。温度升至 950 °C(图 2d), 所有衍射峰的位置与 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4.48}$ 标准衍射峰一致, 且峰型尖锐, 表明得到结晶良好的 PLNCG 纳米氧化物纤维。



(a) unheated; sintering at (b) 400 °C, (c) 600 °C and (d) 950 °C

图 2 纳米纤维样品在不同温度下热处理后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of nanofiber samples after heat treatment at different temperatures

为了进一步确认产物的结构, 对于 PLNCG 纳米纤维的 XRD 图进行 Rietveld 拟合分析。图 3 为 XRD 图、Rietveld 精修结果、它们的差值及 Bragg 衍射峰位置。可见所有衍射峰均归属于 PLNCG, 未见

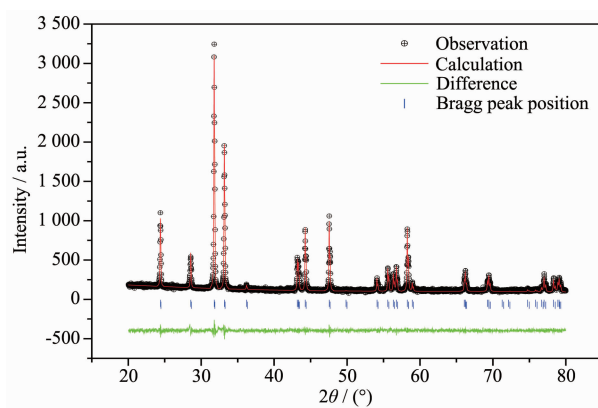


图 3 PLNCG 纳米纤维在 950 °C 烧结 5 h 后的 XRD 图, Rietveld 精修结果、二者的差值及 Bragg 衍射峰位置

Fig.3 Experimental and calculated XRD patterns, and the differences between them, calculated Bragg peaks positions for PLNCG nanofiber sintered at 950 °C for 5 h

其它杂相峰。精修后的结果显示 PLNCG 的晶体结构属于四方晶系, $I4/mmm$ 空间群, 晶胞参数: $a=b=0.383\ 3\ \text{nm}$, $c=1.255\ 7\ \text{nm}$, $R_p=6.49\%$, $R_{wp}=8.28\%$ 。Rietveld 精修结果与文献^[27]报道的结果一致, 表明合成的纳米氧化物纤维为单一物相的 PLNCG 产物。

2.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

采用傅里叶红外光谱(FT-IR)对 PLNCG 氧化物纳米纤维的热失重过程进行跟踪分析, 结果如图 4 所示。图 4a 为 PVP 的红外光谱图, 其中 $3\ 433$, $2\ 952$, $1\ 658$, $1\ 423$ 和 $1\ 289\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应羟基($\nu\text{O-H}$), C-H 键($\nu\text{C-H}$), 羰基($\nu\text{C=O}$), C-H 键($\delta\text{C-H}$)和 C-N 键/C-O 键($\nu\text{C-N}/\nu\text{C-O}$)的特征振动峰; 图 4b 为纤维前驱体的红外谱图。可见除了 PVP 的特征峰外, 在 $1\ 356$, $1\ 037$ 和 $815\ \text{cm}^{-1}$ 还分别出现了硝酸根的特征峰。当纤维前驱体在 $400\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后, PVP 以及硝酸根的特征振动峰消失, 在 $1\ 505$, $1\ 383$ 和 $852\ \text{cm}^{-1}$ 出现新的振动峰, 可能为 PVP 分解产生的残余碳的振动峰(图 4c), 另外在 $500\ \text{cm}^{-1}$ 附近还出现了新的振动峰, 对应于 Pr-O/Ni-O 键特征振动峰, 表明在 $400\ ^\circ\text{C}$ 即有氧化物生成。考虑到 $400\ ^\circ\text{C}$ 的 XRD 图中并未观察到明显的氧化物衍射峰, 这可能是由于此温度下的氧化产物结晶度较低缘故。 $600\ ^\circ\text{C}$ 煅烧产物在 $500\ \text{cm}^{-1}$ 附近的振动峰更加尖锐, 表明氧化物的结晶度有所提高(图 4d)。 $950\ ^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 后, 残余碳峰完全消失, 且 $500\ \text{cm}^{-1}$ 附近的振动峰移动到

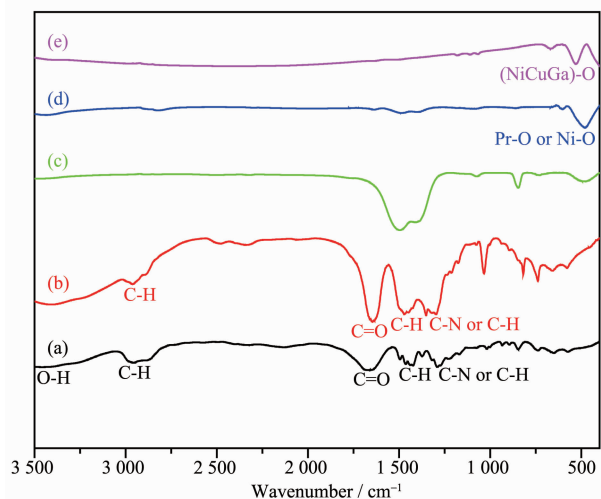


图 4 (a) PVP, (b) 纤维前驱体, (c) $400\ ^\circ\text{C}$, (d) $600\ ^\circ\text{C}$, (e) $950\ ^\circ\text{C}$ 热处理后的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectra of (a) PVP, (b) PVP/Pr(NO₃)₃/La(NO₃)₃/Ni(NO₃)₂/Cu(NO₃)₂/Ga(NO₃)₃ composite fibers, fibers after calcined at various temperatures (c) $400\ ^\circ\text{C}$, (d) $600\ ^\circ\text{C}$ and (e) $950\ ^\circ\text{C}$

$530\ \text{cm}^{-1}$ (图 4e), 归属于(NiCuGa)-O_{II} 键的振动^[29-30], 说明在 $950\ ^\circ\text{C}$ 已有 PLNCG 物相生成, 这与 TG 和 XRD 分析的结果一致。

2.4 纳米纤维的微观结构分析

图 5 为纳米纤维热处理前、后及纳米纤维电极的 SEM 图。由于构成纤维的原料主要为非晶态的高聚物, 因此热处理前的纤维外观十分光滑, 直径约为 $480\ \text{nm}$ (图 5a); $950\ ^\circ\text{C}$ 热处理 5 h 后, 纤维的形貌发生较大变化, 纤维表面变得粗糙不平, 直径减小至 $420\ \text{nm}$, 这主要归因于高温热处理使得非晶态高聚物完全分解, 而无机硝酸盐转化成结晶态的氧化物造成的(图 5b)。将 PLNCG 纳米氧化物纤维制成电极后, 纤维形貌并未发生明显变化, 且由于高温烧结, 纤维之间相互连接形成三维网状结构(图 5c); 从纤维阴极与电解质的截面图可见, 二者之间形成良好的烧结连结, 无明显空隙存在(图 5d)。

纤维电极的孔隙率(ε)可以通过下列公式来进行估算^[31]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{\text{electrode}}}{S_{\text{electrode}} \cdot l_{\text{electrode}} \cdot \rho_{\text{theo}}}$$

其中, ρ_{theo} 为电极的理论密度, $m_{\text{electrode}}$ 为电极的质量, $S_{\text{electrode}}$ 为电极的面积, $l_{\text{electrode}}$ 为电极的厚度。通过上式得到纳米纤维阴极的孔隙率 ε 为 55.1% 。这表明采用纤维材料制备电极, 可以在未添加任何造孔剂条件下就制备出具有较大孔隙率的阴极。这种特殊的多孔电极形貌可以增大三相界面(TPB)的有效长度, 有利于氧气在电极中的快速扩散, 同时三维网络状的微观结构也有利于电荷(电子和氧离子)在纤维之间快速迁移, 从而促进电极上的氧还原反应。

2.5 电化学表征

为了考察电极微观形貌对电化学性能的影响, 分别对比测试了 PLNCG 粉体阴极与纳米纤维阴极在 $700\ ^\circ\text{C}$ 空气中的阻抗谱。这 2 种阴极的阻抗谱均由一个曲线弧构成(图 6)。曲线弧在实轴的截距对应于电极的极化电阻值(R_p)。由图 6 得到纳米纤维阴极的 R_p 在 $700\ ^\circ\text{C}$ 为 $0.134\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比粉体阴极^[32] ($R_p=0.197\ \Omega \cdot \text{cm}^2$)减小了约 32% 。由此可见微观形貌的变化对于阴极性能有较大影响。

一般而言, SOFC 阴极上的氧还原电化学反应包括以下 3 个基本步骤: (1) 氧分子在电极中的气相扩散过程; (2) 氧分子在电极表面的吸附、解离过程; (3) 氧原子还原成氧离子的电荷转移过程。为了进一步探究电极微观形貌的变化对于阴极反应各

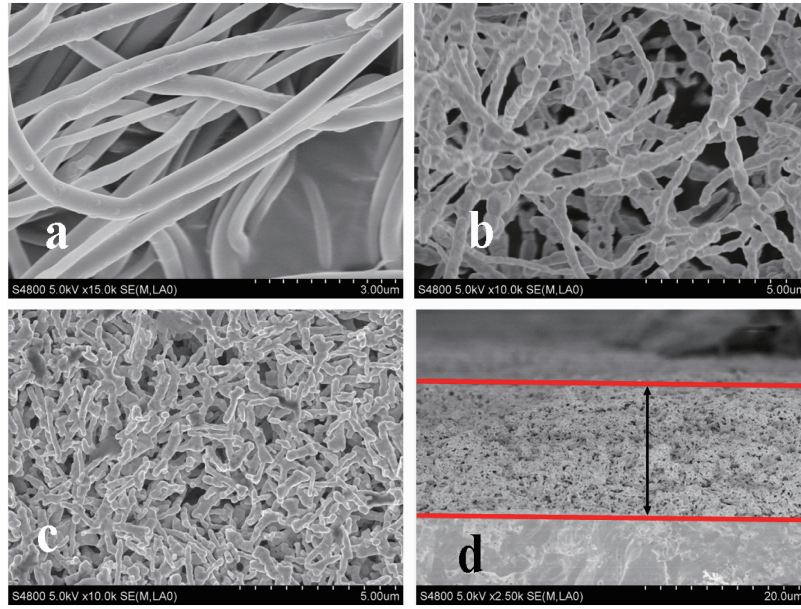


图 5 SEM 图: (a) 纳米纤维先驱体, (b) 950 °C 焙烧后的纳米纤维, (c) 涂覆 CGO 电解质上 1 000 °C 焙烧 2 h 后的纳米纤维阴极表面图及其(d) 立面图

Fig.5 SEM images of (a) nanofiber precursor and (b) nanofibers after calcined at 950 °C; Images of the surface (c) and the cross-section (d) of the PLNCG nanofiber cathode supported on CGO electrolyte after calcined at 1 000 °C for 2 h

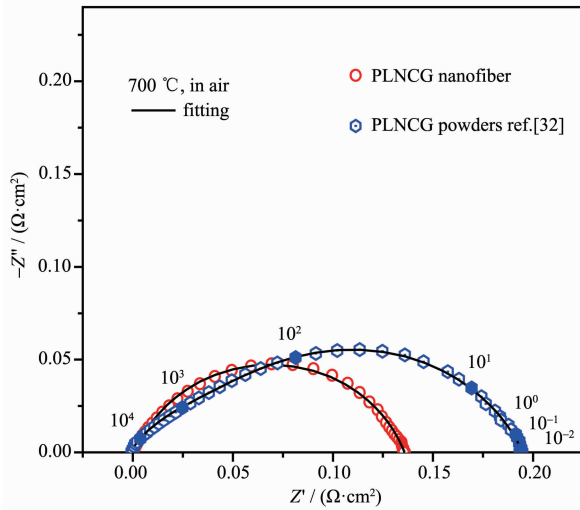


图 6 空气气氛中 700 °C 测得 PLNCG 粉体和纤维阴极的交流阻抗谱图

Fig.6 Impedance spectrum of PLNCG powder and nanofiber cathodes measured at 700 °C in air

个过程的影响, 本文测试了 PLNCG 纳米纤维阴极在不同氧分压(P_{O_2})下的 EIS 谱(图 7)。可见在测试氧分压范围内, 阻抗谱图皆由 2 个曲线弧构成。采用图中所示等效电路对 EIS 数据进行拟合分析, 其中 R_{el} 为电解质及导线的欧姆电阻, Q_{H} 、 Q_{L} 分别为 2 个常相位元件, R_{H} 、 R_{L} 分别代表高频曲线弧与低频曲线弧对应的极化电阻值, 总的极化电阻 $R_{\text{p}}=R_{\text{H}}+R_{\text{L}}$ 。

拟合分析结果在表 1 中列出, C_{H} 、 C_{L} 分别代表高频曲线弧与低频曲线弧对应的电容值, f_{H} 、 f_{L} 分别代表高频曲线弧与低频曲线弧对应的弛豫频率。由表 1 的拟合分析结果可见, 同一 P_{O_2} 下的 R_{H} 明显大于 R_{L} , 表明高频区对应的电化学过程为该电极反应的速率控制步骤(图 7a, 表 1)。另外随着 P_{O_2} 的减小, 高频弧与低频弧对应的阻抗值 R_{H} 与 R_{L} 均增大, 说明氧含量的变化对于阴极上的 2 个反应过程均有一定影响。从不同 P_{O_2} 的波特图可见, 每条曲线均出现 2 个峰, 进一步确定纳米纤维电极上存在 2 个电化学反应过程(图 7b)。为了明确电极反应的速率控制步骤, 将纳米纤维阴极的极化电阻与对应氧分压作图(图 7a 中的内嵌图)。极化电阻与氧分压的变化关系可以通过以下公式进行描述^[33]:

$$R_{\text{p}}=R_{\text{p}}^0 P_{\text{O}_2}^{-n}$$

式中的 n 值反映了电极上发生的电化学反应类型^[34-35]。

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

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

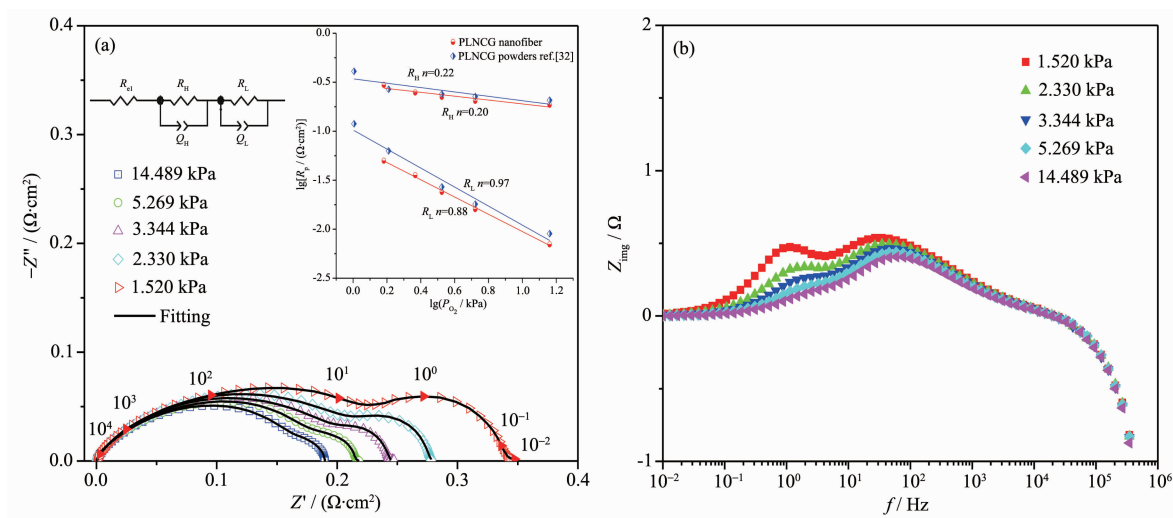
$$n=\frac{1}{4} \quad \text{O}_{\text{ads}} + 2\text{e}' + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^{\times}$$

$$n=0 \quad \text{O}_{\text{TPB}}^{2-} + \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^{\times}$$

其中 $n=1$ 对应电极上氧气分子的吸附、扩散过程;

表 1 700 °C 不同氧分压下 PLNCG 纳米纤维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 nanofiber cathode PLNCG at 700 °C under various oxygen partial pressures

P_{O_2} / kPa	14.489	5.269	3.344	2.33	1.52
$R_H / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.186	0.204	0.224	0.248	0.297
$Q_H / (\text{F} \cdot \text{s})^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.014	0.015	0.016	0.017	0.02
n_H	0.63	0.616	0.602	0.589	0.553
$C_H / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	4.249×10^{-4}	4.062×10^{-4}	3.866×10^{-4}	3.748×10^{-4}	3.174×10^{-4}
f_H / Hz	2.014×10^3	1.921×10^3	1.838×10^3	1.715×10^3	1.689×10^3
$R_L / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.007	0.016	0.024	0.036	0.05
$Q_L / (\text{F} \cdot \text{s})^{1-n} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.681	0.734	0.535	0.588	0.489
n_L	0.972	0.968	0.985	0.988	0.987
$C_L / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.583	0.634	0.501	0.561	0.466
f_L / Hz	38.97	15.71	13.25	7.88	6.84
$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.193	0.22	0.248	0.284	0.347



Inset displays the dependence of polarization resistance on oxygen partial pressure at 700 °C

图 7 700 °C 测得 PLNCG 纳米纤维阴极在不同氧分压下的阻抗谱 (a), 波特图 (b) 及内嵌图极化电阻随氧分压变化的曲线

Fig.7 AC impedance spectroscopy of PLNCG nanofiber cathode under diverse oxygen partial pressures measured at 700 °C:

(a) Impedance spectrum; (b) Bode plot

$n = \frac{1}{2}$ 对应电极表面吸附氧分子的解离反应; $n = \frac{1}{4}$ 对应电荷转移反应; $n = 0$ 对应氧离子向电解质传输过程; $O_{2,ads}$ 代表吸附的氧气分子; O_{ads} 代表吸附的氧原子; $V_O \cdot$ 代表氧空位; $O_O \times$ 代表晶格氧; O_{TPB}^{2-} 代表三相界面处的氧离子。利用图 7a 的数据进行线性拟合, 得出 R_H 、 R_L 对应的 n 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 则为氧分子的吸附、扩散过程。据此我们可以得出结论, 纳米纤维阴极的电极反应速率控制步骤为电荷转移反应, 这与 PLNCG 粉体阴极的

反应机理一致^[32], 表明纳米纤维阴极只是提高了电极催化活性, 并没有改变其 ORR 反应机制。通过与 PLNCG 粉体阴极的极化数据进行对比(文献^[32], 表 2), 可见在相同氧分压下纳米纤维阴极的 R_p 均小于粉体阴极, 且纳米纤维阴极主要促进了电荷转移反应。这可归因于三维网状结构的纳米纤维阴极具有更大的三相反应界面, 有利于体相电荷转移以及氧的解离和扩散。结合 SEM 与 EIS 数据分析, 可以初步确定纳米纤维电极这种独特的微观形貌能够改善阴极的性能。

图 8 为空气中不同温度下测得的纳米纤维阴

极的电流密度-过电位极化曲线图。由图可知,当电流密度相同时,该纳米纤维阴极的过电位随着温度的升高而逐渐降低。过电位为 15 mV 时,PLNCG 纳米纤维阴极在 700 °C 的电流密度可达到 $57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 优于文献报道的纳米纤维阴极 La_2CuO_4 ($\eta_{\text{WE}}=130 \text{ mV}$ 时, $i=56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[11]。

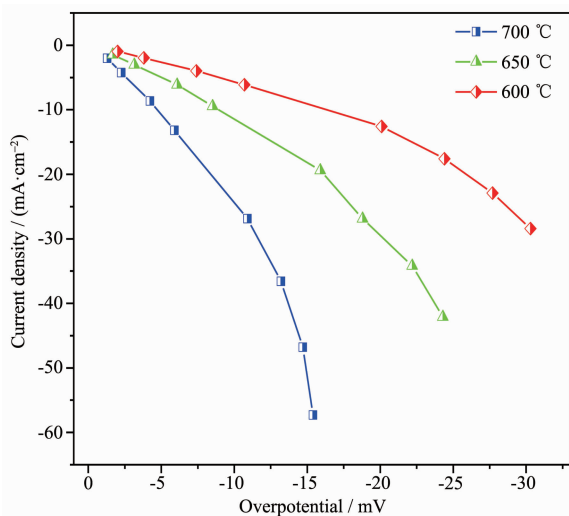


图8 PLNCG 纳米纤维阴极在空气中不同温度下的电流密度-过电位极化曲线

Fig.8 Current density-overpotential curves of PLNCG nanofiber cathode measured at diverse temperatures in air

图9 为电解质支撑 NiO-CGO/CGO/PLNCG (纳米纤维阴极)单电池的 $I-V-P$ 曲线。随温度的升高单电池的开路电压(OCV)逐渐减小,这与文献报道的变化趋势一致^[36-37]。700 °C 时,单电池的开路电压为 0.82 V,最大功率密度达到 $231 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 优于电解

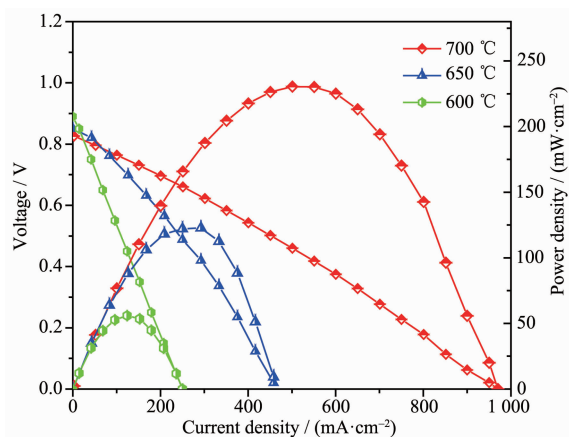


图9 不同温度下 NiO-CGO/CGO/PLNCG (纳米纤维阴极)单电池的 $I-V-P$ 曲线

Fig.9 $I-V-P$ curves of single cell NiO-CGO/CGO/ nanofiber PLNCG at diverse temperatures

质支撑的单电池 NiO-CGO/CGO/PLNCG (粉体)($201 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[36], 以及 NiO-CGO/CGO/PCO ($149 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 800 °C)^[19]。以上结果表明 PLNCG 纳米纤维阴极具有较高的电极催化活性,是一种很有发展前景的 IT-SOFC 阴极材料。

3 结 论

采用静电纺丝法合成了 PLNCG 纳米纤维阴极材料。研究发现,前驱体纤维经 950 °C 煅烧 5 h 后得到结晶良好的 PLNCG 纳米氧化物纤维,并且很好地保持了纤维微观形貌,纤维平均直径约为 420 nm。电化学测试结果表明,纳米纤维阴极比粉体阴极具有更低的极化电阻,700 °C 的 R_p 为 $0.134 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。纳米纤维阴极的电极反应速率控制步骤与粉体阴极相同,皆为电荷转移反应;纤维的交叉网状结构促进了阴极的 ORR 过程,但并没有改变其反应机制。过电位为 15 mV 时,PLNCG 纳米纤维阴极在 700 °C 的电流密度可达到 $57 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。CGO 电解质支撑单电池在 700 °C 的输出功率密度为 $231 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。PLNCG 纳米纤维阴极是一种潜在的 IT-SOFC 阴极材料。

参考文献:

- [1] Hassmann K. *Fuel Cells*, **2001**,1(1):78-84
- [2] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, **2001**,414:345-352
- [3] Cayan F N, Zhi M J, Pakalapati R S, et al. *J. Power Sources*, **2008**,185:595-602
- [4] Leng Y J, Chan S H, Khor K A, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**,34:409-415
- [5] Shao Z P, Haile S M. *Nature*, **2004**,7005(431):170-173
- [6] Zhi M J, Mariani N, Gemmen R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,4:417-420
- [7] FAN Yu-Hang(范宇航), SUN Li-Ping(孙丽萍), HUO Li-Hua (霍丽华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,10(32):1730-1738
- [8] Setevich C, Toscani L, Larrondo S, et al. *Solid State Ionics*, **2017**,300:140-148
- [9] Prakash B S, Kumar S S, Aruna S T, et al. *Surf. Coat. Int.*, **2017**,310:25-32
- [10] Li H, Sun L P, Feng Q M, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2017**,21:273-280
- [11] SUN Li-Ping(孙丽萍), ZHAO Hui(赵辉), WANG Wen-Xue (王文学), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,4(30):757-762
- [12] Zhi M J, Lee S W, Miller N, et al. *Energy Environ. Sci.*,

- 2012,5**:7066-7071
- [13]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), **2014,5**(30): 1045-1050
- [14]Aruna S T, Balaji L S, Kumar S S, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017,67**:673-682
- [15]Chen Y, Bu Y F, Zhao B, et al. *Nano Energy*, **2016,26**:90-99
- [16]Jin C, Mao Y C, Rooney D W, et al. *Ceram. Int.*, **2016,42**: 9311-9314
- [17]Sun L P, Li Q, Zhao H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012,37**:11955-11962
- [18]Li Q, Sun L P, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2014,263**: 125-129
- [19]Zhao T, Sun L P, Li Q, et al. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **2016,1**(13):0110061(7 Pages)
- [20]Boehm E, Bassat J M, Dordor P, et al. *Solid State Ionics*, **2005,176**:2717-2725
- [21]Philippeau B, Mauvy F, Mazataud C, et al. *Solid State Ionics*, **2013,249-250**:17-25
- [22]Kovalevsky A V, Kharton V V, Yaremchenko A A, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007,27**:4269-4272
- [23]Yashima M, Yamada H, Ishihara T, et al. *Chem. Mater.*, **2012,24**:4100-4113
- [24]Wang Y F, Cheng J G, Jiang Q M, et al. *J. Power Sources*, **2011,196**:3104-3108
- [25]Kovalevsky A V, Kharton V V, Yaremchenko A A, et al. *J. Electroceram*, **2007,18**:205-218
- [26]Ishihara T, Nakashima K, Okada S, et al. *Solid State Ionics*, **2008,179**:1367-1371
- [27]Yashima M, Sirikanda N, Ishihara T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010,132**:2385-2392
- [28]Peng S J, Wei Y Y, Xue J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013,38**:10552-10558
- [29]Singh K K, Ganguly P, Goodenough J B. *J. Solid State Chem.*, **1984,52**:254-273
- [30]Lavati A E, Baran E J. *J. Alloys Compd.*, **2004,368**:130-134
- [31]Flura A, Nicolle C, Fourcade S, et al. *Electrochim. Acta*, **2015,174**:1030-1040
- [32]SHENG Shuang(盛双), ZHAO Hui(赵辉), HAO Ju-Hong(郝举红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016, 12**(32):2143-2150
- [33]Fukunaga H, Koyama M, Takahashi N, et al. *Solid State Ionics*, **2000,132**:279-285
- [34]Zhao H, Huo L H, Gao S. *J. Power Sources*, **2004,125**:149-154
- [35]Gao Z, Liu X M, Bergman B, et al. *J. Power Sources*, **2011, 196**:9195-9203
- [36]Wang Y X, Zhao X Y, Lü S Q, et al. *Ceram. Int.*, **2014,40**: 7321-7327
- [37]Zhang L L, Liu M, Huang J H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014,39**:7972-7979