

$\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ 阴极材料的合成及电化学性质

刘建伟 孙丽萍* 赵 辉 霍丽华

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

摘要: 采用固相法合成中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料 $\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Pr}_{1-x}\text{SCN}$, $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 并对材料的物相、热膨胀系数(TEC)、电导率、电极的微观形貌以及电化学性质进行表征。XRD 结果表明, 该材料形成单一的 K_2NiF_4 结构, 空间群为 $I4/mmm$, 并与电解质材料 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) 具有良好的高温化学相容性。碘量法分析表明随着 Pr 离子缺陷浓度增加, $\text{Pr}_{1-x}\text{SCN}$ 中 Co/Ni 离子平均化合价随着 x 的增加而升高, 至 $x=0.10$ 后逐渐降低, 而氧空位含量逐渐升高。引入 Pr 离子缺陷使材料的电导率明显提高, 其中 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 在 700 °C 空气中电导率值为 $309 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。TEC 测试结果显示, 随着 Pr 缺陷的增加, 热膨胀系数逐渐增大, 最大值为 $1.51\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。交流阻抗谱(EIS)测试结果表明, Pr 缺陷明显降低了电极的极化阻抗值, $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 阴极在 700 °C 空气中的极化阻抗值为 $0.21 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。电解质支撑 NiO-CGO/CGO/ $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 单电池在 700 °C 最大输出功率密度为 $197.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 阴极材料; 氧还原反应; $\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0245-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.030

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ Cathode Materials

LIU Jian-Wei SUN Li-Ping* ZHAO Hui HUO Li-Hua

(Key laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education,

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

Abstract: Intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) cathode materials $\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{Pr}_{1-x}\text{SCN}$, $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) are synthesized by solid-state reaction method. The phase, thermal expansion coefficient (TEC), conductivity, electrode morphology and electrochemical properties are characterized. XRD results show that the oxides crystallize in a single K_2NiF_4 structure with a space group of $I4/mmm$. The cathode materials exhibited good high temperature chemical compatibility with electrolyte $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO). Iodometry analysis shows that with the increase of Pr^{3+} vacancy concentration, the average valence of Co/Ni ions in oxides increased stepwise with the increase of x and then decreased after $x=0.10$, while the content of oxygen vacancy increased gradually. Introducing Pr^{3+} vacancy significantly improved the conductivity of the material. The highest conductivity of $309 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ was found in $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ at 700 °C in air. The thermal expansion measurement results show that TEC increased with the increase of Pr^{3+} deficiency, and the maximum value is $1.51\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements show that Pr vacancy significantly reduced the polarization resistance of the electrode, and the smallest polarization resistance of $0.21 \Omega\cdot\text{cm}^2$ was obtained on $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ cathode at 700 °C in air. The maximum output power density of electrolyte supported single cell NiO-CGO/CGO/ $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ was $197.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 700 °C.

Keywords: intermediate temperature solid oxide fuel cells; cathode materials; oxygen reduction reaction; $\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$

收稿日期: 2018-08-22。收修改稿日期: 2018-12-03。

国家自然科学基金(No.51872078, 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

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种新型能源转换装置,具有燃料适应性广、环保无污染、发电效率高、便携等优点,相较于其他燃料电池系统具有更诱人的研发和应用前景。传统 SOFC 较高的操作温度(>800 °C)往往带来一系列问题,降低操作温度对实现 SOFC 商业化具有重要意义。然而电池操作温度的降低引起阴极活性的迅速下降,因而研究和开发中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料是目前 SOFC 发展的主要任务与趋势^[1-5]。

具有 K_2NiF_4 结构的 A_2BO_4 型类钙钛矿系列材料在中低温下具有合适的电子电导率、高的氧扩散系数(D)和氧交换系数(k)、良好的热及化学稳定性和优异的氧还原反应(ORR)催化活性,是 IT-SOFC 阴极的优秀候选材料^[6-15]。多年来人们围绕 A_2BO_4 型阴极材料进行了大量的研究。Grenier 研究组对 Ln_2NiO_4 ($Ln=La, Pr, Nd$) 材料的氧传输性能和阴极电化学性能做了大量系统的研究,通过调控阴极组成和微观结构获得了优良的电极性能^[16]。Wen 研究组^[17]对 $A_{2-x}A'_xMO_4$ ($A=Pr, Sm; A'=Sr; M=Mn, Ni$) 作为阴极材料的性能进行了研究,结果显示 Ni 系材料较 Mn 系材料具有更高的电导率和较低的阴极极化电阻。Zhao 研究组^[18]系统总结了 $AA'BO_{4\pm\delta}$ ($A=La, Pr, Nd, Sm; A'=Ca, Sr, Ba; B=Fe, Ni, Cu, Mn$) 材料作为 IT-SOFC 阴极的电化学性能,结果表明 Mn、Fe 系材料稳定性最佳,但电导率较低,难以满足低温 SOFC 的要求;Cu 系和 Ni 系材料具有较好的阴极性能。综合相关文献研究成果我们发现,基于 A_2BO_4 型阴极材料的研究主要集中于 B 位为 Ni 和 Cu 的系列材料,而对 Co 系的 A_2BO_4 型材料研究较少。Munnings 等^[19]研究发现, $La_2CoO_{4\pm\delta}$ 块体材料在 500 °C 下的氧扩散系数(D^*)和氧交换系数(k^*)分别高达 2.5×10^{-8} 和 $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 远远高于钙钛矿阴极材料 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ ($D^*=1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, k^*=3.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 和 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ($D^*=1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}, k^*=3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 这对阴极 ORR 反应是非常有利的。曹悦等^[9]研究了 $Pr_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ 材料作为中温固体氧化物燃料电池阴极的性能,其中 $Pr_{0.8}Sr_{1.2}CoO_{4\pm\delta}$ 阴极在空气中的极化电阻最小,700 °C 为 $0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Wang 等^[20]考察了 $LaSrCo_{1-x}Sb_xO_4$ 电极材料在中温条件下的性能,800 °C 时 $LaSrCo_{0.95}Sb_{0.05}O_4$ 的极化电阻为 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Yu 等^[21]研究了 $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ 阴极材料的电化学性质,结果显示该类材料的热膨胀系数普遍较大(> $2.00 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$),加入 50%(w/w) CGO 构成

复合阴极后在 700 °C 的极化电阻为 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。尽管 Co 系 A_2BO_4 型材料在 SOFC 阴极方面展现出了潜在的应用前景,然而 Co 系材料较大的热膨胀系数导致其与常用的电解质材料不匹配,限制了该类材料的开发研究。考虑到 Co 基材料良好的催化性能,人们尝试用其它过渡族金属元素替代部分 Co,从而实现降低热膨胀系数和提高阴极催化活性的协同作用。例如,Zharikova 等考察了 $(PrSr)_2(Co, Mn)O_{4\pm\delta}$ 的高温电化学性质,结果发现用 Mn 替代部分 Co 明显降低了材料的热膨胀系数,但是电导率也明显低于未掺杂的 $PrSrCoO_4$ 材料^[22]。Boulahya 等^[23]研究了 Nd-Sr-Co-(Fe/Mn)-O 系列材料作为 SOFC 阴极的性能,发现 $NdSrCo_{0.75}Fe_{0.25}O_{4.10}$ 和 $NdSrCo_{0.75}Mn_{0.25}O_{4.08}$ 在 700 °C 空气中的极化电阻值仅为 $0.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Laguna-Bercero 等^[24]探索了 $La_{2-x}Sr_xCo_{0.5}Ni_{0.5}O_{4\pm\delta}$ 同时作为 SOFC 和 SOEC 电极的电化学性能,测试表明 850 °C 的阴极极化电阻为 $5.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Riza 等^[25]考察了 A 位和 B 位掺杂对 $La_2CoO_{4\pm\delta}$ 材料电性能的影响,结果表明 B 位掺杂 Ni、A 位掺 Sr 可显著降低热膨胀系数和提高电导率,预示其作为 SOFC 阴极应用的可能性。Istomin 等^[26]研究了 $Pr_{2-x}Sr_xNi_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ 系列材料的电化学性能,结果显示 $Pr_{1.35}Sr_{0.65}Ni_{0.75}Co_{0.25}O_{4\pm\delta}$ 是优良的阴极材料,其热膨胀系数为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,900 °C 电导率达 $280 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Zhao 等^[27]研究了 K_2NiF_4 型 SOFC 阴极材料 $La_{2-x}Sr_xCo_{0.8}Ni_{0.2}O_{4\pm\delta}$ 的电化学性能,将该材料与 CGO 制成复合阴极后 600 °C 空气中极化电阻为 $1.36 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。从以上分析可见,Co 系 A_2BO_4 型阴极材料以 B 位掺杂 Ni 元素最好,A 位掺杂碱土金属的研究较多。曾有文献报道了在 A_2BO_4 材料中引入 A 位阳离子缺位可有效调节 B 位过渡金属价态及材料中非化学计量氧含量,进而调控材料的电导率和氧交换等特性,提高了其阴极催化性能^[28-31],而对于 A 位阳离子缺位型 Co 系 A_2BO_4 阴极材料的研究还尚未见报道。基于此,本文拟合成 A 位锕缺位的 $Pr_{1-x}SrCo_{0.5}Ni_{0.5}O_{4\pm\delta}$ ($P_{1-x}SCN, x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 系列材料并对其结构和性能进行表征,考察 Pr 缺位对材料电化学性能的影响及作为中温 SOFC 阴极材料的可行性。

1 实验部分

1.1 $Pr_{1-x}SrCo_{0.5}Ni_{0.5}O_{4\pm\delta}$ ($P_{1-x}SCN, x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 粉体的制备

采用固相法制备 $P_{1-x}SCN$ 材料。按照化学计量

比准确称取分析纯 Pr_6O_{11} 、 SrCO_3 、 Co_3O_4 和 Ni_2O_3 并研磨 1 h 使其混合均匀, 220 MPa 下压制成片, 在 1 200 °C 空气气氛下烧结 24 h, 自然降温, 重复烧结若干次直至获得目标产物。采用阿基米德法测试样品的致密度均大于 90%, 将样品切割成 3 mm×5 mm×15 mm 的条形试样, 用于电导率和热膨胀系数测试。

1.2 测试电池的制备

对称电池的制备: P_{1-x}SCN 粉末与适量松油醇研磨混合均匀得到阴极浆料, 将其对称涂刷在 CGO 电解质圆片两侧, 并在 950 °C 空气中烧结 3 h 制得面积为 0.25 cm² 的阴极, 电极厚度约为 20 μm。

全电池的制备: NiO 和 CGO 粉体按照质量比 6:4 制得阳极粉体, 与适量松油醇均匀混合得到阳极浆料, 均匀涂抹在 CGO 电解质一侧, 在 1 350 °C 烧结 4 h, 再将 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 阴极浆料均匀涂抹在电解质另外一侧, 950 °C 烧结 3 h, 得到电解质支撑型单电池 $\text{NiO-CGO/CGO/P}_{0.90}\text{SCN}$ 。

1.3 材料的测试及表征

材料物相与结构采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行分析。测试条件: Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154$ nm, 射线管电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 测试角度范围为 10°~80°, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 10°·min⁻¹。

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ULTRA AXIS DLD)对样品表面元素的价态、含量进行分析, 采用单色 Al $K\alpha$ 射线为激发源, 能量为 1 486.4 eV, 以 284.6 eV 的标准碳峰为校正峰, 测试过程中真空度保持为 1×10^{-7} Pa。

材料热膨胀曲线采用 SETARAM 公司的 SETSYS Evolution16/18 型多功能热分析仪进行测试。空气气氛, 温度范围 100~800 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹。热膨胀系数计算公式 $\alpha_s = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T}$ 。其中 α_s 为热膨胀系数(K⁻¹), L_0 是温度为 T_0 时样品的长度(mm), T 为测试温度(K)。

采用碘量滴定法确定 P_{1-x}SCN 体系 B 位离子平均价态。基本方法如下: 称取 0.1 g 粉末样品溶解于 5.0 mL 浓度为 2 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液中, 加入足量 KI(确保材料能够充分反应), 在氩气气氛保护下置于暗处静置 4 min 得到棕色溶液, 滴加 1~2 滴质量分数为 5 g·L⁻¹ 的淀粉指示剂, 得到深蓝色溶液, 最后在氮气气氛下用标定的 0.1 mol·L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行滴

定, 直至溶液的蓝色消失。根据以下化学方程式计算样品中 B 位离子的平均价态: $2\text{B}^{n+} + 2(n-2)\text{I}^- = 2\text{B}^{2+} + (n-2)\text{I}_2$ 。

材料的电导率采用直流四探针法利用 Keithley Model 2700 在空气气氛 100~800 °C 温度范围进行测试。电极的电化学性能采用 Autolab PGStat30 电化学工作站进行测试。激励电压振幅 10 mV, 扫描频率 100 kHz~0.01 Hz, 测试温度 500~700 °C, 测试气氛为 N_2/O_2 混合气。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 P_{1-x}SCN ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 粉末的 XRD 图。可见所有合成样品结晶良好, 且当锆缺陷浓度低于 0.15 时, 样品的特征峰与 Hassen 等^[32]利用固相法合成的 PrSrCoO_4 的特征峰比较符合; 进一步采用 Jada5 软件对 P_{1-x}SCN 的 XRD 数据进行精修处理, 表明得到的是单一 K_2NiF_4 结构的 P_{1-x}SCN , 空间群为 $I4/mmm$, 得到的晶胞参数列于表 1, 可见随着锆缺陷浓度增大, 晶胞体积逐渐增大。当 Pr 离子缺陷达到 $x=0.20$ 时, 在 $2\theta=32^\circ$ 及 43° 出现杂峰, 归属于 $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_7$ 氧化物, 因此确定最大锆缺陷量为 $x=0.15$ 。

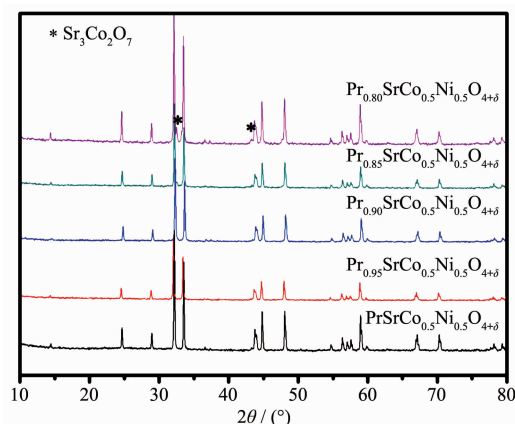


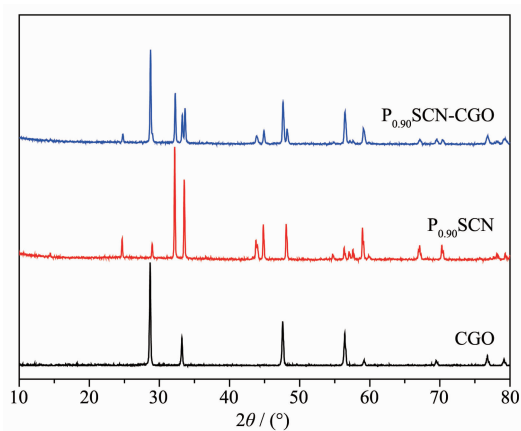
图 1 P_{1-x}SCN 在 1 200 °C 煅烧 12 h 后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of P_{1-x}SCN after calcined at 1 200 °C for 12 h

为了考察 P_{1-x}SCN 与 CGO 电解质的高温化学相容性, 将两者按质量比为 1:1 进行充分混合, 在 1 100 °C 空气中烧结 12 h, 并用 XRD 检测物相。由图 2 可见混合烧结粉体的衍射峰均归属于 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 和 CGO 的特征衍射峰, 没有其他杂相峰出现, 表明 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 与 CGO 在 1 100 °C 不发生化学反应, 表现

表 1 $P_{1-x}\text{SCN}$ 的晶胞参数、B 位离子混合价态及非化学计量氧含量Table 1 Cell parameters, mixed valence states and oxygen contents of $P_{1-x}\text{SCN}$ oxides

$P_{1-x}\text{SCN}$	Lattice parameters			Iodometric titration		XPS	
	a / nm	c / nm	V / nm^3	Mixed valence of Co+Ni	Oxygen vacancy (δ)	Mixed valence of Co+Ni	Oxygen vacancy (δ)
$x=0.00$	0.378 10	1.233 86	0.176 40	2.71	-0.145	2.69	-0.155
$x=0.05$	0.378 81	1.236 17	0.177 39	2.79	-0.176	2.76	-0.195
$x=0.10$	0.380 60	1.242 11	0.179 93	2.83	-0.233	2.80	-0.250
$x=0.15$	0.382 24	1.248 38	0.182 40	2.81	-0.320	2.79	-0.330

图 2 $P_{0.90}\text{SCN}$ 、CGO 和 $P_{0.90}\text{SCN-CGO}$ 粉末在 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 空气中烧结 12 h 后的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of $P_{0.90}\text{SCN}$, CGO and $P_{0.90}\text{SCN-CGO}$ after sintered at $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ for 12 h in air

出良好的化学相容性。其他组分样品具有相同的结果。

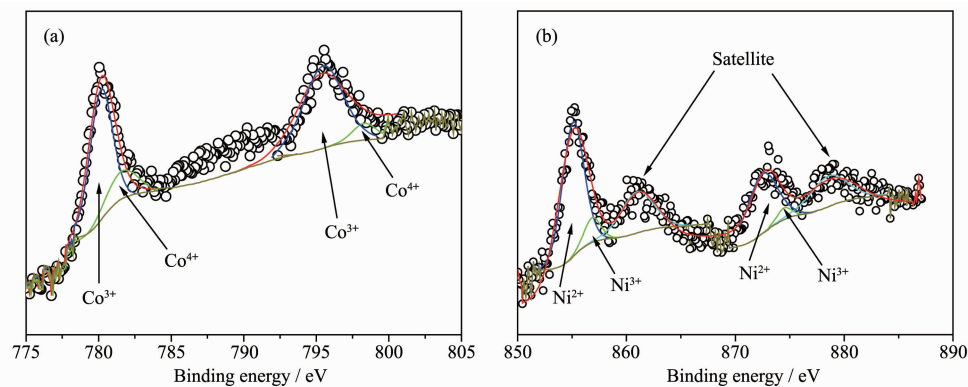
2.2 碘量法分析

A_2BO_4 复合氧化物中过渡金属离子的价态变化及非化学计量氧的含量对材料的电导率及电化学性能都有重要的影响。为考察 Pr 缺位浓度的变化对 $P_{1-x}\text{SCN}$ 材料 B 位离子价态及非化学计量氧含量

的影响,采用碘量滴定法对样品进行分析,结果如表 1 所示。从表中数据可以看出, $P_{1-x}\text{SCN}$ 系列材料为氧空位型复合氧化物,随着 A 位 Pr 缺位浓度的升高,氧空位含量逐渐增大,B 位过渡金属离子混合价态先逐渐升高,至 $x=0.10$ 后又开始降低。氧空位含量增加更有利于氧离子在电极表面吸附、解离及参与电化学反应,B 位离子价态升高可提升材料的电导率,这些对提高阴极材料的电化学性能都是有利的。

2.3 $P_{1-x}\text{SCN}$ 的 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)是分析材料表面化合态以及元素含量的有效方法。为进一步明确 $P_{1-x}\text{SCN}$ 系列材料 B 位离子价态随组成的变化规律,我们对其进行了 XPS 分析。图 3a 为 $\text{Pr}_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ 的 $\text{Co}2p$ XPS 谱图。采用 Casa XPS 软件对光谱进行拟合分峰(光谱精度在 $0.1\,\text{eV}$, Shirley 型线为背底),其中低结合能 $780.13\sim 781.87\,\text{eV}$ 为 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的贡献,高结合能 $795.55\sim 798.33\,\text{eV}$ 是 $\text{Co}2p_{1/2}$ 的贡献。 780.1 和 $795.5\,\text{eV}$ 的谱峰可分别归属于 Co^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的贡献^[33-34]。而 Co^{4+} 所带的正电荷较多,电子云密度较低,其 $2p$ 电子结合能较大,因此 781.8 和 $798.3\,\text{eV}$ 的谱峰则对应于 Co^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的贡

图 3 $\text{Pr}_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ 的 $\text{Co}2p$ (a)和 $\text{Ni}2p$ XPS 谱图 (b)Fig.3 XPS spectrum of $\text{Co}2p$ (a) and $\text{Ni}2p$ (b) for $\text{Pr}_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$

献^[35-36]。表 2 为 P_{1-x}SCN 系列材料中 Co 的 $2p$ 光谱分峰拟合结果表明随着 A 位 Pr 缺位的浓度增加, Co^{4+} 含量呈逐渐增加趋势, 直到 $x=0.15$ 时稍有降低。

图 3b 为 $\text{Ni}2p$ 的 XPS 谱图。采用同样的方式对其进行分峰拟合, 其中低结合能 $855.1\sim 857.0$ eV 为 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 的贡献, 高结合能 $872.7\sim 874.6$ eV 是 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 的贡献。 855.1 和 872.7 eV 的谱峰与 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 中 $\text{Ni}^{2+}2p$ 谱峰相符, 证明材料中 Ni 的价态主要以 Ni^{2+} 为主^[37]。 860.0 和 879.1 eV 结合能的谱峰为 $\text{Ni}2p$ 的卫星峰。而 857.0 和 874.6 eV 结合能处的谱峰与 Ni_2O_3 中 $\text{Ni}^{3+}2p$ 光谱峰相一致^[38], 证明材料中

含有少量的 Ni^{3+} 。根据表 3 中 P_{1-x}SCN 系列材料 Ni 的 $2p$ 光谱分峰拟合结果, 可见随着 A 位 Pr 缺位的浓度增加, Ni^{3+} 含量呈逐渐增加。

根据 XPS 的表征结果, 我们对 B 位过渡金属离子的混合价态进行了计算并与碘量法测量数据进行对比(表 1)。可见 XPS 的分析结果与碘量法基本一致, 当引入 A 位阳离子空位后, 材料为维持电中性必须进行电荷补偿。这可能有 2 种电荷补偿方式, 一是 B 位离子价态升高, 二是产生氧空位。因此出现了随着 Pr 缺位浓度增加, B 位离子混合价态升高和氧空位浓度增大的现象。

表 2 $\text{Co}2p$ 的 XPS 光谱数据分析
Table 2 Analysis results of $\text{Co}2p$ XPS spectrum

$\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$	Energy level	Fitting peak area fraction / %		Binding energy / eV		Co ion average valence
		Co^{4+}	Co^{3+}	Co^{4+}	Co^{3+}	
$x=0.00$	$2p_{1/2}$	14.17	85.83	798.32	795.55	3.14
	$2p_{3/2}$	13.17	86.83	781.84	780.17	
$x=0.05$	$2p_{1/2}$	23.90	76.10	798.33	795.56	3.24
	$2p_{3/2}$	24.82	75.18	781.87	780.14	
$x=0.10$	$2p_{1/2}$	29.19	70.81	798.31	795.58	3.29
	$2p_{3/2}$	27.53	72.47	781.86	780.15	
$x=0.15$	$2p_{1/2}$	27.36	72.64	798.30	795.57	3.27
	$2p_{3/2}$	28.47	71.53	781.85	780.13	

表 3 $\text{Ni}2p$ 的 XPS 光谱数据分析
Table 3 Analysis results of $\text{Ni}2p$ XPS spectrum

$\text{Pr}_{1-x}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$	Energy level	Fitting peak area fraction / %		Binding energy / eV		Ni ion average valence
		Ni^{3+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}	Ni^{2+}	
$x=0.00$	$2p_{1/2}$	23.08	76.92	874.58	872.70	2.23
	$2p_{3/2}$	22.17	77.83	856.98	855.11	
$x=0.05$	$2p_{1/2}$	24.78	75.22	874.63	872.71	2.27
	$2p_{3/2}$	26.58	73.42	857.02	855.09	
$x=0.10$	$2p_{1/2}$	30.85	69.15	874.61	872.73	2.31
	$2p_{3/2}$	29.77	70.23	857.00	855.12	
$x=0.15$	$2p_{1/2}$	31.32	68.68	874.59	872.72	2.31
	$2p_{3/2}$	30.15	69.85	857.01	855.13	

2.4 热膨胀系数

图 4 为 P_{1-x}SCN 在空气中线性热膨胀曲线与温度的关系图。可见随着 Pr 离子缺位浓度的升高, 材料的热膨胀系数逐渐增大, 这可能是由于 Pr 缺位增加导致材料中氧空位浓度逐渐升高, 晶格发生膨胀所致(表 1)。所有合成材料的热膨胀系数在 $1.27\times 10^{-5}\sim 1.51\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 之间, 与本文所用的电解质材料 CGO 的热膨胀系数($13.5\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)基本匹配, 这对于

降低二者之间的界面接触电阻, 提升电极的热稳定性和电化学性能具有积极作用。

2.5 电导率

图 5 为 P_{1-x}SCN 在空气中的电导率随温度变化的曲线。可见所有材料的电导率随温度升高而逐渐增大, 符合小极化子导电机理。而随着 Pr 缺位增多材料的电导率呈现先增大后降低趋势, 当 $x=0.10$ 时, 电导率最高, 700°C 空气中测得的电导率值为

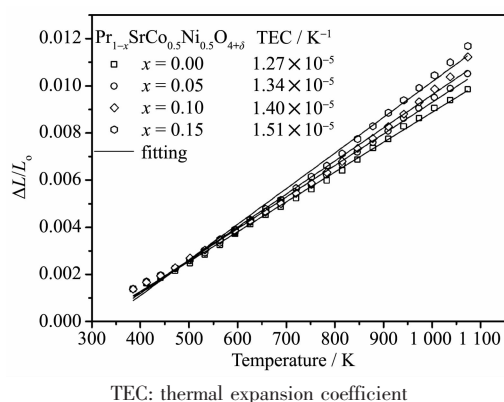


图 4 P_{1-x} SCN 材料在空气气氛下的热膨胀曲线
Fig.4 Thermal expansion plots of P_{1-x} SCN materials measured in air

$309 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。材料电导率呈现的这种变化规律,与体系中氧空位以及钴和镍的价态变化有关。一方面由于 P_{1-x} SCN 具有层状类钙钛矿结构,载流子主要在 ab 平面内通过金属-氧键进行传递(小极化子导电机制),体系中过多的氧空位将阻断这种电荷传递;另一方面随着锕缺位浓度增大,钴/镍平均价态逐渐升高,电荷载流子(电子空穴)浓度逐渐增大。因此两者综合作用的结果,使得 $P_{0.9}$ SCN 呈现最大的电导率。这种电导率随着缺陷浓度发生规律性变化的现象在其它钴系材料中也有报道^[39-42]。

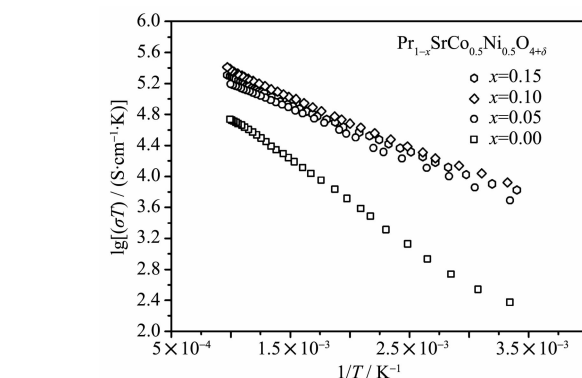
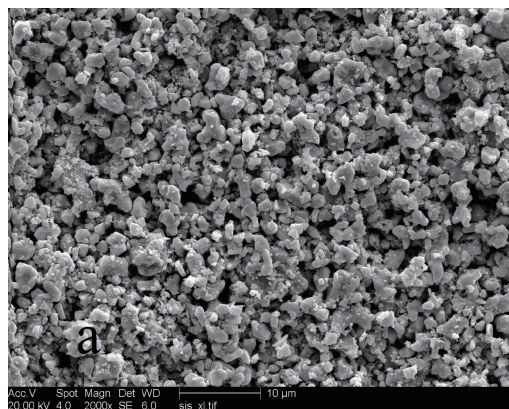


图 5 P_{1-x} SCN 在空气气氛下电导率随温度变化曲线
Fig.5 Electrical conductivity of P_{1-x} SCN as function of temperature in air

2.6 电极微观结构表征

电极的烧结情况直接影响其相应电化学性能的优劣。图 6 为 $\text{Pr}_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ 阴极的表面及横断面 SEM 图。由图可见在 950°C 空气中烧结 3 h 后,电极材料颗粒之间形成一定的烧结连结,且电极内部形成一定的孔隙和三相界面(图 6a),这些都有利于电荷的输送和气体的扩散,图 6b 为电极的横截面 SEM 图,可见电极材料与电解质之间形成良好的接触,并未出现裂缝和剥离现象,电极厚度均匀,大约为 $20 \mu\text{m}$ 。

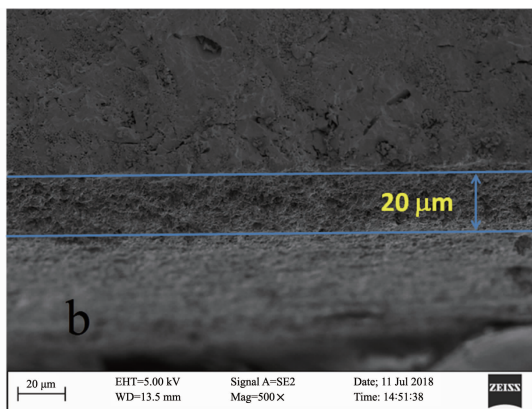


图 6 $P_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ 阴极在 950°C 烧结 3 h 的表面 (a) 及横截面 (b) 的 SEM 图

Fig.6 Surface (a) and cross-section (b) SEM images of $\text{Pr}_{0.9}\text{SrCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ cathode sintered at 950°C for 3 h

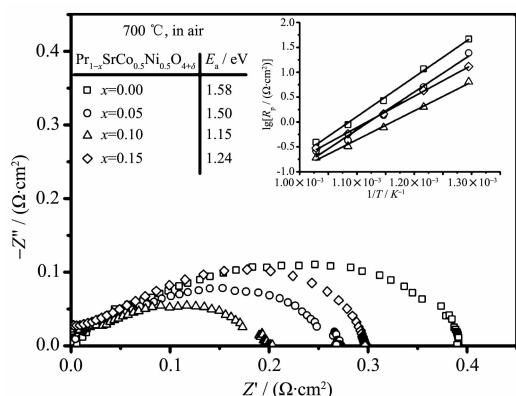
2.7 P_{1-x} SCN 阴极的电化学性能

图 7 是 P_{1-x} SCN 阴极在 700°C 空气气氛下的阻抗谱。可见所有的阻抗谱均由 1 个不规则的弧线构成。此弧线在 Z' 轴高频端和低频端 2 个交点之间的数值差值为阴极极化电阻值(R_p)。随着 Pr 离子缺位浓度的增大,阴极极化电阻逐渐降低, $x=0.10$ 时达到最小值 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这可能是由于 Pr 离子缺位

增加了材料中的氧空位含量,这不但改善了氧离子的传输性能,还为氧分子的还原反应提供了更多的活性位点,同时 $P_{0.9}$ SCN 在该体系中具有最高的电导率,进一步促进了电极上的电荷传递过程,提升了阴极的电催化性能。该极化电阻值明显低于同温度下文献报道的 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$ 材料 ($0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 以及 SrLaCoO_4 ($1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$), $\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ ($0.51 \Omega \cdot \text{cm}^2$)

等类似结构阴极材料^[9,21,43]。

图 7 内插图是 P_{1-x}SCN 阴极极化电阻随温度变化的阿伦尼乌斯曲线图。根据阿伦尼乌斯方程计算得到 PSCN 、 $\text{P}_{0.95}\text{SCN}$ 、 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 、 $\text{P}_{0.85}\text{SCN}$ 阴极的氧还原反应活化能分别为 1.58、1.50、1.15 和 1.24 eV。可见 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 具有最低的氧还原反应活化能,表明这个组成的电极具有最佳电催化性能。



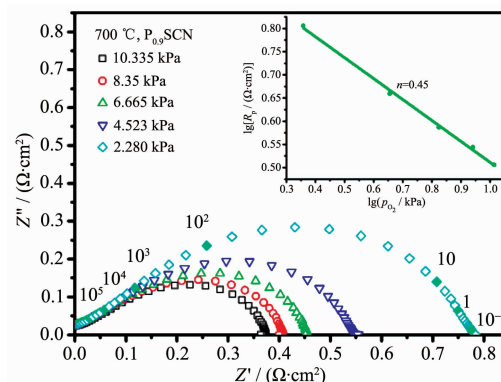
Inset: Arrhenius plot of polarization resistance

图 7 700 °C 空气气氛下 P_{1-x}SCN 阴极的交流阻抗谱图

Fig.7 Impedance spectra of P_{1-x}SCN cathodes measured at 700 °C in air

为了进一步明确电极上的氧还原反应速率控制步骤,我们以极化电阻最小的 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 为研究对象,在 700 °C 测试了不同氧分压下的阻抗谱(图 8)。从图中可以看出,随着氧分压的降低,极化阻抗值相应增大,说明氧还原反应过程受到氧气浓度的影响。内插图为极化电阻与氧分压对数值的关系图,可见两者满足线性变化关系式。根据文献报道,电极的极化电阻与氧分压的关系式可以描述为: $R_p = R_p^0(p_{\text{O}_2})^{-n}$,其中 R_p^0 为常数, p_{O_2} 表示氧分压^[48],当 n 为不同数值时代表电极上氧还原反应的不同过程: $n=$

0 代表氧离子由三相界面向电解质扩散过程; $n=0.25$ 代表三相界面上电荷转移过程; $n=0.5$ 代表吸附的氧分子在电极表面解离与扩散过程; $n=1$ 代表氧分子扩散并吸附在电极表面的过程^[7,44-48]。由内插图计算得到 700 °C 时, R_p 所对应的 n 值为 0.45,可以判断该阻抗对应的是电极上氧的解离吸附与扩散过程。因此我们推断 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 阴极上的电化学反应速率控制步骤为氧的解离吸附与扩散过程。



Inset: Logarithm plot of polarization resistance vs oxygen partial pressure

图 8 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 阴极在 700 °C 不同氧分压下的交流阻抗谱

Fig.8 Impedance spectrum of $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ cathode under various oxygen partial pressures at 700 °C

图 9 为以湿氢(97%(V/V) H_2 +3%(V/V) H_2O)为燃料,空气为氧化剂,不同温度下 NiO-CCO/CCO/PSCN (图 9a)和 $\text{NiO-CCO/CCO/P}_{0.90}\text{SCN}$ (图 9b)单电池的功率输出测试曲线。可见单电池的开路电压(OCV)随着温度升高而减小,700 °C 的开路电压为 0.84 V,以母体材料 PSCN 和 Pr 缺位材料 $\text{P}_{0.90}\text{SCN}$ 为阴极构成的单电池最大输出功率密度分别达到 129.4 和 197.8 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可见, A 位 Pr 缺位型阴极

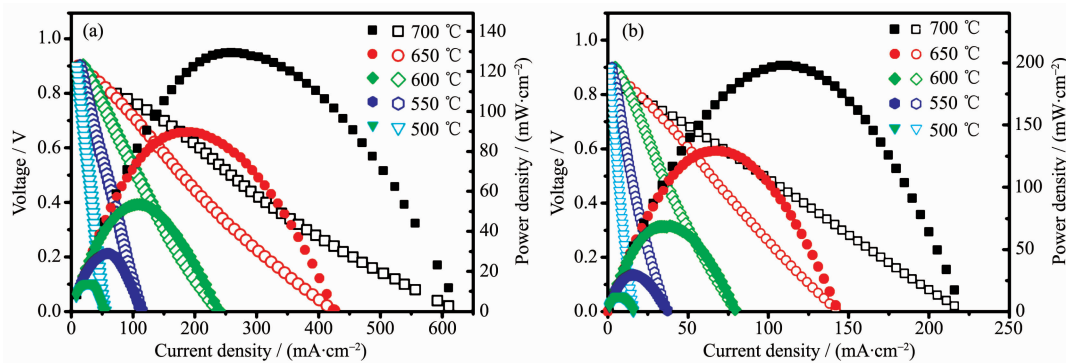


图 9 不同温度下 $\text{NiO-CCO/CCO/P}_{0.90}\text{SCN}$ 单电池的 I - V - P 曲线

Fig.9 I - V - P curves of single cell $\text{NiO-CCO/CCO/P}_{0.90}\text{SCN}$ measured at different temperatures

材料的性能较其母体材料有了较大的提升,这与 Pr 缺位材料的良好阴极催化性能密切相关。

为了考察 $P_{0.90}\text{SCN}$ 电极性能的长期稳定性,采用计时电流法,将该单电池在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.45 V 电压下进行电流密度的稳定性测试(图 10)。测试 45 h 仅发生约 3% 的性能衰减,电流密度和输出功率分别稳定于 $430\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $192\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明 $P_{0.90}\text{SCN}$ 阴极材料具有良好电极催化活性和稳定性,是一类具有研发价值和良好应用前景的 SOFC 阴极材料。

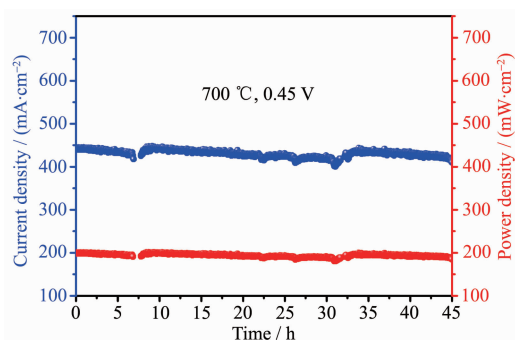


图 10 $\text{NiO-CGO/CGO/P}_{0.90}\text{SCN}$ 单电池在空气中 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电压为 0.45 V 时的长期稳定性

Fig.10 Long-term stability test for the $\text{NiO-CGO/CGO/P}_{0.90}\text{SCN}$ single cell under 0.45 V at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air

3 结 论

通过传统固相法成功合成 $P_{1-x}\text{SCN}$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.15$) 系列材料。研究发现 $P_{1-x}\text{SCN}$ 与 CGO 电解质有着良好的高温化学相容性和匹配的热膨胀系数。随着 A 位 Pr 离子缺位浓度的升高,材料中氧空位浓度逐渐增大, B 位过渡金属混合价态有所升高; Pr 缺位使材料的电导率得到很大提升, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 最高电导率为 $309\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $P_{0.90}\text{SCN}$ 阴极的极化电阻值最小, 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中的极化电阻为 $0.21\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, CGO 电解质支撑单电池的输出功率达到 $197.8\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 并具有良好的长期稳定性, 以上结果表明 $P_{0.90}\text{SCN}$ 作为一种潜在的 IT-SOFC 阴极材料值得进一步研究。

参考文献:

[1] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**: 1712-1716
 [2] 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, **32**(10):1730-1738

[3] Shen J, Yang G M, Zhang Z B, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(27):10641-10649
 [4] Kim Y B, Holme T P, Gür T M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, **21**:4684-4690
 [5] Sharma R K, Djurado E. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**(23): 10787-10802
 [6] Kaluzhskikh M S, Kazakova S M, Mazoa G N, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**:698-704
 [7] 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**, **32**(12):2143-2150
 [8] Gao Z, Moggi L V, Miller E C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**, **9**:1602-1644
 [9] CAO Yue(曹悦), GU Hai-Tao(顾海涛), CHEN Han(陈涵), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2010**, **25**(7):738-742
 [10] Mazo G N, Mamaev Y A, Galin M Z, et al. *Inorg. Mater.*, **2011**, **47**:1218-1226
 [11] Kharton V V, Viskup A P, Kovalevsky A V, et al. *Solid State Ionics*, **2001**, **143**:337-353
 [12] Khandale A P, Bhoga S S. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **509**:6955-6961
 [13] Soorie M, Skinner S J. *Solid State Ionic*, **2006**, **177**:2081-2086
 [14] Li Q, Zhao H, Huo L H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**:1508-1512
 [15] Ding X F, Kong X, Jiang J G, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, **34**:6869-6975
 [16] Flura A, Dru S, Nicollet C, et al. *J. Solid State Chem.*, **2015**, **228**:189-198
 [17] Nie H W, Wen T L, Wang S R, et al. *Solid State Ionic*, **2006**, **177**:1929-1932
 [18] Zhao H, Li Q, Sun L P. *Sci. China-Chem.*, **2011**, **54**:898-910
 [19] Munnings C N, Skinner S J, Amow G, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:1895-1901
 [20] Wang J K, Zhou J, Fan W W, et al. *J. Solid State Chem.*, **2017**, **247**:24-30
 [21] Hu Y, Bouffanais Y, Almar L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:3064-3072
 [22] Zharikova E V, Rozova M G, Kazakov S M, et al. *Solid State Commun.*, **2016**, **245**:31-35
 [23] Boulahya K, Gil D M, Hassan M, et al. *Dalton Trans.*, **2017**, **46**(4):1283-1289
 [24] Laguna-Bercero M A, Kinadjan N, Sayers R, et al. *Fuel Cells*, **2011**, **1**:102-107
 [25] Riza F, Ftikos C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, **27**:571-573
 [26] Istomin S Y, Karakulina O M, Rozova M G, et al. *RSC Adv.*, **2016**, **6**:33951-33958
 [27] Zhao F, Wang X F, Wang Z Y, et al. *Solid State Ionics*,

- 2008,179**:1450-1453
- [28]Laguna-Bercero M A, Luebbe H, Silva J, et al. *Fuel Cells*, **2015,15**:98-104
- [29]Lalanne C, Prosperi G, Bassat J M, et al. *J. Power Sources*, **2008,185**:1218-1224
- [30]Zhao H, Mauvy F, Lalanne C, et al. *Solid State Ionic*, **2008, 179**:2000-2005
- [31]Ferkhi M, Ahmed Yahia H. *Mater. Res. Bull.*, **2016,83**:268-274
- [32]Hassen A, Ali A I, Kim B G, et al. *American Journal of Condensed Matter Physics*, **2012,2**(4):93-100
- [33]Song H S, Min J H, Kim J, et al. *J. Power Sources*, **2009, 191**:269-274
- [34]JIANG Tao(姜涛), DING Tie-Zhu(丁铁柱), CHAO Luo-Meng(潮洛蒙), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2008,39**: 521-523
- [35]Chen Y, Zhang L, Niu B B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017,42**:6231-6242
- [36]Jin F J, Xu H W, Long W, et al. *J. Power Sources*, **2013, 243**:10-18
- [37]Dai N N, Feng J, Wang Z H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013, 1**:14147-14153
- [38]Somacescu S, Florea M, Osiceanu P, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2015,17**:426(16 Pages)
- [39]Yang Z B, Han M F, Zhu P Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011,36**:9162-9168
- [40]Pang S L, Jiang X N, Li X N, et al. *J. Power Sources*, **2012, 204**:53-59
- [41]Fu D W, Jin F J, He T M. *J. Power Sources*, **2016,313**:134-141
- [42]Jiang X N, Shi Y C, Zhou W L, et al. *J. Power Sources*, **2014,272**:371-377
- [43]Li Q, Zeng X, Sun L P, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012, 37**:2552-2558
- [44]Kim J D, Kim G D, Moon J W, et al. *Solid State Ionics*, **2001,143**(3):379-389
- [45]Souza R A D, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **1998,106**(3): 175-187
- [46]Souza R A D, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **1999,126**(1): 153-161
- [47]Gao Z, Liu X M, Bergman B. *J. Power Sources*, **2011,196**: 9195-9203
- [48]Gao L, Li Q, Sun L P, et al. *J. Power Sources*, **2017,371**:86-95