

低温固体氧化物燃料电池层级骨架阴极的制备与性能

韦 斐¹, 王乐莹¹, 罗凌虹¹, 张双双¹, 程 亮², 徐 序¹, 杨 琳³

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 景德镇陶瓷大学国家日用及建筑陶瓷工程技术中心, 江西 景德镇 333001; 3. 江门职业技术学院, 广东 江门 529090)

摘 要: 为了提升低温固体氧化物燃料电池阴极的电化学性能, 设计制备了 2 种具有多功能层级骨架结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF/GDC) 阴极材料, 研究了层级骨架阴极的显微结构和电化学性能。结果表明: GDC 初级骨架其孔隙率高达 80.5%, 充分保证了 LSCF 或 GDC 次级骨架的构建、后续负载以及工作状态下的氧气扩散。采用弛豫时间分布分析不同阴极的电化学阻抗谱, 以 LSCF 纳米颗粒为次级骨架, 具有连续电子导电通道, 显著增加了反应活性位点, 后续负载的 GDC 纳米颗粒协同促进了氧气的吸附/解离, 其 600 °C 条件下的总极化电阻仅为 $0.236 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 得到了制备工艺简单、氧还原反应活性强的层级骨架阴极, 有望推动低温固体氧化物燃料电池的进一步发展。

关键词: 低温固体氧化物燃料电池; 阴极; 层级骨架; 弛豫时间分布

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1763-10

网络出版时间: 2023-05-29



Preparation and Performance of Hierarchical Scaffold Cathode for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

WEI Fei¹, WANG Leying¹, LUO Linghong¹, ZHANG Shuangshuang¹, CHENG Liang², XU Xu¹, YANG Lin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 3. Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, Guangdong, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells, two kinds of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF/GDC) cathodes with a multifunctional hierarchical scaffold structure were prepared. The microstructure and electrochemical properties of the cathodes were investigated. The results show that the GDC primary scaffold with a porosity of 80.5% fully ensure the construction of LSCF or GDC secondary scaffold, subsequent loading and oxygen diffusion in the working state. Based on the analyses of distribution of relaxation times for the electrochemical impedance spectra, the cathode with LSCF nanoparticles as a secondary scaffold has a total polarization resistance of only $0.236 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 600 °C due to the abundant reactive sites and unobstructed electronic conduction, and the GDC nanoparticles loading promotes the adsorption/dissociation of oxygen. The hierarchical scaffold cathode has a simple process and excellent oxygen reduction performance, which can promote the further development of low-temperature solid oxide fuel cells.

Keywords: low-temperature solid oxide fuel cells; cathode; hierarchical scaffold; distribution of relaxation times

固体氧化物燃料电池(SOFCs)具有全固态结构、安全性好、燃料适用范围广、综合能源效率高等优点, 成为目前最重要的新能源技术之一^[1]。低温固

体氧化物燃料电池(LT-SOFCs)则将电池工作温度降至 650 °C 以下, 有利于抑制材料的老化和相互扩散, 缓解衰减和密封问题, 将有力促进 SOFCs 商业化应

收稿日期: 2022-11-20。 修订日期: 2022-12-09。

基金项目: 国家自然科学基金(51762026, 51802132); 江西省自然科学基金重点项目(20224ACB204010); 江西省教育厅科技项目(GJJ2201009, GJJ2201010); 广东省高校优秀青年创新人才培养计划资助项目(2018GkQNCX139)。

第一作者: 韦 斐(1983—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王乐莹(1988—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-11-20. Revised date: 2022-12-09.

First author: WEI Fei (1983—), female, Doctoral candidate.

E-mail: daisyprince@126.com

Correspondent author: WANG Leying (1988—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wly8858@163.com

用^[2-4]。但由于工作温度的降低导致电解质的欧姆极化和电极的活化极化迅速增加。对于降低电解质的欧姆极化,通常的做法是尽可能的减少电解质厚度,使其薄膜化;而对于电极的活化极化,由于阴极的氧还原反应(ORR)需要相对较高的活化能,是极化损失的主要来源。除开发新型材料外,通过浸渍的方式实现阴极的纳米化,成为提高 LT-SOFCs 阴极性能的一种有效方法^[5-6]。

由于阴极的反应过程不仅仅是电极材料表面的电化学反应,还涉及到孔隙中气体的扩散、在电极表面的吸附/解离、电子和氧离子在材料中的传导、以及界面处的电荷转移等,因此,除材料本征性能外,微观结构如孔隙率、曲折因子等参数对阴极的性能也具有重要的影响,而对于浸渍电极,这些主要是由骨架的结构决定的。然而大量的研究致力于通过表面浸渍相的组成、结构和形态来提高阴极的活性和稳定性,对于阴极骨架层结构的设计及制备的相关研究较缺乏^[7-8]。

阴极骨架层的材质主要是阴极材料或电解质材料 2 种类型,由于电解质材料制备的骨架,可在较高的温度下烧结,具有高的机械强度,与电解质层在热膨胀方面也具有良好的匹配性,因此长期稳定性好,虽充分保证了离子电导,但其电子电导完全依赖于表面的浸渍层提供,因此需要多次浸渍以达到一定的负载量。

掺杂 CeO_2 材料,如 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC),作为低温下常用的电解质材料,凭借其优越的电性能成为骨架材料的首选,如 Shah 等^[9]制备的多孔 GDC 骨架,研究认为 GDC 骨架的煅烧温度决定了阴极的结构和性能,其中浸渍 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)溶液后得到阴极的极化电阻,在 600 °C 最小可以达到 $0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Nicollet 等^[10]也是以 GDC 材料作为浸渍阴极的骨架,当浸渍硝酸锆的溶液时,经 600 °C 煅烧后形成 Pr_6O_{11} 作为阴极,在 600 °C 的测试温度下,极化电阻最小可达到 $0.028 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

虽然可以通过造孔剂的类型^[11]、制备工艺^[12]等对骨架结构进行优化,但是仍然存在孔洞连通性差的问题。有研究采用静电纺丝的纤维制备骨架^[13-15],尽管得到连通的孔洞和更高的孔隙率,对于 LSCF 纤维作为骨架时的孔隙率达到 75%^[16]。但由于纺丝主要是由有机物粘结的,因此在煅烧以及实际使用的过程中易断裂,需要进一步的增加其机械强度^[17],再者过高的烧结温度会导致骨架结构的坍塌,但烧结温度低时会导致电极/电解质界面的结合性差。近

年来,出现了新的骨架制备方式,如 Almar 等^[18]采用模板法制备多孔 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 骨架,浸渍 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 作为催化剂层,在 700 °C 的测试条件下得到极化电阻为 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$; Farandos 等^[19]使用 3D 打印制备氧化钪稳定的氧化锆(YSZ)电解质材料的阴极骨架。但骨架结构的发展仍旧较缓慢,需要更多的关注。此外, GDC 材料不仅仅可以为氧离子提供快速传输的通道,对于阴极的 ORR 反应也具有协同催化的作用^[20-21]。但是目前对于具有多重功能性的层级骨架阴极,其设计和制备的相关研究较少。

本工作采用共沉淀法制备棒状形貌的 GDC 粉体,与电解质素坯片共烧制备初级骨架,在初级骨架中通过浸渍 GDC 或者 LSCF 纳米颗粒作为次级骨架,以实现多功能层级骨架的构建,基于不同层级骨架制备相应 LSCF/GDC 阴极。采用弛豫时间分布法(DRT)对阻抗谱数据进一步处理,分析 ORR 的每一个子过程,阐明 2 种层级骨架电极与传统电极的微观结构与电化学过程之间的影响关联。

1 实验

1.1 GDC 棒状粉体的合成

采用尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$,化学纯作沉淀剂,分别称取 1.46 g 尿素、2.52 g 六水合硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯)和 0.30 g 六水合硝酸钆 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (化学纯),溶于 90 g 去离子水中,搅拌均匀后置于 75 °C 的烘箱 24 h,将得到的白色沉淀经水洗、醇洗数次后,置于 40 °C 烘箱烘干,最后经 600 °C 煅烧 2 h 后得到所需 GDC 粉体。

1.2 层级骨架的制备

图 1 为层级骨架的制备流程图。将商业 GDC 粉体(宁波索福人能源技术有限公司)与 PVB 的乙醇溶液混合造粒,干压成型,经 1100 °C 保温 3 h 后得到 GDC 素烧电解质片。将制备的 GDC 棒状粉体与适量粘结剂、分散剂以及去离子水搅拌均匀,配制质量分数为 20%的 GDC 浆料,通过丝网印刷方式将浆料依次涂覆到 GDC 素烧电解质片 2 侧,经 1450 °C 共烧后得到初级骨架层。再分别以商业 GDC、LSCF 粉体(宁波索福人能源技术有限公司)为原料、与适量的油性溶剂、分散剂混合,经球磨 5 h 后获得 GDC、LSCF 的颗粒浆料。通过移液枪吸取 3 μL 的浆料,浸渍于初级骨架中,仅 1 次浸渍。经 1050 °C 煅烧后,得到由 GDC 初级骨架分别和 GDC 或 LSCF 次级骨架共同构建的层级骨架,分别标记为 H_{GDC} 和 H_{LSCF} 。

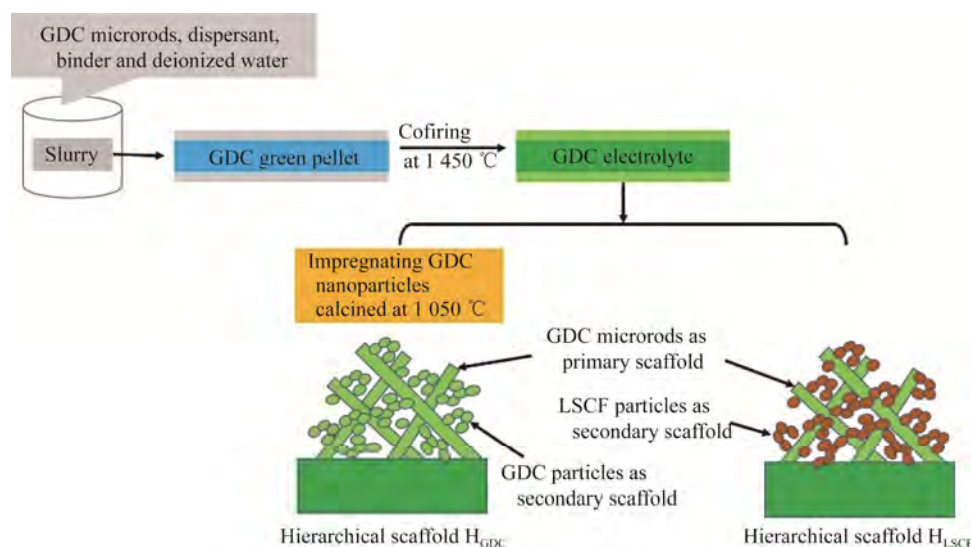


图 1 层级骨架的制备流程图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of hierarchical scaffolds

1.3 对称电池的制备

分别称取 1.3 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.4 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、0.3 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.6 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，上述试剂均为化学纯，溶于 10 mL 由去离子水和乙醇(质量比为 1.0:0.6)组成的混合溶剂中，得到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)前驱体溶液，通过移液枪吸取溶液，每次约 $2 \mu\text{L}$ ，真空浸渍于层级骨架 H_{GDC} 中，反复 3 次，在 850°C 煅烧 2 h 后得到对称电池 (LSCF/GDC||GDC||LSCF/GDC)，标记为 $\text{Cell-H}_{\text{GDC}}$ 。同样的步骤，按化学计量比配制 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)的前驱体溶液，浸渍于层级骨架 H_{LSCF} 中，1 次浸渍后经 850°C 煅烧 2 h 得到对称电池，标记为 $\text{Cell-H}_{\text{LSCF}}$ 。

传统阴极的制备采用 LSCF 和 GDC 商用粉末，按质量比 6:4，与 6% (质量分数)的乙基纤维素溶液和适量松油醇混合研磨制备阴极浆料。通过丝网印刷方式，将阴极浆料涂覆在经 1450°C 烧结的 GDC 电解质片的 2 侧，经 1050°C 煅烧 2 h 得到传统阴极对称电池，标记为 $\text{Cell-T}^\#$ 。

1.4 表征与测试

采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪对所合成的 GDC 粉体以及不同对称电池的阴极侧进行物相分析，以 CuK_α 作为射线源($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)，X 射线光电管的工作电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA，扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对所制备的骨架及对称电池的断面形貌进行表征。在开路条件、空气气氛下，采用普林斯顿 P4000A 电化学工作站测试对

称电池的电化学交流阻抗谱(EIS)测试，温度范围为 $550\sim 700^\circ\text{C}$ ，测试频率范围为 $0.01\sim 100 \text{ kHz}$ ，振幅为 10 mV 。采用弛豫时间分布法(DRT)对 EIS 数据进一步处理，分析 ORR 的每一个子过程，采用的正则化因子为 1×10^{-3} 。

2 结果与讨论

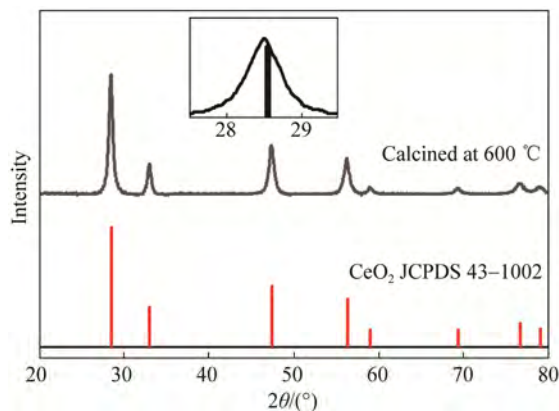
2.1 GDC 棒状粉体及初级骨架的表征

图 2a 为经共沉淀法合成、 600°C 煅烧的 GDC 粉体 XRD 谱，与立方萤石型结构 CeO_2 (JCPDS 43-1002)基本一致，主要为 28.7° 、 33.2° 、 47.6° 和 56.4° 的衍射峰，分别对应于(111)、(200)、(220)和(311)晶面，没有出现新的衍射峰，说明此 GDC 粉体具有单一的立方萤石结构。图 2a 内部附图为 2θ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 处的放大衍射峰谱，可看出峰位略微向低角度偏移，这正是掺杂离子 Gd^{3+} 半径($1.05 \text{ \AA}$)大于主体离子 Ce^{4+} 半径($0.97 \text{ \AA}$)所引起的轻微晶格膨胀所造成的。说明所制得的 GDC 粉体结晶良好、掺杂离子分布均匀^[22-23]。图 2b 为 GDC 粉体的 SEM 照片，整体呈现棒状形貌，尺寸在微米级范围，长 $3\sim 4 \mu\text{m}$ ，宽约 $0.5 \mu\text{m}$ 。以此 GDC 棒状粉体为原料配制浆料，丝网印刷在 GDC 素烧电解质片 2 侧，经 1450°C 共烧制得初级骨架层。图 2c 和图 2d 分别为初级骨架层的断面和表面形貌图，可看出初级骨架层厚度约为 $15 \mu\text{m}$ ，与电解质层的界面结合较好，整体骨架由棒状粉体相互连接形成多孔的三维网络结构，孔洞连通且均匀、尺寸为微米级别($2\sim 3 \mu\text{m}$)。采用公式(1)骨架的孔隙率 P 计算^[16]：

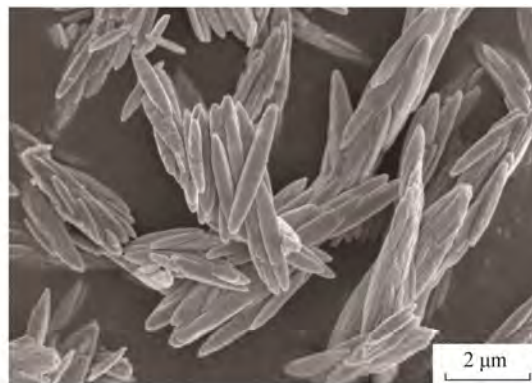
$$P = 1 - \frac{m}{A \cdot T \cdot \rho} \quad (1)$$

其中： m 为骨架的质量； A 和 T 分别为骨架的面积和厚度； ρ 为材料的密度。根据 GDC 的理论密度^[24] 为 $7.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，骨架的质量为 2.5 mg ，骨架的面积 A 和厚度 T 分别为 1.12 cm^2 和 $15 \text{ }\mu\text{m}$ ，计算得出此骨架的孔隙率高达 80.5% 。通常传统骨架的制备方

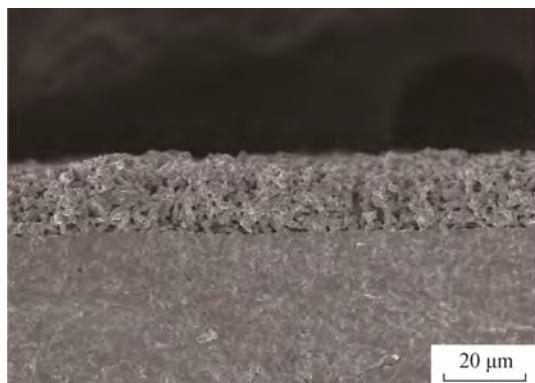
式，是通过加入造孔剂的方式形成多孔的骨架，但是其孔隙率很难超过 $40\% \sim 50\%$ ^[25]，且孔隙的大小与造孔剂的种类及数量密切相关。本工作将共沉淀法所制得的 GDC 棒状粉体构建的初级骨架层，不仅与电解质层界面结合牢固，可为氧离子的传输提供快速的连续通道，其发达的连通孔洞还将充分有利于后续的浸渍以及电池测试状态下的气体流通。



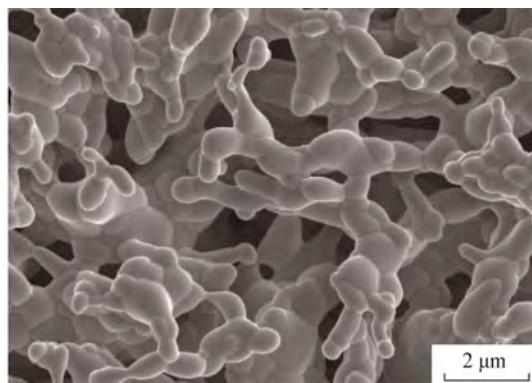
(a) XRD patterns of GDC microrods



(b) SEM image of GDC microrods



(c) Cross-section of scaffold structure



(d) Top surface of scaffold structure

图 2 GDC 棒状粉体及所制备初级骨架的表征

Fig. 2 Characterization of GDC microds and its primary scaffold

2.2 层级骨架及相应阴极的形貌表征

在上述 GDC 棒状粉体构建的初级骨架基础上，通过在其孔洞内浸渍纳米颗粒构建次级骨架，共同组成层级骨架。GDC 初级骨架主要用于离子传输和气体的扩散，次级骨架根据颗粒的性质不同分为 2 种类型：一种是以氧离子传导材料 GDC 纳米颗粒 (约 90 nm) 作为次级骨架，构成层级骨架 H_{GDC} (图 3a 和图 3b)；另一种是以具有电子导电的催化剂材料 LSCF 颗粒 ($100 \sim 200 \text{ nm}$) 作为次级骨架，构成层级骨架 H_{LSCF} (图 3c 和图 3f)，2 种层级骨架/电解质层的界面处都附着颗粒，说明 GDC 初级骨架的孔洞连通性较好，可以满足浸渍次级骨架颗粒的孔隙需求，

次级骨架颗粒附着在初级骨架的表面，颗粒之间相互连接但是仍然存在一定的孔隙，可用于后续 LSCF 或 GDC 前驱体溶液的浸渍。

图 3c 和图 3d 为层级骨架 H_{GDC} 浸渍 LSCF 前驱体溶液经煅烧后所制备阴极的 SEM 照片，可看出孔隙仍较发达，包含 2 种尺寸 (约 100 、 500 nm)，在骨架表面的部分区域覆盖了薄层状 LSCF 纳米颗粒，GDC 次级骨架在一定程度上拓展了初级 GDC 骨架与 LSCF 颗粒的接触面积。但存在的问题是，经浸渍 3 次 LSCF 前驱体溶液后，仍有部分区域没有覆盖 LSCF 层。对于传统电解质骨架型阴极，浸渍的 LSCF 层担负着催化和电子传导的功能，需要多次

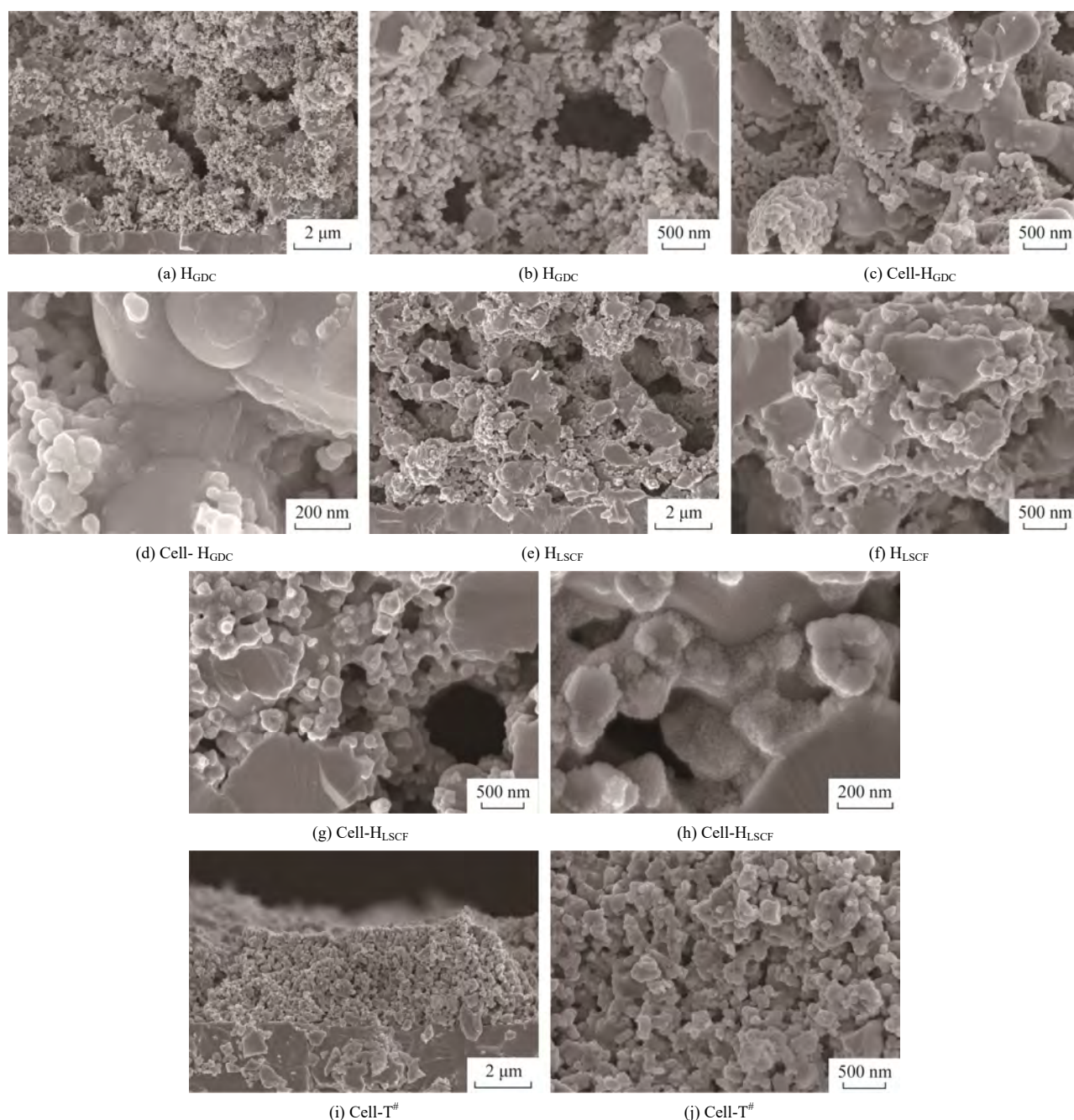


图 3 2 种层级骨架及相应阴极的 SEM 照片和传统阴极的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of two hierarchical scaffolds and the corresponding cathodes and SEM images of the traditional cathode

浸渍以达到一定的负载量, 过程比较繁琐, 这也是电解质作为阴极骨架的一个弊端。图 3g 和图 3h 为层级骨架 H_{LSCF} 浸渍 GDC 前驱体溶液经煅烧后所制备阴极的 SEM 照片, 孔隙也较发达, 包含 2 种尺寸 (约 200、600 nm), 在 GDC 初级骨架以及 LSCF 次级骨架表面均覆盖了 GDC 纳米颗粒 (20~40 nm)。因此, 从工艺上对比, 采用 LSCF 颗粒作为次级骨架的层级骨架 H_{LSCF} , 用于阴极更具有优势。相关的研究^[9, 26]还表明, CeO_2 基材料的前期加入有利于 ORR 反应的进行。SholklaPPER 等^[27]通过浸渍 $Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$

(YDC)修饰复合阴极 LSM+YSZ 骨架, 电化学测试结果表明在中频区域的相位角及阻抗明显减小。类似地, Nie 等^[28]也是通过浸渍的方式在 LSCF 制备的骨架表面修饰 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.95-\delta}$ (SDC), 在 650 °C 时测得的极化电阻值仅为 $0.44 \Omega \cdot cm^2$, 相比仅为没有浸渍时的 1/2。而采用传统阴极制备的对称电池 Cell-T[#] (图 3i 和图 3j), 内部的孔隙较少且尺寸仅有 200 nm, 另外, 颗粒之间的连接导致内部孔洞的连通性较差, 不利于气体扩散。

对于 3 种对称电池的阴极侧进行 XRD 测试,

结果如图 4 所示, 3 种阴极的 X 射线衍射峰均能与 LSCF (JCPDS 89-5720) 与 GDC (JCPDS 75-0161) 的标准卡片对应, 都得到了 LSCF/GDC 复合阴极, 但是 2 个物相的峰强存在较大的差别, 这是不同的阴极制备工艺形成不同的形貌所造成的。结合阴极形貌进一步分析 XRD 谱, 采用传统阴极制备的对称电池 Cell-T[#], 其阴极是采用 LSCF 与 GDC 商业粉体按质量比 6:4 混合而成的, 颗粒尺寸较大(见图 3i 和图 3j), 因此 2 种物相的衍射峰都较强, LSCF 相更甚之; 对于 Cell-H_{GDC}, 是在层级骨架 H_{GDC} 上浸渍 LSCF 前驱体溶液经煅烧得到薄层状 LSCF 纳米颗粒, 覆盖了 GDC 次级骨架的部分区域(见图 3c 和图 3d), 因此 LSCF 和 GDC 相的衍射峰强度相当; 而对于 Cell-H_{LSCF}, 其后续浸渍煅烧得到的 GDC 纳米颗粒, 均匀覆盖了 GDC 初级骨架以及 LSCF 次级骨架(见图 3g 和图 3h), 因此 GDC 相的衍射峰明显强于 LSCF 相。

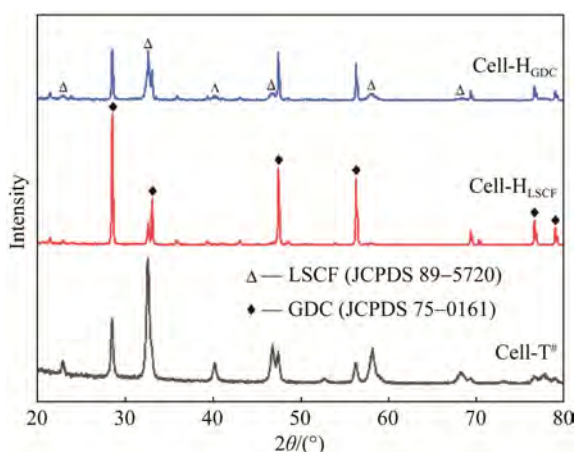


图 4 3 种对称电池阴极侧的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the cathode side of kinds of symmetrical cells

2.3 层级骨架阴极的电化学性能

基于层级骨架 H_{GDC} 和 H_{LSCF} 制备阴极, 组装相对应称电池测试电化学性能, 并与传统阴极的电池做比较, 图 5a~图 5c 为 3 种对称电池(Cell-H_{GDC}、Cell-H_{LSCF} 以及 Cell-T[#]) 在 550~700 °C 温度下测得的 Nyquist 图, 为了直接比较不同电池的极化电阻 R_p , 已将欧姆电阻 R_Ω 全部作了归零处理。在 550~700 °C 测试温度范围内, 电池的 R_p 均随温度的升高逐渐减小, 如对称电池 Cell-H_{GDC}, 在 550、600、650、700 °C 时总 R_p 值分别为 1.152、0.450、0.134 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.039 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 对称电池 Cell-H_{LSCF} 在相应温度的总 R_p 值分别为 0.562 0、0.235 0、0.070 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.018 0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

与传统电极 Cell-T[#] 的总 R_p 值 1.416、0.588、0.184 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.069 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 相比, 基于层级骨架构建的阴极具有较小的极化电阻。而 2 种层级骨架阴极相比, Cell-H_{LSCF} 具有更低的极化电阻, 尤其在低温下更为明显, 550 °C 的总 R_p 值仅为 Cell-H_{GDC} 的 48%。Cell-H_{LSCF} 在 600、650 °C 的总 R_p 值相比于文献中经优化的传统骨架或静电纺丝制备的阴极材料也更具优势。如 Chen 等^[29]以 LSCF 颗粒为骨架, 浸渍了多种催化剂制备的阴极, 在 600 °C 的测试温度, 对称电池为 0.312 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 或采用静电纺丝法制备阴极, Zhao 等^[30]采用静电纺丝制备的 LSCF 与 GDC 的复合纤维阴极在 650 °C 测试的电阻(0.10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)。

通过等效电路法能够对 Nyquist 图所测得的极化电阻作进一步解析, 但是许多等效元件的物理意义并不明确, 而且等效电路与电极反应的动力学模型之间并非存在绝对的一一对应, 等效电路的选择和结果解释存在主观性差异。电极反应期间涉及到气体扩散、吸附解离、表面扩散、电荷转移等多个步骤, 不同的物理化学过程所对应的频率是存在相互重叠的。在电化学系统中, 弛豫时间对应于特征时间参数, 反映了体系在小扰动下从一个平衡态过渡到另一个平衡态所需要的时间, 不同的电化学过程对应于不同的弛豫时间。弛豫时间越短, 表明系统中此过程反应越快, 反之则越慢。弛豫时间分步法(DRT)正是将原本分布在频域的阻抗谱原始数据转化至时域范围, 获得相应的弛豫时间分布函数。对于电池单组的 EIS 数据, 总阻抗 $Z(\omega)$ 可以表示为欧姆阻抗 R_0 、极化阻抗 $Z_{\text{pol}}(\omega)$ 的相加, 弛豫时间 τ 是频率 ω 的反比($\tau = \omega^{-1} / 2\pi f$), 极化阻抗 $Z_{\text{pol}}(\omega)$ 可表示为弛豫时间 τ 从 0 到 ∞ 秒的积分, 如式 (2) 所示:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + \int_0^\infty \frac{\gamma(\ln \tau)}{1 + j\omega\tau} d\ln\tau \quad (2)$$

求解不同弛豫时间对应的 $\tau(s)$ 对应的 $\gamma(\tau)$, 即可以得到该组 EIS 数据的弛豫时间分布[见式(3)]。

$$\gamma\tau = \frac{R}{2\pi} \frac{\sin[(1-n)\pi]}{\cosh\left[n\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)\right] - \cos[(1-n)\pi]} \quad (3)$$

每个 DRT 曲线都有 1 组不同的峰对应于不同的电化学过程, 峰的位置代表了特征频率相应的子反应, 拟合所得相应的积分面积, 表示相关子反应的极化电阻^[31-32]。采用香港科技大学 Wan 等^[33-34]开发的 DRT tools 软件, 将 EIS 数据(图 5a~图 5c)解析为弛豫时间分布曲线(图 5d~图 5f), 纵坐标为

$\chi(\tau) \cdot \ln(10)$, 横坐标为 $-\lg(2\pi\tau)$, 曲线积分面积代表相应过程的电阻值。从图 5d~图 5f 中明显看出, 在高频区(大于 1.5×10^3 Hz)没有谱, 说明层级骨架阴极能够提供快速且连续的氧离子传导路径, 因此将 DRT 曲线分为以下 3 种不同类型的峰^[29, 35-37], 分别表示为 P1、P2、P3, 对应于中频区($10^2 \sim 1.5 \times 10^3$ Hz)、中低频区($10^0 \sim 10^2$ Hz)和低频区(小于 10^0 Hz)下的不同的电化学过程。P1 过程对应于电极/电解质界面上的电荷转移, P2 峰对应于氧的吸附/解离、表面传输等过程, P3 峰对应于氧气在电极孔洞中的传质过程。对 DRT 曲线进行分峰拟合后所得相应过程的

极化电阻见表 1 中所示, 总极化电阻值与图 5a~图 5c 中 EIS 测试结果基本一致。

结合表 1 和图 5 分析可知, 随着工作温度的升高, 3 个对称电池相应 3 种峰的极化电阻均明显降低, 说明升高温度有效地提高了电极的导电性和催化活性。在整个工作温度范围, 低频区代表气体扩散的 P3 峰面积从小到大电池排序依次为: Cell-H_{LSCF}、Cell-H_{GDC}、Cell-T[#], 正是由于层级骨架阴极其发达的孔隙(图 3c 和图 3g)更有利于氧气的扩散, 明显降低了电极的浓差极化。而 Cell-T[#] 内部的孔隙较少且尺寸较小(图 3j), 内部孔洞的连通性较差, 不利于

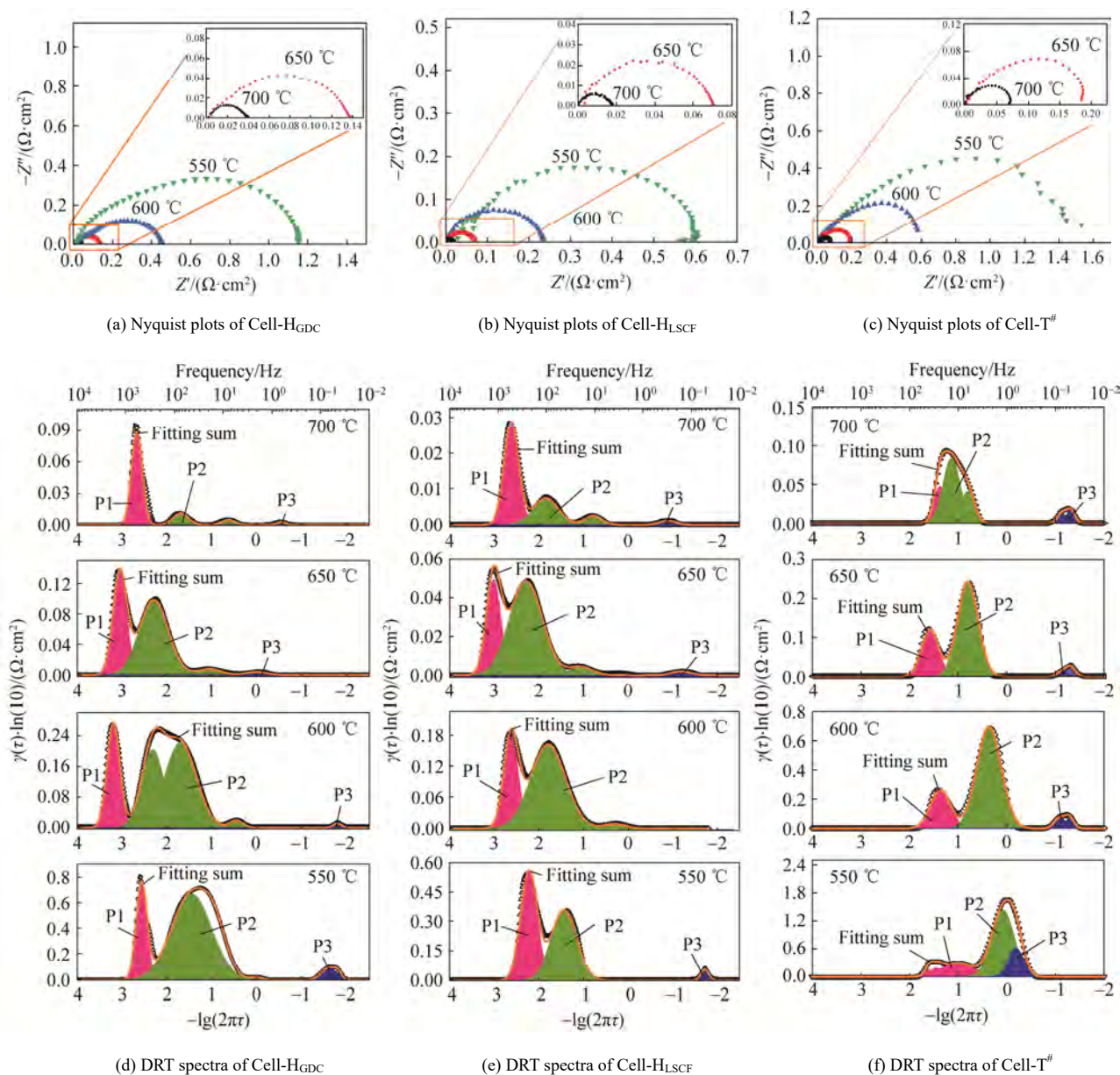


图 5 3 种对称电池(Cell-H_{GDC}、Cell-H_{LSCF} 和 Cell-T[#])的 Nyquist 图及相应的 DRT 图(550~700 °C, 空气气氛)
Fig. 5 Nyquist plots and the corresponding DRT spectra of three kinds of symmetrical cells (Cell-H_{GDC}, Cell-H_{LSCF} and Cell-T[#]) at 550~700 °C in air

表 1 3 种对称电池 DRT 各个峰拟合所得的极化阻抗值(550~700 °C, 空气气氛)

Table 1 Polarization resistance associated of each peak for three kinds of symmetrical cells at 550–700 °C in air

$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Cell-H _{GDC}				Cell-H _{LSCF}				Cell-T [#]			
	P1	P2	P3	Sum	P1	P2	P3	Sum	P1	P2	P3	Sum
550 °C	0.220	0.905	0.047	1.172	0.262	0.258	0.012	0.532	0.332	0.816	0.24	1.388
600 °C	0.098	0.327	0.003	0.428	0.072	0.164	0	0.236	0.136	0.441	0.038	0.615
650 °C	0.051	0.081	0.002	0.134	0.021	0.048	0.001	0.070	0.053	0.129	0.008	0.190
700 °C	0.027	0.007	0.0007	0.0347	0.012	0.006	0.0005	0.0185	0.013	0.051	0.007	0.071

气体扩散, 导致其 P3 峰面积较大。3 个电池的 P2 峰所对应的极化电阻均明显大于其他峰, 表明 P2 峰占有极化电阻的主要部分, 这表明气态氧的吸附/解离是 ORR 反应的速率决定步骤, 这与文献[29]中报道是一致的。在每一工作温度下, Cell-H_{LSCF} 的 P2 峰所对应的极化电阻都是最低的, 其次是 Cell-H_{GDC}, 两者都低于传统阴极制备的 Cell-T[#], 表明在初级骨架上负载纳米尺寸催化剂, 增大了催化剂与氧气的接触面积, 有效提高了气态氧的吸附/解离。而针对不同的层级骨架阴极, Cell-H_{GDC} 的 GDC 次级骨架仅部分区域被覆盖了薄层状 LSCF 纳米颗粒(图 3d), Cell-H_{LSCF} 则是在 GDC 初级骨架上负载了 LSCF 次级骨架, 整个层级骨架大面积均匀覆盖了 GDC 纳米颗粒(图 3h)。从 P2 峰面积对比来看, Cell-H_{LSCF} 的 LSCF 次级骨架和 GDC 纳米颗粒共同促进了气态氧的吸附/解离, 使得 P2 峰面积大幅度下降, 显著提升 ORR 催化活性。在整个测试温度段, Cell-H_{GDC} 与 Cell-H_{LSCF} 中代表电极/电解质界面上的电荷转移的 P1 峰面积也均小于 Cell-T[#], 说明层级骨架的构建充分拓宽了电极的三相界面, 加快了 ORR 反应速率, 降低了活化极化。

图 6 为 3 种对称电池在 600 °C 下的 DRT 对比图。Cell-H_{GDC}、Cell-H_{LSCF} 和 Cell-T[#] 的总极化电阻分别为 0.428、0.236 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.615 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 与传统阴极相比, 层级骨架阴极的 DRT 峰不仅面积变小, 而且明显向高频偏移, 这意味着相应的弛豫时间缩短, 响应更快^[38–39]。Cell-H_{GDC} 与 Cell-H_{LSCF} 相比虽具有较快的响应, 但由于其层级骨架仅有部分表面负载了薄层状 LSCF 纳米颗粒, 三相界面并未充分拓展, 气态氧的吸附/解离不够充分, 导致各部分的极化电阻偏大。

图 7 为 3 种对称电池的 ORR 机制图。对于传统阴极构成的 Cell-T[#], LSCF 和 GDC 颗粒尺寸较大, 离子/电子传导路径不够连续, 电化学反应活性位点较少^[40–41]。对于层级骨架结构的 Cell-H_{GDC} 和 Cell-H_{LSCF},

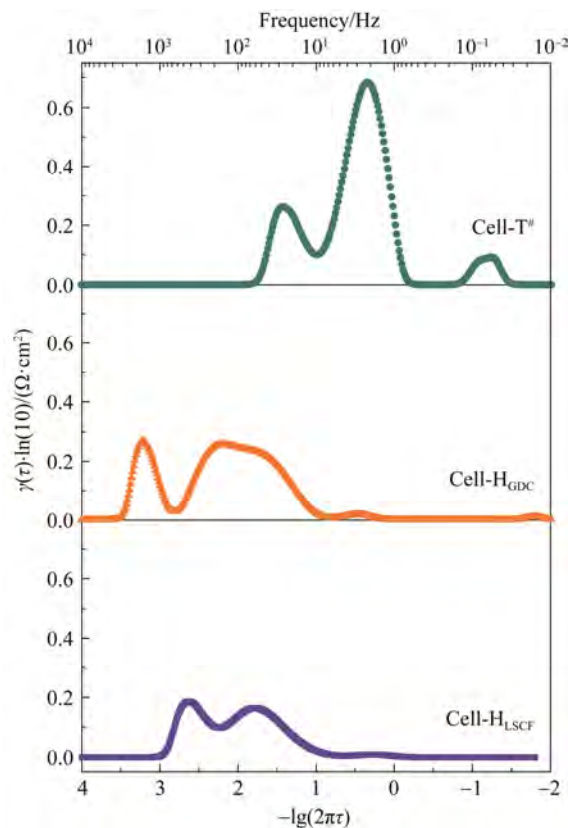


图 6 3 种对称电池的 DRT 对比图(600 °C)

Fig. 6 DRT spectra of the symmetrical cells with three kinds of cathodes at 600 °C

其 GDC 初级骨架提供了连续的离子传导路径, 促进氧离子的扩散。Cell-H_{GDC} 的 GDC 次级骨架在一定程度上拓展了初级 GDC 骨架与 LSCF 颗粒的接触面积, 增加了活性位点, 但后期负载的薄层 LSCF 纳米颗粒覆盖面不够连续, 与 Cell-H_{LSCF} 相比电子传导通路不够连续, 损失了一部分用于电荷转移的电子传导; 而 Cell-H_{LSCF} 的 LSCF 次级骨架即为催化剂层, 其纳米颗粒堆积负载不仅可以提供连续的电子传导路径, 还具有更加优化的孔隙结构, 表面负载 GDC 的纳米颗粒, 协同促进了氧气的吸附/解离, 提供了更多的反应位点, 显著增强了 ORR 催化活性。

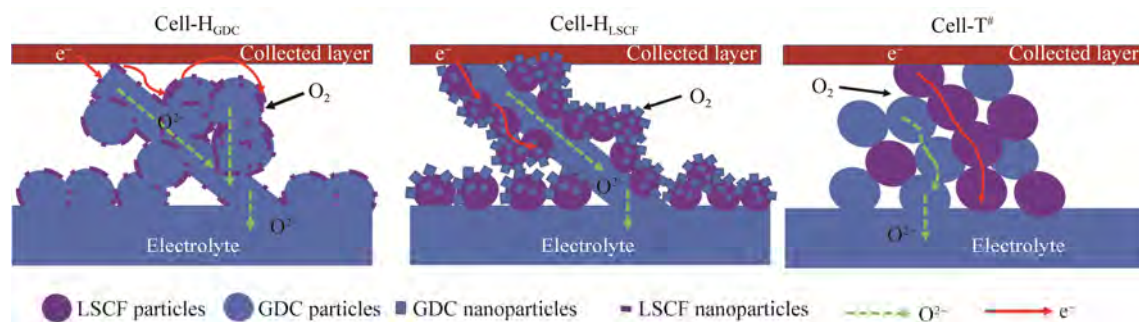


图 7 3 种对称电池的 ORR 机制图

Fig. 7 Schematic diagram of the symmetrical cells with three kinds of cathodes for ORR

3 结论

设计构建了 2 种多功能层级骨架结构的 LSCF/GDC 阴极。初级骨架采用 GDC 棒状粉体与电解质素坯片共烧制备, 保证后续浸渍和气体扩散, 且为氧离子的传导提供了快速传输通道。层级骨架阴极仍具有较发达的孔隙, 其纳米颗粒负载能提供更多的活性位点。通过 DRT 对阻抗谱数据的深入分析, 表明 GDC 次级骨架可增加 GDC 初级骨架与 LSCF 阴极材料的接触位点, 但后期负载的薄层 LSCF 颗粒覆盖不够均匀, 活化极化并没有明显降低; 而 LSCF 次级骨架, 仅需浸渍 1 次即可提供较强的 ORR 催化活性, 后期负载的 GDC 纳米颗粒还能够协同促进氧气的吸附/解离, 将 600 °C 下的总极化电阻降低到 $0.236 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 从而得到了制备工艺简单、ORR 活性强的层级骨架阴极。该制备方法同样可适用于其他阴极材料, 为 LT-SOFCs 阴极性能提升提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 141–337.
- [2] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. Science, 2011, 334: 935–939.
- [3] 余剑峰, 罗凌虹, 程亮, 等. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 5: 613–626.
YU Jianfeng, LUO Linghong, CHEMG Liang, et al. J Ceram (in Chinese), 2020, 5: 613–626.
- [4] YANG G, SU C, SHI H, et al. Toward reducing the operation temperature of solid oxide fuel cells: Our past 15 years of efforts in cathode development[J]. Energy Fuels, 2020, 34(12): 15169–15194.
- [5] CONNOR P A, YUE X, SAVANI C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(23): 1800120.
- [6] PARK B K, BARNETT S A. Boosting solid oxide fuel cell performance via electrolyte thickness reduction and cathode infiltration[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(23): 11626–11631.
- [7] DING D, LI X, LAI S Y, et al. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(2): 552–575.
- [8] ZHANG Y, KNIBBE R, SUNARSO J, et al. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500 °C[J]. Adv Mater, 2017, 29(48): 1700132.
- [9] SHAH M, BARNETT S. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ into Gd-Doped Ceria[J]. Solid State Ion, 2008, 179(35–36): 2059–2064.
- [10] NICOLLET C, FLURA A, VIBHU V, et al. An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: $\text{Pr}_{0.11}$ infiltrated into Gd-doped ceria backbone[J]. Int J Hydrog Energy, 2016, 41(34): 15538–15544.
- [11] 戴颀颀, 孙帮东, 尹屹梅, 等. 造孔剂对 SOFC 阴极微观结构及性能的影响[J]. 广州化工, 2013, 41(12): 7–9.
DAI Tingxian, SUN Bangdong, YIN Yimei, et al. Guangzhou Chem Ind (in Chinese), 2013, 41(12): 7–9.
- [12] TORABI A, HANIFI A R, ETSSELL T H, et al. Effects of Porous Support Microstructure on Performance of Infiltrated Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells[J]. J Electrochem Soc, 2011, 159(2): B201–B210.
- [13] LIU X T, WANG Z, FAN L Q, et al. A $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ impregnated $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ nanofiber-structured composite anode in solid oxide fuel cells[J]. RSC Adv, 2016, 6(91): 87843–87847.
- [14] 赵二庆. SOFC 微纳米结构铜钴铁阴极的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
ZHAO Erqing. Preparation and properties of lanthanum strontium cobalt ferrite micro or nano-structure cathode for SOFC (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [15] 王一帆, 孙毅飞, 盖鑫磊, 等. 纳/微异构型钙钛矿氧化物电极在固体氧化物燃料电池的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 70–82.
WANG Yifan, SUN Yifei, GAI Xinlei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 70–82.
- [16] ZHI M, LEE S, MILLER N, et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(5): 7066–7071.
- [17] 陈静, 冯宇, 赵祯祥, 等. 静电纺丝技术在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(9): 1861–1868.
CHEN Jing, FENG Yu, ZHAO Zhenxiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(9): 1861–1868.
- [18] ALMAR L, MORATA A, TORRELL M, et al. A durable electrode for solid oxide cells: Mesoporous $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ scaffolds infiltrated with a $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ catalyst[J]. Electrochim Acta, 2017, 235: 646–653.
- [19] FARANDOS N M, KLEIMINGER L, LI T, et al. Three-dimensional inkjet printed solid oxide electrochemical reactors. I. Yttria-stabilized

- Zirconia Electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 213: 324–331.
- [20] TOMOV R I, MITCHEL-WILLIAMS T B, MAHER R, et al. The synergistic effect of cobalt oxide and Gd-CeO₂ dual infiltration in LSCF/CGO cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(12): 5071–5081.
- [21] MOLERO-SÁNCHEZ B, ADDO P K, BUYUKAKSOY A, et al. GDC-infiltrated La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-δ} symmetrical oxygen electrodes for reversible SOFCs[J]. *ECS Trans*, 2015, 66(2): 185–193.
- [22] LEE J S, KIM S. Synthesis and characterization of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} nanorods[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(2): 661–663.
- [23] LIANG J, ZHU Q, XIE Z, et al. Low-temperature sintering behaviors of nanosized Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} powder synthesized by co-precipitation combined with supercritical drying[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 640–645.
- [24] 程亮, 罗凌虹, 徐序, 等. 燃烧法制备不同钆含量的 GDC 纳米粉体及其电导性[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(3): 354–360.
CHENG Liang, LUO Linghong, XU Xu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(3): 354–360.
- [25] HYUK K, CALVIN R, MARTA B, et al. Fabrication of highly porous yttria-stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel-yttria-stabilized[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(6): 1473–1476.
- [26] DONAZZI A, CORDARO G, BARICCI A, et al. A detailed kinetic model for the reduction of oxygen on LSCF–GDC composite cathodes[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 335: 135620.
- [27] SHOLKLAPPER T Z, KUROKAWA H, JACOBSON C P, et al. Nanostructured solid oxide fuel cell electrodes[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(7): 2136–2141.
- [28] NIE L F, LIU M F, ZHANG Y J, et al. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4704–4708.
- [29] CHEN Y, CHOI Y, YOO S, et al. A highly efficient multi-phase catalyst dramatically enhances the rate of oxygen reduction[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 938–949.
- [30] ZHAO E Q, JIA Z, ZHAO L, et al. One dimensional La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} nanocomposite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2012, 219: 133–139.
- [31] GHAMARINIA M, BABAEI A, ZAMANI C. Electrochemical characterization of La₂NiO₄-infiltrated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} by analysis of distribution of relaxation times[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 353: 136520.
- [32] 王雪, 张文强, 于波, 等. 基于 DRT 和 ADIS 的 SOFC/SOEC 电堆电化学阻抗谱研究[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(12): 1279–1288.
WANG Xue, ZHANG Wenqiang, YU Bo, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2016, 31(12): 1279–1288.
- [33] WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 184: 483–499.
- [34] LIU J, CIUCCI F. The Gaussian process distribution of relaxation times: A machine learning tool for the analysis and prediction of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135316.
- [35] MROZIŃSKI A, MOLIN S, JASIŃSKI P, et al. Study of oxygen electrode reactions on symmetrical porous SrTi_{0.30}Fe_{0.70}O_{3-δ} electrodes on Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} electrolyte at 800–500 °C[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 346: 136285.
- [36] 李梅. LSF 基 SOFC 钙钛矿阴极性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
LI Mei. Study on properties of LSF-based SOFC perovskite cathode (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [37] ZHANG Y, SHEN L, WANG Y, et al. Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with PrBaCo₂O_{5+δ}/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} coherent interface[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3495–3505.
- [38] BOUKAMP B A, ROLLE A, VANNIER R N, et al. Electrostatic spray deposited Ca₃Co₄O_{9+δ} and Ca₃Co₄O_{9+δ}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} cathodes for SOFC[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 362: 137142.
- [39] ZHANG X M, WU W M, ZHAO Z, et al. Insight into the oxygen reduction reaction on the LSM|GDC interface of solid oxide fuel cells through impedance spectroscopy analysis[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(13): 4945–4952.
- [40] KIM Y T, JIAO Z, SHIKAZONO N. Evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}–Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} composite cathode with three dimensional microstructure reconstruction[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 787–795.
- [41] QIANG F, SUN K N, ZHANG N Q, et al. Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy[J]. *J Power Sources*, 2007, 168(2): 338–345.