

固体氧化物电池复合氧电极的电化学性能

于博政^{1,2,3}, 刘长洋^{1,2,3}, 卞刘振^{2,3}, 傅 鹏^{2,3}, 彭继华^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}, 彭 军^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学稀土产业学院(稀土工程技术学院), 内蒙古 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学, 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010; 3. 内蒙古科技大学, 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 固体氧化物电池(SOCs)在不改变电池结构条件下可以在燃料电池和电解池双重模式下工作, 具有较高的转化效率。随着工作温度的降低, 氧电极材料是电池性能及寿命的限制性环节。 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)作为典型的 SOC 氧电极材料, 其催化活性和稳定性仍需要进一步改善。本工作制备了 LSCF 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)复合电极材料, 探究 SDC 的引入对材料晶体结构、电导率、热膨胀系数和电化学性能的影响。结果表明: 复合量为 6:4 的 LSCF/40SDC 氧电极具有更为匹配的热膨胀系数(TEC)和 ORR/OER 活性, 在 750 °C 的极化电阻仅为 $0.010 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。LSCF/40SDC 单电池在 750 °C 条件下的功率密度达到了 1132 mW/cm^2 ; 1.3V 下电解水的电流密度达到 -875 mA/cm^2 。单电池在 750 °C 和 1000 mA/cm^2 的放电电流下稳定工作了 400 h, 电池的衰减率仅为 7.15%/1000 h, 表明 LSCF/40SDC 是一种很有潜力的 SOC 氧电极材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 氧电极; 镧锶钴铁; 钐掺杂氧化铈; 电解水

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2210-09

网络出版时间: 2025-05-30



全固态的固体氧化物电池(SOCs)不仅可以将燃料的化学能转换为电能, 还可以结合可再生能源产生的电能通过电解水将绿色电能转化为清洁能源, 具有广阔的应用潜力^[1-3]。固体氧化物电池技术的大规模应用有望推进 2030 和 2060 年“双碳”目标的达成^[4-10]。

随着 SOC 技术的发展, 工作温度从高温(>850 °C)降低到 700~800 °C, 这极大地提高了电池的长期运行稳定性^[11-12]。然而随着工作温度逐渐下降, 氧电极缓慢的氧还原/析氧反应(ORR/OER)成为限制 SOC 高效输出的主要环节^[13-14]。 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)作为一种典型的氧电极材料, 因其出色的 ORR/OER 催化性能和高电导性而被广泛应用于固体氧化物电池的氧电极。然而 LSCF 的热膨胀系数(TEC)与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)、 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$ (YSZ)等传统电解质不兼容, 循环过程中产生的热应力会造成电池及电堆的失效。为了增强电极/电解质界面的相容性, 将电解质材料与

LSCF 结合形成复合电极, 可以降低其平均 TEC。另外 LSCF 的氧离子电导率在中低温下显著下降, 限制了 ORR 和 OER 的动力学^[15]。Jiang^[16]指出 LSCF 的氧空位浓度随温度降低而减少, 导致氧离子迁移率下降, 极化电阻升高。这一特性使得 LSCF 在中低温 SOC 中难以满足高效能量转换的需求。LSCF 还存在界面化学稳定性不足的问题。LSCF 与 YSZ 等电解质在高温下易发生界面反应(如 SrZrO_3 绝缘相的形成), 导致界面电阻增加和性能的衰减^[17]。Wachsman 等^[11]通过长期稳定性实验发现, LSCF/YSZ 界面在运行 500 h 后电阻上升了约 30%。为了增强电极/电解质界面的相容性, 将电解质材料与 LSCF 结合形成复合电极, 可以降低其平均 TEC。同时电解质的加入可以进一步提高复合电极的反应动力学^[18-19]。Yan 等^[20]采用一步法制备了 $\text{Bi}_{0.42}\text{Y}_{0.58}\text{O}_{1.5}/(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ 复合氧电极, 在 1.28 V、800 °C、湿度为 65%的条件下进行 H_2O 电解, 电池的电流密度为 -1520 mA/cm^2 , 比传统的

收稿日期: 2025-01-13。 修订日期: 2025-02-17。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52202257); 中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司(BFXT-2023-D-0044)。

第一作者: 于博政(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 彭 军(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-13. Revised date: 2025-02-17.

First author: YU Bozheng (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 2384360365@qq.com

Correspondent author: PENG Jun (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: pengjun@imust.cn

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ 作为氧电极的电池的电流密度提高了 50%。Yu^[21] 及其团队对 $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧电极在固体氧化物燃料电池(SOFC)模式下的电化学表现和稳定性进行了深入研究。以 $\text{Pr}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 为阴极的单电池在 750 °C 时的峰值功率密度为 853 mW/cm²。此外单电池在 750 °C 具有 100 h 的良好耐用性能。尽管复合电极可以改善氧电极及电池的电化学性能,但是复合电极中电子导电相和离子导电相的界面组成与电池在燃料电池和电解池双重模式下的电化学性能之间的构效关系与长期运行稳定性仍需要深入研究。

本工作通过溶胶凝胶法合成了 LSCF 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)材料,深入探讨了复合电极中 LSCF 和 SDC 组成对材料物相结构、电导率、TEC 和 ORR/OER 的影响。SDC 的引入降低了材料的 TEC,提高材料的离子电导率,增强 ORR/OER 活性。最后,LSCF/40SDC 复合电极在燃料电池和电解水过程中表现出较高的电化学性能和长期运行稳定性。

1 实验

1.1 粉体合成

采用溶胶凝胶法合成了钙钛矿氧电极粉体 LSCF。依据金属阳离子:柠檬酸:乙二醇四乙酸为 1.0:1.0:1.5 的摩尔比,称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (26.16 g)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (26.16 g)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (5.82 g)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (32.32 g)溶解到去离子水中。待上述药品完全溶解后将柠檬酸和乙二醇四乙酸依次加入溶液中,加入适量氨水调节溶液 pH 值至 7~8。将溶液放置于磁力搅拌器上持续加热搅拌,直至溶液变成黑褐色胶状物。将胶状物放入恒温干燥箱中 250 °C 恒温干燥 5 h 后获得前驱体粉末。将前驱体粉末置于烧结炉中在 1100 °C 恒温烧结 5 h 获得纯相 LSCF 粉体。SDC 粉体也是通过上述方法制成。将 LSCF 和 SDC 按照不同的比例混合获得 LSCF/xSDC 复合电极(x=10%, 20%, 30%, 40%, 摩尔分数,分别命名为 LSCF/10SDC, LSCF/20SDC, LSCF/30SDC, LSCF/40SDC)。

1.2 样品制备

将 LSCF/xSDC 复合电极粉体与 5%(质量分数)聚乙烯醇(PVA)粘合剂混合均匀后倒入模具中压成条状生坯。将生坯置于烧结炉中 1400 °C 烧结 5 h,获得致密的电极条。电极条有效尺寸为 2 mm×

2 mm×20 mm,用于后续的电导率和热膨胀测试。称取 0.5 g SDC 粉末与 5% PVA 粘合剂混合均匀压制直径 15 mm 的圆形生坯。将生坯在 1400 °C 烧结 5 h 后获得致密的 SDC 电解质片。将 LSCF/xSDC 混合粉体与含有乙基纤维素的松油醇粘合剂研磨 2 h 获得 LSCF/xSDC 电极浆料。采用丝网印刷法将电极浆料涂覆到 SDC 电解质两侧,电极有效面积为 0.50 cm²。在 1100 °C 烧结 2 h 后获得结构为 LSCF/xSDC|SDC|LSCF/xSDC 的对称电池。

将流延法制备的 NiO-YSZ/YSZ 半电池生坯在 1350 °C 烧结 5 h 后获得 Ni 基支撑半电池。通过丝网印刷法将 SDC 涂覆到 YSZ 上,在 1250 °C 烧结 3 h,获得致密的隔离层。随后,将氧电极浆料涂覆到 SDC 隔离层上,电极有效面积为 0.50 cm²。置于烧结炉中在 1100 °C 烧结 5 h,再使用丝网印刷法将银浆均匀涂覆于电极表面,经过 800 °C 烧结 1 h 形成致密导电层,而后得到完整的单电池。

1.3 表征与测试方法

采用 X 射线衍射仪(XRD,Rigaku MiniFlex 600)来表征电极粉体的物相结构。XRD 测试采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线(波长为 0.154 18 nm),设定电压为 40 kV,扫描速度为 10 (°)/min,衍射角(2 θ)的测量范围是 20°~80°,步长为 0.02°。使用 GSAS 软件对 XRD 数据进行精修。采用扫描电子显微镜(SIMGA-300)来表征电池的微观结构。采用直流四端子法测量 LSCF/xSDC 电极条的电导率。使用热膨胀仪(L75HS1600C PLATINUM)测量电极条从室温到 800 °C 范围的 TEC。采用电化学工作站测量空气气氛下对称电池的电化学交流阻抗谱,测试温度范围为 850~650 °C,测试频率为 10⁻¹~10⁶ Hz。用高温水泥将制备好的单电池密封于测试夹具上,燃料气通入 Ni 基电极处(流速为 50 mL/min),氧电极暴露在静态空气中。使用电化学工作站测试单电池在 850~650 °C 的电化学性能和阻抗谱。电解水性能测试时,水蒸气的含量通过将水加热到一定温度获得 H₂O-H₂ 混合气^[22]。产氢速率可以使用以下方程式计算,假设法拉第效率为 100%:

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2) &= \frac{I \times t}{2F} \times 22.4 \\ &= \frac{I \times 3600}{2 \times 96485} \times 22.4 \\ &= 418I (\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \end{aligned} \quad (1)$$

式中: I 为电流密度, A/cm²; t 为时间, s; F 为法拉第常数, C/mol。

2 结果与讨论

2.1 电极粉体的物相分析

图 1a 为 LSCF 和 SDC 高温煅烧后的 XRD 谱。LSCF 所有的衍射峰都与 JCPDS 49-0285 卡保持一致, SDC 的衍射峰也与 JCPDS 43-1002 卡片相吻合, 说明溶胶凝胶法获得了纯相 LSCF 和 SDC 材料。图 1b 为 LSCF 与 SDC 不同混合比例在 1100 °C 烧结 5 h 后的 XRD 谱。从图中可以看出, 复合后的粉体都只表现出 LSCF 和 SDC 的衍射峰, 表明 LSCF 和 SDC 有良好的化学相容性。图 1c 为 LSCF/40SDC 复合电极的精修结果。LSCF 是 $R\bar{3}c$ 空间群的六方钙钛矿结构, 晶胞参数为 $a=b=5.504$, $c=13.369$; SDC 氧化物为立方萤石结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格参数 a 为 5.442 (见表 1)。

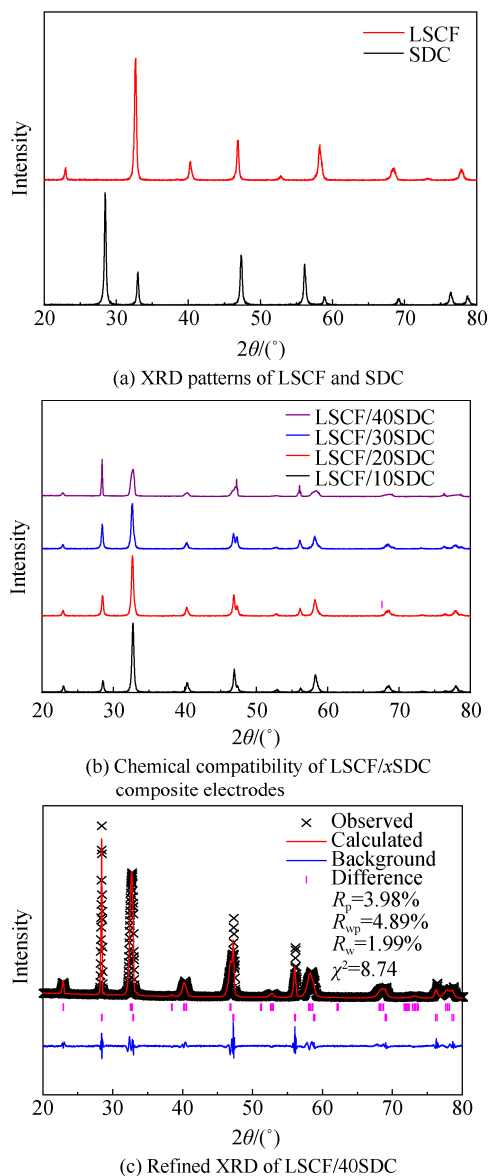


图 1 LSCF/xSDC 的物相表征

Fig.1 Phase characterization of LSCF/xSDC samples

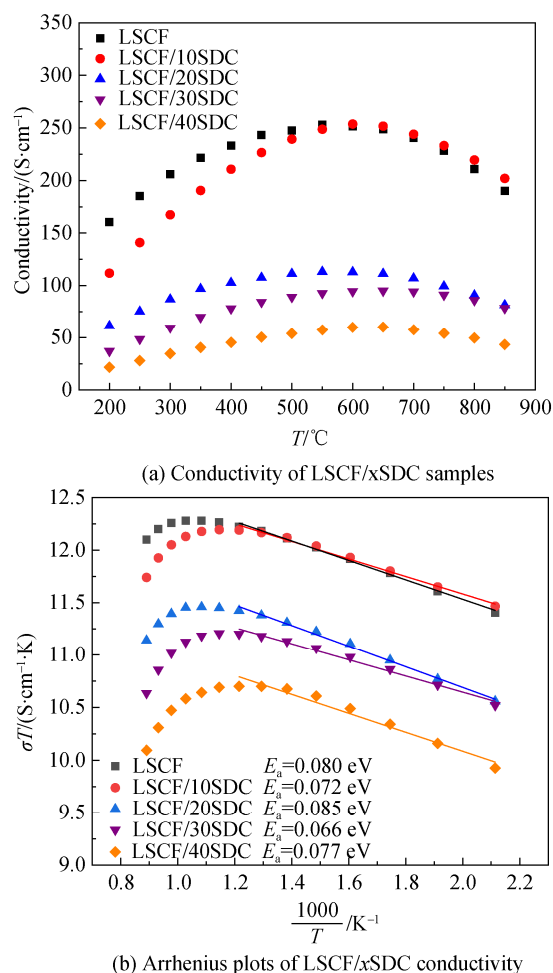
表 1 LSCF/40SDC 谱的精修结果

Table 1 Refinement results of LSCF/40SDC samples

Sample	Space group	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Volume/ $\text{\AA}^3$	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$	χ^2
LSCF	$R\bar{3}c$	5.504	5.504	13.369	350.704	3.98	4.89	8.74
SDC	$Fm\bar{3}m$	5.442	5.442	5.442	161.209			

2.2 电极材料的电导率

直流电导率被认为是氧电极材料的关键性能之一, 它对电池反应过程中的电荷传输有着直接的影响^[23]。图 2a 是 LSCF/xSDC 材料电导率随温度的变化规律。在 200~600 °C LSCF/xSDC 材料的电导率随着温度的升高而增大, 主要由于小极化分子浓度及迁移率的增加引起的^[24]。当温度超过 600 °C 时, 电导率都会随着温度的升高而逐渐降低, 主要是因为高温条件下晶格氧的外溢形成氧空位, 同时伴随 B 位离子价态的减少, 从而降低了材料中载流子的



σ is electrical conductivity. T is temperature. S is Siemens.

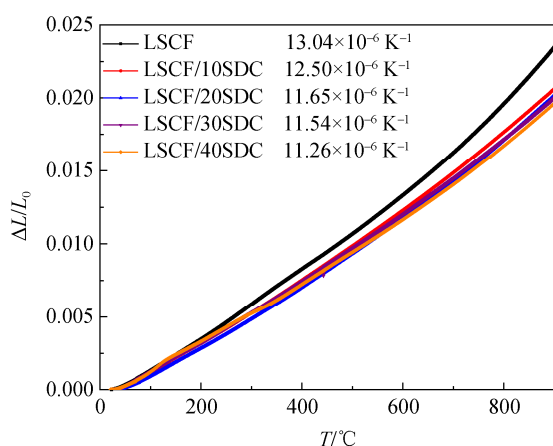
图 2 LSCF/xSDC 电极条在 200~850 °C 的电导率及对应的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 2 Conductivity of LSCF/xSDC electrode at 200–850 °C and corresponding Arrhenius curves

浓度和迁移路径^[25-28]。复合电极电重逐渐提高时, 电导率逐渐降低。图 2b 为电导率的主要贡献相是 LSCF 及 SDC 复合相所占比率与温度之间的 Arrhenius 关系。与未复合的 LSCF 相比, SDC 的复合降低了 LSCF 的活化能。

2.3 电极材料的热膨胀

SOCs 各部件 TEC 应该尽可能接近防止高温条件下电池发生破裂和性能的衰减^[29], 一般来说氧电极的 TEC 比电池其他组件要高, 高的 TEC 容易造成电极从电解质表面剥离。图 3 为不同 LSCF/xSDC 在 30~900 °C 的 TEC 曲线。LSCF 与 SDC 电解质复合后可显著降低材料的 TEC。如 LSCF 的平均 TEC 为 $13.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 LSCF/40SDC 材料的平均 TEC 为 $11.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 这与电解质 YSZ 和 SDC 的 TEC ($10.5 \times 10^{-6} \sim 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $10 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[15]更为接近。因此, 采用复合 SDC 可以增强 LSCF 的热匹配性, 并提高电池结构的稳定性。



ΔL is change in length. L_0 is initial length.

图 3 LSCF/xSDC 电极的热膨胀系数

Fig. 3 Thermal expansion coefficient of LSCF/xSDC electrode

2.4 对称电池阻抗谱分析

为了对比 LSCF/xSDC 中不同 SDC 加入量对 ORR 和 OER 活性的影响。测试了 LSCF/xSDC|SDC|LSCF/xSDC 对称电池在 650~850 °C 的电化学阻抗谱, 如图 4 所示。阻抗谱中高频电弧与低频电弧的截距差代表了电极的极化电阻 R_p 。为了更为直观地比较极化阻值的差异, 将高频欧姆电阻进行归一化处理^[30]。 R_p 值越低说明 ORR/OER 的催化活性就越高^[31]。不同 LSCF/xSDC 复合材料的 R_p 结果如图 4f 所示, R_p 均随着温度升高而逐渐降低, 说明高温有助于提高材料的氧化催化能力。随着 SDC 含量的增加极化阻抗逐渐降低,

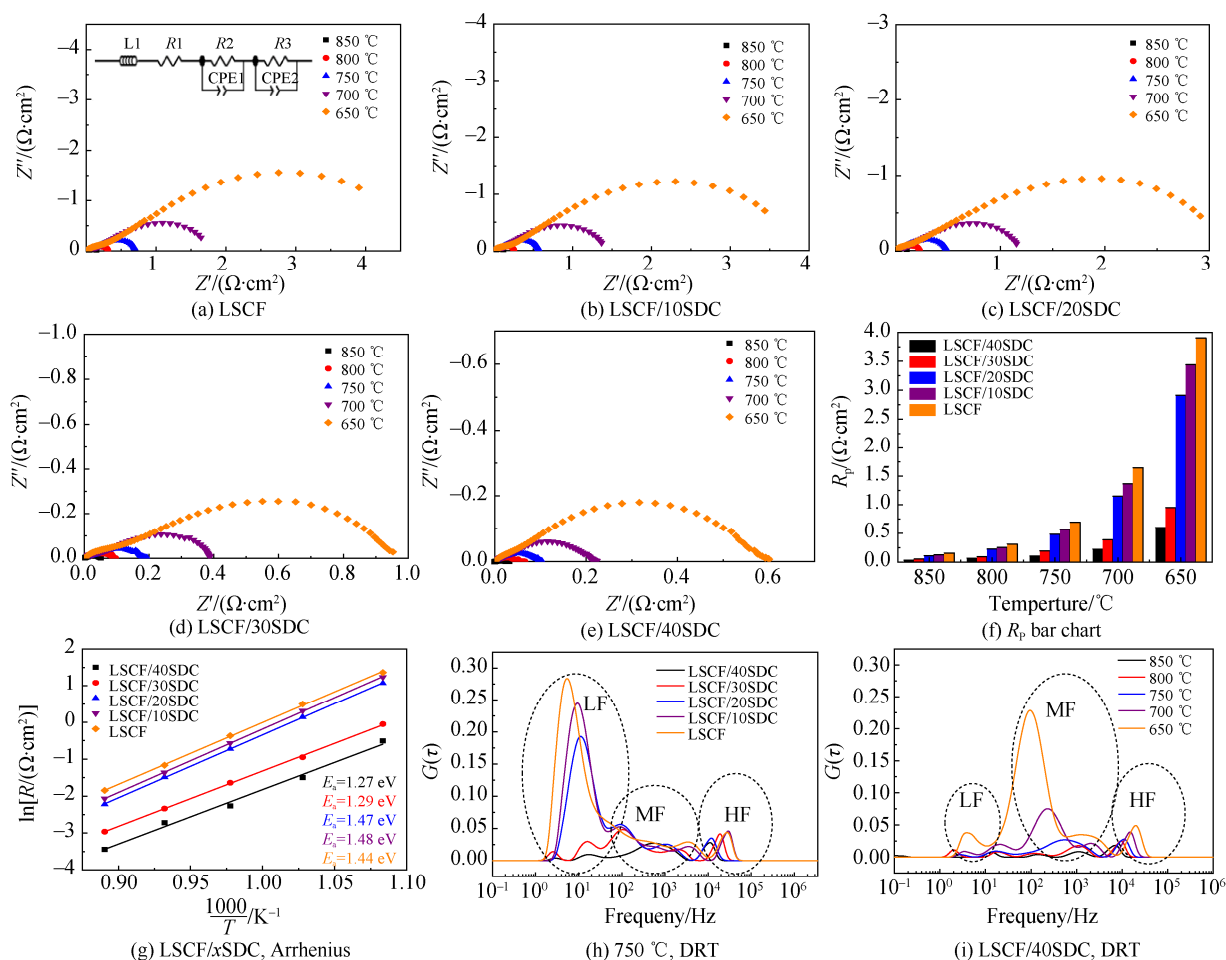
这主要是由于 SDC 复合后提高了材料的离子电导率, 扩大电极反应的三相反应界面, 进而提高了材料的氧催化能力。此外, 可以看出 LSCF/40SDC 复合材料表现出最低的极化电阻, 750 °C 时, LSCF/40SDC, LSCF/30SDC, LSCF/20SDC, LSCF/10SDC 和 LSCF 对称电池的 R_p 值分别为 0.10 、 0.19 、 0.48 、 0.57 、 $0.69 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。极化阻抗的 Arrhenius 图如图 4g 所示, 活化能(E_a)随着 SDC 复合比例的增大而逐渐减小, LSCF/40SDC 具有最小的活化能 1.27 eV , 比 LSCF(1.44 eV)低 11.8%。较低的活化能意味着反应过程中的能垒更低, 氧催化活性也更强。

弛豫时间分布(DRT)曲线通过分析电化学阻抗谱(EIS)数据, 能够将不同时间尺度的电化学过程分离出来, 从而更清晰地揭示电极反应的动力学特性。图中低频(LF)区域的峰主要与气体吸附和活性物质向三相界面(TPB)的扩散过程相关, 而中频(MF)和高频(HF)区域的峰则分别与氧表面反应(如氧吸附/解吸)和界面处的电荷转移过程相关^[32]。

如图 4h 所示, 随着 SDC(掺杂氧化铈)的引入, 低频区域的电阻显著降低, 这表明 SDC 的加入有效改善了气相扩散过程, 减少了气体在电极表面的传输阻力; 还优化了中频和高频区域的峰形, 表明 SDC 对氧表面反应和电荷转移过程均有积极影响。此外, 如图 4i 所示, 随着温度的升高, DRT 曲线的变化表明高温显著促进了电极反应的动力学过程。具体来说, 高温不仅加速了氧表面反应(如氧离子的吸附和解吸), 还显著改善了界面处的电荷转移效率。

2.5 单电池电化学性能

图 5 为 LSCF/xSDC 电极在 SOFC 模式下的电化学性能, 所有电池的开路电压(OCV)均高于 1.05 V 以上, 说明电池密封性良好。以纯 LSCF 为电极时, 单电池在 750 °C 的峰值功率密度(PPD)仅为 597 mW/cm^2 。当 SDC 的复合比例分别为 10%、20%、30%、40%时, 单电池在 750 °C 的峰值功率密度分别为 763、987、1128、1132 mW/cm^2 。因此随着 SDC 的复合比例越高, 氧电极的催化能力越强, 单电池表现出更高的性能。LSCF/40SDC 电池具有最高的电化学性能, 在 850、800、750、700、650 °C 条件下的 PPD 分别是 2083、1633、1132、682、372 mW/cm^2 ; 图 5 d~图 5f 展示了在 OCV 环境下的阻抗谱。当使用同样的电解质时 LSCF/40SDC 的极化电阻的值分别为 0.21 、 0.22 、 0.27 、 $0.39 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和



Z' is real part of impedance. Z'' is imaginary part of impedance. R_p is polarization resistance.

图4 对称电池 EIS 谱、阿伦尼乌斯曲线及 DRT 曲线

Fig. 4 EIS diagram of symmetric cell, Arrhenius curves and DRT curves

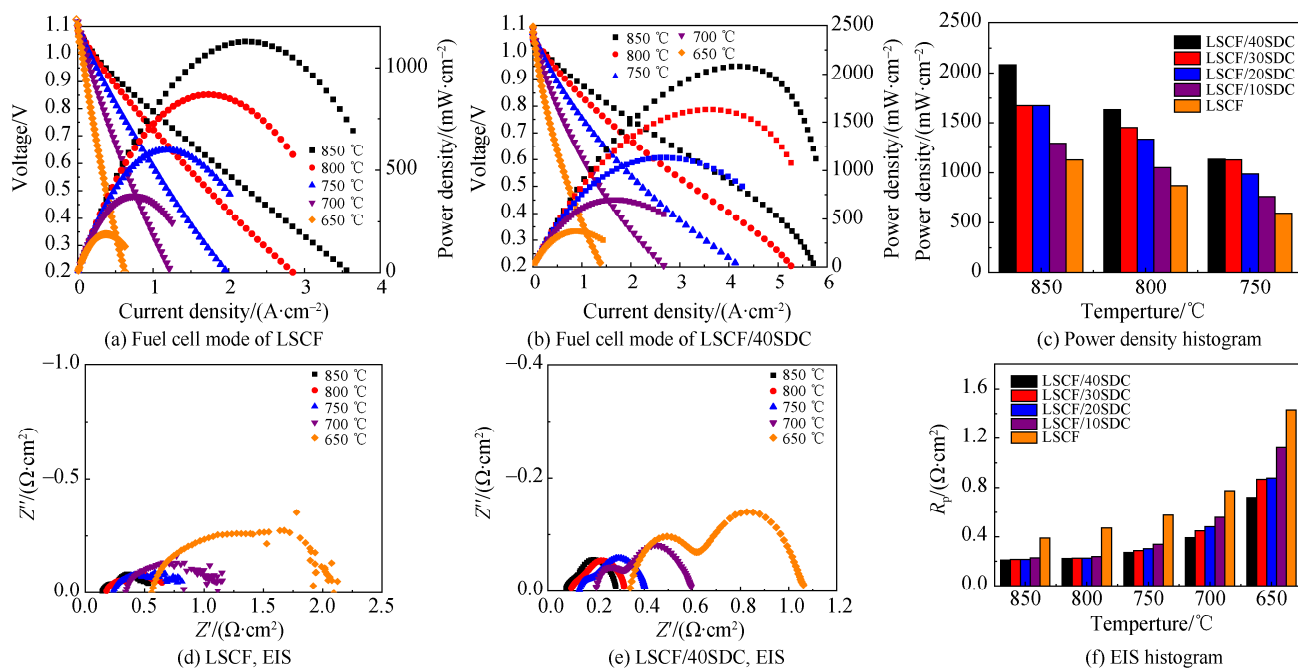


图5 SOFC 模式下单电池的 I - V 曲线和 EIS 曲线及柱状图

Fig. 5 single cell I - V curves and EIS curves and bar chart in SOFC mode

$0.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这些数值都低于其他复合比例的电池。因此, 电池性能的提升主要归因于氧电极催化能力的提高。Tietz 等^[33]的研究结果显示, 在以 LSCF 为阴极的 SOFCs 在 800°C 以及氢气为燃料气的条件下, 实现了 $1000 \sim 1200 \text{ Mw/cm}^2$ 的功率输出, 远低于本工作所达到的 1633 mW/cm^2 。本实验设计的复合电极, 能够增强离子与电子之间的传输效率, 提高功率密度。

图 6a~图 6c 为 LSCF/xCDC 电极在固体氧化物电解池(SOEC)50% $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ (体积分数)条件下的电化学性能。在同一外加电压下, 电流随着温度的升高而增大, 这是由于温度升高有利于物质传输和电荷传导。LSCF 电池在 1.3 V , 850°C 、 800°C 、 750°C 、 700°C 、 650°C 的电流密度分别为 -1010 、 -687 、 -442 、 -243 、 -119 mA/cm^2 。而在相同条件下 LSCF/40SDC 电池的电流密度分别高达 -2250 、 -1407 、 -875 、

-504 、 -271 mA/cm^2 。因此复合 SDC 极大地促进了电解池的电解水制氢性能, 主要是由于增强了氧电极 OER 反应活性, 降低了电极的反应极化电阻。图 6d、图 6e 为 1.1 V 下的极化阻抗。在 850°C 、 800°C 、 750°C 、 700°C 、 650°C 条件下, LSCF/40SDC 的 R_p 值分别为 1.31 、 0.70 、 0.42 、 0.27 、 $0.19 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而在相同条件下 LSCF 的 R_p 值分别为 1.60 、 0.84 、 0.51 、 0.36 、 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着水蒸气含量的增加, 电解水性能逐渐增加, 水蒸气含量低于 20% 时, 电解池表现出较高的浓差极化现象。LSCF/40SDC 电池在 $10\%\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $20\%\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $50\%\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 气氛和 1.3 V 外加电压的条件下的电流密度分别为 -980 、 -1050 、 -2250 A/cm^2 。图 6f 为电解水制氢的理论产氢速率。在 800°C , 1.3 V , $50\% \text{ H}_2\text{O}$ 组分下的 LSCF/40SDC 氢气产率达到了 $621 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而相同条件下 LSCF 氢气产率仅为 $299 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

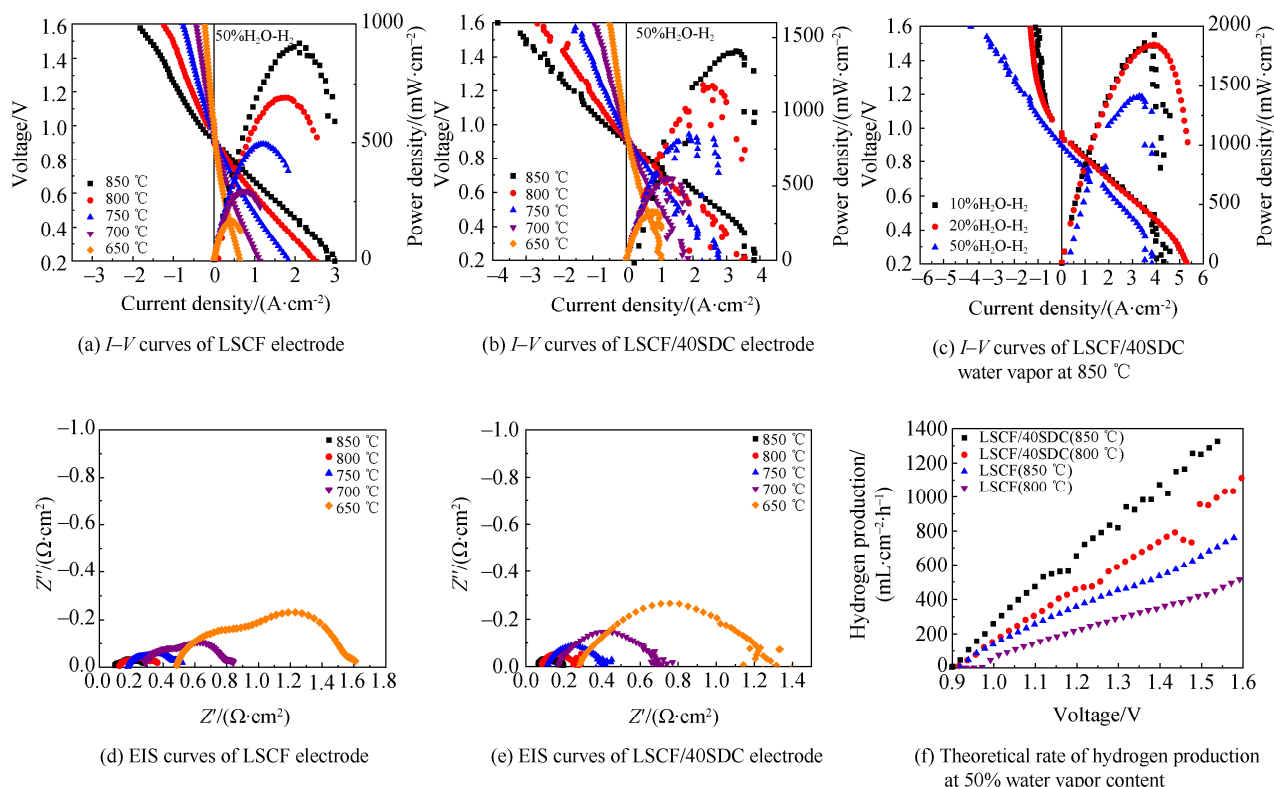


图 6 SOEC 模式下 LSCF/xSDC 单电池的 $I-V$ 和 EIS 曲线及柱状图
Fig. 6 $I-V$ and EIS curves and bar charts of LSCF/xSDC single cell in SOEC mode

图 7a 为燃料电池模式下, 750°C 和 1000 mA/cm^2 放电条件的稳定性测试。电池稳定运行 400 h 后, 电压从 0.70 V 减少到 0.68 V , 衰减率为 $7.15\%/1000 \text{ h}$ 。图 7b~图 7d 为稳定运行后 SOCs 电池的显微结果。YSZ 电解质较为致密, 厚度约为 $14 \mu\text{m}$, SDC 隔离

层和 LSCF/40SDC 电极厚度分别为 $5.582 \mu\text{m}$ 和 $26.57 \mu\text{m}$ 。电极疏松多孔, 微观形貌良好, 氧电极、隔离层和电解质之间并没有发生脱落或分离的情况。长期测试后的 La、Sr、Co、Fe 等元素分布均匀, 没有出现相互扩散和发生化学反应的现象。

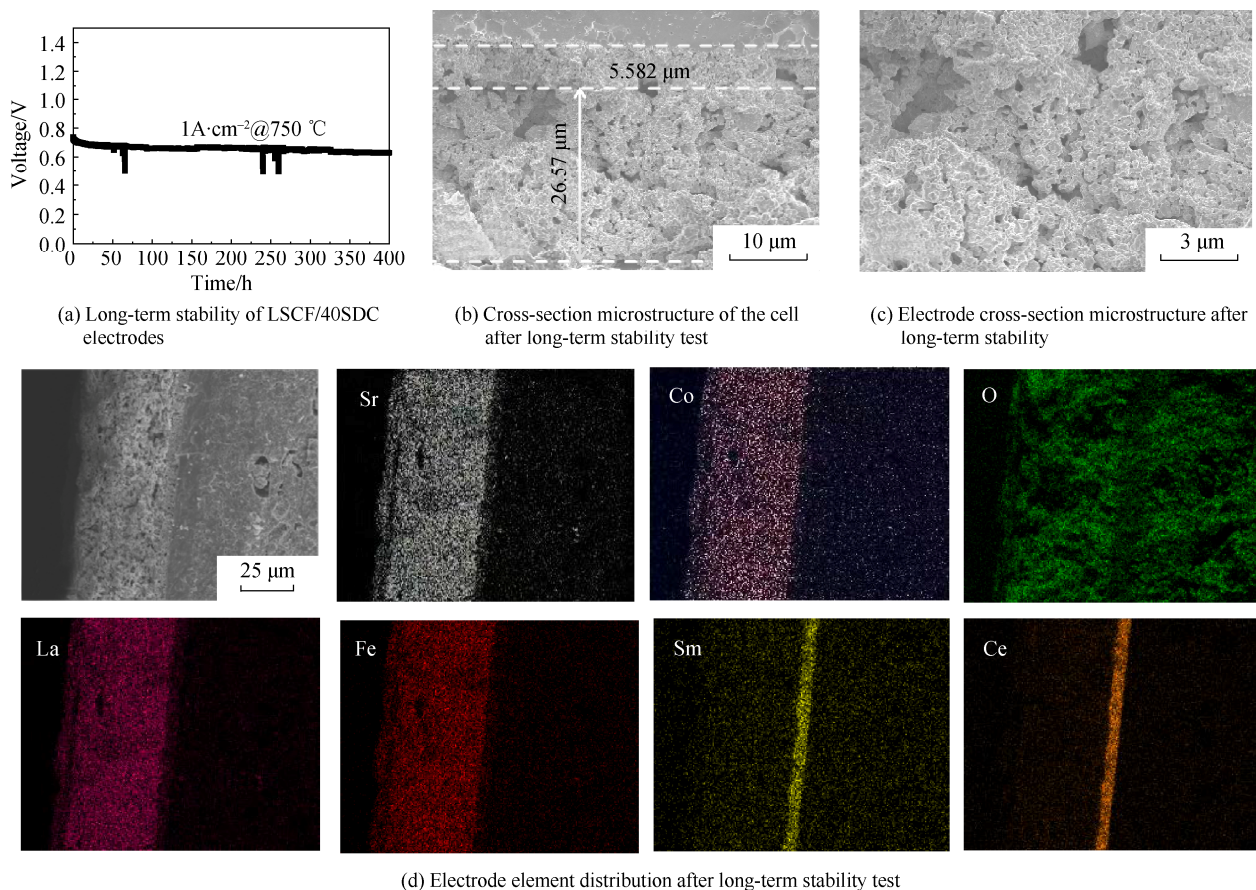


图 7 LSCF/40SDC 电极在 750 °C 和 1000 mA/cm² 放电条件下的长期稳定性及电极横截面微观结构及元素分布

Fig. 7 Long-term stability of LSCF/40SDC electrode at 750 °C and 1000 mA/cm² discharge conditions and microstructure of electrode cross-section and element distributio

3 结论

通过溶胶凝胶法合成了 LSCF 和 SDC 粉体, 研究了不同复合比例对材料晶体结构、电导率、TEC 和电化学性能的影响。LSCF/40SDC 材料具有更为匹配的 TEC。对称电池测试中 LSCF/40SDC 表现出最小的极化电阻和更低的活化能。全电池测试中, LSCF/40SDC 电极在 750 °C 的峰值功率密度达到了 1132 mW/cm², 比基底材料 LSCF 电极的性能提升了 1.87 倍。电解水时, LSCF/40SDC 电极的全电池在 1.3 V 下电流密度高达 -875 mA/cm²。此外, LSCF/40SDC 电池在 750 °C 和 1000 mA/cm² 的放电模式下稳定运行了 400 h, 衰减率为 7.15%/1000 h, 表现出优异的长期稳定性。

参考文献:

[1] PARK J H, JUNG C H, KIM K J, et al. Enhancing bifunctional electrocatalytic activities of oxygen electrodes *via* incorporating highly conductive Sm³⁺ and Nd³⁺ double-doped ceria for reversible solid oxide cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(2):

2496–2506.

[2] ZHANG W W, WANG H C, GUAN K, et al. Enhanced anode performance and coking resistance by *in situ* exsolved multiple-twinned Co-Fe nanoparticles for solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(1): 461–473.

[3] TONG X F, OVTAR S, BRODERSEN K, et al. A 4 × 4 cm² nanoengineered solid oxide electrolysis cell for efficient and durable hydrogen production[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(29): 25996–26004.

[4] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2002, 6(5): 433–455.

[5] MATSUZAKI Y, YASUDA I. Electrochemical oxidation of H₂ and CO in a H₂-H₂O-CO-CO₂ system at the interface of a Ni-YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5): 1630.

[6] SASAKI K, HORI Y, KIKUCHI R, et al. Current-voltage characteristics and impedance analysis of solid oxide fuel cells for mixed H₂ and CO gases[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(3): A227.

[7] LU C, WORRELL W L, GORTE R J, et al. SOFCs for direct oxidation of hydrocarbon fuels with Samaria-doped ceria electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(3): A354.

[8] LIU Q, DONG X H, XIAO G L, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. Adv Mater, 2010, 22(48): 5478–5482.

- [9] PARK S, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell[J]. *Nature*, 2000, 404(6775): 265–267.
- [10] MALZBENDER J, STEINBRECH R W, SINGHEISER L. A review of advanced techniques for characterising SOFC behaviour[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9(6): 785–793.
- [11] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 935–939.
- [12] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D Q, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 246–251.
- [13] JI Q Q, BI L, ZHANG J T, et al. The role of oxygen vacancies of ABO₃ perovskite oxides in the oxygen reduction reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(5): 1408–1428.
- [14] JØRGENSEN M J, MOGENSEN M. Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A433.
- [15] TIETZ F. Thermal expansion of SOFC materials[J]. *Ionics*, 1999, 5(1–2): 129–139.
- [16] JIANG S P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(21): 6799–6833.
- [17] TAN X Y, LIU N, MENG B, et al. Oxygen permeation behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ hollow fibre membranes with highly concentrated CO₂ exposure[J]. *J Membr Sci*, 2012, 389: 216–222.
- [18] NIU Y H, LV W Q, CHEN D J, et al. A model study on correlation between microstructure-gas diffusion and Cr deposition in porous LSM/YSZ cathodes of solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(33): 18319–18329.
- [19] FAN Y Y, CHEN Y, ABERNATHY H, et al. Improved long term performance stability of Sr-Fe-O infiltrated LSM/YSZ solid oxide fuel cells under high steam and high temperature[J]. *ECS Trans*, 2018, 85(13): 1277–1287.
- [20] YAN J B, ZHAO Z, SHANG L, et al. Co-synthesized Y-stabilized Bi₂O₃ and Sr-substituted LaMnO₃ composite anode for high performance solid oxide electrolysis cell[J]. *J Power Sources*, 2016, 319: 124–130.
- [21] YU J F, LUO L H, CHENG L, et al. A-site engineering of the high-entropy perovskite Pr_{0.4}La_{0.4}Ba_{0.4}Sr_{0.4}Ca_{0.4}Fe₂O_{5+δ} cathode for intermediate-temperature SOFCs[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(28): 36224–36235.
- [22] CHEN K F, AI N, JIANG S P. Performance and stability of (La, Sr)MnO₃-Y₂O₃-ZrO₂ composite oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(14): 10517–10525.
- [23] TAI L W, NASRALLAH M M, ANDERSON H U, et al. Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. part 1. The system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃[J]. *Solid State Ion*, 1995, 76(3–4): 259–271.
- [24] ZHAO H L, XU N S, CHENG Y F, et al. Investigation of mixed conductor BaCo_{0.7}Fe_{0.3-x}Y_xO_{3-δ} with high oxygen permeability[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(41): 17975–17981.
- [25] BARBUCCI A, VIVIANI M, PANIZZA M, et al. Analysis of the oxygen reduction process on SOFC composite electrodes[J]. *J Appl Electrochem*, 2005, 35(4): 399–403.
- [26] GRÜNBACHER M, GÖTSCH T, OPITZ D A K, et al. CO₂ reduction on the pre-reduced mixed ionic–electronic conducting perovskites La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} and SrTi_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ}[J]. *ChemPhysChem*, 2018, 19(1): 93–107.
- [27] LI Y H, HU B B, XIA C R, et al. A novel fuel electrode enabling direct CO₂ electrolysis with excellent and stable cell performance[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(39): 20833–20842.
- [28] LIN Q H, BIAN L Z, LIU C Y, et al. Improved La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} oxygen electrode activity by introducing high oxygen ion conductor oxide for solid oxide steam electrolysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 49: 616–624.
- [29] RODENBÜCHER C, SZOT K, WRANA D, et al. Localized electrochemical redox reactions in yttria-stabilized zirconia single crystals[J]. *J Phys Energy*, 2020, 2(3): 034008.
- [30] HAN H R, HU X Y, ZHANG B Z, et al. Method to determine the oxygen reduction reaction kinetics via porous dual-phase composites based on electrical conductivity relaxation[J]. *J Mater Chem A*, 2023, 11(5): 2460–2471.
- [31] O'Hayre. *Fuel cell fundamentals*[M]. 2nd Ed. Wiley: 2009.
- [32] DING H P, TAO Z T, LIU S, et al. A high-performing sulfur-tolerant and redox-stable layered perovskite anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 18129.
- [33] TIETZ F, HAANAPPEL V A C, MAI A, et al. Performance of LSCF cathodes in cell tests[J]. *J Power Sources*, 2006, 156(1): 20–22.

Electrochemical Performance of Composite Oxygen Electrode for Solid Oxide Cell

YU Bozheng^{1,2,3}, LIU Changyang^{1,2,3}, BIAN Liuzhen^{2,3}, FU Peng^{2,3}, PENG Jihua^{1,2,3}, AN Shengli^{1,2,3}, PENG Jun^{1,2,3}

(1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light

Rare-Earth Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Ministry of Education, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Extended Abstract

Introduction The advancement of solid oxide cells (SOCs) technology has led to a reduction in the operating temperature to 700–800 °C, substantially enhancing the long-term stability of cells. However, as the temperature declines, the sluggish oxygen reduction/oxygen evolution reaction (ORR/OER) at the oxygen electrode emerges as a critical constraint on SOC's power output efficiency. (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), renowned for its excellent ORR/OER catalytic and electrical conductivities, is widely adopted in SOC's oxygen electrodes. However, its inherent drawback lies in the incompatibility of its thermal expansion coefficient

(TEC) with traditional electrolytes like GDC and YSZ, often inducing fuel cell or stack failure during cycling due to thermal stress. To address this interface compatibility issue, combining LSCF with an electrolyte material, specifically $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), to form a composite electrode proves to be viable. This not only mitigates the average TEC but also optimizes the reaction kinetics. In this study, LSCF and SDC materials were synthesized *via* the sol-gel method, and the impacts of varying SDC content in the composite electrode on phase structure, conductivity, thermal expansion, and ORR/OER performance were meticulously examined. Results indicate that SDC incorporation effectively curtails the material TEC, enhances ionic conductivity, and boosts ORR/OER activity. Ultimately, the LSCF/40SDC composite electrode manifests remarkable electrochemical performance and long-term stability in fuel cell and water electrolysis mode.

Methods A series of LSCF/xSDC composite electrodes were synthesized using the sol-gel method. Detailed structural analyses of the materials were conducted by X-ray diffraction (XRD). Electrical conductivity and thermal expansion coefficient of electrode strips were measured from room temperature to 800 °C. Electrochemical impedance spectroscopy of symmetrical cells was performed, while the electrochemical performance and long-term stability of single cells were evaluated by electrochemical workstation.

Results and Discussion XRD results confirm pure phase LSCF and SDC were prepared *via* sol-gel method. LSCF exhibits a hexagonal perovskite structure, and SDC oxide adopts a cubic fluorite configuration. The composite powders exhibit only the characteristic diffraction peaks of LSCF and SDC, confirming their excellent chemical compatibility. The conductivity of LSCF/xSDC materials ascends steadily within 200–600 °C. Above 600 °C, the conductivity declines with the increasing temperature. Thermal expansion tests clearly demonstrate that combining strategy with SDC electrolyte markedly diminishes the TEC of LSCF electrode, achieving better alignment with the TECs of YSZ and SDC ($10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ respectively).

Impedance analysis of symmetrical cells shows that increasing SDC content leads to a continuous reduction in polarization impedance. This stems from SDC-induced enhancements in material ionic conductivity and expansion of the electrode reaction three-phase interface, thereby improving oxygen catalytic capacity. The Distribution of Relaxation Times (DRT) outcomes for LSCF/40SDC at 650–850 °C signify that elevated temperatures notably propel each electrode reaction step, particularly influencing the oxygen surface and interface charge transfer processes.

Electrochemical performance analysis of single cells indicates that a higher SDC proportion correlates with stronger oxygen electrode catalytic ability and improved cell performance, with the LSCF/40SDC cell exhibiting best performance. Moreover, composite SDC significantly boosts hydrogen production efficiency during water electrolysis, attributable to enhanced oxygen electrode OER activity and reduced electrode reaction polarization resistance. After 400 h of stable operation, the cell voltage diminishes marginally from 0.70 V to 0.68 V, yielding an degradation rate of 7.15%/1000 h. The cell microscopic morphology remains intact, with tight cohesion among the oxygen electrode, isolation layer, and electrolyte without devoid of detachment or separation. La, Sr, Co, and Fe are uniformly distributed, with no interdiffusion or chemical reaction occurrences after the long-term test.

Conclusion $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite and $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ powders were synthesized by sol-gel method. The effect of SDC content on material crystal structure, conductivity, thermal expansion coefficient, and electrochemical performance were investigated. The LSCF/40SDC material offers a superior TEC match with the electrolyte. In symmetrical cell tests, LSCF/40SDC presents the lowest polarization resistance and reduced activation energy. In full cell tests at 750 °C, the peak power density surges to 1132 mW/cm^2 , 1.87 times that of the base LSCF electrode. During water electrolysis at 1.3 V, the full cell with the LSCF/40SDC electrode attains a current density of -875 mA/cm^2 . Notably, the LSCF/40SDC cell sustains stable operation for 400 h under 750 °C and 1000 mA/cm^2 discharge conditions, with an ultra-low attenuation rate of 7.15%/1000 h epitomizing outstanding long-term stability.

Keywords solid oxide cell; oxygen electrode; lanthanum strontium cobalt iron; samarium doped cerium oxide; electrolytic water