

表面修饰对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极性能及稳定性的影响

蔡东民^{1,2}, 杨 钧¹, 王建新¹, 官万兵¹

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

(2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 本研究采用一步溶液浸渍法对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 表面进行了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) 纳米颗粒修饰。扫描电镜分析显示, LNO 纳米颗粒均匀分布在 LSCF 表面, 颗粒粒径在 50~250 nm。电化学测试表明, 与空白 LSCF 相比, 修饰了 LNO 的阴极极化电阻降低了 41%~50%, 并且稳定性有明显提高: 在 750 °C 保温约 125 h 后, 其极化电阻仅增大了 50.42%, 而空白 LSCF 阴极则增大了 76.89%。X 射线衍射分析表明在 750 °C 保温 100 h 后 LNO-LSCF 表面出现了 La_2SrO_x 相。X 光电子能谱分析表明, 长期保温 100 h 后, LNO-LSCF 阴极的表面 Sr 含量比保温前减少了 3.66%, 而空白 LSCF 阴极则增多了 26.95%, 说明通过表面修饰 LNO 可抑制 LSCF 表面的 Sr 偏析。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 表面修饰; LSCF; 浸渍

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0705-07

氢能作为一种绿色无污染的可再生能源, 被视为石油的重要取代能源之一, 其主要转化装置是燃料电池。在众多燃料电池中, 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 具有以下特点: (1) 全固态结构, 运行噪音小^[1], 没有电解液带来的腐蚀问题^[2,3]; (2) 运行温度高 (600~800 °C), 能量转换效率高, 可达 60% 以上^[4,5], 高温尾气进行热电联产能使能量转换效率提高到 80% 以上^[6]; (3) 除了氢气之外, 还能以碳氢燃料^[7]、氨气^[8,9]等多种气体为燃料, 燃料适应性广。因此 SOFC 是燃料电池发展的重要方向之一。

现阶段, SOFC 运行温度已经从 800~1000 °C 的高温降到 600~800 °C 的中温, 温度降低可以延长电池的使用寿命, 降低电池制造成本^[1], 但是同时会增大各组分的电阻, 降低电池输出功率。电极电阻, 特别是阴极电阻是影响电池性能的主要因素^[10]。LSCF 是现在使用最广泛的阴极材料, 它是一种离子和电子混合导体, 在中高温区间 (700~800 °C) 具有较高的氧离子电导率和电子电导率 (800 °C 下分别为 ~0.008 和 ~300 S cm⁻¹)^[11], 因此具有良好的氧还原反应 (ORR) 活性。然而当温度降低至中低温区间 (600~700 °C), LSCF 的 ORR 能力急剧降低。其次, LSCF 在长期运行过程中会发生 Sr 元素的表面偏析, 其形成的 SrO ^[12]、

SrCO_3 ^[13]、 SrSO_4 ^[14]、 SrCrO_4 ^[15] 等绝缘相会阻碍氧气与阴极进行反应, 降低 LSCF 阴极的 ORR 催化活性, 造成 SOFC 的性能衰减。

通过浸渍法对 LSCF 进行表面修饰或改性是改善其性能和稳定性的常用方法。S. Lee^[16] 等人通过重复浸渍法将 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 修饰到 LSCF-SDC 的多孔基体上, 当 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 浸渍量达到 23% (质量分数) 时, 电极电阻比未浸渍时降低了 36%~40%。Zhao^[17] 等人往 LSCF 表面浸渍 0.3 mol/L 的 GDC 浸渍溶液, 重复浸渍 4 次后, 在 600 °C 时, 其极化电阻从原来的 2.66 Ω cm² 降低到 0.52 Ω cm², 并且可以有效防止 Cr 中毒。X. F. Ding^[18] 等人通过水热法合成具有核壳结构的 $\text{Ag}@\text{Pr}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 的纳米颗粒, 再通过浸渍法将纳米颗粒修饰在 LSCF 表面, 在 550 °C 时其极化电阻仅为未浸渍时的 20%, 而且稳定性得到很好的改善。D. Ding^[19] 等人在 LSCF 电极浸渍了 $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 和 $\text{PrSrCoMnO}_{6-\delta}$ 。这 2 种具有高 ORR 活性的电催化剂, 不仅有效提高了电池的输出功率, 而且能有效抑制 Sr 偏析, 提高电极稳定性。

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) 属于 $\text{K}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 结构钙钛矿相材料, 具有比 LSCF 更高的氧交换系数和体相扩散系数, ORR 能力比 LSCF 更加优异^[20]。同时, LNO 不含 Sr,

收稿日期: 2021-06-10

基金项目: 科技部政府间国际创新合作重点专项 (2017YFE0129300); 国家自然科学基金青年基金 (51702333); 宁波市“科技创新 2025”重大专项 (2019B10043)

作者简介: 蔡东民, 男, 1995 年生, 硕士生, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201, E-mail: caidongmin@nimte.ac.cn

覆盖在 LSCF 表面后不存在 Sr 偏析问题。因此,本研究通过溶液浸渍法将 LNO 修饰在 LSCF 表面,并利用 SEM、XPS、交流阻抗法等手段开展对修饰电极的物相分析、形貌分析、电化学表征,研究表面修饰 LNO 对 LSCF 阴极 ORR 催化性能、长期稳定性以及 Sr 偏析的影响。

1 实验

$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.6}$ (GDC) 和 LSCF 粉末通过溶胶-凝胶法制备,电解质片(8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 , 8YSZ) 使用商业产品。将 GDC 粉末、LSCF 粉末分别与松油醇、乙基纤维素、SC-1015 分散剂混合、球磨,制备得到 GDC 浆料和 LSCF 浆料。将 GDC 浆料丝印在致密电解质片两侧,然后在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 300 min,形成 GDC 阻隔层,以防止 LSCF 与 8YSZ 发生反应。然后将 LSCF 浆料丝印在电解质两侧,形成 LSCF | GDC | YSZ | GDC | LSCF 结构的对称电池,最后在 $1080\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 100 min 形成多孔阴极。

将 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 按照 2:1 的摩尔比添加到去离子水和乙醇的混合溶液中,再加入 1 倍金属离子摩尔总量的柠檬酸作为络合剂,以确保晶相的形成,搅拌至固体完全溶解,制得金属离子浓度分别为 0.25、0.5、1、2 mol/L 的 LNO 的浸渍溶液,浸渍过程中通过控制浸渍溶液的浓度控制载量。其中去离子水和乙醇的体积比例为 0.6:1,适量乙醇的加入可以降低溶液与 LSCF 基体之间的表面张力,提高浸渍相在基体的分散性^[21]。

接着把对称电池浸泡在浸渍溶液中,并抽真空持续 10 min。随后取出对称电池,用吸水纸吸干电池表面多余溶液,置于烘箱中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 3 h^[22],最后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h 形成 LNO 相。

将经过浸渍的对称电池切成约 0.25 cm^2 大小,进行电化学测试。用武汉科斯特电化学工作站对称电池在开路电压下进行交流阻抗测试(EIS),交流电的扰动电压为 10 mV,测试频率为 0.1 Hz~500 kHz,测试温度为 $600\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 。测试前,在电池表面均匀涂上铂浆,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结,作为集流层,并接上 4 根铂丝作为导线。得到的阻抗数据(对称电池)除以 2 以获得真实的极化电阻^[23]。

为了研究 LNO 成相温度以及其与 LSCF 的相容性,将 LSCF 粉末浸泡在 LNO 浸渍溶液中,并重复浸渍步骤进行烘干、烧结制得 LNO-LSCF 粉末,并使用 Bruker AX 公司的 X 射线粉末衍射仪(XRD)对长时间保温前后的 LNO-LSCF 粉末进行物相表征。XRD 分析使用 Cu K α 射线源,扫描角度 $2\theta=20\sim 80\text{ }^\circ$ 。使用

Hitachi 公司的扫描电子显微镜(SEM)对电池结构和形貌进行表征。使用 Kratos 公司的 X 射线光电子能谱仪(XPS)对长时间保温前后的阴极进行表面 Sr 组分的分析。使用 CasaXPS 软件对 XPS 图谱进行拟合分峰。

2 结果与讨论

图 1 是 LNO-LSCF 粉体的 XRD 图谱,图中 no agent、glycine、citric 分别表示 LNO 浸渍溶液中不添加任何络合剂、添加甘氨酸作为络合剂、添加柠檬酸作为络合剂,所有粉末均在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h。从图中可以观察到,不论是否添加络合剂,都能够生成 LNO 相(PDF#33-0712),属于 I4/mmm 空间群,与文献报道一致^[20]。但是,不添加络合剂烧结的产物会形成比较多的杂相 La_2O_3 (PDF#74-1144),加入甘氨酸后 La_2O_3 的生成量明显减少,当加入柠檬酸后,没有 La_2O_3 生成。因此,在后续浸渍过程中浸渍溶液均添加柠檬酸作为络合剂,以保证生成纯净的 LNO 晶相。

图 2a 是对称电池截面的 SEM 照片,从图中可以看出,GDC 阻隔层厚度约为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 。LSCF 阴极层厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,颗粒细小,孔隙较多而且分布均匀。图 2b 是未经浸渍的空白 LSCF 的截面形貌,从图中可以看出 LSCF 的颗粒在 $400\sim 600\text{ nm}$,并且表面光滑,可以明显区分出颗粒之间的边界。经过 0.25 mol/L LNO 浸渍后(图 2c),LSCF 表面变得粗糙,LNO 的纳米颗粒附着在 LSCF 表面,形成一层连续的凹凸不平的薄膜。形成的 LNO 纳米颗粒的大小约为 50 nm ,包覆在 LSCF 表面,使得 LSCF 颗粒之间的边界变得模糊。说明浸渍溶剂中添加适量的乙醇提高了 LNO 在 LSCF 表面的分散性,使得 LNO 均匀分布在 LSCF 表面^[21]。随着 LNO 浸渍浓度升高,LNO 的颗粒尺寸也随之增大,当浓度为 0.5 mol/L 时(图 2d),LNO 纳米颗粒大小约为 130 nm ;当浓度为 1 mol/L 时(图 2e),

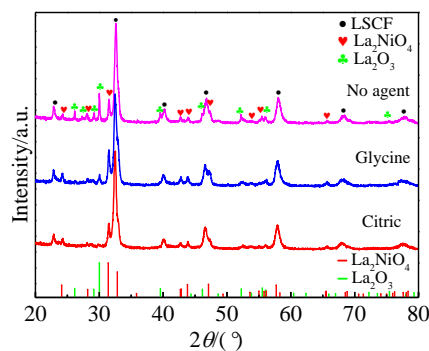


图 1 LNO-LSCF 粉体在不同络合剂下的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LNO-LSCF powder added with different complexing agents

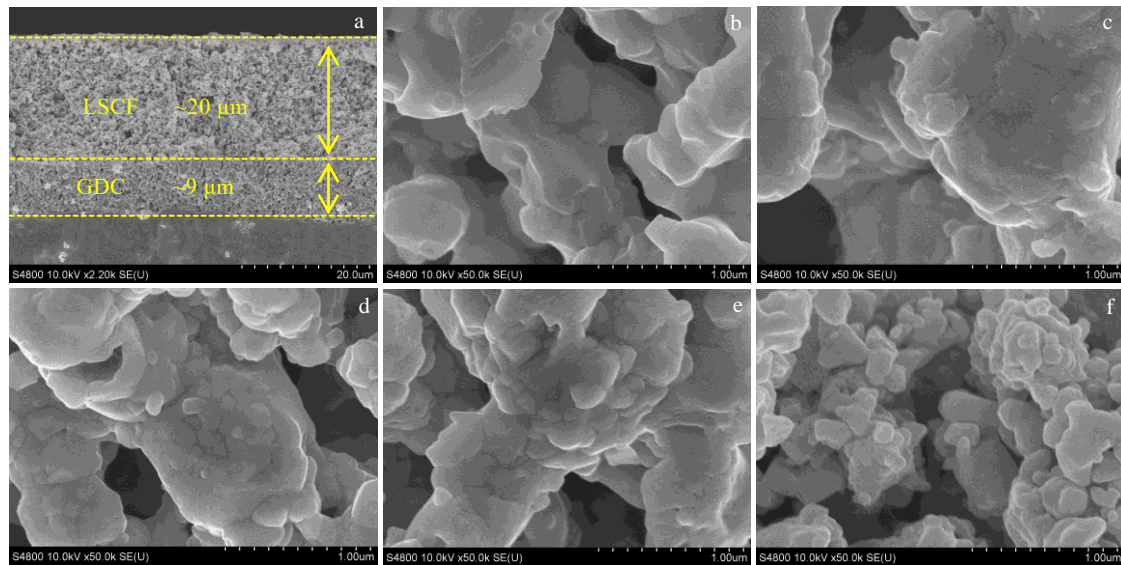


图 2 LSCF 对称电池截面, 空白 LSCF 阴极及不同浓度 LNO 浸渍 LSCF 阴极形貌

Fig.2 SEM images of cross section of symmetry cell (a), bare LSCF cathode (b), 0.25 mol/L (c), 0.5 mol/L (d), 1 mol/L (e), 2 mol/L (f) LNO infiltrated LSCF cathodes

LNO 纳米颗粒的大小约为 200 nm。当浸渍浓度继续增加到 2 mol/L (图 2f), LNO 颗粒大小约为 250 nm, 出现了明显的团聚现象, 说明过大的浓度不利于 LNO 均匀分布在 LSCF 表面。

图 3 是对称电池在开路电压下的交流阻抗 Nyquist 图。为了更清晰地对比电池的极化电阻, 把阻抗图中的欧姆电阻减去^[24], 所以图中半圆弧在低频处与横轴的截距即表示电池的极化电阻 R_p ^[25]。从图中可以看出, 经过修饰 LNO 之后, LSCF 的极化电阻明显降低, 这说明 LSCF 表面修饰 LNO 后, ORR 能力明显增强, 电催化性能得到明显提高。

没经过浸渍的 LSCF 的极化电阻在 600、650、700 和 750 °C 分别是 8.64、2.82、0.85 和 0.34 $\Omega \text{ cm}^2$ 。经过 0.25 mol/L 的 LNO 浸渍后, 在 600、650、700 和 750 °C 电极电阻分别下降至 4.44、1.34、0.51 和 0.22 $\Omega \text{ cm}^2$ 。随着 LNO 浸渍液浓度升高, 极化电阻逐渐降低, 当浸渍浓度为 1 mol/L 时, 极化电阻降到最低, 在 600、650、700、750 °C 时分别是 4.26、1.29、0.48、0.20 $\Omega \text{ cm}^2$, 比空白 LSCF 的电阻降低了 41%~50%。说明通过修饰纳米 LNO, 能促进阴极 ORR 过程, 从而降低阴极电阻^[26]。然而当浓度继续增大至 2 mol/L, 极化电阻反而有所增大, 这很可能是因为浸渍量太大, 导致电极孔隙率减小, 气相扩散阻力增大; 同时, 从图 2f 可以看出, 过高的浸渍浓度导致 LNO 纳米颗粒的团聚, 减少了三相/两相反应面积, 最终造成阴极电催化性能减弱^[27]。

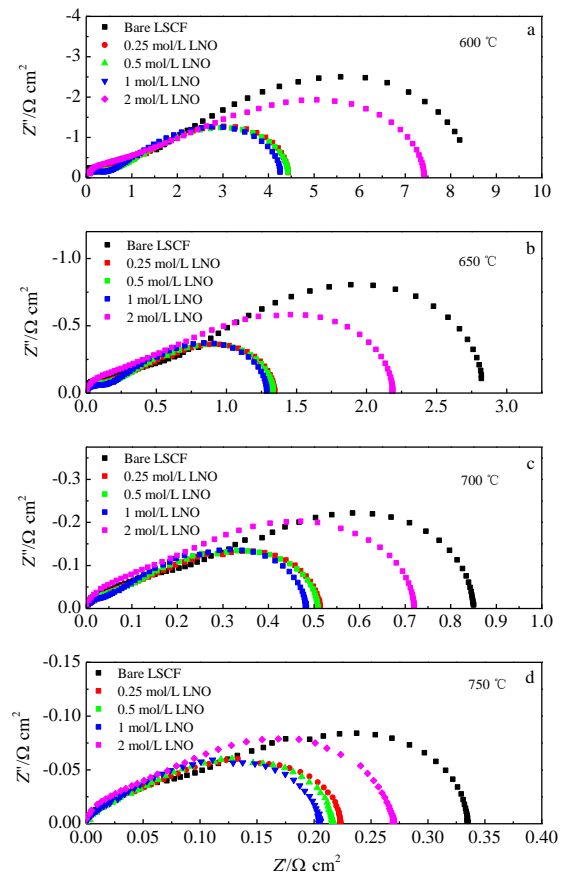


图 3 空白 LSCF 阴极与 LNO 浸渍 LSCF 阴极在不同温度下的交流阻抗 Nyquist 曲线

Fig.3 Nyquist plots of bare LSCF cathode and LNO infiltrated LSCF cathodes measured at 600 °C (a), 650 °C (b), 700 °C (c), and 750 °C (d)

图 4 是空白 LSCF 和 LNO 浸渍 LSCF 的阿伦尼乌斯曲线和活化能。活化能根据阿伦尼乌斯公式计算：

$$R_p = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

其中， R_p 为电阻， R 为摩尔气体常量， T 为热力学温度， E_a 为表观活化能， A 为指前因子。空白 LSCF 的活化能是 162.45 kJ/mol，与文献中所报道的一致^[28]。经过 0.25、0.5、1 mol/L LNO 浸渍后，电极活化能分别减小到 147.74、148.91、150.03 kJ/mol，这说明 ORR 所需要克服的能量势垒降低了。然而，当浸渍 2 mol/L LNO 后，活化能反而增加到 164.22 kJ/mol，说明浸渍过多的 LNO 不利于 LSCF ORR 过程的进行。

为了研究浸渍电极的稳定性，将空白 LSCF、1 mol/L LNO 浸渍的 LSCF 在 750 °C 下保温，观察极化电阻随时间的变化。如图 5 所示，空白 LSCF 经过 125 h 保温后，极化电阻从初始的 0.282 Ω·cm² 增加到 0.496 Ω·cm²，性能衰退了 76.89%。而 1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极，经过 127 h 保温后，极化电阻从初始的 0.212 Ω·cm² 增加到 0.321 Ω·cm²，衰减了 50.42%，说明浸渍 LNO 能够提高 LSCF 阴极稳定性。

图 6 是 1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 经过 750 °C 保温 100 h 前后的表面形貌。从图中可以看出，与未经过长期保温的电池相比，附着于 LSCF 表面的 LNO 纳米颗粒有轻微长大及团聚，说明 LNO 浸渍 LSCF 结构稳定性较好，长时间承受高温处理后仍然能够维持原有形貌结构。

图 7 对比了长时间保温前后 LNO-LSCF 粉末的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中可以看出，经过 750 °C 保温 100 h 后，LNO 的衍射峰强度明显减弱，同时在 2θ=28° 处出现了 1 个信号较强的衍射峰，新出现的衍

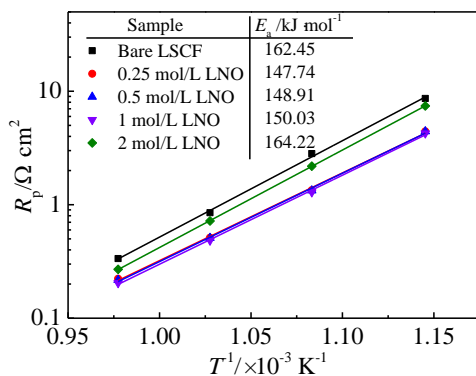


图 4 空白 LSCF 阴极和 LNO 浸渍 LSCF 阴极的阿伦尼乌斯曲线和活化能

Fig.4 Arrhenius plots and activation energy of bare LSCF and LNO infiltrated LSCF cathodes

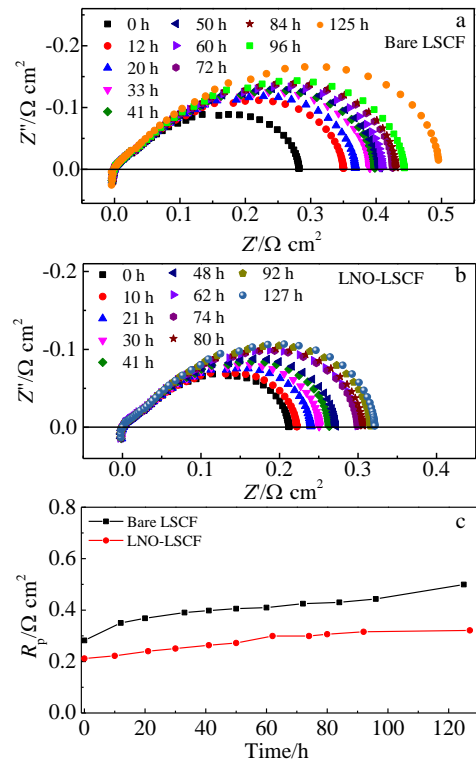


图 5 空白 LSCF 阴极，1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极在 750 °C 下经过不同时间保温的交流阻抗图谱及极化电阻的稳定性曲线

Fig.5 Impedance spectra of bare LSCF (a), 1 mol/L LNO infiltrated LSCF measured at 750 °C for different time (b), and stability curves of polarization resistance (c)

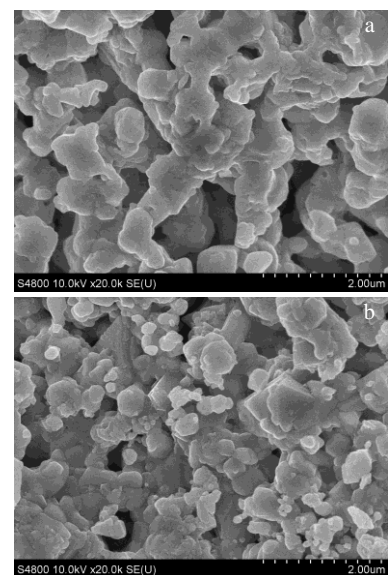


图 6 1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极初始形貌及在 750 °C 保温 100 h 之后的表面形貌

Fig.6 Morphologies of 1 mol/L LNO infiltrated LSCF cathodes before (a) and after annealing at 750 °C for 100 h (b)

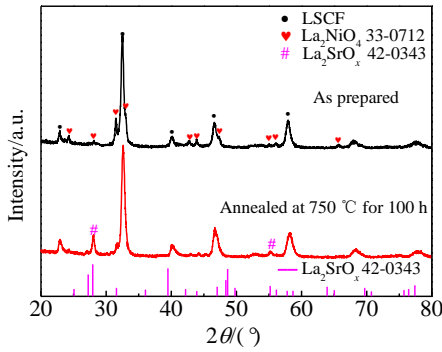


图 7 经过 100 h 保温前后 LNO-LSCF 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of LNO-LSCF before and after 100 h annealing

射峰很有可能是 La_2SrO_x (PDF#42-0343) 的衍射峰。 La_2SrO_x 的形成极有可能是因为长时间保温后, LSCF 表面的 Sr 元素与 LNO 中的 La 元素发生反应, 形成 La_2SrO_x , 这种物质具有一定的氧空位, 催化活性比 SrO 更好^[29,30], 因此, LNO 浸渍 LSCF 相比空白 LSCF 具有更加良好的稳定性。

图 8 是空白 LSCF 阴极和 1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极(LNO-LSCF)经过 750 °C 保温 100 h 前后的 Sr 3d 的 XPS 拟合结果。Sr 3d 拟合为表面 Sr 和体相 Sr 两部分^[12]。其中低结合能的一对峰: 133.5 和 132 eV, 分别属于 LSCF 体相 Sr 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$; 而高结合能

的一对峰: 135.5 和 133.9 eV, 分别属于表面 Sr 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 。拟合后计算得到的体相 Sr 和表面 Sr 的含量总结在表 1 中。

从表 1 可以看到, 保温前, 空白 LSCF 阴极表面 Sr 含量为 30.57%; 经过 750 °C 保温 100 h 后, 空白 LSCF 阴极表面 Sr 含量为 57.52%, 比未保温的 LSCF 阴极增加了 26.95%, 这是因为 LSCF 经过长时间保温, Sr 会偏析到表面形成绝缘相, 是 LSCF 性能衰退的主要原因; LNO-LSCF 阴极在保温前表面 Sr 含量为 41.95%, 比空白 LSCF 表面 Sr 含量高, 这可能是因为 LNO-LSCF 阴极在 900 °C 煅烧浸渍相时, Sr 偏析形成

表 1 空白 LSCF 阴极和 LNO-LSCF 阴极经过 750 °C 保温 100 h 前后表面各种 Sr 组分的含量

Table 1 Content of different Sr components for bare LSCF cathode and LNO-LSCF cathode before and after annealing at 750 °C for 100 h (at%)

Sample	Bulk Sr		Surface Sr	
	Before annealing	After annealing	Before annealing	After annealing
Bare LSCF	69.43	42.42	30.57	57.52
LNO-LSCF	58.05	61.71	41.95	38.29

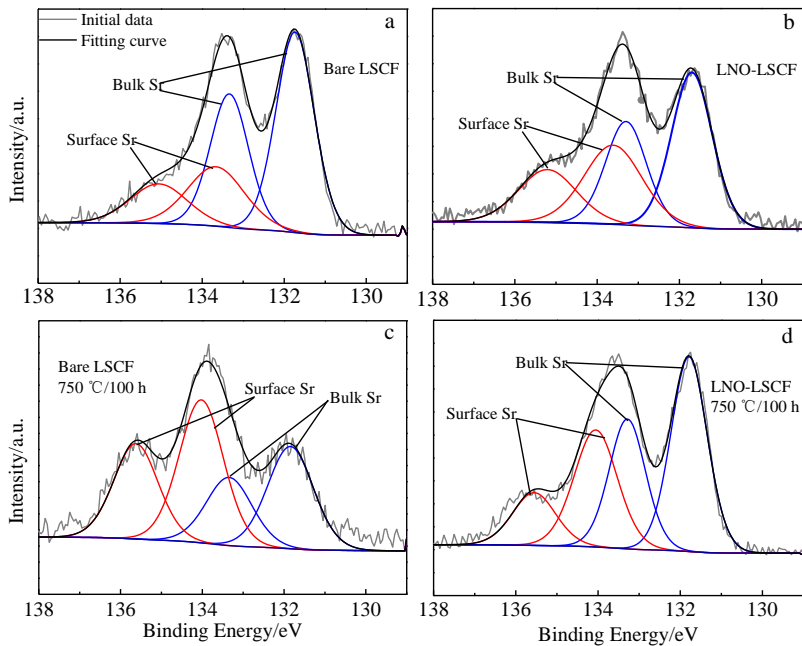


图 8 空白 LSCF 阴极, 1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极在 750 °C 经过 100 h 保温前后 Sr 3d 的 XPS 拟合结果

Fig.8 Peak fitting results of Sr 3d spectra for bare LSCF cathode (a, c) and 1 mol/L LNO infiltrated LSCF cathode (b, d) before (a, b) and after (c, d) annealing at 750 °C for 100 h

了更多的表面 Sr。经过 100 h 保温后, LNO-LSCF 阴极表面 Sr 含量反而下降到 38.29%, 比保温前减少 3.66%, 这可能是因为部分表面 Sr 与 LNO 中的 La 元素结合形成了 La_2SrO_x , 从而阻止了表面绝缘相的形成, 因此 LNO 浸渍 LSCF 阴极拥有更加优异的稳定性。

3 结 论

1) 通过往浸渍溶液中添加柠檬酸合成了纯净的 LNO 相。通过溶液浸渍法在 LSCF 多孔阴极表面修饰了 LNO 纳米颗粒。

2) LNO 纳米颗粒均匀连续地分布在 LSCF 表面, 可以有效地促进 ORR 过程, 降低 LSCF 阴极在 600~750 °C 下极化电阻和活化能。1 mol/L LNO 浸渍 LSCF 阴极性能最佳, 比未经过修饰的 LSCF 阴极极化电阻减少 41%~50%。并且由于 LSCF 偏析的 Sr 元素与 LNO 的 La 元素结合形成的 La_2SrO_x , 阻止了 Sr 在 LSCF 表面形成绝缘相, 提高了阴极的长期稳定性。

参考文献 References

- [1] Brett D J, Atkinson A, Brandon N P *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2008, 37(8): 1568
- [2] Sammes N, Bove R, Stahl K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2004, 8(5): 372
- [3] Paffett M T, Hutchinson W, Farr J D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1991, 36(2): 137
- [4] Fujishiro Y. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2017, 125(12): 851
- [5] Nerat M, Juricic D. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(5): 3613
- [6] Zhang X Q, Ni M, Dong F F *et al.* *Applied Thermal Engineering*[J], 2016, 108: 347
- [7] Liu Wu, Sang Junkang, Wang Yudong *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2020, 465: 228 284
- [8] Yang Jun, Molouk A F, Okanishi T *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(51): 28 701
- [9] Yang Jun, Molouk A F, Okanishi T *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(13): 7406
- [10] Gao Z, Mogni L V, Miller E C *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2016, 9(5): 1602
- [11] Jiang Sanping(蒋三平). *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(14): 7448
- [12] Pan Z, Liu Q, Zhang L *et al.* *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2015, 162(12): F1316
- [13] Yu Y, Luo H, Cetin D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 323: 71
- [14] Develos-Bagarinao K, Vero J D, Cho D H *et al.* *ECS Transactions*[J], 2015, 68(1): 1003
- [15] Zhao L, Zhang J, Becker T *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(6): F687
- [16] Lee S, Miller N, Staruch M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(27): 9904
- [17] Zhao L, Amarasinghe S, Jiang S P. *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 37: 84
- [18] Ding X F, Zhao X, Yan Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(39): 22 122
- [19] Ding D, Liu M F, Liu Z B *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3(9): 1149
- [20] Du Z H, Zhang Z, Niemczyk A *et al.* *Phys Chem Chem Phys*[J], 2018, 20(33): 21 685
- [21] Lou X Y, Liu Z, Wang S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195: 419
- [22] Choi M, Lee J, Lee W. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(25): 11 811
- [23] Nie L F, Liu M F, Zhang Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(15): 4704
- [24] Lou X Y, Wang S, Liu Z *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2009, 180(23-25): 1285
- [25] Khoshkalam M, Faghihi-Sani M A, Tong X *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2020, 167(2): 024 505
- [26] Ding X F, Zhu W, Hua G *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2015, 163: 204
- [27] Ding X F, Zhu W, Gao X *et al.* *Fuel Processing Technology*[J], 2015, 135: 14
- [28] Hong T, Brinkman K S, Xia C R. *Chem Electro Chem*[J], 2016, 3(5): 805
- [29] Li B, Metiu H. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(28): 12 234
- [30] Guldal N O, Figen H E, Baykara S Z. *Chemical Engineering Journal*[J], 2017, 313: 1354

Impact of Surface Modification on the Performance and Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode

Cai Dongmin^{1,2}, Yang Jun¹, Wang Jianxin¹, Guan Wanbing¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Different concentrations of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) nanoparticles were decorated on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) surface through one-step infiltration. Scanning electron microscope analysis shows that LNO nanoparticles are distributed uniformly on LSCF surface, with a size range 50~250 nm. Electrochemical test results reveal that compared with the bare LSCF, polarization resistance of LSCF cathode decorated with LNO particles reduces by 41%~50%, and its stability is improved, where its polarization resistance increases by 50.42% after annealing at 750 °C for about 125 h while that of bare one increases by 76.89%. Evidenced by X-ray powder diffraction, La_2SrO_x phase appears in LNO-LSCF after 100 h annealing, which is one of the possible reasons for enhanced stability. X-ray photoelectron spectroscopy analysis shows that after annealing for 100 h, the surface Sr content decreases by 3.66% compared to that before annealing, whereas that of the bare one increases by 26.95%, indicating that LNO modification can effectively suppress Sr surface segregation of LSCF.

Key words: solid oxide fuel cells; surface modification; LSCF; infiltration

Corresponding author: Yang Jun, Ph. D., Professor, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, P. R. China, E-mail: yangjun@nimte.ac.cn