

固体氧化物燃料电池 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料的晶体结构与电化学性能

蔡长焜^{1,2,3}, 谢满意^{1,2,3}, 王 林^{1,2}, 薛 柯^{1,2,3}, 彭 军^{1,2,3}, 包金小^{1,2}, 安胜利^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010)
(2. 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. 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: 采用溶胶-凝胶法合成了 Sc 掺杂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFSc_x, x=0, 0.04, 0.08) 阴极粉体, 系统分析了 LSCFSc 阴极材料的晶体结构、表面元素化学形态、催化活性及电化学性能。XRD 结果表明, LSCF 为立方结构, Sc³⁺ 掺杂后 LSCFSc 阴极材料由立方相向六方结构转变。LSCFSc 阴极材料的电导率随着 Sc³⁺ 的掺杂而降低, 在 300~800 °C 温度范围内 LSCFSc_{0.08} 阴极样品的电导率仍大于 100 S/cm。XPS 结果表明 Sc³⁺ 掺杂提高了 LSCFSc 阴极材料表面吸附氧 (O_{Ads}) 的含量, LSCFSc_{0.08} 阴极材料在 800 °C 测得的极化面电阻 R_{ASR} 为 0.026 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相比 LSCF 阴极材料 R_{ASR} 降低了约 87.7%, 显著改善了 LSCFSc 阴极材料对氧气的吸附/解离能力, 提升了对氧气的催化活性。以 Ni-SDC 为阳极材料, SDC 为电解质, LSCFSc_{0.08} 为阴极材料组装成 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 阳极支撑型单电池, 在 800 °C 时最大功率密度为 806 mW/cm², 表明 Sc³⁺ 掺杂可以显著提升阴极材料的电化学性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极材料; Sc 掺杂; 钙钛矿

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0601-08

固体氧化物燃料电池(SOFCs)具有工作效率高、排放低和全固态无振动等优点, 是一种很有前途的能源转换器件^[1-2]。近些年 SOFCs 的发展集中在降低操作温度至中低温(400~800 °C), 这样可以降低 SOFCs 的运行成本, 增加材料的选择, 并提高固体氧化物燃料电池的长期稳定性。但随着工作温度的降低, 阴极材料的电化学活性下降, 从而降低了燃料电池性能^[3-5]。

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)是目前研究最为广泛的中低温 SOFCs 阴极材料之一, 它具有较高的离子电导率、电子电导率和氧催化活性, 并且可以与 CeO₂ 基电解质和 LaGaO₃ 基电解质有较为合适的热匹配性。但随着 SOFCs 操作温度的降低, LSCF 阴极的性能也同样不可避免的出现了衰退^[6-8]。对此, 许多研究者通过掺杂、表面修饰等手段对 LSCF 进行了改性, 希望能在中低温操作温度下提高 LSCF 阴极材料的性能。Liu 等人^[9]用 Mo 部分替换 LSCF 中的 Fe 元素, 使得 LSCF 的极化电阻减小, 表明 Mo 的掺杂提高了 LSCF 的电化学性能, 同时 Mo 的掺杂还降低了 Sr 的表面偏析, 提高了 LSCF 阴极的稳定性。Ghamarinia 等人^[10]在 LSCF 骨

架表面浸渍 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, 使得极化电阻在 650 °C 时降低了 82%, 极大的提高了 LSCF 阴极材料的氧催化活性。蔡等人^[11]用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浸渍 LSCF, 使得 LSCF 表面形成新的固溶体 $\text{La}_{0.62}\text{Sr}_{0.38}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{0.19}\text{Fe}_{0.78}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNCF), 在表面产生的纳米颗粒提升了阴极材料对 O₂ 的吸附解离能力, 并表现出较低的极化阻抗, 在 800 °C 下 LSNCF 阴极材料的极化面电阻仅为 0.083 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。部分学者研究发现, 在钙钛矿阴极材料的 B 位掺杂 Sc 元素可以提升燃料电池的电化学性能。Zhang 等人^[12]将 Sc 引入 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)阴极材料中, 成功制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMSc)系列阴极材料, 不但提升了 LSM 阴极材料的电化学性能, 还改善了 LSM 的 SrO 的偏析问题, 增强了阴极材料的稳定性。Zeng 等人^[13]在 SrCoO₃ 的 B 位掺杂了 Sc 元素, 稳定了 SrCoO₃ 的高温立方结构, 改善了阴极材料的电化学性能。由于 Sc 是过渡金属元素中第一个稳定的+3 价元素, 且具有离子半径大、键的极性大等特点。可以使阴极材料中氧离子更容易通过晶格, 提高氧气催化活性^[13]。

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(51974167); 内蒙古自治区高等学校创新团队发展计划(NMGIRT2215)

作者简介: 蔡长焜, 男, 1990 年生, 博士生, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: changkun_cai@126.com

本研究采用 Sc 取代 LSCF 中的部分 Fe, 通过溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.04, 0.08$) 系列阴极材料, 研究 Sc 掺杂对 LSCFSc 阴极材料的晶体结构变化、电导率、氧催化活性和阳极支撑型单电池输出性能的影响, 为 LSCF 阴极材料的性能优化提供合理有效的手段。

1 实验

实验采用溶胶-凝胶法制备 LSCFSc_x ($x=0, 0.04, 0.08$) 系列阴极粉体。分别将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%, 上海阿拉丁试剂)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (纯度为 99.99%, 上海阿拉丁试剂)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%, 上海阿拉丁试剂)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%, 上海阿拉丁试剂)、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%, 上海阿拉丁试剂) 按照化学计量比称量溶于去离子水中, 将柠檬酸 (纯度为 99.5%, 上海阿拉丁试剂) 和 EDTA (纯度为 99.5%, 上海阿拉丁试剂) 按照金属离子、柠檬酸、EDTA 摩尔比为 1:1:1.5 称量, 并分别溶于去离子水和稀氨水溶液中, 将硝酸盐溶液、柠檬酸溶液和 EDTA 溶液混合, 使用氨水将溶液的 pH 值调至 7~8, 在 80 °C 下水浴搅拌至溶液变为紫红色凝胶。将该凝胶在电阻炉上加热至燃烧得到黑色粉末, 并将得到的黑色粉末在马弗炉中 1000 °C 煅烧 2 h 后得到 LSCFSc 系列粉体。实验中的 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 电解质粉体也采用相同的方法制备。

实验采用干压法制备 LSCFSc 阴极材料的条状样品, 将 1.5 g 阴极粉体倒入条形模具中并在 220 MPa 的压力下干压成条状素坯。将条状素坯在马弗炉中经 1150 °C 烧结 5 h 得到致密条状样品, 用于阴极材料的电导率测试。

将制得的 LSCFSc 粉体加入乙基纤维素(6%)和松油醇(94%)的混合溶液, 研磨均匀后得到 LSCFSc 阴极浆料。采用丝网印刷法, 将致密的 SDC 电解质片两侧涂覆 LSCFSc 阴极浆料, 在烘干箱中干燥后在马弗炉中 1000 °C 下热处理 2 h, 得到对称电池用于测试阴极材料的极化阻抗。

以 Ni-SDC 为复合阳极, 将 60% 的 NiO 与 40% SDC 混合后, 再加入质量分数为 20% 的可溶性淀粉得到复合阳极。取 0.3 g 复合阳极与 0.03 g 的 SDC 电解质粉体在直径为 15 mm 的柱形模具中 220 MPa 共压成素坯。将素坯在 1450 °C 烧结 2 h 得到阳极支撑型半电池, 采用丝网印刷法将 LSCFSc 阴极浆料在电解质的另一侧涂覆直径为 8 mm 的圆环, 在马弗炉内 1000 °C 煅烧 2 h 得到阳极支撑型单电池。

实验采用日本理学 Rigaku MiniFlex-600 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对阴极材料的粉体物相进行分析; 使用 GSAS/EXPGUI 软件对阴极材料的 XRD 结果进行精修, 将 χ^2 、 R_p 和 R_{wp} 误差因子降至合理范围得到阴极材料的晶胞参数; 采用 JEM-2100F 型透射电镜及 Oxford X-max80 能谱仪对 LSCFSc 阴极材料进行结构及元素分布分析; 采用 ESCALAB 250xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)分析 LSCF 和 LSCFSc 阴极材料的表面化学形态。采用德国 Carl Zeiss SIMGA-300 型场发射扫描电镜观察单电池的微观形貌; 采用荷兰 Ivium 电化学工作站测试阴极材料的电导率、极化电阻和单电池的 IV 输出曲线, 交流阻抗的幅值为 10 mV, 频率范围为 0.1 Hz~1 MHz, 对交流阻抗谱的结果用 Zview 软件进行拟合处理。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为 LSCFSc_x ($x=0, 0.04, 0.08$) 阴极材料在室温下测得的 XRD 图谱。从图 1a 中可以看出 3 种阴极材料均为单一的钙钛矿结构, 且没有第二相产生, 随着 Sc^{3+} 掺杂量的增加 LSCFSc 阴极材料的特征峰逐渐向小角度偏移, 这是由于 Sc^{3+} 的离子半径 (0.081 nm) 大于 B 位阳离子 Co^{3+} (0.063 nm) 和 Fe^{3+} (0.064 nm) 的离子半径, 使阴极材料的晶格发生膨胀。纯 LSCF 为立方钙钛矿结构 (PDF#89-5717), 而 LSCFSc 阴极材料的特征峰更偏向于六方相钙钛矿结构 (PDF#49-0285)。为了得到 Sc^{3+} 掺杂后 LSCFSc 阴极材料的晶胞参数, 使用 GSAS/EXPGUI 软件, 采用立方晶系 (Pm-3m) 和六方晶系 (R3-c) 2 种模型对阴极材料的 XRD 结果进行 Rietveld 精修, 精修结果如图 1b~1d 所示。精修结果显示 LSCF 为 Pm-3m 立方结构, 而随着 Sc^{3+} 掺杂量增加, $\text{LSCFSc}_{0.04}$ 和 $\text{LSCFSc}_{0.08}$ 阴极材料内六方结构的含量分别增加至 54.4% 和 62.4%, 说明较大半径的 Sc^{3+} 引入使 LSCF 阴极材料逐渐由立方结构转变为六方结构, 精修得到的晶胞参数如表 1 所示。

2.2 TEM 微观结构分析

图 2a 为 $\text{LSCFSc}_{0.08}$ 阴极材料的 TEM-EDS 分析, 从图中可以看出 $\text{LSCFSc}_{0.08}$ 阴极材料的元素分布均匀, 制备的粉体粒径约为 200 nm。为确定 Sc 掺杂后 LSCFSc 阴极材料的晶体结构变化, 本实验研究采用高分辨透射电镜的快速傅里叶变换模式 (fast Fourier transform, FFT) 确定阴极材料的晶体结构, 采用反快速傅里叶变换 (inverse fast Fourier transform, IFFT)

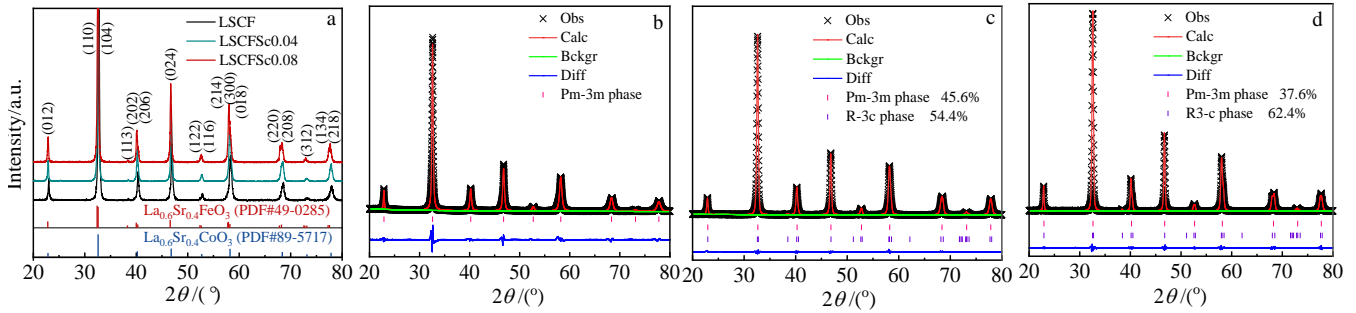


图 1 LSCFSc_x(x=0, 0.04, 0.08)阴极材料的 XRD 图谱及精修

Fig.1 XRD patterns of LSCFSc_x(x=0, 0.04, 0.08) cathode materials (a) and its refinement (b-d)

表 1 LSCFSc 系列阴极材料精修所得晶胞参数

Table 1 Crystal cell parameters obtained by refinement of LSCFSc cathode materials

Sample	Structure	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	χ ²	R _p /%	R _{wp} /%
LSCF	Pm-3m	0.3877	0.3877	0.3877	0.0583	3.70	4.26	5.93
LSCFSc _{0.04}	Pm-3m	0.3879	0.3879	0.3879	0.0584	0.27	3.10	4.62
	R3-c	0.5501	0.5501	1.3355	0.3500			
LSCFSc _{0.08}	Pm-3m	0.3883	0.3883	0.3883	0.0586	1.07	5.24	8.80
	R3-c	0.5512	0.5512	1.3379	0.3520			

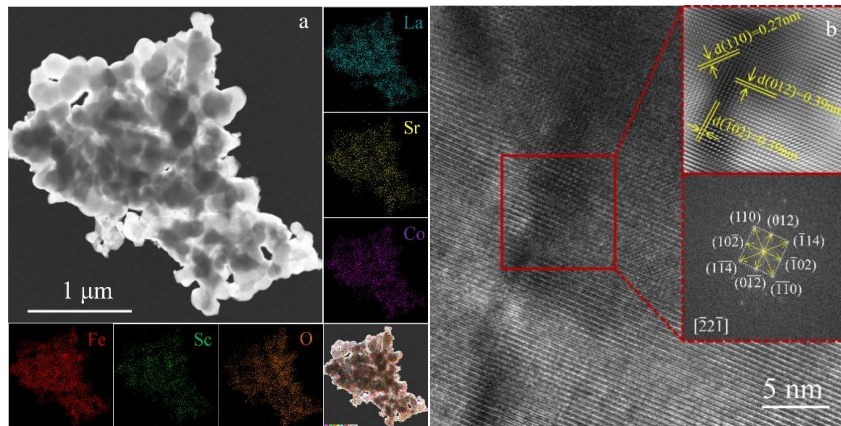


图 2 LSCFSc_{0.08} 阴极材料的 TEM-EDS 分析及 HR-TEM 和 FFT-IFFT 照片

Fig.2 TEM-EDS analysis (a) and HR-TEM image, FFT-IFFT image (b) of LSCFSc_{0.08} cathode

模式确定阴极材料的晶面间距。图 2b 为 LSCFSc_{0.08} 粉末样品的 HR-TEM 分析，在图中选定区域的反快速傅里叶反变换(IFFT)图像和快速傅里叶变换(FFT)图像也同时在图中表示。从图中可以看出，LSCFSc_{0.08} 阴极材料的 (110)、(012)和 ($\bar{1}02$)晶面的晶面间距分别均为 0.27、0.39 和 0.39 nm，并从 FFT 图中沿 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 晶带轴上，可以看到 LSCFSc_{0.08} 阴极材料为六方结构，这与 XRD 的分析结果相一致，说明 Sc³⁺掺杂使 LSCF 阴极材料的相结构发生转变。

2.3 XPS 分析

为了分析 Sc 掺杂后阴极材料中元素形态的变化情况，本实验研究利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 LSCF 和 LSCFSc_{0.08} 阴极材料的 O 1s、Co 2p 和 Fe 2p 芯能级谱进行分析，图 3 为不同阴极材料表面元素的 XPS 分峰拟合结果。图 3a 为 2 种阴极材料表面元素的 XPS 全谱图，所有结合能(binding energy)通过 C 1s 峰 (284.6 eV)校准，确认了 La、Sr、Co、Fe、Sc、O 元素的存在。图 3b 为 Co 2p 的 XPS 图谱，结合能在 779.48~794.81 eV 范围内的 Co 2p 特征峰与 Co³⁺有关，

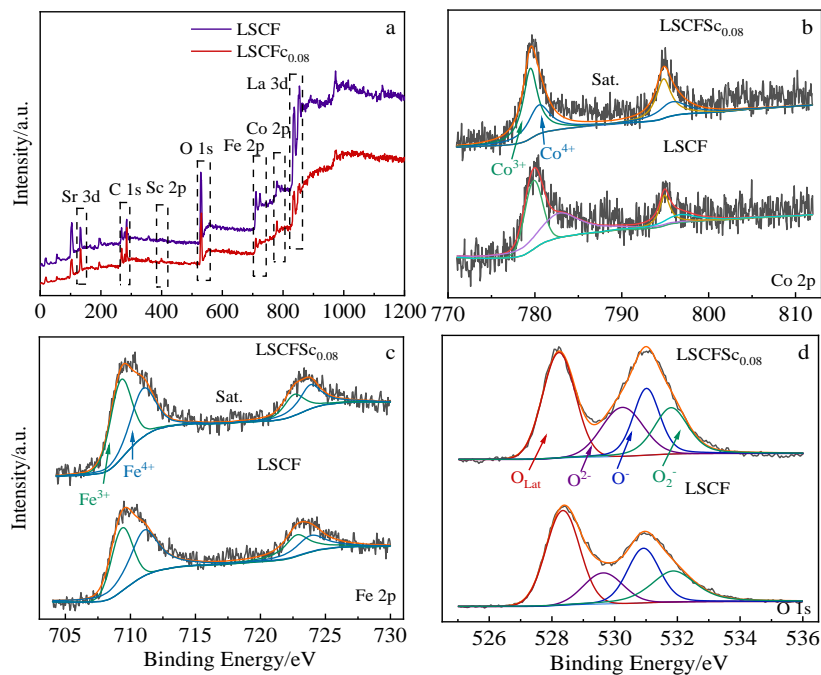


图 3 不同阴极材料表面元素的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of surface elements of different cathode materials: (a) full spectrum, (b) Co 2p, (c) Fe 2p, and (d) O 1s

结合能在 780.47~796.09 eV 范围内的 Co 2p 特征峰与 Co^{4+} 有关。图 3c 为 Fe 2p 的 XPS 图谱，结合能在 709.23~722.84 eV 范围内的 Fe 2p 特征峰与 Fe^{3+} 有关，结合能在 711.02~723.87 eV 范围内的 Fe 2p 特征峰与 Fe^{4+} 有关^[14-16]。图 3d 为 O 1s 的 XPS 图谱，结合能在 528.17 和 528.45 eV 的 O 1s 特征峰与阴极材料中的晶格氧(O_{Lat})有关，而结合能在 529.73~531.97 eV 的特征峰与阴极材料表面的吸附氧(O_{Ads})有关^[16-17]。通过拟合特征峰面积可以得到 Co^{4+} 、 Fe^{4+} 和 O_{Ads} 分别在 Co、Fe、O 的总含量的比值，拟合结果在表 2 中列出。从表 2 中的结果可以明显看出，LSCF 和 LSCFSc_{0.08} 2 种阴极材料中 Co^{4+} 和 Fe^{4+} 的含量随着 Sc 的加入而降低，说明 Sc 掺杂后 LSCFSc 阴极材料中 B 位元素的平均化合价降低。而 O_{Ads} 含量随着 Sc 的掺杂量增加阴极材料表面吸附氧 O_{Ads} 的比例明显增加，说明 Sc 掺杂后增强了阴极材料对氧的吸附/解离能力，这将改善阴极材料对氧气的电催化活性，提升电化学性能。

2.4 电导率分析

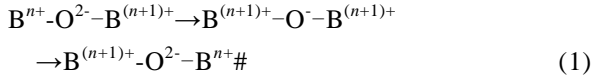
图 4 为空气气氛下 LSCFSc 阴极材料在 300~800 °C 温度范围内测得的电导率。从图 4a 中可以看出，3 种阴极样品的电导率 σ 均随温度的升高而先升高后降低，表现出半导体特性。LSCF 阴极材料在 650 °C 的电导率达到最大值(436.13 S/cm)，而 LSCFSc_{0.04} 和 LSCFSc_{0.08} 阴极材料在相同温度下测得的电导率分别降至 369.66 和 285.41 S/cm。图 4b 为根据阴极材料电导率绘制的阴极材料 Arrhenius 曲线图。3 种阴极材料的电导率 Arrhenius 曲线在 300~650 °C 温度范围内遵循线性关系，表明在该温度范围内符合电子导电机制。说明 Sc^{3+} 对阴极材料内的电荷转移有阻碍作用。而温度高于 650 °C 时电导率偏离线性关系，这是由于高温使阴极材料的晶格氧大量溢出产生氧空位，使阴极材料中电子空穴减少而降低了电导率，所以当温度高于 650 °C 时阴极材料的电导率与温度无法呈线性关系。通过阿伦尼乌斯公式计算得到 LSCF、

表 2 LSCFSc 系列阴极材料表面元素含量比

Table 2 Element content for LSCFSc cathode material surface (%)

Sample	$\text{Co}^{4+}/(\text{Co}^{3+}+\text{Co}^{4+})$	$\text{Fe}^{4+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{4+})$	$\text{O}_{\text{Ads}}/(\text{O}_{\text{Lat}}+\text{O}_{\text{Ads}})$
LSCF	54.79	52.94	60.00
LSCFSc _{0.08}	48.53	40.05	62.82

LSCFSc_{0.04} 和 LSCFSc_{0.08} 3 种阴极材料的活化能分别为 0.094、0.097 和 0.103 eV, 说明 Sc 的掺杂会对阴极材料的电子传输有一定的阻碍作用。这是由于在钙钛矿氧化物中, O 的 2p 轨道与 B 位元素 3d 轨道重叠实现在 B-O-B 间进行电荷转移^[13,18], 传导机制如下:



而 Sc 在氧化物中具有稳定的 +3 价, 且 O 的 2p 轨道与 Sc 的 3d 轨道不重叠, 电子很难通过 Sc 的 B-O-B 间传输。同时在 XPS 的分析结果中可知, Sc³⁺ 的引入使阴极材料中 Co⁴⁺ 和 Fe⁴⁺ 的含量也减小, 使得阴极材料电子传导的载流子浓度降低, 降低了 LSCFSc 阴极材料的电导率。还有一方面原因是 Sc 掺杂后使 LSCFSc 阴极材料的晶体结构由立方相向六方相转变, 在一定程度上也降低了阴极材料的电导率^[16,19]。但在 300~800 °C 温度范围内 3 种阴极材料的电导率均大于 100 S/cm, 符合电极材料对电导率的基本需求。

2.5 极化阻抗分析

图 5a~5c 为分别采用 LSCF、LSCFSc_{0.04} 和 LSCFSc_{0.08} 阴极材料制备的对称电池在 650~800 °C 测得的交流阻抗谱, 由图中可见对称电池的阻抗谱图由高频弧和低频弧组成。根据 Adler^[20-21] 的理论, 低频部分阻抗与氧气在阴极表面吸附/解离过程有关, 高频部分阻抗与电荷转移有关^[22], 因此阴极的阻抗谱采用图 5a~5c 中所示的等效电路进行拟合, 为了分析 Sc 掺杂后对阴极材料极化阻抗的影响, 已在图 5a~5c 中将对称电池的欧姆阻抗去除, 3 种阴极拟合得到的极化阻抗结果如表 3 所示。

经拟合后 LSCF 对称电池在 650、700、750、800 °C 的极化面电阻分别为 1.958、0.823、0.403、0.211 Ω·cm², 而 LSCFSc_{0.04} 对称电池在 650、700、750、800 °C 下的

极化面电阻为 1.549、0.335、0.124、0.028 Ω·cm², LSCFSc_{0.08} 对称电池在相同温度下的极化面电阻分别为 0.505、0.171、0.060、0.026 Ω·cm²。在各个温度下 LSCFSc_{0.08} 阴极都表现出最低的极化面电阻值, LSCFSc_{0.08} 阴极在 800 °C 下测得的极化面电阻值 R_{ASR} 相比 LSCF 阴极下降了约 87.7%。极化面电阻值的降低主要来自于低频部分 R_2 极化阻抗的贡献, LSCFSc_{0.08} 阴极材料在各个温度下均比 LSCF 阴

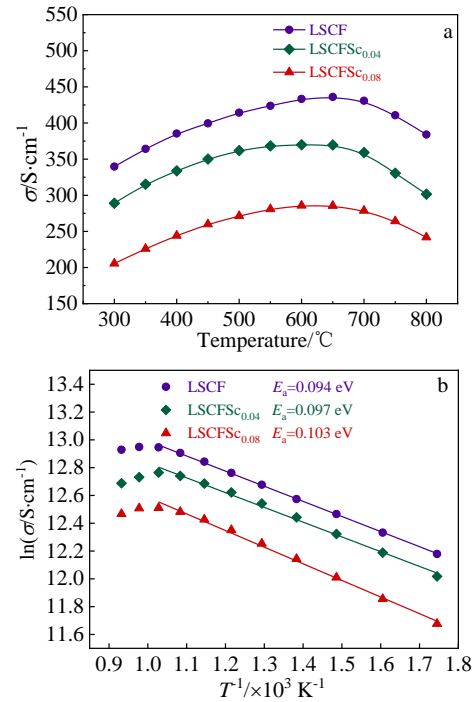


图 4 LSCFSc_x(x=0, 0.04, 0.08) 阴极材料的电导率及阿伦尼乌斯曲线

Fig.4 Conductivity (a) and Arrhenius curves (b) of LSCFSc_x cathode (x= 0,0.04, 0.08)

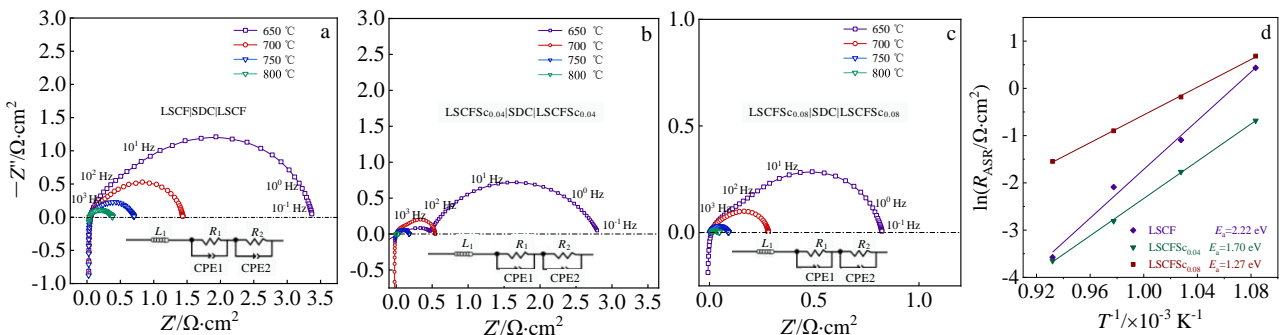


图 5 不同阴极材料的交流阻抗谱及不同阴极材料极化面电阻 R_{ASR} 与温度的 Arrhenius 曲线

Fig.5 AC impedance spectra of different cathode materials: (a) LSCF|SDC|LSCF symmetric cell, (b) LSCFSc_{0.04}|SDC|LSCFSc_{0.04} symmetric cell, (c) LSCFSc_{0.08}|SDC|LSCFSc_{0.08} symmetric cell; (d) Arrhenius curves of R_{ASR} and temperature of polarization surface resistance of different cathode materials

表 3 LSCF|SDC|LSCF、LSCFSc_{0.04}|SDC|LSCFSc_{0.04} 和 LSCFSc_{0.08}|SDC|LSCFSc_{0.08} 3 种对称电池的极化阻抗

Table 3 Polarization impedance of LSCF|SDC|LSCF, LSCFSc_{0.04}|SDC|LSCFSc_{0.04} and LSCFSc_{0.08}|SDC|LSCFSc_{0.08} symmetry cell

Sample	T/°C	R ₁ /Ω·cm ²	R ₂ /Ω·cm ²	R _{ASR} /Ω·cm ²
LSCF	650	0.751	2.606	1.958
	700	0.360	1.052	0.823
	750	0.071	0.620	0.403
	800	0.015	0.346	0.211
LSCFSc _{0.04}	650	0.706	1.909	1.549
	700	0.316	0.253	0.335
	750	0.148	0.062	0.124
	800	0.031	0.017	0.028
LSCFSc _{0.08}	650	0.531	0.308	0.505
	700	0.179	0.105	0.171
	750	0.070	0.034	0.060
	800	0.030	0.013	0.026

极材料的 R₂ 阻抗值下降了约 1 个数量级, 表明 Sc 掺杂后提升了氧气在阴极材料表面的吸附/解离能力。图 5d 为 LSCF、LSCFSc_{0.04} 和 LSCFSc_{0.08} 阴极材料的极化面电阻和温度的 Arrhenius 曲线, 通过斜率计算得到 3 种阴极材料的氧还原反应(ORR)的表观活化能 E_a。LSCFSc_{0.08} 阴极材料表现出最低的表观活化能(E_a=1.27 eV), 相比 LSCF 的表观活化能(E_a=2.22 eV)降低了约 42.8%, 表明 LSCFSc_{0.08} 阴极

材料具有较低的氧还原反应能垒, 表现出较高的电催化活性。

2.6 单电池性能

本实验以 Ni-SDC 为阳极, SDC 为电解质, 分别以 LSCF 和 LSCFSc_{0.08} 为阴极制备了阳极支撑型单电池。以湿 H₂ 为燃料, 空气为氧化剂, 测试 Ni-SDC|SDC|LSCF 和 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 2 种单电池的开路电压和功率密度如图 6 所示。

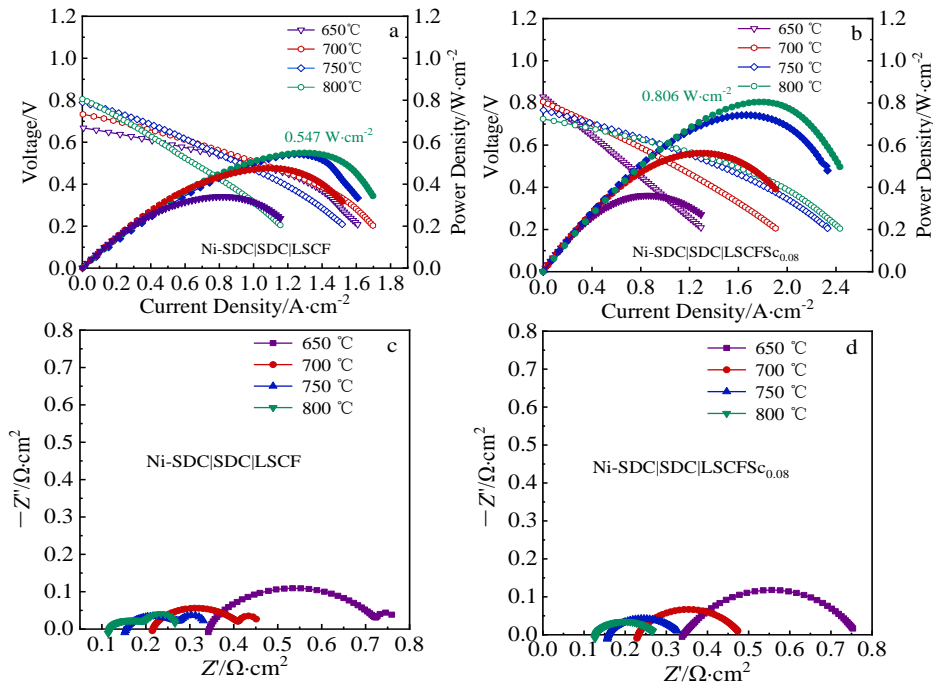


图 6 不同温度下单电池的输出伏安特性及功率密度曲线和阻抗谱

Fig.6 Output voltammetric characteristics, power density curves (a, b) and impedance spectra (c, d) of single cell at different temperatures

从图 6a 和 6b 可以看出, Ni-SDC|SDC|LSCF 单电池在 650、700、750、800 °C 的最高功率密度可以达到 341、476、542、547 mW/cm^2 , 而 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 单电池在 650、700、750、800 °C 的最高功率密度可以达到 362、562、742、806 mW/cm^2 。以 LSCFSc_{0.08} 为阴极材料的单电池在各个温度测得的功率密度都要优于以 LSCF 为阴极材料的单电池, 并且在 800 °C 下的功率密度相较于 LSCF 为阴极材料的单电池提升将近 47.35%, 说明 LSCFSc_{0.08} 阴极材料具备更加优异的电化学性能。图 6c 与图 6d 分别为 2 种单电池测得的阻抗谱, 从图中可以看出 2 种电池随着温度升高阻抗都在减小, 但以 LSCFSc_{0.08} 为阴

极材料制备的单电池在 800 °C 具有最小的阻抗, 使得 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 单电池具有最佳电化学性能。

图 7 为经单电池测试后 Ni-SDC|SDC|LSCF 和 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 2 种单电池的横截面 SEM 照片, 由图中可见, 采用阳极支撑制备的 2 种单电池内电解质厚度约为 40 μm , 且测试后的电单池阴极、阳极都与电解质界面接触良好, 并无出现开裂、脱落现象, 表明在相同的制备工艺下, LSCFSc_{0.08} 阴极材料相较 LSCF 阴极材料表现出更加优异的电化学性能, Sc 掺杂 LSCF 可以成为改善 LSCF 阴极材料电化学性能的有效手段。

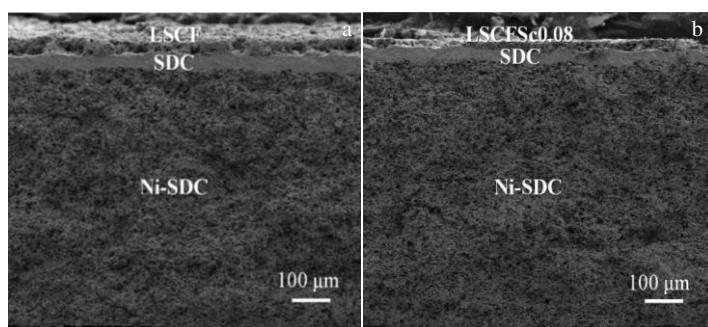


图 7 2 种单电池测试后横截面 SEM 照片

Fig.7 SEM images of cross section of Ni-SDC|SDC|LSCF single cell (a) and Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} single cell (b) after single cell test

3 结论

1) 溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.72}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料存在 2 种结构, 随着 Sc³⁺ 掺杂量增加, 晶体结构由立方相向六方相转变。

2) 随着 Sc³⁺ 掺杂量的增加, LSCFSc 阴极材料的电导率逐渐减小, 但在 300~800 °C 内 LSCFSc_{0.08} 阴极材料的电导率均大于 100 S/cm, 满足阴极材料对电导率的基本要求。

3) Sc³⁺ 掺杂 LSCF 可以显著降低材料的极化阻抗, 由于提升了表面吸附氧的含量, 使 LSCFSc_{0.08} 阴极材料提升表面对氧气吸附、解离能力, 改善了阴极材料的催化活性。LSCFSc_{0.08} 阴极材料在 800 °C 的极化面电阻为 0.026 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 而 LSCF 阴极材料在 800 °C 的极化面电阻为 0.211 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 极化面电阻值下降了约 87.7%。

4) 采用阳极支撑制备的 Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} 单电池在 800 °C 测得的最大功率密度为 806 mW/cm^2 , 相同温度下与 Ni-SDC|SDC|LSCF (最大功率密度为 547 mW/cm^2) 单电池相比, 性能提升了 47.35%, 表明

LSCFSc_{0.08} 有潜力成为固体氧化物燃料电池的候选阴极材料。

参考文献 References

- [1] Yang Guangming, Su Chao, Shi Huangang *et al.* *Energy & Fuels*[J], 2020, 34(12): 15 169
- [2] Raza R, Zhu B, Rafique A *et al.* *Materials Today Energy*[J], 2020, 15: 100 373
- [3] Shen Ronghua, Nie Jingjing, Wang Kai *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2021(1): 1
- [4] Amin R, Karan K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2010, 157(2): B285
- [5] Gong W, Gopalan S, Pal U B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152(9): A1890
- [6] Hwang H J, Moon J W, Lee S. *Journal of Power Sources*[J], 2005, 145(2): 243
- [7] Lee J W, Liu Z, Lei Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2009, 190(2): 307
- [8] Vargas R A, Bonturim E, Andreoli M *et al.* *Materials Science*

- Forum*[J], 2012, 727-728: 657
- [9] Liu Yihui, Zhou Feng, Chen Xiyong *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2021, 51: 425
- [10] Ghamarinia M, Babaei A, Zamani C. *Electrochimica Acta*[J], 2020, 353: 136 520
- [11] Cai Changkun(蔡长焜), Xie Manyi(谢满意), An Shengli(安胜利) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2021, 49(1): 49
- [12] Zhang Chunming, Zheng Yao, Lin Ye *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 191(2): 225
- [13] Zeng Pingying, Ran Ran, Chen Zhihao *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2008, 455(1-2): 465
- [14] Natile M M, Poletto F, Galenda A *et al. Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(6): 17
- [15] Galenda A, Natile M M, Krishnan V *et al. Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(11): 2796
- [16] Cai C K, Xie M Y, Xue K *et al. Nano Research*[J], 2022, 15: 3264
- [17] Heide P. *Surface & Interface Analysis*[J], 2002, 33(5): 414
- [18] Zhang Kun, Ge Lei, Ran Ran *et al. Acta Materialia*[J], 2008, 56(17): 4876
- [19] Kozuka H, Ohbayashi K, Koumoto K. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2015, 16: 026 001
- [20] Adler S B. *Solid State Ionics*[J], 2000, 135(1-4): 603
- [21] Baek S W, Bae J, Yoo Y S. *Journal of Power Sources*[J], 2009, 193(2): 431
- [22] Xie Manyi(谢满意), Cai Changkun(蔡长焜), An Shengli(安胜利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(9): 3099

Crystal Structure and Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cell

Cai Changkun^{1,2,3}, Xie Manyi^{1,2,3}, Wang Lin^{1,2}, Xue Ke^{1,2,3}, Peng Jun^{1,2,3}, Bao Jinxiao^{1,2}, An Shengli^{1,2,3}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

(3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, China)

Abstract: The Sc-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFSc_x, $x=0, 0.04, 0.08$) cathode powders were synthesized by a sol-gel method. The crystal structure, chemical morphology of surface elements, catalytic activity and electrochemical properties of LSCFSc cathode material were systematically analyzed. XRD results show that LSCF has a cubic structure, and the LSCFSc cathode material changes from cubic to hexagonal structure. The conductivity of LSCFSc cathode material decreases with the Sc^{3+} doping, and the conductivity of LSCFSc_{0.08} cathode sample is still greater than 100 S/cm in the temperature range of 300-800 °C. XPS results show that Sc^{3+} doping increases the content of adsorbed oxygen (O_{Ads}) on the surface of LSCFSc cathode material, and the R_{ASR} of polarization surface of LSCFSc_{0.08} cathode material measured at 800 °C is 0.026 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, which is about 87.7% lower than R_{ASR} of LSCF cathode material, which significantly improves the adsorption/dissociation ability of LSCFSc cathode material to oxygen, and enhances the catalytic activity of oxygen. Ni-SDC as the anode material, SDC as electrolyte, and LSCFSc_{0.08} as cathode material assembled into Ni-SDC|SDC|LSCFSc_{0.08} anode-support single cell, the maximum power density is 806 mW/cm² at 800 °C, indicating that Sc^{3+} doping can significantly improve the electrochemical performance of cathode materials.

Key words: solid oxide fuel cell; cathode material; Sc doping; perovskite

Corresponding author: An Shengli, Ph. D., Professor, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: san@imust.edu.cn