

纳米纤维状LSCF@GDC复合氧电极在可逆固体氧化物燃料电池中的应用

孙 旭^{1,2}, 张炳奇^{1,2}, 赵婧琦^{1,2}, 孙 越^{1,2}, 刘 欣^{1,2}, 周洪洋^{1,2}

(1. 大唐东北电力试验研究院有限公司, 吉林 长春 130102)

(2. 吉林省电站材料重点实验室, 吉林 长春 130102)

摘要: 可逆固体氧化物燃料电池 (reversible solid oxide fuel cell, RSOFC) 在理论层面能实现较高的能量转换效率, 进一步提升电流密度以增加产氢量和输出电流是其广泛应用的要点。然而, 氧电极催化活性不足已成为可逆固体氧化物电池应用的阻碍。本实验运用静电纺丝技术制备了具有可逆氧析出/还原电催化活性的复合型 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) @ $(\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20})\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 纳米纤维。结果表明, 相较于传统溶胶-凝胶法合成的氧电极材料, 本研究的三维纳米纤维结构氧电极大幅降低了电极极化阻抗, 提升了放电功率密度和电解电流密度, 并在长期测试中呈现出较好的可逆性和稳定性, 证实了电极形貌工程调控在扩大催化界面和反应位点方面的优势。

关键词: 可逆固体氧化物燃料电池; 氧电极; 静电纺丝; LSCF@GDC

中图法分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3203-07

1 引言

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 作为第3代燃料电池, 意义重大、价值非凡, 能将燃料化学能直接高效转化为电能, 以高能量转化效率、低环境污染、无噪声等特性, 成为21世纪革命性能源技术, 减少能源浪费, 降低环境污染与破坏, 运行安静, 创造舒适环境^[1-4]。固体氧化物电解电池 (solid oxide electrolysis cell, SOEC) 可利用余电、余热电解水和 CO_2 , 将电能转化为化学能存储, 为能源调配和利用提供新途径, 解决供需不平衡问题^[5-8]。结合两者的可逆固体氧化物燃料电池 (reversible solid oxide fuel cell, RSOFC) 运行原理如图1所示, 其构建的能源系统清洁、环保、可持续, 适应现代社会能源需求与环保要求, 几乎不产生污染物, 符合绿色发展追求, 保证能源长期稳定供应, 为人类持续发展提供保障, 受到广泛关注, 成为能源领域重要研究发展方向^[9-10]。

为了有效降低可逆固体氧化物电池的工作温度, 通常情况下, 电池会采用超薄电解质的氢电极支撑结构, 其中电池整体的损耗主要是由氧电极的极化现象所主导^[11]。然而, 随着工作温度降低, 氧电极材料的反应活性将显著降低, 直接导致了氧电极极化阻抗的增加, 进而使

得电流密度明显降低, 功率也随之下降。所以, 要实现可逆固体氧化物燃料电池的中温化, 关键之处就在于提升氧电极的性能^[12]。在氧电极构建领域, 由电子导电钙钛矿氧化物与离子导电氧化物构成的复合氧电极已展现出独特的性能优势^[13]。该复合氧电极能够有效规避在高温运行过程中任何一种氧化物出现过渡烧结的现象, 进而能够维持氧电极的长期耐久性, 同时实现其性能的显著提升。此外, 除了要采用具备高催化性和高导电性的材料之外, 还需对电极结构进行精准调控, 使得电子、离子和气相之间的电化学活性三相边界 (three-phase boundary, TPB) 区域广泛拓展, 确保电子、离子和孔隙通道的结构稳定与传质畅通^[14-15]。因此, 复合型氧电极在当前可逆固体氧化物电解电池中获得广泛应用, 成为推动相关领域发展的关键因素^[16]。

静电纺丝工艺作为一种制备复合陶瓷纳米纤维的有效技术, 其工作原理是通过注射器对粘性流体的流动加以控制, 并借助高压直流电源在粘性流体上施加以电场力, 致使注射器针尖形成的液体球表面受力不均^[17-18]。当电场的作用力超出粘性流体的表面张力时, 注射器喷头位置的液滴便会形成呈泰勒锥状的纳米纤维, 并沉积于收集板上。经静电纺丝制备所得的纤维, 其直径通常处于纳米量级, 具备良好的均一性和高孔隙率。近期研

收稿日期: 2024-12-13

基金项目: 吉林省科技发展计划(20230201150GX)

作者简介: 孙 旭, 男, 1988年生, 博士, 大唐东北电力试验研究院有限公司(吉林省电站材料重点实验室), 吉林 长春 130102, 电话: 0431-81137943, E-mail: 380541075@qq.com

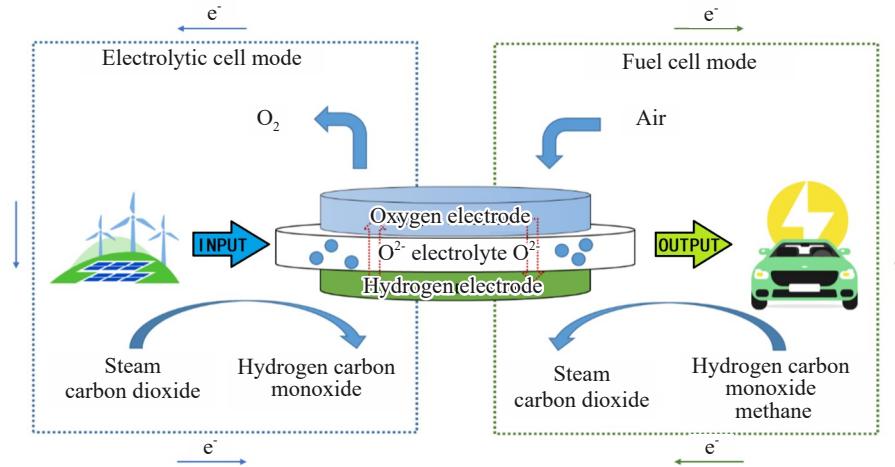


图1 可逆固体氧化物燃料电池的运行原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the operating principle of a RSOFC

究团队采用静电纺丝法制备了具有梯度连续孔结构的 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)@($\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$)(GDC)纳米复合纤维薄膜，并在不同温度下对 LSCF@GDC 复合纤维进行热处理，通过对产物样品进行理化性能分析，筛选出适合于可逆固体氧化物燃料电池的纳米纤维氧电极材料。

2 实验

2.1 LSCF@GDC 复合纤维氧电极的制备

首先，将满足产物化学计量比的硝酸镧、硝酸锶、硝酸钴、硝酸铁、硝酸铈以及硝酸钆添加至 N,N - 二甲基甲酰胺(DMF)中。待硝酸盐完全溶解后，加入的聚乙烯吡咯烷酮(PVP，分子量为 130 万)，于室温下搅拌 24 h，获得均匀的红褐色混合溶胶。随后，加入适量直径为 150~200 nm 的聚苯乙烯 PS 微球，磁力搅拌 12 h，制得前驱体溶胶。

将上述前驱体溶胶装入注射器，固定于纺丝机上。设定纺丝参数：针头与滚筒之间的距离为 18 cm，正负电

压为 15 kV，推液速度为 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。纺丝完成后，取下收集到的呈纺布形式的 PVP 基复合纤维薄膜生坯，进行烘干处理，随后分别置于 800、900、1000、1100 °C 的空气气氛下进行 5 h 热处理，复合纤维的有机成分被去除，从而得到 LSCF@GDC 纳米纤维熟坯，结束后自然冷却至室温，实验过程如图 2 所示。

2.2 氢电极支撑体半电池的制备

通过流延法制备氢电极支撑体(氧化镍/氧化钇稳定氧化锆， NiO/YSZ)，随后采用丝网印刷法涂刷电解质层(氧化钇稳定氧化锆，YSZ)，历经脱脂、一次烧结(温度为 1100 °C)、二次烧结(温度为 1380 °C)处理；待冷却至室温后，使用丝网印刷法制备阻挡层(氧化钆掺杂氧化铈，GDC)，并于 1100 °C 进行烧结；再次冷却至室温后，形成 NiO/YSZ/YSZ/GDC 半电池，接着使用丝网印刷法印刷上述 LSCF@GDC 复合纳米纤维氧电极。将有机粘结剂(含 3% 乙基纤维素的松油醇)和氧电极粉末混合(质量比 9:1)，手工研磨 30 min 后形成均匀的电极浆料。将浆料涂覆在 GDC 阻挡层上，以 3 °C/min 的升温速率升至

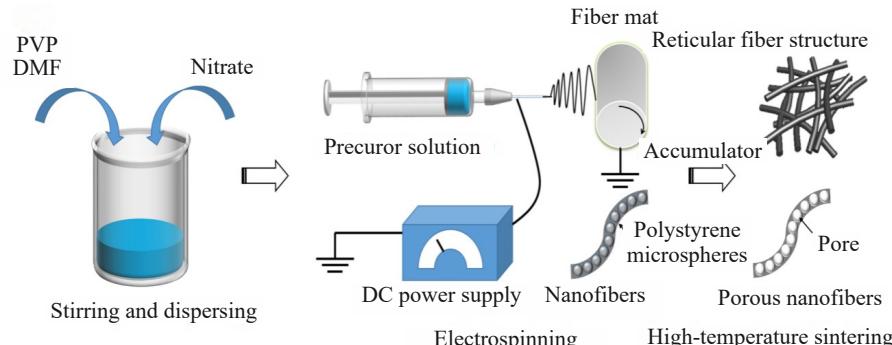


图2 LSCF@GDC 复合纳米纤维反应流程图

Fig.2 Reaction flow chart of LSCF@GDC composite nanofiber

800 °C烧结3 h后自由降温,最终成功制备出NiO@YSZ/YSZ/GDC/LSCF@GDC全电池。将导电铂膏涂在两个电极表面进行电流采集,制备的对称电池片竖立在氧化铝管上。在SOFC模式中,氢电极通入经过水(30 °C)的H₂,氧电极则持续通入空气作为反应气体;在SOEC模式中,氢电极通入60 mL/min的氢气和0.6 mL/h的水,氧电极通入80 mL/min的空气,采用银丝将所制备的电池与电化学工作站连接。

2.3 材料理化性能表征与电池性能测试

采用日本岛津桌面型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用扫描电子显微镜(SEM)对电极形貌进行研究。采用单色Al K α 辐射($h\nu=1486.6$ eV)对复合电极的表面进行X射线光电子能谱(XPS)分析,校正后的C 1s峰位于284.8 eV。在电池测试过程中,向氢电极提供流量为20 mL·min⁻¹的湿氢气(3% H₂O/H₂),向氧电极输入流量为60 mL·min⁻¹的湿空气(3% H₂O/air)。电化学工作站在600~900 °C范围内以100 °C的间隔进行电化学测量,在10 mV·s⁻¹的扫描速度下记录I-V曲线。通过记录时间电流曲线来评价SOFC模式和SOEC模式的长期稳定性。

3 结果与讨论

3.1 复合电极理化性能表征

微观结构是检验稳定纺丝后的直接证据,图3是所得的LSCF-GDC生坯纤维在煅烧前的微观形貌。由于未经过高温煅烧,此时的纤维是硝酸盐与聚合物的混合物,但从图中可明确纤维材料已成功制备,宽度约为100 nm。随后,将该白色前驱体在高温空气环境下烧结,高温煅烧后的XRD图谱(图4)表明,混合氧电极由立方钙钛矿结构的LSCF晶相以及立方萤石结构的GDC晶相组成,且没有其他杂峰产生。这意味着LSCF和GDC具有良好的化学相容性,在烧结过程中二者没有发生化学反应。这些相结构的数据有力地证明了LSCF-GDC纤维材料的成功合成,在不同工作条件下进行烧结,优化形貌,可能有助于进一步提升性能,该系列材料在固体氧化物燃料电池等领域表现出潜在的应用价值。

为稳定获得具有三维结构的纳米纤维,将上述静电纺丝获取的复合纤维膜生坯,分别置于800、900、1000、1100 °C的空气氛围下进行热处理,并对这4组样品进行扫描电镜分析。在经历高温热处理的过程中,LSCF-GDC/PVP复合纤维里的有机成分PVP被去除。如图5a所示,经800 °C热处理后,纤维表面光滑细长、连续均匀且无断点,长丝状纤维相互间无序堆叠,构筑成多孔且连续的网状结构。经900 °C热处理后,图5b中的纤维微观形貌相较图5a略显粗糙,整体结构依然维持着均匀连续的长丝状态以及多孔的微观结构,烧结温度的提升致使

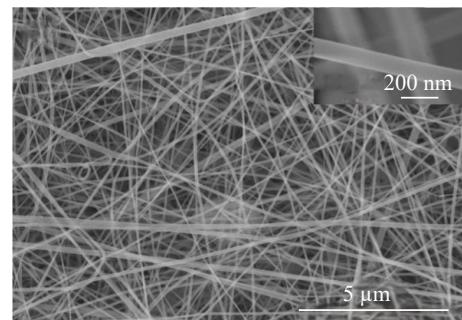


图3 复合纤维薄膜生坯的SEM照片
Fig.3 SEM image of green body of composite fibers film

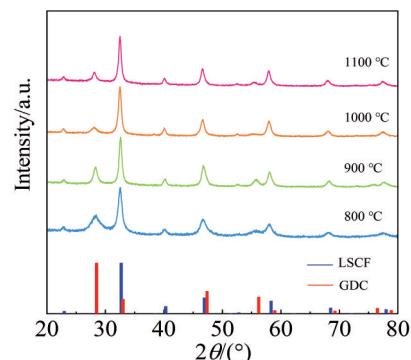


图4 LSCF@GDC纤维熟坯的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of sintered body of LSCF@GDC fibers

纤维产生了更大程度的收缩。对比发现,图5a、5b所呈现的微观结构能够提供更高的比表面积与更大的孔隙率(表1),经测量,所得纳米纤维的比表面积(BET)为30 m²·g⁻¹。高比表面积为氧电极中氧气的传输供应了大量的优质通道,使三相边界(TPBs)上的反应活性位点增加,有利于提升氧电极的催化活性。因此,经800和900 °C处理形成的具有多孔网络结构的纤维材料,更适用于固体氧化物燃料电池的氧电极。

图5c与5d分别呈现了在1000和1100 °C下烧结所得纳米纤维的SEM照片。对于图5c中的形貌,纤维依然保持着连续的长丝状微观形貌。尽管纤维在图中没有呈现出断点现象,但却开始涌现出大量轻微的结点。与此同时,纤维的均匀性与光滑度都发生了显著的降低。这种现象表明,纳米纤维的多孔骨架结构在面对高温烧结的过程中,表现出耐受性不足的问题。随着烧结温度的不断攀升,纤维所产生的收缩程度逐渐增大,进而导致纤维的形变程度也随之增大。显而易见,当纳米纤维在1000 °C的条件下进行热处理后,与低温烧结所获得的样品相比,出现了明显的品质下降。从图5d的内容来看,当烧结温度进一步升高至1100 °C时,纤维出现了极为显著的大量团聚以及断点现象。在这种情况下,纤维发生了大量熔断并且出现颗粒团聚的状况,由此导致原有的

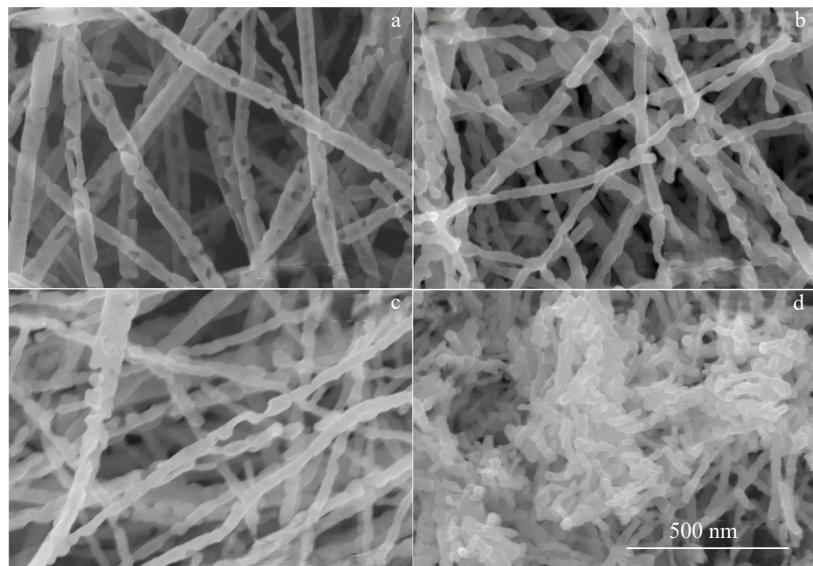


图 5 不同温度烧结后的 LSCF@GDC 纳米纤维 SEM 照片

Fig.5 SEM images of LSCF@GDC nanofibers sintered at different temperatures: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, and (d) 1100 °C

表 1 不同热处理条件下 LSCF@GDC 纳米纤维氧电极的性能对比

Table 1 Performance comparison of LSCF@GDC nanofibers oxygen electrodes under different heat treatment conditions

Temperature/°C	800	900	1000	1100
Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	25.3	30.0	10.2	5.6
Polarization impedance/Ω·cm ²	0.40	0.38	0.50	0.69

多孔骨架结构彻底丧失。基于以上原因,通过在 1100 °C 这一温度点进行烧结制备所得的纳米纤维,无法满足作为固体氧化物燃料电池氧电极材料的性能要求与应用标准。

此外,氧电极的极化阻抗测试结果(图 6)表明,经 900 °C 热处理后的 LSCF@GDC 纳米纤维展现更低的极化阻抗数值,与前述 SEM 的结果相对应。进一步与机械混合 LSCF+GDC 的样品进行对比,研究发现,纳米纤维结构展现较低的极化阻抗,这意味着电池在工作过程中内部电阻较小,且多孔结构更有利于气体扩散或电极内部的物质传输,能够更有效地将化学能转化为电能,为优化电池设计和提高性能提供依据。

在钙钛矿氧化物的性能研究中,其电催化活性与诸多因素密切相关。其中,电催化活性主要与 B 位元素存在紧密相关,例如 LSCF 中,B 位元素 Co、Fe 及 O 在电催化中相互影响,其中基于 Co、Fe 的可变价态、增强了电子传导、改变电子结构影响吸附能力与稳定性,调控催化剂活性。鉴于此,为了精准确定 Co、Fe、O 元素的价态及各价态所占比例,进而深入探究材料的性能与特性,对纤维样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析就显得至关重要。图 7 是经 900 °C 烧结处理后的 LSCF@GDC 纳米纤

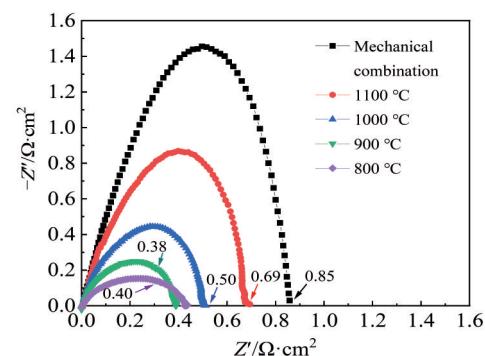


图 6 不同热处理条件下 LSCF@GDC 纳米纤维氧电极与机械复合 LSCF+GDC 的极化阻抗对比(测试温度 800 °C)

Fig.6 Comparison of polarization impedance of LSCF@GDC nanofibers oxygen electrodes and mechanically compounded LSCF+GDC under different thermal treatment conditions (test temperature is 800 °C)

维样品的 Co、Fe、O 元素的能级光谱。通过对该光谱的深入分析可知,Co、Fe 阳离子均呈现混合价态。进一步对拟合峰展开详细分析,结果表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的相对含量比为 1.6。这一数据清晰地显示出,在该纳米纤维样品中, Fe^{2+} 的含量显著地高于 Fe^{3+} 的含量。根据已有的相关报道内容, Fe^{2+} 能够有效诱导氧电极氧空位的形成。进一步对 O 元素的分析可知,存在吸附态氧、晶格氧和空位氧,其中空位氧的形成对于氧电极的氧还原/析出过程而言,具有明显的加速作用,进而对整体的性能产生重要影响。

图 8 为 $\text{NiO}@\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{GDC}/\text{LSCF}@\text{GDC}$ (900 °C) 单电池的截面形貌图片,电池呈现层状结构,图中电解质

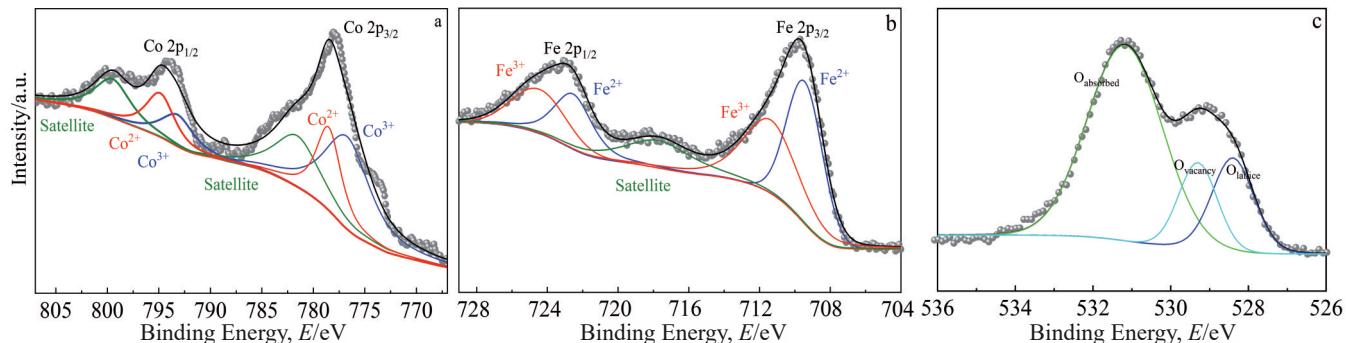


图7 复合电极的X射线光电子能谱

Fig.7 XPS spectra of composite electrodes: (a) Co, (b) Fe, and (c) O

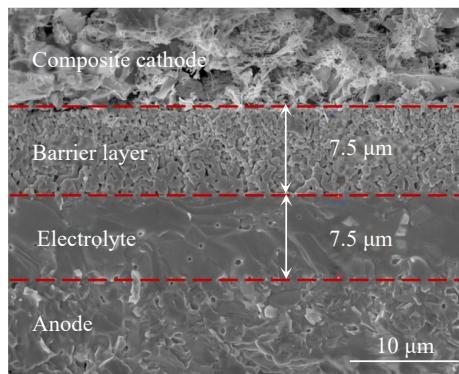


图8 单电池 NiO@YSZ/YSZ/GDC/LSCF@GDC 的横截面 SEM 照片

Fig.8 Cross-sectional SEM image of a single cell NiO@YSZ/YSZ/GDC/LSCF@GDC

YSZ致密且无裂纹,厚度约为7.5 μm,为防止电解质与氧电极反应形成高阻绝缘相,引入GDC阻挡层,阻挡层厚度同为7.5 μm,阻挡层与氧电极和电解质层结合紧密。复合氧电极疏松和多孔的微观结构特征尤为明显(由于设备问题仍存在部分团聚),这为氧电极的极化反应提供了更多的载流子传输通道和有效的电流收集,有利于降低氧电极的极化电阻,进而提高单电池的电化学性能。因此,通过对单电池的微观结构的分析可知,将静电纺丝技术制得的一维纳米纤维用作固态氧化物电池的氧电极材料,其特殊的梯级孔道结构可提供高的开放孔隙率和连续的电子和离子传导路径,增大三相界面和比表面积,促进气体畅通的传输。

3.2 复合电极电化学性能表征

基于上述精心制备的单体电池片,全面深入地开展了RSOFC性能测试工作。具体而言,LSCF@GDC(900 °C)氧电极的V-I曲线随工况温度的变化情形在图9中清晰地展现出来。当对该氧电极施加的电压固定为1.4 V,且温度处于600~900 °C这一范围区间时,相应产生的电流密度依次分别为2.1、1.65、1.00以及0.54 A·cm⁻²。

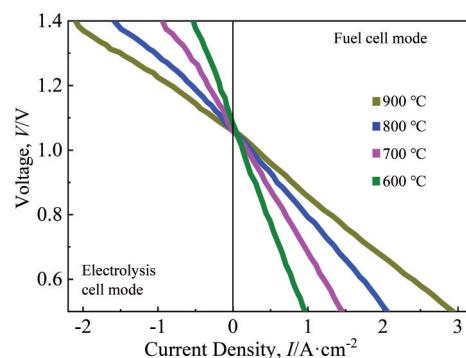


图9 LSCF@GDC复合电极的V-I曲线

Fig.9 V-I curves of LSCF@GDC composite electrodes

这些数据从侧面反映出温度对于该氧电极电流密度变化的显著影响,也为后续对于电池性能的深入分析提供了重要的数据支撑。

图10详细地展示了基于LSCF@GDC(900 °C)氧电极所组装的燃料电池功率-电压-电流曲线。特别值得关注的是,在900 °C这一特定温度条件下,所测电池能够实现的最大输出功率达到了1.22 W·cm⁻²。三维复合氧电极可将催化反应活性区域从有限的三相边界扩展到整个

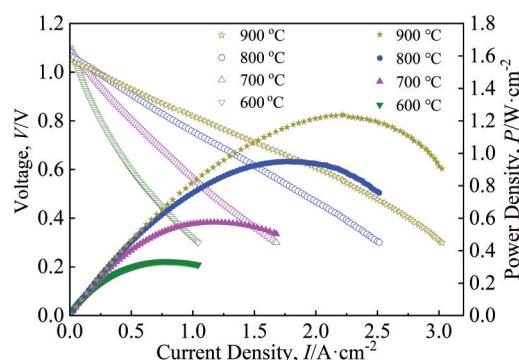


图10 基于LSCF@GDC复合电极单体燃料电池的P-V-I曲线

Fig.10 P-V-I curves of single fuel cell based on LSCF@GDC composite electrodes

氧电极,从而增强可逆固态氧化物燃料电池的性能。这一功率数值不仅代表着该燃料电池在给定条件下的性能表现,更是从一定程度上预示了其在相关应用领域中所能发挥的实际效能和潜在价值。

进一步来看,图 11 所呈现的是针对组装电池的电压-时间稳定性测试曲线。在整个测试过程中,采用恒电流模式来进行充放电操作。其中,氢电极通入的是 3% H_2O +97% H_2 的混合气体,而氧电极则持续通入空气作为反应气体。经过连续长达 150 h 的不间断测试,所组装的电池在整个测试时间段内,电压始终保持稳定,未出现任何衰减现象,如图 12 对反应后的电池进行 SEM 截面观察,氧电极与隔离层接触情况较好,未见明显的分层现象,进一步证明该电池具有良好的稳定性。

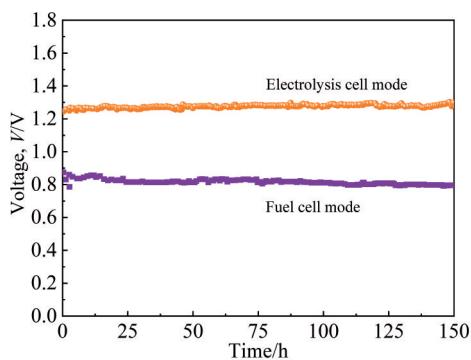


图 11 燃料电池和电解池模式下的稳定曲线

Fig.11 Stabilization curves in fuel cell and electrolysis cell mode

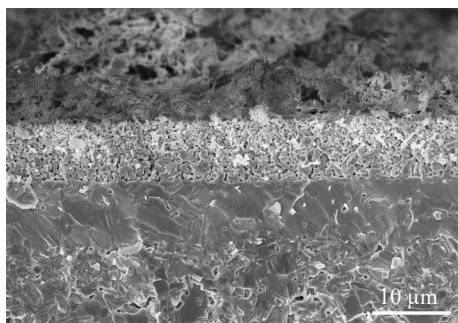


图 12 测试后的单电池横截面 SEM 照片

Fig.12 Cross-sectional SEM image of a single cell after test

4 结论

1) 通过静电纺丝技术制备了复合氧电极材料。
2) LSCF 和 GDC 具有良好的化学相容性,800 和 900 ℃热处理后的纤维适用于固体氧化物燃料电池氧电极, Fe^{2+} 能诱导氧电极氧空位形成, 加速氧还原/析出过程。

3) 单电池截面形貌显示,各层结合紧密,复合氧电极微观结构有利于提高电池性能。

4) RSOFC 性能测试表明,LSCF@GDC 氧电极的电流密度随温度变化,900 ℃时燃料电池最大输出功率为 $1.22 W \cdot cm^{-2}$,且组装电池在 150 h 内电压无衰减,稳定性良好。

参考文献 References

- [1] Yu X D, Wang Z H, Ren R Z et al. *ACS Energy Letters*[J], 2022, 7 (9): 2961
- [2] Abdalla A M, Hossain S, Azad A T et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2018, 82(part 1): 353
- [3] Dong Lexian(董乐贤), Zheng Qun(郑群), Huang Yue(黄悦) et al. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*[J], 2023, 12(1): 131
- [4] Boldrin P, Brandon N P. *Nature Catalysis*[J], 2019, 2(7): 571
- [5] Hauch A, Küngas R, Blennow P et al. *Science*[J], 2020, 370 (6513): eaba6118
- [6] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334(6058): 935
- [7] Hartvigsen J, Elangovan S, Elwell J et al. *ECS Transactions*[J], 2017, 78(1): 2953
- [8] Nechache A, Stéphane Hody. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2021, 149: 111322
- [9] Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C et al. *Nature Energy*[J], 2016, 1: 15014
- [10] Ding H, Wu W, Jiang C et al. *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1907
- [11] Shang Fengjie(尚凤杰), Li Qinlan(李沁兰), Shi Yongjing(石永敬) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2021, 52(7): 7032
- [12] Zhou Yongjun(周永军), Lv Zhe(吕喆), Xu Shifeng(徐世峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(9): 3273
- [13] Shimada H, Yamaguchi T, Kishimoto H et al. *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 5432
- [14] Bian W, Wu W, Gao Y et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31: 2102907
- [15] Wu Wei, Ding Hanping, Zhang Yunya et al. *Advanced Science*[J], 2018, 5: 1800360
- [16] Xu Na(徐娜), Sun Mengzhen(孙梦真), Geng Duo(耿多) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(11): 3885
- [17] Aruna S T, Balaji L S, Kumar S S et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 67: 673
- [18] Jiang S P. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44: 7448

Application of Nanofibrous LSCF@GDC Composite Oxygen Electrodes in Reversible Solid Oxide Fuel Cells

Sun Xu^{1,2}, Zhang Bingqi^{1,2}, Zhao Jingqi^{1,2}, Sun Yue^{1,2}, Liu Xin^{1,2}, Zhou Hongyang^{1,2}

(1. Datang Northeast Electric Power Test & Research Institute Co., Ltd, Changchun 130102, China)

(2. Jilin Provincial Key Laboratory of Power Station Materials, Changchun 130102, China)

Abstract: Reversible solid oxide fuel cell (RSOFC) can theoretically achieve a relatively high energy conversion efficiency. The key to its widespread application is the increased hydrogen production and output current by further enhancing the current density. However, insufficient catalytic activity of the oxygen electrodes has become an obstacle to the application of RSOFC. The research successfully prepared the composite LSCF@GDC nanofibers with reversible oxygen evolution and reduction electrocatalytic activity synthesized by electrospinning technique. Results show that, compared with the oxygen electrodes materials synthesized by the traditional sol-gel method, the oxygen electrodes with three-dimensional nanofiber structure in this work described greatly reduces the battery polarization impedance, increases the discharge power density and electrolytic current density, and shows better reversibility and stability in long-term tests. This research confirms the advantage of electrode morphology engineering control in expanding the catalytic interface and reaction sites.

Key words: RSOFC; oxygen electrode; electrospinning; LSCF@GDC

Corresponding author: Sun Xu, Ph. D., Datang Northeast Electric Power Test & Research Institute Co., Ltd (Jilin Provincial Key Laboratory of Power Station Materials), Changchun 130102, P. R. China, Tel: 0086-431-81137943, E-mail: 380541075@qq.com