

Ca 掺杂 LNF 阴极材料的制备与电化学性能改善

谢满意^{1,2}, 蔡长焜^{1,2}, 安胜利^{1,2}, 郜建全^{1,2}, 薛柯^{1,2}, 彭继华^{1,2}

(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)

摘要:近年来, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料因在金属连接体下具有优异的抗铬毒性性能备受关注, 但其电化学性能相对较低。通过 Ca^{2+} 掺杂 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) 阴极材料改善电化学性能, 实验采用甘氨酸燃烧法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LCNF) 阴极材料, Ca^{2+} 掺杂量 $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 。利用 XRD 衍射表征材料的物相组成, SEM 观察阴极材料的微观结构, XPS 分析阴极材料表面元素的化学形态, 电化学交流阻抗谱技术分析阴极材料的电化学活性。结果表明, LCNF 阴极材料随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 氧还原反应活化能减小, 这一现象与 DRT (弛豫时间分布) 分析结果相吻合。LCNF ($x=0.20$) 阴极材料在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 具有最小的极化阻抗 ($0.88\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), 与 LNF 阴极材料相比表现出更加优异的氧催化活性, 使 LCNF 阴极材料在 IT-SOFC 具有更加广阔的应用前景。

关键词: 钙钛矿型阴极材料; $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$; 掺杂; 极化电阻; 弛豫时间分布

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3099-08

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种全固态、高效清洁、环境友好型能量转换装置, 被视为 21 世纪重要的绿色能源技术之一。目前 SOFC 的发展趋势是降低其运行温度至 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的中温或更低的温度。但是随着 SOFC 工作温度的降低, 阴极材料出现氧催化还原活性下降、材料选择等一系列问题^[1,2]。因此开发新型 IT-SOFC 阴极材料成为该领域研究方向之一。现在研究较多的阴极材料包括 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) 等, LSM 阴极是一种纯电子导电材料, 在中低温条件下具有较大的极化阻抗^[3], 不适用于中低温 SOFC; LSCF 阴极材料在中温时是混合离子电子导体(MIEC), 具有较高的氧催化活性。但 LSCF 阴极在长期使用时, 由于体相和表面相的化学势不同, 导致 Sr 在阴极表面析出, 表面析出的 Sr 与 H_2O 或 CO_2 作用形成其它物相薄膜, 覆盖在阴极表面, 使其电化学性能降低^[4]。

在中低温条件下, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF) 阴极在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时电导率达到 $580\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 为传统阴极 LSM (电导率为 $180\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 的 3 倍^[5,6], 且具有较低的过电位。刘等研究也表明 LNF 比 LSM 具有更稳定的电化学性能, Fe-Cr 合金存在时, 其界面上没有 Cr 沉积, LNF 有抑制 Cr 沉积的作用。然而, 在相同的烧结温度下 LNF 较 LSM 更易与 ZrO_2 基电解质反应^[7,8], 在高于

$1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时 LNF 与 ZrO_2 基电解质反应生成绝缘相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 使燃料电池性能降低。

钙钛矿 ABO_3 阴极材料的性能可通过 A 位掺杂碱土、稀土元素和 B 位掺杂过渡金属元素得以改善^[9]。如 A 位掺杂的铁酸镧 ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$) 在工作温度下具有较高的催化活性和混合离子电子导电性 ($\sigma_{\text{etotal}} > 100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)^[10-12]。近年来, LNF 作为一种潜在的阴极材料已引起人们的广泛关注。稀土元素 La (离子半径为 0.136 nm) 为离子导电钙钛矿氧化物提供优良的 A 位阳离子, 用 Sr^{2+} (0.144 nm) 取代 A 位上的 La^{3+} , 通过形成氧空位和 Fe 的氧化, 从而实现整体电荷中性^[5,13-16]。如 R. Chiba 等人^[13]研究 Sr^{2+} , Ni^{2+} 共掺杂后的 $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LSNF) 材料, 发现当 Fe 的含量大于 0.5 时, 其在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍能保持单一的钙钛矿相, 具有良好的热稳定性; LSNF 的晶体结构和电子电导率与其组成密切相关。当 Ni 和 Sr 的总浓度小于 0.4 时, 它处于正交相。但随着 Ni 和 Sr 的总浓度增加到或大于 0.6 时, 晶体结构为立方相。当 Ni 和 Sr 的总浓度在 0.6 左右时, 电子电导率出现了峰值, 且 LSNF 电导率表现出金属温度依赖性。T. Montini 等人^[8]研究 Sr^{2+} 对 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 阴极 A 位掺杂, 发现 Sr 在钙钛矿中的溶解度极限为 0.2~0.3。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 的电导率随 Sr^{2+} 掺杂量增加而提高, 在 $x=0.09$ 时达到最大值。

收稿日期: 2019-09-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51974167)

作者简介: 谢满意, 男, 1995 年生, 硕士生, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: 2689771401@qq.com

与 Sr^{2+} 半径相比, Ca^{2+} 的半径 (0.134 nm) 与 La^{3+} 的半径 (0.136 nm) 更接近, Ca 的掺杂更易于形成稳定的结构。通过研究 Ca^{2+} 掺杂对钙钛矿 LCNF 阴极的影响, 扩展对 LNF 阴极材料的认识。

目前, 通过 Ca^{2+} 掺杂对 LNF 阴极材料电化学性能改性的研究相关报道较少, 且 LNF 阴极材料在阴极氧还原反应作用机理尚不清晰。研究 LNF 阴极材料在较低的掺杂量 ($x \leq 0.2$) 下, 本实验 Ca^{2+} 掺杂对 LNF 阴极材料的结构、电导率和电化学性能的影响, 并采用 DRT (弛豫时间分布) 分析阴极材料的氧还原反应作用机理。

1 实验

1.1 粉体制备

采用甘氨酸燃烧法^[17]制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) 阴极粉体, 所用的化学试剂均为分析纯试剂 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。典型的合成过程如下: 按照化学计量比精确称取硝酸盐和甘氨酸, 甘氨酸与金属离子的摩尔比为 2:1, 将硝酸盐和甘氨酸同时溶入去离子水中, 用磁力搅拌器搅拌 15~20 min 形成透明溶液。将搅拌均匀的溶液置于水浴锅中, 恒温 80 °C 继续搅拌, 直至溶液变为酒红色胶状前驱体时取出。将前驱体加热、自燃得到黑色初始粉体。将初始粉体放入马弗炉中 700 °C 保温 2 h, 随炉冷却后制得 LCNF ($x=0\sim 0.20$) 黑色粉体。

$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 电解质粉体合成过程如下: 按照 Ce 和 Sm 的摩尔比 4:1 称取各自的硝酸盐溶于去离子水中形成透明溶液, 按照金属离子、乙二胺四乙酸 (EDTA)、柠檬酸摩尔比 1:1.5:1 精确称量 EDTA 和柠檬酸, EDTA 溶于稀氨水, 并与上述溶液混合溶液后搅拌 30 min, 用稀氨水将溶液 pH 值调至 7~8, 在 80 °C 恒温搅拌直至形成粘稠状淡黄色胶体, 将淡黄色胶体放入烘箱中升温至 200 °C 进行碳化处理, 即可得到前驱体粉末。将粉末研磨放入马弗炉中缓慢升温至 800 °C 煅烧 5 h, 即可得到 SDC 电解质粉体。将 SDC 电解质粉体在 300 MPa 下压成直径为 15 mm 的圆片, 在马弗炉中升温至 1450 °C 保温 5 h 得到电解质片。

1.2 电导率测试样及对称电池制备

取一定量的 LCNF ($x=0\sim 0.20$) 粉体加入 5% PVA 溶液造粒后, 于 200 MPa 下压制成 25 mm × 4 mm × 4 mm 的条形样品, 放入马弗炉中, 以 1 °C/min 升温到 550 °C, 恒温 6 h 排胶。再以 3 °C/min 升温至 1100 °C 烧结 5 h 后, 随炉冷却得到试样, 用银浆粘接 Ag 丝作为电极, 得到电导率测试样品。

采用丝网印刷技术将阴极材料与粘结剂 (松油醇

与乙基纤维素按照 94:6 的质量百分比均匀混合) 混合制成的阴极浆料涂在 SDC 电解质片两侧, 在烘干箱里 150 °C 烘干后, 放入马弗炉中以 3 °C/min 升温至 1050 °C 烧结 2 h, 阴极的有效面积约为 1 cm², 即可得到对称电池。

1.3 材料表征

物相分析由日本 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪进行测试, 采用 Cu 靶产生 $\text{K}\alpha$ 作为射线源 ($\lambda=0.15418$ nm), 室温采集数据, 加速电压 40 kV, 步长为 0.02°, 扫描速度 2°/min, 衍射角扫描范围为 20°~80°; 采用 JEM-2100F 透射电镜对阴极粉体进行晶面间距及电子衍射光斑标定; 采用 ESCALAB 250 XI 型电子能谱仪对阴极粉体进行表面化学态的光电子能谱 (XPS) 分析, 单色化 Al $\text{K}\alpha$ (1486.6 eV) 作为射线源。XPS 数据结果利用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合分析, 标准 C 1s 的峰值为 284.8 eV; 采用直流四端子法测定阴极材料在空气中的电导, 测试温度范围为 500~750 °C, 温度间隔为 50 °C; 采用荷兰 IviumStat 电化学工作站测试对称电池的交流阻抗谱, 测试条件为空气气氛, 温度范围为 500~750 °C, 交流幅值为 10 mV, 测试频率范围为 0.1~1 MHz; 采用卡尔蔡司场发射扫描电镜 SIMGA-300 观察阴极材料的微观形貌。

2 结果与讨论

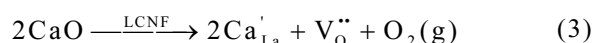
2.1 物相分析

根据钙钛矿结构的容忍因子计算公式:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

(式中 r_A 和 r_B 分别是 A、B 位的有效离子半径, r_O 为氧的有效离子半径) 得出 LCNF ($x=0\sim 0.20$) 材料的容忍因子 t 均在 0.77~1.1 之间, 说明 LCNF 可形成稳定的钙钛矿相结构。图 1 为 LCNF ($x=0\sim 0.20$) 阴极粉体的 XRD 图谱, 由图可知, LCNF 材料的衍射特征峰与 PDF 标准卡片 (ICDD 01-088-0637) 一致, 为斜六方钙钛矿型结构^[18]。随着 Ca^{2+} 掺入量的增加, LCNF 样品的衍射特征峰明显向右偏移, 说明 Ca^{2+} 的引入使 LNF 阴极材料的晶胞体积收缩。由 XRD 结果计算得到的不同 Ca^{2+} 掺杂量的 LCNF 的晶格常数如表 1 所示。由表 1 可知, 随着 Ca^{2+} 掺入量的增加, LCNF 阴极材料的晶胞体积逐渐减小, 这一现象与 LCNF 阴极中 Ca^{2+} 对 La^{3+} 的取代有关。

当钙钛矿的晶格中的 La 被 Ca 替代时, 可能的电荷补偿机理有 2 种:



按照方程 (2) 的电荷补偿原理, A 位的元素替代

导致 B 位元素的部分氧化, 而高价态的 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 的离子半径小于低价态的离子半径, 也可导致晶胞体积缩小; 按照方程 (3) 的电荷补偿机理, Ca^{2+} 的引入导致氧空位的形成。

图 2a 为 $\text{LCNF}(x=0.20)$ 阴极材料的 HRTEM 像, 图中晶面间距经计算后与 LNF(ICCD 01-088-0637)标准 PDF 卡片比对, (110)晶面与(202)晶面的晶面间距分别为 0.2752 和 0.2243 nm。图 2b 为 $\text{LCNF}(x=0.20)$ 阴极

粉体的选区电子衍射花样(SAED)。每组圆环对应一组晶面, 根据晶面间距计算公式 $d = \lambda\lambda/R$, 求得每组衍射环对应的晶面间距 d , 与标准 PDF 卡中的 d 值对照标定出图 2b 中每组衍射环的晶面指数(hkl)。这些同心衍射环的晶面指数由内到外分别依次对应于 LNF 阴极的(012)、(110)、(202)、(024)、(300)晶面。HRTEM 和 SAED 的研究结果表明 700 °C 烧结的 LCNF 阴极为斜六方钙钛矿型结构, 与 XRD 分析结果相一致。

2.2 XPS 分析

利用 XPS 技术研究 Ca^{2+} 掺杂后钙钛矿氧化物 LCNF ($x=0\sim0.20$) 的元素的化学形态, 结果如图 3a 所示。LCNF 阴极材料在 0~1000 eV 范围内 XPS 宽扫描图谱检测出 C 1s, O 1s, Ca 2p, Fe 2p, La 3d, Ni 2p 6 种元素的特征峰。 Ca^{2+} 掺杂后的 LNF 与未掺杂 Ca^{2+} 的 LNF 相比, 在结合能 340~360 eV 范围之间出现 Ca 2p

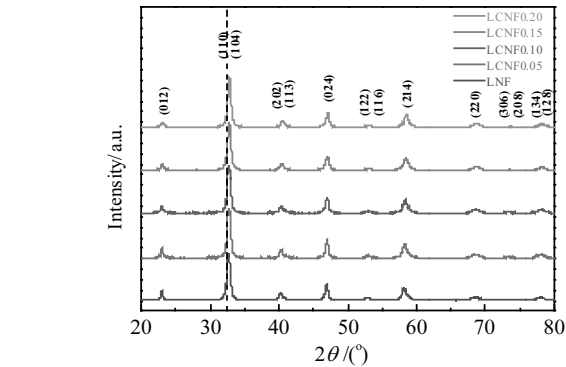


图 1 经 700 °C 煅烧 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) 阴极粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) cathode powders calcined at 700 °C

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) 阴极粉体晶格常数

Table 1 Cell constant of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) cathode powder

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	0.5505	0.5505	1.3264	0.3481
0.05	0.5501	0.5501	1.3291	0.3483
0.10	0.5480	0.5480	1.3350	0.3473
0.15	0.5477	0.5477	1.3371	0.3472
0.20	0.5471	0.5471	1.3350	0.3461

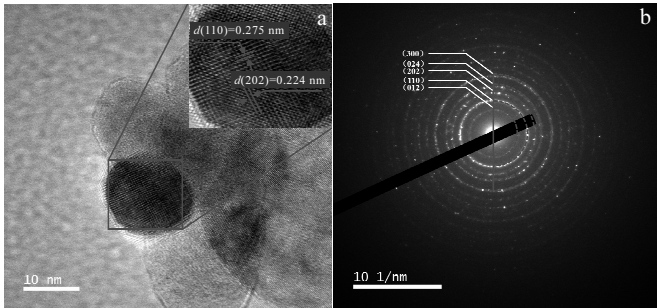


图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极粉体的 HRTEM 像及选区电子衍射花样

Fig.2 HRTEM image (a) and selected area electron diffraction pattern (b) of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode powder

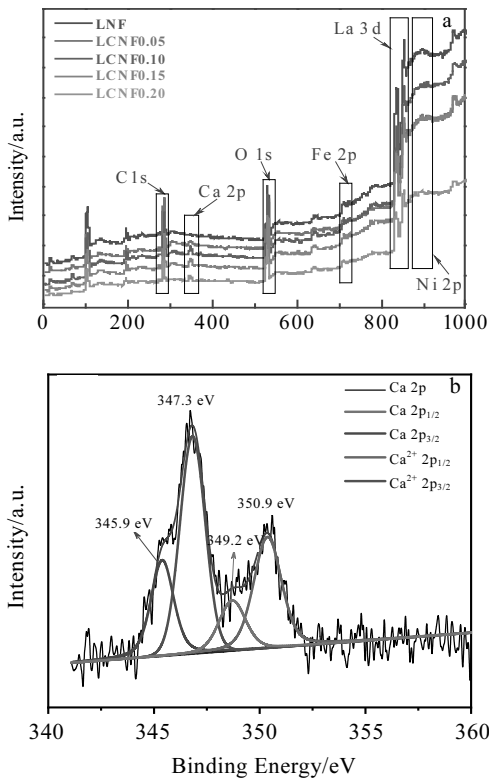


图 3 700 °C 煅烧的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) 阴极粉体 XPS 宽扫描图谱和 700 °C 煅烧 LCNF0.20 阴极粉体 Ca 2p 窄扫描图谱

Fig.3 XPS wide scan pattern of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) cathode powder calcined at 700 °C (a) and Ca 2p narrow scan pattern of LCNF0.20 cathode powder calcined at 700 °C (b)

的特征峰, 且随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 特征峰的强度增加。图 3b 为利用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合出 LCNF($x=0.20$) 阴极 Ca 2p 的 XPS 谱。结果检测出 Ca 单质的 Ca 2p_{3/2} (345.9 eV) 和 Ca 2p_{1/2} (349.2 eV) 特征峰及 Ca^{2+} 的 Ca 2p_{3/2} (347.3 eV) 和 Ca 2p_{1/2} (350.9 eV) 特征峰。由于在测试过程中, 部分 Ca^{2+} 被 X 射线还原成 Ca 单质, 使 Ca 2p 窄扫描图谱中出现了 Ca 单质的特征峰。图谱所检测出的 Ca^{2+} 特征峰表明 Ca^{2+} 存在于制备的 LCNF 阴极材料中, 形成单一固溶体。

2.3 电导率分析

图 4 为 LCNF($x=0\sim 0.20$) 阴极材料在空气中 500~750 °C 的电导率变化曲线。由图可知, LCNF 阴极的电导率随着温度的上升而下降, 表明了该材料在测试温度范围内呈现金属导电行为^[2]。与未掺杂的 LNF 样品相比, Ca^{2+} 掺杂导致材料的电导率下降, 电导率达到 $128.845 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。对电导率测试样以及对称电池试样进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示。XRD 图表明 LCNF ($x=0.05\sim 0.20$) 的电导率测试样经 1100 °C 烧结后, 产生了 NiO 和 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$, 并且随着 Ca^{2+} 掺杂量的升高, NiO 和 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$ 的特征峰更加明显, 但是 LCNF 主特征峰仍然保持原有的钙钛矿结构。

根据电导率的变化趋势及 XRD 结果分析, LCNF 阴极材料电导率的降低有两方面原因: (1) 根据前述的电荷补偿机理, 异价离子的引入(Ca^{2+} 替代 La^{3+}) 可使每掺入 2 个 Ca^{2+} 便形成 1 个氧空位。根据之前文献的报导^[19, 20], 钙钛矿材料中氧空位的存在降低了材料的电子电导率; (2) 经 1100 °C 烧结后阴极材料产生少量的 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$, 其电导率低于 LCNF 材料的电导率。

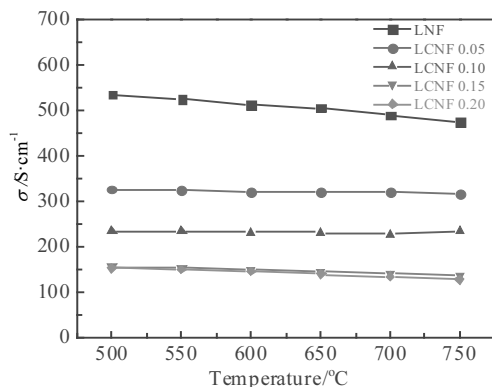


图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) 在 500~750 °C 空气气氛下电导率变化曲线

Fig.4 Conductivity (σ) curves of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) in air atmosphere at 500~750 °C

根据小极化子导电机理^[8], 由 Arrhenius 公式算得不同 Ca^{2+} 掺杂量的 LCNF 阴极材料的电导活化能 E_a 。如式(4)所示:

$$\ln(\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{kT} \quad (4)$$

其中 k 是温度 T 时的反应速度常数, 为 8.617×10^{-5} , σ 是样品的电导率, A 是前因子常数, E_a 是实验活化能, T 是热力学温度。如图 6 所示, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, LCNF($x=0\sim 0.20$) 阴极材料的活化能先增加, 后减小。未掺杂的材料为小极化子导电, 所有研究样品的较低电导活化能表明电导率基本是电子电导。

2.4 界面极化阻抗分析

为考察 Ca 掺杂量对阴极电化学性能的影响, 以 SDC 为电解质, 在电解质的两侧涂覆 LCNF ($x=0.05\sim 0.20$) 阴极浆料于 1050 °C 下烧结, 组装成对称电池。阴极的断面微观形貌如图 7 所示。图中多孔结

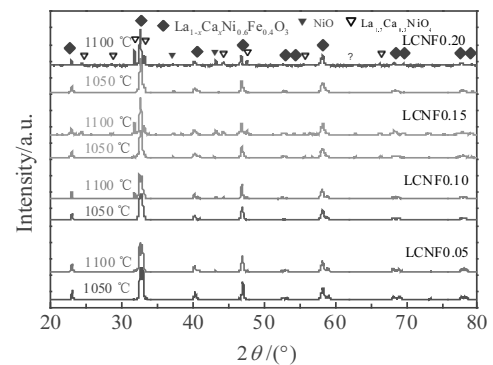


图 5 在 1050 和 1100 °C 下烧结 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05\sim 0.20$) XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05\sim 0.20$) sintered at 1050 and 1100 °C

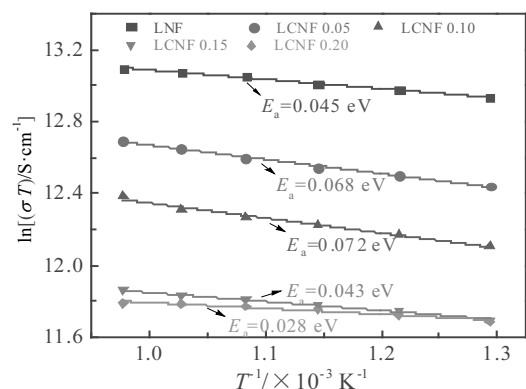


图 6 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) 材料的电导率与温度的 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius curves of conductivity and temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) material

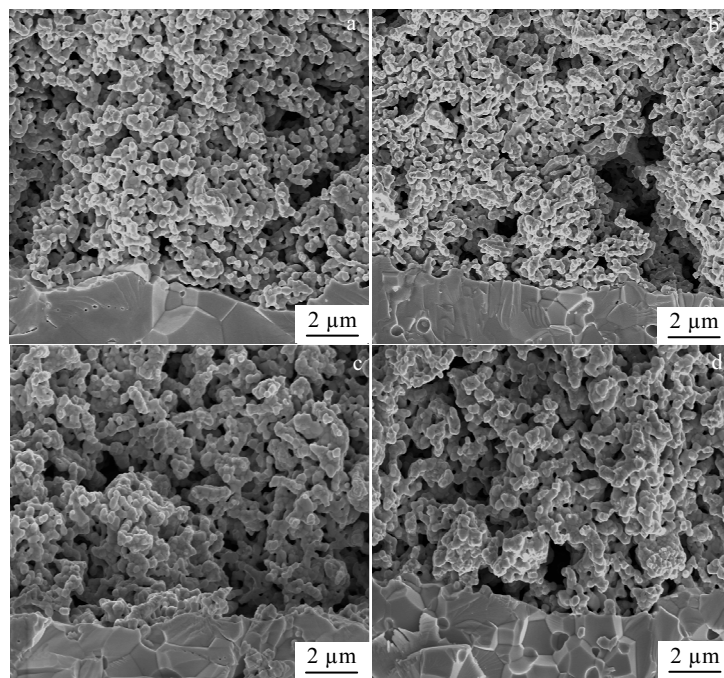


图7 对称电池 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 断面形貌

Fig.7 Cross-section morphologies of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}/\text{SDC}/\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ symmetrical cells: (a) $x=0.05$, (b) $x=0.10$, (c) $x=0.15$, and (d) $x=0.20$

构为 LCNF 阴极材料层, 这种多孔结构有利于氧气的传输, 为氧气在阴极上的扩散和吸附提供场所, 阴极材料的粒径比较均匀, 晶粒尺寸约为 $0.17 \mu\text{m}$ 。致密区域为 SDC 电解质层。SDC 电解质与阴极层结合紧密, 这有利于 O^{2-} 在三相界面上 (TPB) 向电解质内部扩散传输^[21]。LCNF 阴极的微观结构没有明显变化, 可排除微观结构不同对阴极性能的影响。

LCNF($x=0\sim 0.20$)对称电池在 700°C 下的典型交流阻抗谱图如图 8a 所示。由图可见, 所有样品的阻抗谱由高频的感应弧和中频和低频部分压扁的半圆弧组成。根据 Adler^[22,23]的理论, 钙钛矿阴极的阻抗由中频部分的电荷迁移阻抗和低频部分的氧离子迁移阻抗组成。尤其低频部分阻抗所指的是氧在阴极表面吸附/解离过程, 因此阴极的阻抗可用图 8b 所示的等效电路进行拟合。其中 L 为测试装置和电极引线的电感; R_1 为电解质和电极引线的欧姆电阻; R_2 为阴极中频部分的极化电阻; CPE1 为描述阴极的容抗特性的恒相角阻抗; R_3 为阴极低频部分的极化电阻; CPE2 为描述阴极的容抗特性的恒相角阻抗^[24]。LCNF 阴极的面积比极化阻抗由式(5)求得。

$$\text{ASR} = R_p S / 2 \quad (5)$$

其中, ASR 为阴极的面积比极化阻抗, $R_p = R_2 + R_3$, S

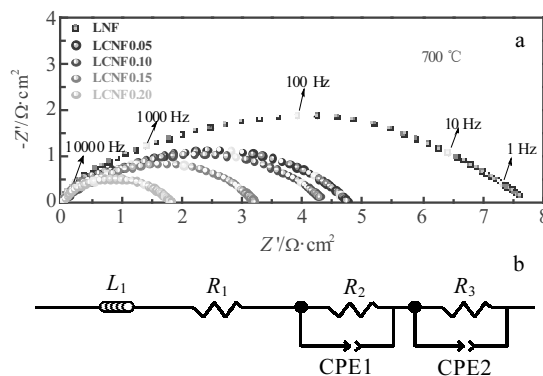


图8 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$)对称电池在 700°C 的交流阻抗谱和等效电路

Fig.8 Impedance spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) symmetrical cells at 700°C (a) and their equivalent circuit (b)

为阴极的有效面积, 除以 2 是为计算对称电池的单侧阴极面积比极化阻抗。

LCNF($x=0\sim 0.20$)阴极极化阻抗的拟合结果如表 2 所示。在 700°C 时中频部分阻抗较小, 而低频部分阻抗较大, 说明 LCNF 电极的电荷迁移能力强, 而氧离子迁移能力较弱。当 Ca^{2+} 的掺杂量由 $x=0$ 增加到

$x=0.20$ 时, 中频部分的阻抗由 $0.71\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小到 $0.09\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 低频部分的阻抗由 $7.39\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小到 $1.75\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 中频和低频两部分都降低了近 70%。说明随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 显著改善了阴极材料的氧表面交换能力, 这是由于 LCNF 阴极材料通过 Ca^{2+} 的掺杂形成了较多的氧空位[2.1 节(3)式], 氧空位的增加有利于提升氧离子在阴极材料的表面交换和传输能力。

弛豫时间分布 (DRT) 是将分布在频域范围内的阻抗谱原始数据转换至时域范围, 获得相应的弛豫时间分布函数的一种分析方法^[25-27]。如公式(6)所示:

$$Z(\omega_i)=R_{\infty}+R_p\int_{-\infty}^{\infty}\frac{G(\tau)}{1+j\omega\tau}d\ln\tau$$

(5)

式中使用 $Z(\omega_i)$ 的数据集, R_{∞} 为高频截止电阻 (欧姆阻抗), R_p 为极化阻抗, $G(\tau)$ 是 $\int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) d\ln\tau = 1$ 的正规函数, 时间常数 τ 是频率的反比: $\tau=(2\pi f)^{-1}=\omega^{-1}$ 。在 DRT 曲线中, 每个峰对应于 ORR 的一个子过程, DRT 曲线中的峰面积代表主要限制子过程的相应极化电阻^[28]。

为验证前面采用的阻抗谱模拟等效电路的正确性, 对 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 LCNF 阴极阻抗的弛豫时间分布做图, 结果如图 9 所示。DRT 曲线由 2 个峰组成, 这之前等效电路的结果一致, 说明前面采用的等效电路是合理的。图中 P_1 拟合峰面积对应的是中频部分阻抗, P_2 拟合峰面积所对应的是低频部分阻抗, LCNF 的 P_2 拟合峰面积值见表 3。结果表明, Ca^{2+} 掺杂量的增

加使得 P_2 拟合峰面积降低, 说明钙的掺杂加速了电极表面氧的吸附/解离过程。

图 10 是 LCNF($x=0.0\sim 0.20$) 阴极在 $550\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的面积比极化阻抗结果。从图中可分析得出, 随着温度的升高, LCNF 的面积极化阻抗呈指数形式降低。在相同温度下, Ca^{2+} 的引入使 LNF 的界面极化阻抗显著降低。在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, LCNF($x=0.20$) 阴极材料的

表 2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的极化阻抗
Table 2 Polarization resistance change at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$)

$\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$)			
x	$R_2/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_3/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
0.0	0.71	7.39	8.10
0.05	0.29	4.45	4.74
0.10	0.19	4.19	4.38
0.15	0.17	3.03	3.20
0.20	0.09	1.75	1.84

表 3 图 9 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) DRT 曲线中 P_2 拟合峰面积
Table 3 P_2 fitted peak area values of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.20$) in the DRT curve of Fig.9

x	0	0.05	0.10	0.15	0.20
P_2 area	7.25	3.75	3.64	2.37	1.50

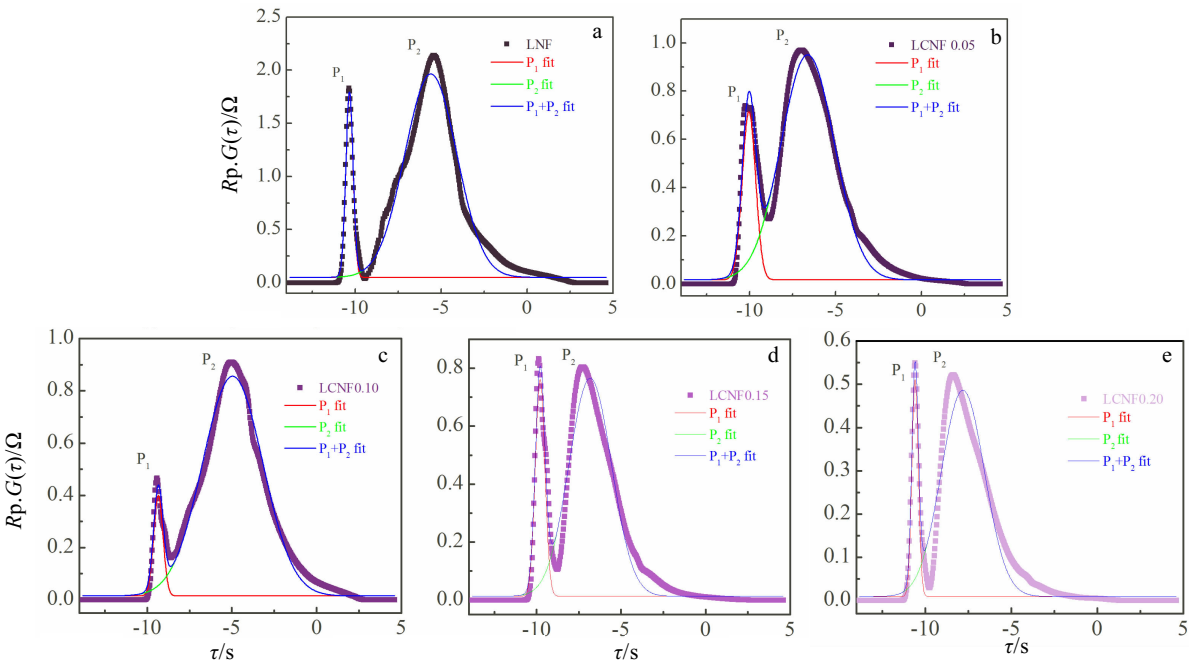


图 9 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时阴极极化阻抗的 DRT 分析结果

Fig.9 DRT analysis results of polarization impedance at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, (d) $x=0.15$, and (e) $x=0.20$

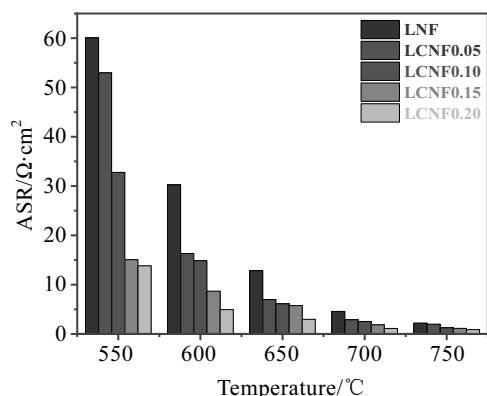


图 10 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC/ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 对称电池面积比极化阻抗图

Fig.10 Area specific resistance of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ /SDC/ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ symmetrical cell

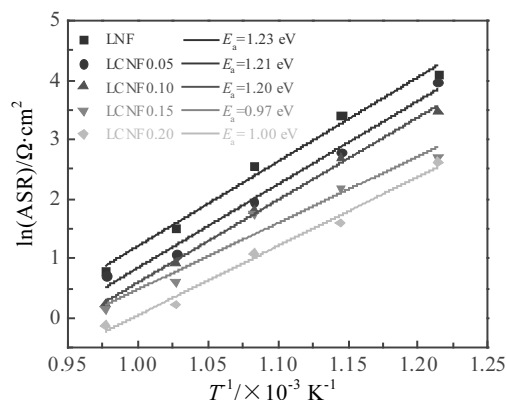


图 11 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 的极化阻抗与温度的 Arrhenius 曲线

Fig.11 Arrhenius curves of polarization resistance and temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ materials

界面极化阻抗为 $0.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 相比未掺杂 LNF 的界面极化阻抗($2.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$)降低了 60%。根据图 11 的 Arrhenius 曲线得到的阴极氧还原反应(ORR)的反应活化能可知, 阴极材料的氧还原反应的反应活化能随 Ca^{2+} 掺杂量的增加而减小。以上分析都表明, Ca 掺杂使 LNF 阴极的氧空位增加, 从而增加了三相界面的长度, 最终改善了阴极的电化学还原活性。

3 结 论

1) 采用甘氨酸燃烧法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.20$) 粉体样品, 通过 XRD、TEM 及 XPS 分析, 表明合成的 LCNF($x=0\sim0.20$) 粉末样品为斜六方钙钛矿结构, 且 XRD 图中无杂相生成, 形成单一固溶体。经 1100°C

烧结的电导率测试样 XRD 分析发现产生少量 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$, 但是阴极材料仍保持原有的钙钛矿结构。

2) LCNF($x=0.20$) 阴极材料在 750°C 时极化阻抗达到 $0.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且电导率达到 $128.84 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 满足 IT-SOFC 阴极材料的性能要求。LCNF 阴极随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 氧还原反应的反应活化能减小, 且与 DRT 分析结果相吻合, Ca^{2+} 掺杂加速了电极表面氧的吸附/解离过程, 提升了氧离子在阴极材料内的传输能力, 改善了阴极材料对氧的催化活性。

参考文献 References

- [1] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177
- [2] Lin Youchen(林胤辰), Luo Linghong(罗凌虹), Wu Yefan(吴也凡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 254
- [3] Jiang S P, Leng Y J, Chan S H *et al. Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2003, 6(4): A67
- [4] Oh D, Gostovic D, Wachsman E D *et al. Journal of Materials Research*[J], 2012, 27(15): 1992
- [5] Chiba R, Yoshimura F, Sakurai Y *et al. Solid State Ionics*[J], 1999, 124(3-4): 281
- [6] Li Song(李 嵩), Sun Xueli(孙雪丽), Ji Shijun(季世军) *et al. Battery*(电池)[J], 2007, 37(1): 45
- [7] Liu Yan(刘 珩). *Research on Cathode Material of Anti-Chromium Poisoning and High Performance Solid Oxide Fuel Cell*(抗铬毒化、高性能固体氧化物燃料电池阴极材料研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012
- [8] Montini T, Bevilacqua M, Fonda E *et al. Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(8): 1768
- [9] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U *et al. Solid State Ionics* [J], 1995, 76(3-4): 273
- [10] Stevenson J, Armstrong W *et al. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*[J], 1996, 143(9): 55
- [11] Tietz F, Mai A, St Ver D *et al. Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*[J], 2008, 179(27-32): 1509
- [12] Bucher E, Gspan C, Höschel T *et al. Solid State Ionics*[J], 2017, 299(1): 26
- [13] Chiba R, Yoshimura F, Sakurai Y *et al. Solid State Ionics Diffusion & Reactions*[J], 2002, 152(8): 575
- [14] Guan W, Jin L, Wu W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 245: 119
- [15] Ortiz-Vitoriano N, Larramendi I R D, Cook S N *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23(41): 5131

- [16] Ciambelli P, Cimino S, Lisi L *et al. Applied Catalysis B Environmental*[J], 2001, 33(3): 193
- [17] Jin Hongjian(靳宏建), Wang Huan (王 欢), Zhang Hua (张 华) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012, 27(7): 82
- [18] Falcón H, Goeta A E, Punte G *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 1997, 133(2): 379
- [19] Bucher E, Sitte W. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*[J], 2004, 173(1): 23
- [20] Gayathri N, Raychaudhuri A K, Xu X Q *et al. Journal of Cerebral Circulation*[J], 1998, 46(1): 176
- [21] Shi Ping (石 平), Cheng Jigui(程继贵), Dong Jie(董 洁) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(10): 1857
- [22] Adler S B. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*[J], 2000, 135(1-4): 603
- [23] Baek Seung-Wook, Bae Joongmyeon, Yoo Young-Sung *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 193(2): 431
- [24] Fan Baoan(范宝安), Ren Xiaojing(任晓静), Cong Ye(丛 野) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(S2): 35
- [25] Zhang Y, Chen Y, Li M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 308: 1
- [26] Zhang Y, Chen Y, Yan M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 283: 464
- [27] Wang Xue(王 雪), Zhang Wenqiang(张文强), Yu Bo(于 波) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016(12): 1280
- [28] Zhang L, Hong T, Li Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(27): 17 242

Preparation and Electrochemical Performance Improvement of Alkaline Earth Metal Ca Doped LNF Cathode

Xie Manyi^{1,2}, Cai Changkun^{1,2}, An Shengli^{1,2}, Gao Jianquan^{1,2}, Xue Ke^{1,2}, Peng Jihua^{1,2}

(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)

Abstract: In recent years, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials have been paid much attention to due to their chromium poisoning resistance under metal interconnects, but they have relatively low electrochemical performance. This paper aims to improve the electrochemical performance of LNF cathode by Ca doping. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$, LCNF) cathode material was prepared by a glycine combustion method. The phase composition of the material was characterized by X-ray diffraction. The microstructure of the cathode material was observed by SEM. The chemical forms of elements on the surface of cathode materials were analyzed by XPS. The electrochemical activity of the cathode material was analyzed by an AC impedance spectroscopy. The results show that the activation energy of oxygen reduction reaction decreases with the increase of Ca^{2+} doping content in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material, which is consistent with the DRT (distribution of relaxation times) analysis. The $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material has the lowest polarization resistance ($0.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$) at 750°C , and exhibits better oxygen catalytic activity than the undoped LNF material, making the LCNF cathode have a broader application prospect in IT-SOFC.

Key words: perovskite cathode material; $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$; doping; polarization resistance; distribution of relaxation times

Corresponding author: An Shengli, Professor, Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951524, E-mail: shengli.an@126.com