



纤维结构阴极 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的 制备与性能

李付绍, 徐应仙, 武青青, 邓明森

(贵州师范学院 贵州省纳米材料模拟与计算重点实验室, 贵阳 550018)

摘要: 本文采用溶液静电纺丝的方法, 制备了一种纤维结构阴极材料 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, 系统研究了该阴极材料的结构、热稳定性和电化学性能。结果表明: 相对于常规粉末材料制备的普通颗粒结构阴极, 纤维结构阴极的晶格热稳定性良好, 孔隙分布更加均匀合理, 电化学性能更加优越。在 800 °C 下, 纤维结构阴极的界面电阻低至 $0.035 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 对应单电池的最大输出功率为 $930 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 表现出快速的氧还原反应电极过程动力学; 常规多孔结构阴极的界面电阻为 $0.065 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 对应单电池的最大输出功率仅为 $750 \text{ mW}/\text{cm}^2$; 在电池的运行过程中, 纤维结构阴极的电化学性能也较稳定, 在 750 °C 和 0.6 V 恒电位载荷下运行 15 h 后, 电池的输出功率从 $740 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 缓慢衰减到 $660 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 表明极化电阻的加剧程度较小。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极; 电化学性能; 纤维结构

文章编号: 1004-0609(2022)-04-1053-10

中图分类号: TB34; TQ152

文献标志码: A

引文格式: 李付绍, 徐应仙, 武青青, 等. 纤维结构阴极 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(4): 1053-1062. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37926

LI Fu-shao, XU Ying-xian, WU Qing-qing, et al. Preparation and performance of fiber-structured cathode of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(4): 1053 - 1062. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37926

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cells, SOFC)或固体氧化物电解池(Solid oxide electrolyzer, SOE)是一种将化学能和电能相互转化的基础电化学反应器^[1-3], 其核心部件由“三明治”结构的阴极、电解质和阳极三部分及相应的缓冲层组成, 如图1所示。在电池模式中, 氧气在阴极一侧获得阳极释放到外电路上的电子后被催化还原为氧离子($2e+1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^{2-}$), 由此产生的氧离子通过电解质迁移到阳极, 在阳极侧与被催化氧化的碳氢燃料气反应生成 H_2O 和 CO_2 等产物, 反应产生的非体积膨胀功提供给外电路中的负载, 最终 SOFC 将化

学能转换为电能。相反, 在电解池模式中, 通过电流电解也可以将电能转化为化学能, 能量转换效率高, 因此, SOFC 和 SOE 的灵活运用对于高效清洁的能源利用具有重要意义^[4-7]。

传统 SOFC 的操作温度高达 1000 °C 左右, 这对电极材料、电池组件和附属设备的构造及运行维护提出了严苛的要求。因此, 中低温技术(500~800 °C)成为现代 SOFC 研究的热点之一^[8-11]。然而, 一旦降低操作温度, 电解质的欧姆电阻和电极的界面阻抗又会随之增大。随着阳极支撑型电池结构的应用以及电解质薄膜制备工艺的完善, 氧在阴极上

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52062006); 贵州省基础研究计划资助项目(ZK[2021]-237)

收稿日期: 2021-03-16; 修订日期: 2021-08-13

通信作者: 李付绍, 副教授, 博士; 电话: 13529565425; E-mail: lifushao@126.com

邓明森, 教授, 博士; 电话: 13585443921; E-mail: deng@gznc.edu.cn

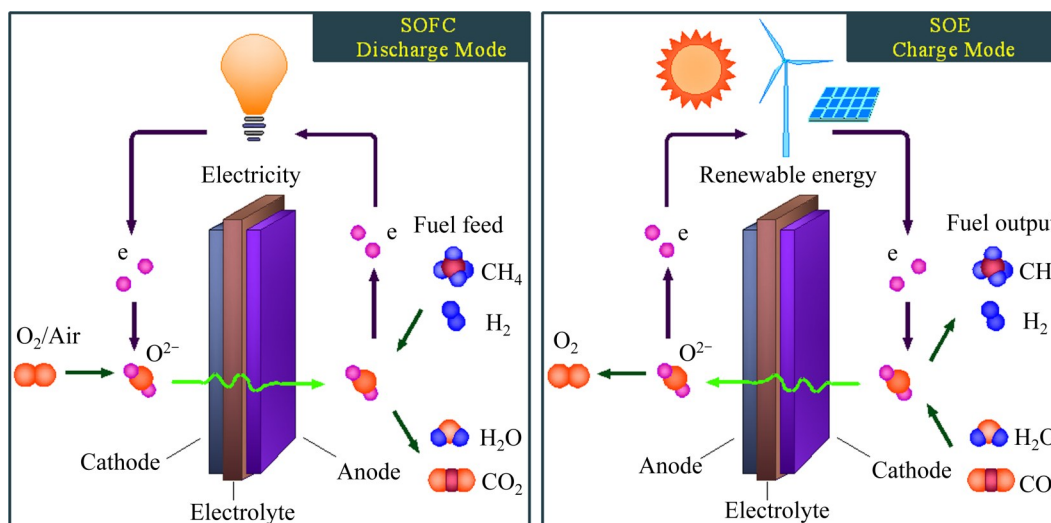


图1 固体氧化物电化学反应器的构成与工作原理

Fig. 1 Components and principle of solid oxide reactor

发生还原反应的极化阻力则成为整个电池中最主要的阻抗来源,在很大程度上直接决定了电池的输出特性。因此,开发合适的催化组分以及构筑合理的电极结构是降低中低温SOFC阴极极化电阻的根本措施。

为了降低SOFC的操作温度,阴极材料的研究开发已取得了长足的进展。通过采用 ABO_3 型钙基钙钛矿化合物作为阴极材料,氧在阴极上还原的极化电阻已大大降低,此类氧化物具有良好的氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)催化活性和较高的离子-电子混合电导率,主要包括 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (δ 表示氧空缺,下同)、 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 、 $Sr_{1-x}RE_xCoO_{3-\delta}$ ($RE=Rare\ earth$)、 $REBaCo_2O_{5+\delta}$ 及其衍生物等^[12-18]。其中,本文作者特别注意到,铈掺杂的钴酸镧 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 在催化活性、电导率、热稳定性等本征性质上有非常优异的电极综合性能。该化合物的催化性能良好^[12],是一种很有潜力的中低温SOFC阴极材料。相对于里程碑式的中低温阴极材料 $(Ba,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$,它的导电性能更加优越^[14],而相对于高活性、高电导率的双钙钛矿阴极结构的 $Ba_2Bi_{0.1}Sc_{0.2}Co_{1.7}O_{6-\delta}$ 等材料,它的晶格热稳定性更好^[16]。

在 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 的元素组成中,利用铈对A位镧进行掺杂的目的是,提高材料晶格中的电子-空穴对的浓度和氧空位浓度,从而提高材料的电子和离子传输性能^[19]。一方面,由于钙钛矿结构对掺杂

离子具有很高的容忍度,A位以及B位元素均有可能可以被掺杂元素部分甚至完全取代而仍然保持钙钛矿结构框架^[20];另一方面,过量的铈掺杂浓度常常引起材料晶体构型的转变,还可能引起材料热膨胀性能增加^[21]。此外,相关的研究表明,铈掺杂元素也易于在材料表面富集^[22-24],从而加速材料电化学反应性能的衰减。因此,从方法学的角度来看,取中间铈掺杂浓度 $x=0.5$ 的 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 将是一个趋近于合理的原子组成。事实证明, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 的电极综合性能出众^[25-26]。为此,在前面的研究工作中^[27],本课题组通过溶胶-凝胶法制备得到 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$,并进一步证实了 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 同样具有良好的电化学性能。

为了进一步提高 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 阴极材料的电化学反应性能,加快阴极上ORR电极过程的速度,本文将进一步从材料的制备方法上入手,将 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 阴极纤维结构化。相关的研究表明,相对于普通的阴极结构材料,纤维结构材料具有以下显著的优点^[28-29]: 1)可大大增大电极反应比表面; 2)可为电子和离子的迁移提供连续的传输通道; 3)纤维产物的堆积能形成均匀的多孔结构,有利于气体的传输。为此,本文拟采用溶液静电纺丝的方法,制备具有纤维结构特征的 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 阴极,系统研究纤维结构阴极的结构、热稳定性和电化学反应性能。

1 实验

1.1 材料制备及电池制作

纤维结构阴极材料 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Fiber-LSC) 通过静电纺丝制得, 其制备过程步骤如下: 首先, 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (醋酸钴)、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等分析纯试剂按化学计量比加入溶解有聚丙烯睛的 N, N-二甲基甲酰胺溶液中, 随后在纺丝机上进行静电纺, 得到新鲜丝织物, 最后将所得丝织物在空气炉中于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧退火 5 h 获得纤维结构阴极材料, 即成丝纤维。Fiber-LSC 的制备过程示意图如图 2 所示。作为对比, 普通粉末阴极材料 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (Common-LSC) 则通过常规的溶胶-凝胶路径制备得到。该方法主要采用乙二醇-柠檬酸络合金属盐混合, 并在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下热分解以及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火得到, 其详细制备过程可参见文献[27]。电池所需的其他材料, 如固体电解质 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) 薄片以及 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 粉末的制备则参照相关的研究文献进行[30-31]。

电化学性能测试用的单电池制成电解质支撑型的纽扣状, 电解质为 LSGM 薄片, 厚度为 $230(\pm 5)\text{ }\mu\text{m}$; NiO-SDC 作为阳极, 并用 SDC 作为电解质之间的缓冲层, 以防阳极和电解质之间发生离子的相互扩散和相反应。电池的制作过程如下: 先用丝网印刷将 SDC 浆料涂在 $(230\pm 5)\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 LSGM 圆片

上, 随后在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 2 h 得到阳极缓冲层; 接着再用丝网印刷将 NiO-SDC 浆料涂到缓冲层上, 并在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h 得到阳极层(约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚), NiO-SDC 浆料由 65% 的纳米 NiO 和 35% 的 SDC 细粉充分研磨混合制得; 最后用丝网印刷将阴极浆料涂在 LSGM 圆片背面, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h 获得厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的多孔阴极组织层。对称电池的制作过程与单电池基本相同, 不同的是电解质圆片的两侧均为阴极层, 从而形成“阴极|LSGM|阴极”结构框架。

1.2 结构表征与性能测试

利用 X 射线衍射仪(XRD, PX' Pert Pro 系列)分析粉末样品中相态结构组成, 样品台固定, 射线源和探测器同时旋转, 平面反射方式, 光源为铜靶, $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 射线, 管电压为 40 kV , 扫描速率为 $5\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 。原位加热附件(HT-XRD, HT1200)用以考察样品晶型结构的热稳定性, 考察温度范围为 $100\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度为 $5\text{ }^\circ/\text{min}$, 测量前在目标温度保温 30 min。此外, 利用 MDI Jade 内置的全谱拟合程序对 XRD 结果进行分析, 从而计算出晶格常数的变化情况。样品的微观形貌用扫描电镜观测(SEM, Hitachi: S4500), 电子加速电压为 20 kV 。

电化学性能测试在 2273 高级电化学工作站 (Princeton Applied Research: PARSTAT 2273) 上完成, 并通过 PowerSuite 驱动程序对测量参数进行设

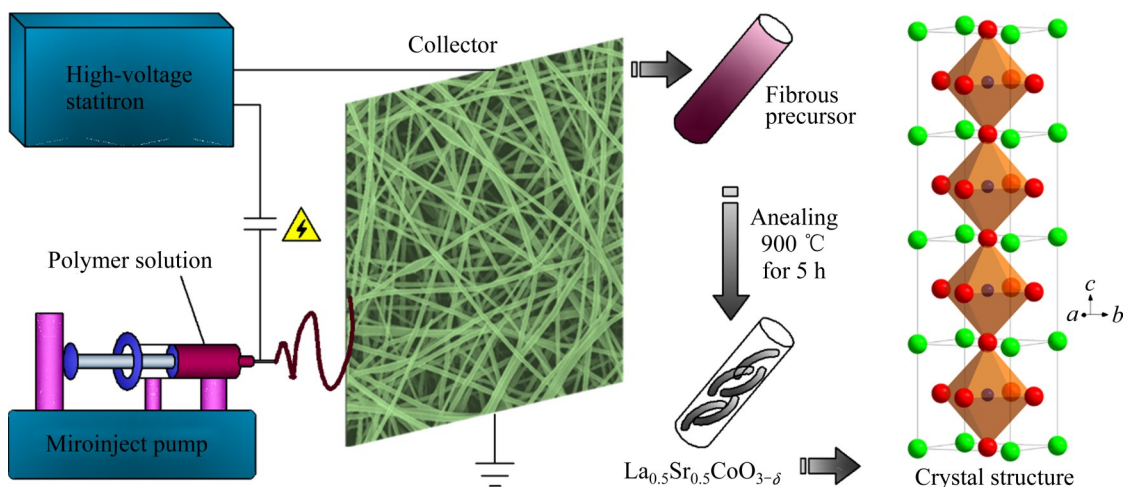


图 2 Fiber-LSC 的制备过程示意图

Fig. 2 Schematic route to preparation of Fiber-LSC

置和数据采集。利用电化学阻抗谱(EIS)技术获得阴极界面电阻,电压扰动信号的幅值为10 mV,测量频率范围为100 kHz~10 mHz。利用电流-电压($I-V$)极化技术获得单电池的输出特性,电压扫描速度为50 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌特征

利用SEM对Fiber-LSC从新鲜丝织物到制成电池阴极的每个环节进行了全程追踪,结果如图3所示。图3(a)、(b)所示分别为新鲜丝织物的低倍和高

倍形貌,从中可以看出,纺丝直径总体均匀,表面呈现出一定的粗糙度,电纺丝的外观形态良好。图3(c)、(d)所示分别为电纺丝经过900 °C烧结退火产物的低倍和高倍形貌,从中可以看出,纺丝经过高温煅烧后仍然保持良好的纤维状特征,成丝直径在200~300 nm之间,构成纺丝的晶粒尺寸细小,在50~100 nm之间。图3(e)、(f)所示分别为成丝材料制作成电极后并连续工作后的低倍和高倍形貌,从中可以看出,纤维结构特征仍然明显,说明这种纤维结构阴极在工作温度下的结构稳定性较强,不会烧结成块,同时纤维与电解质LSGM的界面连接良好。

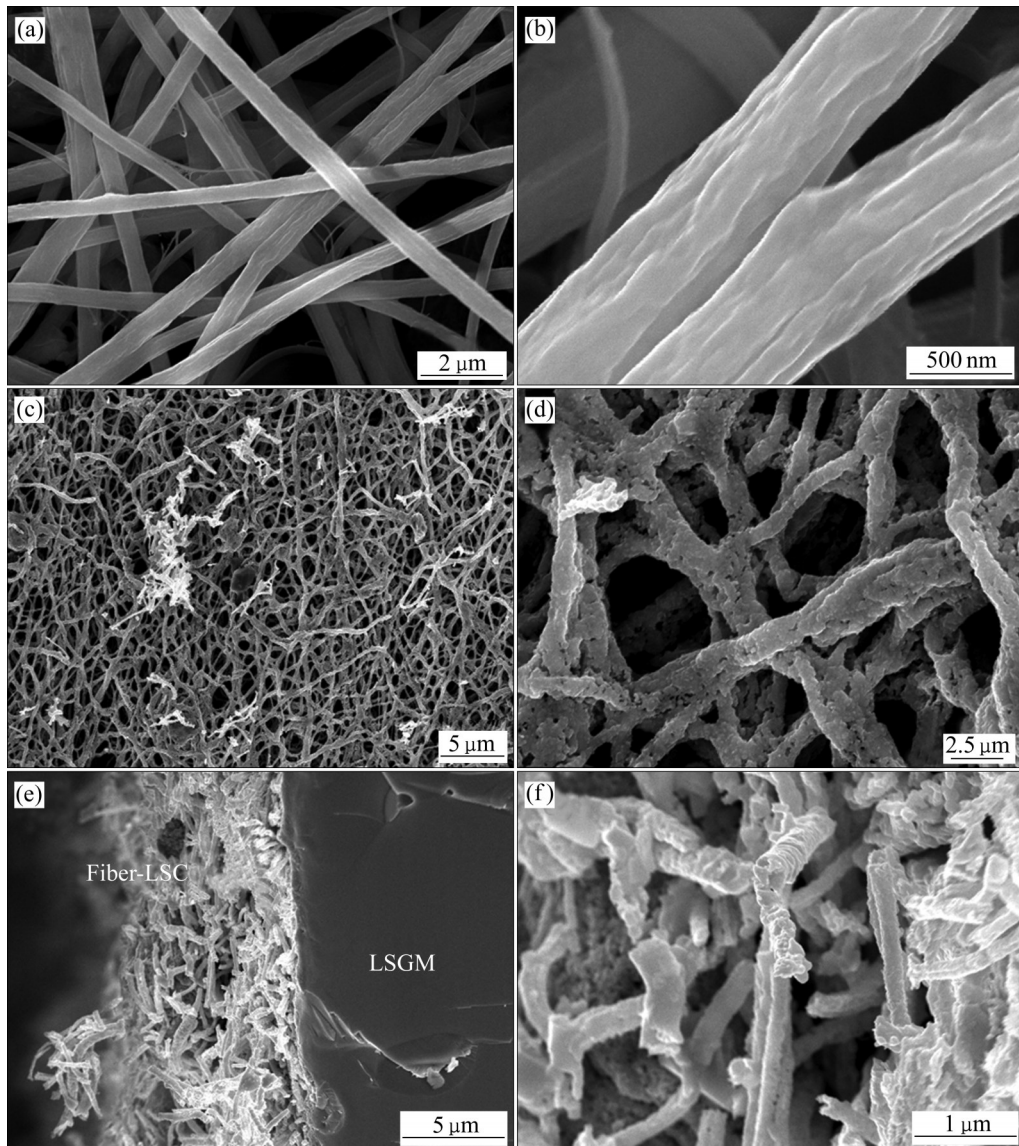


图3 Fiber-LSC纤维结构的形貌

Fig. 3 Morphologies of Fiber-LSC fibers: (a), (b) Fresh silks; (c), (d) Annealed silks; (e), (f) Sintered cathode fibers from annealed silks

2.2 相态结构分析

利用 XRD 对成丝和普通颗粒结构 LSC 的相态组成进行了标定, 如图 4 所示。从 XRD 谱峰标定的结果看(见图 4(a)), 无论是 Common-LSC 还是成丝的 Fiber-LSC, 其相态组成均为纯净的立方钙钛矿结构, 其晶格结构如图 4(b)所示。在这种化合物中, B 位阳离子为可变价过渡金属钴, A 位阳离子由稀土镧和锶的共同组成; 这些组成原子在空间上的堆积特征是 O 和 La/Sr 共同进行平面密排, 这些密排面又按照“ABCABC……”的顺序密堆成面心立方结构; 钴原子则位于氧原子构成的八面体间隙, 最终晶体结构为 Co-O 八面体共顶连接而成的三维空间序列。然而, 两种结构的 LSC 无论在 XRD 谱峰强度上还是半峰宽度上均有明显不同, Common-LSC 的谱峰较强较尖锐, 表明普通颗粒结构的 Common-LSC 结晶相对较粗, 而从 Fiber-LSC 的衍射峰型上看, 谱峰有明显的宽化现象, 根据 Scherrer 公式估算出纺丝纤维由纳米晶粒构成, 晶粒尺寸大约为 90 nm, 该结果与 SEM 观测的结果较为一致。Scherrer 公式具体表达如下:

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中: K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为实测样品衍射峰半高宽度; θ 为衍射角; γ 为 X 射线波长。

2.3 结构热稳定性

对于具有纳米晶粒尺寸的阴极材料, 在电池操作温度下可能面临的主要问题是晶粒结构的热稳定性。为此, 利用变温 XRD 对 Fiber-LSC 在 SOFC 阴极工作条件下的稳定性进行了研究, 测试温度范围为 100~900 °C, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在 900 °C 以内, 没有发现明显的相态转变和谱峰分裂的情况(见图 5(a)), 衍射角度随温度升高呈现有规律的变化(见图 5(b)), 说明立方结构的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 具有稳定的晶格阵列。为了从原子水平上了解热膨胀的情况, 对各温度下的晶格参数进行了计算, 其变化规律如图 5(c)所示, 作为对比, 本文将 Common-LSC 的晶格常数随温度的变化也进行了计算。可以看出, 晶格常数随温度升高呈线性增大趋势。这种类似于“弹性形变”的关系可以直观地说明该晶体结构具有良好的热稳定性, 同时也间接说明构成 Fiber-LSC 材料的多晶粒径没有发生改变, 表明纤维形貌的热稳定性也较好。有趣的是, Fiber-LSC 在常温下的晶格尺寸较小, 但随温度的升高膨胀较快, 在高温下的晶格常数超过了 Common-LSC。通常, 从氧还原过程的角度上看, 阴极材料较大的晶格常数通常有利氧离子的传输, 从而加快氧还原的速度。

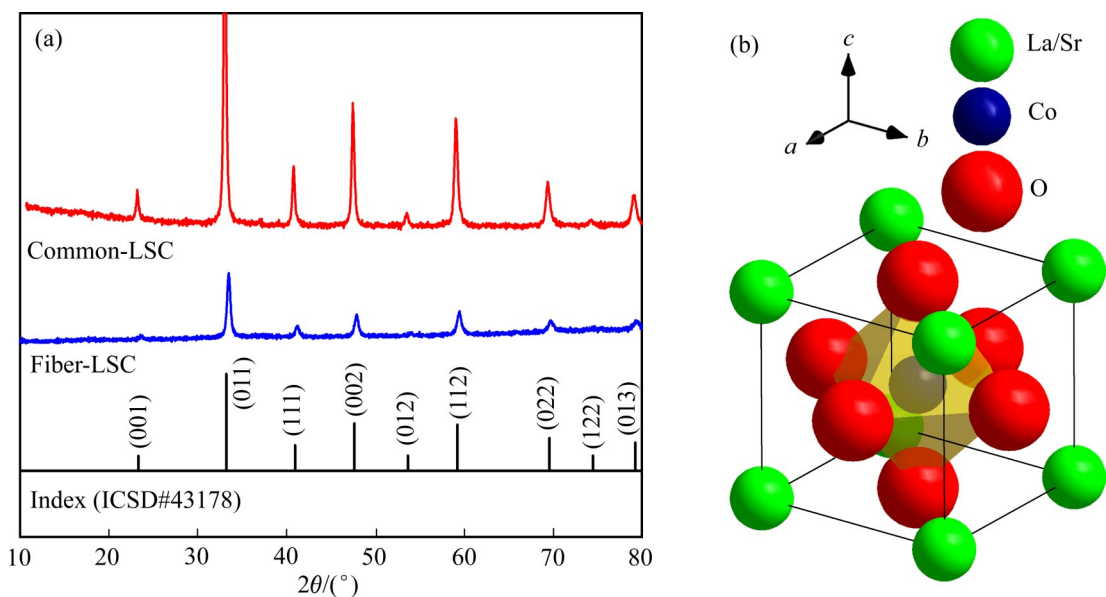


图 4 制备材料的结构

Fig. 4 Crystal structure of prepared materials: (a) XRD spectrum and obvious diffraction peaks; (b) Lattice of cubic LSC

2.4 电化学性能

利用对称电池的EIS研究了阴极上的氧还原过程动力学,相应的Nyquist谱析如图6(a)所示。可以看出,两种阴极均有两个不同程度的容抗弧,每一个容抗弧对应一个弛豫过程,这表明ORR过程受多步控制。依据这样的分析,如果不考虑高频段的感抗行为,阴极-电解质体系则可以通过相应的等效电路 $R_{ohm}(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ 来拟合。在该等效电路中, R_{ohm} 总的欧姆电阻包括电解质的电阻、电极的电阻和导线的电阻。在这些容抗弧上,高频段电阻与电荷转移电阻相关(R_1);低频段的电阻归结为扩散过程(R_2),包括氧的吸附-解吸、氧在气相-阴极界面的扩散、过渡态的表面扩散等^[32]。容抗弧在实轴上的截距为极化电阻($R_p=R_1+R_2$),通常称为界面电阻(Area specific resistance, ASR, R_{AS})。阴极具有较低的ASR值时会表现出更好的ORR催化活性。

在800℃下,纤维结构阴极Fiber-LSC的ASR值仅为 $0.035\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,大大低于普通颗粒结构阴极Common-LSC的ASR值(约为 $0.065\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)。

本文将纤维结构阴极Fiber-LSC的ASR性能与常见的钴基钙钛矿结构的阴极材料进行了对比。由于阴极/电解质界面性质与电解质材料有很大的依存关系,可能会影响到阴极的界面阻抗^[21],因此,本文对比分析的数据均来自相同的LSGM电解质平台,其结果见表1。从表1中可以看出,纤维结构阴极Fiber-LSC的ASR值比常见的钴基钙钛矿阴极都小。

对ASR随温度变化的阿伦尼乌斯曲线作线性回归,从中提取出活化能 E_a ,如图6(b)所示,并将活化能数值转化成电子伏单位后一并列表1。其中,纤维结构阴极的活化能垒比普通颗粒结构的阴极更高,也比其他常见的钴基钙钛矿阴极材料高

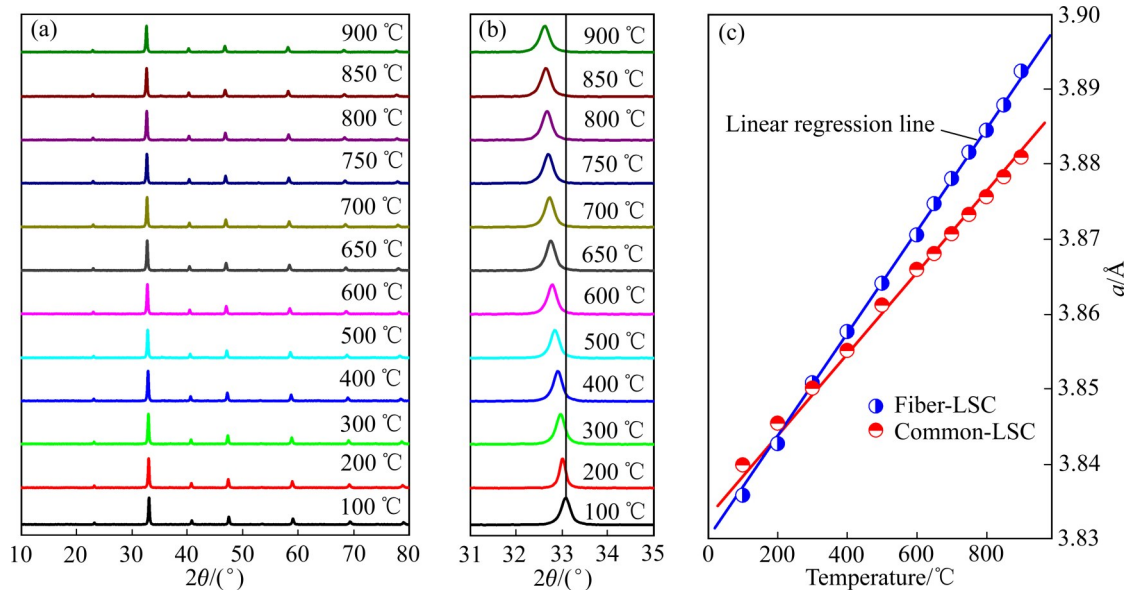


图5 Fiber-LSC的XRD谱图以及其晶格参数

Fig. 5 XRD patterns of Fiber-LSC and its lattice parameters: (a), (b) Temperature-dependent XRD patterns; (c) Temperature-dependent parameter of cubic lattice

表1 在LSGM电解质平台上纤维结构阴极的 R_{AS} 和 E_a 与常见 ABO_3 型钴基钙钛矿阴极的对比

Table 1 R_{AS} and E_a of Fiber-LSC against typical ABO_3 -type cobaltic perovskites on platform of LSGM electrolyte

Cathode	Temperature/°C	$R_{AS}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	E_a/eV	Reference
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$	800	0.1	0.66	[33]
$\text{SrCo}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	750	0.13	1.05	[34]
$\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.65-\delta}$	800	0.11	1.46	[35]
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	800	0.07	-	[36]
Fiber-LSC	800	0.035	-	-
Fiber-LSC	750	0.061	1.31	This work

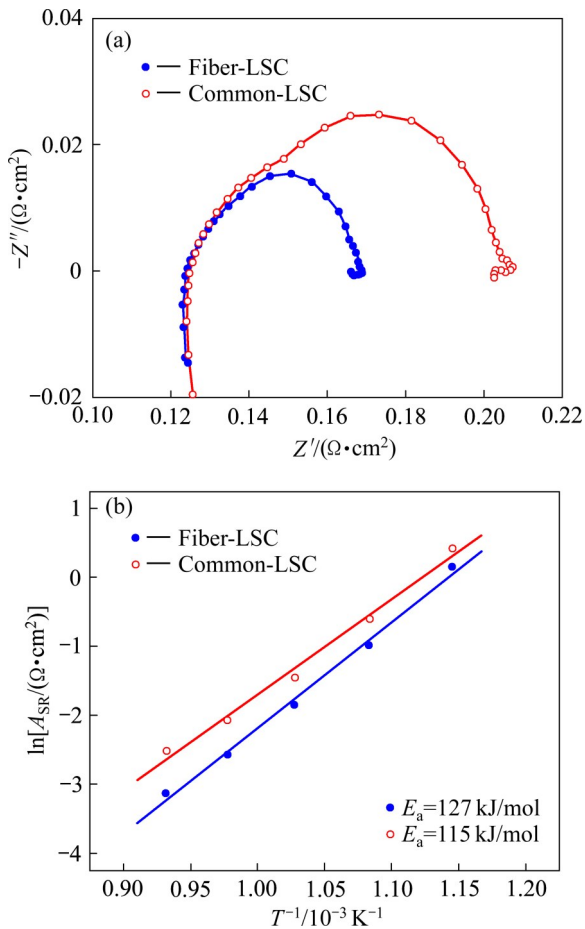


图6 阴极电化学阻抗谱

Fig. 6 EIS of cathode: (a) Nyquist plot at 800 °C; (b) Arrhenius plot of $\ln A_{\text{SR}} - 1000T^{-1}$ and activated energy E_a from regression

(见表1)。这可能与晶格常数有关, 正如前面所讨论的那样, Fiber-LSC 在常温下的晶格尺寸比 Common-LSC 还小, 但随温度膨胀较快, 在高温下的晶格常数比 Common-LSC 大, 这说明 Fiber-LSC 的晶格比 Common-LSC 对温度更敏感。晶格常数的变化常常引起离子传输性能的变化, 从而导致材料的电化学性能的变化。因此, 这可能正是纤维结构阴极 Fiber-LSC 对温度的变化更为敏感的原因, 因而活化能较高。

为了进一步研究材料的电化学性能, 本文利用纯氢气作为电池的燃料供给, 对 LSGM 电解质支撑型单电池的性能进行了测试, 结果如图7所示。结果表明, 相对于普通颗粒结构 Common-LSC 阴极的单电池, 有纤维结构 Fiber-LSC 阴极的单电池具有更高的功率输出; 在 800 °C 下工作时(见图7(a)),

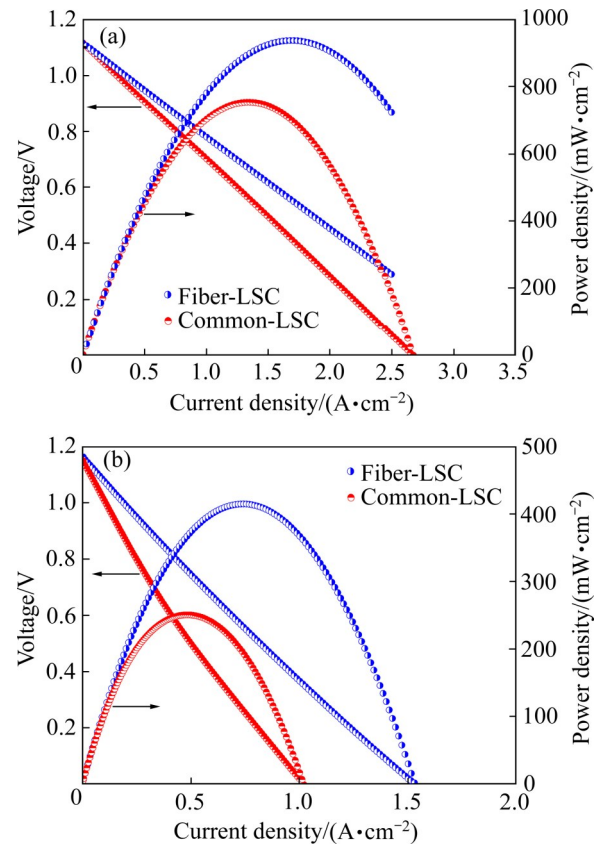
图7 由各阴极构成的单电池在不同操作温度下的 $J-V$ 和 $J-P$ 曲线

Fig. 7 $J-V$ and $J-P$ curves of single-cells built with different cathodes at various operation temperatures: (a) 800 °C; (b) 650 °C

后者的峰值输出功率密度可达 930 mW/cm^2 , 高于前者的 750 mW/cm^2 ; 在 650 °C 下工作时(图7(a)), 后者的峰值输出功率密度可达 410 mW/cm^2 , 高于前者的 250 mW/cm^2 , 进一步表明纤维结构 Fiber-LSC 阴极具有更好的 ORR 催化活性。

最后, 本文对电池运行的稳定性进行了测试。实验采用恒温条件下的恒电位负载进行测量, 结果如图8所示。从中可以看出, 由 Fiber-LSC 阴极组成的单电池, 在 750 °C 和 0.6 V 恒电位载荷下运行 15 h 后, 输出功率密度从 740 mW/cm^2 缓慢衰减到 660 mW/cm^2 , 输出功率密度衰减较为缓慢, 表明电池在运行过程中, 纤维结构阴极的电化学性能较为稳定, 催化阴极的失活速度较慢。相比之下, 由 Common-LSC 阴极组成的单电池, 输出功率密度则从 580 mW/cm^2 缓慢衰减到 480 mW/cm^2 。这表明 Fiber-LSC 阴极电化学性能在一定程度上具有更好

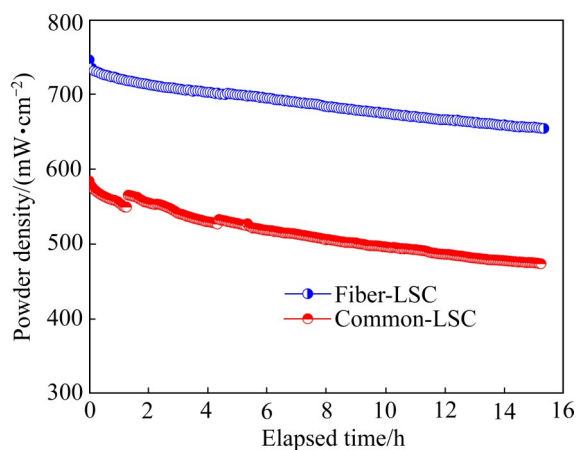


图8 由各阴极构成的电池在750 °C以及0.6 V恒电位载荷下的输出功率密度

Fig. 8 Power densities of cells built with different cathodes under constant loading voltage of 0.6 V at 750 °C

的运行稳定性。结合SEM形貌结构分析和XRD晶格膨胀计算,推测这可能与纤维结构阴极在气体传输和离子传输等方面所表现出来的优势有关。

3 结论

1) 利用溶液静电纺丝的方法,可以很好地制备出LSC纤维材料,在SOFC中,这种纤维结构阴极具有良好的物理化学性质和氧还原催化活性。

2) 纤维结构阴极的组织均匀、晶粒细小,其结构具有较好的热稳定性。相对于常规颗粒结构阴极,纤维结构阴极的孔隙分布更加均匀合理,从而有利于气体输送。

3) 相对于常规颗粒结构阴极,纤维结构阴极具有更加优越的电化学性能。在800 °C下,纤维结构阴极的界面电阻低至 $0.035 \Omega/\text{cm}^2$,对应单电池的最大输出功率为 $930 \text{ mW}/\text{cm}^2$,表现出快速的氧还原反应电极过程动力学。

4) 在电池的运行过程中,纤维结构阴极的电化学性能较稳定,在750 °C和0.6 V恒电位载荷下运行15 h后,电池的输出功率从 $740 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 缓慢衰减到 $660 \text{ mW}/\text{cm}^2$,表明极化电阻的加剧程度较小。

5) 相对于常规颗粒结构阴极,这种形貌新颖的纤维结构阴极在SOFC中有良好的应用前景,而且通过进一步的结构优化和组分调控,纤维结构阴极

的电化学性能还有进一步提升的空间。

致谢

感谢曲靖师范学院“云贵高原化学功能材料与污染治理研究中心”为本文提供的研究和分析测试平台。

REFERENCES

- [1] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 935–939.
- [2] HAN M, FAN H, PENG S. $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. *Engineering Sciences*, 2014, 12(1): 43–50.
- [3] 由宏新, 彭炼, 招聪, 等. BaO修饰的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ阳极的制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(5): 1019–1027.
YOU Hong-xin, PENG Lian, ZHAO Cong, et al. Preparation and properties of BaO modified $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ anode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(5): 1019–1027.
- [4] JUN A, JU Y W, KIM G. Solid oxide electrolysis: Concluding remarks[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 182: 519–528.
- [5] KAZEMPOOR P, BRAUN R J. Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(9): 3599–3612.
- [6] GAO Z, MOGNI L V, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(5): 1602–1644.
- [7] GRAVES C, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 239–244.
- [8] QIN H, ZHU Z, LIU Q, et al. Direct biofuel low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(4): 1273–1276.
- [9] CHEN Y, ZHOU W, DING D, et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: Complex oxides without alkaline earth metal elements[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(18): 1500537.
- [10] CHEN Y, CHEN Y, DING D, et al. A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(4):

- 964–971.
- [11] JI Q, BI L, ZHANG J, et al. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(5): 1408–1428.
- [12] ZHAO F, PENG R, XIA C. A $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ -based electrode with high durability for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(2): 370–376.
- [13] ZHU C, LIU X, XU D, et al. Preparation and performance of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ as cathode material of IT-SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1470–1473.
- [14] SHAO Z, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. *Nature*, 2004, 431: 170–173.
- [15] YANG W, HONG T, LI S, et al. Perovskite $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) as superior cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 1143–1148.
- [16] ZHOU W, SUNARSO J, MOTUZAS J, et al. Deactivation and regeneration of oxygen reduction reactivity on double perovskite $\text{Ba}_2\text{Bi}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{Co}_{1.7}\text{O}_{6-x}$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(6): 1618–1624.
- [17] ZHOU W, SUNARSO J, ZHAO M, et al. A highly active perovskite electrode for the oxygen reduction reaction below 600 °C [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 14036–14040.
- [18] 孟秀霞, 庞兆宝, 谭小耀, 等. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ 超细粉体的喷雾热分解法合成与电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2077–2082.
- MENG Xiu-xia, PANG Zhao-bao, TAN Xiao-yao, et al. Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ ultrafine powder by spray pyrolysis method and its electrical property[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2077–2082.
- [19] PETROV A N, KONONCHUK O F, ANDREEV A V, et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 80: 189–199.
- [20] SUN C, HUI R, ROLLER J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14: 1125–1144.
- [21] ORERA A, SLATER P R. New chemical systems for solid oxide fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 675–690.
- [22] CHEN Y, JUNG W, CAI Z, et al. Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ surfaces[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7979–7988.
- [23] FENG Z, YACOBY Y, HONG W T, et al. Revealing the atomic structure and strontium distribution in nanometer-thick $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ grown on (001)-oriented SrTiO_3 [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7: 1166–1174.
- [24] LEE W, HAN J W, CHEN Y, et al. Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 7909–7925.
- [25] WANG S, YOON J, KIM G, ET A L. Electrochemical properties of nanocrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 776–782.
- [26] EGGER A, BUCHER E, YANG M, et al. Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 225: 55–60.
- [27] LI F, JIANG L, ZENG R, et al. Hetero-structured $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LaSrCoO}_{4\pm\delta}$ cathode with high electrocatalytic activity for solid-oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 29463–29471.
- [28] ZHI M, LEE S, MILLER N, et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7066–7071.
- [29] ZHI M, MARIANI N, GEMMEN R, et al. Nanofiber scaffold for cathode of solid oxide fuel cell[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 417–420.
- [30] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 254–257.
- [31] WEI T, HUANG Y H, ZHANG Q, et al. Thermoelectric solid-oxide fuel cells with extra power conversion from waste heat[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 1401–1403.
- [32] MURRAY E P, TSAI T, BARNETT S A. Oxygen transfer processes in $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 cathodes: An impedance spectroscopy study[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110: 235–243.
- [33] GONG Y H, PATEL R L, LIANG X H, et al. Atomic layer deposition functionalized composite SOFC cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$: Enhanced long-term stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25: 4224–4231.
- [34] AGUADERO A, PÉREZ-COLL D, ALONSO J A, et al. A new family of Mo-doped $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskites for application in reversible solid state electrochemical cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 2655–2663.
- [35] LI Y, KIM Y N, CHENG J G, et al. Oxygen-deficient

- perovskite $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.65-\delta}$ as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 5037–5044.
- [36] JIANG L, WANG J, XIONG X L, et al. Thermal and electrical stability of $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ as a promising cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163: F330–F335.

Preparation and performance of fiber-structured cathode of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$

LI Fu-shao, XU Ying-xian, WU Qing-qing, DENG Ming-sen

(Guizhou Provincial Key Laboratory of Computational Nano-Material Science,
Guizhou Education University, Guiyang 550018, China)

Abstract: A fiber-structured $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode was prepared via electrostatic spinning of solution, and the structure, thermal stability, and electrochemical performance of this fiber-structured cathode was systematically investigated. The results show that, compared with the common particle-structured cathode prepared from the plain powder material, this fiber-structured cathode reveals more favorable thermal stability of lattice, more rational pore distribution, and more advanced electrochemical performance. At 800 °C, the area specific resistance with this fiber-structured cathode is as low as $0.035 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the maximum power density with the corresponding single-cell is $930 \text{ mW}/\text{cm}^2$, showing the fast electrode kinetics of oxygen reduction reaction. Comparatively, the area specific resistance with the common particle-structured cathode is $0.065 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the maximum power density with the corresponding single-cell is only $750 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Moreover, in cell operation, the electrochemical performance of this fiber-structured cathode is also very stable, and the output power of cells under a constant loading voltage of 0.6 V at 750 °C drops slowly from $740 \text{ mW}/\text{cm}^2$ to $660 \text{ mW}/\text{cm}^2$ after 15 h of running, showing the slow worsening of area specific resistance.

Key words: solid oxide fuel cell; cathode material; electrochemical performance; fibrous structure

Foundation item: Project(52062006) supported by the National Science Foundation of China; Project(ZK[2021]-237) supported by the Fundamental Research Funds of Guizhou Province, China

Received date: 2021-03-16; **Accepted date:** 2021-08-13

Corresponding author: LI Fu-shao; Tel: +86-13529565425; E-mail: lifushao@126.com

DENG Min-sen; Tel: +86-13585443921; E-mail: deng@gznc.edu.cn

(编辑 何学锋)