

## 基于 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 对称固体氧化物燃料 电池的性能优化研究

杨 洋<sup>1,2</sup>, 田 冬<sup>2</sup>, 丁岩芝<sup>2</sup>, 卢肖永<sup>2</sup>, 林 彬<sup>2</sup>, 陈永红<sup>2</sup>

(1. 安徽理工大学 化学工程学院, 淮南 232001; 2. 淮南师范学院 淮南低温共烧材料安徽省重点实验室, 淮南 232038)

**摘 要:** 采用柠檬酸-硝酸盐自蔓延燃烧法分别合成了  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF)和  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)粉体, 高温固相法合成  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)电解质粉体。以 LSGM 为电解质, PSCF 同时作为阴极和阳极, GDC 作为功能层材料, 构建了对称固体氧化物燃料电池 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF。利用 X 射线衍射法研究材料的成相以及相互间的化学稳定性, 交流阻抗法记录界面极化行为, 用扫描电子显微镜观察电池的断面微结构, 用自组装的测试系统评价电池输出性能。结果表明, 合成的 PSCF 粉体呈立方钙钛矿结构, 具有良好的氧化-还原可逆性。使用 GDC 功能层明显改善了氢气环境下 PSCF 与 LSGM 材料间的化学相容性以及电池的输出性能, 800℃时, 电极 | 电解质界面极化电阻从  $6.892 \Omega \cdot \text{cm}^2$  下降到  $0.314 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 以加湿  $\text{H}_2$ (含体积分数 3%的水蒸气)为燃料气, 空气为氧化气时, 单电池输出功率密度由  $269 \text{ mW}/\text{cm}^2$  增大至  $463 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。研究结果显示, PSCF 是对称固体氧化物燃料电池良好的候选电极材料, GDC 功能层对改善电池长期稳定性能具有潜在的应用价值。

**关 键 词:** 对称固体氧化物燃料电池; 氧化-还原可逆性;  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ; GDC 功能层

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Improved Performance of Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells with Redox-reversible $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Electrodes

YANG Yang<sup>1,2</sup>, TIAN Dong<sup>2</sup>, DING Yan-Zhi<sup>2</sup>, LU Xiao-Yong<sup>2</sup>, LIN Bin<sup>2</sup>, CHEN Yong-Hong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Key Laboratory of Low Temperature Co-fired Materials; School of Chemical and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)

**Abstract:**  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (PSCF) and  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) powders were synthesized by a citric acid-nitrates self-propagating combustion method, and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) electrolyte powder was prepared by conventional solid state reaction process. The LSGM-supported symmetrical solid oxide fuel cell of PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF with GDC function layer was fabricated. The phase structure, chemical compatibility, polarization resistance, cross-section microstructure and the cell performance were investigated by X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectra, scanning electron microscope (SEM) and self-assembly SOFC test system, respectively. The results indicate that PSCF powder exhibits a single perovskite with cubic symmetry and a good redox reversibility. The GDC function layer dramatically improve the chemical compatibility among PSCF, LSGM in hydrogen and the cell performance. The area specific resistance (ASR) of PSCF | GDC decreased from

收稿日期: 2016-05-25; 收到修改稿日期: 2016-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(51102107, 51202080); 安徽省自然科学基金(1408085MKL43)

National Natural Science Foundation of China (51102107, 51202080); Anhui Provincial Natural Science Foundation (1408085MKL43)

作者简介: 杨 洋(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: yangbegl@163.com

通讯作者: 陈永红, 教授. E-mail: chenyh@hnnu.edu.cn

6.892  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  to 0.314  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  in hydrogen at 800 °C and the maximum power density increased from 269 mW/cm<sup>2</sup> to 463 mW/cm<sup>2</sup> using humidified hydrogen (3% H<sub>2</sub>O) as fuel and ambient air as oxidant. The results indicate that PSCF is a promising electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells, and GDC function layer is a potential way to enhance the long-term stability.

**Key words:** symmetrical solid oxide fuel cell; redox reversibility; Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>; GDC function layer

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)具有燃料适应性强、能量转换效率高、环境污染小等优点,是 21 世纪最具发展前景的能量转换技术之一,受到广泛关注<sup>[1-4]</sup>。SOFC 单电池通常由阳极、电解质和阴极三种不同功能的材料层组成。电池工作时,阳极发生燃料(还原气)的氧化过程,阴极发生氧气的还原反应。传统的 SOFC 电池多以 Ni 基金属陶瓷作为阳极,钙钛矿基材料作为阴极,氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)或氧化钪掺杂的氧化锆作为电解质。Ni 基金属阳极和钙钛矿基阴极材料体系,虽然具有良好的催化活性、氧离子-电子混合电导和集电性能,但在电池工作过程中还存在着一些缺陷,如使用碳氢化合物作为燃料时,常易出现阳极积碳或硫中毒现象,从而引起电池性能的急速衰退<sup>[5-6]</sup>。此外,对处于氧化环境中的阴极,当三相界面(TPB)处氧分压过低时,会引起阴极氧化,也会导致电池性能和长期稳定性的衰退<sup>[7-9]</sup>。如果阴极材料的氧化还原可逆性足够优异,即使 SOFC 因泄露燃料气进入阴极侧,也不会引起阴极性能的衰退<sup>[10]</sup>。

为了解决传统 SOFC 存在的上述问题,研究者们提出了对称固体氧化物燃料电池(Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells, SSOFC),即采用同一材料同时作为电池阳极和阴极的设计理念<sup>[11-13]</sup>。与传统 SOFC 比较,SSOFC 不仅可以简化电池的制备工艺,还因为阴极和阳极材料相同,减少了电极|电解质界面间可能出现的热应力问题。对称电池设计的最突出优点在于可有效解决使用碳氢燃料时出现的阳极积碳和硫中毒问题,这是因为电池的阴极和阳极可以互换功能,当阳极性能下降时,只要切换气路即可将原阳极转换为阴极,积碳便可在高温下被氧化而除去<sup>[14-17]</sup>。

Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> 由于具有高的氧离子-电子混合电导和低的界面极化阻抗,是近年来研究较多的 SOFC 阴极材料体系<sup>[18-19]</sup>。但是它在还原气氛下稳定性较差,不适宜作为 SOFC 阳极材料使用。本工作采用柠檬酸-硝酸盐自蔓延燃烧法分别合成了 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>(PSCF)和 Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub>(GDC)粉体,用高温固相法合成 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSGM)电解质粉体,研究了以 GDC 作为功能层的

对称电池 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 的极化及输出性能,并与无功能层对称电池 PSCF | LSGM | PSCF 的性能进行比较,以考察 PSCF 作为 SSOFC 电极的可行性。

## 1 实验方法

### 1.1 粉体合成

以 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 为原料,用去离子水分别配制成浓度约为 1 mol/dm<sup>3</sup> 的溶液。按照 Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>(PSCF)的化学计量比,准确量取所需的各硝酸盐溶液放入蒸发皿中,再按总金属离子( $\Sigma n_M^{Z+}$ )与柠檬酸( $n_{CA}$ )物质的量比为 1:1.5 的配比加入计量柠檬酸,搅拌至完全溶解后,加入 10 mL 硝酸,接着用氨水调节 pH 到 7~8。将蒸发皿置于电炉上加热浓缩,直至发生自蔓延燃烧反应,得到初级粉体。初级粉体经 1000 °C 热处理 3 h,得到实验用电极粉体。

Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub>(GDC)粉体的合成方法与 PSCF 相同,初级粉体经 700 °C 热处理 3 h,得到实验用粉体。以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 为原料,按照 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSGM)的化学计量比称量所需的各固体组分,混合球磨 24 h 后,置于高温炉中 1100 °C 煅烧 5 h,研磨后得到实验用电解质粉体。

### 1.2 样品制备

将 PSCF 分别与 LSGM、GDC 粉体按 1:1 的比例混合均匀后,置于高温炉中 1000 °C 煅烧 10 h,降至室温后研磨,用于 X 射线衍射分析。取适量 PSCF 粉体加入到含有 10 wt% 乙基纤维素的松油醇溶液中,混合研磨均匀后,得到 PSCF 电极浆料。GDC 功能层浆料采用同样方法制备。

实验用单电池采用电解质支撑型设计。在 200 MPa 单轴压力下,将 LSGM 粉体压成  $\phi$ 15 mm 的圆形素坯,在空气气氛中经 1450 °C 烧结 10 h,得到电解质片。电极浆料与功能层浆料采用丝网印刷法涂覆在 LSGM 电解质片的两侧,烘干后置于高温炉中 1000 °C 煅烧 3 h,用于极化阻抗和电池性能的测试。

### 1.3 结构及性能表征

采用 X 射线衍射仪分析粉体的物相以及相互间

的化学相容性,  $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , 电压 40.0 kV, 电流 30 mA, 步长  $0.03^\circ$ , 扫描范围  $2\theta: 20^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 Zahner IM6 型电化学工作站测试电池的极化行为, 扫描频率范围为 1 MHz~10 mHz, 电压扰动为 5 mV。电池输出性能用实验室搭建的评价装置进行测试。电池样品的断面微结构用 KYKY EM-3200 型扫描电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图1(a)是经  $1000^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 的  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (PSCF) 初粉的 X 射线衍射(XRD)图谱。对照 PDF 卡片, 不难看出, 初粉经煅烧后, 样品呈单一的钙钛矿结构 (JCPDS 75-0439)。

为了评价 PSCF 作为 SSOFC 电极材料的可行性, 将 PSCF 粉体置于通有  $\text{H}_2$  的管式炉中  $800^\circ\text{C}$  还原 10 h, 测定 XRD 图谱后(图 1(b)), 再将其置于空气气氛中  $800^\circ\text{C}$  煅烧 3 h, 再测 XRD 图谱(图 1(c)), 从图中可以看出, 钙钛矿结构的 PSCF 经  $\text{H}_2$  还原后主相变为  $\text{SrPrFeO}_4$  (JCPDS 32-1237), 并伴有少量的  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  及  $\text{CoFe}$  合金相。混合物在空气环境中再经  $800^\circ\text{C}$  煅烧 3 h, 又恢复了钙钛矿结构, 且 XRD 基线平整。由此可见, PSCF 具有良好的氧化还原可逆性。

图 2(a)、(b)是 PSCF 与 LSGM 和 GDC 粉体按 1 : 1 质量比混合研磨, 分别在空气及氢气气氛下煅烧 10 h 后的 XRD 图谱。由图 2(a)可以看出, 高温空气气氛下煅烧, PSCF 与 LSGM 以及 LSGM 与 GDC 各自衍射峰, 没有出现新的衍射峰, 表明在实验条件

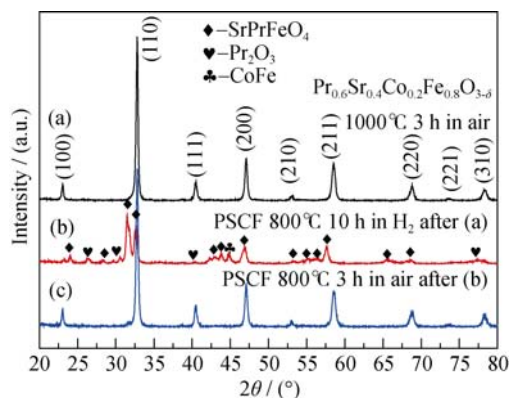


图1 PSCF 经  $1000^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h(a), PSCF 再经  $800^\circ\text{C}$  下还原 10 h(b)和再在  $800^\circ\text{C}$  空气环境中煅烧 3 h 的 XRD 图谱(c)  
Fig. 1 XRD patterns of PSCF calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 3 h in air (a), reduced at  $800^\circ\text{C}$  for 10 h in humidified  $\text{H}_2$  (b) and calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 3 h in air (c)

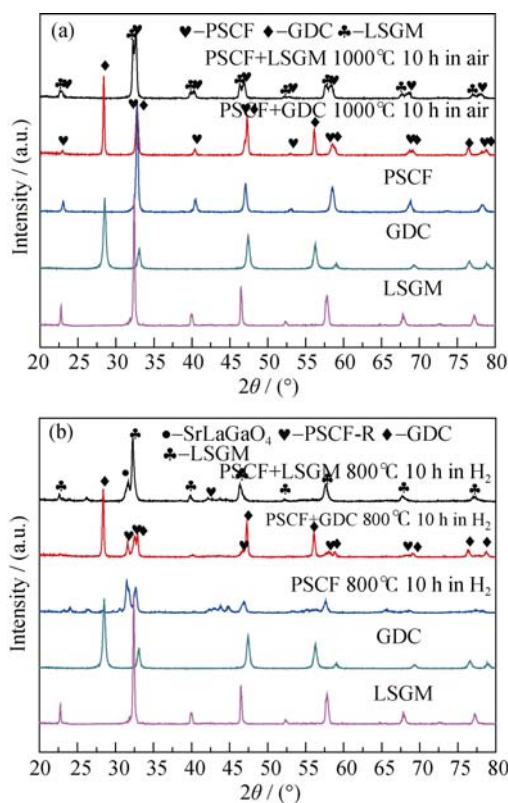


图2 在不同气氛下煅烧 10 h 的 PSCF 与 LSGM、GDC 混合粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PSCF with LSGM and GDC mixtures calcined for 10 h in different atmospheres

(a)  $1000^\circ\text{C}$  in air; (b)  $800^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$

下 PSCF 与两者均不发生化学作用。图 2(b)显示, 高温还原气氛下, PSCF 与 GDC 没有相互作用, 但与 LSGM 发生反应, 生成电导率较低的  $\text{SrLaGaO}_4$ 。

### 2.2 电化学性能

为了了解界面极化以及 GDC 对极化的影响, 制备了无功能层对称电池  $\text{PSCF} | \text{LSGM} | \text{PSCF}$  及 GDC 作为功能层的对称电池  $\text{PSCF} | \text{GDC} | \text{LSGM}$ 。图 3 是两个电池分别在空气和  $\text{H}_2$  气氛中的交流阻抗谱, 图 3(a)插图是利用 ZSimpWin 软件对阻抗谱拟合得到的等效电路图  $\text{LR}(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ , 其中,  $R$  为 LSGM 电解质的欧姆电阻,  $Q_1$ 、 $Q_2$  为相位元件,  $R_1$ 、 $R_2$  为极化电阻。 $R_1Q_1$ 、 $R_2Q_2$  分别代表两种气氛下的极化行为。空气下的极化阻抗主要包括氧分子的分解、接触界面的电荷转移以及非电荷转移过程(气相扩散及氧离子在电极的扩散等),  $\text{H}_2$  气氛下的极化阻抗主要是由氢气的催化反应过程和气体的扩散引起<sup>[20-21]</sup>。

阻抗谱中高频段与实轴的交点代表电解质的欧姆阻抗, 低频段与实轴的交点为电池的总阻抗, 两交点之间的差值即为电池的极化阻抗。由图可见, 无论是空气气氛(图 3(a), (b))、还是  $\text{H}_2$  气氛(图 3(c), (d)),

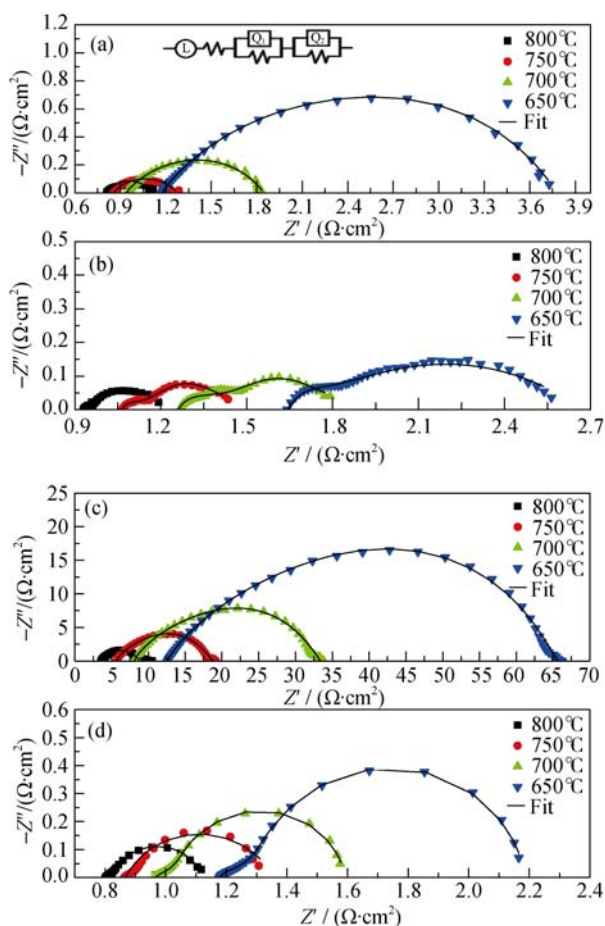


图3 对称电池在不同气氛中的阻抗谱

Fig. 3 Impedance spectra of SSOFC

(a) PSCF | LSGM | PSCF in air; (b) PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF in air; (c) PSCF | LSGM | PSCF in H<sub>2</sub> and (d) PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF in H<sub>2</sub>

电池的极化阻抗均随测试温度的升高而减小,说明升温有利于 O<sub>2</sub> 的吸附解离和燃料的催化。将图 3(a)与(b)、(c)与(d)两两比较不难看出, GDC 功能层对减小空气环境下的电极极化效果不甚明显(800℃时,电池 PSCF | LSGM | PSCF 和 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 的极化阻抗分别为 0.28 Ω·cm<sup>2</sup> 和 0.26 Ω·cm<sup>2</sup>),但可显著降低 H<sub>2</sub> 气氛下的电极极化(800℃时,极化电阻由 6.892 Ω·cm<sup>2</sup> 减至 0.314 Ω·cm<sup>2</sup>),这是由于使用 GDC 功能层有效阻止了 LSGM 与 PSCF 因直接接触而发生反应,生成高阻值的 SrLaGaO<sub>4</sub>。图 4 是根据阻抗谱得到的不同气氛开路条件下对称电池的极化电阻与温度的关系曲线。

### 2.3 电池输出性能

以潮湿 H<sub>2</sub>(含 3vol% 的 H<sub>2</sub>O(g))为燃料气,空气为氧化剂,分别对电池 PSCF | LSGM | PSCF 和 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 的输出特性进行了测试,其 *I-V*、*I-P* 曲线如图 5(a)、(b)所示。可以看出,电池输出电压随电流密度的增大而减小,

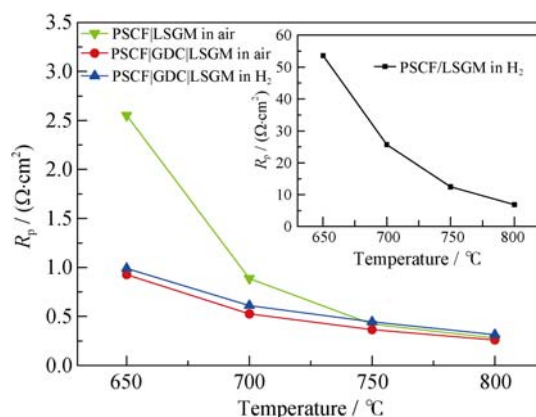
图4 界面极化阻抗  $R_p$  与温度的关系

Fig. 4 Interfacial polarization resistance ( $R_p$ ) obtained under open-circuit condition at different temperatures

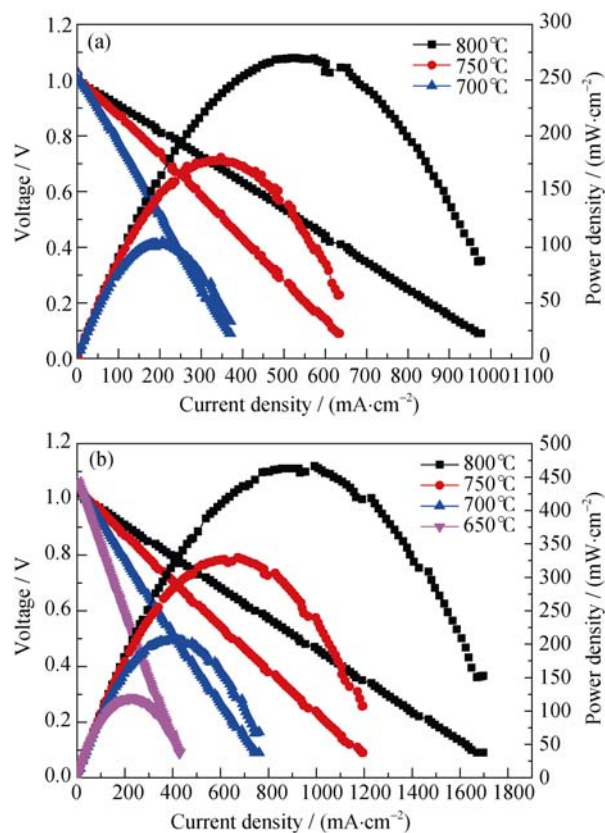


图5 (a)PSCF | LSGM | PSCF 和(b)PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 的单电池的输出性能

Fig. 5 Electrochemical performance of single cell for (a) PSCF | LSGM | PSCF and (b) PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF

不同温度下的 *I-V* 曲线均呈现良好的线性关系,说明界面极化占电池总阻抗的比例较小<sup>[22]</sup>;在测试温度范围内,开路电压(OCV)变化很小,其值基本在 1.0V 以上,明显大于以 SDC 为电解质的电池的 OCV 值<sup>[23]</sup>,说明 LSGM 是有潜力的 SOFC 氧离子导体电解质材料。



$I$ - $P$  曲线显示, 电池的输出功率密度随温度的升高而增大, 结合阻抗(图 6)测试结果可以发现这是由于电池的极化行为随温度升高而降低所致。比较图 6(a)、(b)不难发现, 虽然 GDC 功能层对电池开路电压影响不大, 但对电池输出功率有显著影响。800℃时, 无功能层的电池的最大功率密度仅有 269  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 而使用 GDC 作为功能层的单电池, 其最大功率密度增至 463  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。这是因为使用 GDC 功能层一方面避免了 PSCF 与 LSGM 电解质因直接接触而发生反应, 另一方面优化了三相界面, 从而提高电池的性能<sup>[24]</sup>。

中、低温操作条件下电池的极化损失是影响固体氧化物燃料电池输出性能的重要因素。实验测定了不同温度电池在开路状态下的电化学阻抗谱, 结果如图 6 所示。根据阻抗谱求得 800℃时, 电池 PSCF | LSGM | PSCF 的总电阻为  $0.765 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 其中电解质电阻和界面极化电阻分别为 0.629 和  $0.136 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。相应地, 电池 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 的总电阻、电解质电阻以及界面极化电阻分别降至 0.548、0.481 和  $0.067 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此可见, GDC 功能层设计对改善电极三相界面, 降低极化损失的作用是有有效的。

## 2.4 电池微观结构

图 7(a)、(b)分别是输出性能测试后电池的断面扫描电镜照片, 可以看出, 电解质 LSGM 层是完全烧结致密的, 而电极材料层呈疏松多孔状态, 说明本研究采用的电池制备工艺是合适的。致密的电解质层可以有效隔绝阴、阳两极气体的相互扩散, 确保电池运行安全; 疏松多孔的电极材料层既提供

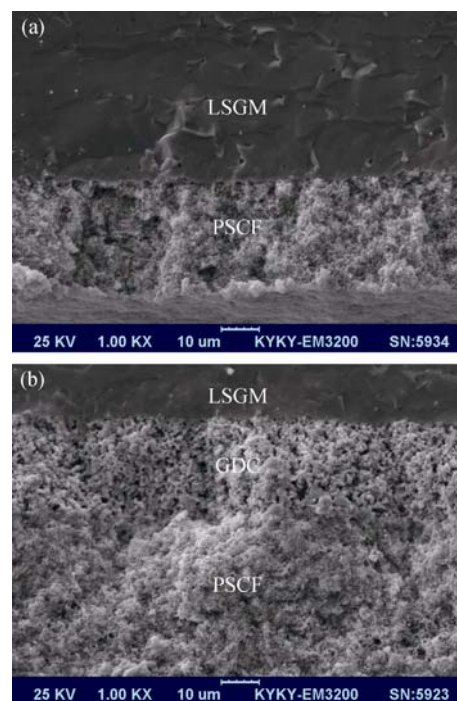


图 7 输出性能测试后(a)PSCF | LSGM | PSCF 和(b)PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 电池断面 SEM 照片

Fig. 7 Cross-sectional SEM images of (a) PSCF | LSGM | PSCF and (b) PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF after testing

了足够多的气体扩散通道, 又扩大了三相界面, 为改善电极乃至电池的输出性能打下了基础。

比较图 7(a)、(b)可以发现, GDC 作为功能层材料, 厚度约为 20  $\mu\text{m}$ , 其与电解质 LSGM 的连接(图 7(b)明显优于 PSCF 与 LSGM 的连接(图 7(a)。并且, GDC 与电极 PSCF 之间也呈现十分自然的界面接触状态, 不仅有利于气体的扩散和载流子的传输, 还有利于降低界面极化和改善电池性能。

## 3 结论

采用柠檬酸-硝酸盐自蔓延燃烧法合成了  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF)和  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) 粉体, 固相法合成  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)电解质粉体。采用电解质支撑型设计, 制备了对称电池 PSCF | LSGM | PSCF 和 PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF。

1)采用 XRD 分析证实, PSCF 经氧化-还原-再氧化过程, 钙钛矿物相保持不变, 显示其具有良好的氧化还原可逆性。PSCF 与 LSGM、GDC 在高温空气气氛下无相互作用, 具有良好的化学和物相稳定性; 在高温  $\text{H}_2$  气氛下, PSCF 与 LSGM 发生反应生成  $\text{SrLaGaO}_4$ , GDC 功能层可以阻止此反应的发生。

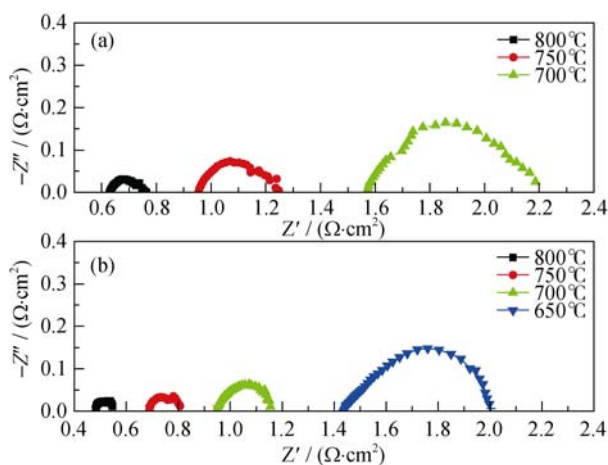


图 6 (a)PSCF | LSGM | PSCF 和(b)PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF 单电池的阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of single cells for (a) PSCF | LSGM | PSCF and (b) PSCF | GDC | LSGM | GDC | PSCF under operating condition

2)断面 SEM 观察显示, 本实验工艺制备的电池, 电解质层完全致密, 电极及功能层疏松多孔, 各材料层相互间接触良好, 有利于气体输送和载流子的传导。

3)电化学性能测试证明, 使用 GDC 功能层时, 800℃时  $\text{H}_2$  气氛下电极(PSCF) | 电解质(LSGM)界面极化电阻从  $6.892 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $0.314 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 单电池输出功率密度从  $269 \text{ mW/cm}^2$  显著增大到  $463 \text{ mW/cm}^2$ , 极化阻抗由  $0.136 \Omega \cdot \text{cm}^2$  减小到  $0.067 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

研究结果表明, PSCF 是对称固体氧化物燃料电池潜在的候选电极材料, GDC 功能层是优化电池结构, 提高输出性能有应用价值的设计思路。

## 参考文献:

- [1] SIMNER S P, BONNETT J F, CANFIELD N L, *et al.* Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources*, 2003, **113**(1): 1–10.
- [2] LING Y H, YAO X H, LIN B, *et al.* Development of a novel type of composite cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(7): 5940–5945.
- [3] CHEN Y H, CHENG Z X, YANG Y, *et al.* Novel quasi-symmetric solid oxide fuel cells with enhanced electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 2016, **310**: 109–117.
- [4] LING Y H, LU X Y, NIU J N, *et al.* Antimony doped barium strontium ferrite perovskites as novel cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **666**: 23–29.
- [5] XIE Y, XUE X. Modeling of direct  $\text{H}_2\text{S}$  fueled solid oxide fuel cells with reforming chemical kinetics. *Fuel Cells*, 2014, **14**(2): 212–220.
- [6] TAO Z T, HOU G H, XU N, *et al.* A mixed proton-oxide ion-electron conducting anode for highly coking-resistant solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **150**: 55–61.
- [7] KIM C, KIM J, SHIN J, *et al.* Effects of composite cathode on electrochemical and redox properties for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(35): 20812–20818.
- [8] ADLER S B. Factors Governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10): 4791–4843.
- [9] LIU Q, DONG X H, XIAO G L, *et al.* A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Advanced Materials*, 2010, **22**(48): 5478–5482.
- [10] ZHANG P, GUAN G Q, KHAERUDINI D S, *et al.* Properties of A-site nonstoichiometry  $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta})$  ( $0.9 \leq x \leq 1.1$ ) as symmetrical electrode material for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 163–171.
- [11] BASTIDAS D M, TAO S W, IRVINE J T S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**(17): 1603–1605.
- [12] RUIZ-MORALES J C, CANALES-VAZQUEZ J, LINCKE H, *et al.* Potential electrode materials for symmetrical solid oxide fuel cells. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 2008, **47**(4): 183–188.
- [13] RUIZ-MORALES J C, LINCKE H, MARRERO-LOPEZ D, *et al.* Lanthanum chromite materials as potential symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells. *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio*, 2007, **46**(4): 218–223.
- [14] ZHOU J, CHEN G, WU K, *et al.* The performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{MnO}_4$  layered perovskite electrode material for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **270**(3): 418–425.
- [15] YANG G M, SU C, CHEN Y B, *et al.* Nano  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  decorated porous doped ceria as a novel cobalt-free electrode for “symmetrical” solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(45): 19526–19535.
- [16] LU J, YIN Y M, LI J C, *et al.* A cobalt-free electrode material  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  for symmetrical solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2015, **61**: 18–22.
- [17] SONG Y, ZHONG Q, TAN W Y, *et al.* Effect of cobalt-substitution  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells fed with  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ . *Electrochimica Acta*, 2014, **139**: 13–20.
- [18] HANSEN K K. A-Site Deficient  $(\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites as solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156**(10): B1257–B1260.
- [19] GUO Y Q, YIN Y M, TONG Z, *et al.* Impact of synthesis technique on the structure and electrochemical characteristics of  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (PSCF) cathode material. *Solid State Ionics*, 2011, **193**(1): 18–22.
- [20] ZHANG P, GUAN G Q, KHAERUDINI D S, *et al.* B-site Mo-doped perovskite  $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) as electrode for symmetrical solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2015, **276**: 347–356.
- [21] TIAN D, LIN B, YANG Y, *et al.* Enhanced performance of symmetrical solid oxide fuel cells using a doped ceria buffer layer. *Electrochimica Acta*, 2016, **208**: 318–324.
- [22] CHEN Y H, GU Q W, TIAN D, *et al.*  $(\text{La}, \text{Pr})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta} - \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(25): 13665–13670.
- [23] PARK K, KIM J, BAE J. Electrochemical analysis of  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{B}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{B}=\text{Fe}, \text{Mn}; x=0, 0.3, 0.5, 0.7, \text{ and } 1$ ) as cathode materials for intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, 2015, **272**: 45–52.
- [24] MORENO B, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ R, JURADO J R, *et al.* Fabrication and characterization of ceria-based buffer layers for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(10): 5433–5439.