

纳米结构 LSCF-SDC 复合阴极的制备及其氧还原机理研究

徐红梅^{1,2}, 张 华³, 李 恒³, 简耀永³, 谢 武³, 王一平³, 徐铭泽³

(湖南科技大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 高温耐磨材料湖南省重点实验室; 3. 机电工程学院, 湘潭 411201)

摘 要: 利用浸渍法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 纳米复合阴极, 利用 XRD、SEM 对阴极的相组成及微观结构进行了分析。LSCF 前驱体在 800℃ 煅烧 4 h 后获得平均颗粒尺寸为 50 nm 的纯 LSCF 相。测试了在不同 LSCF 浸渍量及氧分压条件下阴极的阻抗谱, 研究了 O_2 在 LSCF/SDC 复合阴极的还原机制及 LSCF 的浸渍量对复合阴极性能的影响。研究表明, 在浸渍法制备的 LSCF/SDC 纳米复合阴极中, O_2 在阴极的还原反应涉及到 O_2 在阴极表面的吸附与解离、 O^{2-} 在阴极体内的传输及 O^{2-} 在电极与电解质的界面之间的传输三个子过程, 其中 O^{2-} 在阴极体内的传输为 O_2 的还原反应的速率控制步骤。改变 LSCF 在阴极的浸渍量并没有改变 O^{2-} 在复合阴极的反应机制, 阴极极化电阻随 LSCF 浸渍量的增加先减小再增大, 浸渍相的体积分数为 16.5% 时, 阴极极化电阻最小。

关 键 词: 固体氧化物燃料电池; 浸渍; 阴极; 纳米结构; 氧还原

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Preparation and Oxygen-reduction Mechanism Investigation of Nanostructure LSCF-SDC Composite Cathodes

XU Hong-Mei^{1,2}, ZHANG Hua³, LI Heng³, JIAN Yao-Yong³, XIE Wu³, WANG Yi-Ping³, XU Ming-Ze³

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Key Laboratory of High Temperature Wear Resistant Materials Preparation Technology of Hunan Province, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 3. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The solid oxide fuel cell nanometer composite cathodes were prepared by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) precursor solution into porous $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) scaffolds followed by being calcined at 800℃ for 4 h. The composition and the microstructure of the cathodes were analysed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Average particle size of the LSCF phase is about 50 nm after being calcined at 800℃ for 4 h. The reduction reaction mechanism of O_2 in the LSCF/SDC cathodes and the influence of LSCF loadings on the cathode properties were studied in terms of frequency response, electrode resistance and reaction order at different oxygen partial pressures $p(\text{O}_2)$. Three elementary steps are considered to be involved in the cathodes reaction: (1) absorption and dissociation of molecular O_2 ; (2) oxygen ion conduction in the bulk cathode; (3) oxygen ion transfer at the cathode-electrolyte interface. The oxygen ion conduction in the bulk cathode is found to be the rate-determining steps in the nano-sized LSCF-SDC composite cathode. The reduction reaction mechanism of O_2 in the cathodes is similar to the samples with different LSCF loadings. The polar resistance of the cathode firstly decreases and then increases with increasing the LSCF loadings. The cathode polar resistance reaches the lowest when the volume fraction of LSCF loadings is 16.5vol%.

Key words: solid oxide fuel cell; infiltration; cathode; nano-structure; oxygen reduction

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其能量转换效率高和环境友好的特性,有望成为本世纪主要的能量转换装置之一,但是制造成本高抑制了其商业化应用。SOFC 实现商业化的关键是将 SOFC 的工作温度从 900℃~1000℃ 范围降低到中温范围(800℃ 以下)。但是,当运行温度降低到中低温范围时,SOFC 的电解质欧姆电阻和电极的极化电阻也将大大增加,电解质薄膜化或选用离子电导率更高的电解质材料,如掺杂 CeO₂ 或 LaGaO₃ 可以降低电解质的欧姆电阻。因此,SOFC 的内阻主要由电极的极化电阻决定(约占整个电池内阻的 70%~85%)^[1-2]。而氧在中低温范围的还原反应相对于燃料的氧化反应更难进行,需要更高的活化能。由于阴极的极化电阻远大于阳极的极化电阻,因此提高阴极的催化活性、降低阴极的极化电阻是提高中温 SOFC 功率密度的关键。

近年来, (La, Sr)(Co, Fe)O_{3-δ}^[3]、GdBaCo₂O_{5+δ}^[4]、GdBaCoFeO_{5+δ}^[5]、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}^[6]、YBaCo₂O_{5+δ}^[7] 和 Sm_xSr_{1-x}CoO_{3-δ}^[8] 等 Co 基材料由于具有较高的氧离子电导率和催化性能而受到广泛关注。但 Co 基阴极材料的热膨胀系数高,容易与电解质材料发生化学反应,高的挥发性等特点限制了其作为阴极材料的应用。浸渍法是一种预先在较高的烧结温度下制备电极骨架(确保电极与电解质材料之间的紧密结合),再将第二相(如电子导体、离子导体、离子-电子混合导体)在较低的温度沉积到骨架中的阴极制备方法,这可抑制 Co 基相和电解质材料之间的反应,同时获得具有纳米尺寸的催化相,提高阴极对 O₂ 催化还原活性。国内外研究者在用浸渍法制备 SOFC 纳米复合阴极方面做了许多工作^[9-12],但关于 O₂ 在纳米复合阴极的还原机理还存在很多争议,对浸渍相在电极骨架上负载量对电极性能的影响及影响机理也没有进行深入研究^[13-17]。本工作利用浸渍法在 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC)阴极骨架上沉积 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(LSCF)纳米颗粒来制备 LSCF-SDC 复合阴极,研究了 O₂ 在纳米 LSCF-SDC 复合阴极上的还原机理及 LSCF 在 SDC 阴极骨架上的浸渍量对 O₂ 在纳米 LSCF-SDC 复合阴极上还原反应的影响,希望对纳米复合阴极结构的设计提供理论指导。

1 实验方法

1.1 电解质的制备

利用溶胶-凝胶低温燃烧合成制备 SDC 电解质粉体。原料为 Ce(NO₃)₃·6H₂O(含量≥99.5%)、Sm₂O₃(含量≥99.9%)、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O, 含量≥99.5%)、

浓硝酸、氨水、NH₄NO₃, 均为分析纯。按 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} 中化学计量摩尔比称取 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 Sm₂O₃, Sm₂O₃ 用浓硝酸溶解,柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1.5,添加适量的 NH₄NO₃ 做燃烧助剂,用氨水调节溶液的 pH 为 6~8,详细制备工艺见文献[18]。燃烧后的粉体在不锈钢模具中 150 MPa 压力下单轴压制成 φ13 mm×1.5 mm 的圆片作为电池的电解质层。

1.2 LSCF-SDC|SDC|SDC-LSF 对称电池的制备

配制 SDC 阴极骨架浆料:将 SDC 粉和适量的乙基纤维素、松油醇混合后球磨 5 h 后得到浆料,利用旋涂法在没有烧结的电解质层两边涂上 SDC 浆料作为多孔阴极的骨架。骨架在室温放置 24 h,然后将 SDC 骨架|SDC 电解质|SDC 多孔骨架在 1450℃ 烧结 4 h 得到多孔骨架的厚度约为 75 μm,利用阿基米德方法测定多孔骨架的孔隙率。

配制 LSCF 浸渍溶液:原料为 La₂O₃(含量≥99.9%)、Sr(NO₃)₂(含量≥99.9%)、Co(NO₃)₂(含量≥99.9%)、Fe(NO₃)₃(含量≥99.9%)、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O, 含量≥99.5%)、浓硝酸、氨水,均为分析纯,按 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 中所需要的化学计量摩尔比称取 La₂O₃、Sr(NO₃)₂、Co(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O, La₂O₃ 用浓硝酸溶解,柠檬酸与金属离子的摩尔比为 1.5,用氨水调节溶液的 pH 为 6~8, LSCF 浸渍溶液的浓度为 0.25 mol/L。

将配制好的浸渍溶液滴到烧结好的 SDC 骨架中,在 800℃ 热处理 0.5 h 使硝酸盐分解,循环进行浸渍过程,直到获得所需要的浸渍量。达到所需要的浸渍量后再在 800℃ 热处理 4 h,浸渍量用 LSCF 相占复合阴极的体积分数表示。

1.3 微观结构及电性能表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8)对浸渍相进行物相分析。利用扫描电子显微镜(SEM, FESM-4800)对对称电池的截面和浸渍相的表面形貌进行显微分析。用四探针法测试对称电池的阻抗谱(Zahner, IM6E, Germany),测试温度为 400℃~600℃,氧分压范围约为 10³~10⁵ Pa,通过调节 O₂ 和 N₂ 的比例获得不同氧分压,电压的频率范围为 0.1 Hz~1 MHz,振幅为 20 mV。

2 结果与讨论

图 1 为阴极骨架|电解质|阴极骨架三层结构在 1450℃ 烧结 4 h 后的截面 SEM 照片,从图中可以看出,电解质层为致密结构(SEM 照片上方部分),阴极骨架为多孔结构(SEM 照片下方部分),骨架的孔隙率达到 60%。浸渍前,SDC 的晶粒表面光滑,平均

晶粒尺寸约为 $0.5\ \mu\text{m}$ 。由于阴极骨架和电解质层成分相同, 且同时烧结, 骨架和电解质层之间形成了很好的冶金结合, 保证了氧离子在阴极和电解质的界面之间的有效传递, 同时避免了阴极和电解质膨胀系数不匹配造成的在电池运行时阴极从电解质上开裂或脱落。图 2 为 800°C 热处理 4 h 后 LSCF-SDC 复合阴极的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 复合阴极中只有 LSCF 相和 SDC 骨架相的衍射峰, 没有检测到其它杂质相的衍射峰, 表明在 800°C 热处理 4 h 可以获得纯 LSCF 相。

图 3 为单位面积上浸渍不同质量 LSCF 的复合阴极截面 SEM 照片, 从图中可以看出纳米 LSCF 颗粒沉积在 SDC 晶粒表面, 图中没有被 LSCF 颗粒覆盖的区域为 SDC 的断裂面, LSCF 浸渗相的平均颗粒尺寸约为 $50\ \text{nm}$ 。当阴极单位面积上 LSCF 的担

载量为 $8.5\text{vol}\%$ 时, LSCF 颗粒在 SDC 骨架上形成单层结构, 厚度和单个颗粒尺寸相当, 由于 LSCF 量不足, SDC 骨架表面没有被 LSCF 颗粒完全覆盖(图 3(a)), 且由于 LSCF 溶液不能完全润湿 SDC 表面, 造成刚开始 LSCF 颗粒在 SDC 表面不能均匀分布, 有些区域 LSCF 颗粒形成连续网状结构, 有些 LSCF 颗粒孤立地沉积在 SDC 颗粒表面^[19]。随着 LSCF 浸渍量逐渐增加, SDC 骨架表面被 LSCF 覆盖的区域逐渐增大, 当 SDC 骨架上的担载量达到 $12.3\text{vol}\%$ 时, SDC 骨架表面均匀覆盖了一层 LSCF 颗粒, LSCF 颗粒形成连续的网状结构(图 3(b))。随着 LSCF 浸渍量继续增加, 浸渍颗粒不断地填充到 LSCF 网络结构的孔隙中, 同时浸渍层厚度不断增加, 当浸渍量为 $23.2\text{vol}\%$ 时, 浸渍层的厚度约为 $0.2\ \mu\text{m}$ 。

图 4 为 LSCF 浸渍量为 $12.3\text{vol}\%$ 的复合阴极在大气环境下 $873\ \text{K}$ 下的阻抗谱图, 因为是对称阴极

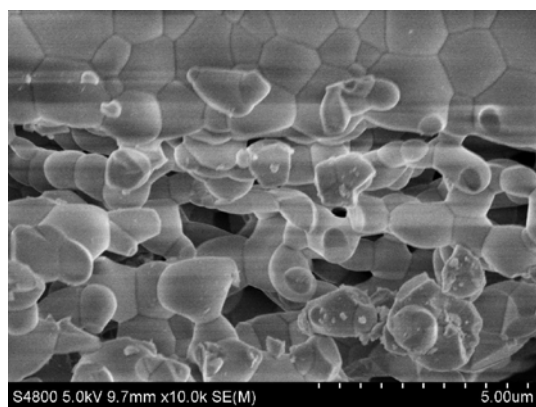


图 1 阴极骨架|电解质|阴极骨架在 1450°C 烧结 4 h 后的截面 SEM 照片

Fig. 1 Cross-sectional SEM image of the tri-layer structures of porous | dense | porous SDC sintered at 1450°C for 4 h

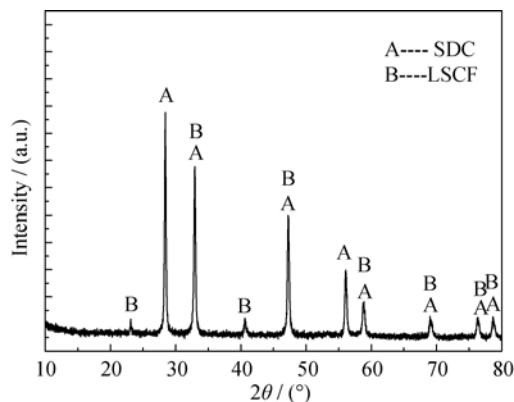


图 2 LSCF-SDC 纳米复合阴极在 800°C 热处理 4 h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the LSCF-SDC nanometer composite cathode heat-treated at 800°C for 4 h

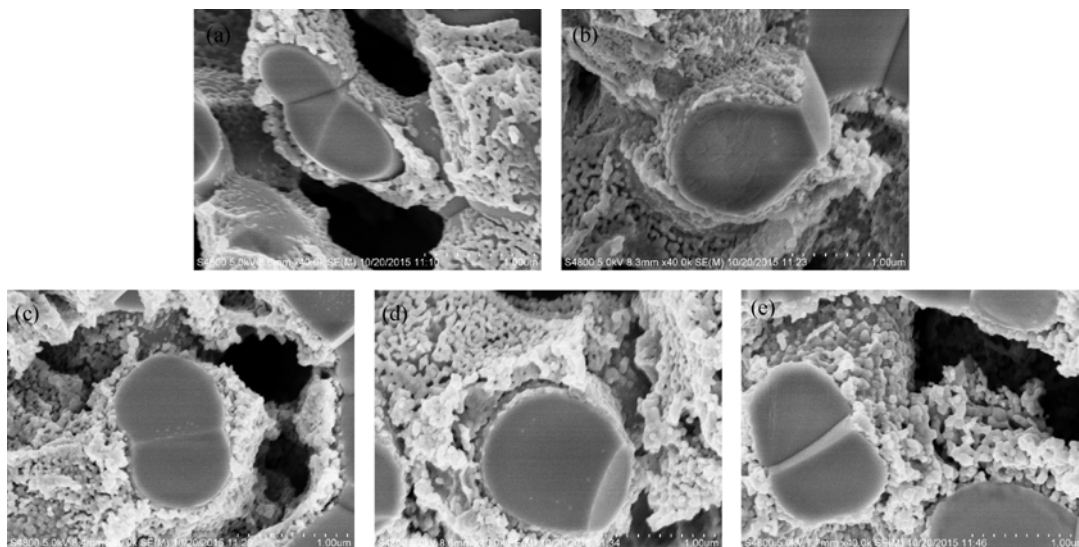


图 3 单位面积上不同 LSCF 担载量条件下的 LSCF-SDC 复合阴极截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of LSCF-SDC composite cathodes prepared by infiltration different LSCF loadings (a) $8.5\text{vol}\%$; (b) $12.3\text{vol}\%$; (c) $16.5\text{vol}\%$; (d) $20.9\text{vol}\%$; (e) $23.2\text{vol}\%$

结构, 实轴数据除以了 2。图 4 中交流阻抗谱图中包含了两段圆弧, 圆弧高频端在实轴的截距对应于电解质的晶粒电阻, 频率高于 3 kHz 的圆弧在实轴上的截距对应于电解质的晶界电阻, 频率低于 3 kHz 的圆弧在实轴上的截距对应于阴极的极化电阻。通过电解质的阻抗计算得到 SDC 电解质在 873 K 的氧离子电导率为 $1.32 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 和文献[20]报道的 $1.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 相近, 晶界过程对应的电容为 $2.27 \times 10^{-7} \text{ F}$, 和晶界对应的电容相当。在后面的阻抗谱分析中, 为了方便分析 O_2 在阴极的还原过程, 从阻抗谱中除去了电解质的欧姆电阻。

为了研究 O_2 在 LSCF-SDC 纳米复合阴极的反应过程, 773 K 时测试了 LSCF 的浸渍量为 12.34vol% 的复合阴极在 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}$ 氧分压范围内的阻抗谱(图 5(a))。在频率 1 kHz~100 Hz 范围内, 氧分压的变化对阻抗基本没有影响; 在频率 100 Hz~1 Hz 范围内, 氧分压对阻抗的影响也不明显; 当频率低于 1 Hz 范围内, 受氧分压的影响比较明显。利用图 5(b) 的等效电路对 LSCF 浸渍量为 12.34vol% 的复合阴极在 $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}$ 氧分压范围内的阻抗谱进行了拟合, R_1Q_1 、 R_2Q_2 和 R_3Q_3 分别代表高频、中频和低频过程, R_1 、 R_2 、 R_3 和 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 分别代表不同电极过程的电阻和常相位元件。电极反应不同过程的电导率($1/R_i$)与氧分压(P_{O_2})之间存在以下关系:

$$\sigma_i \propto p_{\text{O}_2}^n \text{ 或 } R_i \propto p_{\text{O}_2}^{-n}$$

n 为反应级数, 不同电极反应过程, n 对应不同的值。图 6 为图 5(a) 中不同频率范围电阻对氧分压变化的依赖关系, 在高频弧段, n 值接近零($n=0.01$), 氧分压的变化对高频弧所代表的阴极过程没有影响, 表明高频过程跟分子氧或原子氧都无关^[1]; 在中频弧段反应级数 $n=0.25$; 低频弧段对应 n 值为 0.55, 阴

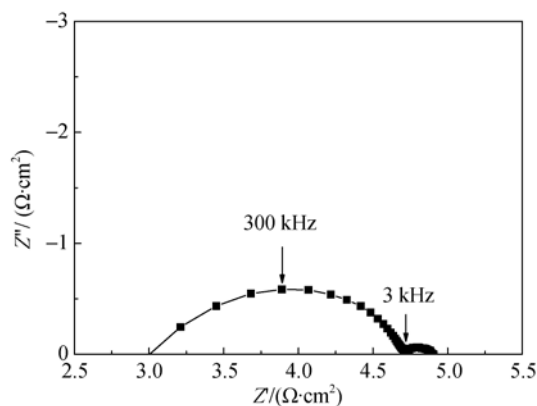


图 4 在 873 K, LSCF 浸渍量为 12.3vol% 的复合阴极的阻抗谱
Fig. 4 Impedance spectra at 873 K of the composite cathodes infiltrated with 12.3vol% LSCF

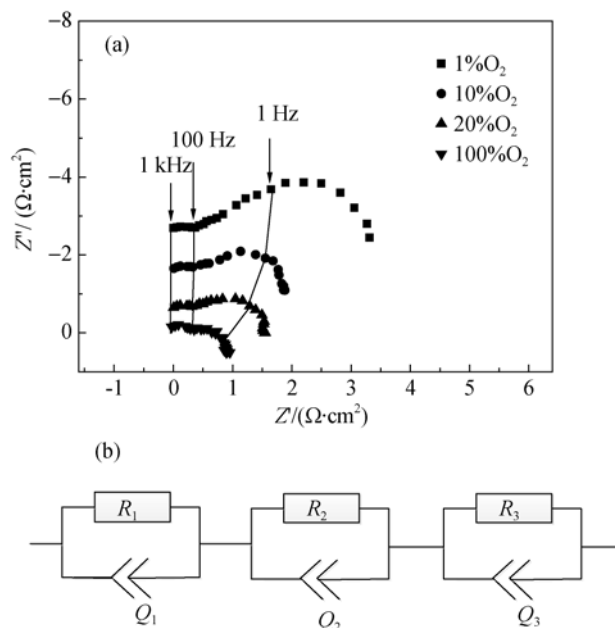


图 5 LSCF 浸渍量为 12.3vol% 的复合阴极在不同氧分压下的阻抗谱图(a)和等效电路图(b)

Fig. 5 Impedance spectra of cathodes infiltrated with 12.3vol% LSCF as a function of oxygen partial pressure (a) and equivalent circuit (b)

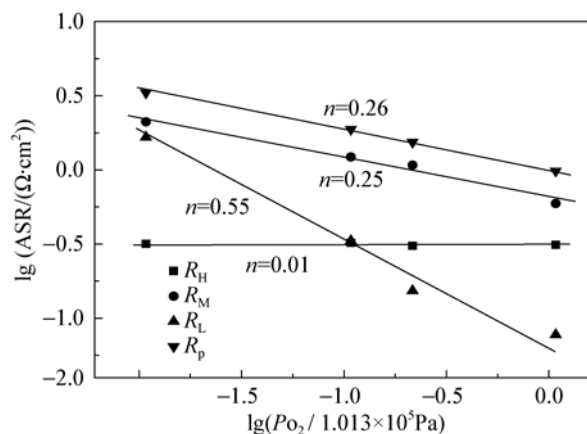


图 6 LSCF-SDC 纳米复合阴极中极化电阻与氧分压的依赖关系

Fig. 6 P_{O_2} dependence of ASR for LSCF-SDC nano-scaled composite cathodes

极总极化电阻与氧分压关系的斜率为 0.26, 与中频范围的斜率相当。

对于离子-电子混合导体, 它不仅具有电子导电能力, 而且具有氧离子导电能力。因此, 它的氧还原反应不再是局限在 TPB 上, 而是扩展到了整个阴极的表面, 氧分子在离子-电子混合导体阴极的还原过程十分复杂, 目前没有达成一致意见, 但一般认为它主要包括 O_2 在阴极的体扩散、 O_2 在阴极表面的吸附-解离、氧离子在阴极体内的扩散、氧离子

在电极-电解质界面的传输等连续步骤^[12,21]。 O_2 在阴极的还原反应过程同时受以上反应步骤中的一个或几个步骤控制。根据 O_2 在阴极的反应级数, LSCF-SDC 纳米复合阴极的高频过程代表 O^{2-} 在电极与电解质的界面之间的传输, 中频过程代表与电荷传输有关的吸附原子氧在阴极的还原, 低频过程代表 O_2 在阴极表面的吸附与解离过程, 这表明 O_2 在 LSCF-SDC 纳米复合阴极的还原主要涉及到 O_2 在阴极表面的吸附与解离、氧离子在阴极体内的扩散和 O^{2-} 在电极与电解质的界面之间的传输三个子过程。由于 LSCF 颗粒尺寸在纳米尺度范围, LSCF 的表面积大、活性高, O_2 在 LSCF 表面的吸附和解离速度快, 同时 TPB 区域数量多, 有利于氧离子在阴极与电解质之间传输, 因此氧离子在阴极体内的传输成为 O_2 在 LSCF-SDC 纳米复合阴极还原反应的主要控制步骤。

本研究还对不同 LSCF 浸渍量对 O_2 在阴极还原过程的影响进行了研究, 以确定浸渍法制备纳米复合阴极时阴极合适的浸渍量。表 1 为图 6(b) 的等效电路分析出的不同频率范围的电阻求出的不同浸渍量 LSCF 的复合阴极在不同频段圆弧的反应级数, 从表中可以看出, 在不同 LSCF 浸渍量条件下, LSCF-SDC 复合阴极不同频率范围的电阻对氧分压的变化有相似的依赖关系, 这表明在不同的 LSCF 浸渍量条件下, O_2 在阴极的还原具有相似的反应机制。

图 7 为不同浸渍量 LSCF 的复合阴极在 873 K 的阻抗谱, 从图中可以看出, 不同 LSCF 浸渍量条件下, 阴极阻抗谱的圆弧形状相似, 表明氧在阴极的还原过程相似。但从图 7 还可以看出, 虽然在不同浸渍量条件下阻抗谱的半圆形状相似, 但半圆弧在实轴的截距有很大变化, 随 LSCF 浸渍量的增加, 阴极的极化电阻先减小再增加, 当 LSCF 浸渍量为 8.5vol% 时, 阴极极化电阻为 $0.65\Omega\cdot\text{cm}^2$; 当 LSCF 浸渍量为 12.3vol% 时, 阴极极化电阻为 $0.19\Omega\cdot\text{cm}^2$; 当 LSCF 浸渍量为 16.5vol% 时, 阴极极化电阻达到最小值 $0.18\Omega\cdot\text{cm}^2$; 当 LSCF 浸渍量为 20.9vol% 时, 阴极极化电阻增大为 $0.28\Omega\cdot\text{cm}^2$; 当 LSCF 浸渍量为 23.2vol% 时, 阴极极化电阻继续增加到 $0.35\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。不同 LSCF 浸渍量对电极极化电阻的影响主要体现在高频和中频部分, LSCF 浸渍量的变化对低频部分的极化电阻影响不明显。图 8 为阻抗谱的高频电阻、中低频电阻及阴极极化电阻与 LSCF 浸渍量的关系图, 从图中可以看出, 电极的极化电阻主要由高频及中频电阻组成, 低频电阻只占电极极化电阻很少的一部分, 几乎可以忽略。随 LSCF 浸渍量的增加, 高频及中频电阻先减少, 当

LSCF 浸渍量达到 16.5vol% 时, 达到最小值; 随着 LSCF 浸渍量继续增加, 高频及中频电阻增大。

LSCF 浸渍量较少(8.5vol%)时, SDC 表面没有被 LSCF 颗粒完全覆盖, 三相 (气相、LSCF 相、SDC 相) 界面数量少, LSCF 颗粒间也没有形成连续的网络结构, 存在孤立的 LSCF 颗粒; 随着 LSCF 浸渍量的增加, SDC 表面被 LSCF 颗粒覆盖区域增大, 三相界面数量增加, 有利于氧离子在 LSCF 与 SDC 的界面之间的传输, 同时随着 LSCF 浸渍量的增加, 孤立的 LSCF 颗粒间形成联通的网络结构, 有利于氧离子在 LSCF 颗粒内部的传输, 因此随着 LSCF 浸渍量的增加, 氧离子在 LSCF 与 SDC 界面的传输电阻和氧原子在 LSCF 表面的还原及体内传输电阻减小。当 LSCF 的浸渍量高于 16.5vol% 时, LSCF 填充在 LSCF 网络的孔隙中, 导致三相区的长度减少,

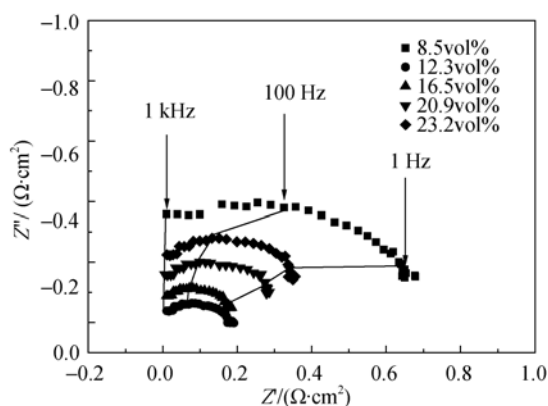


图 7 浸渍不同量 LSCF 的 LSCF-SDC 复合阴极在 873 K 的阻抗谱

Fig. 7 AC impedance spectra measured at 873 K for LSCF-SDC composite cathodes with different LSCF loadings

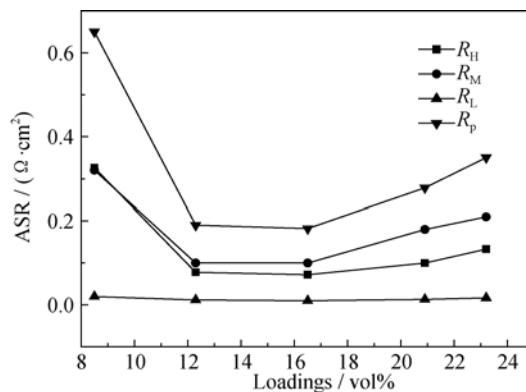


图 8 阴极极化电阻(R_p)、高频电阻(R_H)、中频电阻(R_M)和低频电阻(R_L)与 LSCF 浸渍量的关系

Fig. 8 LSCF loadings dependence of total cathode polarization resistance (R_p), high-frequency polarization resistance (R_H), medium-frequency polarization resistance (R_M) and low-frequency polarization resistance (R_L) in the impedance spectra of LSCF-SDC composite cathodes

表 1 不同 LSCF 浸渍量的阴极的反应级数(*n*)
Table 1 Reaction orders “*n*” of cathodes infiltrated with different LSCF loadings

Loadings /vol%	<i>n</i>			
	<i>R_H</i>	<i>R_M</i>	<i>R_L</i>	<i>R_p</i>
8.5	0.06	0.22	0.52	0.2524
12.3	0.01	0.25	0.55	0.2630
16.5	0.01	0.27	0.57	0.2900
20.9	0.02	0.26	0.58	0.2903
23.2	0.01	0.21	0.49	0.2482

*Notes: *R_H* presents high-frequency polarization resistance, *R_M* presents middle-frequency polarization resistance, *R_L* presents low-frequency polarization resistance, *R_p* presents total Cathodic polarization resistance

不利于 O²⁻在电极-电解质界面之间的传输,同时随 LSCF 浸渍量的增加, LSCF 层内的孔隙度减小, LSCF 颗粒间的接触面积增加,有利于 O²⁻在 LSCF 层内的传输,但随 LSCF 浸渍量的增加, LSCF 层的厚度增加,氧离子在阴极体内的传输距离增加,厚度的影响更加明显,导致阴极的中频阻抗增大。

3 结论

采用浸渍法制备了 LSCF-SDC 纳米复合电极,当热处理温度为 800℃时,可以得到纯的 LSCF 相, LSCF 相的平均颗粒尺寸约为 50 nm。LSCF 颗粒均匀地覆盖在 SDC 骨架上,随着 LSCF 担载量的增加, LSCF 层的厚度逐渐增加。依据测试阻抗谱的实验结果表明,在浸渍法制备的 LSCF/SDC 纳米复合阴极中, O₂在阴极的还原反应涉及到 O₂在阴极表面的吸附与解离、氧离子在阴极体内的传输、O²⁻在电极与电解质的界面之间的传输三个子过程,其中氧离子在阴极体内的传输成为 O₂在 LSCF-SDC 纳米复合阴极还原反应的主要控制步骤。改变 LSCF 在阴极的浸渍量并没有改变 O²⁻在复合阴极的反应机制,阴极极化电阻随着 LSCF 浸渍量的增加先减小再增大,浸渍相的体积分数为 16.5%时,阴极极化电阻最小。

参考文献:

[1] STEEL B C H. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2/y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500℃. *Solid State Ionics*, 2000, **129(1-4)**: 95–110.
[2] ZHEN Y D, TOK A I Y, JIANG S P, *et al.* Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediated-temperature solid oxide fuel. *Journal of Power Sources*, 2008, **178(1)**: 69–74.
[3] ADLER S B. Mechanism and kinetics reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes. *Solid State Ionics*, 1998, **111(1/2)**: 125–134.
[4] TARANCÓN A, PEÑA-MARTÍNEZ J, MARRERO-LÓPEZ D, *et al.* Stability, chemical compatibility and electrochemical of

GdBaCo₂O_{5+x} layered perovskite as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2008, **179(40)**: 2372–2378.
[5] DING HAN-PING, XUE XING-JIAN. Layered perovskite GdBaCoFeO_{5+x} cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(9)**: 4316–4319.
[6] ZHOU WEI, RAN RAN, SHAO ZONG-PING. Progress in understanding and development of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review. *Journal of Power Sources*, 2009, **192(2)**: 231–246.
[7] ZHANG YONG-JUN, YU BO, LU SHI-QUAN, *et al.* Effect of Cu doping on YBaCo₂O_{5+δ} as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **134**: 107–115.
[8] XIA CHANG-RONG, RAUCH WILLIAM, CHEN FANG-LIN, *et al.* Sm_{0.5}Sr_{0.5}O₃ for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, 2002, **149(1/2)**: 11–19.
[9] JIANG S P, WANG W. Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005, **176(15/16)**: 1351–1357.
[10] ZHAO FEI, ZHANG LEI, JIANG ZHI-YI, *et al.* A high performance intermediate-temperature solid oxide fuel cell using impregnated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487(1-2)**: 781–785.
[11] HAN DA, WU HAO, LI JUN-LIANG, *et al.* Nanostructuring of SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} cathodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **246(15)**: 409–416.
[12] ZHOU YU-CUN, XIN XIAN-SHUANG, LI JUN-LIANG, *et al.* Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(5)**: 2279–2285.
[13] WANG YAO, ZHANG HAN, CHEN FANG-LIN, *et al.* Electrochemical characteristics of nano-structured PrBaCo₂O_{5+x} cathodes fabricated with ion impregnation process. *Journal of Power Sources*, 2012, **203(1)**: 34–41.
[14] KLEMENSØ TRINE, CHATZICHRISTODOULOU CHRISTO-

- DOULOS, NIELSEN JIMMI, *et al.* Characterization of impregnated GDC nano-structures and their functionality in LSM based cathodes. *Solid State Ionics*, 2012, **224**: 21–31.
- [15] WANG YAO, ZHANG LEI, XIA CHANG-RONG. Enhance oxygen surface exchange coefficients of strontium-doped lanthanum manganates with electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(3): 2182–2186.
- [16] BIDRAWN F, KIM G, ARAMRUEANG N, *et al.* Dopants to enhance SOFC cathodes based on Sr-doped LaFeO_3 and LaMnO_3 . *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(3): 720–728.
- [17] BUYUKAKSOY ALIGUL, PETROVSKY VLADIMIR, DOGAN FATIH. Solid oxide fuel cells with symmetrical Pt-YSZ electrodes prepared by YSZ infiltration. *Journal of Electrochemical Society*, 2013, **160**(4): F482–F486.
- [18] XU HONG-MEI, YAN HONG-GE, CHEN ZHEN-HUA. Sintering and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders prepared by citric acid-nitrate low temperature combustion process. *Journal of Power Sources*, 2006, **163**(1): 409–414.
- [19] LEE SUNG-IL, KIM JEONGHEE, SON JI-WON, *et al.* High performance air electrode for solid oxide regenerative fuel cells fabricated by infiltration of nano-catalysts. *Journal of Power Sources*, 2014, **250**: 15–20.
- [20] SHA XUE-QING, LU ZHE, HUANG XI-QIANG, *et al.* Preparation and properties of rare earth co-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **424**(1-2): 315–321.
- [21] BAEK SEUNG-WOOK, BAE JOONGMYEON, YOO YOUNG-SUNG. Cathode reaction mechanism of porous-structured $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ for oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **193**(2): 431–440.