

# 中温固体氧化物燃料电池 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 复合阴极性能研究

李斯琳<sup>1,2</sup>, 屠恒勇<sup>2</sup>, 于立军<sup>1</sup>

(上海交通大学 机械与动力工程学院 1. 热能工程研究所; 2. 燃料电池研究所, 上海 200240)

**摘 要:** 研究了  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (NNO)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) 复合化合物在中温固体氧化物燃料电池的性能, 包括 NNO-CGO 复合阴极的烧结温度以及复合比例。采用流延法、丝网印刷法和高温烧结法相结合制备了尺寸为  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  的平板式 NiO-YSZ 阳极支撑 SOFC。单电池是由 NiO-YSZ 阳极支撑层、NiO-YSZ 阳极功能层、YSZ 电解质层、CGO 阻挡层、NNO-CGO 复合阴极层以及  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) 集流层共同组成。研究结果表明, 当 70NNO-30CGO 复合阴极烧结温度为  $1000^\circ\text{C}$ , 单电池在  $800^\circ\text{C}$  展现出最大功率密度  $385\text{ mW/cm}^2$  ( $0.7\text{ V}$ ), 欧姆阻抗、极化阻抗和面积比电阻分别为  $0.31$ 、 $0.266$  和  $0.576\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。电化学阻抗分析结果表明, 电荷转移阻抗是电池极化阻抗的主要来源。测试后电池截面的 SEM 观察结果显示电池各层之间均展现出良好的烧结结合。同时, 与前期研究结果比较可以发现, 具有相同复合阴极层的电池增加 CGO 阻挡层后功率密度下降, 欧姆阻抗增加, 但极化阻抗却降低。

**关 键 词:** 中温固体氧化物燃料电池; 复合阴极;  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ; 电化学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Performance of $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

LI Si-Lin<sup>1,2</sup>, TU Heng-Yong<sup>2</sup>, YU Li-Jun<sup>1</sup>

(1. Institute of Thermal Energy Engineering, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Institute of Fuel Cell, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:**  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (NNO)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) composites were further investigated as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). The effects of sintering temperature and the relative proportions of NNO and CGO on the cell performances were systematically investigated. Planar NiO-YSZ anode-supported cells in commercial size of  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  were fabricated by tape casting, screen printing and co-sintering methods. A single cell consisted of a NiO-YSZ anode support, a NiO-YSZ anode interlayer, a YSZ electrolyte layer, a CGO interlayer, a NNO-CGO composite cathode layer, and a  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) current collector from anode to cathode. The results show that the cell with 70NNO-30CGO composite cathode sintered at  $1000^\circ\text{C}$  exhibits the highest power density of  $385\text{ mW/cm}^2$  at  $0.7\text{ V}$  at  $800^\circ\text{C}$ . The ohmic resistance, polarization resistance and area specific resistance are  $0.31$ ,  $0.266$  and  $0.576\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ , respectively. The analysis of electrochemical impedance spectra indicates that the polarization resistance mainly comes from charge transfer resistance. SEM

收稿日期: 2016-07-24; 收到修改稿日期: 2016-10-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB215404)  
National Basic Research Program of China (973 Program, 2012CB215404)

作者简介: 李斯琳(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: lsl123123@126.com

通讯作者: 屠恒勇, 副教授. E-mail: hytu@sjtu.edu.cn

image of the cross-section of the cell after testing reveals that each layer has a good adhesion. Meanwhile, compared with previous research, it can be concluded that adding a CGO interlayer in the single cells leads to an increase in the ohmic resistances and a decrease in the power densities, whereas the values of the polarization resistances decrease.

**Key words:** IT-SOFC; composite cathode;  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ; electrochemical performances

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)可以以环境友好方式将化石燃料的化学能直接转换为电能,具有高效和燃料多样性等特点。工作温度在  $600\sim 800^\circ\text{C}$  的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)使用金属连接体材料不仅能够降低材料制造成本,而且能够延长电池寿命。但是,相对于传统 SOFC(工作温度  $800^\circ\text{C}$  以上),IT-SOFCs 较低的工作温度会降低电极催化活性,而产生较大极化阻抗,影响电池性能。其中平板式 Ni-YSZ 阳极支撑 SOFC 的极化阻抗主要来源于阴极,所以 IT-SOFC 阴极材料要求必须具有高催化活性、长期稳定性以及低面积比电阻(Area Specific Resistance, ASR)<sup>[1]</sup>。

目前,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{Pr}$  和  $\text{Nd}$ ) 氧化物在氧化气氛下有着超化学计量比的氧,而被作为 IT-SOFC 阴极材料的研究<sup>[2-12]</sup>。研究发现,在  $700\sim 900^\circ\text{C}$  温度范围,  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (NNO)和  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO)表现出高的稳定性,而  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  会分解成  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  和  $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ; 高于  $900^\circ\text{C}$  时, LNO 会与电解质  $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$  (YSZ)或  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO)发生反应; NNO 只有在高于  $1000^\circ\text{C}$  时才会和上述两种电解质发生反应<sup>[3-7]</sup>。此外, NNO 具有较高离子-电子电导率,有着与 YSZ 和 CGO 相匹配的热膨胀系数,比钙钛矿型氧化物更高的氧扩散系数以及表面交换系数<sup>[8-10]</sup>。但是 NNO 的电子电导率较低,制备电池时需增加电流收集层(集电层)。  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) 在  $700^\circ\text{C}$  时的电子电导率能够达到  $10^3\text{ S/cm}$ , Lalan-nea 等<sup>[11]</sup>使用  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  为阴极, LSC 为集电层制备的单电池在  $800^\circ\text{C}$ 、 $0.7\text{ V}$  时的功率密度达到  $917\text{ mW/cm}^2$ 。

除了寻找新型阴极材料以外,复合阴极同样也是提高电池性能的一种途径<sup>[1, 12]</sup>。Laberty 等<sup>[1]</sup>发现使用  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  作为阴极,在  $800^\circ\text{C}$  时电池最大功率密度达到  $2.2\text{ W/cm}^2$ 。作者前期研究发现 NNO-CGO 型复合阴极可与 YSZ 电解质在  $1000^\circ\text{C}$  烧结结合,阴极为 70wt% NNO-30wt% CGO 的电池在  $800^\circ\text{C}$ 、 $0.7\text{ V}$  时功率密度达到  $620\text{ mW/cm}^2$ <sup>[12]</sup>。

在常见的 NiO-YSZ 阳极支撑 SOFC 电池结构中,由于电解质材料(如 YSZ)与阴极材料(如 LSC)直接接触时在电池制备和工作过程的高温条件下会发生严重的界面扩散,导致电池的欧姆阻抗增加;并且 CGO 既具有离子导电,又与电解质或阴极材料具有较高的化学

相容性,因此它也常用作 SOFC 阴极侧的阻挡层,起着隔离电解质与阴极材料的目的。与此同时, NNO-CGO 复合阴极材料烧结在 CGO 上与直接烧结在 YSZ 上的区别也有待研究。

为了验证前期研究结果的普遍性,本工作进一步研究了 NNO-CGO 型复合阴极材料应用于 IT-SOFC 的性能。与前期研究相同,本工作在尺寸为  $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$  的平板式 NiO-YSZ 阳极支撑 SOFC 中使用 YSZ 为电解质,不同的是在电解质 YSZ 和复合阴极层之间使用 CGO 作为阴极阻挡层。同一批次制备电池,除了复合阴极层不同,其余各层均相同,因此电池性能差异应全部来自于阴极部分。

## 1 实验方法

### 1.1 粉体制备与表征

由 Pechini 法制备获得 NNO、CGO 和 LSC 粉体<sup>[12]</sup>。NNO 和 CGO 粉体按照一定比例物理混合后得到 NNO-CGO 复合化合物。采用热重分析仪 (Q600) 进行 NNO 前驱体热重分析(TGA-DSC),在空气气氛下从室温以  $10^\circ\text{C/min}$  升至  $1200^\circ\text{C}$ 。

NNO 和 CGO 粉体以质量比 1:1 混合,用 20 MPa 压力将其压成  $\phi 30\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的圆块,用于研究两者之间的热化学稳定性<sup>[12]</sup>。将混合粉体在  $1000$  ( $950$ ,  $1050$ ) $^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 后继续在  $950^\circ\text{C}$  煅烧 2 h,分别对应于复合阴极和 LSC 集电层烧结过程;其中部分混合粉体继续在  $800^\circ\text{C}$  中煅烧 24 h,对应于电池测试过程。

### 1.2 单电池制备及其性能表征

采用流延法、丝网印刷法和高温烧结法相结合制备 NiO-YSZ 阳极支撑半电池,包括 NiO-YSZ 支撑层、NiO-YSZ 功能层和 YSZ 电解质层<sup>[12]</sup>。流延素坯印刷切片后置于空气中  $1450^\circ\text{C}$  进行烧结整平得到阳极支撑半电池,面积约为  $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 。在半电池上继续印刷 CGO 阻挡层,在  $1200^\circ\text{C}$  烧结 1 h。随后, NNO-CGO 复合阴极印刷于 CGO 阻挡层之上,面积为  $32\text{ mm}\times 32\text{ mm}$ ,烧结温度根据 NNO/CGO 热化学稳定性的实验结果来确定。最后 LSC 集电层以相同面积印刷,并在  $950^\circ\text{C}$  下烧结 2 h。NNO-CGO 的复合比例研究中 CGO 掺杂量从 0wt%到 50wt%,详见表 1。

表 1 不同烧结温度和复合阴极比例的电池  
Table 1 Cells with various composite cathodes sintered at different temperatures

Cell No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Composite cathode	70NNO-30CGO	70NNO-30CGO	70NNO-30CGO	50NNO-50CGO	60NNO-40CGO	80NNO-20CGO	90NNO-10CGO	NNO
$T/^{\circ}\text{C}$	1000	1050	950	1000	1000	1000	1000	1000

采用武汉力兴燃料电池测试系统测试单电池性能。不锈钢网和铂网分别用于电池阳极和阴极集电。电池采用 DAD-87 银胶密封, 并以 3 kg 压力压住单电池, 以便电极和集电网更好的接触。湿  $\text{H}_2$  ( $3\%\text{H}_2\text{O}$ ) 为燃料, 流量为 1 L/min; 空气作为氧化剂, 流量为 2 L/min。单电池测试前, 需在  $800^{\circ}\text{C}$  对阳极还原 2 h。在开路电压下使用英国 Solarton 公司的 1287 恒电位仪和 1260 阻抗分析仪测试单电池交流阻抗谱图, 频率范围为 1 MHz~0.1 Hz, 正弦波信号振幅为 100 mV。测试结束后, 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 荷兰 FEI 公司, NOVA NanoSEM 230) 对单电池断面进行显微结构分析。

2 结果与讨论

2.1 粉体表征

从图 1 中 TGA 曲线上可以看出, 粉体从室温升至  $900^{\circ}\text{C}$ , 失重约为 46%, 主要由于有机物的分解而产生  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$  以及  $\text{NO}_2$  等气体的挥发; 而在  $900^{\circ}\text{C}$  以上只产生了轻微失重。因此, 粉体选择在  $1000^{\circ}\text{C}$  以上进行合成。合成结果表明<sup>[12]</sup>, 直到在空气中  $1150^{\circ}\text{C}$  煅烧 12 h 后 NNO 才能形成单一的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  相。

从 NNO 和 CGO 混合粉体经过不同热处理后的物相分析发现<sup>[12]</sup>, 在  $950^{\circ}\text{C}$  煅烧 4 h, NNO 和 CGO 之间没有发生化学反应且没有分解产物; 在  $1050^{\circ}\text{C}$

煅烧 2 h 接着在  $950^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 后, 生成微量萤石结构的  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ , 说明 NNO 和 CGO 之间发生了化学反应。对比上述热处理过程<sup>[12]</sup>, 在  $1000^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 接着在  $950^{\circ}\text{C}$  煅烧 2 h 后, 生成了非常微量的  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_{1.75}$  杂质, 说明在  $1000^{\circ}\text{C}$  下 NNO 和 CGO 会发生反应, 但是反应速度非常缓慢。此次热处理过后的混合粉体继续在  $800^{\circ}\text{C}$  下煅烧 24 h 后, 粉体结构几乎没有变化, 表明在  $1000^{\circ}\text{C}$  及其以下温度时, NNO 和 CGO 之间的化学反应不会发生或发生得非常缓慢。

2.2 阴极烧结温度分析

一般而言, 阴极的烧结温度过高, 阴极本身可能会发生分解或元素扩散至电解质层或阻挡层并与其发生反应, 导致欧姆阻抗、极化阻抗增大; 烧结温度过低, 阴极与接触层之间烧结结合不理想同样会导致欧姆阻抗、极化阻抗增大。

根据 NNO/CGO 的热化学稳定性研究结果, 选择电池的复合阴极为 70NNO-30CGO, 分别在  $1000$ 、 $1050$  以及  $950^{\circ}\text{C}$  进行烧结, 对应于表 1 中的 Cell 1, 2, 3。图 2 显示了工作温度为  $800^{\circ}\text{C}$  时, 电池的性能曲线和交流阻抗谱图。图 2(a)表明 Cell 1, 2, 3 的开路电压分别为 1.079、1.072 和 1.076 V, 均接近于理论电压值, 说明电池的电解质层致密而且电池密封良好。在 0.7 V 时, Cell 1, 2, 3 功率密度分别为 385、278 和 265  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 其中 Cell 1 的电池性能最为优异, 其阴极的烧结温度为  $1000^{\circ}\text{C}$ 。

从图 2(b)中可以看出所有电池交流阻抗谱图基本都是由 2 个半圆弧组成: 第一个半圆弧最高处对应频率约为 450 Hz, 第二个半圆弧最高处对应频率约为 25 Hz。交流阻抗图谱在 Zview2 软件中应用等效电路“ $L+R_S+(R_1//CPE_1)+(R_2//CPE_2)$ ”进行拟合, 其中  $L$  表示金属导电引线电感,  $R$  代表阻抗,  $CPE$  代表常相位元件<sup>[11-14]</sup>。 $R_S$  是高频弧和实轴的截距, 代表电池欧姆阻抗, 包括电解质、电极、电解质/电极界面、集电网、金属导线本身的内阻以及电极和集电网之间的接触阻抗。 $R_P(=R_1+R_2)$  是由低频弧和实轴的截距减去高频弧和实轴的截距所得, 代表电池极化阻抗。其中  $R_1$  对应于第一个半圆, 为电池的电荷转移阻抗;  $R_2$  对应于第二个半圆, 为电池的传质阻

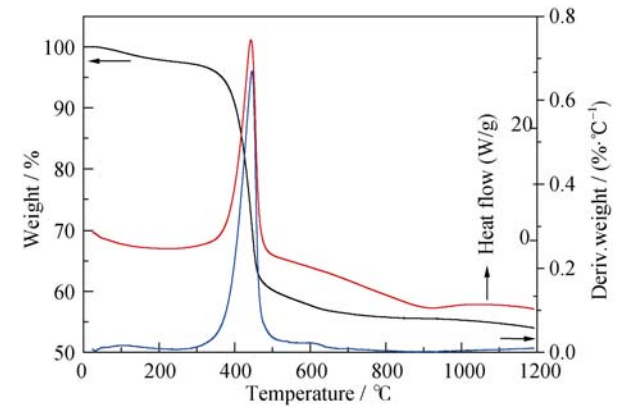


图 1 NNO 前驱体的 TGA-DSC 曲线图  
Fig. 1 TGA-DSC curves of the NNO precursor powder

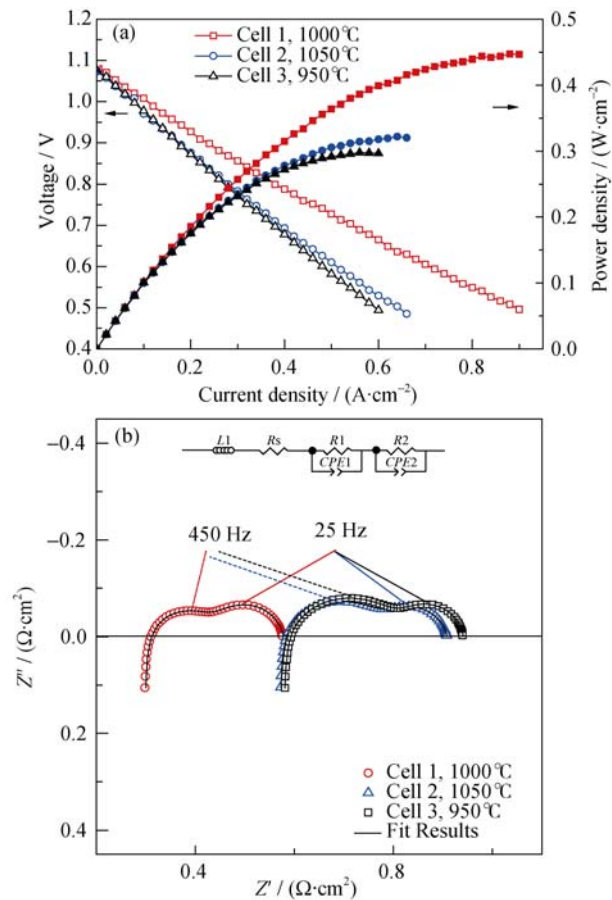


图2 电池 1, 2, 3 的 (a)性能曲线和(b)交流阻抗谱图以及对应的等效电路图

Fig. 2 (a) Voltage and power density curves as a function of current density, and (b) electrochemical impedance spectra and fit results with the corresponding equivalent circuit

Cell 1 (2, 3) were performed at 800℃ with 70NNO-30CGO composite cathode sintered at various temperatures

抗<sup>[11, 14]</sup>。ASR (=R<sub>s</sub>+R<sub>p</sub>)是低频弧和实轴的截距, 代表电池总面积比电阻, 详细拟合值见表2。图2(b)中Cell 1, 2, 3 的欧姆阻抗分别为0.31、0.585和0.593 Ω·cm<sup>2</sup>, 极化阻抗分别为0.266、0.323和0.348 Ω·cm<sup>2</sup>, 最低的欧姆阻抗和极化阻抗均来自于Cell 1, 并且Cell 3 的R<sub>s</sub>和R<sub>p</sub>均大于Cell 2。由于所有电池均同一批次制备, 而且只有阴极层不同, 所以电池性能产生的差

异应全部来自阴极层。因此, 相对于烧结温度 1000℃, 在 1050℃烧结虽然可以使 70NNO-30CGO 阴极层在 CGO 层上有更好的附着力, 但 NNO 与 CGO 之间的化学反应会导致R<sub>s</sub>和R<sub>p</sub>的增大; 而在 950℃烧结会造成阴极层和阻挡层之间烧结不良, 以及阴极层内部 NNO 和 CGO 颗粒间接触不好, 从而对R<sub>s</sub>和R<sub>p</sub>产生严重影响<sup>[15-16]</sup>。同时, 从表2中可以发现, 不同烧结温度,R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>均有变化, 尤其是R<sub>1</sub>; 并且在不同烧结温度的R<sub>1</sub>均大于R<sub>2</sub>, 说明电荷转移阻抗是电池极化阻抗的主要来源, 电荷转移过程应是 70NNO-30CGO 复合阴极中氧还原反应的限速步骤。

因此, NNO-CGO 复合阴极的优化烧结温度为 1000℃。在此温度下烧结不仅能够避免 NNO 与 CGO 之间的化学反应, 而且能够让阴极层内部以及阴极层和阻挡层之间形成良好的烧结结合。

2.3 复合阴极成分比例分析

根据烧结温度对电池性能影响的研究结果, NNO-CGO 复合阴极比例研究中阴极烧结温度均为 1000℃, 见表2, 测试工作温度为 800℃。图3(a)为电池性能曲线图。工作温度为 800℃时, 电池开路电压均在 1.072~1.09 V 范围内。当 CGO 含量少于 30wt%时, 电池功率密度随着 CGO 含量增加而提高, 在 0.7 V 时从 210 mW/cm<sup>2</sup> (NNO)增至 385 mW/cm<sup>2</sup> (70NNO-30CGO); 当 CGO 含量继续增加时, 电池功率密度呈下降趋势, 在 0.7 V 时, 阴极为 60NNO-40CGO 和 50NNO-50CGO 的电池功率密度分别为 340 和 280 mW/cm<sup>2</sup>。图3(b)为电池交流阻抗谱图。比较图3(a)和(b)可以发现, 电池的功率密度与它们的面积比电阻近似呈反比, 最小 ASR 值 0.576 Ω·cm<sup>2</sup> 来自于 Cell 1。同时, 随着 CGO 含量从 0 wt%增加至 30 wt%, R<sub>p</sub>从 0.379 Ω·cm<sup>2</sup>降至 0.266 Ω·cm<sup>2</sup>; 但随着 CGO 含量继续增加, R<sub>p</sub>又开始增加至 0.657 Ω·cm<sup>2</sup>, 对应阴极为 50NNO-50CGO。这些结果表明, 复合阴极 70NNO-30CGO 中 NNO 与 CGO 颗粒之间形成的三维网络结构应该是最优的, 适量掺杂 CGO 拓展了

表 2 不同电池的 EIS 等效电路(图 3(b))拟合值

Table 2 EIS fitted values of the different cells associated to the equivalent circuit reported in Fig.3(b)

Cell No.	1	2	3	4	5	6	7	8	1	1
T/℃	800								750	700
$L \times 10^{-7} / (\text{Wb} \cdot \text{A}^{-1})$	7.7	7.8	7.6	7.1	7.3	7.6	7.7	7.7	7.7	7.7
$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.31	0.59	0.6	0.27	0.42	0.27	0.32	0.92	0.5	0.77
$R_1 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.15	0.23	0.25	0.31	0.25	0.25	0.28	0.28	0.30	0.50
$R_2 / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.14	0.11	0.12	0.35	0.13	0.11	0.1	0.1	0.12	0.27
$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.29	0.34	0.37	0.66	0.38	0.36	0.38	0.38	0.42	0.77
ASR / (Ω·cm <sup>2</sup> )	0.6	0.93	0.97	0.93	0.80	0.63	0.70	1.30	0.92	1.51



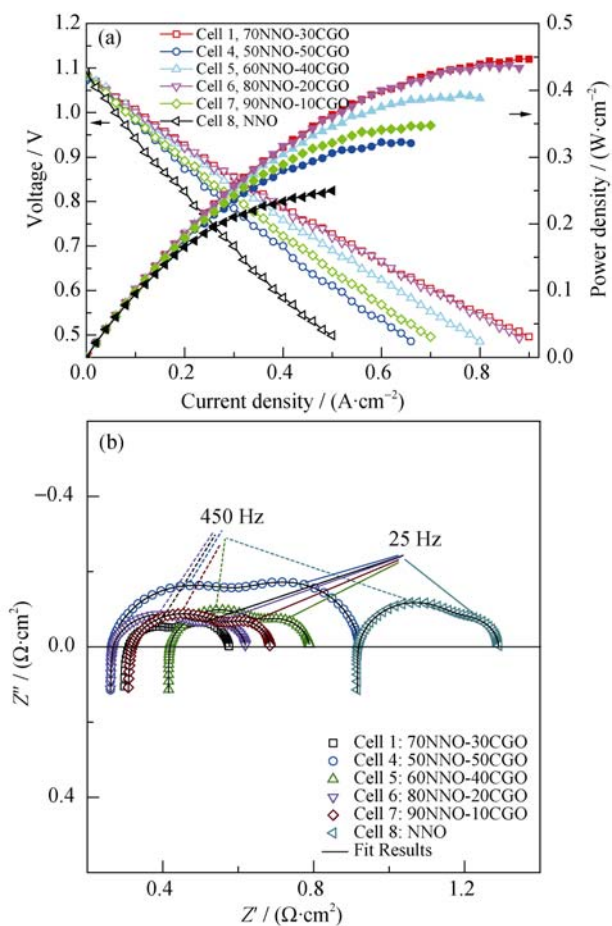


图3 电池 Cell 1, 4, 5, 6, 7, 8 的(a)性能曲线和(b)交流阻抗图谱  
Fig. 3 (a) Voltage and power density curves as a function of current density, and (b) electrochemical impedance spectra and fit results with the corresponding equivalent circuit Cell 1 (4, 5, 6, 7, 8) performed at 800°C with various composite cathode sintered at 1000°C

阴极的电化学活性面积, 提高了阴极对氧的催化活性。Khandale 等<sup>[17]</sup>同样也发现  $70\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}\text{-}30\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  复合材料中  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  颗粒在  $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$  中分布最为合理, 形成了最佳孔隙率。

同时, 从图 3(b)中发现这些电池欧姆阻抗的变化和 CGO 掺杂含量之间几乎没有规律可循。这是由于复合阴极中 CGO 含量越高, 阴极和阻挡层 CGO 之间会更加容易烧结, 欧姆阻抗减小; 但是 CGO 在空气中是离子导体, 电子电导率极低, 所以随着 CGO 含量增加, 复合阴极的电子电导率会降低, 从而欧姆阻抗又会增大。上述二者之间的综合作用导致欧姆阻抗的变化难以出现明显规律。

从表 2 中列出的电池  $R_1$  和  $R_2$  可以发现, 不同 CGO 掺杂含量对电池阴极的电荷转移过程和传质过程均会产生影响, 并且所有电池中  $R_1$  均大于  $R_2$ , 说明电荷转移阻抗仍然是电池极化阻抗的主要来源, 不同复合阴极中氧还原反应的限速步骤均为电荷转

移过程。

## 2.4 电池工作温度分析

为了研究 NNO-CGO 复合阴极在中温的表现, 在 800、750 和 700°C 温度下对 Cell 1 进行电化学性能测试。如图 4(a)所示, Cell 1 在 800、750 和 700°C 的开路电压分别是 1.079、1.093 和 1.101 V。随着工作温度从 800°C 降低到 700°C, 电池在 0.7 V 的功率密度从 385 mW/cm² 降低到 170 mW/cm²。从图 4(b)中可以得到, 电池 Cell 1 的面积比电阻、欧姆阻抗、极化阻抗分别从 800°C 的 0.576、0.31、0.266  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  提高至 700°C 的 1.507、0.77、0.737  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。另外, 从表 2 中还可发现, 在不同工作温度下, 电荷转移阻抗仍然是电池极化阻抗的主要来源; 相对于  $R_2$ ,  $R_1$  随着工作温度变化出现了更加明显的变化, 表明电池中电荷转移过程更易受到工作温度影响。

## 2.5 电池显微结构分析

图 5 为电池 Cell 1 测试后的电池截面 SEM 照片,

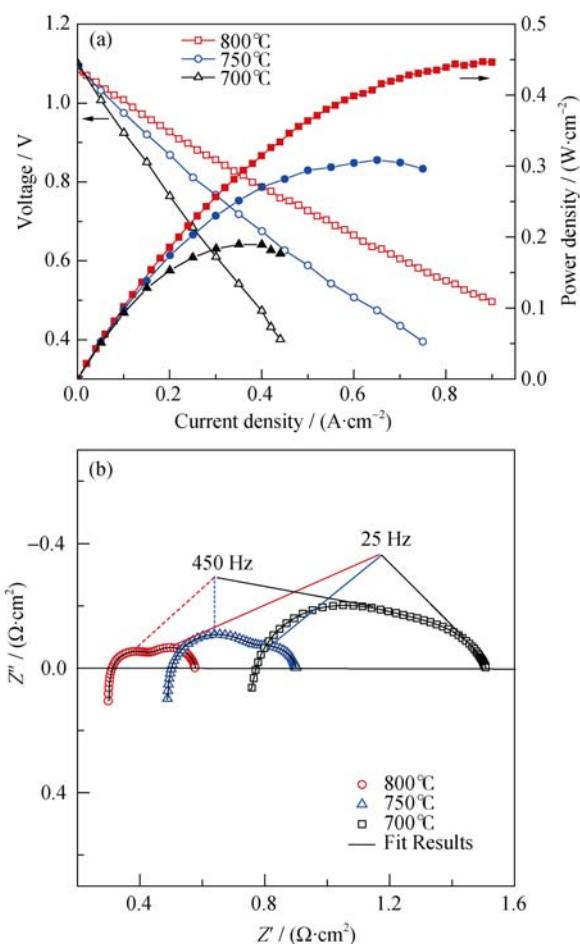


图4 电池 Cell 1 在不同工作温度下的(a)性能曲线和(b)交流阻抗图谱

Fig. 4 (a) Voltage and power density curves as a function of current density, and (b) electrochemical impedance spectra and fit results with the corresponding equivalent circuit Cell 1 at different operating temperatures. Cell 1 has 70NNO-30CGO composite cathode sintered at 1000°C

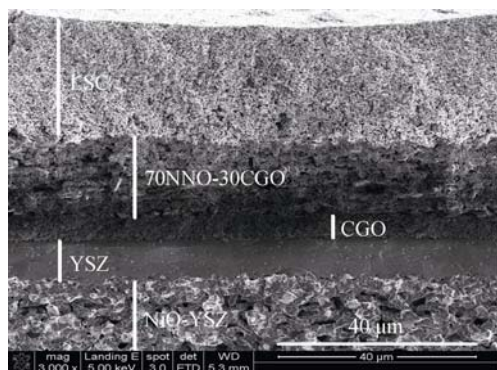


图 5 性能测试后单电池断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of the cross-section of the single cell after testing

从该单电池断面的显微结构来看,在制备和性能测试后电池各层之间结合良好,电解质 YSZ 层致密,70NNO-30CGO 复合阴极层、Ni-YSZ 阳极以及 LSC 集电层均具有多孔结构。其中,CGO 阻挡层也呈多孔结构。Ni-YSZ 阳极层、YSZ 电解质层、CGO 阻挡层、NNO-CGO 复合阴极层和 LSC 层的厚度分别约为 400、10、5、20 和 20  $\mu\text{m}$ 。

对比于前期研究结果<sup>[12]</sup>,可以发现在电池结构中增加 CGO 阻挡层后,NNO-CGO 复合阴极材料在 CGO 阻挡层上的最佳烧结温度和最佳复合比例与直接烧结在 YSZ 电解质层上的结果是相同的,从而证明了前期研究结果的普遍性。不同的是具有相同复合阴极层的电池增加 CGO 阻挡层后,电池的功率密度下降、欧姆阻抗  $R_s$  增加,但是极化阻抗  $R_p$  却降低。极化阻抗降低是由于相对于 YSZ,CGO 本身的离子电导率更高,更有利于电池阴极的电荷转移和传质。结果表明如果能进一步优化 CGO 阻挡层,如采用磁控溅射等方法使其致密且厚度更薄来缩短电荷转移和传质距离,降低电池欧姆阻抗,并进一步降低极化阻抗,电池性能可能会优于 NNO-CGO 复合阴极直接烧结于 YSZ 电解质上的电池性能。

### 3 结论

前期实验研究了  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  复合阴极材料直接烧结在 YSZ 电解质上的电化学性能,在此基础上本工作进一步研究了尺寸为 50 mm×50 mm NiO-YSZ 阳极支撑固体氧化物燃料电池的 NNO-CGO 复合阴极材料的性能,区别在于本工作中的电池阴极结构中 NNO-CGO 复合阴极层与 YSZ 电解质层之间增加了 CGO 阻挡层。研究发现,NNO-CGO 复合阴极在 CGO 阻挡层上的最佳烧结温度为 1000℃,最佳复合比例为 70NNO-30CGO。通过使用 LSC 集流层,

具有 70NNO-30CGO 阴极的电池在 800℃、0.7 V 时展现出最大功率密度 385  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,面积比电阻、欧姆阻抗、极化阻抗分别是 0.576、0.31、0.266  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。测试后电池截面 SEM 照片表明电池各层之间均展现出良好的烧结结合。对比前期研究,NNO-CGO 复合阴极材料在 CGO 阻挡层上的最佳烧结温度和最佳复合比例没有发生变化;不同在于具有相同复合阴极的电池增加 CGO 阻挡层后欧姆阻抗增加、性能变差,但极化阻抗变小。因此,在后续研究工作中需要优化 CGO 阻挡层,并考察复合阴极在 CGO 阻挡层上的长期稳定性。本项研究进一步表明 70NNO-30CGO 复合阴极是一种有前景的 IT-SOFC 阴极材料。

### 参考文献:

- [1] LABERTY C, ZHAO F, SWLDER-LYONS K E, *et al.* High-performance solid oxide fuel cell cathodes with lanthanum-nickelate-based composites. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, **10(10)**: B170-B174.
- [2] ZHAO H, LI Q, SUN L P.  $\text{Ln}_2\text{MO}_4$  cathode materials for solid oxide fuel cells. *Sci. China: Chem.*, 2011, **54(6)**: 898-910.
- [3] MAUVY F, LALANNE C, BASSAST J M, *et al.* Electrode properties of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) AC impedance and DC polarization studies. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153(8)**: A1547-A1553.
- [4] MONTENEGRO-HERNANDEZ A, VEGA-CASTILLO J, MOGNI L, *et al.* Thermal stability of  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, **36(24)**: 15704-15714.
- [5] PHILIPPEAU B, MAUVY F, MAZATAUD C, *et al.* Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ) and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as SOFC cathodes associated to  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  electrolyte. *Solid State Ionics*, 2013, **249-250**: 17-25.
- [6] SAYERS R, LIU J, RUSTUMJI B, *et al.* Novel  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type materials for solid oxide fuel cells: compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range. *Fuel Cells*, 2008, **8(5)**: 338-343.
- [7] MONTENEGRO-HERNANDEZ A, MOGNI L, CANEIRO A. Microstructure and reactivity effects on the performance of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  oxygen electrode on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37(23)**: 18290-18301.
- [8] SKINNER S J, KILNER J A. Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2000, **135(1/4)**: 709-712.
- [9] KHARTON V V, VISKUP A P, KOVALEVSKY A V, *et al.* Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type

- structure. *Solid State Ionics*, 2001, **143**(3/4): 337–353.
- [10] BOEHM E, BASSAT J M, DORDOR P, *et al.* Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$  oxides. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(37/38): 2717–2725.
- [11] LALANNEA C, PROSPERIB G, BASSATA J M, *et al.* Neodymium-deficient nickelate oxide  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2008, **185**(2): 1218–1224.
- [12] LI S, TU H, YU L, *et al.* Fabrication and electrochemical characterizations of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathodes for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2016, **212**: 303–312.
- [13] CHEN T, ZHOU Y, YUAN C, *et al.* Impregnated  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  scandia stabilized zirconia composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2014, **269**: 812–817.
- [14] SAVANIU C D, MILLER D N, IRVINE J T S. Scale up and anode development for La-doped  $\text{SrTiO}_3$  anode-supported SOFCs. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(6): 1718–1723.
- [15] CAO Y, GU H T, CHEN H, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4+\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(11): 5594–5600.
- [16] KIM J, KIM G, MOON J, *et al.* Characterization of LSM – YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 2001, **143**(3/4): 379–389.
- [17] KHANDALE A P, LAJURKAR R P, BHOGA S S.  $\text{Nd}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(33): 19039–19050.