

一锅法合成高温氢燃料电池用高效无钴复合阴极

刘 通^{1,2}, 黄 溯², 朱诗悦³, 查方林⁴, 胡学雷¹, 王 瑶²

(1. 武汉工程大学 化工与制药学院, 磷矿及其伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 武汉 430205; 2. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072; 3. 淮南师范学院 低温共烧材料安徽省重点实验室, 淮南 232038; 4. 国网湖南省电力有限公司电力科学研究院, 长沙 410208)

摘 要: 高温氢燃料电池——固体氧化物燃料电池(SOFC)由于具有能量转换效率高、燃料适应性强、环境友好、全固态结构等优点被认为是实现“双碳”目标的一种有效的能量转换装置, 但是 SOFC 的传统钴基阴极存在成本较高、易挥发、热膨胀系数高、易与电解质发生反应等问题。本研究采用一锅法制备了无钴复合阴极 $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (O-SSF-SDC), 其中钙钛矿型金属氧化物 SSF 和萤石型氧化物 SDC 的质量分数分别为 75%和 25%。微观形貌和元素分布结果表明, 与传统的机械混磨方法相比, 一锅法制备的 O-SSF-SDC 复合阴极材料的颗粒尺寸更加均匀, 可以为阴极氧还原提供更多的反应活性位点, 700 °C 空气气氛条件下 O-SSF-SDC 复合阴极对称电池的界面阻抗低至 $0.175 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。当 O-SSF-SDC 单电池的阴极和阳极分别暴露于空气和 3% H_2O 湿润的氢气时, 电池的最大输出功率密度可达 $609.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 展示出与传统钴基阴极相当的电化学性能。这些结果表明一锅法可以制备高性能复合阴极, 为高性能高温氢燃料电池的研发提供借鉴。

关 键 词: 高温氢燃料电池; 固体氧化物燃料电池; 无钴阴极; 一锅法

中图分类号: TQ15 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1349-07

Preparation of Cobalt-free Composite Cathode for Efficient High-temperature Hydrogen Fuel Cell via One-pot Synthesis Method

LIU Tong^{1,2}, HUANG Su², ZHU Shiyue³, ZHA Fanglin⁴, HU Xuelei¹, WANG Yao²

(1. State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Key Laboratory of Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. Anhui Province Key Laboratory of Low-Temperature Co-Fired Materials, Huainan Normal University, Huainan 232038, China; 4. State Grid Hunan Electric Power Company Limited Research Institute, Changsha 410208, China)

Abstract: High-temperature hydrogen fuel cell, commonly referred to as solid oxide fuel cell (SOFC), is regarded as an effective energy conversion device for achieving the "dual carbon" goals due to its advantages such as high energy conversion efficiency, strong fuel flexibility, environmental friendliness, and all-solid-state structure. To address the

收稿日期: 2025-04-13; 收到修改稿日期: 2025-06-17; 网络出版日期: 2025-06-27

基金项目: 湖北省自然科学基金(2024AFB754); 武汉工程大学校内基金(K202201); 国网湖南省电力有限公司科技项目(5216A5240007); 低温共烧材料安徽省重点实验室开放基金(2024LCA03)

Natural Science Foundation of Hubei Province (2024AFB754); Start-up Research Funds from Wuhan Institute of Technology (K202201); Science and Technology Project of State Grid Hunan Electric Power Co., Ltd. (5216A5240007); Open Research Fund Program of Anhui Key Laboratory of Low-Temperature Co-fired Materials (2024LCA03)

作者简介: 刘 通(1985-), 男, 副教授. E-mail: liu_tong@wit.edu.cn

LIU Tong (1985-), male, associate professor. E-mail: liu_tong@wit.edu.cn

issues of high cost, volatility, high thermal expansion coefficient, and easy reaction with electrolyte of traditional cobalt-based cathodes, a cobalt-free composite cathode (O-SSF-SDC), consisting of 75% (in mass) perovskite oxide $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (SSF) and 25% (in mass) fluorite structure $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC), was prepared by one-pot synthesis method for SOFC application. The morphological results and element mapping images demonstrated that the O-SSF-SDC composite cathode exhibited uniform particle size, which provided more active reaction sites for the oxygen reduction reaction in the cathode. The symmetrical cell with O-SSF-SDC cathode showed a relatively low electrode polarization resistance of $0.175\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ at $700\ ^\circ\text{C}$ in air, while the maximum output power density of the single cell equipped with O-SSF-SDC cathode reached $609.6\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ when exposing the anode and cathode to 3% H_2O wet H_2 and ambient air, respectively, demonstrating comparable electrochemical performance to traditional cobalt-based cathodes. This work can provide reference for the development of efficient high-temperature hydrogen fuel cells.

Key words: high-temperature hydrogen fuel cell; solid oxide fuel cell; cobalt free cathode; one-pot method

SOFC 是一种高效清洁的新型高温氢燃料电池系统。其中, 工作于 $500\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 的中温 SOFC 比工作于 $800\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ 的高温 SOFC 具有更加优异的长期稳定性, 但是较低的工作温度对 SOFC 特别是阴极的电化学性能提出了更高的要求^[1]。常用的钴基阴极成本较高、易挥发、热膨胀系数高、易与电解质反应产生杂相, 进而逐渐降低阴极的氧还原反应 (ORR) 性能, 这限制了电池的长期使用^[2-3]。因此, 亟需开发一种低成本、高稳定性的无钴阴极材料体系代替传统的钴基阴极用于中温 SOFC 研究。

近年来, 无钴阴极材料的设计主要围绕铁基钙钛矿型金属氧化物展开, 如 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeMO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Sc}, \text{Cu}$ 等)^[4-6]。这类材料通过调控过渡金属价态和氧空位浓度, 在一定程度上平衡了电催化活性与耐久性。然而, 其 ORR 动力学性能仍普遍落后于钴基材料, 尤其在低温 ($<700\ ^\circ\text{C}$) 工况下, 受到氧表面交换和体相扩散速率缓慢的限制。

引入氧离子导体 (如 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, SDC) 构筑复合阴极是另一种有效提升 SOFC 性能的方法。同时, 优化复合阴极的微观结构和各相的分散情况 (如采用一锅法制备复合阴极) 可以进一步提升 SOFC 的电化学性能^[7-9]。一锅法是将两种或两种以上所需粉体原料按化学计量比称重溶解于去离子水中, 加入络合剂, 搅拌、加热溶液使水分蒸发, 生成黏性凝胶后点燃。所得黑灰进一步焙烧为粉体, 最后与有机溶剂混合得到阴极浆料^[10-12]。与传统的机械混磨法相比, 一锅法制备的复合阴极具有更加均匀的晶粒分布以及更小的晶粒尺寸, 可以为阴极 ORR 提供更多的反应活性位点, 进而提升 SOFC 电化学性能。同时, 一锅法可以简化电极材料制备流程, 有望显著降低电极制备成本, 具有较大的应用潜力。

本研究以无钴阴极材料 $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (SSF) 和氧离子导体 SDC 为研究对象, 采用自蔓延燃烧法分别制备了 SSF、SDC 和 SSF-SDC 材料, 探究机械混磨法和一锅法两种方法制备的 SSF-SDC 复合阴极的相组成、微观结构和电化学性能等演变规律。

1 实验方法

1.1 粉体制备

本研究涉及到的 SDC、SSF 和 SSF-SDC 均采用自蔓延燃烧法制备^[13], 本研究使用的所有原料均为分析纯且购自国药集团化学试剂有限公司。根据 SDC 中 Ce 与 Sm 的化学计量比称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于纯净水中, 并按照金属离子: 柠檬酸: 甘氨酸=1:1:10 (摩尔比) 加入柠檬酸和甘氨酸。其中柠檬酸用作络合剂以及后续燃烧反应的助燃剂, 甘氨酸用作燃烧反应的燃烧剂。将所配制溶液在 $60\ ^\circ\text{C}$ 搅拌 3 h 至络合完全后, 转移至蒸发皿中升温形成黏性凝胶, 最后发生自燃烧反应得到初始粉体。将得到的初始粉体在 $1000\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 得到萤石型 SDC 粉体。采用类似方法制备钙钛矿型金属氧化物 SSF 材料。按照质量比 25:5 称取 SDC 和 SSF 粉体, 放入研钵中混合均匀后加入粉体质量 1.5 倍的松油醇, 制成机械混磨 SSF-SDC 阴极, 记作 M-SSF-SDC。

一锅法制备 SSF-SDC 复合阴极的过程与制备 SDC 和 SSF 粉体的过程类似, 根据 SSF-SDC 中各元素的化学计量比称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 溶于纯净水中, 并按照金属离子: 柠檬酸: 甘氨酸=1:1:10 (摩尔比) 加入柠檬酸和甘氨酸。溶液络合完全后, 转移至蒸发皿

中加热, 直至发生自蔓延燃烧过程得到初始粉体。将得到的初始粉体在 1000 °C 焙烧 3 h 得到一锅法制备的 SSF-SDC 阴极材料, 记作 O-SSF-SDC。

1.2 电池制备

本研究使用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)电解质支撑对称电池研究阴极 ORR 过程。该对称电池由 SSF-SDC 阴极层、SDC 过渡层和 YSZ 电解质层三部分组成。采用干压法压制 $\phi 13$ mm 的电解质圆片, 经 1400 °C 保温 5 h 后烧结致密。随后, 采用丝网印刷法将 SDC 过渡层和 SSF-SDC 阴极依次涂敷到 YSZ 电解质和 SDC 过渡层上, 并在 1200 和 1000 °C 分别保温 2 和 3 h 构筑 SSF-SDC/SDC/YSZ/SDC/SSF-SDC 对称电池用于电极过程研究。

本研究使用的单电池为阳极支撑 SOFC, 由较厚的 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极层、YSZ 薄膜电解质层、SDC 过渡层和 SSF-SDC 阴极层等组成, 具体的制备流程如下。首先采用干压法制备 NiO-YSZ 阳极支撑体, 其中 NiO、YSZ、石墨和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的质量比为 12:8:2:1。将上述粉体转移至研钵并加入无水乙醇研磨, 使之充分混合均匀。粉体干燥后在压片模具中压成直径约 13 mm、厚度约 0.7 mm 的阳极圆片, 并在 1200 °C 箱式炉中预烧结 2 h。利用浸渍涂敷法将 YSZ 电解质浆料涂敷到预烧结的 NiO-YSZ 阳极支撑体上, 在 1400 °C 保温 5 h 烧结形成 NiO-YSZ/YSZ 半电池。利用丝网印刷法将 SDC 过渡层浆料涂覆到 YSZ 电解质表面, 在 1200 °C 保温 3 h 后利用丝网印刷法在表面涂敷 SSF-SDC 复合阴极并在 1000 °C 灼烧 3 h 得到 NiO-YSZ/YSZ/SDC/SSF-SDC 单电池。利用银丝和银浆作为单电池的导线和集电层, 单电池的有效面积为 0.256 cm²。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XPert Pro)分析 SSF、SDC 和 O-SSF-SDC 样品的物相结构。使用带有能谱仪(EDS, Aztec Energy Standard X-MaxN 20)的扫描电子显微镜(SEM, Zeiss SIGMA 和 MIRA 3 LMH)观察阴极材料和电池的微观形貌。采用四端子法测定阴极材料的电导率。

利用实验室自行搭建的高温氢燃料电池测试系统, 结合 Zahner Zennium E 型电化学工作站测试 Ni-YSZ/YSZ/SDC/SSF-SDC 单电池的开路电压(OCV)、电流密度-电压-功率密度(I - V - P)曲线和电化学阻抗谱(EIS)等电化学性能。其中, Ni-YSZ 阳极和 SSF-SDC 阴极分别暴露在 40 sccm(Standard cubic centimeter per minute)的湿润氢气(3% H₂O, 体积分数)和空气中。

2 结果与讨论

2.1 相组成、电导特性和微观形貌

图 1 为 1000 °C 煅烧后 SSF、SDC 和 O-SSF-SDC 粉体的 XRD 图谱。由图 1 可知, 利用自蔓延燃烧法成功制备了单相钙钛矿型 SSF 材料(JCPDS-PDF 34-0638)和单相萤石型 SDC 材料(JCPDS-PDF 49-1415)。采用一锅法制备的 O-SSF-SDC 复合材料的 XRD 特征峰均与 SSF 和 SDC 材料的 XRD 特征峰吻合, 无其它杂相生成, 说明利用一锅法成功制备了 SSF-SDC 复合材料。

采用干压法制备了 M-SSF-SDC 和 O-SSF-SDC 条状样品, 并在 1300 °C 空气中保温 5 h, 煅烧制成 40 mm×1 mm×5 mm 的致密条状样品。图 2 为 400~800 °C 空气气氛下 M-SSF-SDC 和 O-SSF-SDC 复合材料的电导率。随着温度逐渐升高, 两个样品的电导率均呈现先升高后降低的变化趋势。材料电导特性表现出从半导体传导向金属传导转变的规律^[14]。在一定温度范围内, 半导体材料价带上的电子随着温度升高不断被激发至导带, 导致载流子数量增加, 导电性增强, 电导率升高。当达到某一温度时, 价带电子的激发达到极限, 载流子数量不再增加。同时晶格的热振动加剧, 对载流子的散射作用增强。因而随着温度进一步升高, 材料的导电性反而变差, 电导率降低。图 2 中, O-SSF-SDC 复合材料在 550~800 °C 温度区间内电导率均优于 M-SSF-SDC 复合材料, 如 550、600、650、700、750 和 800 °C 时 O-SSF-SDC 复合材料的电导率分别为 107.1、96.9、82.5、66.8、52.4 和 40.9 S·cm⁻¹, 均高于相同温度下的 M-SSF-SDC 复合材料(102.6、86.5、69.0、53.2、41.1 和 32.0 S·cm⁻¹)。这可能是由于一锅法制备过程中 SSF 和 SDC 两相之间为限制性燃烧, 两相的颗粒分布都更加均匀, 因此 O-SSF-SDC 复合材料的连通概率和电导率更高。

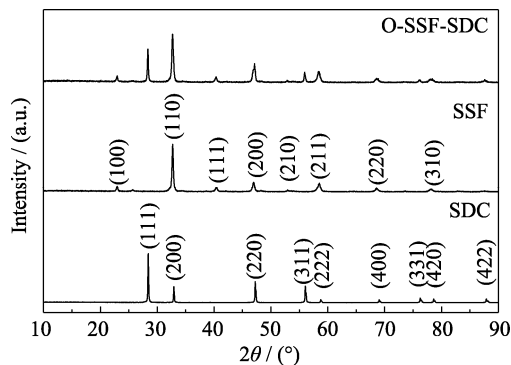


图 1 SSF、SDC 和 O-SSF-SDC 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SSF, SDC and O-SSF-SDC powders

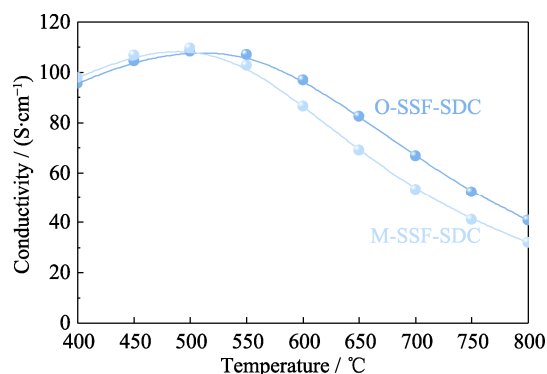


图 2 400~800 °C 空气气氛下 M-SSF-SDC 和 O-SSF-SDC 复合材料的电导率

Fig. 2 Electrical conductivities of M-SSF-SDC and O-SSF-SDC composite materials measured in air at 400–800 °C

图 3 是 O-SSF-SDC 和 M-SSF-SDC 致密条状样品的 SEM-EDS 照片。由图中 Ce 和 Fe 的元素分布图可知, 上述两种方法制备的 SSF-SDC 复合材料均由 SSF 与 SDC 两相组成, 且 O-SSF-SDC 复合材料中 SSF 和 SDC 两相分布更加均匀。而 M-SSF-SDC 复合材料存在局部团聚现象, 导致有效的三相线密度和电导率降低。采用 ImageJ 图像处理软件进一步分析了 SSF-SDC 复合材料中 SSF 和 SDC 两相的颗粒尺寸, M-SSF-SDC 复合材料中 SDC 相的颗粒尺寸 (r_{SDC}) 和 SSF 相的颗粒尺寸 (r_{SSF}) 分别为 1.05 和 0.17 μm , 差异较大, 粒径比 $r_{\text{SDC}}/r_{\text{SSF}}$ 为 6.18。而 O-SSF-SDC 复合材料的 r_{SDC} 和 r_{SSF} 分别为 0.20 和 0.12 μm , $r_{\text{SDC}}/r_{\text{SSF}}$ 为 1.67。这证实了相比于传统的

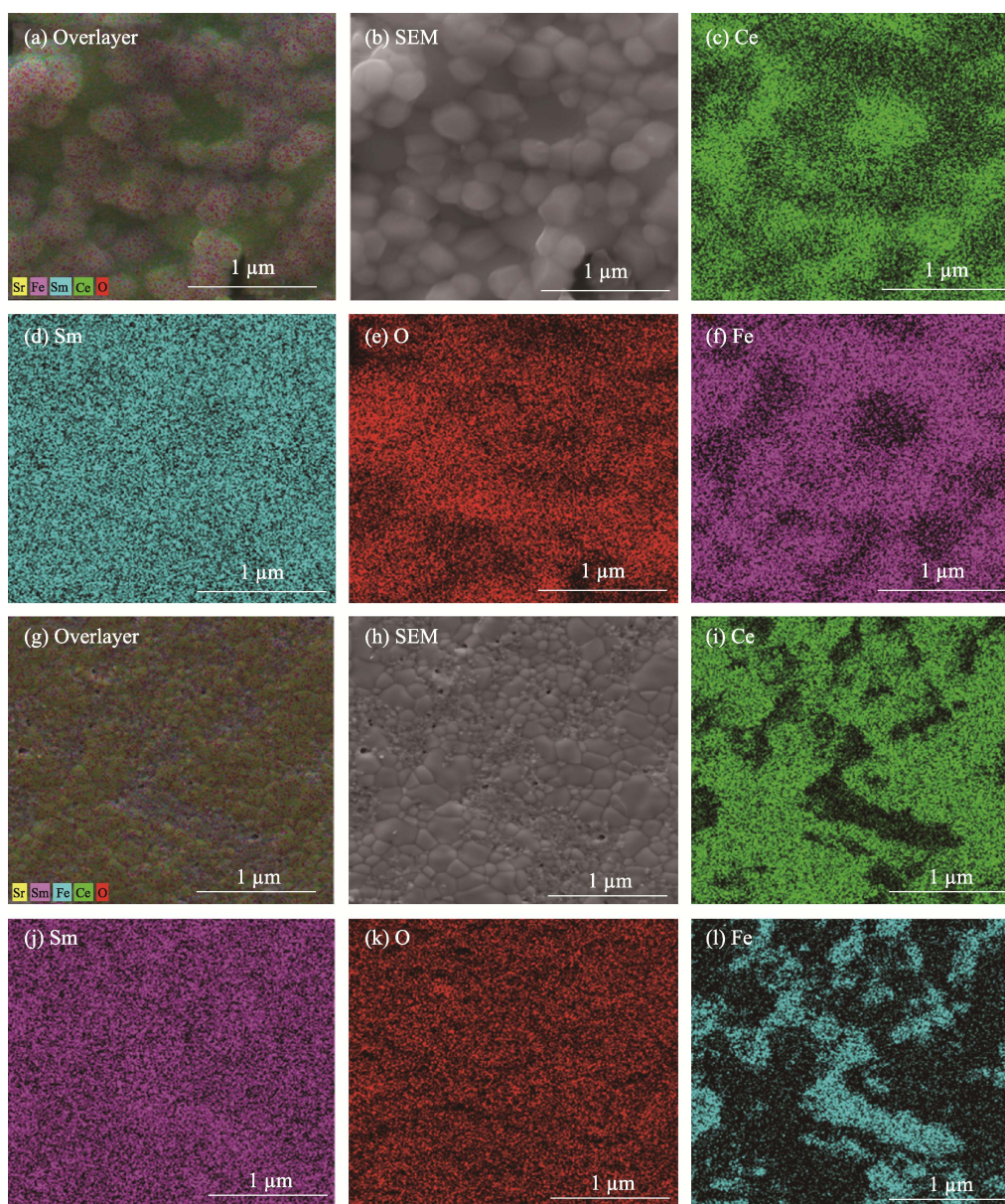


图 3 (a~f) O-SSF-SDC 和 (g~l) M-SSF-SDC 复合材料的 SEM-EDS 照片

Fig. 3 SEM-EDS images of (a~f) O-SSF-SDC and (g~l) M-SSF-SDC composite materials
(a, g) Overlay images of all elements; (b, h) SEM images; (c, i) Ce; (d, j) Sm; (e, k) O; (f, l) Fe

机械混磨法, 新型一锅法可以制备颗粒分布更加均匀的复合材料。这可能是由于 O-SSF-SDC 复合材料各组成在溶液中已经实现原子(离子)级别混合, 混合更加均匀。当溶液经溶胶凝胶过程燃烧成粉体时, 由于相互之间的限制性燃烧, 两相颗粒均无法长大, 形成分布和粒径均一的双相复合材料。而机械混磨法的 SSF 和 SDC 两相则是各自燃烧而成, 燃烧时物质会经历晶粒长大过程而形成较大的颗粒。并且 SDC 相比 SSF 相更容易长大, 后续的物理混合不会明显改变两种物质的颗粒尺寸, 因此相比于一锅法, 混磨法的粒径差别更加明显。同时溶液方法混合比物理方法更均匀。由渗流理论^[15-17]可知, 有效三相线的密度/长度、有效电导率等均与颗粒粒径比、体积分数、均匀性相关, 因此不同方法制备的复合材料的电导率存在差异, 从而解释了两两种制备方法对 SSF-SDC 复合阴极性能产生影响的原因, 证实了一锅法的优势。

2.2 对称电池的电化学性能

为了研究两种方法制备的 SSF-SDC 复合阴

极的电化学性能, 本研究构筑了结构为 O-SSF-SDC/SDC/YSZ/SDC/O-SSF-SDC 和 M-SSF-SDC/SDC/YSZ/SDC/M-SSF-SDC 的对称电池, 对称电池电极和电解质界面处的微观形貌和元素分布如图 4 所示。图 4(a)的 SEM 照片中 SSF-SDC/SDC/YSZ 为三层结构, 并根据 EDS 元素分析可知, 从左至右 Y 与 Zr 浓度降低, 说明左侧为 YSZ 电解质层。中间层为 SDC 过渡层, 有高浓度的 Ce 与 Sm。右侧为 O-SSF-SDC 复合阴极层, 除 Y 与 Zr 外还有更高浓度的 Fe 和 Sr。

利用电化学工作站研究两种复合阴极材料在 600~700 °C 空气气氛下的界面阻抗(ASR)。从图 5(a, b) 可知, O-SSF-SDC 复合阴极的电化学性能优于 M-SSF-SDC 复合阴极。O-SSF-SDC 复合阴极在 600~700 °C 温度范围内每隔 50 °C 取点的 ASR 分别为 1.737、0.617 和 0.175 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 小于相同温度下 M-SSF-SDC 复合阴极的 ASR。这主要是不同的制备方法导致两种电极的粒径比不同。根据渗流理论, 在相同配比条件下粒径比越小、电极颗粒与电解质颗粒越均一, 复合电极内有效的气相/电子导电相/

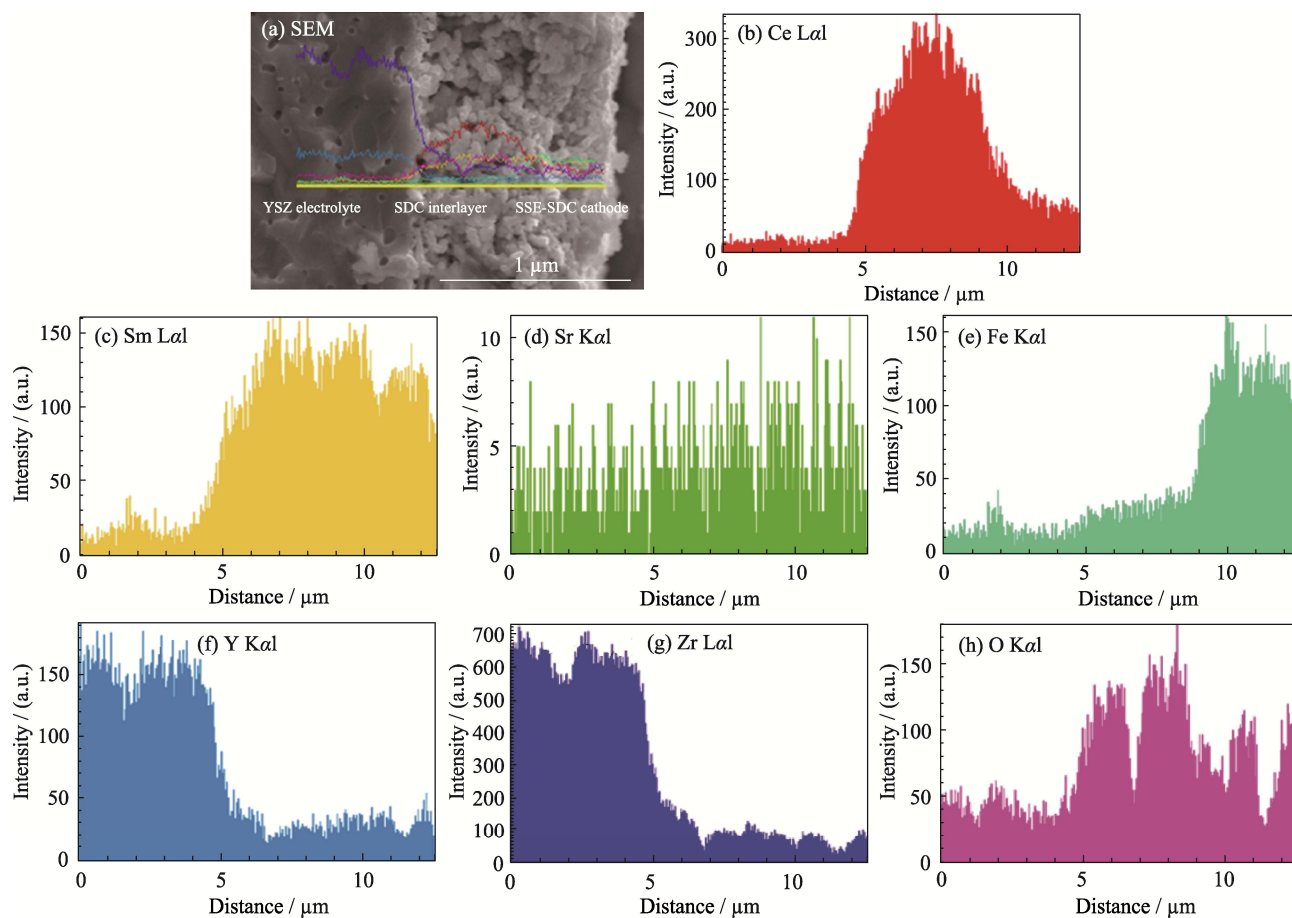


图 4 由 O-SSF-SDC 复合阴极构筑的对称电池的(a) SEM 照片和(b-h)线扫描 EDS 元素分布图

Fig. 4 (a) SEM image and (b-h) line-scanning EDS elemental mapping images for symmetrical cell with O-SSF-SDC composite cathode

(b) Ce; (c) Sm; (d) Sr; (e) Fe; (f) Y; (g) Zr; (h) O

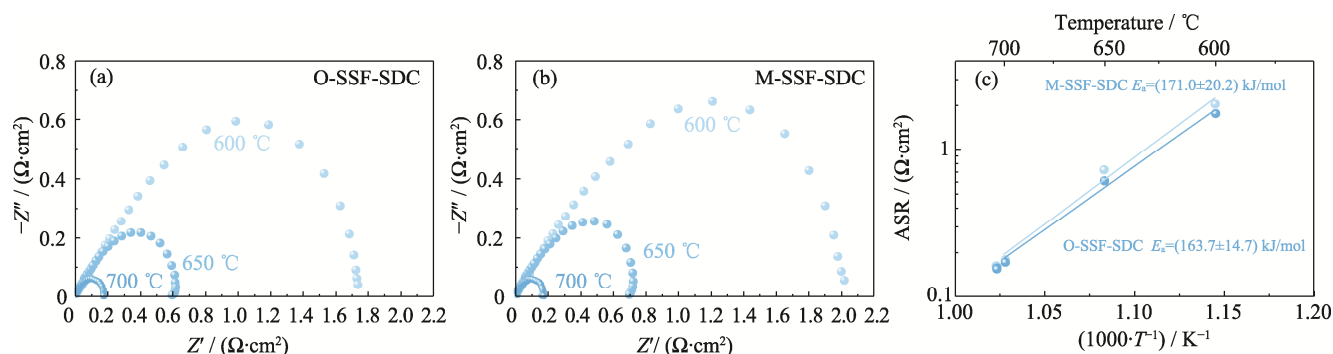


图 5 (a) O-SSF-SDC 和(b) M-SSF-SDC 复合阴极对称电池的(a, b) EIS 谱图以及(c) ASR 拟合数据

Fig. 5 (a, b) EIS spectra and (c) ASR fitting data for symmetrical cells with (a) O-SSF-SDC and (b) M-SSF-SDC composite cathode

离子导电三相线越长。由于电化学反应发生在复合电极内三相线处, 随着三相线延长, 反应活性位点增多, 电极的 ASR 降低^[15-17]。同时, 研究发现在整个温度区间 O-SSF-SDC 复合阴极的性能与传统钴基阴极相当^[18-21]。

由图 5(a, b)建立 SSF-SDC 复合阴极 ASR 与 $1000/T$ 之间的关系(图 5(c))。O-SSF-SDC 复合阴极在 600~700 °C 温度范围内的 ASR 更小, 有望降低电池的总电阻, 提高电池的电化学性能。对图 5(c)的曲线进行线性拟合, 由拟合曲线的斜率可以获得复合阴极的活化能(E_a)。O-SSF-SDC 复合阴极的 E_a 为 (163.7 ± 14.7) kJ/mol, 低于 M-SSF-SDC 复合阴极的 (171.0 ± 20.2) kJ/mol, 并且与传统钴基阴极相当^[18-21]。 E_a 较低说明一锅法制备的 O-SSF-SDC 复合阴极发生 ORR 需要克服的能垒较小。这些结果均表明本研究制备的 O-SSF-SDC 复合阴极可用作 SOFC 高性能无钴阴极。

2.3 单电池的电化学性能

为了进一步验证 O-SSF-SDC 阴极在高温氢燃料电池领域的适用性, 本研究还构筑了结构为 Ni-YSZ/YSZ/SDC/O-SSF-SDC 的单电池, 图 6 为单电池的断面 SEM 照片。单电池由四层结构组成, 分别为多孔的 Ni-YSZ 阳极、致密的 YSZ 电解质、较

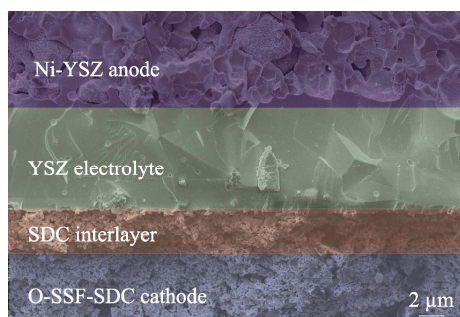


图 6 由 O-SSF-SDC 阴极构筑的单电池的断面 SEM 照片
Fig. 6 Cross-sectional SEM image of single cell with O-SSF-SDC cathode

致密的 SDC 过渡层和多孔的 O-SSF-SDC 阴极。由 YSZ 电解质可知单电池已致密, 满足 SOFC 测试要求。

将单电池的阴阳极分别暴露在空气和湿润氢气 (3% H_2 (体积分数))气氛中, 利用电化学工作站采集 550~650 °C 温度范围内单电池的 $I-V-P$ 结果, 如图 7(a)所示。随着测试温度从 550 °C 升高到 600 和 650 °C, 电池的 OCV 从 1.059 V 分别降低至 1.027 和 1.011 V, 与理论值(能斯特电动势)接近, 说明电池密封良好。同时, 对应的最大输出功率密度(P_{max})由 $41.4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 分别提升到 337.5 和 $609.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与现有的钴基阴极相当。这主要归因于一锅法制备的复合阴极具有更多的有效三相线, 可以促进阴极 ORR。同时, 一锅法仅需一步制备复合阴极。这些结果表明, 采用一锅法制备的 O-SSF-SDC 复合阴极是一种极具潜力的低成本高性能 SOFC 阴极。图 7(b)为单电池的奈奎斯特(Nyquist)谱图。单电池的欧姆电阻和总电阻分别由 550 °C 的 0.665 和 $2.095 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 650 °C 时的 0.243 和 $0.458 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这主要是因为随着温度升高, 电极的催化活性和电解质中的氧离子电导率都有所提高, 因此电解质的欧姆电阻、电极的极化电阻以及电池的总电阻都随之降低, 电池的电化学性能得到有效改善。图 7(c)为 EIS 谱图频率与 EIS 虚部之间的关系。随着操作温度升高, 1~10 Hz 特征频率的电阻显著降低。与文献[22-25]对比可知, 此过程对应电极表面的 ORR 过程, 温度升高导致材料的表面催化活性增强, 因此 1~10 Hz 特征频率对应的 ORR 电阻显著降低。

3 结论

本研究针对 SOFC 用传统钴基阴极成本较高、易挥发、热膨胀系数高、易与电解质反应产生惰性相等问题, 采用一锅法和机械混磨法制备了新型无钴复合阴极 SSF-SDC。首先探究了 SSF-SDC 复合阴

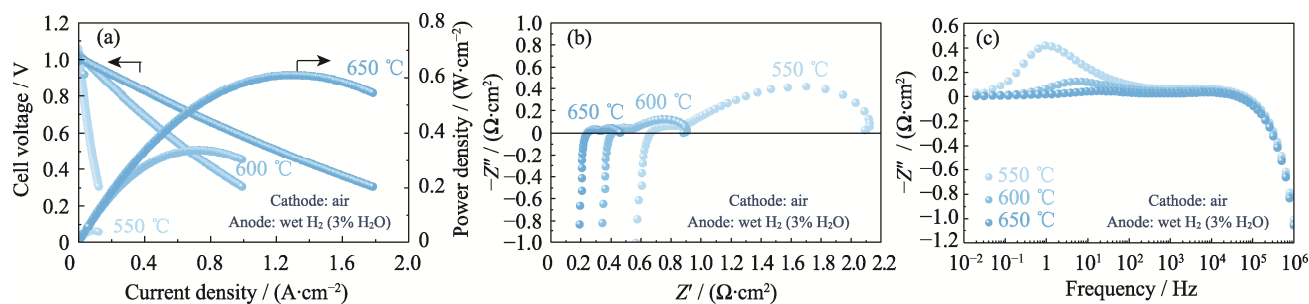


图 7 O-SSF-SDC 阴极单电池的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of single cell with O-SSF-SDC cathode

(a) I - V - P curves; (b) Nyquist curves; (c) Frequency vs. imaginary part of EIS spectra

Colorful figures are available on website

极材料的相组成、电导特性, 然后从 ASR、 I - V - P 等电化学性能角度研究了两种 SSF-SDC 复合阴极在 SOFC 条件下的电化学性能。研究发现与机械混磨法相比, 一锅法制备的 O-SSF-SDC 中 SSF 和 SDC 两相的尺寸相当。根据渗流理论推断 O-SSF-SDC 复合阴极可以为电池阴极 ORR 提供更多有效的三相线。同时, 该复合阴极展示出更优良的电导率和 ORR 性能, 650 °C 时由 O-SSF-SDC 复合阴极构筑的单电池的最大输出功率密度可以达到 $609.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电池的总电阻低至 $0.458 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 均显著优于混磨的 O-SSF-SDC 复合阴极, 与传统的钴基阴极相当, 表明一锅法制备的 O-SSF-SDC 阴极是一种极具应用潜力的阴极体系。综上, 本研究可以为构筑高性能无钴 SOFC 的研究提供实验基础, 也可以为高温氢燃料电池的商业化应用提供实验参考。

参考文献:

- [1] LIU M, LYNCH M B, BLINN K, *et al.* Rational SOFC material design: new advances and tools. *Materials Today*, 2011, **14**(11): 534.
- [2] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(3): 660.
- [3] KAUR P, SINGH K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2020, **46**(5): 5521.
- [4] NIU Y, SUNARSO J, LIANG F, *et al.* A comparative study of oxygen reduction reaction on Bi- and La-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **158**(2): B132.
- [5] DONG X, YU S, GU Y, *et al.* Tailoring SrFeO_3 cathode with Ta and F allows high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, **41**: e01104.
- [6] SUN Q, SUN L, DOU Y, *et al.* Insights into the oxygen reduction reaction on Cu-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2021, **497**: 229877.
- [7] XU H, ZHANG H, CHU A. An investigation of oxygen reduction mechanism in nano-sized LSCF-SDC composite cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(47): 22415.
- [8] ZHANG D, YANG W, WANG Z, *et al.* Efficient electrochemical CO_2 reduction reaction on a robust perovskite type cathode with *in-situ* exsolved Fe-Ru alloy nanocatalysts. *Separation and Purification Technology*, 2023, **304**: 122287.
- [9] YANG C, WANG Y, TIAN Y, *et al.* Electrochemical performance of symmetric solid oxide cells employing a Sc-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -based electrode. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **485**: 149970.
- [10] ZHAO S, NA L, SUN L, *et al.* One-pot synthesis Pr_2CuO_4 decorated Pr_2CuO_4 composite cathode for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(9): 6227.
- [11] HU F, LING Y, FANG S, *et al.* Engineering dual- exsolution on self-assembled cathode to achieve efficient electrocatalytic CO_2 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **337**: 122968.
- [12] LIU Y, LIU T, ZHANG L, *et al.* One-pot synthesized $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite catalyst for efficient degradation of methylene blue *via* photocatalysis under visible light. *Catalysis Communications*, 2023, **185**: 106814.
- [13] RASOULI S, MOEEN S J. Combustion synthesis of Co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid-glycine fuels. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(5): 1915.
- [14] HUANG Y, QIU R, LIAN W, *et al.* Measurement of partial electrical conductivities and transport numbers of mixed ionic-electronic conducting oxides. *Journal of Power Sources*, 2022, **528**: 231201.
- [15] CHEN D, LIN Z, ZHU H, *et al.* Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes. *Journal of Power Sources*, 2009, **191**(2): 240.
- [16] BERTEI A, NICOLELLA C. Percolation theory in SOFC composite electrodes: effects of porosity and particle size distribution on effective properties. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(22): 9429.
- [17] ZHANG Y, XIA C. Film percolation for composite electrodes of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(13): 4763.
- [18] HONG T, WANG Y, XIA C. Nano-structure effect on solid state fuel cells cathode durability. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1187.
- [19] BAHARUDDIN N A, MUCHTAR A, SOMALU M R. Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(14): 9149.
- [20] DESTA H G, GEBRESLASSIE G, ZHANG J, *et al.* Enhancing performance of lower-temperature solid oxide fuel cell cathodes through surface engineering: a review. *Progress in Materials Science*, 2024, **147**: 101353.
- [21] JIANG X, ZHOU X, LIU L, *et al.* Electrochemical performance of a low-temperature solid oxide fuel cells with cobalt-based perovskite as the cathode. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, **313**: 117941.
- [22] LUO Y, CHANG X, WANG J, *et al.* Precise regulation of *in situ* exsolution components of nanoparticles for constructing active interfaces towards carbon dioxide reduction. *ACS Nano*, 2025, **19**(1): 1463.
- [23] WANG J, ZHANG D, LIU T, *et al.* Self-assembled FeRu bimetallic nanocatalyst for efficient and durable mutual CO - CO_2 conversion in a reversible solid oxide electrochemical cell. *Science China Materials*, 2024, **67**: 1471.
- [24] GAO J, WEI Z, YUAN M, *et al.* Boosting oxygen reduction activity and CO_2 resistance on bismuth ferrite-based perovskite cathode for low-temperature solid oxide fuel cells below 600 °C. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **90**: 600.
- [25] GAO Y, ZHANG M, FU M, *et al.* A comprehensive review of recent progresses in cathode materials for Proton-conducting SOFCs. *Energy Reviews*, 2023, **2**(3): 100038.