[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201206272

www.whxb.pku.edu.cn

中温固体氧化物燃料电池 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 阴极材料的制备及电化学性能

李 强* 赵 辉 江 瑞 郭力帆

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐法合成了中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), 利用X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对其结构和微观形貌进行了表征. 结果表明, 该阴极材料与固体电解质 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO)在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时不发生化学反应, 且烧结 4 h 后, 二者之间可形成良好的接触界面. 利用电化学交流阻抗谱技术对阴极材料的电化学性能进行研究, 结果显示, 当 Cu 离子掺杂量(x)为 0.6 时, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 阴极具有最小的极化电阻, 在空气中当测试温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 极化电阻为 $0.35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. 在不同氧分压条件下电化学阻抗谱分析结果表明, 电极上的两个氧还原反应主要包含氧离子从三相界面向电解质 CGO 转移的过程和电荷的迁移过程, 其中电荷的迁移过程为电极反应的速率控制步骤. $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在空气中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和阴极电流密度为 $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 阴极过电位为 45 mV. 本研究的初步结果表明 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 材料是一种电化学性能较为优良的新型中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料.

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 阴极材料; 甘氨酸-硝酸盐法; 电化学性能; 氧还原反应

中图分类号: O646; TM911.4

Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ as Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

LI Qiang* ZHAO Hui JIANG Rui GUO Li-Fan

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, P. R. China)

Abstract: Cathodic materials $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), for an intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC), were prepared by a glycine-nitrate process and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). Results showed that no reaction occurred between the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ electrode and the $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) electrolyte at $1000\text{ }^\circ\text{C}$, and that the electrode formed good contact with the electrolyte after sintering at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. Electrochemical AC impedance spectroscopy measurements were used to study cathodic performance. The $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ cathode gave the lowest polarization resistance (R_p) of $0.35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in air. Electrode properties of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ were studied under various temperatures and oxygen partial pressures. The two main oxygen reduction processes at the cathode are the oxygen ion transfer from the triple phase boundary to CGO electrolyte, and the charge transfer process. Charge transfer is the major rate limiting step for $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ cathode. The $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ cathode exhibited the lowest overpotential, about 45 mV for a current density of $45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in air. This preliminary work showed that the present

Received: May 21, 2012; Revised: June 26, 2012; Published on Web: June 27, 2012.

*Corresponding author. Email: hematite1211@yahoo.com.cn; Tel: +86-451-86608426.

The project was supported by the Fund from Heilongjiang Educational Department, China (12521396).

黑龙江省教育厅(12521396)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ materials may be potential cathodes for use in IT-SOFCs.

Key Words: Intermediate temperature solid oxide fuel cell; $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ cathode material; Glycine-nitrate process; Electrochemical property; Oxygen reduction reaction

1 引言

近年来,一些具有氧离子-电子混合传导的类钙钛矿型 A_2BO_4 混合导体氧化物成为人们研究的热点材料. 这类材料属于 K_2NiF_4 结构,是由 ABO_3 钙钛矿结构层与 AO 岩盐层相互交叠而成的层状化合物,由于具有独特的晶体结构、良好的电化学性能以及较高的化学稳定性与催化活性,在新材料开发方面已得到了高度的重视.¹⁻⁴ 有关这类材料的晶体结构、磁性和气体催化性能的报道较多,而将其用于固体氧化物燃料电池电极方面的研究却相对较少.⁵⁻⁷ 同传统的钙钛矿型 ABO_3 氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (BSCF) 电极材料相比较,这类材料在化学相容性、电化学性能以及氧的扩散和表面交换能力等方面显示了明显的优势,这些都说明 A_2BO_4 型氧化物是一种潜在的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极材料.⁸⁻¹¹

有关类钙钛矿型镍酸盐氧化物的性能研究已经有过一些报道,它们显示了较高的混合电导率及良好的氧输运能力. Al Daroukh 等¹²报道了 A_2BO_4 型镍酸盐的混合电导率和热膨胀系数(TEC),结果表明,这类氧化物比 ABO_3 型氧化物具有更好的热稳定性,同时这些镍酸盐氧化物的 TEC 与传统的电解质材料 YSZ (8% 钇稳定化氧化锆)和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) 具有很好的热匹配性. Jorgensen 等¹³发现 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 材料有较高的氧扩散系数和表面交换系数,并且在较宽的温度和氧分压范围内具有很高的氧透过性,是一类性能较佳的透氧膜材料. 在以前的研究中也发现 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 氧化物作为阴极材料有较佳的电化学性能与热稳定性能,其中, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 材料在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 体系中具有最小的极化电阻和最高的电导率数值,然而其中温极化电阻却相对较大.^{14,15} 以前的研究^{16,17}发现,在 ABO_3 或 A_2BO_4 型复合氧化物 B 位掺杂 Cu 元素可以提高材料的氧离子输运性能及增加材料的氧空位浓度,这对于改善固体氧化物燃料电池阴极材料的电化学性能是极为有利的. 因此,本文采用甘氨酸-硝酸盐法制备了 Cu 掺杂的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 材料,并研究了电极材料的电化学性能和电极上的氧还原反应动力

学,考察其作为中温固体氧化物燃料电池阴极材料的可行性.

2 实验部分

2.1 电极材料的制备

$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 材料采用甘氨酸(Gly)-硝酸盐法制备:按 $n_{\text{La}}:n_{\text{Sr}}:n_{\text{Ni}}:n_{\text{Cu}}=1.6:0.4:(1-x):x$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的化学计量比准确称取硝酸镧(分析纯,上海精科试剂研究所)、硝酸锶(分析纯,北京亚太龙兴化工有限公司)、硝酸镍和硝酸铜(分析纯,天津市科密欧化学试剂公司)的水溶液,混合. 再按甘氨酸与溶液中金属离子物质的量比($n_{\text{Gly}}:(n_{\text{La}}+n_{\text{Sr}}+n_{\text{Ni}}+n_{\text{Cu}})$)=2:1 的比例,加入计量甘氨酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂公司),搅拌使其完全溶解,以使其与金属离子形成配合物. 快速加热浓缩混合液,直至剧烈燃烧,产生粉末状的氧化物. 将粉末研磨后,于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结;继续研磨粉末,然后将其在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 10 h,得到产物. 产物相纯度以及化学稳定性通过粉末 X 射线衍射(XRD)进行表征.

2.2 电极的制备

取适量的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 粉末,加入含 3% (w) 乙基纤维素的松油醇(贵研铂业有限公司)溶液,进行研磨,得到的浆状物均匀地涂在 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 陶瓷片的一侧作为工作电极, Pt 参比电极制备于工作电极的同一侧,在另一侧均匀地涂上金浆(贵研铂业有限公司)作为对电极,然后在空气中 $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h,得到测试电池. $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末制备见文献.¹⁸ CGO 陶瓷片由粉末在 220 MPa 下加压成型,再于 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 h 得到. 工作电极与对电极上面均铺有 Pt 集流网(贵研铂业有限公司),并通过 Pt 丝(贵研铂业有限公司)与电化学仪器相联,电极的微观结构用扫描电镜(SEM) (日本日立 Hitachi S-4700)进行观察.

2.3 材料的结构及电化学性能表征

合成的粉料采用德国布鲁克 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析,工作电流 10 mA,管电压 40 kV, Cu K_α 靶辐射. 电极的电化学性能用交流阻抗技术进行研究(荷兰 Autolab PGStat 30 电化学

工作站), 扫描频率范围为 1 MHz–0.01 Hz, 测试条件为空气-氮气混合气氛, 温度为 500–750 °C. 阴极极化曲线的测定通过电压阶梯扫描得到. 阴极上的极化过电位通过下式计算: $\eta_{\text{WE}} = \Delta U_{\text{WR}} - iR_{\text{el}}$, 其中 η_{WE} 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻.

3 结果与讨论

图 1(a) 为 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 系列氧化物粉体的 XRD 谱图. 从图可看出, 形成的物相均为单一的类型钙钛矿结构, 没有发现其它杂相生成. 随着 Cu 离子取代量的增加, 衍射角度发生小的偏移, 但未从根本上改变材料的晶体结构. 晶胞体积略有增大, 引起晶体结构畸变, 但这种畸变效应没有 Sr 掺杂时明显.^{19,20} 为考察电极与电解质材料的高温相容性, 选取阴极 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 材料与电解质 CGO 粉末按 1:1 质量比进行混合, 在 1100 °C 下烧结 12 h, 从烧结后的 XRD 谱(图 1(b))可以看出, 只有 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 与 CGO 的特征衍射

峰, 没有其它的杂质峰出现. 这样可以确定两种材料在 1100 °C 范围内不会发生化学反应, 二者之间有良好的高温化学相容性.

为了考察电极的烧结条件对其电化学性能的影响, 测试了在不同温度下烧结 4 h 所得到的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在空气中 750 °C 条件下的阻抗谱, 如图 2 所示. 可以看出, 经过 900 °C 烧结的电极, 其极化电阻相对较大. 这可能是由于较低的烧结温度不能使电极粒子之间以及电极粒子与电解质界面形成良好的接触, 粒子之间相互独立, 连结不够充分, 从而导致界面电阻的增加. 当烧结温度为 1000 °C 时, 电极的极化电阻达到最小值. 而烧结温度升高到 1100 °C 后, 电极的极化电阻又进一步增大, 这主要是由于因烧结温度过高, 易长成大粒子, 这样就会减少氧气的扩散通道, 使氧气的气相输运过程受阻, 影响氧离子的及时生成, 即导致界面电阻的增加. 类似的现象在其它 A_2BO_4 型阴极材料研究体系也有所发现.^{21,22} 图 3(a) 和 3(b) 分别为 1000 °C 烧结的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极表面及横断面 SEM 图像. 可以看出, 电极表面粒子尺寸约为 100 nm, 粒子之间有一定的烧结连接, 形成较好的多孔结构. 电极与电解质形成较好的接触界面, 电极平均厚度约为 15 μm . 根据以上结果, 可以确定电极在 CGO 固体电解质上最佳的烧结温度为 1000 °C.

图 4 为 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 电极的极化电阻随温度变化的 Arrhenius 曲线. 从图中可以看到, 随着 Cu 掺杂量 ($0.2 \leq x \leq 0.6$) 的增加, 电极的极化电阻逐渐降低, 但当掺杂量增大到 0.8 时, 极

图 1 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 粉体(a)和 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉体(b)在 1100 °C 空气中烧结 12 h 后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) powders (a) and $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powders (b) after sintering at 1100 °C for 12 h in air

图 2 在不同温度下烧结的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在 750 °C 空气中测得的阻抗谱

Fig.2 Impedance spectra of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ electrode sintered at different temperatures for 4 h and then measured at 750 °C in air

图3 1000 °C 烧结后的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极表面(a)及电极和电解质横断面(b)的SEM图

Fig.3 Surface (a) and cross-section (b) SEM images of the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ electrode sintered at 1000 °C

图4 在空气中 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 电极极化电阻的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plots of the polarization resistances of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ electrodes under air

化电阻又开始增加. 当 Cu 的掺杂量为 0.6 时, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极的极化电阻达到最小值. 这可能是由于 Cu 的掺杂导致体系中氧缺陷浓度发生了变化, 增大了电极材料的氧空位浓度, 从而改善了电极的电催化活性. 当测试温度为 750 °C 时 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极的极化电阻为 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这一数值同文献¹⁴研究的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 阴极的极化面电阻相比数值更小, 这可能是由于 Cu 离子的掺杂增加了材料的氧空位浓度, 改善了电极的电催化活性, 使得电极的极化电阻数值有所下降. 类似的结果在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 阴极材料中也有报道.²³ 接下来的研究中, 以最佳条件制得的 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极为研究对象.

为了明确电极上的反应动力学过程, 研究了电极的极化电阻随测试温度和氧分压的变化情况. 图 5 为 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在 650 °C 不同氧分压下的交流阻抗谱. 从图中可以观察到, 随着氧分压的增大, 电极的极化电阻 R_p 逐渐降低, 并且在低频和高频段出现两个半圆弧; 当氧分压发生变化时, 低频段的圆弧变化比较大, 而高频段变化很小, 低频

图5 650 °C 时 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在不同氧分压下的阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ electrode at 650 °C under various oxygen partial pressures

Inset shows the equivalent circuit. R_{el} is the resistance of the electrolyte and lead wires, R_H and R_L are the resistances corresponding to the high frequency arc and low frequency arc, and CPE1 and CPE2 are the two constant phase elements.

弧电阻大于高频弧电阻. 用图 5 内插图所示的等效电路对阻抗谱进行拟合, 图中 R_{el} 表示由 CGO 电解质中氧离子传递引起的阻抗贡献, CPE1 和 CPE2 为两个恒定相元, 通过拟合可以得到不同氧分压下高频电阻值(R_H)和低频电阻值(R_L). 另外, 由阻抗谱的高频和低频端的两个半圆弧的弛豫频率和阻抗数值, 分别计算得到它们对应的特征电容值为 10^{-5} 和 10^{-3} F, 表明这两个半圆弧是电极上两个不同的电化学反应过程所引起的,²⁴ 当氧分压发生变化时, 高频弧和低频弧的特征电容值不发生变化. 利用极化电阻在不同氧分压下的数值, 得到了在 650 °C 测试条件下 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极的极化电阻 R_p 随氧分压的变化曲线, 如图 6 所示. 由图可以看出, 极化电阻 R_p 随着氧分压的增大而减小. 极化电阻随氧分压的变化可以通过下式来描述: $R_p = R_0(p_{O_2})^{-n}$, n 的数值反映了电极上所发生的电化学反应的类型.^{25,26}

图6 650 °C 温度下 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极极化电阻(R_p)随氧分压的变化曲线

Fig.6 Polarization resistance (R_p) of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ electrode vs p_{O_2} at 650 °C

$$n=1/4, \text{O}_{\text{ads}} + 2e' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^x$$

$$n=0, \text{O}_{\text{vac}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{O}_{\text{O}}^x$$

由图6可以看出, R_L 随着氧分压的增大而减小, 而 R_H 随着氧分压的增大基本不发生变化. 根据极化电阻与氧分压关系式从图6可以得到 R_H 和 R_L 对应的 n 值分别为 0.007 和 0.21. 这样可以判断 R_H 所代表的是电极上发生的氧离子从三相界面向电解质 CGO 转移的过程, 而 R_L 则对应于电极上电荷的迁移过程.²⁷ 此外, 在测试温度和氧分压范围内, R_L 的数值均大于 R_H , 这表明电极上电化学反应的速率控制步骤为电荷的迁移过程.

在电池实际工作时电极电位会偏离平衡电位, 这种现象称为电极的极化, 偏离的电压称为电极的过电位, 并且过电位的高低可以直接影响到电池的输特性与指标. 本文采用电压阶梯扫描法, 测试了 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极的阴极极化性能. 图7为

图7 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在空气中不同温度下的电流密度-过电位曲线

Fig.7 Current density-overpotential curves for $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ electrode measured in air at various temperatures

$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极在空气中不同温度下测量得到的过阴极电流密度-电位曲线, 由图可以看出, 在相同的电流密度下随着测试温度的升高, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 的阴极过电位逐渐降低. 在 700 °C 下, 过电位较低的弱极化区 (<50 mV), 当阴极过电位为 45 mV 时, 阴极电流密度为 $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 这一结果优于同温度下 La_2NiO_4 阴极材料测试结果,²⁸ 这说明该电极具有较好的电催化性能, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 是一种潜在的固体氧化物燃料电池催化阴极材料.

4 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐法合成了 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 阴极材料. 在 1000 °C 空气中烧结得到的电极与 CGO 电解质可形成良好的接触界面, 其中当 Cu 掺杂量为 0.6 时, 电极 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 的极化电阻值最小, 在 750 °C 时为 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 氧分压测试结果显示, 阴极反应的速率控制步骤主要为电荷的迁移过程. 在 700 °C 的测试条件下, 当 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_4$ 电极阴极过电位为 45 mV 时, 电流密度达 $45 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

References

- (1) Skinner, S. J.; Kilner, J. A. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 709. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00388-X
- (2) Ding, X. F.; Kong, X.; Jiang, J. G.; Cui, C. *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 6869. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.041
- (3) Peng, B.; Chen, G.; Wang, T.; Zhou, J.; Guo, J. J.; Cheng, Y. H.; Wu, K. *J. Power Sources* **2012**, *201*, 174.
- (4) Taguchi, H. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1361. doi: 10.1016/S0025-5408(01)00631-6
- (5) Vashook, V.; Girdauskaite, E.; Zosel, J.; Wen, T. L.; Ullmann, H.; Guth, U. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1163. doi: 10.1016/j.ssi.2006.05.018
- (6) Minervini, L.; Grimes, R. W.; Kilner, J. A.; Sickafus, K. E. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2349. doi: 10.1039/b004212i
- (7) Yang, X. M.; Luo, L. T.; Zhong, H. *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 69. doi: 10.1016/S0926-860X(00)00658-X
- (8) Bochkov, D. M.; Kharton, V. V.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Naumovich, E. N. *Solid State Ionics* **1999**, *120*, 281. doi: 10.1016/S0167-2738(99)00019-3
- (9) Vashooka, V. V.; Trofimenko, N. E.; Ullmann, H.; Makhnach, L. V. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 329. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00571-3
- (10) Yang, J. F.; Cheng, J. G.; Fan, Y. M.; Wang, R.; Gao, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1230. [杨俊芳, 程继贵, 樊玉萌, 王 睿, 高建峰. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1230.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202232

- (11) Khandale, A. P.; Bhoga, S. S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7974. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.044
- (12) Al Daroukh, M.; Vashook, V. V.; Ullmann, H.; Tietz, F.; Arual Raj, I. *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 141. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00773-7
- (13) Jorgensen, J.; Dabrowski, B.; Pei, S.; Richards, D. R.; Hinks, D. G. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 2187. doi: 10.1103/PhysRevB.40.2187
- (14) Li, Q.; Fan, Y.; Zhao, H.; Huo, L. H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 2025. [李强, 范勇, 赵辉, 霍丽华. 无机化学学报, **2006**, *22*, 2025.]
- (15) Inprasit, T.; Limthongkul, P.; Wongkasemjit, S. *ECS Transactions* **2009**, *25*, 2581.
- (16) Ling, Y. H.; Zhao, L.; Lin, B.; Dong, Y. C.; Zhang, X. Z.; Meng, G. Y.; Liu, X. Q. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 6905. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.021
- (17) Zhang, H.; Wang, T.; Dong, X.; Lin, W. *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 45. doi: 10.1016/S1003-9953(08)60084-5
- (18) Zha, S. W.; Moore, A.; Abernathy, H.; Liu, M. L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1128.
- (19) Zhao, H.; Li, Q.; Sun, L. P. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2011**, *54*, 898. doi: 10.1007/s11426-011-4290-2
- (20) Aguadero, A.; Alonso, J. A.; Escudero, M. J.; Daza, L. *Solid State Ionics* **2008**, *151*, 393.
- (21) Li, Q.; Zhao, H.; Huo, L. H.; Sun, L. P.; Cheng, X. L.; Grenier, J. C. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1508. doi: 10.1016/j.elecom.2007.02.013
- (22) Li, Q.; Fan, Y.; Zhao, H.; Sun, L. P.; Huo, L. H. *J. Power Sources* **2007**, *167*, 64. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.018
- (23) Efimov, K.; Halfer, T.; Kuhn, A.; Heitjans, P.; Caro, J.; Feldhoff, A. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1540. doi: 10.1021/cm902882s
- (24) Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132. doi: 10.1002/adma.19900020304
- (25) Takeda, Y.; Kanno, R.; Noda, M.; Yamamoto, O. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, A2656.
- (26) Sicbeit, E.; Hammouche, A.; Kleitz, M. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1741. doi: 10.1016/0013-4686(94)00361-4
- (27) Li, Q.; Zeng, X.; Sun, L. P.; Zhao, H.; Huo, L. H.; Grenier, J. C. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 2552. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.014
- (28) Mauvy, F.; Lalanne, C.; Bassat, J. M.; Grenier, J. C.; Zhao, H.; Dordor, P.; Stevens, P. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 2669. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.120