

La_{2-x}Bi_xCuO₄阴极材料的合成与电化学性质

庞姝彤 赵 辉*

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐法合成了固体氧化物燃料电池阴极材料 La_{2-x}Bi_xCuO₄ (x=0、0.05、0.10), 并利用X射线衍射(XRD)对材料的物相进行分析。结果表明, La_{2-x}Bi_xCuO₄形成单一的类钙钛矿结构氧化物, 且晶胞体积随着铋掺杂量的增加而增大。在950 °C烧结24 h过程中, La_{2-x}Bi_xCuO₄不与电解质 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}(SDC)发生反应, 表明这种电解质材料具有良好的高温化学相容性。电导率测试结果表明Bi的掺入显著提高了材料电导率。程序升温脱附测试结果表明, 铋的掺杂显著增强了材料的表面氧吸附能力。不同氧分压下的交流阻抗谱测试结果表明, La_{1.9}Bi_{0.1}CuO₄阴极在700 °C空气中的极化电阻为0.26 Ω·cm², 以电解质SDC支撑的单电池 NiO-SDC/SDC/La_{1.90}Bi_{0.10}O₄在700 °C的最大输出功率密度为308 mW·cm⁻², 电极反应的速控步骤为氧分子的扩散与表面吸附过程。

关键词: 固体氧化物燃料电池; La_{2-x}Bi_xCuO₄电极材料; 电极反应

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)12-2185-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.246

Synthesis and Electrochemical Properties of La_{2-x}Bi_xCuO₄ Cathode Material

PANG Shu-Tong ZHAO Hui*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The cathode material La_{2-x}Bi_xCuO₄ (x=0, 0.05, 0.10) for solid oxide fuel cell was synthesized by glycine-nitrate method. The phase of the material was analyzed by X-ray diffraction (XRD) method. The results show that the material crystallizes in perovskite-type single phase oxide. Due to the increase doping amount of bismuth, the space group of the material changes from *Fm $\bar{3}$ mm* to *I4/m $\bar{3}$ mm*. The unit cell volume increases with the doping amount of bismuth. La_{2-x}Bi_xCuO₄ cathode materials were found to show no chemical reaction with the electrolyte Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) at 950 °C for 24 h, indicating the good chemical compatibility of La_{2-x}Bi_xCuO₄ with SDC material. The bismuth doping significantly increased the electrical conductivity of the material. The highest conductivity reached 90.3 S·cm⁻¹ at 350 °C for La_{1.9}Bi_{0.1}CuO₄. The temperature programmed desorption (TPD) measurement proves that bismuth doping promotes the surface oxygen absorption ability of La_{2-x}Bi_xCuO₄ material, and La_{1.9}Bi_{0.1}CuO₄ shows the largest amount of oxygen vacancies among the Bi-doped materials. The electrochemical properties of La_{2-x}Bi_xCuO₄ cathode materials were further studied by AC impedance spectroscopy under different oxygen partial pressures. The polarization resistance of La_{1.9}Bi_{0.1}CuO₄ was 0.26 Ω·cm² at 700 °C in air. The peak power density (PPD) at 700 °C was 308 mW·cm⁻² for the SDC electrolyte supported single cell NiO-SDC/SDC/La_{1.90}Bi_{0.10}CuO₄. The reaction rate limiting step is identified to be a mixed step involving the gas oxygen diffusion through the porous cathode and the surface adsorption process.

Keywords: solid oxide fuel cell; La_{2-x}Bi_xCuO₄ electrode material; electrode reaction

收稿日期: 2021-06-15。收修改稿日期: 2021-10-05。

国家自然科学基金(No.51872078)和黑龙江省自然科学基金(No.LH2020E105)资助。

*通信联系人。E-mail: zhaohui98@hlju.edu.cn

类钙钛矿结构 A_2BO_4 型氧化物是一类同时具有电子导电和离子导电的混合导体材料,在氧透过性、热化学性能、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^[1]。该材料具有层状结构,由单钙钛矿型的 ABO_3 和岩盐型 AO 层交替堆积构成。其中 A 位通常由半径较大的碱土金属或稀土金属占据,配位数为 9; B 位被较小过渡金属离子占据,配位数为 6^[2-4]。与钙钛矿型材料相比, A_2BO_4 型氧化物的 AO 岩盐层中非化学计量比的氧以间隙氧形式存在,因此具有较高的氧离子传导能力,对改善阴极材料的特性有很大贡献^[5-6]。例如 $La_2NiO_{4+\delta}$ 通常是氧过量的,该材料具有较大的 δ 值,沿着 ab 平面表现出优异的氧传输性能^[7-8]。通过 A 位掺杂 Sr、Ba、Nd 和 Pr 等元素,以及将 B 位的 Ni 用 Co、Fe、Cu 取代的方法,可以进一步改善 $La_2NiO_{4+\delta}$ 的电化学性能^[9-12]。已有的研究表明对于 B 位元素为 Mn、Fe、Co 和 Ni 的 A_2BO_4 氧化物,材料体系存在大量的非化学计量氧(δ),即使 A 位掺杂 Sr,这些氧化物也是氧过量的^[13-17]。而当 Cu 作为 B 位元素时, δ 相对较小。 $La_2CuO_{4+\delta}$ 的 $\delta=0.01$,因而一般而言这种材料的氧传输性能较差。通过在 La 位置掺入碱土金属(Ca、Sr、Ba),可以调节体系的氧含量以及过渡金属的平均氧化态^[18-20]。Adnene 等^[21]研究了 La_2CuO_4 中 Ca 掺杂的影响,发现当 $x \leq 0.165$ 时 $La_{2-x}Ca_xCuO_{4-\delta}$ 氧化物的电导率以及氧空位浓度均随着钙掺杂而增大。在各种类型的掺杂元素中,Bi 元素较少受到关注^[22-25]。 Bi^{3+} 可以 2 种方式影响材料的电化学性质:一是 Bi 掺杂促进氧空位形成,二是 Bi^{3+} 具有 6s 孤对电子,是一种高度可极化的离子,能够提高氧空位迁移率。已有的研究表明,在钙钛矿结构的 $LaFeO_3$ 中,用 Bi 代替 La 能够明显改善材料的电化学性质^[23-24]。最近 Zhu 等^[25]报道了 Bi 掺杂 $La_{1.75}Sr_{0.25}NiO_{4+\delta}$ 的电化学性能。他们发现 Bi^{3+} 的 6s 孤对电子提高了氧的传输性能,这一点在 Bi 掺杂的 $La_2Cu_{0.5}Mn_{1.5}O_6$ 中也有体现^[26]。鉴于碱土离子掺杂的 La_2CuO_4 氧化物展现出良好的阴极性能,且铋掺杂 La_2CuO_4 材料的高温电化学性能研究还未见报道,我们采用甘氨酸-硝酸盐法制备 $La_{2-x}Bi_xCuO_4$,研究 Bi 的掺杂对于 La_2CuO_4 电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 阴极材料的合成

采用甘氨酸-硝酸盐法合成 $La_{2-x}Bi_xCuO_4$ ($x=0$ 、

0.05、0.10) 材料。按照化学计量比准确移取硝酸铈、硝酸铋和硝酸铜的水溶液。再按甘氨酸与金属离子的化学计量比 2:1 加入甘氨酸,快速加热搅拌混合液,直至剧烈燃烧产生粉末状的氧化物,将所得粉末氧化物进行研磨,在 900 °C 烧结 5 h,冷却至室温得到目标化合物,分别命名为 LC、LBC0.05、LBC0.10。将合成的材料粉末在 220 MPa 下加压成型,再于 950 °C 烧结 12 h,得到致密陶瓷片。将陶瓷片切成长条形,用砂纸打磨平整四面、抛光,用于电导率测试和热膨胀测试。

1.2 电池的制备

将 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) 粉末在 220 MPa 加压成型,1 200 °C 烧结 12 h,1 400 °C 烧结 24 h,得到 SDC 电解质圆片待测。

取适量 LC、LBC0.05、LBC0.10 粉末,分别加入含质量分数 3% 的乙基纤维素的松油醇,充分研磨制成阴极浆料。将所得浆料均匀对称涂在 SDC 电解质片两侧,在不同温度(800~950 °C)下烧结 2 h,制得两电极对称半电池,电极面积为 0.5 cm $\times$ 0.5 cm。电解质支撑单电池的制备过程如下:称取一定质量阳极粉末(质量比 6:4 的 NiO、SDC 与质量分数 5% 的淀粉混合研磨均匀而成),加入适量含质量分数 3% 乙基纤维素的松油醇研磨得阳极浆料,将其均匀地涂在 SDC 电解质片的一侧,于 1 350 °C 烧结 4 h。再将阴极浆料均匀地涂在电解质片另一侧,于 1 000 °C 烧结 2 h,得到电解质支撑型单电池,阴极面积为 0.6 cm $\times$ 0.6 cm。

1.3 材料的测试与表征

粉体材料的物相采用 Brunker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)进行表征分析,射线管电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$),测试角度范围 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $10\ (^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ 。

材料的电导率采用直流四探针法在空气气氛下进行测试,仪器为吉时利 2700 数字多用表(Keithley Model 2700),温度范围 100~800 °C。材料的热膨胀曲线采用 SETARAM 公司的 SETSYS Evolution 16/18 型多功能热分析仪进行测试,空气气氛,温度范围 50~800 °C,升温速率 $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。材料的氧程序升温脱附(O_2 -TPD)采用 TPD/TPR 多功能动态吸附仪(天津先权 TP5076)进行测量,测量温度 50~800 °C,升温速率 $10\ ^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测试之前,样品在流动氧气($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)中

300 °C 预处理 2 h。

电极的电化学性能使用 AUTOLAB PGStat30 电化学工作站进行研究, 交流阻抗频率为 $10^{-2} \sim 10^6$ Hz, 温度范围 500~700 °C, 气氛为空气与氮气混合气。电解质支撑单电池的输出性能采用自制装置进行测试。加湿的氢气(含体积分数 3% 的 H_2O)为燃料气, 空气中的氧为氧化剂, 测试温度范围 500~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 阴极材料的物相分析

图 1a 为 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料在 900 °C 烧结 5 h 后的 XRD 图。与标准 XRD 数据库对比可知, 当 $x=0$ 、0.05、0.10 时, 所有衍射峰均归属于类钙钛矿相

La_2CuO_4 , 没有其他杂相生成, 而当 $x=0.15$ 时, 在 28° 位置有不属于 La_2CuO_4 的杂相生成, 经标准卡片对比可知其为 Bi_2O_3 。图 1b 为 LBC0.10 材料的 Rietved 精修图, 表 1 为精修得到的晶胞参数数据。由图、表可知由于 Bi 的掺入, 其空间群由正交晶系 $Fmmm$ 变为四方晶系 $I4/mmm$, 且随着 Bi 掺杂量的增大, 掺杂样品的晶胞体积逐渐增大。在 K_2NiF_4 型 A_2BO_4 结构中, A 位原子为 9 配位, B 位原子为 6 配位, Bi^{3+} 和 La^{3+} 离子的有效半径分别为 0.117 和 0.116 nm^[27], 由于 Bi^{3+} 半径略大于 La^{3+} , 且 Bi^{3+} 与 Cu^{2+} 半径相差较大, 因而 Bi^{3+} 仅仅占据 A 位, 导致晶胞体积增大。为了考察材料与电解质的高温化学相容性, 将 LBC0.10 粉末与几种固体氧化物燃料电池(SOFC)的典型电解质材料按照质量比 1:1 混合研磨均匀, 在 950 °C 空气

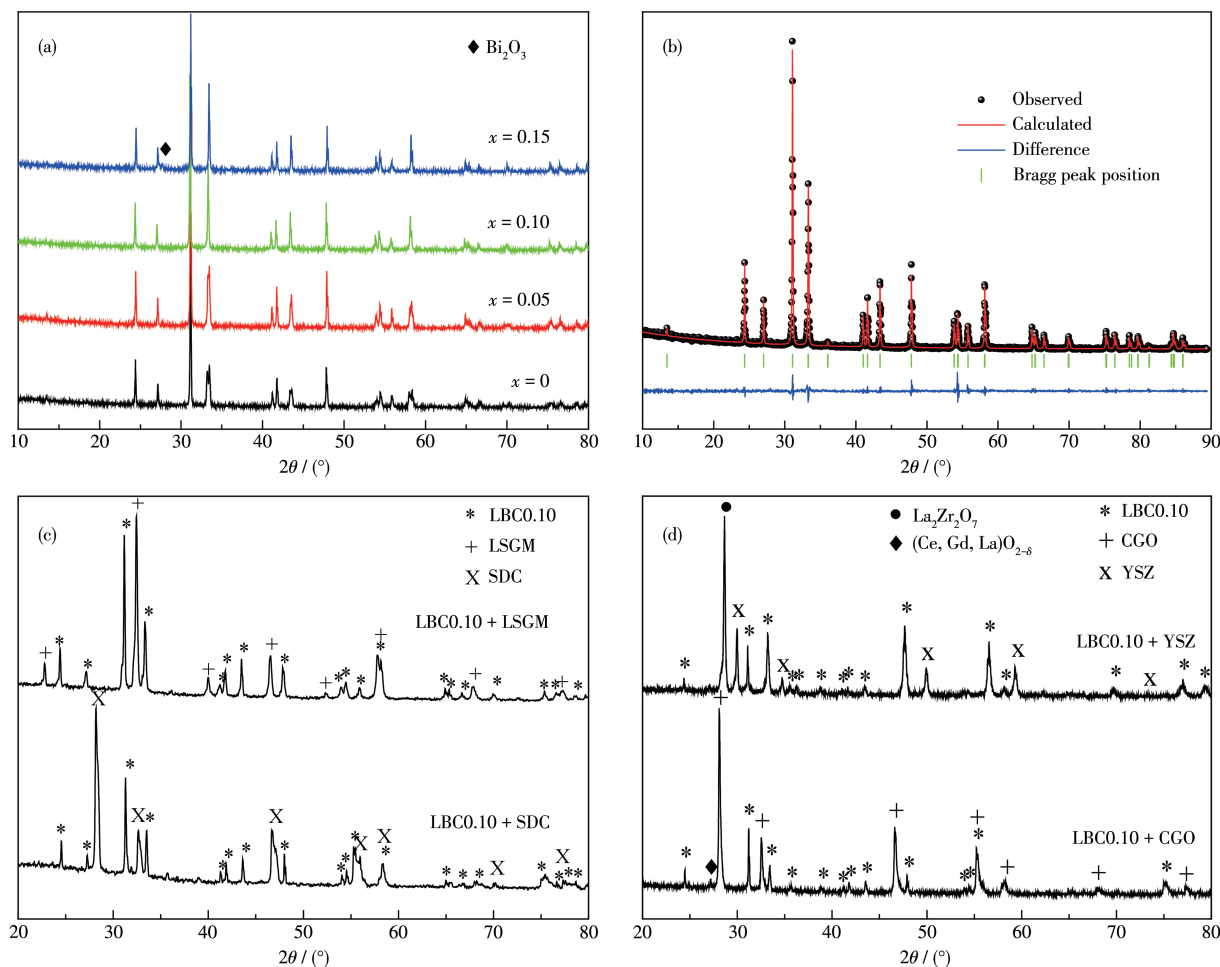


图 1 (a) $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料在 900 °C 烧结 5 h 后的 XRD 图; (b) LBC0.10 的 XRD Rietved 精修图; (c) LBC0.10+SDC、LBC0.10+LSGM 以及 (d) LBC0.10+CGO、LBC0.10+YSZ 混合粉体在 950 °C 空气气氛下烧结 24 h 的 XRD 图

Fig.1 (a) XRD patterns of $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ after sintering at 900 °C for 5 h; (b) XRD Rietved refinement patterns of LBC0.10; XRD patterns of the mixed powder (c) LBC0.10+SDC, LBC0.10+LSGM and (d) LBC0.10+CGO, LBC0.10+YSZ that heated at 950 °C in air for 24 h

表1 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ materials

Sample	Space group	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3	$R_p / \%$	$R_{wp} / \%$	χ^2
LC	$Fmmm$	5.359	5.401	13.155	380.74	8.378	10.877	1.523
LBC0.05	$I4/mmm$	3.798	3.798	13.176	190.10	12.385	16.357	3.372
LBC0.10	$I4/mmm$	3.799	3.799	13.186	190.29	11.537	15.170	2.731

气氛下烧结 24 h。图 1c 为 LBC0.10+SDC 和 LBC0.10+ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) 粉体的 XRD 图。由图可见,各个衍射峰分别归属为 LBC0.10、SDC 和 LSGM 的特征峰,没有杂相生成;图 1d 为 LBC0.10+ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) 以及 LBC0.10+ $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (YSZ) 混合粉体的 XRD 图。与 CGO、YSZ 粉体的 XRD 图对比可知,混合粉体中 CGO 的衍射峰向低角度移动,这是因为 La^{3+} 离子半径大于 Ce^{4+} ,当 LBC0.10 中的 La 掺入到 CGO 中,导致 CGO 的晶胞体积增大,另外,图中出现了不属于 LBC0.10 和 CGO 的杂峰,可能是 La^{3+} 从 LBC0.10 中扩散到 CGO 产生新的萤石型化合物 $(\text{Ce}, \text{Gd}, \text{La})\text{O}_{2-\delta}$, 该化合物是一种电导率略低于 CGO 的氧化物离子导体,对阴极性能有影响;对于 LBC0.1+YSZ 体系,也出现了不属于 LBC0.10 和 YSZ 的杂峰,归属为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石型化合物^[28]。大量研究证实该物相阻挡氧离子的传输,因而会严重影响阴极性能;以上结果表明在 950 °C 以内 LBC0.10 材料与电解质 SDC 和 LSGM 具有良好高温化学相容性。本工作中采用 SDC 作为电解质,进行后续研究。

2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 的热膨胀以及电导率分析

作为 SOFC 的阴极材料,不仅要求其在工作温度范围内具有较高的电导率,而且还要求热膨胀系数尽量与其它组元相匹配。为此我们测试了系列材料的热膨胀曲线,如图 2a 所示。计算可知, $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 系列材料的热膨胀系数 (TEC) 在 $1.210 \times 10^{-5} \sim 1.302 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 范围内,而 SDC 电解质的热膨胀系数为 $1.23 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,两者具有良好的热膨胀匹配性能。

电导率的高低是评价材料是否能作为 SOFC 阴极材料的一个重要指标。为此,我们采用四探针方法对 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料进行高温电导率测试,结果如图 2b 所示。可见 Bi 的掺杂改变了 La_2CuO_4 的导电行为。 La_2CuO_4 的电导率随着测试温度的升高呈现增加的趋势,表现出半导体导电行为。而对于 LBC0.05 和 LBC0.10,体系的电导率随着测试温度的升高,呈现出先增大后减小的趋势,在 350 °C 出现拐点。这可能是掺 Bi 的材料在高温失去部分晶格氧造成的。

另外,Bi 的掺杂显著提升了 La_2CuO_4 的电导率。3 种材料在测试温度范围内的最大电导率分别为 6.64、55.31 和 90.30 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。考虑到 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料具有层状类钙钛矿结构,载流子主要在 ab 平面内通过金属—氧键进行传递, Bi^{3+} 进入体相取代 La^{3+} 的位置, Bi 元素的 6s 孤对电子在 $\text{Cu}-\text{O}$ 平面内的电子传导中起到推动作用,因此材料的电导率随着 Bi 掺杂量的增加逐渐增大。

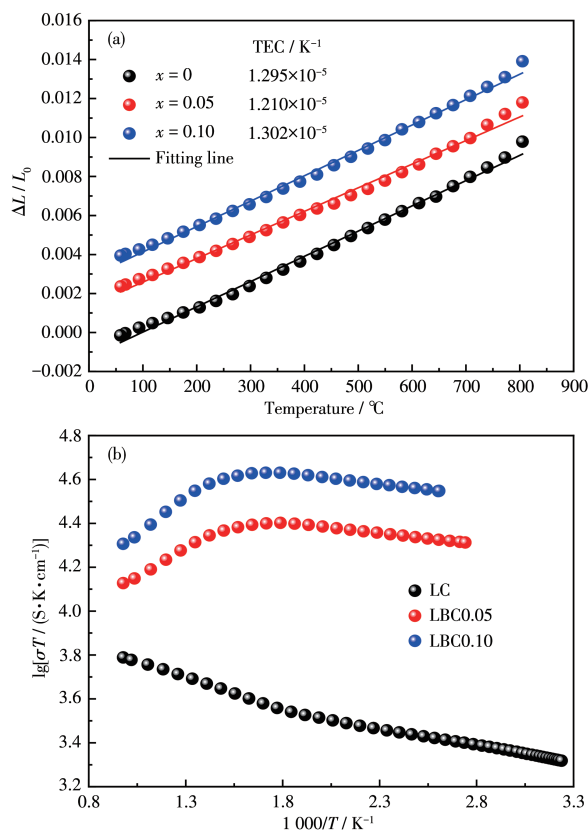


图2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料的(a) 热膨胀曲线和(b) 电导率随温度变化图

Fig.2 (a) Thermal expansion curves and (b) variation of conductivity versus temperature for $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ materials

2.3 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料的 O_2 -TPD 分析

为了研究材料的吸/放氧能力,进行 O_2 -TPD 测试,结果如图 3 所示。一般来说,在样品表面有 α/β

和 γ 三种活性氧物质,其中较低解吸附温度信号(小于400℃)对应表面的化学吸附氧,即 α -氧物质;信号在较高温度(大于700℃)对应的晶格氧,称为 γ -氧物质;信号位于400和700℃之间的为 β -氧物质,这种氧物质与材料中存在的氧缺陷有关。图3显示在350~550℃之间3种材料均含有 α -和 β -氧物质。通

过对谱图中的曲线进行分峰拟合,计算得到对应峰面积(表2)。可见随着Bi掺杂量的增加, α -和 β -氧物质的含量均增大(峰面积增大)。这意味着Bi的掺杂使得材料中氧空位含量增加,同时表面吸附氧的能力增强。这些均有利于阴极催化氧还原反应。

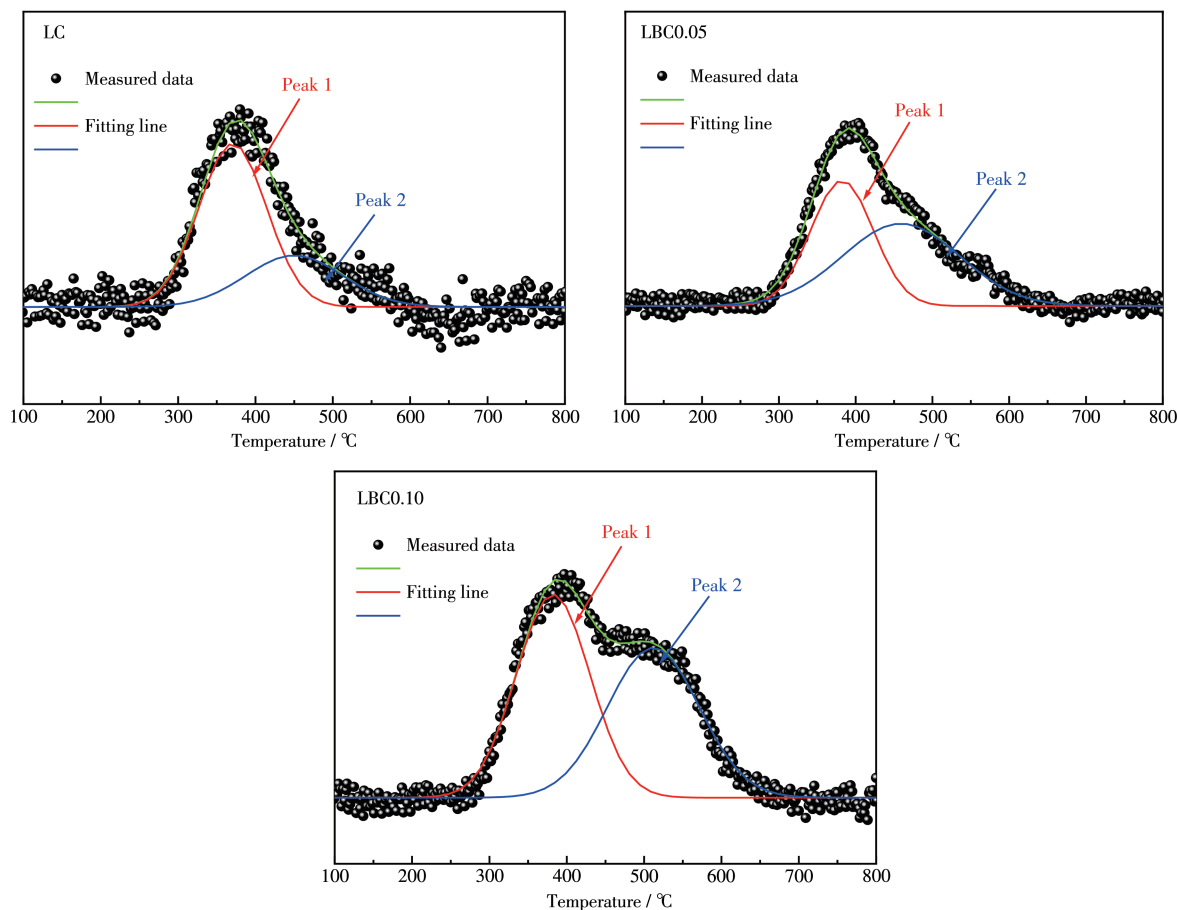


图3 La_{2-x}Bi_xCuO₄材料的TPD曲线

Fig.3 TPD curves of La_{2-x}Bi_xCuO₄ materials

表2 La_{2-x}Bi_xCuO₄的TPD曲线的分峰拟合值

Table 2 Peak fitting values of TPD curves of La_{2-x}Bi_xCuO₄

Sample	Peak 1		Peak 2	
	Temperature / °C	Area	Temperature / °C	Area
LC	371	45.8	456	20.6
LBC0.05	378	64.7	469	79.6
LBC0.10	384	92.6	508	85.2

2.4 La_{2-x}Bi_xCuO₄阴极的电化学性能

为了探究Bi的掺杂量对电极性能的影响,将不同材料在1000℃烧结2h制备成阴极,分别测试其在空气中700℃下的阻抗谱。如图4所示,阴极的交流阻抗图由一个压扁的不规则圆弧组成。从圆

弧高频端以及低频端与实轴的交点数值差值中可以得到阴极极化电阻值(R_p)。可见随着Bi掺杂量的增大,极化电阻越来越小。当 $x=0.10$ 时,极化电阻最小,在700℃时 $R_p=0.26\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。结合TPD测试结果可知,由于Bi的掺杂量增大,材料表面吸附氧的

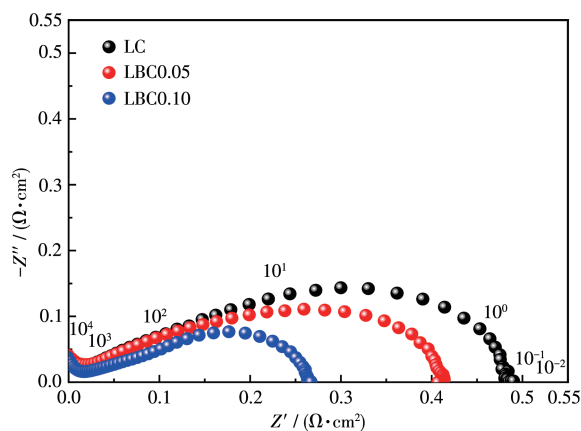


图4 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 材料在空气中700 °C测试的阻抗谱图

Fig.4 Impedance spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ cathodes measured at 700 °C in air

能力增强,体系中产生了更多的氧空位,提高了氧离子的传输性能,也为氧分子的还原反应提供了更多的活性位点。

为了进一步明确电极反应速率控制步骤,以极化电阻最小的LBC0.10材料为研究对象,在700 °C下测试了不同氧分压下的阻抗谱。如图5a所示,不同氧分压下的阻抗谱图均由高频和低频的2个扁平

的圆弧组成。随着氧分压的降低,极化阻抗值相应增大,表明氧化还原反应过程受氧气浓度的影响。为了进一步讨论具体的反应速率控制步骤,采用等效电路 $R_1-(R_H-CPE_H)-(R_L-CPE_L)$ 对谱图进行拟合,其中 R_1 代表SDC电解质以及测量导线的电阻,而 R_H 和 R_L 分别表示高频弧和低频弧的极化阻抗,CPE_H和CPE_L为对应弧的恒相位元。通过拟合分别得到高频弧、低频弧对应的极化电阻值。将其与氧分压进行作图,结果如图5b所示。根据文献报道^[2-3],电极的极化电阻与氧分压的关系式可以描述为 $R_p=R_p^0 \times (p_{\text{O}_2})^{-n}$,其中 R_p^0 为指前因子, p_{O_2} 表示氧分压, n 为不同数值时代表电极上氧还原反应的不同过程: $n=0$ 代表氧离子由三相界面向电解质的扩散过程, $n=0.25$ 代表界面电荷转移过程, $n=0.5$ 代表吸附的氧原子在电极表面解离与扩散过程, $n=1$ 代表氧分子扩散并吸附在电极表面的过程。由图5b可知高频弧极化电阻对应的 n 值为0.2,接近0.25,表明高频弧对应界面电荷转移过程,而低频弧极化电阻对应的 n 值为0.75,介于0.5~1之间,意味着电极表面同时存在氧分子扩散以及吸附过程。根据分析结果可知,低频弧电阻总是大于高频弧电阻,因此确定电极上的速率控制步骤为氧分子的扩散与吸附过程。

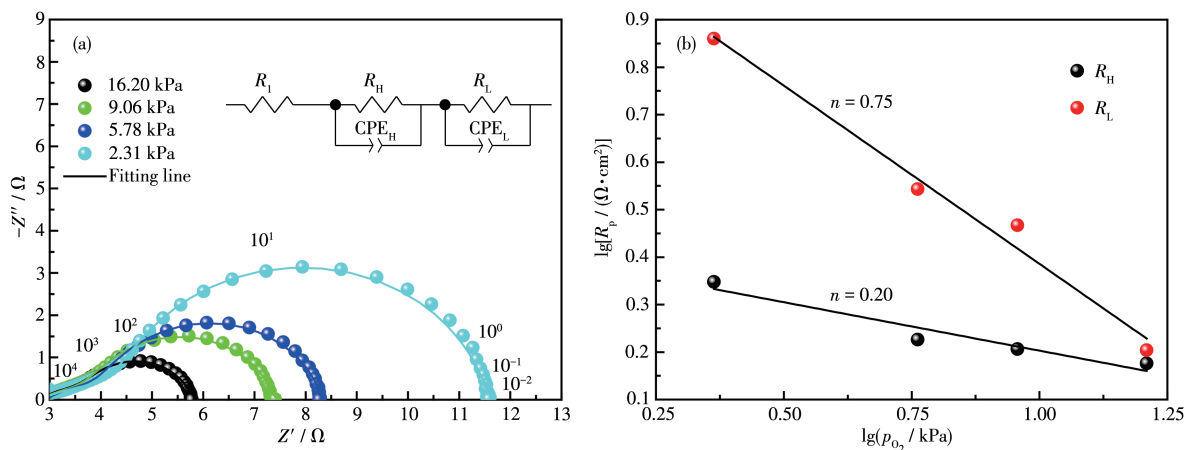


图5 LBC0.10阴极700 °C下不同氧分压下的交流阻抗谱(a)及极化阻抗值随氧分压变化曲线(b)

Fig.5 AC impedance spectrum (a) and polarization impedance curves (b) of LBC0.10 cathode at 700 °C under different oxygen partial pressures

2.5 LBC0.10阴极的单电池性能测试

以湿氢(97% H_2 +3% H_2O)为燃料,空气中的氧为氧化剂,测试电解质支撑NiO-SDC/SDC/LBC0.10单电池在不同温度的功率输出曲线(图6a)。可见单电池的开路电压(OCV)随着测试温度的升高而减小,700 °C的OCV为0.84 V。这是由于SDC电解质在高

温下发生铈的部分还原(有部分 Ce^{4+} 还原生成 Ce^{3+}),SDC电解质内部产生导电电子,降低了电池的OCV。这个现象在其它以氧化铈作为电解质的SOFC体系中也有报道^[28-29]。700 °C下单电池的最大输出功率密度可以达到 $308 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图6a),比 La_2CuO_4 ($120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[30]提升了157%。SOFC器件

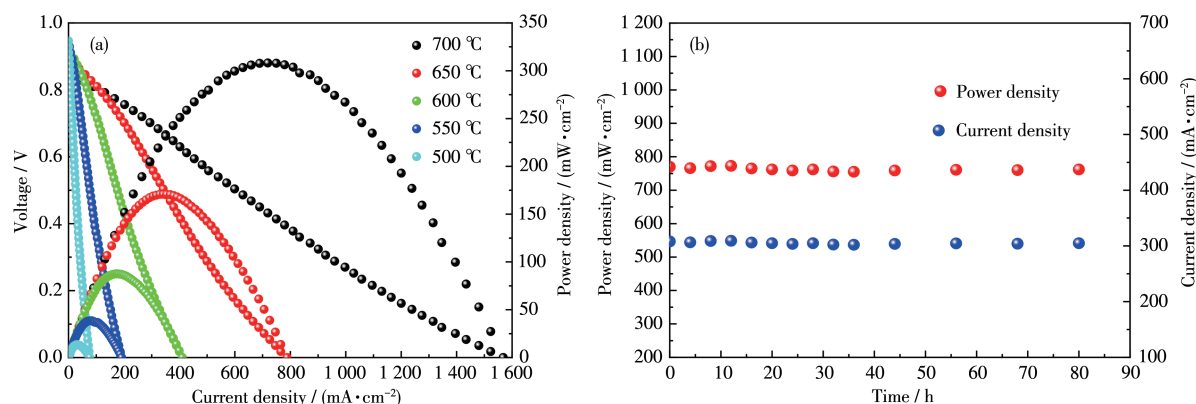


图6 (a) 不同温度下 NiO-SDC/SDC/LBC0.10 单电池的电流密度-电压-功率密度曲线;

(b) 单电池在 700 °C、0.4 V 负载下的长期稳定性测试曲线

Fig.6 (a) Current density-voltage-power density curves of NiO-SDC/SDC/LBC0.10 single cell at different temperatures;

(b) Long-term stability measurement of single cell with 0.4 V load at 700 °C

的运行稳定性是衡量阴极材料性能的一个重要指标,因此我们进行了单体电池的稳定性测试(图6b)。结果表明,单体电池在 700 °C 连续工作 80 h 后,输出功率从 $307.9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $304.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,衰减了 1.0%。结果表明 LBC0.10 阴极材料具有良好的氧还原催化活性和稳定性。

3 结 论

通过甘氨酸-硝酸盐法成功合成 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10$) 系列阴极材料,系统地探究了 Bi 元素掺杂对材料的物相结构、高温化学相容性、导电性以及电化学性能的影响,具体结论如下:(1) XRD 结果证明 La_2CuO_4 中 Bi 的掺杂量 x 最大为 0.10,且掺杂使材料的晶体结构对称性发生改变,空间群由 $Fmmm$ 变为 $I4/mmm$ 。(2) LBC0.10 氧化物与 SDC 粉体具有良好的高温化学相容性。(3) 相比于文献报道的 La_2CuO_4 材料, $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 系列材料表现出较高的电导率和改善的电化学性能。其中 LBC0.10 阴极在 700 °C 的极化电阻为 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$, SDC 电解质支撑单电池的最大功率密度为 $308 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。综上所述, Bi 掺杂可有效地提高 La_2CuO_4 的电化学性能, $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 是一类有潜力的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)阴极材料。

参考文献:

[1] 陈烁烁. 固体氧化物燃料电池产业的发展现状及展望. 陶瓷学报, **2020**, **41**:627-632
CHEN S S. The Development Status and Prospects of the Solid Oxide Fuel Cell Industry. *Journal of Ceramics*, **2020**, **41**:627-632

[2] Li Q, Fan Y, Zhao H, Huo L H. Preparation and Electrochemical Properties of a $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Cathode for an IT-SOFC. *J. Power Sources*, **2007**, **167**(1):64-68
[3] Gao L, Li Q, Sun L P, Zhang X F, Huo L H, Zhao H, Grenier J. A Novel Family of Nb-Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite as Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*, **2017**, **371**:86-95
[4] Sharma R K, Djurado E. An Efficient Hierarchical Nanostructured Pr_6O_{11} Electrode for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**(23):10787-101802
[5] Li S L, Xia T, Li Q, Sun L P, Huo L H, Zhao H. A-Site Ba-Deficiency Layered Perovskite $\text{EuBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrochemical Properties and Oxygen Reduction Reaction Kinetics. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, **42**:33413-24425
[6] Aguadero A, Alonso J A, Martinez L. In Situ High Temperature Neutron Powder Diffraction Study of Oxygen-Rich $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in Air: Correlation with the Electrical Behavior. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **33**:3402-3408
[7] Lee D, Lee H N. Controlling Oxygen Mobility in Ruddlesden-Popper Oxides. *Materials*, **2017**, **10**:368
[8] Zhang L K, Li S L, Xia T, Sun L P, Huo L H, Zhao H. Co-Deficient $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ Perovskites as Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Enhanced Electrochemical Performance and Oxygen Reduction Kinetics. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, **43**:3761-3375
[9] Zhao F, Wang X, Wang Z. K_2NiF_4 type $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ as the Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*, **2008**, **27**:1450-1453
[10] Kharton V V, Tsipis E V, Yaremchenko A A. Surface-Limited Oxygen Transport and Electrode Properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, **2004**, **3**:327-337
[11] Jin C, Liu J, Zhang Y. Characterization and Electrochemical Performances of $\text{Ba}_{2-x}\text{SrFeO}_{4+\delta}$ as a Novel Cathode Material for Intermedi-

- ate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*, **2008**, **2**: 482-488
- [12] Aguadero A, Alonso J A, Escudero M J. Evaluation of the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ System as SOFC Cathode Material with YSZ and LSGM as Electrolytes. *Solid State Ionics*, **2008**, **11**:393-400
- [13] Ding X F, Li M N, Zhao X Y, Ding L M, Yan Y F, Wang L X, Wang Z H. A Highly Active and Stable Cathode for Oxygen Reduction in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, **4**:1168-1179
- [14] Gu X K, Nikolla E. Design of Ruddlesden-Popper Oxides with Optimal Surface Oxygen Exchange Properties for Oxygen Reduction and Evolution. *ACS Catal.*, **2017**, **7**:5912-5920
- [15] Laguna-Bercero M A, Monzon H, Larrea A, Orera V M. Improved Stability of Reversible Solid Oxide Cells with a Nickelate-Based Oxygen Electrode. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**:1446-1453
- [16] Lee Y L, Lee D, Wang X R, Lee H N, Morgan D, Shao-Horn Y. Kinetics of Oxygen Surface Exchange on Epitaxial Ruddlesden-Popper Phases and Correlations to First-Principles Descriptors. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, **7**:244-249
- [17] Guan B, Li W, Zhang H, Liu X. Oxygen Reduction Reaction Kinetics in Sr-Doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper Phase as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, **162**:F707-F712
- [18] Shen L, Salvador P, Mason T O, Fueki K. High Temperature Electrical Properties and Defect Chemistry of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-y}$ Superconductors-II. Defect Structure Modeling. *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, **57**:1977-1987
- [19] Mazo G N, Savvin S N. The Molecular Dynamics Study of Oxygen Mobility in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. *Solid State Ionics*, **2004**, **175**:371-374
- [20] Ferkhi M, Ahmed Yahia H. Electrochemical and Morphological Characterizations of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x=0.01, 0.02, 0.03$ and 0.05) as New Cathodes Materials for IT-SOFC. *Mater. Res. Bull.*, **2016**, **83**:268-274
- [21] Adnene M, Mohamed H I, Nassira C B, Ahmed H. From $n=1$ to $n=2$ of the Ruddlesden-Popper Phases via Ca-Doping and Induced Effects on Electrical and Optical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. *J. Phys. Chem.*, **2017**, **110**:76-86
- [22] Hu X Y, Li M, Xie Y, Yang Y, Wu X J, Xia C R. Oxygen Deficient Ruddlesden-Popper-Type Lanthanum Strontium Cuprate Doped with Bismuth as a Cathode for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, **11**:21953-21602
- [23] Simer S P, Bonnett J F, Canfield N L, Meinhardt K D, Shelton J P, Sprengle V L, Stevenson J W. Development of Lanthanum Ferrite SOFC Cathodes. *J. Power Sources*, **2003**, **113**:1-10
- [24] Wedig A, Merkle R, Maier J. Oxygen Exchange Kinetics of (Bi,Sr)(Co,Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ Thin-Film Microelectrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, **161**:F23-F32
- [25] Zhu Z S, Li M, Xia C R, Bouwmeester H J M. Bismuth-Doped $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ as a Novel Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**:14012
- [26] Yao C, Meng J, Liu X, Zhang X, Meng F. Effects of Bi Doping on the Micro-Structure, Electrical and Electrochemical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Cu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_6$ ($x=0, 0.1$ and 0.2) Perovskites as Novel Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochim. Acta*, **2017**, **229**:429-437
- [27] Santos-Gomez L D, Porras-Vazquez J M, Hurtado J, Losilla E R, Marrero-Lopez D. Stability and Electrochemical Performance of Nanostructured $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ Cathodes. *J. Alloys Compd.*, **2019**, **788**:565-572
- [28] Qian J, Tao Z, Xiao J, Jiang J S, Liu W. Performance Improvement of Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells with Yttria-Stabilized Zirconia as an Electronic Blocking Layer by Pulsed Laser Deposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:2407-2412
- [29] Wang S R, Takehisa K, Masayuki D, Takuya H. Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:3606-3609
- [30] Zheng K, Grozkowska-Sobaś A, Swierczek K. Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln: La, Pr, Nd) Oxides as Cathode Materials for IT-SOFCs. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**:4089-4095