Fabrication and Performance of LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ Cathode Modified by Coating with Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

Rui-xuan REN

Bo HUANG

Xin-jian ZHU

Yi-xing Hu

Xiao-yi DING

Zong-yao LIU

Ye-bin LIU

Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ 包覆 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$阴极制备及性能

任睿轩，黄　波*，朱新坚，胡一星，丁小益，刘宗尧，刘烨彬

(上海交通大学 机械与动力工程学院，燃料电池研究所，上海 200240)

摘要：应用丝网印刷和共烧结制备 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$/Sc$_{0.1}$Zr$_{0.9}$O$_{1.95}$/LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ 对称电池. 以硝酸铈和硝酸钆为原料，柠檬酸作燃料，燃烧合成 Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$(GDC)包覆的 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ (LNF)阴极. 实验表明，在 750 ℃ 工作温度下，纯 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ 阴极的极化电阻为 0.70 Ω·cm^2，而 21.3%(by mass，下同，如无特殊标注均为质量分数)GDC 包覆的 LNF-GDC 复合阴极的极化电阻最小(0.13 Ω·cm^2)，活化能最低(136.80 kJ·mol^{-1})，故其阴极性能最佳. GDC 的包覆加速了气体/阴极/电解质三相界面反应区的扩散过程，降低了阴极极化电阻.

关键词：固体氧化物燃料电池；LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ 阴极；Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ 包覆；极化电阻；交流阻抗

中图分类号：TM911　　　　　　　　　　　　　　**文献标识码**：A

在固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)的发展过程中，人们越来越认识到降低电池工作温度的重要性. 若能将电池工作温度降低到中温 (600 ~ 800 ℃)，则能提高电极的稳定性，减小热应力，延长电池寿命，还可使用廉价的金属合金作为电池的双极板材料[1-3]. Cr 基合金因具有成本低、易加工、电子电导率和热导率高、机械稳定性高、耐高温以及抗氧化等优点而成为最有前景的双极板材料[4-6]. Cr 基合金用于 SOFC 的双极板时，高价态 Cr 化合物易挥发. 而低导电性的 Cr$_2$O$_3$(s)在阴极/电解质界面的生成与聚集又会降低 SOFC 的电输出性能[7-10]，且 CrO$_3$(g)和 Cr$_2$O$_3$(s)可与阴极材料如 (La,Sr)MnO$_3$ 反应生成绝缘的尖晶石相 (Cr,Mn)$_3$O$_4$(s)，即发生阴极"Cr 中毒"现象[11]，使电池性能急剧下降.

据 Chiba 等[12]报道，LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$(LNF) 800 ℃ 电导率为 580 S·cm，为传统阴极 La$_{0.8}$Sr$_{0.2}$MnO$_3$(LSM) (180 S·cm)的 3 倍，其室温 ~ 1000 ℃ 热膨胀系数为 11.4 × 10^{-6} K^{-1}，更接近于电解质 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia，Y$_{0.08}$Zr$_{0.92}$O$_{1.95}$)的热膨胀系数 10.0 × 10^{-6} K^{-1}. Zhen 等[13]研究也表明 LNF 比 LSM 具有更稳定的电化学性能，Fe-Cr 合金存在时，其界面上没有 Cr 沉积，LNF 有抗 Cr 毒化作用. 然在相同的烧结温度 LNF 较 LSM 更易与 ZrO$_2$ 基电解质反应[14-15]，如高于 1000 ℃ 时 LNF 与 ZrO$_2$ 基电解质反应生成

绝缘的 La$_2$Zr$_2$O$_7$，降低电池性能. 由于 LNF 阴极材料在工作温度下的再氧化以及随后的氧空位浓度的下降[16]，致使 LNF 阴极的初始性能下降. Stodolny 等[17-18]研究发现，由于 CrO$_3$(g)或 CrO$_2$(OH)$_2$(g)等挥发性的物质与阴极 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ 发生反应而使其欧姆电阻和极化电阻增加. 本文应用燃烧合成法，在已烧结的 LNF 阴极表面包覆一层 Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$(GDC)纳米颗粒制成 LNF-GDC 复合阴极，该阴极的导电性降低不显著，可阻止 LNF 与电解质 ScSZ(Scandia Stabilized Zirconia，Sc$_{0.1}$Zr$_{0.9}$O$_{1.95}$)生成绝缘的 La$_2$Zr$_2$O$_7$，以期增大阴极材料-电解质材料-反应气体三相界面，改善 LNF 阴极性能.

1 实　验

1.1 LNF-GDC 复合阴极的制备

按 La:Ni:Fe = 1:0.6:0.4(by mole)称取一定量的 La(NO$_3$)$_3$·6H$_2$O、Ni(NO$_3$)$_2$ 和 Fe(NO$_3$)$_3$·9H$_2$O 配成混合溶液，加入一定比例的柠檬酸(柠檬酸与硝酸盐的化学配比计算方法参见文献[19])，用氨水将混合液调至中性，将其 120 ℃ 加热蒸发，得褐色干凝胶，置于坩埚电炉(300 ℃ 预热)燃烧，升温至 600 ℃ 煅烧 2 h 可得黑色 LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ (LNF) 粉体材料. 详细的粉体制备方法参见文献[20].

将 LNF 阴极浆料通过丝网印刷覆盖于 ScSZ 片 (厚约 200 μm) 两侧，1050 ℃ 煅烧 2 h 印制成

LNF/ScSZ/LNF 对称电池（面积为 1 cm × 1 cm = 1 cm²）.

GDC 溶液(见文献[21])：按 Gd:Ce = 1:4(by mole) 取一定量的 Gd(NO₃)₃·6H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 与一定化学计量比的柠檬酸溶于蒸馏水中，配制成 Gd³⁺ 浓度为 0.4 mol·L⁻¹ 的溶液. 将上述 LNF 阴极浸入此溶液，在低于 200 MPa 真空度下保持 30 min，使溶液充分浸润 LNF，又将其移置于烘箱 75 °C 烘干，移入预热至 450 °C 的坩埚电炉内即升温至 600 °C，保温 2 h. 按上述步骤重复数次，即得 Gd₀.₂Ce₀.₈O₂ (GDC)(≤ 50 nm) 包覆的 LNF 对称电池，铂网为电流收集体.

1.2 LNF-GDC 复合阴极的表征

采用阿基米德排水法测试 GDC 包覆的 LNF 阴极样品的孔隙率，使用 Solartron 1260 阻抗仪测试电池交流阻抗 (开路)，测试频率 10 mHz ~ 100 kHz，交流阻抗输入信号 20 mV，工作温度：650 °C、700 °C、750 °C、800 °C 和 850 °C. 使用扫描电子显微镜(SEM, PHILIPS 515 型)观察材料微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 LNF-GDC 复合阴极表征

表 1 给出不同 GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极的孔隙率. 可以看出，纯 LNF 阴极的孔隙率为 38.1%，经 1 次包覆后，其孔隙率为 32.2%，GDC 包覆量为 4.7%(5.9%，by volume). 包覆次数增加，GDC 包覆量也逐渐递增，其阴极孔隙率降低. 经 6 次包覆 GDC，其阴极孔隙率降为 0.05%.

表 1 不同 GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极的孔隙率参数
Tab. 1 Porosity and GDC loading of the impregnated LNF cathode

Coating cycle	0	1	2	4	5	6
Porosity/%	38.1	32.2	24.6	13.1	6.2	0.05
Loading/% (by mass)	0	4.7	8.1	15.9	21.3	26.9
Loading/% (by volume)	0	5.9	13.5	25.0	31.9	38.1

图 1 示出 21.3% (A)和 26.9% (B) GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极的 SEM 照片. 可以看出，包覆量 21.3%时，GDC 颗粒覆盖于 LNF 颗粒表面，彼此联通，形成网络. 包覆量增至 26.9%时，GDC 颗粒堵塞阴极气孔，使阴极孔隙率下降.
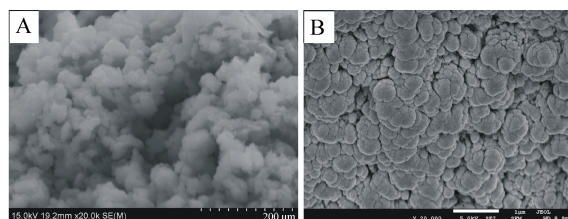

图 1 21.3% (A)和 26.9% (B) GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of 21.3%(A) and 26.9%(B) GDC-impregnated LNF-GDC composite cathodes

2.2 LNF-GDC 复合阴极电化学性能

图 2 给出不同 GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极分别在 750 °C(A)和 800 °C(B)工作温度下的交流阻抗谱图和等效电路图(C). 由图可知，该阻抗谱图是由高频弧和低频弧组成. 其高频弧对应于阴极/电解质界面的电化学反应过程 (界面极化电阻或电荷传递电阻 R_{ct})，低频弧对应于气体扩散过程(浓差极化电阻 R_d)，阴极极化电阻 $R_p = R_{ct} + R_d$[22-25]，R_Ω 为对称电池的欧姆电阻. 随 GDC 包覆量增加，其阴极的电荷传递电阻 R_{ct} 变化甚微，而浓差极化电阻 R_d 渐减，欧姆电阻 R_Ω 几乎不变. 包覆量增至 26.9%，欧姆电阻 R_Ω 显著增加，阴极浓差极化电阻 R_d 也递增. 650 °C、700 °C 以及 850 °C 工作温度下阴极的交流阻抗谱图具有同样的趋势.

图 3 和图 4 分别给出不同工作温度下 GDC 包覆量与对称电池的欧姆电阻 R_Ω 和阴极极化电阻 R_p 的关系图. 由图发现，同工作温度下 GDC 包覆量由 0 增至 21.3%，其对称电池的欧姆电阻几乎不变，而阴极极化电阻逐渐降低. 显然，GDC 包覆极大地改善了该电极的电化学性能，GDC 的存在加速气体/阴极/电解质三相界面反应区的扩散过程，降低阴极极化电阻[26]. GDC 包覆量为 21.3%的 LNF-GDC 复合阴极，其极化电阻最低，在 850 ℃、800 ℃、750 ℃、700 ℃ 和 650 ℃ 工作温度其值分别为 0.03 Ω·cm²、0.06 Ω·cm²、0.13 Ω·cm²、0.29 Ω·cm² 和 1.47 Ω·cm²；而纯 LNF 阴极的极化电阻在相应工作温度下分别为 0.12 Ω·cm²、0.28 Ω·cm²、0.70 Ω·cm²、1.91 Ω·cm² 和 5.62 Ω·cm². 750 ℃ 时，GDC 包覆量为 21.3%的 LNF-GDC 复合阴极的极化电阻(0.13 Ω·cm²)比纯 LNF 阴极的极化电阻(0.70 Ω·cm²)降低了大约 4 倍. 但当包覆量增至 26.9%，其欧姆电阻急剧增加，阴极极化电阻亦
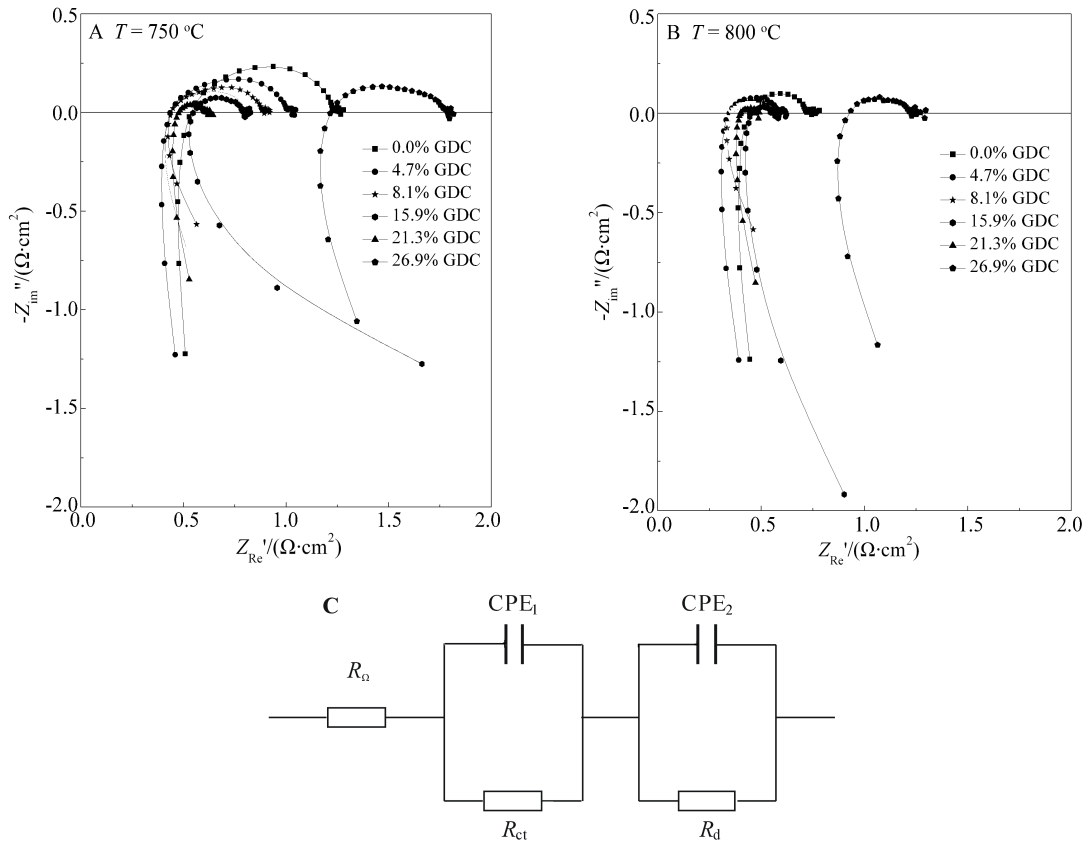
图 2 不同 GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极在工作温度 750 ℃(A)和 800 ℃(B)的电化学阻抗谱图及等效电路图(C)

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra of the LNF-GDC composite cathode with different contents of GDC measured at 750 ℃(A), 800 ℃ (B) in air and the equivalent circuit for data fitting (C)
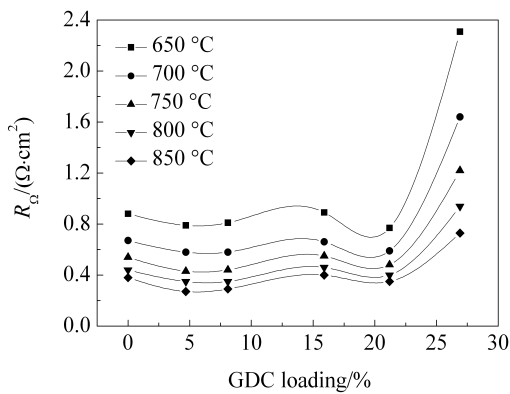

图 3 不同温度下测得对称电池欧姆电阻与 GDC 包覆量变化的示意图

Fig. 3 Plots of ohmic resistance of symmetrical cell versus the contents of GDC obtained at different temperatures
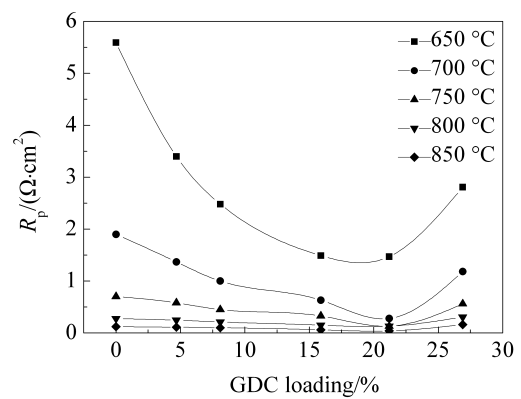
图 4 不同温度下测得对称电池阴极极化电阻与 GDC 包覆量变化的示意图

Fig. 4 Plots of polarization resistance of LNF-GDC composite cathodes versus the contents of GDC obtained at different temperatures

增加. 这是因为, GDC 是氧离子导体, 26.9%GDC 包覆的 LNF-GDC 复合阴极的孔隙率接近于 0, 导致欧姆电阻增加、气相传输过程减弱和浓差极化增加. GDC 包覆量 21.3%的 LNF-GDC 复合阴极有最低的阴极极化电阻值, 这源于离子导体和电子导体达到适当的比率.
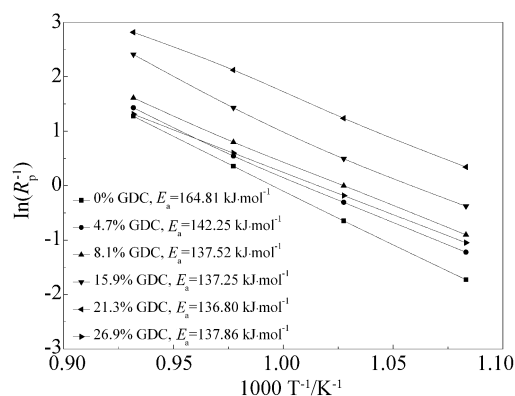
图 5 不同 GDC 包覆量 LNF-GDC 复合阴极的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 5 Arrhennius curves of LNF-GDC composite cathodes with different contents of GDC

图 5 给出不同 GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极的阿伦尼乌斯曲线,据式:

$$\frac{1}{R_P} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

其中,A 为常数,k 为波尔兹曼常数,E_a 为活化能,R_p 为极化电阻. 从阿伦尼乌斯曲线斜率可得活化能,纯 LNF 阴极的活化能为 164.81 kJ·mol^{-1},4.7% GDC、8.1% GDC、15.9% GDC、21.3% GDC、26.9% GDC 包覆的 LNF 复合阴极的活化能分别为 142.25 kJ·mol^{-1}、137.52 kJ·mol^{-1}、137.25 kJ·mol^{-1}、136.80 kJ·mol^{-1} 和 137.86 kJ·mol^{-1}. 其中 21.3% GDC 包覆的 LNF-GDC 复合阴极的活化能最小,其性能最佳.

3 结 论

由燃烧合成法在已烧结的 LNF 阴极表面包覆 GDC 制成的 LNF-GDC 复合阴极,随 GDC 包覆量(≤ 21.3%)增加,其欧姆电阻几乎不变,极化电阻显著减小;21.3% GDC 包覆其颗粒相互接触形成联通网络, 而 GDC 包覆量增至 26.9%其颗粒堵塞阴极气孔,欧姆电阻显著增加. 21.3% GDC 包覆的 LNF-GDC 复合阴极性能最佳. 在 850 °C、800 °C、750 °C、700 °C 和 650 °C 工作温度其极化电阻分别为 0.03 Ω·cm²、0.06 Ω·cm²、0.13 Ω·cm²、0.29 Ω·cm² 和 1.47Ω·cm², 纯 LNF 阴极的极化电阻分别为 0.12 Ω·cm²、0.28 Ω·cm²、0.70 Ω·cm²、1.91 Ω·cm² 和 5.62 Ω·cm². 750 °C 工作温度时,21.3% GDC 包覆量的 LNF-GDC 复合阴极极化电阻较纯 LNF 阴极的极化电阻降低约 4 倍, 其活化能为 136.80 kJ·mol^{-1},阴极电化学性能最佳.

参考文献(References):

[1] Lv S Q(吕世权), Long G H(龙国徽), Meng X W(孟祥伟), et al. Perovskite cathode for solid oxide fuel cells[J]. Chinese Journal of Power Source (电源技术), 2010, 34(7): 734-737.

[2] Guo Y B(郭友斌), Lu L H(陆丽华), Chu L(储凌), et al. Research progress in perovskite-like cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2009, 28(5): 991-996.

[3] Wu L W(邬理伟), Zheng Y P(郑颖平), Sun Y M(孙岳明), et al. Research progress in composite cathode of SOFC[J]. Chinese Battery Industry(电池工业), 2010, 15(1): 53-56.

[4] Kadowaki T, Shiomitsu T, Marsuda E, et al. Applicability of heat resisting alloys to the separator of planar type solid oxide fuel cell[J]. Solid State Ionics, 1993, 67(1/2): 65-69.

[5] Yang Z, Weil K S, Paxton D M, et al. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(9): A1188-A1201.

[6] Horita T, Xiong Y, Kishimoto H, et al. Application of Fe-Cr alloys to solid oxide fuel cells for cost-reduction: Oxidation behavior of alloys in methane fuel[J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1/2): 293-298.

[7] Tucker M C, Kurokawa H, Jacobson C P, et al. A fundamental study of chromium deposition on solid oxide fuel cell cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 130-138.

[8] Konysheva E, Penkalla H, Wessel E, et al. Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy Cr5Fe1Y$_2$O$_3$ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(4): A765-A773.

[9] Yokokawa H, Horita T, Sakai N, et al. Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(35/36): 3193-3198.

[10] Liu D J, Almer J, Cruse T. Characterization of Cr poisoning in a solid oxide fuel cell cathode using a high energy X-ray microbeam [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(5): B744-B750.

[11] Horita T, Xiong Y P, Kishimoto H, et al. Chromium poisoning and degradation at (La,Sr)MnO$_3$ and (La,Sr)FeO$_3$ cathodes for solid oxide fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(5): B614-B620.

[12] Chiba R, Yoshimura F, Sakurai Y. An investigation of

LaNi$_{1-x}$Fe$_x$O$_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 1999, 124(3/4): 281-288.

[13] Zhen Y D, Tok A I Y, Jiang S P, et al. La(Ni,Fe)O$_3$ as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 170(1): 61-66.

[14] Orui H, Watanabe K, Chiba R, et al. Application of LaNi(Fe)O$_3$ as SOFC cathode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1412-A1417.

[15] Bevilacqua M, Montini T, Tavagnacco C, et al. Preparation, characterization, and electrochemical properties of pure and composite LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_3$-based cathodes for IT-SOFC[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 5926-5936.

[16] Hashimoto S I, Kammer K, Larsen P H, et al. A study of Pr$_{0.7}$Sr$_{0.3}$Fe$_{1-x}$Ni$_x$O$_{3-\delta}$ as a cathode material for SOFCs with intermediate operating temperature[J]. Solid State Ionics, 2005, 176:1013-1020.

[17] Stodolny M K, Boukamp B A, Blank D H A, et al. Impact of Cr-poisoning on the conductivity of LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_3$ [J]. Journal of Power Sources, 2011(22), 196: 9290-9298.

[18] Stodolny M K, Boukamp B A, Blank D H A, et al. Cr-poisoning of a LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_3$ cathode under current load[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 120-129.

[19] Jain S R, Adiga K C, Vemeker V R P. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixtures[J]. Combustion and Flame, 1981, 40(1): 71-76.

[20] Liu H(刘珩), Huang B(黄波), Zhu X J(朱新坚). Preparation and characterization of the LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell [J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2011, 17(4): 421-426.

[21] Huang B, Ye X F, Wang S R, et al. Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ for a SOFC running on methane fuel[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1172-1181.

[22] Zhou W, Ran R, Shao Z P, et al. Electrochemical performance of silver-modified Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$Co$_{0.8}$Fe$_{0.2}$O$_{3-\delta}$ cathodes prepared via electrodes deposition[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13): 4370-4380.

[23] Adler S B. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes[J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 603-612.

[24] Fu C J, Sun K N, Zhang N, et al. Electrochemical characteristics of LSCF-GDC composite cathodes for intermediate temperature SOFC[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(13): 4589-4594.

[25] Qiang F, Sun K N, Zhang N Q, et al. Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168: 338-345.

[26] Jiang S P, Leng Y J, Chan S H, et al. Development of (La,Sr)MnO$_3$-based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(4): A67-A70.

[27] Li J L, Wang S R, Wang Z R, et al. (La$_{0.74}$Bi$_{0.10}$Sr$_{0.16}$)MnO$_{3-\delta}$-Ce$_{0.8}$Gd$_{0.2}$O$_{2-\delta}$ cathodes fabricated by ion-impregnating method for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 453-457.

Fabrication and Performance of LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ Cathode Modified by Coating with Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

REN Rui-xuan, HUANG Bo*, ZHU Xin-jian, HU Yi-xing, DING Xiao-yi,
LIU Zong-yao, LIU Ye-bin

(*Institute of Fuel Cell, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University,
Shanghai 200240, China*)

Abstract: The symmetric cell of LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$/Sc$_{0.1}$Zr$_{0.9}$O$_{1.95}$/LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ was fabricated with screen printing method. A LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ (LNF) cathode was modified by coating with nano-sized gadolinium-doped ceria (GDC, Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$) prepared using a simple combustion process within the pores of the cathode. According to the electrochemical impedance spectra (EIS), the polarization resistance of the pure LNF was 0.70 $\Omega \cdot cm^2$ at 750 °C, while 0.13 $\Omega \cdot cm^2$ for the 21.3%GDC (by mass)-coated LNF cathode at the same temperature, which was only 1/5 of that of the pure LNF cathode. The activation energy of the 21.3% GDC (by mass)-coated LNF cathode　(136.80 kJ·mol^{-1}) is the smallest among those of GDC-coated LNF cathodes with different contents of GDC. The 21.3% GDC (by mass)-coated LNF cathode showed the optimum performance. The results indicated that GDC coatings significantly affected electrocatalytic activity of the LNF cathodes towards O$_2$ reduction reaction. The improved performance of GDC-coated LNF cathode was attributed to the extended triple-phase boundary (TPB) and enhanced ion conductivity of oxide.

Key words: solid oxide fuel cell; LaNi$_{0.6}$Fe$_{0.4}$O$_{3-\delta}$ cathode; Gd$_{0.2}$Ce$_{0.8}$O$_2$ coating; polarization resistance; electrochemical impedance spectroscopy