

基于 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ 复合电解质的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 氧电极电化学性能

丁利利 张旭 吴学英 李媛 田彦婷

Electrochemical performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxygen electrode based on $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ composite electrolyte

DING Lili, ZHANG Xu, WU Xueying, LI Yuan, TIAN Yanting

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221129.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型 Co_3O_4 和WC共沉积 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极用于锌电解沉积及电化学性能研究

A novel Co_3O_4 and WC co-doped $\beta\text{-PbO}_2$ electrode for zinc electrowinning: Deposition behavior and electrochemical properties

复合材料学报. 2021, 38(2): 557–571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.006>

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 磁性复合氧化物催化剂的制备及性能

Preparation and performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ magnetic bimetal oxide catalyst

复合材料学报. 2019, 36(1): 147–158 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180510.002>

纳米 Fe_3O_4 -还原氧化石墨烯复合修饰玻碳电极的制备及电化学检测多巴胺

Fabrication of nano Fe_3O_4 -reduced graphene oxide composite modified glassy carbon electrode and its application for the determination of dopamine

复合材料学报. 2018, 35(9): 2542–2550 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.002>

$\text{Co}_2\text{Ni}_1\text{O}_4$ /不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of $\text{Co}_2\text{Ni}_1\text{O}_4$ /stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764–3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

ZnAl_2O_4 和 La_2O_3 对 $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3\text{-MgTiO}_3$ 复合陶瓷介电性能的影响

Effects of ZnAl_2O_4 and La_2O_3 on dielectric properties of $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3\text{-MgTiO}_3$ composite ceramics

复合材料学报. 2017, 34(4): 859–864 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160612.003>

多孔 Co_3O_4 纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂

Porous Co_3O_4 nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305–2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

基于 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ 复合电解质的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 氧电极电化学性能

丁利利, 张旭, 吴学英, 李媛, 田彦婷*

(太原理工大学 物理学院, 太原 030024)



摘要: 可逆固体氧化物电池 (RSOCs) 是一种清洁高效的能量转换和电化学存储装置, 由于目前使用的钙钛矿氧电极存在 Sr 偏析现象, 对氧电极的耐久性提出了新的要求。采用溶液浸渍法在多孔 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) 骨架上制备了 YSZ/ $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (ESB) 复合电解质和 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO) 氧电极, 800°C 时的极化电阻为 $0.45\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。氧电极在 100 h 的阴、阳极交替极化过程中表现出良好的稳定性, 阳极和阴极极化对电极性能具有相反的影响机制, 电解模式下氧电极性能的损耗可以通过电池模式得以恢复。Ni-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池在 800°C 时的最大输出功率为 $722\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电解电压为 1.5 V 时的电解电流密度为 $-1\ 204\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 对应的产氢率为 $503.3\ \text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 实现了较高的能量转化。

关键词: 可逆固体氧化物电池; 固体氧化物燃料电池; 固体氧化物电解池; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 氧电极; 极化稳定性

中图分类号: TB383.1; TM911.4; TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)08-4568-09

Electrochemical performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxygen electrode based on $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ composite electrolyte

DING Lili, ZHANG Xu, WU Xueying, LI Yuan, TIAN Yanting*

(School of Optoelectronic Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Reversible solid oxide cell (RSOC) is a clean and efficient electrochemical conversion and storage devices. Due to the Sr segregation in the now available perovskite oxygen electrodes, new requirements are put forward for the durability of oxygen electrodes. $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (YSZ/ESB) composite electrolyte and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO) oxygen electrode were prepared by solution impregnation method in this paper. The polarization resistance of CCO oxygen electrode at 800°C was $0.45\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. The oxygen electrode showed superior durability in the process of alternating anodic and cathodic polarization for 100 h. Anodic and cathodic polarization displayed opposite influence mechanisms on the electrode performance. The degradation induced in the electrolysis mode can be eliminated by reversibly cycling between electrolysis and fuel-cell modes. The Ni-YSZ/YSZ/ESB/CCO single cell obtained a maximum power density of $722\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C . The electrolysis current density at 1.5 V was $1\ 204\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which corresponded to the hydrogen production rate of $503.3\ \text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Results showed that CCO with good reversible polarization performance and long-term stability achieved a high energy conversion rate.

Keywords: reversible solid oxide cell; solid oxide fuel cell; solid oxide electrolysis cell; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxygen electrode; polarization stability

近年来, 可逆固体氧化物电池 (RSOCs) 因其燃料适应性广、高效率、无污染等优点受到研究

者的广泛关注^[1-2]。RSOCs 具有固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 两种模式,

收稿日期: 2022-08-15; 修回日期: 2022-11-03; 录用日期: 2022-11-18; 网络首发时间: 2022-11-30 09:56:00

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221129.002>

基金项目: 山西省应用基础研究计划项目 (20210302123111; 20210302123151)

Fundamental Research Program of Shanxi Province (20210302123111; 20210302123151)

通信作者: 田彦婷, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为固体氧化物燃料电池 E-mail: yanting_005@163.com

引用格式: 丁利利, 张旭, 吴学英, 等. 基于 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ 复合电解质的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 氧电极电化学性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4568-4576.

DING Lili, ZHANG Xu, WU Xueying, et al. Electrochemical performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxygen electrode based on $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ composite electrolyte[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4568-4576(in Chinese).

在工作时中可以在二者之间可逆运行,是一种清洁高效的能量转换和电化学存储装置。

RSOCs 主要由燃料电极、氧电极和电解质三部分组成。其中,氧电极作为 RSOCs 的重要组成部分,需要对氧气的还原反应 (ORR) 和析出反应 (OER) 具有良好的催化活性、与电解质材料保持物理化学性质的匹配性,同时还需要具有足够高的电子和离子电导率,为氧气的电化学反应提供场所。常用的氧电极材料有 ABO_3 型钙钛矿氧化物、 A_2BO_4 (Ruddlesden-Popper, R-P) 型氧化物和 $AA'B_2O_6$ 型双钙钛矿氧化物^[3-4]。其中,钴酸盐钙钛矿材料具有优异的电子-氧离子导电性和催化活性,但由于含 Co 钙钛矿的热膨胀系数 (TEC) 较高,电池在长期运行中容易发生电解质/电极界面的热匹配问题。此外,目前使用的钙钛矿电极存在 Sr 偏析现象。为了实现 RSOCs 的商业化应用,对材料的耐久性、结构稳定性和耐污染性都提出了新的要求。

失配层状结构钴基氧化物 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (CCO) 是一种热电材料,在高温下具有显著的热稳定性和化学稳定性,其热膨胀系数为 $9\times10^{-6}\sim10\times10^{-6} K^{-1}$,与大多数电解质材料相当^[5]。CCO 由沿 c 轴交替堆叠的 CdI_2 型 CoO_2 和岩盐型 Ca_2CoO_3 组成,其中岩盐结构的 $Ca_2CoO_{3-\delta}$ 层具有氧离子传导性,类 CdI_2 结构的 CoO_2 层具有电子传导性,因此 $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ 是离子-电子导体,700℃ 时的电导率为 $\sim100 S\cdot cm^{-1}$,同时具有优异的表面氧交换能力 ($k^*=1.6\times10^{-7} cm\cdot s^{-1}$, 700℃)^[6]。考虑到固体氧化物电池的中低温化发展趋势及电池各组件之间的匹配性,CCO 材料被广泛应用于 SOFC 的阴极中^[7-10]。Sautos 等^[6]使用溶胶-凝胶法合成了 CCO 材料,阻抗结果显示 CCO 阴极具有较低的极化电阻,这与其快速的表面氧交换过程有关。Zhu 等^[11]对 CCO 阴极在 $Sm_{0.075}Nd_{0.075}Ce_{0.085}O_{2-\delta}$ (SNDC) 电解质上的电化学性能进行了评估,CCO 阴极表现出良好的电化学性能和稳定性,单电池在 800℃ 时的功率密度达到 $410 mW\cdot cm^{-2}$ 。

近年来, $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ 也逐渐被用于 RSOCs 的氧电极中。Araújo 等^[12]制备了 $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ (CPO) 与 CCO 的复合氧电极,与传统 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) 氧电极相比,CCO/CPO 复合电极具有更小的极化电阻和与 LSCF 相媲美的电化学性能。Pikalova 等^[13]将 CCO 用作 $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZY) 质子导体电解质的氧电极,CCO 电极表现出优异的热循环耐受性和超过 1 500 h 的长期稳定性。单电池

在 700℃ 时输出约 $290 mW\cdot cm^{-2}$ 的功率密度 (SOFC 模式) 和 $580 mA\cdot cm^{-2}$ 的电解电流 (SOEC 模式),证实了 CCO 作为氧电极的极大潜力。Loureiro 等^[14]也研究了 CCO 氧电极在阴极和阳极极化条件下的性能,发现阴极极化条件下的总极化电阻 R_p 与表面交换过程密切相关,而阳极极化下的 R_p 主要受到体相扩散过程的限制。目前,对于 CCO 氧电极的相关研究仍然非常不足,其在 RSOCs 中的应用潜力尚未得到系统的研究。

由于 CCO 电极与传统 $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-\delta}$ (YSZ) 电解质之间会发生化学反应,现有的研究大多以 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) 或者 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) 作为电解质^[15-17],若选用 YSZ 作为电解质需要添加隔离层以缓解材料间的不相容性^[8]。GDC 是最常用的隔离层材料^[18-20],Kim 等^[20]以 GDC 作为 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC) 阴极和 YSZ 电解质之间的隔离层,显著提高了电极的性能,极化电阻降低了 2 倍,电池的峰值功率密度提高了 1.41 倍。铋基氧化物不仅具有极高的离子电导率和 ORR 活性,还具有非常高的氧表面交换系数,性能可以与钴基钙钛矿材料相媲美^[21-22]。其中 $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_3$ (ESB) 具有比 YSZ 和 GDC 更高的氧离子电导率,也被用作电解质和电极之间的隔离层^[23-25]。Joh 等^[23]在 Ni-YSZ 阳极上制备了高密度的 YSZ/ESB 复合电解质,电池在 700℃ 产生了较高的功率密度 ($2\ 100 mW\cdot cm^{-2}$),比未添加 ESB 隔离层时的性能提高了 4 倍。Duan 等^[25]在致密的 YSZ 电解质和 SSC-ESB 复合阴极之间制备了多孔 ESB 层,实验结果表明,多孔 ESB 层降低了电池的极化电阻和欧姆电阻,电池在 700℃ 的峰值功率密度达到 $1\ 329 mW\cdot cm^{-2}$,比没有 ESB 层的电池提高了 1.61 倍。

本文以 CCO 作为氧电极,采用溶液浸渍法在多孔 YSZ 骨架上制备了 YSZ/ESB 复合电解质和 CCO 氧电极,探究了基于 YSZ/ESB 复合电解质的 CCO 氧电极性能。采用三电极法研究了 CCO 氧电极在阴、阳极交替极化条件下的稳定性,考察了测试过程中氧电极的极化电阻和极化过电位随时间的变化情况。制备了 Ni-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池,研究了单电池在电池和电解池模式下的电化学输出性能。

1 实验

1.1 配制浸渍液

实验中使用的试剂均为分析纯,首先配制

0.1 mol/L 的 ESB 隔离层浸渍液，按化学计量比称取 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%，阿拉丁)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%，阿拉丁)、柠檬酸 (99.5%，阿拉丁)、乙二胺四乙酸 (EDTA，99.5%，阿拉丁)，依次溶于去离子水和酒精的混合溶液中，其中柠檬酸：金属离子：EDTA(摩尔质量)=1.5：1：1，水和酒精的体积比为 6：4。配制 0.1 mol/L 的 CCO 氧电极浸渍液，将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.98%，阿拉丁)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%，阿拉丁)、柠檬酸按化学计量比溶于去离子水和酒精的混合溶液中，其中柠檬酸与金属离子的摩尔质量比为 1.5：1，水和酒精的体积比为 6：4。

1.2 制备半电池和单电池

采用三电极法评估氧电极的电化学性能，首先将 YSZ 粉体在 200 MPa 的压力下压制成直径为 13 mm 的圆片，并在 1 400℃ 烧结成型。配制 YSZ 浆料并将其涂覆在 YSZ 电解质片上，400℃ 烘干之后在 1 100℃ 烧结 2 h，得到多孔 YSZ 骨架。使用移液枪吸取 ESB 浸渍液滴入 YSZ 骨架中，400℃ 烘干后在 850℃ 烧结 5 h 得到 YSZ/ESB 复合电解质。在此基础上浸渍 CCO 溶液，同样在 400℃ 烘干后在 850℃ 烧结 5 h。其中，CCO 溶液分别浸渍 2、4 和 6 次，对应的氧电极标记为 CCO2、CCO4 和 CCO6。将制备的 CCO 氧电极作为工作电极，在 YSZ 电解质的另一侧涂上银胶作为对电极，与氧电极呈对称关系。将银参比电极涂覆在氧电极同一侧，并与氧电极保持一定距离。

制备氢电极支撑型 NiO-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池，将 NiO 和 YSZ 以 5：5 的质量比混合，使用 25wt% 的面粉作为造孔剂。混合物在 200 MPa 的压力下单轴压制成圆片，然后将氢电极片在 1 000℃ 下烧结 2 h。采用浆料旋涂法在氢电极上制备 YSZ 电解质膜，之后在 1 400℃ 下烧结 4 h，电解质的厚度约为 8 μm。YSZ/ESB 复合电解质和 CCO 氧电极的制备方法与半电极相同。

1.3 性能表征

为了测试 CCO 和 ESB 之间的化学相容性，采用与浸渍液相同的化学配比制备了 CCO 和 ESB 粉体，将二者混合后在 850℃ 下共烧结 10 h 进行 X 射线衍射分析 (XRD，XRD6100 Lab，Shimadzu)。使用 CHI660 E 电化学工作站 (上海 CH 仪器有限公司) 测试氧电极和电池的电化学输出性能，阻抗谱测试的频率范围为 0.1 Hz 至 90 kHz，施加的交流信号为 10 mV。

将 NiO-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池密封在氧化铝陶瓷管上进行电化学性能测试，首先在 650℃ 向阳极通入 H_2 还原 1 h，使 NiO 还原为 Ni。在 SOFC 模式测试时，Ni-YSZ 电极处于 50 mL·min⁻¹ 的 H_2 (3% H_2O) 中，氧电极暴露在空气气氛中，在 SOEC 模式测试时，Ni-YSZ 电极处于水蒸气、 H_2 和 Ar 的混合气氛中，其中 H_2 与 Ar 的体积比为 75：25，总的气体流速为 100 mL·min⁻¹，水蒸气的浓度为 50%。

2 结果与讨论

2.1 物相和结构

图 1 为所制备 CCO 粉体的 XRD 图谱。与 CCO 的 JCPDS 卡 (PDF#21-0139) 相比 [7,26]，制备的 CCO 完全符合标准衍射峰，表明获得了单相 CCO 粉体。CCO 和 ESB 的混合物在 850℃ 煅烧 10 h 后也进行了 XRD 测试，从结果可知，除 CCO 和 ESB 的特征峰之外，没有生成其他杂相，表明二者之间具有良好的化学相容性。

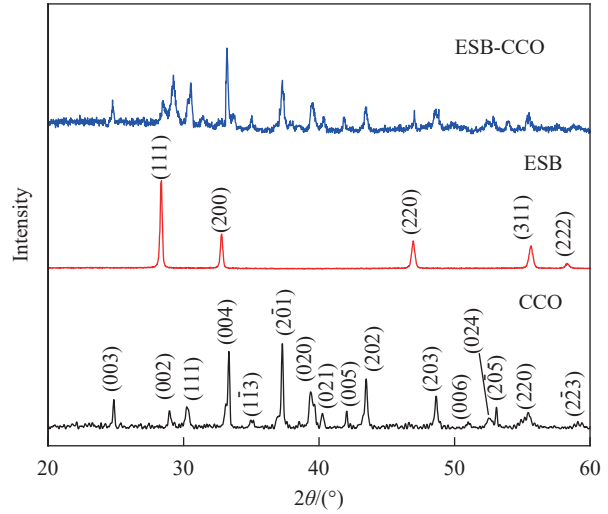


图 1 850℃ 煅烧 10 h 后的 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+δ}$ (CCO) 及 CCO 和 $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (ESB) 混合粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+δ}$ (CCO) and CCO & $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (ESB) mixture after calcination at 850℃ for 10 h

图 2 为 YSZ 骨架、ESB 隔离层和 CCO 氧电极的截面 SEM 图像。从图 2(a) 中可以看到 YSZ 骨架呈多孔结构，粒子之间紧密衔接形成离子传输通道。图 2(b) 为浸渍 ESB 后形成的 YSZ/ESB 复合电解质，ESB 纳米颗粒均匀附着在 YSZ 骨架上，有助于增大电极和电解质的接触界面，同时，形成的 ESB 隔离层能够有效避免 YSZ 与 CCO 之间的反应。图 2(c) 为浸渍后形成的 CCO 氧电极，CCO

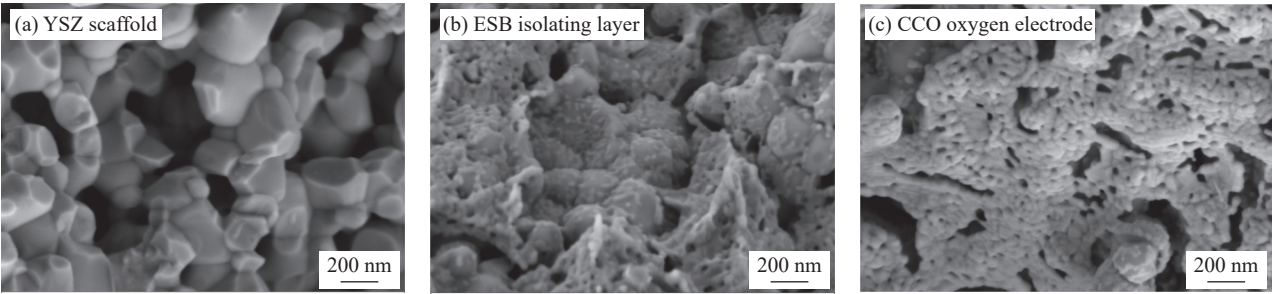


图2 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) 骨架、ESB 隔离层和 CCO 氧电极的 SEM 图像

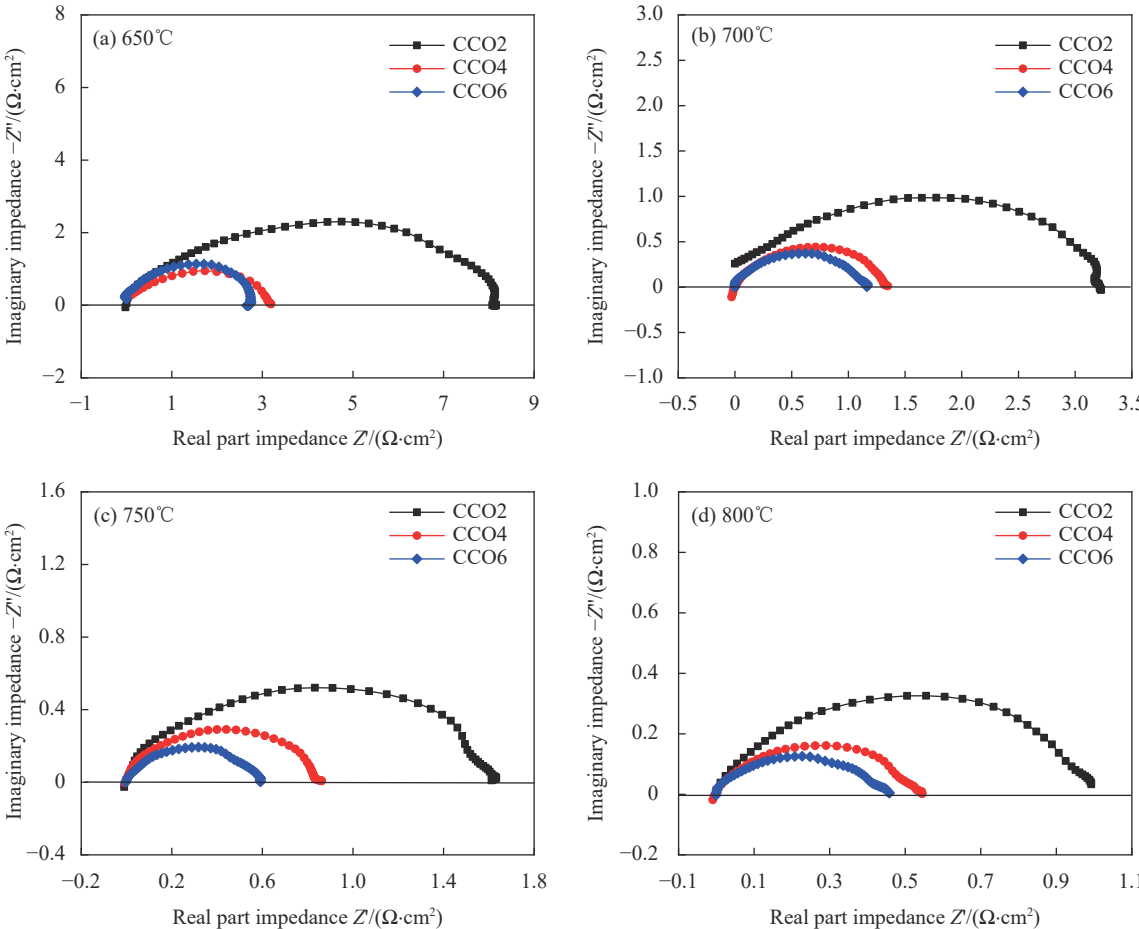
Fig. 2 SEM images of $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) scaffold, ESB isolating layer and CCO oxygen electrode

纳米粒子分布均匀，粒子之间相互连接，形成具有良好网络结构的 CCO 氧电极。

2.2 氧电极的电化学性能

图 3 为 CCO2、CCO4 和 CCO6 氧电极的阻抗图谱，为了更加直观表征氧电极的性能，从阻抗谱图中扣除了欧姆电阻的贡献。在 650~800℃ 的测试温度范围内，氧电极的极化电阻随着 CCO 浸渍次数的增加而减小。CCO4 的极化电阻 R_p 值

明显小于 CCO2，800℃ 时的 R_p 值从 $0.99\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低至 $0.54\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，表明浸渍的 CCO 纳米粒子有效增加了氧电极的反应活性位点，提高了氧电极的 ORR 和 OER 催化活性。浸渍次数进一步增加至 6 次时，极化阻值降低为 $0.45\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，但与浸渍 4 次相比降低的幅值较小。过多的浸渍量会使电极的孔隙率下降，进而影响气体的扩散和传输，在本实验条件下的最优浸渍量为 6 次。表 1 对比总结



$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxygen electrode impregnated with 2, 4, and 6 times were labeled as CCO2, CCO4 and CCO6, respectively

图3 CCO2、CCO4 和 CCO6 氧电极在不同温度下的极化阻抗图谱

Fig. 3 Impedance spectra of CCO2, CCO4 and CCO6 oxygen electrodes at different temperatures

表 1 基于不同制备方法的 CCO 电极性能

Table 1 Electrode performances of CCO electrode based on different preparation methods

Synthesis condition	Electrode details	Electrolyte	T/°C	R _p /(Ω·cm ²)	Ref.
Sol-gel proteic synthesis 900 °C/2 h	Screen-printing 950 °C/2 h+900 °C/12 h CCO, 2 μm	GDC	700	2.74	[6]
Solid-state reaction 800 °C/10 h	Hand painting 850 °C/5 h CCO, 20-30 μm	SDC	700	3.44	[15]
			800	0.58	
Electrostatic spray deposition (ESD)	ESD-coat ing CCO, 25-33 μm	GDC	700	3.32	[16]
Solid state reaction 880 °C/2 h	Screen-printing 900 °C/1 h CCO, 30 μm	GDC	700	4.58	[16]
Electrostatic spray deposition (ESD)	ESD-coating CCO, 20 μm	GDC	700	3.40	[17]
Solution impregnation method 850 °C/5 h	Solution impregnation method 850 °C/5 h CCO, 30 μm	YSZ/ESB	700	1.15	This
			800	0.45	work

Notes: GDC—Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}; SDC—Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}; T—Temperature; R_p—Resistance.

了基于不同电解质和制备方法的 CCO 电极的极化阻值，显然电极的性能与其制备工艺有关。与文献中的结果相比，本文制备的基于 YSZ/ESB 复合电解质的 CCO 氧电极具有非常高的竞争力。

图 4 为 CCO 氧电极在 750℃ 时的极化过电位曲线。在 200 mV 的电解电压下，CCO2、CCO4 和 CCO6 电极的电解电流密度分别为 56、130 和 197 mA·cm⁻²，随着 CCO 纳米粒子的增加，电极对氧还原和氧析出反应的催化活性逐渐增强。浸渍的 CCO 纳米粒子增大了电极内部的三相反应区，有效提升了电极的氧传输能力，进而提高了氧电极的电化学性能。

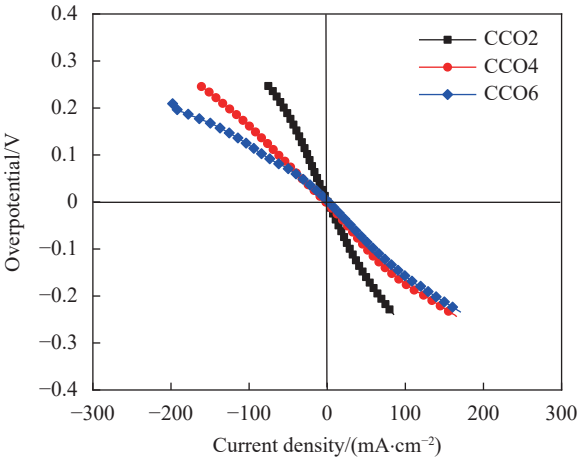


图 4 CCO2、CCO4 和 CCO6 氧电极在 800℃ 下的极化过电位曲线
Fig. 4 Overpotential curves of CCO2, CCO4 and CCO6 oxygen electrodes at 800℃

2.3 氧电极的极化稳定性

为了进一步探究 CCO 氧电极在长期运行中的稳定性，采用三电极法在 750℃、±500 mA·cm⁻² 的极化电流条件下对 CCO4 氧电极进行了阴、阳极电流交替极化处理，总的交替极化时间为 100 h。

利用极化电流中断法测试氧电极在交替极化过程中的极化阻抗和极化过电位变化情况。图 5 为极化过程中电压随时间的变化曲线。可以看出，初始的阳极极化电位为 0.95 V，在极化过程中略有增大，极化 50 h 后稳定在 1 V。阴极极化电压从开始的 0.51 V 减小到 0.49 V，在整个测试过程中基本保持稳定。良好的交替极化稳定性表明 CCO 是优秀的氧电极材料，同时也证实了 ESB 作为隔离层的可行性。

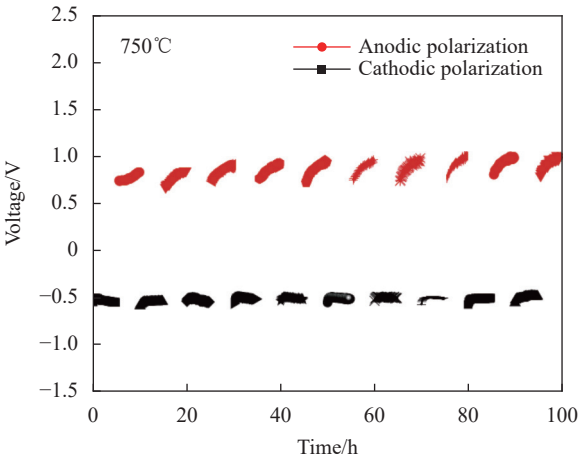


图 5 CCO 氧电极在±500 mA·cm⁻² 电流密度下的极化稳定性
Fig. 5 Durability of CCO oxygen electrode at current density of ±500 mA·cm⁻²

图 6(a) 为 CCO 氧电极在阴极极化后的阻抗图谱。未极化电极的欧姆电阻 R_{ohm} 和极化电阻 R_p 分别为 1.18 Ω·cm² 和 0.98 Ω·cm²，随着极化次数的增加，R_{ohm} 和 R_p 逐渐降低，极化 6 次后的 R_{ohm} 和 R_p 分别降低为 0.67 Ω·cm² 和 0.42 Ω·cm²，表明阴极极化对氧电极具有激活作用，在其他氧电极的研究中也发现了相同的激活现象^[27-28]。极化 8 次和 9 次后的阻抗谱图与极化 6 次的基本重合，

电极在交替极化 50 h 后的稳定性良好。图 6(b) 为阴极极化后的过电位曲线，与未极化的电极相比，极化 1 次后的过电位明显减小，表明电极的 ORR 和 OER 活性增强，随着极化次数的增加过电位进一步降低。交替极化 6 次以后过电位曲线基本重合，与阻抗谱的变化情况一致，验证了电极的极化稳定性。

图 7 为 CCO 氧电极在阳极极化后的阻抗图谱和极化过电位曲线。从图 7(a) 中可以看到，阳极极化电阻的变化情况与阴极极化相反，随着极化次数的增加，极化电阻逐渐增大，表明电极的氧反应催化活性降低。极化 6 次以后阻抗图谱基本重合，表明交替极化 50 h 后电极的稳定性良好。从图 7(b) 的过电位曲线同样可以发现，随着极化次数的增加过电位逐渐增大，极化 6 次以后的过电位曲线基本重合，电极的性能趋于稳定。图 6

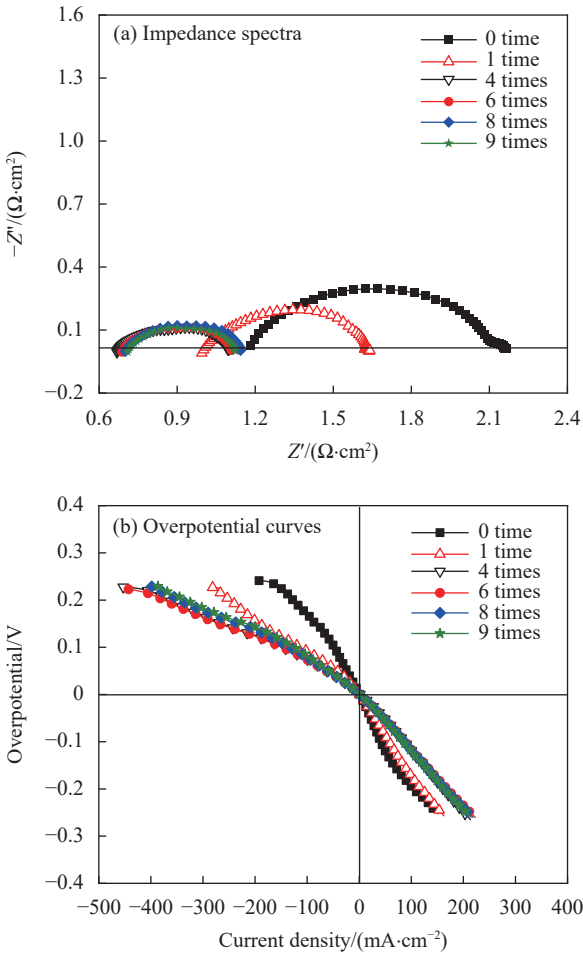


图 6 CCO 氧电极在不同阴极极化次数后的阻抗图谱 (a) 和极化过电位曲线 (b)

Fig. 6 Impedance spectra (a) and overpotential curves (b) of CCO oxygen electrode after different cathodic polarization times

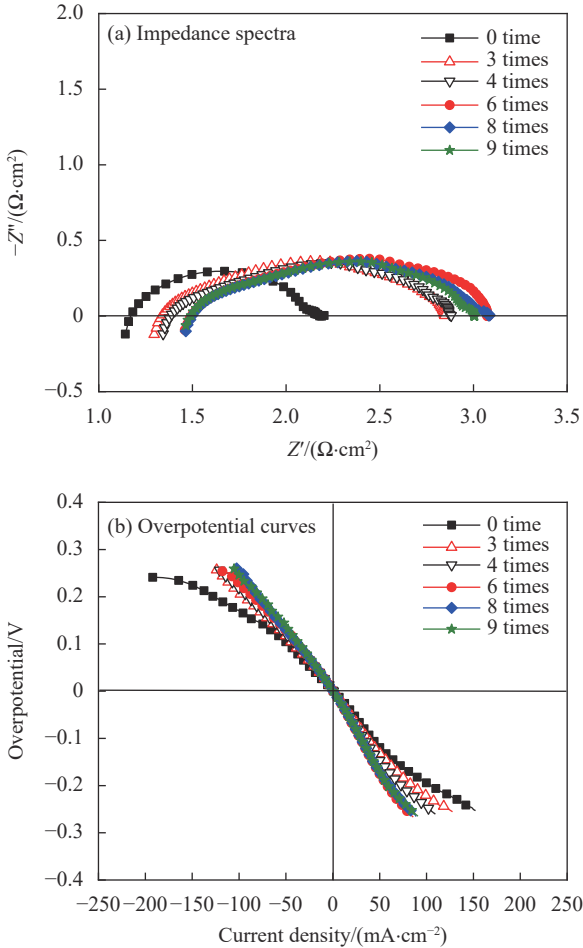


图 7 CCO 氧电极在不同阳极极化次数后的阻抗图谱 (a) 和极化过电位曲线 (b)

Fig. 7 Impedance spectra (a) and overpotential curves (b) of CCO oxygen electrode after different anodic polarization times

和图 7 的结果表明，阳极和阴极极化对电极性能具有相反的影响机制，在电解模式下氧电极性能的损耗可以通过电池模式得以恢复，与文献 [29] 的研究结果一致。Graves 等 [30] 也证实了电解引起的性能衰减可以通过在电解和电池模式之间可逆循环来消除，类似于可充电电池。Hughes 等 [31] 认为电极和电解质界面高氧分压引起的电极分层可能存在一个限制时间，通过将阳极极化时间降低到限制时间之内可以提高氧电极的可逆循环稳定性。

2.4 单电池的输出性能

图 8 为单电池和阴极的截面 SEM 图像。从图 8(a) 可知，Ni-YSZ 阳极支撑体为多孔结构，其中较大的孔是造孔剂挥发形成的，较小的孔是由 NiO 还原引入的。YSZ 电解质的厚度约为 8 μm，薄膜的致密性良好，没有贯穿的孔洞。图 8(b) 为

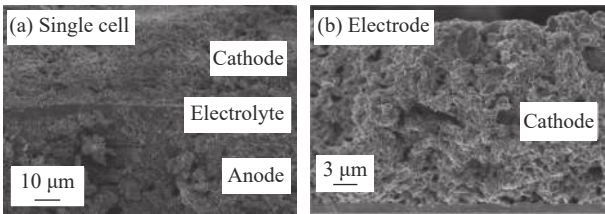


图8 单电池 (a) 和阴极 (b) 的截面 SEM 图像
Fig. 8 SEM images for the cross-section of the single cell (a) and the electrode (b)

阴极的截面图，阴极也呈多孔结构，与图 2 所示的结果一致，厚度约为 30 μm。

图 9(a) 为 CCO4 和 CCO6 氧电极对应的单电池在 SOFC 模式下的输出性能曲线。在测试过程中，氢电极一侧通入 50 mL·min⁻¹ 的氢气 (3% H₂O)，氧电极暴露在空气气氛中。可知，单电池的开路电压在 1 V 左右，与理论值接近，这表明制备的电解质层致密性良好。800℃ 时 CCO4 和 CCO6 电池的最大功率密度分别为 387 mW·cm⁻² 和 722 mW·cm⁻²，浸渍 6 次 CCO 的单电池功率密度

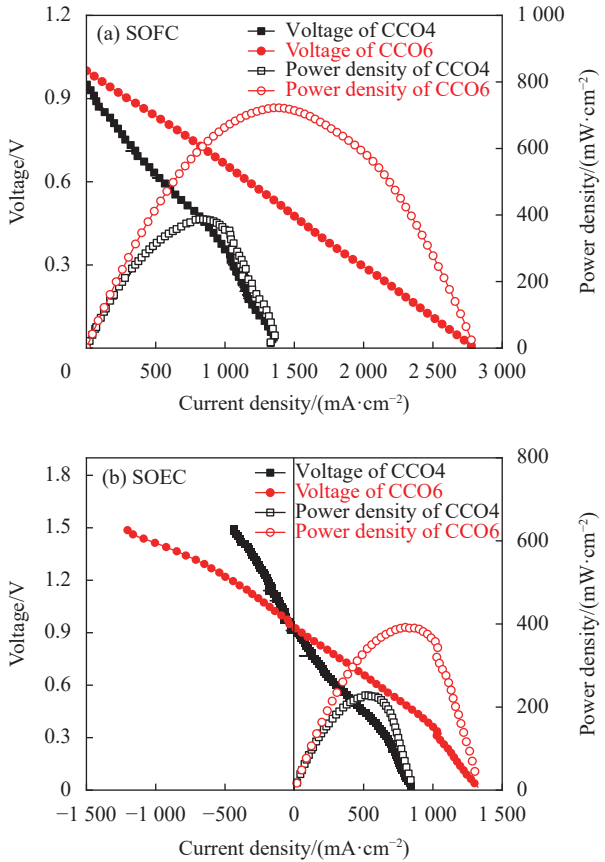


图9 单电池在 800℃ 下的固体氧化物燃料电池 (SOFC) (a) 和固体氧化物电泳池 (SOEC) (b) 输出性能
Fig. 9 Solid oxide fuel cells (SOFC) (a) and solid oxide electrolytic cells (SOEC) (b) performances of the single cell at 800℃

为浸渍 4 次单电池的 1.86 倍，表明 CCO 纳米粒子增大了氧电极的电化学反应活性区。Yu 等^[15] 制备并评估了电解质支撑型 Ni-SDC/SDC/CCO 电池的性能，800℃ 时的功率密度为 91 mW·cm⁻²。阳极支撑型 Ni-SNDC/SNDC/CCO 电池在 800℃ 时获得的最大功率密度为 410 mW·cm⁻²^[11]。显然，基于 YSZ/ESB 复合电解质的 CCO 电极表现出了更好的输出性能。图 9(b) 为 CCO4 和 CCO6 单电池在 SOEC 模式下的电化学性能曲线，电解电压为 1.5 V 时，CCO4 和 CCO6 电解池的电解电流密度分别为 460 mA·cm⁻² 和 1 204 mA·cm⁻²。CCO6 电解池的产氢率为 503.3 mL·cm⁻²·h⁻¹，实现了较高的能量转化。Pikalova 等^[13] 制备了基于 BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCZY) 质子传导型电解质的 Ni-BCZY/BCZY/CCO 单电池，并在 CCO 电极上涂覆了 LSM 集电层，电解池在 750℃ 的产氢率为 333.6 mL·cm⁻²·h⁻¹，在他们的研究中 CCO 电极还表现出超过 1 500 h 的稳定性及对热循环的耐受性。基于文献和本文的研究结果可以看出，CCO 氧电极在质子导电型和氧离子导电型 RSOCs 中都具有极大的应用前景。

3 结论

采用溶液浸渍法制备了 Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-δ} (YSZ)/Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ (ESB) 复合电解质和 Ca₃Co₄O_{9+δ} (CCO) 氧电极，探究了不同浸渍次数的 CCO 对氧电极极化电阻及极化过电位的影响，研究了基于 YSZ/ESB 复合电解质的 CCO 氧电极在阴、阳交替极化条件下的稳定性，制备了 Ni-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池，探究了单电池在电池和电解池模式下的电化学输出性能。

- (1) 随着 CCO 浸渍次数的增加，极化电阻和极化过电位显著减小，CCO 纳米粒子有效增大了氧电极的电化学反应区，提高了氧电极的催化活性。
- (2) 基于 YSZ/ESB 复合电解质的 CCO 氧电极在阴、阳极交替极化 100 h 的过程中稳定性良好，通过在电解和电池模式之间可逆循环可以消除电解模式引起的性能衰退。
- (3) Ni-YSZ/YSZ/ESB/CCO 单电池在 800℃ 时的最大功率密度为 722 mW·cm⁻²，在 1.5 V 的电解电压下输出的电解电流为 1 204 mA·cm⁻²，对应的产氢率为 503.3 mL·cm⁻²·h⁻¹，实现了较高的能量转化。

参考文献:

[1] GIORGIO P D, DESIDERI U. Potential of reversible solid

- oxide cells as electricity storage system[J]. *Energies*, 2016, 9(8): 662.
- [2] WENDEL C H, BRAUN R J. Design and techno-economic analysis of high efficiency reversible solid oxide cell systems for distributed energy storage[J]. *Applied Energy*, 2016, 172: 118-131.
- [3] MOGENSEN M B. Materials for reversible solid oxide cells[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 21: 265-273.
- [4] SHEN M, AI F, MA H, et al. Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials[J]. *iScience*, 2021, 24: 103464.
- [5] NAGASAWA K, DAVIERO-MINAUD S, PREUX N, et al. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$: A thermoelectric material for SOFC cathode[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(19): 4738-4745.
- [6] SANTOS J, LOUREIRO F, GRILO J, et al. Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 214-220.
- [7] FULGÊNCIO E B G A, LOUREIRO F J A, MELO K P V, et al. Boosting the oxygen reduction reaction of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_q[\text{CoO}_2]$ (C349) by the addition of praseodymium oxide[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 148-154.
- [8] ROLLE A, BOULFRAD S, NAGASAWA K, et al. Optimisation of the solid oxide fuel cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 7328-7332.
- [9] WANG S F, HSU Y F, CHANG J H, et al. Characteristics of Cu and Mo-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ cathode materials for use in solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 11239-11247.
- [10] YU S, ZHANG G, CHEN H, et al. A novel post-treatment to calcium cobaltite cathode for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 2436-2442.
- [11] ZHU X, LUSI A, ZHU C, et al. Performance evaluation of cathode on $\text{Sm}_{0.075}\text{Nd}_{0.075}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 877-883.
- [12] ARAÚJO A J M, LOUREIRO F J A, HOLZ L I V, et al. Composite of calcium cobaltite with praseodymium-doped ceria: A promising new oxygen electrode for solid oxide cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(55): 28258-28269.
- [13] PIKALOVA E, KOLCHUGIN A, KOROLEVA M, et al. Functionality of an oxygen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ electrode for reversible solid oxide electrochemical cells based on proton-conducting electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 226996.
- [14] LOUREIRO F J A, ARAÚJO A J M, PASKOCIMAS C A, et al. Polarisation mechanism of the misfit Ca-cobaltite electrode for reversible solid oxide cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 373: 137928.
- [15] YU S, HE S, CHEN H, et al. Effect of calcination temperature on oxidation state of cobalt in calcium cobaltite and relevant performance as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280: 581-587.
- [16] DJURADO E, SALAUN A, MIGNARDI G, et al. Electrostatic spray deposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ layers to be used as cathode materials for IT-SOFC[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 286: 102-110.
- [17] BOUKAMP B A, ROLLE A, VANNIER R N, et al. Electrostatic spray deposited $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ cathodes for SOFC A comparative impedance analysis study[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 362: 137142.
- [18] ANELLI S, BAIUTTI F, BERNADET L, et al. Improved meso-structured oxygen electrodes for highly performing solid oxide cells for coelectrolysis of steam and carbon dioxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 27458-27468.
- [19] TONG X, OVTAR S, BRODERSEN K, et al. Large-area solid oxide cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ infiltrated oxygen electrodes for electricity generation and hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227742.
- [20] KIM S J, CHOI M, LEE J, et al. Modifying defect structures at interfaces for high-performance solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 3089-3097.
- [21] JUNG D W, DUNCAN K L, WACHSMAN E D. Effect of total dopant concentration and dopant ratio on conductivity of $(\text{DyO}_{1.5})_x(\text{WO}_3)_y(\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(2): 355-363.
- [22] BAYLISS R D, COOK S N, KOTSANTONIS S, et al. Oxygen ion diffusion and surface exchange properties of the α and δ phases of Bi_2O_3 [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(10): 1301575.
- [23] JOH D W, PARK J H, KIM D, et al. Functionally graded bismuth oxide/zirconia bilayer electrolytes for high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8443-8449.
- [24] HOU J, BI L, QIAN J, et al. High performance ceria-bismuth bilayer electrolyte low temperature solid oxide fuel

- cells (LT-SOFCs) fabricated by combining co-pressing with drop-coating[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2015, 3(19): 10219-10224.
- [25] DUAN N, MA J, LI J, et al. High performance cathode-un-sintered solid oxide fuel cell enhanced by porous $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ (ESB) interlayer[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2018, 43(28): 12713-12719.
- [26] WANG Z, WANG Y, YUE X, et al. Misfit-layered cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ as a new electrode for supercapacitor with excellent cycling stability[J]. [Journal of Alloys and Compounds](#), 2019, 792: 357-364.
- [27] HAIDER M A, MCINTOSH S. Evidence for two activation mechanisms in LSM SOFC cathodes[J]. [Journal of the Electrochemical Society](#), 2009, 156: B1369-B1375.
- [28] JIANG S P. Activation of LSM electrode related to the potential oscillation under cathodic polarization[J]. [Journal of the Electrochemical Society](#), 2010, 157: B880-B884.
- [29] CHEN K, LIU S S, AI N, et al. Why solid oxide cells can be reversibly operated in solid oxide electrolysis cell and fuel cell modes[J]. [Physical Chemistry Chemical Physics](#), 2015, 17: 31308-31315.
- [30] GRAVES C, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation[J]. [Nature Materials](#), 2015, 14: 239-244.
- [31] HUGHES G A, YAKAL-KREMSKI K, BARNETT S A. Life testing of LSM-YSZ composite electrodes under reversing-current operation[J]. [Physical Chemistry Chemical Physics](#), 2013, 15: 17257-17262.