

参赛队员姓名： 晏阳

中学： 南京外国语学校

省份： 江苏省

国家/地区： 中国

指导教师姓名： 周嵬 许亮亮

论文题目： 高性能中低温固体氧化物燃料
 电池阴极材料的开发与应用

高性能中低温固体氧化物燃料电池阴极材料的开发与应用

摘要

目前为止, SOFC 商业化发展存在的主要障碍是其过高的制备、生产成本以及短的寿命。为了降低成本以及将 SOFC 应用到小的移动式发电系统, SOFC 的操作温度降低到低温区间(400-600 °C)对 SOFC 的商业化进程显得尤为重要。然而, 随着 SOFC 操作温度的降低, 电池阴极极化阻抗迅速增加, 电池性能急速衰减。因此, 开发新型阴极材料和优化阴极结构, 提高电极在低温下的性能以及稳定性显得尤为重要。双钙钛矿氧化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) 由于其快速的氧体相扩散和表面交换动力学而得到了特别的关注。目前, 实验中已经存在大量文献表明 Pr 的缺陷可以提高电极氧还原活性, 但目前还没有文献研究 Pr 富余对 PBC 性能的影响。

实验中, 我们采用乙二胺四乙酸-柠檬酸(EDTA-CA)联合络合法制备 A 位阳离子 Pr 富余的 $\text{Pr}_{1.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC-105) 作为一种可商业化的中低温 SOFC 阴极材料。通过对 PBC 和 PBC-105 进行 XRD 精修后发现, 富余的 Pr 替代了同为 A 位的 Ba 位置, 使得其晶胞参数减小。本实验还对 PBC 和 PBC-105 的电导率, 电导弛豫 (ECR), 热重-质谱 (TG-MS), XPS 拟合, 热膨胀系数 (TEC) 等进行了系统的研究。在空气气氛中对 PBC 和 PBC-105 进行了 EIS 测试, 测试结果显示 PBC-105 在 600 °C 的阻抗由 PBC 的 $0.081 \Omega \text{ cm}^2$ 变为 $0.046 \Omega \text{ cm}^2$, 减小了近一倍。在 600 °C 下经过 200 h 长时间的阻抗测试表明 PBC-105 具有优异稳定性。以 Ni-SDC 为阳极支撑制备的单电池在 650、600、550、500 和 450 °C 的输出功率分别达到 1.5、1.2、0.78、0.42 和 0.2 W cm^{-2} 。PBC-105 与 PBC 相比, 可以显著提高其电化学性能, 在中低温下具有更高的输出功率和良好的稳定性, 适合作为商业化中低温 SOFC 阴极材料。最后, 我们将 PBC-105 电极应用到电池堆中, 在 700 °C 可以得到 450 W 的性能输出, 成功带动电脑和电视机工作, 进一步表明 PBC-105 具有很好的商业化应用前景。

关键词: 固体氧化物燃料电池、阴极、氧还原反应、非化学计量比、 $\text{Pr}_{1.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

论文创新性

- 本论文首次利用 A 位阳离子富余研究双钙钛矿材料氧还原反应活性的影响;
- 研究结果表明 A 位富余(PBC-105)相比化学计量比(PBC)具有显著提高的电导率、氧表面交换和体相扩散能力;
- 对称电池性能: $PBC-105 > PBC-0.95 > PBC > PBC-110$, 表明 A 位富余(PBC-105)具有最佳的氧还原活性, 而化学计量比的 PBC 同时小于 0.05 的 Pr 缺陷和富余;
- A 位阳离子富余提高阴极材料氧还原性能的, 该研究结果对后期高性能的中低温 SOFC 阴极材料的开发提高一种新型的研究思路;
- 以 PBC-105 阴极进行电池堆组装测试, 在 700 °C 可以得到 450 W 的高性能输出, 表明 PBC-105 具有很好的商业化应用前景。

缩写列表

缩写	全称	中文翻译
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	固体氧化物燃料电池
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	质子交换膜燃料电池
LSM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	
YSZ	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$	
ORR	Oxidation Reduction Reaction	氧还原反应
SSC	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	
LSCF	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	
BSCF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	
PBC	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	
GBC	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	
PBC-095	$\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	
PBC-105	$\text{Pr}_{1.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	
PBC-110	$\text{Pr}_{1.10}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	
SDC	$\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$	
XRD	X-ray Diffraction	X 射线衍射
HT-XRD	High Temperature X-ray Diffraction	高温 X 射线衍射
ICP	Inductively Coupled Plasma	电感耦合等离子体
TG-MS	Thermogravimetric-Mass Spectrometric	热重-质谱联用
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	X 射线光电子能谱分析
TEC	Thermal Expansion Coefficient	热膨胀系数
ECR	Electrical Conductivity Relaxation	电导弛豫
ASR	Area Specific Resistance	面积阻抗谱

目录

一、前言	2
1.1 背景介绍.....	2
1.2 固体氧化物燃料电池概述.....	3
1.2.1 固体氧化物燃料电池特点.....	3
1.2.2 固体氧化物燃料电池原理.....	4
1.3 固体氧化物燃料电池阴极.....	5
1.4 本论文研究工作.....	8
二、实验部分	9
2.1 粉体制备.....	9
2.2 电池制备.....	10
2.3 表征分析.....	10
2.4 电化学性能测试.....	11
三、结果分析与讨论	12
3.1 相结构.....	12
3.2 结构稳定性.....	13
3.3 Pr 含量测试.....	16
3.4 氧含量.....	16
3.5 氧传输性质.....	19
3.6 电催化活性.....	23
3.7 稳定性.....	26
3.8 电池放大.....	28
四、结论	29
参考文献	30
致谢.....	33

表目录

表格 1 几种燃料电池的参数比较	2
表格 2 PBC-105 中各金属元素浓度比	16
表格 3 PBC 和 PBC-105 的 XPS 分析和氧非滴定测试结果	18

图目录

图 1 SOFC 工作状态时结构示意图	4
图 2 PBC 双钙钛矿晶体结构图	7
图 3 EDTA-CA 法制备粉体的流程图	9
图 4 实验单电池测试的装置示意图	11
图 5 (a) PBC-095, PBC, PBC-105 和 PBC-110 四个样品在 1100 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 图谱, (b) 2 θ 范围在 28-32 ° 的局部放大图	13
图 6 (a) PBC 和 (b) PBC-105 粉体 XRD 的 Rietveld 精修图	13
图 7 PBC 和 PBC-105 两个样品在 1100 °C 煅烧 50 h 后的 XRD 图谱	14
图 8 PBC-105 样品在高温原位的 XRD 图谱(a), 以及其 31-34 ° 区域的放大图(b)	15
图 9 PBC 和 PBC-105 两个样品与电解质 SDC 在 900 °C 煅烧 2 h 后的 XRD 图谱	15
图 10 PBC, PBC-095, PBC-105 和 PBC-110 样品的热重曲线, (a) N ₂ 气氛, (b) 空气气氛, 以及样品在 N ₂ 气氛下 O ₂ 的质谱测试结果	17
图 11 PBC 和 PBC-105 在室温下的 XPS 测试结果, Pr 3d (a) 和 Co 2p (b)	18
图 12 PBC 和 PBC-105 两个样品在 200-1000 °C 之间的热膨胀曲线	19
图 13 PBC-095, PBC, PBC-105 和 PBC-110 四个样品在空气气氛 300-850 °C 下的电导率	20
图 14 (a) PBC 和 PBC-105 样品在 650 °C 的 ECR 响应曲线, (b) PBC 和 PBC-105 样品的 D _{chem} 阿伦乌尼斯曲线, (c) k _{chem} 阿伦乌尼斯曲线	22
图 15 (a) PBC, PBC-095, PBC-105 和 PBC-110 为阴极的对称电池在 600 °C 时的典型阻抗谱图, (b) 电极样品在不同温度下的阿伦乌尼斯曲线	23
图 16 PBC-105 在 500 °C 长时间的阻抗值稳定性测试	24

图 17 Ni-YSZ 为阳极支撑的单电池在 750-500 °C 温度区间内的电池性能曲线
以及对对应单电池的阻抗谱图 (a, c) PBC 为阴极, (b, d) PBC-105 为阴极
.....25

图 18 PBC-105 为阴极材料在 Ni-SDC 为阳极支撑的单电池在 650-450 °C 的
性能曲线(a)以及对对应单电池的阻抗谱图(b).....26

图 19 结构为 Ni-SDC||SDC||PBC-105 电池在 550 °C, 电流密度为 600 mA cm⁻²
时稳定性.....26

图 20 结构为 Ni-YSZ||YSZ||SDC||PB_{1+x}CO 全电池在实验后的整体截面和阴极
放大电镜图, (a, b) PBC, (c, d) PBC-105.....27

图 21 (a) 以 PBC105 为阴极的大电池数码照片, (b) 准备测试的电池堆数据照
片, (c) 电池堆在 750、700、650 °C 三个温度下的性能曲线, (d, e) 电池
堆成功带动电脑和电视机工作的数码照片28

一、前言

1.1 背景介绍

二十一世纪,随着世界经济的复苏,人口数量的持续增长,能源消耗引发的环境问题和能源供给的可持续发展问题日益突出。我国是一个严重依赖化石能源的国家,2016年全国原油所需量高达5.5亿吨,煤炭所需量高达39.6亿吨。面对石油、天然气等资源枯竭问题,我国急需开发新能源技术代替传统发电技术。燃料电池(Fuel Cell)发电技术也许是未来缓解这一问题最切实有效的途径。2016年,国家发改委和能源局共同编制《能源技术革命创新行动计划(2016-2030年)》,其中特别提出我国到2030年进入世界能源技术强国行列急需解决的十五项重点任务,其中第九项任务就关于燃料电池技术的创新。

燃料电池(FC)是一种可以直接将 H_2 、 CH_4 、 CH_3OH 等燃料所具有的化学能转化为电能^[1-4]的电化学装置。FC在发电的过程中不需要燃烧,理论的转化效率可以达到80%,是现有电厂发电的2倍;其构造简单,由于没有振动的部件,不会产生传统发电的噪音污染;同时由于电池自身没有直接参与反应,所以损耗小,使用的寿命长。因为以上诸多优点,FC技术已经普遍出现在人们的日常生活中。除在新能源汽车中的应用,法国阿尔斯通公司制造的燃料电池火车也即将进入商业运行阶段。根据所使用的电解质材料传导的离子介质和电池运行的操作温度的不同,FC可以分为多种类型,各种主要分类和参数比较如表1所示。目前,FC的研究重点为具有较高操作温度的固体氧化物燃料电池(SOFC)和低温运行的质子交换膜燃料电池(PEMFC)。本项目的研究主要是针对SOFC阴极材料的开发与性能优化。

表格 1 几种燃料电池的参数比较^[4]

Table 1 Comparison of different fuel cells

参数	燃料电池种类				
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
电解质	碱性溶液	固体聚合物膜	亚磷酸	熔融碳酸盐	陶瓷氧化物
传导离子	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}/H^+
工作温度	50-200 °C	50-100 °C	~200 °C	~650 °C	500-

					1000 °C
燃料适应性	纯 H ₂	纯 H ₂	纯 H ₂	H ₂ , C _x H _y	H ₂ , CO, NH ₃ , C _x H _y
效率	~50%	40-50%	40%	>50%	>50%
腐蚀性	中等	无	很强	很强	无
存在的问题	易中毒	高成本, 易中毒	高成本, 易中毒	操作温度高	操作温度高

1.2 固体氧化物燃料电池概述

SOFC是一种在高温下直接可以把燃料(比如氢气)和氧化剂(一般为氧气)所具有的化学能转化为电能的电化学装置。在过去30年中, SOFC作为一种的有效能源转化装置受到全世界的关注。2010年, 美国Bloom Energy公司推出一款SOFC微型电站, 将在10年内为美国家庭提供廉价环保的电力, 可以7天/24小时连续工作。2017年, 日本京瓷株式会社推出首款商用3千瓦热电联产SOFC系统。该系统实现了52%的发电效率, 并通过废热循环, 系统综合效率可达90%。该电池集成了4个功率700 W的小电堆, 可稳定对外输出3 kW功率。目前, 国内企业和高校开始对于SOFC研究较晚, 其发展水平与其它国家相可能比存在某些差距。但最近几年, 由于国家加大对以氢能为主的新能源的投资力度以及随着SOFC专业人才的大量引进, 我国SOFC研发工作有了较大的进步。

1.2.1 固体氧化物燃料电池特点

SOFC 具有很多独特的优点, 目前在大、中、小型分布式发电站, 便携式移动电源, 军事, 航空航天等领域有着广阔的应用前景。显著的优点主要表现在^[5]:

1、电池发电效率高。燃料不需要燃烧, 不受卡诺循环限制, 发电效率可以达到 60%以上, 结合余热和燃气轮机联合使用, 总的发电效率可达 90%以上;

2、电池采用全固态结构, 易于模块组装和电池放大;

3、电池操作温度高, 电极反应迅速。电极中只需要使用普通催化剂, 可有效控制电池的制备成本;

4、电池使用的燃料选择范围广; 除可以使用氢气外, 生活中常用的天然气、液化石油气以及便于运输的乙醇、汽油等液体燃料都满足电池的使用。原则上, 任何碳氢化合物都可以做为 SOFC 的燃料;

- 5、电池噪声低，污染物排放少；
- 6、电池使用寿命长，可达到 10 年以上。

鉴于SOFC可使用碳氢化合物直接作为燃料的特点，其大规模应用可促使我国煤、天然气和生物质的⁵、清洁利用。同时，由于SOFC的部件主要以稀土氧化物为原料，而我国有丰富的稀土资源，所以开发SOFC有利于发挥我国的资源优势。

1.2.2 固体氧化物燃料电池原理

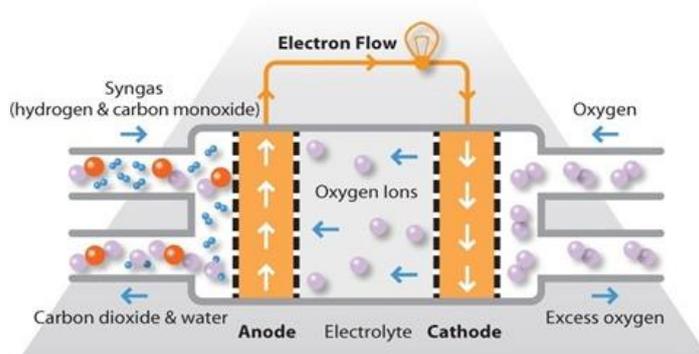


图 1 SOFC 工作状态时结构示意图^[6, 7]

Figure 1 A schematic view of solid oxide fuel cells

如图 1 所示，SOFC 由电极，电解质，用于密封的材料（如果需要），用于燃料的互连和分配系统组成。常用的 SOFC 的电极结构是多孔的，电解质结构一般是致密的。多孔结构有利于气体进入内部，增大电极的反应活性。致密的电解质是为了避免电池阴阳极中的气氛直接接触。在 SOFC 中，氧气在多孔阴极发生如下的反应^[5]：



随后阴极处产生的 O^{2-} 借助电解质中氧空穴传递到阳极中，和燃料发生反应。以 H_2 为燃料时，生成水放出电子。然后利用外电路做功返回阴极。阳极反应可以表示为：



阳极产生的电子的电势要高于那些在阴极被消耗的电子，因此可以对外电路做功。基于方程（3），整个氧化还原反应的 Gibbs 自由能 ΔG_{rxn} 和阴极与阳极的氧分压

有关。

$$\Delta G_{\text{rxn}} = RT \ln \left[P(O_{2,\text{anode}}) / P(O_{2,\text{cathode}}) \right] \quad (3)$$

$P(O_{2,\text{anode}})$ 代表的是阳极平衡状态（氢气以及水蒸气）下的逸度。最终，等式(3)可以转换为Nernst方程(4):

$$V_{\text{Nernst}} = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2,\text{anode}} \times P_{O_2,\text{cathode}}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O,\text{anode}}} \right) \quad (4)$$

方程中 V^0 代表标准状况下平衡电势， n 代表参与半电池反应的电子转移数， F 为 96485 C mol^{-1} 。

1.3 固体氧化物燃料电池阴极

SOFC关键材料包括具有致密结构的电解质，多孔结构的阳极和阴极三部分。本研究主要针对阴极材料的优化和开发，对于电解质和阳极材料不做过多的陈述。SOFC阴极主要将空气中的 O_2 还原成 O^{2-} 并把 O^{2-} 传输到电解质中。为电池获得较高性能的输出，常用的阴极材料需要满足以下要求^[7]:

- 1、阴极材料需要对 O_2 的还原反应(ORR)具有良好的活性。目前，一般认为阴极的极化阻抗在工作状态下小于 $0.15 \Omega \text{ cm}^2$ ，可满足SOFC的商业化的需求；
- 2、阴极与电解质、连接体等其他组件具有一定的兼容性，避免部分阴极与 ZrO_2 基电解质发生化学生成杂质相，影响氧离子的传输；
- 3、阴极材料的电子电导需要满足一定的要求，通常认为阴极电导率要不低于 100 S cm^{-1} ，在使用集流体时，电导率不低于 0.1 S cm^{-1} 即可使用；
- 4、阴极材料在空气氛围中拥有良好的化学和结构稳定性；
- 5、材料还需要具有一定的孔隙率以及与其他部件相似的热膨胀系数。

目前，在商业化的SOFC中， $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM)是使用最为普遍和常见的材料之一^[8]。这是由于LSM具有优异的结构和性能稳定性且与YSZ电解质有优异的化学和热稳定性等优点。但是，随着电池操作温度的减小，LSM的氧还原催

化活性迅速降低。这是因为 LSM 是一种纯的电子导体材料, 其本身的氧离子电导率基本可以忽视。为满足中低温 SOFC 电极材料的要求, 电极的混合导电性将 ORR 的活性位从传统的阴极-电解质-空气三相界面区延伸至整个阴极表面, 从而大大提高了电极活性。在过去几十年里, 研究者们开发出一系列混合离子-电子导体作为低温 SOFC 的氧还原电极。其中, 钴基钙钛矿氧化物包括 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)^[9], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)^[10]和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)^[11]已得到广泛研究。最近, Zhou 等人成功研制了新型的 B 位共掺杂的钙钛矿型阴极材料 $\text{SrSc}_{0.025}\text{Nb}_{0.175}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (SSNC)^[12]和 $\text{SrTa}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (STNC)^[13]能进一步降低 SOFC 的操作温度, 研究表明 Sc 和 Nb、Ta 和 Nb 的共掺杂可以大幅降低氧离子在钙钛矿体相中的扩散能垒并提高氧空位数量, 从而获得优越的氧还原催化活性。

近年来, 阳离子有序的双钙钛矿结构的钴基氧化物 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = 镧系元素)作为一类新的混合离子电子导体材料也获得了极大的关注^[14-18]。这类化合物的结构可描述为沿着 c 轴堆积顺序为... $[\text{LnO}_\delta][\text{CoO}_2][\text{BaO}][\text{CoO}_2]$...的层状结构^[19]。相比于具有相同名义组成但阳离子无序钙钛矿结构的 $\text{Ln}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 材料, 阳离子有序结构的存在可以显著提高电极氧传输性能。阳离子有序的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的所有氧空位都只限于 $[\text{LnO}_\delta]$ 面, 沿着 a 轴形成通道。这些钙钛矿中特殊分布和高浓度的氧空位可显著改善氧离子的体相扩散性和供给对分子氧具有高反应性的表面缺陷位^[20]。此外, 这些双钙钛矿型材料具有各种各样的氧非计量比值; 取决于氧含量, 它们表现出的不同晶体结构以及电池输出性能。

在各种 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 氧化物中, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC)由于其快速的氧体相扩散和表面交换动力学而得到了特别的关注, 图 2 为 PBC 晶体结构示意图。Kim 等人提出在中温下 PBCO 的体相扩散系数和表面交换系数高于 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) 2-3 个数量级^[21]。这意味着 PBCO 可适合作为 IT-SOFC 的阴极材料。确切来说, 在 600 °C 时, 基于对称电池构型的 PBCO 的面比电阻(ASR)低至 $0.40 \Omega \text{ cm}^2$, 以 PBCO 为氧还原电极的单电池, 其性能输出高达 620 mW cm^{-2} ^[22]。人们采取各种方法来改善 PBCO 的结构及电化学性质, 如 A 和/或 B 位掺杂, 和离子导体的电解质形成复合电极, 制备纳米结构或薄膜的电极等等。一些研究人员已发现, 往钙钛矿氧化物的晶格结构中引入 A 位阳离子缺陷可以大大影响阴极材

料的物理化学性质^[23, 24]。例如, Zhu 等人研究 $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ 中引入 A 位缺陷可提高体相的电导率^[23]。Zhou 等人发现 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中 x 值增加会降低电极材料的电子电导以及热膨胀系数^[24]。在 A 位缺陷的钙钛矿中, 会增加材料的氧空位, 从而有利于氧体相扩散和表面交换性质, 从而提高电极材料的 ORR 电催化活性。对于 PBC 系列的双钙钛矿材料 A 位缺陷, 研究者们也进行大量研究工作。Meng 等人比较 $\text{Pr}_{0.94}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的一系列物理性质和电化学性能, 结果表明 Pr 缺陷可以降低电极热膨胀性能, 从而与电解质具有更好的热匹配性^[25]。同时 Pr 缺陷明显降低电极的阻抗, 在 600°C 电极阻抗值从 0.16 降低至 $0.11 \Omega \text{ cm}^2$ 。Jiang 等人研究一系列 Pr 缺陷对 PBC 的影响, 当 Pr 缺陷达到 0.08 时, 电极材料相结构稳定性会受到影响^[26]。当 Pr 含量为 0.95 时, 可以显著体相的氧空穴浓度以及降低电极的极化阻抗, 在 600°C 时仅为 $0.113 \Omega \text{ cm}^2$ 。在相同的实验条件下, Zhang 等人的研究结果却表明 Pr 含量为 0.92 时具有最低的电化学阻抗^[27]。相同体系研究结果不同可能有以下两个原因: 1、虽然在制备时设计了不同 Pr 的缺陷, 但是考虑不同原料, PBC 系列实际组分并没有得到认证; 2、不同实验室测试条件存在差异, 也可能导致得到的结果存在误差。但是无论什么原因都可以说明 Pr 缺陷可以显著提高 PBC 的电化学性能。

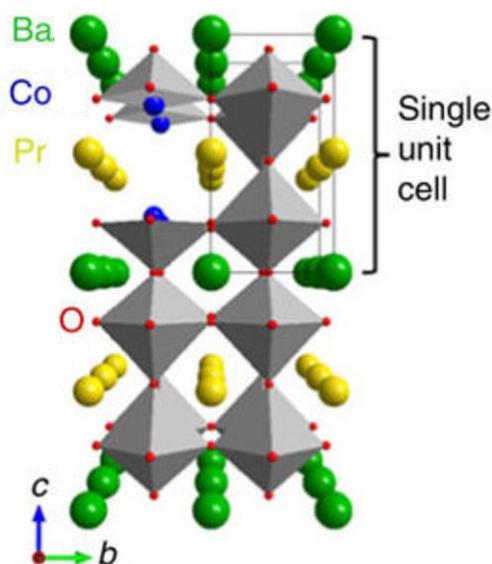


图 2 PBC 双钙钛矿晶体结构图

Figure 2 Schematic of PBC double perovskite crystal structure.

1.4 本论文研究工作

目前为止, SOFC 商业化发展存在的主要障碍是其过高的制备、生产成本以及短的寿命。为了降低成本以及将 SOFC 应用到小的移动式发电系统, SOFC 的操作温度降低到低温区间(400-600 °C)对 SOFC 的商业化进程显得尤为重要。然而, 随着 SOFC 操作温度的降低, 电池阴极极化阻抗迅速增加, 电池性能急速衰减。因此, 开发新型阴极材料和优化阴极结构, 提高电极在低温下的性能以及稳定性显得尤为重要。

双钙钛矿氧化物 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) 由于其快速的氧体相扩散和表面交换动力学而得到了特别的关注。目前, 实验中已经存在大量文献表明 Pr 的缺陷可以提高电极氧还原活性, 但据我们所知, 目前还没有文献研究 A 位富余对 PBC 材料氧还原活性的影响, 尤其是 Pr 富余对 PBC 性能的影响。考虑制备的原料存在不确定性, 可能得到不同化学计量比的 PBC 电极。在本研究中, 我们合成并系统表征了 A 位 Pr 不同化学计量比的组成为 $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (P_{1+x}BCO , $x = -0.05, 0.00, 0.05, 0.10$) 的双钙钛矿氧化物, 研究不同 Pr 化学计量比的电极材料在相结构、稳定性、氧空位浓度、电导率以及、氧体相扩散和表面交换系数以及电化学性能的影响。

二、实验部分

2.1 粉体制备

PBC 系列阴极材料通过 EDTA-CA 法合成。原材料 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按设计的化学计量比溶入去离子水中, 加热搅拌至溶解完全。EDTA 和 CA 与总金属离子摩尔比为 2:1:1, 取相应的量缓慢加入硝酸盐溶液中, 溶解后加入适量的氨水至溶液 pH 为 6-7 左右。在磁力搅拌台上于 80°C 下加热搅拌, 待水分完全蒸发后成凝胶状。将胶状体在烘箱中于 250°C 下焙烧 5 h 左右形成所需材料的前驱体, 随后将 PBC 系列前驱体在 1100°C 下空气气氛中煅烧 5 h 得到对应的阴极材料。具体实验过程如图 3 所示, 为了比较, 在实验室中制备 4 种不同 Pr 含量的 PBC 系列阴极, 分别为 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC095), $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC), $\text{Pr}_{1.05}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC-105), $\text{Pr}_{1.10}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC-110)。电解质 SDC 制备方法和 PBC 一致, 采用 EDTA-CA 法合成。将得到的 SDC 前驱体在 700°C 下焙烧 5 h 后得到尖晶石结构的 SDC 电解质。阳极为 NiO 和 SDC 或 YSZ 按 6:4 的质量比形成的复合阳极。

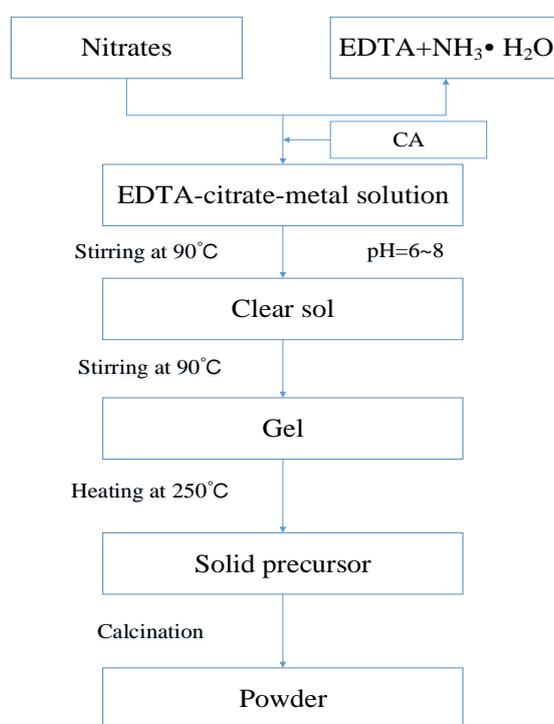


图 3 EDTA-CA 法制备粉体的流程图

Figure 3 Schematic for the synthesis of powders by a sol-gel process

2.2 电池制备

对称电池采用 $\text{electrode}||\text{SDC}||\text{electrode}$ 结构, 用于电化学阻抗测试。首先, 取 0.4 g 的 2.1 中煅烧后的 SDC 电解质在 200 MPa 的条件下制备得到直径 15 mm 的圆柱后, 于 1350 °C 下高温煅烧 5 h 得到用于对称电池测试所需的电解质片。多孔的 PBC 系列阴极采用喷涂法制备, 一定量的阴极粉体溶于适量的异丙醇、乙二醇和丙三醇的混合溶液中, 在高速球磨机的帮助下确保阴极分散均匀。将所得的 PBC 阴极浆料在惰性气体的推动下, 均匀的喷涂在电解质 SDC 两边。制备后的对称电池在空气气氛下于 900 °C 煅烧 2 h。实验中测试的单电池分别采用流延法和干压法两种方法制备。流延法制备得到的电池结构采用 $\text{Ni-YSZ}||\text{YSZ}||\text{SDC}||\text{阴极}$, 而干压法制备得到的电池采用 $\text{Ni-SDC}||\text{SDC}||\text{阴极}$ 结构, 两种不同结构的电池有效的阴极面积均为 0.45 cm²。

2.3 表征分析

PBC 系列样品晶体结构由室温 X 射线衍射(XRD)在 20-90 ° 范围内以间隔 0.02 ° 进行测试。材料 XRD 的谱图精修(Le Bail/Rietveld)是基于 General Structure Analysis System (GSAS)以及 EXPGUI 界面软件包。高温原位 XRD (HT-XRD)的操作过程中, 测试温度一般为一个完整的循环过程, 即从室温先升温至 750 °C 再降温至室温, 其中升温速度和降温速度都为 5 °C min⁻¹, 以 100 °C 为间隔, 并在每个温度点保温 10 min 后测试, 便可得到材料在每个温度点下的相结构数据。实验采用型号为 PHI5000 VersaProbe 的能谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试。材料的表面化学组成可以从测试结果中直接得到, 而 B 位元素的化合价态要采用 XPSPEAK41 分析软件对其数据进行分析拟合处理, 然后根据拟合峰的面积确定元素的价态。测定氧非化学计量比(δ)的方法主要是氧化性与还原性的 I 发生氧化还原反应析出一定量的 I₂, 接着用预先配制好的 Na₂S₂O₃ 标准溶液进行滴定, 从而间接计算出室温下金属氧化物的 δ 以及 B 位过渡金属离子的平均价态。电导率测试是使用四探针法进行表征, 先通过模具干压样品粉体得到尺寸为 2 × 5 × 12 mm 的条状坯体, 经高温烧结得到致密的电导率测试样品。样品电导率是从 900 °C 开始, 往 300 °C 进行测试, 降温速率为 5 °C min⁻¹, 每隔 25 °C 测试一个数据点, 测试稳定时间为 5 min, 测试气氛为静态空气。电导弛豫的测试装置与

电导测试相同, 测试时气氛中氧分压的改变是通过切换不同已确定氧气浓度的 O_2/Ar 混合气实现的, 实验中氧气分压是在 0.21 atm 到 0.1 atm 之间进行切换。样品测试温度一般是从高温 750 °C 测试到 550 °C, 每隔 50 °C 测试一次。在样品测试时, 需要先将样品稳定一段时间后(一般 > 1 h), 突然改变样品环境中的氧分压, 同时使用直流四探针法测试样品电压的变化, 得到电导率随时间的变化关系。最后, 通过使用 ECRtools 软件计算得到样品的 D_{chem} 与 k_{chem} 。本论文中表征 PBC 系列样品的热膨胀系数(TEC)是使用 Netzsch DIL 402C/3/G 热膨胀仪进行测试, 测试的温度范围从 200 到 1000 °C, 气氛为静态空气, 升温速率为 5 °C min^{-1} 。PBC 系列样品为阴极的全电池微观形貌使用 HITACHI S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM)获取。

2.4 电化学性能测试

制备好的对称电池(结构为电极||SDC||电极)采用电化学工作站 Solartron 1287 和 Solartron 1260A 装置在空气气氛下于 750~550 °C 范围内进行电化学阻抗谱(EIS)测试。在电池开路电压条件下以 10 mV 的刺激电压每隔 50 °C 在 750~550 °C 温度范围内从 100 kHz 测试到 0.1 Hz。阳极支撑的单电池 Ni-YSZ||YSZ||SDC||阴极和 Ni-SDC||SDC||阴极使用自制燃料电池测试装置分别在 550~750 °C 和 450~650 °C 下进行测试。图 4 为实验中具体测试的装置示意图, 电池测试时氢气都以流速为 80 $mL min^{-1}$ 通入阳极侧, 而对应的阴极则直接暴露在静态的空气气氛中。在四探针模式下采用数字电源(Keithley 2440)收集 I-V 极化曲线。

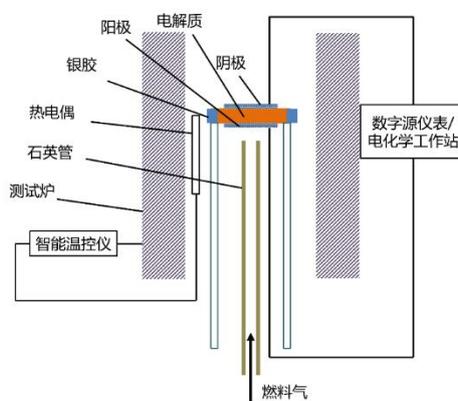


图 4 实验单电池测试的装置示意图

Figure 4 Schematic of the equipment for fuel cell performance test

三、结果分析与讨论

3.1 相结构

本论文采用 EDTA-CA 联合络合法制备 $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (P_{1+x}BCO , $x = 0.05, 0.00, 0.05, 0.10$) 系列 A 位 Pr 不同化学计量比的双钙钛矿电极材料。图 5a-b 分别为 PBC-095, PBC, PBC-105 和 PBC-110 在室温下 $20\sim 90^\circ$ 以及 $39.5\sim 41^\circ$ 范围内测试的 XRD 图谱。从图中可以看出, 所有样品都呈现出良好的结晶, 说明溶胶-凝胶法能很有效地制备层状结构的钙钛矿氧化物, 同时 A 位 Pr 的缺陷和富余不会明显改变材料的层状结构。图 5b 中, PBC-095 的峰与 PBC 相比向高角度偏移, 这是因为 Pr 的缺陷导致结构的晶胞参数变小。比较有意思的是, PBC-105 和 PBC-110 衍射峰与 PBC 相比也向高角度偏移, 这表明 A 位 Pr 富余也会使电极的晶胞参数变小。为了进一步获得材料的结构信息, 实验中对 PBC 和 PBC-105 进行了相结构精修处理, 图 6a, b 分别为 PBC 和 PBC-105 的精修结果。可以看出, PBC 和 PBC-105 都具有 $P4/mmm$ 空间群的 $\sim a_p \times a_p \times 2a_p$ 子单元特性的“112”四方结构(a_p 为立方钙钛矿的晶胞参数), 其中 PBC 的晶胞参数分别为: $a=b=3.90707(8) \text{ \AA}$, $c=7.6300(1) \text{ \AA}$, 晶胞体积为 $V=116.474(7) \text{ \AA}^3$, $R_p=3.93\%$, $R_{wp}=5.11\%$, $\chi^2=2.028$; PBC-105 的晶胞参数分别为: $a=b=3.90109(7) \text{ \AA}$, $c=7.6300(1) \text{ \AA}$, 晶胞体积为 $V=116.194(7) \text{ \AA}^3$, $R_p=4.11\%$, $R_{wp}=5.32\%$, $\chi^2=1.787$ 。精修结果中, 较低的可靠因子 R_p , R_{wp} , χ^2 表明实验数据和精修结果之间具有良好的一致性。同时, 精修结果直接表明 PBC-105 中 A 位 Pr 富余的晶胞参数变小, 这可能是由于 Pr 富余的量不是以氧化镨的形式存在, 而是 Pr (Pr^{3+} : 1.30 \AA) 取代了 Ba (Ba^{2+} : 1.61 \AA) 的位置, 较低的离子半径掺杂可能会使得材料整体钙钛矿结构更加稳定。同时也注意到, Pr 与 Ba 以 1:1 的形式存在具有较高的对称性, 当 Pr 的量富余, 打破了原始的高度对称性, 形成少量的单钙钛矿结构。目前我们已有的技术还不能完全支持这一想法, 后期需要与其他实验室进行合作, 进一步解析 PBC-105 内部的结构, 本论文更多讨论电极物理和电化学性质。总的来说, 少量 Pr 取代 Ba 的双钙钛矿结构有利于提高电极的氧还原活性, Jiang 等人已报道的 $\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 高于 PBC 的氧还原活性也证明这一观点。[28]

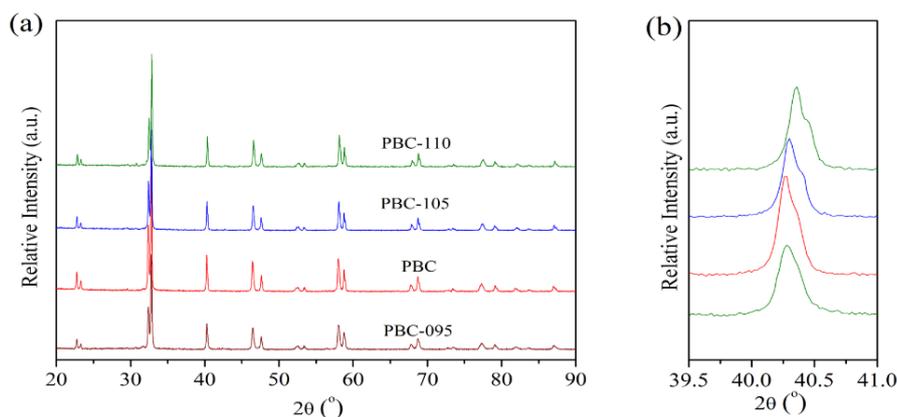


图 5 (a) PBC-095, PBC, PBC-105 和 PBC-110 四个样品在 1100 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 图谱, (b) 2 θ 范围在 28-32 ° 的局部放大图

Figure 5 XRD patterns of PBC-095, PBC, PBC-105 and PBC-110 samples sintered at 1100 °C for 5h (a), details of the selected 2 θ range of 28-32 ° (b)

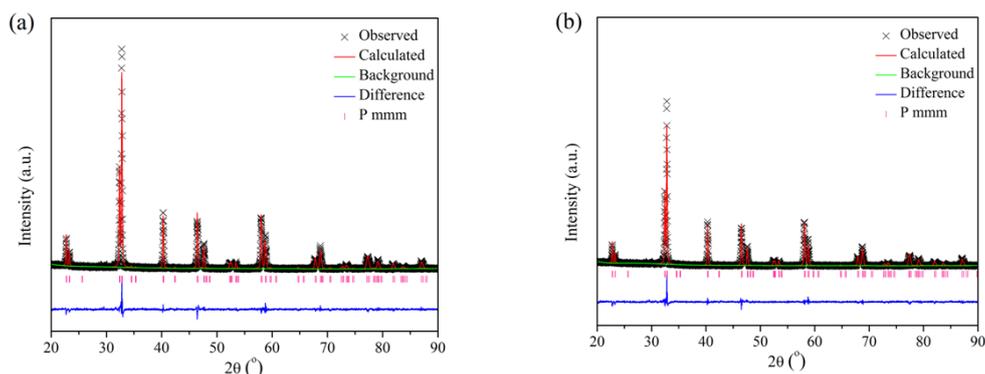


图 6 (a) PBC 和 (b) PBC-105 粉体 XRD 的 Rietveld 精修图

Figure 6 Rietveld refinement of XRD patterns of the (a) PBC, (b) PBC-105 powders in the tetragonal space group P4/mmm

3.2 结构稳定性

阴极结构的稳定性在电池实际工作中是一个重要的考虑参数。为了保证电极材料在较高的温度有稳定的相结构, 实验中我们分别取少量的 PBC 和 PBC105 两种粉体进行高温长时间煅烧, 然后测试其相结构, 结果如图 7 所示。从图中可以看出, 无论是 PBC, 还是 PBC-105 样品在经过 1100 °C 的温度下煅烧 50 h 后都依然具有 P4/mmm 空间群的四方结构, 这表明制备的化学计量比的 PBC 和 A 位富余的 PBC-105 具有良好的相结构稳定性。虽然对样品进行高温长时间处理, 但是实际测试还是在室温下进行, 无法得知电极材料在电池操作温度下的相结构

情况。为了进一步了解电极材料在高温下的情况，实验中我们通过高温 XRD 原位测试 PBC-105 的相结构，测试结果如图 8 所示。我们在室温表征后进行升温，速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，待样品温度到达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后先保温 10 min ，然后进行表征。在随后的测试过程中，每间隔 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试一次，测试最高温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，即电池最高的测试温度。最高温度表征后，进行降温重新表征，依然每间距 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试一次直至到达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，具体结果如图 8a 所示。为了更加了解 PBC-105 样品随着温度的变化，其相结构和晶胞参数的变化，我们选取 $31\text{-}34^{\circ}$ 进行局部放大，结果如图 8b 所示。从图 8a 和 8b 可以看出，无论 PBC-105 样品在升温还是降温阶段都保持其相结构不变，同时高温段，样品的 XRD 结果会向小角度进行偏移，这主要是因为样品随着操作温度的提高，样品的晶胞会逐渐变大。在高温下，PBC-105 中 Co 发生热还原，其高价态离子会随着温度的升高而降低，从而导致样品的晶胞参数变大。PBC-105 样品在升温或者降温阶段的相同温度下具有一致的衍射峰表明 PBC-105 电极具有很好的热稳定性，满足电池在多次热循环测试后依然具有稳定的 P4/mmm 结构。

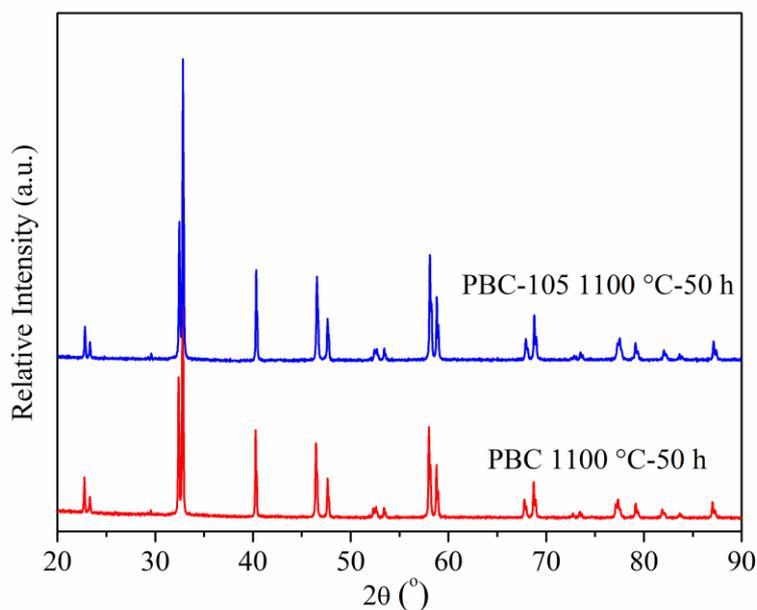


图 7 PBC 和 PBC-105 两个样品在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 50 h 后的 XRD 图谱

Figure 7 XRD patterns of PBC and PBC-105 powders sintered at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 50 h

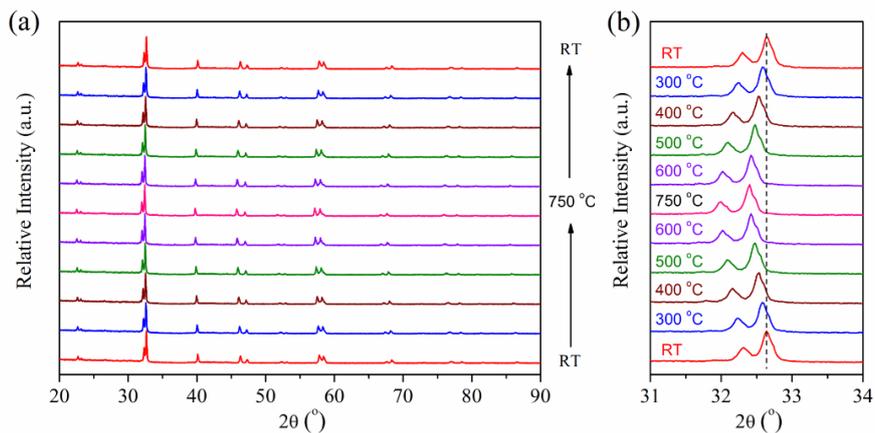


图 8 PBC-105 样品在高温原位的 XRD 图谱(a)以及其 31-34 °区域的放大图(b)

Figure 8 HT-XRD patterns of PBC-105 powder between 300 °C and 750 °C (a) and magnified HT-XRD patterns details of the selected 2θ range of 31-34 ° (b)

实验中除了考察电极材料在高温长时间的结构稳定性，还需要考虑电极与电解质材料之间相结构稳定性。本论文使用的电解质材料为 SDC。分别取相同质量的 SDC 和 PBC 或者 PBC-105 样品进行研磨充分混合，然后在高温 900 °C 下煅烧 2 h，待复合粉体冷却至室温后进行 XRD 表征，表征结果如图 9 所示。从测试结果可以看出，无论是 PBC 还是 PBC-105 样品，煅烧后复合样品的衍射峰分别对应 PBC 系列的双钙钛矿衍射峰和 SDC 萤石结构衍射峰的叠加，这表明 PBC 和 PBC-105 样品与 SDC 煅烧后没有其他杂质峰生成，电极材料与电解质之间没有相反应。通过长时间高温煅烧、原位高温 XRD 以及相反应测试表明 PBC-105 样品与传统 PBC 材料一样，都具有很稳定的相结构，满足电池的实际使用。

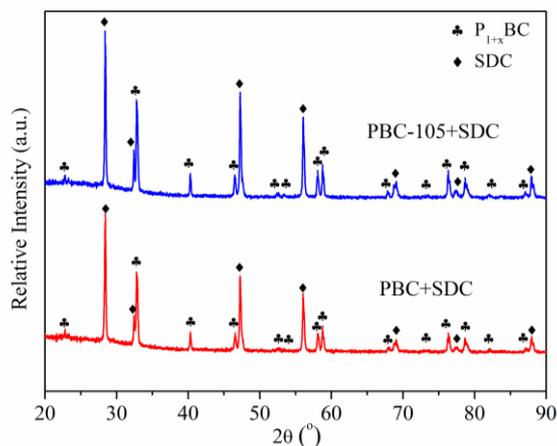


图 9 PBC 和 PBC-105 两个样品与电解质 SDC 在 900 °C 煅烧 2 h 后的 XRD 图谱

Figure 9 PBC and PBC-105 with SDC sintered at 900 °C for 2h

3.3 Pr 含量测试

表格 2 PBC-105 中各金属元素浓度比

Table 2 Metal element concentration ratio in PBC-105

元素	质量比 (mg L ⁻¹)	摩尔比
Pr	3.876	1.046
Ba	3.648	1.00
Co	3.136	2.00

实验中比较 $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 中不同 x ($x = -0.05, 0.00, 0.05, 0.10$) 对双钙钛矿性能的影响, 由于 x 值较小, 在实际实验中可能存在误差, 从而影响实验的结果。为了准确测试样品中 Pr 的含量, 实验中我们使用电感耦合等离子体技术 (ICP) 对 PBC 系列样品进行检测。首先, 我们取少量的 PBC-105 粉体至于稀释的硝酸溶液中进行溶解, 随后对溶液进行测试, 结果如表 2。测试结果可以看出, PBC-105 中 Pr: Ba: Co 的质量比为 3.876:3.648:3.136, 对应的摩尔比为 1.046:1.00:2.00, 这与 Pr: Ba: Co 的理论值 1.05: 1.00: 2.00 非常接近, 说明 PBC-105 中 Pr 的含量是比较准确的。实验中使用相同的硝酸镨, 硝酸钡, 硝酸钴等作为原材料, 只是在硝酸镨量上有称量区别, 所以对应的 PBC 系列都有较为准确的化学计量比。

3.4 氧含量

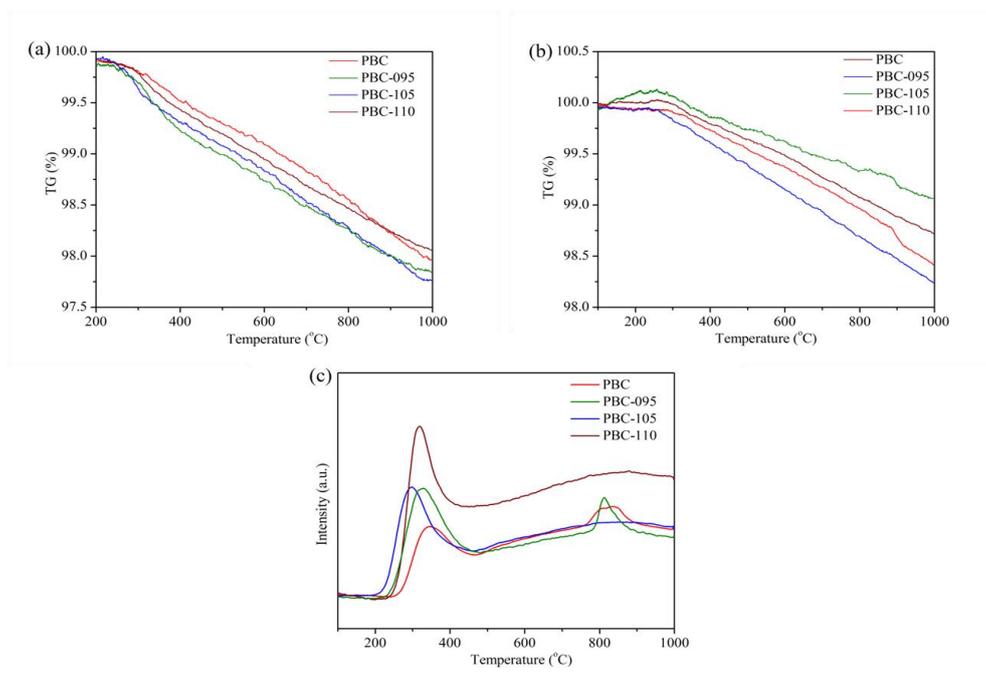


图 10 PBC, PBC-095, PBC-105 和 PBC-110 样品的热重曲线, (a) N₂ 气氛, (b) 空气气氛, 以及样品在 N₂ 气氛下 O₂ 的质谱测试结果

Figure 10 TG analysis of PBC, PBC-095, PBC-105 and PBC-110 in N₂ (a) and air (b). MS analysis of PBC, PBC-095, PBC-105 and PBC-110 in N₂ (c)

众所周知, LnBaCo₂O_{5+δ} 氧化物的晶体结构依赖于氧含量。对于层状的 LnBaCo₂O_{5+δ} 钙钛矿, 低的氧空位浓度通常导致正交晶体结构的生成, 而高的浓度会致使 LnBaCo₂O_{5+δ} 样品四方晶体结构的形成。图 10a 和 10b 分别为 PBC 系列粉体在惰性气氛(N₂)和阴极测试气氛(空气)下进行的热重测试结果。图 10c 为 PBC 系列粉体在 N₂ 气氛下进行的氧信号测试。测试结果表明 PBC 系列四个样品在 200 °C 左右的温度开始出现 O₂ 的脱附, 并且在 300 °C 左右出现第一个脱附峰, 该峰为 alpha 氧的脱附峰, 主要与 Co⁴⁺还原成 Co³⁺有关。进行比较, 可以发现 PBC-105 具有最低的脱附温度和脱附峰温度, 这表明 PBC-105 中金属与氧的键能最低, 活性最高。相比较在较低温度的 alpha 氧的脱附峰, PBC-105 样品明显高于 PBC; 而在较高温度的 beta 氧的脱附峰则比 PBC 要弱, 可能是因为 PBC-105 中具有更高的 Co⁴⁺离子浓度。所有的样品中, PBC-110 具有最高的 alpha 氧的脱附峰, 这可能因为 A 位 Pr 的富余导致的。而 PBC-095 具有最高的 beta 氧的脱附峰, 这一结果与图 10a 和 b 样品的失重曲线是一致的。

为了进一步研究样品的氧含量, 利用碘量滴定法研究 PB_{1+x}CO 氧化物在室温时的氧含量, 表 3 列出了 $x=0.00$ 和 0.05 的样品的氧含量分别为 5.363、5.396。可以发现, Pr 富余引入至 LnBaCo₂O_{5+δ} 氧化物中会导致样品的氧空位浓度的增加, 这有利于提高电极 ORR 的电化学活性, 因为氧空位能提供氧吸附、脱附、在阴极表面扩散的活性位以及氧离子在阴极体相内传导的通道。为了更详细了解金属离子的价态, 使用 X 射线光谱(XPS)表征样品表面元素价态, 图 11a 和 b 分别为 PBC 和 PBC-105 中 Pr 和 Co 元素的 XPS 拟合图以及拟合结果列于表 3 中。从图中可以明显看出, PBC-105 和 PBC 中 Pr³⁺(3d 5/2)与 Pr⁴⁺(3d 5/2)的比例基本保持不变; 而 PBC-105 与 PBC 中 Co³⁺(2p3/2):Co⁴⁺(2p3/2)的比值变小, 说明 PBC-105 和 PBC 相比, 其 Co⁴⁺浓度明显增加, 从 57.79%增加至 71.5%。这与之前 TG-MS 测试结果一致, PBC 中 Pr 富余后可以提高其 Co⁴⁺浓度。在氧非滴定的结果中也显示 PBC 和 PBC-105 的 Co 元素平均价态比值为 1:1.034, 这与 XPS 拟合结果显示的 1:1.038 基本保持一致。因此, 在层状钙钛矿 PBC 氧化物中引入 Pr 富

余后, 可以显著提高其 Co 元素的价态, 增加 Co^{4+} 浓度, 提高其电化学性能。

表格 3 PBC 和 PBC-105 的 XPS 分析和氧非滴定测试结果

Table 3 XPS analysis and oxygen non-titration test results of PBC and PBC-105 samples

Samples	XPS				碘滴定		
	Pr^{3+}	Pr^{4+}	Co^{3+}	Co^{4+}	Co 元素	Co 元素	
	3d5/2 (%)	3d5/2 (%)	2p3/2 (%)	2p3/2 (%)	平均价态 比值	平均价态比 值	
PBC	72.85	27.15	42.21	57.79	1.000	5.363	1.000
PBC-105	72.35	27.65	28.50	71.50	1.038	5.396	1.034

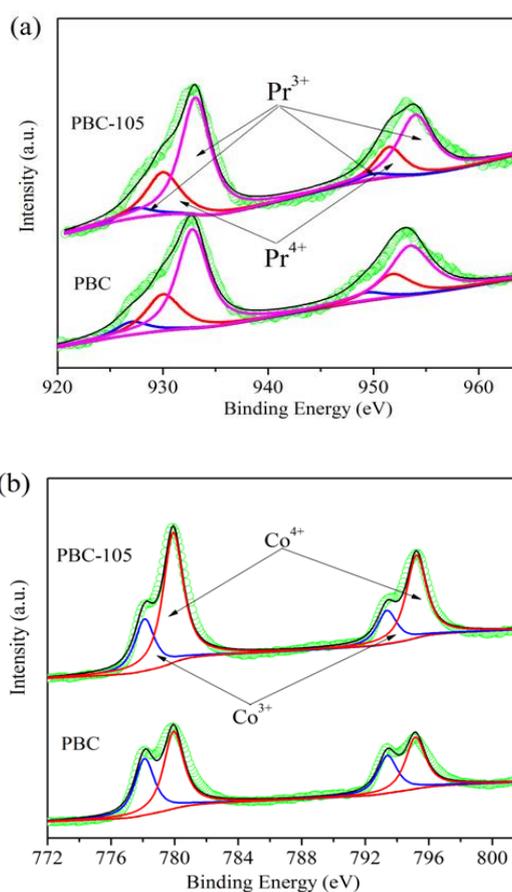


图 11 PBC 和 PBC-105 在室温下的 XPS 测试结果, Pr 3d (a)和 Co 2p (b)

Figure 11 XPS spectra at room temperature for the PBC and PBC-105 samples: Pr 3d (a) and Co 2p (b)

3.5 氧传输性质

为了确保电池具有一个高的工作寿命, 电池各部件(阴极与电解质、阴极与连接体等)应具有良好的热机械兼容性, 这主要体现各部分材料的热膨胀性能是否相似。图 12 分别为 PBC 和 PBC-105 在 200~1000 °C 范围内进行的热膨胀曲线。对于 PBC 而言, 在空气气氛下 200~1000 °C 范围内的 TEC 在 $22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 最大值在 $29.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。这与文献报道的结果基本一致。高温下, 钴基钙钛矿材料由于自旋状态转变和晶格氧的损失, 通常表现出较高的 TEC; 对于 PBC-105 而言, 在空气气氛下 200~1000 °C 范围内的 TEC 值比 PBC 稍高一些, 平均在 $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。在之前表征中发现 PBC 中 A 位 Pr 富余后使其 Co^{4+} 浓度增加, 会使得在升高温度时晶格氧的释放, 钴离子从 Co^{4+} 到 Co^{3+} 的价态变化量更大, 使得 Co-O 键减弱, 从而导致 PBC-105 的 TEC 比 PBC 更大。但总体而言, 由于阴极结构是以多孔形式存在, 这有效降低阴极与电解质之间可能存在的热膨胀系数不兼容的问题。因此, 这一系数的少量增加不会对电极热稳定性有较大的影响。

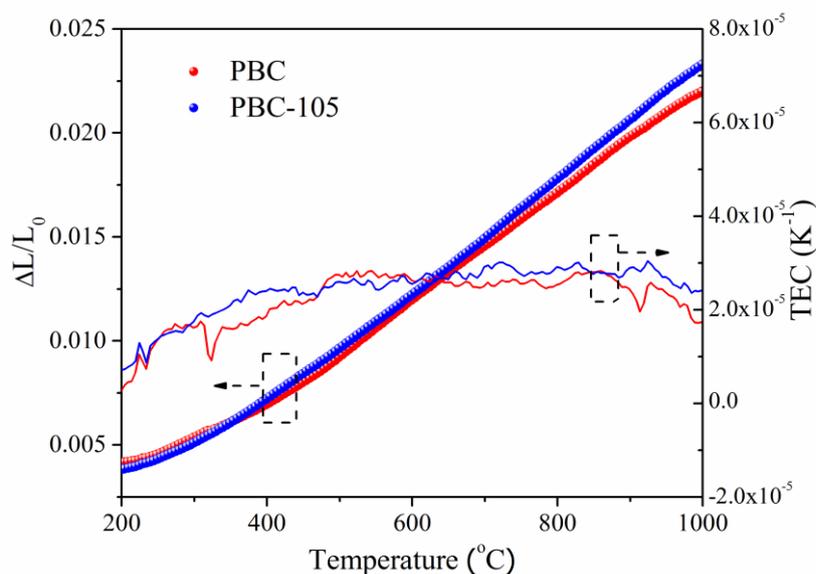


图 12 PBC 和 PBC-105 两个样品在 200-1000 °C 之间的热膨胀曲线

Figure 12 Thermal expansion curves of the sintered PBC and PBC-105 oxides between 200 and 1000 °C in air

合适的电导率对于电极材料能否作为阴极材料在实际电池中进行应用是十分重要的。图 13 是 PBC 系列材料在静态空气环境下于 300~850 °C 范围内每隔 25 °C 测试的电导率变化情况。从图中可以看出, PBC-095, PBC, PBC-105 和

PBC-110 的电导率在 300~850 °C 范围内都随温度的增加而减小, 表现出金属特性, 这一结果与含钴阴极有相似的特性。含钴化合物的电子空穴传导, 包括金属传导, 源自于 Co^{4+} 离子的存在和热致的电荷不平衡, 其中 2Co^{3+} 转化为 Co^{2+} 和 Co^{4+} 。高于某一特征温度时的电导率的降低可能主要是由于氧从晶格结构中的损失和 Co 离子的还原所引起的氧空位的产生。随着温度的升高, 样品晶格中氧释放以及 Co^{4+} 含量的降低, 使得电导率随之减小。从图中可以看出, 相比较其他样品, PBC-105 具有最高的电导率, 这表明少量的 Pr 富余可以提高材料的电导率; 但是当 Pr 富余量达到 0.1, 样品电导率明显下降。所以当 Pr 富余量为 0.05 时, $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 系列样品具有最佳的电导率。由于具有较高的对称性和层状结构, $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 系列样品测试的电导率值均大于 500 S cm^{-1} , 这远高于 SOFC 阴极对电子收集传导的要求。同时, 比较高的 $\text{Pr}_{1+x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 样品的电导率之间相对比较小的差异可能对电化学性能影响较小。

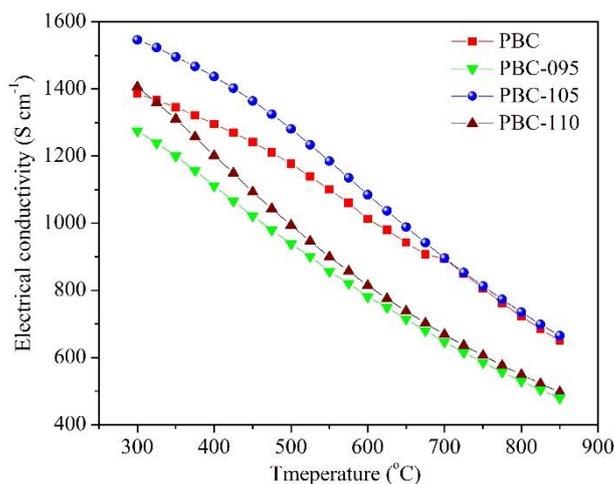


图 13 PBC-095, PBC, PBC-105 和 PBC-110 四个样品在空气气氛 300-850 °C 下的电导率

Figure 13 Electrical conductivities of PBC, PBC-095, PBC-105 and PBC-110 oxides measured at various temperatures (300~850 °C) in air

除了电导率之外, 电极材料的电催化性能也与氧体相扩散和表面交换性质密切相关, 图 14 为由电导率弛豫 ECR 测量得到的 D_{chem} 和 k_{chem} 值。ECR 测试样品和电导率测试一致, 只不过需要将样品所处的环境进行氧分压突变, 测试样品电导率与时间的变化关系, 本研究中的氧分压由 0.1 atm 突变到 0.21 atm。从图 14a 中可以看出, PBC 样品在氧分压突变后, 电导率恢复稳定需要 2000 s 的时间,

而 PBC-105 的稳定时间只需不到 1000 s, 说明在 PBC 中 Pr 富余后可以显著的提高其氧传输能力和表面交换能力。图 14b 和 c 分别为 PBC 和 PBC-105 在 500~750 °C 范围内由 ECR 测试值计算得到的 D_{chem} 和 k_{chem} 变化规律。从图中可以看出, 在 750 °C 时, PBC-105 的 D_{chem} 为 $6.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, PBC 的 D_{chem} 为 $2.64 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。随着温度的下降, PBC-105 的 D_{chem} 与 PBC 的差距更大, 特别在低温 500 °C 下, PBC-105 的 D_{chem} 比 PBC 大了近一个数量级。进一步对比发现, PBC-105 和 PBC 的 k_{chem} 值规律与 D_{chem} 一样, 随着温度的下降, PBC-105 的 k_{chem} 比 PBC 下降的更慢。尤其是低温 500 °C 时, PBC-105 的 k_{chem} 比 PBC 的也增大了近一个数量级。说明 PBC 中 Pr 富余可以明显的提高其氧扩散和氧交换能力, 进而可以提高其电催化性能。

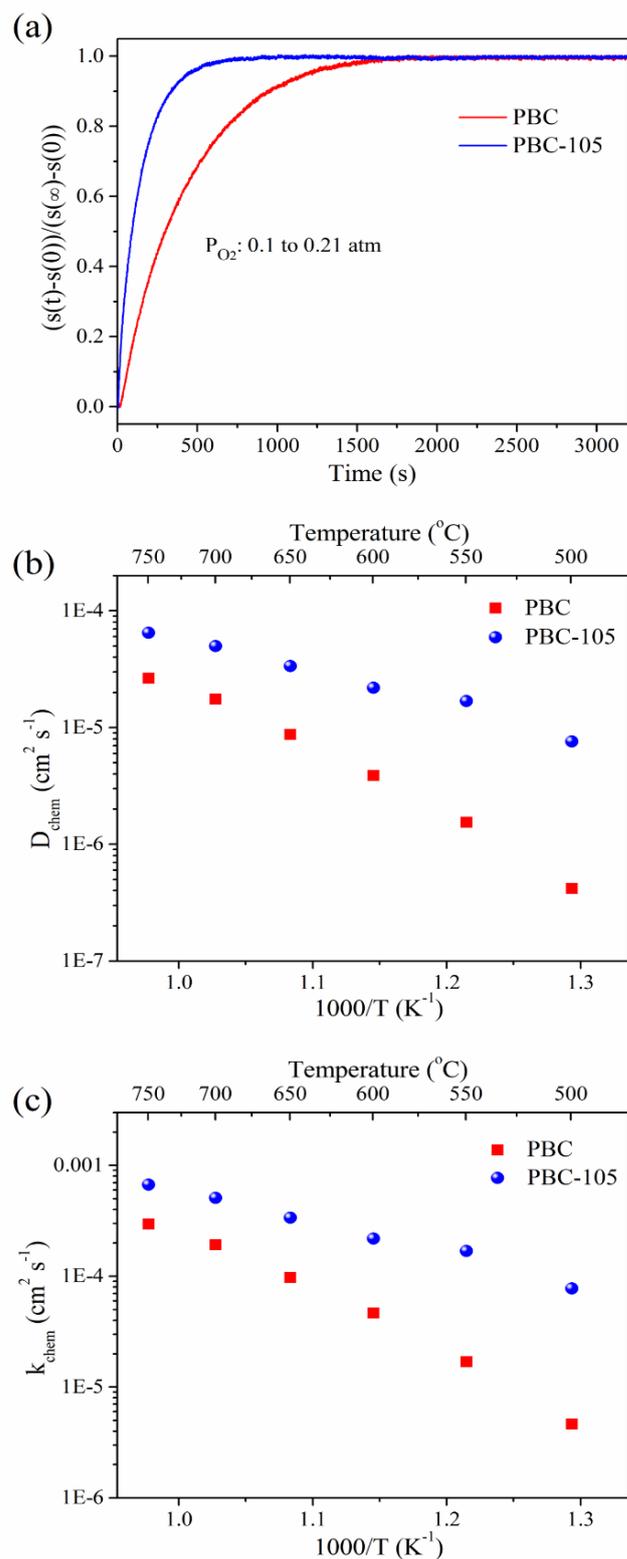


图 14 (a) PBC 和 PBC-105 样品在 650 °C 的 ECR 响应曲线, (b) PBC 和 PBC-105 样品的 D_{chem} 阿伦乌尼斯曲线, (c) k_{chem} 阿伦乌尼斯曲线

Figure 14 ECR response curves of PBC and PBC-105 at 650 °C (a), Arrhenius plot of the D_{chem} (b) and k_{chem} (c) for PBC and PBC-105 for the step change from 10% to 21% oxygen

3.6 电催化活性

以对称电池 $PB_{1+x}CO|SDC|PB_{1+x}CO$ 构型采用 EIS 表征来评价 $PB_{1+x}CO$ 氧化物的 ORR 电催化活性。图 15a 为 PBC 系列样品在电池开路电压条件下 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 测量典型阻抗谱结果。我们将对称电池的欧姆电阻统一归化为零以便更加清楚地显示和比较电极材料的极化电阻，其电极 ASR 值由谱图的实轴截距可以得到。从测试结果可以看出， $x = -0.05$ 、 0.00 、 0.05 和 0.10 的样品的 ASR 值分别为 0.07 、 0.047 、 0.085 和 $0.12\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ 。其中，PBC-095 阻抗值低于 PBC，这与文献中报道的 PBC 中 A 位 Pr 缺陷可以提高电化学性能相一致；PBC-105 在四个样品中具有最低的电化学阻抗值，这一结果比文献报道过的 PBC-095 阻抗还小，说明在氧还原反应中，PBC 中 A 位 Pr 富余比 A 位 Pr 缺陷更加有利。图 15b 为 PBC 系列样品在 $550\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内测试的 EIS 结果以及阿伦乌尼斯曲线。PBC-105 的活化能为 118 kJ mol^{-1} ，比 PBC-095 和 PBC 的 126 kJ mol^{-1} 和 133 kJ mol^{-1} 都要低，说明 PBC 中 A 位 Pr 富余可以显著降低其活化能，有利于中低温的操作。此外，考虑到 PBC-105 氧化物的多晶结构，可通过微观结构的优化，如掺入电解质以形成复合电极，来进一步提高 ORR 活性。我们发现相比较 PBC-105 电极，PBC-110 的 ASR 值明显较大，这可能因为过多的氧化物会阻碍氧气与电极表面的接触。所以，PBC 中 Pr 富余量为 0.05 为最佳的比例。

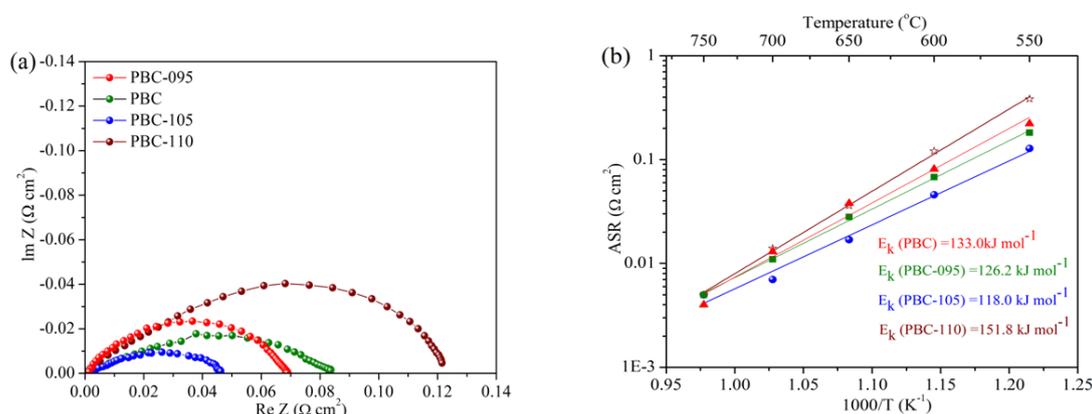


图 15 (a) PBC, PBC-095, PBC-105 和 PBC-110 为阴极的对称电池在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的典型阻抗谱图, (b) 电极样品在不同温度下的阿伦乌尼斯曲线

Figure 15 Impedance plots of PBC, PBC-095, PBC-105 and PBC-110 measured at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (a), Temperature dependence of ASR of PBC, PBC-095, PBC-105 and PBC-110 cathode (b)

实验中测试对称电池在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 长时间的电化学稳定性，其结果如图 16。为

降低静态大气中 CO_2 对电极性能的影响, 我们将对称电池置于 60 mL min^{-1} 的空气(不含有 CO_2)流速下测试。从结果可以明显看出, PBC-105 在经过 200 h 的长时间测试后, 阻抗并没有增加。这说明 Pr 少量富余的 PBC-105 电极作为 SOFC 阴极时具有良好的电化学稳定性, 适合作为中低温 SOFC 阴极进行商业化制备和应用。

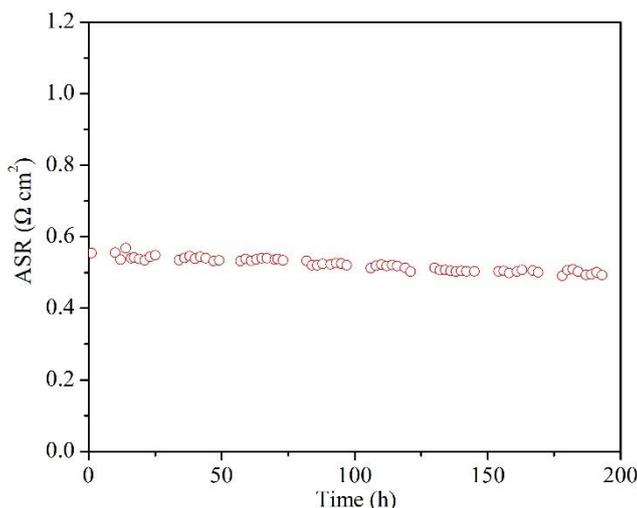


图 16 PBC-105 在 500 °C 长时间的阻抗值稳定性测试

Figure 16 Time-dependence of the impedance plots of PBC-105 measured 500 °C

为了进一步考察电极材料在实际应用过程中的电化学性能, 我们测试电极材料在作为阴极的单电池中的电化学性能。首先, 我们以流延法制备 $\text{NiO}+\text{YSZ}$ 阳极支撑的单电池, 其中使用 YSZ 和 SDC 为双层电解质, 电池结构为 $\text{Ni-YSZ}||\text{YSZ}||\text{SDC}||\text{PB}_{1+x}\text{CO}$ 。电池的性能曲线如图 17 所示, PBC-105 为阴极的单电池在 750, 700, 650, 600 和 550 °C 时输出的最大功率密度分别为 2.5、1.9、1.2、0.7 和 0.3 W cm^{-2} 。这一性能结果比较理想, 在 600 °C 依然具有 0.7 W cm^{-2} 的性能, 基本高于所有文献中相似电池结构的单电池输出性能。^[29]优异的单电池性能输出再一次体现 PBC-105 电极具有较高的氧还原催化活性。在所有测试温度区间内, 单电池的 OCV 都高于 1.07 V, 表明电池电解质是致密的, 没有阴阳极气氛互窜的可能。同时对比发现, 在同一温度时 PBC-105 性能大于在 OCV 接近情况下的 PBC 的输出性能, 比如 PBC 在 700 °C 的最高功率为 1.5 W cm^{-2} , 低于 PBC-105 的 1.9 W cm^{-2} 。图 17c 和 d 分别为 PBC 和 PBC-105 在测试过程中的阻

抗谱图。从测试结果可以看出, PBC-105 的总阻抗低于 PBC 的结果, 这一结果与电池输出性能结果一致。

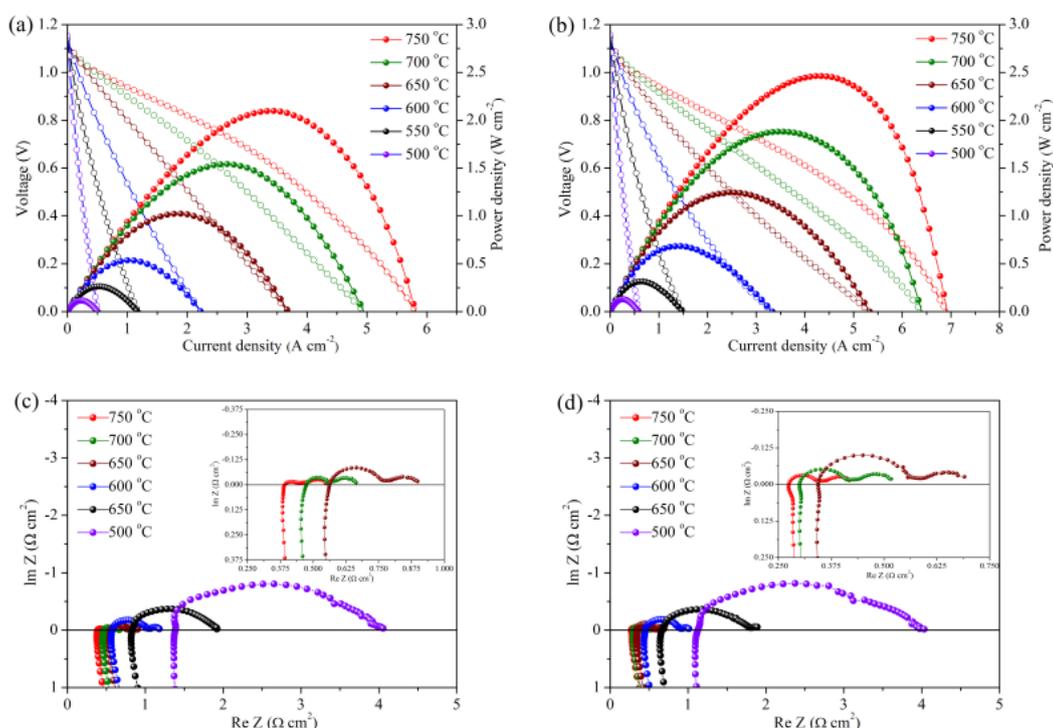


图 17 Ni-YSZ 为阳极支撑的单电池在 750-500 °C 温度区间内的电池性能曲线以及对应单电池的阻抗谱图 (a, c) PBC 为阴极, (b, d) PBC-105 为阴极

Figure 17 The cell performance of the anode-supported SOFC single cells with that of the PBC (a) and PBC-105 (b) cathodes measured from 750 °C to 500 °C and impedance plots of the PBC (c) and PBC-105 (d) cathodes measured from 750 °C to 500 °C

为深入了解电极材料在实际低温操作时的电化学性能, 我们以干压法制备 NiO+SDC 为支撑的单电池, 其中电解质使用 SDC (Ni-SDC||SDC||PB_{1+x}CO)。SDC 是一种普遍的低温 SOFC 电解质, 其在低温操作时依然具有较高的氧离子电导率, 但是由于具有一定的电子电导, 影响电池的电压明显小于理论值, 导致存在一定的内损耗。因此, 一般只在实验中进行小电池的测试, 很少在商业化中直接应用。直接使用 SDC 电解质的电池(氧还原电极使用 PBC-105 样品)性能曲线如图 18a 示, 电池在 650, 600, 550, 500 和 450 °C 时输出的最大功率密度分别为 1.5、1.2、0.78、0.42 和 0.2 W cm⁻², 较高的性能输出表明 PBC-105 是一种非常有潜质的低温 SOFC 阴极。单电池对应的电化学阻抗谱如图 18b 所示, 较低的电解质阻抗间接证明 SDC 电解质材料在中低温较高的氧离子电导率。

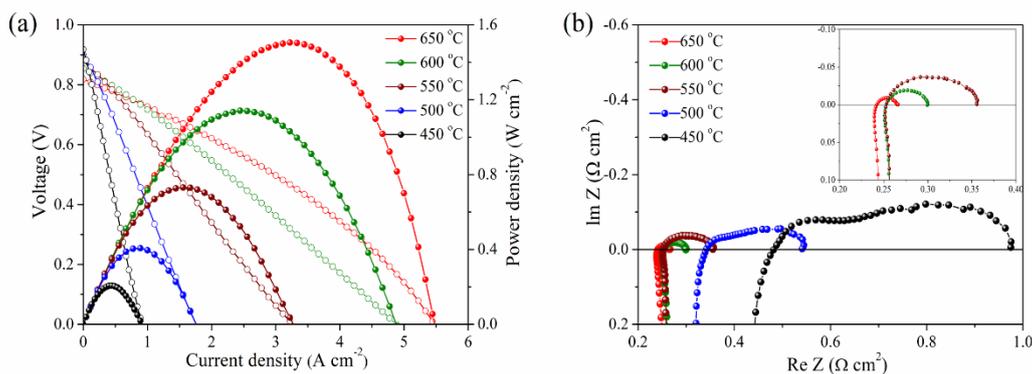


图 18 PBC-105 为阴极材料在 Ni-SDC 为阳极支撑的单电池在 650-450 °C 的性能曲线(a)以及对应单电池的阻抗谱图(b)

Figure 18 The cell performance (a) and impedance plots (b) of the anode-supported SOFC single cells with that of the PBC-105 cathodes.

3.7 稳定性

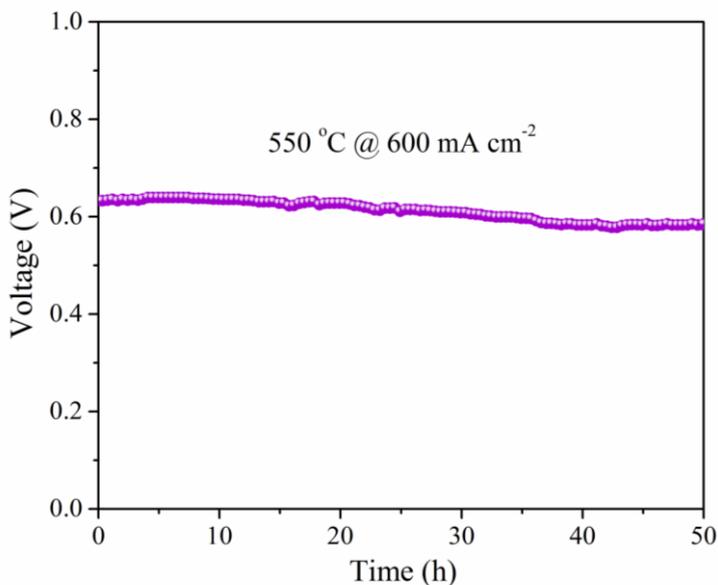


图 19 结构为 Ni-SDC||SDC||PBC-105 电池在 550 °C, 电流密度为 600 mA cm⁻² 时稳定性

Figure 19 Dependence of the cell voltage with respect to operation time for the stability for the configuration of Ni-SDC||SDC||PBC-105 at 550 °C with a constant polarization current density of 600 mA cm⁻²

稳定长时间的性能输出也是开发的阴极材料在实际应用的关键。实验中，我们对结构为 Ni-SDC||SDC||PBC-105 的纽扣单电池在 550 °C 温度下进行长时间寿命测试，如图 19 所示。在固定的 550 mA cm⁻² 电流密度时，电池的实际测试电压

在 50 h 内基本保持稳定, 在 0.6 V 左右。稳定的性能输出再次说明了 PBC-105 具有很好的寿命稳定性, 适合开发作为中低温 SOFC 商业化应用的阴极。

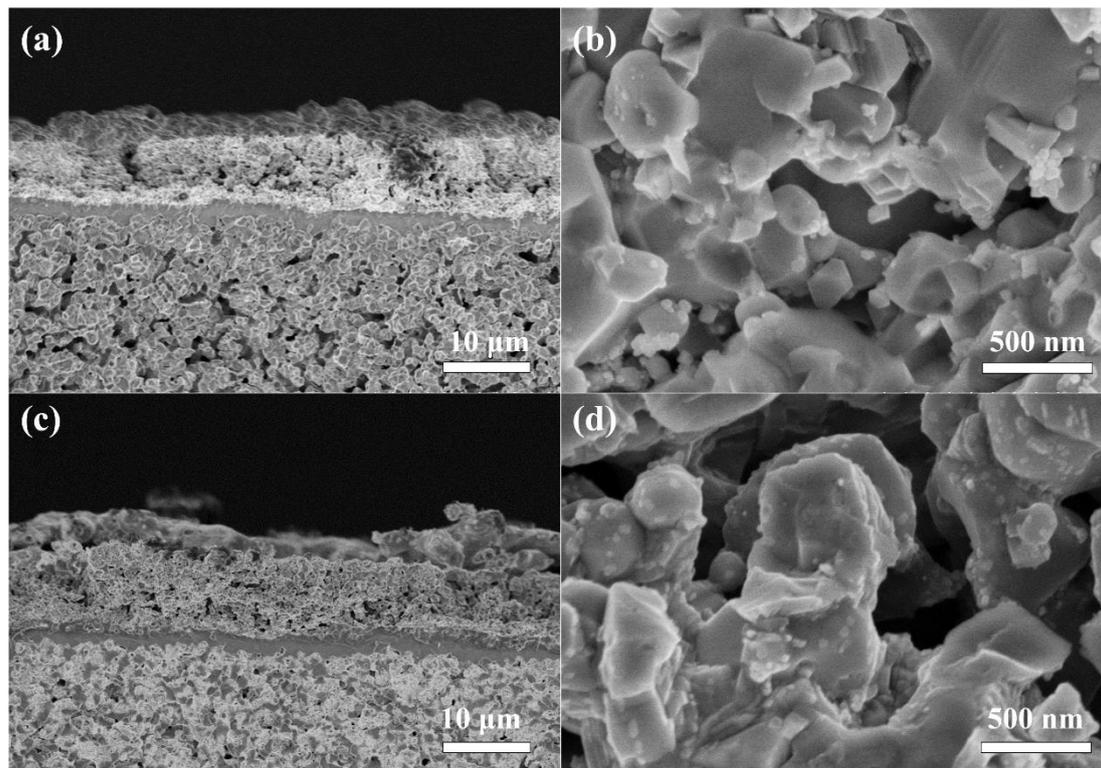


图 20 结构为 Ni-YSZ||YSZ||SDC||PB_{1+x}CO 全电池在实验后的整体截面和阴极放大电镜图, (a, b) PBC, (c, d) PBC-105

Figure 20 SEM images of anode-supported single cells (Ni-YSZ||YSZ||SDC||PB_{1+x}CO) with that of the PBC (a,b) and PBC-105 (c,d) cathodes after test

电池测试结束后, 对阴极形貌的稳定性进行表征。我们对结构为 Ni-YSZ||YSZ||SDC||PB_{1+x}CO 全电池在测试后的截面和阴极局部放大电镜图进行测试, 如图 20。电池在测试后, 阳极具有明显的多孔形貌, 这有利于燃料气 H₂ 的传递和与电极的催化反应; 电解质 YSZ 和 SDC 厚度分别在 4 和 3 μm 左右。较薄的电解质有利于降低全电池的欧姆阻抗, 从而有利于增加电池功率。无论是 PBC 还是 PBC-105 阴极, 都明显具有多孔的微观形貌, 他们的厚度在 8-10 μm, 这个厚度的阴极有利于 O₂ 的传输和反应。同时, 阴极材料在测试后与电解质依然具有很好连接性, 没有明显的缝隙产生。这表明, 尽管阴极材料具有相对较高的 TEC 值, 但是多孔的微观结构有效降低因 TEC 不匹配而造成的应力, 保证电极材料具有很好的热稳定性。需要注意的是, 除了与 PBC 阴极多孔微观形貌相同, PBC-105 电极材料表面有大量的尺寸仅为 20-30 nm 的纳米颗粒, 这可能是

氧化镨或氧化钕。少量的纳米级颗粒存在可能是 PBC-105 阴极具有较高性能的主要原因。

3.8 电池放大

阴极材料的成功开发必须要满足实际的应用, 我们将研发的 PBC-105 阴极材料制备成 10cm*10cm 的大电池, 如图 21a 所示, 大电池的制备过程与前面测试的流延片电池制备工艺一致。我们将制备好的 30 块电池组装成堆并置于测试炉中进行测试, 如图 21b 所示。测试过程中, 我们目前仅仅在阳极中通入 2 L min^{-1} 的 H_2 , 4 L min^{-1} 的空气。测试前, 通过气压阀我们在电池上加入 150 kg 的压力, 随后以 $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 升温, 在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 稳定 2 h 后保证阳极完全被还原, 然后再进行测试。测试时, 我们将电池堆在 750、700、650 $^\circ\text{C}$ 三个温度, 20 A 的电流工作条件下可以分别输出 450、420、400 W 的功率 (图 21c), 这个功率可以满足我们生活中很多家用设备, 比如电脑、电视机等 (图 21d, e)。考虑我们通入的气流量比较低, 20 A 的工作条件, 电池堆应该可以取得更高的输出性能。这表明 PBC105 可以在实际电池堆中进行应用, 并且取得较高的性能输出。

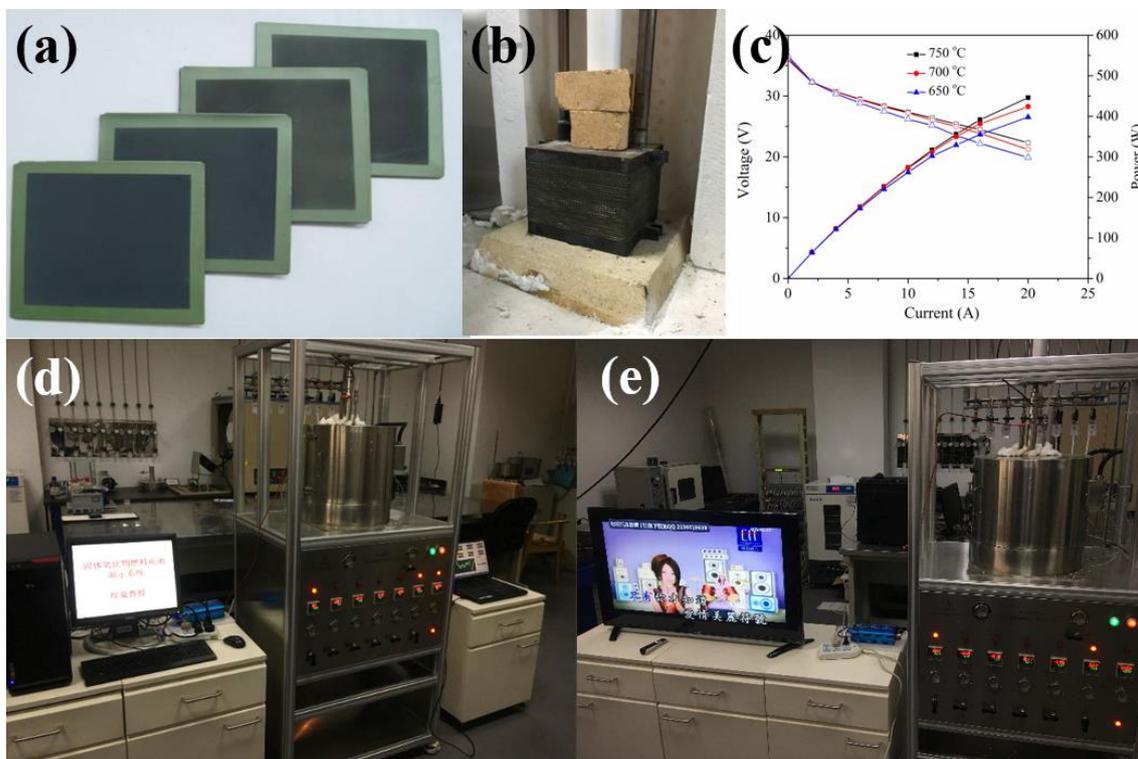


图 21 (a) 以 PBC105 为阴极的大电池数码照片, (b) 准备测试的电池堆数据照片, (c) 电池堆在 750、700、650 $^\circ\text{C}$ 三个温度下的性能曲线, (d, e) 电池堆成功带动电脑和电视机工作的数码照片

四、结论

在本次实验中,我们首次开发一种 A 位 Pr 富余的双钙钛矿 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 电极作为一种高性能的中低温 SOFC 阴极。首先,对 PBC-105 和 PBC 的相结构进行分析发现, A 位富余的 Pr 可能不是以 PrO_x 的形式存在,而是富余的 Pr 替代了 Ba 的位置。通过实验发现, PBC 中 A 位 Pr 富余(PBC-105)可以显著提高电极的电导率、氧表面交换和体相扩散能力、电化学性能等。以 PBC-105 作为电极制备的对称电池在 600°C 的电极阻抗仅为 $0.046\ \Omega\ \text{cm}^2$,与 PBC 的 $0.081\ \Omega\ \text{cm}^2$ 相比,减小近一倍,活化能相比也有明显降低。以 Ni-SDC 为阳极支撑的单电池(Ni-SDC||SDC||PBC-105)在 600°C 时的输出功率高达 $1.1\ \text{W}\ \text{cm}^{-2}$,说明在 PBC-105 可以显著提高双钙钛矿阴极的氧还原反应能力,是一种具有明显优势的中低温 SOFC 潜在阴极。由于,我们在双钙钛矿电极材料中首次以 A 位富余进行氧还原活性的研究,本论文的研究结果对后期高性能的中低温 SOFC 阴极材料的开发提高一种新型的研究思路。最后,我们对开发的 PBC-105 阴极在电池堆组装测试,在 700°C 可以得到 $450\ \text{W}$ 的高性能输出,可以成功带动电脑和电视机工作,进一步表明 PBC-105 具有很好的商业化应用前景。

参考文献

- [1] 毛宗强. 燃料电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备 [M]. 北京: 科学出版社, 2004
- [3] Wachsman E D, Lee K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells [J]. *Science*, 2011, 334 (6058): 935-939.
- [4] Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J, et al. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500° C [J]. *Advanced Materials*, 2017.
- [5] Brett D J, Atkinson A, Brandon N P, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. *Chemical Society Review*, 2008, 37 (8): 1568-1578.
- [6] Singhal S C. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135 (1-4): 305-313.
- [7] Mahato N, Banerjee A, Gupta A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 72: 141-337.
- [8] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 110 (3): 235-243.
- [9] Xia C R, Rauch W, Chen F L, et al. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149 (1-2): 11-19.
- [10] Wei G W, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 (5): 457-462.
- [11] Shao Z P, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [J]. *Nature*, 2004, 431 (7005): 170-173.
- [12] Zhou W, Sunarso J, Zhao M W, et al. A highly active perovskite electrode for the oxygen reduction reaction below 600 °C [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (52): 14036-14040.
- [13] Li M R, Zhao M, Li F, et al. A niobium and tantalum co-doped perovskite cathode

- for solid oxide fuel cells operating below 500 °C [J]. *Nature Communication*, 2017, 8: 13990.
- [14] Hua B, Zhang Y Q, Yan N, et al. The excellence of both worlds: developing effective double perovskite oxide catalyst of oxygen reduction reaction for room and elevated temperature applications [J]. *Advanced Function Materials*, 2016, 26 (23): 4106-4112.
- [15] Jun A, Kim J, Shin J, et al. Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology [J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(4): 511-530.
- [16] Yoo S, Jun A, Ju Y W, et al. Development of double-perovskite compounds as cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(48): 13064-13067.
- [17] Sunarso J, Hashim S S, Zhu N, et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61: 57-77.
- [18] Zhou W, Sunarso J, Chen Z G, et al. Novel B-site ordered double perovskite $\text{Ba}_2\text{Bi}_{0.1}\text{Sc}_{0.2}\text{Co}_{1.7}\text{O}_{6-\delta}$ for highly efficient oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 872-875.
- [19] Choi S, Shin J, Kim G. The electrochemical and thermodynamic characterization of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.5, 1$) infiltrated into yttria stabilized zirconia scaffold as cathodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 10-17.
- [20] Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering [J]. *Applied Physical Letters*, 2005, 86(9): 091910.
- [21] Kim G, Wang S, Jacobson A J, et al. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ with a perovskite related structure and ordered a cations [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(24): 2500.
- [22] Chen D, Ran R, Zhang K, et al. Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 96-105.
- [23] Zhu Y, Chen Z G, Zhou W, et al. An A-site-deficient perovskite offers high activity

- and stability for low-temperature solid-oxide fuel cells [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(12): 2249-2254.
- [24] Zhou W, Ran R, Shao Z, et al. Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x > 0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(1): 24-31.
- [25] Meng F, Xia T, Wang J, et al. Praseodymium-deficiency $\text{Pr}_{0.94}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ double perovskite: A promising high performance cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 741-750.
- [26] Jiang X, Shi Y, Zhou W, et al. Effects of Pr^{3+} -deficiency on structure and properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode material-A comparison with Ba^{2+} -deficiency case [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 371-377.
- [27] Zhang L, Yao G, Song Z, et al. Effects of Pr-deficiency on thermal expansion and electrochemical properties in $\text{Pr}_{1-x}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for IT-SOFCs [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 522-534.
- [28] Jiang L, Li F, Wei T, et al. Evaluation of $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-0.30$) as cathode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 364-372.
- [29] Yang G, Zhou W, Liu M, et al. Enhancing electrode performance by exsolved nanoparticles: a superior cobalt-free perovskite electrocatalyst for solid oxide fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51): 35308-35314.

致谢

在本研究初步完成之际，我要特别感谢我的指导老师周崑教授和许亮亮老师的热情关怀和悉心指导。在我实验操作和表征分析的过程中，周教授倾注了大量的心血和汗水，为我指明道路；许老师利用课余时间，在论文撰写过程中给予我具体的指导。同时，也要感谢南京工业大学的杨广明老师和胡业学长，在我遇到困难之时给予我及时的帮助和关心。最后，要感谢南京工业学校材料化学工程国家重点实验室表征测试中心，电池材料研究室和南京外国语学校 STEM 实验室的相关工作人员，为我的研究提供了支持与便利。

晏阳个人简历

姓名: 晏阳

出生日期: 2000 年 6 月 3 日

电话: +86 189-5108-7347

电子邮件: yan.yang12@outlook.com

地址: 南京市丁家桥 32 号



教育经历

南京外国语学校

2012 至今, 2018 年毕业

学术经历

- 实验物理夏校, 宾夕法尼亚大学, 2017 年
- 樱花科技计划 (政府学术交流项目), 中国科技部; 日本科技振兴署, 2016 年
- 英才计划 (南京大学物理研究项目), 中国科学技术协会, 2015-2016 年
- STEM 课程 (实验化学课程), 南京外国语学校, 2015-2016 年

社会经历

- 青年志愿者协会主席, 南京外国语学校, 2015-2017 年
- 博爱志愿者小组发起人, 博爱勤善残疾人服务中心, 2016-2017 年
- 校视频制作选修课讲师, 南京外国语学校, 2017 年

奖项

- 全球第二名, 美国物理杯, 2016 年
- 银牌, 英国物理奥赛, 2016 年
- 全球第 21 名, 美国区域数学联赛, 2017 年

其他研究

- 吸附和光催化联用技术在废水净化中的应用; 初步研究结果获得国际可持续发展工程奥林匹克竞赛中国区环境类第二名, 2016-2017 年
- X 射线脉冲星导航选星系统的优化, 2016 年

指导老师个人简历

周嵬，男，1982年2月出生，南京工业大学化工学院，材料化学工程国家重点实验室教授，博士生导师，国家青年千人计划专家，江苏省特聘教授，杰出青年基金及双创人才计划获得者。2009年毕业于南京工业大学化学工程专业，获博士学位，博士论文获“全国百篇优秀博士论文提名奖”。博士毕业后获得澳大利亚基金委授予的澳大利亚国家博士后职位（Australian Postdoctoral Research Fellow），于2010年赴昆士兰大学从事研究工作，2013年成为昆士兰大学项目研究员，在澳期间共获得澳大利亚基金委项目3项。2014年受聘为“江苏省特聘教授”，2015年加入南京工业大学进行教学科研工作。研究方向包括：低温固体氧化物燃料电池关键材料；新型低温氧还原、析氧双效催化剂；直接碳燃料电池；高级氧化反应；电化学传感器等。迄今在国际主流期刊上发表SCI论文150余篇，其中包括Nature Energy, Nature Communications、Science Advances等国际著名刊物，论文总共被引用4800余次，h-index=40。

许亮亮，男，1980年10月出生，2006年研究生毕业于南京大学化学化工学院高分子系，获硕士学位。现为南京外国语学校化学教师，从教11年。2014年获得“南京市优秀青年教师”称号。2012年获得南京市高中化学优质课评比一等奖；2013年获得江苏省化学优质课评比一等奖；2014年获得全国高中化学优质课评比一等奖。2017年4月获江苏省第六届化学创新实验大赛一等奖。在《化学教育》、《化学教学》等全国中文核心期刊上发表论文11篇，省级期刊发表论文6篇，论文获奖10篇。2011年主持南京市教育科学“十一五”规划“个人课题”《互动探究模式在初三化学演示实验教学中应用的研究》获一等奖。2015年主持江苏省教研室省级重点课题《基于技术素养视角培养学生实验创新能力的实践研究》。

原创性声明

本人郑重声明：所呈交论文，是本人在指导教师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或团队已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和团队，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

Statement of originality

This is to certify that to the best of my knowledge, the content of this thesis is my own work. This thesis has not been submitted for any other degree or purposes. I certify that the intellectual content of this thesis is the product of my own work and that all the assistance received in preparing this thesis and sources have been acknowledged. I fully understand that I am solely accountable for any legal liability.

签名/Signature:

晏阳

日期/Date:

2017.9.1