第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190543

固体氧化物燃料电池双钙钛矿 $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ 阴极材料的结构与性能

杜志鸿[1,2]，李科云[1]，赵海雷[1,2]

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院，北京 100083；2. 新能源材料与技术北京市重点实验室，北京 100083)

摘 要：通过柠檬酸硝酸盐燃烧法制备中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)双钙钛矿阴极材料 $SmBaCoFeO_{5+\delta}$(SBCFO)粉体，并系统研究了该材料在中温段的晶体结构特征、热膨胀性能、离子–电子传输特性、电化学催化活性以及电池功率特性。结果表明：SBCFO 在室温下为 *P mmm* 正交结构，在 300 ℃时材料转变为 *P* 4/*mmm* 四方结构。SBCFO 的热膨胀系数在 25~200 ℃和 200~900 ℃范围内分别为 15.7×10^{-6} K^{-1} 和 19.6×10^{-6} K^{-1}。SBCFO 阴极在 600~800 ℃温度范围内电导率超过 100 S/cm。在 700，750，800 和 850 ℃时，空气(50 mL/min)气氛中，SBCFO/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)/SBCFO 对称电池极化电阻分为 0.210，0.100，0.054 和 0.032 Ω·cm^2。SBFCO 双钙钛矿阴极氧还原反应的限速步骤是表面吸附氧分子解离成氧原子的过程。以 SBCFO 为阴极组装电解质支撑型单电池 Ni-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$/$La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$/LSGM(300 μm)/SBCFO，800 ℃时，其最大功率密度达到 831 mW/cm^2。

关键词：固体氧化物燃料电池；阴极；双钙钛矿；电化学性能；电导弛豫

中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0187–08

网络出版时间：2019–12–16

Structure and Properties of Double Perovskite $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells

DU Zhihong[1,2], *LI Keyun*[1], *ZHAO Hailei*[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Municipal Key Lab for Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China)

Abstract: $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ (SBCFO) double perovskite material as a high-performance cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) was synthesized by a citrate-nitrite combustion process. The crystal structure, thermal expansion coefficients, ionic–electronic transport property, electrochemical performance and cell power density of the material were evaluated. The results show that SBCFO has an orthorhombic structure *Pmmm* at room temperature, but transforms into a tetragonal structure *P* 4/*mmm* at 300 ℃. The thermal expansion coefficients of SBCFO are 15.7×10^{-6} K^{-1} and 19.6×10^{-6} K^{-1} at 25–200 ℃ and 200–900 ℃, respectively. The electrical conductivity of SBFCO is higher than 100 S/cm at 600–800 ℃. The synthesized SBCFO exhibits a fast oxygen surface exchange and bulk diffusion kinetics, thus having a low polarization resistance. The area specific resistances of the SBCFO/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)/SBCFO symmetrical cell are 0.210, 0.100, 0.054, and 0.032 Ω·cm^2 at 700, 750, 800, and 850 ℃ in air (50 mL/min), respectively. The rate-determining step of the oxidation–reduction reaction is the dissociation of adsorbed molecular oxygen into atomic oxygen. The electrolyte supported single cell, assembled with Ni-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ as an anode, LSGM (300 μm) as an electrolyte and the SBFCO as a cathode, delivers a maximum power density of 831 mW/cm^2 at 800 ℃.

Keywords: solid oxide fuel cells; cathode; double perovskite; electrochemical property; conductivity relaxation

收稿日期：2019–07–30。　修订日期：2019–08–21。

基金项目：国家重点研发计划(2018YFB1502202)；国家自然科学基金(U1637202，21805006)；中国博士后科学基金资助项目(2016M600041, 2018T110044)；中央高校基本科研业务费专项资金资助(FRF-TP-16-033A1)。

第一作者：杜志鸿(1986—)，男，博士，讲师。

通信作者：赵海雷(1966—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–07–30.　**Revised date:** 2019–08–21.

First author: DU Zhihong (1986–), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zhihongdu@ustb.edu.cn

Correspondentauthor: ZHAO Hailei (1966–), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

固体氧化物燃料电池(SOFCs)能清洁高效地将燃料中的化学能直接转化为电能，可广泛应用在分布式电站、交通运输、家庭热电联供等领域[1−3]。但传统 SOFCs 在高温(850~1 000 ℃)下运行，高的工作温度不仅限制了电池材料的选择，使系统成本增加，还导致电池密封困难、界面反应加剧、电池性能衰减加快，阻碍了 SOFCs 的实用化[3−5]。发展中温(600~800 ℃)燃料电池是解决上述问题，实现 SOFCs 商业化的有效途径[6]。但随着电池运行温度的降低，传统 $La_{1-x}Sr_xMn_{3-\delta}$ (LSM)阴极的极化电阻急剧增大，导致电池输出功率大幅降低，因此急需开发可在中低温下工作的高性能阴极材料[7−8]。

近年来，$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 型双钙钛矿阴极作为一种很有发展潜力的高性能阴极材料，受到本领域研究者的广泛关注[9−11]。在双钙钛矿阴极晶格中，由于离子半径相差较大，Ln 系元素离子与 Ba 离子沿 *c* 轴交替排列，形成 $BaO/CoO_2/LnO_\delta/CoO_2$ 有序结构。为了缓解 Ln–O 层与 Ba–O 层之间的晶格应力，在 Ln–O 层内会产生大量的氧空位[6, 10]。这种独特的晶格结构为氧离子的迁移扩散提供了快速通道，因此该类阴极材料常表现出较高的氧表面交换和体扩散系数[6, 12]。而较多的氧空位以及好的氧离子传输性能有利于阴极氧的电化学还原反应。随着镧系元素离子半径的降低，$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 阴极氧空位浓度逐渐增加，热膨胀系数逐渐降低，但电导率和催化活性也逐渐降低[10, 13−14]。$SmBaCo_2O_{5+\delta}$ 阴极氧空位(约为 0.3~0.4)含量较高，且具有较高的电导率(700 ℃，约 600 S/cm)，是一种比较有前途的中温阴极材料[9, 13]。但该材料的热膨胀系数(21.2×10^{-6} K^{-1})仍然较高，材料催化活性有待进一步改善[9, 15]。此外，目前针对 $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ 阴极的氧表面交换和体扩散动力学性能、阴极氧还原反应限速步骤的研究很少，极大地阻碍了对该类双钙钛矿阴极的进一步优化研究。

本工作以 $SmBaFeCoO_{5+\delta}$ (SBCFO)双钙钛矿阴极材料为基体，系统研究了该材料的晶体结构演变规律、热膨胀特性、电荷传输特性以及电池功率特性。通过电导弛豫法研究了材料的氧表面交换系数和体扩散系数。通过电化学阻抗研究了 SBCFO 阴极交流阻抗谱与氧分压之间的对应关系，揭示了 SBCFO 阴极电极反应的限速步骤，为高性能阴极材料的发开与优化奠定了实验和理论基础。

1 实验

1.1 样品制备

采用柠檬酸-乙二胺四乙酸(EDTA)-硝酸盐燃烧法制备 $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ (SBCFO)阴极粉体。按化学计量比将 Sm_2O_3(纯度为 99.99%，质量分数)、$Ba(NO_3)_2$ (分析纯)、$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (分析纯)、$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (分析纯)、EDTA (分析纯)、柠檬酸(分析纯)等原料依次溶于去离子水中，金属离子与柠檬酸、EDTA 的摩尔比为 1.0:1.5:1.0。用氨水将溶液 pH 值调至 8。所得溶液经水浴加热形成凝胶，将凝胶在烘箱内加热至 250 ℃使其自蔓延燃烧得到蓬松的前驱体粉体。将前驱体粉末充分研磨后在 800 ℃煅烧 6 h，再次研磨后在 1 000 ℃煅烧 10 h 得到 SBCFO 纯相粉体。$La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (LDC)、$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ (GDC)粉体使用相同的方法制备。通过干压法制备条状样品，在 1 250 ℃烧结 4 h 得到 SBCFO 致密样品(致密度达 95%)，用于热膨胀、电导率和电导弛豫测试。采用丝网印刷法，以 Ni/GDC 为阳极、LDC 为阳极与电解质间的缓冲层、$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM)为电解质制备电解质支撑型对称电池和单电池[16]，其中 Ni/GDC 阳极和 SBCFO 阴极的煅烧温度分别为 1 350 和 1 050℃，保温时间 2 h。LSGM 电解质直径为 13 mm，厚度为 300 μm；阳极和阴极的面积为 0.5 cm^2。

1.2 表征

用日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相及其与电解质的化学相容性。采用荷兰 Panalytical 公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪研究材料高温过程中的结构转变规律。样品的致密度采用 Archimedes 排水法测得。使用美国 TA 公司的 Q5000 IR 型热重仪研究材料在高温下的失氧规律。用德国 LEO 公司的 1450 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观结构。采用直流四端引线法测试样品的电导率。通过电导率弛豫法(ECR)测试材料的氧表面交换系数和氧体扩散系数。采用英国输力强公司 1260 与 1287 型电化学工作站测试对称电池的电化学交流阻抗谱和电池功率特性，频率范围为 0.1 Hz~1 MHz，扰动电压为 10 mV，使用 ZView 软件进行数据分析和拟合。

2 结果与讨论

图 1 为在 1 000 ℃空气气氛中煅烧 10 h 后的 $SmBaCoFeO_{5+\delta}$ (SBCFO)阴极 XRD 谱的 Rietveld 精

修图。从图 1 可见，所合成的样品为 SBFCO 纯相，材料具有 *A* 位有序的双钙钛矿结构。借助 GSAS/EXPGUI 软件，分别采用四方晶系(*P* 4/*mmm*)和正交晶系(*P mmm*)模型对 XRD 数据进行 Rietveld 精修[17–19]。精修结果显示 SBCFO 阴极应为 *P mmm* 正交结构，所得晶胞参数如表 1 所示。$SmBaCoFeO_{5+\delta}$ 呈现正交结构主要是由于 Sm–O 层中大量氧空位形成有序结构导致，但在阴极工作温度下，由于材料晶格氧脱出，氧空位浓度增大，氧空位从有序结构转变为无序排列，而材料将转变为高对称性的四方结构，这可从材料的高温 XRD (HT-XRD)结果中看出。图 2 为 SBFCO 在空气气氛中的 HT-XRD 谱。从图 2 可见，SBFCO 在 300℃时转变为四方结构。将 XRD 谱 46°~47°处的衍射峰放大，可以发现在 46.3°左右的 $K_{\alpha1}$ 衍射峰从不对称状(双衍射峰)转变为对称状(单衍射峰)，表明材料从 *P mmm* 转变为对称性更高的 *P* 4/*mmm* 结构。HT-XRD 谱显示样品在 25~1 000 ℃测试区间内均为纯相，材料结构保持稳定，材料未发生分解，表明其具有良好的热稳定性。XRD 谱中样品的衍射峰在升温过程中向小角度偏移，在降温过程中又恢复，这是由于温度升高，晶格原子振动加剧以及晶格氧脱出使材料晶格发生可逆的热膨胀和化学膨胀导致的。但对

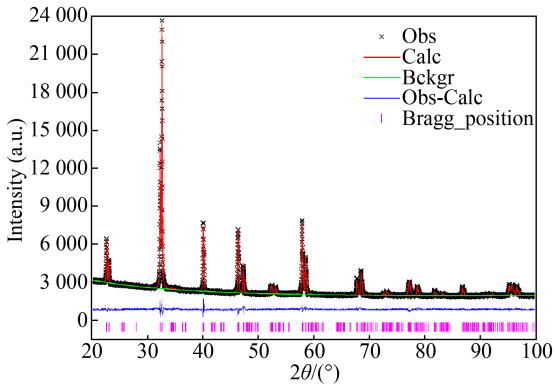


图 1　空气气氛中 1 000 ℃煅烧 10 h 后的 SBCFO 阴极 Rietveld 精修 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns with Rietveld refinement of SBCFO sintered at 1 000 ℃ for 10 h in air

表 1　SBCFO 阴极不同结构模型精修所得晶胞参数

Table 1　Lattice parameters for SMCFO with different models

Structure	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm	*V*/nm^3	χ^2	R_p/%	R_{wp}/%
P mmm	0.390 5	0.781 8	0.766 8	0.234 1	1.225	1.74	2.22
*P*4/*mmm*	0.390 7		0.766 8	0.117 0	1.303	1.78	2.30

a, *b* and *c* are lattice parameters; *V* is lattice volume; χ^2, R_p, and R_{wp} are the error factors for XRD refinement.

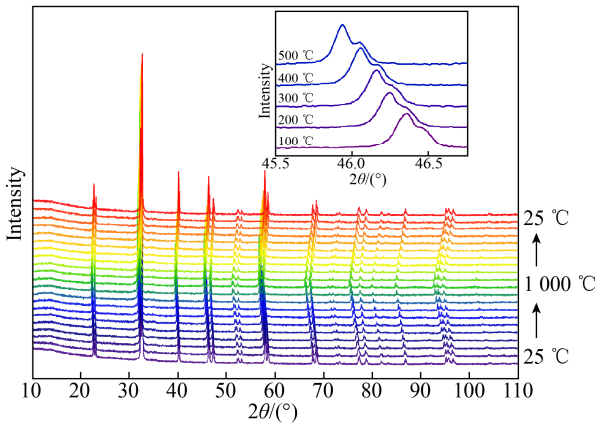


图 2　SBCFO 阴极在空气气氛中的高温 XRD 谱

Fig. 2　High-temperature XRD patterns of SBCFO cathode in air

于燃料电池阴极，较高的热膨胀系数会使阴极与电解质的界面结合变差，在电池组装制备和运行过程中导致电极材料脱落，影响电池的性能和长效运行。

选用致密度达 95%以上的条状样品测试其线热膨胀系数，图 3 为 SBCFO 阴极的热膨胀曲线。对热膨胀曲线做线性拟合可知，材料在 25~200 ℃范围内的热膨胀系数为 15.7×10^{-6} K^{-1}，在 200~900 ℃的热膨胀系数为 19.6×10^{-6} K^{-1}。SBCFO 相较于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (24.6×10^{-6} K^{-1})、$NdBaCo_2O_{5+\delta}$ (23.1×10^{-6} K^{-1})等双钙钛矿阴极[20–21]，热膨胀系数有明显降低，这是由于 Fe—O 键键强大于 Co—O 键，在升温过程中晶格氧的脱出量减少，晶格化学膨胀得到削弱[22]。从图 3 可以看出，样品热膨胀曲线的斜率在 200 ℃附近有一明显转折，这是由材料晶格氧脱出而产生化学膨胀导致的。图 4 为 SBCFO 在空气气氛下的热重(TG)曲线，由图 4 可见，随温度升高材料在约 200 ℃开始出现明显质量损失，这是由 SBCFO 阴极晶格氧脱出造成的，该结果与热膨胀系数测试结果十分一致，条状样品在 200 ℃后热

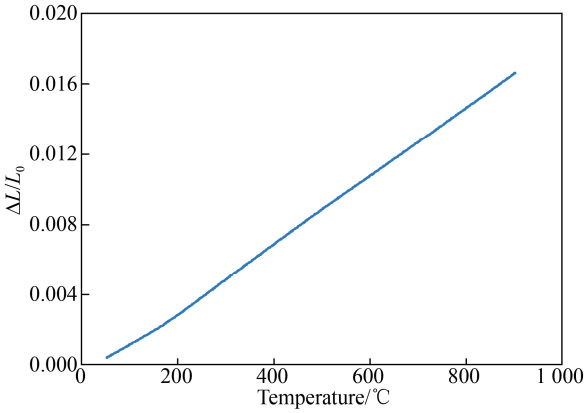


图 3　空气气氛下 SBCFO 材料的热膨胀曲线

Fig. 3　Thermal expansion curve of SBCFO in air

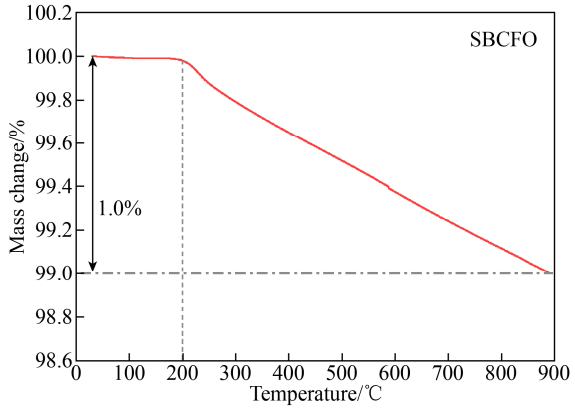


图 4 SBCFO 阴极在空气中的热重曲线

Fig. 4 TG curve of SBCFO cathode in air

膨胀曲线斜率发生转折，样品因晶格失氧产生化学膨胀导致材料热膨胀系数升高。SBCFO 材料的热重曲线也与 HT-XRD 结果吻合。随温度升高，样品失氧，Sm–O 层的氧空位浓度升高并从有序结构转变为无序结构，样品在 300 ℃后转变为四方结构(见图 2)。

图 5 为 SBCFO 材料与 LSGM 电解质的化学相容性测试结果。从图 5 可以看出，SBCFO 与 LSGM 的混合物在 1 000 ℃煅烧 5 h 后，SBFCO 与 LSGM 的衍射峰保持完整，XRD 谱中未检测到新的衍射峰，表明 SBCFO 材料与 LSGM 具有良好的化学相容性。

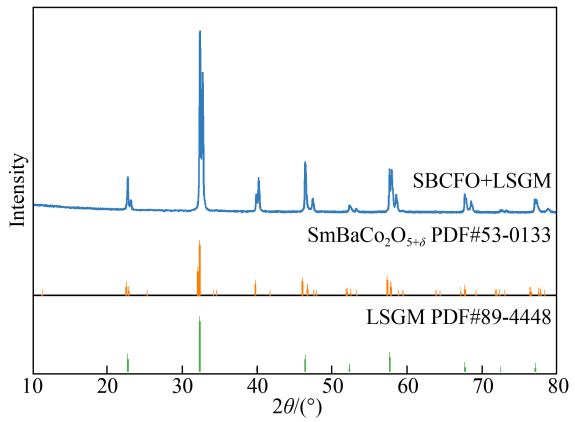


图 5 SBCFO 与 LSGM 在空气中 1 000 ℃煅烧 5 h 后的化学相容性

Fig. 5 Chemical compatibility between SBCFO and LSGM after calcining at 1 000 ℃ for 5 h in air

图 6 为 SBCFO 阴极在空气中气氛中电导率随温度的变化曲线。从图 6 可以看出，在低温段(150~600 ℃)，样品电导率随温度升高而增加，在 600 ℃附近达到最大值后(142 S/cm)，电导率随温度上升开始减小。SBCFO 材料在中温段(600~800 ℃)的电导率均大于 100 S/cm，满足燃料电池对阴极材料导电能力的要求[23]。材料电导率 Arrhenius 曲线在低温段遵从线性关系，表明材料在该温度范围内遵循小极化子导电机制，活化能为 0.273 eV。高温段电导率则偏离线性关系，这是由于材料中大量晶格氧脱出导致的。高温下，样品大量晶格氧脱出，在材料内部释放出自由电子并使氧空位浓度增加，自由电子与材料中电子空穴(载流子)结合，导致材料内部的载流子浓度降低，而氧空位增加导致电子传输通路减少，两个因素共同导致材料的电导率在高温区间随温度升高而下降。

阴极材料的氧表面交换系数 K 和体扩散系数 D 是评价阴极材料催化氧分子还原反应和氧离子传输性能的两个重要参数，本实验通过电导弛豫法获取材料的 K 和 D 值[24–25]，结果如图 7 所示。SBCFO 材料的电导率达到平衡所需的时间随着温度升高而减小，对各个温度的弛豫曲线进行拟合可得各温度下的 K 和 D 值(见表 2)。拟合所得 SBCFO 阴极的氧表面交换系数和体扩散系数分别达到 10^{-3}~10^{-4} cm/s 和 10^{-6} cm^2/s 数量级，表明该材料的氧表面交换速率和体扩散速率都较快，SBCFO 阴极具有较好的电化学性能。作 K 和 D 的 Arrhenius 曲线(图 8)，可分别计算出氧表面交换和体扩散过程的活化能分别为 1.57 eV 和 0.68 eV。SBCFO 双钙钛矿阴极具有独特的层状结构，在 Sm–O 层内存在大量氧空位，有利于氧离子的快速迁移，因此氧离子的迁移活化能较低。本实验测得的氧体扩散系数活化能与通过第一性原理计算所得的双钙钛矿阴极氧离子迁移活化能数值接近，介于纯钴基和纯铁基材料之间[26]。

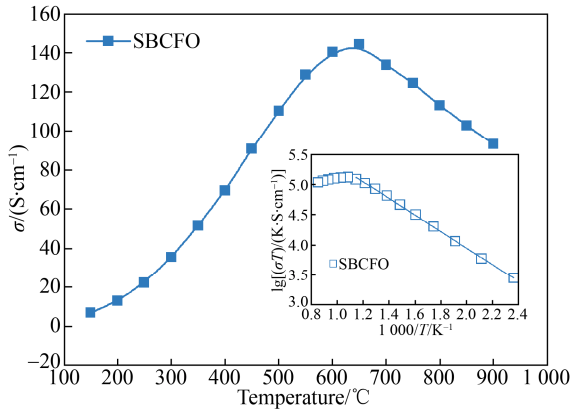


图 6 空气气氛下 SBCFO 阴极电导率 σ 随温度变化曲线以及电导率 Arrhenius 曲线

Fig. 6 Electrical conductivity and Arrhenius plot of SBCFO as a function of temperature in air

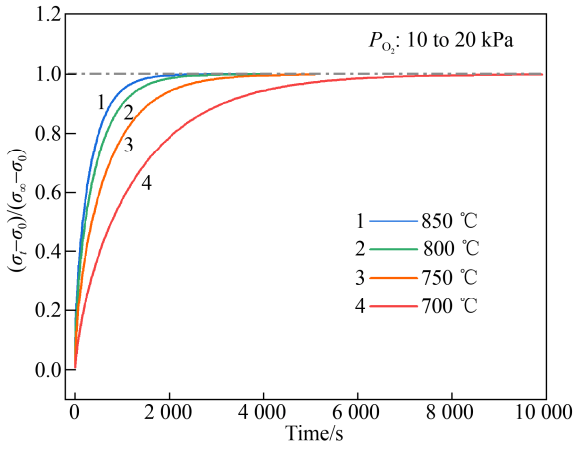


图 7　归一化的 SBCFO 阴极电导弛豫曲线

Fig. 7　Normalized ECR curves of SBCFO after immediate change the oxygen partial pressure from 10 to 20 kPa

表 2　SBCFO 不同温度下的氧表面交换系数 *K* 和体扩散系数 *D*

Table 2　Surface oxygen exchange coefficients *K* and bulk diffusion coefficients *D* of SBCFO at different temperatures

T/℃	*K*/(cm·s^{-1})	*D*/(cm^2·s^{-1})
850	2.0×10^{-3}	5.7×10^{-6}
800	1.5×10^{-3}	3.8×10^{-6}
750	9.1×10^{-4}	3.0×10^{-6}
700	1.6×10^{-4}	1.9×10^{-6}

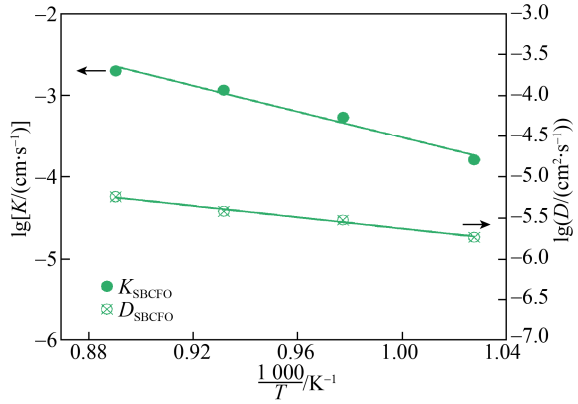


图 8　SBCFO 阴极氧表面交换系数 *K* 及体扩散系数 *D* 的 Arrhenius 曲线

Fig. 8　Arrhenius plots of surface exchange coefficient *K* and bulk diffusion coefficient *D* for SBCFO cathode

图 9 为 SBCFO/LSGM/SBCFO 对称电池阴极的 SEM 照片。从图 9 可见，SBCFO 阴极具有良好的孔隙结构，有利于氧气的迁移扩散。阴极颗粒细小均匀，颗粒粒径在 1~2 μm 左右，颗粒之间结合紧密，SBCFO 阴极与 LSGM 电解质的界面结合良好。图 10a 为 SBCFO/LSGM/SBCFO 对称电池极化阻抗谱，可以看出对称电池极化阻抗曲线由 1 个小的高频弧和 1 个大的低频弧构成，因此采用 $LR_O(Q_HR_H)(Q_LR_L)$

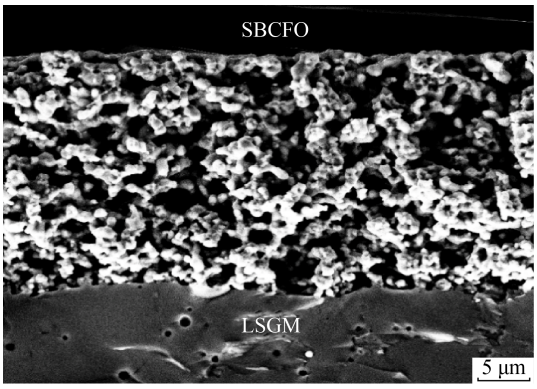
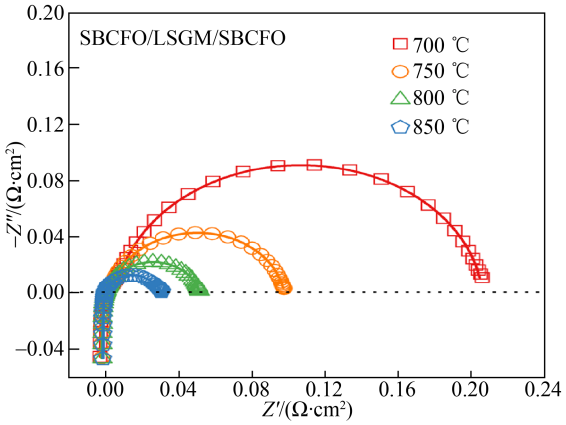
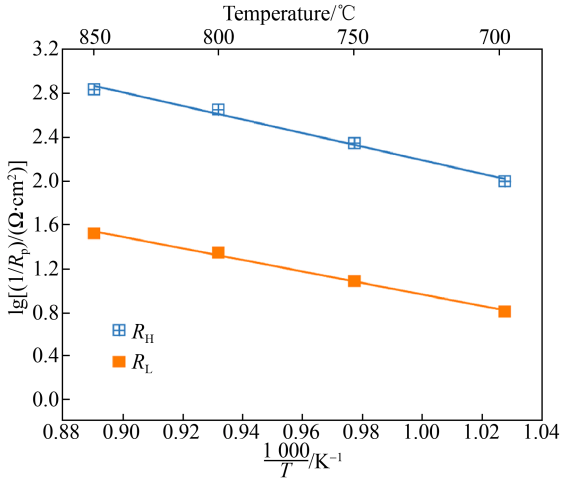


图 9　SBCFO/LSGM/SBCFO 对称电池断面 SEM 照片

Fig. 9　SEM micrograph of the cross-section of SBCFO/LSGM/SBCFO symmetrical cell



(a) Impedance spectra



(b) Arrhenius plots

R_H and R_L are the polarization resistances of the arcs at high and low frequencies.

图 10　空气中 SBCFO/LSGM/SBCFO 对称电池极化阻抗谱和 R_H 与 R_L 极化电阻 Arrhenius 曲线

Fig. 10　Impedance spectra of SBCFO/LSGM/SBCFO symmetrical cell in air and Arrhenius plots of R_H and R_L

拟合电路对 SBCFO 的极化阻抗谱进行拟合。图 10a 中 Ohmic 阻抗 R_O 被扣除以更好地对比不同温度下

极化电阻的变化规律，直观地看出，SBCFO 样品的半圆弧随温度上升而逐渐减小，在 700、750、800、850 ℃下，空气(50 mL/min)气氛中，拟合所得极化电阻分别为 0.210、0.100、0.054、0.032 Ω·cm^2，表现出较低的极化阻抗值。图 10b 为高/低频弧极化电阻的 Arrhenius 曲线，可以看出高频阻抗 R_H 和低频阻抗 R_L 均随着温度的上升而下降，表明所对应的电极反应为热激发过程，其活化能分别为 1.227 和 1.042 eV。表 3 为对称电池 SBCFO/LSGM/SBCFO 在各温度下阻抗谱的拟合结果。从表 3 可以看出，低频弧 R_L 远远大于高频弧 R_H，且极化阻抗主要由低频阻抗贡献。从高、低频弧的电容数值可知，SBFCO 的高频特征电容 C_H 处在 10^{-2}~10^{-1} F/cm^2 数量级，特征频率 f_H 处在 10^3~10^4 Hz 范围，表明该过程可能对应电荷转移过程。低频弧的电容 C_L 与特征频率 f_L 的数量级分别为 10^{-1}~10^0 F/cm^2 和 10^0~10 Hz，表明该过程可能与氧分子在电极表面的解离过程相关[27]。

表 3 SBCFO/LSGM/SBCFO 对称电池极化阻抗

Table 3 Polarization resistances of the symmetrical cell SBCFO/LSGM/SBCFO

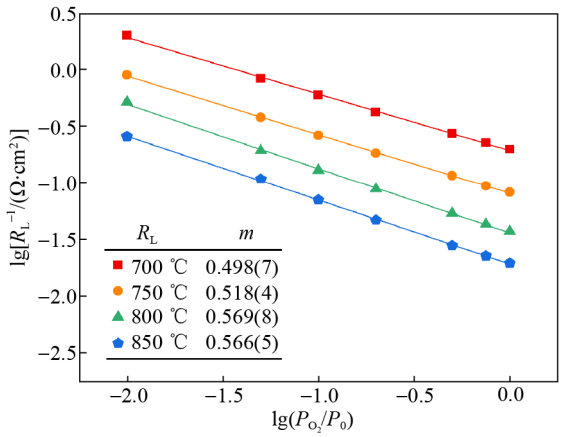
T/℃	R_H/(mΩ·cm^2)	C_H/(mF·cm^{-2})	f_H/Hz	R_L/(mΩ·cm^2)	C_L/(mF·cm^{-2})	f_L/Hz	R_{ASR}/(mΩ·cm^2)
700	13	14	849.7	197	327	2.5	210
750	6	15	1 681.8	94	299	5.7	100
800	3	33	1 836.4	51	259	11.9	54
850	1	75	1994.3	31	204	25.4	32

T is temperature. R_H, R_L, C_H, C_L, f_H and f_L are the polarization resistances, characteristic capacitances and frequencies of the arcs at high and low frequencies, respectively. R_{ASR} is area specific resistance of the symmetrical cell.

由于低频弧 R_L 的所占的比重很大，为确定其所对应的具体电极反应过程，本实验研究了不同氧分压条件下 SBFCO 阴极低频弧 R_L 随氧分压的变化规律，结果如图 11 所示。根据极化阻抗与氧分压之间的关系，公式(1)[28–29]：

$$1/R_p \propto P_{O_2}^m \quad (1)$$

其中：R_p 为极化电阻；P_{O_2} 为氧分压；m 为相关系数。



P_0 is 0.1 MPa.

图 11 不同温度下 SBCFO 阴极 R_L 随氧分压变化关系

Fig. 11 R_L of the SBCFO cathode as a function of the oxygen partial pressure at different temperatures

计算拟合曲线斜率即可得到 m。m 值通常为 1.00、0.50 和 0.25，分别对应的电极反应过程为氧分子在电极表面的吸附过程($O_{2,\,g}$↔$O_{2,\,ads}$)、吸附氧分子离解成吸附原子氧的过程($O_{2,\,ads}$↔$2O_{ads}$)以及电荷转移反应过程 $O_{ads} + 2e' + V_O^{\cdot\cdot} \leftrightarrow O_O^{\times}$。从图 11 可见，在各个温度下 R_L 随氧分压变化曲线的斜率值 m 均约为 0.50，表明该过程对应分子氧的解离过程。因此可以确定，SBFCO 阴极电极反应过程中的限速步骤，是电极表面的吸附氧分子解离成氧原子的过程。

实验以 Ni-GDC 为阳极，LSGM (300 μm)为电解质，SBCFO 为阴极，制备电解质支撑型单电池 Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO，表征 SBCFO 阴极的电池工作特性。以湿润(含 3% H_2O)的 H_2(流速为 80 mL/min)为燃料，空气(流速为 100 mL/min)作氧化剂。单电池功率密度曲线如图 12 所示，800 ℃时电池的开路电压处于 1.10 V 附近，与理论开路电压(1.13 V)十分接近，表明电池的密封良好。从图 12 可见，在 850、800、750 和 700 ℃时，电池的最高功率分别达到 992、831、650 和 465 mW/cm^2。图 13 为不同温度下单电池在开路条件下的阻抗谱。从图 13 可见，单电池的极化电阻较小，电池阻抗中电解质的 Ohmic 电阻贡献较大。可以预测，当进一步减薄 LSGM 的厚度或采用阳极支撑型电池，电池功率密度可进一步提高。图 14 为单电池测试后的微观截面，从图 14 可见，阴极与阳极具有良好的多孔结构，并与电解质结合紧密。电池测试后，阴极层与电解质结合良好，未发现阴极脱落的现象，表明 SBCFO 与 LSGM 电解质的界面结合牢固。但由于 SBCFO 热膨胀系数仍大于 LSGM 电解质，因此在实际应用中需要进一步降低该阴极的热膨胀系数。

尽管如此，SBCFO 仍表现出非常优异的电化学催化活性，是一种非常有发展潜力的中温固体氧化物燃料电池阴极材料。

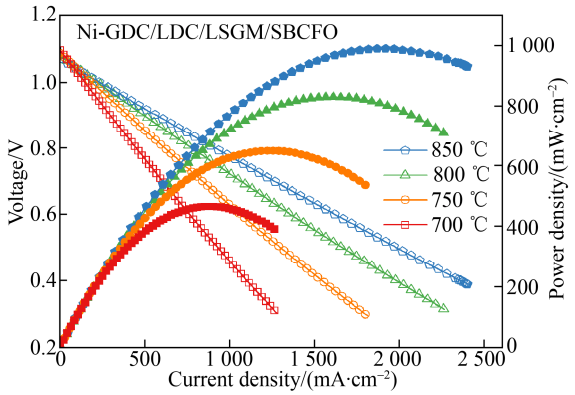


图 12　不同温度下 Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO 单电池电流电压及功率密度曲线

Fig. 12　Current *vs.* voltage (*I*–*V*) and power density (*I*–*P*) curves of Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO single cell

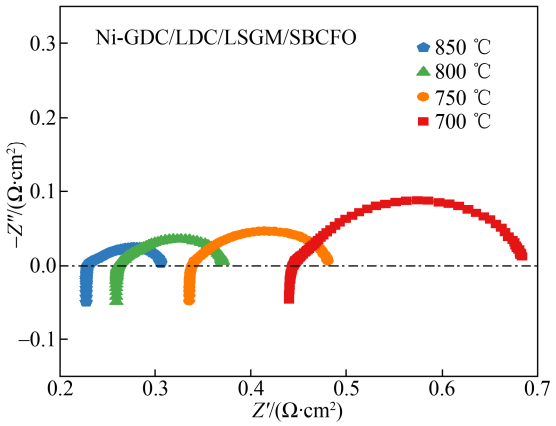


图 13　不同温度下 Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO 单电池在开路条件下的交流阻抗谱

Fig. 13　Impedance spectra of Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO single cell under open circuit

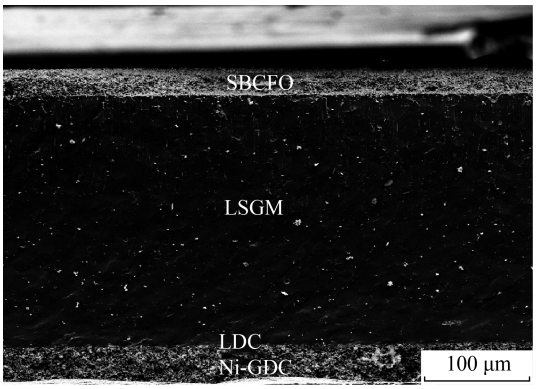


图 14　Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO 单电池测试后的断面 SEM 照片

Fig. 14　SEM micrograph of the cross-section of tested Ni-GDC/LDC/LSGM/SBCFO single cell

3　结论

1) SBCFO 在常温下为 *P mmm* 正交结构，在 300℃左右会转变变成 *P* 4/*mmm* 四方结构。SBCFO 阴极在 25~200 ℃范围内的热膨胀系数为 15.7×10^{-6} K^{-1}，在 200~900 ℃的热膨胀系数为 19.6×10^{-6} K^{-1}。SBCFO 材料与 LSGM 电解质在 1 000 ℃具有良好的化学相容性。

2) SBCFO 材料在中温段(600~800 ℃)的电导率均大于 100 S/cm，满足燃料电池对阴极材料导电能力的要求。SBCFO 材料具有较高的氧表面交换系数 *K* 和体扩散系数 *D*，在 700~850 ℃温度范围内分别达到 10^{-3} 和 10^{-6} cm^2/s 数量级，表现出优异的氧表面交换和氧传输特性。

3) SBFCO 阴极电极反应过程的限速步骤是阴极表面吸附氧分子解离成氧原子的过程。SBCFO 阴极具有较小的极化阻抗，在 800 ℃时仅为 0.054 Ω·cm^2。800 ℃时，LSGM 电解质支撑型单电池最大功率密度达到 831 mW/cm^2，表明 SBFCO 是一种很有发展潜力的新型 SOFC 中低温阴极材料。

参考文献:

[1] SINGHAL S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications[J]. Solid State Ionics, 2002, 152–153: 405–410.

[2] BRETT D J, ATKINSON A, BRANDON N P, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37: 1568–1578.

[3] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. Science, 2011, 334: 935–939.

[4] STEELE B C, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414: 345–352.

[5] MOLENDA J, ŚWIERCZEK K, ZAJĄC W. Functional materials for the IT-SOFC[J]. J Power Sources, 2007, 173(2): 657–670.

[6] TARANCÓN A, BURRIEL M, SANTISO J, et al. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem, 2010, 20(19): 3799–3813.

[7] SKINNER S J. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes[J]. Int J Inorg Mater, 2001, 3: 113–121.

[8] JIANG S P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 6799–6833.

[9] PELOSATO R, CORDARO G, STUCCHI D, et al. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A brief review[J]. J Power Sources, 2015, 298: 46–67.

[10] KIM J H, MANTHIRAM A. Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: an overview and perspective[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 24195–24210.

[11] 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]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(48): 13064–13067.
[12] CHRONEOS A, YILDIZ B, TARANCÓN A, et al. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4: 2774–2789.
[13] KIM J H, MANTHIRAM A.$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155: B385–B390.
[14] ZHANG K, GE L, RAN R, et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs[J]. Acta Mater, 2008, 56: 4876–4889.
[15] KIM J H, BAE J, CASSIDY M, et al. $SmBaCo_2O_{5+\delta}$and $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$, potential cathode materials for IT-SOFC[J]. ECS Transactions, 2009, 25(2): 2707–2715.
[16] DU Z, YAN C, ZHAO H, et al. Effective Ca-doping in $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2017, 5: 25641–25651.
[17] LARSON A C, DREELE R B, TOBY B. General structure analysis system-GSAS/EXPGUI[J]. Report LAUR, 1994: 748.
[18] TOBY B H. A graphical user interface for GSAS[J]. J Appl Crystallogr, 2001, 34: 210–213.
[19] AKSENOVA T V, GAVRILOVA L Y, YAREMCHENKO A A, et al. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ and $SmBaCo_2O_{5+\delta}$[J]. Mater Res Bull, 2010, 45: 1288–1292.
[20] ZHAO L, SHEN J, HE B, et al. Synthesis, characterization and evaluation of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36: 3658–3665.
[21] AKSENOVA T V, GAVRILOVA L Y, TSVETKOV D S, et al. Crystal structure and physicochemical properties of layered perovskite-like phases $LnBaCo_2O_{5+\delta}$[J]. Russ J Phys Chem A, 2011, 85: 427–432.
[22] WANF Z, PENG R, ZHANG W, et al. Oxygen reduction and transport on the $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ cathode in solid oxide fuel cells: a first-principles study[J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 12932–12940.
[23] SUN C, HUI R, ROLLER J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review[J]. J Solid State Electrochem, 2010, 14: 1125–1144.
[24] HU B, WANG Y, ZHU Z, et al. Measuring oxygen surface exchange kinetics on mixed-conducting composites by electrical conductivity relaxation[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 10296–10302.
[25] GOPAL C B, HAILE S M. An electrical conductivity relaxation study of oxygen transport in samarium doped ceria[J]. J Mater Chem A, 2014, 2: 2405–2417.
[26] AKANDE S O, BOULFRAD S, SCHWINGENSCHLÖGL U. Intrinsic defect processes and O migration in $PrBa(Co/Fe)_2O_{5.5}$[J]. J Mater Chem A, 2016, 4: 3560–3564.
[27] CHEN D, RAN R, ZHANG K, et al. Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode on samarium-doped ceria electrolyte[J]. J Power Sources, 2009, 188(1): 96–105.
[28] TAKEDA Y, KANNO R, NODA M, et al. Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134: 2656–2661.
[29] ESCUDERO M J, AGUADERO A, ALONSO J A, et al. A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy[J]. J Electroanal Chem, 2007, 611(1–2): 107–116.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



赵海雷，北京科技大学，教授，博士研究生导师。1993 年 3 月北京科技大学获博士学位。1999–2001 年日本从事博士后研究工作。2003、2004、2015 年分别于香港中文大学、美国波士顿大学、美国佐治亚理工学院访学交流。2007 年入选教育部新世纪人才计划。北京市新能源材料与技术重点实验室常务副主任，北京硅酸盐学会副理事长，中国硅酸盐学会固态离子学会理事。主要研究方向包括锂(钠)离子电池、固体氧化物燃料电池、混合导体分离膜、液态金属电池等。



杜志鸿，北京科技大学讲师。2016 年 1 月毕业于北京科技大学，获材料科学与工程专业博士学位。同年留校工作至今，并于 2017–2018 年赴波兰 AGH 科技大学访学一年。曾获中国硅酸盐学会第二届优秀博士论文提名奖。主要研究领域：固体氧化物燃料电池、锂-钠离子电池、全固态电池电解质、透氧膜材料等。先后主持并参与国家重点研发计划项目、国家自然科学基金青年项目、博士后科学基金面上项目、博士后科学基金特别资助项目。