第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200428

无 Co 双钙钛矿结构中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ 及其性能优化

付大伟[1]，金芳军[2]，贺天民[1]

(1. 吉林大学新型电池物理与技术教育部重点实验室，吉林大学物理学院，长春 130012；
2. 长春理工大学理学院，长春 130022)

摘　要：用溶胶–凝胶法合成了无 Co 的双钙钛矿 $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ (SBFN)阴极材料，并引入 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)电解质材料制备复合阴极，降低热膨胀系数和优化性能。研究表明：SBFN 在 30~900 ℃的平均热膨胀系数为 14.1×10^{-6} K^{-1}，SBFN–SDC15 (质量比为 85:15)复合阴极的平均热膨胀系数降为 12.0×10^{-6} K^{-1}。SBFN 在 425 ℃时电导率具有最大值，为 48 S/cm。700 ℃时 SBFN|SDC|SBFN 对称电池的界面极化阻抗(R_p)为 0.386 Ω·cm^2。在 SBFN 中引入 SDC 可以改善其电化学性能，SBFN–SDC10 (质量比为 90:10)复合阴极具有最低的 R_p，为 0.224 Ω·cm^2。800 ℃时，以 SBFN 和 SBFN–SDC10 为阴极的单电池，最大功率密度分别为 367.6 mW/cm^2 和 507.8 mW/cm^2。

关键词：固体氧化物燃料电池；双钙钛矿；无钴阴极；热膨胀系数
中图分类号：TM911.46　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)01–0034–08
网络出版时间：2020–12–17



Performance and Optimization of Cobalt-free Double Perovskite Cathode $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells

FU Dawei[1], *JIN Fangjun*[2], *HE Tianmin*[1]

(1. Key Laboratory of Physics and Technology for Advanced Batteries, Ministry of Education, College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: A cobalt-free double-perovskite cathode $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ (SBFN) was synthesized by a modified sol–gel process, and $SmBaFeNiO_{5+\delta}$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SBFN–SDC) composite cathodes were applied to reduce the thermal expansion coefficient (TEC) and improve the electrochemical performance. The average TEC of SBFN is 14.1×10^{-6} K^{-1} in air at 30–900 ℃, while the SBFN–SDC15 (the mass ratio is 85:15) composite cathode shows the lowest average TEC of 12.0×10^{-6} K^{-1}. The maximum conductivity of SBFN is 48 S/cm at 425 ℃. The polarization resistance (R_p) of SBFN is 0.386 Ω·cm^2 at 700 ℃ on SDC electrolyte. Introducing SDC to SBFN can increase the electrochemical catalytic activity of the cathode materials. SBFN–SDC10 (the mass ratio is 90:10) composite cathode has the lowest R_p, which is 0.224 Ω·cm^2 at 700 ℃. The maximum power densities of Ni–SDC|SDC|SBFN and Ni–SDC|SDC|SBFN–SDC10 single cells are 367.6 mW/cm^2 and 507.8 mW/cm^2 at 800 ℃, respectively.

Keywords: solid oxide fuel cells; double perovskite; cobalt-free cathode; thermal expansion coefficient

世界能源危机和全球环境污染是目前人类所面临的两大难题。开发可替代传统化石燃料的新型清洁能源对解决上述问题具有重要意义。固体氧化物燃料电池(SOFC)在众多新能源系统中有其独特的优势：低污染、能量转换效率高、无需贵金属作催化剂和燃料适应性广泛等。传统的 SOFC 需要工作

收稿日期：2020–06–18。　修订日期：2020–08–16。
基金项目：吉林省自然科学基金(20180101073JC)。
第一作者：付大伟(1976—)，男，博士，副教授。
通信作者：贺天民(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–18.　**Revised date:** 2020–08–16.
First author: FU Dawei (1976–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: fudw@jlu.edu.cn
Correspondent author: HE Tianmin (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hetm@jlu.edu.cn

在 800~1 000 ℃，高的工作温度会导致电池组件间发生化学反应、电池制备成本高和长期工作稳定性差等问题，由此限制了其在 SOFC 的实际应用。

近年来，人们一直在致力于将 SOFC 的工作温度降低到 600~800 ℃的中温(IT)范围。但随着工作温度的降低，传统阴极材料 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的催化活性也大幅下降，严重地影响了电池的输出性能[1]。$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln=La，Pr，Nd，Sm，Gd，Y；LnBCO)双钙钛矿结构氧化物在中温范围内呈现出优秀的离子–电子混合导电性能及高的氧表面交换和体扩散系数，成为倍受青睐的 IT-SOFC 阴极材料[2−7]。然而 LnBCO 阴极材料具有较高的热膨胀系数(TEC)，制约了其在 IT-SOFC 中的应用。如，LnBCO (Ln = Pr，Nd，Sm，Gd)在 30~1 000 ℃内的平均 TEC 为 21.5×10^{-6}~17.6×10^{-6} K^{-1}[4]，明显高于 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) (11.5×10^{-6} K^{-1}) 和 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) (11.4×10^{-6} K^{-1}) 等常用电解质材料的 TEC[8]。LnBCO 材料具有较高的 TEC 主要归因于 2 个方面：1) 随着温度升高，Co^{3+}由低自旋态向中自旋态到高自旋态转变，引起 CoO_6 八面体体积增大，产生晶格膨胀；2) Co 离子热还原过程中所产生的大量氧空位也会导致晶格膨胀[9−10]。因此，降低 LnBCO 中 Co 的含量是一种降低 LnBCO 材料 TEC 的有效策略。研究发现：以过渡金属 Fe、Cu、Ni 和 Mn 部分替代 Co，可以明显降低 LnBCO 的 TEC[11−18]。但是随着 LnBCO 中 Co 元素被替代，其电化学催化性能也出现了不同程度的降低。如，在 $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (Ln=Pr，Nd；x=0，1)中，当 x=0 时，PrBCO 和 NdBCO 阴极的 TEC 分别为 21.5×10^{-6} K^{-1} 和 21.0×10^{-6} K^{-1}，界面极化阻抗(R_p)为 0.025 Ω·cm^2 和 0.029 Ω·cm^2；当 x = 1 时，$LnBaCoFeO_{5+\delta}$ (Ln=Pr，Nd) 的 TEC 依次降为 21.0×10^{-6} K^{-1} 和 19.5×10^{-6} K^{-1}，而 R_p 则分别增加到 0.049 Ω·cm^2 和 0.062 Ω·cm^2[4, 19]。此外，用过渡金属完全替代 Co，开发无 Co 的双钙钛矿结构阴极材料则有望大幅降低材料的 TEC。Zhang 等[20]的研究表明：无 Co 的 $SmBaMn_2O_{5+\delta}$ 在 200~900 ℃的 TEC 为 14.9×10^{-6} K^{-1}，低于 SmBCO 阴极材料的 TEC (在 30~1 000 ℃为 19.1×10^{-6} K^{-1} [4])；而 $GdBaFe_2O_{5+\delta}$ 在 100~900 ℃的 TEC 只有 9.2×10^{-6} K^{-1}，远小于同温度区间内 GdBCO 的 TEC[21]。

作为另一种选择，引入电解质形成复合阴极，也可以有效地降低材料的 TEC[4, 17, 22−24]。研究表明：复合阴极可以增加阴极材料中的离子导电相，提高氧离子传输性能，扩展三相界面的有效面积，从而提高了氧还原反应速率，改善了阴极材料的电化学催化性能[4, 17, 22−25]。在阴极材料中引入适量 TEC 较低的电解质材料在降低复合阴极材料 TEC 的同时，还有助于改善复合阴极与电解质界面间的结合，进而提高了电池界面结构的可靠性和输出性能[4, 17, 22−24]。如，$PrBaCoFeO_{5+\delta}$–SDC 复合阴极在 700 ℃时的 R_p 由未经复合时的 0.211 Ω·cm^2 降低到 0.146 Ω·cm^2 (40% SDC，质量分数)，30~1 000 ℃的平均 TEC 则由未经复合时的 21.0×10^{-6} K^{-1} 降低到 17.8×10^{-6} K^{-1} (50% SDC，质量分数) [17]。$EuBa_{0.98}Co_2O_{5+\delta}$–SDC 复合阴极在 700 ℃的 R_p 由未经复合时的 0.095 Ω·cm^2 降低到 0.028 Ω·cm^2 (20% SDC，质量分数)，100~750 ℃的平均 TEC 则由未经复合时的 17.7×10^{-6} K^{-1} 降低到 13.7×10^{-6} K^{-1} (40% SDC，质量分数) [23]。因此，在阴极材料中加入具有离子导电性能和较低 TEC 的电解质材料制成复合阴极，也是进一步优化阴极材料性能的有效手段。

在 LnBCO 系列阴极材料中，TEC 及电催化活性均呈现出从高到低 PrBCO，NdBCO，SmBCO，GdBCO 的规律[4]。SmBCO 在该系列阴极材料中兼具较低的 TEC 及适宜的催化性能，故在本研究中以等摩尔比的 Fe 和 Ni 取代了 SmBCO 中的 Co 元素，制备出无 Co 的 $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ (SBFN)双钙钛矿阴极材料，并对其结构和相关性能进行了研究。在此基础上，制备出 SBFN–SDC 复合阴极材料，进一步优化了复合阴极材料的性能。

1　实验

1.1　样品制备

采用文献[15]详述的溶胶–凝胶法合成样品 SBFN。将 150 ℃烘烤 6 h 所形成的蓬松干胶研磨成细粉，分别于 800 ℃和 1 000 ℃在空气气氛下煅烧 10 h，然后在 1 350 ℃空气气氛下烧结 15 h 得到最终样品。按照 SBFN 与 SDC 的质量比分别为 95:5、90:10 和 85:15 混合后研磨 2 h，制备出相应的复合阴极材料(简称为样品 SBFN–SDC5、样品 SBFN–SDC10 和样品 SBFN–SDC15)。

1.2　样品表征

采用日本 Rigaku D/Max-2550 γA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测试样品室温下的物相结构及其与电解质材料的化学兼容性。采用德国产 NETZSCH DIL 402C 热膨胀分析仪测试直径为 6.0 mm、高约为 5.0 mm 的圆柱形样品 SBFN 及样品 SBFN–SDC 在

30~900 ℃的 TEC。采用北京恒久 HCT-3 HENVEN 热分析仪对样品 SBFN 进行热重分析。采用上海乾峰电子仪器有限公司的 SB118 型精密直流电流源和 PZ158 型直流数字电压表，用 van der Pauw 四电极法测试样品在 300~850 ℃的电导率。采用日本产 JSM-IT500A 扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观结构。采用上海辰华 CHI604D 电化学分析仪测试样品 SBFN 及样品 SBFN–SDC 在 650~800 ℃的电化学阻抗谱和单电池性能。电化学阻抗谱测试样品为 SDC 电解质薄片(厚度为 0.30 mm)支撑的对称电池，测试频率范围 0.1~1.0×10^5 Hz，交流幅值 10 mV。以 NiO 与 SDC 按质量比 65:35 混合的粉末为阳极、0.30 mm 厚的 SDC 薄片为电解质、SBFN 或 SBFN–SDC 为阴极，测试了电解质支撑的单电池输出性能。测量时阳极一侧持续通入流量为 100 mL/min 的干燥 H_2，阴极一侧为静态空气。

2 结果与讨论

2.1 物相结构及化学兼容性

图 1 为 1 350 ℃烧结 15 h 后的样品 SBFN 在室温下的 XRD 谱。为了便于分析样品的结构特征，图 1 中还给出了 SmBCO[4]和 $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ (GBFN)[26]的 XRD 谱。从图 1 可见，样品 SBFN 为单相的双钙钛矿结构。由图 1 中 3 种样品的 XRD 谱比较可见，SmBCO 的 XRD 谱在约 46.5°有明显的衍射峰劈裂现象，在 46.5°和 77.5°衍射峰的半高宽明显大于 GBFN 和 SBFN，这些特征是形成正交结构的明显标志[11, 13, 27]。样品 SBFN 的 XRD 谱在这些特征上与 SmBCO 不同，但是与 GBFN 相似。研究表明 GBFN 具有四方结构[26]，由此可以推

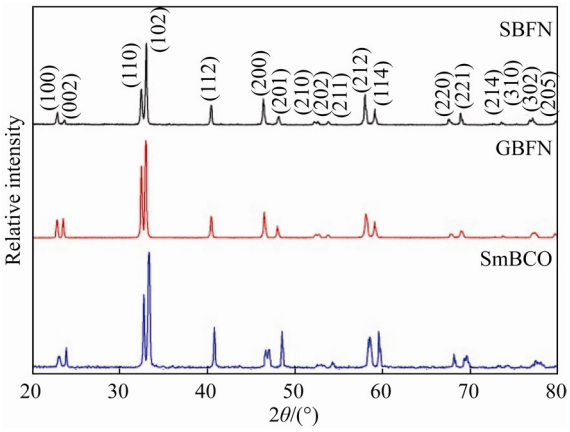


图 1 SBFN、GBFN 和 SmBCO 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $SmBaFeNiO_{5+\delta}$ (SBFN), $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ (GBFN) and SmBCO

断出样品 SBFN 也具有四方结构(空间群为 *P*4/*mmm*)。由 JADE 软件计算所得的晶格参数为：*a*=0.389 1 nm，*c*=0.770 0 nm，*V*=0.116 6 nm^3。

图 2 为 SBFN 与 SDC 混合粉末(质量比 1:1)在 950 ℃煅烧 10 h 后的 XRD 谱。从图 2 可见，SBFN 与 SDC 混合粉末的 XRD 谱中各衍射峰分别属于 SBFN 和 SDC，没有出现新的衍射峰及衍射峰位的偏移，说明 SBFN 和 SDC 在此条件下具有良好的化学兼容性。所以 SBFN 可以采用 SDC 为电解质制备电池和复合阴极。

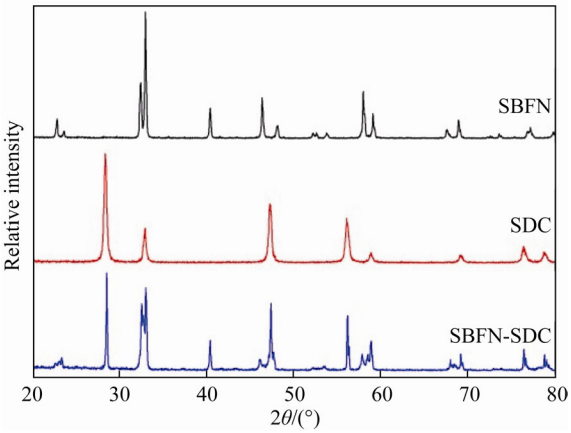


图 2 SBFN 与 SDC 混合粉末在空气中 950 ℃煅烧 10 h 后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of SBFN–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) mixture after calcining at 950 ℃ for 10 h in air

2.2 热重及热膨胀性能

图 3 为样品 SBFN 在 100~900 ℃的热重曲线。从图 3 可见，样品 SBFN 在 320 ℃以下有缓慢的质量下降，这是因为样品中所吸附的 O_2、CO_2 和 H_2O 随温度升高而逐渐失去。样品 SBFN 的质量从 320 ℃开始出现明显的下降，这是由于 B 位高价金属离子在升温过程中还原为低价金属离子及晶格失氧所致。

在 SBFN 阴极中，以 Fe 和 Ni 完全取代了 SmBCO 中的 Co 元素，这使得无 Co 的 SBFN 材料的热膨胀性能不再受 Co 离子自旋态的转变所影响。

此外，Fe—O 键相对于 Co—O 键具有更高的键能，Fe—O 原子间的结合力比 Co—O 原子间的结合力更强，削弱了升温过程中的晶格膨胀，使得材料的 TEC 明显降低[11]。作为无 Co 的阴极材料，样品 SBFN 的 TEC 不但相对于 LnBCO 系列阴极材料有明显的降低，而且相对于前文提到的其他方式改性的 LnBCO 基阴极材料的 TEC 也有所下降[11–18]，表明

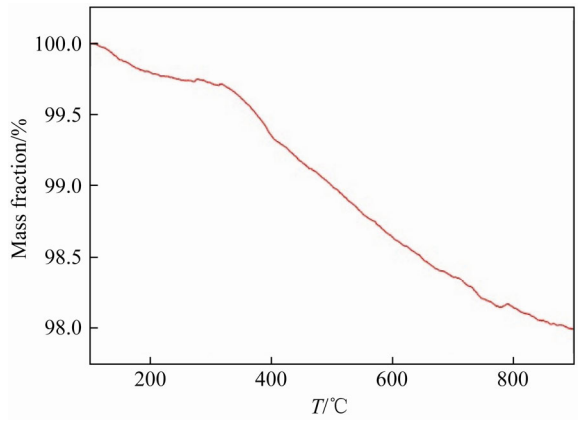


图 3　样品 SBFN 在 100~900 ℃的热重曲线

Fig. 3　Thermogravimetric analysis curve of SBFN sample at 100–900 ℃

制备无Co的阴极材料是一种降低TEC的有效策略。虽然样品 SBFN 的 TEC 显著降低，但仍然不能与常用电解质材料达到理想的热膨胀性能匹配。因此在样品 SBFN 中加入具有较小 TEC 值($11.5\times10^{-6}\,K^{-1}$)的电解质材料 SDC，制备出 SBFN–SDC 复合阴极，以此来进一步降低其 TEC。图 4 为样品在 30~900 ℃的热膨胀曲线。从图 4 可见，随着 SDC 含量的增加，复合阴极的 TEC 逐渐降低，样品 SBFN–SDC15 的 TEC 具有最小值，在 30~900 ℃内仅为 $12.0\times10^{-6}\,K^{-1}$，与 SDC ($11.5\times10^{-6}\,K^{-1}$)和 LSGM ($11.4\times10^{-6}\,K^{-1}$) 等电解质材料的 TEC 非常匹配[8]。阴极材料与电解质间匹配的热膨胀系数可以有效地避免电池在制备和工作过程中由热应力引起的开裂、分层等现象，从而改善电池工作的可靠性和长期稳定性。

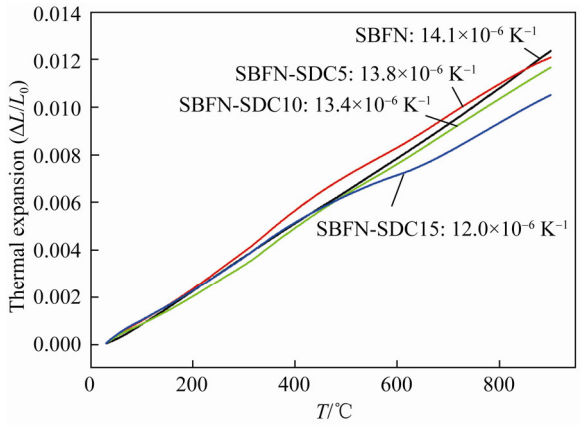
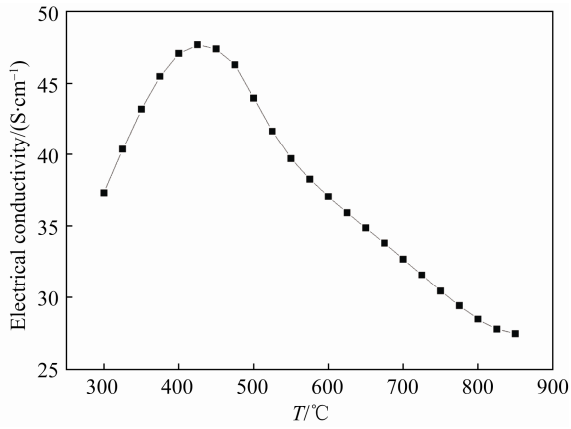


图 4　样品 SBFN 和样品 SBFN–SDC 在 30~900 ℃的热膨胀曲线及 TEC 值

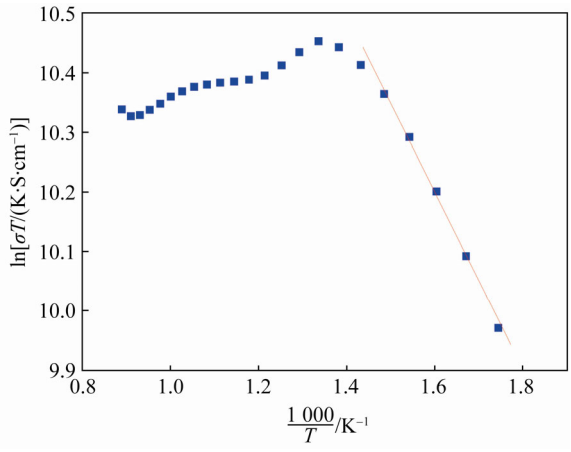
Fig. 4　Thermal expansion curves and coefficients (TECs) of SBFN and SBFN–SDC samples at 30–900 ℃

2.3　电导率

图 5 为样品 SBFN 在 300~850 ℃的电导率曲线。从图 5a 可见，在 300~425 ℃，SBFN 的电导率随温度的升高而增大，表现出半导体导电特性；在 425 ℃时电导率达到最大值 48 S/cm；在 425~850 ℃，电导率随温度的升高而减小，表现出金属导电特性。在无 Co 的 GBFN[26]和含 Co 的 SmBCO[4]等双钙钛矿结构氧化物中，电导率也呈现出相似的变化规律。图 5b 为样品 SBFN 电导率的 Arrhenius 曲线。从图 5b 可见，在 300~425 ℃样品 SBFN 电导率的 $\ln(\sigma T)$ 和 $1\,000/T$ 呈线性关系，表明样品 SBFN 在此温度区间遵循小极化子导电机制，其电导率的活化能为 11.9 kJ/mol。在 425 ℃以下，随着温度升高，热激发的小极化子活性增强，电导率增大；而在 425 ℃以上，由于 B^{n+}发生热还原，B^{n+}–O^{2-}–$B^{(n-1)+}$小极化子浓度降低，电导率减小。同时金属离子热还原过程



(a) Electrical conductivity as a function of temperature



(b) Arrhenius plots of electrical conductivity

图 5　样品 SBFN 在 300~850 ℃的电导率曲线

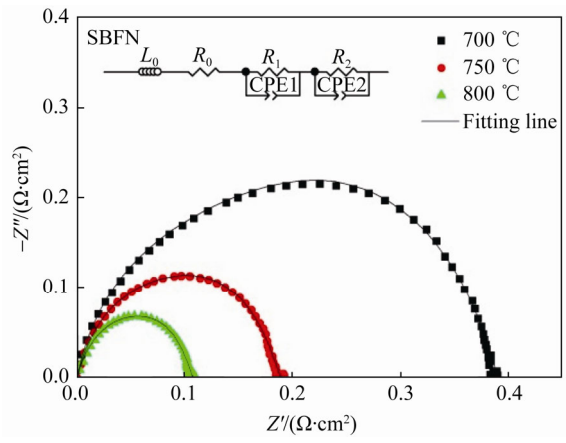
Fig. 5　Curves of electrical conductivity for SBFN sample at 300–850 ℃

中所产生的大量氧空位也阻碍了 B^{n+}–O^{2-}–$B^{(n-1)+}$电子的传输路径，也会导致电导率降低[28]。

样品 SBFN 在 425 ℃时电导率具有最大值 48 S/cm，其值远小于含 Co 的 LnBCO 系列阴极材料[4]。样品 SBFN 较小的电导率是由于 Ni 的掺杂导致样品 SBFN 中电子移动受限以及生成了更多的氧空位[13, 26]。尽管样品 SBFN 的电导率明显低于含 Co 的阴极材料，但在无 Co 的阴极材料中，样品 SBFN 的电导率仍高于其他的阴极材料。如，GBFN 的最大电导率为 9.5 S/cm (400 ℃)[26]、$SmBaCu_2O_{5+\delta}$的最大电导率为 31.6 S/cm (610 ℃)[29]、$NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu_2O_{5+\delta}$的最大电导率则为 46 S/cm (450 ℃)[30]。

2.4 电化学阻抗

图 6 为 SBFN|SDC|SBFN 对称电池的交流阻抗谱。图 6 中欧姆阻抗已做归一化处理，交流阻抗谱在横轴上的截距即为阴极材料的 R_p。交流阻抗谱由 Zview 软件进行等效电路拟合，等效电路如图 6 中插图所示。R_0 为电池的欧姆电阻；高频阻抗 R_1 对应着电荷转移过程，包括氧离子的传输以及阴极电流的收集和电子在电极与电解质之间的转移；低频阻抗 R_2 则对应着氧在阴极表面的吸附、解离以及氧在阴极的体扩散过程。R_p 为 R_1 和 R_2 之和。表 1 为 SBFN 阴极的 R_1、R_2 值及其所占的百分比。SBFN 在 700 ℃的 R_p 为 0.386 Ω·cm^2，R_1 所占的百分比为 58%，表明电荷转移过程为电极反应过程的主要速率控制步骤。与 SmBCO 相比，样品 SBFN 的电化学性能有



L_0 is inductance; R_0 is ohmic resistance; R_1 and R_2 are polarization resistances related to high frequency and low frequency arcs, respectively; CPE_1 and CPE_2 are constant phase elements.

图 6 样品 SBFN 在 SDC 电解质上的交流阻抗谱

Fig. 6 Typical impedance spectra of SBFN sample on SDC electrolyte

表 1 SBFN 阴极极化阻抗拟合参数及所占比例

Table 1 Fitting parameters and percentage contributions for SBFN cathode

T/℃	R_1/(Ω·cm^2)	R_2/(Ω·cm^2)	R_p/(Ω·cm^2)
800	0.015 (14%)	0.091 (86%)	0.106
750	0.037 (20%)	0.148 (80%)	0.185
700	0.224 (58%)	0.162 (42%)	0.386

R_p is polarization resistance.

所下降[4]。研究表明[26]：GBFN 在 700 ℃时的 R_p 为 0.922 Ω·cm^2，与之相比，样品 SBFN 的 R_p 明显降低。在 LnBCO 系列阴极材料中，R_p 也表现出从 Pr 到 Gd 逐渐降低的规律[4]，这是因为随着 Ln 位离子半径减小(从 Pr 到 Gd)，材料的氧表面交换和体扩散系数逐渐减小，电化学催化性能逐渐降低[4]。700 ℃时 GBFN 阴极 R_p 中 R_2 的占比(60%)高于 SBFN 阴极中 R_2 的占比(42%)，氧的吸附、解离及体扩散过程对 GBFN 阴极材料电极反应的制约更加显著，致使其催化性能低于样品 SBFN。在 700 ℃时样品 SBFN 的电导率为 33 S/cm，而 GBFN 的电导率仅约为 4 S/cm[26]。相对于 GBFN，样品 SBFN 的电导率大幅提高，增强了电子导电性，这也是 SBFN 具有较低 R_p 的一个原因。

图 7 为样品 SBFN 及样品 SBFN–SDC 复合阴极的极化阻抗随温度变化关系曲线。从图 7 可见，与样品 SBFN 阴极材料相比，样品 SBFN–SDC 复合阴极的 R_p 有所下降，并且在样品 SBFN–SDC 复合阴极中呈现出 R_p 值随 SDC 的增加先减小而后增大的规律。样品 SBFN–SDC10 具有最低的 R_p 值。为了探寻复合阴极材料 R_p 降低的机理，采用 Zview 软件对交流阻抗谱进行了等效电路拟合，拟合结果如图 8 所示。表 2 给出了样品 SBFN 及样品 SBFN–SDC 复合阴极的 R_1、R_2 值及其所占的百分比。随着复合阴极中 SDC 含量的增加，R_1 所占比例逐渐下降，样品 SBFN–SDC10 复合阴极的 R_1 所占比例最低(52%)，表明 SDC 的引入使得电荷转移过程对极化阻抗的影响逐渐减小，这是因为在 SBFN 中引入氧离子电导的 SDC 可以提高复合阴极的氧离子输运能力，增加氧还原反应的三相界面，由此降低了 R_p，改善了阴极材料的电化学催化性能[4, 17, 23–25]。随着 SDC 含量的进一步增加，样品 SBFN–SDC15 复合阴极的 R_1 比例升高到 65%，电荷转移过程对其极化阻抗的影响显著增加，这是因为引入过多的 SDC 降低了复合材料中电子导电相的连续性，阻碍了电子

的传导，减弱了样品 SBFN–SDC 复合阴极的电流收集和输运性能[4, 17, 23]。样品 SBFN–SDC10 复合阴极在各温度下都有最小的 R_p。与样品 SBFN 阴极材料相比，样品 SBFN–SDC10 复合阴极在 800、750、700 ℃和 650 ℃时的 R_p 分别降低了 33%、35%、42%和 49%，可见复合阴极对催化性能的改善随着温度的降低而变得更加明显。由阻抗分析可知，对于样品 SBFN 阴极材料，800 ℃时 R_1 的占比为 14%，700 ℃时 R_1 的占比升为 58%，可见随着温度降低电荷转移过程逐渐成为电极反应的主要限制因素。在 SBFN 中引入适量的 SDC 可以降低 R_1 的占比，提高氧离子输运能力，所以复合阴极对催化性能的提高随温度降低而更加明显。

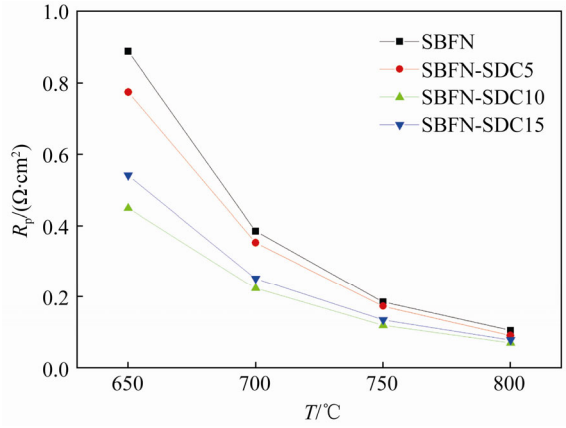


图 7　SBFN–SDC 阴极 R_p 随温度变化关系曲线

Fig. 7　Variation of the R_p with temperature for SBFN–SDC cathodes

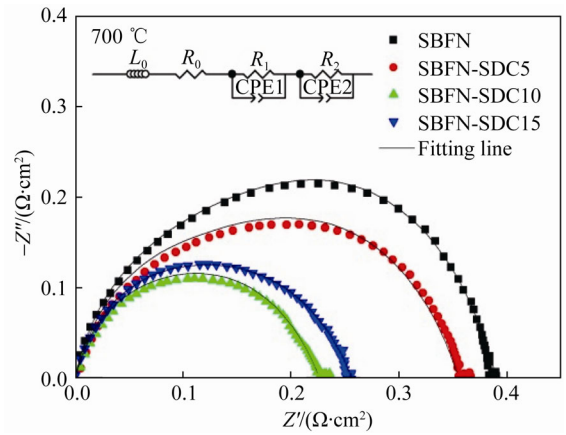


图 8　样品 SBFN 和样品 SBFN–SDC 在 SDC 电解质上的交流阻抗谱

Fig. 8　Typical impedance spectra of SBFN and SBFN–SDC samples on SDC electrolyte

表 2　700 ℃时 SBFN–SDC 复合阴极极化阻抗拟合参数及所占比例

Table 2　Fitting parameters and percentage contributions for SBFN–SDC composite cathodes at 700 ℃

Samples No.	R_1/(Ω·cm²)	R_2/(Ω·cm²)	R_p/(Ω·cm²)
SBFN	0.224 (58%)	0.162 (42%)	0.386
SBFN–SDC5	0.198 (56%)	0.156 (44%)	0.354
SBFN–SDC10	0.116 (52%)	0.108 (48%)	0.224
SBFN–SDC15	0.164 (65%)	0.089 (35%)	0.253

R_p is polarization resistance. Data in parentheses are percentage contributions.

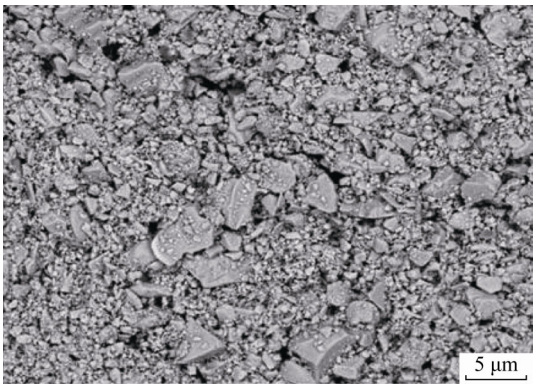
随着样品 SBFN–SDC 复合阴极中 SDC 含量的增加，复合阴极的 TEC 也逐渐降低。阴极与电解质间较小的热膨胀性能差异有利于改善二者之间的结合性，提高氧离子在阴极与电解质之间的迁移能力，这也有利于阴极材料 R_p 的降低。

2.5　微观结构

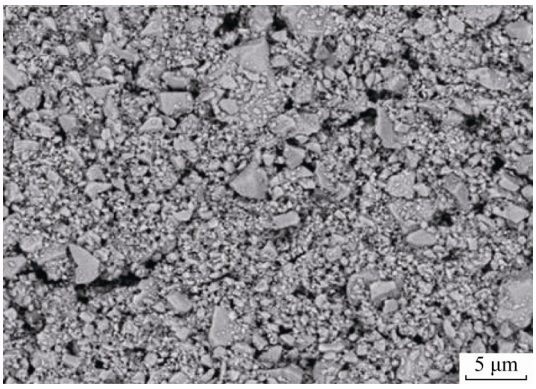
图 9 为对称电池交流阻抗测试之后的电极表面 SEM 照片。从图 9 可见，样品 SBFN 表面为疏松的多孔结构，随着 SDC 的引入，复合阴极的孔隙率有所降低。从样品 SBFN–SDC5 到样品 SBFN–SDC10，微小的 SDC 颗粒逐渐均匀覆盖在 SBFN 表面，这增加了氧还原反应三相界面的有效面积，有利于降低 R_p[17, 23–25]。而在样品 SBFN–SDC15 阴极中，过多的 SDC 小颗粒包裹了 SBFN 颗粒，并形成了团聚现象，由此降低了 SBFN 相的连续性，影响了电子的传输。SDC 颗粒的团聚还会导致三相界面活性位点数量的减少，由此导致 R_p 增大[4, 17, 23]。SEM 表征结果与 R_p 变化规律的分析结果相吻合。

2.6　单电池性能

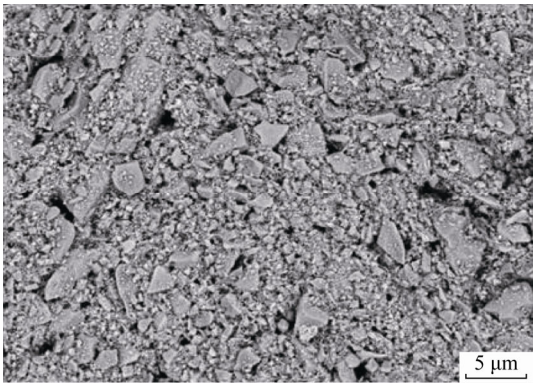
图 10 为 Ni–SDC|SDC|SBFN 和 Ni–SDC|SDC|SBFN–SDC10 单电池的 *I–V* 和 *I–P* 曲线。前者和后者在 800 ℃时的最大输出功率密度分别为 367.6 mW/cm² 和 507.8 mW/cm²。较低的 TEC 和 R_p 是 Ni–SDC|SDC|SBFN–SDC10 单电池具有较高功率密度的主要原因。从图 10 还可看出，电池在 800 ℃时的开路电压为 0.9 V 左右，低于开路电压的理论值(1.13 V)。较低的开路电压是因为电解质 SDC 中的 Ce^{4+}热还原成 Ce^{3+}，形成电子导电，导致电池内部短路[31]。采用不含 Ce 的 LSGM 等电解质材料可以提高开路电压，进一步提高电池的输出功率密度。考虑到样品 SBFN–SDC10 复合阴极与电解质材料间良好的热匹配性能和可接受的单电池输出性能，样品 SBFN–SDC10 可作为 IT-SOFC 阴极的候选材料。



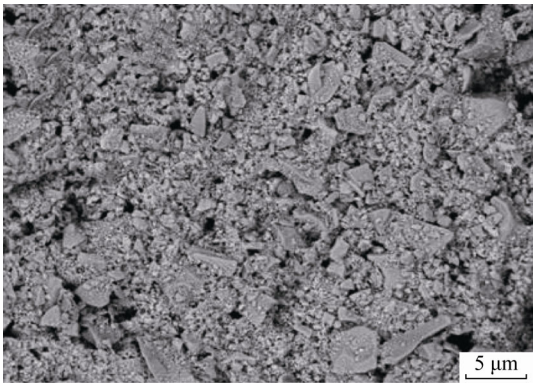
(a) SBFN



(b) SBFN–SDC5



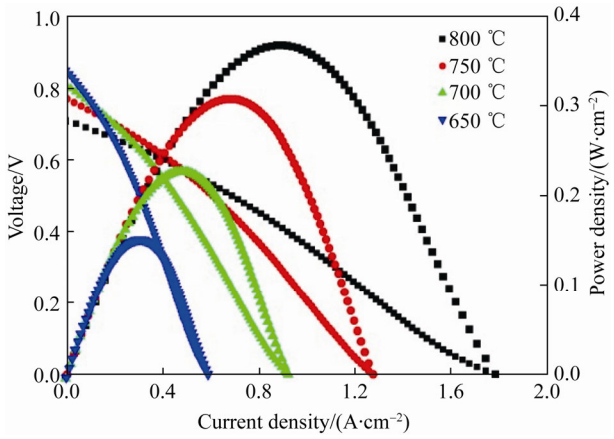
(c) SBFN–SDC10



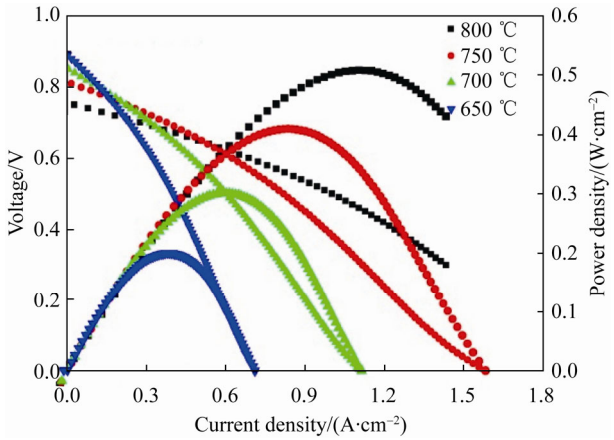
(d) SBFN–SDC15

图 9 SBFN 和 SBFN–SDC 阴极表面 SEM 照片

Fig. 9 Surface SEM micrographs of SBFN and SBFN–SDC cathodes



(a) SBFN



(a) SBFN-SDC10

图 10 不同温度下 Ni–SDC|SDC|SBFN 和 Ni–SDC|SDC|SBFN–SDC10 单电池的 *I–V* 和 *I–P* 曲线

Fig. 10 *I–V* and *I–P* curves of Ni–SDC|SDC|SBFN and Ni–SDC|SDC|SBFN–SDC10 single cells

3 结论

1) SBFN 阴极为四方双钙钛矿结构，它与 SDC 电解质具有良好的化学兼容性，TEC 接近常用的电解质材料的 TEC。

2) 引入 SDC 电解质材料构成复合阴极，TEC 和 R_p 明显降低：在 30~900 ℃，TEC 由样品 SBFN 的 14.1×10^{-6} K^{-1} 降到样品 SBFN–SDC10 的 $13.4\times10^{-6}K^{-1}$；700 ℃时 R_p 由样品 SBFN 的 0.386 Ω·cm^2 降低到样品 SBFN–SDC10 的 0.224 Ω·cm^2。

3) 通过置换 Co 和优化复合阴极 2 种策略相结合，明显改善了 SBFN 的性能，使样品 SBFN–SDC10 复合阴极材料呈现出良好的阴极性能。

参考文献:

[1] 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.

[2] 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(4): B385–B390.

[3] KIM J H, MOGNI L, PRADO F, et al. High Temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic–electronic conductors $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln=Lanthanide)[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(12): B1376–B1382.

[4] ZHOU Q J, WANG F, SHEN Y, et al. Performances of $LnBaCo_2O_{5+x}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathodes for intermediate–temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(8): 2174–2181.

[5] TÉLLEZ H, DRUCE J, JU Y W, et al. Surface chemistry evolution in $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ double perovskites for oxygen electrodes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39: 20856–20863.

[6] 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.

[7] 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.

[8] ZHOU Q J, ZHANG Y C, SHEN Y, et al. Layered perovskite $GdBaCuCoO_{5+\delta}$ cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(5): B628–B632.

[9] BURLEY J C, MITCHELL J F, SHORT S, et al. Structural and magnetic chemistry of $NdBaCo_2O_{5+\delta}$[J]. J Solid State Chem, 2003, 170(2): 339–350.

[10] ASAI K, YONEDA A, YOKOKURA O, et al. Two spin-state transitions in $LaCoO_3$[J]. J Phys Soc Jpn, 1998, 67(1): 290–296.

[11] KIM Y N, KIM J H, MANTHIRAM A. Effect of Fe substitution on the structure and properties of $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (Ln=Nd and Gd) cathodes[J]. J Power Sources, 2010, 195(19): 6411–6419.

[12] KIM Y N, MANTHIRAM A. Layered $LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1.0$) perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(3): B276–B282.

[13] KIM J H, MANTHIRAM A. Layered $NdBaCo_{2-x}Ni_xO_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(28): 7551–7557.

[14] HUANG X B, JENG J, ABDELLATIF H R S, et al. Electrochemical evaluation of double perovskite $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ (x=0, 0.5, 1.0) as promising cathodes for IT-SOFCs[J]. Int J Hydrogen Energ, 2018, 43: 8962–8971.

[15] JIN F J, LI J H, WANG Y, et al. Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/2}O_{5+\delta}$ as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2018, 44: 22489–22496.

[16] LIU J C, JIN F J, YANG X, et al. $YBaCo_2O_{5+\delta}$-based double-perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties[J]. Electrochim Acta, 2019, 297: 344–354.

[17] JIN F J, LIU J C, SHEN Y, et al. Improved electrochemical performance and thermal expansion compatibility of $LnBaCoFeO_{5+\delta}$-$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (Ln=Pr and Nd) composite cathodes for IT-SOFCs[J]. J Alloys Compd, 2016, 685: 483–491.

[18] 杜志鸿, 李科云, 赵海雷. 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[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 187–194.
DU Zhihong, LI Keyun, ZHAO Hailei. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 187–194.

[19] JIN F J, XU H W, LONG W, et al. Characterization and evaluation of double perovskites $LnBaCoFeO_{5+\delta}$ (Ln=Pr and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes[J]. J Power Sources, 2013, 243: 10–18.

[20] ZHANG Y, ZHAO H L, DU Z H, et al. High-performance $SmBaMn_2O_{5+\delta}$ electrode for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. Chem Mater, 2019, 31: 3784–3793.

[21] WANG L J, XIE P C, BIAN L Z, et al. Performance of Ca-doped $GdBa_{1-x}Ca_xFe_2O_{5+\delta}$ (x=0, 0.1) as cathode materials for IT-SOFC application[J]. Catal Today, 2018, 318: 132–136.

[22] TSVETKOVA N S, ZUEV A Y, TSVETKOV D S. Investigation of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0, 0.2)–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 243: 403–408.

[23] LI S L, ZHANG L K, XIA T, et al. Synergistic effect study of $EuBa_{0.98}Co_2O_{5+\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2019, 771: 513–521.

[24] ZHANG L, LI X W, ZHANG L L, et al. Improved thermal expansion and electrochemical performance of $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathode for IT-SOFCs[J]. Solid State Sci, 2019, 91:126–132.

[25] JAFARI M, SALAMATI H, ZHIANI M, et al. Enhancement of an IT-SOFC cathode by introducing YSZ: Electrical and electrochemical properties of $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$-YSZ composites[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44: 1953–1966.

[26] LI L, JIN F J, SHEN Y, et al. Cobalt-free double perovskite cathode $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ and electrochemical performance improvement by $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ impregnation for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2015, 182: 682–692.

[27] GAVRILOVA L Y, VOLKOVA N E, AKSENOVA T V, et al. Preparation, crystal structure and properties of $HoBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$[J]. Mater Res Bull, 2013, 48(6): 2040–2043.

[28] TAKAHASHI H, MUNAKATA F, YAMANAKA M. Ab initio study of the electronic structures in $LaCoO_3$-$SrCoO_3$ systems[J]. Phys Rev B, 1998, 57(24): 15211–15218.

[29] KONG X, DING X F. Novel layered perovskite $SmBaCu_2O_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(24): 15715–15721.

[30] MENG X W, LÜ S Q, YU W W, et al. Layered perovskite $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu_2O_{5+\delta}$ (Ln=Pr and Nd) as cobalt-free cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2018, 43: 4458–4470.

[31] INOUE T, SETOGUCHI T, EGUCHI K, et al. Study of a solid oxide fuel cell with a ceria-based solid electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1989, 35(3/4): 285–291.