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　　Junuary，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200558

固体氧化物燃料电池双钙钛矿陶瓷阳极缺陷结构设计与性能调控

杜志鸿[1,2]，李媛媛[1]，赵海雷[1,2]，张　旸[1]

(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：研究了固体氧化物燃料电池 $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15}O_6$ (SFMMA)双钙钛矿阳极的晶体缺陷结构、热膨胀性能、电荷传输特性、氧化还原稳定性以及电化学性能。结果表明：SFMMA 室温下为 $I4/m$ 四方结构，400 ℃时材料转变为 $Fm\bar{3}m$ 立方结构。SFMMA 材料的实际晶体结构式为 $Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_{6-\delta}$，材料晶格中含有大量反位缺陷 $Fe_{B'}$以及—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键，有利于氧空位的形成及氧离子的迁移扩散。SFMMA 的热膨胀系数在 25~400 ℃和 400~900 ℃范围内分别为 13.0×10^{-6} K^{-1} 和 17.6×10^{-6} K^{-1}，在氢气气氛下 600~900 ℃温度范围内电导率超过 35 $S\cdot cm^{-1}$，并且具有较快的氧表面交换特性以及非常优异的氧化还原循环结构稳定性。在 900，850，800 ℃和 750 ℃时，湿润 H_2(3% H_2O，50 mL/min)气氛中，SFMMA/$La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$(LDC)/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)/LDC/SFMMA 对称半电池面比电阻分别为 0.096，0.142，0.239 $\Omega\cdot cm^2$ 和 0.447 $\Omega\cdot cm^2$。以 SFMMA 为阳极组装电解质支撑型单电池 SFMMA/LDC/LSGM (300 μm)/$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$，850 ℃时电池最大功率密度可达 886 $mW\cdot cm^{-2}$。

关键词：固体氧化物燃料电池；双钙钛矿；反位缺陷；电化学性能；氧化还原循环
中图分类号：O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0007–07
网络出版时间：2020–12–17



Structural Defects Design and Properties Tuning of Double Perovskite Ceramic Anode for Solid Oxide Fuel Cells

DU Zhihong[1,2], *LI Yuanyuan*[1], *ZHAO Hailei*[1,2], *ZHANG Yang*[1]
(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: The crystal defects structure, thermal expansion coefficients, electrical transport property, redox cycling stability, and electrochemical performance of $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15}O_6$ (SFMMA) double perovskite material as a high-performance anode for solid oxide fuel cells (SOFCs) were investigated. The SFMMA has a tetragonal structure of $I4/m$ at room temperature, but transforms into a cubic structure of $Fm\bar{3}m$ at 400 ℃. The real structure of SFMMA should be in the form of $Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_{6-\delta}$, generating a plenty amount of anti-site defects $Fe_{B'}$ and —Fe_B—O—$Fe_{B'}$— bonds formed in the crystal lattice, which are beneficial to the formation of oxygen vacancies and migration of oxygen ions. The thermal expansion coefficients of SFMMA anode are 13.0×10^{-6} K^{-1} and 17.6×10^{-6} K^{-1} at 25–400 ℃ and 400–900 ℃, respectively. The electrical conductivity of SFMMA is greater than 35 S/cm in the operating temperature range of 600–900 ℃. The SFMMA anode shows a fast oxygen surface exchange kinetic and an excellent redox cycling stability. The area specific resistances of SFMMA/$La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$(LDC)/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)/LDC/SFMMA symmetrical half-cell are 0.096, 0.142, 0.239 $\Omega\cdot cm^2$ and 0.447 $\Omega\cdot cm^2$ at 900, 850, 800 ℃ and 750 ℃ in wet H_2 (3% H_2O, 50 mL/min), respectively. The electrolyte supported single cell with the configuration of SFMMA/LDC/LSGM (300 μm)/$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ can deliver a maximum power density of 886 $mW\cdot cm^{-2}$ at 850 ℃.

Keywords: solid oxide fuel cells; double perovskite; anti-site defects; electrochemical property; redox cycling

收稿日期：2020–07–28。　修订日期：2020–09–21。
基金项目：国家自然科学基金(21805006，U1637202)；国家重点研发计划(2018YFB1502202)。
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: 2020–07–28.　**Revised date:** 2020–09–21.
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)是一种将燃料中的化学能直接转化为电能的全固态能量转化装置，具有转化效率高，环境友好，无需贵金属催化剂，燃料适应性强等特点[1–2]。传统阳极材料 Ni/YSZ 对纯氢具有良好的催化活性，但在使用碳氢燃料时会产生严重的碳沉积和硫中毒问题，长期高温工作下 Ni 催化剂存在烧结团聚，催化活性降低等问题[2–4]。为解决 Ni/YSZ 阳极的上述问题，人们正在积极开发新型阳极材料。

$A_2BB'O_6$ 型双钙钛矿陶瓷阳极材料，具有离子-电子混合导电特性，拥有较好的抗碳沉积和硫中毒能力，是一种很有发展潜力的新型阳极材料[5–7]。在双钙钛矿晶体结构中，由于 B 和 B'位离子化学价态以及离子半径差异较大，其倾向交替排列，形成一种有序结构。双钙钛矿阳极晶格中 A、B 和 B'位离子具有较强的可取代特性，方便研究者通过合适的离子掺杂调控材料的缺陷结构，优化材料的物理化学特性，改善双钙钛矿阳极的电化学性能[7]。以 Sr_2MgMoO_6 阳极为例，在 Sr 位掺杂 La、Sm 等元素可以有效提高材料的电子电导率[8–9]；在 Mg 位掺杂 Co、Ni 等过渡金属元素可以有效改善材料的催化活性，提高电池的输出功率[10–11]。作者前期研究发现，通过 Mg 离子掺杂，在双钙钛矿 $Sr_2Fe_{2/3}Mg_{1/3}Mo_{2/3}Fe_{1/3}O_6$ 阳极晶格引入反位缺陷 $Fe_{B'}$，可在晶格中构建大量—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键，能够有效提高材料的氧离子传输特性，改善材料的催化活性，获得了一种性能非常优异的陶瓷阳极材料[12]。

为深入研究双钙钛矿晶格反位缺陷调控机制，优化材料性能，本工作中以 $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15}O_6$ (SFMMA)双钙钛矿阳极材料为基体，系统研究了该材料的晶体缺陷结构、热膨胀系数、电荷传输性能、氧化还原特性以及电池功率特性。通过 XRD 精修确定材料晶格结构，揭示 Mg^{2+}、Al^{3+}离子共掺杂对材料晶格反位缺陷的调控作用；利用氧化还原循环测试研究了材料氧化还原特性，分析了材料氧表面交换动力学过程；通过电化学交流阻抗和单电池测试研究 SFMMA 阳极的催化活性和阳极特性，为高性能阳极材料的研发提供实验和理论参考。

1 实验

1.1 样品制备

采用柠檬酸-硝酸盐燃烧法制备 $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15}O_6$ (SFMMA)阳极粉体。按化学计量比将 $Sr(NO_3)_2$ (分析纯)、$Mg(NO_3)_2·6H_2O$ (分析纯)、$Fe(NO_3)_3·9H_2O$ (分析纯)、$(NH_4)_6Mo_7O_{24}·4H_2O$ (分析纯)、$Al(NO_3)_3$(分析纯)、柠檬酸(分析纯)等原料依次溶于去离子水中，金属离子与柠檬酸的摩尔比为 1.0:2.0。用氨水将溶液 pH 值调至 3~4。所得溶液经 80 ℃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状前驱体。将前驱体粉末充分研磨后在 800 ℃煅烧 4 h，再次研磨后在 1 200 ℃空气气氛中煅烧 10 h 得到 SFMMA 纯相粉体，命名为 O-SFMMA。O-SFMMA 粉体在 900 ℃下 5% H_2/95% Ar 气氛中还原 10 h，得到还原后的纯相粉体，命名为 R-SFMMA。缓冲层 $La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$ (LDC)和阴极 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (PBSCF)粉体使用相似的方法制备[13]。通过干压法制备条状样品，在 1 475 ℃烧结 4 h 得到 SFMMA 致密样品(致密度大于 90%)，用于电导率测试；采用相同工艺制得多孔陶瓷样品，用于氧化还原循环测试，造孔剂选用 PMMA，SFMMA 阳极粉体与 PMMA 粉体的质量比为 5:1，所得多孔样品致密度约为 80%。测试还原性气氛下(纯 H_2 或 5% H_2/95% Ar)电导率前，试样条先在 900 ℃，5% H_2/95% Ar 气氛中还原 15 h，充分还原样品。在测试 SFMMA 样品纯 H_2 中的电导率时，样品先在纯 H_2 气氛中升温到 900 ℃，并保温 1~2 h 直至电导率数值稳定，然后测试样品不同温度下的电导率值。采用丝网印刷法，以 SFMMA 为阳极、PBSCF 为阴极，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，厚 300 μm)为电解质制备电解质支撑型对称半电池(SFMMA/LDC/LSGM/LDC/SFMMA)和单电池(SFMMA/LDC/LSGM/PBSCF)[13]，其中 SFMMA 阳极和 PBSCO 阴极的煅烧温度分别为 1 250 ℃和 1 100 ℃，保温时间 2 h，阳极和阴极的面积为 0.5 cm^2。

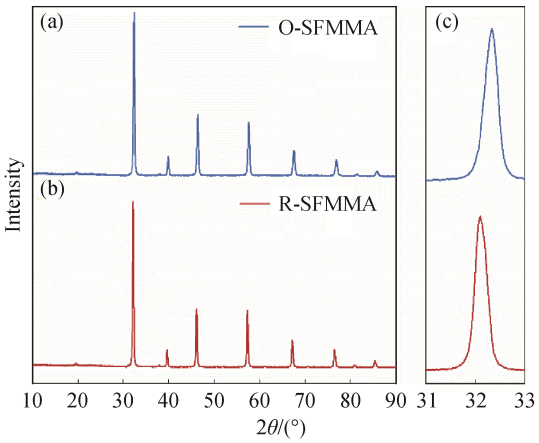
1.2 表征

样品的物相分析采用日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射仪(XRD)检测。样品升温过程中的结构转变规律使用荷兰帕纳科公司 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪以及 Anton Paar HTK 1200N 高温炉研究。采用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪获取 R-SFMMA 样品的步进扫描 XRD 数据，步进为 0.013°。样品致密度采用 Archimedes 排水法测得。采用德国 LEO 公司 1450 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微结构。采用直流四端引线法测试样品的电导率以及氧化还原循环稳定性能。采用英国输力强公司 Solartron 1260 与 1287 型电化学工作站测试对称半电池的电化学交流阻抗谱和单电池的功率特性，其中扰动电压为

10 mV，频率范围为 1 MHz~0.1 Hz，并采用自带的 ZView 软件进行数据的拟合分析。电池测试时阳极通以湿润纯氢(3% H_2O，80 mL/min)作为燃料，阴极通以压缩空气(100 mL·min^{-1})作为氧化剂。

2　结果与讨论

图 1a 为空气气氛中 1 200 ℃煅烧 10 h 后样品(O-SFMMA)的 XRD 谱。从图 1a 中未观察到杂质相衍射峰，表明空气中合成的样品为双钙钛矿纯相材料。通过 XRD 精修可知，所得样品为四方结构(空间群为 $I4/m$)。图 1b 为 O-SFMMA 样品在 900 ℃，5% H_2/95% Ar 气氛中还原 10 h 后样品(R-SFMMA)的 XRD 谱。图 1b 中未观察到第二相产生，表明材料在高温强还原气氛下没有发生分解，具有良好的结构稳定性。还原后材料的 XRD 衍射峰向低角度偏移，材料晶胞参数增大。这主要是由于高温还原过程中，材料晶格失氧，氧空位增多；同时 B 位 Fe、Mo 离子被还原，价态降低，离子半径增大。上述两种原因共同导致材料晶格发生膨胀。还原后，材料晶格膨胀，BO_6 八面体沿 c 轴的扭曲减小，晶格对称性提高，材料由四方转变为立方结构(空间群为 $Fm\bar{3}m$)[12]。如图 2 所示，所合成的 O-SFMMA 阳极粉体细小均匀，颗粒尺寸为 1~2 μm。



O—SFMMA is $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15}O_6$ sintered at 800 ℃ for 4 h, then sintered at 1 200 ℃ for 10 h in air. R—SFMMA is O—SFMMA reducted at 900 ℃ for 10 h in 5% H_2/95% Ar.

图 1　O-SFMMA 和 R-SFMMA 样品的 XRD 谱
Fig. 1　XRD patterns of O-SFMMA and R-SFMMA

为确定 R-SFMMA 材料的实际晶体结构，获得材料晶格反位缺陷含量，分别采用 $Sr_2(Fe_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15})(Mo_{0.6}Fe_{0.4})O_{6-\delta}$ 和 $Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_{6-\delta}$ 两种晶格模型对样品的慢扫 XRD 数据进行 Rietveld 精修，精修所得结果见图 3 和表 1。结果表明R-SFMMA 的实际晶体结构应为 $Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_{6-\delta}$，其中 Mg^{2+}占据 B 位，Al^{3+}占据 B’位。由于六配位的 Al^{3+}半径为 0.053 5 nm，与 Mo^{6+}离子半径(0.059 0 nm)更加接近，因此 Al^{3+}更倾向于占据在 B’位；六配位的 Mg^{2+}半径为 0.072 0 nm[14]，其价态和离子半径与 Mo^{6+}离子存在较大差异，因此 Mg^{2+}倾向于占据 B 位，并将相应浓度的 Fe 离子挤向了 B’位形成反位缺陷 $Fe_{B'}$，因此材料晶格中形成大量的—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键。前期研究表明—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键利于氧空位的生成和氧离子的迁移，有助于改善材料的电化学性能[12,15]。由于 Al^{3+}离子倾向于占据在 B’位，因此晶格中的反位缺陷含量比 $Sr_2Fe_{2/3}Mg_{1/3}Mo_{2/3}Fe_{1/3}O_6$ 阳极的少，因此预期材料电化学性能会有所下降。从调控双钙钛矿反位缺陷含量角度，由于 Al^{3+}的离子半径较小，因此不适合用于 Mo 位掺杂来调控反位缺陷的含量。

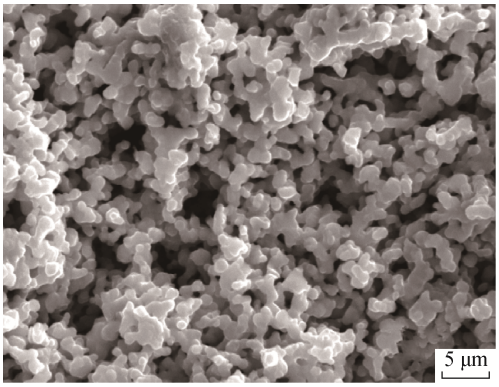


图 2　O-SFMMA 阳极粉体 SEM 照片
Fig. 2　SEM image of O-SFMMA anode powders

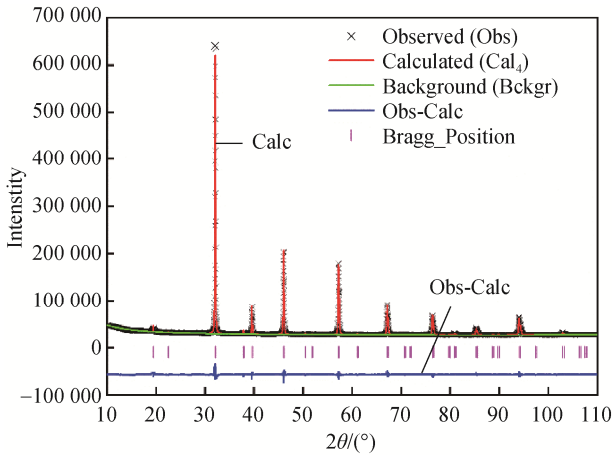


图 3　R-SFMMA 阳极慢扫 XRD 精修结果
Fig. 3　XRD patterns with Rietveld refinement of R-SFMMA

图 4 为 O-SFMMA 在空气气氛中的高温 XRD 谱。O-SFMMA 在室温下为四方结构($I4/m$)，随温度升高，材料晶格膨胀，使沿 c 轴方向的八面体扭曲逐渐减小，晶体对称性升高，材料在 400 ℃以后转变为立方结构($Fm\bar{3}m$)[12]。通过精修所得

高温 XRD 数据，可以得到材料晶胞参数随温度的变化曲线，结果如图 5 所示。拟合所得 O-SFMMA 材料的热膨胀系数为 $TEC_{25\text{-}400\ ℃}=13.0\times10^{-6}\ K^{-1}$ 和 $TEC_{400\text{-}1\ 000\ ℃}=17.6\times10^{-6}\ K^{-1}$，与常见 SOFC 电解质材料 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ ($TEC=11.3\times10^{-6}\ K^{-1}$)[16] 和 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.90}$ ($TEC=12.8\times10^{-6}\ K^{-1}$)[17]较为接近。材料热膨胀系数在 400 ℃后发生转折，很可能是材料高温晶格失氧，导致材料发生化学膨胀，在化学膨胀和热膨胀的共同作用下，材料 400 ℃后的热膨胀系数增大。大量高温 XRD 研究表明双钙钛矿材料从四方转变为立方时，材料晶胞体积不会出现突变，因此 O-SFMMA 材料热膨胀系数在 400 ℃发生转折应该不是由相结构转变导致的[12,18]。

表 1　R-SFMMA 阳极不同晶体模型精修所得晶胞参数

Table 1　Lattice parameters for R-SFMMA with different lattice models

Models	Space group	Lattice parameters/nm	8*c* (0.25, 0.25, 0.25), Uiso, Occupancy	4*b* (0.5, 0.5, 0.5), Uiso, Occupancy	4*a* (0, 0, 0), Uiso, Occupancy	24*e* (*x*, 0, 0), Uiso, Occupancy	χ^2	R_p/%	R_{wp}/%
$Sr_2(Fe_{0.6}Mg_{0.25}Al_{0.15})(Mo_{0.6}Fe_{0.4})O_6$	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c$=0.787 7	Sr, 0.0224(1), 1	Fe/Mg/Al, 0.0196(2), 0.6/0.25/0.15	Mo/Fe, 0.0196(2), 0.6/0.4	0.2587(3), 0.0470(7), 1	20.47	2.58	1.40
$Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_6$	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c$=0.787 7	Sr, 0.0237(1), 1	Fe/Mg, 0.0159(2), 0.75/0.25	Mo/Fe/Al, 0.0159(2), 0.6/0.25/0.15	0.2521(3), 0.0448(6), 1	15.31	2.23	1.28

a, *b* and *c* are lattice parameters; 4*a*, 4*b*, 8*c*, 24*e* are the position parameters; χ^2, R_p and R_{wp} are the error factors for XRD refinement.

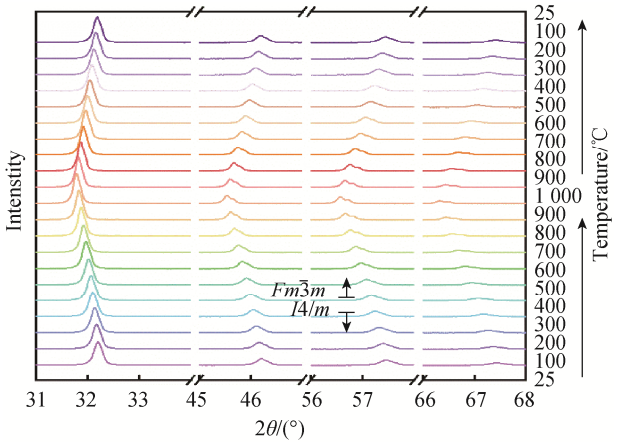


图 4　空气气氛中 O-SFMMA 样品的高温 XRD 谱

Fig. 4　High temperature XRD patterns of O-SFMMA in air

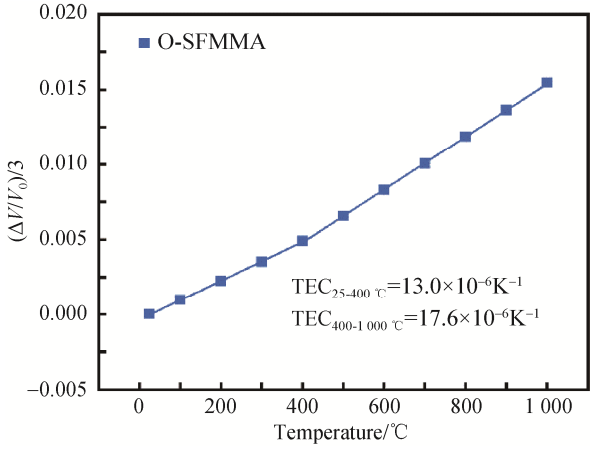


图 5　高温 XRD 拟合所得 SFMMA 材料热膨胀系数

Fig. 5　Thermal expansion coefficient of SFMMA obtained from HT-XRD data

图 6 为 SFMMA 阳极在空气和纯 H_2 中的电导率随温度的变化曲线。空气气氛下，SFMMA 阳极 700 ℃电导率可达 2.7 S/cm。这是由于材料晶格中存在较多的反位缺陷 $Fe_{B'}$，材料晶格中形成了大量的—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键，为电子的传导提供了路径，因此材料在空气气氛下具有较高的电子电导率，这也从侧面证明了反位缺陷的存在[12]。在还原条件下，样品中的氧空位浓度逐渐增加，自由电子浓度升高，SFMMA 材料中的主要点缺陷从电子空穴($[h^{\bullet}]=[Fe_{\overline{Fe}}]$)逐渐转变为自由电子($[e']=[Fe'_{Fe}]+[Mo'_{Mo}]$)，材料由 *p* 型半导体转变为 *n* 型半导体。在纯 H_2 气氛中，SFMMA 表现出较高的电子电导，800 ℃时电导率达到 38.5 S/cm。这一数值明显高于相同条件下 Sr_2MgMoO_6 (1~8 S/cm)[6,10]及 $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$(1~3 S/cm)[19]等阳极材料的电导率值。图 7

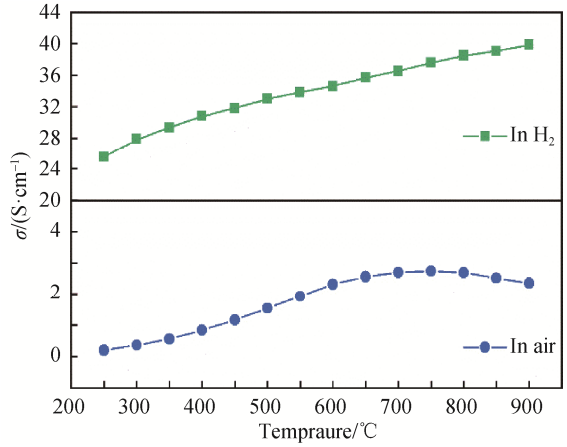


图 6　空气和纯 H_2 气氛下 SFMMA 阳极电导率随温度变化曲线

Fig. 6　Electrical conductivity σ plots of SFMMA as a function of temperatures in air and pure H_2

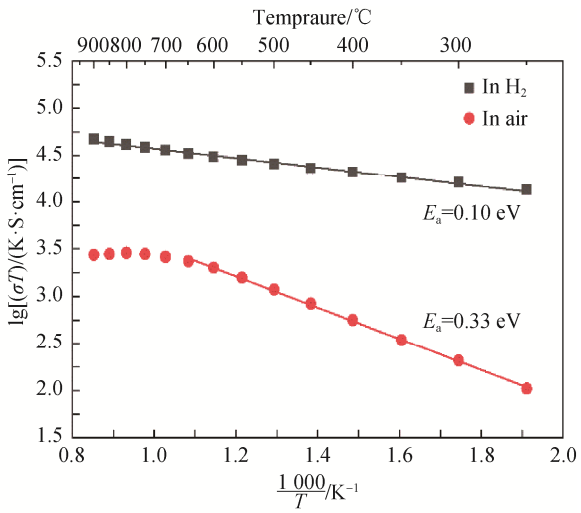
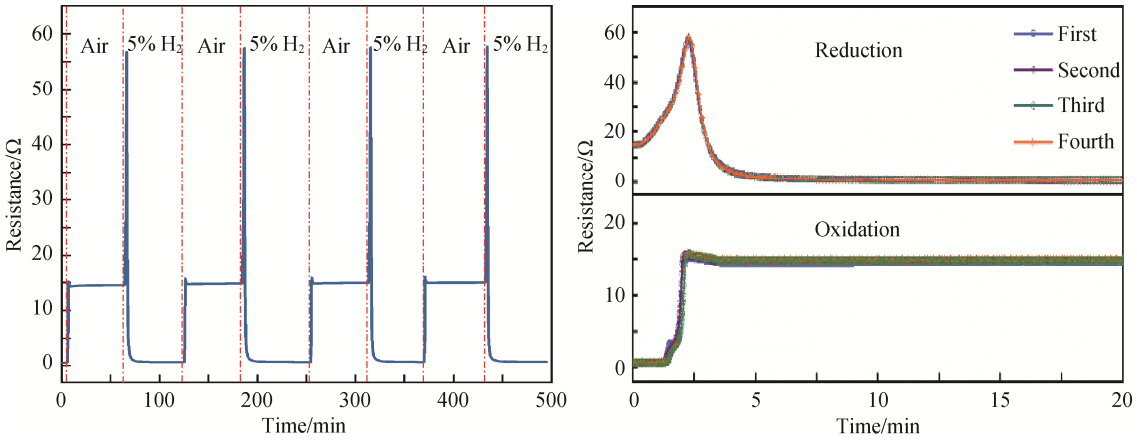


图 7　空气和纯 H_2 气氛下 SFMMA 阳极电导率 Arrhenius 曲线

Fig. 7　Arrhenius plots of SFMMA in air and pure H_2

为空气和纯 H_2 气氛下 SFMMA 阳极电导率 Arrhenius 曲线。由图 7 可知，材料遵循小极化子导电机制，电子空穴和自由电子在空气和纯 H_2 气氛下的跃迁活化能分别为 0.33 eV 和 0.10 eV。纯 H_2 气氛下自由电子跃迁更加容易，有利于阳极电化学反应中电荷转移步骤的进行。

氧化还原循环稳定性是 SOFC 阳极材料的一个重要性能指标。图 8 为 SFMMA 多孔试样条在 800 ℃下，空气和 5% H_2/95% Ar 气氛(气体流速 100 mL/min)中电阻随时间的变化曲线。从图 8a 可以看出，当气体切换时，试样条的电导率能在较短时间内达到平衡，表明材料具有较快的氧表面交换过程。多次循环后，材料的电阻值无明显变化，说明材料具有非常优异的氧化还原结构稳定性。还原过程中，当气体从空气切换成 5% H_2 /95% Ar，材料的电阻先增大后逐渐减小。这是由于材料从 *p* 型半导体转变为 *n* 型半导体，新生的自由电子与材料中的电子空穴发生湮灭，导致材料电阻迅速增大。当电子空穴被完全中和，材料的电阻达到最大值。随着样品进一步还原，自由电子浓度逐渐增加，材料的电阻逐渐减小，直到最终趋于稳定[12]。从图 8b 可以看出，SFMMA 材料的氧化过程比还原过程更快，几乎在 3 min 之内可达到平衡。这是由于还原样品中含有大量的氧空位，有利于氧表面交换和体扩散反应。在燃料电池中，混合导体阳极需要将由电解质传导来的氧离子传输到阳极表面参与燃料的电化学氧化反应，因此较快的氧离子扩散和表面交换动力学有助于加快电极反应过程，从而提高材料的电化学性能。氧化还原循环测试后，试样条仍保持完整的形态，并具有较好的机械强度。



(a) Redox cycling curves　　(b) Defail curves of reduction and oxidation

图 8　SFMMA 阳极 800 ℃的氧化还原循环曲线

Fig. 8　Redox cycling curves of SFMMA anode at 800 ℃

图 9 为试后多孔试样条的断面 SEM 照片。图 9 中阳极颗粒之间结合紧密，未观察到裂纹生成，表明 SFMMA 阳极具有非常优异的氧化还原循环结构稳定性。

图 10 为对称半电池 SFMMA/LDC/LSGM/LDC/SFMMA 在不同温度的电化学交流阻抗谱。为更加直观地比较材料不同温度下的面电阻(ASR)，图 10 中扣除了对称电池的 Ohnic 电阻。采用 $L(Q_1R_1)(Q_2R_2)(Q_3R_3)$电路拟合阳极交流阻抗谱，拟合所得各温度下对称电池面电阻($R_{AS}=R_1+R_2+R_3$)见表 2。从表 2 可知 SFMMA 阳极在 850 ℃和 800 ℃时，面电阻分别为 0.142 Ω·cm^2 和 0.239 Ω·cm^2，低于 $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ 等陶瓷阳极材料[20–21]，表明 SFMMA 具有较为优异的催化活性。

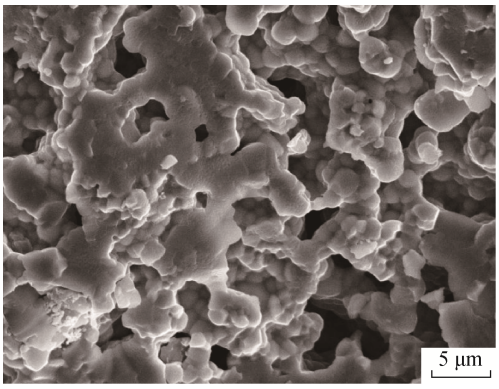


图 9　氧化还原循环测试后 SFMMA 多孔试样条断面 SEM 照片

Fig. 9　SEM micrograph of the cross-section of SFMMA porous bar after redox cycling test

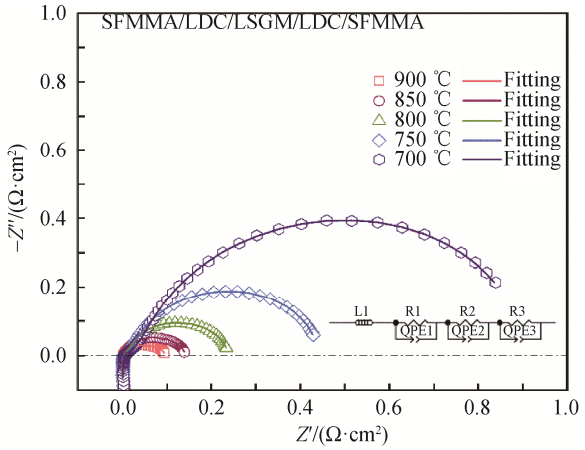


图 10　湿润氢气下 SFMMA/LDC/LSGM/LDC/SFMMA 对称半电池交流阻抗谱

Fig. 10　Impedance spectra of SFMMA/LDC/LSGM/LDC/SFMMA symmetrical half-cell in wet H_2

表 2　不同温度下 SFMMA 对称半电池极化阻抗值

Table 2　Polarized resistance of SFMMA symmetrical half-cell at different temperatures　Ω·cm²

900 ℃	850 ℃	800 ℃	750 ℃	700 ℃
0.096	0.142	0.239	0.447	0.929

为表征 SFMMA 材料作为 SOFCs 阳极的工作特性，本实验以 SFMMA 为阳极、LSGM (300 μm)为电解质、PBSCF 为阴极，制备了电解质支撑型单电池 SFMMA/LDC/LSGM/PBSCF。图 11 为单电池在不同温度下的 *I*–*V* 曲线及功率密度曲线。850 ℃时单电池的开路电压接近 1.1 V 左右，表明电池密封良好。单电池在 900，850，800，750，700 ℃大功率密度可达 1052，886，690，490，302 mW/cm²，远高于常见的$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (470 mW/cm²，900 ℃)和 $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (532 mW/cm²，850 ℃)等陶瓷阳极材料[7,21–22]，表明 SFMMA 具有非常优异的电池功率特性。与 $Sr_2Fe_{2/3}Mg_{1/3}Mo_{2/3}Fe_{1/3}O_6$ 阳极(850 ℃，1038 mW/cm²)相比[12]，由于 SFMMA 阳极晶格反位缺陷含量相对降低，其电池功率有所下降，表明反位缺陷对双钙钛矿阳极的催化活性有较大影响。预期提高晶格反位缺陷含量可进一步改善电池功率特性。综合考虑，SFMMA 仍然是一个非常有发展潜力的固体氧化物燃料电池阳极材料。

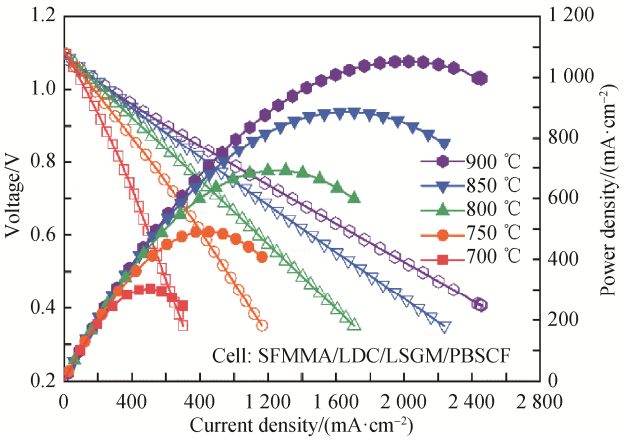


图 11　不同温度下的单电池 SFMMA/LDC/LSGM/PBSCF 的 *I*–*V* 曲线及功率密度曲线

Fig. 11　Current *vs.* voltage (*I*–*V*) and power density (*I*–*P*) curves of SFMMA/LDC/LSGM/PBSCF single cell

3　结论

1) SFMMA 在常温下为 $I\,4/m$ 四方结构，在 400 ℃转变成 $Fm\bar{3}m$ 立方结构。SFMMA 材料的实际晶体结构为 $Sr_2(Fe_{0.75}Mg_{0.25})(Mo_{0.6}Fe_{0.25}Al_{0.15})O_{6-\delta}$，材料晶格含有大量反位缺陷 $Fe_{B'}$以及—Fe_B—O—$Fe_{B'}$—键。

2) SFMMA 热膨胀系数较低，两个温度范围内的膨胀系数 $TEC_{25\text{-}400\ ℃}=13.0\times10^{-6}\ K^{-1}$ 和 $TEC_{400\text{-}1000\ ℃}=17.6\times10^{-6}\ K^{-1}$。SFMMA 材料在 800 ℃纯氢中的电导率为 38.5 S/cm，具有较快的氧表面交换特性，并表现出非常优异的氧化还原循环结构稳定性。

3) SFMMA 阳极具有较小的极化阻抗，在 900，850 ℃和 800 ℃时，面电阻分别为 0.096，0.142 Ω·cm² 和 0.239 Ω·cm²。850 ℃时，LSGM 电解质支撑型单电池最大功率密度达 886 mW/cm²，表明 SFMMA 是一种非常有发展潜力的新型 SOFC 阳极材料。

4) 设计调控双钙钛矿阳极晶格反位缺陷结构是一种改善材料电学及电化学性能的有效途径。

参考文献:

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

[2] MCINTOSH S, GORTE R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Chem Rev, 2004, 104, 4845–4866.

[3] WANG W, SU C, WU Y, et al. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels[J]. Chem Rev, 2013, 113(10): 8104–8151.

[4] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y M, et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(11): 4380–4409.

[5] GOODENOUGH J B, HUANG Y H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 173(1): 1–10.

[6] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. Science, 2006, 312(5771): 254–257.

[7] COWIN P I, PETIT C T G, LAN R, et al. Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells[J]. Adv Energy Mater, 2011, 1(3): 314–332.

[8] ZHANG L, HE T. Performance of double-perovskite $Sr_{2-x}Sm_xMgMoO_{6-\delta}$ as solid-oxide fuel-cell anodes[J]. J Power Sources, 2011, 196(20): 8352–8359.

[9] JI Y, HUANG Y H, YING J R, et al. Electrochemical performance of La-doped $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ in natural gas[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(8): 1881–1885.

[10] XIE Z, ZHAO H, DU Z, et al. Effects of Co doping on the electrochemical performance of double perovskite oxide $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ as an anode material for solid oxide fuel cells[J]. J Phys Chem C, 2012, 116(17): 9734–9743.

[11] XIE Z, ZHAO H, DU Z, et al. Electrical, chemical, and electrochemical properties of double perovskite oxides $Sr_2Mg_{1-x}Ni_xMoO_{6-\delta}$ as anode materials for solid oxide fuel cells[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(33): 18853–18860.

[12] DU Z, ZHAO H, LI S, et al. Exceptionally high performance anode material based on lattice structure decorated double perovskite $Sr_2FeMo_{2/3}Mg_{1/3}O_{6-\delta}$ for solid oxide fuel cells[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(18): 1800062.

[13] 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(48): 25641–25651.

[14] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr, Sect A: Cryst Phys, Diffr, Theor Gen Crystallogr, 1976, 32(5): 751–767.

[15] MUNOZ-GARCIA A B, PAVONE M, CARTER E A. Effect of antisite defects on the formation of oxygen vacancies in Sr_2FeMoO_6: implications for ion and electron transport[J]. Chem Mater, 2011, 23(20): 4525–4536.

[16] ZHANG L, ZHOU Q, HE Q, et al. Double-perovskites $A_2FeMoO_{6-\delta}$ (A=Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(19): 6356–6366.

[17] CHEN M, KIM B H, XU Q, et al. Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode[J]. J Eur Ceram Soc, 2008, 28(15): 2947–2953.

[18] MARRERO-LOPEZ D, PENA-MARTINEZ J, RUIZ-MORALES J C, et al. High temperature phase transition in SOFC anodes based on $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$[J]. J Solid State Chem., 2009, 182(5): 1027–1034.

[19] KHARTON V V, TSIPIS E V, MAROZAU I P, et al. Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(1/2): 101–113.

[20] LIU Q, DONG X, XIAO G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. Adv Mater, 2010, 22(48): 5478–5482.

[21] TAO S, IRVINE J T S. Synthesis and Characterization of $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs[J]. J Electrochem. Soc, 2004, 151(2): A252–A259.

[22] LIU Q, XIAO G, HOWELL T, et al. A novel redox stable catalytically active electrode for solid oxide fuel cells[J]. ECS Trans, 2011, 35(1): 1357–1366.