

高熵稳定双钙钛矿阴极材料 $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ 的制备及性能优化

凌意瀚¹, 韩 绪¹, 杨 洋^{1,2}, 林添强¹, 王鑫鑫¹, 欧雪梅¹, 王绍荣²

(1. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 通过改进的自蔓延燃烧法合成制备高熵双钙钛矿 $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ (HE-SBC) 阴极材料, 并复合 10% (摩尔分数) Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 (GDC) 以优化性能。结果表明: 通过 B 位高熵的方法可以显著减小 Co 离子由价态变化而引起的热膨胀, 从而降低 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的热膨胀系数。在 800 °C, 以氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 为电解质的 HE-SBC 对称电池的极化阻抗 (R_p) 为 $1.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 阳极支撑单电池的最高功率密度和 R_p 分别为 683.53 mW/cm^2 和 $0.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。进一步通过复合 GDC (HE-SBC 与 GDC 的质量比 7:3) 以增加三相界面提高 HE-SBC 的催化活性, 在 800 °C HE-SBC-GDC 复合阴极对称电池的极化阻抗仅为 $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且阳极支撑单电池的最高功率密度和 R_p 分别为 838.66 mW/cm^2 和 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 双钙钛矿; 高熵氧化物; 复合电极

中图分类号: TM911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0219-07

网络出版时间: 2021-12-27



Stable High-Entropy Double Perovskite Cathode $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

LING Yihan¹, HAN Xu¹, YANG Yang^{1,2}, LIN Tianqiang¹, WANG Xinxin¹, OU Xuemei¹, WANG Shaorong²

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: High-entropy double perovskite $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ (HE-SBC) as a cathode material was prepared by a modified Pechini method, and the performance of HE-SBC with 10% (in mole fraction) Gd_2O_3 -doped CeO_2 (GDC) (HE-SBC-GDC) was optimized. The results show that the thermal expansion of Co ions caused by the change of valence state can be reduced due to the formation of high-entropy at B-site, thereby reducing the thermal expansion coefficient of SBC. The polarization impedance (R_p) of the HE-SBC symmetrical cell with yttria-stabilized zirconia (YSZ) as an electrolyte is $1.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 800 °C and the maximum power density and R_p of the anode-supported single cell are 683.53 mW/cm^2 and $0.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. Furthermore, the catalytic activity of HE-SBC is improved by the addition of GDC [$m(\text{HE-SBC}):m(\text{GDC})=7:3$] due to the enlarged three-phase interface. The polarization resistance of HE-SBC-GDC composite cathode symmetric cell is only $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 800 °C and the maximum power density and R_p of the anode-supported single cell are 838.66 mW/cm^2 and $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively.

Keywords: solid oxide fuel cells; double perovskite; high-entropy oxide; composite electrode

固体氧化物燃料电池(SOFCs)能够将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能和热能, 是最有前途的先进能源转换技术之一。尤其因其高效、环保、低噪音和广泛的燃料供应而受到重视, 在能源利用领域具有广泛的应用前景。然而, SOFCs 在中温操

作温度为 500~800 °C 运行时面临着传统阴极材料的氧还原动力学慢、催化活性低等问题。例如, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 标准阴极通常在 1 000 °C 时具有优异的催化活性, 但在 500~800 °C 时其氧化离子导电性差, 催化活性不足, 这是由于 Mn^{4+} 在中温操作

收稿日期: 2021-06-28。 修订日期: 2021-08-11。

基金项目: 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX21_1026)。

第一作者: 凌意瀚(1986—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-06-28. Revised date: 2021-08-11.

First author: LING Yihan (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

温度下的稳定性差和在晶格中产生氧空位困难^[1–3]。在这一方面, 钴基钙钛矿阴极如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) 在 700~800 °C 时表现出良好的混合离子和电子电导率^[2–4]。然而, 由于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 热膨胀系数(α) 比标准电解质材料高得多, 因此在实际 SOFCs 应用中, LSC 的热膨胀系数过大是个限制性因素^[3,5]。尽管其在 A 和 B 位点上进行了不同的阳离子置换, 但在 500 °C 的低温下仍不能正常工作, 无法满足燃料电池技术商业化的要求^[6]。显然, 在这些低温条件下, 高氧扩散率的替代阴极材料、充分的催化活性和可接受的 α 对于实现中温 SOFC (IT-SOFC) 技术是至关重要的。

近年来, 在最有前途的 IT-SOFC 候选阴极材料中, 其分子式为 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln 为稀土元素) 的双钙钛矿因其独特的晶格结构、极高的导电性以及氧化还原反应(ORR)的高催化活性而备受关注^[7–11]。由于较大的 Ba^+ 倾向于 12 个配位, Ln 离子的氧键强度较低, 因此 Ln—O 层中存在氧空位^[12–13]。 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 化合物的另一个优点是普遍应用于相对较低的温度(低于 1000 °C), 从而为制备电极的多孔微观结构提供更有利的条件^[14–15]。所有这些有利的性质使得 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 基空气电极有着较低的极化电阻。然而, 关于它们的实际应用, 特别是长期性能受到了一定的限制, 主要是由于热膨胀系数非常高所引起, 有着与通常使用的固体电解质不兼容的热机械性能^[16]。不仅是热机械性能不匹配, 而且与电解质的所发生的化学反应, 也会导致电池性能快速衰减^[17–19]。高的 α 值是因为在高于阴离子亚晶格迁移率的温度下, 晶体结构中氧空位的产生, 同时较小的 Co^{4+} 被还原成较大的 Co^{3+} 和 Co^{2+} ^[20]。这种被描述为化学膨胀的效应在高温下可见, 且在氧气分压较低的大气中也可见^[21]。另一个导致热膨胀的原因可能是不同离子尺寸的三价钴离子的自旋跃迁^[22]。在 Co 位置引入或是替换其他金属可以部分缓解高 α 的问题, 这些金属不会随着价态的降低而表现出离子尺寸的大变化, 也不会发生自旋跃迁^[23–25]。在被考虑的双钙钛矿中, 综合考虑了材料属性和材料成本, $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBC) 被认为是 IT-SOFC 应用的一个很好的候选阴极材料, 但其 α 仍远高于常用的电解质[如氧化钇稳定氧化锆(YSZ)和 Gd_2O_3 掺杂 CeO_2 (GDC)], 这导致阴极和电解质之间的热相容性较差^[26–28]。研究发现 Cu 或 Ni 阳离子部分取代 Co 可以降低有效降低 α 值, 但同时降低了催化活性。另外, 即使是掺杂化合物, 在较低的

温度下, 其电化学活性也不理想^[29]。

Rost 等^[30]在 2015 年提出了高熵氧化物(HEOs)的概念, 其中指出, 含有 5 种以上不同阳离子组成的 HEOs 可以稳定在单一岩盐结构中。此外, 由于结构中的 Gibbs 自由能最小, HEOs 在高温也可以保持热力学稳定。与二元或掺杂的氧化物相比, 由于结构中阳离子的高度分散性, HEOs 具有独特的结构和更好的功能特性, 这在许多领域引起了越来越多的关注^[31–33]。Yang 等^[34]发现 A 位高熵材料 $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (HE-LSM) 可以有效抑制 Sr 偏析带来的性能衰减的影响, 所以新型高熵材料的开发研究在 SOFCs 应用上有着广泛的应用前景。由于目前鲜有关于高熵双钙钛矿的研究报告, 本工作主要进一步探究高熵双钙钛矿 $\text{SmBa} \cdot (\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ (HE-SBC) 材料在 SOFCs 中的应用研究, 并对其相结构和相关电化学性能进行了表征。

1 实验

1.1 样品制备

样品 SBC 和样品 HE-SBC 是以乙二胺四乙酸(EDTA)(分析纯、国药集团化学试剂)和柠檬酸(CA)(分析纯、国药集团化学试剂)为络合剂, 采用自蔓延燃烧法制备。阳离子前驱物为 Sm_2O_3 (分析纯、国药集团化学试剂), BaCO_3 (分析纯、上海阿拉丁试剂), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯、国药集团化学试剂), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯、国药集团化学试剂), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯、国药集团化学试剂), $\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯、国药集团化学试剂), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯、国药集团化学试剂)。首先, 将 Sm_2O_3 溶于稀硝酸中形成硝酸钐溶液; 然后, 按化学计量比在硝酸钐溶液中加入其他金属离子前驱体。随后, 将 EDTA 和 CA 按总金属离子的摩尔比 [$n(\text{EDTA}):n(\text{CA})=1.0:1.0:0.8$] 加入到溶液中。用氨水调节 pH 值至 7 左右。前驱体溶液用磁性搅拌器在 60 °C 加热 5 h, 转移到加热板上, 在空气中加热, 直到自燃。将产生的黑色灰烬收集起来, 并在 1100 °C 加热 3 h, 形成具有双钙钛矿结构的氧化物粉末。将制备的样品 HE-SBC 与 GDC [10% Gd_2O_3 (摩尔分数) 掺杂 CeO_2] 质量比为 7:3 混合研磨 2 h, 制备出相应的复合电极材料。以 NiO、YSZ、淀粉为原料, 按质量比 6:4:3 通过球磨制备了 NiO–YSZ 阳极粉。在此过程中, 以丙酮为研磨介质, 以高聚物 KD-1 为分散剂, 使原料在介质中均匀分散。球磨后, 溶

液在室温干燥得到阳极粉。将 YSZ 电解质粉末与含 5% 乙基纤维素的松油醇按质量比 1:2 球磨混合, 形成电解质浆料, 后将形成的电解质浆液在阳极基体表面旋涂 3 遍, 在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 6 h。为了防止电解质与阴极材料发生相应的相反应, 采用相同的工艺制备 GDC 浆液, 然后涂在 YSZ 表面作为缓冲层。最后, 将样品 HE-SBC 和样品 HE-SBC-GDC 浆料涂覆于 GDC 表面, 并在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 3 h 制备单电池。

1.2 结构与性能表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, RX-2800 型, 辽宁丹东浩元)对合成的粉体进行了晶体结构分析, 并对合成的阴极材料与电解质的化学兼容性进行了相应的测试。利用电化学工作站(CHI604E 型, 上海辰华)测试了对称电池的极化电阻和单电池的电化学性能。单电池测试期间, 阴极一侧被暴露在静态空气中, 阳极侧, 以流量为 30 mL/min 的湿润 H_2 为燃料。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为样品 SBC 和样品 HE-SBC 在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h 后室温的 XRD 谱。如图 1 所示, 样品 SBC 呈现出具有正交($Pmmm$)空间群的 A 位有序结构, 这与文献[22]报道的结果一致。对于样品 HE-SBC, 可以鉴定为双钙钛矿结构, 没有任何可检测到的杂质相, 证实了相的纯度, 说明高熵组分可以稳定在双钙钛矿的体系中。而对于 SBC 这类材料, 有一个关键的特征显示材料形成了正交结构, 即正交结构的材料在衍射角为 46.5° 处的峰的半高宽会变宽。然而对于样品 HE-SBC, 在 46.5° 左右的衍射峰从不对称

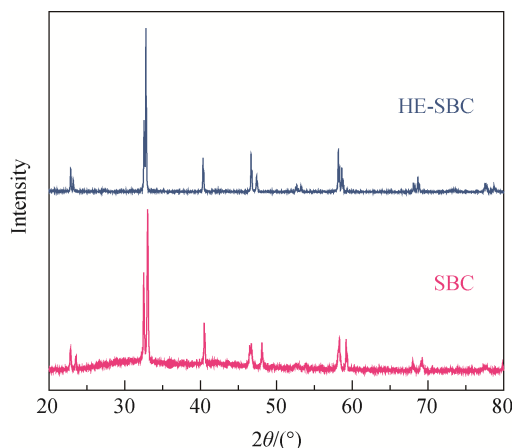


图 1 用燃烧法在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 3 h 制备的样品 SBC 和样品 HE-SBC 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBC) and $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ (HE-SBC) samples prepared by combustion method at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 h

状(双衍射峰)转变为对称状(单衍射峰), 表明材料从 $Pmmm$ 正交结构转变为对称性更高的 $P4/mmm$ 四方结构[35]。通过采用 jade 软件对材料的结构进行分析, 得出样品 SBC 的晶胞参数为 $a=0.390\ 381\text{ nm}$ 、 $b=0.388\ 667\text{ nm}$ 、 $c=0.756\ 663\text{ nm}$, 而样品 HE-SBC 的晶胞参数为 $a=b=0.393\ 43\text{ nm}$ 、 $c=0.777\ 992\text{ nm}$, 由此可以看出, 掺杂了多个元素形成了高熵结构之后, 晶胞体积由 $0.114\ 81\text{ nm}^3$ 增大到 $0.120\ 42\text{ nm}^3$ 。这可能是由于掺杂的离子半径大于 Co 离子的缘故。

图 2 为样品 HE-SBC 与 YSZ(质量比 1:1), 样品 HE-SBC 与 GDC(质量比 1:1)的混磨粉末在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 共烧 10 h 后的 XRD 谱。如图 2 所示, HE-SBC 高熵双钙钛矿材料与 GDC 电极材料良好的相容性。图 2 中所有的衍射峰都对应着样品 HE-SBC 和样品 GDC, 并没有出现二次相和峰位偏移, 所以可以用来制备复合电极材料。但是, 在样品 HE-SBC 与样品 YSZ 的混合粉末中会有二次相的产生, 所以在单电池的制备中, 在 YSZ 电解质与阴极材料之间采用 GDC 缓冲层以避免不必要的相反应。

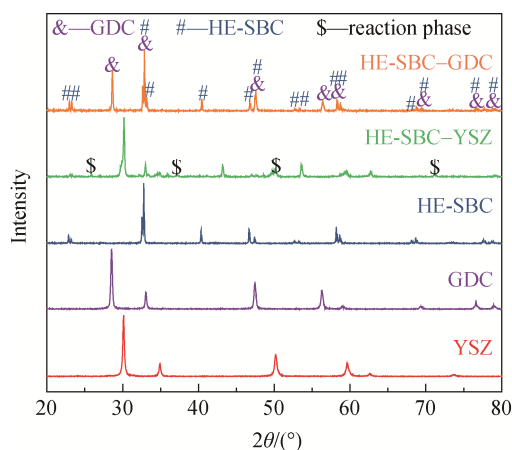


图 2 样品 HE-SBC 分别与 YSZ, GDC 的混合粉末在空气中 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h 后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of HE-SBC- Y_2O_3 doped Zr_2O_3 (YSZ) and HE-SBC- Gd_2O_3 doped CeO_2 (GDC) mixtures after calcining at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h in air

2.2 热膨胀性能

图 3 为样品 SBC 和样品 HE-SBC 阴极在 $30\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀曲线。如图 3 所示, 通过热膨胀曲线得到了平均热膨胀系数, 高温下斜率的增加与化学膨胀相关, 化学膨胀主要是由晶格氧的损失和/或 Co 离子从低自旋到高自旋的自旋态转变引起的。在样品 HE-SBC 阴极中, 以 Mn、Fe、Ni、Cu 等元素部分取代 Co 元素, 使得高熵阴极材料 HE-SBC 的热膨胀性能不单单受 Co 的自旋态转变的影响。

一方面, 因为 Co 含量的减少, 削弱了 Co^{3+} 随着温度升高的低自旋到高自旋的转变趋势; 另一方面从键能的角度, 较高的键能具有更好的原子间结合力, 从而削弱升温过程中的晶格膨胀。与单组分体系相比, 高熵材料中复杂的成分、扭曲的晶格和各种各样的键合导致了 α_1 的意外行为。另外文献[36]表明, 与单组分相比, HEOs 的热膨胀会明显降低, 主要是由于高熵效应通过严重的晶格畸变阻碍了组成原子的振荡幅度, 从而降低了热膨胀。由图 3 可见, 在 30~950 °C 样品 HE-SBC($14.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 相比于 SBC ($19.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 有着更小的平均热膨胀系数, 高熵作用明显降低了材料的 α_1 值, 并且相比于改性的部分 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 基阴极材料都有明显的改善^[37–39]。而通过制备 HE-SBC-GDC 复合阴极, 在 30~950 °C 的平均热膨胀系数仅为 $13.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 满足常见电解质材料热膨胀匹配性的要求。阴极材料的热膨胀直接关系到电池制备和工作过程中的运行, 为了避免热应力引起的开裂和分层等现象, 所以选择与电解质热膨胀系数匹配的阴极材料是 SOFCs 应用化的关键。

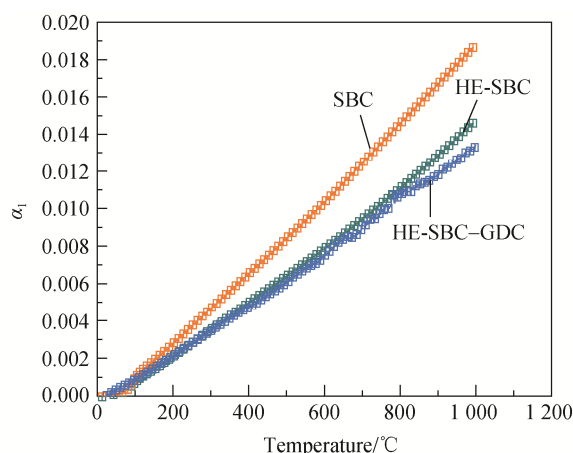


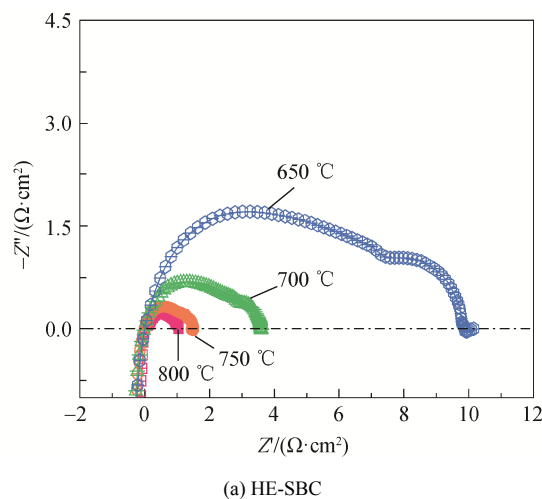
图 3 样品在 30~950 °C 的热膨胀曲线及 α_1 值

Fig. 3 Thermal expansion curves and coefficients (α_1) of samples at 30–950 °C

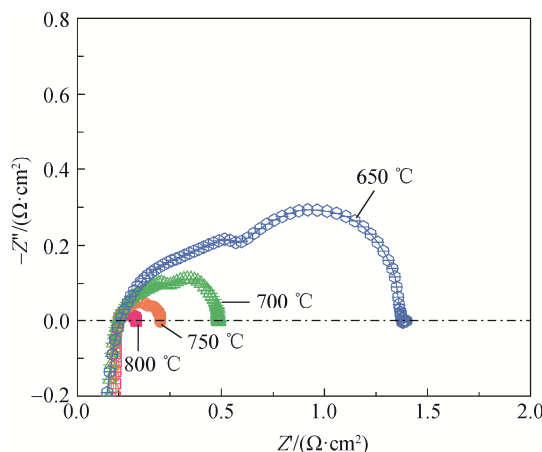
2.3 对称电池阻抗谱分析

图 4 为 HE-SBC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC 和 HE-SBC-GDC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 对称电池在空气中的交流阻抗谱。阴极材料在 x 轴上第 1 个截距(高频截距)与第 2 个截距(低频截距)的差值为极化电阻(R_p)。为了更加直观地评价 HE-SBC 和 HE-SBC-GDC 阴极的催化活性, 将 YSZ 电解质带来的欧姆阻抗化为 0, 直接比较 HE-SBC 和 HE-SBC-GDC 阴极的 R_p 值。从图 4 可见, 样品 HE-SBC 和样品 HE-SBC-GDC 的 R_p 值都随着温度

的升高而降低, 说明阴极材料在高温对阴极氧还原具有良好的催化活性。在测试温度范围内, 样品 HE-SBC 的 R_p 值分别为 1.04、1.50、3.57 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 9.85 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而样品 HE-SBC-GDC 的 R_p 值分别为 0.09、0.20、0.49 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 1.38 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明样品 HE-SBC-GDC 比样品 HE-SBC 表现出更优异的极化行为。



(a) HE-SBC



(b) HE-SBC-GDC

图 4 在 650~800 °C 的 HE-SBC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC 和 HE-SBC-GDC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 在空气中的交流阻抗谱

Fig. 4 Typical impedance spectra of HE-SBC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC and HE-SBC-GDC|GDC|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC at 650–800 °C in air

2.4 单电池性能分析

图 5 为 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC 和 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池的电流密度-电压(J - V)和电流密度-功率密度(J - P)曲线。在 800 °C, 样品 HE-SBC 和样品 HE-SBC-GDC 的电池最大功率值分别为 683.53 mW/cm^2 和 838.66 mW/cm^2 。显然, 由于样品 HE-SBC-GDC 复合电极有着更小的 R_p 和

α_1 值, Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池在每个测试温度表现出更好的性能: 在 650~800 °C, 样品 HE-SBC 的最大功率密度分别为 683.53、379.76、200.22、130.00 mW/cm^2 , 相比之, 样品 HE-SBC-GDC 的最大功率密度分别为 838.66、580.53、356.97、183.68 mW/cm^2 。由图 5 可见, 采用 HE-SBC-GDC 的复合阴极能有效提升高熵双钙钛矿电极的电化学性能。

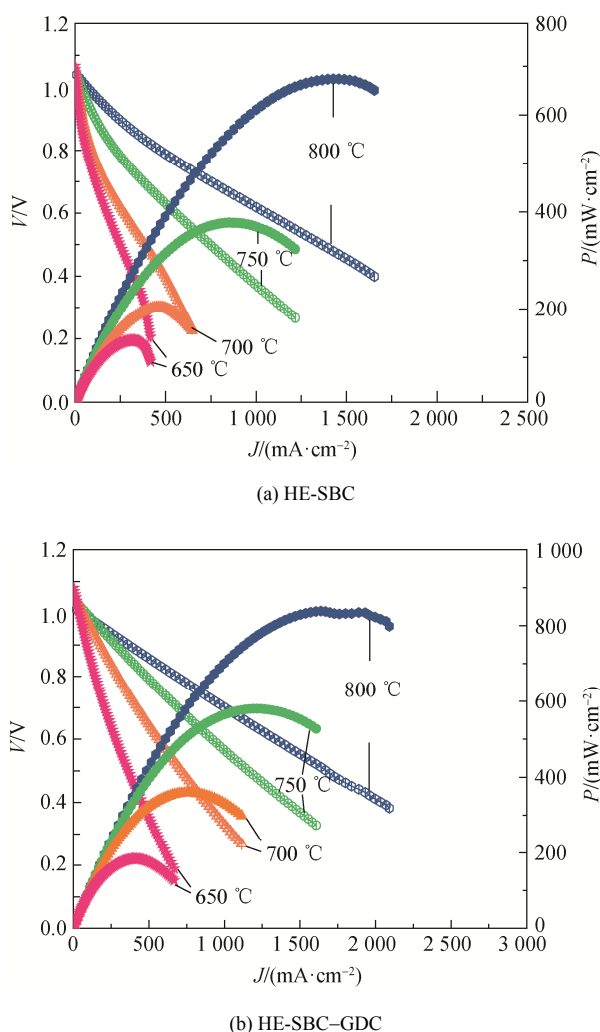


图 5 650~800 °C 的 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC 和 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池的电流密度-电压 (J - V) 和电流密度-功率密度 (J - P) 曲线

Fig. 5 Current density-voltage (J - V) and current density-power density (J - P) curves of Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC and Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC single cells at 650~800 °C

图 6 为 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC 和 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池从高频(1 MHz)到低频(0.1 Hz)对应的电化学阻抗谱。与 x 轴相交的高、低频截距是欧姆电阻(R_0)和总电阻(R_t), 而 R_0 和 R_t 之间的差值便是单电池的极化电阻(R_p)。如图 6 所

示的电阻 R_0 、 R_t 、 R_p 均随温度的升高而减小, 说明阴极在高温具有良好的催化活性。在 650~800 °C, 样品 HE-SBC 单电池的 R_p 值分别为 0.46、1.33、3.14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 5.6 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 而样品 HE-SBC-GDC 的 R_p 值分别为 0.12、0.27、0.61 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 1.61 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 这意味着样品 HE-SBC-GDC 复合阴极的应用可以极大地提高性能。此外, 在低温条件下, 极化电阻对 IT-SOFC 的性能起着决定性的作用。一般来说, 对于阳极支撑的单电池而言, 阳极极化电阻通常可以忽略不计, 这意味着单电池的 R_p 主要来自阴极侧。

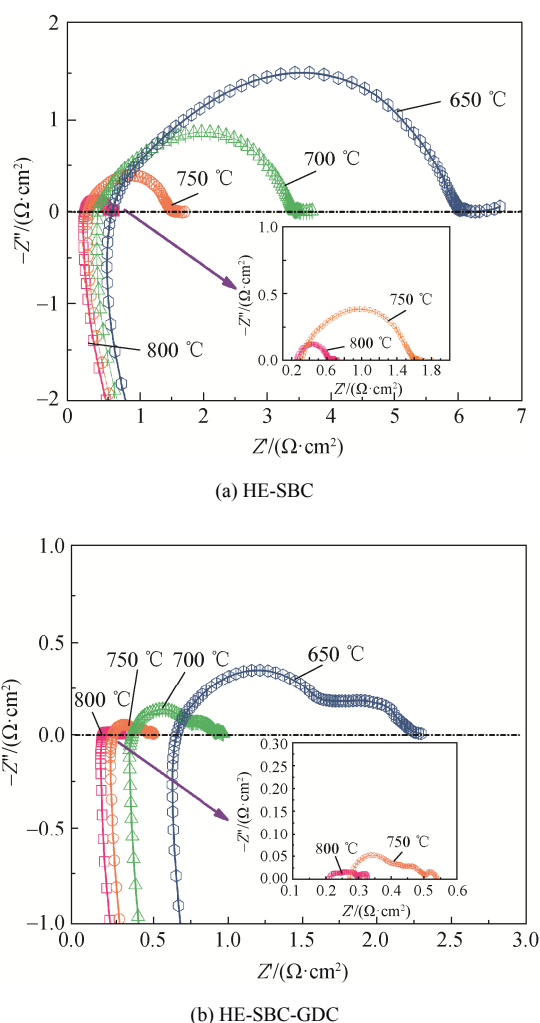


图 6 650~800 °C Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC 和 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池的阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC and Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC single cells at 650~800 °C

2.5 长期稳定性分析

图 7 为 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池在氢气的长期稳定性。为了充分证明高熵双钙钛矿材料在 SOFCs 中的应用, 单电池以氢气为燃料在 500 mA/cm^2 进行了长期放电测试。在 50 h 附近发现

电压的突然升高,可能是由于实验过程中的多路实验同时进行所引起的气流不稳定所导致。在测试条件下 90 h 电池的平均输出电压没有特别明显的性能下降,这表明在高熵阴极在 SOFCs 上有很好的应用前景。

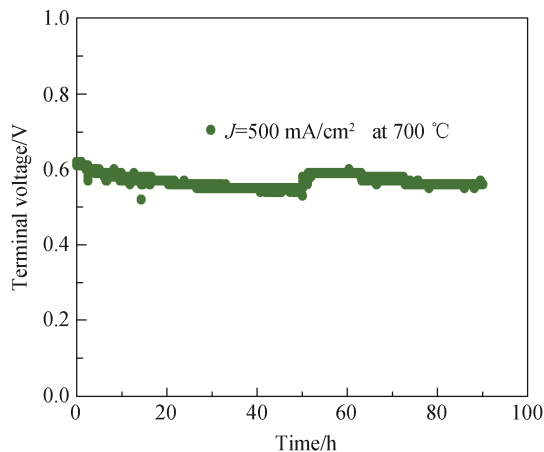


图7 Ni-YSZ|YSZ|GDC|HE-SBC-GDC 单电池的长期稳定性能
Fig. 7 Long-term stability performance of HE-SBC-GDC single cell

3 结论

以双钙钛矿材料为研究对象,通过在 B 位构建高熵结构,并对其作为 SOFCs 阴极材料可行性进行研究,结果表明:

1) 通过自蔓延燃烧法合成制备了单相结构的高熵 $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ 双钙钛矿阴极材料,其与 GDC 具有良好的化学相容性,引入 GDC 作为复合阴极材料。

2) 在 30~950 °C,高熵双钙钛矿阴极材料相比于 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, α_1 由 $19.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降低到 $14.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,说明 B 位产生的高熵效应可以明显降低其 α_1 值,且满足常用电解质材料的 α_1 。

3) 通过 B 位高熵的掺杂手段和优化复合高熵电极的 2 种策略,既降低了传统高性能双钙钛矿的高膨胀的影响,又改善了 HE-SBC 高熵双钙钛矿阴极的性能,使得 HE-SBC-GDC 复合阴极材料表现出优异的电化学性能。

参考文献:

- [1] SKINNER S J. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes[J]. *Int J Inorg Mater*, 2001, 3(2): 113–121.
- [2] SOUZA R A DE, KILNER J A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$ perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion[J]. *Solid State Ion*, 1998, 106(3/4): 175–187.
- [3] BRETT D J L, ATKINSON A, BRANDON N P, et al. Intermediate

- temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(8): 1568–1578.
- [4] KILNER J A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides[J]. *Solid State Ion*, 2000, 129(11): 13–23.
- [5] ULLMANN H, TROFIMENKO N, TIETZ F, et al. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes[J]. *Solid State Ion*, 2000, 138(1/2): 79–90.
- [6] WEI T, ZHANG Q, HUANG Y H, et al. Cobalt-based double-perovskite symmetrical electrodes with low thermal expansion for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(8): 225–231.
- [7] FRONTERA C, CANEIRO A, CARRILLO A E, et al. Tailoring oxygen content on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(22): 5439–5445.
- [8] TARANCON 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.
- [9] KIM J H, PRADO F, MANTHIRAM A. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(4): 385–390.
- [10] 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]. *J Mater Chem*, 2007, 17(24): 2500–2505.
- [11] TARANCON A, SKINNER S J, CHARATER R J, et al. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(30): 3175–3181.
- [12] PARFITT D, CHRONEOS A, TARANCÓN A, et al. Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(7): 2183–2186.
- [13] TASKIN A A, LAVROV A N, ANDO Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites[J]. *Prog Solid State Chem*, 2007, 35(2–4): 481–490.
- [14] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 72: 141–337.
- [15] DU Z, YAN C, ZHAO H, et al. Effective Ca-doping in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(48): 25641–25651.
- [16] GAO P, BOLON A, TANEJA M, et al. Thermal expansion and elastic moduli of electrolyte materials for high and intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. *Solid State Ion*, 2017, 300: 1–9.
- [17] ZHAO H, ZHENG Y, YANG C, et al. Electrochemical performance of $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(36): 16365–16372.
- [18] LEE H Y, HUANG K, GOODENOUGH J B. Sr- and Ni-doped LaCoO_3 and LaFeO_3 perovskites[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(9): 3220–3227.
- [19] ZHAO L, NIAN Q, HE B, et al. Novel layered perovskite oxide $\text{PrBaCuCoO}_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(2): 453–456.
- [20] RAVEAU B, SEIKH M. Cobalt oxides: From Crystal Chemistry to Physics[M]. Wiley-VCH, 2012.
- [21] SWIERCZEK K, YOSHIKURA N, ZHENG K, et al. Correlation between crystal and transport properties in $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (Ln-selected lanthanides, Y)[J]. *Solid State Ion*, 2014, 262: 645–649.

- [22] KIM J H, MANTHIRAM A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: An overview and perspective[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(48): 24195–24210.
- [23] TSVETKOV D S, IVANOV I L, ZUEV A Y. Crystal structure and oxygen content of the double perovskites $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ [J]. *J Solid State Chem*, 2013, 199: 154–159.
- [24] OLSZEWSKA A, ZHANG Y, DU Z H, et al. Mn-rich $\text{SmBaCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite cathode material for SOFCs[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2019, 44(50): 27587–27599.
- [25] ZHANG Y, ZHAO H L, DU Z H, et al. High-performance $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ electrode for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(10): 3784–3793.
- [26] ZHANG Y, ZHANG B Z, ZHAO H L, et al. Electrochemical performance and structural durability of Mg-doped $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite electrode for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. *Catal Today*, 2021, 364: 80–88.
- [27] KIM J H, MANTHIRAM A. Layered $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(28): 7551–7557.
- [28] 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]. *J Power Sources*, 2012, 201: 10–17.
- [29] DING H, XUE X. Cobalt-free layered perovskite $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+x}$ as a novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4718–4721.
- [30] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8485.
- [31] SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilized perovskite type oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(5): 2318–2327.
- [32] LIU D, LIU H H, NING S S, et al. Chrysanthemum-like high-entropy diboride nanoflowers: A new class of high-entropy nanomaterials [J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 339–348.
- [33] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, et al. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(4): 503–510.
- [34] YANG Y, BAO H, NI H, et al. A novel facile strategy to suppress Sr segregation for high-entropy stabilized $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode[J]. *J Power Sources*, 2021, 482: 228959.
- [35] 杜志鸿, 李科云, 赵海雷. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿 $\text{SmBaCoFeO}_{5+\delta}$ 阴极材料的结构与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 45–52.
- DU Zhihong, LI Keyun, ZHAO Hailei. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 45–52.
- [36] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(3): 303–311.
- [37] LIU J C, JIN F J, YANG X, et al. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -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.
- [38] JIN F J, LI J H, WANG Y, et al. Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_{5+\delta}$ as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(18): 22489–22496.
- [39] JIN F J, LIU J C, SHEN Y, et al. Improved electrochemical performance and thermal expansion compatibility of $\text{LnBaCoFeO}_{5+\delta}$ – $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}$ and Nd) composite cathodes for IT-SOFCs[J]. *J Alloy Compd*, 2016, 685: 483–491.