

镍掺杂铁酸镨作为对称固体氧化物燃料电池电极的性能

滕元魁¹, 李江馨¹, 王鹏程¹, 杨涓夫¹, 翟英娇¹, 金芳军^{1,2}

(1. 长春理工大学物理学院, 长春 130022; 2. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能转化为电能的能量转化装置。SOFC 具有高效、产物清洁污染小和噪声低等优点, 因此成为近年来国内外研究的热点。混合电子-离子导体的钙钛矿型 SOFC 电极材料被广泛研究。采用固相法在空气中合成了具有正交钙钛矿结构的 $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PFN)。结果表明: PFN 在 800 °C 时, 在空气和 H_2 条件下最大电导率分别为 46.500 S/cm 和 0.007 S/cm, 在空气气氛条件下的界面极化阻抗为 $0.08\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 在 H_2 气氛条件下阻抗为 $0.24\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 在乙醇气氛条件下的阻抗为 $1.52\ \Omega\cdot\text{cm}^2$; PFN/ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)/PFN 对称电池在 800 °C 时, 氢气气氛条件下的最大功率密度为 475 mW/cm², 以乙醇为燃料时最大功率密度为 180 mW/cm²。这表明, Ni 掺杂 PrFeO_3 的样品作为电极材料性能优异, 是一种有前景的 SOFC 电极材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 钙钛矿; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: TM911.46 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-1007-08

网络出版时间: 2023-03-10



Properties of Nickel Doped Praseodymium Ferrate as a Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell Electrode

TENG Yuankui¹, LI Jiangxin¹, WANG Pengcheng¹, YANG Yufu¹, ZHAI Yingjiao¹, JIN Fangjun^{1,2}

(1. College of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) is an energy conversion device that converts chemical energy stored in fuel and oxidizer into electrical energy. Since SOFC has some advantages of high efficiency, low product clean pollution and low noise, it thus becomes a hot research topic in recent years. The perovskite type of mixed electron-ion conductor is extensively investigated as a SOFC electrode material. In this paper, $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PFN) with an orthorhombic structure was synthesized by a solid-phase method. The results show that the conductivity values are 46.500 and 0.007 S/cm in air and in H_2 , respectively, when PFN is at 800 °C. The interfacial polarization impedance values are 0.08 and $0.24\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ in air and H_2 , respectively. The maximum power densities of the PFN/LSGM/PFN symmetric cell are 475 and 180 mW/cm² at 800 °C when using hydrogen or ethanol as a fuel, respectively. It is indicated that Ni-doped PrFeO_3 is a promising SOFC electrode material with the superior performance.

Keywords: solid oxide fuel cell; perovskite; electrode; electrochemical performance

固体氧化燃料电池(SOFC)作为一种清洁、高效的能量转换装置, 被认为是未来最有前途的能量

转化技术之一。然而, 传统的 SOFC 过高的操作温度使得各组件之间极易发生化学反应, 从而降低了

收稿日期: 2022-05-27。 修订日期: 2022-12-14。

基金项目: 吉林省教育厅项目(JJKH20220723KJ); 长春市科技局青年科技创新人才项目(21QC02)。

第一作者: 滕元魁(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 翟英娇(1986—), 女, 博士, 副教授;

金芳军(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-05-27. Revised date: 2022-12-14.

First author: TENG Yuankui (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1659126333@qq.com

Correspondent author: ZHAI Yingjiao (1986—), female, Ph.D., Associate Professor;

JIN Fangjun (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yjzhai@cust.edu.cn; jinfj@cust.edu.cn

电池工作的稳定性。为了降低 SOFC 工作温度, 提高 SOFC 的能量转化效率, 同时克服硫中毒和碳沉积等问题, 寻找性能更好的代替材料成为研究重点。钙钛矿陶瓷阳极材料通常对燃料氧化反应的催化活性不足, 导致电极极化电阻过高, 通过向钙钛矿氧化物中掺杂过渡金属元素, 利用这些元素在还原气氛下脱溶析出形成第二相金属(或合金)纳米颗粒的特性, 来提升钙钛矿阳极在 SOFC 中的催化活性^[1]。研究发现, 与氧化物中的合金相的形成, 可以进一步调控催化剂的催化活性, 并增强材料的抗碳沉积和耐硫中毒能力^[2]。

在 ABO₃ 型钙钛矿氧化物中 B 位含有 Fe 离子的电极材料已经被广泛研究, 例如, Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} (BSF) 和 La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} (LSF) 等, 其中 LSF 具有较高的离子电子导电能力, 在 650 °C 时, LSF 电导率最大为 213 S/cm, BSF 电导率近 2 S/cm, 但 BSF 具有较低的界面阻抗, 在 700 °C 时, BSF 阻抗值为 0.12 Ω·cm², LSF 阻抗值为 0.79 Ω·cm²^[3]。Ni 和 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (YSZ) 组成复合材料作为 SOFC 阳极被广泛研究, 也是迄今为止 Ni-YSZ 商业化最成功的阳极材料^[4–5]。然而, 在中温条件下, Ni 的阳极性能不够高, 因此, 有报道研究了各种金属与 Ni 构成电极的过电位以及电流密度^[6], 结果表明, 添加 Fe 的 Ni 阳极的过电位最小, 在 600 °C 时, 过电位小于 100 mV, 电流密度达到 0.5 A/cm²。因此 Fe–Ni 基在 B 位可以显著提高催化能力和长期稳定性。例如, Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (x=0, 0.2; PBF, PBFN) 样品, 掺杂 Ni 离子后, 部分 Fe³⁺ 被氧化形成 Fe⁴⁺, 有效改善了样品的电化学性能。在 700 °C 时 PBFN 的极化电阻为 0.072 6 Ω·cm², 比 PBF 低了 40.49%, 最大功率密度约为 PBF 的 2 倍, 且具有良好的稳定性。大量研究表明, Ni 掺杂可以提高氧催化活性和长期稳定性^[7–8]。La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-δ} (LSFN) 系列阴极中, 当 Sr 掺杂量 x=0.2 时展现出了最好的电导率和电化学性能^[9]。Pr_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (0.2≤x≤0.5)^[10], La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-δ} (0≤x≤0.5)^[11] 也表现出了优异的电子导电性和电化学性能, 这是由于 Pr^{3+/4+} 能够有效的降低电极的过电位。本工作采用固相法制备了 Ni 掺杂的 PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-δ} (PFN) 钙钛矿氧化物, 评估了其作为 SOFC 电极的可行性。系统研究了 PFN 样品的物相结构、与电解质的化学兼容性、电导率、电化学性能。

1 实验

1.1 材料和电池制备

采用高温固相反应法合成 PFN, 按照化学计量比称取一定质量的 Pr₆O₁₁ (质量分数 99.99%, 上海阿拉丁试剂)、Fe₂O₃ (分析纯, 国药集团化学试剂厂) 和 NiO (99.99%, 上海阿拉丁试剂), 即预制备 0.1 mol PFN 样品分别需要 17.024 8 g Pr₆O₁₁、5.589 1 g Fe₂O₃ 和 2.240 8 g NiO。将称量好的药品置于玛瑙研体中加乙醇充分研磨, 最后粉末压片高温烧结(1 000~1 200 °C) 获得所需物相结构的样品。La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) 电解质同样采用固相反应法制得^[12]。致密的 LSGM 片在磨片机加水打磨至厚度约为 0.3 mm, 用于电池的制备。将 PFN 电极材料和松油醇乙基纤维素有机黏合剂混合, 充分研磨形成电极浆料, 采用丝网印刷的方法, 将制备的 PFN 浆料均匀涂到 LSGM 电解质的两侧, 烘干后将其置于箱式高温炉中经 950 °C 煅烧 5 h, 即可得到测试所需的对称电池。

1.2 表征方法

采用日本理学的 D-Max 2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对电极材料的物相结构和化学兼容性测试。采用日本电子的 6010A 型扫描电子显微镜 (SEM) 来表征粉体材料的微观形貌。采用 van der Pauw 四电极法对制备的圆片进行电导率测试。采用美国 Thermo Scientific 的 ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试样品的过渡金属离子氧化态。采用武汉科斯特 CS350 型电化学工作站, 对所制备的对称电池进行电化学阻抗和单电池性能测试, 阻抗谱频率范围为 0.1 Hz~1×10⁵ Hz, 交流幅值为 10 mV, 电流密度–电压 (J–V) 测试中阳极通入加湿氢气 [3% (体积分数) H₂O (气体)], 其流速控制在 100 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与化学兼容性

图 1 为空气中高温烧结的 PFN 样品的 XRD 谱。与 PrFeO₃ (PFO) 样品的 XRD 谱比较, 1 000 °C 和 1 100 °C 烧结后的样品在 30° 左右的位置出现了 Pr₂O₃ 的杂质峰, 且随着烧结温度的提高, 杂质峰的强度逐渐降低。烧结温度提高至 1 200 °C 时, 杂质峰消失, 样品呈单相的钙钛矿结构, 进一步提高烧结温度后, 样品维持了单相钙钛矿结构。此外, 经与 PrFeO₃ 样品的 XRD 谱相比较, 掺杂 Ni 的 PFN 样品的衍射峰出现了向高角度偏移的现象, 这是由于 Ni²⁺ 的半径 (0.069 nm) 小于 Fe²⁺ 的半径 (0.077 nm)。

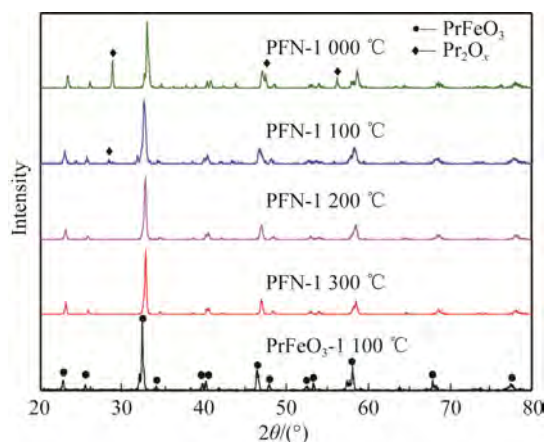


图 1 $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PFN) 在不同温度下烧结 10 h 的 XRD 谱以及 PrFeO_3 在 1100 °C 烧结 10 h 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PFN) calcined at different temperatures for 10 h and XRD spectra of PrFeO_3 calcined at 1100 °C for 10 h

为了更准确的了解 PFN 样品的晶体结构, 如图 2 所示, 采用 GSAS 精修软件对其 XRD 数据进行 Rietveld 结构精修, 表 1 为 PFN 样品 XRD 的精修结果。PFN 样品为正交钙钛矿结构, 属于 $Pbnm$ 空间群^[13]。

表 1 PFN 和 PFO 样品的晶胞参数

Table 1 Unit-cell parameters of the PFO and PFN samples

Sample	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	Volume/Å ³
PFO	$Pbnm$	5.484 (0)	5.5787 (0)	7.7879 (0)	238.25(9)
PFN	$Pbnm$	5.4657 (9)	5.5269 (0)	7.7489 (6)	234.08(8)

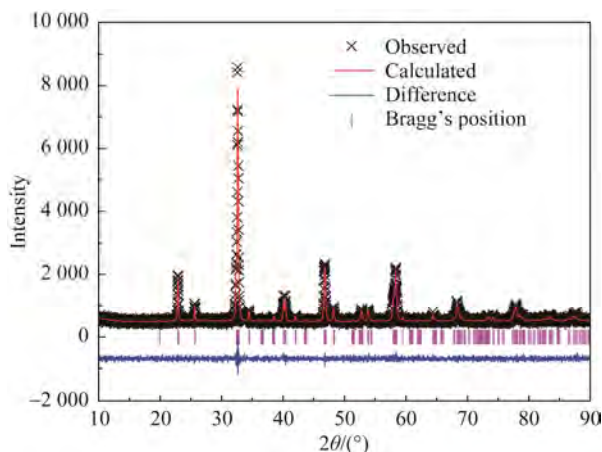


图 2 PFN 样品的 XRD 精修谱

Fig. 2 Rietveld refined XRD patterns of PFN sample

作为对称 SOFC 电极, 了解其在还原气氛下的结构和成分对燃料的催化活性至关重要。由图 3 中 PFN 样品在 H_2 气氛下经 850 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 谱可见, 还原气氛下 PFN 样品被分解为 $\text{PFN} + \text{Pr}_2\text{O}_x + \text{Fe}_3\text{Ni}_2$ 的复合结构。将还原后的样品在空气中经 900 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 谱与在空气中 1200 °C 烧结 10 h 的样品的 XRD 谱进行对比(图 3), 再次氧化

后的样品基本保持原有结构。结果表明, PFN 样品具有好的氧化还原结构稳定性和可逆性。

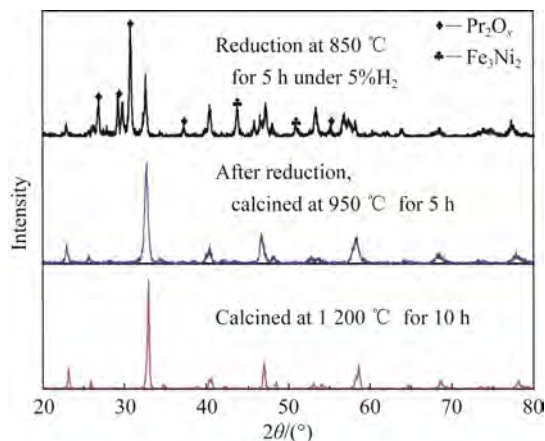


图 3 PFN 样品经不同条件处理后的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of PFN samples treated under different conditions

电极与电解质之间的化学兼容性, 是判断 SOFC 是否长期稳定运行的重要指标。图 4 为 PFN 样品与电解质 [$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)] 按照 1:1 质量比混合后经 1000 °C 煅烧 10 h 后的 XRD 谱。混合粉体的 XRD 谱隶属于各单相结构 PFN、LSGM 和 SDC 衍射峰的物理叠加, 且没有新的衍射峰出现。因此, 认为 PFN 样品与常用 SDC 和 LSGM 电解质在 1000 °C 具有良好的化学兼容性, 这一温度也远高于中温 SOFC 的操作温度。

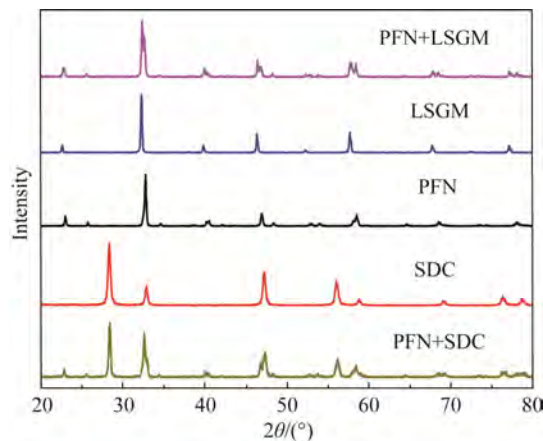
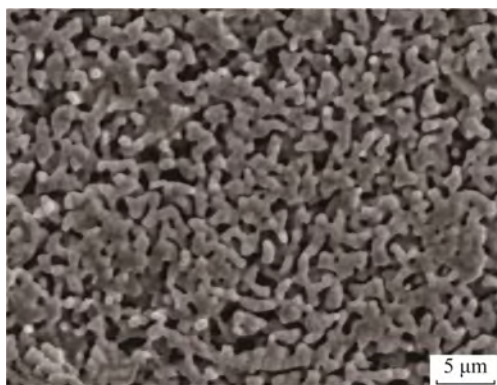


图 4 PFN-LSGM 和 PFN-SDC 混合粉体经 1000 °C 烧结 10 h 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{PFN-La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) and $\text{PFN-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) mixed powder

2.2 微观形貌分析

图 5 为还原前后 PFN 样品的 SEM 照片。从图 5a 可见, 采用高温固相法制备的 PFN 样品粒径较小, 存在明显孔隙, 粒径大约为 1 μm, H_2 气氛下还原后(图 5b)粒径变化并不明显。



(a) After sintering at 1200 °C in air

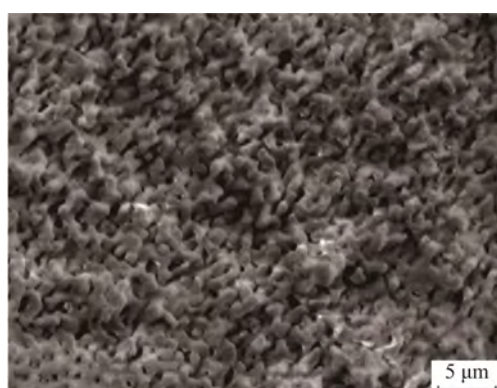
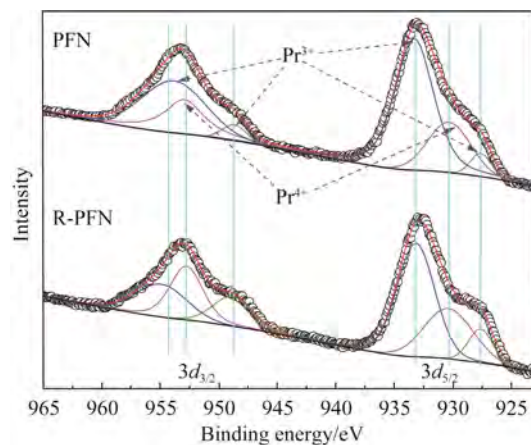
(b) After reduction at 950 °C in H₂

图5 还原前后 PFN 样品表面的 SEM 照片

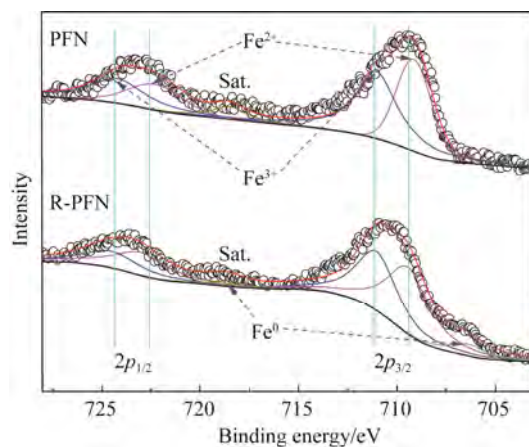
Fig. 5 Surface SEM micrographs of PFN samples before and after reduction

2.3 XPS 分析

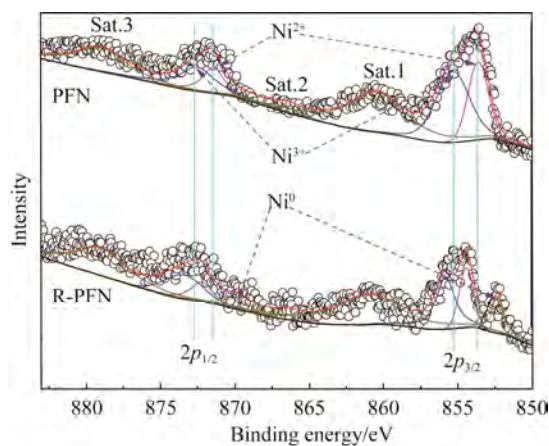
图6为PFN样品还原前后的Pr 3d、Fe 2p和Ni 2p的XPS谱。由图6可见,PFN还原前后的样品中都存在Pr³⁺和Pr⁴⁺的混合价态,混合价态Pr^{3+/4+}的存在对材料导电和催化性能是有益的。PFN还原前后的样品中Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的XPS谱均为双峰,表明样品中Fe以混合价态存在。Fe³⁺ 2p_{3/2}和2p_{1/2}分别对应电子结合能711.0 eV和724.2 eV; Fe²⁺ 2p_{3/2}和2p_{1/2}分别对应电子结合能709.1 eV和722.3 eV。在还原后的Fe 2p的XPS谱中,在电子结合能为718.9 eV和706.3 eV处出现明显的信号,说明有单质Fe的还原生成。Ni³⁺ 2p_{3/2}和2p_{1/2}分别对应电子结合能855.3 eV和872.5 eV; Ni²⁺ 2p_{3/2}和2p_{1/2}分别对应电子结合能853.6 eV和871.4 eV。还原后样品Ni 2p结合能在为869.8 eV和852.3 eV处出现明显的信号,说明在还原后有单质Ni的生成,这与PFN样品还原后的XRD分析结果一致。



(a) Pr 3d



(b) Fe 2p



(c) Ni 2p

Sat. is satellite.

图6 还原前和还原后的PFN样品的XPS谱

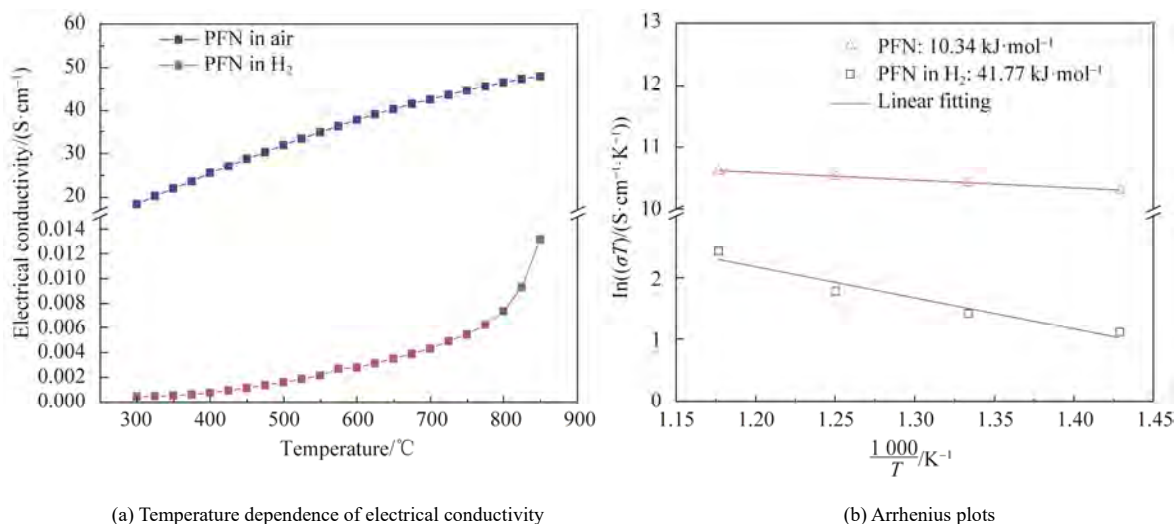
Fig. 6 XPS spectra of PFN sample before and after reduction

2.4 电导率

图7a为PFN样品的电导率随温度变化关系曲线。氧化和还原气氛下PFN样品的电导率与温度呈正相关,在600~850 °C,PFN样品在空气中的电导率为37.9~47.9 S/cm,在加湿H₂气氛下为0.002 7~0.013 1 S/cm。

图 7b 为 PFN 样品电导率的 Arrhenius 关系曲线, 通过计算 Arrhenius 关系曲线斜率, PFN 样品在空气和氢气下电导率的活化能分别为 10.34 kJ/mol 和 41.77 kJ/mol。在含 Fe 和 Ni 离子的钙钛矿氧化物中, Fe 和 Ni 以 +3 价和 +2 价(Fe/Ni^{2+} - Fe/Ni^{3+})共存于晶格中^[14]。PFN 氧化气氛下(空气中)电导率受跳跃的小极

化子影响, 电子在 +3 价和 +2 价的 Fe 和 Ni 离子间跳跃, 随着温度升高载流子浓度增加, 电导率升高。类似的现象在 $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ (LFN) 材料也被发现^[15-16]。还原气氛下电导率受 PFN、 Pr_2O_3 和 Fe_3Ni_2 共同影响。电导率随温度升高而增加的主要原因是氧化还原对(Fe/Ni^{2+} - Fe/Ni^{3+})的热激发, 电子转移速率增强。



(a) Temperature dependence of electrical conductivity

(b) Arrhenius plots

图 7 PFN 样品电导率随温度变化的关系曲线和电导率的 Arrhenius 关系图

Fig. 7 Temperature dependence of electrical conductivity and Arrhenius plots of PFN samples

2.5 电化学阻抗

图 8 为 PFN 为电极的对称电池在空气、氢气和乙醇气氛条件下的交流阻抗谱。电极的界面阻抗等于由其阻抗谱高频圆弧与低频圆弧在 x 轴的截距差值。从图 8 可见, 阻抗随温度的升高而降低, 800 °C 时, PFN 电极在空气气氛条件下的阻抗值为 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在 H_2 气氛条件下阻抗为 $0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 在乙醇气氛条件下的阻抗为 $1.52 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。图 9 为 PFN 电极界面阻抗的 Arrhenius 关系曲线, 通过对阻抗进行线性拟合可得出 PFN 电极在空气和氢气气氛条件下的活化能分别为 53.4 kJ/mol (0.55 eV) 和 30.6 kJ/mol (0.32 eV)。与之前报道的铁基钙钛矿相比, PFN 作为氧电极具有更小的活化能。例如, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[7]、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ ^[17] 和 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[18] 的活化能分别为 0.86、0.56 eV 和 1.20 eV。表 2 为一些铁基钙钛矿的界面阻抗值。由表 2 可见, PFN 具有较低的界面阻抗, 表明其作为对称 SOFC 电极具有较好的电化学性能。

2.6 单电池性能

图 10 为以 PFN 为电极的对称电池在 700~800 °C 的 J - V 和功率密度(P)曲线, 对称电池的最大功率密度和电流密度随温度升高而增加, 这是由于随着温度升高, 电解质氧离子电导率和气体扩

表 2 一些铁基钙钛矿电极的界面阻抗(R_p)

Table 2 Polarization resistance (R_p) values of various iron-based perovskite electrodes

Cathode	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Reference
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	0.790 (700 °C)	[3]
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.0726 (700 °C)	[7]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	0.065 (800 °C)	[9]
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	0.730 (700 °C)	[19]
$\text{Sm}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$	0.588 (850 °C)	[20]
$\text{BaFe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	0.095 (700 °C)	[21]
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.630 (700 °C)	[22]
$\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	0.080 (800 °C)	This work

散速率增加所致。电池开路电压与理论值相接近, 表明电池密封性良好。以氢气为燃料在 800 °C 时, 以 PFN 为电极的对称电池最大功率密度为 475 mW/cm^2 。类似的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在 800 °C 时功率密度为 350 mW/cm^2 ^[23-24], PFN 表现出良好的电化学性能。

图 10b 为以 PFN 为电极的对称电池在以乙醇为燃料下的 J - V 和功率密度曲线, 以氩气为载气将气态乙醇输运至燃料极(50 mL/min), 其中乙醇的体积分数为 31.5%, 在 800 °C 时, 最大功率密度为 180 mW/cm^2 。

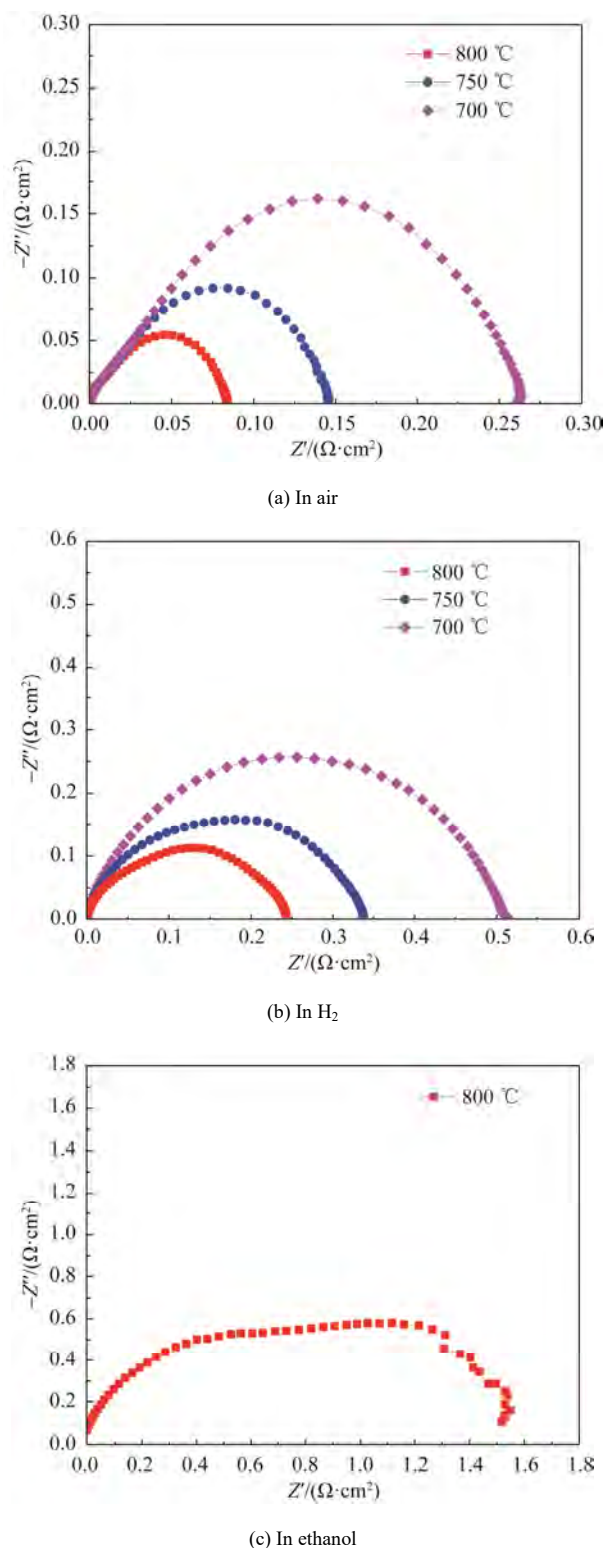


图 8 PFN 在 LSGM 电解质上的交流阻抗谱

Fig. 8 Typical impedance spectra of PFN on LSGM electrolyte

图 11 以 PFN 为阳极, 以乙醇为燃料的对称电池在 800 °C 以及电压为 0.5 V 的条件下 40 h 的短期稳定性测试结果曲线。在测试进行到 12 h 左右, 再次向容器中加入乙醇燃料, 导致短时间内无燃料气

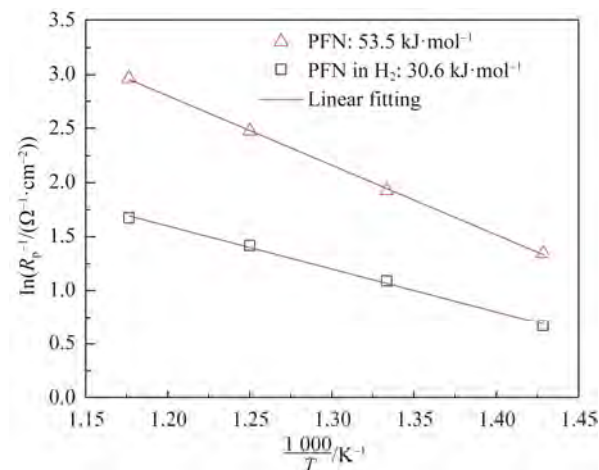
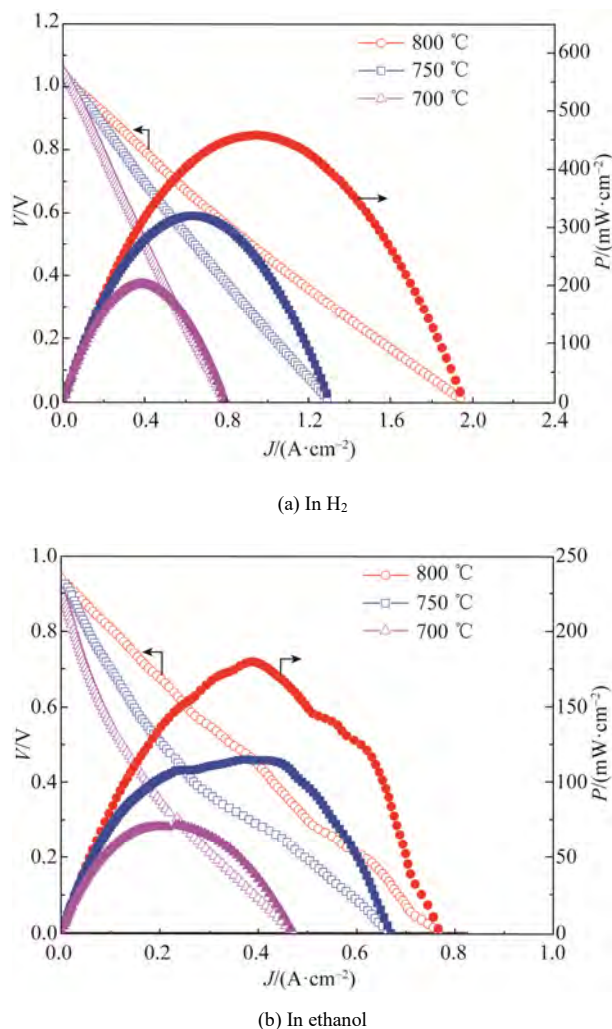


图 9 PFN 电极材料在空气和氢气条件下阻抗的 Arrhenius 关系

Fig. 9 Arrhenius plots of PFN electrode under air and hydrogen

图 10 PFN|LSGM|PFN 对称电池在以 H_2 和乙醇为燃料下的 J - V 和 J - P 曲线Fig. 10 Current density–voltage (J - V) and current density–power density (J - P) curves of PFN|LSGM|PFN single cell using hydrogen and ethanol as fuel

体供给到 PFN 阳极, 待乙醇燃料供给稳定后, 电池性能并没有明显的衰减, 电流密度稳定在 0.3 A/cm^2 左右。图 12 为 PFN 样品及作为电极在氢气和乙醇气氛条件下测试后表面的 Raman 光谱曲线。通过判断 D 带和 G 带的峰位变化, 来检测材料的沉积碳多少, 其中振动频率在 1349 cm^{-1} 的为 D 带, 是反应沉积的无序碳, 振动频率在 1585 cm^{-1} 的为 G 带, 是石墨烯碳表面的振动峰^[25]。从图 12 可见, PFN 阳极表面的 Raman 光谱没有检测到碳沉积, 这表明 PFN 材料具有良好的抗积碳能力, 类似的结果也在其它钙钛矿结构电极中被报道^[26-27]。

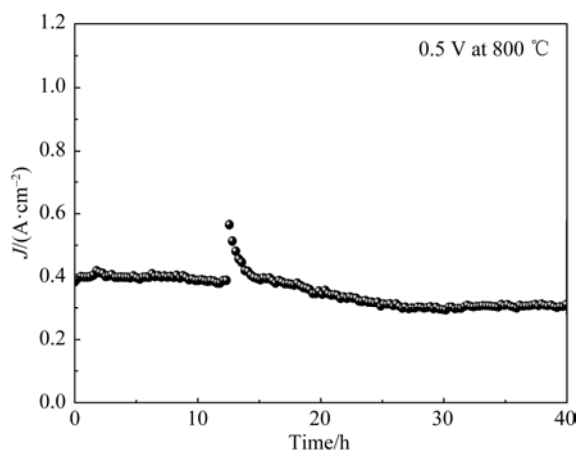


图 11 PFN 作为阳极的对称电池在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电化学稳定性曲线

Fig. 11 Electrochemical stability curves of the symmetrical cell using PFN as anode at $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$

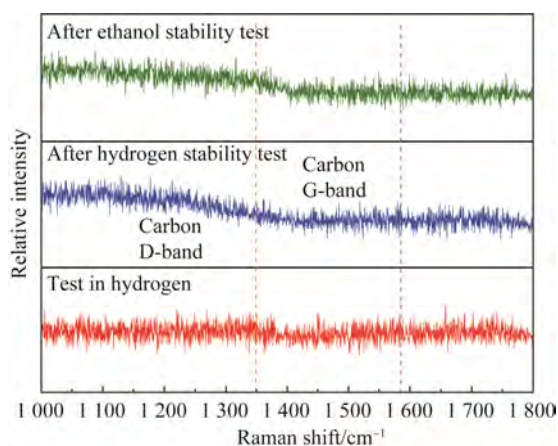


图 12 不同条件下 PFN 阳极的 Raman 光谱

Fig. 12 Raman spectra of PFN anodes under different conditions

3 结论

1) 采用固相法经 $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 10 h 后获得了具有单相正交结构的 PFN 样品, 其与 SDC 和 LSGM

电解质在 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 具有良好的化学兼容性。

2) 由电导率测试结果可知, PFN 样品电导率在氧化和还原气氛条件下均随温度升高而增大, $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 空气气氛下电导率为 46.5 S/cm , 氢气气氛条件下为 0.007 S/cm 。

3) 由电化学阻抗测试结果可知, 在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PFN 电极材料在空气、氢气和乙醇气氛条件下的阻抗分别为 0.08 、 $0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1.52 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

4) 单电池测试表明, 在 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 以 PFN 为电极材料制备的对称电池在以湿氢气为燃料时最大输出功率为 475 mW/cm^2 , 当以乙醇为燃料时, 最大输出功率为 180 mW/cm^2 , 并且在 40 h 的短期稳定性良好。

综上所述, Ni 掺杂 PrFeO_3 的样品作为电极材料性能优异, 是一种有前景的 SOFC 电极材料。

参考文献:

- [1] MADSEN B D, KOBISIRIPHAT W, WANG Y, et al. SOFC anode performance enhancement through precipitation of nanoscale catalysts[J]. ECS Trans, 2007, 7(1): 1339–1348.
- [2] SUN Y F, ZHANG Y Q, CHEN J, et al. New opportunity for *in situ* exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent[J]. Nano Lett, 2016, 16(8): 5303–5309.
- [3] NIU Y J, SUNARSO J, LIANG F L, et al. A comparative study of oxygen reduction reaction on Bi- and La-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158: B132–B138.
- [4] WEBER A, SAUER B, HERBSTTRIT D, et al. Oxidation of H_2 , CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 152: 543–550.
- [5] YU J G, HUI Y, WANG Y Z, et al. Performance and effective kinetic models of methane steam reforming over an Ni-YSZ anode of planar solid oxide fuel cell[J]. J Shanghai Jiaotong Univ, 2009, 34(9): 3885–3893.
- [6] ISHIHARA T, YAN J, ENOKI M, et al. Ni-Fe alloy-supported intermediate temperature SOFCs using LaGaO_3 electrolyte film for quick startup[J]. J Fuel Cell Sci Technol, 2008, 5(3): 031205–031207.
- [7] MENG Y, ZHANG Q, CHEN Z J, et al. Novel cobalt and strontium-free perovskite $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ and 0.2) as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Ionics, 2021, 27(9): 3951–3965.
- [8] DUVAL S B C, GRAULE T, HOLTAPPELS P, et al. Evaluation of the perovskite $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathode[J]. Fuel Cells, 2009, 9(6): 911–914.
- [9] XIE Z X, FENG X X, ZHANG T F, et al. Improved thermal expansion and electrochemical performance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for intermediate-temperature SOFCs[J]. Solid State Sci, 2020, 108: 106356.
- [10] HASHIMOTO S I, KAMMER K, LARSEN P H, et al. A study of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for SOFCs with intermediate operating temperature[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(11–12): 1013–1020.
- [11] GARCES D, WANG H, BARNETT S A, et al. Study of the

- mechanisms of O_2 -reduction and degradation operating on $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$ cathodes for SOFCs[J]. ECS Trans, 2017, 78(1): 1011–1020.
- [12] KIM K J, CHOI S W, KIM M Y, et al. Fabrication characteristics of SOFC single cell with thin LSGM electrolyte via tape-casting and co-sintering[J]. J Ind Eng Chem, 2016, 42: 69–74
- [13] ZHANG R, ZHOU Y, ZHU Y, et al. First principle investigations of the Pbnm phase $BiFeO_3$, $BiFe_{0.875}Mn_{0.125}O_3$ and $Bi_{0.875}X_{0.125}Fe_{0.875}Mn_{0.125}O_3$ (XBFM) (X=Ce, Gd, Lu)[J]. Mod Phys Lett B, 2017, 31(32): 1750304.
- [14] AHMAD S, REHMAN S U, KIM H S, et al. Hybrid electrochemical deposition route for the facile nanofabrication of a Cr-poisoning-tolerant $La(Ni,Fe)O_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interf, 2020, 12(5): 5730–5738.
- [15] NIWA E, UEMATSU C, MIYASHITA, et al. Conductivity and sintering property of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ ceramics prepared by Pechini method[J]. Solid State Ionics, 2011, 201(1): 87–93.
- [16] LUO T, LIU X, MENG X, et al. *In situ* formation of $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ carbon nanotube hybrids as anodes for direct-methane solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2015, 299: 472–479.
- [17] GAO L, LI Q, SUN L P, et al. A novel family of Nb-doped $Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ perovskite as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 371(15): 86–95.
- [18] FU X M, LIU M H, MENG X W, et al. Cobalt-free perovskite $Ln_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, and Gd) as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cell[J]. Ionics, 2020, 26: 7–10.
- [19] GIULIANO A, NICOLLET C, FOURCADE S, et al. Influence of the electrode/electrolyte interface structure on the performance of $Pr_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ as solid oxide fuel cell cathode[J]. Electrochim Acta, 2017, 236: 328–336.
- [20] 杨雪, 杨洋, 田冬, 等. 对称固体氧化物燃料电池电极材料 $Sm_{0.9}Pr_{0.1}FeO_{3-\delta}$ 的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(1): 1215–1220.
- YANG Xue, YNAG Yang, TIAN Dong, et al. Funct Mater (in Chinese), 2019, 50(1): 1215–1220.
- [21] GAO L, ZHU M Z, XIA T, et al. Ni-doped $BaFeO_{3-\delta}$ perovskite oxide as highly active cathode electrocatalyst for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2018, 289: 428–436.
- [22] ORTIZ-VITORIANO N, BERNUY-LOPEZ C, HAUCH A, et al. Electrochemical characterization of $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ cathode on $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte for IT-SOFC[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(12).
- [23] FARO M L, STASSI A, ANTONUCCI V, et al. Direct utilization of methanol in solid oxide fuel cells: An electrochemical and catalytic study[J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 36(16): 9977–9986.
- [24] FARO M L, MINUTOLI M, MONFORTE G, et al. Glycerol oxidation in solid oxide fuel cells based on a Ni-perovskite electrocatalyst[J]. Biomass Bioenergy, 2011, 35(3): 1075–1084.
- [25] BLINN K S, ABERNATHY H, LI X, et al. Raman spectroscopic monitoring of carbon deposition on hydrocarbon-fed solid oxide fuel cell anodes[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(7): 7913–7917
- [26] BNA B, CLA C, WY A, et al. *In-situ* growth of nanoparticles-decorated double perovskite electrode materials for symmetrical solid oxide cells[J]. Appl Catal B, 2020, 270: 118842
- [27] LI X, LIU M, LAI S Y, et al. *In situ* probing of the mechanisms of coking resistance on catalyst-modified anodes for solid oxide fuel cells[J]. Chem Mater, 2015, 27(3): 822–828.