

用负热膨胀氧化物 $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ 复合 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 材料制备中温固体氧化物燃料电池空气极

司 宇^{1,2}, 高铭泽², 李世清², 官万兵², 杨 钧², 王建新²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)材料是现在固体氧化物燃料电池(SOFC)空气极材料的主流研究方向之一, 有着极佳的电化学性能, 而其最大的短处就是热膨胀系数过大。负热膨胀材料因为特定温度区间内会呈现出热收缩的特性而被命名, 复合后在理论上可以显著降低材料的热膨胀系数, 更容易使 SOFC 空气极材料与电解质材料实现热匹配。本工作以 LSC 材料为基体, 选择负热膨胀特性较为突出的 $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM)材料作为复合相, 研究了复合料的电化学性能。通过固-液复合法合成了负热膨胀(NTE)氧化物 SZM, 将之与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)机械混合形成 $\text{LSC}-x\text{SZM}$ ($x=0\sim40\%$)系列复合空气极材料。XRD 结果显示 SZM 与 LSC 二者化学相容性良好。热膨胀测试表明, SZM 有着优秀的热补偿能力, $x=30\%$ 时, 复合材料在室温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平均热膨胀系数为 $13\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 与阻隔层材料相近。LSC-30% SZM 复合材料在 $800\sim550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的面比电阻由 LSC 的 $0.012\sim1.240\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $0.008\sim0.620\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 展现良好的界面接触。纽扣电池在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的功率密度为 $1702\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而同温的纯相 LSC 为 $1209\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 实现 41% 的提升; 同步的极化电阻 R_p 由 $0.65\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $0.50\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。热循环和恒流放电的电压降幅均在 1% 以下, 测试后的电池截面 SEM 照片均未发生分层现象。由于复合材料良好的热匹配, 界面接触更好, 最终实现电池的功率密度和稳定性的同时提升。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 空气极; 负热膨胀; 材料复合; 稳定性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3772-09

网络出版时间: 2024-11-14



固体氧化物燃料电池(SOFC)是迭代能源技术的有力竞争者之一, 其具有燃料选择面广、污染排放少、高安全性、低噪音等特性, 是一种优秀的能源转化利用装置^[1-4]。但是目前商用的 SOFC 因为材料性能的限制, 还存在工作温度过高、衰减率较大等问题, 导致其适用环境较窄^[5-8]。

在 SOFC 各组成部分中, 空气极材料的性能是影响 SOFC 的关键因子^[9-10]。目前, 商用化程度较高的空气极材料是 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)^[11], 其具有良好的化学、热相容性, 杰出的电化学性能等优点, 但是锆偏析问题严重影响了其长期耐久性^[12-13]。在 LSCF 材料之后被广泛研究的材料之一是 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), 其具有更高的功率密度, 但是高的钴丰度也使得 LSC 的热膨胀系数(TEC)较大, 与

电解质材料 YSZ 的热相容性较差^[14-15]。与此同时, 研究发现, La、Sr 还会与 Zr 反应生成的 LaZrO_3 、 SrZrO_3 等不导电相, 极大限制了电池的长期运行^[16]。材料复合是解决材料缺点的重要手段之一, 可通过引入 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)阻隔层与 LSC-GDC 复合材料缓解了上述问题^[17], 目前 LSC 与 GDC 等材料的最佳摩尔复合比例通常都是 5:5, 复合后可将材料的 TEC 降至与阻隔层材料相近的 $13\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。但是过高的复合比例导致无法充分发挥 LSC 材料的高电导率的优势, 使得电池的峰值功率密度(PPD)提升幅度较小。而在 20 世纪末发现的负热膨胀(NTE)材料为降低 SOFC 空气极材料的 TEC 提供了一条新的途径^[18]。NTE 材料因为特定温度区间内会呈现出热收缩的特性而被命名^[19-20], 理论上其可以显著降低复

收稿日期: 2024-04-03。 修订日期: 2024-05-02。

基金项目: 国家自然科学基金(22209191, 11932005, U20A20251)。

第一作者: 司 宇(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王建新(1980—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-04-03. Revised date: 2024-05-02.

First author: SI Yu (1998—), male, Master candidate.

E-mail: siyu@nimte.ac.cn

Correspondent author: WANG Jianxin (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jxwang@nimte.ac.cn

合材料的 TEC, 更容易使 SOFC 空气极材料与电解质材料实现热匹配, 而且部分 NTE 材料为钙钛矿结构, 有着较萤石结构的 GDC 等更高的电导率, 多项优势使得 NTE 复合空气极材料的理论电池峰值功率密度(PPD)在 GDC 复合阴极之上。2021 年, Zhang 等^[18]将 NTE 材料 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ (YWO) 与 $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (SNC)复合, 使得 600 °C 时电极材料的面比电阻(ASR)由 $0.24\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降为 $0.07\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 并在 750 °C 实现了 $1\ 690\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电池 PPD。2022 年, Lu 等^[21]将 NTE 材料 $\text{NdMnO}_{3-\delta}$ (NMO) 与 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BSF)复合, 在 750 °C 实现了 42% 的 PPD 提升。Wang 等^[22]将 NMO 与 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC)复合, 在 60 h 的快速热循环中, 纯相 PBC 的 PPD 由 $1\ 400\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降至 $480\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而复合材料的 PPD 由 $1\ 550\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降至 $1\ 250\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 展现出优秀的热稳定性。Kang 等^[23]将 20% 的 $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM)与 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSC)复合, 在 650 °C 实现了 $1\ 462\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电池 PPD, 较纯相 PBSC 有着 23% 的性能提升, 在 130 h 的长期恒压放电后, 电池功率几乎不变, 而纯相 PBSC 电池在 130 h 后发生急速衰减, 最终死亡。多项复合材料研究证明^[22, 24], 随着 NTE 材料的加入, 提升了空气极材料与电解质材料的热匹配, 更好的界面接触显著降低了面比电阻(ASR), 并最终实现电池性能的提升; 而且通过对电池的热循环、长期放电等测试后的截面进行表征, 发现在性能提升的同时, 电池的耐久性也会因为更好的界面接触而得到提升。更高的功率释放以及更好的热与结构稳定性说明 NTE 复合材料未来有广阔的应用前景。LSC 材料是现在 SOFC 空气极材料的主流研究方向之一, 有着优秀的电化学性能, 而其最大的短处就是 TEC 过大。

本工作以 LSC 材料为基体, 选择负热膨胀特性较为突出的 SZM 材料作为复合相, 通过设计复合一系列的 $\text{LSC}-x\text{SZM}$ ($x=0\sim 40\%$)材料, 研究最佳复合比例, 并通过多种方法对复合材料的相关性能进行测试比较, 分析研究 SZM 对 LSC 的 ORR 活性的影响, 同时选择性能较之 GDC 材料更加优异的 $\text{Sm}_{0.075}\text{Nd}_{0.075}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ (SNDC)作为电池的阻隔层材料, 最终实现了纽扣电池功率密度的大幅度提升, 为未来的材料研究提供了一定的参考。

1 实验

1.1 粉体合成

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)和 $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM)

粉体都是通过固-液复合法合成, 根据化学计量比准确称量对应质量的乙酸盐原料(阿拉丁试剂有限公司, 上海), 再根据总金属粒子量与柠檬酸(CA)质量比为 5:1 来称取 CA 作为络合剂, 将上述原料全部加入到球磨罐中, 添加适量的去离子水作为溶剂, 在转速为 300 r/min 的 QM-3SP2 行星球磨机(南京南大仪器有限公司, 南京)上球磨 12 h 以上。取出球磨罐中的浑浊液置于烧杯中, 在 250 °C 烘箱中干燥 6 h 后得到前驱体粉体, 之后在 950 °C 的 MFLXD-322-12 型马弗炉(上海马弗炉科技仪器有限公司, 上海)中经过 2 h 的煅烧得到 LSC 粉体, 在 1 300 °C 煅烧 2 h 得到 SZM 粉体, 煅烧后的 2 种粉体再次置于球磨罐中, 添加乙醇后球磨 12 h 以上, 在经过烘干、研磨后得到最终的纳米级粉体材料。2 种粉体的复合也是通过添加乙醇球磨 6 h, 再烘干乙醇来实现更好的机械混合。

1.2 样品制备

在充分混合的复合粉体中添加适量的 PVA 作为黏结剂, 经过长时间的充分研磨后置于模具中, 在 8 MPa 的压力下压制成形, 置于 1 300 °C 的马弗炉中煅烧 2 h, 得到用于测试电导率与热膨胀系数的致密块状样品。在纯相 LSC 粉体与不同复合比例的混合粉体中添加适量的松油醇溶剂、乙基纤维素黏结剂以及表面活性剂等, 经过 12 h 的球磨后制成阴极浆料。将浆料通过丝网印刷的方法刷在 YSZ 电解质片与商业半电池(宁波索福人公司, 宁波)上, 短暂烘干后置于马弗炉中在 950 °C 烧结 2 h, 形成用来测试复合材料极化电阻的结构为 $\text{LSC}-x\text{SZM}/\text{SNDC}/\text{YSZ}/\text{SNDC}/\text{LSC}-x\text{SZM}$ ($x=0/10\%/20\%/30\%/40\%$)的两端对称电池; 以及用来测试复合材料作空气极时放电功率的结构为 $\text{NiO}-\text{YSZ}/\text{YSZ}/\text{SNDC}/\text{LSC}-x\text{SZM}$ 的全电池, 其中阴极活性面积为 $0.5\ \text{cm}^2$ 。

1.3 样品表征

用 Bruker AXS 的 X 射线衍射(XRD)分析 LSC 和 SZM 的晶体结构及其化学相容性, 测试条件: Cu 靶, 扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。用 402C 型热膨胀仪在室温至 900 °C 温度区间测量纯相 SZM 以及 $\text{LSC}-x\text{SZM}$ 的热膨胀行为。升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用四探针法测试纯相 SZM 以及 $\text{LSC}-x\text{SZM}$ 在空气气氛下 $550\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 温度范围内的电导率 σ , 测试温度间隔为 $50\ ^\circ\text{C}$, 降温速率为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

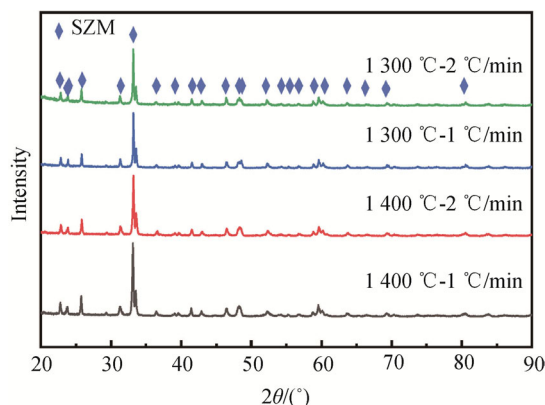
通过 IVIUM 电化学工作站测量对称电池的交

流阻抗和全电池的伏安以及交流阻抗, 伏安测试温度区间为 750~550 °C, 每 50 °C 为 1 个温度梯度, 以加湿 H_2 (约为 3% H_2O) 为燃料, 以静态空气为氧化剂; 交流阻抗测试中的测试频率为 $10^{-2} \sim 10^6$ Hz, 偏压为 10 mV。在 750 °C, $300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒定电流下测试了电池的长期放电, 在 500~800 °C 温度下进行了 17 次的快速热循环, 升温 and 冷却速率为 5 °C/min。通过 S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)测量分析了粉体以及电池截面的形貌特征。

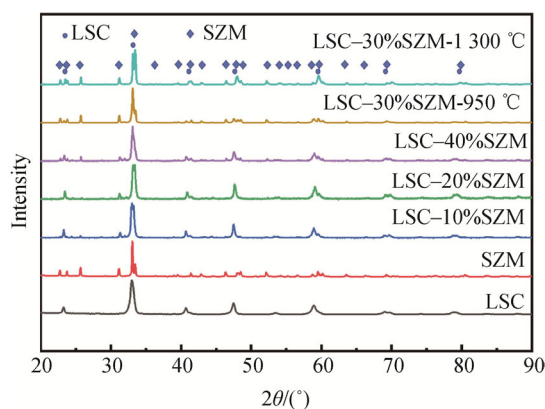
2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1 粉体的 XRD 谱。由图 1a 可见, 在较为平缓的升温速率下的材料成相更好, 更高烧结温度对材料的相结构形成了一定的影响, 有额外的特征峰形成, 因此, 最终选择以 1 °C/min 的升温速率, 在 1300 °C 烧结 2 h 来制备合成 SZM 粉体。由图 1b 可见, 通过 jade 软件分析发现 SZM 材料属于四方晶系, $Pnma$ 空间群, Zn 的加入使得原来的 SmMnO_3 基相的晶胞参数发生了较为明显的变化, 这是由于



(a) SZM materials with different heating rates and sintering temperatures



(b) SZM, LSC and mixture of powder

图 1 粉体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of powder

Zn 与 Sm 较大的粒子半径差导致的晶格收缩。为了测试 LSC 材料与 SZM 材料的化学相容性, 分别测试了不同复合比例的混合粉体 XRD 谱以及 LSC-30%SZM 混合粉体 950 °C 以及 1300 °C 混合煅烧的粉体 XRD 谱, 发现并没有出现新的特征峰, 充分证明二者优秀的化学相容性。

2.2 电导率与热膨胀系数

图 2 为纯相的 LSC 与 SZM 以及不同复合比例的混合材料在 550~800 °C 的电池工作温度区间内电导率曲线。由图 2 可见, 纯相的 LSC 展现出最高的电导率, 在 800 °C 为 $2000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 复合材料的电导率随着复合比例的提升而下降^[23]。而纯相 SZM 材料的电导率远低于 LSC, 在温度区间内仅有 $40 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右, 但是与 GDC 等 Ce 基材料的 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右的电导率相比, 该值依旧大幅领先, 展现出 SZM 身为钙钛矿材料的优势所在。LSC-xSZM 复合材料也展现出较为理想的电导率, 40% 的复合比例依旧有着 $1000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 高的电导率代表有着理论上限更高的 ORR 反应活性, 赋予了该复合材料更高的可能性。

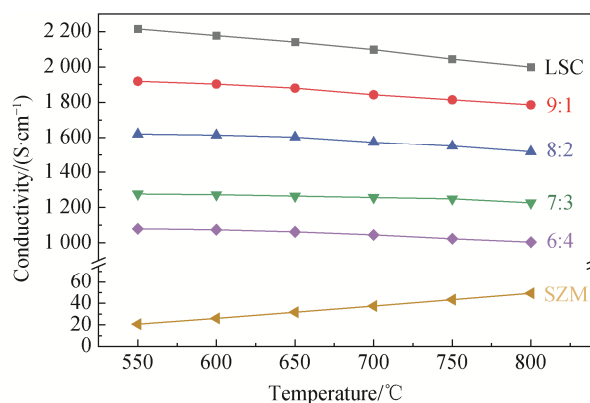


图 2 纯相 SZM、LSC 和 LSC: SZM (9:1, 8:2, 7:3, 6:4) 从 550 °C 到 800 °C 的电导率

Fig. 2 Conductivity of pure phase SZM, LSC and LSC: SZM (9:1, 8:2, 7:3, 6:4) from 550 °C to 800 °C

图 3 为纯相的 LSC 与 SZM 以及不同复合比例的混合材料在室温至 900 °C 区间内的热膨胀曲线。由图 3a 可见, SZM 的热膨胀曲线在 400 °C 左右发生反转, 由常规的热膨胀特性反转为负热膨胀, 即发生了热收缩, 在 600 °C 左右 SZM 样品的热膨胀变化值降为零值, 之后样品发生了宏观的收缩, 表明该类材料在热膨胀敏感领域的应用前景^[25]。由图 3b 可见, SZM 与 LSC 复合材料也展现了预期的热膨胀减缓效果, 在 30%SZM 的作用下, 成功将室温到 800 °C 区间复合材料的平均 TEC 降至

$13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右, 与 SNDC 阻隔层的 $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 左右的热膨胀系数实现较为理想的热匹配。

2.3 电池性能

图 4 为 $\text{LSC-xSZM}(x=0\sim 40\%)$ 复合材料在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的对称电池 EIS 曲线。由图 4 可以看出, 复合材料在各个温度下的面比电阻(ASR)较之纯相 LSC 都有着明显的下降, 证明更好的热匹配能带来良好的界面接触, 而接触更好的界面能使得物质运输更快, 阴极氧还原反应(ORR)也随之加快; 而对比发现 30% SZM 复合材料展现出最低的 ASR, 在 $800\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的面比电阻由 LSC 的 $0.012\sim 1.240\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $0.008\sim 0.620\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 降低幅度为 $50\%\sim 100\%$ 。而 40% 复合材料的 ASR 轻微上涨是由于复合材料的电导率进一步下降, 导致电子运输能力下降导致的^[26]。

图 5 为 $\text{LSC-xSZM}(x=0\sim 40\%)$ 复合材料在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的纽扣电池 $I-V-P$ 曲线。由图 5 可见, 复合后电池性能明显提升, 充分展现了 LSC-xSZM 复合材料的优异, 而其中 30%SZM 复合的电池展现出最高的 PPD, 在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到 $1\ 702\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度, 该值较之纯相的 LSC 的 $1\ 209\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右的功率密度有着 41% 左右的提升; 而 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工作温度下更是将纯相 LSC 的 $95\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 PPD 提升至 $211\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 涨幅为 122% , 实现了性能的翻倍。而更高的 40%SZM 复合材料的电池功率下降应为由于高复合比例 SZM 带来的材料的氧空位浓度下降以及电导率进一步下降所导致的 ORR 反应变慢^[23]。

图 6 为 LSC 阴极以及 $\text{LSC-30\%SZM}$ 阴极在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的纽扣电池 EIS 曲线。由图 6 可见, 其变化趋势与功率曲线基本一致, 30%SZM 复合材

料在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的极化电阻与纯相 LSC 相比有着 23% 左右的降幅, 由 $0.65\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降为 $0.50\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 而在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 由 $6.1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $2.7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 降幅高达 56% , 极化电阻的显著下降证明阴极材料与阻隔层更好的热匹配性^[23]。

2.4 热与长期稳定性

电池的热稳定性与长期稳定性是衡量一个阴极材料是否具有应用前景的重要指标, 二者分别代表电池的多次启用能力和长时间工作能力^[27]。图 7 为 $\text{LSC-30\%SZM}$ 复合阴极电池长期放电曲线。由图 7a 可见, 在快速升降温下, 电池的 OCV 呈现周期性变化, 多次循环后依旧能回到其原来的数值, 在总时长为 52 h 的 17 次的热循环中, 电池 OCV 的变化幅度小于 1% , 展现出较为理想的热稳定性。由图 7b 可见, 在电流为 $300\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 200 h 的恒流放电测试中, 电池的电压在经历初始的提升后保持稳定, 全流程仅下降 10 mV , 下降幅度为 1.2% , 展现了良好的长期稳定性^[28-29]。

图 8 为短期测试以及上述 2 块稳定性测试的电池的测试后的截面 SEM 照片。由图 8a 可见, 阴极为明显的疏松多孔形貌, 展现出优秀的气体运输能力, 由图 8b~图 8d 可见, 3 块电池阴极界面处都没发现明显的分层现象, 说明长期测试下的电池没有发生明显的变化, 对于 SOFC, 电池在高温下易发生电池层分层脱落现象, 给电池的继续工作带来极大的功率衰减问题以及安全问题; 而这也是 SOFC 领域对于材料的热匹配要求颇高的原因, 而 $\text{LSC-30\%SZM}$ 材料在多种测试中都未发生电极脱落, 表明出优秀的热匹配带来的良好的长期结构稳定性。

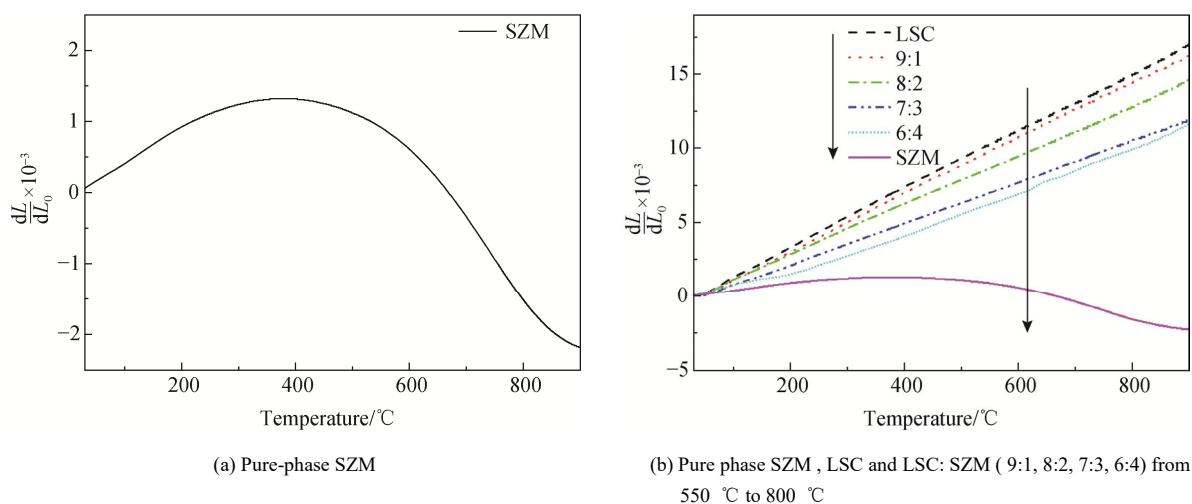


图 3 样品从室温到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀曲线
Fig. 3 Thermal expansion curves of samples from room temperature to $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

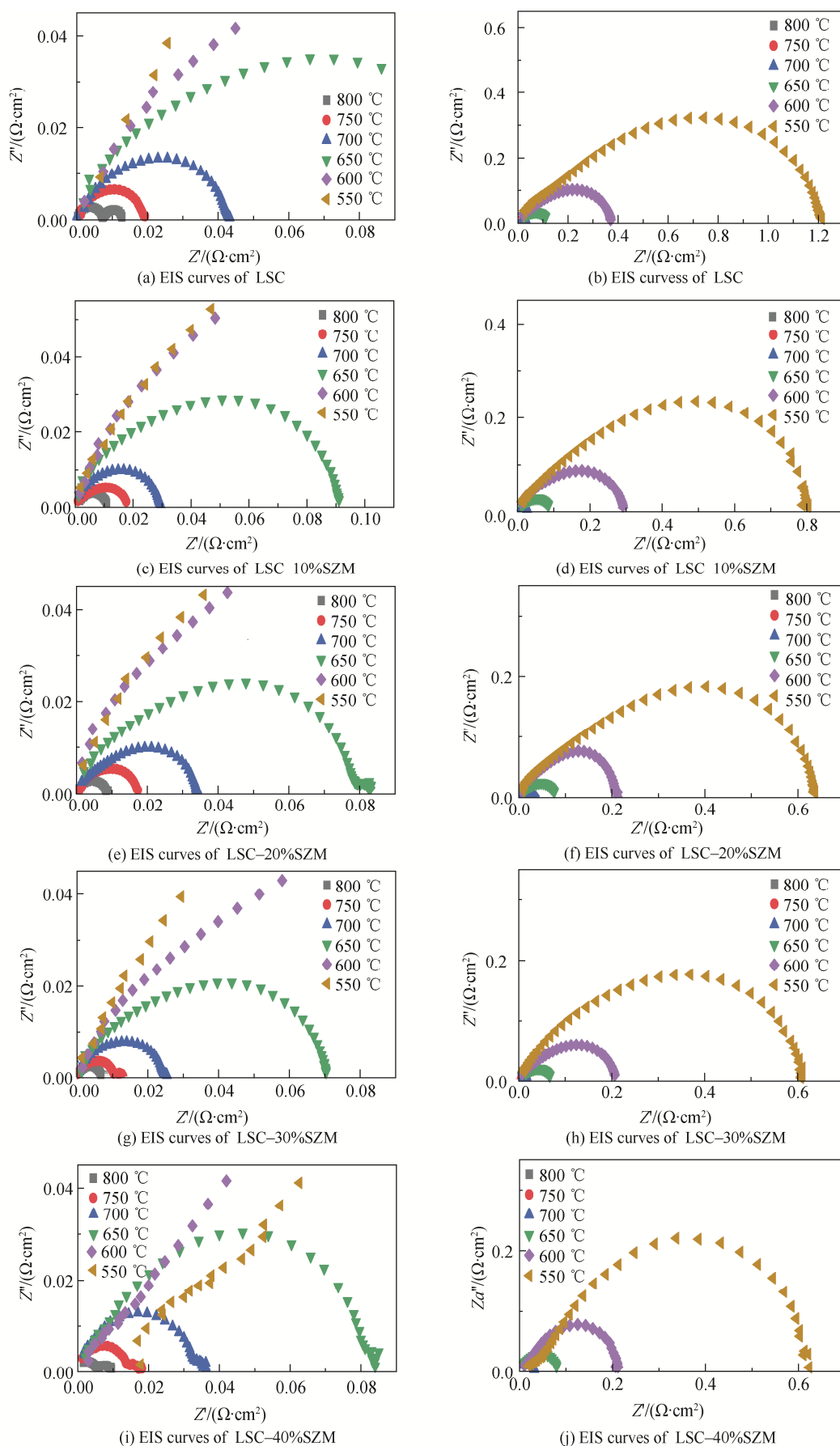


图4 对称电池从 550 °C 至 800 °C 的电化学 EIS 谱

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra (EIS) curves of symmetrical cell from 550 °C to 800 °C

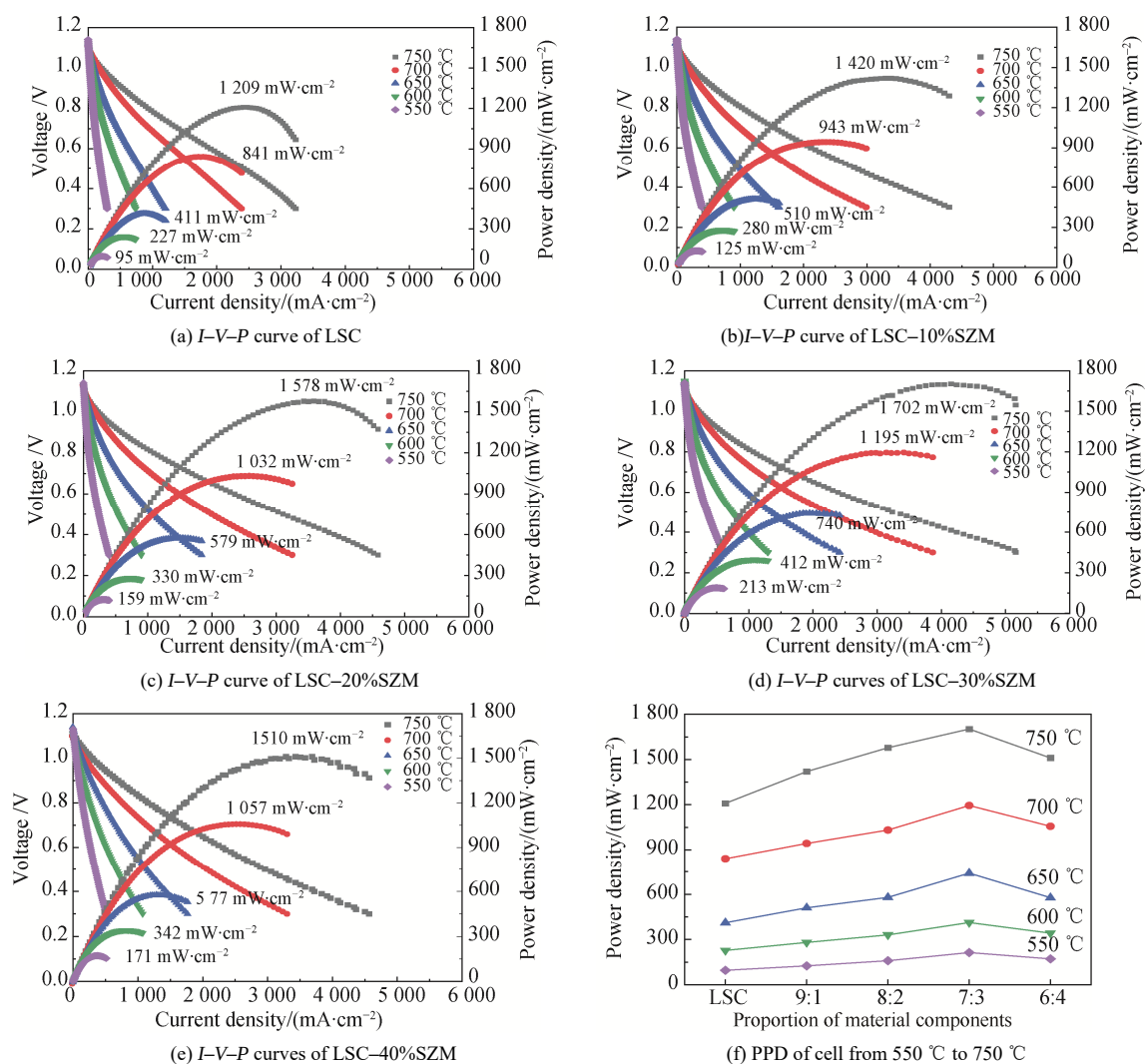
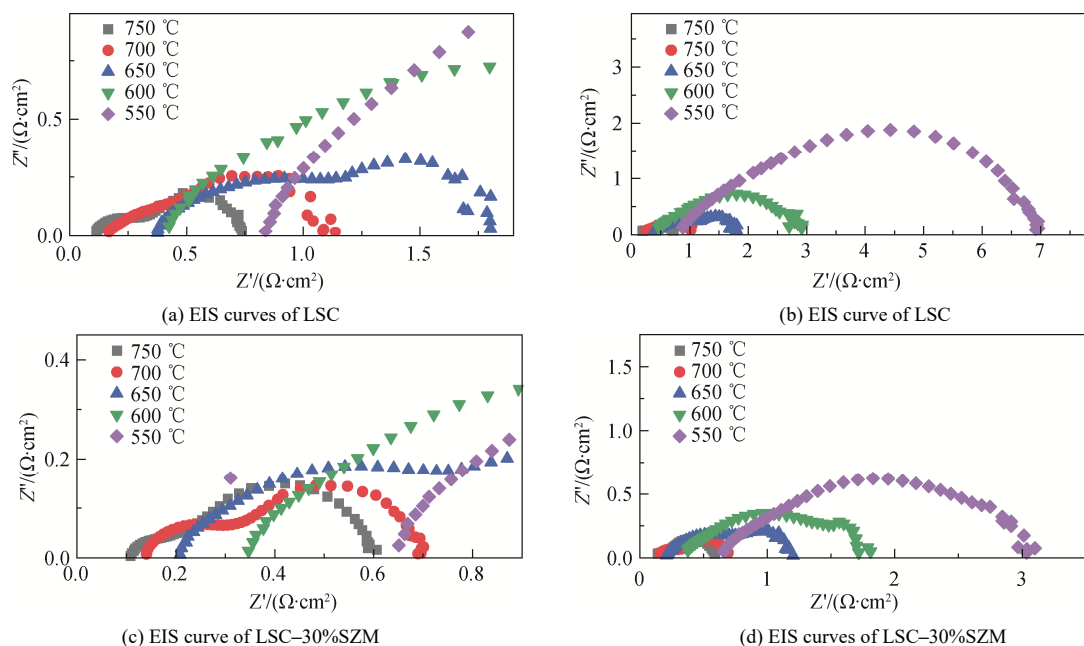
图 5 复合阴极材料在 550 °C 到 750 °C 的纽扣电池 I - V - P 曲线Fig. 5 I - V - P curves of button cells from 550 °C to 750 °C

图 6 550 °C 到 750 °C 的纽扣电池电化学阻抗谱

Fig. 6 EIS curves of button cells at 550 °C to 750 °C

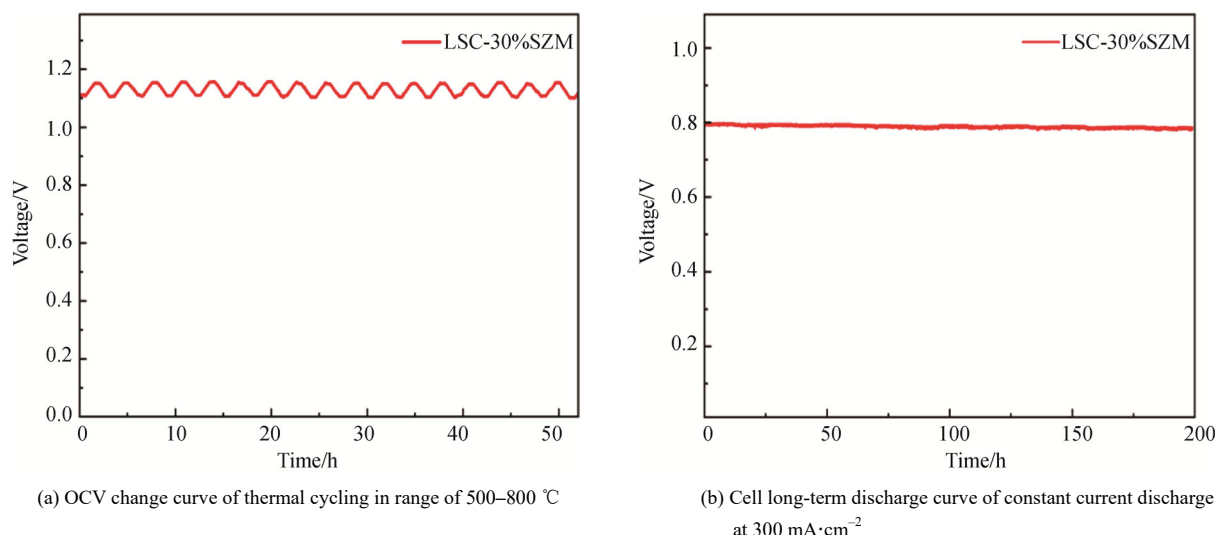


图7 LSC-30% SZM 复合阴极电池 OCV 变化曲线

Fig. 7 OCV changecurve of LSC-30% SZM composite cathode cells

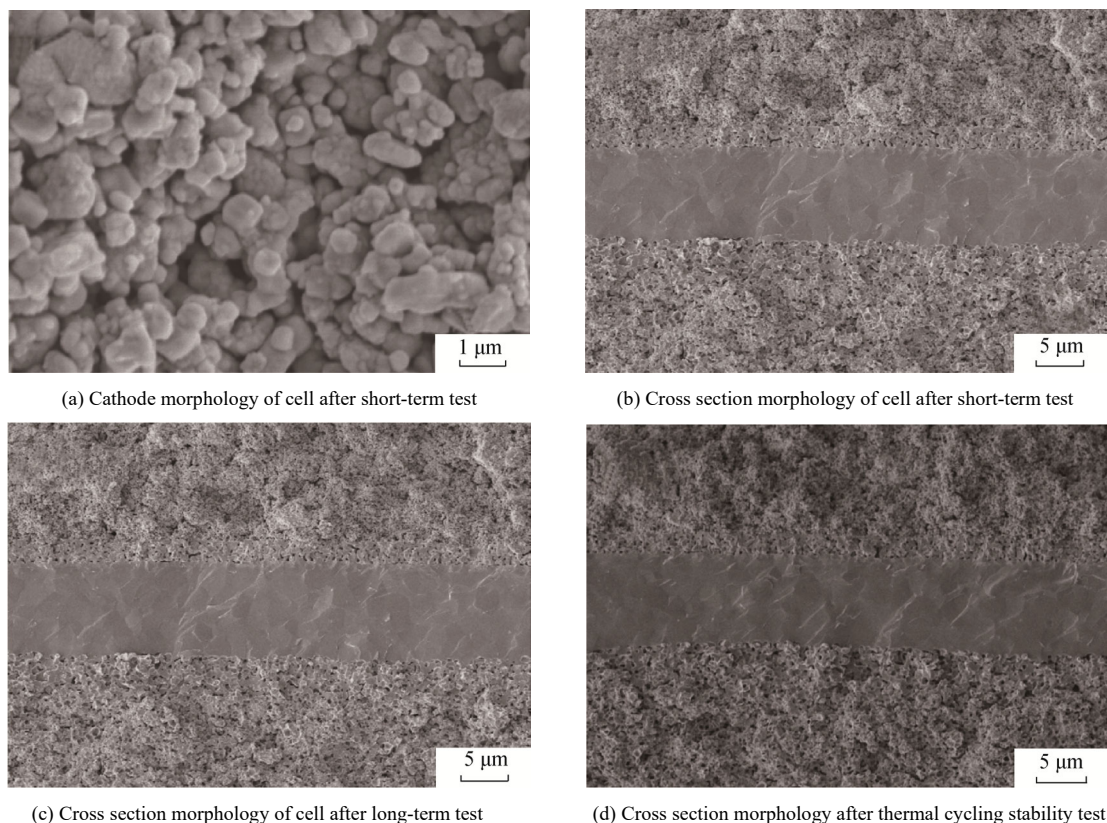


图8 电池测试后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs diagram of battery after test

3 结论

通过固-液复合法合成了具有负热膨胀特性的钙钛矿结构氧化物材料 $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM), 通过机械混合将之与传统阴极材料 LSC 复合。XRD 分析证明 SZM 与 LSC 化学相容性良好。纯相 SZM 表现出特殊的热收缩特性, 而复合材料的热膨胀特性发生明显下降, 纯相 LSC 的 TEC 为 $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 左右, 而

30%SZM 复合 LSC 的 TEC 仅为 $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。复合后材料的 ASR 发生明显下降, 750 °C 由 $0.020 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $0.013 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而在较低的 550 °C 由 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $0.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 展现出极佳的性能。LSC-30% SZM 材料的电池在 750 °C 的 PPD 由纯相 LSC 的 $1209 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $1702 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 实现了 41% 左右的性能提升。热循环测试中电池 OCV 变化幅度在 1% 以内, 200 h 的长期恒流放电的电压衰减率约为

1.2%, 测试后的电池微观截面分析表明没有发生明显界面分层现象, 证明 LSC-30%SZM 复合材料具有良好的长期热稳定性以及结构稳定性。

参考文献:

- [1] YUN S N, ZHANG Y W, XU Q, et al. Recent advance in new-generation integrated devices for energy harvesting and storage[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 600–619.
- [2] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2002, 6(5): 433–455.
- [3] 汝艳雷, 王建新, 李卓斌, 等. 基于对称双阴极结构固体氧化物燃料电池乙醇燃料内直接重整的电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(3): 442–446.
RU Yanlei, WANG Jianxin, LI Zhuobin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(3): 442–446.
- [4] RU Y L, SANG J K, XIA C R, et al. Durability of direct internal reforming of methanol as fuel for solid oxide fuel cell with double-sided cathodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(11): 7069–7076.
- [5] NDUBUISI A, ABOUALI S, SINGH K, et al. Recent advances, practical challenges, and perspectives of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(5): 2196–2227.
- [6] 邹志文, 刘武, 蒋龙, 等. 中空对称双阴极结构电池的高温抗氧化还原特性[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(3): 308–312.
ZOU Zhiwen, LIU Wu, JIANG Long, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(3): 308–312.
- [7] 杜志广, 张华, 蒋龙, 等. 基于对称双阴极结构固体氧化物燃料电池的快速热稳定性 [J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48: 423–427.
DU Zhiguang, ZHANG Hua, JIANG Long, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48: 423–427.
- [8] MINH N. Solid oxide fuel cell technology? features and applications[J]. *Solid State Ion*, 2004, 174(1/4): 271–277.
- [9] TAHIR N N M, BAHARUDDIN N A, SAMAT A A, et al. A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 894: 162458.
- [10] FAN L D, ZHU B, SU P C, et al. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities[J]. *Nano Energy*, 2017, 45(Part 1): 148–176.
- [11] XIE M Y, CAI C K, LIU X J, et al. Improved durability of high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells with a Ba-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022: 33052–33064.
- [12] YANG J, CHEN L, CAI D M, et al. Study on the strontium segregation behavior of lanthanum strontium cobalt ferrite electrode under compression[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(15): 9730–9740.
- [13] DEVELOS-BAGARINAO K, ISHIYAMA T, KISHIMOTO H, et al. Nanoengineering of cathode layers for solid oxide fuel cells to achieve superior power densities[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 3979.
- [14] SOLOVYEV A A, KUTERBEKOV K A, NURKENOV S A, et al. Anode-supported solid oxide fuel cells with multilayer LSC/CGO/LSC cathode[J]. *Fuel Cells*, 2021, 21(4): 408–412.
- [15] ZENG R, HUANG Y H. Enhancing surface activity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode by a simple infiltration process[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(10): 7220–7225.
- [16] MATSUI T, KOMOTO M, MUROYAMA H, et al. Degradation factors in $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ cathode/ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ interlayer/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ electrolyte system during operation of solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 312: 80–85.
- [17] 常晓辉, 段香梅, 王琴, 等. 钆铈共掺杂氧化铈纳米粉体的制备及烧结行为[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(6): 873–879.
CHANG Xiaohui, DUAN Xiangmei, WANG Qin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(6): 873–879.
- [18] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D Q, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 246–251.
- [19] ATTFIELD J P. Mechanisms and materials for NTE[J]. *Front Chem*, 2018, 6: 371.
- [20] LI Q, LIN K, LIU Z N, et al. Chemical diversity for tailoring negative thermal expansion[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(9): 8438–8486.
- [21] LU F, YANG M J, SHI Y J, et al. Application of a negative thermal expansion oxide in SOFC cathode[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(1): 1095–1100.
- [22] WANG H R, LEI Z, JIANG W W, et al. A novel composite oxygen electrode: $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ combined with negative thermal expansion oxide applied to reversible solid oxide cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(90): 38327–38333.
- [23] LIU K, LU F, JIA X S, et al. A high performance thermal expansion offset composite cathode for IT-SOFCs[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(45): 24410–24421.
- [24] WANG H, LEI Z, JING J, et al. Evaluation of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxygen electrode combined with negative expansion material for reversible solid oxide cells [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(10): 4259–4265.
- [25] TANG X B, JIAO Y J, YANG M J, et al. Anomalous thermal expansion properties in perovskite $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ [J]. *Solid State Ion*, 2020, 344: 115139.
- [26] HUANG P N, HORKY A, PETRIC A. Interfacial reaction between nickel oxide and lanthanum gallate during sintering and its effect on conductivity[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(9): 2402–2406.
- [27] YANG J, ZOU Z W, ZHANG H, et al. Study on the long-term discharge and redox stability of symmetric flat-tube solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(15): 9741–9748.
- [28] 殷超凡, 刘峥嵘, 孙跃跃, 等. 质子导体型可逆固体氧化物电池材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(10): 2700–2711
YIN Chaofan, LIU Zhenrong, SUN Yueyue, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(10): 2700–2711
- [29] 司运祥, 潘尚可, 任海深, 等. 用于中温固体氧化物燃料电池的 Al_2O_3 /微晶玻璃复合密封材料的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(10): 2653–2661.
SI Yunxiang, PAN Shangke, REN Haishen, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(10): 2653–2661.

Negative Thermal Expansion Oxide $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ Composite of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Materials as Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells High-Performance Air Electrode

SI Yu^{1,2}, GAO Mingze², LI Shiqing², GUAN Wanbing², YANG Jun², WANG Jianxin²

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Fuel Cell and Electrolyzer Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cell (SOFC) is one of the strong competitors of energy technology. SOFC has the characteristics of wide fuel selection, less pollution emission, high safety, and low noise as an excellent energy conversion and utilization device. However, the existing commercial SOFC still has some problems like high working temperature and large attenuation rate due to the limitation of material performance, restricting the application. Among the components of SOFC, the performance of air pole material is a key factor affecting SOFC. LSC material is one of the main research directions of solid oxide fuel cells (SOFC) air polar materials with the superior electrochemical properties, but its major disadvantage is a great thermal expansion coefficient (TEC). The negative thermal expansion (NTE) material provides an effective way to reduce the TEC of the SOFC air pole material. NTE material is named because of the characteristics of thermal contraction in the specific temperature interval. Theoretically, it can reduce the TEC of composite material and facilitate the thermal match between SOFC air electrode material and electrolyte material. Some NTE materials are a perovskite structure with a higher conductivity than $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) of fluorite structure. These advantages make the theoretical cell power density of NTE composite air electrode material above the GDC composite cathode. In this paper, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) material was used as a matrix, $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM) material with the superior negative thermal expansion characteristics was selected as a composite phase, and a series of LS- x SZM ($x = 0\text{--}40\%$) materials were designed to achieve the thermal matching of composite materials.

Methods LSC and SZM powders were synthesized by a solid-liquid composite method. First, the corresponding quality of acetate raw materials was accurately weighed according to the stoichiometric ratio, and then the appropriate citric acid (CA) was weighed as a complexing agent according to the total metal particle weight and citric acid (CA) amount of 5:1. All the raw materials were mixed with an appropriate amount of deionized water and ground in a ball mill at a speed of 300 r/min for more than 12 h. The turbid liquid in the ball mill was taken out and placed in a beaker, and the precursor powder was obtained after drying in the oven at 250 °C for 6 h, and then the LSC powder was obtained via calcination in a muffle furnace at 950 °C for 2 h, and the SZM powder was obtained via calcination at 1300 °C for 2 h. The two powders were mixed with ethanol and ground in the ball mill for 6 h. The cathode slurry was prepared by mixing powders, and then full cells and symmetrical cells were made by screen printing for subsequent tests.

Results and discussion The X-ray diffraction patterns show that the SZM is chemically compatible with LSC. The thermal expansion test indicates that SZM has an excellent thermal offset ability, and the average thermal expansion coefficient of the composite material from room temperature to 800 °C at x of 30% is $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, which is similar to that of the barrier material. The area specific resistance of the LSC-30% SZM composite material at 800–500 °C decreases from $0.012\text{--}1.240 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in the case of LSC to $0.008\text{--}0.620 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicating a good interfacial contact. The power density of the button cell at 750 °C is $1702 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, while the pure phase LSC at the same temperature is $1209 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is increased by 41%. The polarization resistance R_p reduces from $0.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $0.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The voltage drop of thermal cycling and constant current discharge is below 1%. In the 200 h constant current discharge test at $300 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the voltage of the battery remains stable after the initial increase, and the whole process only reduces to 10 mV, which is decreased by 1.2%, showing a good long-term stability. No delamination occurs in the SEM images of the battery cross-section after the test. The comprehensive analysis of a better interfacial contact due to a good thermal matching of the composites ultimately achieves a simultaneous increase in the power density and stability of the cell.

Conclusions A perovskite structural oxide material of $\text{Sm}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{MnO}_3$ (SZM) with negative thermal expansion characteristics was synthesized by a solid-liquid recombination method. The XRD analysis indicated that SZM was chemical compatible with LSC. The pure phase SZM had special thermal shrinkage characteristics, while the thermal expansion characteristics of the composite materials decreased. The TEC of the pure phase LSC was $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, while the TEC of the 30% SZM composite LSC was only $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. The ASR of the composite material at 750 °C decreased from $0.02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $0.013 \Omega \cdot \text{cm}^2$, while that at 550 °C decreased from $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $0.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, having an excellent performance. The battery of LSC-30% SZM material was improved at 750 °C from $1209 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ of pure phase LSC to $1702 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ of LSC-30% SZM, which was increased by 41%. In the thermal cycle test, the variation of battery OCV was within 1%, and the voltage decay rate of long-term constant current discharge at 200 h was 1.2%. The microscopic section analysis indicated that there was little interface stratification phenomenon. LSC-30% SZM composite material had good long-term thermal stability and structural stability.

Keywords solid oxide fuel cell; air pole; negative thermal expansion; material composite; stability