

中温固体氧化物燃料电池阴极 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)的制备与性能

赵 忱 张 婷 和 永 曲亮武 周青军*

(中国民航大学理学院, 天津 300300)

摘要: 采用溶胶凝胶法(sol-gel)合成了 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 系列阴极材料, 通过 X 射线衍射、热膨胀系数测试、电导率测试、极化阻抗(R_p)测试、单电池性能测试等对材料的物相结构、热力学性能、电化学性能进行了表征。结果表明, 所有样品均成功合成为具有类钙钛矿结构的单一纯相。热膨胀系数随着 Ni 元素掺杂含量的提高而不断下降。其高温电导率随着 Ni 元素掺杂含量的提高而升高, SFN30 具有该系列最高的电导率 $101 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。该系列样品的极化阻抗随着 Ni 元素掺杂含量的提高呈现先下降后上升的趋势, SFN10 在 800°C 具有小的极化阻抗($R_p=0.0788 \Omega\cdot\text{cm}^2$)。电解质支撑的单电池输出功率变化趋势与极化阻抗趋势一致, SFN10 在 800°C 获得 $421.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的输出功率密度。

关键词: $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$; 类钙钛矿结构; 中温固体氧化物燃料电池; 阴极材料

中图分类号: O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-1027-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.113

Preparation and Performance of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

ZHAO Chen ZHANG Ting HE Yong QU Liang-Wu ZHOU Qing-Jun*

(College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) were synthesized by a modified complexing sol-gel process as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). The phase structure, thermodynamic properties and electrochemical properties of the materials were characterized by X-ray diffraction, thermal expansion coefficient test, conductivity test, polarization impedance (R_p) test and single cell performance test. The results showed that all samples were successfully synthesized with perovskite-like structure. The $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode exhibited good chemical compatibility with the $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) electrolyte at 1000°C for 5 h. The coefficient of thermal expansion (TEC) decreased with the increase of x , and the minimum value was $1.839\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Its high temperature conductivity increased with the increase of Ni doping content, and SFN30 had the highest conductivity of $101 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The R_p of this series of samples showed a trend of decrease first and then increase with the increase of the doping content of Ni. SFN10 had the lowest polarization impedance of $0.0788 \Omega\cdot\text{cm}^2$ at 800°C . The trend of the output power of the electrolyte-supported cell was consistent with the trend of polarization impedance. The SFN10 achieved an output power density of $421.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C .

Keywords: $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$; perovskite-like structure; intermediate temperature solid oxide fuel cells; cathode material

收稿日期: 2019-01-10。收修改稿日期: 2019-03-28。

天津市教委科研计划(No.2018KJ254)和中央高校基本科研业务费(No.3122017083)资助项目。

*通信联系人。E-mail: qjzhou@cauc.edu.cn

0 引言

环境污染与能源枯竭是当今人类社会面临的两大严峻挑战,新型能源技术的开发与利用成为当今社会刻不容缓的一种选择^[1]。在这种情况下,固体氧化物燃料电池(SOFC)由于其高能量利用率、环境友好、燃料选择广泛等优点引起了学者的关注^[2]。然而 SOFC 较高的运行温度对电池堆的制造、运行、维护造成了较大的挑战,严重影响了 SOFC 的商业化进程,但随着运行温度的降低,传统阴极材料的电学性能以及电极催化活性会大幅降低,难以满足 SOFC 的运行条件^[3-4]。因此,开发在中温(600~800 °C)条件下具有较高催化活性及良好电学性能的新型阴极材料,是发展中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)技术的关键问题之一^[5]。

最近,具有类钙钛矿结构的离子-电子混合导体,由于其特殊的结构与优良的电化学性能引起了学者的广泛关注^[6]。这种材料的通式为 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1,2,3,\dots$),即 n 个连续的 ABO_3 钙钛矿层夹在 2 个 AO 岩盐层之间,沿 c 轴方向堆积而成^[7]。低阶类钙钛矿结构氧化物($n=1$),例如 La_2NiO_4 、 Pr_2NiO_4 等,已经被广泛研究,表现出良好的发展前景^[8-10]。有研究表明,高阶类钙钛矿结构氧化物具有更好的结构稳定性和单电池输出性能^[11]。Wang 等^[12]通过固相法合成 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ 并对其进行了性能表征,结果表明这种材料具有较好电化学催化性能以及较高的输出功率密度。同时,在类钙钛矿结构材料的 B 位采用过渡金属元素掺杂有利于提高材料的电化学性能和界面催化活性^[13]。Mogni 等^[14]研究表明,在 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ 的 B 位掺杂少量 Co、Ni 元素有利于提高材料的氧空位浓度和高温电导率。Huan 等^[15]研究表明,在 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ 的 B 位掺杂一定量 Co 元素有利于提高材料的电导率、氧表面交换系数以及体扩散系数,极化阻抗也明显下降,从而获得更好的单电池输出性能。本文采用过渡金属元素 Ni 在 $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ 的 B 位进行掺杂,通过溶胶凝胶法合成 $Sr_3Fe_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 系列阴极材料,对该系列材料的晶体结构、热力学及电化学性能进行了表征与研究。

1 实验部分

1.1 材料的合成

采用的化学试剂如下:硝酸锶($Sr(NO_3)_2$),纯度 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;九水合

硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$),纯度 98.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合硝酸镍($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),纯度 99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;一水合柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$),纯度 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙二胺四乙酸(EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_8$),纯度 99.5%,国药集团化学试剂有限公司;稀氨水($NH_3 \cdot H_2O$),纯度 25%(w/w),天津基准化学试剂有限公司;氧化钐(Sm_2O_3),纯度 99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;六水合硝酸铈($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$),纯度 99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸(HNO_3),纯度 68%(w/w),天津市化学试剂五厂;甘氨酸($C_2H_5NO_2$),纯度 99.5%,国药集团化学试剂有限公司;溶剂为去离子水。

阴极材料的合成方法如下:将硝酸盐固体按照目标样品的化学计量比精确称量,混合后转移至烧杯用去离子水溶解,放置于磁力搅拌器上加热搅拌至形成澄清溶液,按照金属离子、EDTA、柠檬酸物质的量之比 1:1:2 精确称量 EDTA 和柠檬酸,加入形成混合溶液后用稀氨水将溶液 pH 值调至 7~8,继续加热搅拌直至形成粘稠状胶体,放入烘箱中进行干燥炭化处理,即可得到前驱体粉末。将粉末研磨后放入马弗炉中缓慢升温至 600 °C 煅烧 10 h,进一步去除残留有机物,随炉冷却后将粉末再一次进行研磨,在马弗炉中升温至 1 100 °C 煅烧 5 h,即可得到目标产物粉体。用粉末压片机将粉体压成直径为 13 mm 的圆饼,放入马弗炉中升温至 1 100 °C 煅烧 10 h,即可得到电导率测试用圆片状样品。

电解质材料的合成方法如下:按照目标产物 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC)的化学计量比精确计算所需氧化物的质量。将精确称量的氧化物分别用分析纯浓硝酸溶解,混合后倒入大烧杯形成硝酸盐溶液,将甘氨酸按照金属离子与甘氨酸物质的量之比为 1:1.7 精确称量后倒入烧杯,转移至磁力搅拌器上加热搅拌,直至水分蒸发形成具有一定黏度的淡黄色胶体,转移至电阻炉继续加热,直至胶体沸腾发生自燃,形成具有纳米级尺寸的电解质材料粉体。收集电解质材料粉末并加入一定量无水乙醇研磨,放入马弗炉中加热至 900 °C 煅烧 1 h,将煅烧产物继续研磨,用粉末压片机压成圆饼状薄片,放入马弗炉中缓慢升温至 1 400 °C 煅烧 10 h,随炉冷却后得到的 SDC 电解质圆片将作为对称电池和单电池的支撑结构,分别用于测量阴极材料的电化学阻抗谱和单电池输出功率。

阳极材料制备方法与电解质一致,方法如下:将金属离子、甘氨酸按照 1:1.7 的物质的量之比精确称量,在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中加入甘氨酸转移至电炉上加热至自燃,得到 NiO 粉末,之后将 NiO 粉末与 SDC 粉末按质量比 65:35 混合,得到备用阳极粉末。

1.2 电池的制备

采用对称半电池进行电化学阻抗谱测试,采用单电池进行输出功率测试,均采用电解质作为支撑材料。

对称半电池的制造流程如下:取表面平整无裂纹的电解质圆片,用碳化硅打磨表面去除氧化层后,通过丝网印刷技术将阴极材料与粘结剂(松油醇与乙基纤维素按照 2:1 的质量比均匀混合)混合制成的阴极浆料涂在电解质片 2 个表面,放入马弗炉中缓慢升温至 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h,即可得到对称半电池结构。

单电池的制造流程如下:取表面平整无裂纹的电解质圆片,用碳化硅打磨表面,将电解质片磨成厚度为 0.3 mm。采用丝网印刷技术先将阳极材料与粘结剂(松油醇与乙基纤维素按照 2:1 的质量比均匀混合)混合制成的阳极浆料涂在电解质片一侧,放入马弗炉中升温至 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 保温 4 h,取出后用相同的方法在另一侧涂阴极材料与粘结剂混合制成的阴极浆料,在马弗炉中升温至 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h,即可得到单电池结构。

1.3 材料表征

物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku-D-Max γA)进行,采用 Cu 靶作为靶材,辐射源为 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 两条射线,强度比为 2:1,平均波长为 0.154 18 nm,测试电压 30 kV,测试电流 25 mA,扫描角度为 $20^\circ\sim 80^\circ$,步进角度为 0.02° ,采样时间 0.2 s。热膨胀系数的测量在热膨胀测试仪(NETZSCH DIL 402C)上进行,测试温度范围 $30\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$,以 Al_2O_3 标样作为基准,以干燥空气作为测量气氛,空气流速为 $60\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。电导率测试采用 Van der Pauw 四电极法,使用上海乾峰 SB118 型精密直流电压电流源、PZ158 型直流数字电压表、河南诺巴迪小型电阻炉等仪器,对 $200\sim 850\ ^\circ\text{C}$ 温度区间内阴极材料的电导率进行测试。电化学阻抗谱使用德国 Zaher Im6ex 电化学工作站进行测试,测试温度范围为 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$,温度间隔为 $50\ ^\circ\text{C}$,测试频率范围 $0.1\sim 10^5\ \text{Hz}$,交流幅值为 10 mV。单电池输出功率采用线性扫描伏安法,借助于北京中惠普

SPH-500 型氢气发生器、河南诺巴迪 mini 电阻炉、荷兰 IVIUM 便携式电化学工作站测试单电池的伏安特性和输出功率密度,以干燥氢气为燃料,环境空气为氧化剂进行测试,测试温度范围为 $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$,温度间隔为 $50\ ^\circ\text{C}$,测试电压范围为 $0\sim 1.0\ \text{V}$,电压梯度为 10 mV,扫描速率为 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

以便于后文的书写与理解,文中涉及到的阴极材料 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{7-\delta}$ 分别简写为 SFO、SFN10、SFN20、SFN30。图 1 为 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品衍射峰明显,没有明显杂相峰存在,所有样品均制备成功。 $\text{Sr}^{2+}(\text{IX})$ 、 $\text{Fe}^{4+}(\text{VI})$ 、 $\text{Ni}^{4+}(\text{VI})$ 的离子半径分别为 0.131、0.058 5、0.048 nm^[6],其中罗马数字为配位数。由于 Ni^{4+} 离子半径小于 Fe^{4+} 离子半径,所以随着 Ni 元素掺杂含量的不断提高,样品衍射峰不断向大角度偏移。这一现象可以通过布拉格衍射方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (d 为晶面间距, θ 为衍射角, n 为正整数, λ 为 X 射线波长)加以解释,衍射角 θ 随着晶面间距 d 的减小而增大。

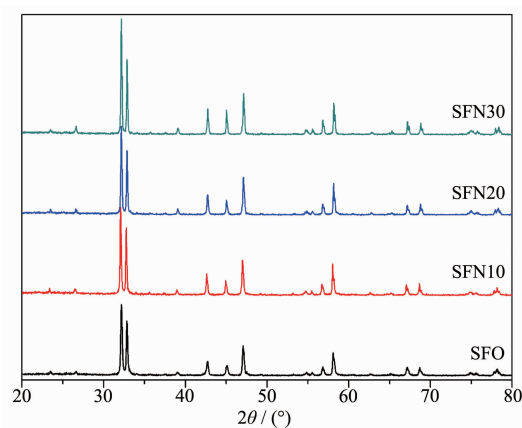


图 1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials

图 2 为样品与 SDC 粉末按质量比 1:1 在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 共烧 5 h 后的 XRD 图,用于表征阴极材料与电解质材料的化学兼容性。从图中可以看出,共烧后的衍射峰均为阴极材料或电解质材料的衍射峰,没有其它杂质相衍射峰的存在,表明在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 共烧 5 h 的条件下,阴极材料与电解质材料没有发生化学反应,兼容性良好,为后续对电池单电池、对电池的

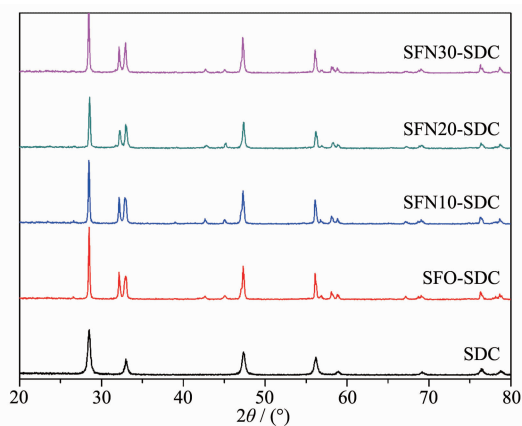


图 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料与 SDC 共烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials co-sintered with SDC

制造奠定基础。

2.2 热膨胀分析

图 3 为该系列样品的热膨胀曲线图。所有样品的热膨胀曲线均为近线性,表明在测试温度区间内没有明显的相变过程发生。结合热膨胀曲线和平均热膨胀数值(average TEC, 30~1 000 °C)可知,所有样品的平均热膨胀系数在 $1.839 \times 10^{-5} \sim 1.921 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 之间,且随着 Ni 元素掺杂含量的提高而不断下降。该系列样品的热膨胀系数均低于 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($2.14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($1.995 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) 等传统钴基钙钛矿材料^[17-18]。其原因在于 Ni^{4+} 离子半径小于 Fe^{4+} 离子半径, Ni 元素的引入会导致晶格体积的坍塌,根据库仑定律可知,当晶胞体积变小,会导致静电力的增大,从而使材料的热膨胀系数减小。

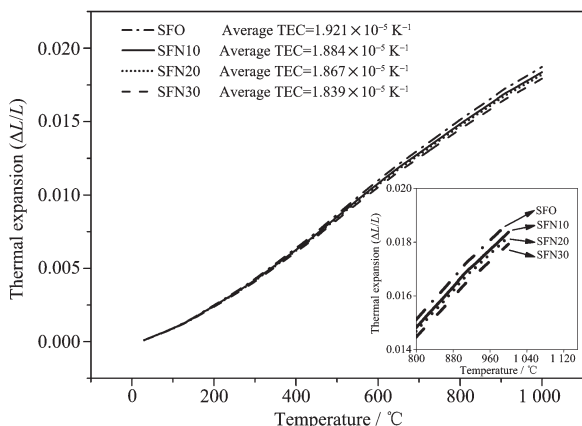


图 3 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料 30~1 000 °C 温度区间内的热膨胀曲线

Fig.3 Thermal-expansion curves of the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials for 30~1 000 °C

2.3 电导率分析

图 4 为该系列样品在不同温度下的电导率曲线图。样品的电导率先随着温度的升高而升高,表现为一种半导体导电机理;随着温度的进一步升高,电导率随着温度的升高而降低,表现为一种金属性导电机理^[19]。从图中可以看出,在相同温度条件下,样品的电导率随着 Ni 元素掺杂含量的增加而不断上升,且该系列样品的最高电导率分别为 66、75、93、101 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 均高于 $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$ 、 $\text{Pr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$ 等低价类钙钛矿结构材料^[20-21]。造成这一现象的原因可能是 Ni 元素的掺杂在一定程度上增加了晶格中的氧含量,降低了反应活化能,提高了晶格中载流子浓度,从而提高了样品的电导率^[22]。这一现象符合小极化子传导机制: $\sigma = (A/T) \exp[-E_a/(kT)]$, 其中 σ 为材料电导率, A 为材料常数, E_a 为活化能, T 为绝对温度, k 为玻尔兹曼常数。从另一方面分析,有研究表明,在类钙钛矿结构中,电子传导路径沿着 BO_6 晶胞进行,因此电导率在一定程度上与 B 位元素离子半径有关,当相邻的 BO_6 晶胞间距较小,材料中的空穴更容易跃迁到相邻的 B 位,从而具有较高的电导率^[23]。 Ni^{4+} 离子半径小于 Fe^{4+} 离子半径,因此 Ni 元素掺杂后晶胞间距减小,空穴更容易发生跃迁,从而具有较高的电导率。

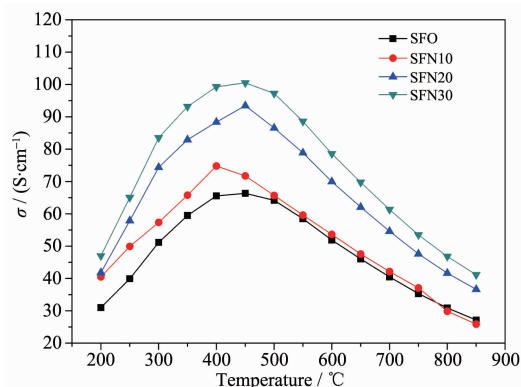
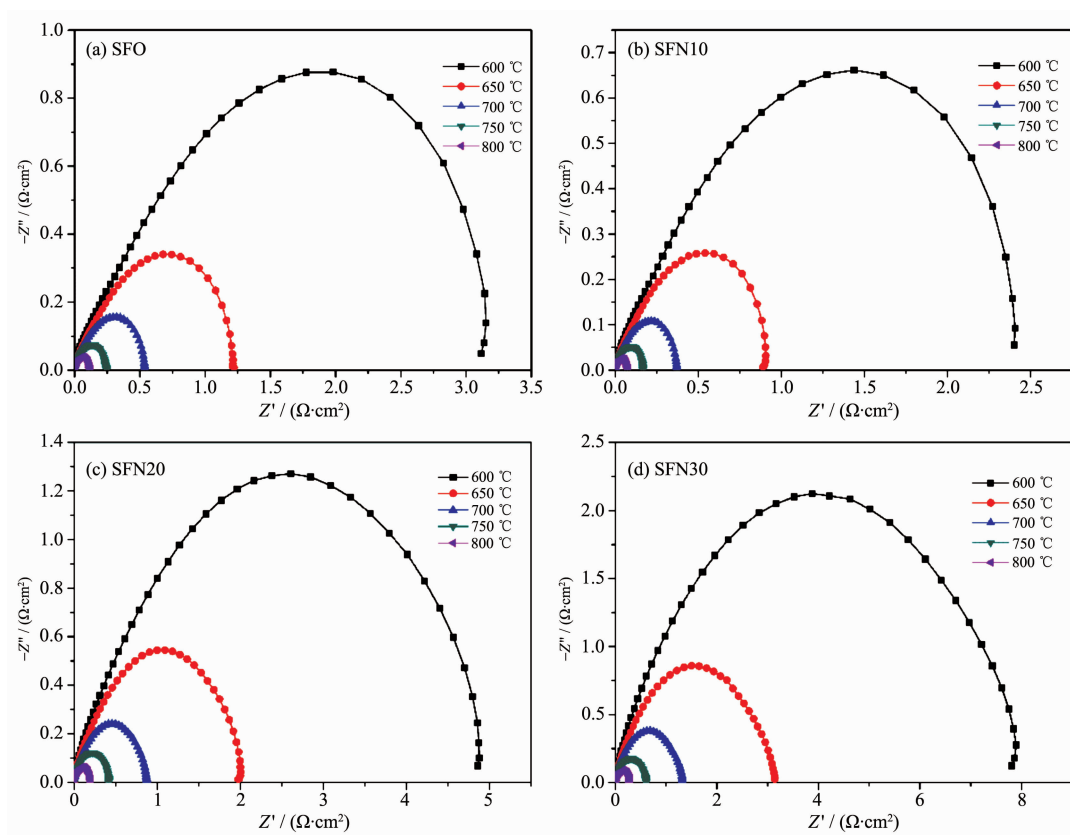


图 4 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料电导率曲线

Fig.4 Electrical conductivity of the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials

2.4 电化学性能分析

图 5 为该系列样品在空气环境中不同温度条件下的极化阻抗。表 1 为该系列样品不同温度条件下极化阻抗(R_p)。从图中可以看出,随着测试温度的不断升高,样品的 R_p 不断下降,这主要是因为电荷传输速率、气体迁移速率以及电化学反应都随着温度的升高而加快,从而引起 R_p 的降低。通过对比表

图5 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料的极化阻抗谱Fig.5 Polarization impedance spectra for $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials表1 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料在不同温度下 R_p Table 1 R_p of the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ samples at different temperature

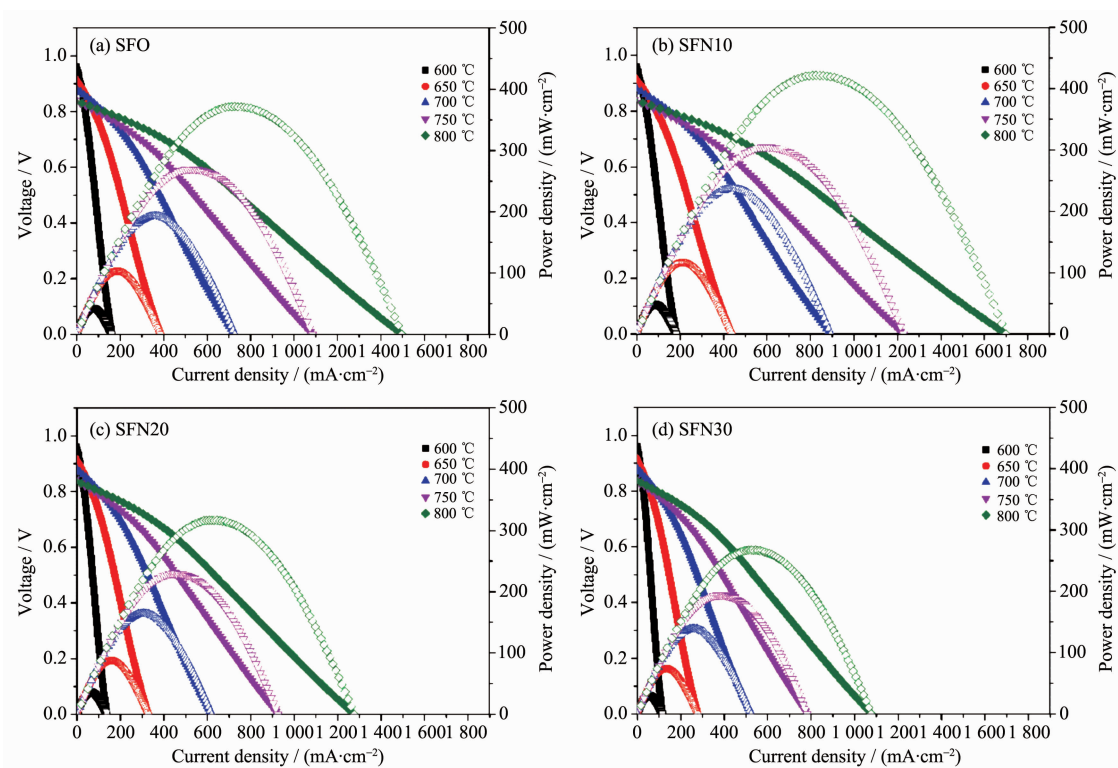
Sample	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$				
	800 °C	750 °C	700 °C	650 °C	600 °C
SFO	0.120 8	0.244 8	0.533 5	1.222 7	3.114 1
SFN10	0.078 8	0.165 2	0.366 4	0.889 2	2.401
SFN20	0.202 3	0.412 3	0.874 2	1.975 2	4.860 4
SFN30	0.290 2	0.604 2	1.324 2	3.135 8	7.812 4

1 中的数据可知,随着 Ni 元素掺杂含量的不断增加,样品的 R_p 先降低后升高,且 SFN10 样品获得最小的 R_p ,在 800、750、700、650、600 °C 条件下 R_p 分别为 0.078 8、0.165 2、0.366 4、0.889 2、2.401 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。导致这一现象的原因可能是因为 Ni^{4+} 离子半径小于 Fe^{4+} 离子半径,用 Ni 元素部分替换 B 位 Fe 元素后 B-O 键长缩短,导致 O 原子 2p 带宽增加从而降低了 R_p [24]。

2.5 输出功率分析

图 6 为该系列样品伏安特性及输出功率图谱。表 2 为该系列样品不同温度条件下输出功率值。结合图 6 与表 2 数据可知,随着 Ni 元素掺杂含量的

不断提升,单电池输出功率先升高后降低。Ni 元素掺杂使材料的电导率升高,但没有提高电池的输出功率,这主要是由于材料的 R_p 随着 Ni 元素掺杂发生了先降低后升高的现象,而电池输出性能是导电性、催化活性等多方面因素综合的结果。相较于未进行掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 基体,SFN10 具有更好的输出功率性能,在 800、750、700、650、600 °C 条件下单电池的输出功率密度分别为 421.6、304.7、218.3、116.6、48.6 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。单电池输出性能的提升可以归因于进行少量掺杂后,阴极材料电导率与电催化活性的改善,表明在该系列材料中,SFN10 是一种极具发展前景的 IT-SOFC 阴极材料。

图 6 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料单电池输出功率曲线Fig.6 Output power density of the single cells for $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials表 2 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料单电池在不同温度下输出功率值Table 2 Output power density of the single cells for the $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ cathode materials at different temperatures

Sample	Output power density / ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)				
	800 °C	750 °C	700 °C	650 °C	600 °C
SFO	371.4	269.4	192.9	103.1	43.1
SFN10	421.6	304.7	218.3	116.6	48.6
SFN20	316.7	229.7	164.6	87.9	36.7
SFN30	267.3	193.9	138.9	74.2	30.8

3 结 论

采用溶胶凝胶法制备出的 $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 系阴极材料, 经 1 100 °C 烧结 5 h 后形成单一纯净的类钙钛矿结构。将阴极材料按 1:1 的质量比与电解质材料混合 1 000 °C 煅烧 5 h 后, 表现出良好的兼容性。在 30~1 000 °C 的温度区间内, 材料的热膨胀系数随着 Ni 元素掺杂含量的增加而下降, 不断接近常用电解质材料的热膨胀系数。在 200~850 °C 的测试范围内, 材料的电导率随着 Ni 元素掺杂含量的增加而增加, 且 SFN30 获得此温度区间内最高的电导率。该系列材料的极化阻抗随着 Ni 元素掺杂含量的增加, 呈现出先降低后升高的变化趋势, 且相较于未进行掺杂的 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 基体, SFN10 具有更低

的极化阻抗值, 在 800 °C 极化阻抗值仅为 0.078 8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。单电池输出功率测试表明, SFN10 具有最高的输出功率密度, 在 800 °C 条件下输出功率为 421.6 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。结合以上实验与分析可知, SFN10 是一种具有良好开发前景的 IT-SOFC 阴极材料。

参考文献:

- [1] Tsipis E V, Kharton V V. *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, *15*:1007-1040
- [2] Jacobson A J. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*:660-674
- [3] Cheng Y, Zhou Q J, Chen L B, et al. *Mater. Lett.*, **2017**, *193*: 105-107
- [4] Inprasit T, Skinner S J, Burriel M, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *5*:

- 2486-2492
- [5] Pelosato R, Cordaro G, Stucchi D, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**298**:46-67
- [6] Khandale A P, Punde J D, Bhoga S S. *J. Solid State Electrochem.*, **2013**,**17**:617-626
- [7] Yoo S Y, Choi S, Shin J, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**:4648-4655
- [8] Zhou X D, Templeton J W, Nie Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**71**:44-49
- [9] Sun C, Hui R, Roller J. *J. Solid State Electrochem.*, **2010**, **14**:1125-1144
- [10] Laberty C, Zhao F, Virkar A V. *J. Solid State Electrochem.*, **2007**,**10**:170-174
- [11] Takahashi S, Nishimoto S, Matsuda M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**,**93**:2329-2333
- [12] Wang Z Q, Yang W Q, Shafi S P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**:8405-8412
- [13] Sharma R K, Celikbilek O, Burriel M, et al. *ECS Trans.*, **2016**,**72**:1-8
- [14] Mogni L, Prado F, Caneiro A. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:4163-4170
- [15] Huan D M, Wang Z Q, Wang Z B, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**:4592-4599
- [16] Shannon R D. *Acta Cryst.*, **1976**,**32**:751-767
- [17] Zhou Q J, Wei T, Shi Y H, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2012**, **12**:1092-1095
- [18] Wei B, Lü Z, Huang X Q, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, **26**:2827-2832
- [19] Zhou Q J, Gao Y, Wang F, et al. *Ceram. Int.*, **2015**,**41**:639-643
- [20] Zhao C, Zhou Q J, Zhang T, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2019**, **113**:25-30
- [21] Wang Y X, Zhao X Y, Lü S Q, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**: 7321-7327
- [22] Mogni L, Prado F, Caneiro A, et al. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:1807-1810
- [23] Hyodo J, Tominaga K, Ju Y W, et al. *Solid State Ionics*, **2014**,**256**:5-10
- [24] Mogni L, Prado F, Ascolani H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2005**,**178**:1559-1568