

# 中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备与性能研究

韩 飞<sup>1,2</sup>, 刘晓梅<sup>1</sup>, 毕海林<sup>1</sup>, 张立军<sup>1</sup>, 裴 力<sup>1</sup>, 苏文辉<sup>1</sup>

(1. 吉林大学, 新型电池物理与技术教育部重点实验室, 物理学院, 长春 130012; 2. 长春师范学院, 长春 130032)

**摘 要:** 采用固相法合成  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 阴极材料。利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对其结构和微观形貌进行了表征。XRD 测试结果表明  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  样品经 1000℃, 烧结 10 h 后形成了立方钙钛矿结构。从样品的电镜照片看出样品具有均匀的孔隙率, 电解质( $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ )-阴极( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ )之间的界面结合良好。电化学交流阻抗测试结果表明  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  中掺入 Sr 可以明显地降低阴极的极化电阻, 随着 Sr 含量的增多, 阴极的界面极化电阻( $R_p$ )先减少后增大, 当 Sr 的含量  $x$  为 0.2 时  $R_p$  值最小。以  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (SDC)电解质为支撑体,  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ -SDC 为阳极,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池的最大功率密度在 600℃时达到 155 mW/cm<sup>2</sup>。实验结果表明  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  材料是一种电化学性能较为优良的中温固体氧化物燃料电池阴极材料。

**关 键 词:** 固体氧化物燃料电池; 阴极;  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; 界面极化电阻

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Performance of Cathode Materials $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells

HAN Fei<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-Mei<sup>1</sup>, BI Hai-Lin<sup>1</sup>, ZHANG Li-Jun<sup>1</sup>, PEI Li<sup>1</sup>, SU Wen-Hui<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Physics and Technology for Advanced Batteries, Ministry of Education, Department of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

**Abstract:** The  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) oxides were synthesized by the conventional solid state reaction process and investigated as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). All prepared  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.4$ ) powders were sintered at 1000 °C. X-ray diffraction patterns indicate that all samples have a single phase of cubic perovskite structure. The morphologies of the symmetric cell were characterized by a scanning electron microscope (SEM). The cathode exhibits fine uniform microstructure with appropriate porosity, and shows good bonding and continuous contact with the dense  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ (SDC) electrolyte pellet. AC impedance spectra based on SDC electrolyte measured at intermediate temperatures show that a cathode  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  exhibits the best electrochemical performance. The maximum power density of single cell with  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  cathode,  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ -SDC anode and SDC electrolyte is 155 mW/cm<sup>2</sup> at 600℃. The encouraging results suggest that  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  is a very promising cathode material for IT-SOFCs.

**Key words:** solid oxide fuel cell; cathode;  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ; interfacial polarization resistance

收稿日期: 2013-03-07; 收到修改稿日期: 2013-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51272087) National Natural Science Foundation of China (51272087)

作者简介: 韩 飞(1979-), 女, 博士研究生. E-mail: hanhongfei79@163.com

通讯作者: 刘晓梅, 教授. E-mail: xiaomeiliu58@sina.com

固体氧化物燃料电池(SOFCs)作为一种最有前景的能量转换装置,以其能量转换效率高、环境友好和燃料适应广泛等优点,受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。为了延长 SOFCs 寿命并降低其制造成本,大量的研究都集中在将 SOFCs 的工作温度降低到中温区(500~800℃)。然而,操作温度的降低引起电解质欧姆损失和阴极极化损失的显著增大,会导致电池性能的迅速下降。因此,探索和开发高性能的阴极材料是发展中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)技术的关键之一<sup>[3-4]</sup>。

氧离子-电子混合导电(MIEC)阴极材料能将氧参加还原反应的电化学活性位从阴极/电解质界面处扩展到整个阴极,因而能极大地降低阴极的极化损失。具有优良的氧还原催化活性的钴基钙钛矿氧离子-电子混合导电阴极材料,是最有希望的 IT-SOFCs 阴极材料。近年来,利用透氧膜材料  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  作为 IT-SOFCs 的阴极材料,获得了很好的电池性能<sup>[5-8]</sup>。透氧膜材料具有高透氧性,加快了氧的扩散,具有较高的氧离子电导率。据相关文献报道,钙钛矿型氧化物  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  不仅具有较高的结构稳定性,而且在很宽的温度范围和氧分压下,热力学性质稳定<sup>[9]</sup>。本工作从选择性能优越的电极材料出发,利用固相法制备了  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 阴极材料,研究了材料的结构、电化学性能以及以  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-SDC}$  为复合阳极,SDC 电解质为支撑体,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池的输出性能,考察这类材料作为中温固体氧化物燃料电池阴极的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

以  $\text{BaCO}_3$  (纯度 99.0%)、 $\text{SrCO}_3$  (纯度 99.0%)、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (纯度 99.5%)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (纯度 99.8%) 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (纯度 99.99%) 为起始原料,根据各组分的元素化学计量比配置成混合物。将混合物置于以酒精为介质的锆球磨罐中充分球磨 8 h 后,置于烘箱中烘干。干燥后的混合物经过研磨处理后,在空气气氛中 1000℃ 煅烧 10 h。煅烧生成的块体在玛瑙研钵中研磨,再置于以酒精为介质的球磨罐中球磨 6 h,然后放入干燥箱中干燥。将干燥后的样品研磨成粉末,分别用乙基纤维素和松油醇混合并研磨成分散性很好的阴极浆料<sup>[10]</sup>。

以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度 99.0%)、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (纯度 99.9%) 和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (纯度 99.5%) 为起始原料,采用甘氨酸-硝酸盐法制备了  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (SDC) 初始

粉料<sup>[11]</sup>。将 SDC 粉末充分研磨后,在 300 MPa 下压制成型( $\phi 13 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ )。置于硅钼棒高温电炉中,升温至 1250℃ 并保温 10 h,制得所需要的 SDC 电解质片状样品。

采用丝网印刷技术分别将阴极浆料对称地印刷在 SDC 电解质片的两侧,烘干后,将带有  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 阴极的半电池在 1000℃ 烧结 2 h,采用对称电极法测量样品的阴极阻抗。利用甘氨酸-硝酸盐法制备阳极材料  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-SDC}$ ,将电极粘合剂与阳极粉末混合研磨成阳极浆料,涂抹于电解质片 SDC 一侧(SDC 电解质片厚度约为 0.35 mm),待阳极浆料烘干后,放置于高温炉中升温至 1000℃,保温 5 h,将阴极材料涂于电解质片的另一侧,在 1000℃ 下烧结 2 h。以 Ag 丝为导线,用导电胶作为封接材料将其密封在陶瓷管的一侧制成单电池。

### 1.2 样品的性能测试

采用日本 Rigaku-D-Max Ra 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构和物相组成。 $\text{Cu K}\alpha$  射线(波长为 0.15418 nm),扫描范围 20°~80°,滞留时间 0.2 s,角度步长 0.02°。采用日本电子株式会社 JEOL JSM-6480LV 扫描电子显微镜(SEM)观测样品的微观形貌。采用英国 Solartron SI-1260 阻抗谱分析仪测量样品在空气气氛下的阻抗谱,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,交流幅值 10 mV,测量温度范围为 500~800℃,每隔 50℃ 测量一次。利用 Zview 2 阻抗谱分析软件分析待测样品的电阻。利用英国 Solartron SI-1287 电化学界面仪测量电池的输出特性。电池的工作温度范围为 600~800℃,以氢气为燃料,空气为氧化剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为 1000℃ 烧结 10 h 的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 粉料的 XRD 图谱,可以看出,经过 1000℃ 烧结 10 h 的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 样品已经形成了单相立方钙钛矿结构。用 UnitCell 软件计算出了不同  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 材料的晶胞参数,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  样品的晶胞体积随着  $\text{Sr}^{2+}$  掺入量的增加而减小。这是因为 12 配位  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径( $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.144 \text{ nm}$ ) 比 12 配位  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}}=0.161 \text{ nm}$ ) 离子半径小,随着  $\text{Sr}^{2+}$  进一步替代  $\text{Ba}^{2+}$ ,晶胞体积收缩。

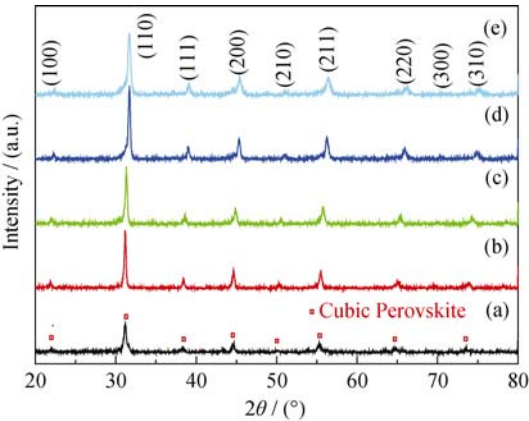


图 1  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )样品经  $1000^\circ\text{C}$ , 烧结 10 h 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ ) powder calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 10 h  
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.2$ ; (d)  $x=0.3$ ; (e)  $x=0.4$

表 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x=0\sim0.4$ )阴极的晶胞参数		
Table 1 Lattice parameters of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ( $x=0\sim0.4$ ) cathode		
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$a/\text{nm}$	Volume/ $\text{nm}^3$
$x=0$	0.40709	0.0674624
$x=0.1$	0.40578	0.0668127
$x=0.2$	0.40383	0.0658578
$x=0.3$	0.40068	0.0643289
$x=0.4$	0.39968	0.0638479

2.2 样品的微观形貌分析

图 2 为  $1000^\circ\text{C}$  烧结 10 h 制备的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )阴极与电解质 SDC 的截面 SEM 照片, 从图中可以看出,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

阴极为带有适当孔隙率的疏松多孔的微观结构, 而且阴极颗粒之间连接性较好, 阴极与电解质 SDC 之间的界面结合良好。

2.3 电化学性能分析

图3为 $1000^\circ\text{C}$  烧结 10 h 制备的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )阴极材料在  $600^\circ\text{C}$ 的交流阻抗谱。阻抗谱图与实轴有两个交点, 阻抗谱的低频截距与高频截距之差给出了电极的界面极化电阻  $R_p$ 。从图 3 可以看出, 在  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )样品中, 随着  $\text{Sr}^{2+}$ 含量从  $x=0$  增加至 0.2, 阴极的界面极化电阻  $R_p$ 下降, 当 Sr 的含量进一步增多时, 极化电阻增加。这是因为  $\text{Sr}^{2+}$ 离子( $r_{\text{Sr}^{2+}}=0.144\text{ nm}$ , )替代  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}}=0.161\text{ nm}$ )后, A 位的有效离子半径降低, B 位阳离子通过  $\text{B}^{3+}$ 价态升高到  $\text{B}^{4+}$ 使得离子半径减小, 保持结构的稳定。因此  $\text{Sr}^{2+}$ 的掺入使  $\text{Co}^{4+}/\text{Fe}^{4+}$ 的离子数目增多, 增加了  $\text{B}^{4+}-\text{O}-\text{B}^{3+}$ 小极化子的浓度, 提高了电导率。随着  $\text{Sr}^{2+}$ 的进一步增多, B 位四价离子数过多, 三价离子数减少, 限制了电子在  $\text{B}^{3+}$ 和  $\text{B}^{4+}$ 之间的跃迁, 使电导降低。同时四价离子数过多也会使氧空位减少, 使氧离子导电性降低<sup>[9]</sup>。当  $x=0.2$  时, 样品具有最佳的小极化子浓度和氧空位浓度, 样品的导电性最好。

图4为 $1000^\circ\text{C}$  烧结 10 h 制备的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )阴极材料的界面极化电阻  $R_p$  随温度的变化关系曲线。从图 4 可以看出, 随着操作温度的升高,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  阴极的界面极化电阻降低, 这表明随着操作温度升高电极的活性增大。以  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的半电池界面极化电阻最低, 表明  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  阴极

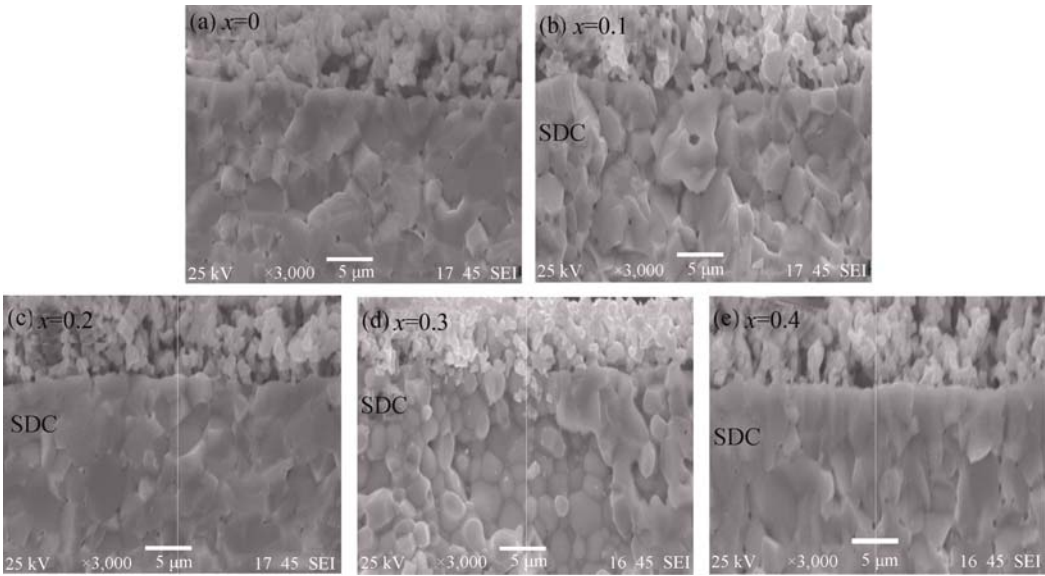


图 2  $1000^\circ\text{C}$  烧结 10 h 的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ )阴极/SDC 截面 SEM 照片  
Fig. 2 SEM images of the cross-section of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim0.4$ ) cathode calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 10 h

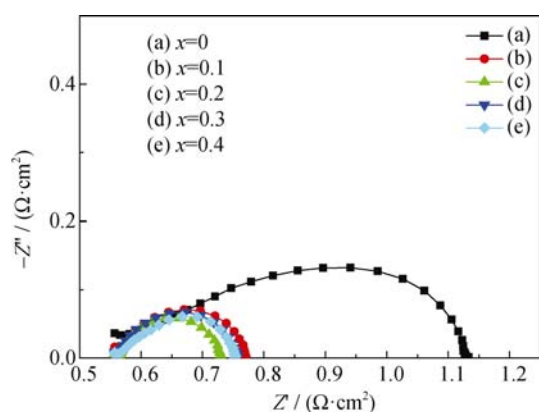


图 3 1000℃烧结 10 h 的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 阴极在 600℃ 的阻抗谱

Fig. 3 Impedance spectra measured at 600 °C for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) cathode calcined at 1000 °C for 10 h

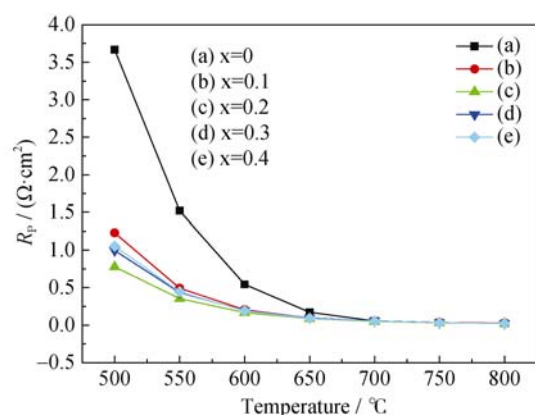


图 4 1000℃烧结 10 h 的  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 阴极的界面极化电阻  $R_p$  随温度的变化关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence of  $R_p$  for  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) cathode calcined at 1000 °C for 10 h

具有最好的电化学性能。在 500℃、600℃、700℃、800℃ 时,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  的  $R_p$  值分别为 0.7791、0.1683、0.0488 和 0.0221  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

## 2.4 电池输出特性分析

图 5 为以  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 为阴极, 以  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-SDC}$  为阳极, SDC 电解质为支撑体的单电池输出特性曲线。以  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池的最大功率密度在 600℃ 时达到 155  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。比较这些电池的输出性能可以发现, 以  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池具有最高的输出功率密度。由于这些电池都是以  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-SDC}$  为阳极, SDC 为电解质, 而且电解质的厚度相同, 电池性能出现差异可以归因于所使用的阴极的不同。根据前面阻抗谱的数据,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  阴极在 SDC 电解质上表现了最低的界面极化电阻, 因此  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的电池性能最好, 这表明  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  是一种很有前景的中温 SOFC 阴极材料。

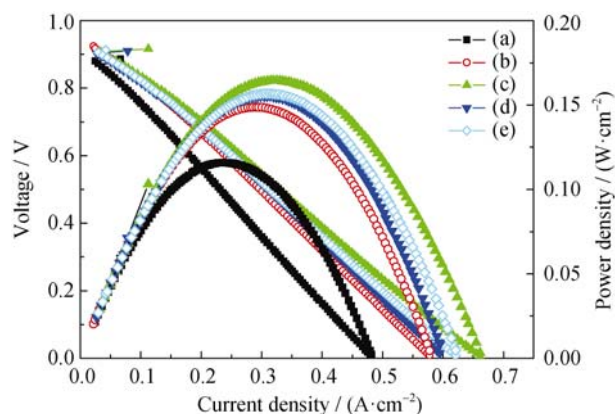


图 5 以  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 为阴极的单电池在 600℃ 的输出特性曲线

Fig. 5 Single fuel cell performance of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) cathode at 600 °C

(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.2$ ; (d)  $x=0.3$ ; (e)  $x=0.4$

## 3 结论

采用固相法制备  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0$ 、0.1、0.2、0.3、0.4) 阴极材料, 经 1000℃ 烧结 10 h 后形成了立方钙钛矿结构。从样品的电镜照片看出样品具有均匀的孔隙率, 阴极与电解质 SDC 之间的界面结合良好。在  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0\sim 0.4$ ) 样品中, 随着  $\text{Sr}^{2+}$  含量从  $x=0$  增加至 0.2, 阴极的界面极化电阻  $R_p$  下降, 当 Sr 的含量进一步增多时, 极化电阻增加。以  $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (SDC) 电解质为支撑体,  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-SDC}$  为阳极,  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极的单电池的最大功率密度在 600℃ 时达到 155  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 。实验结果表明  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  材料是一种电化学性能较为优良的中温固体氧化物燃料电池阴极材料。

## 参考文献:

- [1] Li Jun-Liang, Wang Shao-Rong, Wang Zhen-Rong, *et al.*  $(\text{La}_{0.74}\text{Bi}_{0.10}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  cathodes fabricated by ion-impregnating method for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **188**(2): 453–457.
- [2] Zhang Lei, Xia Chang-Rong, Zhao Fei, *et al.* Thin film ceria-bismuth bilayer electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}\text{-Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$  cathodes. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(5): 603–608.
- [3] Yang Zhi-Jie, Wang Wen-Bao, Xiao Jia, *et al.* A novel cobalt-free  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$  composite cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2012, **204**: 89–93.
- [4] Jin Hong-Jian, Wang Huan, Zhang Hua, *et al.* Synthesis and char-

- acterization of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode material by glycine-nitrate process. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(7): 751–756.
- [5] Shao Zong-Ping, Sossia Haile M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 2004, **431**: 170–173.
- [6] Zhang Yao-Hui, Huang Xi-Qiang, Lü Zhe, *et al.* A screen printed  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  film solid oxide fuel cell with a  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  cathode. *Journal of Power Sources*, 2006, **160**(2): 1217–1220.
- [7] Yang Zhi-Bin, Yang Cheng-Hao, Jin Chao, *et al.*  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**(8): 882–885.
- [8] Yao Ke-Guang, Liu Xiao-Mei, Li Pei, *et al.* Study on  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(10): 6123–6127.
- [9] Li Yuan, Zhao Hai-Lei, Xu Nan-Sheng, *et al.* Systematic investigation on structure stability and oxygen permeability of Sr-doped  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 2010, **362**(1/2): 460–470.
- [10] Zhu Cheng-Jun, Liu Xiao-Mei, Yi Cui-Shan, *et al.* Novel  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0 - 0.12$ ) as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**(5): 958–961.
- [11] Yan Duan-Ting, Liu Xiao-Mei, Bai Xin-Yu, *et al.* Electrical properties of grain boundaries and size effects in samarium-doped ceria. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(19): 6486–6490.