

固体氧化物燃料电池新型钙钛矿 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阳极的制备及其性能研究

赵晓虹¹, 王 勇¹, 刘立敏^{1,2}, 李 斌^{1,2}

(东北林业大学 1. 理学院, 黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室; 2. 林业工程博士后流动站, 哈尔滨 150040)

摘 要: Ni-YSZ 作为固体氧化物燃料电池(SOFCs)的传统阳极具有良好的催化性能, 但存在碳沉积、抗氧化还原能力差及硫毒化等问题, 因此钙钛矿型材料以其良好的催化活性及耐 H_2S 毒化能力而成为研究热点。为此, 本工作开发出了一种新型的 Nb 掺杂 Fe 基钙钛矿阳极材料 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 。Fe 位引入 Nb 显著地提高了材料在高温还原气氛中的结构稳定性, 而对材料的热膨胀行为影响很小, 掺杂前后材料的热膨胀系数分别为 $11.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $11.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。掺入 Nb 提高了阳极材料在还原气氛中的电导率, 该材料在 800°C 时氢气中的电导率为 1.95 S/cm 。测试结果表明, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阳极在 H_2 和 CO 中均表现出优异的放电性能, 在 800°C 时放电功率分别达到 539 和 491 mW/cm^2 , 电池在 CO 中放电 200 h 性能无衰减, 显示出很好的长期稳定性。研究表明 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 是一种极具应用前景的新型钙钛矿阳极材料。

关 键 词: 固体氧化物燃料电池; 钙钛矿结构; 湿法浸渍; 阳极

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Performance of a Novel Perovskite Anode $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cells

ZHAO Xiao-Hong¹, WANG Yong¹, LIU Li-Min^{1,2}, LI Bin^{1,2}

(1. Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2 Post-doctoral Mobile Research Station of Forestry Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The conventional Ni-YSZ anode as a cermet for solid oxide fuel cells (SOFCs) suffers from several shortcomings typically including low resistance to carbon coking, re-oxidation as well as sulfur poisoning. Perovskite anode as a potential substitute for Ni-YSZ anode has drawn much attention due to its impressive merits regarding carbon coking and re-oxidation resistance ability. In this study, a novel Nb-doped Fe-based perovskite anode candidate $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ was developed in which the addition of Nb greatly enhanced the structure stability in reducing atmosphere while the thermal expansion behavior was subtly influenced. The thermal expansion coefficient of the novel Nb-doped Fe-based perovskite anode changed from $11.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ to $11.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ after Nb doping while the electrical conductivity was greatly improved as well. At 800°C , the electrical conductivity of the novel Nb-doped Fe-based perovskite anode in H_2 reached up to 1.95 S/cm . The cell with $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ anode pre-

收稿日期: 2017-01-10; 收到修改稿日期: 2017-04-21

基金项目: 东北林业大学中央高校基金(2572015CB20); 中国博士后基金(2015M571379); 国家自然科学基金(21406033) Fundamental Research Funds for the Central Universities (2572015CB20); China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (2015M571379); National Natural Science Foundation of China (21406033)

作者简介: 赵晓虹(1964-), 女, 副教授. E-mail: 110189290@qq.com

通讯作者: 刘立敏, 讲师. E-mail: liulimin_ly@126.com; 李 斌, 教授. E-mail: libinzh62@163.com

pared by infiltration method presented high electrochemical performance. The maximal power densities in H_2 and CO at 800°C were up to 539 and 491 mW/cm^2 , respectively. It is remarkable that the cell has impressive long-term stability in pure CO at 800°C for as long as 200 h. The results indicate that the perovskite $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ material is electrochemically active for both H_2 and CO oxidation which can be taken as a promising anode candidate for SOFCs practical applications.

Key words: SOFCs; perovskite; wet impregnation; anode

固体氧化物燃料电池(SOFC)是将化学能直接转化为电能电化学装置,具有能源转化效率高、环境友好、燃料范围广和 NO_x 、 SO_2 排放低等优点^[1-2]。目前,构成 SOFC 阳极材料种类较多,但受关注最多的仍是传统的萤石型材料和钙钛矿型阳极材料。其中,在萤石型材料的研究中以 Ni 基材料最具有代表性。虽然 Ni 基阳极具有非常好的催化性能,但当以碳氢燃料为燃料时此类材料积碳严重,耐硫毒化能力较差,这些问题将会导致电池长期运行效果不佳,电池容易破坏^[3-6]。

钙钛矿 ABO_3 型材料因组成灵活多变、催化活性可调而引起人们的广泛关注。此类材料可以通过在 A 位和 B 位选择不同的碱土元素和过渡金属元素得到不同的钙钛矿材料。目前得到的材料均表现出不同程度的电化学催化活性,特别是在耐硫和抗积碳方面比传统的 Ni-YSZ 阳极显示出明显的优势。然而,高温还原气氛对材料的稳定性要求较高,这就制约了阳极材料的开发,因此,目前开发出的钙钛矿阳极材料远远没有阴极材料的种类丰富^[5-10]。 LaFeO_3 材料是一种常见的钙钛矿型阴极材料,具有价格低和催化性能好等优点,然而在还原气氛中不稳定,容易分解为氧化物,使其难以作为阳极材料^[11-12],因此提高 LaFeO_3 在还原气氛中的稳定性是其作为 SOFC 阳极的关键。研究表明钙钛矿的稳定性可以通过在 B 位引入高价态阳离子得以提高^[13-15]。考虑到 Nb^{5+} 半径(0.064 nm)与 Fe^{3+} 的半径(0.0645 nm)极为接近,且 Nb 不易变价,因此可以通过在 LaFeO_3 材料的 Fe 位引入一定量的 Nb 来提高其在还原气氛中的稳定性。KONG 等^[16]采用 LCFNb0.1/SDC 复合阳极在 H_2 、 CO 中取得了较好的放电性能。

本研究将采用传统柠檬酸燃烧法合成 Nb 掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体,研究不同 Nb 含量材料的结构稳定性,测试材料的电导率和热膨胀系数变化情况。在此基础上,通过溶液浸渍法制备多孔薄膜型 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 阳极,测试电池在 H_2 和 CO 中的放电性能,并重点研究电池的长期放电稳定性。

1 实验方法

1.1 阳极粉体的制备

采取传统柠檬酸方法来合成不同 Nb 掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体^[17]。首先,把 $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸(CA)溶解在去离子水中并剧烈搅拌,直到溶液呈现透明,然后把 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按照计量比加入到溶液中并剧烈搅拌以防止发生水解反应,并直至其完全溶解。其中柠檬酸的加入量与总金属离子摩尔比为 $1.8:1$ 。Nb 掺入量分别为 0、10%和 20%,对应的材料组份分别为 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF)、 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFNb0.1)和 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFNb0.2)。配置的溶液浓度均为 0.5 mol/L 。取出 5 mL 上述材料的前驱体溶液分别在 120°C 烘干,研磨成粉末后,以 5°C/min 的升温速率在空气气氛下从室温加热到 850°C ,并在此温度下煅烧 4 h 使粉体结晶完全(以上所有药品均为购自阿拉丁公司的分析纯试剂)。

1.2 电池的制备

利用流延法制备电解质支撑的 LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池(商用 ScSZ($\text{Sc}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$)粉体购自青岛天尧有限公司,LSM($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$)购自美国 fuel cell materials 公司)。首先以聚乙烯醇(PVA)为粘结剂,乙醇作为溶剂,把 ScSZ 放入球磨罐中充分研磨 48 h 得到电池电解质浆料。制备阳极浆料步骤同上,但需加入一定量的石墨粉作为造孔剂。球磨后分别将浆料过滤、真空脱泡后依次流延电解质层、多孔层。在保持适宜温度和湿度的条件下干燥流延素坯 12 h ,再把 $\phi 20\text{ mm}$ 圆片的素坯在空气中 1300°C 预烧 10 h 后,再在 1550°C 烧结 4 h ,得到带有多孔层和致密电解质的圆片。采用丝网印刷法在电解质的另一侧制备 LSM/ScSZ 阴极,在 1200°C 烧结 2 h 使电解质与阴极紧密结合,烧结后多孔层的孔隙率为 65%。利用浸渍法在多孔阳极骨架上浸渍先前配置的 LCFNb0.1 溶液,即用注射器将配置好的溶液滴在阳极表面,经过真空处理后在 450°C 烧结 5 min 除

去其中的水分并使硝酸盐分解。反复重复此步骤直至阳极增重为多孔骨架质量的 30% (阳极浸渍的次数为 20~30 次左右), 最后在 850℃ 烧结 4 h。浸渍后多孔层的孔隙率为 38%, 电池电极的有效面积为 0.16 cm²。以银浆(DAD-87, 上海合成树脂研究所)为集流体, 银丝为导线, 采用 Ceramabond 552 陶瓷密封胶(Arameco, 美国)为密封材料将电池密封于氧化铝陶瓷管一端, 在室温下干燥 2 h 后在 260℃ 烧结 2 h 后即可获得 LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池。

1.3 样品表征

采用日本理学电机株式会社的 D/max-IIIB 型 X 射线衍射仪(40 kV, 50 mA 的 CuK α 靶作为光源、Ni 片过滤, 波长为 1.5 nm, 扫描范围为 10°~90°)对粉体的相结构进行分析。采用日本 Hitachi S-4800-II 型扫描电镜对电池的微观结构进行表征, 用 Oxford X-MAX 进行 EDS 电极元素面扫描分析。采用 Arbin 电池测试系统表征电池的放电行为, 采用 Princeton 2273 电化学工作站进行电池阻抗分析, 其中阻抗信号偏压振幅 10 mV, 扫描频率范围 0.01 Hz~10 MHz。阳极侧气体流速通过质量流量计(Alicat, 美国)控制在 30 sccm, 阴极暴露于空气中。热膨胀的样品尺寸为 5 mm×5 mm×25 mm, 在 1300℃ 下烧结 4 h 使之致密化。采用德国耐驰热膨胀仪(DIL402PC)测试样品的热膨胀系数(升温速度为 5℃/min)。

研究中电池的测试温度为 700~800℃。测试前需把密封好的电池管在管式炉中加热到 800℃ 并在氢气中还原 1 h, 以使电池的开路电位稳定, 然后从高温到低温进行测试。

2 结果与讨论

2.1 材料相结构表征及分析

阳极材料的结构稳定性直接影响电池的稳定性,

若电池材料在电池工作气氛下发生缓慢分解可直接导致电池的失效或者长期稳定性差等问题。研究中采用 XRD 来评价电池阳极在高温还原气氛中的结构稳定性, 按照 La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{1-x}Nb_xO₃(x=0, 0.1, 0.2)化学当量配置好前驱液, 每个样品取 2 份分别在 850℃ 空气和氢气气氛下热处理 4 h 后进行 XRD 粉体表征, 结果如图 1 中(a)和(b)所示。从图 1(a)可以看出, 在空气中 850℃ 烧结 4 h 后, 添加 Nb 前后的材料 LCF 和 LCFNb0.1 均为钙钛矿结构, 没有第二相生成, 与 La_{0.9}Ca_{0.1}FeO_{3- δ} (JCPDS 49-1884)的标准卡片相一致, 表明 Nb 进入了材料晶格。但当 Nb 掺入量为 20% 时, 出现少量杂峰, 说明此时 Nb 的掺入量已经超过材料的固溶度。本工作的目标是研究单相材料的电化学性能, 因此以下研究中将以掺入 10%Nb 的材料作为主要研究对象, 不再考察 LCFNb_{0.2} 的电化学性能。图 1(b)是不同组分阳极材料在氢气气氛下热处理 4 h 后的 XRD 图谱, 从图中可以看出没有掺入 Nb 的材料 LCF 在高温还原气氛中发生明显的分解, 而掺入 Nb 后材料的结构得到很好的保持, 说明 Nb 能够提高钙钛矿 LCF 阳极材料的稳定性, 从而使其有可能成为 SOFC 新型钙钛矿阳极材料。

2.2 电导率测试

图 2 所示为 LCF 和 LCFNb0.1 在空气和氢气中电导率与温度关系曲线, 从图中可以看出, 掺入 Nb 降低了材料在空气中的电导率, 但却显著提高了材料在氢气中的电导率。例如, 在 800℃, LCF 和 LCFNb0.1 在空气中的电导率分别为 77.5 和 0.077 S/cm, 在 700℃ 时氢气中电导率分别为 0.074 和 1.65 S/cm (700℃ 度以上 LCF 将分解)。在 800℃ 时, LCFNb0.1 在氢气中的电导率为 1.95 S/cm。从图 2 还可以看出, 掺入 Nb 造成材料在空气中的电导活化能增加, 氢气中的电导活化能降低, 即降低了氢气条件下载流子在材料中的传输阻力。从以上结

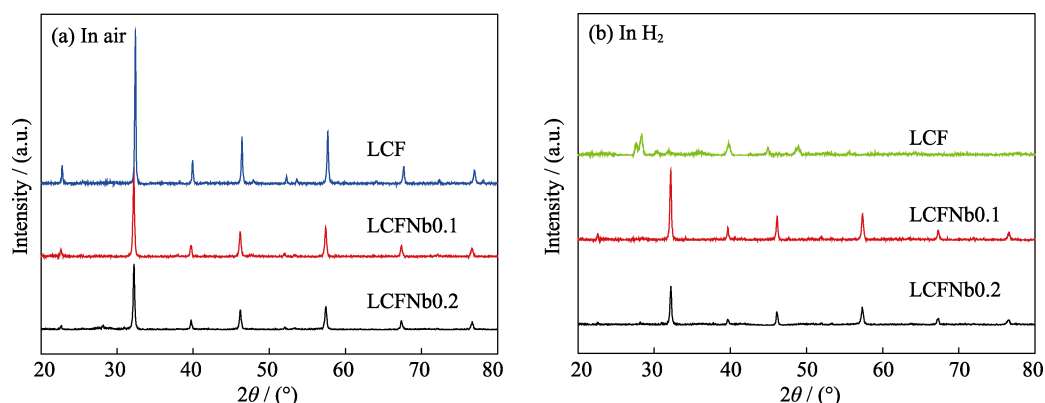


图 1 不同 Nb 掺杂量的材料分别在 850℃ 空气(a)和氢气(b)中热处理 4 h 后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the materials doped with different Nb contents after heat-treatment at 850℃ for 4 h in air (a) and H₂ (b), respectively

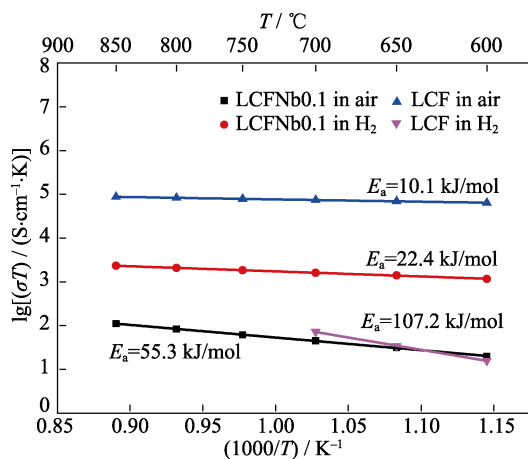


图 2 LCF 和 LCFNb0.1 材料在空气中和氢气中的电导率与温度关系图

Fig. 2 Temperature dependence of the electrical conductivity of LCF and LCFNb0.1 in H_2 and air, respectively

果可以看出, 掺入 Nb 提高了材料在还原气氛中的导电能力。

2.3 材料的热膨胀行为

图 3 所示为 LCF 和 LCFNb0.1 材料的热膨胀行为, 可以看出 LCF 的热膨胀系数为 $11.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 掺杂 10%Nb 后材料的热膨胀系数为 $11.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。说明掺入 Nb 对材料的热膨胀系数影响很小。最重要的是上述材料的热膨胀系数与常用的电解质材料匹配得很好, 如 ScSZ, SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) 等^[6,18], 这可以有效地降低电池升降温过程中产生的热应力, 防止电极与电解质之间剥离, 有利于提高电池的运行寿命。

2.4 电池微观结构(SEM)分析

虽然掺入 Nb 可显著提高材料在还原气氛中的电导率, 但是与传统的 Ni 基阳极相比, 其电导率仍然较低, 因此为了克服材料较低的电导率, 得到较好的阳极性能, 本研究采用浸渍法在多孔 ScSZ 中

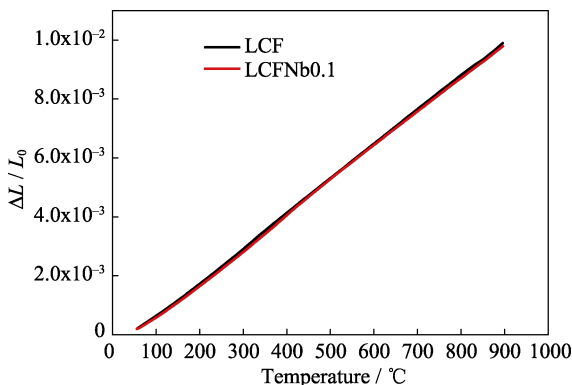


图 3 LCF 和 LCFNb0.1 材料的热膨胀行为

Fig. 3 Linear thermal expansion ($\Delta L/L_0$) of the LCF and LCFNb0.1 rectangular samples measured in stagnant air

构筑了 LCFNb0.1 电极^[19]。如图 4 所示为制备的电池的 SEM 照片。从图 4(a)可以看出, 浸渍前 ScSZ 多孔层中颗粒表面圆润光滑。浸渍 LCFNb0.1 后在 ScSZ 多孔层上形成了一层均匀的多孔层, 且多孔层中的元素呈现均匀分布状态, 如图 4(b)所示, 这种多孔结构可以从图 4(c)断面的细节处得到印证。电极多孔层由较小的颗粒构成, 从图 4(d)中可以看出颗粒的粒径大约为 100~200 nm, 孔也呈现均匀分布状态, 这是由于在浸渍液中加入了一定量的柠檬酸, 在柠檬酸高温燃烧释放大量热的同时生成气体, 气体的外溢使得前驱体分解时可获得更加蓬松分散的纳米粒子, 即浸渍后的高温烧结, 活性物质可以更均匀地分散在 ScSZ 骨架表面。上述得到的多孔电极结构将有利于气体在电极中的扩散, 同时多孔层中存在的较小颗粒, 也可以为电化学反应提供更多的活性位点, 有利于提高电池的放电行为。另外, ScSZ 骨架表面的 LCFNb0.1 薄膜结构减小了粒子的传输路径长度, 降低了传输阻力, 有效克服了材料电导率低的问题, 可以降低电池的极化电阻。以上两方面均有利于电池放电性能的提高。

2.5 放电性能分析

本研究分别测试电池在 H_2 和 CO 中的放电性能。从图 5 可以看出在两种气体中电池开路电压均在 1.0 V 以上, 与理论计算得到的开路电压值接近, 说明制备的电解质致密并且密封良好, 没有漏气现象。图 5(a)是电池在 H_2 中的放电曲线, 从图中可以看出在 700、750 和 800 °C 时, 电池的最大功率密度分别为 232、400 和 539 mW/cm^2 。如图 5(b)所示, 电池在 CO 中的最大功率密度分别为 196、314 和 491 mW/cm^2 。可以看出电池在 CO 的放电低于 H_2 中的放电性能, 这是由于电极上 CO 的氧化动力学较慢的原因^[20], 但是两种气氛中的放电性能较为接近, 说明 LCFNb0.1 阳极在 H_2 中和 CO 中均表现出很好的放电性能, 这对于应用富含 H_2 和 CO 的燃料具有重要的意义。此外, 从图 5 还可以看出, 电池在大电流时没有显示出明显的浓差极化现象, 这说明采用浸渍法制备的电极微结构非常有利于反应中气体的传输和扩散, 形成了一种较为理想的电极结构。KONG 等^[16,21]采用了与本研究相近方法制备了多孔 LCFNb0.1 电极, 在 700、750 和 800 °C 时, 电池在 H_2 中的最大功率密度分别为 370、521 和 610 mW/cm^2 , 然而他们没有给出此种阳极材料在 CO 中的放电数据。电池在 H_2 中较高的放电性能可能与阳极中活性物质的量有关, 在他们的研究中, 阳极的增重为 40%, 而本工作中阳极的增重为 30%。

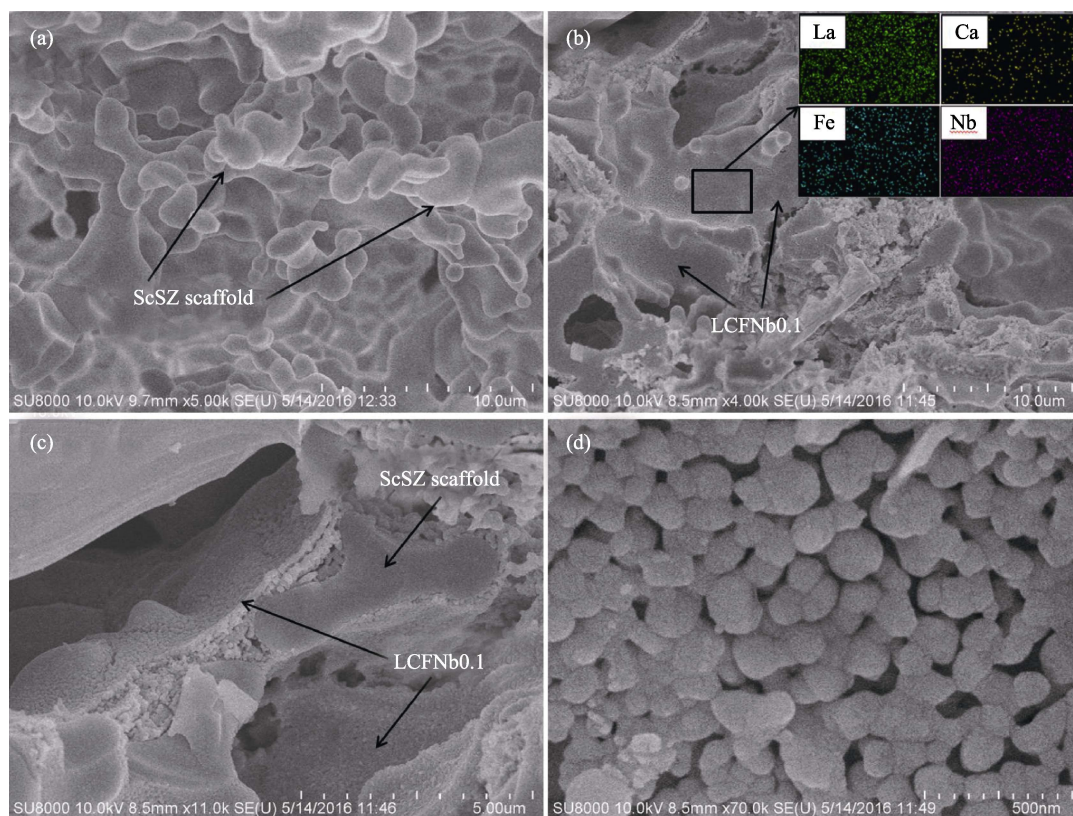


图 4 LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the cell with configuration of LCFNb0.1/ScSZ|ScSZ|LSM/ScSZ

Cross section of the porous ScSZ layer before (a) and after (b) infiltration along with EDS mapping results; The magnified cross-section of the LCFNb0.1 anode (c) and the magnified surface of the LCFNb0.1 anode (d)

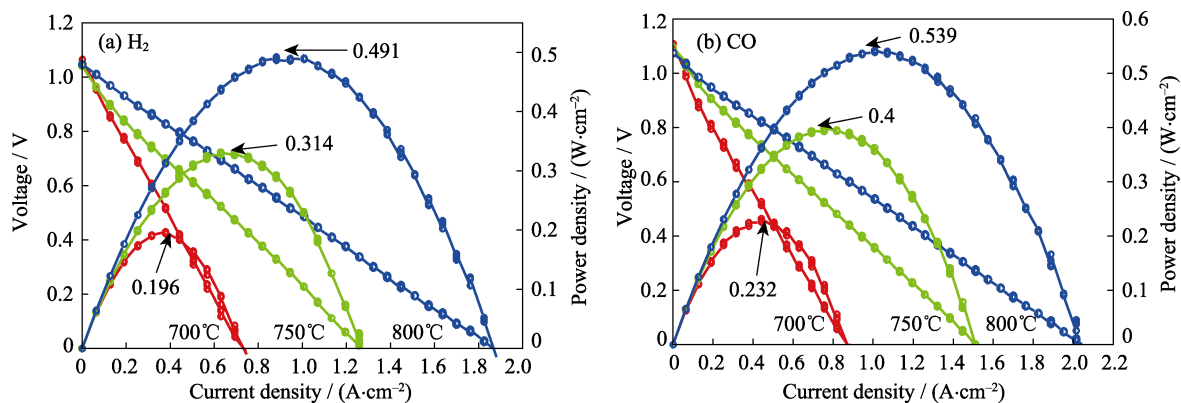


图 5 LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池在不同温度下不同气氛中的放电曲线

Fig. 5 I - V and I - P curves of the cell with LCFNb0.1 anode at different temperature in different atmosphere

图 6 为电池在不同温度的 H_2 和 CO 中开路状态下的阻抗谱, 从图中可以看出电池在 H_2 和 CO 中具有接近的极化电阻, 这与电池的放电行为相一致。在 $800^\circ C$ 时, 电池在 H_2 和 CO 中的电极极化电阻 R_p 分别为 0.64 和 $0.70 \Omega \cdot cm^2$, 表明电池无论是在 H_2 中还是在 CO 中均能表现出较高的放电性能。

2.6 电池的长期稳定性测试

由以上实验结果可知, LCFNb0.1 阳极在 H_2 和 CO 中均表现出很好的放电性能, 特别是在 CO 的放

电性能接近于 H_2 的放电性能, 因此利用 LCFNb0.1 阳极可以实现 SOFCs 直接以 CO 为燃料。当以 CO 为燃料时, 传统 Ni-YSZ 阳极上会发生严重的积碳现象, 无法实现电池的长期稳定运行。为了考察 LCFNb0.1 阳极在 CO 中的长期稳定性, 对电池进行了长期稳定性测试。如图 7 所示, 电池在 $800^\circ C$ 时在 CO 中的长期运行稳定性曲线, 测试中的电流密度为 $454 mA/cm^2$ 。从图 7 可以看出, 电池具有非常高的稳定性, 在测试的 $200 h$ 内, 电池性能没有衰减,

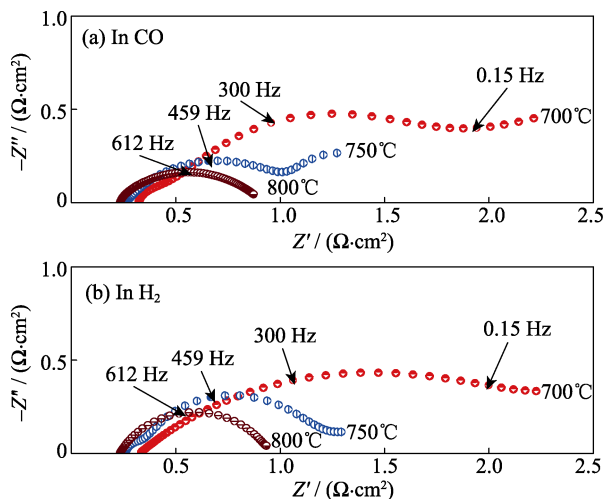


图 6 不同温度下 LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池在 H_2 和 CO 中的开路阻抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of the cell with LCFNb0.1 anode under open-circuit in H_2 and CO, respectively

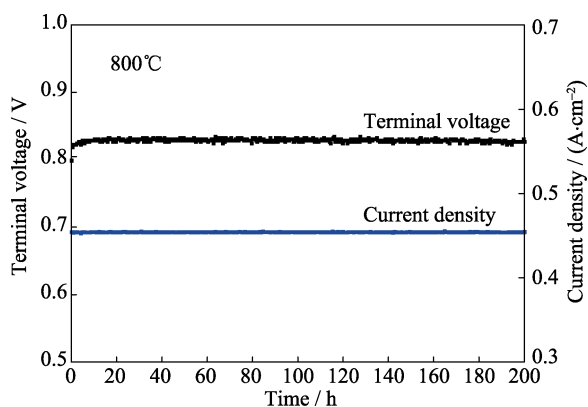


图 7 在 800°C 时, LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ 电池以 CO 为燃料时在电流密度为 454 mA/cm^2 时的长期稳定性

Fig. 7 Long-term stability of the cell of LCFNb0.1|ScSZ|LSM/ScSZ at constant current density of 454 mA/cm^2 in CO at 800°C

说明电池具有很强的耐积碳能力。实验结果表明: LCFNb0.1 阳极不但具有很好的放电性能, 而且可以在 CO 中的长期稳定运行。

KONG 等^[16,21]采用的为 LCFNb0.1/SDC 复合阳极, 测试了该复合阳极在 H_2 、CO 中的放电性能和长期稳定性, 从其实验结果可以看出加入 SDC 可以提高电池的放电性能。相比于 LCFNb0.1/SDC 复合阳极, 本研究的单相 LCFNb0.1 表现出了更好的稳定性, 在 200 h 的测试中, 电池的性能无衰减, 而 LCFNb0.1/SDC 阳极在测试的 50 h 过程中, 出现了明显的衰减现象。因此, 对于 LCFNb0.1 电极而言, 高的放电稳定性可能与阳极活性材料的组分以及阳极的微观形貌相关, 因此, 合适的电极组分和微观结构对实现电池的长期稳定运行尤为重要。

3 结论

本文通过 Nb 掺杂得到一种新型的 Fe 基钙钛矿阳极材料, 掺入 Nb 显著地提高了材料在高温还原气氛中的结构稳定性, 掺入 10mol%Nb 的材料 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在氢气中 850°C 下可稳定存在, 无任何第二相生成。掺杂前后材料的热膨胀系数分别为 $11.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $11.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。值得注意的是掺入 Nb 虽然降低了材料在空气中的电导率, 但会显著提高其在氢气中的电导率, 在 800°C 时, 材料在氢气中的电导率为 1.95 S/cm 。电化学测试结果表明, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阳极在 H_2 和 CO 中表现出优异的放电性能和长期运行稳定性。在 800°C 时, 电池在 H_2 和 CO 中最大功率密度分别为 539 和 491 mW/cm^2 , 且在 CO 中运行 200 h 性能无衰减。实验结果表明 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 是一种极具应用前景的新型钙钛矿阳极材料。

参考文献:

- [1] YANG NAI-TAO, MENG XIU-XIA, TAN XIAO-YAO, *et al.* Anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(2): 409–414.
- [2] ZHOU YU-CUN, YE XIAO-FENG, WANG SHAO-RONG. All symmetrical metal supported solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(7): 769–772.
- [3] WANG W, SU C, WU Y Z, *et al.* Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels. *Chemical Review*, 2013, **113**(10): 8104–8151.
- [4] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y, *et al.* From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, *in situ* characterization, modeling, and future perspectives. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**: 4380–4409.
- [5] SHAIKH P S S, MUCHTAR A, SOMALU M R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **51**: 1–8.
- [6] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Progress in Materials Science* 2015, **72**: 141–337.
- [7] GE X M, CHAN S H, LIU Q L, *et al.* Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(10): 1156–1181.
- [8] COWIN P I, PETIT T G C, LAN R, *et al.* Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**(3): 314–332.
- [9] LIU Q, DONG X H, XIAO G L, *et al.* A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Advanced Materials*, 2010, **22**(48): 5478–5482.
- [10] YANG C H, YANG Z B, JIN C, *et al.* Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Advanced Materials*, 2012, **24**(11): 1439–1443.
- [11] BURNWAL S K, BHARADWAJ S, KISTAIAH P. Review on MIEC cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Molecular and Engineer Materials*, 2016, **2**(2): 1630001–1630008.

- [12] JUN A, KIM J, SHIN J, *et al.* Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology. *ChemElectroChem*, 2016, **3**(4): 511–530.
- [13] NAGAI T, ITO W, SAKON T. Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ -based mixed conductors. *Solid State Ionics*, 2007, **177**(39/40): 3433–3444.
- [14] CHENG Y, ZHAO H, TENG D, *et al.* Investigation of Ba fully occupied A-site $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite stabilized by low concentration of Nb for oxygen permeation membrane. *Journal of Membrane Science*, 2008, **322**(2): 484–490.
- [15] WANG F, NAKAMURA T, YASHIRO K, *et al.* Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions. *Solid State Ionics*, 2014, **262**(1): 719–723.
- [16] KONG X W, ZHOU X L, TIAN Y, *et al.* Efficient and stable iron based perovskite $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ anode material for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **316**(1): 224–231.
- [17] YU A S, KIM J, OH T, *et al.* Decreasing interfacial losses with catalysts in $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes for syngas production. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **486**(22): 259–265.
- [18] LIU T, ZHANG X F, WANG X N, *et al.* A review of zirconia-based solid electrolytes. *Ionics*, 2016, **22**(12): 2249–2262.
- [19] JIANG S P. A review of wet impregnation-an alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A*, 2006, **418**(1/2): 199–210.
- [20] HOMEL M, GÜR T M, KOHA J H, *et al.* Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(19): 6367–6372.
- [21] KONG X W, ZHOU X L, TIAN Y, *et al.* Niobium doped lanthanum calcium ferrite perovskite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, **326**(15): 35–42.