

Ruddlesden-Popper 结构 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 作为 SOEC/SOFC 氧电极的性能研究

童 欣^{1,2} 车 威^{1,2} 周 锋^{1,2} 杨胜兵^{1,2*}

(1. 武汉理工大学现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070;

2. 汽车零部件技术湖北省协同创新中心, 武汉 430070)

摘 要 采用溶胶-凝胶法合成 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末, 并对粉末的非化学计量氧系数、电导率、氧表面交换性能、电化学性能以及稳定性进行分析。结果表明, 制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末均形成了单相 Ruddlesden-Popper 结构并且非化学计量氧系数高达 0.16。600~750℃ 区间内 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的电导率达到了 90 S/cm 左右, 略低于氧电极材料对电导率的要求—100 S/cm 以上。同时, 相较于传统的氧电极材料- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 表现出更好的催化活性, 这主要归因于更好的氧表面交换性能。此外, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 既可以在 SOFC 模式下工作, 也可以在 SOEC 模式下工作。当工作在 SOFC 模式下时, 48h 内电极性能保持稳定; 但工作在 SOEC 模式下时, 电极性能在初始阶段发生剧烈衰减, 随后才保持稳定。

关键词 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极, SOEC/SOFC, 电化学, 氧表面交换, 极化

Property of Ruddlesden-Popper structure $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as SOEC/SOFC oxygen electrode

Tong Xin^{1,2} Che Wei^{1,2} Zhou Feng^{1,2} Yang Shengbin^{1,2}

(1. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan 430070;

2. Hubei Collaborative Innovation Center for Automotive Components Technology, Wuhan 430070)

Abstract $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ powder was synthesized by sol-gel method. Non stoichiometric oxygen coefficient δ , electronic conductivity, oxygen surface exchange performance, electrochemical performance and stability were investigated. Results showed that the powder was with single phase Ruddlesden-Popper structure and $\delta=0.16$. At the range of 600~750℃, the electronic conductivity of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ was about 90 S/cm, slightly lower than oxygen electrode material requirements for electrical conductivity—more than 100 S/cm. Meanwhile, compared with conventional oxygen electrode material LSCF, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ showed better catalytic for redox reaction, which was attributed to better oxygen surface exchange performance. In addition, the material can both work in SOEC and SOFC mode. Working in SOFC mode, the performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes remained stable in 48h. However, working in SOEC mode, the electrodes performance decayed dramatically in the initial stage.

Key words $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxygen electrode, SOEC/SOFC, electrochemistry, oxygen surface exchange, polarization

随着社会的快速发展, 能源和环境问题日渐突出。传统的化石燃料由于其不可再生性和污染性已经渐渐不能满足社会发展的需求, 人们迫切需要开发可靠、环保的新能源和能源技术。固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 是当前受到广泛关注的两种能量转化装置。SOFC 能高

效、无污染地将碳氢燃料中的化学能转化为电能, SOEC 则能将电能转化为化学能^[1-2]。从工作原理上来看, SOEC 和 SOFC 的工作过程互为逆过程。因此, 很多 SOFC 阴极材料也可以直接用作 SOEC 阳极, 目前最常用的氧电极材料是钙钛矿结构材料^[3-4]。

基金项目: 华中科技大学材料成型与模具技术国家重点实验室开放基金 (P2015-06)

作者简介: 童欣 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体氧化物燃料电池。

联系人: 杨胜兵, 副教授, 主要研究方向为新能源汽车。

近年来,关于 SOFC/SOEC 氧电极材料的研究主要集中在发展离子-电子混合导体(MIEC)上,这主要是由于 MIEC 作为氧电极材料可以增加电极/空气/电解质三相界面(TPB)的长度,提高电极反应速率^[5]。Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 便是一种 MIEC,其结构是由 LaNiO_3 钙钛矿层和 La-O 盐岩层沿 C 轴方向交替堆叠而成。由于其中的 La-O 与 Ni-O 键长不匹配, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 盐岩层中容纳了大量非化学计量氧(间隙氧)来降低晶格内应力。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的离子-电子混合导电性分别来自于间隙氧离子的迁移和 LaNiO_3 钙钛矿层中的 P 型电子导电^[6]。

相对于目前最常用作氧电极的钙钛矿材料,Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 在热膨胀性、化学兼容性等方面优势明显^[7],很多学者已经把 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 用作 SOFC 阴极材料^[8-9]。但目前,关于 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 是否能同时用于 SOFC 阴极和 SOEC 阳极方面系统的研究,尤其是对极化稳定性的研究还很少。本研究通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末,并用 XRD、碘滴定法及直流四端法研究了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 作为 SOEC/SOFC 氧电极的物理特性。此外,采用了三电极系统测试了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极的电化学性能并与传统氧电极材料- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 比较,用电导弛豫法证明了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 在氧表面交换性能上的优势,最后还研究了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极工作在 SOEC 和 SOFC 模式下的稳定性。

1 实验部分

1.1 原料

六水硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、五水硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、乙二胺四乙酸(EDTA)、可溶性淀粉,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碘化钾(分析纯),中国百世化工有限公司; $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ ($\geq 99.5\%$,商业级),中国索福人能源技术有限公司;PE-Pt-7840 型铂(Pt)浆(商业级),中国贵研铂业股份有限公司;实验用蒸馏水,自制。

1.2 样品的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末。将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按一定化学计

量比溶于蒸馏水中,充分搅拌后将一定量的柠檬酸和 EDTA(柠檬酸、EDTA 与金属离子的摩尔比为 $1.1:1.5:1$)加入混合溶液中。将混合溶液置于 80°C 油浴中不断搅拌直至形成浅绿色凝胶。将浅绿色凝胶移至鼓风干燥机中在 150°C 下干燥 10h 形成黑色前驱体粉末。将黑色前驱体移至中温马沸炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 500°C 保温 2h 使有机物挥发,然后以相同的升温速率升温至 1000°C 煅烧 5h。之后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 500°C ,最后自然冷却至室温,得到黑色 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末。

LSCF 粉末参考文献[10]采用溶胶-凝胶法进行制备。

采用干压法制备 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /LSCF 方条状致密样品。将经球磨后 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /LSCF 粉末置于方形模具中,在压力机下均匀加压至 10MPa,保压 1min 卸压,脱模后得到 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /LSCF 方条状样品。将该样品置于高温马沸炉中,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 1350°C ,保温 5h 后以相同的速率降温至 500°C ,最后自然冷却至室温,得到相对密度大于 90%,尺寸为 $21.72 \times 6.73 \times 0.85\text{mm}$ 的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 条状样品和 $20.01 \times 5.87 \times 0.97\text{mm}$ 的 LSCF 条状样品。

利用丝网印刷法和共烧技术制备 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /GDC/Pt 和 LSCF/GDC/Pt 电解质支撑的半电池。将 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /LSCF 粉末与粘结剂[由 9%(wt,质量分数,下同)乙基纤维素、7%正丁醇、60%松油醇、24%邻苯二甲酸二丁酯组成]以质量比为 6:4 充分混合、球磨 2h 得到 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ /LSCF 电极浆料。用丝网印刷法将电极浆料涂刷在致密 GDC 面中央, 80°C 恒温干燥后置于中温马沸炉中,分别在 1050°C 、 1000°C 下烧结 2h 后冷却至室温得到 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 和 LSCF 电极。将 Pt 浆均匀地涂在 GDC 面的另一侧中央和四周分别作为对电极和参比电极。

1.3 结构与性能表征

对合成的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末采用 X 射线衍射仪(D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)进行物相表征;非化学计量氧系数的测定参考文献[11]采用碘滴定法;电导率测试采用直流四端法,测试温度为 $100 \sim 750^\circ\text{C}$;氧表面交换性能的表征采用电导弛豫法,测试过程中气体总流速为 $100\text{mL}/\text{min}$,氧分压由 $0.21(21\% \text{ O}_2 + 79\% \text{ N}_2)$ 突变至 $1\text{atm}(100\% \text{ O}_2)$;采用场发射扫描电子显微镜(Zeiss Ultra Plus 型,德国蔡司公司)观察电极微观形貌;采用电化学工作站(Interface 1000 型,美国 Gamry 公司)测试半电池在空气中的电化学性能,交流阻抗谱的扫描频率

为 0.1 Hz~100 kHz 测试温度为 600~750℃; 电极的极化处理采用 750℃ 下恒电流极化, 电流密度为 200 mA/cm², 极化后的电化学阻抗响应表征电极的电化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末的 XRD 谱图。从图中可以看出, 在 1000℃ 煅烧 5 h 后, 形成了单一的 Ruddlesden-Popper 相, 没有其他杂相, 可以用作后续实验的原材料。用碘滴定法测得该方法制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末的非化学计量氧系数高达 0.16。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的离子导电性主要来源于 La-O 盐岩层中间隙氧的迁移, 更高的非化学计量氧浓度有利于提高电极的离子导电性, 进而表现出更好的电催化活性。

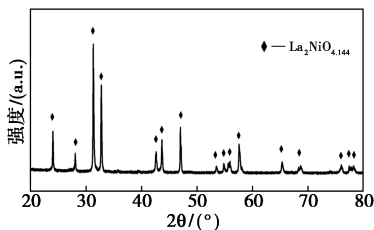


图 1 溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末的 XRD 谱图

2.2 电导率分析

图 2 为 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电导率随温度变化曲线图。从图中可以看出, 随着温度的变化, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电导率呈现出先增加后减小的趋势, 并在 450℃ 左右达到最大值 103 S/cm。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 中由于盐岩层中间隙氧的存在, 部分 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} , 导致钙钛矿层中存在很多电子空穴, 电子空穴的迁移便形成电子导电。在 450℃ 以下, 随着温度的升高, 电子空穴的迁移率增加, 其电导率也随之增加。当温度升高到 450℃ 以上, 间隙氧从 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 晶格中逸出, 导致电子空穴的浓度下降, 从而使电导率随着温度的升高而下降^[6]。

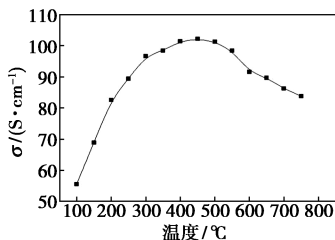


图 2 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电导率随温度变化曲线图

800℃, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的电导率大约为 90 S/cm, 略低于氧电极材料要求的 100 S/cm^[12], 电导率有待提高。

2.3 电极微观结构分析

图 3 为丝网印刷法制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极截面的 SEM 图。从图中可以看出, 粉末与粘结剂质量比为 6:4 的电极浆料在 1050℃ 下烧结 2 h 后形成的电极是多孔结构且颗粒之间的连接性非常好。这种电极结构不仅有利于气体进入电极内部发生电化学反应, 还有利于电子/离子在电极内的传导, 有助于半电池表现出良好的性能。

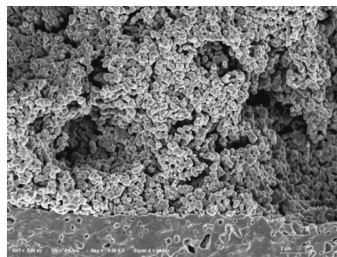


图 3 丝网印刷法制备的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极截面的 SEM 图

2.4 电化学性能

2.4.1 电化学阻抗谱测试

图 4 为开路条件下 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极在 600~750℃ 空气中的电化学阻抗谱。欧姆阻抗 (R_Ω) 主要与电解质有关, 并不是本研究的研究对象, 为了方便比较极化阻抗 (R_p) 的大小, 将图谱中各个温度点图谱的 R_Ω 调节为 0, R_p 的值为图谱在实部轴 Z' 上的截距。 R_p 可以表征电极对氧化还原反应的催化活性。从图中可以看出随着温度的升高, R_p 逐渐减小。为了便于反映 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 催化活性的大小, 本研究也测试了目前最常用的 LSCF 电极在相同条件下的电化学阻抗谱, 详细的测试结果见表 1。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极在 600~750℃ 空气中的 R_p 分别是 2.017、0.701、0.172、0.128 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 均明显低于目前最常用的 LSCF 氧电极 (极化阻抗分别是 4.784、1.531、0.458、0.155 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), 这表明 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极的催化活性更优于 LSCF 氧电极。

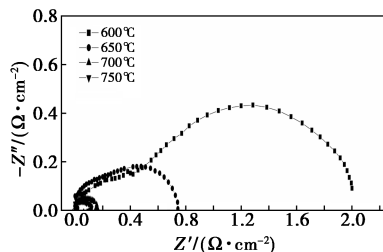


图 4 开路条件下 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极在 600~750℃ 空气中的电化学阻抗谱图

在中温 SOFC/SOEC 的工作温度区间 600~

表 1 开路条件下 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 和 LSCF 氧电极
在不同温度下的 $R_p(\Omega\cdot\text{cm}^2)$ 测试结果

	600℃	650℃	700℃	750℃
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	2.017	0.701	0.172	0.128
LSCF	4.784	1.531	0.458	0.155

此外,在 600 和 650℃时,交流阻抗谱中明显出现了高频段和低频段两个圆弧,且低频段圆弧要大于高频段圆弧。这说明 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极上的电化学反应过程速率由两个反应步骤共同决定。低频段圆弧与电极上氧表面交换和相内传输过程有关,而高频段则与氧离子穿过 GDC/ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电极界面过程有关。 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极上氧表面交换和相内传输过程是影响电极反应速率的关键因素。

2.4.2 极化曲线测试

图 5 为 750℃时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 与 LSCF 氧电极在 SOEC 和 SOFC 模式下的过电位曲线。与 LSCF 氧电极类似,SOEC 与 SOFC 模式下的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电极过电位曲线几乎呈线性,这说明 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 既可以工作在 SOEC 模式也可以工作在 SOFC 模式,并且极化过程中欧姆极化起主导作用。此外,无论工作在 SOEC 还是 SOFC 模式下, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极的过电位均小于 LSCF 氧电极的过电位,这意味着 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 用作氧电极时的综合性能要优于 LSCF。

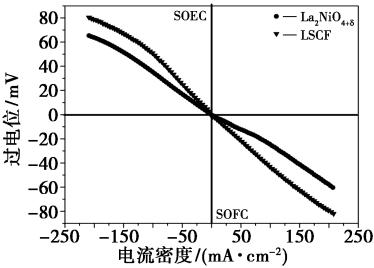


图 5 750℃时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 与 LSCF 氧电极在 SOEC 和 SOFC 模式下的过电位曲线图

2.5 氧表面交换性能

当 MIEC 周围的氧分压突变时会引起材料内载流子浓度的变化,进而导致电导率的改变。根据 Huang 等^[13]所述式(1)~式(3)对弛豫过程中的电导率做归一化处理。拟合归一化电导率弛豫曲线,可得样品的氧表面交换系数 k_{chem} 来评价 MIEC 的氧表面交换性能。

$$\frac{\sigma(t)-\sigma(0)}{\sigma(\infty)-\sigma(0)}=1-\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\exp\left[-\frac{\beta_n^2 D_{\text{chem}} t}{L^2}\right]}{\beta_n^2(\beta_n^2+L^2+L)}\right] \quad (1)$$

$$L=\frac{T}{2}\frac{k_{\text{chem}}}{D_{\text{chem}}} \quad (2)$$

$$\beta_n^2 \tan \beta_n = L \quad (3)$$

式中, $\sigma(0)$ 、 $\sigma(t)$ 、 $\sigma(\infty)$ 分别为初始电导率、弛豫时间为 t 时的电导率、弛豫后稳定的电导率; T 为样品厚度; k_{chem} 和 D_{chem} 分别是样品的氧表面交换系数和相内传输系数。

图 6 为 750℃下 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 和 LSCF 在氧分压由 0.21atm 突变至 1atm 时的归一化电导弛豫曲线图。根据拟合结果,750℃时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 和 LSCF 的氧表面交换系数分别为 1.45×10^{-4} 、 4.64×10^{-5} cm/s。显然,相较于 LSCF, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 有更好的氧表面交换性能,Boehm 等通过二次离子质谱的方法也得到了相同的结论^[12]。更好的氧表面交换性能可以加速电极上的氧化还原反应过程,使电极表现出更好的催化活性。

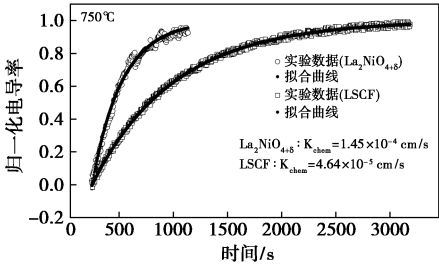


图 6 750℃氧分压由 0.21atm 突变至 1atm 时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 和 LSCF 的电导弛豫曲线图

2.6 稳定性分析

为了研究电流极化对 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极的影响,在 750℃下对半电池(半电池是一种电池形式)做 200mA/cm² 恒电流极化处理,并记录不同极化时间时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极的电化学阻抗响应,实验结果见图 7。从图中可以看出,750℃无极化条件下, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极 R_p 在 48h 内保持稳定,意味着单纯热处理在 48h 内不会造成电极性能衰减。然而,工作在 SOFC 和 SOEC 两种模式下, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极呈现出不同的极化稳定性,200mA/cm² 阴极极化条件下,电极性能在 48h 仍能保持稳定。而在相同电流阳极极化条件下,在初始的 12h 内电极的

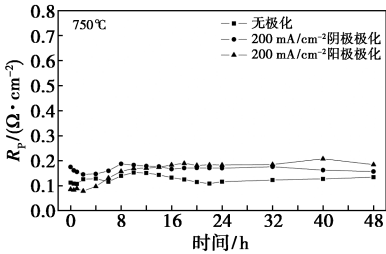


图 7 750℃时 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极极化阻抗 R_p 随极化时间变化曲线图

极化阻抗 R_p 由 $0.086\Omega\cdot\text{cm}^2$ 快速增长至 $0.171\Omega\cdot\text{cm}^2$, 随后保持稳定, 这表示阳极电流极化在初始阶段会促使电极催化活性发生恶化。相比较而言, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极在 SOFC 模式下更稳定。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 粉末。该材料在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 时的电导率约 $90\text{S}/\text{cm}$, 满足 SOEC/SOFC 氧电极材料的使用要求。相较于传统的电极材料-LSCF, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 表现出更好的氧表面交换性能, 这使得 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 作为氧电极材料能表现出更好的催化活性。此外, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极既可以在 SOFC 模式下工作, 也可以在 SOEC 模式下工作。电流密度为 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, SOFC 模式下 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极性能在 48h 内保持稳定; 但是在 SOEC 模式下, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极在初始阶段性能会发生明显的衰减, 随后才保持稳定。

参考文献

- [1] Ni Meng, Leung Michael K H, Leung Dennis Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2337-2354.
- [2] Wachsman Eric D, Marlowe Craig A, Lee Kang Taek. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(2): 5498-5509.
- [3] 李松波, 赵文玉, 宋希文, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2.5-\delta}$ 的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(9): 106-108.
- [4] Kiebach Ragnar, Zhang Weiwei, Zhang Wei, et al. Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation[J]. Journal of Power Sources, 2015, 283: 151-161.
- [5] Chen Kongfa, Ai Na, Jiang San ping. Performance and stability of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(14): 10517-10525.
- [6] Kharton V V, Yaremchenko A A, Shaula A L, et al. Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and K_2NiF_4 -type structure[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(1): 26-37.
- [7] Alejandra Montenegro Herná'ndez, Jesu's Vega Castillo, Lili-ana Moggi, et al. Thermal stability of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}: \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(24): 15704-15714.
- [8] Zhao Kai, Wang Yaping, Chen Min, et al. Electrochemical evaluation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(13): 7120-7130.
- [9] Nicollet C, Flura A, Vibhu V, et al. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ infiltrated into gadolinium doped ceria as novel solid oxide fuel cell cathodes: electrochemical performance and impedance modeling[J]. Journal of Power Sources, 2015, 294(8): 473-482.
- [10] 曹海龙, 高文元, 于晓强. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ($0.1\leq x\leq 0.2$) 阴极材料溶胶-凝胶法合成与表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 41-43.
- [11] 张华, 金江, 余桂郁, 等. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的非化学计量与氧渗透性能[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 911-915.
- [12] Boehm E, Bassat J M, Dordor P, et al. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(37/38): 2717-2725.
- [13] Huang Y L, Pellegri-nelli C, Lee K T, et al. Enhancement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ surface exchange through ion implantation[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(9): 965-970.

收稿日期: 2017-01-05

修稿日期: 2017-05-24

超级木材可替代合金——强度、韧性和抗弹性能出众

英国《自然》杂志近日发表了一项材料学最新进展: 美国科学家研发出一种可以将天然木材制成高性能结构材料的全新简易方法。这种新问世的密实木材, 无论是强度、韧性, 还是抗弹性能, 都表现出众, 不但质量极轻, 耐用度还几乎高于目前所有结构金属和合金。

一般而言, 具有超凡力学性能的合成结构材料都比较重, 有些对环境有害, 有些制造成本高昂(如基于聚合物的复合材料和仿生复合材料)。相比之下, 天然木材成本低、资源丰富, 作为一种结构材料用于建筑和家具已有几千年之久, 且始终保持着重要地位。但是, 木材的力学性能实在有限, 通常不能满足许多高级工程结构和应用的需要。

此次, 美国马里兰大学一组研究团队, 开发出了一种在木材表面密实化之前处理木材的方法。这种木材表面的密实化, 旨在大幅提高木材的尺寸稳定性和力学性能。一般在潮湿条件下, 如果采用现有工艺处理, 木材易发软, 但是该团队所开发的方法却不受影响。

研究人员表明, 在热压前去除部分木质素和半纤维素成分, 可以更加有效地压缩木材, 厚度减少 80%, 密度可达原来的 3 倍。彻底去除木质素和半纤维素会导致材质低劣, 因此研究人员认为必须保留部分木质素以便粘合木材。通过这种方法制成的材料拥有极其出众的强度、韧性和抗弹性能, 而且防潮、轻质、加工简单便宜, 对环境的破坏小。(新型)