

固体氧化物燃料电池 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料的制备及电化学性能研究

薛柯^{1,2,3}, 蔡长焜^{1,2,3}, 谢满意^{1,2,3}, 李舒婷^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}

(内蒙古科技大学 1. 稀土产业学院(稀土工程技术学院); 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010)

摘要: $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF) 是中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)技术最有前途的阴极材料之一。虽然, PBF 的极化面电阻(ASR)与 Co 基阴极材料相近, 但电子电导率低了一个数量级。针对此问题, 目前已报道了各种掺杂优化策略。本研究用过量 Pr 替换 PBF 中的 Ba, 采用溶胶-凝胶法成功合成了 PBF 和 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF_x, $x=0.01, 0.02, 0.04$) 材料, 并评价了其作为 IT-SOFC 阴极的电化学性能。结果表明, $x=0.01$ 时, 过量 Pr 进入 PBF 的晶格间隙; $x \geq 0.02$ 时, 过量 0.01(摩尔分数)的 Pr 进入间隙位置, 其余过量 Pr 置换 PBF 中的 Ba。在 650~800 °C 范围内, Pr 过量提高了 PBF 的电导率, 其中, PBF_{0.01} 的电导率最高, 达到 $109.21 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 提高了 76%, 这是由于 Pr 过量使电子传输路径缩短。而且, Pr 过量使阴极产生的晶格应变和晶格位错密度降低了氧还原反应(ORR)活性, 导致 ASR 略微增加。最终, 本研究制备的 Ni-SDC|SDC|PBF_{0.01}(SDC: $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) 单电池的峰值功率密度比 PBF 器件提高了 49%, 表明 Pr 过量可以显著提升阴极材料的电化学性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池; $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)04-0363-09

$\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Preparation and Electrochemical Performance

XUE Ke^{1,2,3}, CAI Changkun^{1,2,3}, XIE Manyi^{1,2,3}, LI Shuting^{1,2,3}, AN Shengli^{1,2,3}

(1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF) is one of the most promising cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). Although PBF possesses similar area specific resistance (ASR) to that of Co-based cathode materials, electronic conductivity of PBF is an order of magnitude lower. Up to now, various doping strategies have been reported to enhance the electrochemical performance of this material, but still leaving it an open issue. In this

收稿日期: 2024-09-09; 收到修改稿日期: 2024-11-08; 网络出版日期: 2024-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(51974167); 内蒙古自然科学基金(2023QN05038); 内蒙古自治区高等教育碳达峰碳中和研究项目(STZX202210)

National Natural Science Foundation of China (51974167); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2023QN05038); Higher Education Carbon Peak Carbon Neutral Research Project of Inner Mongolia Autonomous Region (STZX202210)

作者简介: 薛柯(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: xue_ke0@126.com

XUE Ke (1994-), male, PhD candidate. E-mail: xue_ke0@126.com

通信作者: 安胜利, 教授. E-mail: shengli_an@126.com

AN Shengli, professor. E-mail: shengli_an@126.com

study, PBF and $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF_x , $x=0.01, 0.02$, and 0.04) materials were synthesized by replacing Ba in PBF with excessive Pr using a Sol-Gel method, and their electrochemical performances as IT-SOFC cathodes were evaluated. For $x=0.01$, excessive Pr enters the lattice interstitials of PBF. For $x \geq 0.02$, 0.01 (in molar) excessive Pr occupies interstitial sites, while the rest replaces Ba in PBF. Over the temperature range of $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, excessive Pr promotes the conductivity of PBF, and $\text{PBF}_{0.01}$ exhibits the highest conductivity of $109.21\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, improving by 76%, which is attributed to the reduction in electronic transport path length. Furthermore, the excessive Pr contributes to lattice stress and dislocation density, reducing oxygen reduction reaction (ORR) activity and slightly increasing ASR of the cathode. Compared to PBF device, the peak power density of the Ni-SDC|SDC| $\text{PBF}_{0.01}$ (SDC: $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) single cell increased by approximately 49%, indicating that excessive Pr can significantly improve the electrochemical performance of cathode materials.

Key words: solid oxide fuel cell; $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode; electrochemical performance

固体氧化物燃料电池(SOFC)是将储存在各种燃料(氢、碳氢化合物、氨等)中的化学能直接转化为电能的高效率电化学装置,具有能量转换效率高、污染排放低和燃料适应性广泛等优点^[1-3]。传统的 SOFC 由于工作温度范围为 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 仍然面临一些技术挑战,如材料选择受限,组件之间易发生不必要的元素扩散,以及密封困难,这阻碍了 SOFC 的商业化进程。近年来,操作温度在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 IT-SOFC 越来越受到人们的关注,因为降低操作温度不仅可以扩大连接材料的选择范围,还可以降低实际应用的成本。然而,SOFC 电极材料的电化学反应活性会同时降低,尤其是阴极材料。尽管进行了许多尝试,但提高 IT-SOFC 阴极材料的电化学反应性能仍然是一个巨大的挑战^[4-6]。

PBF 是目前研究最为广泛的 IT-SOFC 阴极材料之一,具有成本低,与 Sm_2O_3 掺杂的 CeO_2 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)等电解质的化学相容性出众,以及在空气中高温热稳定性和电化学稳定性良好等优点,但其电导率较低,氧催化性能还有待进一步提高^[7-8]。目前大部分研究主要致力于提高 PBF 材料的 ORR 活性,使 PBF 材料 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的 ASR 与 Co 基双钙钛矿材料(如 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$)非常接近。但是其电导率仍不能满足 SOFC 阴极材料的要求(大于 $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。Wen 等^[9]在 PBF 的 Ba 位掺 Sr^{2+} 以减小晶胞体积,使电导率增大。Ivanov 等^[10]发现在 PBF 的 Fe 位点掺杂 Ni^{2+} 可以增大空穴载流子浓度并降低传导活化能,进而提高导电性能。Lu 等^[11]发现在 PBF 的 Fe 位点掺杂 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 可提高电导率,这是由于与 Fe-O 键相比,Co-O 键的共价性更强。Ren 等^[12]在 PBF 的 Fe 位点掺杂 Zn^{2+} , 增大空穴载流子浓度,进而提高电导率。虽然这些掺杂方法在一定程度上改善了 PBF 的电导率,但仍不能

满足阴极材料对电导率的要求。

Zhu 等^[13]在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的 A 位掺杂 Pr, 使电导率提高了 4 倍, 优于其它元素掺杂, 是提高 SOFC 阴极材料电导率的有效方法。本研究通过溶胶-凝胶法制备了 PBF 和 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF_x , $x=0.01, 0.02, 0.04$)系列阴极材料, Pr 过量可以提高 PBF 材料的电子电导率, 进而改善以 PBF 为阴极的单电池的输出性能。研究了 Pr 过量对 PBF 阴极材料晶体结构、表面化学状态、电导率、氧催化活性、单电池输出性能的影响, 为优化 PBF 阴极材料性能提供合理有效的手段。

1 实验方法

1.1 粉体合成与表征

本研究采用溶胶-凝胶法制备 0.1 mol 的 PBF 和 PBF_x 阴极粉体。首先, 将按照化学计量比称量的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海阿拉丁试剂)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.99%, 上海阿拉丁试剂)和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海阿拉丁试剂)溶于 800 mL 去离子水中。接着, 将柠檬酸(99.5%, 上海阿拉丁试剂)和乙二胺四乙酸(99.5%, 上海阿拉丁试剂)按照金属离子、柠檬酸、乙二胺四乙酸摩尔比 $1:2:1$ 加入溶液中并搅拌均匀, 待溶液澄清后加入氨水调节溶液 pH 至 $7\sim 8$, 并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下搅拌至溶液变为紫红色凝胶。然后, 将该凝胶置于电阻炉加热至燃烧, 得到棕色前驱体。最后, 将前驱体在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中煅烧 5 h , 得到 PBF_x 系列阴极粉体。

以 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海阿拉丁试剂)和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海阿拉丁试剂)为原料, 采用与 PBF 粉体相似的制备方法制备 SDC 电解质粉体。

将 NiO 粉与 SDC 粉按照 $6:4$ 的质量比混合均匀,

再加入质量分数 20% 的可溶性淀粉作为造孔剂, 然后将混合物置于玛瑙研钵中研磨 2 h, 得到所需的阳极粉体。

采用日本理学 Rigaku Mini Flex 600 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)分析阴极粉末样品的物相。采用 GSAS/EXPGUI 软件对 XRD 结果进行 Rietveld 精修^[14-15]。优化加权图形剩余方差因子(R_{wp})<10%, 拟合优度(χ^2)接近 1, 以获得晶胞参数^[16]。采用美国赛默飞世尔 ESCALAB 250 XI 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析阴极表面元素的化学形态。

1.2 电导率样品的制备和测量方法

将 1.5 g 阴极粉体用 220 MPa 压力压制成 4 mm×25 mm 条状素坯, 并在 1300 °C 马弗炉中烧结 5 h 得到致密的条状样品, 用于测试阴极材料的电导率。

采用数字万用表(Keithley, DMM6500)通过直流四端子法测量样品的电导率。在 100~800 °C 范围内, 每隔 50 °C 测量一次, 升温速率为 5 °C/min, 空气流速为 50 mL/min。

采用电导弛豫(Electrochemical Conductance Relaxation, ECR)法测量条状样品的氧表面交换系数 K_O 和氧体扩散系数 D_O 。分别在 600、700 和 800 °C 的恒定温度下测量每个样品, 使用与电导率测定相同的设置。首先将样品加热到预先设定的温度, 测量其电导率。然后将吹扫气体由空气变为纯氧(10 s 内完成气体切换), 连续测量样品的电导率。电导率恢复稳定所需的时间为 ECR 时间。基于测量到的 ECR 时间, 采用 Cox-Galhotra 等^[17]报道的方法, 根据菲克扩散定律计算 K_O 和 D_O , 计算公式及 MATLAB 程序来源见补充材料 S1。

1.3 电池的制备和电化学性能表征

制备了 $\text{PBF}_x|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ 对称电池和 $\text{Ni-SDC}|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ 单电池, 分别用于测试阴极阻抗谱和单电池性能。

首先, 将 0.5 g SDC 电解质粉体用 220 MPa 压力压制成 $\phi 15$ mm 圆形素坯, 并在 1450 °C 马弗炉中烧结 5 h 得到致密的圆形电解质样品。

将阴极粉体与混合溶液(质量分数 6% 乙基纤维素和质量分数 94% 松油醇)按照质量比 3:2 进行混合, 充分研磨得到阴极浆料。采用丝网印刷法将阴极浆料涂覆在电解质两侧, 在 200 °C 烘箱中干燥 30 min, 之后在 1250 °C 热处理 5 h, 得到对称电池。阴极面积为 0.5024 cm², 厚度为 20~50 μm 。

将 0.35 g 阳极粉体倒入 $\phi 15$ mm 模具中铺平, 再将 0.04 g SDC 电解质粉体倒入模具, 用尺子刮平后,

在 220 MPa 压力下保压 1 min 得到半电池素坯, 然后在 1450 °C 下烧结 5 h 得到阳极支撑半电池。同样采用丝网印刷法将阴极浆料涂敷在 SDC 电解质侧, 在 1250 °C 下烧结 5 h, 得到单电池。

在 650~800 °C 的温度范围内, 采用英国 Solartron 1260-1287 电化学工作站测量对称电池的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)和单电池的输出功率。EIS 测量频率为 0.1 Hz~1 MHz, 扰动电压为 20 mV。利用 ZView 软件对得到的阻抗谱进行拟合。测量单电池的输出功率时, 阳极置于含有体积分数 3% H₂O 的湿 H₂ 中, 保持 50 mL/min 的流速, 而阴极暴露在空气中。

1.4 密度泛函理论计算

利用 Materials Studio 的 CASTEP 模块, 通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)确定过量 Pr 的取代位置, 预测 Pr 过量对 Fe-O 键长的影响。利用 GGA-PBE 泛函和超软赝势计算材料单胞^[18-19]。采用无序掺杂方式, k 点网格设为 5×5×3, 截止能量为 420 eV, 收敛条件设为单原子能量变化<1.0×10⁻⁵ eV。

2 结果与讨论

2.1 Pr 过量对晶体结构的影响

图 1(a)为 PBF 和 PBF_x 粉末样品在室温下的 XRD 图谱, 与四方结构(空间群: $\text{P4}/\text{mmm}$)^[12]吻合, 且没有其它杂峰。图 1(a)的局部放大图中, 与 PBF 相比, $\text{PBF}_{0.01}$ 样品在 $2\theta=31.9^\circ\sim 32.4^\circ$ 范围内的 XRD 衍射峰向低角度方向偏移, 随着 Pr 含量继续增加, $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 样品的 XRD 衍射峰向高角度方向偏移。为了得到准确的晶胞参数, 对所有样品的 XRD 数据进行 Rietveld 精修(图 S1), 晶胞参数如表 1 所示。精修结果显示, PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 、 $\text{PBF}_{0.04}$ 晶胞体积分别为 0.121383、0.121443、0.121436 和 0.121398 nm³。这说明 Pr 过量不改变其晶体结构, 只有晶胞参数发生变化。

由于 Pr^{3+} 的离子半径(0.1013 nm)小于 Ba^{2+} (0.1350 nm), 随着 Pr 含量增大, 晶胞体积应该减小, 但实际晶胞体积却先增大后减小。过量 Pr^{3+} 替换 Ba^{2+} 导致 Fe^{4+} 部分变为 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 的离子半径(0.0645 nm)大于 Fe^{4+} (0.0560 nm), 电荷平衡使 $\text{PBF}_{0.01}$ 晶胞体积增大。另外, 每增加两个 Pr^{3+} 离子就会引入一个晶格氧, 导致氧空位减少, 这也使晶胞参数增大。总之, 当 $x\geq 0.02$ 时, 晶胞参数减小是由于 Pr^{3+} 离子半径小于 Ba^{2+} 。Liu 等^[20]用少量 Zn 替换 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ 中的 Sm, 影响了晶格应变和晶格位错密度, 导致晶格

参数增大。本研究采用 Hajiabadi 等^[21]介绍的方法计算 Pr 过量对 PBF 晶格应变和晶格位错密度的影响, 计算公式见补充材料 S2, 具体数值见表 S1。如图 1(b) 所示, PBF_{0.01} 的晶格应变和晶格位错密度最大, 随着 Pr 含量进一步增大, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 的晶格应变和晶格位错密度减小。这说明晶格参数的变化与离子半径、离子变价、晶格应变和晶格位错密度都有关系。

为了解析 PBF_{0.01} 晶胞参数增大的原因, 采用 DFT 计算了 0.01(摩尔分数)过量 Pr 在不同取代位置的平均结合能(E_{av}), 包括 Ba 位、Fe 位以及 Pr 和 Ba 附近的间隙, 如表 2 所示。可以看出, 0.01(摩尔分数)过量 Pr 在 Ba 附近间隙位置的平均结合能最低, 远低于 PBF。这表明在没有其它约束的情况下, 0.01(摩尔分数)过量 Pr 更容易靠近 Ba 附近的间隙位置, 导致 PBF_{0.01} 晶胞参数增大。

2.2 Pr 过量对表面元素化学形态的影响

采用 PBF 和 PBF_x 阴极材料的高分辨 O1s、Fe2p、Pr3d 和 Ba3d XPS 谱图分析 Pr 过量对阴极表面元素化学形态的影响。所有结合能通过 C1s 峰(284.6 eV)校准。图 2(a)为 O1s XPS 谱图, 结合能在 528.5 eV 处的特征峰对应阴极材料中的晶格氧(O_{lat}), 而结合能在 531.1 eV 处的特征峰对应阴极表面吸附氧(O_{ads})。图 2(b)为 Fe2p XPS 谱图, Fe2p 峰可分为 Fe³⁺、

Fe⁴⁺ 和 Fe³⁺ 的卫星峰三部分, 其中, Fe³⁺2p_{3/2} 和 Fe³⁺2p_{1/2} 的结合能峰分别出现在 709.8 和 723.1 eV, Fe⁴⁺2p_{3/2} 和 Fe⁴⁺2p_{1/2} 的结合能峰分别出现在 712.4 和 725.8 eV。图 2(c)为 Pr3d XPS 谱图, 包括 Pr3d_{3/2} 和 Pr3d_{5/2} 激发态, 每个激发态都有三个可区分的峰, 分别对应 Pr³⁺、Pr⁴⁺ 和 Pr³⁺ 的卫星峰。图 2(d)为 Ba3d XPS 谱图, 779.8 和 794.9 eV 的结合能峰与非钙钛矿结构(表面钡 Ba_{sur})有关, 778.1 和 793.2 eV 的结合能峰与钙钛矿结构(晶格钡 Ba_{lat})有关^[22-24]。

通过拟合特征峰面积可以得到 Pr³⁺/Pr⁴⁺、Fe³⁺/Fe⁴⁺、O_{lat}/O_{ads} 和 Ba_{lat}/Ba_{sur} 的含量, 如表 3 所示。Pr 过量导致 PBF_{0.01} 样品中 Fe 和 Pr 的平均价态降低, 吸附氧和表面 Ba 含量降低。随着 Pr 含量进一步增大, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 样品中 Fe 和 Pr 的平均价态增加, 吸附氧和表面 Ba 含量增大。

高价元素 Pr 过量引起的 PBF 体系变化行为主要有变价元素平均价态降低(Pr 和 Fe 元素平均价态降低)和阳离子迁移(Ba²⁺向表面迁移形成 BaO、BaCO₃ 等物质)。从 XRD 结果来看, 可能存在的微量 BaO 或 BaCO₃ 对材料结构没有影响。 $x=0.01$ 时, 吸附氧含量降低, 可能会导致氧吸附能力减弱。 $x=0.02$ 、0.04 时, 吸附氧含量增多, 氧吸附解离能力得到改善。

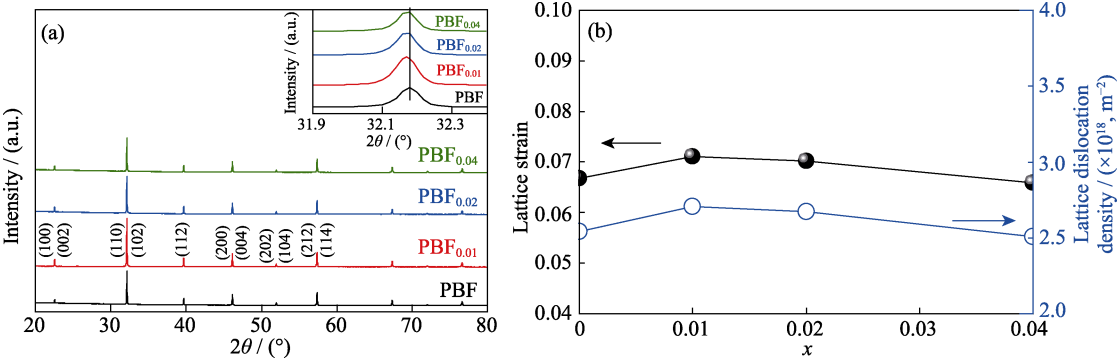


图 1 PBF 和 PBF_x 样品的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of samples PBF and PBF_x

(a) XRD patterns; (b) Lattice strain and dislocation density estimated from XRD peak analysis

表 1 PBF 和 PBF_x 粉末的室温 XRD 的 Rietveld 精修结果

Table 1 Rietveld refinement results of room temperature XRD for PBF and PBF_x powders

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	R _{wp}	χ ²
PBF	0.3930	0.3930	0.7858	0.121383	0.059	4.789
PBF _{0.01}	0.3929	0.3929	0.7867	0.121443	0.073	3.788
PBF _{0.02}	0.3929	0.3929	0.7865	0.121436	0.066	5.961
PBF _{0.04}	0.3929	0.3929	0.7864	0.121398	0.071	6.691

表 2 PBF 和 0.01(摩尔分数)过量 Pr 在 PBF 晶格中不同取代位置的平均结合能

Table 2 Average binding energies of PBF and 0.01 (in molar) excessive Pr at different substitutional positions in PBF lattice

$E_{av}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$	PBF	Ba site	Fe site	Interstitial site (Ba)	Interstitial site (Pr)
	-9.831	-9.733	-9.422	-19.605	-18.511

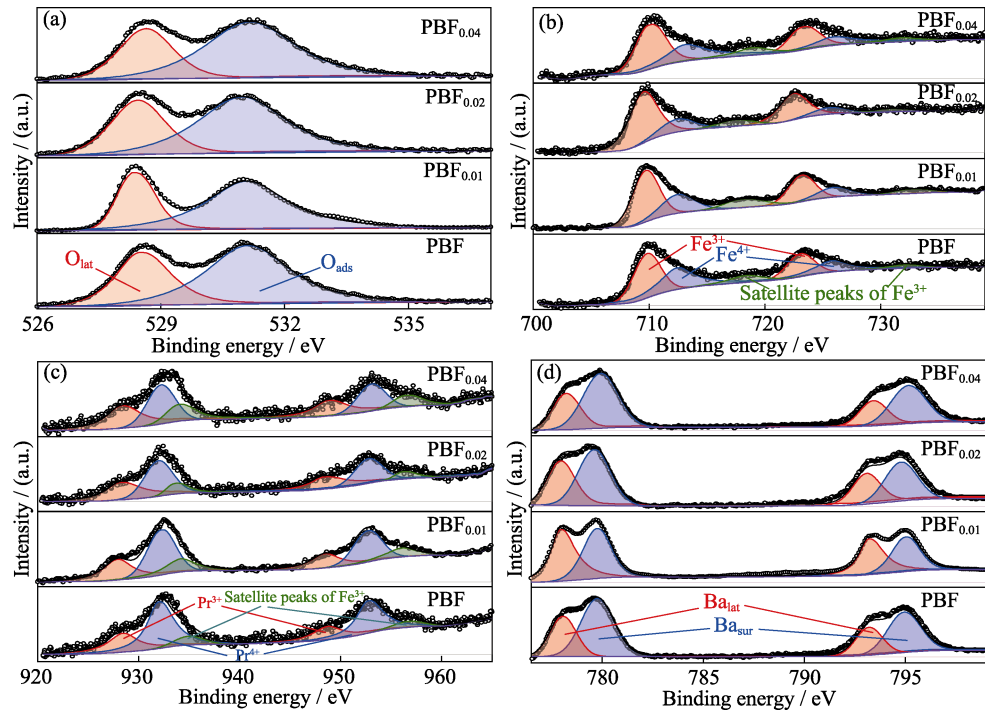


图 2 PBF 和 PBF_x 阴极材料的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of cathode materials PBF and PBF_x

(a) O_{1s} , O_{lat} and O_{ads} ; (b) $\text{Fe}2p$, Fe^{3+} and Fe^{4+} ; (c) $\text{Pr}3d$, Pr^{3+} and Pr^{4+} ; (d) $\text{Ba}3d$, Ba_{lat} and Ba_{sur}

表 3 PBF 和 PBF_x 阴极材料表面 $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 、 $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$ 和 $\text{Ba}_{\text{lat}}/\text{Ba}_{\text{sur}}$ 的含量

Table 3 Contents of $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, $\text{O}_{\text{lat}}/\text{O}_{\text{ads}}$, and $\text{Ba}_{\text{lat}}/\text{Ba}_{\text{sur}}$ on the surfaces of cathode materials PBF and PBF_x

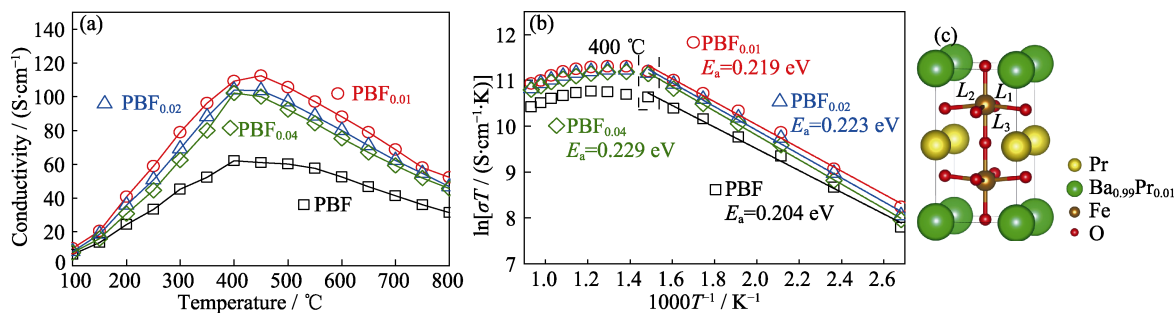
Sample	Fe		O		Ba		Pr	
	Fe^{3+}	Fe^{4+}	O_{lat}	O_{ads}	Ba_{lat}	Ba_{sur}	Pr^{3+}	Pr^{4+}
PBF	0.54	0.46	0.37	0.63	0.34	0.66	0.34	0.66
$\text{PBF}_{0.01}$	0.73	0.27	0.39	0.61	0.46	0.54	0.43	0.57
$\text{PBF}_{0.02}$	0.65	0.35	0.38	0.62	0.44	0.56	0.41	0.59
$\text{PBF}_{0.04}$	0.59	0.41	0.36	0.64	0.41	0.59	0.40	0.60

2.3 Pr 过量对电导率的影响

图 3(a)为 PBF 和 PBF_x 样品在 100~800 °C 的电导率。所有样品的电导率都随着温度的升高先增大后减小, 400 °C 左右电导率达到最高。Zhang 等^[25]和 Liu 等^[26]研究的双钙钛矿结构氧化物的电导率也呈现相同规律, Pr 过量并没有改变基体导电行为。而 Pr 过量使电导率随 x 增大先增加后略微降低, PBF 和 $\text{PBF}_x(x=0.01、0.02、0.04)$ 样品在 400 °C 的电导率分别为 62.02、109.21、103.91 和 102.19 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。其中, $\text{PBF}_{0.01}$ 的电导率最大, 比 PBF 提高了 76%。图 3(b)为各样品的 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 曲线。所有样品的电导率在 100~400 °C 温度范围内均表现出阿伦尼乌斯行为。根据曲线线性部分的斜率, 确定 PBF 和 $\text{PBF}_x(x=0.01、0.02、0.04)$ 样品的电导活化能(E_a)分别为 0.204、0.219、0.223 和 0.229 eV。Pr 过量使电导活化能随 x 增大而增大。

PBF 是一种 p 型半导体, 其直流电导率由载流子浓度和迁移率共同决定。随着温度升高, 电子获得能量, 从而可以更容易穿过带隙并转移到导带, 这导致载流子浓度增大。但同时, 随着温度升高, 散射作用使载流子迁移率降低^[27]。在较低温度范围内, 载流子浓度的作用占主导地位。因此, 温度升高, 电导率增加。但随着温度继续升高, 主导因素变为载流子迁移率, 因此电导率降低。这解释了 PBF 和 PBF_x 的电导率随温度升高的变化规律。

需要注意的是, PBF 中的载流子主要是 $\text{Fe}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 极化子提供的电子空穴。从电荷补偿角度来看, Pr 过量使 PBF 中的空穴浓度减小, 而电导率却先增加后减小。为了探究电导率增加的原因, 通过第一性原理计算得出 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 的 Fe-O 键长。图 3(c)为计算模型, 表 4 为 Fe-O 键长。可以看出, Pr 过量使 L_1 和 L_3 先增长后缩短, L_2

图 3 PBF 和 PBF_x 样品的电导率分析Fig. 3 Electrical conductivity analysis of samples PBF and PBF_x
(a) Conductivity varied with temperature; (b) Arrhenius plots; (c) PBF_{0.01} model表 4 PBF 和 PBF_x 的 Fe-O 键长Table 4 Fe-O bond lengths of PBF and PBF_x

Sample	L_1/nm	L_2/nm	L_3/nm
PBF	0.1847	0.1981	0.1810
PBF _{0.01}	0.2833	0.1786	0.2083
PBF _{0.02}	0.2829	0.1787	0.2079
PBF _{0.04}	0.2809	0.1792	0.2061

先缩短后增长。氧空位主要集中在 Pr-O 层, L_1 方向的 $\text{Fe}^{4+}\text{-O-Fe}^{3+}$ 极化子较少, 因此空穴主要在 L_2 方向传导。Pr 含量增加使 PBF_{0.01} 的 L_2 缩短, 随着 Pr 含量继续增加, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 的 L_2 增长。这说明 Pr 过量使 PBF_{0.01} 空穴的传输路径缩短, 随着 Pr 含量继续增加, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 空穴的传输路径增长。因此, Pr 过量使 PBF_{0.01} 在 100~800 °C 范围内的电导率增加。随着 Pr 含量继续增加, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 的电导率降低。

2.4 Pr 过量对氧催化活性的影响

本研究通过 EIS 谱图讨论 PBF 和 PBF_x 阴极上的 ORR 性能。SOFC 的氧催化反应发生在阴极表面, 通常包括 4 个步骤: (1) 氧分子的物理和化学吸附; (2) 氧分子解离成氧原子; (3) 氧原子电离成氧离子; (4) 氧离子传输到电解质。前三个步骤主要发生在阴极表面(固-气界面), 取决于阴极材料的表面物理、化学性质。最后一步发生在阴极和阴极、阴极和电解质界面(固-固界面), 对阴极材料中氧空位的浓度高度敏感。

图 4 为 PBF_x|SDC|PBF_x 对称电池的 EIS 谱图, 图 4(a) 为等效电路。为了方便对比, 与电池相关的电感(L) 和欧姆电阻(R_Ω) 已从这些图中删除。如图 4(b-e) 所示, 每个阻抗谱由两个扁平状的弧重叠组成。低频弧(R_2/CPE_2) 对应氧的吸附和解离, 而高频弧(R_1/CPE_1) 与氧的电离和氧离子输运有关^[28-29]。使用 ZView 软件对阻抗谱进行拟合, 得到 R_1 和 R_2 , 如图 4(f, g) 所示。具体数值见表 S2。这里的 R_1 和 R_2 为极化面比电阻。

首先, 随着温度升高, 阴极表面原子获得能量, 使化学吸附能力和氧化还原能力增强, 且温度升高也有利于氧空位的生成。因此, R_1 和 R_2 随温度升高而减小。Pr 过量没有改变氧催化对温度的依赖性。在 650 °C 时, 所有样品的 R_2 比 R_1 大 4 倍以上, 这表明氧的吸附和解离是该温度下 ORR 过程的限制性步骤。然而随温度升高, R_1 和 R_2 不仅减小, 且它们之间的差异也减小, 在 800 °C 时, R_1 约等于 R_2 。在 650 °C 时, Pr 过量导致 PBF_{0.01} 的 R_1 和 R_2 最大。随着 Pr 含量继续增大, R_1 和 R_2 减小。但当温度升高至 700 °C 以上时, Pr 过量对 R_1 和 R_2 的影响迅速减弱。

Pr 过量使 R_1 和 R_2 呈现先升高后降低的趋势。PBF_{0.01} 的 R_1 和 R_2 均大幅度增加, 这是因为晶格应变导致 ORR 和氧吸附解离能力降低^[30]。随着 Pr 含量进一步增加, ORR 和氧吸附解离能力有所改善, 提高了阴极对氧气的催化能力。

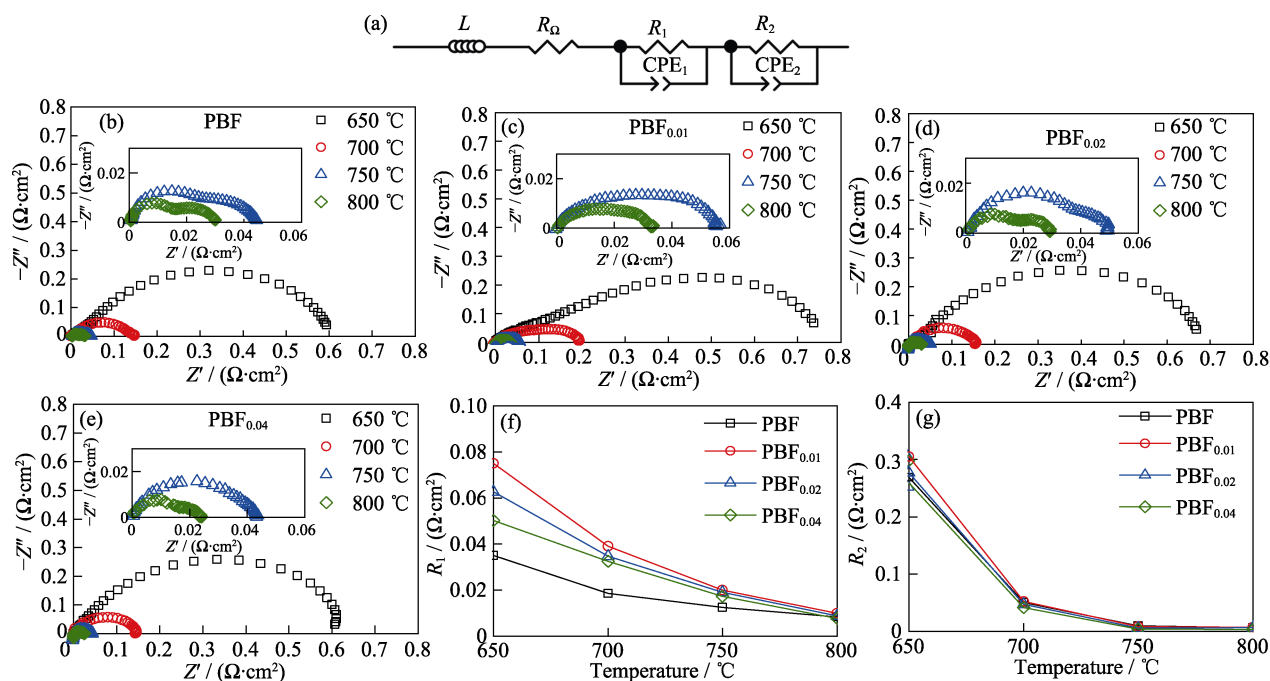
另外, 采用 ECR 数据分析了 Pr 过量对氧表面交换系数和氧体扩散系数的影响(补充材料 S5)。结果表明 Pr 过量使氧表面交换系数和氧体扩散系数在 PBF_{0.01} 处最小, 随着 Pr 含量继续增加, 氧表面交换系数和氧体扩散系数升高, 这与 EIS 分析的规律一致。

2.5 Pr 过量对电化学稳定性的影响

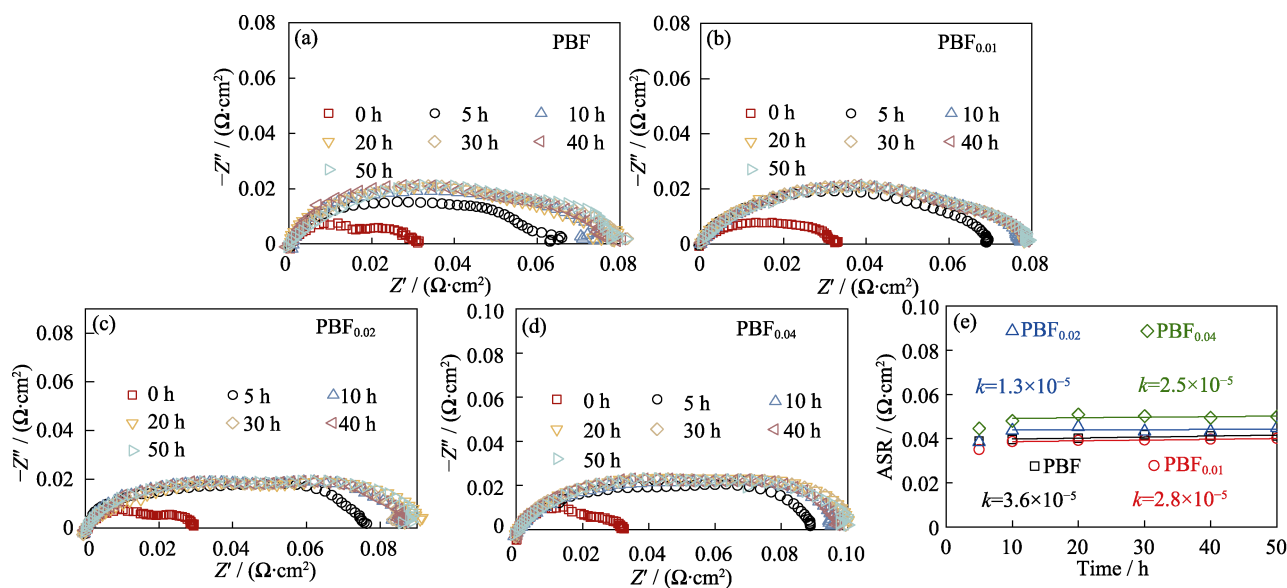
图 5 为 PBF_x|SDC|PBF_x 对称电池在 800 °C 操作温度下 50 h 内的 EIS 谱图和 ASR 随时间的变化曲线。从图中可以看出, 前 10 h 内 ASR 快速增加。对 10 h 后的 ASR- t 数据进行线性拟合, 用斜率表示其衰减速率, PBF 和 PBF_x ($x=0.01, 0.02, 0.04$) 的斜率分别为 3.6×10^{-5} 、 2.8×10^{-5} 、 1.3×10^{-5} 和 $2.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。这说明 Pr 过量降低了氧催化性能的衰减速率, 从而改善了电化学稳定性。

2.6 Pr 过量对单电池性能的影响

图 6 为 Ni-SDC|SDC|PBF_x 单电池在 650~800 °C 的电流-电压-功率密度(I - V - P) 曲线。所有单电池 650 °C 的开路电压都在 0.82 V 左右, 比理论值很低

图4 $\text{PBF}_x|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ 对称电池的 EIS 谱图Fig. 4 EIS spectra of $\text{PBF}_x|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ symmetric cells

(a) Equivalent circuit; (b-e) EIS spectra for symmetric cells of (b) PBF, (c) $\text{PBF}_{0.01}$, (d) $\text{PBF}_{0.02}$, and (e) $\text{PBF}_{0.04}$;
(f, g) Variations of (f) R_1 and (g) R_2 with temperature obtained through equivalent circuit fitting

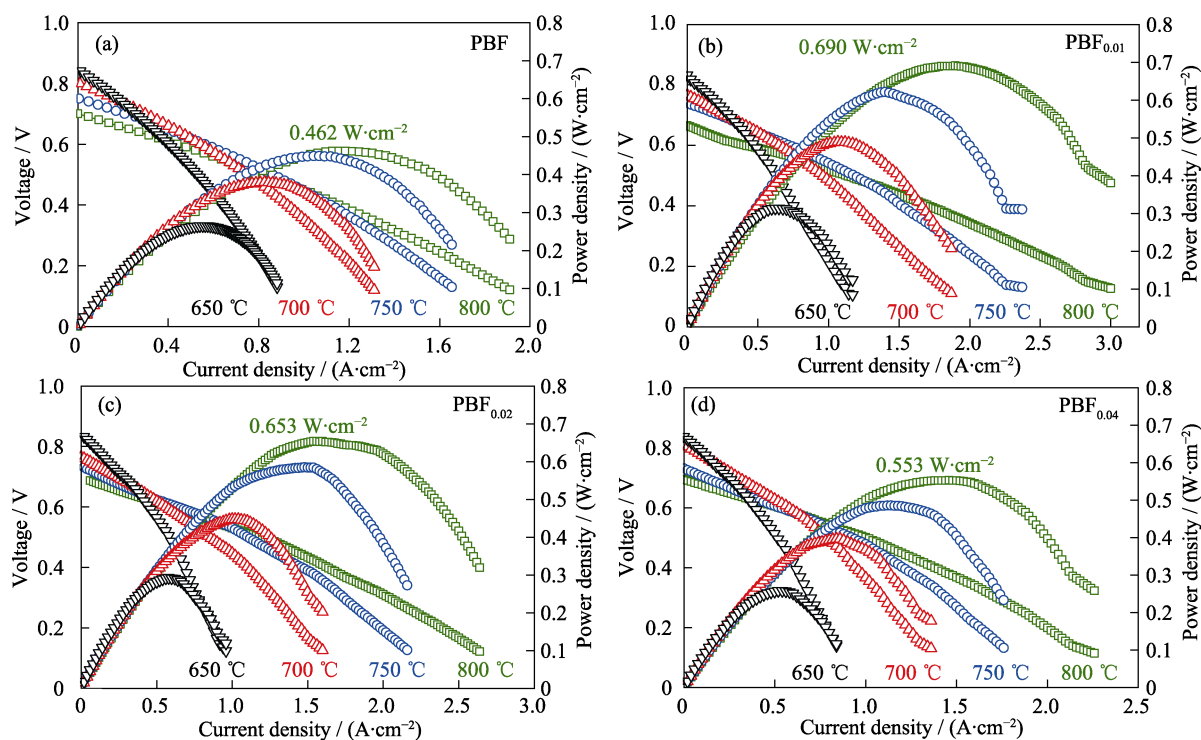
图5 $\text{PBF}_x|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ 对称电池 50 h 内的阻抗测试Fig. 5 Impedance testing of $\text{PBF}_x|\text{SDC}|\text{PBF}_x$ symmetric cells over 50 h

(a-d) EIS spectra of (a) PBF, (b) $\text{PBF}_{0.01}$, (c) $\text{PBF}_{0.02}$, and (d) $\text{PBF}_{0.04}$ over 50 h; (e) ASR varied with time

多, 原因可能是 Ce 基电解质在还原性气氛下, Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} , 产生电子电导, 造成电池内部短路^[31]。另外, PBF 和 PBF_x ($x=0.01, 0.02, 0.04$) 单电池的峰值功率密度分别为 $0.462, 0.690, 0.653$ 和 $0.553 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在任何操作温度下, PBF_x 单电池的性能都优于 PBF 单电池, $\text{PBF}_{0.01}$ 单电池的性能改善效果最显著, 其峰值功率密度比 PBF 单电池提高了 49%。在 PBF 中, Pr 过量可以提高电导率, 同时对 ORR 过程产生

不利影响。然而 $\text{PBF}_{0.01}$ 单电池具有更高的峰值功率密度, 这说明电导率是影响 PBF 阴极材料单电池性能的主要因素。

图 S3 为 $\text{Ni-SDC}|\text{SDC}|\text{PBF}_{0.01}$ 单电池在 $650\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内测试后的断面 SEM 照片。 $\text{PBF}_{0.01}$ 阴极层厚度均匀, 约 $50\text{ }\mu\text{m}$, 具有高孔隙率的微观结构。阴极和致密 SDC 电解质层之间, 以及 SDC 和 Ni-SDC 阳极之间的界面接触良好。

图 6 Ni-SDC|SDC|PBF_x 单电池的 I - V - P 曲线Fig. 6 I - V - P curves of single cells for Ni-SDC|SDC|PBF_x(a) PBF; (b) PBF_{0.01}; (c) PBF_{0.02}; (d) PBF_{0.04}

开路电压下测试的 PBF 和 PBF_x 单电池的阻抗谱如图 7 所示。高频部分与 x 轴的交点为欧姆阻抗(R_{Ω}), 阻抗谱与 x 轴的截距为极化阻抗(R_p)。可以看出, Pr 含量增大使欧姆阻抗先降低后增加, 而极化阻抗变化不大。在相同的阳极、电解质、烧结制度和测试条件下, 欧姆阻抗变化可归因于阴极侧。PBF_x 材料电导率升高可能是欧姆阻抗降低的原因。这些结果表明, 电导率是影响 PBF 阴极材料单电池性能的主要因素。

表 S4 给出了本研究 and 近几年文献报道的相关阴极材料的电导率、ASR 和单电池峰值功率密度。与其它已报道的 PBF 及其衍生物相比, 本研究获得的

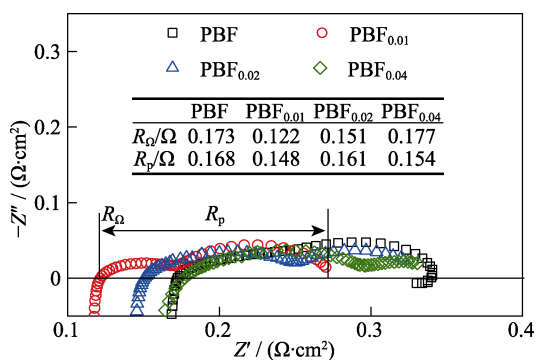
PBF_{0.01} 阴极材料具有较高的电导率和较低的 ASR。以 PBF_{0.01} 为阴极制备的单电池的峰值功率密度与文献中报道的 800 °C 时的平均水平相当。本工作制备的 PBF_x 具有与 PrBaCo₂O_{5+ δ} (PBC) 相当的低 ASR, 但其电导率仍低了近一个数量级。考虑到 PBF 类材料的优点之一正是与 SDC 的热膨胀系数匹配, 因此提高直流电导率是研究 PBF 类阴极材料的重要问题。

3 结论

本研究针对 PBF 直流电导率较低的问题, 提出了 Pr 过量的改性策略, 研究了 Pr 过量对 PBF_x 材料的晶体结构、表面元素化学形态、电导率、氧催化活性、单电池性能和电化学稳定性的影响。溶胶-凝胶法制备的 PBF 和 PBF_x 为四方结构。在研究范围内, Pr 过量不会改变 PBF_x 的晶体结构, 只影响晶胞参数的大小。然而, 在 $x=0.01$ 时, 晶胞参数增大, 这可能是晶格应变引起的。

Pr 过量使电导率显著提高后略有下降。 $x=0.01$ 时, 电导率最高, 为 $109.21 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。电导率提升是由于载流子迁移路径缩短。Pr 过量使 PBF_x 阴极极化阻抗变化不大。PBF_{0.01} 的 R_1 和 R_2 均最大, 随着 Pr 含量继续增加, PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 的 R_1 和 R_2 减小。

Ni-SDC|SDC|PBF_{0.01} 单电池在 800 °C 测得的峰

图 7 PBF、PBF_{0.01}、PBF_{0.02}、PBF_{0.04} 单电池在 800 °C 的 EIS 谱图Fig. 7 EIS spectra of PBF, PBF_{0.01}, PBF_{0.02}, and PBF_{0.04} single cells at 800 °C

值功率密度为 $0.690 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。与 Ni-SDC|SDC|PBF ($0.462 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 单电池相比, 峰值功率密度提高了 49%。本研究表明, $\text{PBF}_{0.01}$ 有潜力成为 SOFC 的候选阴极材料。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240404> 查看。

参考文献:

- [1] ZHOU L F, MASON J H, LI W Y, *et al.* Comprehensive review of chromium deposition and poisoning of solid oxide fuel cells (SOFCs) cathode materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **134**: 110320.
- [2] ZHANG W, HU Y H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction. *Catalysis Today*, 2023, **409**: 71.
- [3] AHMAD M Z, AHMAD S H, CHEN R S, *et al.* Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(2)**: 1103.
- [4] 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. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **894**: 162458.
- [5] WANG F F, KISHIMOTO H, ISHIYAMA T, *et al.* A review of sulfur poisoning of solid oxide fuel cell cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2020, **478**: 228763.
- [6] CHEN S G, ZHANG H X, YAO C G, *et al.* Review of SOFC cathode performance enhancement by surface modifications: recent advances and future directions. *Energy & Fuels*, 2023, **37(5)**: 3470.
- [7] CHEN D J, WANG F C, SHI H G, *et al.* Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{lanthanides or Y}$) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 466.
- [8] LEE D, KIM D, SON S J, *et al.* Simultaneous A- and B-site substituted double perovskite ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$) as a new high-performance and redox-stable anode material for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2019, **434**: 226743.
- [9] WEN C Y, CHEN K, GUO D, *et al.* High performance and stability of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ symmetrical electrode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2022, **386**: 116048.
- [10] IVANOV A I, KOLOTYGIN V A, TSIPIS E V, *et al.* Electrical conductivity, thermal expansion and electrochemical properties of perovskites $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, **54**: 533.
- [11] LU C L, NIU B B, YI W D, *et al.* Efficient symmetrical electrodes of $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$) for solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells. *Electrochimica Acta*, 2020, **358**: 136916.
- [12] REN R Z, WANG Z H, MENG X G, *et al.* Boosting the electrochemical performance of Fe-based layered double perovskite cathodes by Zn^{2+} doping for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(21)**: 23959.
- [13] ZHU C J, YI C S, CHAO L M. Preparation and performance of Pr-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for IT-SOFCs. *Journal of Rare Earths*, 2011, **29(11)**: 1070.
- [14] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34(2)**: 210.
- [15] LARSON A C, VON DREELE R B. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
- [16] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2003: 798.
- [17] COX-GALHOTRA R A, MCINTOSH S. Unreliability of simultaneously determining K_{chem} and D_{chem} via conductivity relaxation for surface-modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2010, **181(31/32)**: 1429.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [19] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 1990, **41(11)**: 7892.
- [20] LIU Y, QIN H B, LI M L, *et al.* Direct synthesis of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte by Sol-Gel for IT-SOFC. *Ionics*, 2022, **28(10)**: 4675.
- [21] HAJIABADI M G, ZAMANIAN M, SOURI D. Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe: Cu particles. *Ceramics International*, 2019, **45(11)**: 14084.
- [22] CAI C K, XIE M Y, XUE K, *et al.* Enhanced electrochemical performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode via Ba-doping for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Nano Research*, 2022, **15**: 3264.
- [23] YAO C G, YANG J X, ZHANG H X, *et al.* Ca-doped $\text{PrBa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoCuO}_{5+\delta}$ ($x=0-0.2$) as cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2022, **48(6)**: 7652.
- [24] 廖家轩, 潘笑风, 王洪全, 等. Ce 掺杂 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜表面结构 XPS 研究. 稀有金属材料与工程, 2009, **38(11)**: 1987.
- [25] ZHANG Y, NIU B B, HAO X H, *et al.* Layered oxygen-deficient double perovskite $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as electrode material for symmetrical solid-oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2021, **370**: 137807.
- [26] LIU J C, JIN F J, YANG X, *et al.* $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -based double-perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties. *Electrochimica Acta*, 2019, **297**: 344.
- [27] CALLISTER JR W D, RETHWISCH D G. Materials Science and Engineering: an Introduction. 10th edition. Hoboken: Wiley, 2018: 653-656.
- [28] LIU Y H, WANG F Z, CHI B, *et al.* A stability study of impregnated LSCF-GDC composite cathodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **578**: 37.
- [29] WANG J L, YANG Z B, YANG K C, *et al.* Chromium deposition and poisoning on $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2018, **289**: 503.
- [30] LIU X, ZHANG L, ZHENG Y, *et al.* Uncovering the effect of lattice strain and oxygen deficiency on electrocatalytic activity of perovskite cobaltite thin films. *Advanced Science*, 2019, **6(6)**: 1801898.
- [31] LIN T N, LEE M C, YANG R J, *et al.* Chemical state identification of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ in the $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte for an anode-supported solid oxide fuel cell after long-term operation. *Materials Letters*, 2012, **81**: 185.

补充材料:

固体氧化物燃料电池 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料的制备及电化学性能研究

薛柯^{1,2,3}, 蔡长焜^{1,2,3}, 谢满意^{1,2,3}, 李舒婷^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}

(内蒙古科技大学 1. 稀土产业学院(稀土工程技术学院); 2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室; 3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 包头 014010)

S1 电导弛豫(ECR)

在本研究中, 进行了 ECR 测试。采用 Cox-Galhotra 等^[17]报道的方法, 根据菲克第二定律拟合得到 PBF、PBF_{0.01}、PBF_{0.02} 和 PBF_{0.04} 阴极材料的 K_0 和 D_0 。

本质上, 假设氧离子沿阴极厚度迁移速率恒定, 则电导率与氧离子扩散系数的关系可表示为式(S1)。

$$\frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(\alpha_i \tan \alpha_i)^2 \exp\left(\frac{-\alpha_i^2 D_0 t}{a^2}\right)}{\alpha_i^2 [\alpha_i^2 + (\alpha_i \tan \beta_j)^2 + \alpha_i \tan \alpha_i]} \cdot \frac{2(\beta_j \tan \beta_j)^2 \exp\left(\frac{-\beta_j^2 D_0 t}{b^2}\right)}{\beta_j^2 [\beta_j^2 + (\beta_j \tan \gamma_k)^2 + \beta_j \tan \beta_j]} \cdot \frac{2(\gamma_k \tan \gamma_k)^2 \exp\left(\frac{-\gamma_k^2 D_0 t}{c^2}\right)}{\gamma_k^2 [\gamma_k^2 + (\gamma_k \tan \alpha_i)^2 + \gamma_k \tan \gamma_k]} \quad (\text{S1})$$

其中, σ_∞ 为弛豫后的平衡电导率(即在 $t=\infty$ 时切换到纯氧后再次达到平衡); σ_0 为弛豫前的电导率(即在 $t=0$ 时切换到纯氧前); σ_t 为瞬态弛豫期间测量的瞬时电导率; t 为时间, s; a 、 b 、 c 为试样尺寸, cm; α_i 、 β_j 、 γ_k 分别由式(S2~S4)定义, i 、 j 、 k 为氧离子输运的三个方向。

$$\alpha_i \tan \alpha_i = \frac{a K_0}{D_0} \quad (\text{S2})$$

$$\beta_j \tan \beta_j = \frac{b K_0}{D_0} \quad (\text{S3})$$

$$\gamma_k \tan \gamma_k = \frac{c K_0}{D_0} \quad (\text{S4})$$

采用 Sciencenet.cn 上的 MATLAB 程序^[S1], 用非线性最小二乘拟合(式(S1))测得的 ECR 数据, 得到 K_0 和 D_0 。

S2 晶格应变与晶格位错密度

晶格应变(ε^{SH})、晶格位错密度(δ^{SH})和晶面间距(D_{hkl})可以通过 XRD 图谱采用以下公式来确定^[21]。

$$\varepsilon^{\text{SH}} = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta_{hkl}} \quad (\text{S5})$$

$$\delta^{\text{SH}} = \frac{15 \beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}{4 a D_{hkl}} \quad (\text{S6})$$

$$D_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{S7})$$

其中, β_{hkl} 是半峰宽, θ 是衍射角, D_{hkl} 是晶面间距, h 、 k 、 l 是晶面指数。计算出的晶格应变和晶格位错密度及所用参数的具体数值见表 S1。

表 S1 晶格应变和晶格位错密度及所用参数的具体数值
Table S1 Lattice strain, lattice dislocation density and specific values of the parameters used in this study

Sample	$2\theta/\text{rad}$	β_{hkl}/rad	D_{hkl}/nm	ε^{SH}	$\delta^{\text{SH}}/(\times 10^{18}, \text{m}^{-2})$
PBF	0.56148	0.077	2.7789	0.0667	2.5404
PBF _{0.01}	0.56138	0.082	2.7782	0.0711	2.7067
PBF _{0.02}	0.56131	0.081	2.7782	0.0702	2.6738
PBF _{0.02}	0.56135	0.076	2.7782	0.0659	2.5087

S3 XRD 的 Rietveld 精修图

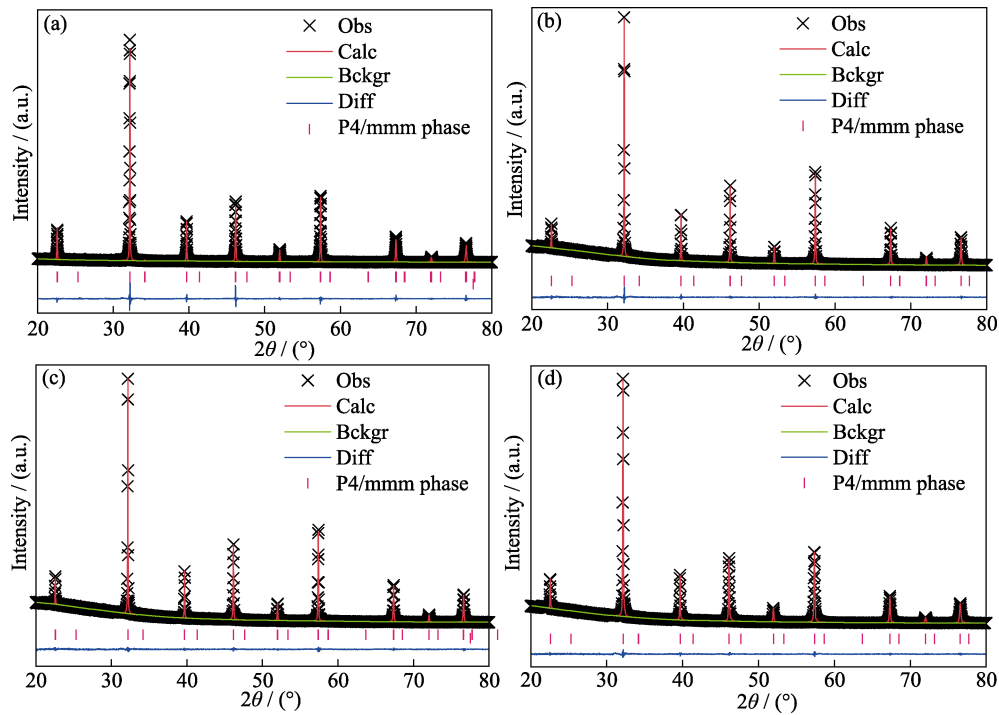


图 S1 (a) PBF、(b) $\text{PBF}_{0.01}$ 、(c) $\text{PBF}_{0.02}$ 和(d) $\text{PBF}_{0.04}$ 粉末室温 XRD 的 Rietveld 精修图
Fig. S1 Rietveld refinement plots of room-temperature XRD for (a) PBF, (b) $\text{PBF}_{0.01}$, (c) $\text{PBF}_{0.02}$, and (d) $\text{PBF}_{0.04}$ powders

S4 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 对称电池的极化电阻

表 S2 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 对称电池的极化电阻

Table S2 Polarization resistance of symmetric cells for PBF, $\text{PBF}_{0.01}$, $\text{PBF}_{0.02}$, and $\text{PBF}_{0.04}$			
Sample	$T/^{\circ}\text{C}$	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
PBF	650	0.035	0.269
	700	0.018	0.050
	750	0.013	0.009
	800	0.008	0.007
$\text{PBF}_{0.01}$	650	0.075	0.305
	700	0.039	0.052
	750	0.020	0.008
	800	0.010	0.007
$\text{PBF}_{0.02}$	650	0.063	0.277
	700	0.035	0.047
	750	0.019	0.006
	800	0.009	0.006
$\text{PBF}_{0.04}$	650	0.050	0.260
	700	0.033	0.042
	750	0.017	0.004
	800	0.008	0.003

S5 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 的 ECR 分析

图 S2 给出了 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 在 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 下的 ECR 结果。图 S2(a~d) 所示的 ECR 曲线中, Pr 过量导致 $\text{PBF}_{0.01}$ 在每个测试温度下的弛豫时间延长, 随着 Pr 含量进一步增加, 弛豫时间缩短。例如, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 弛豫时间从 290 s(PBF)延长到 440 s($\text{PBF}_{0.01}$), 随后弛豫时间缩短, $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 的弛豫时间分别为 310 和 270 s。

利用菲克第二定律对 ECR 数据拟合, 得到 PBF、 $\text{PBF}_{0.01}$ 、 $\text{PBF}_{0.02}$ 和 $\text{PBF}_{0.04}$ 阴极材料的氧表面交换系数 K_{O} (图 S2(e)) 和氧体扩散系数 D_{O} (图 S2(f)), 氧表面交换和氧体扩散的活化能见表 S3。PBF 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的 K_{O} 和 D_{O} 分别为 9.87×10^{-4} 和 $5.53\times10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 与 Ren 等^[12] 的报道相当, 且优于 $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 的性能^[S2]。Pr 过量使 K_{O} 和 D_{O} 先降低后增加, 与 EIS 的分析一致。

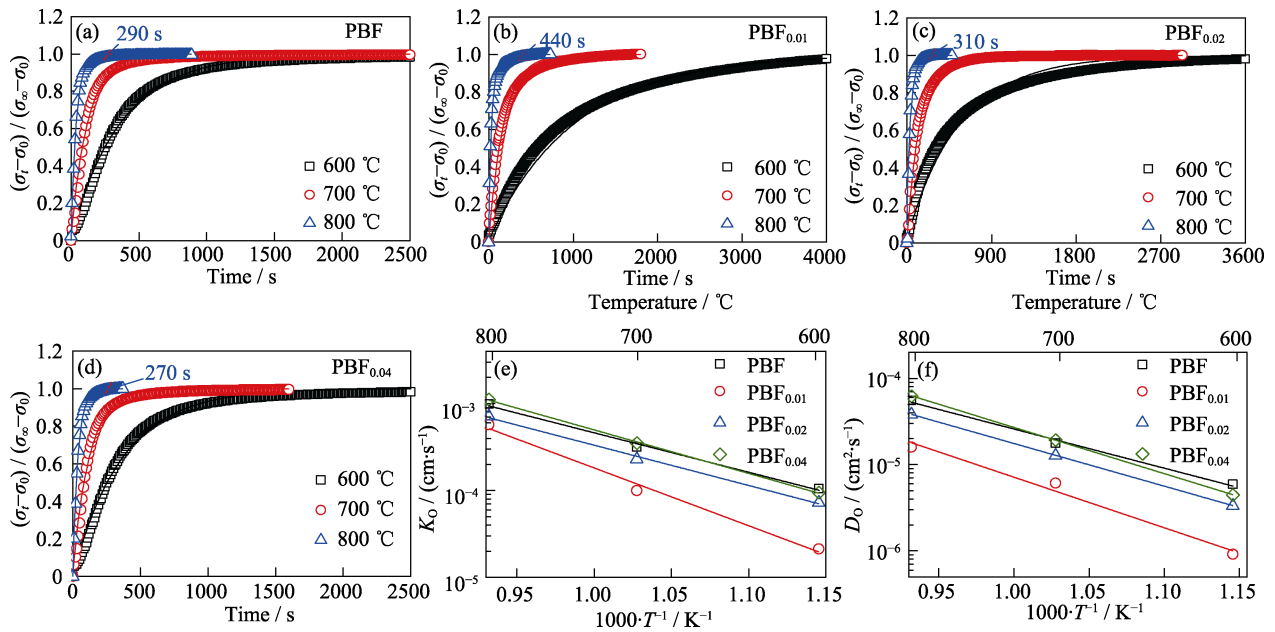


图 S2 PBF_x 样品 600~800 °C 内的 ECR 曲线及氧表面交换系数 K_o 和氧体扩散系数 D_o

Fig. S2 ECR curves of PBF_x samples within 600~800 °C, along with the oxygen surface exchange coefficient K_o and oxygen diffusion coefficient D_o

(a-d) ECR curves for (a) PBF, (b) PBF_{0.01}, (c) PBF_{0.02}, and (d) PBF_{0.04}; (e) Oxygen surface exchange coefficient K_o ; (f) Oxygen diffusion coefficient D_o varied with $1000/T$

表 S3 表面氧交换和氧体扩散的活化能(E_a /eV)

Table S3 Activation energies (E_a /eV) of surface oxygen exchange and oxygen diffusion

	PBF	PBF _{0.01}	PBF _{0.02}	PBF _{0.04}
Surface oxygen exchange	0.90	1.32	0.92	0.99
Oxygen diffusion	0.90	1.16	0.98	1.06

S6 PBF_{0.01} 单电池测试后 SEM 照片

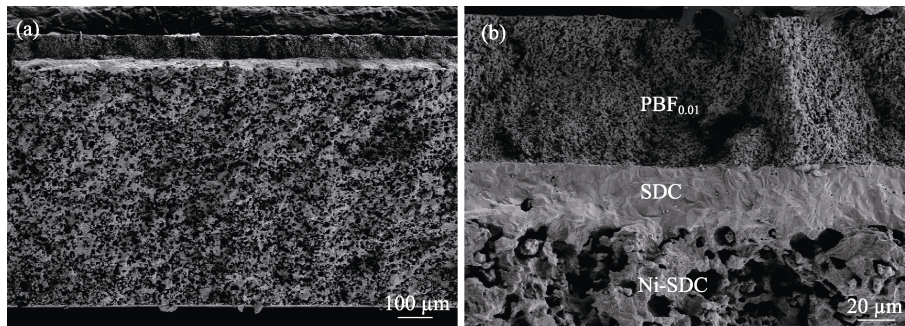


图 S3 Ni-SDC|SDC|PBF_{0.01} 单电池测试后的断面 SEM 照片

Fig. S3 Cross-sectional SEM images of Ni-SDC|SDC|PBF_{0.01} single cell after test

S7 PBF 与其它 SOFC 正极材料的电导率、ASR 和峰值功率密度的比较

表 S4 给出了近几年来文献和本研究的 PBF 基和其它几种阴极材料的电导率、ASR 和单电池峰值功率密度。需要注意的是, 在没有明确说明背景的情况下, 不能直接比较单电池性能数据, 因为除了阴极本身之外, 电池的性能还可能受到其它因素的影响, 例如用于构建测试电池的电解质材料的类型和厚度等。尽管如此, 它们仍作为有关数据列入表内。

表 S4 PBF 与其它 SOFC 正极材料的电导率、ASR 和峰值功率密度^[10-12, S3-S9]

Table S4 Comparison of conductivity, ASR and peak power density of PBF with other SOFC cathode materials^[10-12, S3-S9]

Cathode material	Conductivity at 800 °C/(S·cm ⁻¹)	ASR at 800 °C/ (Ω·cm ²)	Peak power density at 800 °C/(W·cm ⁻²)	Ref.
PrBaFe ₂ O _{5+δ}	31.4	0.015	0.462	This work
Pr _{1.01} Ba _{0.99} Fe ₂ O _{5+δ}	52.3	0.017	0.690	This work
PrBaFe _{1.2} Ni _{0.8} O _{5+δ}	~79.0	—	—	[10]
PrBaFe _{1.9} Zn _{0.1} O _{5+δ}	~32.0	0.031(750 °C)	1.060(750 °C)	[12]
PrBaFe _{1.8} Co _{0.2} O _{5+δ}	~23.0	0.019	0.734(850 °C)	[11]
PrBaFe _{1.9} Ga _{0.1} O _{5+δ}	~45.0	0.021	0.856	[S3]
PrBaFe _{1.9} Mo _{0.1} O _{5+δ}	~18.0	0.046	0.680	[S4]
GdBa _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.9} Cu _{1.1} O _{5+δ}	~22.0	0.017(850 °C)	1.060	[S5]
Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.4} In _{0.1} O _{6-δ}	~26.0	0.023	1.470	[S6]
Sr ₂ Co _{1.5} Fe _{0.4} Ta _{0.1} O _{5+δ}	~12.0	0.030(700 °C)	0.656(700 °C)	[S7]
NdBa _{0.9} Ca _{0.1} Co ₂ O _{5+δ}	~490.0	0.048	1.286	[S8]
PrBaCo ₂ O _{5+δ}	~670.0	0.026	1.088	[S9]

可以看出, 与其它已报道的 PBF 材料及其衍生物相比, 本研究获得的 PBF_{0.01} 阴极材料具有较高的电导率和较低的 ASR。以 PBF_{0.01} 为阴极制备的单电池的功率密度峰值与文献中报道的 800 °C 时的平均水平相当。

与其它双钙钛矿阴极材料相比, 本研究的 PBF_{0.01} 材料在电导率和 ASR 方面明显优于 GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.9}Cu_{1.1}O_{5+δ}^[S5]、Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.4}In_{0.1}O_{6-δ}^[S6] 和 Sr₂Co_{1.5}Fe_{0.4}Ta_{0.1}O_{5+δ}^[S7]。与 NdBa_{0.9}Ca_{0.1}Co₂O_{5+δ}^[S8] 和 PrBaCo₂O_{5+δ}(PBC)^[S9]等 Co 基材料相比, 虽然本研究 PBF_{0.01} 的 ASR 相对较低, 但其电导率仍低了近一个数量级。

双钙钛矿阴极材料以其优异的 ORR 活性而闻名, 这可以从低 ASR 中看出, 但是它们也面临其它挑战, 例如与 SDC 等常见电解质材料的热膨胀系数不匹配^[S9]。PBF 材料的优点之一正是与 SDC 的热膨胀系数匹配。在这项工作中制备的 PBF 具有与 PBC 相当的低 ASR, 因此提高直流电导率是研究 PBF 阴极材料的重要问题。

参考文献:

[S1] 李继存科学网博客. 电导弛豫法测材料的氧表面交换系数和体

相扩散系数. (2013-08-22)[2024-08-15]. <https://blog.sciencenet.cn/blog-548663-719996.html>.

[S2] BUCHER E, SITTE W. Long-term stability of the oxygen exchange properties of (La, Sr)_{1-x}(Co, Fe)O_{3-δ} in dry and wet atmospheres. *Solid State Ionics*, 2011, **192(1)**: 480.

[S3] ZHANG B Z, ZHANG S W, HAN H R, *et al.* Cobalt-free double perovskite oxide as a promising cathode for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(6)**: 8253.

[S4] ZHANG H X, YANG J X, WANG P F, *et al.* Novel cobalt-free perovskite PrBaFe_{1.9}Mo_{0.1}O_{5+δ} as a cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2023, **391**: 116144.

[S5] LI K, ŚWIERCZEK K, WINIARZ P, *et al.* Unveiling the electro-catalytic activity of the GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Cu_xO_{5+δ} (x ≥ 1) oxygen electrodes for solid oxide cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(33)**: 39578.

[S6] MA Y M, ZHANG L J, ZHU K, *et al.* In³⁺-doped Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} cathode with improved performance for an intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *Nano Research*, 2024, **17(1)**: 407.

[S7] TEKETEL B S, BESHIWORK B A, DESTA H G, *et al.* Ta/Nb doping motivating cubic phase stability and CO₂ tolerance of Sr₂Co_{1.6}Fe_{0.4}O_{6-δ} double perovskite for high-performing SOFC cathode. *Ceramics International*, 2024, **50(7)**: 11246.

[S8] UNG-ARPHORN Y, YEYONGCHAIWAT J, CHAIANANSUTCHARIT S. Oxygen permeability and electrochemical performance of Ca-doped NdBaCo₂O_{5+δ} in IT-SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **991**: 174468.

[S9] ZHANG Y, SHEN L Y, WANG Y H, *et al.* Enhanced oxygen re-duction kinetics of IT-SOFC cathode with PrBaCo₂O_{5+δ}/Gd_{0.1}Ce_{1.9}O_{2-δ} coherent interface. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(7)**: 3495.