

铁基钙钛矿 $\text{La}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 的制备及其作为固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究

杨恒强, 张馨月, 马义初, 周青军

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)的性能受阴极氧还原反应(ORR)的制约, 其对整个电池性能至关重要。本研究通过容忍因子和结构特征设计合成了 $\text{La}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$, 标记为 LBF、LSF、LCF)钙钛矿阴极, 研究了 Ba、Sr、Ca 元素取代的特性及其对阴极电化学性能的影响。不同碱土元素对晶体结构有显著影响, LBF 为 Pm-3m 立方相, LSF 为 R-3c 菱方相, 而 LCF 为 P21ma 正交和 Pcmn 菱方的复合相。晶体结构的差异也导致了材料不同的热膨胀系数(TEC)和电导率, LCF 具有最小的 TEC($1.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), LSF 具有最高的电导率, 其电导率在 550 °C 达到 $404.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。三种 Fe 基阴极在空气和 CO_2 气氛下都呈现出优异的稳定性, 以及与电解质的化学兼容性。此外, 不同的碱土元素也影响着材料的催化活性, LSF 和 LBF 具有低的面比电阻(ASR), 在 800 °C 时 ASR 仅为 0.022 和 $0.027 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 优于 LCF 的 $0.351 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。较高的氧还原活性归因于其晶体结构, 以及氧的吸附和解离能力。鉴于 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 在阴极性能上各有优缺点, 未来可以在 A 位有效引入中高熵设计, 充分发挥各自的优势以获得综合性能优异的 SOFC 阴极。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 钙钛矿; 无钴阴极; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1365-08

Iron-based Perovskite Material $\text{La}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): Preparation and Performance as Cathode for Solid Oxide Fuel Cells

YANG Hengqiang, ZHANG Xinyue, MA Yichu, ZHOU Qingjun

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The performance of solid oxide fuel cell (SOFC) is mainly constrained by the cathode's oxygen reduction reaction (ORR), which is crucial for overall cell efficiency. In this study, $\text{La}_{0.25}\text{M}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, abbreviated as LCF, LSF, LBF) perovskite cathodes were synthesized based on tolerance factors and structural design, and effects of Ba, Sr, and Ca doping on electrochemical performance was examined. Different alkaline earth elements have a significant effect on the crystal structure. LBF is Pm-3m cubic phase, LSF is R-3c rhombohedral phase, and LCF is a composite phase of P21ma orthogonal and Pcmn rhombohedral. Difference of crystal structure also leads to various thermal expansion coefficient (TEC) and electrical conductivity. LCF possesses the smallest TEC ($1.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), while LSF possesses the highest conductivity, which reaches $404.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 550 °C. All

收稿日期: 2024-12-02; 收到修改稿日期: 2025-01-27; 网络出版日期: 2025-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(U2233206)

National Natural Science Foundation of China (U2233206)

作者简介: 杨恒强(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 719645404@qq.com

YANG Hengqiang (1998-), male, Master candidate. E-mail: 719645404@qq.com

通信作者: 周青军, 教授. E-mail: qjzhou@usst.edu.cn

ZHOU Qingjun, professor. E-mail: qjzhou@usst.edu.cn

three Fe-based cathodes exhibit excellent stability in air and CO₂ atmospheres, as well as chemical compatibility with electrolytes. In addition, different alkaline earth elements also affect catalytic activity of the material. LSF and LBF have low area specific resistance (ASR). At 800 °C, their ASR are only 0.022 and 0.027 Ω·cm², which are better than the 0.351 Ω·cm² of LCF. The higher oxygen reduction activity is attributed to its crystal structure, oxygen adsorption and dissociation ability. In view of the advantages and disadvantages of Ba²⁺, Sr²⁺ and Ca²⁺ in cathode performance, medium/high-entropy design can be effectively introduced in A-site in the future to give full play to their respective advantages to obtain SOFC cathode with excellent comprehensive performance.

Key words: solid oxide fuel cell; perovskite; cobalt-free cathode; electrochemical performance

SOFC 因其燃料的灵活普适性和高效环保的特点,被认为是最有前景的能源技术之一^[1-2]。但是 SOFC 的工作温度较高,导致电极材料的稳定性、各组元间的兼容性以及电池的寿命均会受到较大影响,故而开发中低温(500~800 °C)条件下具有高效率、高性能、可商业化的电极材料成为 SOFC 发展的关键一环。与阳极相比,阴极对 ORR 的催化活性较低,是制约 SOFC 发展的关键因素,良好的阴极能够吸附空气中的 O₂, 将其快速转化为 O²⁻并传输至电解质,因此阴极材料需要具有较高的电子电导率(>100 S·cm⁻¹)和离子电导率(10⁻⁴~10⁻¹ S·cm⁻¹)^[3-4]。

传统的阴极 La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSM)是纯电子导体,氧空位浓度较低,其 ORR 局限在三相边界处,催化活性较低。为提升 ORR 的催化活性,研究者开发了离子和电子混合导体(MIEC)作为电极材料, MIEC 可以将 ORR 扩展至整个阴极表面^[5-6]。MIEC 钙钛矿材料具有十分优异的电催化性能,尤其是钴基和铁基钙钛矿材料最为突出^[7]。La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}(LSC)^[8]、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)^[9]、PrSr₃Fe₃O_{10-δ}(PSF)^[10]、Sr₂FeTi_{0.75}Mo_{0.25}O_{6-δ}(SFTM)和 Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe₅O_{15-δ}(SBF)^[11-12]等均表现出良好的电催化性能。然而,相较于 Fe 基钙钛矿来说,Co 基钙钛矿通常具有较高的 TEC,与常用的电解质匹配性差,并且因为铁的氧化还原行为不太灵活,所以在还原气氛下铁离子比钴离子具有更高的化学稳定性^[13-14]。另外,Co 元素与电解质化学兼容性较差且 Co 价格昂贵,因此 Fe 基材料得到了广泛研究。Zhou 等^[12]开发的 Sm_{1.875}Ba_{3.125}Fe₅O_{15-δ}与 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}(LSGM)电解质具有良好的化学兼容性和热兼容性,TEC 仅为 1.72×10⁻⁵ K⁻¹,且 LSGM 支撑的对称电池在 800 °C 的 ASR 为 0.075 Ω·cm²,单电池功率密度为 417 mW·cm²。Hou 等^[15]测试了四方钙钛矿材料 Sr_{0.9}K_{0.1}FeO_{3-δ}, LSGM 支撑的单电池在 850 °C 的功率密度达 937 mW·cm²。在常见材料中,分子式为 ABO₃(A 为稀土或碱土元素,B 为过渡金属)的 MIEC

钙钛矿是 SOFC 潜在的阴极材料^[16]。就 ABO₃ 结构来说,立方相结构具有更好的阴极性能,原因是立方相结构的对称性高,具有较优的 O²⁻传输路径^[13]。对于单钙钛矿材料,相结构类型可由其容忍因子 t (公式(1))初步判断。

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

其中, r_A 、 r_B 和 r_O 分别为 A 位、B 位以及 O 离子半径(Å)。0.78< t <1.05 时,钙钛矿结构较为稳定;0.9< t <1 时,钙钛矿则呈现稳定的立方相; t <0.9 或 t >1 时,晶体结构会发生畸变,呈正交、菱方、六方等钙钛矿结构^[17]。钙钛矿结构材料具有化学组成的多样性和晶体结构的可变性,为调控其各种性能提供了广阔的空间。

据报道^[18-19],LaFeO_{3-δ}是一种高度稳定的 SOFC 阴极材料,但其氧空位浓度相对较低且氧空位形成能较高,在碱土元素的 A 位取代可明显改善其电化学性能。为了进一步研究 A 位等价元素(Ba、Sr、Ca)各自大量取代 La 对 LaFeO_{3-δ}的结构及其电学性能等的影响,本研究制备了 La_{0.25}Ba_{0.75}FeO_{3-δ}(LBF)、La_{0.25}Sr_{0.75}FeO_{3-δ}(LSF)、La_{0.25}Ca_{0.75}FeO_{3-δ}(LCF)阴极,系统研究了三者的相结构、电导率、电学性能、热稳定性、热膨胀、CO₂下的稳定性等性能。

1 实验方法

1.1 材料制备与表征

原料 La₂O₃ (99.9%)、BaCO₃ (99.95%)、SrCO₃ (99.95%)、CaCO₃ (99.99%)、Fe₂O₃ (99.9%)、Ce(NO₃)₃·6H₂O (≥99%)和 Gd₂O₃ (99.9%)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

LBF、LSF、LCF 均采用固相反应法制备,将 La₂O₃、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、Fe₂O₃ 按照化学计量比称量,其中 La₂O₃ 粉末使用前在 950 °C 下预烧 1 h,以去除吸附的水分和气体。原料粉末在乙醇中

球磨 5 h, 烘干后压制成圆片, 在 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中煅烧 12 h。将煅烧后的圆片研磨成粉末后, 压制成圆片和圆柱体, 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 12 h 获得纯相, 圆片和圆柱分别用于电导率和 TEC 测试。电化学性能测试使用 GDC 为电解质, 其粉体利用甘氨酸-硝酸盐法制备。以化学计量比的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Gd_2O_3 为原料, 甘氨酸为燃料/络合剂, 加热搅拌形成凝胶后自点燃形成淡黄色絮状粉体, 收集至坩埚内。粉体于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中煅烧 2 h 后, 压制成圆片, 在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 10 h 获得致密电解质片。实验所用阳极粉末为 NiO-GDC(质量比 65 : 35)。

采用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)表征材料物相, 采用 GSAS 软件进行 Rietveld 精修。采用德国 Netzsch DIL 402C Expedit Classic 型热膨胀仪在 $30\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内测试 TEC。采用 van der Pauw 四电极法测试材料在 $300\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中的电导率。采用 Thermo ESCALAB 250XI 型光 X 射线电子能谱仪(XPS)测试 X 射线光电子能谱, 激发源采用 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6\text{ eV})$, 以 C1s 结合能(284.8 eV)为能量标准进行荷电校正。

1.2 电池制备与电化学测试

以 7%(质量分数)乙基纤维素的 α -松油醇溶液为黏结剂, 与阴极粉体混合均匀, 形成阴极浆料, 将浆料通过丝网印刷对称地涂在 GDC 的两侧(阴极/

GDC/阴极), 在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 获得对称半电池, 再用导电银胶划上网格线用以收集电流, 用于电化学阻抗谱(EIS)测试。采用电化学工作站(上海辰华 CHI660E)在 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行 EIS 测试, 频率设置为 $0.1\sim 1\times 10^5\text{ Hz}$, 交流幅值 10 mV 。单电池制备与对称电池类似, 将混合好的阳极浆料涂覆在 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的 GDC 上, $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h 后涂覆阴极, 继续在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h, 最后封装在刚玉陶瓷管的一端。阳极通以流速为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的干燥氢气, 阴极为环境空气, 在 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试单电池电流-电压(I - V)和电流-功率密度(I - P)曲线。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与稳定性

图 1 为在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 12 h 后 LBF、LSF、LCF 样品的 XRD 图谱及 Rietveld 精修图谱, 精修得到的 LBF、LSF、LCF 晶胞参数见表 1。XRD 分析表明, LBF 和 LSF 分别为 Pm-3m 立方相和 R-3c 菱方相。而 LCF 为 P21ma 正交和 Pcmn 菱方两相, 两相占比为 49 : 51。三者的不同结构可归因于其 t (公式(1))的差异; 代入不同位置的离子半径得到 LBF、LSF、LCF 的 t 分别为 1.02、0.97、0.95。LBF 的 t 更接近 1, 形成了相对稳定的立方结构, 而 LSF 与 LCF 的 t 相对远离 1, 晶格畸变为菱方和正交结构^[3, 17]。

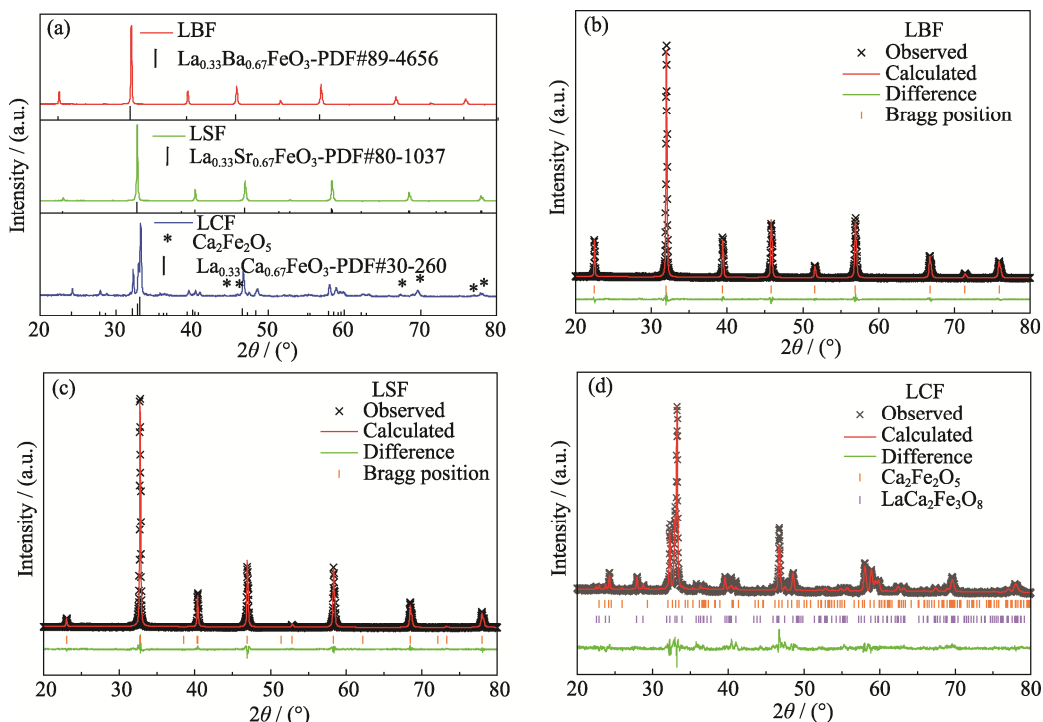


图 1 LBF、LSF、LCF 样品的(a) XRD 图谱及(b~d) XRD Rietveld 精修图谱

Fig. 1 (a) XRD patterns and (b~d) Rietveld refined XRD patterns of LBF, LSF and LCF samples

表 1 LBF、LSF 和 LCF 粉末的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of LBF, LSF and LCF powders

Sample	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	Volume/Å ³	R _{wp} /%	GOF
LBF	Pm-3m	3.964	3.964	3.964	62.264	8.59	1.28
LSF	R-3c	5.480	5.480	13.428	349.249	8.12	1.62
LCF-1	P21ma	5.450	11.265	5.560	341.347	14.33	2.12
LCF-2	Pcmn	5.425	14.775	5.593	448.293	14.33	2.12

另外 Ba²⁺(1.61 Å)和 Sr²⁺(1.44 Å)的离子半径大于 La³⁺(1.36 Å), 被半径较大的离子取代有助于晶格膨胀和结构稳定, 使得 LBF、LSF 可容纳更多离子半径较大的铁离子($r_{\text{Fe}^{3+}}=0.645 \text{ Å}$, $r_{\text{Fe}^{4+}}=0.585 \text{ Å}$)。而低价态离子增多可抑制 SOFC 阴极运行过程中的热还原反应和界面扩散反应^[20]。

图 2(a~c)为 LBF、LSF、LCF 粉末分别在 800 °C 5% CO₂-空气气氛中煅烧 10 h 以及 800 °C 空气中煅烧 72 h 的 XRD 图谱, 对比后并未发现新相, 由此可见 LBF、LSF、LCF 具有良好的热稳定性。这可归因于钙钛矿本身具有良好的结构稳定性, 其中的金属离子与氧离子间存在较强的相互作用, 使得金属离子牢牢地锁定在晶体结构中, 抑制了离子的迁移重组。此外阴极材料需要具有良好的 CO₂ 耐受性, 避免阴极表面生成的碳酸盐影响结构稳定和催化活性。测试结果表明, 在 CO₂ 占比较高的气氛下 LBF、LSF、LCF 并未与 CO₂ 发生反应生成 BaCO₃、SrCO₃、

CaCO₃, 呈现良好的抗 CO₂ 毒化能力。这主要是因为三种材料本身具有很好的热稳定性且 A 位离子之间尺寸差异较小, 使得其位置上的阳离子不易迁移偏析至材料表面生成金属氧化物并与 CO₂ 反应, 同时 A 位 La 元素也在一定程度上提升了材料的抗 CO₂ 毒化能力。

2.2 热膨胀与化学兼容性

图 2(d)为 LBF、LSF、LCF 阴极材料在 30~1000 °C 范围内的 TEC 曲线, LBF、LSF、LCF 的平均 TEC 分别为 2.54×10^{-5} 、 2.03×10^{-5} 、 $1.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。LBF 和 LSF 分别在 400 和 600 °C 左右出现拐点, 这是因为随着温度升高, 材料内部的晶格氧释放, 氧空位浓度增大, 使得 TEC 增大。此外, LCF 的 TEC 与常用电解质(如 GDC($1.18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^[21]、YSZ($1.03 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^[22]、LSGM($1.13 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)^[23])相近。LCF 的 TEC 较低的主要原因为: 1) Ca 元素取代使得钙钛矿材料的晶格结构可能变得更加紧凑和稳定, 减小了由温度升高导致的原子位移; 2) 离子半径较小的 Ca²⁺导致离子键合增强, 进而造成 TEC 减小。

为表征阴极与电解质的化学兼容性, 将 LBF、LSF、LCF 粉末与 GDC 粉末按照 1 : 1 质量比混合, 在 1100 °C 煅烧 5 h 后测试样品的 XRD 图谱。图 2(e)中, 煅烧后 LBF-GDC、LSF-GDC、LCF-GDC 的 XRD 谱峰皆属于单相结构, 没有出现新的衍射峰, 表明 LBF、LSF、LCF 与 GDC 在 1100 °C 具有良好的化学兼容性。这主要归因于三种 Fe 基钙钛矿材料内部

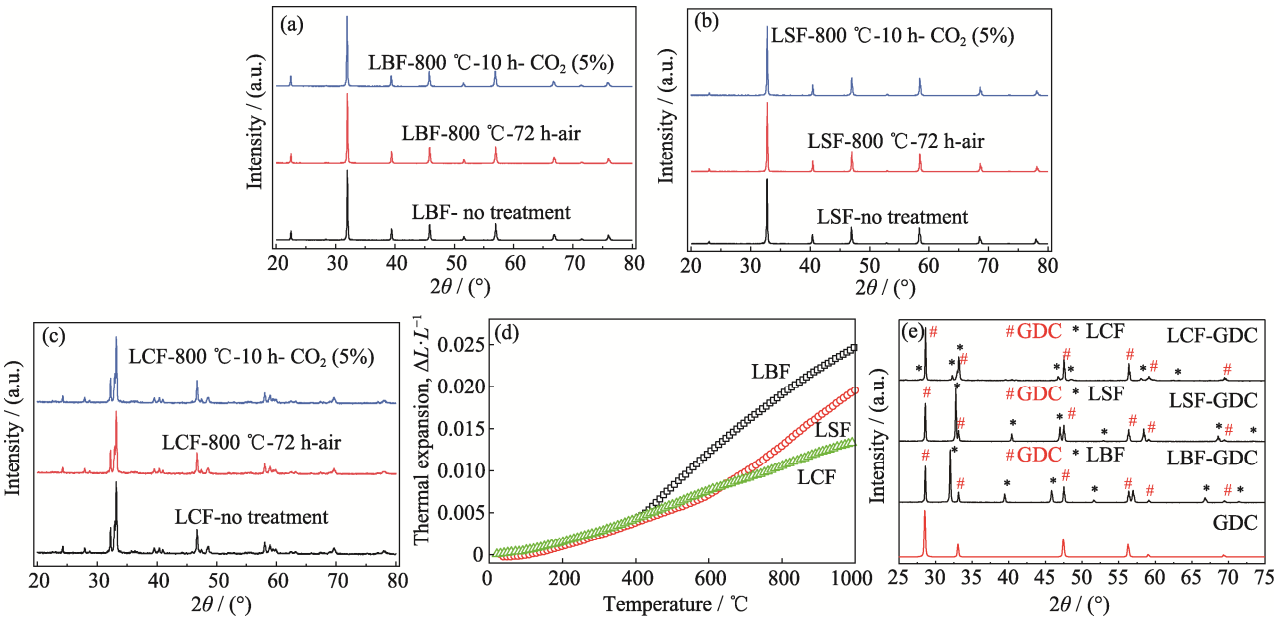


图 2 LBF、LSF、LCF 样品的稳定性及其与 GDC 的兼容性

Fig. 2 Stability of LBF, LSF and LCF samples and their compatibility with GDC

(a-c) XRD patterns of (a) LBF, (b) LSF and (c) LCF calcined in 5% CO₂-air at 800 °C for 10 h, and calcined in air at 800 °C for 72 h;
(d) Thermal expansion curves of LBF, LSF and LCF; (e) XRD patterns of LBF-GDC, LSF-GDC and LCF-GDC calcined at 1100 °C for 5 h

的金属离子具有较低的化学反应性, 在高温环境下与 GDC 接触不易发生反应生成新的物质, 此外钙钛矿结构的阴极和萤石结构的电解质可能更容易保持各自晶体结构的独立性。

2.3 O 与 Fe 元素的化学状态

图 3 为 LBF、LSF、LCF 的 XPS 图谱, 不同材料的 O1s 和 Fe2p 峰的结合能及其峰面积占比列于表 2。图 3(a~c)为 O1s XPS 图谱, 其中结合能较低(529.03~529.15 eV)的特征峰对应材料中的晶格氧(O_{lat}), 结合能较高(531.50~531.87 eV)的特征峰对应材料表面的吸附氧(O_{ad}), 结合能最高的特征峰对应样品中的水^[24]。 O_{ad} 占比($\text{O}_{\text{ad}}/(\text{O}_{\text{ad}}+\text{O}_{\text{lat}})$)的大小顺序为 $\text{LSF}>\text{LBF}>\text{LCF}$ 。阴极材料的氧空位浓度主要与氧还原过程中的 O_{ad} 有关, 随着温度升高, 键合强度较弱的 O_{ad} 容易从材料表面脱落进而产生氧空位。此外, 图 3(d~f)的 Fe2p XPS 图谱均为双峰, Fe^{3+} 与 Fe^{4+} 在样品中共存^[25]。 Fe^{3+} 占比的大小顺序为 $\text{LSF}>\text{LBF}>\text{LCF}$, 与 O_{ad} 占比顺序一致(O_{ad} 含量与 Fe^{3+} 占比正相关)。这说明 LSF 和 LBF 的 Fe^{3+} 更多, 与 XRD 分析得到 LSF 和 LBF 拥有更多较大离子半

径的 Fe^{3+} 相印证。

2.4 材料的电导率分析

图 4(a)为 LBF、LCF 和 LSF 的电导率(σ)随温度(300~800 $^{\circ}\text{C}$)的变化曲线, LBF 与 LSF 的电导率都随着温度的升高先升高再降低, 导电行为呈现半导体导电到金属导电的转变, 在特征温度下 σ 分别为 12.5(LBF)、404.4 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (LSF)。而 LCF 在整个温度区间内呈现半导体的导电行为, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时 σ 为 10.3 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。LBF、LCF 的 σ 与报道的同类型钙钛矿相似, 如 $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ (11 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 450 $^{\circ}\text{C}$)^[26]、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (9.4 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 590 $^{\circ}\text{C}$)^[27]。LSF 电导率远高于同类型 Sr 取代的 Fe 基钙钛矿, 相比 Co 基阴极(如 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (16 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 700 $^{\circ}\text{C}$)^[28]、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (35 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 700 $^{\circ}\text{C}$)^[29]、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (20 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 700 $^{\circ}\text{C}$)^[29])也毫不逊色。LSF 电导率较高的原因首先是其 O_{ad} 占比较高, 会生成更多氧空位作为电子载流子, 其次是加入 Sr^{2+} 使得导带向上移动, 价带向下移动, 能带结构的变化让更多电子能够参与导电过程。另外, 图 4(b)为电导率的 Arrhenius 关系图。

表 2 LBF、LSF 和 LCF 样品中 O1s 和 Fe2p 的结合能及离子面积含量百分比

Table 2 Binding energies of O1s and Fe2p and the ionic area content percentages in LBF, LSF and LCF samples

Sample	$\text{O}_{\text{ad}}/\text{eV}$	$\text{O}_{\text{lat}}/\text{eV}$	Fe^{3+}/eV	Fe^{4+}/eV
LBF	531.77(70.40%)	529.13(29.60%)	710.25; 723.25(55.85%)	712.69; 725.57(44.15%)
LSF	531.87(71.67%)	529.03(28.33%)	710.29; 723.59(62.71%)	712.12; 724.95(37.29%)
LCF	531.50(66.93%)	529.15(33.07%)	710.18; 723.17(45.36%)	712.15; 725.40(54.64%)

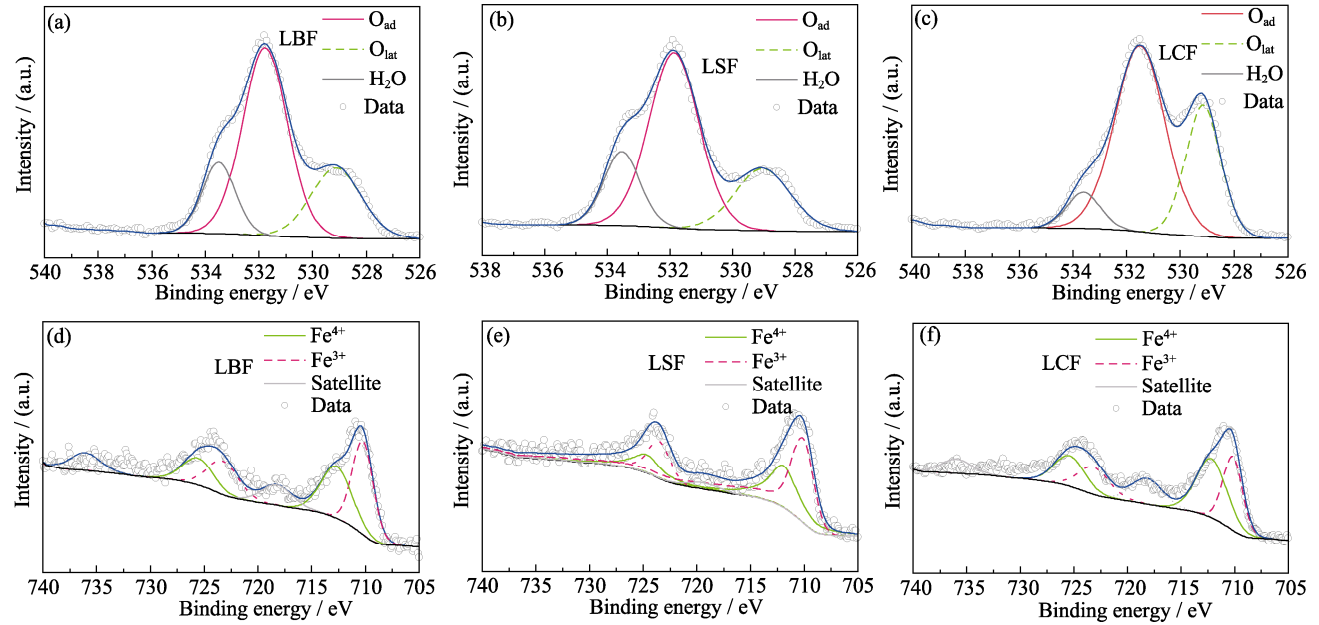


图 3 LBF、LSF、LCF 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of LBF, LSF and LCF
(a-c) O1s and (d-f) Fe2p of (a, d) LBF, (b, e) LSF and (c, f) LCF

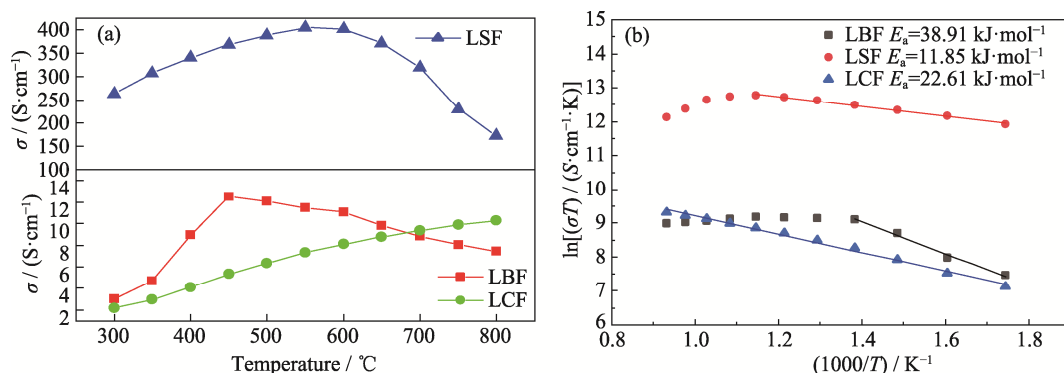


图 4 LBF、LSF、LCF 的电导率和 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Conductivities and Arrhenius curves of LBF, LSF and LCF

(a) Temperature dependence of electrical conductivity; (b) Arrhenius curves

根据公式(2)计算 LBF、LSF、LCF 的活化能 E_a :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

其中, A 为材料常数, T 为绝对温度(K), E_a 为活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), k 为玻尔兹曼常数 ($1.38\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)^[30].

LBF、LSF、LCF 的 E_a 分别为 38.91、11.85、22.61 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化能越小, 电子传输性能越好, 因此 Sr 取代对电导率和活化能都有极大的改善作用。

2.5 材料的阻抗分析

图 5(a~c)为 LBF、LSF、LCF 的 EIS 谱图。三个阴极的 EIS 谱图可用 $LR_0(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 的等效电路有效模拟。如图 5(d)所示, 其中 L_1 为电感, R_0 为导线、电解质和电极造成的欧姆电阻, R_1 为高频极化电阻, R_2 为低频极化电阻, CPE 为常相元件。对比三

者的 EIS 曲线发现在相同温度下 ASR 大小为 $\text{LSF} < \text{LBF} < \text{LCF}$ 。LSF 和 LBF 在 800 °C 时 ASR 分别为 0.022 和 0.027 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 明显小于 LCF (0.351 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), 这表明 Sr、Ba 元素的取代对 ORR 的催化活性有显著的促进作用。此外, 700 °C 时 LSF (0.073 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) 和 LBF (0.090 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) 的 ASR 均小于 0.100 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 且二者同温度条件下的 ASR 小于同类型的 Co 基阴极 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (0.109 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 700 °C)^[31]。图 5(e)为 LBF、LSF、LCF 的 ASR 的 Arrhenius 拟合曲线, LBF、LSF、LCF 的 E_a 分别为 118.5、111.2、129.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 ASR 规律一致。 E_a 越小越有利于 O^{2-} 传输, 进一步说明 Sr、Ba 元素取代对于 ORR 的促进作用优于 Ca。这主要有两方面原因: 一是 LBF 的立方结构和 LSF 的菱方

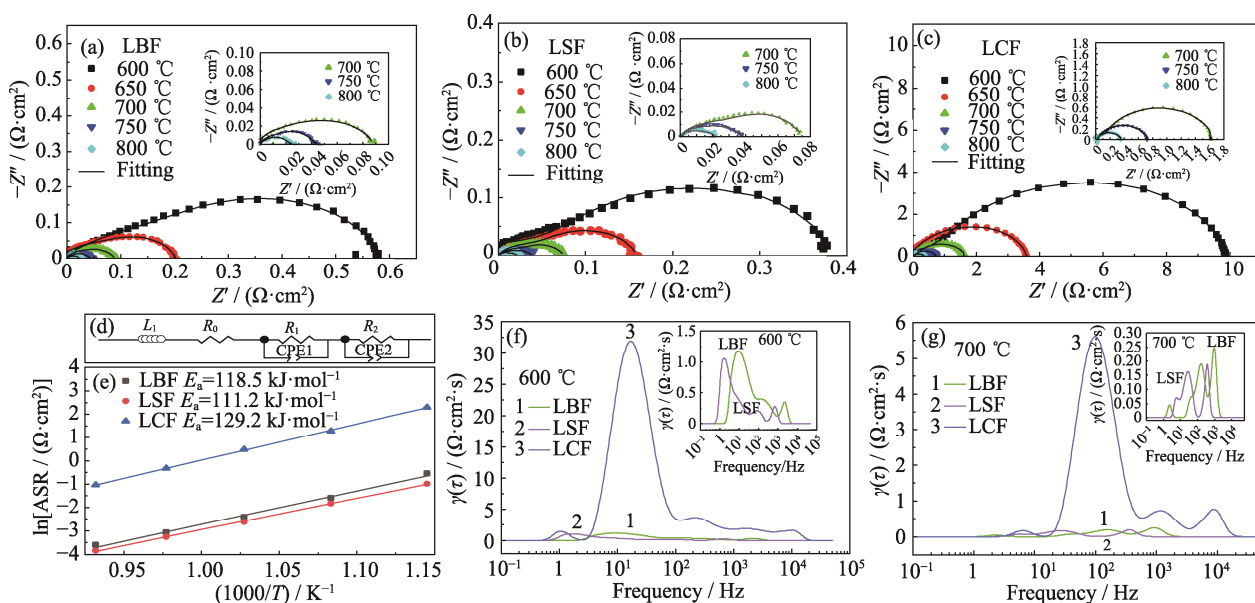


图 5 LBF、LSF、LCF 的对称电池阻抗

Fig. 5 Impedance of symmetric cells for LBF, LSF and LCF

(a-c) EIS results of LBF, LSF and LCF cathodes at different temperatures; (d) Equivalent circuit;

(e) Corresponding Arrhenius plots of the ASR; (f, g) DRT curves of EIS at 600 and 700 °C

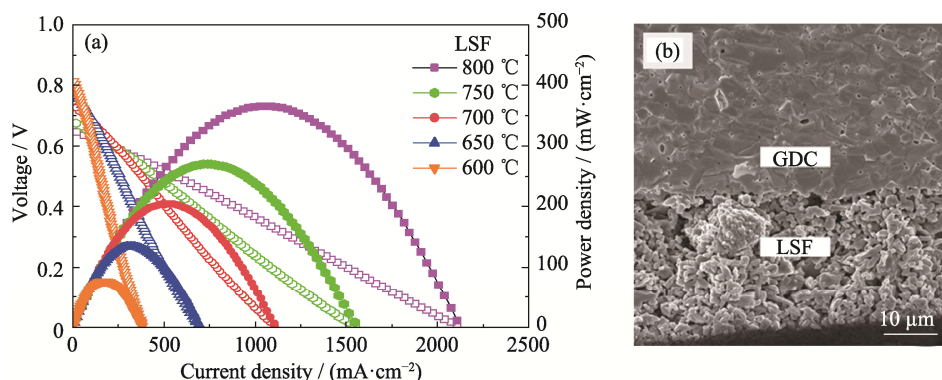


图 6 LSF 为阴极的单电池性能

Fig. 6 Performance of the single cell using LSF cathode

(a) I - V and I - P curves at 600–800 °C; (b) Cross-sectional SEM image of the LSF and GDC after performance test

结构的离子传输通道短于 LCF, 离子传输通道较短对于 ORR 有明显的提升; 二是 Ca 离子半径小于 La、Ba、Sr, LCF 的 A 位与 B 位阳离子尺寸差异较小, 降低了材料的间隙氧浓度(三者的 O_{ad} 占比大小顺序为 $\text{LSF} > \text{LBF} > \text{LCF}$), 导致 O_2 的吸附和解离受到阻碍。

图 5(f, g)给出了三种材料在 600、700 °C 的阻抗谱图的弛豫时间分布(DRT)图, 其中 LCF 的三个区域均存在较大的峰面积, 尤以中频部分峰面积最大, 表明阴极表面处的氧吸附和解离是制约 LCF 的 ORR 的关键因素。对比 LBF 和 LSF 的拟合图可以发现在 600 °C 时中低频部分峰面积较大, 说明此时 ASR 主要来自 O_2 的传输和解离^[32]。700 °C 时中高频部分峰面积较大, 说明此时电荷转移和 O^{2-} 传导成为制约二者 ASR 的关键^[18]。综上, 尽管 Ca 取代降低了 TEC, 但劣化了催化活性。而 LBF、LSF 具有优异的 ORR 活性, 尤其 LSF 还具有较高的 σ , 表明 LSF 具有作为 SOFC 阴极的潜力。

2.6 SOFC 性能及其微观形貌

综合对比 LBF、LSF、LCF 的各项性能, 发现 LSF 的相结构稳定, ASR 最小, 并且电导率远高于 LBF、LCF。为进一步验证 LSF 作单电池阴极的电化学性能, 以 LSF 为阴极、300 μm 厚的 GDC 为支撑电解质制备了单电池, 并以 H_2 为燃料测试其在 600~800 °C 范围内的 I - V 和 I - P 曲线(图 6(a)), 在 800、750、700 °C 的开路电压分别为 0.65、0.68、0.73 V, 最大功率密度分别为 364.9、269.9、204.2 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 明显高于 Co 基阴极材料 $\text{YBaCo}_{3.2}\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_{7+\delta}$ ($237 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 800 °C)^[33]。电流密度和功率密度均随温度的升高而升高, 其原因是温度升高会提高电解质氧离子的电导率和气体扩散速率^[18, 34-35]。单电池性能测试后 LSF 与 GDC 的横截面微观形貌如图 6(b)所示。阴极与电解质接触紧密、界面清晰, 再

次说明 LSF 与 GDC 具有良好的化学兼容性, 且煅烧温度合适, 电解质致密没有裂纹。

3 结论

为探索 Ca、Sr、Ba 大量取代 La^{3+} 对 $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ 阴极 ORR 催化活性的影响, 本研究采用固相法合成了铁基钙钛矿阴极 LBF、LSF、LCF, 探究了 Ba、Sr、Ca 元素取代对材料晶体结构及电化学性能等的影响。

1) Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 对晶体结构有显著影响, LBF 为立方相, LSF 为菱方相, LCF 为正交和菱方的复合相。晶体结构的不同也带来了材料 TEC 和电导率的差异性, LCF 具有最小的 TEC ($1.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), LSF 具有最高的电导率 ($404.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

2) LBF、LSF 和 LCF 阴极在空气和 CO_2 气氛下都表现出优异的稳定性, 这主要归因于 Fe 基钙钛矿晶体结构的稳定性, 同时材料与 GDC 电解质在高温下具有非常好的化学兼容性。

3) Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 取代对材料的催化活性即氧的吸附和解离能力有显著影响, LSF 和 LBF 具有低的 ASR, 在 800 °C 时 ASR 仅为 0.022 和 $0.027 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

综合 LBF、LSF、LCF 的多方面性能, 发现离子半径较大的 Ba^{2+} 取代可稳定 Fe 基钙钛矿阴极的相结构并生成对称性良好的立方钙钛矿相, Ca^{2+} 可以有效调节材料的 TEC, 使阴极的 TEC 更接近常用电解质, 大量引入 Sr^{2+} 可显著提升阴极的电导率和 ORR 催化活性。总之, 结合三种碱土金属离子在钙钛矿结构中取代的不同特性为开发新的 SOFC 阴极提供了更多的研究思路。

参考文献:

[1] NDUBUISI A, ABOUALI S, SINGH K, *et al.* Recent advances,

- practical challenges, and perspectives of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(5): 2196.
- [2] CHEN Z, JIN F, LI M, *et al.* Double perovskite $\text{Sr}_2\text{CoFeO}_{5+\delta}$: preparation and performance as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(3): 337.
 - [3] SAMREEN A, ALI M S, HUZAIFA M, *et al.* Advancements in perovskite-based cathode materials for solid oxide fuel cells: a comprehensive review. *The Chemical Record*, 2023, **24**(1): e202300247.
 - [4] SONG Y, CHEN Y, XU M, *et al.* A cobalt-free multi-phase nanocomposite as near-ideal cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells developed by smart self-assembly. *Advanced Materials*, 2020, **32**(8): 1906979.
 - [5] WANG J, ZHANG D, LIU T, *et al.* Self-assembled FeRu bimetallic nanocatalysts for efficient and durable mutual $\text{CO}-\text{CO}_2$ conversion in a reversible solid oxide electrochemical cell. *Science China Materials*, 2024, **67**(5): 1471.
 - [6] PAN J, MA G, SONG L, *et al.* High stability/catalytic activity Co-based perovskite as SOFC anode: *in-situ* preparation by fuel reducing method. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(8): 911.
 - [7] ZHANG B, ZHANG S, HAN H, *et al.* Cobalt-free double perovskite oxide as a promising cathode for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(6): 8253.
 - [8] CRUMLIN E J, AHN S J, LEE D, *et al.* Oxygen electrocatalysis on epitaxial $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite thin films for solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(7): F219.
 - [9] ZHOU W, RAN R, SHAO Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review. *Journal of Power Sources*, 2009, **192**(2): 231.
 - [10] QI S, CHEN Y, LIN Z, *et al.* $\text{PrSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ as cobalt-free cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. *Materials Letters*, 2020, **279**: 128489.
 - [11] ZHOU Q, CHENG Y, LI W, *et al.* Investigation of cobalt-free perovskite $\text{Sr}_2\text{FeTi}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ as new cathode for solid oxide fuel cells. *Materials Research Bulletin*, 2016, **74**: 129.
 - [12] ZHOU Q, CHEN L, CHENG Y, *et al.* Cobalt-free quintuple perovskite $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ as a novel cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2016, **42**(8): 10469.
 - [13] WANG C, MIAO H, ZHANG X, *et al.* On Fe-based perovskite electrodes for symmetrical reversible solid oxide cells – a review. *Journal of Power Sources*, 2024, **596**: 234112.
 - [14] ZHOU Q, XU L, GUO Y, *et al.* $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(16): 11963.
 - [15] HOU S E, AGUADERO A, ALONSO J A, *et al.* Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(13): 5478.
 - [16] PETRIC A, HUANG P, TIETZ F. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 719.
 - [17] GOLDSCHMIDT V M. Die gesetze der krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 1926, **14**(21): 477.
 - [18] WANG Y C, WANG Y T, QI H Y, *et al.* Tuning the ORR catalytic activity of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ -based perovskite cathode for solid oxide fuel cells by doping with alkaline-earth metal elements. *Ceramics International*, 2024, **50**(3): 5818.
 - [19] ECILJA A, VIDAL K, LARRAÑAGA A, *et al.* Characterization of $\text{Ln}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Ln=La, Nd, Sm; M=Ba, Sr) perovskites as SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 2011, **201**(1): 35.
 - [20] HUNG M H, RAO M V M, TSAI D S. Microstructures and electrical properties of calcium substituted LaFeO_3 as SOFC cathode. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **101**(2/3): 297.
 - [21] ZHOU Q, ZHANG X, WANG Y, *et al.* A thermal-expansion offset to cobalt-based cathode materials for solid oxide fuel cells. *Next Energy*, 2024, **5**: 100168.
 - [22] HROVAT M, HOLC J, KOLAR D. Thick film ruthenium oxide/yttria-stabilized zirconia-based cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1994, **68**: 99.
 - [23] WANG J Q, ZHOU D F, GAO J Q, *et al.* Effect of A/B-site non-stoichiometry on the structure and properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ solid electrolyte in intermediate - temperature solid oxide fuel cells. *ChemElectroChem*, 2018, **5**(4): 665.
 - [24] BAI J, ZHOU D, ZHU X, *et al.* *In-situ* segregation of A-site defect ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$) $_{0.90}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ to form a high-performance solid oxide fuel cell cathode material with heterostructure. *Ceramics International*, 2023, **49**(4): 5687.
 - [25] PEI Y, WANG H, GONG J, *et al.* Co and Hf co-doped BaFeO_3 cathode with obviously enhanced catalytic activity and CO_2 tolerance for solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(89): 37945.
 - [26] DONG F, CHEN D, CHEN Y, *et al.* La-doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**: 15071.
 - [27] WEI B, LU Z, HUANG X, *et al.* Synthesis, electrical and electrochemical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode. *Journal of Power Sources*, 2008, **176**: 1.
 - [28] UNGER L S, NIEDRIG C, WAGNER S F, *et al.* Yttrium doping of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ part I: influence on oxygen permeation, electrical properties, reductive stability, and lattice parameters. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(5): 2378.
 - [29] ZHANG W, ZHANG L, GUAN K, *et al.* Effective promotion of oxygen reduction activity by rare earth doping in simple perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2020, **446**: 227360.
 - [30] MOHSIN M, YOUSAF A, RAZA R, *et al.* Highly conducting perovskite structured (M-SrCoFeO $_{3-\delta}$, M=Ce, Ba) cathode for solid oxide fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **791**: 248.
 - [31] ZHANG T, CHEN H, XIAO C, *et al.* Comparative investigation of composition, microstructure and property influences on electrocatalysis of two representative cathodes: $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ versus $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, **975**: 118735.
 - [32] LUO Y, ZHANG D, LIU T, *et al.* *In situ* exsolution of quaternary alloy nanoparticles for CO_2 -CO mutual conversion using reversible solid oxide cells. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(40): 2403922.
 - [33] ZHOU Q, SHI Y, HU J, *et al.* Preparation, characterization, and electrochemical properties of $\text{YBaCo}_{3.4}\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{7+\delta}$ and $\text{YBaCo}_{3.2}\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_{7+\delta}$ cathodes for IT-SOFCs. *Ceramics International*, 2014, **40**(8): 13481.
 - [34] SUN Y, YAO C, ZHANG Z, *et al.* Non-metal doping enhances oxygen reduction kinetics and CO_2 tolerance of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite as high-performance cathodes for solid oxide fuel cells. *Fuel*, 2024, **378**: 132917.
 - [35] GOU Y, LI G, REN R, *et al.* Pr-doping motivating the phase transformation of the $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ perovskite as a high-performance solid oxide fuel cell cathode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**: 20174.