

构型熵工程增强双钙钛矿型氧电极抗 Cr 中毒能力

王哲¹, 郝鸿儒¹, 吴宗辉¹, 徐玲玲², 吕喆¹, 魏波¹

(1. 哈尔滨工业大学 物理学院, 黑龙江省先进量子功能材料与传感器件重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFCs)作为一种高效清洁的发电装置, 其阴极性能对于电池的商业化应用来说至关重要。其中阴极表面的阳离子偏析会对电池的性能和稳定性产生不利影响。双钙钛矿氧化物 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC) 是一种高活性阴极, 但其依然存在偏析显著和 Cr 耐受力不足问题。为提高阴极稳定性, 本研究设计了由 PBCC 衍生的 A 位中熵双钙钛矿阴极材料 $\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (ME-PBCC), 并系统探究了其在含 Cr 气氛下的偏析情况及耐 Cr 性能。与传统 PBCC 阴极相比, ME-PBCC 材料表面的 BaCrO_4 和 Co_3O_4 偏析得到了显著抑制, 这归因于其具有较高的构型熵。电导弛豫(ECR)和电化学交流阻抗谱(EIS)结果表明, ME-PBCC 阴极的电化学稳定性得到了明显提高。中熵阴极在 Cr 沉积 48 h 后的氧表面交换系数 k_{chem} 从 $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 降至 $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 其 k_{chem} 减小量明显低于 PBCC (从 $7.3 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 降至 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。此外, 在 700 °C 含 Cr 空气中处理 48 h 后的 EIS 结果显示, ME-PBCC 的极化电阻(R_p)仅为 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显小于 PBCC 的 $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 证实了中熵阴极的运行稳定性与耐 Cr 能力显著提高。本研究提供了一种具有应用前景的 SOFCs 阴极材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 双钙钛矿阴极; 构型熵; 阳离子偏析; 耐 Cr 性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1341-08

Enhancing Cr-tolerance Ability of Double Perovskite Cathodes through Configuration Entropy Engineering

WANG Zhe¹, HAO Hongru¹, WU Zonghui¹, XU Lingling², LÜ Zhe¹, WEI Bo¹

(1. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Advanced Quantum Functional Materials and Sensor Devices, School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: Solid oxide fuel cells (SOFCs) are a kind of highly efficient and clean power generation devices whose cathode performance is critically important for the commercial application of the entire cell. Cation segregation on the surface of cathodes significantly affects the performance and operational stability. The double perovskite oxide $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC), a highly active cathode, still suffers from serious surface segregation and insufficient Cr-tolerance ability. In order to improve the stability of cathode, an A-site medium-entropy double perovskite oxide $\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (ME-PBCC) derived from PBCC was prepared, and its segregation behavior

收稿日期: 2024-12-27; 收到修改稿日期: 2025-02-02; 网络出版日期: 2025-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(22279025, 21773048, 52472195); 中央高校基础研究基金(2023FRFK06005, HIT.NSRIF202204) National Natural Science Foundation of China (22279025, 21773048, 52472195); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2023FRFK06005, HIT.NSRIF202204)

作者简介: 王哲(1998-), 男, 博士研究生. E-mail: 1020881070@qq.com

WANG Zhe (1998-), male, PhD candidate. E-mail: 1020881070@qq.com

通信作者: 魏波, 教授. E-mail: bowei@hit.edu.cn

WEI Bo, professor. E-mail: bowei@hit.edu.cn

in Cr-containing atmosphere was systematically investigated. Compared with traditional PBCC cathode, segregation of BaCrO_4 and Co_3O_4 on the surface of ME-PBCC is significantly suppressed, which is attributed to its higher configurational entropy. Electrical conductivity relaxation (ECR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results indicate that electrochemical stability of the ME-PBCC cathode has been significantly improved. Among the improvements, after Cr deposition for 48 h, the oxygen surface exchange coefficient k_{chem} of the medium-entropy cathode decreases from $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ to $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, with the reduction of k_{chem} significantly lower than that of PBCC (which decreases from $7.3 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ to $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Furthermore, the EIS results after treatment in Cr-containing air at 700°C for 48 h show that the polarization resistance (R_p) of ME-PBCC is only $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is lower than $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ of PBCC, confirming that the medium-entropy cathode has significantly improved operational stability and Cr resistance. This study demonstrates that ME-PBCC is a promising cathode material for SOFCs.

Key words: solid oxide fuel cell; double perovskite cathode; configuration entropy; cation segregation; chromium tolerance

SOFCs 可以将化学能直接转化为电能, 具有清洁高效等优点, 受到了越来越多的关注^[1-2]。SOFCs 要实现商业化应用, 必须具备足够长时间的运行稳定性。传统 SOFCs 通常在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温范围内运行, 但是 SOFCs 电堆在长时间高温运行过程中往往会出现性能衰退, 其中阴极 Cr 中毒被认为是导致电堆性能下降的关键因素^[3-6]。这是由于电堆中广泛使用 Fe-Cr 合金作为互连材料, 在高温氧化气氛下会产生挥发性 CrO_3 和 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 蒸气。这些物质会沉积在电极表面, 与电极材料发生反应, 破坏电极微结构并导致性能下降^[7-8]。例如, 离子-电子混合导体(MIEC) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 容易产生 SrO/BaO 偏析, Cr 沉积会对其产生严重影响^[9-10]。

MIEC 型双钙钛矿氧化物 $\text{LnBaCoO}_{5+\delta}$ (Ln=Pr, La, Nd, Sm 等) 的碱土和稀土元素层交替排列使其具有较高的氧化还原活性^[11-14]。然而当运行环境中存在 Cr 蒸气时, $\text{LnBaCoO}_{5+\delta}$ 表面也会发生明显的阳离子偏析(例如 Ba 和 Co 离子), 一方面表面偏析出来的 Ba 元素会与 Cr 发生反应, 生成导电性较差的 BaCrO_4 , 另一方面越来越多的 Ba 从钙钛矿晶格中脱出, 破坏电极原有晶格结构, 最终导致电池性能大幅衰退^[15-16]。因此, 当下迫切需要开发有效的技术方法来提高阴极的耐 Cr 性, 相关研究主要集中于在连接体表面覆盖保护层、对电极材料进行元素掺杂和表面改性等方面^[17-18]。例如, Xie 等^[6]用 Ba 来取代 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 中的部分 La, 减少阴极表面生成的 SrCrO_4 , 进而提高电极运行过程中的结构稳定性。此外, Xiong 等^[19]采取表面调控和异质界面工程策略, 使用化学气相沉积(CVD)法制备出具有优异氧化还原活性和耐 Cr 性的 CeO_2 包覆的 LSCF($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) 阴极。近年来, 中高熵材

料因其独特的性质, 例如晶格畸变、多元素协同等效应, 而受到重视, 将中高熵概念与钙钛矿材料相结合的手段已成为设计先进 SOFC 阴极的有效方法^[20-21]。 ABO_3 型钙钛矿的构型熵 S_{config} 计算公式如下:

$$S_{\text{config}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \times \ln x_i \quad (1)$$

其中, R 为摩尔气体常数($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), n 为某一位置元素种类数量, x_i 为各元素在特定位置的摩尔分数^[22-23]。如果 S_{config} 大于 $1.5R$, 则认为材料是高熵材料; 如果 S_{config} 在 $1.0R \sim 1.5R$ 之间, 则为中熵材料^[24-25]。Yang 等^[26]通过将五种元素引入 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 的 A 位中, 制备出 A 位高熵钙钛矿电极 $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, 该电极能够抑制 Sr 偏析进而提高电极稳定性。Li 等^[27]也设计出 $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Ba}_{0.2})\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 高熵阴极材料, 通过调节构型熵来抑制 Sr 偏析和 Cr 中毒。Shen 等^[28]对比测试两种构型熵的中熵阴极 ($\text{SrFe}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), 发现提高熵值有助于阴极在长期运行过程中保持稳定的 R_p 。

目前, 虽然中高熵钙钛矿材料已有报道, 但是对其偏析行为还缺乏系统研究。本研究以高性能 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC) 阴极材料为母体, 设计了五种稀土元素 A 位掺杂的中熵电极 $\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (ME-PBCC), 其构型熵为 $1.23R$ 。为探明中熵阴极的耐 Cr 性, 本研究通过扫描电子显微成像和拉曼光谱等表征技术对比了 PBCC 和 ME-PBCC 在含 Cr 气氛下的偏析行为。此外, 利用 EIS 和 ECR 技术有效评估了两阴极在含 Cr 污染气氛下的电化学性能。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用溶胶-凝胶法制备 PBCC 和 ME-PBCC 粉体, 所使用的药品均为分析纯, 购自阿拉丁公司。按照化学计量比称取 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于去离子水中。随后加入乙二胺四乙酸(EDTA)和柠檬酸(CA)络合剂并充分搅拌, 金属离子、EDTA、CA 的摩尔比为 1 : 1 : 1.5。用氨水将溶液 pH 调节至 7 附近, 于 80 °C 水浴加热至形成紫色黏性凝胶, 并将其放置在 200 °C 烘箱中干燥 12 h。最后将前驱体在 1100 °C 马弗炉中煅烧 5 h 得到所需纯相粉体。以 CA 为络合剂, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)粉体, 所得前驱体在 800 °C 下煅烧 4 h。称取 0.25 g SDC 粉末压制成 $\phi 13$ mm 的片体, 在 1400 °C 下烧结 4 h 得到致密电解质片。使用不锈钢模具 ($\phi 15$ mm)在 6 MPa 下对阴极样品粉末进行压制, 在 1150 °C 下烧结 10 h, 得到所需的致密样品片。再对片体表面进行抛光处理, 具体分两步进行: 第一阶段使用经酒精润湿的粒度为 1 μm 的氧化铝抛光粉, 对样品片表面抛光打磨 30 min; 第二阶段更换为 0.05 μm 抛光粉, 再次抛光 30 min, 以获得理想的抛光效果。将抛光后的片体放置于 Cr 空气气氛下进行高温处理, 以探究表面偏析情况。采用 Cr_2O_3 粉末作为 Cr 源放置在样品片周围, 并用干燥空气进行吹扫。

1.2 样品表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构。通过配备有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, Phenom Pro)来观察样品表面结构和形貌的演变和相应的元素成分。使用拉曼光谱仪(LabRam Horiba Jobin-Yvon)对电极表面的物质进行探测, 所用激光器波长为 532 nm。在 10 μm × 10 μm 的指定区域内, 以 0.15 μm 的步长进行拉曼(Raman)面扫描测试, 每个位置积分时间为 5 s。采用四探针直流法测试 ECR, 采用数字万用表(Keithley 7700)记录数据。测试时将氧分压(p_{O_2})从 1×10^{-4} Pa 突变至 2.1×10^{-4} Pa。

1.3 电化学测试

采用 EIS 技术研究 PBCC 和 ME-PBCC 阴极的电化学性能。将阴极粉体与有机黏结剂(内含 94.5% 松油醇和 5.5% 乙基纤维素, 均为质量分数)按照 6 : 4 的质量比进行混合研磨, 得到阴极浆料。将其涂覆在 SDC 电解质两侧中心处, 之后在 1000 °C 空气中煅烧

2 h 得到结构为电极|SDC|电极的对称电池。使用银浆作为集流体, 银丝附着在对称电池的两侧, 通过电化学工作站(Admiral Squidstat Plus)采集阻抗谱。在开路条件下进行电化学测试, 频率范围为 0.1 Hz~100 kHz, 信号振幅为 10 mV。在测试过程中, 用空气吹扫 Cr_2O_3 粉末来提供 Cr 源。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及物相分析

PBCC 和 ME-PBCC 的晶体结构如图 1(a)所示。较大的离子半径差异使稀土与碱土元素层在 c 轴方向交替排列, 形成 A 位有序的双钙钛矿型层状结构。ME-PBCC 是引入五种稀土元素在 A 位无序分布所构成的 A 位中熵结构。通过 XRD 对 PBCC 和 ME-PBCC 样品的物相进行检测。如图 1(b)所示, 母体材料 PBCC 及其衍生的 ME-PBCC 均表现为 P4/mmm 空间群的层状钙钛矿结构, 没有观察到其它杂质峰, 表明成功制备了中熵钙钛矿氧化物 ME-PBCC。图 S1 和图 1(c)分别为 PBCC 和 ME-PBCC 的 Rietveld 精修谱图, 可以发现实验和精修计算结果吻合度较高, 其中 PBCC 的晶胞参数($a=b=3.878$ Å, $c=7.628$ Å)大于 ME-PBCC($a=b=3.877$ Å, $c=7.606$ Å), 结果详见表 S1。这是因为引入的 Nd、Sm、Gd 的离子半径小于 Pr 的离子半径。

2.2 表面形貌及元素分析

为了清晰地观察样品表面的阳离子偏析情况, 对烧结致密的 PBCC 和 ME-PBCC 样品片表面进行抛光处理, 并观察微观形貌(图 2)。图 2(a, d)为两个样品片表面抛光处理后的 SEM 照片, 可以看出样品表面在抛光处理后变得光滑平整。图 S2 为初始状态下两个样品片的 EDS 元素分析结果, 其元素比例符合相应化学计量比。如图 2(b, e)所示, 在 700 °C 含 Cr 空气下处理 12 h 后, PBCC 表面偏析出两种形貌不同的颗粒。一种偏析颗粒的粒径尺寸较大, 表面粗糙且边界不清晰。之前研究^[16, 29]表明此类偏析物为 Co_3O_4 , 本研究也在后续的特征中验证了这一观点。另一种是数量较多、粒径尺寸较小且表面光滑的颗粒。而处理后的中熵样品 ME-PBCC 表面并没有出现像 Co_3O_4 这类较大尺寸的偏析物。尺寸较小颗粒的偏析程度也明显低于 PBCC, 这一现象可通过图 2(b, e)插图中两种样品表面偏析物的粒径分析结果来证实。ME-PBCC 偏析颗粒的平均粒径尺寸为 0.39 μm , 小于 PBCC 的 0.44 μm 。将温度进一步提高至 800 °C 后, 两种样品表面偏析物尺寸明显

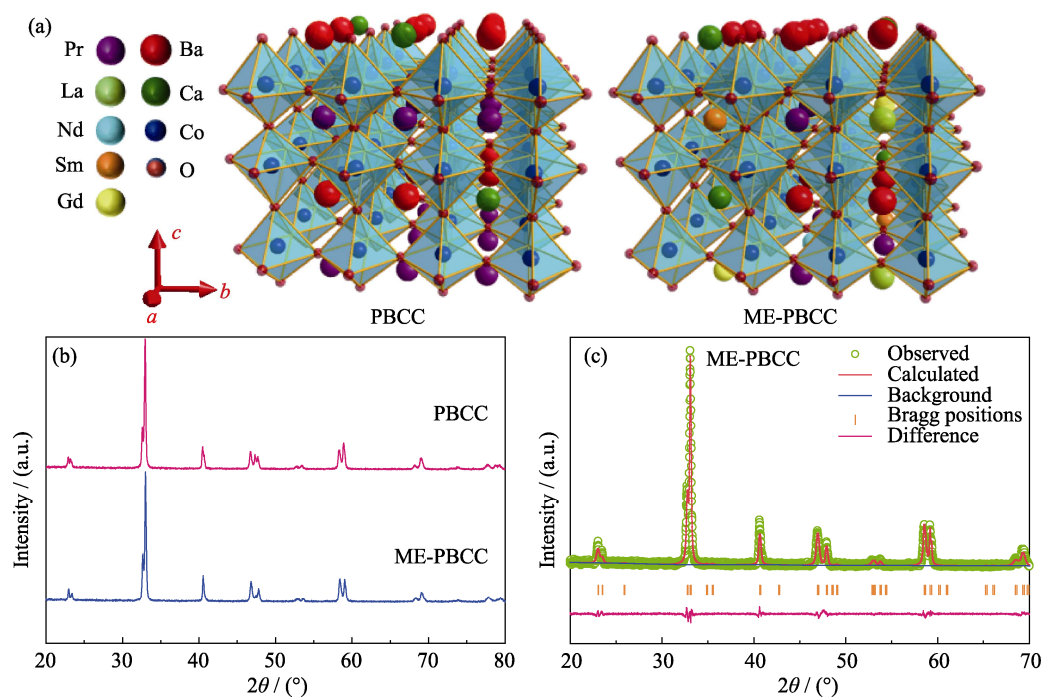


图 1 PBCC 和 ME-PBCC 的晶体结构和 XRD 图谱

Fig. 1 Crystal structures and XRD patterns of PBCC and ME-PBCC

(a) Schematic demonstrations of structures and (b) XRD patterns for PBCC and ME-PBCC; (c) Rietveld XRD pattern for ME-PBCC

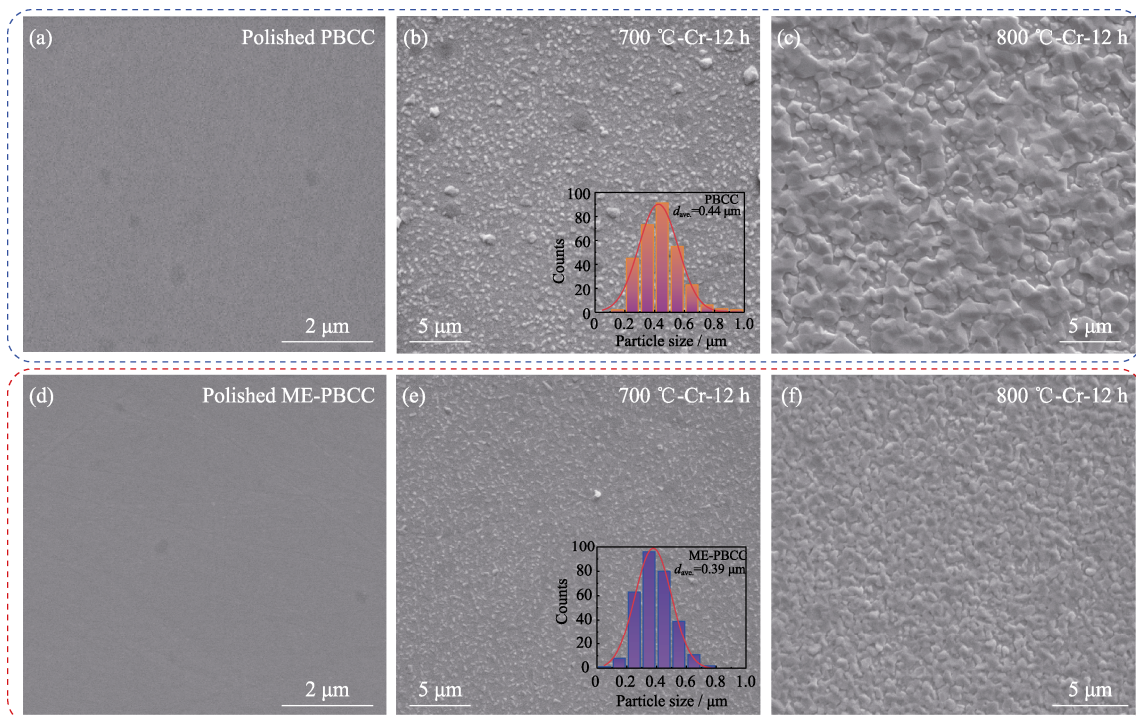


图 2 PBCC 和 ME-PBCC 片体在不同处理条件下的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of PBCC and ME-PBCC pellets treated under different conditions

(a-c) SEM images of PBCC after (a) polishing and heat treatment in dry Cr-containing air at (b) 700 and (c) 800 °C for 12 h;
 (d-f) SEM images of ME-PBCC after (d) polishing and heat treatment in dry Cr-containing air at (e) 700 and (f) 800 °C for 12 h.
 Inserts in (b, e): corresponding distributions of particle sizes

增大(图 2(c, f))。尤其是 PBCC 表面偏析颗粒间形成大面积的偏析区域。综上所述可以发现,无论是在 700 °C 还是 800 °C,中熵样品在含 Cr 气氛中的偏析程度明显低于 PBCC。

如图 3(a)所示,在 800 °C 含 Cr 空气下处理后, PBCC 的表面微观结构发生了显著变化,其上覆盖着大小为平方微米级的大面积光滑偏析物。通过对偏析物进行 EDS 点扫描来进一步探究偏析物的元

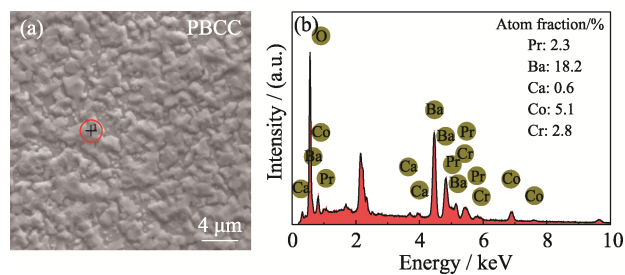


图 3 在 800 °C 含 Cr 空气条件下处理 12 h 后 PBCC 样品表面的 (a) SEM 照片及 (b) EDS 元素分析

Fig. 3 (a) SEM image and (b) corresponding EDS elemental analysis of the surface of PBCC sample after treatment in Cr-containing air for 12 h at 800 °C

素组分。对比图 3(b) 与图 S2 结果发现, 相较于 PBCC 的初始化学计量比, 该偏析物中 Ba 的原子占比明显偏高。同时还存在一定含量的 Cr, 推测该偏析物是 Cr 沉积后产生的富含 Ba 的产物。本研究后续 Raman 光谱测试显示出现了大量 BaCrO_4 信号, 该结果与上述推测吻合。

通过 EDS 面扫描技术探测样品表面偏析物的元素分布。为了使实验结果更加清晰明显, 选择偏析程度更大、在 800 °C 条件下处理的样品进行测试。图 4(a) 为 PBCC 的 EDS 元素分布图, 在其表面有明显的 Ba 富集现象。对比 SEM 照片不难发现, Ba 富集区域与大面积表面光滑偏析出现的区域位置一

致。同时在 Ba 富集区域内 Pr 和 Co 显著缺失。除了 Ba 以外, 还发现了几个明显的 Co 富集的偏析颗粒, 表明该偏析物为 Co_3O_4 。反观中熵样品 ME-PBCC 表面虽然也产生了一定量的偏析颗粒, 但是 Ba 富集区域相较 PBCC 而言并不明显 (图 4(b))。值得一提的是, 在 ME-PBCC 表面并没有发现 Co 富集的区域, 这也与 SEM 结果吻合。图 S3(a, b) 为两样品的其它元素分布图。此外, 图 4(c, d) 所示的 EDS 元素分析结果表明, ME-PBCC 表面 Cr 沉积含量为 0.4%, 明显低于 PBCC 的 0.9% (均为原子分数)。上述实验结果说明, 构型熵较高的中熵材料的耐 Cr 沉积性优于初始材料 PBCC。

2.3 Raman 光谱分析

通过 Raman 光谱技术进一步验证中熵材料的耐 Cr 性能, 其中红色区域的信号强度较高, 蓝色反之。根据图 5(a) 的 Raman 面扫描结果可以发现, 经过 800 °C 含 Cr 空气处理后, 在 PBCC 样品表面检测出大量的 Co_3O_4 和 CrO_4^{2-} 的 Raman 信号, 分别位于 698 和 864 cm^{-1} 附近。大量 CrO_4^{2-} 信号预示着在 PBCC 表面形成了较多的 BaCrO_4 。中熵样品与之形成鲜明对比, 如图 5(b) 所示, 无论是 Co_3O_4 还是 CrO_4^{2-} , 其信号强度和信号密度都明显低于 PBCC, 这也与先前的 SEM 和 EDS 结果相符。

对于 ME-PBCC 来说, 在其 A 位分布着多种离

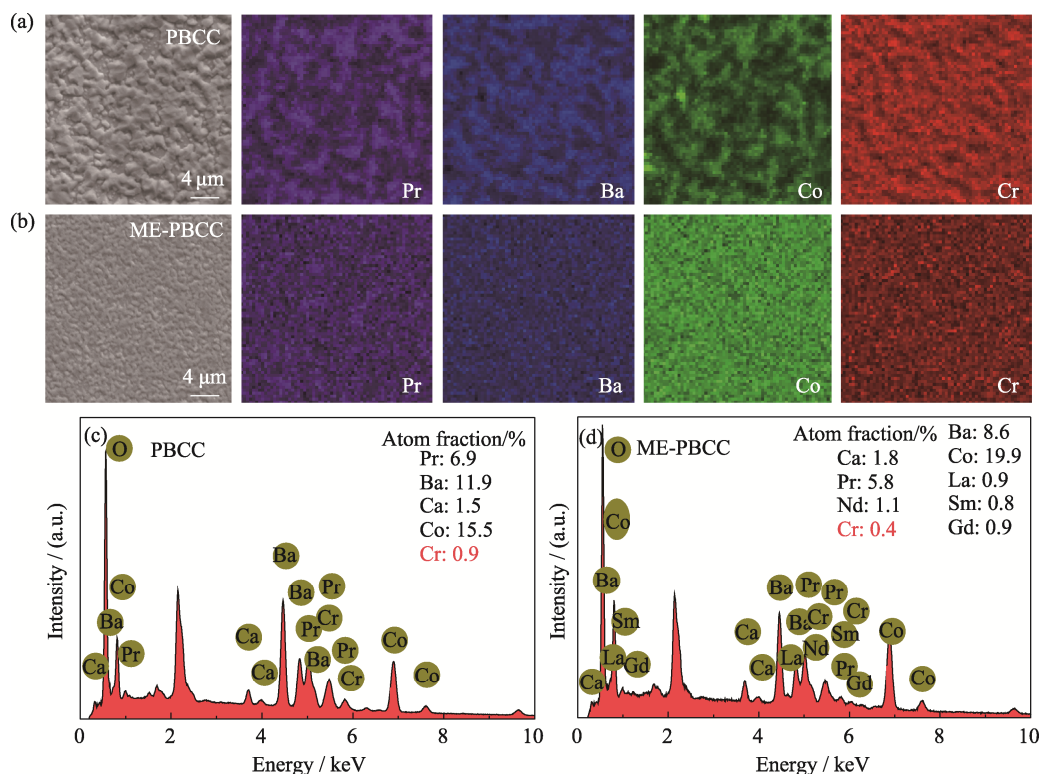


图 4 (a, c) PBCC 和 (b, d) ME-PBCC 表面的 (a, b) SEM-EDS 元素分布及 (c, d) 相关谱图

Fig. 4 (a, b) SEM-EDS elemental mappings and (c, d) corresponding spectra for the surface of (a, c) PBCC and (b, d) ME-PBCC

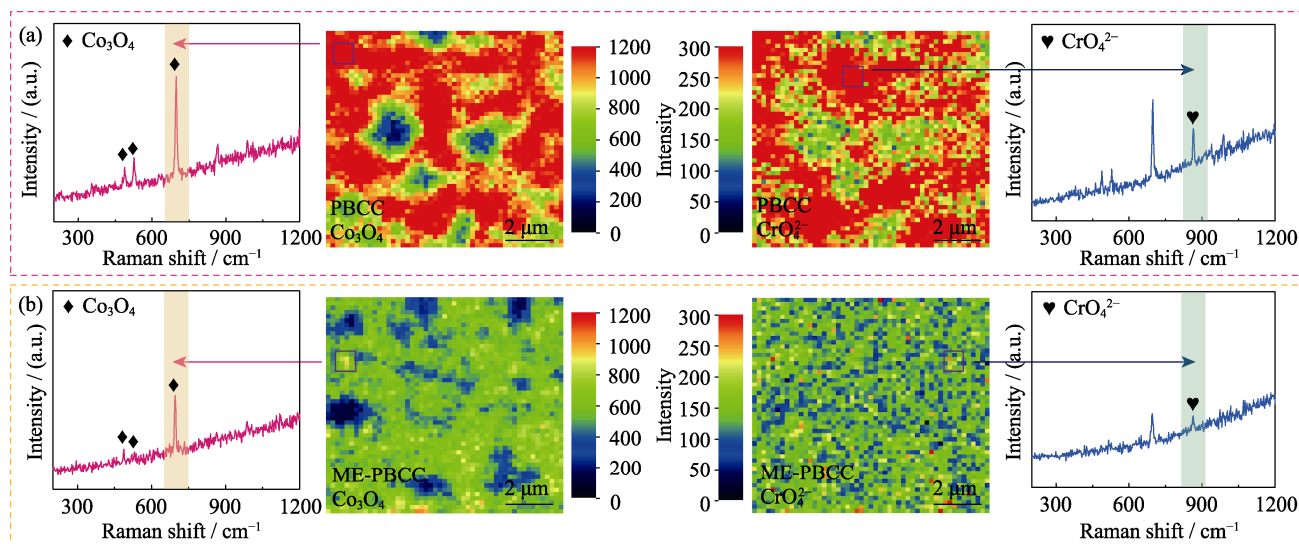


图 5 在 800 °C Cr 毒化 12 h 后(a) PBCC 和(b) ME-PBCC 样品片上 Co_3O_4 和 CrO_4^{2-} 的拉曼映射和相应谱图

Fig. 5 Raman mappings and corresponding spectra from marked points of Co_3O_4 and CrO_4^{2-} for

(a) PBCC and (b) ME-PBCC pellets after Cr-poisoning at 800 °C for 12 h

Colorful figures are available on website

子半径不同的阳离子。这些尺寸不同的阳离子随机分散在晶体结构中, 导致晶格发生扭曲和畸变, 从而出现局部应力场, 使原子迁移需要克服更高的能量壁垒。因此, 中高熵材料内部离子迁移速率变得十分缓慢。中熵材料凭借较高的构型熵所产生的晶格畸变效应和迟滞扩散效应, 能够有效地抑制晶格中 Ba 和 Co 阳离子向表面迁移, 提高结构稳定性, 从而减少电极表面生成的二次相物质^[30-33]。

2.4 电输运和电催化性质

通过 ECR 测试评估 PBCC 和 ME-PBCC 在 Cr 沉积前后的氧输运性能变化。图 6(a, b) 为两样品在 700 °C 下 Cr 沉积前后的归一化电导率随时间的变化曲线。可以发现两样品在含 Cr 空气中处理 48 h 之后, 电导率从开始变化到重新达到平衡稳定所需要的时间明显延长。其中 PBCC 在 Cr 处理后弛豫时间的延长量明显超过 ME-PBCC。对弛豫曲线拟合得到的氧表面交换系数(k_{chem})和体扩散系数(D_{chem})如图 6(c, d) 所示。Cr 沉积处理后, PBCC 的 k_{chem} 从 $7.3 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 下降到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。然而, ME-PBCC 从 $4.4 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 下降到 $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 降幅明显小于 PBCC。这表明两种样品在 Cr 沉积后, 表面都发生了不同程度的偏析, 生成了氧还原反应活性较差的二次相。这些偏析物占据了原有活性位点导致氧表面交换能力显著衰退。由于 ME-PBCC 氧化物的抗偏析能力显著提高, 其 k_{chem} 的衰减程度低于 PBCC, 具体体现在中熵样品的 k_{chem} 变化较小。图 6(d) 显示, ME-PBCC 凭借其特有的迟滞扩散效应, 能够很好地提高自身结构稳定性, 使其在 Cr 沉积后

的 D_{chem} 衰减程度也低于 PBCC。

通过测试两种阴极对称电池的 EIS 谱图来评估 PBCC 和 ME-PBCC 阴极的耐 Cr 性。在 700 °C 含 Cr 蒸气的条件下, 随着时间推移, 发现两个阴极的 R_p 都存在着不同程度的增长。这表明电化学性能发生退化, 可归因于表面沉积物的产生。通过图 7(a) 可以发现, PBCC 阴极 R_p 的增长速率及增长量明显大于 ME-PBCC。如图 7(b, c) 所示, PBCC 总 R_p 从 0 h 的 $0.048 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增长至测试 48 h 后的 $0.108 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 增长量为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对于中熵阴极来说, 增长量明显下降, 从 0 h 的 $0.042 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增长至测试 48 h 后的 $0.071 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 增长量不足 PBCC 的一半。为了深入探究含 Cr 气氛下阴极氧还原反应中间过程的变化情况, 采用弛豫时间分布技术(DRT)对 EIS 数据进行拟合分析。图 7(d, e) 分别为 PBCC 和 ME-PBCC 阴极的 EIS 谱图所对应的 DRT 曲线。DRT 图包含三个不同的区域, 分别为低频区(P_{LF})、中频区(P_{MF})和高频区(P_{HF}), 对应氧还原反应过程中三个不同的电化学子过程。 P_{HF} 峰通常是由电极/电解质界面处的氧离子传输引起的, 而 P_{MF} 峰与氧表面交换和电荷转移过程有关。至于 P_{LF} 峰, 它与气体在阴极孔隙中的扩散和吸附过程有关^[34-36]。DRT 结果显示, R_p 增大主要来源于 P_{LF} 过程, P_{MF} 区域也存在着小幅度增加。这表明电极性能衰退主要归因于气体质量传输以及氧表面交换过程受到限制。而产生这一结果的本质原因是阴极表面生成了 Cr 沉积产物。两个阴极的 DRT 曲线中, 无论是 P_{LF} 还是 P_{MF} , ME-PBCC 的增长幅度都明显小于 PBCC, 证实中熵阴极具有较强的结构稳定性及优异的耐 Cr 沉积能力。

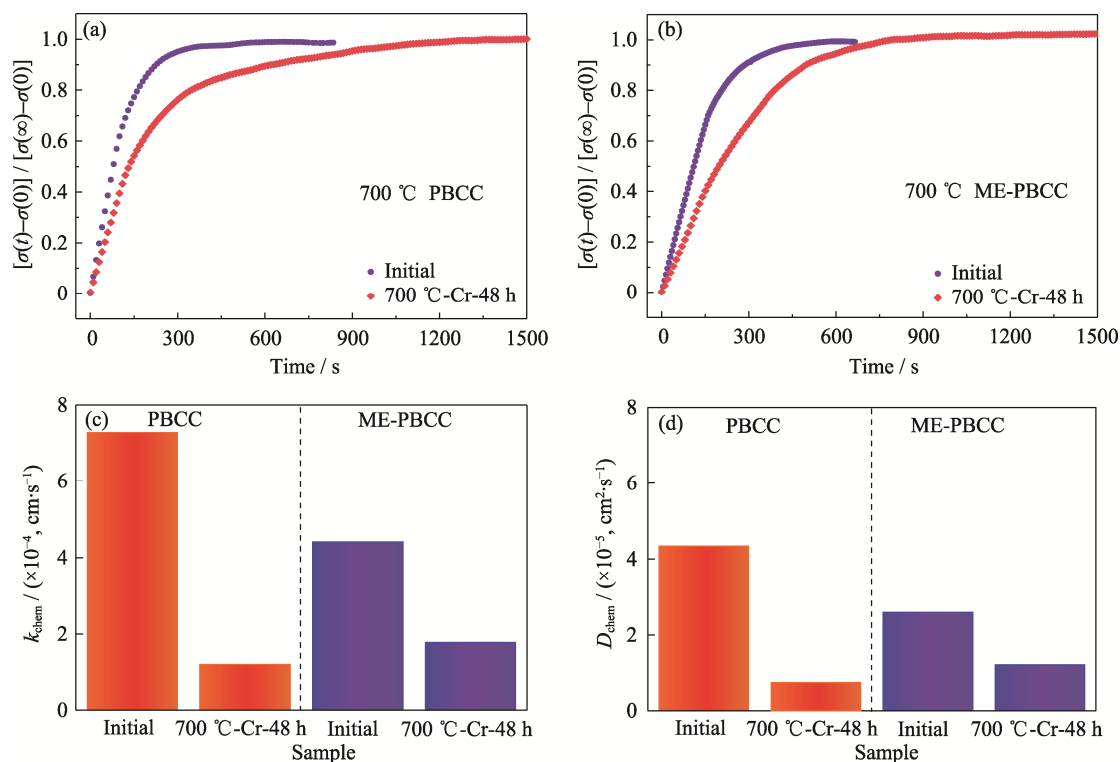
图 6 ECR 曲线及氧表面交换系数(k_{chem})和体相扩散系数(D_{chem})结果

Fig. 6 ECR curves, oxygen surface exchange coefficients (k_{chem}) and bulk diffusion coefficients (D_{chem})
(a, b) ECR curves for (a) PBCC and (b) ME-PBCC before and after Cr deposition at 700 °C; (c, d) Results for (c) k_{chem} and (d) D_{chem}

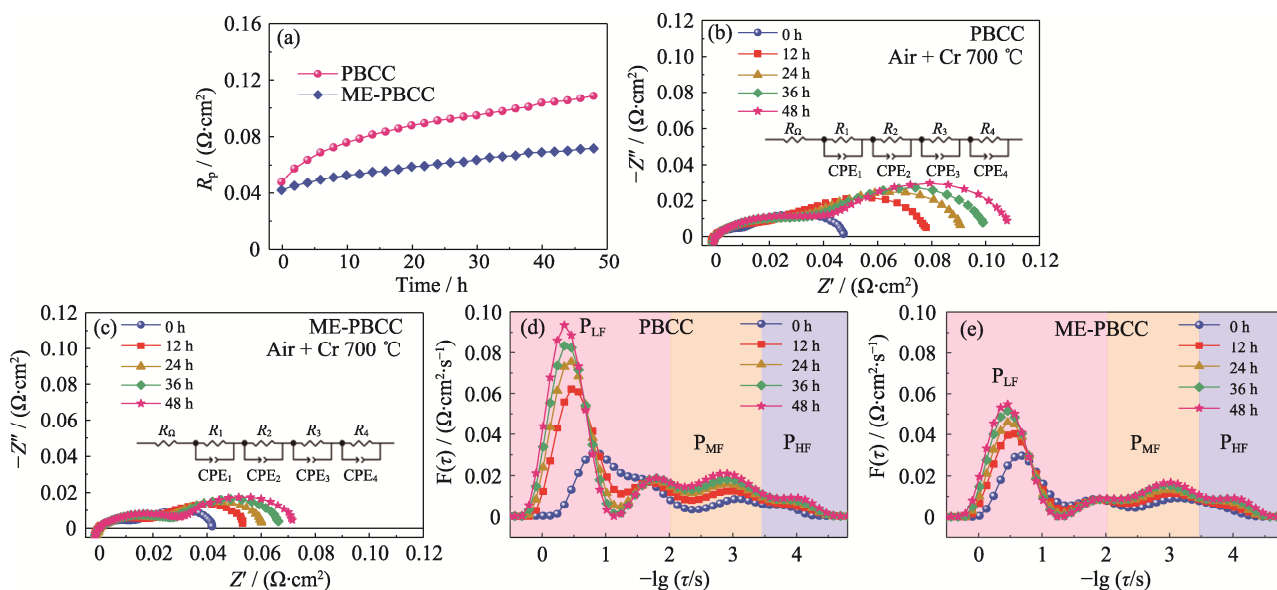


图 7 PBCC 与 ME-PBCC 的 EIS 谱图及相应的 DRT 分析

Fig. 7 EIS spectra and corresponding DRT analysis of PBCC and ME-PBCC

(a) Variation curves of R_p with time at 700 °C in Cr-containing air; (b, c) EIS spectra of (b) PBCC and (c) ME-PBCC; (d, e) DRT curves of (d) PBCC and (e) ME-PBCC

3 结论

本研究在传统双钙钛矿氧化物 PBCC 的基础上构筑了 A 位中熵材料 ME-PBCC, 并对两样品在 Cr 中毒条件下的表面阳离子偏析情况及电化学性能进行了系统的探究, 主要结论如下。

(1) 通过 SEM、EDS 以及 Raman 光谱等表征技术发现了双钙钛矿氧化物 PBCC 样品片在 Cr 沉积下有两种表面偏析产物, 分别为 Co_3O_4 和 $BaCrO_4$ 。

(2) 构型熵较高的中熵 ME-PBCC 在 700、800 °C 含 Cr 气氛下表面都没有析出 Co_3O_4 。ME-PBCC 中 $BaCrO_4$ 的偏析程度也明显弱于 PBCC,

表明了熵值提高显著抑制了 Ba 和 Co 离子的偏析。

(3) ECR 和 EIS 结果显示, 在含 Cr 气氛下中熵阴极 ME-PBCC 的电化学性能衰退速率也明显低于初始材料 PBCC。

综上, 本研究制备的中熵材料 ME-PBCC 具有增强的结构稳定性和优异的耐 Cr 性, 展现出良好的商用化潜力, 有望广泛用于 SOFC 阴极。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240542> 查看。

参考文献:

- [1] KAUR P, SINGH K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2020, **46**(5): 5521.
- [2] HANIF M B, MOTOLA M, QAYYUM S, *et al.* Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 132603.
- [3] GAO Y, LING Y H, WANG X X, *et al.* Sr-deficient medium-entropy $\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes with high Cr tolerance for solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **479**: 147665.
- [4] GAO J T, WEI Z Y, YUAN M K, *et al.* Boosting oxygen reduction activity and CO_2 resistance on bismuth ferrite-based perovskite cathode for low-temperature solid oxide fuel cells below 600 °C. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **90**: 600.
- [5] HAO H R, WANG J H, WANG Z, *et al.* Elucidating the superwetting FeOOH -modified NiMoO_4 electrodes for efficient alkaline oxygen evolution reaction: an *in-situ* spectroscopy study. *Applied Catalysis B-Environmental and Energy*, 2025, **363**: 124814.
- [6] XIE M Y, CAI C K, LIU X J, *et al.* Improved durability of high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells with a Ba-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(29): 33052.
- [7] LI J, LI J, YAN D, *et al.* Promoted Cr-poisoning tolerance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -coated $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2018, **270**: 294.
- [8] CHEN Y, YOO S, LI X X, *et al.* An effective strategy to enhancing tolerance to contaminants poisoning of solid oxide fuel cell cathodes. *Nano Energy*, 2018, **47**: 474.
- [9] WANG C C, BECKER T, CHEN K F, *et al.* Effect of temperature on the chromium deposition and poisoning of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2014, **139**: 173.
- [10] HUANG J Y, LIU Q, JIANG S P, *et al.* Promotional role of BaCO_3 on the chromium-tolerance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2023, **321**: 122080.
- [11] YANG Z B, XIA T, DONG Z W, *et al.* Considerable oxygen reduction activity and durability of BaO nanoparticles-decorated $\text{Ln}_{0.94}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ electrocatalysts. *Separation and Purification Technology*, 2023, **317**: 123936.
- [12] SUN C W, HUI R, ROLLER J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, **14**(7): 1125.
- [13] SUN C W. Advances in nanoengineering of cathodes for next-generation solid oxide fuel cells. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, **11**(23): 8164.
- [14] CHEN Z P, JIN F J, LI M F, *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.
- [15] YUAN M K, GAO Y, LIU L M, *et al.* High entropy double perovskite cathodes with enhanced activity and operational stability for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(5): 3267.
- [16] WEI B, SCHROEDER M, MARTIN M. Surface cation segregation and chromium deposition on the double-perovskite oxide $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**(10): 8621.
- [17] SEO H G, STAERZ A, KIM D S, *et al.* Reactivation of chromia poisoned oxygen exchange kinetics in mixed conducting solid oxide fuel cell electrodes by serial infiltration of lithia. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(10): 4038.
- [18] PEI K, ZHOU Y C, XU K, *et al.* Enhanced Cr-tolerance of an SOFC cathode by an efficient electro-catalyst coating. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104704.
- [19] XIONG C Y, XU S, LI X T, *et al.* Surface regulating and hetero-interface engineering of an LSCF cathode by CVD for solid oxide fuel cells: integration of improved electrochemical performance and Cr-tolerance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(29): 15760.
- [20] GUO T M, DONG J B, CHEN Z P, *et al.* Enhanced compatibility and activity of high-entropy double perovskite cathode material for IT-SOFC. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(6): 693.
- [21] CHEN Z H, MA B, DANG C, *et al.* Entropy engineering strategies for optimizing solid oxide cell air electrode performance: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1010**: 177585.
- [22] HE F, ZHU F, LIU D L, *et al.* A reversible perovskite air electrode for active and durable oxygen reduction and evolution reactions via the A-site entropy engineering. *Materials Today*, 2023, **63**: 89.
- [23] WANG Z, LI J W, YUAN M K, *et al.* A medium-entropy engineered double perovskite oxide for efficient and CO_2 -tolerant cathode of solid oxide fuel cells. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, **40**: e00969.
- [24] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5**(4): 295.
- [25] AKRAMI S, EDALATI P, FUJI M, *et al.* High-entropy ceramics: review of principles, production and applications. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 2021, **146**: 100644.
- [26] YANG Y, BAO H, NI H, *et al.* A novel facile strategy to suppress Sr segregation for high-entropy stabilized $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode. *Journal of Power Sources*, 2021, **482**: 228959.
- [27] LI Z Q, GUAN B, XIA F, *et al.* High-entropy perovskite as a high-performing chromium-tolerant cathode for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(21): 24363.
- [28] SHEN L Y, DU Z H, ZHANG Y, *et al.* Medium-entropy perovskites $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w)\text{O}_{3-\delta}$ as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **295**: 120264.
- [29] ZHAO L, DRENNAN J, KONG C, *et al.* Insight into surface segregation and chromium deposition on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(29): 11114.
- [30] WANG Y H, ROBSON M J, MANZOTTI A, *et al.* High-entropy perovskites materials for next-generation energy applications. *Joule*, 2023, **7**(5): 848.
- [31] DABROWA J, OLSZEWSKA A, FALKENSTEIN A, *et al.* An innovative approach to design SOFC air electrode materials: high entropy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) perovskites synthesized by the Sol-Gel method. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(46): 24455.
- [32] LIU Z Q, TANG Z J, SONG Y F, *et al.* High-entropy perovskite oxide: a new opportunity for developing highly active and durable air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14**(1): 217.
- [33] ALBEDWAWI S H, ALJABERI A, HAIDEMENOPOULOS G N, *et al.* High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: a review. *Materials & Design*, 2021, **202**: 109534.
- [34] ZHANG Y, SHEN L Y, WANG Y H, *et al.* Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{O}_{2-\delta}$ coherent interface. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(7): 3495.
- [35] KIM J H, YOO S, MURPHY R, *et al.* Promotion of oxygen reduction reaction on a double perovskite electrode by a water-induced surface modification. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(3): 1506.
- [36] GAO J T, LIU Y Y, GAO Y, *et al.* Cobalt-free fluorine doped $\text{Bi}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ oxides for energetic cathodes of low-temperature solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **452**(4): 139584.

补充材料:

构型熵工程增强双钙钛矿型氧电极抗 Cr 中毒能力

王 哲¹, 郝鸿儒¹, 吴宗辉¹, 徐玲玲², 吕 喆¹, 魏 波¹

(1. 哈尔滨工业大学 物理学院, 黑龙江省先进量子功能材料与传感器件重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨师范大学 物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

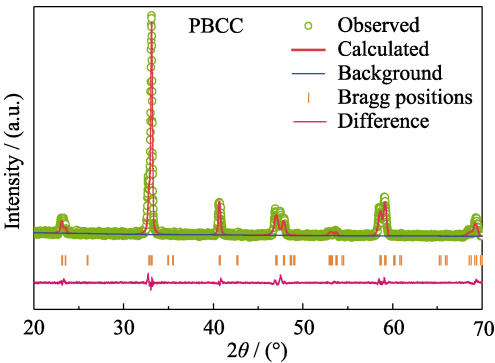


图 S1 PBCC 的 Rietveld 精修的 XRD 图谱
Fig. S1 Rietveld refined XRD pattern of PBCC

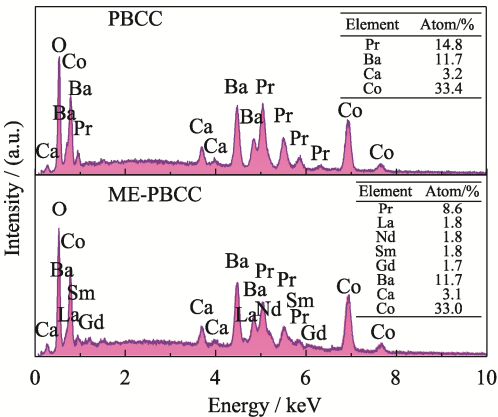


图 S2 PBCC 和 ME-PBCC 初始样品片的 EDS 元素分析
Fig. S2 EDS elemental analysis of initial PBCC and ME-PBCC pellets

表 S1 PBCC 和 ME-PBCC 精修后的晶胞参数

Table S1 Results of the refined cell parameters of PBCC and ME-PBCC

Sample	Space group	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	Volume/Å ³
PBCC	P4/mmm	3.878	3.878	7.628	114.72
ME-PBCC	P4/mmm	3.877	3.877	7.606	114.33

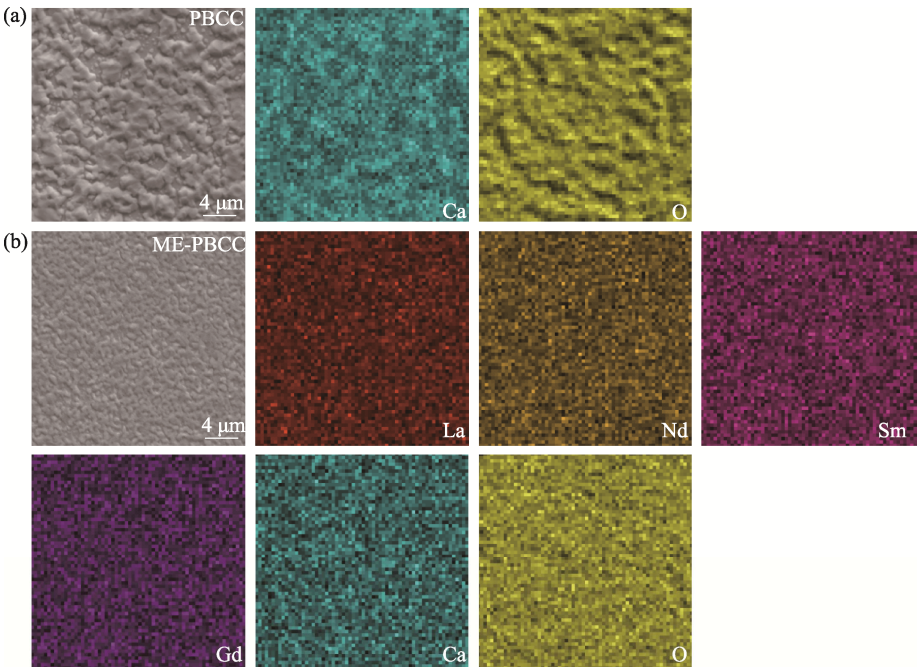


图 S3 (a) PBCC 和(b) ME-PBCC 的 SEM 照片与除 Pr、Ba、Co 和 Cr 元素以外的 EDS 元素分布图
Fig. S3 SEM images and EDS elemental distribution mappings excluding Pr, Ba, Co, and Cr elements of (a) PBCC and (b) ME-PBCC