

质子传导型固体氧化物燃料电池 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ 电解质的氟化研究

姜玥宏, 宋云峰, 张磊磊, 马季, 宋昭远, 龙文

(辽宁石油化工大学 理学院, 抚顺 113001)

摘要: 质子传导型固体氧化物燃料电池(H^+ -SOFC)因温度依赖性弱和能量转换效率高而备受关注。本工作通过氟化诱导提高了电解质 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ (BZCYYb) 的质子传导性。在 450–800 °C 温区, 氟化后的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}\text{F}_{0.1}$ (BZCYYbF) 钙钛矿在干氢气中的电导率(σ)为 $4.59\times 10^{-3}\sim 2.14\times 10^{-2}$ S/cm, 高于未氟化 BZCYYb 电解质的电导率($\sigma=3.99\times 10^{-3}\sim 1.86\times 10^{-2}$ S/cm)。电解质氟化可以明显降低阳极对氢氧化反应的极化阻抗, 700 °C 条件下从氟化前的 $2.50\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $1.94\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 300 μm 厚电解质支撑单电池(BSCN|电解质|LSFMN)的总阻抗从氟化前的 $1.54\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到氟化后的 $1.47\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。因此, 电解质氟化的单电池输出功率明显高于电解质未氟化的单电池。700 °C 时, 氟化电解质支撑单电池的最大输出功率密度 P_{max} 为 $172\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 明显高于未氟化电解质支撑单电池($P_{\text{max}}=144\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。追本溯源, 这是由于电解质氟化不但提高了电解质质子传导能力, 而且强化了阳极侧三相界面对氢燃料的吸附/解离和扩散速率。综上, 氟化能明显改善 BZCYYb 电解质的质子传导能力, 有助于提升 H^+ -SOFC 的电化学性能。

关键词: 质子传导型固体氧化物燃料电池; 质子导电电解质; 氟化; 导电性; 电化学性能

中图分类号: TQ15 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1356-09

Fluorination of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ as Electrolyte Material for Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cell

JIANG Yuehong, SONG Yunfeng, ZHANG Leilei, MA Ji, SONG Zhaoyuan, LONG Wen

(College of Science, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Proton-conducting solid oxide fuel cells (H^+ -SOFC) have gained great attention due to weak temperature dependence and high energy conversion efficiency. However, how to improve their proton conductivity still remains an open problem. In this work, a fluorination strategy based on the $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ (BZCYYb) electrolyte was proposed to improve the proton conductivity. It is found that the conductivity (σ) of the fluorinated $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9}\text{F}_{0.1}$ (BZCYYbF) is $4.59\times 10^{-3}\sim 2.14\times 10^{-2}$ S/cm at 450–800 °C in dry H_2 , higher than that of the primitive BZCYYb electrolyte ($\sigma=3.99\times 10^{-3}\sim 1.86\times 10^{-2}$ S/cm). The electrolyte fluorination significantly reduces anode polarization resistance for hydrogen oxidation reaction from $2.50\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ to $1.94\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, and total resistance of the single cell with 300- μm -thick electrolyte supporting from $1.54\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ to $1.47\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. Therefore, the BZCYYbF single cell

收稿日期: 2024-12-24; 收到修改稿日期: 2025-03-18; 网络出版日期: 2025-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(62105132); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJ212410148055, LJ212410148058)

National Natural Science Foundation of China (62105132); Scientific Research Fund Project of Education Department of Liaoning Province (LJ212410148055, LJ212410148058)

作者简介: 姜玥宏(1994–), 女, 硕士研究生. E-mail: jyh_940315@163.com

JIANG Yuehong (1994–), female, Master candidate. E-mail: jyh_940315@163.com

通信作者: 宋云峰, 实验师. E-mail: yunfs@lnpu.edu.cn; 张磊磊, 教授. E-mail: petuzll@163.com

SONG Yunfeng, lecturer. E-mail: yunfs@lnpu.edu.cn; ZHANG Leilei, professor. E-mail: petuzll@163.com

shows much higher maximum power density ($172 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) than the BZCYYb single cell ($144 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) at 700°C . This result is attributed to the fact that the electrolyte fluorination not only improves the proton conduction capacity but also enhances the rates of H_2 diffusion and adsorption/dissociation on the anode sides. In conclusion, the fluorination of BZCYYb electrolyte can significantly improve its proton conductivity and thereby contribute to superior electrochemical performance of H^+ -SOFC.

Key words: proton-conducting solid oxide fuel cell; proton conducting electrolyte; fluorination; conductivity; electrochemical performance

随着人们环境保护意识的加强, 绿色新能源技术也越来越受到世界各国的关注。我国更是提出“碳达峰、碳中和”的战略目标。固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种电化学反应装置, 能够将燃料气的化学能直接转化为电能, 具有高效、绿色环保、全固态结构、燃料灵活多样等优势。传统 SOFC 技术使用摩尔分数 8% 的 Y_2O_3 稳定的 $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$ 作电解质, 其需 900°C 以上高温运行以实现可观的氧离子输运。然而, 高工作温度导致电池部件间热应力过大、电池系统成本增高、连接材料选材范围小、电池启动缓慢等一系列问题。此外, 高温运行还对电池密封技术提出更高要求。因此, 降低工作温度是 SOFC 商业化的必然趋势。质子比氧离子小且质量更轻, 质子传导有望在更低温度下实现快速输运。因此, H^+ -SOFC 相比氧离子传导型 SOFC(O^{2-} -SOFC)更具低温运行优势, 成为燃料电池领域新的研究热点^[1-3]。

电解质是 H^+ -SOFC 的重要组成部分。目前, BaCeO_3 基和 BaZrO_3 基材料是研究最多的质子传导型陶瓷材料, 而且它们具有互补的特点。 BaCeO_3 基材料具有更高的离子电导率, 但其在含水和 CO_2 条件下的稳定性较差, 不利于电池的长期运行; BaZrO_3 基材料具有良好的稳定性, 但其离子电导率不高, 且不易烧结致密。为获得理想的质子传导材料, 可以将 Ce^{4+} 和 Zr^{4+} 按一定比例配比共同占据钡基钙钛矿的 B 位, 如 $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ ^[4] 和 $\text{BaZr}_{1-x-y-z}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{Yb}_z\text{O}_3$ ^[5]。研究发现, 随着 Ce 含量的增多, 其质子导电性增强, 而随着 Zr 离子增多, 其机械稳定性显著提高^[6-7]。目前, 最常使用的质子导电型电解质材料为 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$, 其中前者具有更高的电导率, 而后者具有更高的抗二氧化碳性能^[8-9]。

近来, Ren 等^[10]开展了基于 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿氟化诱导质子传导的研究。该项工作的理论和实验研究表明: (1) 氟离子的强电负性能够增强 B-O 键的键合作用, 从而增强钙钛矿晶格氧空位对

H_2O 分子的吸收, 进而大幅降低水合反应能, 诱导质子缺陷 $\text{OH}^\bullet$ 生成; (2) 引入强电负性的氟离子有助于降低邻近氧所携带负电荷的密度, 进而弱化 $\text{O} \cdots \text{H}$ 相互作用, 并降低质子扩散能垒。最近, Zhou 等^[11]基于 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3(\text{BZCYYb})$ 电解质氟化的研究发现, 电解质氟化后具有更优的结构稳定性和电化学性能。该项工作还对阴极 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 进行氟化, 并通过电化学表征证明氟化阴极与氟化电解质之间的界面相容性更优。

本研究主要探讨了 BZCYYb 电解质氟化前后的电荷输运机制, 并对电解质氟化前后阴极氧还原、阳极氢氧化机理和电化学动力学过程进行研究。高电负性的 F^- 离子掺杂会抑制电解质中氧空位的形成, 造成靠近阴极侧电解质的离子输运能力降低; 而 F^- 离子掺杂却会诱导电解质在还原气氛下产生更多质子缺陷, 从而提升靠近阳极侧电解质的离子输运能力。正是氟化引发电解质离子输运能力改变, 造成阴极氧还原反应的电荷转移速率受限而阳极氢氧化反应的电荷转移速率提升。此外, 本研究还探讨了 BZCYYb 电解质氟化所致的结构、热膨胀和热稳定性等的变化。

1 实验方法

1.1 样品制备

采用溶胶凝胶法制备 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ (BZCYYb) 和 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2.9-\delta}\text{F}_{0.1}$ (BZCYYbF) 电解质材料。按化学计量比称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(99.5\%)$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(99\%)$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Y}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(99.99\%)$ 和 $\text{BaF}_2(99.99\%)$, 用去离子水混合。随后添加柠檬酸(CA, 分析纯)和乙二胺四乙酸(EDTA, 分析纯)作络合剂, CA、EDTA 和金属离子的摩尔比为 1.5 : 1 : 1, 待溶液澄清后加入氨水调节 pH 约为 7, 然后加热搅拌至形成凝胶。将装有凝胶的烧杯置于 150°C 烘箱干燥 10 h, 形成干凝胶, 然后在 400°C 煅烧 10 h、 900°C 煅烧 10 h,

得到样品前驱体。将所制得的样品前驱体于 1100 °C 马弗炉中煅烧 5 h, 得到目标电解质 BZCYYb 和 BZCYYbF。最后, 将 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品压制成圆片和圆柱并于 1450 °C 煅烧 10 h, 得到致密的电解质圆片和圆柱。

采用溶胶凝胶法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{Ni}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFMN) 阳极样品。按化学计量比分别称取 La_2O_3 (99.5%)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.95%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (99.95%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (99.95%) 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.95%), 将各试剂分别溶解为硝酸盐溶液后进行混合。随后添加 CA 和 EDTA 作络合剂, CA、EDTA 和金属离子的摩尔比同样为 1.5 : 1 : 1, 待溶液澄清后加氨水调节 pH 约为 7, 然后加热搅拌至形成凝胶。再采用与电解质相同的煅烧步骤, 制得阳极前驱体粉末。最后, 将前驱体样品压制成圆片并于 1100 °C 煅烧 10 h, 制得目标阳极 LSFMN。

采用固相法制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCN) 阴极材料。按化学计量比称取 BaCO_3 (99%)、 SrCO_3 (99%)、 Co_3O_4 (98.5%) 和 Nb_2O_5 (99%), 用玛瑙研钵研磨约 2 h, 压制成片后在 900 °C 马弗炉中煅烧 10 h。将煅烧后的样品再次充分研磨约 2 h, 并压制成片, 于 1100 °C 煅烧 10 h, 制得目标阴极 BSCN。

1.2 电池制备

对称电池组装: 采用丝网印刷将 Ag 浆均匀涂覆于电解质圆片两侧, 烘干后制成 $\text{Ag}|\text{BZCYYb}|\text{Ag}$ 和 $\text{Ag}|\text{BZCYYbF}|\text{Ag}$ 对称电池。

单电池组装: 采用丝网印刷将 LSFMN 阳极浆料涂覆于 300 μm 厚电解质圆片一侧, 并在 1000 °C 煅烧 2 h。然后, 将 BSCN 阴极浆料涂覆于电解质圆片另一侧, 并于 950 °C 煅烧 2 h, 制得 $\text{BSCN}|\text{BZCYYb}|\text{LSFMN}$ 和 $\text{BSCN}|\text{BZCYYbF}|\text{LSFMN}$ 单电池。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D-Max, Rigaku)分析 1100 °C 烧结的 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品的物相

结构。采用热膨胀仪(TA DIL801, Waters)表征 1450 °C 烧结的 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品的热膨胀特性。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB MK II, VG Scientific)表征样品表面元素的电子态, 所用 X 射线源为微聚焦单色化 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) 源。采用上海乾峰电子仪器有限公司 PZ158A 型直流数字电压表和 SB118 型直流电压电流源测试 1450 °C 烧结的电解质片的电导率。使用武汉科思特仪器股份有限公司生产的 CS310 型电化学工作站测试对称电池 ($\text{Ag}|\text{BZCYYb}|\text{Ag}$ 和 $\text{Ag}|\text{BZCYYbF}|\text{Ag}$) 的电化学阻抗谱(EIS), 并采用弛豫时间分布(DRT)技术分析 EIS 数据。采用电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT 302N, Metrohm)测试单电池的线性伏安(I - V)曲线、EIS 以及恒电位极化(I - t)曲线, 用以表征 BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质支撑单电池的综合性能。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8000, Hitachi)观测样品表面以及电池断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)为 1100 °C 煅烧 5 h 制备的 BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质材料的 XRD 图谱。两者均与 $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ (PDF#70-3670) 的衍射峰匹配, 呈正交晶系结构, 空间群为 Pbnm, 与文献[12-13]报道的 XRD 结果一致。为获取更多关于氟化对晶体结构影响的信息, 本研究还使用 GSAS 软件对 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品的 XRD 图谱进行 Rietveld 精修 (图 1(b, c)、表 S1)。结果表明, BZCYYb 的晶胞体积为 339.858 $\text{\AA}^3$, 而氟化后 BZCYYbF 的晶胞体积为 334.892 $\text{\AA}^3$, 明显减小。这是由于 F 离子的半径 ($r=1.33$ $\text{\AA}$, 配位数 VI) 小于 O^{2-} 离子 ($r=1.40$ $\text{\AA}$, 配位数 VI), 故 F 离子替代 O^{2-} 离子后样品的晶胞体积减小。该结果也证明氟离子已成功溶入 BZCYYb 钙钛矿的晶格氧位。

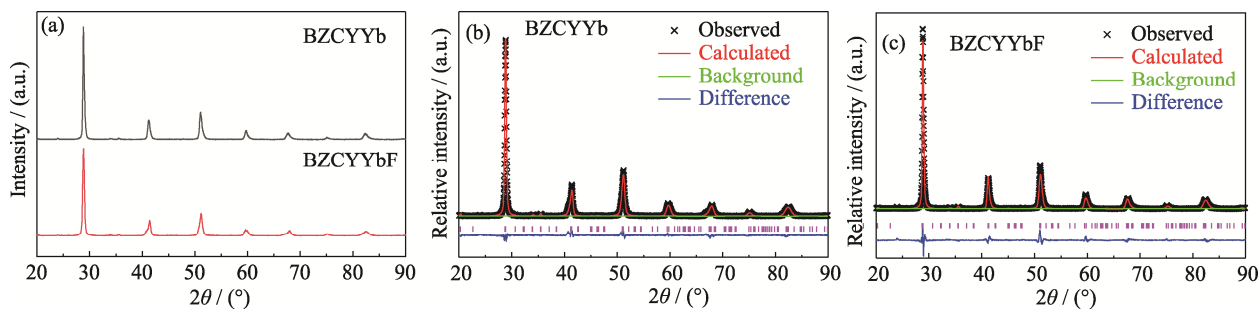


图 1 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品的 XRD 图谱及其 Rietveld 精修图谱

Fig. 1 XRD patterns and Rietveld refinements for BZCYYb and BZCYYbF samples

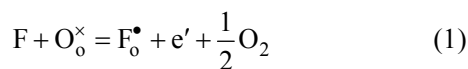
(a) XRD patterns; Rietveld refinements for (b) BZCYYb and (c) BZCYYbF. Colorful figures are available on website

2.2 热膨胀测试

热膨胀是衡量电解质与电极材料之间热机械匹配性的重要指标。图 2 为 BZCYYb 和 BZCYYbF 在空气中的热膨胀曲线及其一阶微分曲线。图 2(a)中, BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质材料在 600 °C 以上出现明显线性膨胀变化, 而在图 2(b)的热膨胀一阶微分曲线中也观察到明显的突变峰。据文献[14-15]报道, Y 掺杂的 BaZrO_3 - BaCeO_3 质子导电陶瓷材料在 600 °C 附近会因水合反应生成质子缺陷而出现晶格化学膨胀现象。本研究所观察到的 600 °C 附近热膨胀突变也基于相同的机理。此外, 在 100~600 °C 温区, BZCYYb 氟化前后的平均热膨胀系数都约为 $1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 而在 600~920 °C 温区, BZCYYb 氟化前后的平均热膨胀系数分别为 3.3×10^{-6} 和 $5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。由此可见, 氟化有效抑制了 BZCYYb 钙钛矿的高温区热膨胀系数突变, 更有利于电极与电解质部件间的热机械匹配。

2.3 XPS 分析

氟离子取代 BZCYYb 中的氧离子可以通过 Kröger-Vink 符号描述的缺陷方程表示:



由于 F 替代晶格氧所生成的电子会被局限在金属位^[15-16], 故 BZCYYb 氟化会造成 Ce^{3+} 浓度增大, 这有可能导致氟化后的 BZCYYbF 出现电子导电。

XPS 是表征样品表面元素氧化态的常用手段之一。本研究采用 XPS 来评价氟化对 BZCYYb 中 Ce 离子氧化态的影响。图 3 为 BZCYYb 和 BZCYYbF 样品表面的 Ce3d XPS 谱图。经反卷积, BZCYYb 和 BZCYYbF 样品的 Ce3d XPS 谱图包含 10 个特征峰 (v_0 、 v 、 v' 、 v'' 、 v''' 、 u_0 、 u 、 u' 、 u'' 、 u''')。由文献[17]可知, 特征峰 v_0 、 v' 、 u_0 、 u' 与 Ce^{3+} 有关, 而特征峰 v 、 v'' 、 v''' 、 u 、 u'' 、 u''' 则与 Ce^{4+} 有关。因此, BZCYYb 和 BZCYYbF 中 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态共存。该结果与文献[17]报道的关于 BZCYYb 中 Ce 离子氧化态的结果一致。

根据图 3 的 Ce3d XPS 谱图, 并结合公式(3)进一步定量 BZCYYb 和 BZCYYbF 中 Ce^{3+} 离子浓度^[17]:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A_{v_0} + A_{v'} + A_{u_0} + A_{u'}}{A_{v_0} + A_{v'} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{u_0} + A_{u'} + A_{u''} + A_{u'''} + A_{v_0} + A_{v'} + A_{v''} + A_{v'''} + A_{u_0} + A_{u'} + A_{u''} + A_{u'''}} \quad (3)$$

其中, A_i 表示反卷积后特征峰 i 的峰面积。计算结果显示, BZCYYbF 中 Ce^{3+} 的浓度为 33.4%。而 BZCYYb 电解质中 Ce^{3+} 的浓度为 33.0%, 比文献[17]报道略低, 这可能是样品所经历热处理过程不同造

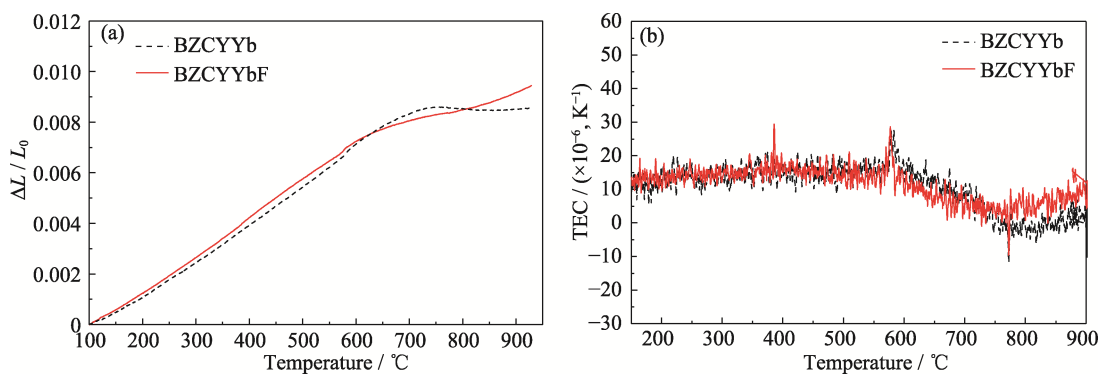


图 2 BZCYYb 和 BZCYYbF 在空气中的(a)热膨胀曲线以及(b)一阶微分曲线

Fig. 2 (a) Thermal expansion and (b) first order differential curves of BZCYYb and BZCYYbF in air

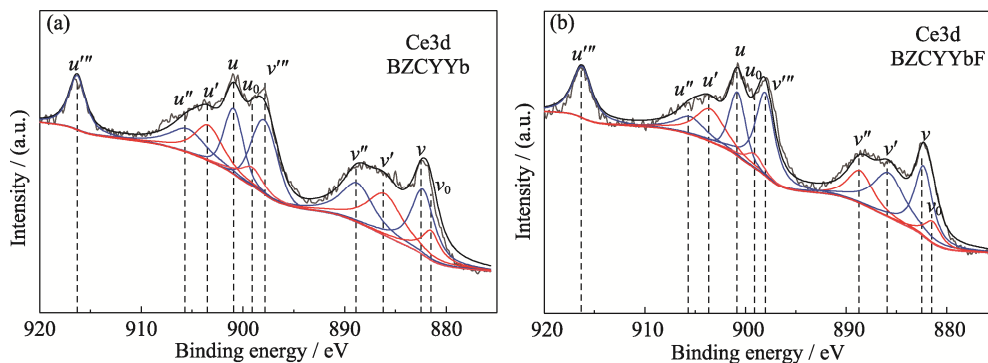


图 3 (a) BZCYYb 和(b) BZCYYbF 电解质的 Ce3d XPS 谱图

Fig. 3 Ce3d XPS spectra for (a) BZCYYb and (b) BZCYYbF electrolytes

成的。值得注意的是, BZCYYb 与 BZCYYbF 中 Ce^{3+} 的浓度相差很小, 以此评价氟掺杂对 Ce 离子价态的影响意义不大。此外, 在 BZCYYbF 样品表面还检测到 F1s XPS 谱图(图 S1)。其中, 在 684.18 eV 位置发现的结合能峰对应 F^{-1}s 电子态^[11], 证明 BZCYYbF 中存在氟离子。

2.4 电导率测试

图 4(a)为 van der Pauw 四电极法测试的电解质在空气和干氢气中的电导率曲线。测试温区 (450~800 °C) 内, BZCYYb 和 BZCYYbF 在空气中的电导率均随温度升高而增大, 其数值分别为 $6.12 \times 10^{-3} \sim 5.16 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $5.22 \times 10^{-3} \sim 4.43 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 与文献[17]报道的 BZCYYb 电导率的数量级相同。据文献[18-19]报道, BZCYYb 是一种三相(质子/氧离子/电子)导电材料, 可以传导质子缺陷($\text{OH}_0^\bullet$)、氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)、氧位空穴极化子($\text{O}_0^\times + \text{h}^\bullet = \text{O}_0^\bullet$)和金属位电子极化子($\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times (\text{Zr}_{\text{Zr}}^\times) + \text{e}' = \text{Ce}_{\text{Ce}}' (\text{Zr}_{\text{Zr}}')$)等多种缺陷电荷载流子, 且在不同气氛下对这些缺陷载流子的输运能力也存在较大差异。这里氧位极化子的形成可通过 Kröger-Vink 符号表示的缺陷方程(4)来描述。Somekawa 等^[20]的研究表明, 氧化气氛下氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)和氧位极化子($\text{O}_0^\bullet$)是 BZCYYb 和 BZCYYbF 的主要电荷载流子。由图 4(a)还可见, 在空气下

BZCYYbF 电导率明显低于 BZCYYb, 这是因为 BZCYYb 氟化引发晶格收缩, 增强了 B-O 键能, 从而抑制了 BZCYYbF 晶格中氧空位的形成。

图 4(b, c)为 BZCYYb 和 BZCYYbF 烧结样品的表面 SEM 照片。BZCYYb 样品表面致密且光滑, 而氟化后的 BZCYYbF 样品表面粗糙且有坑洼。这可能是氟离子进入晶格造成 BZCYYbF 的表面形貌改变, 而 BZCYYb 在空气中的电导率较高也可能与其更加致密的微结构有关。

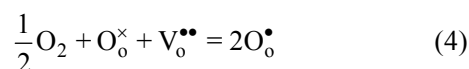


图 4(d)为 BZCYYb 和 BZCYYbF 在干氢气中的电导率曲线。由图可见, 在氢气中 BZCYYbF 的电导率高于 BZCYYb, 如 BZCYYb 在 450~800 °C 的电导率为 $3.99 \times 10^{-3} \sim 1.86 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 而氟化后的 BZCYYbF 在相同条件下的电导率为 $4.59 \times 10^{-3} \sim 2.14 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。据文献[20]报道, 在干燥氢气中, BZCYYb 中的氧位极化子($\text{O}_0^\bullet$)会与 H_2 反应, 生成质子缺陷。因此, BZCYYb 的主要电荷载流子是氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)和质子缺陷($\text{OH}_0^\bullet$), 而氧位极化子($\text{O}_0^\bullet$)对电导率的贡献基本可忽略不计。这里质子缺陷($\text{OH}_0^\bullet$)的形成过程可通过缺陷方程(5)描述:

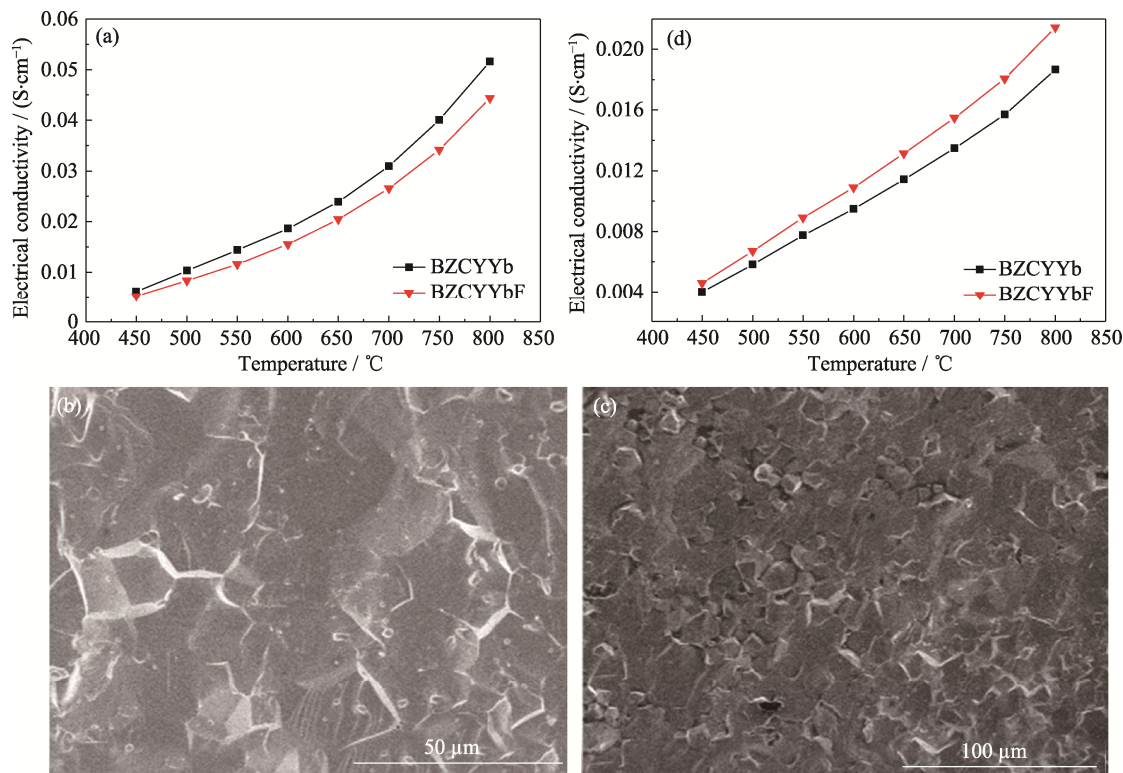
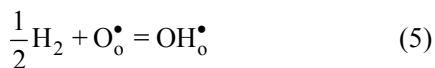


图 4 (a)空气中 BZCYYb 和 BZCYYbF 的电导率; (b) BZCYYb 和 (c) BZCYYbF 的表面 SEM 照片; (d)干氢气中 BZCYYb 和 BZCYYbF 的电导率

Fig. 4 (a) Electrical conductivities of BZCYYb and BZCYYbF in air; (b, c) Surface SEM images of (b) BZCYYb and (c) BZCYYbF; (d) Electrical conductivities of BZCYYb and BZCYYbF in dry H_2



BZCYYb 氟化后电导率提升可能与前文提及的氟化诱导效应促进质子缺陷形成并降低质子迁移能垒有关^[10]。

为明确 BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质是否存在电子导电, 将氧离子导电的 YSZ 作为电子阻断模块添加至待测电解质样品两端。电解质的电导率($\sigma, \text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$)可通过公式(6)计算得出:

$$\sigma = \frac{I}{\Delta E} \times \frac{L}{S} \quad (6)$$

其中, I 为通过样品的电流(mA), ΔE 为样品两端电压(mV), L 为样品长度(cm), S 表示样品横截面面积(cm^2)。图 S2 给出电子阻断前后 BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质在空气中的电导率-温度测试结果以及测试示意图。为评测样品是否存在电子导电, 这里设计了三种电导率测试方案: 未处理样品、YSZ 阻断电子导电、YSZ 阻断电子导电并使用玻璃密封阻断氧位极化子($\text{O}_\text{o}^\bullet$)的形成(阻断机制见式(4))。相比 van der Pauw 四电极法测得的电导率, 图 S2 所示的电导率数值略低, 这是测试方法不同造成的。电子阻断以及氧位极化子阻断后, BZCYYb 的电导率均未发生变化。对 BZCYYbF 施加电子阻断后的电导率无变化, 但施加氧位极化子阻断后, 电导率略有降低, 这是玻璃密封造成氧位极化子的形成受限所致。该实验结果表明, BZCYYb 与 BZCYYbF 在空气下主要依赖传导氧空位导电。

Zhu 等^[18]和 Somekawa 等^[20]的研究都表明, 在还原气氛下 BZCYYb 的电子导电可近似忽略, 这是因为氢化反应所生成的电子会被局限在金属位^[15-16]: $\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times(\text{Zr}_{\text{Zr}}^\times) + \text{e}' = \text{Ce}_{\text{Ce}}'(\text{Zr}_{\text{Zr}}')$ 。鉴于此, 本研究使用 BZCYYb 模块阻断 BZCYYbF 样品在还原气氛下的电子导电, 来评价氟化对 BZCYYb 导电性的影响。图 S3 为 BZCYYb 以及电子阻断前后 BZCYYbF 样品在氢气中的电导率-温度测试结果和测试示意图。电子阻断前后 BZCYYbF 的电导率同样未出现明显变化。该结果表明, 氟化并未造成 BZCYYbF 在还原气氛下电子导电增大。

2.5 EIS 分析

由于 Ag 对氧还原和氢氧化反应的电催化惰性, 使用 Ag 作电极时, 电极反应的活性位点主要分布于三相(电子导电相/离子导电相/气相)界面, 这更有利于客观评价其作为离子导电相的电解质性能。鉴于此, 本课题使用 Ag 作为电极, 制备电解质支撑的

对称电池 Ag|BZCYYb|Ag 和 Ag|BZCYYbF|Ag, 并采用 EIS 和 DRT 技术分析电极/电解质界面的电化性能, 以此评价 BZCYYb 和 BZCYYbF 电解质的性能^[21]。为表征单一电极/电解质界面的电化学性能, 图 5 所示 EIS 和 DRT 数据都已除 2。

由 EIS 谱图可见, BZCYYb 氟化后的电极/电解质界面在空气中的极化阻抗明显增大, 而其在 H_2 中的极化阻抗却明显减小。如图 5(g)所示, 在 700°C 、湿氢条件下, 阳极极化阻抗由电解质氟化前的 $2.50 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $1.94 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。该结果与前面电导率测试结果一致, 这意味着 BZCYYb 氟化所引发的电化性能改变可能与其导电性变化有关。借助 DRT 反卷积可以更加清楚地了解氟化对电极/电解质界面电化催化的影响机制。如图 5(b, d)所示, 空气中 EIS 对应的 DRT 曲线包含 5 个极化峰, 表示氧还原过程包含不同的电化步骤^[22-23]。P5 峰处于低频区($f < 1 \text{ Hz}$), 对应电极反应过程中的氧扩散、吸附/解离等气相传质步骤; P2~P4 处于中频区($1 \text{ Hz} < f < 10^3 \text{ Hz}$), 对应电极反应过程中的电子电荷转移步骤; P1 处于高频区($> 10^3 \text{ Hz}$), 对应电极反应过程中的氧离子转移步骤。可见, BZCYYb 电解质氟化使中高频($1 \sim 10^4 \text{ Hz}$)极化峰强度增大, 表明电解质氟化导致离子和电子电荷转移所对应的极化阻抗增大。这可能与氟化引起电解质氧离子导电性下降, 以及阴极/电解质附近三相界面氧还原反应活性位浓度降低有关。

如图 5(f, h)所示, 对称电池在湿 H_2 中 EIS 对应的 DRT 曲线同样包含 5 个极化峰, 表明氢氧化反应过程也包括不同电化反应步骤^[24-25]。低频($f < 0.1 \text{ Hz}$)极化峰 P5 的强度随温度升高没有明显改变, 其主要与阳极电化反应过程中 H_2 扩散传质有关; P4 和 P3 位于中频区($1 \text{ Hz} < f < 10^3 \text{ Hz}$), 可能与阳极氢氧化反应过程中的电子电荷转移步骤有关; P2 和 P1 的特征频率大于 10^3 Hz , 主要与阳极/电解质界面的质子转移有关。由图 5(f, h)可知, 基于 BZCYYb 电解质的阳极反应速率主要受氢气气相扩散和电子电荷转移等因素影响, 而基于 BZCYYbF 电解质的阳极反应极化阻抗显著降低。这可能是由于氟化诱导效应增大了质子缺陷浓度, 从而为阳极反应提供了更多三相反应活性位。综上, 尽管电解质氟化会在一定程度上阻塞空气电极侧电解质氧离子输运, 但氟化能够诱导燃料电极侧电解质生成更多质子缺陷, 这有利于阳极/电解质界面形成更多三相反应活性位, 从而有助于阳极燃料氧化反应的进行。

2.6 单电池性能

图 6 给出了 $300 \mu\text{m}$ 厚电解质支撑的单电池

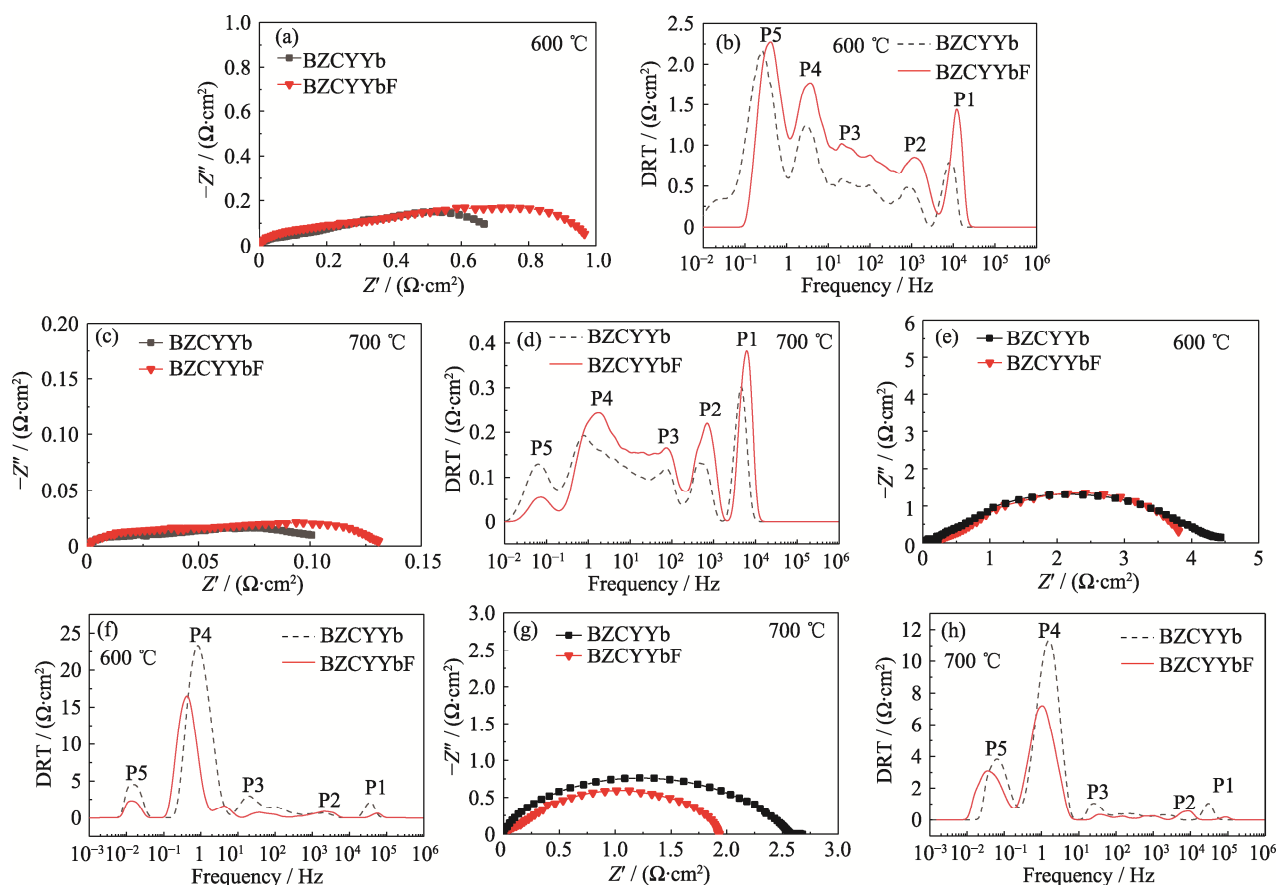


图 5 BZCYYb 和 BZCYYbF 对称电池在(a, b, e, f) 600 和(c, d, g, h) 700 °C, (a~d)空气和(e~h)湿氢气下的(a, c, e, g) EIS 谱图以及(b, d, f, h) DRT 曲线
Fig. 5 (a, c, e, g) EIS spectra and (b, d, f, h) DRT curves for BZCYYb and BZCYYbF symmetric cells in (a-d) air and (e-h) wet H_2 at (a, b, e, f) 600 and (c, d, g, h) 700 °C

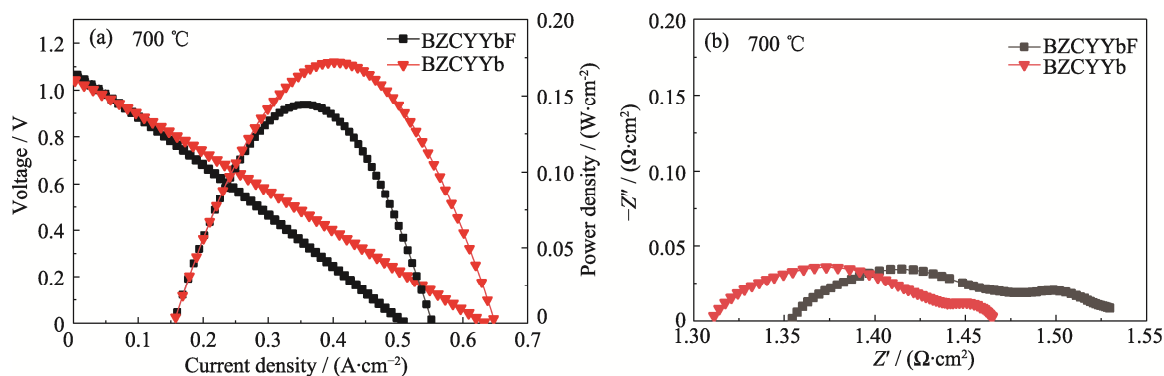


图 6 电解质支撑单电池在 700 °C 的(a) $I-V/I-P$ 曲线以及(b) EIS 谱图
Fig. 6 (a) $I-V/I-P$ curves and (b) EIS spectra for electrolyte-supported single cells at 700 °C

BSCN|BCZYYb|LSFMN 和 BSCN|BCZYYbF|LSFMN 的 $I-V$ 和 $I-P$ 曲线。电池测试使用湿 H_2 作阳极燃料, 空气作阴极氧化剂。由图 6(a)可见, 电池的伏安特性曲线呈线性, 表明电池在工作条件下无明显极化。电池开路电压接近 1.1 V, 表明在测试过程中电池气密性良好^[26]。对比两电池的输出功率, BZCYYbF 支撑单电池的最大功率密度高于 BZCYYb 支撑单电池。例如, BZCYYbF 与 BZCYYb 电解质

支撑的单电池在 700 °C 时最大功率密度分别为 172 和 144 $mW \cdot cm^{-2}$, 表明 BZCYYbF 电解质的性能优于 BZCYYb 电解质。

图 6(b)为两单电池在 700 °C、开路电位条件下的 EIS 谱图。如图所示, BZCYYbF 支撑单电池的欧姆阻抗略小于 BZCYYb 支撑单电池, 造成单电池总阻抗从氟化前的 $1.54 \Omega \cdot cm^2$ 降至 $1.47 \Omega \cdot cm^2$ 。这可能是因为氟化后 BZCYYbF 具有更高的质子导电性,

同时造成电解质氟化单电池的输出功率明显高于电解质未氟化单电池。此外, 两单电池的 EIS 谱图形状类似, 至少包括两个弧。低频弧对应电极反应过程的气相扩散步骤, 中高频弧对应电极反应过程的离子和电子电荷转移步骤。BZCYYbF 单电池的低频弧明显小于 BZCYYb 单电池, 这可能是由于 BZCYYb 氟化诱导电解质产生了更多质子缺陷, 增强了阳极/电解质界面附近的三相反应活性位浓度, 因此提高了阳极燃料气的扩散反应速率。BZCYYb 和 BZCYYbF 单电池的中高频弧基本重合, 这可能是由于尽管 BZCYYb 氟化提高了阳极/电解质界面电荷转移效率, 但造成阴极/电解质界面电荷转移效率降低。

图 7 为两单电池在 700 °C、0.55 V 恒电位下的稳定性曲线。由图可见, BZCYYb 电解质被氟化后, 单电池表现更高的输出电流密度, 且运行 50 h 后其输出电流的稳定性优于未氟化电解质。以上结果表明, BZCYYb 电解质氟化不但能够提升电化学性能, 而且能改善其稳定性。

H^+ -SOFCs 通常采用阳极支撑模式, 通过电解质膜化来降低单电池欧姆阻抗, 以获取更高的电池性能。鉴于此, 本研究使用 NiO-BZCYYb 作阳极支撑体和阳极功能层, 分别使用 BZCYYb 和 BZCYYbF 为电解质层, BSCN 为阴极功能层, 制备了阳极支撑的单电池。图 8(a)为阳极支撑单电池的 $I-V$ 和 $I-P$ 曲线。600 °C 时, 两单电池最大功率密度分别达到 209 和 311 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 氟化后 BZCYYbF 电解质的性能明显提升。

图 8(b)为 BZCYYbF 作电解质的阳极支撑单电池稳定性测试后的断面 SEM 照片。由图可见, 电池断面包括四层, 从上到下依次为 NiO-BZCYYbF 阳极支撑层、NiO-BZCYYbF 阳极功能层、BZCYYbF

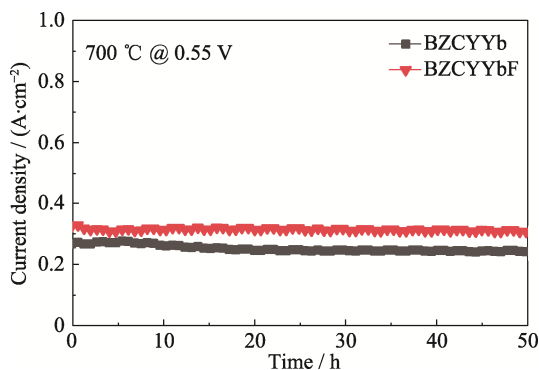


图 7 单电池在 0.55 V 恒电位下电流密度随时间的变化曲线
Fig. 7 Time dependent current densities for single cells under a constant potential of 0.55 V

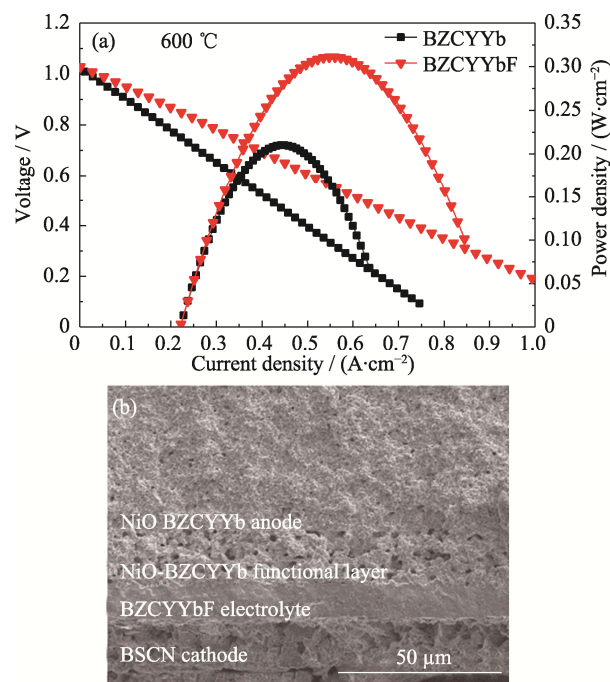


图 8 (a)阳极支撑单电池在 600 °C 的 $I-V/I-P$ 曲线以及 (b)以 BZCYYbF 作电解质的阳极支撑电池稳定性测试后的断面 SEM 照片

Fig. 8 (a) $I-V/I-P$ curves for anode-supported single cell at 600 °C and (b) cross-sectional SEM image for anode-supported single cell with BZCYYbF electrolyte after cell stability test

电解质层和 BSCN 阴极层。电解质层厚度约 20 μm , 结构致密无孔隙。阳极与阴极功能层疏松多孔, 颗粒大小均匀, 且测试后仍与电解质层结合紧密。以上这些微结构特征有利于提高电池的输出功率及其稳定性。

3 结论

本研究针对氟化对 BZCYYb 电解质物理与化学性能的影响, 探讨了 BZCYYb 氟化后用作 H^+ -SOFC 电解质的可行性。通过向 BZCYYb 晶格引入氟离子可以减小其晶胞体积, 并有效抑制 BZCYYb 在 600 °C 附近的热膨胀系数突变, 这有利于强化电极与电解质间的热机械匹配性。研究还发现, BZCYYb 氟化会降低空气中的氧离子导电性, 但提高了其在 H_2 中的质子导电性。对称电池的 EIS-DRT 分析表明, BZCYYb 氟化尽管会降低阴极侧电极/电解质界面的氧离子和电子转移效率, 但提高了阳极侧电极/电解质界面的电荷转移效率以及 H_2 气相扩散传质的效率。此外, BZCYYbF 单电池具有比 BZCYYb 单电池更高的输出功率, 且 BZCYYbF 电解质的稳定性也优于未氟化的 BZCYYb 电解质。可见, 对 BZCYYb 进行氟化处理是提升其 H^+ -SOFC 电解质性能的可行策略。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240535> 查看。

参考文献:

- [1] TSVETKOV N, KIM D, JEONG I, *et al.* Advances in materials and interface understanding in protonic ceramic fuel cells. *Advanced Materials Technologies*, 2023, **8(20)**: 2201075.
- [2] GAO Y, LIU K C, LI Q, *et al.* The approaches to conducting *in-situ* heterostructure electrodes for SOCs: a mini review. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, **41**: e01107.
- [3] LUO Y, ZHANG D, LIU T, *et al.* *In situ* exsolution of quaternary alloy nanoparticles for CO₂-CO mutual conversion using reversible solid oxide cells. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(40)**: 2403922.
- [4] ZHOU M Y, LIU Z J, CHEN M L, *et al.* Electrochemical performance and chemical stability of proton-conducting BaZr_{0.8- δ} Ce _{γ} Y_{0.2}O_{3- δ} electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105(9)**: 5711.
- [5] YANG L, WANG S, BLINN K, *et al.* Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2- δ} Yb _{δ} O_{3- δ} . *Science*, 2009, **326(5949)**: 126.
- [6] GUO Y, LIN Y, RAN R, *et al.* Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting BaZr _{γ} Ce_{0.8- γ} Y_{0.2}O_{3- δ} (0.0 $\leq\gamma\leq$ 0.8) for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2009, **193(2)**: 400.
- [7] ZHONG Z. Stability and conductivity study of the BaCe_{0.9- γ} Zr _{γ} Y_{0.1}O_{2.95} systems. *Solid State Ionics*, 2007, **178(3/4)**: 213.
- [8] CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y, *et al.* Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells. *Nature Energy*, 2018, **3(3)**: 202.
- [9] CHOI S Y, TIMOTH C, SOSSINA M H. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated Faradaic efficiency. *Energy and Environmental Science*, 2019, **12(1)**: 206.
- [10] REN R, YU X, WANG Z, *et al.* Fluorination inductive effect enables rapid bulk proton diffusion in BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3- δ} perovskite oxide for high-activity protonic ceramic fuel cell cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **317(1)**: 121759.
- [11] LI W, LI Y, F L, *et al.* Enhancing performance of proton ceramic fuel cells through fluorine-doped perovskite oxides. *Rare Metals*, 2025, **44**: 2405.
- [12] JIANG T, LIU Y, WANG Z, *et al.* An improved direct current sintering technique for proton conductor – BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ} : the effect of direct current on sintering process. *Journal of Power Sources*, 2014, **248(8)**: 70.
- [13] ZHANG Y, XIE D, CHI B, *et al.* Basic properties of proton conductor BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ} (BZCYYb) material. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2019, **14(4)**: 58.
- [14] CHEN T, JING Y H, ANDERSON L O, *et al.* Toward durable protonic ceramic cells: hydration-induced chemical expansion correlates with symmetry in the Y-doped BaZrO₃-BaCeO₃ solid solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 2021, **125(47)**: 26216.
- [15] LOKEN A, RICOTE S, WACHOWSKI S, *et al.* Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes. *Crystals*, 2018, **8(9)**: 365.
- [16] STOKES S J, SAIFUL I. Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20(6)**: 6258.
- [17] ZHONG Z Y, SONG T, ZHAO S K, *et al.* High-performance BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ} (BZCYYb) protonic ceramic fuel cell electrolytes by the Ba evaporation inhibition strategy. *Ceramics International*, 2024, **50(2)**: 3633.
- [18] ZHU H, RICOTE S, COORS W G, *et al.* Interpreting equilibrium-conductivity and conductivity-relaxation measurements to establish thermodynamic and transport properties for multiple charged defect conducting ceramics. *Faraday Discussions*, 2015, **182(3)**: 49.
- [19] ZHU H Y, SANDRINE R, DUAN C C, *et al.* Defect chemistry and transport within dense BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3- δ} (BZCYYb) proton-conducting membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, **10(2)**: 3633.
- [20] SOMEKAWA T, TACHIKAWA Y, TACHIKAWA Y, *et al.* Physicochemical properties of proton conductive Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1})O_{3- δ} solid electrolyte in terms of electrochemical performance of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(39)**: 17539.
- [21] WANG J, ZHANG D, LIU T, *et al.* Self-assembled FeRu bimetallic nano catalysts for efficient and durable mutual CO-CO₂ conversion in a reversible solid oxide electrochemical cell. *Science China Materials*, 2024, **67(5)**: 1471.
- [22] CHEN H N, ZHANF H C, ZHOU Y J, *et al.* Structure-conduction correlations in a chlorine-rich superionic lithium-argyrodite solid electrolyte: a DRT analysis. *Journal of Power Sources*, 2023, **583(1)**: 233579.
- [23] YANG Q, TIAN D, LIU R, *et al.* Exploiting rare-earth-abundant layered perovskite cathodes of LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+ δ} (Ln=La and Nd) for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(7)**: 5630.
- [24] XIE D, LING A, YAN D, *et al.* A comparative study on the composite cathodes with proton conductor and oxygen ion conductor for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Electrochimica Acta*, 2020, **344**: 136143.
- [25] SUMI H, SHIMADA H, WAANABE K, *et al.* External current dependence of polarization resistances for reversible solid oxide and protonic ceramic cells with current leakage. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, **6(3)**: 1853.
- [26] SHI H G, HU Y, FENG Z X, *et al.* Solid-state synthesis of BaCe_{0.16}Y_{0.04}Fe_{0.8}O_{3- δ} cathode for protonic ceramic fuel cells. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2022, **17(4)**: e2789.

补充材料:

质子传导型固体氧化物燃料电池
BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃ 电解质的氟化研究

姜玥宏, 宋云峰, 张磊磊, 马季, 宋昭远, 龙文
(辽宁石油化工大学 理学院, 抚顺 113001)

表 S1 基于 Pbnm 空间群的 BZCYYb 和
BZCYYbF 样品的 Rietveld 精修结果

Table S1 Rietveld refinement results for BZCYYb and
BZCYYbF samples based on space group Pbnm

Sample	BZCYYb		BZCYYbF	
	Refined	Sigmas	Refined	Sigmas
<i>a</i> /Å	6.2146	0.000851	6.210605	0.000363
<i>b</i> /Å	6.2443	0.000511	6.197102	0.000486
<i>c</i> /Å	8.7578	0.00058	8.701261	0.00077
<i>α</i> (°)	90	—	90	—
<i>β</i> (°)	90	—	90	—
<i>γ</i> (°)	90	—	90	—
<i>V</i> /Å ³	339.858	0.054	334.892	0.04
<i>χ</i> ²	1.711	—	2.346	—
<i>R</i> _{wp} /%	14.83	—	14.07	—
<i>R</i> _p /%	9.99	—	11.54	—

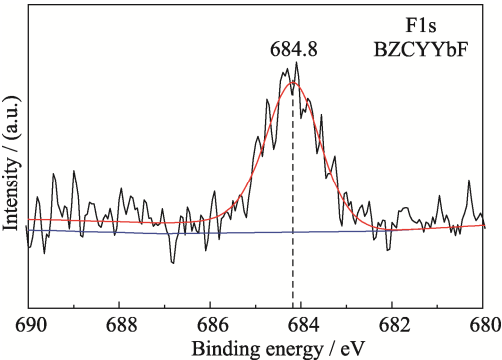


图 S1 BZCYYbF 电解质的 F1s XPS 谱图
Fig. S1 F1s XPS spectra for BZCYYbF
electrolyte

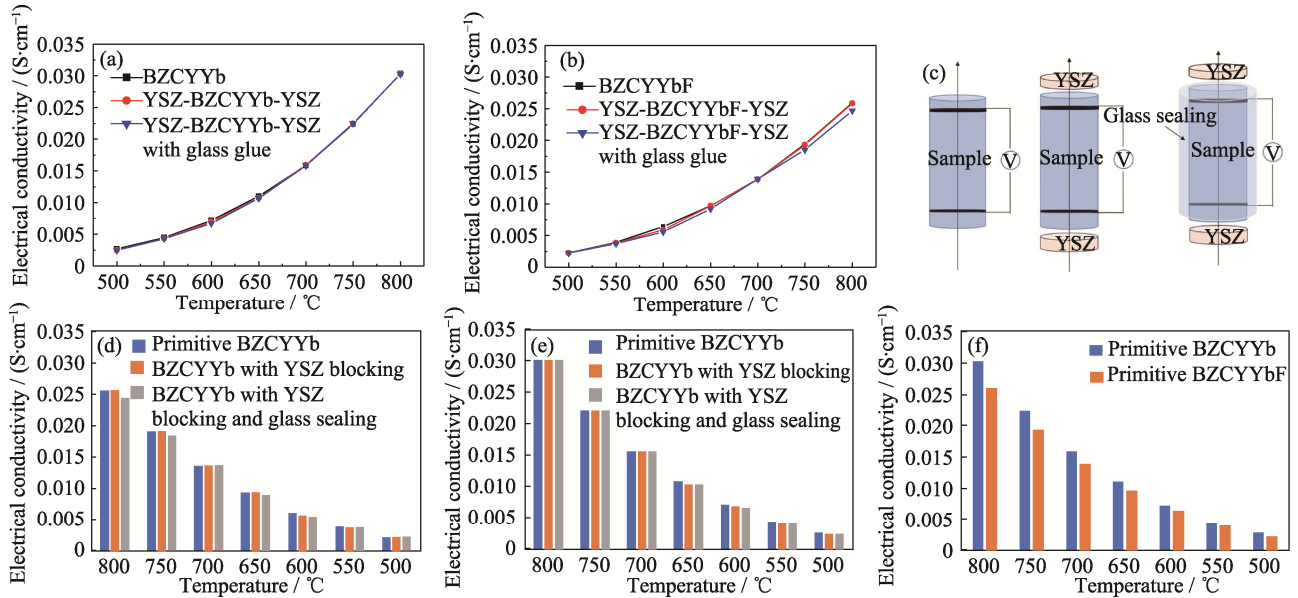


图 S2 (a, b)不同模式测得的(a) BZCYYb 和(b) BZCYYbF 在空气下的电导率曲线; (c)三种电导率测试模式的示意图;
(d, e)按不同测试模式所测得(d) BZCYYb 和(e) BZCYYbF 的电导率柱状图; (f) BZCYYb 与 BZCYYbF 的电导率柱状对比图
Fig. S2 (a, b) Electrical conductivity curves for (a) BZCYYb and (b) BZCYYbF in air measured by different models; (c) Schematic
diagram for three different conductivity testing models; (d, e) Histograms of conductivities for (d) BZCYYb and
(e) BZCYYbF measured by different models; (f) Comparison of conductivities for BZCYYb and BZCYYbF

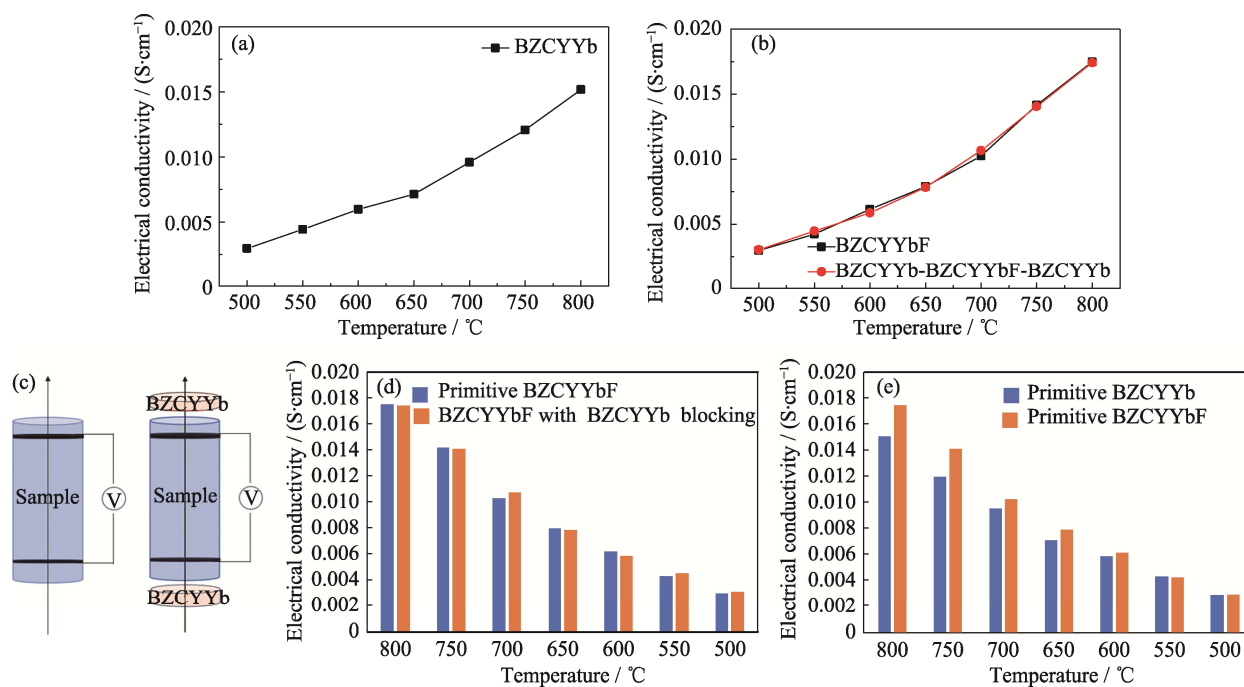


图 S3 (a) BZCYYb 和(b) BZCYYbF 在 H_2 中的电导率曲线; (c)两种电导率测试模式的示意图; (d)按不同测试模式所测得 BZCYYbF 的电导率柱状图; (e) BZCYYb 与 BZCYYbF 的电导率柱状对比图

Fig. S3 (a, b) Electrical conductivity curves for (a) BZCYYb and (b) BZCYYbF in H_2 measured by different models; (c) Schematic diagram for two different conductivity testing models; (d) Histogram for BZCYYbF measured by different models; (e) Comparison of conductivities of BZCYYb and BZCYYbF