

Ag 掺杂调控中温固体氧化物燃料电池阴极 酸性位点增强耐铬能力

高源^{1,2}, 魏波², 金芳军¹, 吕喆², 凌意瀚¹

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221000; 2. 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 150000)

摘要: 铬中毒现象是制约固体氧化物燃料电池(SOFCs)阴极实际应用的重要因素。尤其是富碱土元素的钙钛矿氧化物阴极在高温下易发生离子偏析和杂质中毒, 进而导致阴极性能显著降低。为提高阴极耐铬能力, 本研究采取 Ag 掺杂策略, 调控阴极材料 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCT) 的酸性位点, 并系统探究材料的电导率、催化活性和表面微观形貌及组分。结果表明, Ag 掺杂使材料的电导率提升, 且掺杂后的材料具有更大的氧表面交换系数, 有利于提高其阴极催化活性。700 °C 时, $\text{Sr}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SACT10) 阴极的极化电阻为 $0.0176 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显低于 SCT 阴极 ($0.0366 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。此外, 由于掺入 Ag, SACT10 材料中 Co 的平均价态升高, 使其相对酸度提高, 增强了材料的耐铬能力。在含铬气氛中运行 22 h 后, SACT10 阴极的极化电阻为 $0.205 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 明显低于 SCT 阴极 ($0.964 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 这是因为 SACT10 阴极表面观察到更少的惰性二次相。以上结果证实材料中掺杂 Ag 可以有效增加酸性位点, 提高活性, 增强耐铬能力。制备的 SACT10 有望成为具有应用前景的中温 SOFCs 阴极材料。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 耐铬能力; 酸性位点; 碱土离子; 表面偏析

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0070-09

Ag Doping Modulating Cathode Acidic Sites to Enhance Chromium Resistance for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

GAO Yuan^{1,2}, WEI Bo², JIN Fangjun¹, LÜ Zhe², LING Yihan¹

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China; 2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Advanced Quantum Functional Materials and Sensor Devices, School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

Abstract: Cr poisoning is an important factor restricting the practical application of solid oxide fuel cell (SOFC) cathodes. In particular, the alkaline earth-rich perovskite oxide cathodes are prone to cation segregation and impurity poisoning at high temperatures, which can significantly reduce the cathode performance. To improve the Cr resistance of the cathode, the acid site of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCT) was regulated by Ag doping, whose conductivity, catalytic activity, surface morphology, and composition were then systematically investigated. The results show that Ag doping

收稿日期: 2025-03-11; 收到修改稿日期: 2025-05-05; 网络出版日期: 2025-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(22279025, 21773048); 江苏省杰出青年基金(BK20240109); 中央高校基础研究基金(2023FRFK06005, HIT.NSRIF202204); 中国博士后科学基金(2024M753513)

National Natural Science Foundation of China (22279025, 21773048); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20240109); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2023FRFK06005, HIT.NSRIF202204); China Postdoctoral Science Foundation (2024M753513)

作者简介: 高源(1996-), 男, 博士后. E-mail: tbh371@cumt.edu.cn

GAO Yuan (1996-), male, post doctor. E-mail: tbh371@cumt.edu.cn

通信作者: 魏波, 教授. E-mail: bowei@hit.edu.cn; 凌意瀚, 教授. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

WEI Bo, professor. E-mail: bowei@hit.edu.cn; LING Yihan, professor. E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

enhances the conductivity of the material, and the doped material exhibits higher oxygen surface exchange coefficient, which is conducive to improving its cathodic catalytic activity. At 700 °C, polarization resistance (R_p) of $\text{Sr}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SACT10) cathode is $0.0176 \Omega \cdot \text{cm}^2$, significantly lower than that of SCT cathode ($0.0366 \Omega \cdot \text{cm}^2$). In addition, due to the Ag doping strategy, the average valence state of Co in SACT10 material increases, which further increases the relative acidity and improves the Cr resistance. After operating in Cr-containing atmosphere for 22 h, R_p of SACT10 cathode is $0.205 \Omega \cdot \text{cm}^2$, significantly lower than that of SCT cathode ($0.964 \Omega \cdot \text{cm}^2$), and fewer inert secondary phases are observed on the surface of SACT10 cathode after testing. All above results confirm that Ag doping can effectively increase acid sites, improve activity and enhance Cr resistance. SACT10 obtained in this work is expected to be a promising medium temperature SOFC cathode material.

Key words: solid oxide fuel cell; chromium resistance; acidic site; alkaline earth cation; surface segregation

SOFCs 是一种极具应用潜力的能量转换装置, 具有高效率、低温温室气体排放等优点^[1-2]。然而, 大型 SOFCs 电堆通常采用含铬合金作为互连材料。在高温下, 这些互连材料表面会形成一层含铬氧化层, 并进一步生成铬蒸气, 如 CrO_3 和 $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$, 引发 SOFCs 阴极铬中毒现象^[3-4]。铬中毒的本质为高酸性的铬蒸气与阴极表面偏析的强碱性离子氧化物(如 SrO 和 BaO)发生反应, 生成 SrCrO_4 和 BaCrO_4 等惰性相, 使阴极表面的氧交换速率下降, 导致出现极化电阻增大等现象^[5-6]。因此, 优化 SOFCs 阴极材料组分, 进而提升材料的稳定性、改善阴极的耐铬性, 对推动 SOFCs 商业化应用至关重要。

为提高材料的稳定性, 通常可以采取元素掺杂、提高构型熵、制备具有异质结构的复合电极等手段优化阴极材料的组分和结构, 抑制其表面的离子偏析和杂质中毒现象^[7-10]。例如, 使用 Ca 部分取代 Ba 得到 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCaCFZY) 阴极材料, 新型阴极材料在含 10% CO_2 的气氛下表现出优异的稳定性^[11]。在 120 h 的毒化测试结束后, BCaCFZY 阴极的极化电阻(R_p)仅为 $0.495 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远低于 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极($0.682 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。近年来, 采取提高构型熵手段制备中高熵材料成为增强阴极稳定性研究的热点之一^[12]。Zheng 等^[6]使用五种元素共同占据 ABO_3 型钙钛矿的 A 位, 得到 A 位高熵阴极材料 $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (HE-LSCF)。在 750 °C 的含铬气氛下运行 40 h 后, HE-LSCF 阴极的 R_p 仅仅从 $0.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 证实提高材料构型熵可以有效抑制阴极表面的偏析和中毒现象, 延长阴极寿命。另一方面, 通过浸渍、原位出溶等方法制备具有异质结构的阴极材料同样是提高阴极稳定性的有效手段。Zhang 等^[13]在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 电极表面包覆 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ (GDC) 涂层, 得到 LSCF-GDC

复合阴极。经过 200 h 的铬毒化测试后, 复合阴极的 R_p 仅增大了 $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远小于 LSCF 阴极 ($0.90 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。Yuan 等^[14]制备了 B 位中熵阴极材料 $\text{GdBa}(\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_{5-\delta}$ (ME-GBCO)。在高温下, ME-GBCO 材料表面会原位出溶形成 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, 有利于抑制 BaO 形成, 进而缓解 BaO 与酸性杂质之间的反应。因此, 相比于 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ (GBC) 阴极, ME-GBCO 阴极表现出优异的稳定性。在含 CO_2 气氛中运行并恢复到纯空气后, GBC 阴极的 R_p 增大了 ~1.1 倍, 而 ME-GBCO 阴极的 R_p 仅增大了 ~0.08 倍。在含 CO_2 气氛中, GBC 阴极表面偏析生成的 BaO 与 CO_2 反应形成了大量惰性相 BaCO_3 , 因此在恢复空气气氛后, 其 R_p 高于初始值。对于 ME-GBCO 材料, 其表面原位出溶生成的 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 抑制了强碱性的 Ba 离子与酸性杂质 CO_2 之间的反应, 有利于提高阴极的耐中毒能力。

目前, 虽然关于如何提高材料稳定性和耐中毒能力已有较多报道, 但材料自身酸碱性对其耐中毒能力的重要性还需细致探究。本研究以富碱土材料 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCT) 为母体, 在 A 位使用 Ag 取代 Sr 得到 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Co}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$ 和 0.10 , 分别命名为 SACT5 和 SACT10), 从而调控材料自身酸碱性。同时, 系统探索 Ag 掺杂对材料电导率、氧表面交换动力学与催化活性的影响, 并比较不同掺杂量及 A 位缺陷材料在含铬气氛下的稳定性, 从而初步揭示材料酸碱性与杂质中毒现象的关联机制。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用固相法合成 SCT、SACT5、SACT10 以及 $\text{Sr}_{1-y}\text{Co}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.05$ 和 0.10 , 分别命名为 S0.95CT 和 S0.9CT) 材料, 所使用药品均购自上海阿拉丁生

化科技股份有限公司。首先按照化学计量比称取 AgNO_3 和 Ta_2O_5 , 将二者溶于酒精, 并使用行星磨以 $240 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速球磨 24 h, 随后将所得溶液在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 得到初始粉体。最后, 将初始粉体在 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中烧结 5 h 得到 AgTaO_3 前驱体。随后, 按照化学计量比称取 SrCO_3 、 Co_3O_4 、 Ta_2O_5 和 AgTaO_3 粉体。其中, 对于 SACT5 及 SACT10, 首先根据样品中 Ag 的摩尔比称取 AgTaO_3 , 再按照 SACT5 及 SACT10 中 Ta 的摩尔比减掉称取的 AgTaO_3 中 Ta 的摩尔比得到 Ta_2O_5 原料的投入量。对于 S0.95CT 及 S0.9CT, 按照化学计量比称取 SrCO_3 、 Co_3O_4 和 Ta_2O_5 粉体。将混合粉体溶于酒精, 以 $240 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速球磨 24 h, 烘干后使用压片机将混合粉体以 300 MPa 压力压制 2 min 得到致密样品片。最后, 将致密样品片在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中烧结 2 h, 得到所需样品。

1.2 样品表征

使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance) 以 $2 \text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 扫速测试样品的物相, 测试范围 $2\theta=20^\circ\sim 90^\circ$ 。采取四探针法测试致密样品片的电导率和电导弛豫(ECR), 样品尺寸为 $0.58 \text{ cm}\times 0.36 \text{ cm}\times 0.10 \text{ cm}$, 测试过程中将 Ar-O_2 混合气的氧分压快速从 $2.1\times 10^4 \text{ Pa}$ 切换为 $1.0\times 10^4 \text{ Pa}$, 使用 Keithley 7700 型采集卡记录电导率随时间的变化。通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU800)观察含 Cr 气氛处理前后样品片和阴极的微观形貌。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)表征 Cr 毒化前后样品表面化学态, 并使用 $\text{C}1\text{s}=284.6 \text{ eV}$ 进行校正。使用拉曼光谱仪(Raman, LabRam Horiba Jobin-Yvon)表征含铬气氛处理后样品片的表面组分。

1.3 电化学测试

手动研磨合成后的样品片 30 min 得到初始阴极粉体, 溶于酒精后以 $240 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速球磨 24 h 得到阴极粉体。将阴极粉体与含有 7%(质量分数) 乙基纤维素的松油醇溶液按质量比 6:4 混合后, 手动研磨 30 min 得到阴极浆料。采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质粉末, 将化学计量比的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸溶解于去离子水中, 并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中持续搅拌至凝胶状态。所得凝胶在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 12 h, 然后在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 得到 SDC 粉末。将 0.25 g SDC 粉末装入模具, 在 200 MPa 压力下保持 2 min 得到初始电解质片, 在 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 得到 SDC 电解质。将阴极浆料涂在 SDC 电解质一侧, 然后在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉中烧结 2 h, 随后将银浆涂在阴极表

面、对侧以及阴极周围, 得到具有三电极的电池。此外, 将阴极浆料涂在 SDC 两侧, 并在相同温度下烧结 2 h 得到对称电池。使用电化学工作站(Admiral Squidstat Plus)测试各阴极在开路条件下的电化学交流阻抗(EIS)谱图。使用 0.2 g Cr_2O_3 粉末提供 Cr 蒸气, 与电池并排放置, 二者之间无直接接触。在 $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的阴极极化电流密度下进行 22 h 的耐铬性测试, 观察 R_p 的变化。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构及物相分析

在 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h 后得到的 AgTaO_3 前驱体粉末的晶体结构如图 S1 所示, 合成的粉末为 AgTaO_3 (PDF#22-0437)和微量 $\text{Ag}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (PDF#21-1345)的混合相。图 1 为烧结后不同样品的 XRD 图谱。随着 A 位 Sr 缺陷含量的增多, 衍射峰逐渐向低角度方向移动, 证明其晶格常数逐渐增大, 这可以归因于 A 位缺陷引起材料晶格内氧缺陷含量提高, 导致晶格膨胀^[15-16]。而掺入 Ag 后, 衍射峰逐渐向高角度方向移动, 表明晶格逐渐收缩, 证实 Ag 成功掺入钙钛矿晶格内。图 S2 为 SACT10 样品片的元素分布图。SACT10 样品表面各元素分布均匀, 没有观察到明显的聚集现象, 进一步证实 Ag 成功掺入材料晶格, 没有二次相存在。此外, 合成的样品均为立方结构的钙钛矿相(PDF#52-0666), 没有出现归属于其他杂质相的衍射峰。

2.2 电输运性能

图 2(a)为 SCT、SACT5 及 SACT10 材料在空气中的电导率。三个样品在空气中的电导率呈现相同的变化趋势, 即随温度升高先增大, 然后逐渐减小。SACT10 在测试温度区间内电导率保持最高。在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, SACT10 的电导率为 $404.44 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 高于

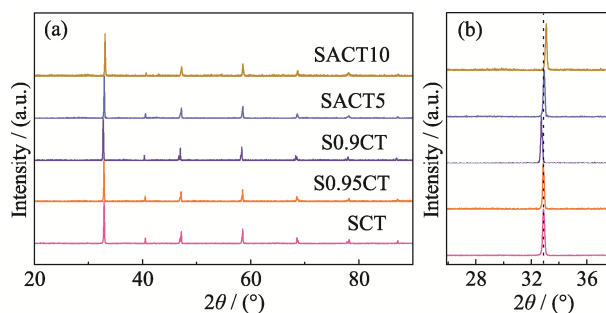


图 1 合成后样品的(a) XRD 图谱和(b)局部放大图
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) local enlargements of the as-prepared samples

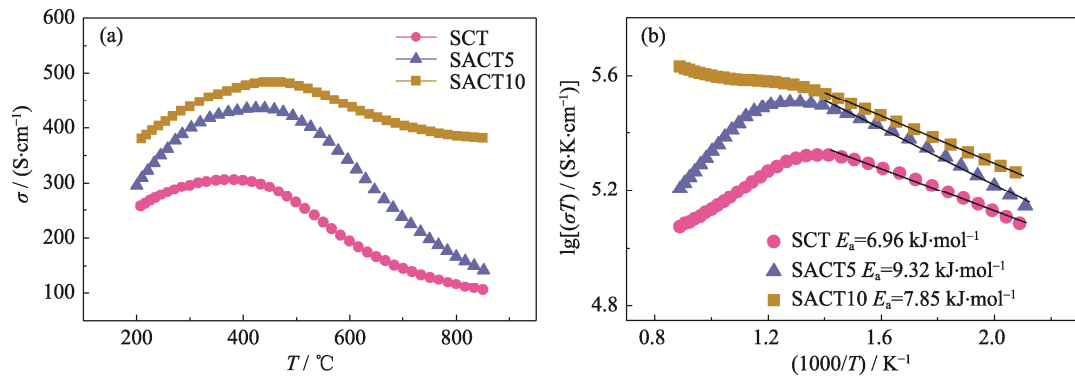


图 2 SCT、SACT5 及 SACT10 材料在空气中的(a)电导率及(b)相应的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 2 (a) Electrical conductivities of SCT, SACT5 and SACT10 samples in air and (b) their corresponding Arrhenius plots

SCT($145.34 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 和 SACT5($236.43 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。SrCoO_{3-δ} 基材料的电子空穴通常沿着 Co⁴⁺-O²⁻-Co³⁺ 网络传导^[17], 因此 SrCoO_{3-δ} 基材料的电导率与 Co 的平均价态有关。SCT 的 B 位 Co 的平均价态为 +3.24^[18], Ag 取代 Sr 后, 为保持电中性, SACT 材料内的 Co 价态升高, 使材料晶格内更容易形成 Co⁴⁺-O²⁻-Co³⁺ 传导网络, 因此材料的电导率随 Ag 掺杂量增加而逐渐升高。本研究的 XPS 结果可以证实 SACT10 中 Co 平均价态升高。

此外, 三个材料在低温区的阿伦尼乌斯曲线呈线性关系(图 2(b))。其中, SACT5 的活化能(E_a)为 $9.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 高于 SCT($6.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和 SACT10 ($7.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 不利于 SACT5 材料在高温下的催

化活性^[19]。

采用 ECR 测试了 SCT、SACT5 和 SACT10 材料的氧表面交换系数。图 3(a~c)给出了三个材料在 600~700 °C 时的 ECR 曲线。在测试温度区间内, SACT10 的弛豫时间最短, 表明其表面的氧交换过程最快。进一步拟合 ECR 曲线得到三个材料的氧表面交换系数(k_{chem}), 结果如图 3(d)所示。在 700 °C, SACT10 的 k_{chem} 为 $18.60 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 高于 SACT5 ($18.30 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)和 SCT($17.56 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)。据报道^[20], 材料表面组分偏析、富集对其表面氧交换过程至关重要。例如 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 材料表面的 k_{chem} 从 $5.53 \times 10^{-4} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 衰减到 $7.89 \times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 表面 Sr 富集严重影响了材料的氧交换动力学。SCT

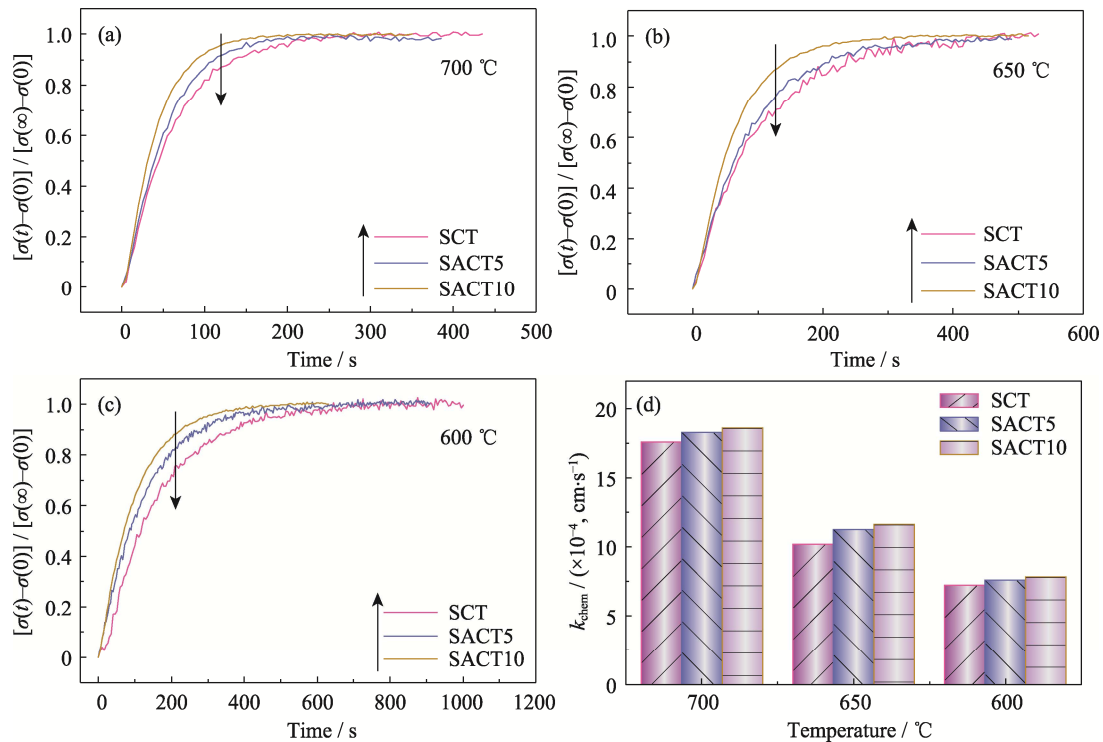


图 3 SCT、SACT5 和 SACT10 材料在(a) 700, (b) 650 和(c) 600 °C 的 ECR 曲线以及(d) k_{chem}

Fig. 3 ECR curves at (a) 700, (b) 650 and (c) 600 °C of SCT, SACT5 and SACT10, and (d) their k_{chem}

材料的 Sr 表面(Sr_{sur})含量为 84.3%(原子分数)^[18], 高于 SACT10(48.1%(原子分数))。因此, SACT10 材料更高的 k_{chem} 归因于其 Sr_{sur} 含量更低, 这可以由后续的 XPS 结果证实。

2.3 电化学性能

使用对称电池测试 SCT、SACT5 和 SACT10 阴极在开路状态、不同温度下的 EIS 谱图, 结果如图 4(a, b)所示。为了便于对比各阴极 R_p , 将 EIS 谱图中的欧姆电阻归零, 基于图 4(a)的等效电路图, 使用 Zview 软件拟合得到各阴极的 R_p 。700 °C 时, SACT10 阴极的 R_p 为 $0.0176 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 低于 SACT5 ($0.0324 \Omega \cdot \text{cm}^2$)和 SCT($0.0366 \Omega \cdot \text{cm}^2$)阴极。图 4(c, d)给出了三种阴极在 500~700 °C 的 R_p 和相应的阿伦尼乌斯曲线。可以看出, SACT10 在测试温度区间内的 R_p 都最低, 其原因是 SACT10 具有最高的电导率和最大的 k_{chem} 。据报道^[21-22], 高电导率可以降低电子传输过程的阻抗损失, 且 k_{chem} 更大意味着阴极表面氧气的吸附解离速度更快。因此, 在三种材料中, SACT10 材料的催化活性最好。此外, SCT、SACT5 和 SACT10 阴极的 E_a 分别为 109.37、110.38 和 $100.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, SACT10 阴极的 E_a 最小, 说明其氧交换势垒最低。

为测试 Ag 掺杂对 SCT 阴极耐铬性的影响, 使

用三电极方法在 700 °C、 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 阴极极化电流密度下监测 R_p 变化。其中, 每隔一段时间中断极化, 在开路状态下测试 EIS 谱图。此外, 进一步合成了 A 位缺陷材料 S0.95CT 及 S0.9CT 进行对比。图 5(a~e)给出了 SCT、S0.95CT、S0.9CT、SACT5 和 SACT10 阴极运行不同时间的 EIS 谱图。可以看出, 在 A 位引入 Sr 缺陷后, 阴极的 R_p 显著降低。其中, S0.95CT 和 S0.9CT 阴极的 R_p 分别为 0.492 和 $0.486 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 均低于 SCT 阴极的 R_p ($0.964 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 表明引入 Sr 缺陷可以有效抑制 SCT 阴极表面的 Sr 偏析和铬中毒现象。相似的现象在 $\text{Sr}_{1.95}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ^[23] 和 $\text{PrBa}_{0.42}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[24] 电极中均有报道。Ag 取代 Sr 后可以进一步降低运行后阴极的 R_p 。SACT5 和 SACT10 在运行 22 h 后, R_p 分别为 0.272 和 $0.205 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 均小于 S0.95CT 和 S0.9CT, 证实引入 Ag 可以有效抑制阴极 R_p 在含铬气氛下的增幅, 提升材料的耐铬性。相比于 A 位 Sr 缺陷材料, SACT5 和 SACT10 的耐铬性更好。这可以归因于 A 位缺陷过多使钙钛矿晶格在长期高温下更易于分解, 而 Ag 掺杂后的材料具有更高的晶格完整度, 有利于提升材料稳定性。在 $\text{Sr}_{0.95}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 材料上也观察到相似现象, 随着 A 位 Sr 缺陷含量的逐渐提高, 阴极的

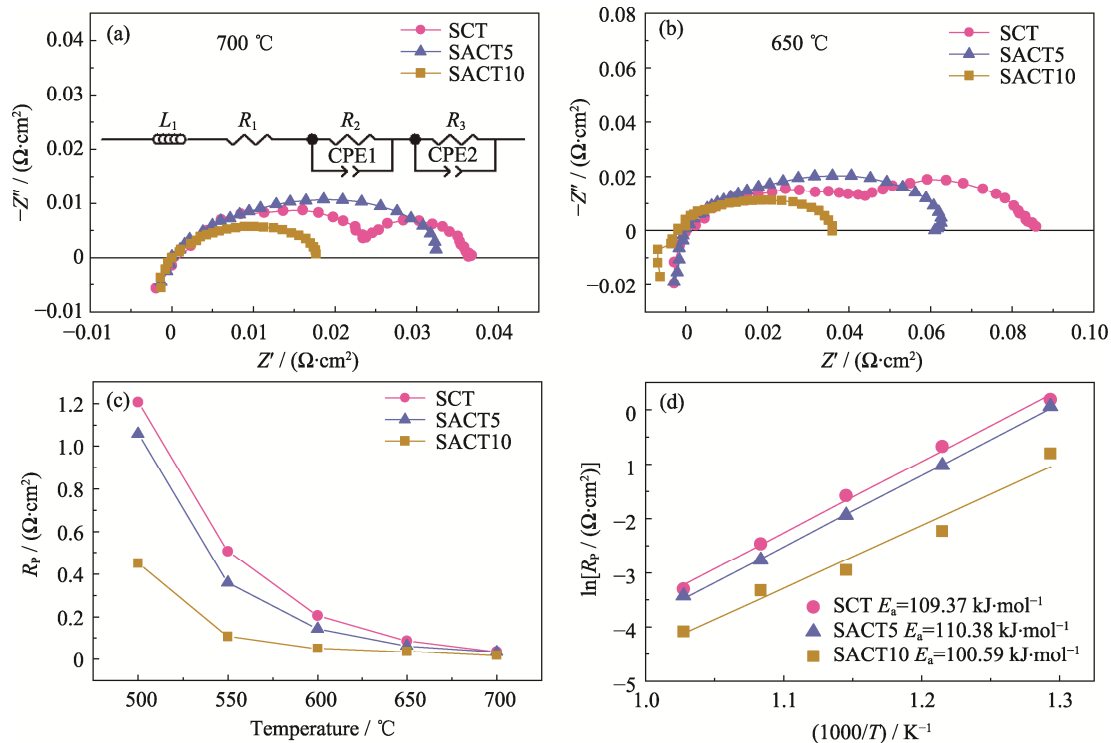


图 4 SCT、SACT5 和 SACT10 阴极在(a) 700 和(b) 650 °C 的 EIS 谱图、(c) R_p 和(d)相应的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 4 EIS spectra of SCT, SACT5 and SACT10 cathodes at (a) 700 and (b) 650 °C, and

their (c) R_p and (d) corresponding Arrhenius plots

Inset in (a): equivalent circuit

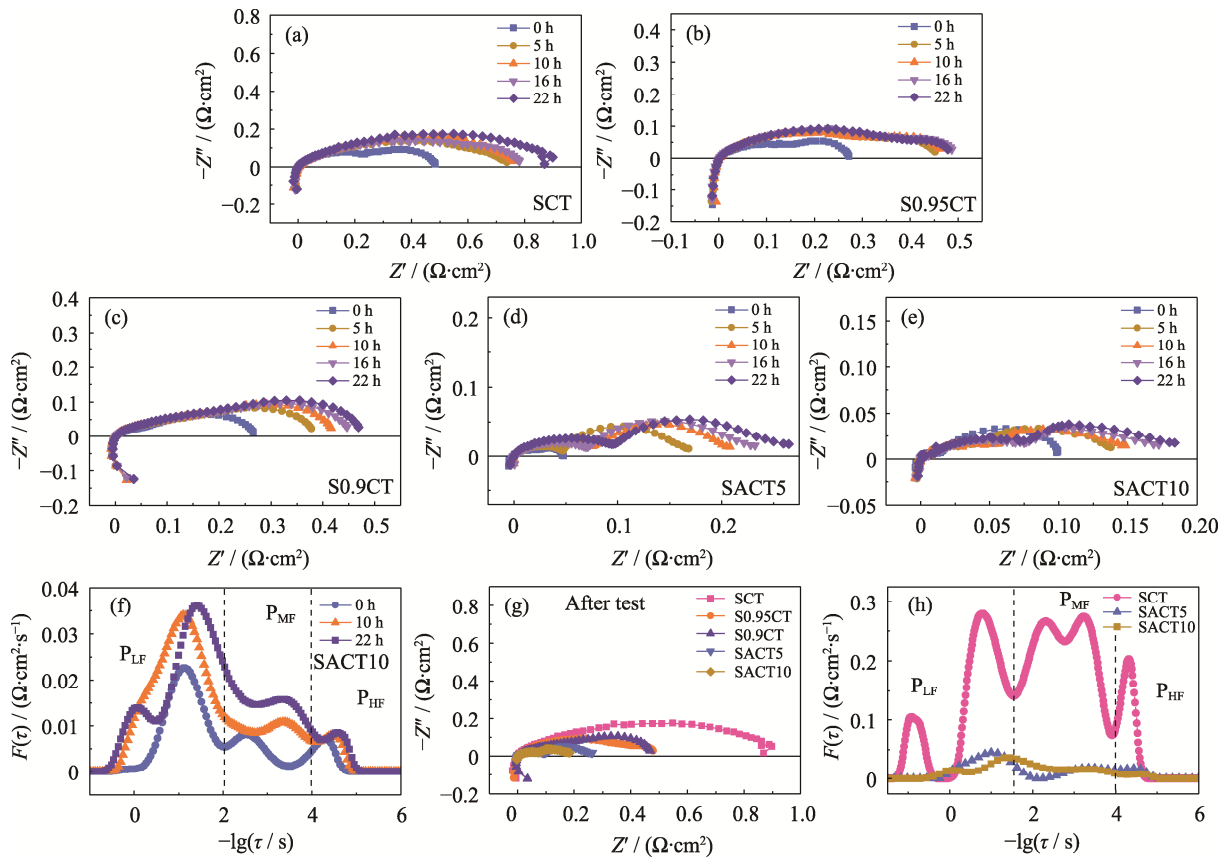


图 5 (a~e)不同阴极在 700 °C 含铬气氛下运行不同时间的 EIS 谱图; (f) SACT10 阴极 EIS 谱图相应的 DRT 分析; (g, h)运行后不同阴极的(g) EIS 谱图和(h)相应的 DRT 分析

Fig. 5 (a-e) EIS spectra of different cathodes at 700 °C under Cr-containing atmosphere for different operating times; (f) DRT analysis of the corresponding EIS spectra of SACT10 cathode; (g) EIS spectra for different cathodes after operating, and (h) their corresponding DRT analysis
(a) SCT; (b) S0.95CT; (c) S0.9CT; (d) SACT5; (e) SACT10

稳定性逐渐变差^[16]。

为探究铬中毒对阴极氧还原反应中间过程的影响,使用弛豫时间分布(DRT)技术进一步拟合分析在含铬气氛下 SACT10 阴极的 EIS 谱图。如图 5(f)所示, DRT 曲线中的低频区(P_{LF})对应于氧气在阴极孔中的扩散和阴极表面的吸附解离等过程,中频区(P_{MF})对应于阴极内氧离子扩散过程,高频区(P_{HF})对应于电解质/阴极间电荷转移过程^[25-27]。各区域曲线的积分面积即为各过程的 R_p 。可以看出,铬中毒后阴极的 P_{LF} 和 P_{MF} 阻抗显著增大,表明铬中毒会严重影响 O_2 在阴极处的交换过程,以及氧离子在阴极内的扩散过程等。这是因为阴极处的氧还原动力学变慢,导致阴极的 R_p 增大。图 5(g, h)给出了在含铬气氛下运行后不同电极材料的 EIS 谱图和相应的 DRT 曲线。运行后 SACT10 阴极的 R_p 最小。相比于 SCT 阴极,在 DRT 曲线的三个区域中, SACT10 阴极的阻抗增幅最小,表明其耐铬性增强与氧还原动力学受到毒化作用更少有关,这与后续在 SACT10 阴极表面 SEM 照片中观察到二次相更少的结果一致。

2.4 表面形貌分析

图 6 为致密样品片在 700 °C 含铬气氛中处理 22 h 前后的 SEM 照片(分别命名为 Cr-SCT、Cr-S0.95CT、Cr-S0.9CT、Cr-SACT5 和 Cr-SACT10)。初始样品片表面致密光滑,观察不到二次相。而含铬气氛处理后,样品表面均出现二次相。Raman 结果表明二次相的成分为 $SrCrO_4$ 和 Co_3O_4 (图 S3)。这些二次相占据氧气在材料表面吸附解离的活性位点,导致阴极 R_p 增加^[28-29]。经过对比发现,在 SCT 材料中引入 Sr 缺陷可以一定程度地减少二次相的生成。而在掺入 Ag 后,材料表面的二次相数量显著减少。其中, Cr-SACT10 样品表面二次相的平均粒径为 0.18 μm (图 S4),显著小于 Cr-SCT(0.51 μm)、Cr-S0.95CT(0.42 μm)、Cr-S0.9CT(0.33 μm) 和 Cr-SACT5(0.23 μm),表明掺入 Ag 可以抑制 Sr 偏析及随后的 Cr 中毒现象,这与 EIS 等结果一致。

图 7 为在 700 °C 含铬气氛中运行 22 h 前后阴极的 SEM 照片。初始阴极具有疏松多孔的特征,其表面同样观察不到颗粒。在含铬气氛中运行后, Cr-SCT

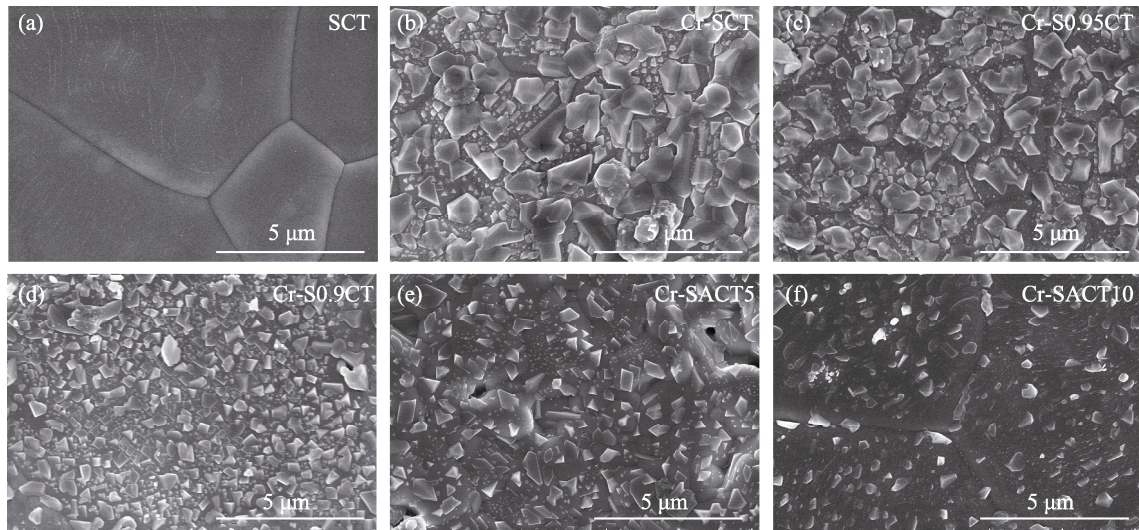


图 6 700 °C 含铬气氛中处理 22 h 前后(a) SCT、(b) Cr-SCT、(c) Cr-S0.95CT、(d) Cr-S0.9CT、(e) Cr-SACT5 和(f) Cr-SACT10 致密样品片的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of (a) SCT, (b) Cr-SCT, (c) Cr-S0.95CT, (d) Cr-S0.9CT, (e) Cr-SACT5, and (f) Cr-SACT10 dense pellets before and after treatment at 700 °C under Cr-containing atmosphere for 22 h

阴极表面出现颗粒型二次相。而 Cr-SACT5 和 Cr-SACT10 阴极表面没有明显改变, 对应于其性能衰减幅度较低。

2.5 表面态分析

综合上述结果可以发现, 材料催化活性与其表面态密切相关。因此, 使用 XPS 表征含铬气氛处理前后样品的表面元素。如图 8(a)所示, SACT10 的 Sr3d XPS 谱图可以分为归属于表面 Sr(Sr_{sur})和晶格 Sr(Sr_{lat})的双峰。含铬气氛处理后, Cr-SACT10 材料的 Sr_{sur} 含量明显增加, 对应于其表面生成的 $SrCrO_4$ 等二次相^[30]。此外, 经过拟合得到 SACT10 的 Sr_{sur} 含量为 48.1%, 显著低于 SCT 材料。这有利于材料

在高温下的氧还原动力学及阴极的催化活性。SACT10 材料的 Co2p XPS 谱图中有分别归属于 Co^{3+} (面积占比 43.16%)和 Co^{4+} (面积占比 56.84%)的拟合双峰(图 8(b))。通过计算各峰面积比可以确定, SACT10 材料中 Co 的平均价态为 +3.57, 高于 SCT 材料, 因此更容易形成 $Co^{4+}-O^{2-}-Co^{3+}$ 传导网络, 有利于提高材料的电导率。含铬气氛处理后, Cr-SACT10 的 Co2p XPS 谱图出现归属于 Co^{2+} 的峰, 对应于在含铬气氛下其表面形成的 Co_2O_3 二次相, 这与 Raman 结果一致^[31-32]。此外, 根据材料的相对酸度表可知^[33-34], 对于同一种元素, 高价态离子形成的化合物具有比低价态离子化合物更高的相对酸度。因此, SACT10 材料耐铬性提升的本质在于 Ag 掺杂改善了材料的酸性位点, 提高了材料的整体相对酸度, 从而提升了其耐铬能力。

O1s XPS 谱图(图 8(c))可以拟合为与晶格氧 (O_{lat})、表面氧和吸附氧物种 (O_{ad})以及样品中吸附的水 (H_2O_{ad})对应的结合能峰^[35-36]。含铬气氛处理后, Cr-SACT10 中 O_{ad} 的比例显著增大, 为 78.06%, 高于 SACT10(59.60%)。这对应于 Cr-SACT10 表面形成的 $SrCrO_4$ 、 Co_3O_4 等二次相。含铬气氛处理后, Cr2p XPS 谱图(图 8(d))中出现归属于 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的双峰, 分别对应于 $SrCrO_4$ 和 Cr_2O_3 。Ag3d XPS 谱图(图 8(e))中, SACT10 和 Cr-SACT10 材料都有属于 $Ag3d_{5/2}$ 和 $Ag3d_{3/2}$ 的信号峰, 证实 Ag 成功掺入 SCT 晶格内部。而含铬气氛处理前后, Ta4f XPS 谱图(图 8(f))没有显著区别。

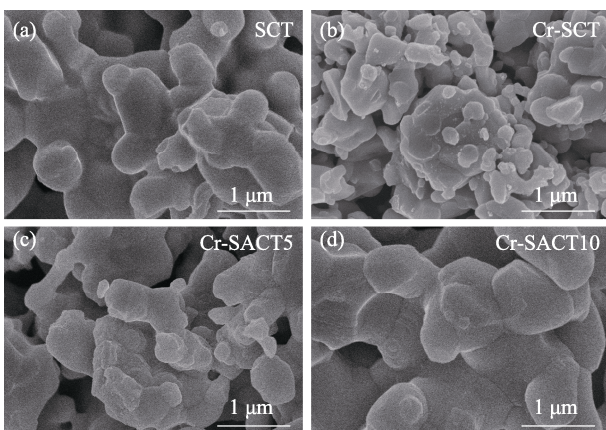


图 7 700 °C 含铬气氛中运行 22 h 前后(a) SCT、(b) Cr-SCT、(c) Cr-SACT5 和(d) Cr-SACT10 阴极的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of (a) SCT, (b) Cr-SCT, (c) Cr-SACT5, and (d) Cr-SACT10 cathodes before and after operating at 700 °C under Cr-containing atmosphere for 22 h

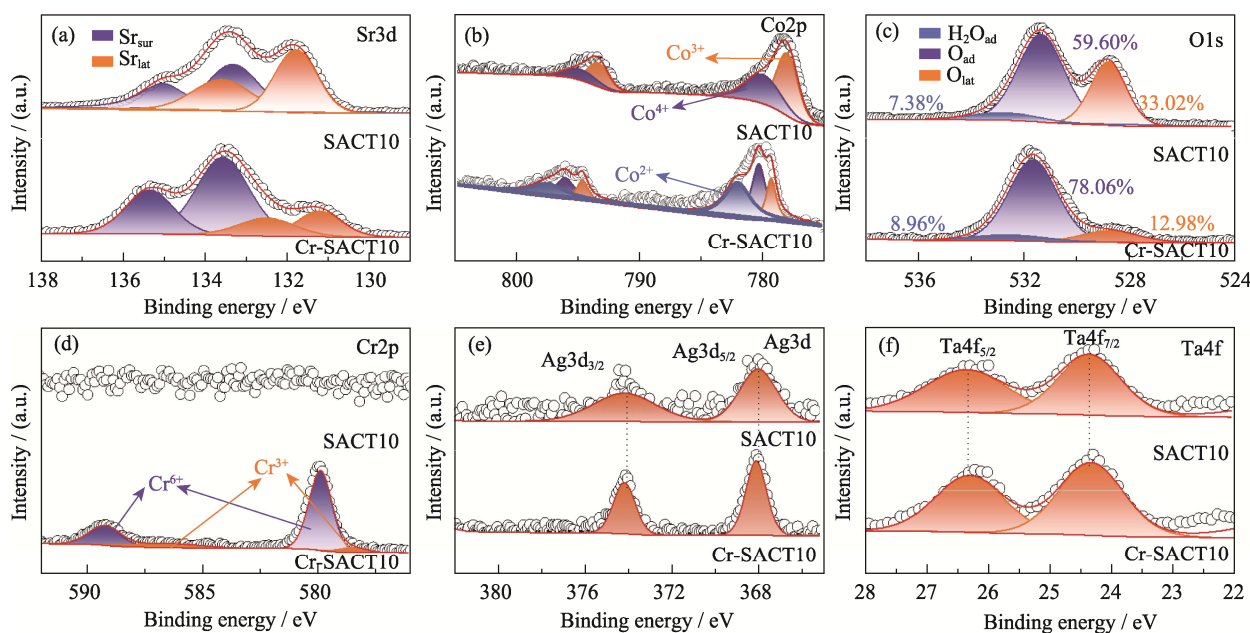


图 8 700 °C 含铬气氛处理前后 SACT10 样品的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of SACT10 before and after treatment under Cr-containing atmosphere at 700 °C

(a) Sr3d; (b) Co2p; (c) O1s; (d) Cr2p; (e) Ag3d; (f) Ta4f. Colorful figures are available on website

3 结论

本研究在富碱土离子钙钛矿氧化物 SCT 的基础上, 使用 Ag 取代 Sr 得到了具有高耐铬能力的 SACT 材料, 并对 SCT、SACT 等样品的电输运性能、表面组分以及在含铬气氛下的稳定性进行了系统研究, 得到如下结论。

1) 通过 SEM、EIS 等技术探究了铬中毒对 SCT 和 SACT10 的形貌、催化活性的影响, 表明在含铬气氛中 SACT10 表面的二次相生成数量显著少于 SCT, 其催化活性更稳定, 证实 Ag 掺杂可以有效提高 SCT 的耐铬性。

2) 耐铬性提高的机制在于 Ag 掺杂改善了材料的酸性位点, 提高了材料整体的相对酸度, 且碱性 Sr 位点减少, 还抑制了材料在高温下的 Sr 偏析现象。

3) Ag 掺杂使材料内更容易形成 $\text{Co}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Co}^{3+}$ 传导网络, 有利于提升材料电导率, 且掺杂后材料具有更快的氧表面交换动力学, 有利于提高材料的催化活性。

综合以上结果, 本研究制备的 SACT 具有优异的催化活性和增强的耐铬能力, 是具有商业化应用潜力的电极材料。通过改善酸性位点来提高材料耐中毒能力的方法同样为其他新型电极材料的设计提供了新思路。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250105> 查看。

参考文献:

- [1] FU M, GAO Y, ZHANG M, *et al.* Vanadium-assisted surface engineering of heterostructured cathode for enhanced protonic ceramic fuel cell performance. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **505**: 159722.
- [2] YE Z, ZOU G, WU Q, *et al.* Preparation and performances of tubular cone-shaped anode-supported segmented-in-series direct carbon solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(7): 819.
- [3] ISHFAQ H A, KHAN M Z, SHIRKE Y M, *et al.* A heuristic approach to boost the performance and Cr poisoning tolerance of solid oxide fuel cell cathode by robust multi-doped ceria coating. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **323**: 122178.
- [4] GAO Y, HUANG X, WANG Z, *et al.* Cr deposition and poisoning on $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(6): 2341.
- [5] ZHOU Y, LÜ Z, ZHANG R, *et al.* Mechanism of chromium poisoning on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_3$ cathode and enhancing chromium tolerance using a novel anion doping strategy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **85**: 114.
- [6] ZHENG T, LI Z, WANG D, *et al.* Enhanced anti-chromium poisoning ability of high entropy $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **982**: 173753.
- [7] HAO H, ZHANG Y, WANG Z, *et al.* Hydrogen spillover in superwetting Ni/NiMoN Mott-Schottky heterostructures for

- boosting ampere-level hydrogen evolution. *Applied Physics Letters*, 2025, **126**: 113901.
- [8] XIA B, ZHANG H, YAO C, *et al.* Enhancing ORR activity and CO₂ tolerance of Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based SOFC cathode through synergistic doping and surface modification. *Applied Surface Science*, 2024, **649**: 159143.
- [9] BAI J, ZHOU D, NIU L, *et al.* Preparation of high-performance multiphase heterostructures IT-SOFC cathode materials by Pr-induced in situ assembly. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **355**: 124174.
- [10] ZHANG X, LIU B, YANG Y, *et al.* Advances in component and operation optimization of solid oxide electrolysis cell. *Chinese Chemical Letters*, 2023, **34(5)**: 108035.
- [11] LI J, HOU J, LU Y, *et al.* Ca-containing Ba_{0.95}Ca_{0.05}Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} cathode with high CO₂-poisoning tolerance for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2020, **453**: 227909.
- [12] CHEN Z, 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.
- [13] ZHANG X, JIN Y, JIANG Y, *et al.* Enhancing chromium poisoning tolerance of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode by Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9-δ} coating. *Journal of Power Sources*, 2022, **547**: 231996.
- [14] YUAN M, WANG Z, GAO J, *et al.* Turning bad into good: a medium-entropy double perovskite oxide with beneficial surface reconstruction for active and robust cathode of solid oxide fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **672**: 787.
- [15] SHEN L, DU Z, ZHANG Y, *et al.* Medium-entropy perovskites Sr(Fe_αTi_βCo_γMn_γ)O_{3-δ} as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **295**: 120264.
- [16] GAO Y, LING Y, WANG X, *et al.* Sr-deficient medium-entropy Sr₁₋₂Co_{0.5}Fe_{0.2}Ti_{0.1}Ta_{0.1}Nb_{0.1}O_{3-δ} cathodes with high Cr tolerance for solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **479**: 147665.
- [17] GAO L, LI Q, SUN L, *et al.* A novel family of Nb-doped Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} perovskite as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2017, **371**: 86.
- [18] GAO Y, HUANG X, YUAN M, *et al.* A SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-δ} derived medium-entropy cathode with superior CO₂ poisoning tolerance for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2022, **540**: 231661.
- [19] CHEN Z P, JIN F J, LI M F, *et al.* Double perovskite Sr₂CoFeO_{5+δ}: preparation and performance as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(3)**: 337.
- [20] KIM D, PARK J W, YUN B, *et al.* Correlation of time-dependent oxygen surface exchange kinetics with surface chemistry of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} catalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(35)**: 31786.
- [21] CHEN D, CHEN C, BAIYEE Z M, *et al.* Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices. *Chemical Reviews*, 2015, **115(18)**: 9869.
- [22] 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.
- [23] XU C, SUN W, REN R, *et al.* A highly active and carbon-tolerant anode decorated with *in situ* grown cobalt nano-catalyst for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **282**: 119553.
- [24] YAO C, YANG J, ZHANG H, *et al.* Evaluation of A-site Ba-deficient PrBa_{0.5-x}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} (x = 0, 0.04 and 0.08) as cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **883**: 160759.
- [25] WANG G, ZHANG Y, HAN M. Densification of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} interlayer to improve the stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} interface and SOFC. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **857**: 113591.
- [26] WANG R, SUN Z, LU Y, *et al.* Comparison of chromium poisoning between lanthanum strontium manganite and lanthanum strontium ferrite composite cathodes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2020, **476**: 228743.
- [27] JIN F, LIU X, CHU X, *et al.* Effect of nonequivalent substitution of Pr^{3+/4+} with Ca²⁺ in PrBaCoFeO_{5+δ} as cathodes for IT-SOFC. *Journal of Materials Science*, 2021, **56(2)**: 1147.
- [28] YUAN M, WANG Z, GAO J, *et al.* Configuration entropy tailored beneficial surface segregation on double perovskite cathode with enhanced Cr-tolerance for SOFC. *Ceramics International*, 2024, **50(9)**: 15076.
- [29] XIONG C, QIU P, ZHANG W, *et al.* Influence of practical operating temperature on the Cr poisoning for LSCF-GDC cathode. *Ceramics International*, 2022, **48(22)**: 33999.
- [30] GAO M, KONYSHEVA E Y, YANG J. Tailoring kinetics of Cr-chemisorption over La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ cathode material through its porosity variation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47(97)**: 41336.
- [31] PAN Y, XU X, ZHONG Y, *et al.* Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation. *Nature Communications*, 2020, **11**: 2002.
- [32] ZHAO Y, DONGFANG N, HUANG C, *et al.* Operando monitoring of the functional role of tetrahedral cobalt centers for the oxygen evolution reaction. *Nature Communications*, 2025, **16**: 580.
- [33] JEONG N C, LEE J S, TAE E L, *et al.* Acidity scale for metal oxides and Sanderson's electronegativities of lanthanide elements. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47(52)**: 10128.
- [34] NICOLLET C, TOPARLI C, HARRINGTON G F, *et al.* Acidity of surface-infiltrated binary oxides as a sensitive descriptor of oxygen exchange kinetics in mixed conducting oxides. *Nature Catalysis*, 2020, **3(11)**: 913.
- [35] XIAOKAITI P, YU T, YOSHIDA A, *et al.* Effects of cobalt and iron proportions in Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.9-1}Fe_xNb_{0.1}O_{3-δ} electrode material for symmetric solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **831**: 154738.
- [36] 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.

补充材料:

Ag 掺杂调控中温固体氧化物燃料电池阴极酸性位点增强耐铬能力

高源^{1,2}, 魏波², 金芳军¹, 吕喆², 凌意瀚¹

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221000; 2. 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 150000)

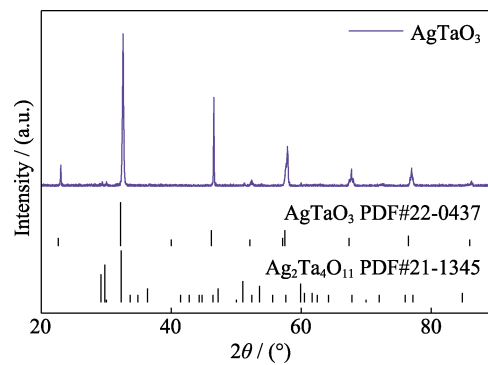


图 S1 在 880 °C 下烧结 5 h 后得到的前驱体粉末的 XRD 图谱
Fig. S1 XRD patterns of precursor powders sintered at 880 °C for 5 h

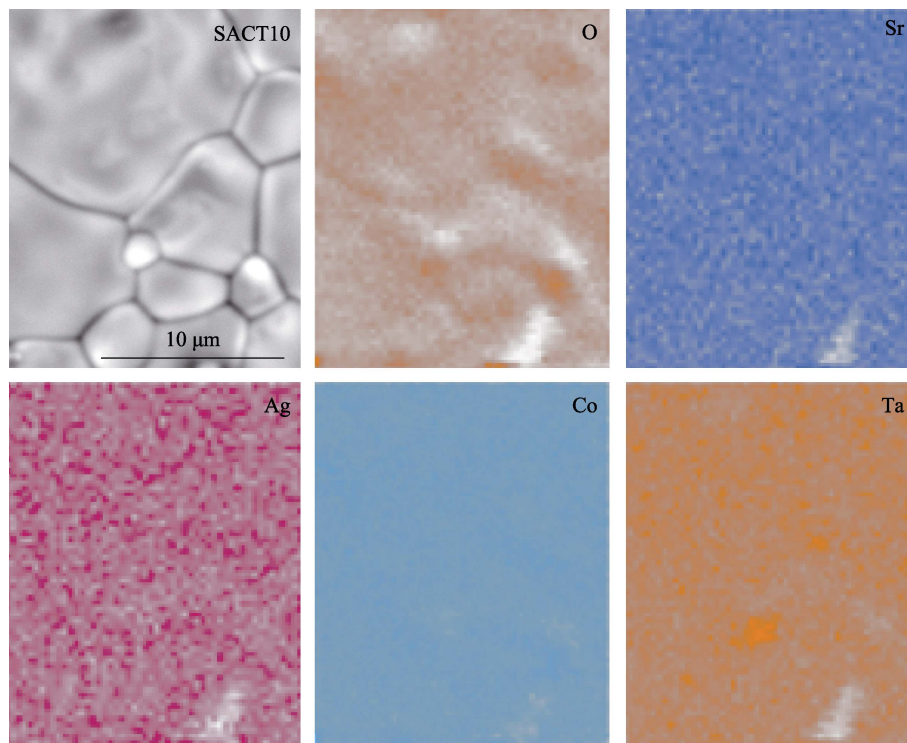


图 S2 SACT10 样品片的 SEM-EDS 元素分布图
Fig. S2 SEM-EDS elemental mappings of SACT10 pellet

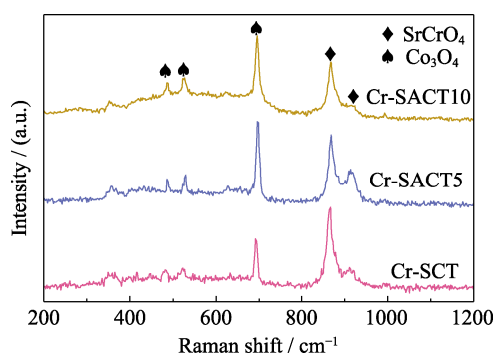


图 S3 含铬气氛处理后样品的 Raman 图谱

Fig. S3 Raman spectra of samples treated in the Cr-containing atmosphere

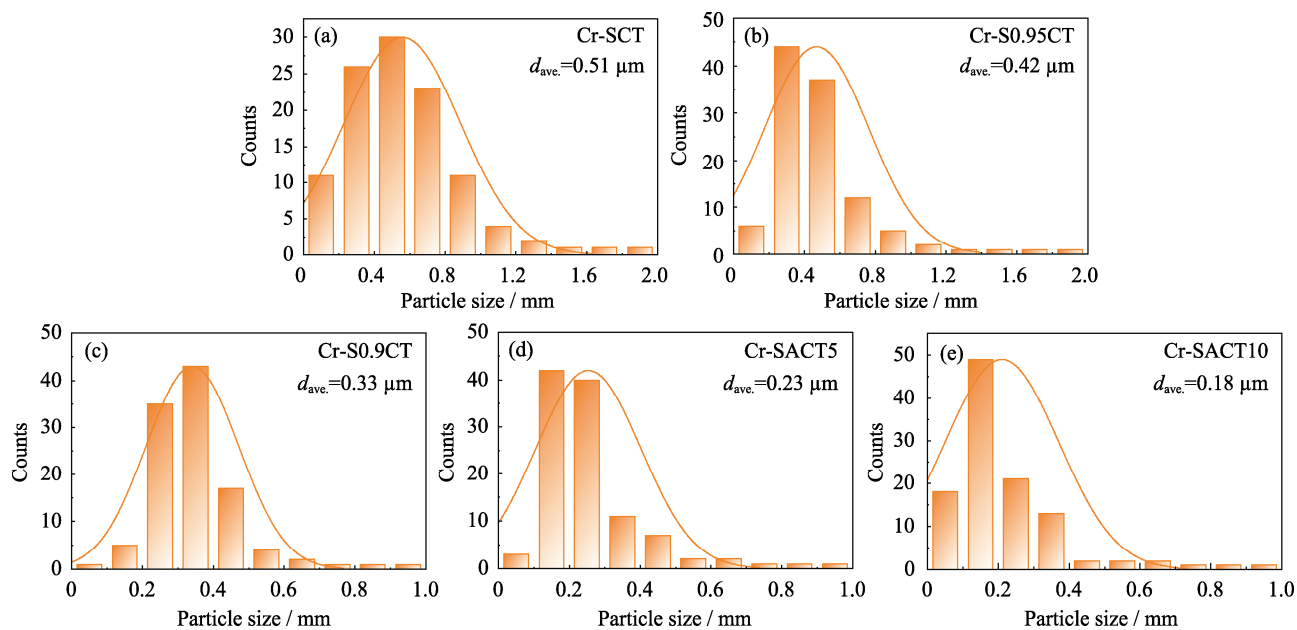


图 S4 700 °C 含铬气氛下处理 22 h 前后致密样品片(a) Cr-SCT、(b) Cr-S0.95CT、

(c) Cr-S0.9CT、(d) Cr-SACT5 和(e) Cr-SACT10 表面二次相的粒径分布图

Fig. S4 Particle size distributions of the secondary phases on the surface of dense pellets (a) Cr-SCT, (b) Cr-S0.95CT, (c) Cr-S0.9CT, (d) Cr-SACT5, and (e) Cr-SACT10 before and after treatment at 700 °C under Cr-containing atmosphere for 22 h