

# 双钙钛矿氧化物中 B 位掺杂对固体氧化物 燃料电池性能的影响

雷金勇<sup>1</sup> 黄旭锐<sup>1</sup> 崔景赠<sup>2</sup> 夏梓汀<sup>2</sup> 朱健秋<sup>2,3</sup> 潘军<sup>1</sup> 杨怡萍<sup>1</sup>  
于丰源<sup>1</sup> 廖梓豪<sup>1</sup> 王建强<sup>2,4</sup> 张宇轩<sup>2</sup> 张林娟<sup>2,4</sup>

1(广东电网有限责任公司广州供电局 广州 510600)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(上海师范大学 上海 200234)

4(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 作为氢燃料利用的核心器件,固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)可以高效地将燃料气转化为电能。燃料电池中的阴极作为氧还原反应的发生场所,不仅对性能输出占有重要的影响,而且还是燃料电池的稳定性和寿命的关键决定因素。针对阴极材料的研究在推动燃料电池技术发展及产业化进程中具有重要意义。为了提升阴极的电化学性能,本文对双钙钛矿结构氧化物 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC)中的钴元素进行掺杂调控,研究掺杂元素的种类、浓度对材料电化学性能的影响,通过电化学性能测试确定了最优的掺杂元素类型和含量。当使用掺杂 5 mol% 铁元素的 PBCC 材料作为阴极时,燃料电池在 700 °C 的最大功率达到了  $1\,259\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,远优于未掺杂时的  $988\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对掺杂元素含量和种类的优化有助于提升固体氧化物燃料电池的电化学性能。

**关键词** 固体氧化物燃料电池, 阴极, 双钙钛矿, B-位掺杂

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.060502

## B-site doping effect of double perovskite for cathodes of solid oxide fuel cells

LEI Jinyong<sup>1</sup> HUANG Xurui<sup>1</sup> CUI Jingzeng<sup>2</sup> XIA Ziting<sup>2</sup> ZHU Jianqiu<sup>2,3</sup> PAN Jun<sup>1</sup> YANG Yiping<sup>1</sup>  
YU Fengyuan<sup>1</sup> LIAO Zihao<sup>1</sup> WANG Jianqiang<sup>2,4</sup> ZHANG Yuxuan<sup>2</sup> ZHANG Linjuan<sup>2,4</sup>

1(Guangzhou Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510600, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

4(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

南方电网公司科技项目(No.GZHKJXM20190109)、中国科学院洁净能源先导科技专项(No.XDA2100000)、国家重点研发计划(No.2021YFA1502400)、国家自然科学基金(No.22179141)、中国科学院创新研究院合作基金(No.DNL202008)、中国科学院上海应用物理研究所育新计划(No.E055280101)、碳中和光子科学中心资助

第一作者: 雷金勇, 男, 1982 年出生, 2010 年于浙江大学获博士学位, 研究方向为新能源、分布式电源、微电网和综合能源

通信作者: 张宇轩, E-mail: zhangyuxuan@sinap.ac.cn; 张林娟, E-mail: zhanglinjuan@sinap.ac.cn

收稿日期: 2023-02-06, 修回日期: 2023-03-09

Supported by the Science and Technology Project of China Southern Power Grid Company Limited (No.GZHKJXM20190109), "Transformational Technologies for Clean Energy and Demonstration", Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA2100000), National Key R&D Program of China (No.2021YFA1502400), National Natural Science Foundation of China (No.22179141), DNL Cooperation Fund, Chinese Academy of Sciences (No.DNL202008), Nurturance Project Funding from SINAP, Chinese Academy of Sciences (No.E055280101), the Photon Science Center for Carbon Neutrality

First author: LEI Jinyong, male, born in 1982, graduated from Zhejiang University with a doctoral degree in 2010, focusing on new energy, distributed power, microgrids, and integrated energy

Corresponding author: ZHANG Yuxuan, E-mail: zhangyuxuan@sinap.ac.cn; ZHANG Linjuan, E-mail: zhanglinjuan@sinap.ac.cn

Received date: 2023-02-06, revised date: 2023-03-09

**Abstract** [Background] The performance of solid oxide fuel cells (SOFCs) can be promoted by optimizing cathode materials. [Purpose] This study aims to boost the electrochemical performances of cathodes for SOFCs by doping transition metal at the B-site of double perovskite. [Methods] Firstly, a series of B-site doped  $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  (PBCC) oxides as cathodes for SOFCs were prepared by sol-gel. The effects of B-site doped content and doped elements on the crystalline structure of the cathodes were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Then, the trends of conductivity and thermal expansion coefficient with B-site doped PBCC oxides were investigated. Finally, the electrochemical performances of cathodes with different B-site doped PBCC oxides were tested to find optimal doping element type and content. [Results] Test results show that polarization is reduced and the electrochemical catalytic activity is improved when 5 mol% of Fe is doped on the B-site of the PBCC cathode. Compared to the PBCC cathode, the max power density of the full cell with a 5-mol% Fe-doped cathode increases from  $988 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  to  $1259 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . [Conclusions] The electrochemical performances of SOFCs can be boosted by modifying the B-site of double perovskite using transition metal.

**Key words** Solid oxide fuel cell, Cathode, Double perovskite, B-site doping

随着世界经济的快速发展,对能源的需求急剧增加,以化石燃料为基础的能源结构受到严峻挑战,日益严重的能源供需矛盾和环境问题已经成为制约经济和社会发展的瓶颈。为此,世界各国都把发展洁净能源和能源洁净利用技术作为可持续发展战略的重要目标<sup>[1-3]</sup>。固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是新能源领域的研究热点之一,它能在高温下将化石能源中的化学能直接转化为电能,可以与钍基熔盐堆、高温气冷堆等第四代核能装置联用,利用核能反应堆的废弃热和电力,构建新型高效的核基复合能源系统<sup>[4-6]</sup>。此外,SOFC对于燃料的选择性很广:除了纯氢气外,天然气、煤制气、生物质气等更方便运输和存储的碳氢化合物都可以经过外重整后直接使用,而无须进行额外的纯化处理<sup>[7-8]</sup>。

SOFC的基本结构由电解质、阴极和阳极组成,其内阻也主要由这三部分构成。其中,贡献最大的是空气端电极的极化阻抗,即克服氧还原所需要的能量<sup>[9]</sup>。因此,降低阴极极化阻抗,提高阴极性能是提高SOFC发电效率的有效途径<sup>[10]</sup>。而作为SOFC的阴极,其材料应该满足以下要求<sup>[11]</sup>:1)较高的电导率;2)在氧化性气氛下保持良好稳定性;3)较高的氧还原催化活性;4)与其他组件保持较好的化学和热相容性等。目前,常见的阴极材料包括单钙钛矿结构氧化物,如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)<sup>[12]</sup>、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)<sup>[13]</sup>、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM)<sup>[14]</sup>、 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  (LNF)<sup>[15]</sup>等;双钙钛矿结构氧化物,如 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (LBC)、 $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (LBF) (Ln为稀土元素)等;Ruddlesden-Popper结构氧化物,如 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO)<sup>[16]</sup>、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$  (SFO)<sup>[17]</sup>等。

近年来,人们一直在致力于将SOFC的工作温度降低到 $500\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 的中温(Intermediate

Temperature, IT)范围,因为运行温度越低,可用的材料选择性就越广,而且适用范围也越大,例如利用钍基熔盐堆(Thorium Molten Salt Reactor Nuclear Energy System, TMSR)的出口余热发电<sup>[18-19]</sup>。但随着工作温度的降低,传统阴极材料(如LSM、LSCF)的催化活性也大幅下降,严重影响了输出性能。相比之下,双钙钛矿结构的LBC材料具有较高的氧表面交换系数和体扩散系数,在中温条件下也表现出了较好的氧还原催化性能,成为近年来阴极材料的研究热点。LBC中Ln包括Sm、Eu、Gd、Pr、Nd等稀土金属。Ln的离子半径和Ba的离子半径相差较大,导致LBC中的Ln和Ba在c轴方向交替排列,形成A位有序的层状结构,氧空位主要在集中Ln层,形成沿a-b轴方向的氧传输通道。研究发现,在LBC系列材料中, $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  (PBCC)具有最佳的电化学性能,因此备受重视<sup>[20]</sup>。从图1的PBCC的结构示意图中可以看出,沿着c轴存在着交替的 $|\text{BaO}|\text{CoO}_2|\text{PrO}|\text{CoO}_2|$ 叠层结构,而且与12配位的 $\text{Ba}^{2+}$ 相比, $\text{Pr}^{3+}$ 的离子半径小,配位数也少,导致 $|\text{PrO}|$ 层存在着大量氧空位<sup>[21]</sup>。而且在 $|\text{PrO}|$ 层和 $|\text{CoO}_2|$ 之间存在着孔道,提供了氧离子快速传输的路径<sup>[22]</sup>。PBCC具有高氧扩散系数和表面交换系数、优异的ORR(Oxygen Reduction Reaction)活性,非常适合作为SOFC的阴极。

但是,PBCC在 $30\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 内的热膨胀系数(Thermal Expansion Coefficient, TEC)大于 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,明显高于 $\text{Y}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (YSZ,  $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC,  $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )和 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM,  $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )等常用电解质材料的TEC<sup>[23]</sup>。LBC材料具有较高的TEC主要归因于两个方面:1)随着温度升高, $\text{Co}^{3+}$ 由低自旋态向中自旋态到高自旋态转变,引起 $\text{CoO}_6$ 八面体体积增大,产

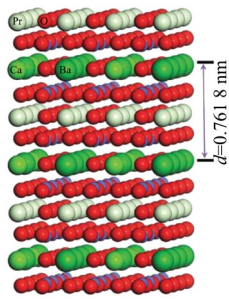


图1 PrBa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>的晶体结构示意图  
Fig.1 Crystalline structure diagram of PrBa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>

生晶格膨胀;2)高温带来的热还原过程中所产生的大量氧空位会使Co<sup>4+</sup>还原成大离子半径的Co<sup>3+</sup>,导致晶格膨胀<sup>[24-27]</sup>。因此,降低PBCC中Co的含量是一种降低TEC的有效策略。研究发现:以过渡金属Fe、Cu、Ni和Mn部分替代Co,可以明显降低PBCC的TEC<sup>[28-29]</sup>。作为一种常用的材料优化手段,在B位掺杂其他过渡金属元素以减少Co含量的方式虽然可以降低材料的热膨胀系数,却会使掺杂后的材料的电化学性能下降。

在本研究中,以部分摩尔比的过渡金属元素取代PBCC中的Co元素,通过系统调节掺杂元素的含量和种类,制备一系列的双钙钛矿阴极备选材料,并对其结构和相关性能进行了研究,确定最优的掺杂含量和掺杂元素种类,以得到高性能的SOFC阴极材料。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

制备样品的药剂均采购自国药集团化学试剂有限公司。采用溶胶凝胶法制备相关的材料粉体。溶胶凝胶法采用环状络合物乙二胺四乙酸(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, EDTA)为络合剂。此方法制备粉体的好处有:1)EDTA和柠檬酸都是有机物,在高温处理中易除去,粉体纯度高;2)产物粉体颗粒大小均匀;3)操作过程简单易控制。具体的操作方法如下:按照化学计量比依次称取金属硝酸盐、EDTA和柠檬酸,控制总金属离子、EDTA和柠檬酸的摩尔比为1:1:2;在去离子水中加入EDTA,并滴加氨水,使EDTA完全溶解;加入金属硝酸盐和柠檬酸,用氨水调节溶液pH呈7~8;加热条件下不断搅拌,待水分完全蒸发后形成凝胶;凝胶置于烘箱中加热至220℃并保温2h,得到黑色的前驱粉体;将黑色前驱粉体直接置于马弗炉中以1050℃温度保温12h,冷却后得到目标产物。

### 1.2 物相性能表征

1)X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)用于表征材料的晶体结构,在本项目中使用XRD表征掺杂后产物的晶体结构,可以分析不同B位掺杂对晶体结构的影响规律。此外还可以利用XRD研究样品与电解质材料的相容性问题,将待测样品与电解质粉体混合后煅烧一段时间,通过分析产物的XRD图谱,确定是否有杂相的生成,以及原有的结构是否发生改变。与电解质粉体之间不发生反应,是PBCCM作为电极粉体的前提条件之一。

2)扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)用于表征电极表面与横截面在反应前后的形貌观察,包括电极厚度、均匀性、孔隙率、颗粒尺寸、元素分布等。不同B位掺杂对粉体表观形貌、颗粒尺寸的影响同样可以通过SEM观察进行确认。

3)采用四端子法测量电导率用于表征材料在测试条件下的导电行为,从而确定材料的导电机制。

4)热膨胀系数(Thermal Expansion Coefficient, TEC)是固体材料的固有性质,通过采集样品在不同温度下的膨胀量,确定样品随温度的膨胀率,可以计算出样品的TEC。不同电极材料之间的TEC差距越小,高温运行条件下产生的热应力就越小,两者之间的稳定性也就越好。

### 1.3 电化学性能评价

电化学性能测试包括对称电池测试和全电池测试。其中,对称电池主要用于表征电极电化学阻抗性能,而全电池则用于研究在全电池条件下待测电极的电化学性能和稳定性等参数。对称电池的电极采用喷涂法制备:电极粉体与乙二醇、异丙醇和丙三醇混合均匀后,喷涂在干压法得到的电解质两侧。全电池则采用宁波索福人Ni-YSZ阳极支撑全电池片,YSZ/GDC为电解质层,将电极喷涂在电解质的表面。烘干后,在马弗炉中将对称电池和全电池以950℃温度煅烧4h。电极的有效面积为0.45cm<sup>2</sup>。将作为集流材料的银丝用银浆固定在电极表面。对称电池直接放入测试夹具在空气中进行测试;全电池则同样需要用银浆将全电池片密封并固定在石英管夹具上,阳极端通入160sccm(标准毫升每分钟, Standard Cubic centimeter per minutes)氢气、阴极端通入400sccm空气。

采用瑞士万通Autolab 302N电化学工作站进行包括交流阻抗、*I-V-P*曲线等电化学性能表征,其中电化学阻抗频率范围为10<sup>5</sup>~10<sup>-1</sup>Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相性能表征

采用溶胶-凝胶法分别合成了不同含铁量的掺杂以及掺杂量相同时改变掺杂的元素,并进行了XRD的表征(图2)。

首先,合成不同铁掺杂量时(0~50 mol%)的样品,结果见图2。从图2(a)可以看出,从PBCC到PBCCFe40( $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{5+x}$ )得到的产物均是单一的相,对应着双钙钛矿(No.53-0131)的峰,同时没有出现明显的杂峰<sup>[30]</sup>,但是,由于同样价态时铁离子的离子半径(0.078 0 nm、0.064 5 nm、0.058 5 nm对应于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ )略大于钴离子(0.074 5 nm、0.061 0 nm、0.053 0 nm对应于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ )<sup>[25,28]</sup>,因此,峰会随着铁含量的增加而向左略微移动。值得注意的是,当铁含量进一步增加,PBCCFe50( $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_1\text{Fe}_1\text{O}_{5+x}$ )的晶体结构已经变成了单钙钛矿相,从而失去了双钙钛矿相所特有的晶体结构。

固定掺杂量为5 mol%时,同样使用溶胶-凝胶法分别掺杂不同价态的金属元素,如Ni、Zn、Al、Fe、Nb和Mo等,同样进行XRD表征,结果如图2(b)所示。从图2(b)的XRD测试结果可以看出,当B位掺杂的元素为+4价以下时,得到的产物同样为单一的双钙钛矿结构(No.53-0131),且没有杂相出现;而当

掺杂的元素为+5价的Nb和+6价的Mo时,虽然主要产物依旧为双钙钛矿结构,但是在30°和44°的位置出现了明显的小峰,表明有第二相的存在,文献中也有相关的研究表明,和Nb同族的Ta在掺杂量大于2.5 mol%时,便会出现 $\text{BaCo}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ 杂相(JCPDS No.17-0176)。通过XRD的表征,可以剔除不符合要求的样品,确定研究的参数范围(掺杂量 $\leq 50$  mol%,掺杂元素价态小于+4),减少后续工作量。

### 2.2 粉体和电极形貌表征

样品粉体在1 050 °C烧结12 h后颗粒形貌的微观形貌通过SEM观察。图3(a)为PBCCFe5粉体的SEM结果,可以看出,烧结后的粉体平均粒径接近200 nm,而且颗粒分布较为均匀,没有发现特别明显的大粒径颗粒。当采用喷涂法将粉体制备成电极时,烧结后电极的横截面见图3(b)。可以看出,采用喷涂法制备的电极在烧结后依旧保持非常均匀,平均厚度在11  $\mu\text{m}$ 左右,而且烧结后电极的颗粒没有发生明显的团聚现象,同时空隙非常明显,足够的孔隙率是保证气流传递的关键,而且在电极与GDC活性层的连接处,两者的结合较为紧密,没有出现明显的分层现象,这表明在当前的烧结条件下,电极和活性层可以很好地连接在一起,从而避免了电极有效面积的减少。

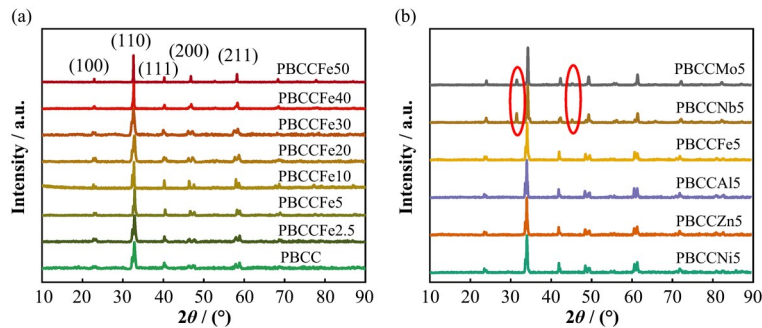


图2 不同含铁掺杂量(a)和不同掺杂元素(b)在1 050 °C温度烧结12 h后产物的XRD图谱  
Fig.2 XRD patterns of different Fe content (a) and different element doped samples fired (b) at 1 050 °C for 12 h in air

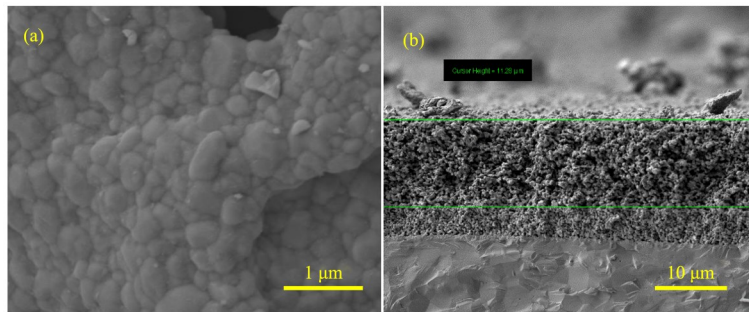


图3 PBCCFe5粉体1 050 °C烧结12 h后颗粒形貌(a)和PBCCFe5作为阴极在950 °C保温4 h后的横截面(b)  
Fig.3 SEM images of the morphology of PBCCFe5 powders fired at 1 050 °C for 12 h in air (a) and the cross-section of a single cell with a PBCCFe5 air electrode sintered at 950 °C for 4 h in air (b)

### 2.3 掺杂含量对材料电导率和热膨胀系数的影响

样品在空气气氛、750~200 °C的电导率随铁掺杂的变化趋势如图4(a)所示。从图4可以看出,在没有铁掺杂的情况下,PBCC电导率随温度的降低而逐渐升高,表现出了典型的金属特性<sup>[31]</sup>;而随着铁掺杂量的加入,电导率逐渐下降,当掺杂量在20 mol%以上时,样品电导率在400 °C以下随温度而下降,呈现出了半导体的特性。这是因为Fe-O的共价键弱于Co-O,电子离域效应减弱导致电导率随着铁含量的增加而逐渐下降<sup>[25,32]</sup>。但即使是PBCCFe40在200 °C时的电导率也大于 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,足以满足电子传递。

从图4(b)的材料在空气气氛下的TEC随铁掺杂变化中可以看出,随着铁掺杂量的增加,样品的热膨胀系数从PBCC的 $25.8\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 逐渐降低到PBCC的 $23.8\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。含钴材料的TEC过大通常是由于高温下 $\text{Co}^{4+}$ 变为更大离子半径的 $\text{Co}^{3+}$ ,因此,通过掺杂其他过渡金属减少 $\text{Co}^{3+}$ 的含量,或者抑制 $\text{Co}^{3+}$ 的生成,都可以降低材料的TEC,有助于降低材料的热应力,延长作为电极时的使用寿命。

### 2.4 掺杂含量对电化学性能影响

首先通过对称电池测试研究不同铁掺杂量时对电极极化阻抗值( $R_p$ )的影响。分别将PBCC到PBCCFe40对称电池在550~700 °C、空气气氛下测试。图5(a)为PBCCFe5对称电池的测试结果,可以看出,PBCCFe5的 $R_p$ 从550 °C时的 $0.23 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到了700 °C时的 $0.017 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,表明电极性能受温度影响非常明显,温度越高,电极性能越高。而对于单一的阻抗弧而言,中低频的过程贡献了主要的阻抗值,表明电极的电化学过程主要受到电极表面气体吸脱附过程的影响。图5(b)总结了在550~700 °C时 $R_p$ 随铁掺杂量的变化情况。在相同的温度下,随着铁掺杂量的增加, $R_p$ 表现出了先下降后提升的趋势。这是因为铁的掺杂会在材料中形成Co-Fe双活性位点,更多的反应活性位点有助于促进电极表面氧的吸脱附速度,提升氧反应动力学速度,降低极化阻抗。因此,电极的性能会随着铁掺杂而提升,在5 mol%掺杂量时得到了最大值;但是由于铁的掺杂同时还会减少氧空位浓度,当铁的掺杂量进一步增加时,反而会限制电极表面反应的发生,从而表现出 $R_p$ 随掺杂量增加而变大的趋势<sup>[33-35]</sup>。但是,值得注意的是,相同测试条件下PBCCFe40的 $R_p$ 依然小于

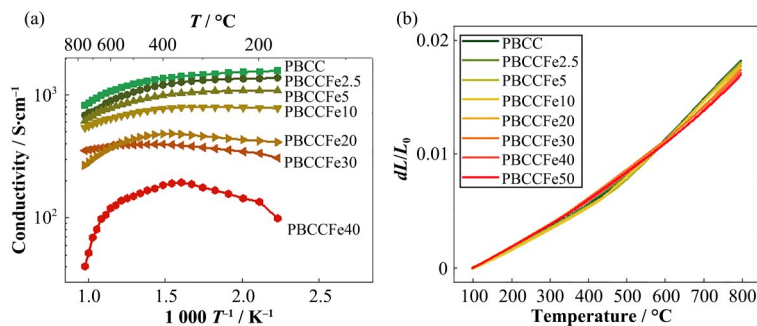


图4 不同含铁掺杂时样品在空气气氛下的(a)电导率和(b)热膨胀系数变化  
Fig.4 Variations of electrical conductivity (a) and thermal expansion coefficient (b) of samples with different Fe content in ambient air

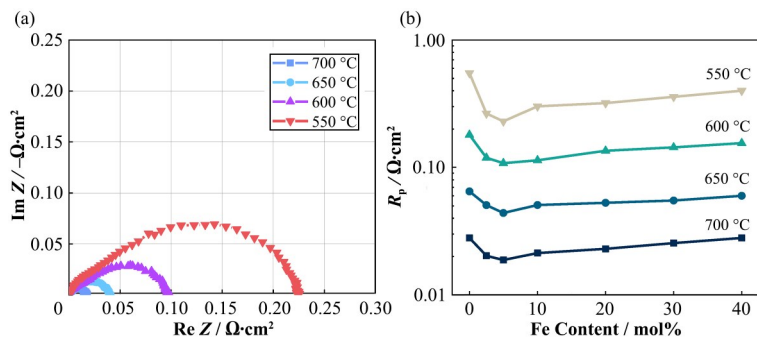


图5 PBCCFe5对称电池在不同温度下的极化阻抗图谱(a)和 $R_p$ 随掺杂量的变化趋势(b)  
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of a PBCCFe5 electrode tested at 550~700 °C (a) and variation trends of  $R_p$  with different Fe doped content (b)

PBCC,表明掺杂对材料的电化学性能具有促进作用。

将不同铁含量的阴极浆料制备的全电池在相同的运行条件下(阳极端气氛:400 sccm 纯氢气;阴极端气氛:160 sccm 干燥空气,测试流程:氮气气氛保护升温至700 °C,随后阴阳极分别通入空气和氢气,同时检测开路电压OCV,直至OCV波动幅度在mV)进行电化学性能测试,得到在不同温度下的*I-V-P*曲线,结果见图6(a)。可以看出,700 °C时的OCV在1.1 V,随着测试温度的下降而缓慢提升,表明测试夹具的气密性良好。在700 °C时PBCCFe5

全电池的功率密度为1 259 mW·cm<sup>-2</sup>,随着测试温度的降低而明显下降,在550 °C时的最大功率密度为301 mW·cm<sup>-2</sup>。相比之下,图6(b)中不同铁掺杂量的全电池最大功率密度表现出了与对称电池一致的变化趋势,即随着铁的加入,最大功率密度在700 °C从PBCC的988 mW·cm<sup>-2</sup>增加到PBCCFe5的1 259 mW·cm<sup>-2</sup>,随着铁掺杂量的进一步提高性能又逐渐下降,到PBCCFe40又下降到1 009 mW·cm<sup>-2</sup>,因此,5 mol%的铁掺杂量表现出了最好的电化学性能。

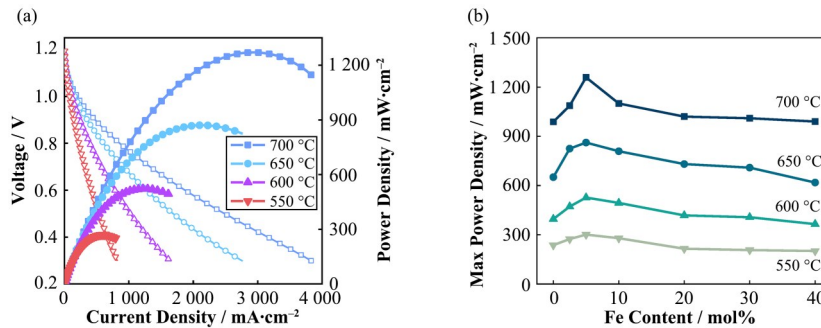


图6 PBCCFe5全电池在700~550 °C时的*I-V-P*曲线(a)和最大功率密度随掺杂量的变化趋势(b)  
Fig.6 *I-V-P* curves of a PBCCFe5 single cell tested from 700 °C to 550 °C (a) and comparison of max power densities with different Fe doped content (b)

而单钙钛矿结构的PBCCFe50(图2),因为失去了双钙钛矿结构所具有特殊的叠层结构,减少了氧离子快速传输的路径,进而降低了氧还原反应活性,导致电化学性能的明显下降,在同样测试环境下,700 °C时的最大功率密度仅有600 mW·cm<sup>-2</sup>(图7)。

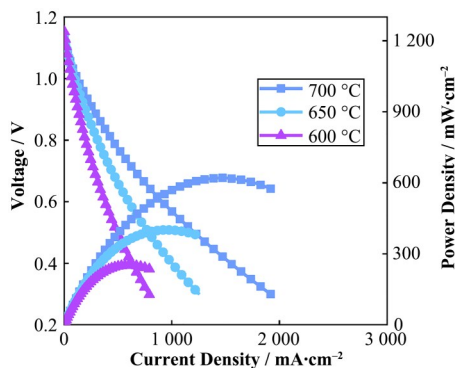


图7 PBCCFe50全电池在700~550 °C时的*I-V-P*曲线  
Fig.7 *I-V-P* curves of a PBCCFe50 single cell tested from 700 °C to 550 °C

## 2.5 掺杂元素对电化学性能影响

图8比较了改变不同的掺杂元素后对材料性能的影响。从图8(a)可以看出,当掺杂量保持在5 mol%不变,掺杂元素变为镍和铝时,两种材料的

电导率随温度的变化趋势没有发生变化,依旧是随温度降低而逐渐升高,表现出了典型的金属导电特性;而在相同温度条件下,虽然镍和铝的掺杂一定程度上降低了电导率的数值,但高于同等铁掺杂量的样品,镍和铝的掺杂后的样品依然具有较高的电导率。

将PBCC和掺杂了5 mol%的镍和铝后全电池性能测试结果与最大功率密度比较。从图8可以看出,在700 °C时,掺杂了5 mol%的镍和铝后全电池最大功率分别为1 116 mW·cm<sup>-2</sup>和665 mW·cm<sup>-2</sup>,与之相对应的是,不含任何掺杂的PBCC电极在700 °C时的最大功率为988 mW·cm<sup>-2</sup>,而且PBCCA15具有更小的活化能:虽然在700 °C时的性能明显小于PBCCFe5,仅仅与PBCC相近,但是PBCCA15具有更小的电化学性能降幅,随着测试温度的降低,在600 °C时的最大功率密度便已经超过PBCC,表明PBCCA15更适合于低温条件。镍的掺杂反而起到了非常明显的副作用,表明镍掺杂材料的催化性能差,不适合作为提升电极性能所需的掺杂元素。

## 3 结语

研究目标为基于双钙钛矿结构的材料合成及作

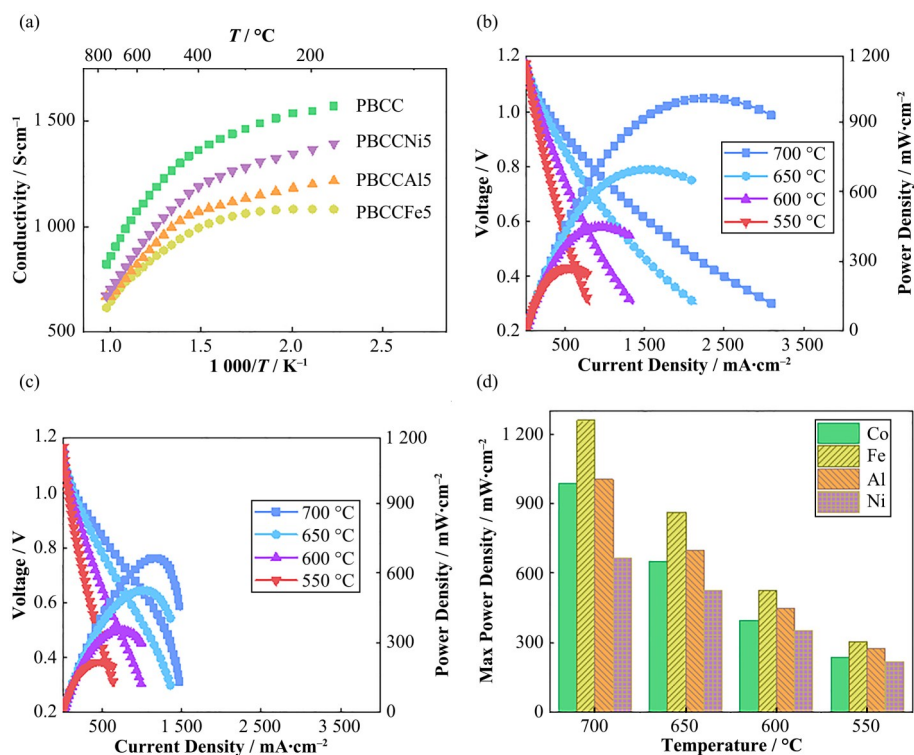


图8 不同掺杂元素的电导率比较(a), PBCCA15 (b)和PBCCNi5 (c)全电池在700~550 °C时的I-V-P曲线和几种全电池最大功率密度对比(d)

Fig.8 Conductivity results of different doped elements (a), I-V-P curves of PBCCA15 (b) and PBCCNi5 (c) single cells tested from 700 °C to 550 °C and comparison of max power densities (d)

为固体氧化物燃料电池阴极时的电化学性能,通过调节B位元素的掺杂含量和掺杂元素的方法优化掺杂条件,从而提升材料的电化学性能。得到的结果如下:

1)当掺杂元素为4价以下的过渡金属元素、掺杂量在0~40 mol%时,采用溶胶-凝胶法合成的材料均具有双钙钛矿结构,当掺杂量达到50 mol%时,则得到的是单钙钛矿结构的产物。

2)铁的掺杂可以提高材料的电化学性能,但是只限于少量掺杂的前提下,在掺杂量为5 mol%时的电化学性能提升最为明显,继续增加掺杂量电化学性能则缓慢下降,而当掺杂量提高到50 mol%,由双钙钛矿结构变为单钙钛矿结构时,电化学性能发生明显下降。

3)不同的掺杂元素对电化学性能的影响同样明显,控制掺杂量为5 mol%,掺杂Fe的样品电化学性能最优,而PBCCA15的活化能更低,更具有在低温利用的前景。

**作者贡献声明** 雷金勇、黄旭锐负责本研究的实验设计者;崔景赠、夏梓汀、朱健秋参与实验设计和试验结果分析;潘军、杨怡萍、于丰源和廖梓豪为实验研究的执行人,负责论文的写作;王建强为项目的构思者及负责人;张宇轩、张林娟负责指导实验设计、

数据分析、论文写作与修改。

## 参考文献

- Lee H, Jung H, Kim C, *et al.* Enhanced electrochemical performance and durability of the  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode of protonic ceramic fuel cells via forming nickel oxide nanoparticles[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4: 11564 - 11573. DOI: [10.1021/acsaem.1c02311](https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02311).
- Kuai X, Yang G M, Chen Y B, *et al.* Boosting the activity of  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite for oxygen reduction reactions at low-to-intermediate temperatures through tuning B-site cation deficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1902384. DOI: [10.1002/aenm.201902384](https://doi.org/10.1002/aenm.201902384).
- Wang W, Zhang X, Zhang D, *et al.* Highly promoted performance of triple-conducting cathode for YSZ-based SOFC via fluorine anion doping[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23964 - 23971. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.06.173](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.173).
- Liang M Z, He F, Zhou C, *et al.* Nickel-doped  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel

- cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **420**: 127717. DOI: [10.1016/j.cej.2020.127717](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127717).
- 5 王建强, 戴志敏, 徐洪杰. 核能综合利用研究现状与展望[J]. *中国科学院院刊*, 2019, **34**(4): 460 - 468. DOI: [10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011](https://doi.org/10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011).  
WANG Jianqiang, DAI Zhimin, XU Hongjie. Research status and prospect of comprehensive utilization of nuclear energy[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2019, **34**(4): 460 - 468. DOI: [10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011](https://doi.org/10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011).
  - 6 Wang Y, Lin X, Zhang L J, *et al.* Three-dimensional microstructural characterization of solid oxide electrolysis cell with Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-infiltrated Ni/YSZ electrode using focused ion beam-scanning electron microscopy[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, **25**(5): 1633 - 1644. DOI: [10.1007/s10008-021-04926-w](https://doi.org/10.1007/s10008-021-04926-w).
  - 7 Ruiz-Morales J C, Canales-Vázquez J, Savaniu C, *et al.* Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation[J]. *Nature*, 2006, **439** (7076): 568 - 571. DOI: [10.1038/nature04438](https://doi.org/10.1038/nature04438).
  - 8 Park S, Vohs J M, Gorte R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell[J]. *Nature*, 2000, **404**(6775): 265 - 267. DOI: [10.1038/35005040](https://doi.org/10.1038/35005040).
  - 9 Yamaguchi Y, Sumi H, Shimada H, *et al.* Low-temperature fabrication of (Ba, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub> cathode by the reactive sintering method[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2019, **127**(7): 485 - 4900. DOI: [10.2109/jcersj2.19013](https://doi.org/10.2109/jcersj2.19013).
  - 10 Seymour I D, Chronos A, Kilner J A, *et al.* Defect processes in orthorhombic LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> double perovskites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2011, **13**(33): 15305 - 15310. DOI: [10.1039/c1cp21471c](https://doi.org/10.1039/c1cp21471c).
  - 11 Giannici F, Chiara A, Canu G, *et al.* Interface solid-state reactions in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> disclosed by X-ray microspectroscopy[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2**(5): 3204 - 3210. DOI: [10.1021/acsaeam.9b00037](https://doi.org/10.1021/acsaeam.9b00037).
  - 12 Wang C C, Darvish S, Chen K, *et al.* Combined Cr and S poisoning of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-δ</sub>(LSM) cathode of solid oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, **312**: 202 - 212. DOI: [10.1016/j.electacta.2019.04.116](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.116).
  - 13 Ohzeki T, Hashimoto T, Shozugawa K, *et al.* Preparation of LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> single phase and characterization of their phase transition behaviors[J]. *Solid State Ionics*, 2010, **181** (39 - 40): 1771 - 1782. DOI: [10.1016/j.ssi.2010.09.041](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.041).
  - 14 Ding H, Xue X. BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free PrBaFe<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered perovskite cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**: 7038 - 7041. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2010.05.010](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.010).
  - 15 Wang L J, Xie P, Bian L, *et al.* Performance of Ca-doped GdBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (x = 0, 0.1) as cathode materials for IT-SOFC application[J]. *Catalysis Today*, 2018, **318**: 132 - 136. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.03.028](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.028).
  - 16 Gong Y W, Wang R F, Banner J, *et al.* Improved tolerance of lanthanum nickelate (La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>) cathodes to chromium poisoning under current load in solid oxide fuel cells[J]. *JOM*, 2019, **71**(11): 3848 - 3858. DOI: [10.1007/s11837-019-03724-0](https://doi.org/10.1007/s11837-019-03724-0).
  - 17 Huan D M, Wang Z Q, Wang Z B, *et al.* High-performanced cathode with a two-layered R-P structure for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(7): 4592 - 4599. DOI: [10.1021/acsami.5b10844](https://doi.org/10.1021/acsami.5b10844).
  - 18 侯权, 关成志, 肖国萍, 等. 固体氧化物电解池尺寸对其性能的影响[J]. *核技术*, 2019, **42**(3): 030501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501).  
HOU Quan, GUAN Chengzhi, XIAO Guoping, *et al.* Effect of size on the electrolytic performance of solid oxide electrolysis cell[J]. *Nuclear Techniques*, 2019, **42** (3): 030501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501).
  - 19 叶臣城, 耿佳辉, 谢俊俊, 等. NiO-YSZ水系流延技术在固体氧化物电池的应用[J]. *核技术*, 2022, **45**(10): 100501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501).  
YE Chencheng, GENG Jiahui, XIE Junjun, *et al.* Aqueous tape casting technology of NiO-YSZ electrode for solid oxide cells[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, **45**(10): 100501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501).
  - 20 Chavez E, Mueller M, Moggi L, *et al.* Study of LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskites as new cathode material for IT-SOFC[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, **167**: 012043. DOI: [10.1088/1742-6596/167/1/012043](https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012043).
  - 21 Frontera C, Caneiro A, Carrillo A E, *et al.* Tailoring oxygen content on PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> layered cobaltites[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(22): 5439 - 5445. DOI: [10.1021/cm051148q](https://doi.org/10.1021/cm051148q).
  - 22 Jun A, Lim T H, Shin J, *et al.* Electrochemical properties of B-site Ni doped layered perovskite cathodes for IT-SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(35): 20791 - 20798. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.08.041](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041).



- 2014.06.136.
- 23 Zhang Y X, Xia C R. A durability model for solid oxide fuel cell electrodes in thermal cycle processes[J]. Journal of Power Sources, 2010, **195**(19): 6611 - 6618. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2010.04.051](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.051).
- 24 Xu J, Cai H, Hao G, *et al.* Characterization of high - valence Mo-doped PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cathodes for IT-SOFCs [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2020, **842**: 155600. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.155600](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155600).
- 25 Lu C, Niu B, Yi W, *et al.* Efficient symmetrical electrodes of PrBaFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> (x=0, 0.2, 0.4) for solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells[J]. Electrochimica Acta, 2020, **358**: 136916. DOI: [10.1016/j.electacta.2020.136916](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136916).
- 26 Guo W, Guo R, Cai G, *et al.* Preparation and characterization of PrBaCo<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>5+δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2015, **283**: 10 - 15. DOI: [10.1016/j.ssi.2015.11.011](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.011).
- 27 Ascolani-Yael J, Montenegro-Hernández A, Garcés D, *et al.* The oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cells: from kinetic parameters measurements to electrode design[J]. Journal of Physics-Energy, 2020, **2**: 042004. DOI: [10.1088/2515-7655/abb4ec](https://doi.org/10.1088/2515-7655/abb4ec).
- 28 Lim C, Sengodan S, Jeong D, *et al.* Investigation of the Fe doping effect on the B-site of the layered perovskite PrBa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> for a promising cathode material of the intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, **44**(2): 1088 - 1095. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2018.10.182](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.182).
- 29 Zhang Y, Cui J, Liu Z, *et al.* Rational design of two-layer Fe-doped PrBa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> double perovskite oxides for high-performance fuel cell cathodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2021, **125**: 26448 - 26459. DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c07564](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07564).
- 30 Zhao L, Shen J, He B, *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of PrBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**: 3658 - 3665. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2010.12.064](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.064).
- 31 Kim J, Choi S, Park S, *et al.* Effect of Mn on the electrochemical properties of a layered perovskite NdBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> (x=0, 0.25, and 0.5) for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, **112**: 712 - 718. DOI: [10.1016/j.electacta.2013.09.014](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.014).
- 32 Tai L. Structure and electrical properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the system La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> [J]. Solid State Ionics, 1995, **76**: 259 - 271. DOI: [10.1016/0167-2738\(94\)00244-m](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00244-m).
- 33 Kim J, Jun A, Shin J, *et al.* Effect of Fe doping on layered GdBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, **97**(2): 651 - 656. DOI: [10.1111/jace.12692](https://doi.org/10.1111/jace.12692).
- 34 Yang Y, Wang Y, Yang Z, *et al.* Co-substituted Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> as anode materials for solid oxide fuel cells: achieving high performance *via* nanoparticle exsolution[J]. Journal of Power Sources, 2019, **438**: 226989. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.226989](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226989).
- 35 Lv H F, Lin L, Zhang X M, *et al.* *In situ* investigation of reversible exsolution/dissolution of CoFe alloy nanoparticles in a Co-doped Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(6): e1906193. DOI: [10.1002/adma.201906193](https://doi.org/10.1002/adma.201906193).