

La_{1-x}Ba_xFeO₃钙钛矿结构SOFC阴极材料的制备与性能研究

杨斐然¹, 周青军², 李泽朋^{1*}, 卜凡星¹, 杜明润¹, 高德功³

¹中国民航大学理学院, 天津

²上海理工大学理学院, 上海

³山东岱圣建设有限公司, 山东 泰安

收稿日期: 2023年4月4日; 录用日期: 2023年5月17日; 发布日期: 2023年5月25日

摘要

采用固相反应法制备了Ba离子掺杂的La_{1-x}Ba_xFeO₃ (x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65)系列阴极材料, 研究了系列阴极材料的结构、热膨胀行为、电导率及催化活性等阴极工作特性。Ba元素掺杂阴极材料为立方钙钛矿结构, 具有良好的稳定性, 与电解质有良好的化学兼容性。La_{1-x}Ba_xFeO₃ (x = 0.2, 0.35)与电解质的热膨胀性能比较接近, 热膨胀系数匹配良好。高温电导率测试结果表明随着Ba掺杂比例的提升电导率也随之增加, 最大电导率为45.5 S·cm⁻¹。La_{0.5}Ba_{0.5}FeO₃在整个测试温度范围内拥有最优的ASR值(0.071 Ω cm²)。Ba元素的掺入对基体LaFeO₃材料作为中温固体燃料电池阴极性能起到了积极促进作用, La_{0.5}Ba_{0.5}FeO₃是该掺杂系列中综合性能最优异的材料, 有望成为IT-SOFC阴极候选材料。

关键词

钙钛矿, 固相反应, 阴极材料, 电导率, 热膨胀, 极化阻抗

Study of Preparation and Cathode Properties of La_{1-x}Ba_xFeO₃ Perovskite Oxide for Solid Fuel Cells

Feiran Yang¹, Qingjun Zhou², Zepeng Li^{1*}, Fanxing Bu¹, Mingrun Du¹, Degong Gao³

¹School of Science, Civil Aviation University of China Institute of Science, Tianjin

²School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

³Shandong Daisheng Construction Co., Ltd., Tai'an Shandong

Received: Apr. 4th, 2023; accepted: May 17th, 2023; published: May 25th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 杨斐然, 周青军, 李泽朋, 卜凡星, 杜明润, 高德功. La_{1-x}Ba_xFeO₃ 钙钛矿结构 SOFC 阴极材料的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2023, 13(5): 369-378. DOI: 10.12677/ms.2023.135041

Abstract

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$) series cathode materials doped with Ba ions were prepared using solid-state reaction method. The structure, thermal expansion behavior, conductivity, and catalytic activity of the cathode materials were studied. The Ba element doped cathode material has a cubic perovskite structure, which has good stability and chemical compatibility with electrolytes. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35$) is close to the thermal expansion performance of electrolyte, and the coefficient of thermal expansion matches well. The high-temperature conductivity test results indicate that the conductivity also increases with the increase of Ba doping ratio, with a maximum conductivity of $45.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ has the optimal ASR value ($0.071 \Omega \text{ cm}^2$) throughout the entire testing temperature range. The doping of Ba element has a positive promoting effect on the cathode performance of LaFeO_3 matrix material as a medium temperature solid fuel cell cathode. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ is the most excellent material in this doping series and is expected to become a candidate material for IT-SOFC cathode.

Keywords

Perovskite, Solid Phase Reaction, Cathode Material, Conductivity, Thermal Expansion, Impedance

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自上世纪八十年代人们开始重视固体氧化物燃料电池(SOFC)以来,对它的研究和开发进入了全新的阶段。由于 SOFC 电化学过程简单,反应迅速,产物无污染可二次利用,其研究和开发契合当前节能减排、绿色友好的发展理念,因此促使越来越多新型设计的材料被用于 SOFC 试验中[1]。对于 SOFC 材料领域,传统高温(HT)材料对于温度要求非常苛刻($800^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$),运行条件困难,大大阻碍了其商业化,如何降低反应温度是当下燃料电池领域研究中急需解决的关键问题。因此,中低温(IT: $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$)条件下的固体氧化物燃料电池材料设计和开发是当前研究热点之一[2] [3]。电池工作温度的降低不仅可以节省成本,还能延长电池的工作寿命。然而,在动力学上,温度的下降也有负面影响,这会导致电池整体电化学过程变慢,电池的输出功率密度下降,影响到电池整体的性能。因此,研究中低温条件下结构和性能良好的 SOFC 阴极材料,探索中温条件下具有高效催化性和低成本的新型阴极材料成为当前领域内的研究焦点。

中低温条件下研究较多的混合离子-电子导电的 Co 基钙钛矿氧化物阴极材料因对氧还原反应(ORR)的高催化活性如 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 而备受关注[4] [5]。然而,Co 基阴极材料有许多无法克服的通病,例如结构稳定性差、热膨胀系数高、与电解质相容性差等。因此,开发无钴阴极材料成为了 IT-SOFC 研究领域的热点课题之一。目前针对无钴基材料已有大量研究和成果,例如 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 等均表现出良好的电化学性能[6] [7] [8]。

碱土元素掺杂可以有效提高阴极材料的电化学性能。用低价 Ba^{2+} 部分取代 La^{3+} 可导致 Fe 离子价态发生变化,由于 Ba 离子半径较大,易导致 BO_6 八面体畸变,有利于半导体导电机制下的小极化子跳跃行为和高温时氧空位相关的电极催化活性,从而增加电导率和氧化还原反应[9]。当前有部分采用碱土金属

掺杂 ABO₃ 钙钛矿氧化物 A 位元素, 对其结构和性能进行研究的工作, 但是针对单一元素进行多比例掺杂, 并系统分析 A 位掺杂后其结构和 SOFC 阴极特性的研究相对少, 研究结果需要进一步完善和深化[10] [11] [12]。本文使用 Ba 元素对 LaFeO₃ 钙钛矿阴极材料 A 位进行不同比例掺杂, 制备了 La_{1-x}Ba_xFeO₃ (x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65) 系列阴极材料, 利用 XRD、电导率测试仪、电化学工作站、热膨胀仪、扫描电子显微镜等表征手段对该系列材料 La_{1-x}Ba_xFeO₃ 的结构和阴极性能进行表征和分析, 探讨了 Ba 掺杂对阴极材料的相结构、热膨胀行为、催化和电化学方面的影响规律和机制, 为设计制备新型高性能无钴基 IT-SOFC 阴极材料提供了新的思路。

2. 实验部分

2.1. La_{1-x}Ba_xFeO₃ 阴极材料和对称电池制备及组装

本文中 La_{1-x}Ba_xFeO₃ (x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65) 系列阴极材料采用固相反应法进行制备[13]。本文中根据 Ba 元素掺杂比例不同, La_{1-x}Ba_xFeO₃ 系列材料简称为 LaFeO₃ (LBF-00)、La_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃ (LBF-20)、La_{0.65}Ba_{0.35}FeO₃ (LBF-35)、La_{0.5}Ba_{0.5}FeO₃ (LBF-50)、La_{0.35}Ba_{0.65}FeO₃ (LBF-65)。所需试剂有 La₂O₃, Fe₂O₃, BaCO₃, 均为分析纯。将制备的阴极材料与电解质材料组合成阴极|电解质|阴极状三明治态结构对称电池, 在 1000℃ 的温度条件下煅烧 2 h, 用于测试样品的面比电阻 ASR。对称电池的电解质材料选择广泛使用的 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC), 采用甘氨酸-硝酸盐法制备得到[14]。

2.2. La_{1-x}Ba_xFeO₃ 阴极材料表征及阴极性能测试

采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪对样品结构表征, 靶材为 Cu 靶, 利用波长为 0.15406 nm 的 Cu K_α 线作为射线源, 扫描角度介于 20°~80° 的范围之内, 角度步长为 0.02°。采用德国 NETZSCH DIL 402C 型热膨胀仪对 La_{1-x}Ba_xFeO₃ 进行热膨胀性能表征, 在高纯空气进行测试, 空气流速为 60 mL/min, 升温速率为 5℃/min, 测试温度范围 30℃~1000℃。采用 Van der Pauw 四电极法测试 La_{1-x}Ba_xFeO₃ 的电导率。利用电化学工作站对对称电池进行极化性能测试, 测试交流电压幅值为 10 mV, 频率范围 0.1~100 KHz, 每隔 50℃ 进行数据记录, 测试温度范围 600℃~800℃。采用扫描电子显微镜对阴极与电解质制作的对称电池的截面形貌、颗粒和致密特征进行了表征。

3. 结果与讨论

3.1. La_{1-x}Ba_xFeO₃ 阴极材料结构分析

1200℃ 条件下煅烧 12 h 后的 La_{1-x}Ba_xFeO₃ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示。通过 XRD 分析可以看出, La_{1-x}Ba_xFeO₃ 形成了单一立方钙钛矿结构(空间点群 *Pm-3m*), 晶格常数 a = 3.938 Å。随 Ba 离子掺杂比例增加, La_{1-x}Ba_xFeO₃ 结构保持稳定, 没有发生相变及其他杂相析出。

3.2. La_{1-x}Ba_xFeO₃ 阴极材料的热膨胀性能表征

阴极材料与电解质间保持相近的热膨胀系数可确保 SOFC 在多次加工后仍保持组件连接紧密, 也可保证工作环境 SOFC 循环稳定运行。La_{1-x}Ba_xFeO₃ 样品在 30℃~1000℃ 内的热膨胀曲线如图 2 所示。可以看到温度高于 350℃ 时, 随着 Ba 掺杂含量增加, 热膨胀系数逐渐变大。从图 2 可知, Ba 含量的增加使得热膨胀系数增大, 这与文献中报道的 Ni、Co 离子以及碱土金属 Sr 掺杂导致的阴极材料热膨胀系数变化规律一致[15] [16] [17]。由于 Ba 离子价态低于 La 离子, 为保持掺杂后电中性, Fe 离子价态升高, 促进了氧空位的形成。随着 Ba 离子掺杂含量增加, 不断增加的氧缺失导致晶格的整体互连性降低, 这引起随温度升高的热膨胀系数增大[18]。计算 La_{1-x}Ba_xFeO₃ 的热膨胀系数(TEC)并结合材料晶格进行进一步分

析, 当未掺杂 Ba 时, 母体材料 LF 的热膨胀系数($10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)小于电解质 SDC 的热膨胀系数($12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 二者匹配性一般; 当 Ba 掺杂比例从 0.2 增加至 0.5 时, LBF-20、LBF-35 与 LBF-50 阴极材料的 TEC 逐渐增大, 与 SDC 较为接近; Ba 掺杂比例达到 0.65 时, LBF-65 阴极材料 TEC 值达到最大 $24.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与电解质 SDC 热膨胀系数差别较大, 热膨胀性能匹配度较差, 这表明 Ba 掺杂比例不大于 0.5 的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 与电解质 SDC 间表现出良好的热匹配性。

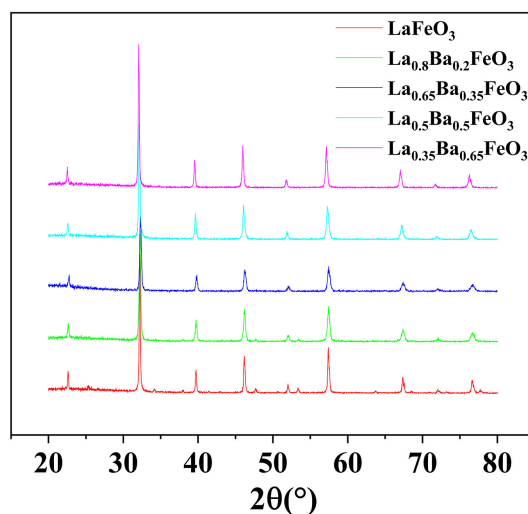


Figure 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ series cathode

图 1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列阴极材料 XRD 图谱

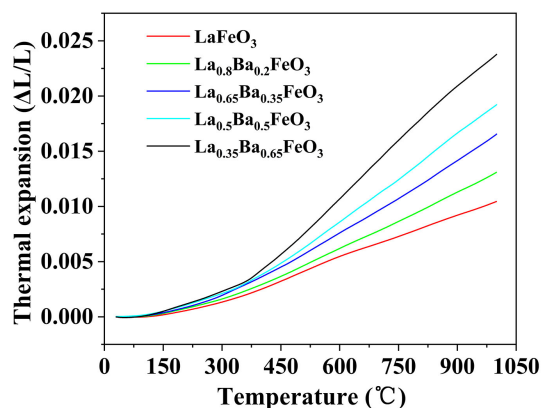


Figure 2. Thermal expansion curve of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ cathode material the range of $30^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$

图 2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料 $30^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀曲线

3.3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料的高温电导率

材料的电导率反映了其传输电子/离子的能力, 离子-电子混合导体的电子空穴和氧空位的存在使得离子-电子混合导体有一定的发展空间。由于氧离子电导率远小于电子电导率, 本文样品测量中可忽略氧离子电导, 所测量的主要为电子电导率。图 3 为在空气中测量的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列样品在 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 的电导率曲线图。

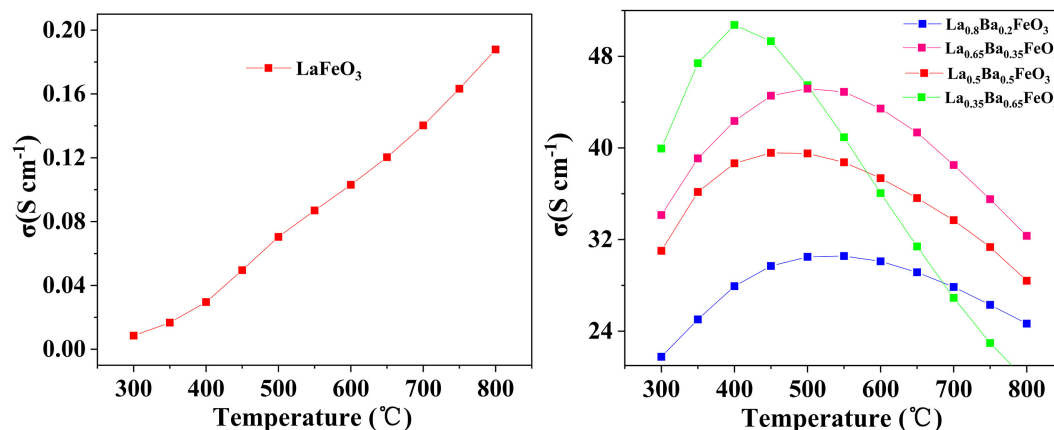


Figure 3. Conductivity curve of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.35, 0.5, 0.65$) series cathode materials in air at $300^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$

图 3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.35, 0.5, 0.65$) 系列阴极材料在空气中 $300^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 电导率曲线

由图 3 可知, 未掺杂 Ba 的基体 LBF-00 电导率极小, 温度升高时电导率也无明显增大。Ba 掺杂后, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 样品的电导率相比于基体 LBF-00 大幅提升, 这说明 Ba 掺杂能够有效改善样品的导电性。观察 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 样品随温度下的电导率发现, 不同 Ba 掺杂量的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 材料变化趋势相似, 低温区间, Ba 掺杂样品电导率随温度的升高而增大, 达到某一温度(特征温度)左右电导率出现最大值, 温度高于特征温度后, 电导率降低。

特征温度前后电导率趋势不同, 在测量温度范围内 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 材料出现由半导体导电向金属导电行为的过渡。特征温度前表现出半导体导电行为, 可归因为小极化子跳跃机制。这时由热激发引起的 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$ 跃迁机制活性增强, 进而增大了样品的电导率。当温度增大到特征温度时电导率数值达到最大, 此时受到热还原影响, 晶格中大量氧损失会导致氧空位和电子的产生, 氧空位作为散射中心或随机电子阱, 电子的产生使电子空穴浓度降低, 同时大量氧空位的产生导致电荷补偿的主要形式变为空位补偿, 部分中断了 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$ 小极化子跳跃, 导致 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$) 样品电子电导率降低。

不同 Ba 含量的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 材料电导率数值如表 1。Ba 掺杂比例达到 0.65 时, LBF-65 在 800°C 时电导率仅为 $19.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 说明虽然 Ba 掺杂使得晶体趋向于稳定的立方钙钛矿结构, 但实质传递电子的效率并没有提升, 这可能与 Ba 半径较大, Ba-O 键长更长, 易断裂, 使得氧析出较容易, 这也导致其特征温度低于其他比例掺杂的样品。 400°C 时, LBF-65 的电导率出现最大值, 且为所有掺杂比例中的电导率最大值, 电导率为 $50.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这一数据高于大部分已知铁基阴极材料, 如 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($9.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 590°C), $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_{6-\delta}$ ($2.86 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 600°C) 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($1.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 700°C) 等[19] [20] [21]。碱土金属共价电子构型是 ns^2 , 化学反应中易失电子形成 +2 价阳离子, 对 B 位阳离子的价态变化有正向的影响, 基于缺陷化学理论, 通过 B 位离子价态变化得到电子空穴, Ba^{2+} 含量的增加, 电子空穴增多, 电导率增大。另外, Ba^{2+} 离子半径为 0.134 nm , 小于 La^{3+} 离子半径。因此 A 位元素的有效离子半径随 Ba 含量的增加而降低, 导致 Goldschmidt 容忍因子 t 降低偏离 1, 为维持结构稳定性, 大量的 B 位离子发生价态升高, 离子半径随之降低, Ba^{2+} 含量越多的钙钛矿样品会含有更多高价态的铁离子(如 Fe^{4+}), 进而导致电子空穴浓度的增加。因此, 含 Ba^{2+} 且含量较多的样品电导率表现更好。

从电导率 Arrhenius 曲线图可更清晰的分析小极化子传导机制, 如图 4 所示。特征温度之前, 数据遵循线性变化, 温度与电导率之间的关系可以表述为:

Table 1. Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) at different temperatures ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
表 1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)在不同温度时电导率($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

温度($^{\circ}\text{C}$)						
300	400	500	600	700	800	
0	0	0	0.1	0.1	0.2	
21.8	27.9	30.5	30.1	27.9	24.7	
34.1	42.3	45.2	43.4	38.5	32.3	
31.0	38.7	39.5	37.4	33.7	28.4	
39.9	50.7	45.5	36.1	26.9	19.7	

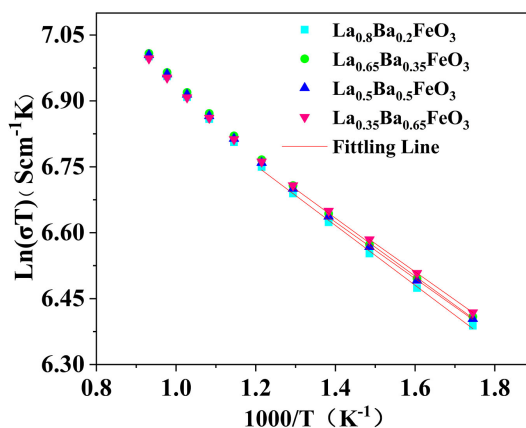


Figure 4. Arrhenius curve of the conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$) cathode material
图 4. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$)阴极材料电导率的 Arrhenius 曲线图

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

式中 A 为前因子(材料常数), T 为热力学温度, E_a 表示活化能, k 为 Boltzmann 常数, σ 为材料电导率。对于小极化子传导机制,可计算得到低于特征温度的电导率活化能 E_a , $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$) 样品电导率活化能分别为: 32.7、31.6、31.8 和 32.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。电导率活化能差别不大, 主要是因为在此较低温度范围内, 氧缺失不明显, 同时掺杂没有引起整体结构变化, 因此电导率活化能差别较小。

3.4. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料的面比电阻(ASR)

电化学阻抗谱法通过测量阻抗随正弦波频率的变化, 分析电极过程动力学、双电层和扩散等, 可进一步研究电极材料特性。为考察 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 材料作为阴极的可行性, 采用 SDC 制备的对称电池 LBF|SDC|LBF, 测试了 600°C ~ 800°C 温度范围内 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极的交流阻抗谱, 主要研究阴极材料的极化阻抗, 采用面比电阻 ASR 来反映阴极材料在整个电化学过程中的电阻 R_p 。用公式:

$$\text{ASR} = \frac{R_p S}{2} \quad (2)$$

可以表述 ASR 与 R_p 的关系, 实验中燃料电池氧还原过程为主要步骤, 数据处理时, 将高频弧与实轴交点平移至坐标原点。

所获得的 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列阴极材料的 ASR 图谱如图 5 所示。在 800°C 下, LBF-65 样品的极化电阻 R_p 最低, 为 $0.070 \Omega \text{ cm}^2$; LBF-20、LBF-35 和 LBF-50 和 LBF-65 样品的极化电阻分别为 1.781 、 0.137 、 0.073 和 $0.071 \Omega \text{ cm}^2$ 。该系列样品的 ASR 均随温度升高而降低, 这是由于随温度升高, 晶体更易发生氧解离, 解离的气体通过扩散作用分布到整个材料内部, 电荷迁移及反应速率都明显得到提升, 从而降低了阴极材料的 ASR 值。

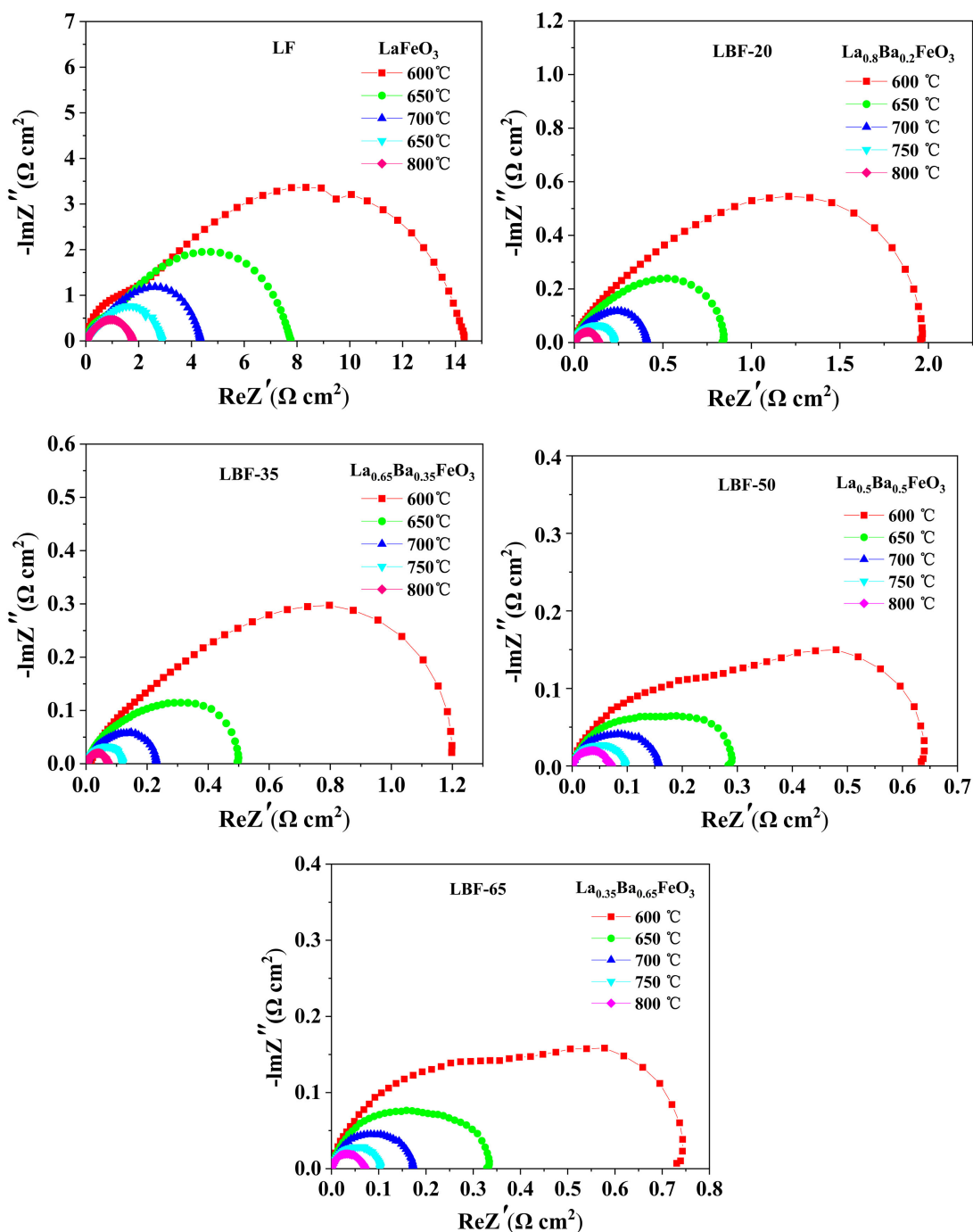


Figure 5. ASR spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ series cathode materials at 600°C ~ 800°C
图 5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列阴极材料在 600°C ~ 800°C 下 ASR 图谱

表 2 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料计算得到的 ASR 数值。由表可见, Ba 掺杂比例达到 0.35 时样品的 ASR 值已经较低, 掺杂量进一步增加 ASR 变化并不明显, 可能是由于大量低价态 Ba^{2+} 的引入导致材料内氧空位浓度降低, 同时随 Ba 掺杂量增大, 阴极热膨胀系数增大, 高温下与电解质匹配程度导致 ASR 没有持续大幅降低。拟合 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列对称电池面比电阻与温度的 Arrhenius 曲线(图 6), 得到 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$)极化阻抗活化能分别为 99.7、87.6、82.7、81.9、82.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通过比较活化能和阻抗变化, 可发现 Ba 掺杂对于降低活化能有明显效果, 但 Ba 掺杂量的提升, 活化能变化不明显。

3.5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料形貌及对称电池截面分析

阴极材料的微观结构会影响阴极的性能, 电极内部疏松多孔易于传输载流子。利用扫描电镜(SEM)观察了典型的 Ba 掺杂阴极材料微观形貌和高温测试后的对称电池截面形貌。如图 7 所示, 可以看到, 高温测试后, 电解质结构仍较为致密, 电解质和电极材料界面处接触良好, 电极材料内部呈现多孔状结构, 这表明 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列材料与 SDC 电解质具有良好的兼容性。

Table 2. ASR value of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$) cathode material ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

表 2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2, 0.35, 0.5, 0.65$)阴极材料的 ASR 值 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

样品	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
LB _{0.0} F	14.334	7.760	4.371	2.887	1.781
LB _{0.2} F	1.956	0.836	0.409	0.225	0.137
LB _{0.35} F	1.198	0.496	0.229	0.119	0.073
LB _{0.5} F	0.634	0.284	0.157	0.095	0.071
LB _{0.65} F	0.731	0.329	0.169	0.102	0.070

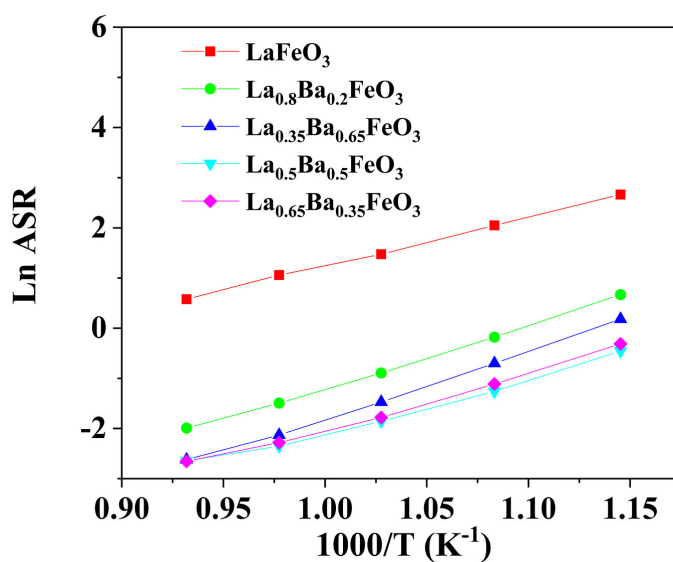


Figure 6. Arrhenius curve of ASR for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ series cathode material

图 6. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 系列阴极材料 ASR 的 Arrhenius 曲线图

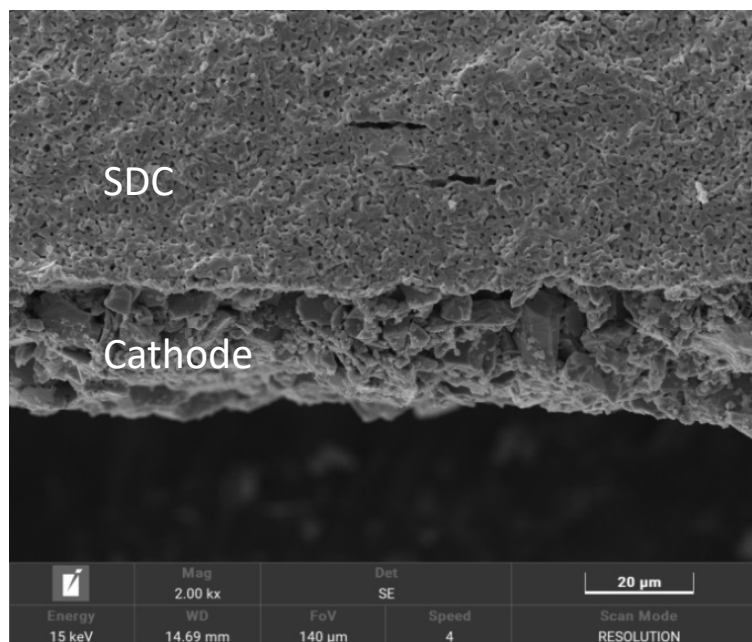


Figure 7. Typical view of $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ cathode morphology, symmetrical battery and electrolyte SDC cross-section

图 7. 典型 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极形貌、对称电池与电解质 SDC 截面图

4. 结论

使用固相反应法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.6$) 系列阴极材料, 研究了系列阴极材料的结构、热膨胀行为、电导率及催化活性等阴极工作特性。Ba 元素掺杂系列材料为立方钙钛矿结构, 高温工作后阴极材料与电解质 SDC 结合紧密, 颗粒较小, 具有良好的疏松多孔结构, 与 SDC 有良好的化学兼容性。LBF-20、LBF-35 与 SDC 电解质的 TEC 值 $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 比较接近, 热膨胀系数匹配良好。高温电导率测试结果表明随着 Ba 掺杂比例的提升电导率也随之增加, 其中 LBF-65 拥有最大电导率 ($45.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ 阴极材料的 ASR 值随着 Ba 元素掺杂比例增大先升高后降低, 当 Ba 掺杂比例为 0.5 时, LBF-50 材料在整个测试温度范围内拥有最优的 ASR 值 ($0.071 \Omega \text{ cm}^2$)。Ba 元素的掺入对基体 LaFeO_3 材料作为中温固体燃料电池阴极性能起到了积极促进作用, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ 是该系列中综合性能最优异的材料, 有望成为 IT-SOFC 阴极候选材料。

基金项目

1) 固体氧化物燃料电池钴基双钙钛矿结构阴极材料的稳定性研究(20JCZDJC00160); 2) YSZ 热障材料中光谱探针应力探测研究(2019ZD19); 3) 力/热场条件下材料微区光谱测试系统(2022CXJJ91)。

参考文献

- [1] 包航. 基于固体氧化物燃料电池的低浓度瓦斯燃料阳极重整过程与清洁利用研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [2] Yang, L., Zuo, C., Wang, S., Cheng, Z. and Liu, M. (2008) A Novel Composite Cathode for Low-Temperature SOFCs Based on Oxide Proton Conductors. *Advanced Materials*, **20**, 3280-3283. <https://doi.org/10.1002/adma.200702762>
- [3] Hwang, H.J., Moon, J.-W., Lee, S. and Lee, E.A. (2005) Electrochemical Performance of LSCF-Based Composite Cathodes for Intermediate Temperature SOFCs. *Journal of Power Sources*, **145**, 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.063>

- [4] Tu, H.Y., Takeda, Y., Imanishi, N. and Yamamoto, O. (1999) $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cell. *Solid State Ionics*, **117**, 277-281. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00428-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00428-7)
- [5] 张文锐, 张智慧, 高立国, 马廷丽. 双钙钛矿型电极材料在中低温固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28 (6): 961-974.
- [6] Qiu, L., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N. and Takeda, Y. (2003) $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; x=0.2, 0.3) for the Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*, **158**, 55-65. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00757-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00757-9)
- [7] Li, W., Cheng, Y., Zhou, Q., et al. (2015) Evaluation of Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_{6-\delta}$ as Potential Cathode or Anode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Ceramics International*, **41**, 12393-12400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.074>
- [8] Simner, S.P., Bonnett, J.F., Canfield, N.L., et al. (2002) Optimized Lanthanum Ferrite-Based Cathodes for Anode-Supported SOFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**, A173-A175. <https://doi.org/10.1149/1.1483156>
- [9] Zhao, L., He, B.B., Zhang, X.Z., et al. (2010) Electrochemical Performance of Novel Cobalt-Free Oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Cathode. *Journal of Power Source*, **195**, 1859-1861. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.078>
- [10] Leonidov, I.A., Kozhevnikov, V.L., Mitberg, E.B., Patrakeev, M.V., Kharton, V.V. and Marques, F.M.B. (2001) High-Temperature Electrical Transport in $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$. *Journal of Material Chemistry*, **11**, 1201-1208. <https://doi.org/10.1039/b009979j>
- [11] Bidrawn, F., Lee, S., Vohs, J.M. and Gorte, R.J. (2008) The Effect of Ca, Sr, and Ba Doping on the Ionic Conductivity and Cathode Performance of LaFeO_3 . *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, B660-B665. <https://doi.org/10.1149/1.2907431>
- [12] Abdallah, F.B., Benali, A., Triki, M., Dhahri, E., Nomenyo, K. and Lerondel, G. (2019) Investigation of Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Double-Doping Lanthanum Ferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 3349-3358. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00608-y>
- [13] Zhou, Q., Shi, Y., Wei, T., An, D., Hu, J., Li, Zhao, W., Zhang, W. and Wang, Z. (2014) Novel $\text{YBaCo}_{3.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{7+\delta}$ as a Cathode Material and Performance Optimization for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 10710-10717. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.206>
- [14] Gao, Z., Huang, J.B., Mao, Z.Q., Wang, C. and Liu, Z.X. (2010) Preparation and Characterization of Nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Based on Composite Electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 731-737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.090>
- [15] Inprasit, T., Limthongkul, P. and Wongkasemjit, S. (2009) Property Study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (x {Less than or Equal to} 0.8) to Be Used for IT-SOFCs Cathode. *ECS Transactions*, **25**, 2581-2588. <https://doi.org/10.1149/1.3205815>
- [16] Dong, F., Chen, D., Chen, Y., Zhao, Q. and Shao, Z. (2012) La-Doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ Perovskite as a Cobalt-Free Oxygen Reduction Electrode for Solid Oxide Fuel Cells with Oxygen-Ion Conducting Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 15071-15079. <https://doi.org/10.1039/c2jm31711g>
- [17] Shen, Y., Zhao, H., Liu, X. and Xu, N. (2010) Preparation and Electrical Properties of Ca-Doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Cathode Materials for IT-SOFC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 15124-15131. <https://doi.org/10.1039/c0cp00261e>
- [18] Williford, R.E., Armstrong, T.R. and Gale, J.D. (2000) Chemical and Thermal Expansion of Calcium-Doped Lanthanum Chromite. *Journal of Solid State Chemistry*, **149**, 320-326. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8533>
- [19] Shao, Z. and Haile, S.M. (2011) A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells. In: Dusastre, V., Ed., *Materials for Sustainable Energy*, World Scientific Publishing, Singapore, 255-258. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0036
- [20] Xia, W., Li, Q., Sun, L., Huo, L. and Zhao, H. (2020) Electrochemical Performance of Sn-Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite as Cathode Electrocatalyst for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **835**, Article ID: 155406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155406>
- [21] Wei, B., Lü, Z., Huang, X.Q., Liu, M.L., et al. (2008) Synthesis, Electrical and Electrochemical Properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Oxide for IT-SOFC Cathode. *Journal of Power Sources*, **176**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.120>