

中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 的 制备及其性能

冯伟伟, 赵慧粉, 沈睦夷, 陈 涵, 郭露村

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 211816)

摘 要: 开发具有优异电化学活性的阴极材料对中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)的应用至关重要。采用固相法制备无钴阴极材料 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BCFx, $x=0.1$ 、 0.2 和 0.3)，通过该体系材料的物相结构、电导率、氧传输特性以及电化学性能研究表明， $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以合成具有单相钙钛矿结构的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.2 和 0.3) 阴极粉体。BCFx 阴极材料中，样品 BCF0.2 具有较高的电化学催化活性， $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时，对称电池极化阻抗为 $0.06\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ， $\text{Ni}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ (Ni-8YSZ) 阳极支撑单电池最大功率密度为 730 mW/cm^2 。由电导弛豫结果得知，BCF0.2 阴极良好的氧还原催化活性主要归因于其较高的氧扩散系数和表面交换系数。氧还原反应动力学研究表明，样品 BCF0.2 阴极氧还原反应的速率控制步骤为吸附氧的解离过程。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极; 电导弛豫; 电化学性能

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1248-09

网络出版时间: 2022-04-06



Preparation and Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell

FENG Weiwei, ZHAO Huifen, SHEN Muyi, CHEN Han, GUO Lucun

(Nanjing Tech University, College of Materials Science and Engineering, Nanjing, 211816, China)

Abstract: Developing cathode materials with superior electrochemical activity is of great importance to the application of intermediate-temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). In this paper, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BCFx, $x=0.1$, 0.2 and 0.3) compounds were synthesized *via* solid-state reaction as a cathode material for IT-SOFC. The phase structure, electrical conductivity, oxygen transport performance, and the electrochemical performances of these compounds were evaluated. The as-prepared BCFx compounds show a single-phase perovskite structure. Among the BCFx materials, $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BCF0.2) oxide has the maximum electrochemical catalytic activity. The polarization resistance of BCF0.2 cathode on symmetrical cell is $0.06\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ at $750\text{ }^\circ\text{C}$ in air. Meanwhile, the maximum peak power density of $\text{Ni}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ (Ni-8YSZ) anode-supported single cell reaches $730\text{ mW}\cdot\text{cm}^2$ at $750\text{ }^\circ\text{C}$. As is indicated by the electrical conductivity relaxation, the favorable oxygen reduction reaction catalytic activity of BCF0.2 can be ascribed to the higher oxygen bulk diffusion and surface exchange coefficient. The results of oxygen reduction kinetics reveal that the dissociation of adsorbed molecular oxygen is a limiting step for oxygen reduction reaction on BCF0.2 cathode.

Keywords: solid oxide fuel cell; cathode; electrical conductivity relaxation; electrochemical performance

固体氧化物燃料电池(SOFC)可以将燃料气和氧化剂中的化学能直接转换为电能，是一种清洁、高效的能源转换装置^[1-2]。目前，成本和寿命问题限

制了 SOFC 的商业化发展。将 SOFC 工作温度从高温段($800\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$)降低至中温段($600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)可以减缓电池部件之间的反应并稳定电极的微观结构，

收稿日期: 2021-08-30。 修订日期: 2021-10-17。

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)。

第一作者: 冯伟伟(1995—)，男，硕士研究生。

通信作者: 郭露村(1957—)，博士，教授。

Received date: 2021-08-30. Revised date: 2021-10-17.

First author: FENG Weiwei (1995—), male, Master candidate.

E-mail: ww_feng186@163.com

Correspondent author: GUO Lucun (1957—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lc-guo@163.com

从而延长电池寿命;同时,还可以扩大材料的使用范围,降低 SOFC 的制造和运行成本^[3-4]。然而,随着工作温度的降低,阴极氧还原反应(ORR)活性明显下降,例如, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) 阴极在 850 °C 时的极化阻抗为 $0.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而在 650 °C 时,其极化阻抗则增加至 $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[5-6]。因此,开发具有优异氧还原活性的中温 SOFC(IT-SOFC)阴极材料至关重要。

阴极 ORR 过程主要包括以下 3 个步骤:阴极表面氧的吸附、吸附氧被还原为氧离子以及氧离子传递至电解质界面^[7-8]。对于 LSM 这类纯电子导体型阴极而言,由于不具备氧离子传导能力,ORR 反应只能发生在气相、电解质以及电极三相交汇的区域,即三相界面(TPB)。选择同时具有离子传导和电子传导性能的材料(混合离子和电子导体, MIECs)作为阴极可以将氧还原反应区域从 TPB 扩展至整个阴极表面,从而提高阴极 ORR 效率^[9]。由于具有优异的离子-电子混合导电性能以及较高的氧表面交换和扩散系数,Co 基钙钛矿型阴极材料在中温范围内展现出优异的电化学性能,例如 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 等^[10-13]。但 Co 基阴极材料存在热膨胀系数高(一般为 $15 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、化学稳定性差等缺点,阻碍了其中温段内的应用^[14-15]。与 Co 基阴极相比,铁基 MIECs 阴极材料(例如 $\text{SrFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{Bi}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 等)具有较低的热膨胀系数、良好的化学稳定性和电化学活性,因此成为理想的中温 SOFC 阴极材料^[16-19]。

BiFeO_3 是一种菱形钙钛矿结构氧化物,具有铁电性、反铁磁性和良好的氧传输性能,广泛应用于气体传感器、光催化和燃料电池等领域^[20-22]。Bi 和 Fe 较大的离子半径使 BiFeO_3 可以容纳更多的氧空位,有利于氧离子的传输,Tu 等^[23]报道在 650 °C 时 BiFeO_3 的氧离子电导率高达 $7.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。然而, BiFeO_3 在制备过程中容易生成杂相($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$),需要复杂的制备方法才能获得纯相 BiFeO_3 ^[24-25]。采用碱土金属或镧系元素(例如 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} 等)部分取代 Bi 可以有效抑制杂相的生成^[26-29], Tirupathi 等^[26]采用燃烧法制备了 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$, Ca^{2+} 的引入抑制了第二相的生成并提高了晶体结构对称性。同时, Ca^{2+} 掺杂也是一种有效的材料改性策略。Wang 等^[30]报道 Ca 掺杂对 NdFeO_3 相结构和电导率的影响,证实 Ca 离子的引入可以提高 NdFeO_3 的电子和离子电导率;Gu 等^[31]

制备 Ca 掺杂 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$,与 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 相比,其单电池功率密度提高了 40%。然而,关于 Ca 离子掺杂 BiFeO_3 用于 IT-SOFC 阴极材料的研究相对较少。本研究采用固相法制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (BCFx, $x=0.1$ 、 0.2 、 0.3) 系列氧化物,并对其相结构、电子-离子传输性能以及电化学性能进行了研究。

1 实验

1.1 材料制备

采用的主要原料为: Bi_2O_3 (浙江东方化工厂,分析纯), CaCO_3 (国药集团,分析纯), Fe_2O_3 (国药集团,分析纯), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC, 索福人能源技术有限公司), 商业化 $\text{Ni}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}|(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ GDC($\text{Ni}-8\text{YSZ}|8\text{YSZ}|$ GDC) 阳极支撑半电池(索福人能源技术有限公司)

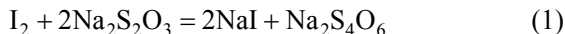
采用固相法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ 、 0.2 、 0.3) 系列氧化物。按照化学计量比称取 Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 Fe_2O_3 原料,经过球磨混合、干燥、研磨后,在 950 °C 煅烧 5 h 获得阴极粉体。将 BCF0.2 粉体与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ (GDC) 均匀混合后在 900 °C 煅烧 5 h 用于化学相容性测试。将 5 g BCFx 粉体与 0.4 g 聚乙烯醇混合后压制成 $67 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的长条并在 950 °C 烧结 5 h 用于电导率测试。将 BCFx 阴极粉体与有机溶剂(含乙基纤维素的松油醇)按照一定比例混合,制备阴极浆料。称取 0.8 g GDC 粉末压制成直径为 20 mm 的圆片并在 1550 °C 高温烧结,保温 5 h 后随炉冷却至室温获得致密的电解质基体。

制备 BCFx|GDC|BCFx 对称电池用于电化学交流阻抗谱测试,将阴极浆料涂覆在 GDC 电解质基体两侧置烘干后在 900 °C 烧结 2 h。单电池采用 $\text{Ni}-8\text{YSZ}|8\text{YSZ}|$ GDC 阳极支撑半电池($\text{Ni}-8\text{Y}$)作为基体,将阴极浆料涂覆在 GDC 过渡层表面烘干后在 900 °C 烧结 2 h。在阴极表面涂覆银浆然后在 750 °C 烧结 10 min 用于电流收集

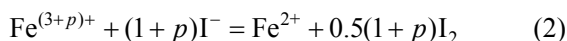
1.2 表征与测试

采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪 (SmartlabTM 3kW) 测试样品的物相结构以及其与 GDC 的化学相容性,扫描速率为 $10(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。采用日本 JEOL 公司的 IT-200 型扫描电子显微镜观察样品微观结构。采用直流四探针法测量样品在空气中的电导率,测试温度为 300~750 °C,采样温度间隔为 50 °C。采用碘滴定法测量 BCFx 氧化物在室温的氧含量以及 Fe 的平均价态,具体方法为:将 0.1 mg BCFx 粉末以及 2 g KI 粉末

溶于 4 mol/L 的稀盐酸中, 用已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液将 BCFx 溶液滴定至淡黄色, 加入淀粉指示剂后, 继续加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液直至蓝色消失, 并记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的消耗量, 根据反应方程式(1)计算出 I_2 的消耗量:



然后根据反应方程式(2)计算出 Fe 的平均价态以及氧含量:



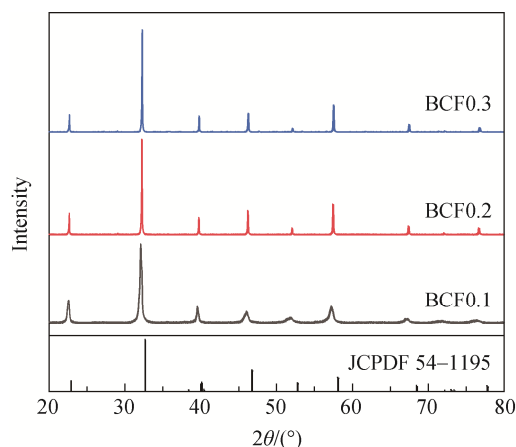
采用热重分析法(TGA)测量 BCFx 在空气中质量随温度的变化, 温度测试范围为室温到 800 °C, 升温速率 10 °C/min。采用电导弛豫法(ECR)测量 BCFx 的体扩散系数(D_{chem})和氧表面交换系数(K_{chem}), 具体测试方法见文献报道^[7]。采用电化学工作站(上海华辰 604e)测量开路状态下对称电池的电化学交流阻抗谱, 测试温度为 600~750 °C, 采样温度间隔为 50 °C。以氢气为燃料剂, 静置的空气为氧

化剂, 测量 Ni-8Y 阳极支撑单电池的 $I-V$ 曲线。

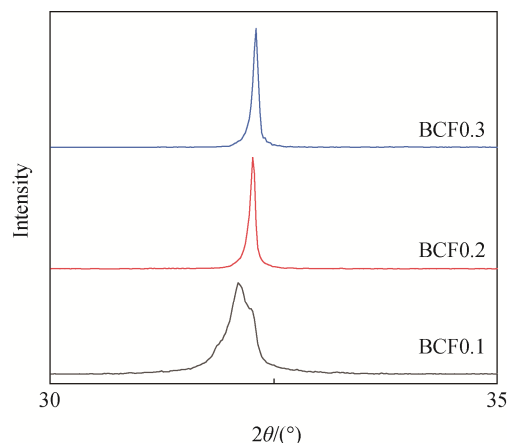
2 结果与讨论

2.1 物相结构与化学相容性

采用高温固相法在 950 °C 烧结 5 h 后得到 BCFx 系列氧化物粉体, 图 1a 为 BCFx 系列阴极粉体在室温的 XRD 谱, 每个样品均为单相的菱形钙钛矿结构, 空间群为 $R3c$, 与 Khomchenko 等^[32]报道的结果一致, 表明已经成功获得目标粉体。由图 1b 可见, 随 Ca^{2+} 含量的增加, BCFx 的衍射峰向高角度偏移, 表明晶胞体积发生收缩。这是由于 Ca^{2+} 半径 (1.12 Å) 比 Bi^{3+} (1.17 Å) 小, Ca 取代 Bi 后导致晶胞体积收缩, Ca^{2+} 掺杂 LaFeO_3 和 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 等体系中也出现了类似现象^[17, 31]。为了探究 BCFx 阴极与 GDC 的高温相容性, 将 BCF0.2 粉末与 GDC 粉末按质量比 1:1 进行研磨混合, 将混合粉体在 900 °C 烧结 5 h 后进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示。BCF0.2-GDC



(a) XRD patterns of BCF0.1、BCF0.2 and BCF0.3 powders



(b) Local amplification

图 1 950 °C 烧结后的 BCFx 粉体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of BCFx powders after synthesized at 950 °C

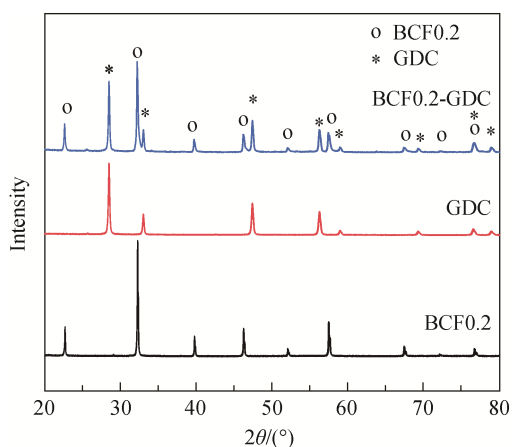


图 2 BCF0.2 与 GDC 混合粉末在 900 °C 煅烧 5 h 后的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of BCF0.2 and GDC mixed powders heated at 900 °C for 5 h in air

混合粉体的 XRD 谱的衍射峰与 BCF0.2 和 GDC 的衍射峰一一对应, 没有出现新的衍射峰或者发生衍射峰位置的偏移, 表明 BCF0.2 粉体与 GDC 在 900 °C 以下没有发生反应, 具有良好的化学相容性。

2.2 电导率测试

除了材料自身的导电性, 待测样品的致密程度也会影响载流子的传导, 为此采用 Archimedes 排水法测量了 950 °C 烧结 5 h 的条状样品的致密度, 样品 BCF0.1 、样品 BCF0.2 和样品 BCF0.3 的致密度分别为 98.7%、97.8% 和 97.3%, 表明样品具有良好的致密度。采用直流四探针法测量了 BCFx 系列氧化物在 300~750 °C 的电导率, 如图 3 所示。所有样品的电导率都随温度的升高而增加, 表现出半导体导电

行为, 归因于小极化子的跃迁机制。测试温度范围内电导率的最大值分别为 1.10、0.98、0.69 S/cm, 与 Afzal 等^[33]的测试结果接近。BCFx 系列氧化物的电导率随 Ca 含量的增加而降低, 这是因为异价阳离子取代(Ca^{2+} 取代 Bi^{3+})时离子补偿机制占主导, 生成的氧空位阻碍了电子的迁移。

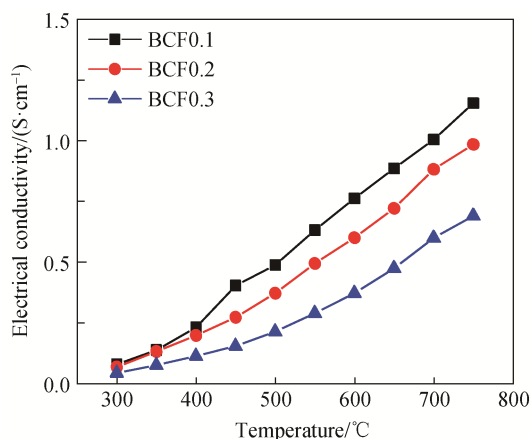
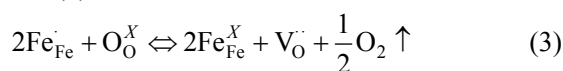


图 3 BCF 系列氧化物在 300~750 °C 的电导率曲线

Fig. 3 Curves of electrical conductivity for BCFx from 300 °C to 750 °C

2.3 氧传输性能

为探究氧含量随温度的变化情况, 测试了 BCFx 从室温到 800 °C 的 TGA 曲线, 结果如图 4 所示, 在 250 °C 以下质量的降低主要归因于材料表面的水和气体的损失。温度高于 250 °C 时, 由于晶格氧的逸出, 样品质量进一步降低。为了保持电荷平衡, $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 被还原为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 同时伴随氧空位的生成, 如式(3)所示:



其中: Fe_{Fe} 和 $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\text{X}}$ 分别代表 Fe^{4+} 和 Fe^{3+} ; $\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}}$ 和 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ 分别代表晶格氧和氧空位。然而 650 °C 后, 质量开始缓慢增加, 据 Cui 等^[22]报道可能是发生了公式(3)所述的逆反应, 导致 Fe 离子价态提高, 氧空位重新转变为晶格氧。在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 等体系也出现了类似现象^[22, 34]。采用碘滴定法测量了 BCFx 在室温的氧空位含量(δ)以及 Fe(n)的平均价态, 结果如表 1 所示, δ 和 n 均随 Ca 含量的增加而提高, Ca 离子的引入同时发生了离子和电子补偿。根据碘滴定和 TGA 结果计算出氧空位随温度的变化曲线, 如图 5 所示。为了避免材料表面水和吸附气体的损失对计算结果的影响, 此处仅计算了 250~800 °C 范围内氧空位含量, 其中, 样品 BCF0.2 始终具有最高的氧空位含量, 有利于 ORR 过程中氧离子的传输。

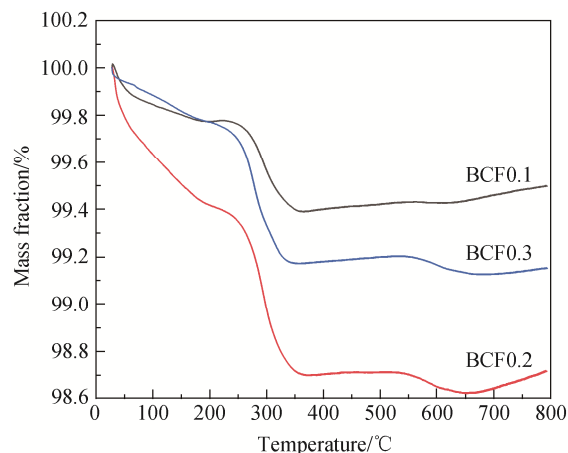


图 4 BCFx 在室温至 800 °C 的热重曲线

Fig. 4 Thermal gravimetry curves of BCFx samples from room temperature to 800 °C

表 1 在室温样品 BCF0.1、样品 BCF0.2 和样品 BCF0.3 中 Fe 的平均价态(n)和氧化学非计量比(δ)

Table 1 Average valence states of iron (n) and oxygen nonstoichiometry (δ) of BCF0.1, BCF0.2 and BCF0.3 samples at room temperature

Sample	δ	n
BCF0.1	0.077	2.945
BCF0.2	0.084	2.998
BCF0.3	0.121	3.059

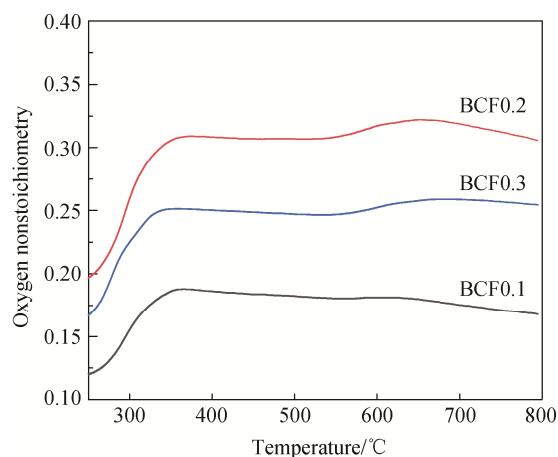


图 5 250~800 °C 时, 样品 BCFx 氧空位含量随温度变化曲线
Fig. 5 Variation of BCFx samples oxygen vacancy content with temperature at 250~800 °C

采用 ECR 技术研究了 BCFx 的氧扩散系数 (D_{chem}) 和表面交换系数 (K_{chem})。当样品所处环境的氧分压从 0.010 MPa 切换至 0.021 MPa 时会伴随氧空位浓度的降低, 从而导致电导率提高。利用初始电导率值和末态的电导率值对数据进行归一化处理:

$$G(t) = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \quad (4)$$

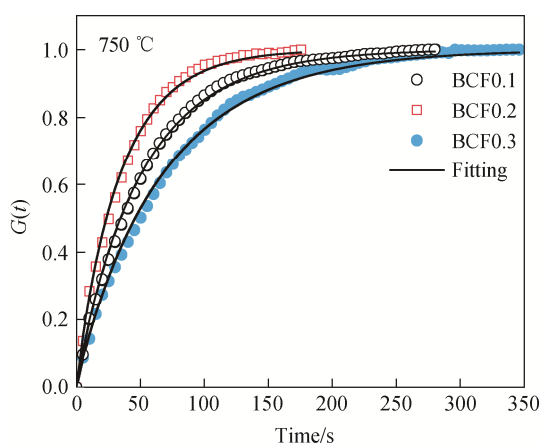
其中: $G(t)$ 为电导率的归一化函数; σ_0 为电导率初始值; σ_t 为 t 时刻的电导率值、 σ_{∞} 为样品最终

稳定后的电导率值。根据 Fick 第二定律定律, 借助计算机程序对归一化函数进行拟合可得到 D_{chem} 和 K_{chem} 。图 6 为 750 °C 时 BCF x 氧化物归一化后的电导弛豫曲线。由图 6 可见, 样品 BCF x 的电导率可以在短时间内达到平衡, 表明其具有良好的氧传输性能。根据 Fick 第二定律借助计算机程序拟合图 6 中的弛豫时间曲线得到样品 BCF x 在 750 °C 的 D_{chem} 和 K_{chem} 值, 拟合结果如表 2 所示。750 °C 时, 样品 BCF0.1、样品 BCF0.2 和样品 BCF0.3 的 D_{chem} 分别为 1.85×10^{-4} 、 2.92×10^{-4} cm^2/s

和 1.4×10^{-4} cm^2/s , K_{chem} 分别为 1.61×10^{-3} 、 2.49×10^{-3} cm/s 和 1.27×10^{-3} cm/s , 其中样品 BCF0.2 具有最高的 D_{chem} 和 K_{chem} 值, 且高于文献^[18, 35–36]报道的常见钙钛矿型阴极材料。

表 2 750 °C 时, 样品 BCF x 在 750 °C 时的 D_{chem} 和 K_{chem}
Table 2 Oxygen bulk diffusion coefficient (D_{chem}) and surface exchange coefficient (K_{chem}) of BCF x at 750 °C

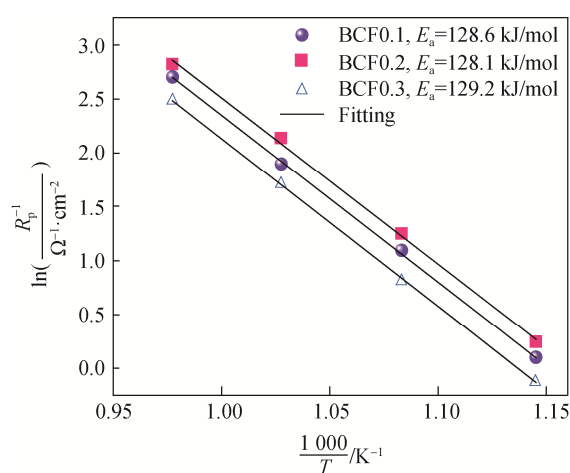
Sample	$D_{\text{chem}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$K_{\text{chem}}/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
BCF0.1	1.85×10^{-4}	1.61×10^{-3}
BCF0.2	2.92×10^{-4}	2.49×10^{-3}
BCF0.3	1.40×10^{-4}	1.27×10^{-3}



$G(t)$ is normalized function of conductivity

图 6 750 °C, 氧分压由 0.01 MPa 切换至 0.021 MPa, BCF x 的电导率在 750 °C、氧分压由 0.010 MPa 切换至 0.021 MPa 时的弛豫响应曲线

Fig. 6 Electrical conductivity relaxation response curves of BCF x after a sudden change of the oxygen partial pressure from 0.01 to 0.021 MPa at 750 °C



(a) Variations in R_p values with temperature

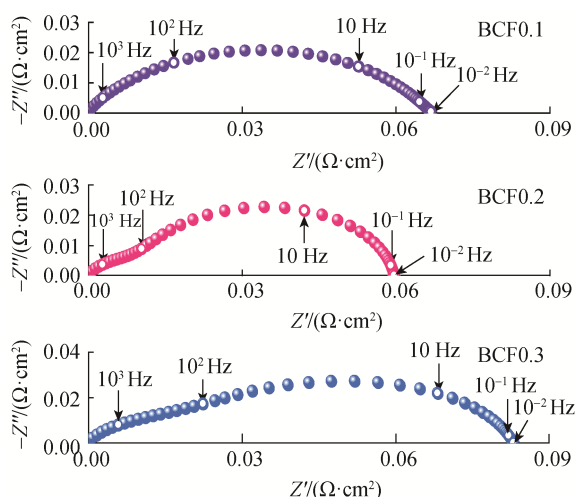
E_a is the activation energy obtained from the arrhenius plot between polarization resistance and temperature

图 7 BCF x ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) 阴极的极化阻抗(R_p)随温度变化曲线和 750 °C 时的 BCF x 阴极交流阻抗谱

Fig. 7 Variations in polarization resistance (R_p) values with temperature for the BCF x ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) cathodes and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of BCF x cathodes at 750 °C

2.5 电化学性能测试

图 7a 为 BCF x 系列阴极在 600~750 °C 极化阻抗随温度变化曲线。由图 7a 可见, 随着温度的升高, 每个样品的极化阻抗不断降低, 表明电化学反应在高温下更容易进行。根据极化阻抗和温度的 Arrhenius 关系计算得出样品 BCF0.1、样品 BCF0.2 和样品 BCF0.3 的活化能分别为 128.6、128.1 kJ/mol 和 129.2 kJ/mol。图 7b 为 BCF x 系列阴极在 750 °C 的电化学交流阻抗谱(EIS), 通常高频段和低频段与实轴的截距之差代表阴极的极化阻抗 R_p , 此处为了便于比较, 已对欧姆阻抗进行归零处理。样品 BCF0.1、BCF0.2 和样品 BCF0.3 在 750 °C 时的极化阻抗分别为 0.067 、 0.060 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.083 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 低于文献报道的部分铁基阴极材料(表 3)。此外, 样品 BCF0.2 极化阻抗低于样品 BCF0.1 和样品 BCF0.3, 根据 ECR 测试结果, 样



(b) EIS of BCF x cathodes at 750 °C

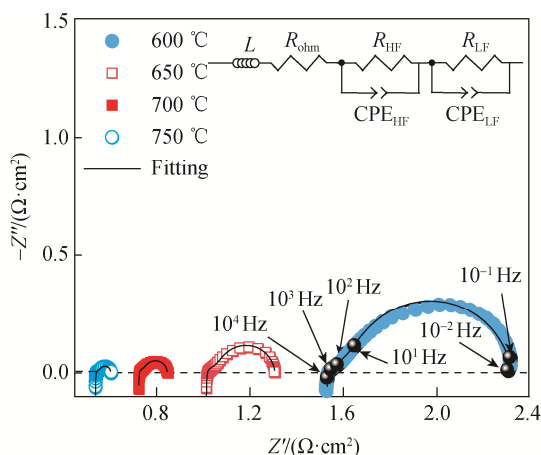
品 BCF0.2 较高的 D_{chem} 和 K_{chem} 可以促进氧的交换和传输, 从而有利于 ORR。图 8a 为样品 BCF0.2 在 600~750 °C 时的交流阻抗谱, 该 EIS 主要由 2 段弧组成, 表明至少存在 2 个电化学过程限制样品 BCF0.2 的氧还原反应。为此, 采用等效电路模型(如图 8a 中插图所示)对样品 BCF0.2 阴极的 EIS 曲线进行拟合, 其中: L 为电感; R_{ohm} 为电池的欧姆阻抗; R_{HF} 为高频段($10^2 \sim 10^4$ Hz)的极化阻抗, 主要与阴极侧电荷转移有关; R_{LF} 代表低频段($10^{-2} \sim 10^2$ Hz)的极化阻抗, 主要与氧的吸附、解离和扩散有关; CPE_{HF} 和 CPE_{LF} 分别代表高频段和低频段的常相元件^[22, 37]。拟合结果如图 8b 所示, 在 600、650、700 °C 和 750 °C 时, R_{LF} 分别 0.649、0.219、

0.088 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.046 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, R_{HF} 分别为 0.152、0.076、0.034 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.012 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 R_{LF} 始终大于 R_{HF} , 表明低频段对应的电极过程是样品 BCF0.2 进行 ORR 的主要速率控制步骤。

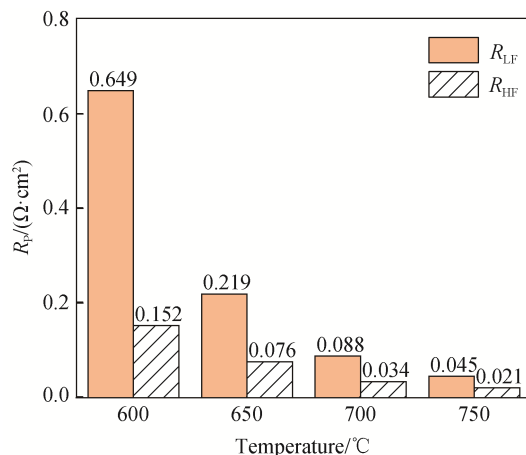
表 3 不同铁基阴极材料的 R_p 值Table 3 R_p of various iron-based cathodes

Cathode	Electrolyte	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Temperature/°C	Reference
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	GDC	0.210	750	[38]
$\text{BaFe}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	GDC	0.133	750	[39]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	SDC	0.175	750	[40]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$	BZCY	0.185	700	[22]
BCF0.2	GDC	0.060	750	This work

GDC is $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$; SDC is $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$; BZCY is $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.



(a) EIS of BCF0.2 cathodes at 600–750 °C



(b) Fitting results

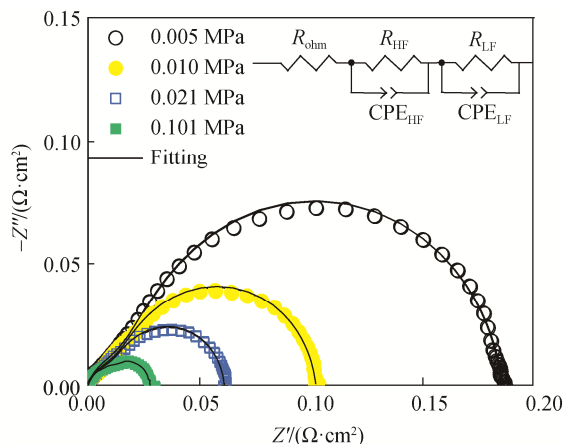
L is inductance; R_{ohm} is the overall ohmic resistance; R_{HF} is the high-frequency R_p ; R_{LF} is low-frequency R_p ; CPE_{HF} and CPE_{LF} are the constant phase elements

图 8 600~750 °C, BCF0.2 阴极电化学交流阻抗谱和等效电路拟合结果

Fig. 8 EIS of BCF0.2 cathodes at 600–750 °C and fitting results of EIS plots of BCF0.2

2.6 氧还原反应机理

750 °C 时, 测试了 BCF0.2 阴极在不同氧分压下的对称电池交流阻抗谱, 如图 9a 所示。由图 9a 可



(a) EIS at 750 °C under different oxygen partial pressures

见, BCF0.2 阴极的极化阻抗随氧分压的降低显著增大, 表明 ORR 反应对氧分压较为敏感。为进一步明确 BCF0.2 阴极的氧还原反应速率控制步骤, 采用

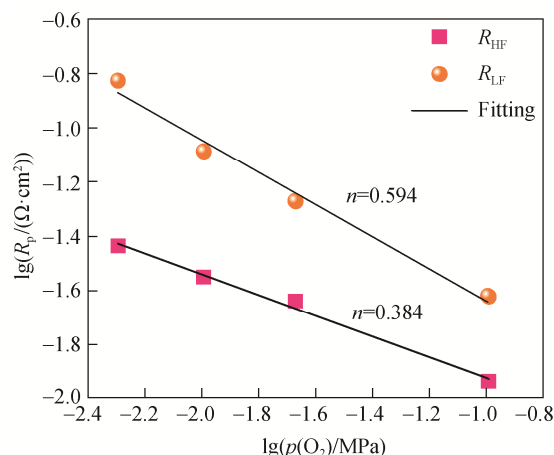
(b) Variation of R_{HF} and R_{LF} with oxygen partial pressure图 9 750 °C 时 BCF0.2|GDC|BCF0.2 在不同氧分压下的 EIS 以及 R_{HF} 和 R_{LF} Fig. 9 EIS, R_{HF} and R_{LF} of a BCF0.2|GDC|BCF0.2 symmetrical cell at 750 °C under different oxygen partial pressures

图 9a 中插图所示的等效电路模型对所获得的 EIS 谱进行拟合。通常, 阴极极化阻抗与氧分压的关系可以描述为^[41–42]:

$$R_p = K(P_{O_2})^{-n} \quad (5)$$

其中: K 为常数; P_{O_2} 为氧分压; n 的值反映阴极发生 ORR 时的不同速率控制步骤: 当 $n=1$ 时, $O_2(g) \rightleftharpoons O_{2(ads)}$; 当 $n=0.5$ 时, $O_{2(ads)} \rightleftharpoons 2O_{ad}$; 当 $n=0.375$ 时, $O_{TPB} + e^- \rightleftharpoons O_{TPB}^-$; 当 $n=0.25$ 时, $O_{ads} + 2e^- + V_O^\bullet \rightleftharpoons V_O^X$ 。

将高频和低频的极化阻抗与氧分压数值分别取对数后得到二者之间的线性关系, 如图 9b 所示, 所得直线斜率即为 n 的值, 其中 R_{HF} 和 R_{LF} 对应的 n 值分别为 0.384 和 0.594。表明样品 BCF0.2 在高频段的阻抗主要由 TPB 处的电荷转移引起, 在低频段的阻抗主要由吸附氧的解离过程引起。在所有的氧分压下, R_{LF} 始终大于 R_{HF} , 表明吸附氧的解离过程是 BCF0.2 阴极进行 ORR 的速率控制步骤。

2.7 单电池性能测试

为探究 BCFx 在 SOFC 工作状态下的电化学性能, 采用加湿的氢气为燃料气, 静置的空气为氧化

气, 在 Ni-8Y 阳极支撑单电池上测试了 BCFx 阴极的输出功率。图 10 为 Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCF0.2 单电池的断面 SEM 照片, YSZ 电解质、GDC 阻挡层和阴极的厚度分别约为 6、10 μm 和 30 μm 。阳极和阴极均为疏松多孔结构, 有利于气体扩散。同时, BCF0.2 阴极与 GDC 阻挡层之间接触良好, 无明显分层和开裂现象。图 11a 为 750 $^{\circ}C$ 时, Ni-8YSZ|8YSZ|

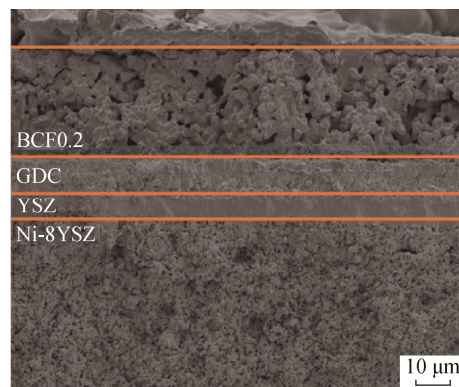
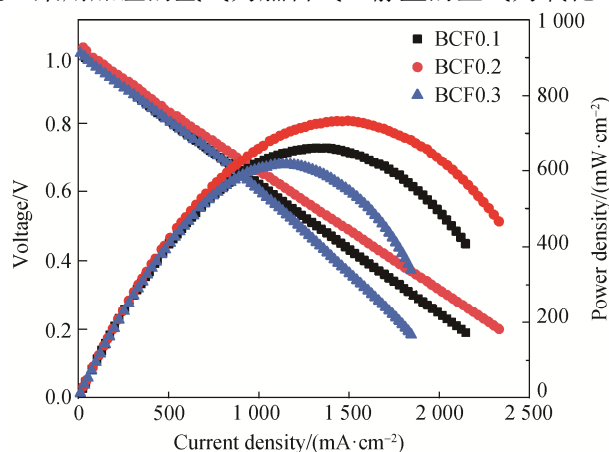
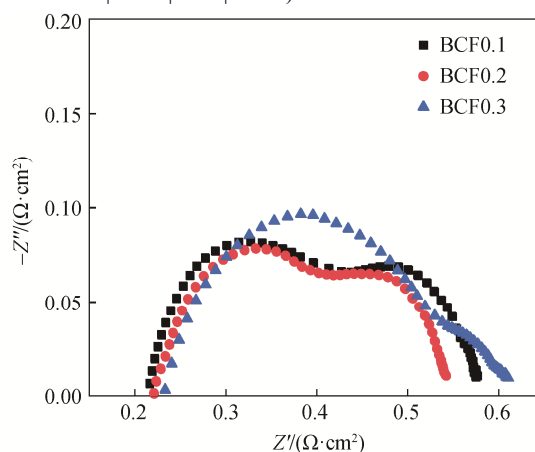


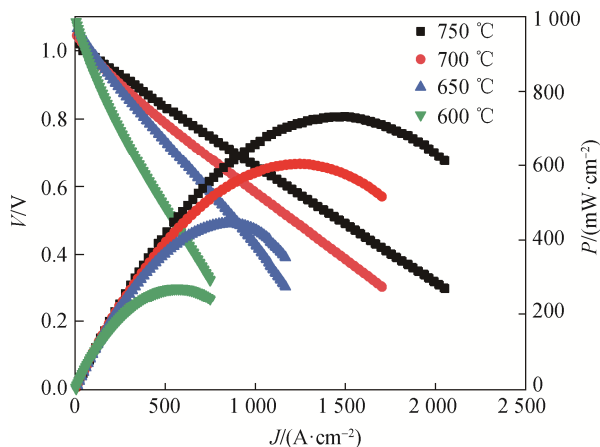
图 10 Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCFx 单电池的断面 SEM 照片
Fig 10 SEM image of the cross-section of single cell (Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCFx)



(a) Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCFx at 750 $^{\circ}C$



(b) EIS of the cells with different cathodes at 750 $^{\circ}C$



(c) Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCF0.2 at 600–750 $^{\circ}C$

图 11 Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCFx 单电池的 J - V - P 曲线和电化学交流阻抗谱

Fig. 11 Current density–voltage–power density (J - V - P) curves and EIS of single cells with the configuration of Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCFx

GDC|BCF x 单电池的 J - V - P 曲线, 样品 BCF0.1, 样品 BCF0.2 和样品 BCF0.3 阴极在 750 °C 时的最大功率密度分别为 659、730 mW/cm² 和 615 mW/cm²。图 11b 为 BCF x ($x=0.1, 0.2$ 和 0.3) 单电池在 750 °C 时电化学交流阻抗谱, 各个样品的欧姆阻抗相对接近, 约为 $0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。然而, 极化阻抗分别为 0.35 、 $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.38 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与对称电池极化阻抗趋势接近, 表明阴极极化阻抗是造成单电池功率密度差异的主要原因。Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCF0.2 单电池在 600、650、700 °C 和 750 °C 时的最大功率密度分别为 271、444、604 mW/cm² 和 730 mW/cm² (如图 11b 所示), 高于部分铁基阴极 (表 4)。

表 4 750 °C 时部分铁基钙钛矿阴极的功率密度

Table 4 Power density (P) of partial iron-based perovskite cathode at 750 °C

Configuration of single cell	$P/(\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2})$	Ref.
Ni-YSZ YSZ GDC BCF0.2	730	This work
Ni-YSZ YSZ GDC $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	560	[43]
Ni-YSZ YSZ GDC $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	650	[44]
Ni-YSZ YSZ GDC $\text{BaFe}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	646	[39]

3 总结

采用固相法制备了具有单相钙钛矿结构的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 阴极材料, 阴极材料与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ 具有良好的化学兼容性。BCF x 具有优异的氧传输性能, 750 °C 时, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 的氧体扩散系数 (D_{chem}) 和表面交换系数 (K_{chem}) 分别约为 $1.40 \times 10^{-4} \sim 2.92 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.27 \times 10^{-3} \sim 2.49 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 。在所有的样品中, 样品 BCF0.2 具有较低的极化阻抗, 750 °C 时仅为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。氧还原动力学研究表明, 吸附氧的解离过程为 BCF0.2 阴极发生 ORR 的主要速率控制步骤。750 °C 时, Ni-8YSZ|8YSZ|GDC|BCF0.2 单电池最大输出功率密度为 730 mW/cm², 表明样品 BCF0.2 是一种有实用前景的中温 SOFC 阴极材料。

参考文献:

- [1] ABDELKAREEM M A, LOOTAH M A, SAYED E T, et al. Fuel cells for carbon capture applications[J]. Sci Total Environ, 2021, 769: 144243.
- [2] CHEN Y, ZHOU W, DING D, et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(18): 1500537.
- [3] FALLAH VOSTAKOLA M, AMINI HORRI B. Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: A review[J].

- Energies, 2021, 14(5): 1280.
- [4] GAO Z, MOGNI L V, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(5): 162–1644.
- [5] JØRGENSEN M J, MOGENSEN M. Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(5): A433–A442.
- [6] KILNER J A, BURRIEL M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Annu Rev Mater Res, 2014, 44(1): 365–393.
- [7] LI Y, GEMMEN R, LIU X. Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes[J]. J Power Sources, 2010, 195(11): 3345–3358.
- [8] 徐红梅, 张华, 李恒. 纳米结构 LSCF-SDC 复合阴极的制备及其氧还原机理研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(4): 379–385.
- XU Hongmei, ZHANG Hua, LI Heng. J Inorg Mater(in Chinese), 2017, 32(4): 379–385.
- [9] FLEIG J, MAIER J. The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(6): 1343–1347.
- [10] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170–173.
- [11] XIA C R, RAUCH W, CHEN F L, et al. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for low-temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2002, 149(1/2): 11–19.
- [12] JUN A, KIM J, SHIN J, et al. Achieving high efficiency and eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells using high oxygen-capacity perovskite[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(40): 12512–12515.
- [13] PHILIPPEAU B, MAUVY F, MAZATAUD C, et al. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr and Nd}$) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2013, 249: 17–25.
- [14] LIU Y, ZHU X, YANG W. Degradation mechanism analysis of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes at intermediate-low temperatures[J]. AIChE J, 2015, 61(11): 3879–3888.
- [15] WANG H, YAKALKREMSKI K J, YEH T, et al. Mechanisms of performance degradation of (La, Sr) (Co, Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(6): F581–F585.
- [16] LI L, KONG Z, YAO B, et al. An efficient and durable perovskite electrocatalyst for oxygen reduction in solid oxide fuel cells[J]. Chem Eng J, 2020, 396: 125237.
- [17] HASSAN M S, SHIM K B, YANG O B. Electrocatalytic behavior of calcium doped LaFeO_3 as cathode material for solid oxide fuel cell[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2011, 11(2): 1429–1433.
- [18] SUN Q, SUN L, DOU Y, et al. Insights into the oxygen reduction reaction on Cu-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2021, 497: 229877.
- [19] BAHARUDDIN N A, MUCHTAR A, SOMALU M R. Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9149–9155.
- [20] GUO M, LI Q, GAO J, et al. Highly electrocatalytic active and durable Fe-based perovskite oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2021, 858: 158265.
- [21] CATALAN G, SCOTT J F. Physics and applications of bismuth ferrite[J]. Adv Mater, 2009, 21(24): 2463–2485.

- [22] CUI J, WANG J, ZHANG X, et al. Low thermal expansion material $\text{Bi}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ in application for proton-conducting ceramic fuel cells cathode[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(38): 21127–21135.
- [23] TU Y, CHANG C, WU M, et al. BiFeO_3 /YSZ bilayer electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(38): 19925–19931.
- [24] ROJAC T, BENCAN A, MALIC B, et al. BiFeO_3 ceramics: Processing, electrical, and electromechanical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(7): 1993–2011.
- [25] KUMAR M M, PALKAR V R, SRINIVAS K, et al. Ferroelectricity in a pure BiFeO_3 ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(19): 2764–2766.
- [26] TIRUPATHI P, CHANDRA A. Grain and grain boundary effects in Ca^{2+} doped BiFeO_3 multiferroic ceramics[J]. *Phys Status Solidi B*, 2012, 249(8): 1639–1645.
- [27] MOSTAFAVI E, ATAIE A, AHMADZADEH M, et al. Synthesis of nano-structured $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ceramics with enhanced magnetic and electrical properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2015, 162: 106–112.
- [28] NIU Y, ZHOU W, SUNARSO J, et al. High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(43): 9619.
- [29] ZHANG S, ZHANG Y, LU M, et al. Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(16): 162901.
- [30] WANG Y, WANG Y, REN W, et al. Improved conductivity of NdFeO_3 through partial substitution of Nd by Ca: A theoretical study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(43): 29097–29102.
- [31] GU C, WU X, CAO J, et al. High performance Ca-containing $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.75$) cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23422–23432.
- [32] KHOMCHENKO V A, KISELEV D A, SELEZNEVA E K, et al. Weak ferromagnetism in diamagnetically-doped $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A=Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(12/13): 1927–1929.
- [33] AFZAL R A, PARK K, CHO S, et al. Oxygen electrode reactions of doped BiFeO_3 materials for low and elevated temperature fuel cell applications[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(75): 47643–47653.
- [34] CHEN F, SØRENSEN O T, MENG G, et al. Chemical stability study of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ high-temperature proton-conducting ceramic[J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(3): 481–485.
- [35] DING X, LI M, ZHAO X, et al. A highly active and stable cathode for oxygen reduction in intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(3): 1168–1179.
- [36] ZHOU F, LIU Y, ZHAO X, et al. Effects of cerium doping on the performance of LSCF cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(41): 18946–18954.
- [37] BAUMANN F S, FLEIG J, HABERMEIER H, et al. Impedance spectroscopic study on well-defined (La, Sr)(Co, Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ model electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(11/12): 1071–1081.
- [38] ZHENG Y, WANG S, PAN Z, et al. Electrochemical CO_2 reduction to CO using solid oxide electrolysis cells with high-performance Ta-doped bismuth strontium ferrite air electrode[J]. *Energy*, 2021, 228: 120579.
- [39] SONG X, LE S, ZHU X, et al. High performance $\text{BaFe}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ as cobalt-free cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(24): 15808–15817.
- [40] HONG T, ZHAO M, BRINKMAN K, et al. Enhanced oxygen reduction activity on ruddlesden-popper phase decorated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 3D heterostructured cathode for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(10): 8659–8668.
- [41] GU Y, ZHANG Y, ZHENG Y, et al. $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ with praseodymium oxide nano-catalyst as electrode for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Appl Catal B*, 2019, 257: 117868.
- [42] 杜志鸿, 李科云, 赵海雷. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿 $\text{SmBaCoFeO}_{5+\delta}$ 阴极材料的结构与性能[J]. *硅酸盐学报*. 2020, 48(2): 187–194.
- DU Zhihong, LI Keyun, ZHAO Hailei. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 187–194.
- [43] GAO J, LI Q, ZHANG Z, et al. A cobalt-free bismuth ferrite-based cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochem Commun*, 2021, 125: 106978.
- [44] PANG S, WANG W, CHEN T, et al. Systematic evaluation of cobalt-free $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, and Nd) as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Source*, 2016, 326: 176–181.