

钙离子掺杂层状双钙钛矿作为固体氧化燃料电池阴极的性能

金芳军, 凌意瀚

(中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 双层钙钛矿结构氧化物具有优异的离子电子电导率, 作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阴极材料被广泛研究。以 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为母体材料, 采用 Ca 离子在 Pr 位和 Ba 位进行掺杂, 采用溶胶凝胶法制备出了 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$, PCBC) 阴极材料。电导率测试结果表明: Ca 离子共掺杂能够有效改善材料的电导率。电化学性能测试结果表明: $x=0.2$ 的阴极具有最佳的氧催化活性, 700°C 时极化阻抗仅为 $0.069 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在理论研究中, 通过 GGA-PBE 泛函分别计算了 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 与 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的氧空位形成能、态密度及 O s 和 O p 的能带中心。研究发现, Pr 位掺 Ca 能减小氧空位形成能, Ba 位掺杂 Ca 反而会增大氧空位形成能。O p 带中心的计算结果表明: Ba 位掺 Ca 的策略有效增加了材料的氧还原活性。双钙钛矿 A 位钙离子的共掺杂策略能够有效改善样品的热膨胀、高温电导率和电化学性能, 提高材料的长期稳定性。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 双钙钛矿; 阴极; 密度泛函理论; 电化学性能

中图分类号: TM911.46 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1773-10

网络出版时间: 2023-06-09



Performance of Calcium Doping in Layered Double Perovskite as Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells

JIN Fangjun, LING Yihan

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: The double perovskite oxides are widely investigated as cathode materials for solid oxide fuel cell (SOFC) due to their superior ionic electron conductivity. In this work, $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$, PCBC) was prepared by a modified complexing sol-gel process. Based on the electrical conductivity results, Ca ion co-doping can effectively improve the conductivity of the material. The electrochemical performance results indicate that the cathode with x of 0.2 has the optimum oxygen catalytic activity, and the polarization impedance is only $0.069 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700°C . The oxygen vacancy formation energy, density of states, as well as O s and O p band center of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, and $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ materials were calculated based on the GGA-PBE function. It is indicated that Pr-site doped with Ca can reduce the oxygen vacancy formation energy, while Ba-site doped with Ca can increase the oxygen vacancy formation energy. The calculation results of O p band center show that the strategy of Ba-site doped with Ca can effectively increase the oxygen reduction activity. The co-doping strategy of double perovskite can improve the thermal expansion, conductivity, electrochemical performance, and long-term stability of the material.

Keywords: solid oxide fuel cell; double perovskite; cathode; density function theory calculation; electrochemical performance

在双钙钛矿结构的 $\text{A}'\text{A}''\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料中, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 因具有优异的电子导电和快速氧离子传输性能被广泛研究。该材料中的 Ln 离子和 Ba 离

子有序的交替分布于 A 位上, 并按 $\cdots[\text{CoO}_2]-[\text{BaO}]-[\text{CoO}_2]-[\text{LnO}_\delta]-\cdots$ 的顺序有序排列, 而氧空位被局限在稀土层中, 这种特殊的离子排布形式

收稿日期: 2022-12-12。 修订日期: 2022-12-18。

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA1501900); 长春市科技局青年科技创新人才项目(21QC02)。

第一作者: 金芳军(1987—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 凌意瀚(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-12-12. Revised date: 2022-12-18.

First author: JIN Fangjun (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jinfj@cust.edu.cn

Correspondent author: LING Yihan (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

使其拥有快速的氧离子扩散和表面交换动力学特性^[1]。研究发现双钙钛矿结构的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 电子电导率为 $1\ 000\ \text{S/cm}$ ^[2]，而且其离子电导率与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC; $10^{-2}\sim 10^{-3}\ \text{S/cm}$) 电解质的离子电导率相近。因此， $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极被广泛研究，并表现出了良好的电化学性能^[3-4]。但是， $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为 SOFC 阴极依然存在一些缺陷。例如，高温下结构和化学性质并不稳定；具有较高的热膨胀系数，使其很难与常用电解质材料相匹配；昂贵的制备成本；材料表面 Ba^{2+} 易与空气中的 CO_2 反应，致使表面形成第二相杂质等^[5]。这些均影响着材料的电化学稳定性和商业化应用前景。目前研究主要是采用其他过渡金属(如 Cu、Fe、Ni 和 Mn 等)离子部分替换 Co 离子来解决上述问题。例如：Lim 等^[6]的研究中，通过在 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC)的 B 位掺杂 Fe 离子得到了 $\text{PrBCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1.0$)，Fe 离子掺杂带来了更强的金属-氧化学键，提高了材料的长期稳定性，但是当 Fe 离子掺杂过多时，反而恶化了化学反应中的电荷转移过程，导致了极化阻抗的上升。

Choi 等^[7]采用 Sr 和 Ca 离子部分替代 PBC 中 Ba 离子制备出了双钙钛矿结构的 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSC)和 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCC)阴极材料，并对这 2 种材料的各项性能进行了比较，与 PBSC 阴极相比，在操作温度为 $600\ ^\circ\text{C}$ 时，PBSCC 阴极的电导率高出了约 25%，界面阻抗降低了 15%，且组装的单电池在运行 100 h 后性能并无明显衰减现象(PBSC 阴极在相同条件下衰减了 50%)。另外，在 $100\sim 800\ ^\circ\text{C}$ ，PBSCC 的平均热膨胀系数为 $15.4\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ，而 PBSC 高达 $20.5\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ 。可见，Ca 离子的引入能优化材料的电导率和稳定性，而且有效地降低了材料的热膨胀系数，降低了极化阻抗。Yoo 等^[8]发现，与 $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (NBC)阴极相比，Ca 离子掺杂的 $\text{NdBa}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (NBCC)在作为阴极时同样也表现出了良好的稳定性、电导率和电化学性能，以及低的热膨胀系数。此外，由于 Ca^{2+} 与稀土离子半径相近，这就为其在 Ln 位置的掺杂提供了可能，这方面在单相正交双钙钛矿结构的 $\text{Gd}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料上已得到了验证，并表现出了良好的导电性^[9]。Fu 等^[10]采用 Ca 离子部分替代 PBC 中 Pr 离子制备出 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.1\sim 0.4$) 阴极材料，掺杂后的材料在维持原材料良好电导率和电化学性能的基础上，不仅降低了材料的热膨胀系数，而且有益于材料的稳定性。例如，在

$100\sim 800\ ^\circ\text{C}$ ，材料的平均热膨胀系数由 $22.4\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ($x=0.0$)降至 $19.1\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ($x=0.3$)。

Kim 等^[11]基于密度泛函理论研究了双钙钛矿 PBC 中的氧扩散动力学过程，发现氧离子沿着垂直于一维氧空位通道的方向由 Pr—O 层向 Co—O 层迁移时具有最低的势垒 $0.99\ \text{eV}$ (该计算结果与实验值 $1.02\ \text{eV}$ 十分相近)，同时证明了氧离子扩散的通道是各项异性的且沿“之”型的二维平面网络扩散。Anjum 等^[12]通过理论计算阐明了 PBC 的 A 位表面阳离子偏析的机理过程，发现含 Ba 的平面有最低的表面能 $\gamma=6.9\ \text{kJ}\cdot\text{Å}^2/\text{mol}$ ，远小于含 Pr 的平面的表面能 $\gamma=10.8\ \text{kJ}\cdot\text{Å}^2/\text{mol}$ ，以 Co/Ba 界面为末端的界面有最大的无序深度 $5.4\ \text{Å}$ ，表现出了 Ba 离子向表面迁移的迹象。Du 等^[13]计算了 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 和 $\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 的态密度(DOS)，发现 $\text{Y}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 的 O 2p 带中心离 Fermi 能级更近，由 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 的 $-3.02\ \text{eV}$ 变为了 $-2.78\ \text{eV}$ ，表示其具有更高的氧化还原活性，反映了 Ca 在 A 位掺杂将有助于电化学性能的提高。本工作采用溶胶凝胶法制备出了 A 位钙离子掺杂的 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0\leq y\leq 0.3$; PCBC)，结合理论计算和实验研究，系统分析了钙离子不同位掺杂对 PBC 氧化物结构、电学、氧化态和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

样品 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0\leq y\leq 0.3$)均通过溶胶-凝胶法制得^[14]。 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\cdot\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\cdot\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 分别简称为样品 PBC、样品 PCBC1、样品 PCBC2 和样品 PCBC3。所需的原料有： Pr_6O_{11} (99.99%，质量分数，下同，海阿拉丁生化科技股份有限公司)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.99%，国药集团化学试剂有限公司，下同)、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (99.99%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (99.50%)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ (99.50%)、 HNO_3 (65%~68%) 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25%~28%)。首先按照所合成样品(PBC 和 PCBC1~PCBC3)的化学计量比称取一定质量的 Pr_6O_{11} 溶于稀硝酸形成硝酸盐，然后按照所制备样品(样品 PBC、样品 PCBC1、样品 PCBC2 和样品 PCBC3)金属离子摩尔比加入其他硝酸盐，以及络合物。控制溶液中的金属离子： $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:1:2。使用氨水

调节溶液 pH 值, 以形成质地均一的液体。溶液经加热后变成黑色的凝胶状物质, 随后将其放在干燥箱(101A 型, 上海实验仪器厂有限公司)中经 180 °C 烘烤 4 h, 形成均匀多孔的干胶。接着研磨成粉体, 在 600 °C 和 900 °C 分别煅烧 10 h 去除碳氢化合物。最后, 样品经 1050 °C 烧结 10 h, 制得所需的材料。NiO 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 粉体通过甘氨酸硝酸盐法制得, 致密的 SDC 电解质片则通过将粉体压片后经 1400 °C 烧结 10 h 得到。

1.2 电池制备

对称电池和单电池均采用丝网印刷技术获得, 以厚度 0.3 mm 的 SDC 电解质作为基底。称取质量比为 9:1 的松油醇和乙基纤维素放入烧杯中, 加热搅拌得到均质的粘结剂。将阴极和粘结剂均匀混合, 得到阴极浆料, 将其涂于 SDC 两侧, 经 950 °C 煅烧 4 h 后即可得到对称电池。将 NiO-SDC(质量比为 65:35)阳极粉体与粘结剂均匀混合, 涂于 SDC 的一侧, 经 1250 °C 煅烧 4 h。随后, 另一侧涂上阴极浆料, 经 950 °C 煅烧 4 h 后即可得到纽扣电池(单电池)。

1.3 表征方法

材料物相结构和化学兼容性检测采用日本 Rigaku-D-Max γ A12kW X 线衍射仪(XRD), 测试条件: 扫描范围为 20°~80°, 步长 0.02 (°)/s, 射线为 Cu K α , 波长为 0.154 18 nm。采用 van der Pauw 四电极法测量材料的导电性能。使用电化学工作站(CS350, 武汉科思特仪器股份有限公司)测试样品的电化学性能。电化学阻抗谱测试频率范围为 0.1~1.0 $\times 10^5$ Hz。单电池功率测试采用线性扫描伏

安法, 使阴极为静态空气, 阳极通入 100 mL/min 氢气。

1.4 理论计算

通过 Castep 软件对实验所制备的样品进行研究, 得到了样品 PCBC 理论上的态密度(DOS), 氧空位形成能。采用 GGA-PBE 泛函, 平面波的截断能设为 571.4 eV, 采用 BFGS 算法对晶胞的几何构型进行优化, 自洽场的容差设为: 能量容差为 1.0×10^{-5} eV/atom, 最大允许应力为 0.03 eV/Å, 最大允许压强为 0.05 GPa, 最大允许位移为 0.001 Å。

1.5 模型建立

分别建立了具有四方钙钛矿结构空间群为 $P4/mmm$ 空间群的 $\text{Pr}_4\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 、 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 和 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 体系, 其相当于 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_6$ 的 $2 \times 2 \times 1$ 的超晶胞, 依次简称为 PBC, PCB, PCBC。在 $\text{Pr}_4\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 中仅存在 1 种 Pr 原子, 因此在 Pr—O 层掺杂 Ca 原子, 也仅存在 1 种结构, 如图 1b 所示。 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 的结构中存在 3 种 Ba 原子, Ba(1) 位于 Pr—O 层中掺杂的氧原子的正上方, Ba(2) 位于 Pr—O 层中掺杂的氧原子的面斜对角处, Ba(3) 位于 Pr—O 层中掺杂的氧原子的体斜对角处, 将这 3 种 Ba 原子位置用 Ca 取代后的构型分别称为 PCBC- α , PCBC- β , PCBC- γ , 图 1c 所展示的为 β 相。计算结果显示, PCBC- α 的能量为 -28 799.698 2 eV, PCBC- β 的能量为 -28 799.760 4 eV, PCBC- γ 的能量为 -28 799.226 9 eV, 因此选择能量最低的 β 相作为研究对象。

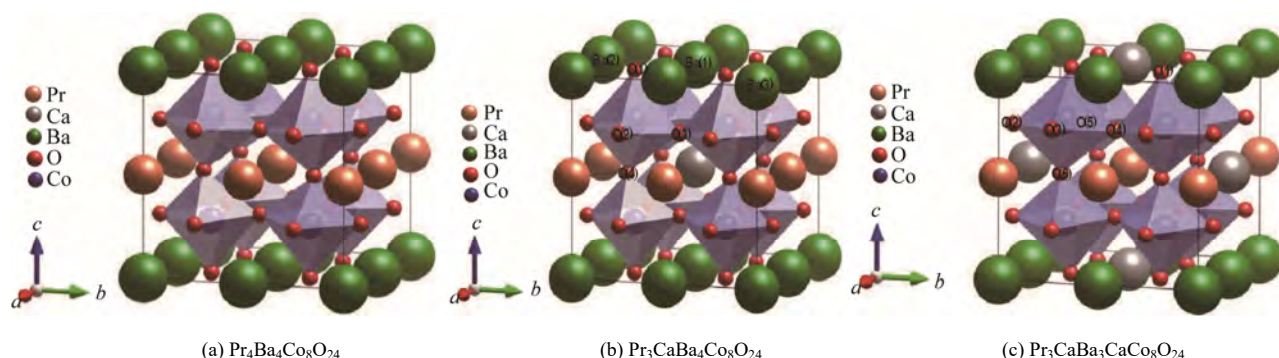


图 1 $\text{Pr}_4\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$, $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 和 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Co}_8\text{O}_{24}$ 的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure of $\text{Pr}_4\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$, $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{24}$, $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Co}_8\text{O}_{24}$

PBC、PCB 和 PCBC 对应的存在 1 个氧空位的晶体结构分别为 $\text{Pr}_4\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{23}$ 、 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_4\text{Co}_8\text{O}_{23}$ 和 $\text{Pr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_3\text{Ca}_1\text{Co}_8\text{O}_{23}$, 其相应的化学式为 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ 、 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.75}$ 和 $\text{Pr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}$ ·

$\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Co}_2\text{O}_{5.75}$ 。对于 112 型 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 双钙钛矿氧空位一般只会在 Pr—O 层或 Co—O 层形成, 其中氧空位形成于 Pr—O 层的能量比 Co—O 层的能量低 0.77 eV, 而在 Ba—O 层的氧空位形成能则远大于

Pr—O 层, 差值达到了 3.06 eV, 因此在本工作中仅考虑 Pr—O 层和 Co—O 层的氧空位形成情况^[11]。令在 Pr—O 层和 Co—O 层中形成氧缺陷的 PBC 分别简称为 PBC-Pr, PBC-Co。由于 PCB 的结构中存在 4 种氧原子, O(1)存在于 Ba—O 层, O(2)存在于 Co—O 平面的晶胞边界处, O(3)存在于 Co—O 平面的晶胞体内, O(4)存在于 Pr—O 层。因此, 令 O(2)位置形成氧缺陷的结构为 PCB-Co- α , O(3)位置形成氧缺陷的结构为 PCB-Co- β , O(4)位置形成氧缺陷的结构为 PCB-Pr。在 PCBC 结构中, 有 6 种氧原子, 其中 O(1)位于 Ba—O 层, O(2)、O(3)、O(4)、O(5)分别位于 Co—O 八面体在 Co—O 层的 4 个顶点上, O(6)位于 Pr—O 层, 则 O(6)对应的结构称为 PCBC-Pr, O(2)、O(3)、O(4)、O(5)对应的结构分别称为 PCBC-Co- α , PCBC-Co- β , PCBC-Co- γ , PCBC-Co- δ 。

氧空位形成能可以通过式(1)计算得到^[12]:

$$E_{\text{OV}} = E_{\text{Defect}} - E_{\text{Perfect}} + \frac{1}{2}E_{\text{O}_2(\text{g})} \quad (1)$$

式中: E_{OV} 为氧空位形成能; E_{Perfect} 为未形成氧空位时晶体结构的能量; E_{Defect} 为仅存在 1 个氧空位时的晶体能量; $E_{\text{O}_2(\text{g})}$ 为气态氧气分子的能量, 计算得到的 $E_{\text{O}_2(\text{g})} = -873.6756 \text{ kJ/mol}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相结构、形貌和化学兼容性

图 2a 为样品 PCBC0~样品 PCBC3 和样品 PBC 的 XRD 谱。通过与标准 XRD 衍射谱对比可以得知, 所得到的样品 PCBC0、样品 PCBC1、样品 PCBC2 和样品 PBC 均为单相双钙钛矿结构。而样品 PCBC3 存在相对较弱的(110)峰和劈裂的(102)峰, 这是由于过量钙离子掺杂导致的晶格扭曲。表 1 为样品 PCBC0~样品 PCBC3 和样品 PBC 的晶格参数信息。样品 PBC 与样品 PCBC0 相比, a 和 b 轴变化较小, c 轴方向收缩较为剧烈, 晶胞体积收缩主要源于 c 轴, 该结论与第一性原理计算所得的结果类似(计算结果见表 2), PCB 与 PBC 相比, a 轴略微上升了 $0.01716 \text{ \AA}$, c 轴剧烈下降了 $0.09663 \text{ \AA}$, 这是因为 Pr 的有效离子半径($1.126 \text{ \AA}$)与钙离子半径($1.120 \text{ \AA}$)相近^[15]。晶胞体积的收缩源自于 Co—O 八面体沿着 c 轴的塌缩, 该收缩很可能是由于低价的 Ca^{2+} 对更高价态 $\text{Pr}^{3+/4+}$ 的取代引起的, 为了维持电中性, Co^{3+} 与 Pr^{3+} 可能转为离子半径更小的 Co^{4+} 和 Pr^{4+} ^[8]。样品 PCBC1 和样品 PCBC2 与样品 PCBC0 的晶格参

数相比, 晶胞体积变化主要来源于 a 和 b 轴的收缩, 这可以归因于钙离子半径($1.120 \text{ \AA}$)与钡离子半径($1.420 \text{ \AA}$)相较相差过大, 且 c 轴也出现了膨胀。与表 2 计算结果对照, 发现没有缺陷的晶体中没有出现 c 轴出现反常膨胀的现象, 但若考虑都存在 1 个氧空位的晶胞, 可以发现其在 c 轴同样出现了膨胀现象, 同时晶胞体积同实验数据一致, 呈现出体收缩趋势, 这暗示了氧空位浓度对于材料的晶胞体积有一定的影响^[14]。图 3 为样品在(110)面的电荷密度, 但由于晶胞中的氧原子与晶面之间存在横向位移, 在比较电荷密度时应考虑此点。PrO 层的 O 原子与晶面参数在横向上分别偏移 0.005033 (PCB)、 0.041794 (PCB-Pr)、 0.044593 (PCBC)、 0.015062 (PCBC-Pr)。PCBC 的原子偏移比 PCB-Pr 大, PCBC 在 Pr—O 层的氧原子电荷密度本应更小, 但实际上由图 3c 和图 3d 可见, PCBC-Pr 的氧原子电荷密度反而小于 PCBC 的, 且比 PCB-Pr 中氧原子电荷密度小许多, 反映出 PCBC-Pr 中在 c 轴方向的 Co—O 键较弱, 这就与 c 轴的微弱膨胀相印证(表 2 的结果与实验结果相较整体性偏小, 其主要由于理论计算所得的结果是在 0 K 时, 与实际样品的温度条件存在较大差异)。

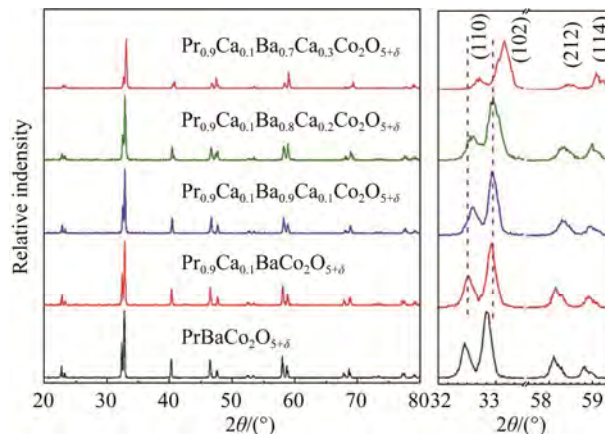


图 2 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

表 1 样品的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
PBC	3.90012(2)	7.62601(4)	116.00(3)
PCBC0	3.89949(4)	7.61421(2)	115.78(7)
PCBC1	3.88523(3)	7.61532(5)	114.95(4)
PCBC2	3.88313(6)	7.61527(2)	114.83(5)

表 2 第一性原理计算所得的 0 K 时的晶格参数

Table 2 Lattice parameters at 0 K calculated from first principles

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
PBC	3.818 01(2)	7.755 74(5)	113.057 16(7)
PCB	3.835 17(2)	7.659 11(6)	112.654 46(7)
PCBC	3.804 10(3)	7.627 50(3)	110.850 43(7)
PBC-Pr	3.826 83(6)	7.747 01(3)	113.452 50(7)
PCB-Pr	3.846 40(8)	7.642 01(9)	113.062 58(8)
PCBC-Pr	3.811 07(5)	7.661 79(7)	111.286 70(0)

2.2 氧空位形成能分析

分别计算了在 Co—O 层和 Pr—O 层中形成 1 个氧空位的形成能, 计算结果如图 4 所示。对比

Pr—O 层和 Co—O 层的氧空位形成能, 在 Pr—O 层间形成氧空位具有显著优势, 故表 2 中的计算的晶格参数仅为 Pr—O 层形成氧空位后的结果。尽管 PCBC 材料更难形成氧空位, 但是若高温使得氧空位产生后, 则其 Co—O 键强会迅速变弱^[16], 暗示了氧离子沿 c 轴传输的迁移活化能可能降低。

在 PBC 材料的 Pr 位掺杂 Ca, Pr—O 层的氧空位形成能降低了 0.09 eV。与母体材料相比, Pr 位掺杂 Ca 的样品将有更多的氧空位。而在 Ba 位掺杂 Ca, 氧空位形成能上升, 可以预计的是, PCBC 材料的氧空位浓度会出现下降, Co^{4+} 浓度增加, 这有利于抑制热膨胀, 提高材料的稳定性, 并促进了 p 型小极化子导电性能。

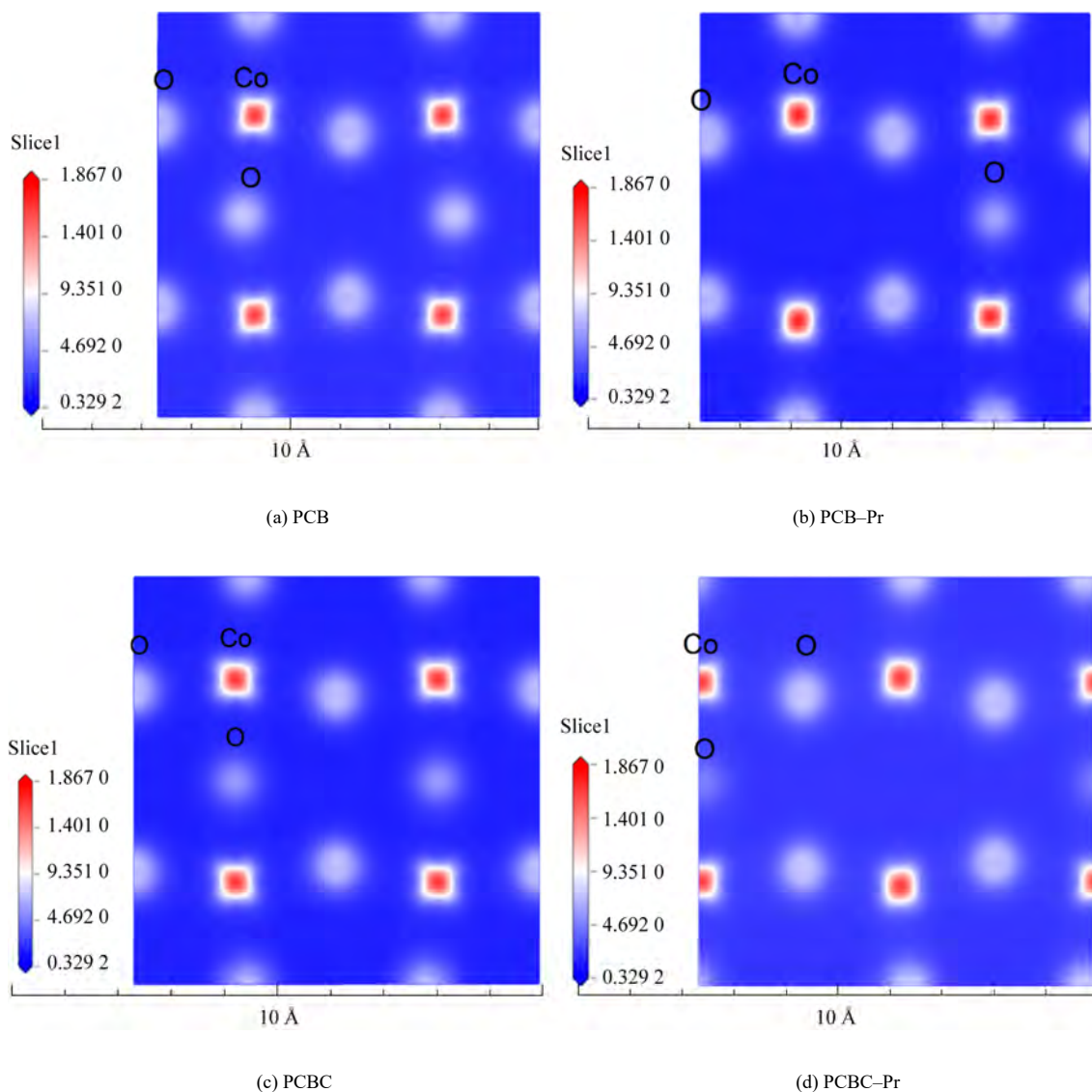


图 3 PCB, PCB-Pr, PCBC 和 PCBC-Pr 的(1 1 0) 晶面的电荷密度差分图

Fig. 3 Differential charge density of PCB, PCB-Pr, PCBC and PCBC-Pr in the (110) plane

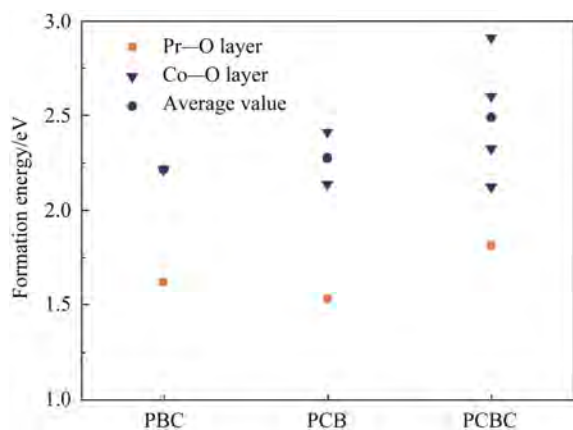
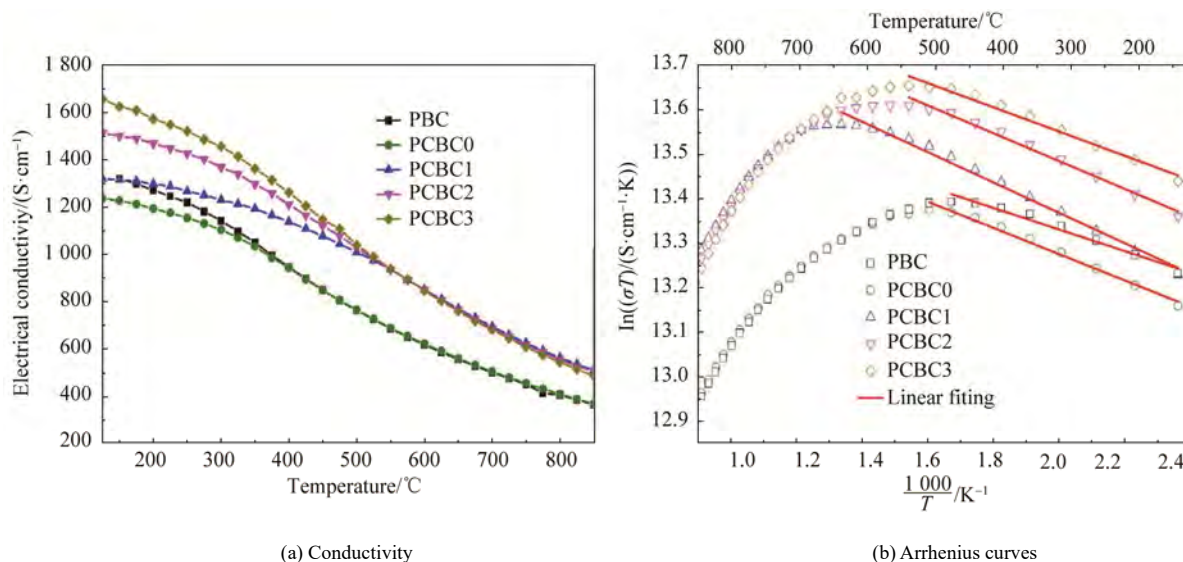


图4 Pr和Co位氧空位形成能计算结果及其平均值

Fig. 4 Oxygen vacancy formation energy at PrO and CoO layer

2.3 电导率

图5为样品PBC和样品PCBC0~样品PCBC3



(a) Conductivity

(b) Arrhenius curves

图5 样品电导率随温度变化曲线和电导率的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Conductivity of samples as function of temperature and Arrhenius curves

图6为各样品的DOS图。Fermi能级处的DOS反映了材料的导电性能。从图6可以发现，PBC-Pr、PBC、PCB-Pr、PCB、PCBC和PCBC-Pr的电子主要由 p 轨道、 d 轨道和 f 轨道电子态构成，其中又以 f 电子贡献最为主要，且 f 电子的局域化性质最强。 f 电子由Pr作贡献，反映出Pr对电子输运有重大的影响。PBC-Pr，PCB-Pr，PCBC-Pr在价带顶的态密度分别为2.434 69，2.380 19，2.215 35 electrons/eV⁻¹，说明在PBC材料中掺杂Ca更利于在价带顶获得空态。由图7可以看出，Co 3d与O 2p能级间在位于Fermi能级附近有着强烈的杂化，且随着掺杂浓度的提高，Co和O的杂化水平提高，

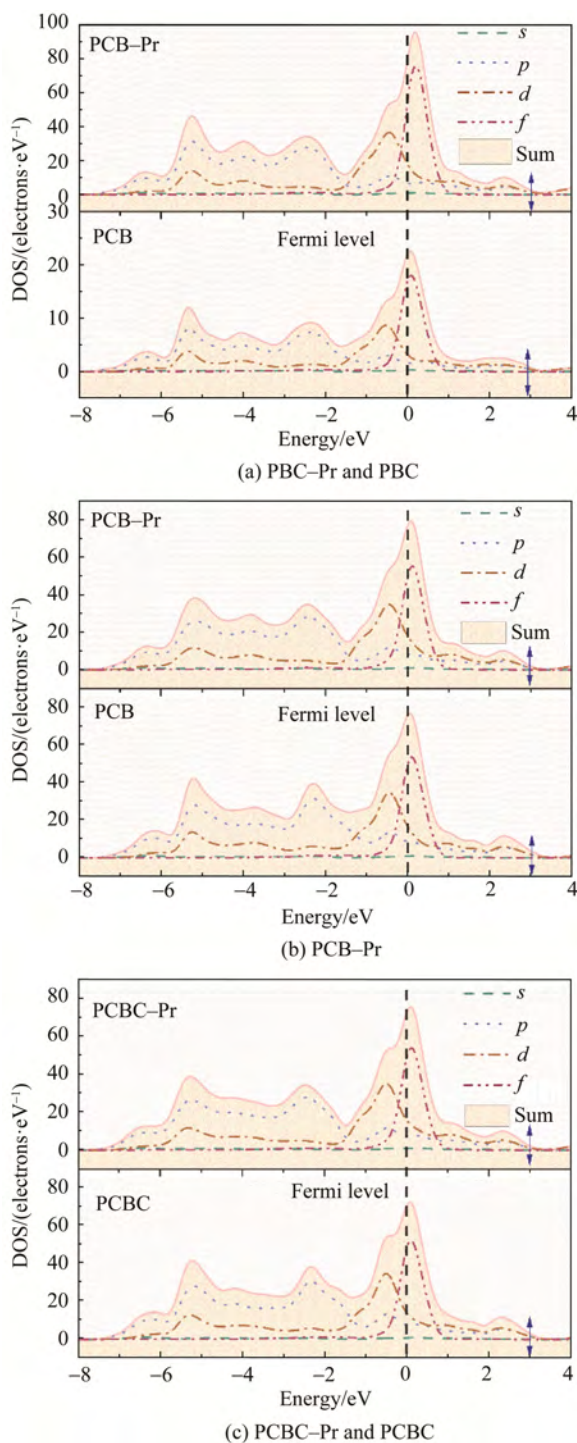
电导率随温度的变化曲线。从图5a可以看出，所有样品的电导率都表现出随温度升高而降低的导电行为，这种导电行为是与金属导电相类似的。电导率的降低归因于温度引起的晶格氧的流失所导致的载流子浓度的降低。图5b为样品电导率的Arrhenius关系曲线。从图5b可以看出，125~500℃温度区间内的线性关系表明样品导电性机制属于跳跃的 p 型小极化子导电模式。Ca离子Pr位掺杂(样品PCBC0)导致样品电导率的降低，这是因为Ca²⁺部分替代Pr^{3+/4+}容易形成氧缺陷从而阻碍电子输运和载流子浓度降低。然而，Ca离子在Pr位和Ba位的双掺杂(样品PCBC1~样品PCBC3)进一步改善了材料的电导率，这是因为Ca离子部分取代Ba离子抑制了氧空位形成，且增加了材料中Co⁴⁺的浓度，易于形成Co³⁺-O²⁻-Co⁴⁺形式的导电网络，提升了导电性能^[14]。

这预示着PCBC材料可能具有高的导电性，并且Co—O键会发生增强，从而反映出晶胞体积出现收缩，有更低的热膨胀系数。

晶格中氧的能带中心往往可以反映样品氧化还原活性，其值可由式(2)得到：

$$\epsilon_{\text{center}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon \rho(\epsilon) d\epsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\epsilon) d\epsilon} \quad (2)$$

式中： ϵ_{center} 为能带中心； ϵ 为能量； $\rho(\epsilon)$ 为某能量的态密度。表3为各材料的 s 及 p 带中心值。O s 能带中心可以对材料的导电性能进行描述。将O s 能带中心对齐，在无氧空位情况下，发现Pr位掺Ca的



Arrows mark the top of the valence band; DOS is density of state.

图 6 样品 PBC-Pr、PBC、PCB-Pr、PCB、PCBC 和 PCBC-Pr 的分波态密度图

Fig. 6 Partial DOS of samples of PBC-Pr, PBC, PCB-Pr, PCB, PCBC and PCBC-Pr samples

Fermi 能级下降了 0.161 60 eV, Ba 位掺 Ca 上升了 0.061 33 eV; 存在氧空位时, 发现 Pr 位掺 Ca 的 Fermi 能级下降了 0.074 19 eV, Ba 位掺 Ca 上升了 0.044 38 eV。意味着 Pr 位掺杂会带来更高的电子空穴浓度, 这有利于小极化子导电, 但是氧空位的形成又会恶化小

极化子导电。因此, 尽管 Pr 位掺杂能生成更多的载流子, 但是也更容易生成氧空位, 这就导致 PCB 相较于 PBC 的电导率变化并不明朗, 若结合实验结果可以发现, 氧空位浓度的影响更大, 拥有更大的氧空位形成能的材料可能在导电性方面更具优势。PCBC 的氧空位形成能相较于 PBC 更大, 且其 O s 带中心离 Fermi 能级更近, 意味着更多的空穴浓度, 这就使得 PCBC 的导电性相较于母体材料 PBC 一定是提升的, 这与实验结果一致。

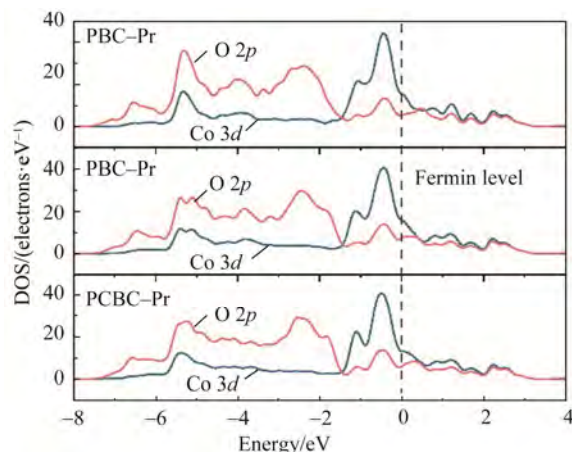


图 7 PBC-Pr, PCB-Pr 和 PCBC-Pr 的 Co 3d 与 O 2p 的态密度

Fig. 7 Partial DOS of Co 3d and O 2p for PBC-Pr, PCB-Pr and PCBC-Pr samples

表 3 各模型计算所得的能带中心
Table 3 Values of O s and O p band centers

Samle	O s	O p
PBC	-16.025 67	-1.883 67
PBC-Pr	-16.087 12	-1.942 57
PCB	-15.864 07	-1.750 75
PCB-Pr	-16.012 93	-1.891 25
PCBC	-15.925 40	-1.550 41
PCBC-Pr	-16.057 31	-1.938 64

2.4 电化学阻抗

图 8 为样品 PBC 和样品 PCBC1~样品 PCBC3 阴极在 SDC 电解质上的阻抗谱和阻抗弛豫时间分析(DRT)曲线。阴极的极化阻抗可通过阻抗谱低频截距减去高频截距获得。通过 DRT 可得到电极电化学反应的特征频率, 相应的辅助以等效电路拟合, 可以计算出各过程的阻抗值大小和频率范围。从图 8 可以看出, PCBC 阴极电化学反应至少存在 3 个过程^[17]: 弛豫时间最短的高频反应过程, 其主要由集电极/阴极和阴极/电解质界面间的电荷转移过程贡献; 中频过程, 反映三相界面处的氧还原过程和氧

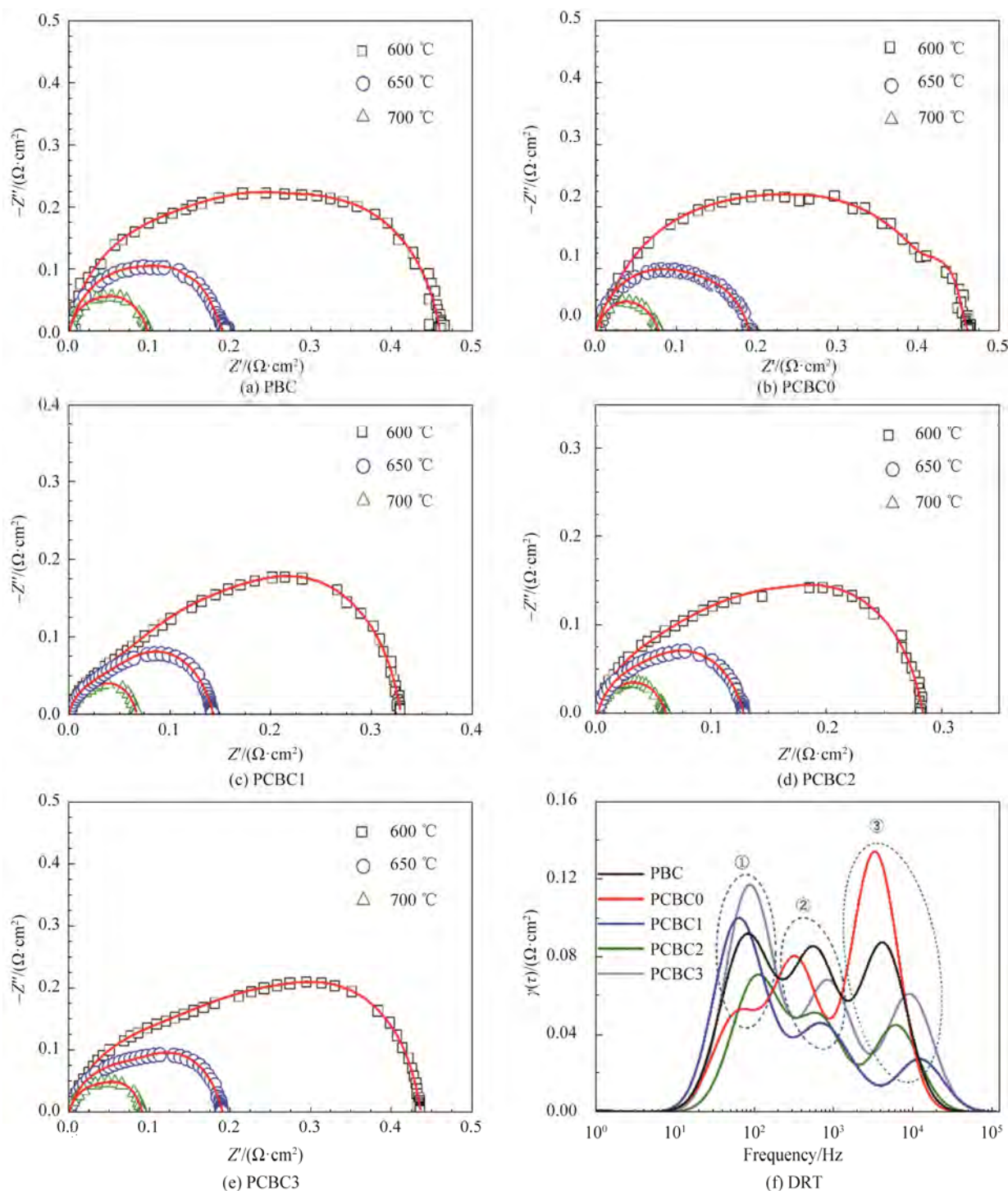


图8 阴极的阻抗谱图和DRT曲线

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy and DRT curves of cathodes

扩散过程；低频过程，主要是由界面处的质量转移贡献。对于样品 PCBC0 阴极(钙离子单一掺杂)，低频圆弧明显要小于中频和高频圆弧，表明电荷转移和氧还原过程是影响其阴极阻抗大小的关键因素。然而，钙离子共掺杂的样品 PCBC1~样品 PCBC3 阴极，中低频过程成为了阴极阻抗的主要影响因

素。700 °C测试温度下样品 PBC、样品 PCBC0、样品 PCBC1、样品 PCBC2 和样品 PCBC3 阴极极化阻抗分别为 0.094、0.097、0.076、0.069 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.106 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。显然，样品 PCBC2 阴极具有最低的极化阻抗。阴极材料的阻抗还与质量转移和电荷转移过程相关。Ca 离子 Pr 位掺杂增加了氧缺陷，阻

碍了电荷转移过程, 导致高频阻抗增加, 但是有利于阴极表面的质量转移过程(如氧的吸附等), 降低了低频阻抗。而在 Ba 位掺杂时, 抑制了氧缺陷形成, 从而优化了高频的电荷转移过程, 但这一点对于低频的质量转移过程很可能是不利的。综合而言, 在双掺杂不同钙离子浓度时, 存在最小的电化学阻抗。从实验中, 验证了该点, 在给定温度下样品 PCBC2 阴极具有最好的电化学性能, 其阻抗为 $0.069 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这一结果也远低于科学界普遍认为的阴极材料极化阻抗 700°C 时为 $0.150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的目标值^[18]。样品 PCBC3 阴极电化学性能的退化可能是由于其多相钙钛矿共存和结构扭曲, 这一点已在结构分析中被证实。

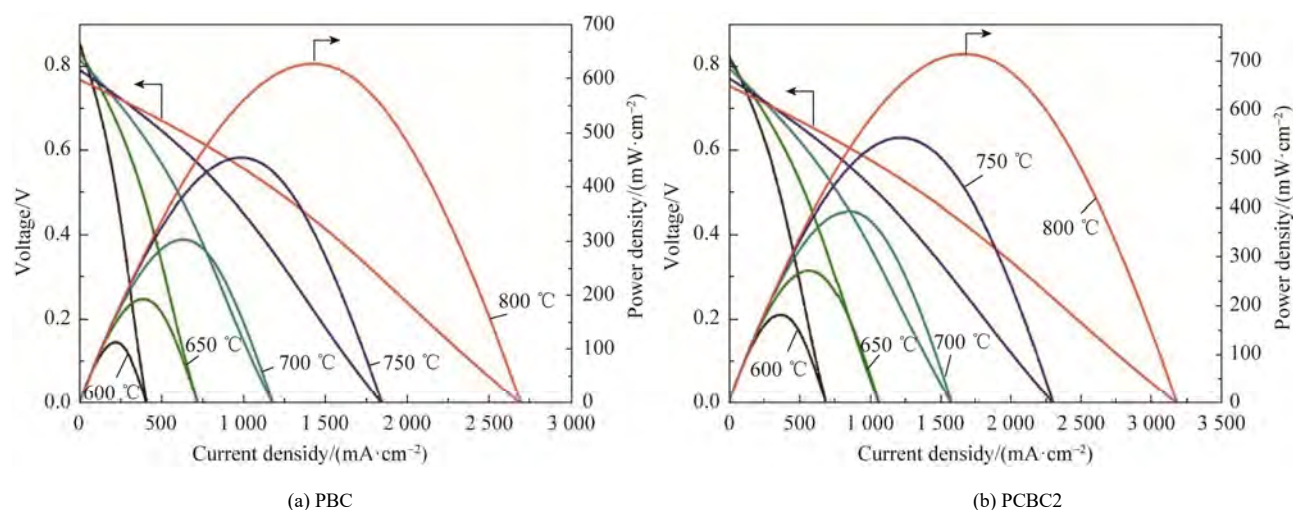


图 9 样品 PBC 和样品 PCBC2 为阴极的单电池的 J - V 曲线和功率密度曲线

Fig. 9 Current density-voltage (J - V) curves and corresponding power densities (P) for single cells with PBC and PCBC2 cathodes

3 结论

提出了一种在 PBC 双钙钛矿氧化物 Pr 和 Ba 位共掺杂 Ca 的策略, 以改善样品的电化学性能, 提高了相稳定性。采用溶胶凝胶法经 1050°C 烧结 10 h 可以获得单相四方双钙钛矿结构的共掺杂样品。理论计算表明, Ca 离子的掺杂能有效提高材料的氧还原活性, 同时能通过增加氧空位形成能来抑制热膨胀, 提高相稳定性, 优化导电性能。电导率测试结果证明, 样品属于跳跃的小极化子导电模式, 而钙离子掺杂提高了 Co^{4+} 浓度, 从而改善了材料的电导率。 700°C 测试温度下, 样品 PBC、样品 PCBC0、样品 PCBC1、样品 PCBC2 和样品 PCBC3 阴极极化阻抗分别为 0.094 、 0.097 、 0.076 、 $0.069 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.106 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 800°C 测试温度下样品 PCBC2 为阴极最大功率密度为 712 mW/cm^2 。上述结果表明, A 位钙离子共掺杂策略能够有效改善样品高温电导率和电化学性能。A 位钙离子共掺杂策略的研究为

2.5 单电池性能

以 PCBC2 和 PBC 作为阴极, Ni-SDC 作为阳极的 $300 \mu\text{m}$ SDC 电解质支撑的单电池被用于测试电输出性能, 测试过程中使用氢气作为燃料气体, 静态空气作为氧化气体。图 9 为单电池的电流密度-电压(J - V)曲线和功率密度曲线。从图 9 可以看出, PBC 和 PCBC2 为阴极的单电池在 800°C 时开路电压分别为 0.77 V 和 0.75 V , 功率密度峰值分别为 629 mW/cm^2 和 712 mW/cm^2 。双掺杂的 PCBC 材料有着更好的功率密度这一实验结果, 证明了本工作所设计的掺杂策略具有一定的优越性与合理性。

SOFC 阴极材料研制提供了新的方案, 明确了共掺杂对阴极材料性能的影响机制, 为研发更好性能的阴极材料提供了理论支持。

参考文献:

- [1] JUN A, KIM J, SHIN J, et al. Perovskite as a cathode material: A review of its role in solid-oxide fuel cell technology[J]. ChemElectroChem, 2016, 3(4): 511-530.
- [2] JOUNG Y H, KANG H I, CHOI W S, et al. Investigation of X-ray photoelectron spectroscopy and electrical conductivity properties of the layered perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and Gd}$) for IT-SOFC[J]. Electron Mater Lett, 2013, 9(4): 463-465.
- [3] TASKIN A A, LAVROV A N, YOICHI A. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(9): 91910.
- [4] ZHOU Q J, WANG F, SHEN Y, et al. Performances of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+x}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(8): 2174-2181.
- [5] TARANCÓN A, PEÑA-MARTÍNEZ J, MARRERO-LÓPEZ D, et al. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of

- GdBaCo₂O_{5+x} layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2008, 179(40): 2372–2378.
- [6] LIM C, SENGODAN S, JEONG D, et al. Investigation of the Fe doping effect on the B-site of the layered perovskite PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co₂O_{5+δ} for a promising cathode material of the intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(2): 1088–1095.
- [7] CHOI S, PARK S, SHIN J, et al. The effect of calcium doping on the improvement of performance and durability in a layered perovskite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(11): 6088–6095.
- [8] YOO S, JUN A, JU Y W, et al. Development of double-perovskite compounds as cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(48): 13064–13067.
- [9] ZHANG R, LU Y, WEI L, et al. Synthesis and conductivity properties of Gd_{0.8}Ca_{0.2}BaCo₂O_{5+δ} double perovskite by sol–gel combustion[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2015, 26(12): 9941–9948.
- [10] FU D W, JIN F J, HE T M. A-site calcium-doped Pr_{1-x}Ca_xBaCo₂O_{5+δ} double perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 313: 134–141.
- [11] KIM I, CHOI M. First-principles study of anisotropic oxygen diffusion in PrBaCo₂O_{5.5}[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 10960–10964.
- [12] ANJUM U, AGARWAL M, KHAN T S, et al. Mechanistic elucidation of surface cation segregation in double perovskite PrBaCo₂O_{5+δ} material using MD and DFT simulations for solid oxide fuel cells[J]. *Ionics*, 2020, 26(3): 1307–1314.
- [13] DU Z H, YAN C L, ZHAO H L, et al. Effective Ca-doping in Y_{1-x}Ca_xBaCo₂O_{5+δ} cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(48): 25641–25651.
- [14] XIA W, LIU X L, JIN F J, et al. Evaluation of calcium codoping in double perovskite PrBaCo₂O_{5+δ} as cathode material for IT-SOFCs[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 364: 137274.
- [15] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr Sect A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [16] MIZUSAKI J, TABUCHI J, MATSUURA T, et al. Electrical conductivity and seebeck coefficient of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}[J]. *J Electrochem Soc*, 1989, 136(7): 2082–2088.
- [17] NIELSEN J, MOGENSEN M. SOFC LSM: YSZ cathode degradation induced by moisture: An impedance spectroscopy study[J]. *Solid State Ion*, 2011, 189(1): 74–81.
- [18] STEELE B C H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes[J]. *Solid State Ion*, 1996, 86–88: 1223–1234.