

对称型固体氧化物燃料电池 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 基电极材料结构与性能的理论预测与实验验证

张 敏¹, 张 旻¹, 杜志鸿^{1,2}, 赵海雷^{1,2}

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 新能源材料与技术北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 为获得高性能 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 对称电极材料, 本工作通过第一性原理计算分析了不同稀土元素(La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y)对材料结构和性能的影响。计算结果表明 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 不易形成层状钙钛矿结构, $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的结合能最高, 对应结构稳定性最好, 而 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 则具有较小的 Mn 3d 和 O 2p 轨道之间的能量差、以及较低的 O 2p 轨道中心与 Fermi 面的能量差, 对应材料较高的电导率和优异的催化活性。选用 La, Nd 和 Gd 作为 A 位元素进行实验研究。结果表明, $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 难以形成单相钙钛矿, 但成功合成了具有层状结构的 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 其在氧化和还原气氛下均保持良好的结构稳定性。相比于 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在空气和 5%(体积分数) H_2/Ar 中均具有较高的电导率。且 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 电极在空气和氢气气氛下的极化阻抗均小于 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 表现出更强的催化活性。以 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 为对称电极, 300 μm 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质制备的对称全电池, 在 850 $^\circ\text{C}$ 下最大功率密度达到 335 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 对称性固体氧化物燃料电池; 第一性原理计算; A 位双钙钛矿; 稀土元素

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1799-11

网络出版时间: 2024-05-08



固体氧化物燃料电池(SOFCs)以其全固态结构, 环境友好, 能量转换效率高和燃料适应性广等突出特点受到人们的广泛关注^[1-2]。传统的 SOFC 结构包括 1 个薄而致密的电解质和 2 个多孔阴阳电极, 阴极催化氧还原, 而阳极是发生燃料气氧化的场所。由于工作环境和电化学反应不同, 阳极和阴极通常采用不同材料, 因此, 阴阳极和电解质的界面种类多, 需要考虑的化学相容性与热膨胀匹配性问题较复杂。不同阴阳极材料的烧结特性不同, 因而电极制备需要分别进行, 制备工艺复杂, 成本较高。如果采用同一种材料作为阴阳极构建对称型固体氧化物燃料电池(SSOFC), 可减少界面种类, 从而减少需要考虑的化学相容性与热膨胀匹配性问题, 同时电极可一步烧成, 简化制备工艺, 降低制备成本^[3-4]。

理想的 SSOFC 电极材料应该在较宽氧分压下具有良好的结构和化学稳定性, 较高的电导率, 与

电解质匹配的热膨胀系数, 同时对氧还原和燃料气氧化反应均具有良好的催化活性^[5-6]。钙钛矿结构具有较强的化学和结构容忍性, 可以通过元素掺杂实现对结构及性能的调控, 是一类非常有发展前景的 SSOFC 电极候选材料。经过数十年的研究, 人们发展出了多种钙钛矿结构 SSOFC 电极材料。目前对称电极材料主要包括 LaMnO_3 基、 SrTiO_3 基、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 基、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 基以及 $\text{PrBa}(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ 基, 其中, A 位层状双钙钛矿 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 因其较低的热膨胀系数, 在较宽氧分压范围内良好的结构稳定性, 以及对燃料气与氧气优良的催化活性引起了人们的广泛关注。其独特的层状结构($\text{PrO}_x\text{-MnO}_2\text{-BaO-MnO}_2\text{-PrO}_x$ 沿 c 轴依次堆叠)可以使材料在 Pr-O 层具有较高的氧空位浓度, 从而有利于氧离子的快速传输。然而, $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在还原气氛下的电导率较低, 对燃料气氧化的催化活性还有待提高^[7]。

收稿日期: 2023-08-27。 修订日期: 2023-10-07。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502202)。

第一作者: 张 敏(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 赵海雷(1966—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-27. Revised date: 2023-10-07.

First author: ZHANG Min (1998—), female, Doctoral candidate.

E-mail: mzhang_ustb@163.com

Correspondent author: ZHAO Hailei (1966—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hlzhao@ustb.edu.cn

在 Ba 位掺杂半径较小的 Ca 元素可以提高 p 型载流子浓度, 继而提高材料的电导率^[8]。采用过渡金属元素 Fe 取代部分 Mn 也是提高材料电导率和催化活性的有效方法, 在 800 °C 下, $\text{PrBaMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 电极在空气和氢气下的极化阻抗相比于 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 分别降低了 43% 和 14%^[9]。考虑到 A 位层状钙钛矿材料在还原气氛下失氧较多, 化学膨胀较大^[10], 在 Mn 位掺杂强金属-氧键强的元素 Mg 或 Ti 可有效降低材料的热膨胀系数, 继而增强电极与电解质的匹配性, 降低界面阻抗^[11–12]。此外, A 位稀土元素的种类也会影响材料的物理性能和电化学性能。采用半径较小且金属-氧键强较强的元素 Sm 取代 Pr 得到 $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料, 其热膨胀系数较低, 在氧化和还原气氛下均保持良好的结构稳定性, 且表现出可接受的氧还原和氢氧化催化活性, 但相比于 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 其电导率较低^[10]。

材料的理论计算可以对材料性能进行预测。在燃料电池领域, 针对电极材料催化活性的理论计算已有相关研究, 如 O 2p 轨道中心位置, 氧空位形成能和电荷转移能被认为与氧还原/析出反应的催化活性有强相关性^[13–15]。O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差越小, 氧空位形成能和电荷转移能越低, 材料的催化活性越好。

A 位稀土元素的种类也会影响材料的结构、电

导率和催化活性。为研究不同稀土元素对 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) 结构及电化学性能的影响, 本工作采用第一性原理计算, 分析稀土元素种类对 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料结合能、形成能和电子态密度的影响, 以此来预测材料的结构稳定性, 电导率和催化活性。对于理论预测材料, 通过实验进行验证。

1 实验

1.1 理论计算

采用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块分别计算 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (LBM), $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBM), $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (NBM), $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBM), $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBM) 和 $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (YBM) 材料的结合能、形成能和电子态密度(DOS)等。在计算中, 采用广义梯度近似函数 GGA 和 PBE^[16–17], 赝势方式采用 Ultrasoft, 计算精度为 Medium, 截止能量为 740 eV, 电子最小值设为 All Bands/EDFT 型, k 点密度为 $3 \times 3 \times 3$ 。计算结构模型如图 1 所示, 均采用 $P4/mmm$ 空间群且结构为 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞模型, 模型均经过几何优化且收敛成功。模型 $\text{Re}_4\text{Ba}_4\text{Mn}_8\text{O}_{24}$ 模拟材料在阴极环境下结构(图 1a), 而 $\text{Re}_4\text{Ba}_4\text{Mn}_8\text{O}_{20}$ 模拟阳极环境下的结构(图 1b)。

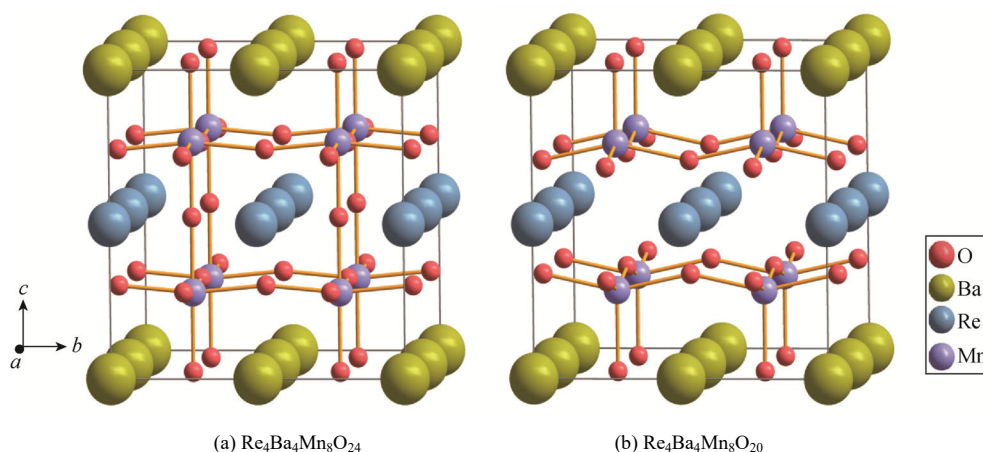


图 1 理论计算结构模型

Fig. 1 Theoretical calculation structure models

材料结合能的计算如式 1 所示:

$$E_b = E_{\text{host}} - E_{\text{Re}} - E_{\text{Ba}} - 2E_{\text{Mn}} - nE_{\text{O}} \quad (1)$$

其中: E_b 是化合物的结合能, E_{host} 是化合物的能量, E_{Re} 、 E_{Ba} 、 E_{Mn} 和 E_{O} 分别是 Re、Ba、Mn 和 O 气态原子的能量, n 为氧原子数量。

1.2 材料制备

采用溶胶-凝胶法合成 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 电极粉体。

以 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 (纯度为 99.99%, 质量分数), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯), $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 为原料, 依次溶解于硝酸中, 然后用一水合柠檬酸(分析纯)络合 La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} 和 Mn^{3+} (金属离子与柠檬酸摩尔比为 1:2), 用乙二胺四乙酸(EDTA, 分析纯)络合金属离子 Ba^{2+} (金属离子与 EDTA 摩尔比为 1:1), 最后用氨水调节 pH 至 6~7。将溶液放入

80 °C 恒温水浴锅蒸发大部分水分后放入烘箱中烘干得到干凝胶, 之后通过 250 °C 自蔓延燃烧得到所需粉体。然后将粉体 400 °C 保温 2 h 进行除碳和 1 000 °C 保温 10 h 预烧, 将预烧好的粉体在 5%(体积分数) H_2/Ar 气氛下 900 °C 保温 10 h 得到还原粉体, 再将还原粉体在空气下 900 °C 处理 12 h 得到氧化粉体。

1.3 结构表征与性能测试

采用日本理学 D/max-A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行物相检测, 并通过 GSAS/EXPGUI 软件对 XRD 数据精修获得物相结构与晶胞参数。将粉体压制成型并在 5% H_2/Ar 气氛下 1 100 °C 烧结 4 h 获得致密试样条, 并采用四端引线法分别测试材料在 5% H_2/Ar 和空气气氛下的电导率。制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 电解质支撑的对称电池, 采用丝网印刷方式在致密电解质两侧刷上活性电极, 然后在空气中 950 °C 下烧结 2 h 获得多孔电极。通过 Solartron 1260 和 1287 分析仪 (Solartron Analytical, 英国) 进行电池功率密度和阻抗测试。对于电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 频率范围为 $10^6 \sim 10^{-1}$ Hz, 振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 理论计算

基于 Materials Studio 软件 CASTEP 模块, 建立 ReBaMnO_6 和 ReBaMnO_5 结构模型, 并进行几何优化, 得到 A 位为不同稀土元素时材料的晶胞参数, 如表 1 和图 2 所示。结果表明, ReBaMnO_5 的晶胞参数均比 ReBaMnO_6 要大, 这是由于 ReO 层缺氧形成氧空位之后, 相邻阳离子之间产生的 Coulomb 斥力导致晶胞体积变大。此外, 随着稀土元素半径的增加, 晶胞体积随之增加。然而当 A 位元素为 La 时不符合该规律, 因为 La^{3+} (1.36 Å, 12 配位) 的半径和其他稀土离子相比相对较大, 和 Ba^{2+} (1.61 Å, 12 配位) 的半径相差较小, 不易形成层状结构, 与精修设定的空间群不符, 从而出现偏差。

表 1 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的理论晶胞参数
Table 1 Theoretical unit cell parameters of $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$

Element	$\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$		$\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$	
	(a = b)/Å	c/Å	(a = b)/Å	c/Å
La	3.895 8	7.818 2	3.793 3	7.716 8
Pr	3.987 7	7.947 5	3.917 4	7.843 3
Nd	3.996 8	7.880 6	3.917 3	7.825 2
Sm	3.986 5	7.904 5	3.908 5	7.838 0
Gd	3.956 1	7.868 3	3.889 0	7.752 8
Y	3.916 7	7.838 7	3.853 0	7.701 0

a, b and c are lattice parameters

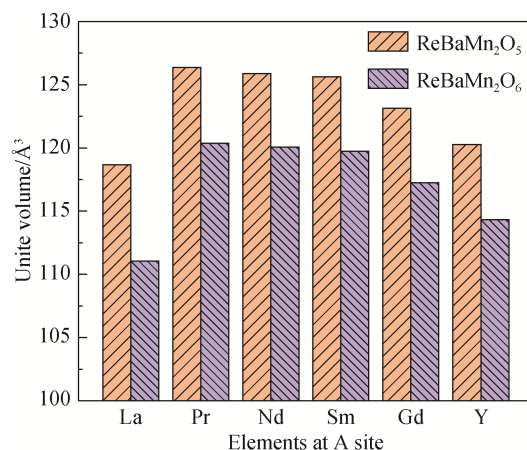


图 2 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的理论晶胞体积
Fig. 2 Theoretical unit cell volume of $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$

结合能的大小可以作为化合物稳定性的判断依据, 结合能值越负, 表明化合物越稳定^[18]。 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ 和 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的结合能计算结果如图 3a 所示, 当 A 位元素为 Gd 时, 材料的结合能绝对值最高, 表现出最强的结构稳定性。 Gd^{3+} 的最外层 f 轨道处于半满状态 ($4f^7$), 相比于其他稀土元素有更稳定的电子结构, 继而展现出更强的结构稳定性^[19]。而 A 位元素为 Y 时, 其结合能绝对值最低, 表明其稳定性最差; A 位元素为 La、Pr、Nd、Sm 时, 结合能值相近, 表现出适中的稳定性。

形成能是指由相应稳定化合物/单质合成新的化合物所释放的能量, 形成能值越负, 表明材料越容易合成, 热力学稳定性越高。根据以往的研究, $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在合成时极易形成 BaMnO_3 和 ReMnO_3 两相^[20], 通过计算两相能量总和与对应的 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ 能量之差, 可以判断材料的热力学稳定性, 计算结果如图 3b 所示。该计算结果为 -273 °C (0 K) 下, 不能代表实际情况下的形成能, 计算结果说明的是材料的稳定性顺序, 或者合成难易顺序。当 A 位元素为 Sm 和 Gd 时, 能量差较负, 说明 SBM 和 GBM 有较强的热力学稳定性, 倾向于形成层状结构; 而 A 位元素为 La 和 Y 时能量差较正, 表明 LBM 和 YBM 更倾向于以 BaMnO_3 和 ReMnO_3 两相存在。

有研究结果表明, 钙钛矿材料的 O 2p 轨道中心与 Fermi 面的能量差与催化活性有强关联性, 能量差越小, 材料的催化活性越好^[15, 21]。此外, 根据钙钛矿材料电子的 B—O—B 小极化子传导机制, 过渡金属的 3d 轨道中心与氧原子的 2p 轨道中心之间的距离应该与材料的电导率相关联。距离越近, 轨道重叠越多, 电子跃迁越容易。因此, 对 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$

和 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的 O 2p 和 Mn 3d DOS 图进行计算(图 4a 和图 4b), 分别得到 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之

间的能量差和 O 2p 轨道中心与 Mn 3d 轨道中心之间的能量差, 结果分别列于图 4c 和图 4d。

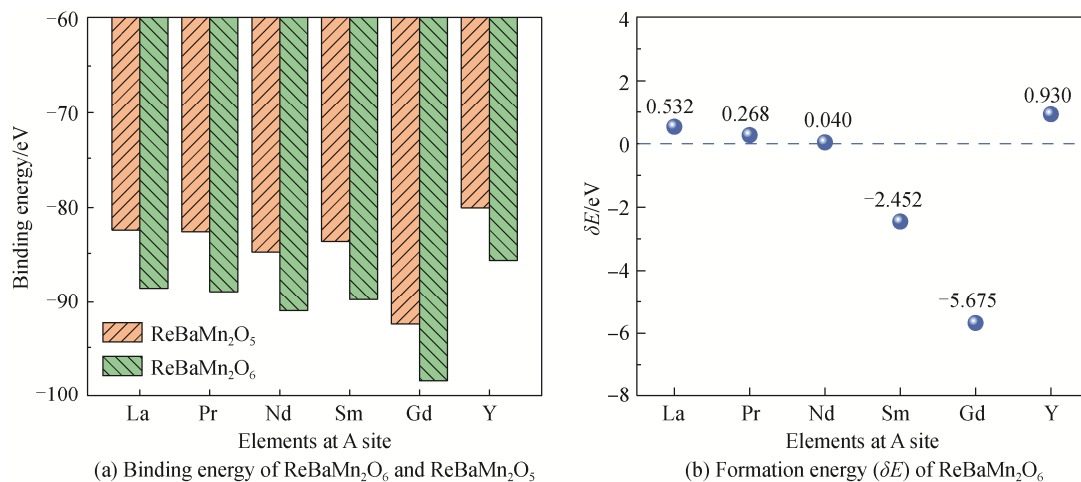


图 3 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的结合能和形成能

Fig. 3 Binding energy and formation energy of $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$

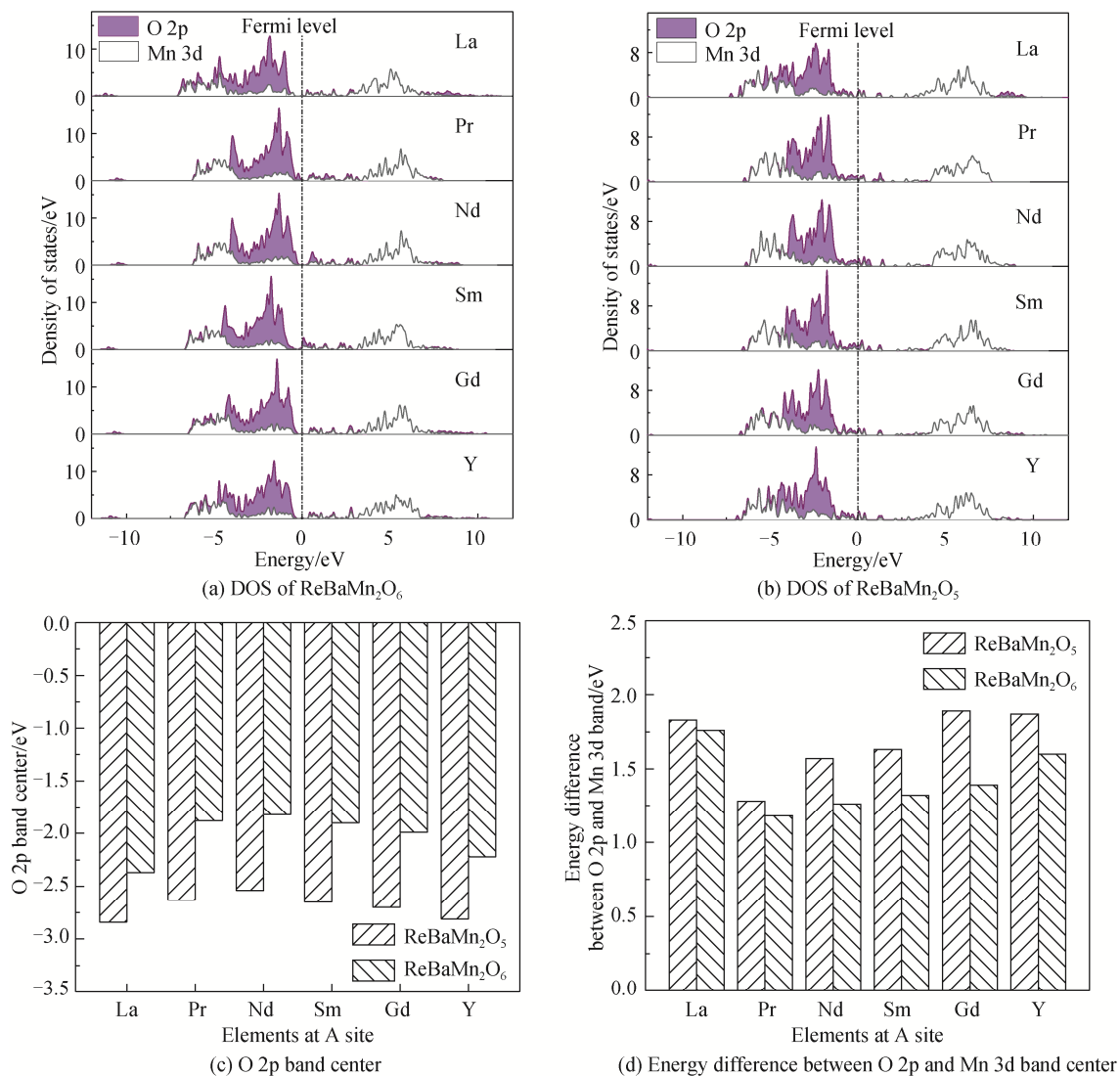


图 4 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的 DOS 图以及 O 2p 和 Mn 3d 轨道中心

Fig.4 DOS and O 2p and Mn 3d band center of $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ and $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$

结果表明,在氧化状态下,即 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ 材料 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差均小于 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 的 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差(相差 0.4~0.7 eV),推测 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料对氧还原的催化活性高于对氢氧化化的催化活性,可以预测以 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料为对称电极的电池在氧化气氛下的阻抗应低于在还原气氛下的阻抗。此外,NBM 在氧含量为 6 和氧含量为 5 状态下的 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差都最小(分别为 -1.83 eV 和 -2.48 eV),推测该材料作为 SSOFC 对称电极的氧还原和氢氧化化的催化性能最好;PBM、SBM 和 GBM 材料 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差相对小且接近,可以预测其具有相对较高的催化活性;而 YBM 和 LBM 材料 O 2p 轨道中心与 Fermi 面之间的能量差较大,推测其催化活性较低,不适合作为 SSOFC 的电极材料。

在氧化状态下, $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料 O 2p 与 Mn 3d 轨道中心的能量差均小于在还原状态下的 O 2p 与 Mn 3d 轨道中心的能量差,可以预测 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料在氧化气氛下的电导率高于在还原气氛下的电导率。PBM 和 NBM 的 O 2p 和 Mn 3d 的轨道中心的能量差相对较小,推测可以获得较高的电导率,SBM 和 GBM 次之;而 YBM 和 LBM 能量差较大,其电导率则会相对较低。

基于以上计算结果可知,LBM 和 YBM 结构稳定性和热力学稳定性较差,而 GBM 表现出最强的稳定性;由轨道中心位置可知,NBM 在氧化气氛和还原气氛下都表现出最优的催化活性,且电导率相对较高。为验证以上计算结果,选用 La、Nd 和 Gd 元素进行实验研究,研究不同稀土元素对材料的稳定性,电导率和催化活性的影响,验证以上的理论计算结果。

2.2 实验验证

通过溶胶-凝胶法制备 LBM, NBM 和 GBM 材料,在空气中 1 000 °C 煅烧 10 h 后得到前驱体粉(分别记为 p-LBM、p-NBM 和 p-GBM),XRD 结果表明该前驱体均由 BaMnO_3 和对应的 ReMnO_3 组成(图 5a)。由于 Mn—O 键较强,在空气中煅烧后氧空位含量少,需要在还原气氛下促进氧空位的形成和有序化形成 A 位有序钙钛矿结构。对 p-LBM 粉末在不同还原温度(900 °C 和 950 °C)和气氛(5% H_2/Ar 和 H_2)下处理后,可以发现 LBM 仍然由多相组成(BaMnO_3 、 $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ 和 MnO),无法形成单相 A 位有序双钙钛矿结构

(图 5b)。这一结果与理论计算结果相符合,LBM 具有较低的结合能和较高的形成能(图 3),热力学稳定性较差。

将 NBM 和 GBM 前驱体粉末在 5% H_2/Ar 气氛下 900 °C 处理 10 h 后得到还原样品(分别记为 r-NBM 和 r-GBM),XRD 结果表明,r-NBM 和 r-GBM 均为四方相结构,且没有任何杂质相;还原样品在空气中 900 °C 处理 12 h 后得到氧化样品(分别记为 o-NBM 和 o-GBM),其结构仍然保持四方相结构。为获得更精细的结构参数,用 $P4/mmm$ 空间群对 NBM 和 GBM 的 XRD 进行精修,精修图谱如图 5c 和图 5d 所示。由表 2 的精修结果可知,精修的方差值 χ^2 均较小,表明 GBM 和 NBM 的结构与 $P4/mmm$ 空间群相符合。由 XRD 峰的偏移和晶胞参数可知,r-NBM 和 r-GBM 的晶胞体积均大于其氧化样品,这是由于 Mn 的还原和氧空位的形成导致的晶格体积膨胀。此外,由于 Nd^{3+} 的离子半径(1.31 Å, 12 配位)大于 Gd^{3+} (1.27 Å, 12 配位),NBM 在氧化和还原气氛下均表现出更大的晶胞体积。

图 6 为 NBM 和 GBM 材料在空气和 5% H_2/Ar 中的电导率随温度变化的曲线。由图 6a 可见,在测试温度范围内,NBM 和 GBM 材料的电导率随着温度的升高而增加,在空气中的电导率都高于其在 5% H_2/Ar 中的电导率,且 NBM 的电导率也高于 GBM,这与理论计算结果相符合。在 900 °C 下,NBM 和 GBM 在空气中的电导率分别为 $48.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $38.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而在 5% H_2/Ar 中仅有 $10.0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $8.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。低温下,2 个样品在空气和 5% H_2/Ar 中的电导率均为线性关系,表明材料遵循 B—O—B 小极化子导电机理。

在 5% H_2/Ar 气氛中,当温度高于 800 °C 时,NBM 和 GBM 样品的电导率与对应的 Arrhenius 曲线发生明显转折,这是由于在高温下,材料进一步失氧,Mn 离子价态降低,导致材料内载流子浓度下降的结果。同时氧空位浓度的增加也会影响电子的 B—O—B 传输路径。NBM 和 GBM 在空气下的电导率活化能(E_a ,分别为 0.08 eV 和 0.16 eV)都小于其在 5% H_2/Ar 下的活化能(分别为 0.89 eV 和 0.96 eV),这是由于在还原气氛下,材料的晶格膨胀,Mn 3d 和 O 2p 轨道之间的能量差增加,导致二者电子轨道重叠减少,电子传输活化能增加。此外,NBM 材料在空气和 5% H_2/Ar 下的电导率活化能均低于 GBM,这与 NBM 的 Mn 3d 和 O 2p 轨道之间的能量差小于 GBM 有关。

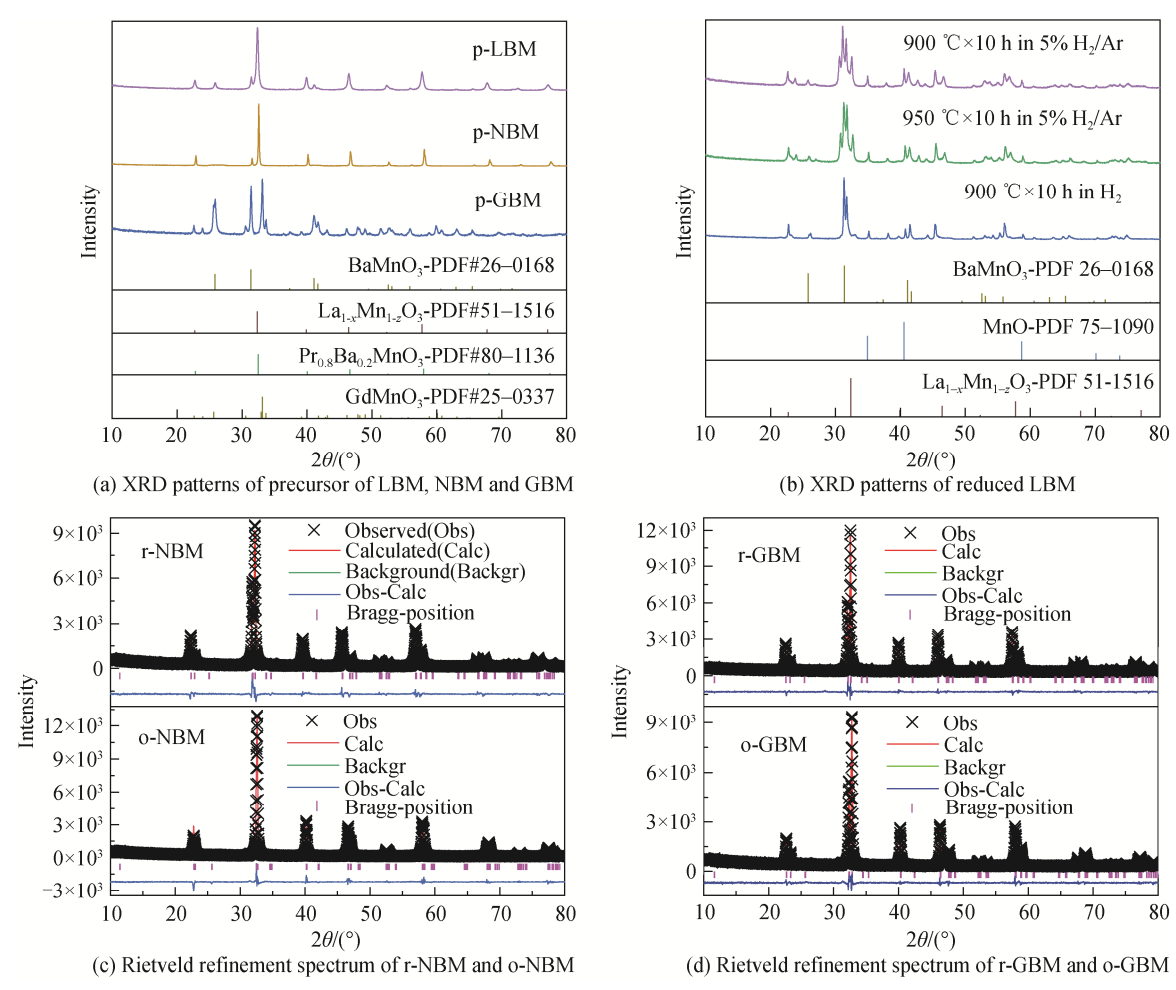


图 5 LBM, NBM 和 GBM 样品的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of LBM, NBM and GBM samples

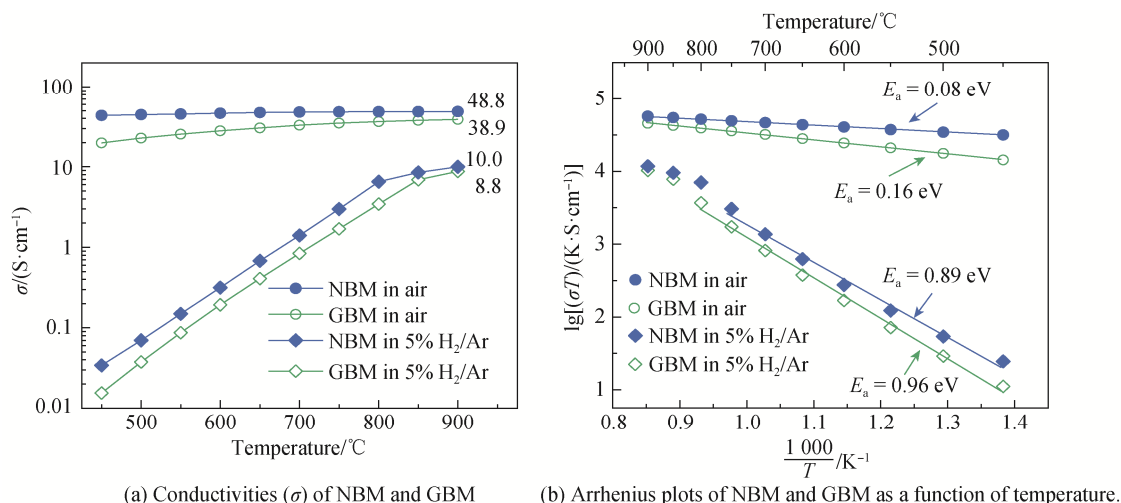
表 2 NBM 和 GBM 样品 XRD 精修结果
Table 2 Refined structural parameters of NBM and GBM samples

Materials	(a = b)/Å	c/Å	V/Å ³	χ^2	$R_p/\%$	$R_{wp}/\%$
r-NBM	3.971 40(6)	7.757 3(2)	122.349(5)	2.844	7.20	9.42
o-NBM	3.897 82(4)	7.736 3(1)	117.537(4)	2.652	9.20	6.63
r-GBM	3.947 21(3)	7.688 3(9)	119.787(2)	1.638	4.46	5.71
o-GBM	3.912 67(4)	7.618 6(1)	116.633(3)	1.564	4.49	5.72

V is lattice volume; χ^2 , R_p and R_{wp} are the error factors for XRD refinement.

为了评估 NBM 和 GBM 材料作为 SSOFC 电极的性能，制备 NBM|LSGM|NBM 和 GBM|LSGM|GBM 对称电池，测试其在空气和氢气下的阻抗，结果如图 7 所示。由图 7 可见，NBM 和 GBM 电极的极化阻抗均随温度的上升而明显降低；在相同温度下，其在空气下的极化阻抗明显小于在氢气下的极化阻抗，这与理论计算结果一致(图 4)。

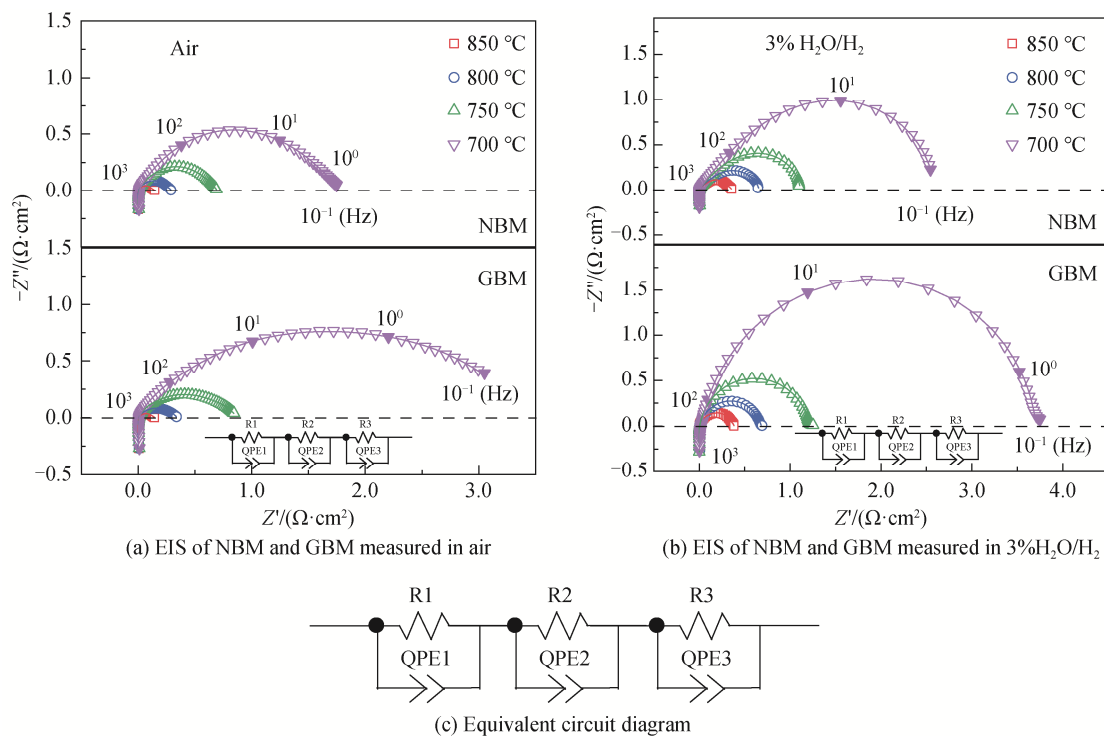
例如，在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下，NBM 在氢气气氛下的极化阻抗为 $2.60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而在空气气氛下仅为 $1.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此外，在相同温度下，NBM 电极相比于 GBM 表现出较低的极化阻抗(700 $^{\circ}\text{C}$ 下，GBM 在空气和氢气下的极化阻抗分别是 NBM 的 1.9 倍和 1.4 倍)，表明 NBM 材料对氧还原和氢氧化反应的催化活性都强于 GBM，这也与理论预测结果一致(图 4)。



E_a is the activation energy of conductivity.

图 6 NBM 和 GBM 在空气和 5% H_2/Ar 气氛下的电导率和 Arrhenius 曲线

Fig. 6 Conductivities and Arrhenius plots of NBM and GBM samples measured in air and 5% H_2/Ar



R_1 , R_2 and R_3 represents the resistance components; QPE1, QPE2 and QPE3 are the capacitive components.

图 7 NBM|LSGM|NBM 和 GBM|LSGM|GBM 对称电池在空气和 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 中的阻抗图

Fig. 7 EIS of NBM|LSGM|NBM and GBM|LSGM|GBM symmetrical cell measured in air and 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

为进一步解析 NBM 和 GBM 的电极反应过程, 采用等效电路方法将电极反应分为 3 个过程: 高频弧 R_H , 中频弧 R_M 和低频弧 R_L 过程, 分别对应离子迁移, 电荷转移, 气体扩散和吸附解离过程^[22-23], 拟合结果如表 3 所示。结果表明: 随着温度的升高, 3 个过程的阻抗均降低; 高频弧所对应的离子迁移过程阻抗较小, 表明电极与电解质有较好的匹配性; 中频弧对应的电荷转移过程阻抗最大, 表明该过程

为 NBM 和 GBM 电极反应的限速步骤; 而 R_L 值次之, 表明吸附解离过程是影响电极性能的第 2 大影响因素。此外, NBM 相比于 GBM 有较优异的氧还原和氢氧化催化活性主要体现在电荷转移过程电阻的减少。以上结果与理论计算结果相符合, 说明材料的催化活性与 O 2p 轨道中心有强相关性。

以 LSGM($\sim 300 \mu\text{m}$)为电解质, NBM 和 GBM 为对称电极制备单电池, 并测试其电池性能, 结果如

图 8 所示。2 个单电池的在 700~850 °C 下的开路电压接近 1.1 V, 与理论电压相近, 表明电池密封良好。GBM 单电池在 700、750、800 °C 和 850 °C 下的最大功率密度分别为 57、122、214 mW·cm⁻² 和 320 mW·cm⁻²; NBM 表现出更高的功率密度, 分别为 74、145、236 mW·cm⁻² 和 335 mW·cm⁻²。由全电

池阻抗可知, NBM 和 GBM 单电池的欧姆阻抗(R_o)基本相同, 而 NBM 单电池的极化阻抗(R_p)明显小于 GBM。在 700 °C 下, GBM 的极化阻抗为 4.00 Ω·cm², 而 NBM 的仅为 3.25 Ω·cm²。由此可知, NBM 单电池有更高的功率密度主要归因于材料较高的催化活性(图 4c 和图 7)。

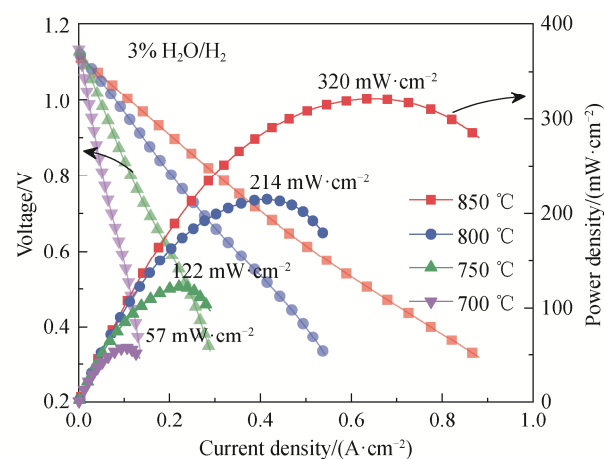
表 3 NBM|LSGM|NBM 和 GBM|LSGM|GBM 对称电池极化阻抗

Table 3 Polarization resistances of symmetrical cell NBM|LSGM|NBM and GBM|LSGM|GBM

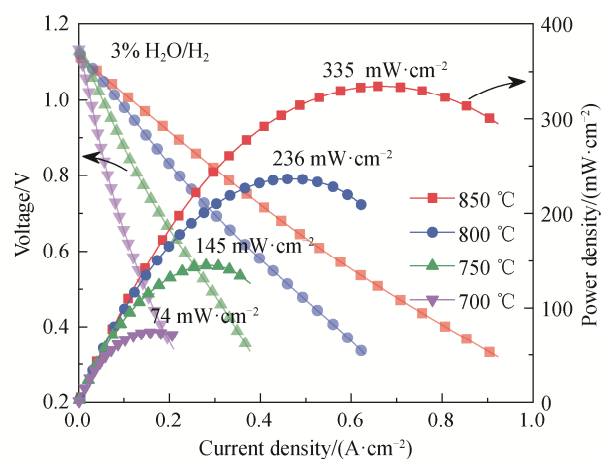
Z/(Ω·cm²)

Temperature/°C	NBM LSGM NBM						GBM LSGM GBM					
	Air			3% H ₂ O/H ₂			Air			3% H ₂ O/H ₂		
	R_H	R_M	R_L	R_H	R_M	R_L	R_H	R_M	R_L	R_H	R_M	R_L
700	0.20	0.86	0.72	0.21	1.75	0.63	0.24	1.79	1.37	0.32	1.95	1.43
750	0.08	0.33	0.28	0.13	0.62	0.34	0.10	0.42	0.34	0.15	0.72	0.36
800	0.03	0.16	0.10	0.09	0.26	0.22	0.05	0.18	0.11	0.10	0.33	0.25
850	0.02	0.05	0.04	0.04	0.25	0.20	0.03	0.07	0.04	0.08	0.27	0.23

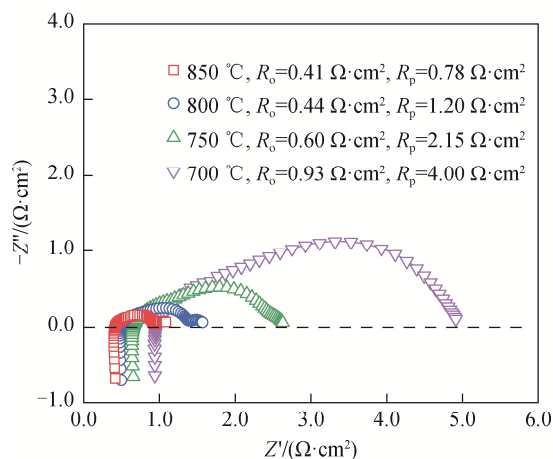
Z is impedance; R_H , R_M , and R_L represents the polarization resistance of high frequency, medium frequency and low frequency, respectively.



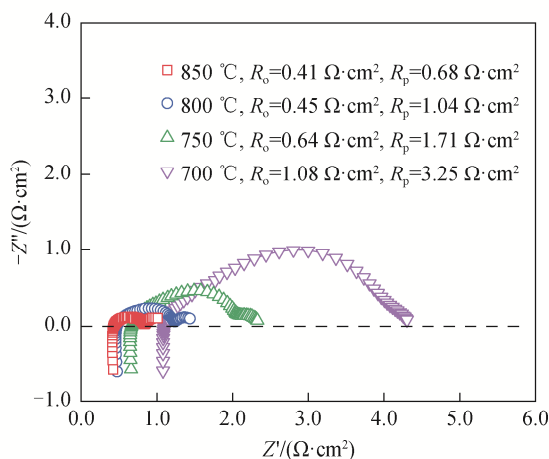
(a) I - V curves of GBM|LSGM|GBM cell



(b) I - V curves of NBM|LSGM|NBM cell



(c) EIS of GBM|LSGM|GBM cell



(d) EIS of NBM|LSGM|NBM cell

R_o is the ohmic resistance, R_p is the polarization resistance.

图 8 NBM|LSGM|NBM 和 GBM|LSGM|GBM 单电池性能及阻抗

Fig. 8 Cell performance and EIS of NBM|LSGM|NBM and GBM|LSGM|GBM cells

3 结论

本工作运用第一性原理计算分析了 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) 材料的晶体结构, 结合能, 形成能和电子态密度; 通过实验研究了 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) 的结构、电学和电化学性能, 建立了材料性能与其本征电子结构特性之间的联系。

1) 第一性原理计算表明, $\text{ReBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的晶胞参数随稀土元素半径的增加而减小; $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的结合能最高, 体系最稳定, 而 $\text{YBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的结合能最低, 体系稳定性较差。DOS 图谱中, $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ 的 O 2p 中心与 Fermi 面的能量差比 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 更小, 表明材料对于氧气还原过程的催化活性比氢气氧化过程更强。其中, $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 O 2p 轨道中心与费米面的能量差最小, 说明其催化活性最强。 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_6$ 的 O 2p 与 Mn 3d 轨道中心距离比 $\text{ReBaMn}_2\text{O}_5$ 更小, 说明材料在空气中电导率比还原气氛中更高, 其中 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 O 2p 和 Mn 3d 轨道的中心的能量差较小, 推测其电导率可能较高。

2) 通过溶胶凝胶法合成 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 。实验结果表明, 较难合成单相 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 而 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在氧化和还原气氛下均能保持层状钙钛矿结构, 显示其良好的结构稳定性。 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在空气和 5% H_2/Ar 中的电导率均高于 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 在 900 °C 时分别为 $48.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $10.0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。且 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在空气和氢气气氛下的极化阻抗均小于 $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$, 表现出更强的催化活性。实验结果与理论预测完全一致。以 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ 为对称电极, 300 μm 厚的 LSGM 为电解质制备的电解质支撑对称全电池, 在 850 °C 的最大功率密度达到 $335 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] BOLDRIN P, BRANDON N P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications[J]. *Nat Catal*, 2019, 2(7): 571–577.
- [2] ABDALLA A M, HOSSAIN S, PETRA P M, et al. Achievements and trends of solid oxide fuel cells in clean energy field: A perspective review[J]. *Front Energy*, 2020, 14(2): 359–382.
- [3] ZHU K J, LUO B, LIU Z H, et al. Recent advances and prospects of symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 8972–8986.
- [4] RUIZ-MORALES J C, MARRERO-LÓPEZ D, CANALES-VÁZQUEZ J, et al. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells[J]. *RSC Adv*,

- 2011, 1(8): 1403–1414.
- [5] SU C, WANG W, LIU M L, et al. Progress and prospects in symmetrical solid oxide fuel cells with two identical electrodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(14): 1500188.
- [6] ZHANG M, DU Z H, ZHANG Y, et al. Progress of perovskites as electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(11): 13081–13095.
- [7] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(2): 205–209.
- [8] CHOI S, SENGODAN S, PARK S, et al. A robust symmetrical electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells: $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$ [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(5): 1747–1753.
- [9] ZHAO L, CHEN K F, LIU Y X, et al. A novel layered perovskite as symmetric electrode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 313–319.
- [10] ZHANG Y, ZHAO H L, DU Z H, et al. High-performance $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ electrode for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(10): 3784–3793.
- [11] ZHANG Y, ZHAO H L, ZHANG M, et al. Development of titanium-doped $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite as a robust electrode for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(72): 28119–28130.
- [12] ZHANG Y, ZHANG B Z, ZHAO H L, et al. Electrochemical performance and structural durability of Mg-doped $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite electrode for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. *Catal Today*, 2021, 364: 80–88.
- [13] CALLE-VALLEJO F, DÍAZ-MORALES O A, KOLB M J, et al. Why is bulk thermochemistry a good descriptor for the electrocatalytic activity of transition metal oxides?[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(2): 869–873.
- [14] HONG W T, STOERZINGER K A, LEE Y L, et al. Charge–transfer–energy–dependent oxygen evolution reaction mechanisms for perovskite oxides[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(10): 2190–2200.
- [15] LEE Y L, KLEIS J, ROSSMEISL J, et al. Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(10): 3966–3970.
- [16] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [17] GEORGES A, KOTLIAR G, KRAUTH W, et al. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions[J]. *Rev Mod Phys*, 1996, 68(1): 13–125.
- [18] GUO K, MAN Z Y, CAO Q G, et al. Effects of rare-earth substitution on the stability and electronic structure of REZnOSb ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) investigated via first-principles calculations[J]. *Chem Phys*, 2011, 380(1–3): 54–60.
- [19] ZHOU W Y, ZHOU Y, TANG S Q. Formation of TiO_2 nano-fiber doped with Gd^{3+} and its photocatalytic activity[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(24–25): 3115–3118.
- [20] NAKAJIMA T, KAGEYAMA H, YOSHIKAWA H, et al. Ground state properties of the A-site ordered manganites, RBaMn_2O_6 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ and Nd)[J]. *J Phys Soc Jpn*, 2003, 72(12): 3237–3242.
- [21] HONG W T, RISCH M, STOERZINGER K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(5): 1404–1427.
- [22] 杜志鸿, 李科云, 赵海雷. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿

SmBaCoFeO_{5+δ} 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.

[23] 杜志鸿, 李媛媛, 赵海雷, 等. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿陶瓷阳极缺陷结构设计与性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 7–13.
DU Zhihong, LI Yuanyuan, ZHAO Hailei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 7–13.

Structure and Performance of ReBaMn₂O_{5+δ} based Electrodes for Symmetric Solid Oxide Fuel Cells

ZHANG Min¹, ZHANG Yang¹, DU Zhihong^{1,2}, ZHAO Hailei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Municipal Key Lab for Advanced Energy Materials and Technologies, Beijing 100083, China)

Extended Abstract

Introduction Compared with conventional solid oxide fuel cell, using one material as both the cathode and anode to construct a symmetrical solid oxide fuel cell (SSOFC) configuration can simplify the fabrication processes and reduce the cost, while mitigating the chemical incompatibility and thermal mismatching issues. A-site double perovskite PrBaMn₂O_{5+δ}, with a matched thermal expansion coefficient with electrolytes, good structural stability in both oxidizing and reducing atmospheres as well as a modest catalytic activity is a promising symmetrical electrode. However, PrBaMn₂O_{5+δ} has a low electrical conductivity in reducing atmosphere and an inferior catalytic activity towards fuel oxidation. To address these issues, a lattice doping strategy was employed to regulate the charge carrier and oxygen vacancy concentrations, as well as the energy band structure. In addition, theoretical calculation could predict the properties of the material, and screen doping elements for high-performance material. The A site elements have a great impact on the properties of material in terms of structure, conductivity, and catalytic activity. In this paper, first-principles calculation was employed to investigate the effect of A-site Re (rare-earth) element species (*i.e.*, La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y) on the structure and properties of ReBaMn₂O_{5+δ} materials, and the calculated results were verified by experimental data.

Methods The Cambridge sequential total energy package (CASTEP) module in Material Studio software was utilized to calculate the binding energy, formation energy from oxides, and density of states (DOS) of LaBaMn₂O_{5+δ} (LBM), PrBaMn₂O_{5+δ} (PBM), NdBaMn₂O_{5+δ} (NBM), SmBaMn₂O_{5+δ} (SBM), GdBaMn₂O_{5+δ} (GBM), and YBaMn₂O_{5+δ} (YBM) materials, respectively. The selected materials were prepared by a sol-gel method. The phase structure of the synthesized powder was examined by X-ray diffraction (XRD). The electrical conductivities of the samples were measured by the DC four-terminal method in air and 5% H₂/Ar atmosphere, respectively. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and current–voltage curves of the La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3–δ} (LSGM, 300 μm) electrolyte supported symmetrical cell were obtained using Solartron 1260 with 1287.

Results and discussion The theoretical lattice parameters of ReBaMn₂O₆ and ReBaMn₂O₅ were obtained through geometric optimization in DFT calculation. The ReBaMn₂O₅ shows an enlarged lattice volume rather than that of ReBaMn₂O₆. Also, the lattice volume of RBM shrinks with decreasing Re³⁺ ion radius. The binding energy results show that GBM has the maximum absolute value of binding energy, indicating an intense structural stability, which is related to the half-filled electronic configuration (4f⁷) of Gd³⁺. YBM has the minimum binding energy, indicating a poor structural stability. For the formation energy, SBM and GBM show a negative formation energy from corresponding oxides, inferring an intense synthesis preference. LBM and YBM exhibit a positive formation energy, and they prefer to maintain two phases, *i.e.*, La(Y)MnO₃ and BaMnO₃. The energy difference between the O 2p orbital center and the Fermi surface of perovskite materials is related to the catalytic activity. Based on the conduction mechanism of B—O—B small polaron of electrons in perovskite structure, the energy difference between O 2p and Mn 3d orbital center can be related to the conductivity of the material. In this regard, the DOS of ReBaMn₂O₆ and ReBaMn₂O₅ is calculated to predict the corresponding properties. The results show that ReBaMn₂O_{5+δ} exhibits a better catalytic activity towards oxygen reduction than fuel oxidation because of the lower energy difference between the O 2p orbital center and Fermi surface of ReBaMn₂O₆ than that of ReBaMn₂O₅. In addition, PBM shows the minimum O 2p-Fermi energy difference, indicating a superior catalytic activity. While YBM and LBM possess high these values, indicating a poor catalytic activity. For the energy difference between O 2p and Mn 3d orbital center of the material, ReBaMn₂O₆ shows a smaller value than that of ReBaMn₂O₅, inferring that a higher electrical conductivity can be obtained in oxidizing atmosphere than in reducing atmosphere. PBM and NBM exhibit lower O 2p-Mn 3d energy difference values, indicating that they can realize a high conductivity. While YBM and LBM show the opposite results, indicating a low conductivity of the material. To verify these calculation results, ReBaMn₂O_{5+δ} with La, Nd, and Gd A-site elements are synthesized for properties characterization.

The XRD patterns demonstrate that NBM and GBM show a tetragonal structure with *P4/mmm* space group in both air and 5% H₂/Ar atmosphere, while LBM sample consists of BaMnO₃, La_{1–x}M_{1–x}O₃, and MnO phases. This result is consistent with the calculation results that LBM possesses a positive formation energy, showing a thermodynamic instability. NBM and GBM exhibit a

higher conductivity in air rather than in 5% H_2/Ar , and NBM displays higher conductivities than GBM. At 900 °C, the conductivities of NBM are $48.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $10.0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in air and 5% H_2/Ar , respectively, which are higher than those of GBM (*i.e.*, 38.9 and $8.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). For the EIS results, NBM and GBM-based symmetrical cells exhibit lower polarization resistance in air than that in 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. In addition, NBM shows superior catalytic activity than GBM, as confirmed by a lower polarization resistance of NBM than GBM (*i.e.*, 1.78 vs. $3.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ in air, 2.60 vs. $3.7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ in 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$). The conductivity and EIS results both are in accordance with the theoretical calculation results.

Conclusions The computation results indicated that LBM is not stable at single phase layered perovskite structure. GBM showed the maximum binding energy, indicating the optimum structural stability, while NBM exhibited a smaller energy difference between Mn 3d and O 2p orbital center, and a lower energy difference between the O 2p orbital center and Fermi surface, implying the good conductivity and excellent catalytic activity among the investigated materials. Based on the calculation results, La, Nd and Gd were selected as A-site elements for verification. The results manifested that LBM was difficult to form single-phase perovskite, but it was easy to synthesize the single phases NBM and GBM. They showed a good structural stability in both reducing and oxidizing atmospheres. NBM exhibited higher conductivities in both air and 5% H_2/Ar , compared to GBM. In addition, NBM electrode displayed much lower polarization resistance than GBM, demonstrating a superior catalytic activity. The LSGM electrolyte (300 μm) supported symmetrical cell with NBM electrode delivered a maximum power density of $335 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 850 °C.

Keywords symmetrical solid oxide fuel cell; first principles calculation; layered double perovskite; rare-earth element.