

固体氧化物燃料电池 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料的结构和氧还原反应机理

薛 柯^{1,2,3}, 蔡长焜^{1,2,3}, 谢满意^{1,2,3}, 李舒婷^{1,2,3}, 安胜利^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学, 稀土产业学院(稀土工程技术学院), 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古科技大学, 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010;

3. 内蒙古科技大学, 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF)是中温固体氧化物燃料电池的阴极材料之一,然而 PBF 材料的结构还存在四方结构和立方结构的争议,并且氧还原反应机理还不清晰,需要进一步深入研究。目前的相关报道主要是对 PBF 材料的电化学性能进行优化,对结构和氧还原反应机理的报道较少。本工作通过密度泛函理论计算、X 射线衍射、透射电子显微镜、电化学阻抗谱和弛豫时间分布法等方法研究 PBF 材料的晶体结构和氧还原反应机理,对 PBF 材料的合成过程、晶体结构和氧还原反应限制性步骤进行了详细分析。结果表明,由 PrFeO_3 和 BaFeO_3 在 800 °C 固溶合成的 PBF 呈现四方结构(空间群: $P4/mmm$)。在空气和体积分数为 20%的 $\text{H}_2(\text{H}_2+\text{N}_2)$ 气氛中晶体结构稳定,在纯氢气中部分分解为 Fe 、 BaFeO_3 和 Pr_2O_3 。氧还原反应限制性步骤在 400~550 °C 为氧原子电离和氧离子传输,600~700 °C 为氧气的化学吸附和氧分子的解离,700~800 °C 为氧气的物理吸附。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 双钙钛矿; 阴极; 氧还原反应

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-3022-09

网络出版时间: 2025-09-02



固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高能量转换效率、低污染排放和广泛的燃料适应性等优点,被认为是解决现代能源需求的一种方案。然而较高的工作温度(800~1000 °C)阻碍了其商业化应用。因为在高温环境中,存在启动时间长、材料稳定性差及各部件的化学扩散和热应力等问题^[1-3]。近年来,研究者们进行了大量研究,以降低 SOFC 的工作温度(600~800 °C)。但是,降低操作温度使电池欧姆电阻增大,且电极动力学性能降低。尤其是阴极,其性质直接影响电池输出性能^[4-6]。因此,寻找高效稳定的阴极材料是 SOFC 技术发展的关键。

目前中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)阴极主要候选材料是具有混合离子-电子导体(MIECs)的钙钛矿结构氧化物及其衍生物,主要有 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ^[7]、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ ^[8]、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ^[9-11]和 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln= La、Pr、Nd、

Sm)^[12-14]等。这些材料可以在中温条件下使用,但目前仍存在一些无法克服的问题。例如,虽然含 Co 的钙钛矿材料具有良好的电化学性能,与 Sm_2O_3 掺杂的 CeO_2 (SDC)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)等电解质具有良好的化学相容性,但 Co 元素会挥发,含 Co 材料有较高的热膨胀系数,并且 Co 的成本相对较高。这些问题不利于 SOFC 的长期运行^[15-17]。与 Co 基阴极材料相比,Fe 基钙钛矿材料具有优异的热稳定性和电化学稳定性,但其电导率和氧还原活性较差。考虑到其较低的热膨胀系数和价格,它被认为是具有巨大发展潜力的 SOFC 阴极材料之一。主要研究的材料有 LaFeO_3 ^[18]、 $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[19]、 $\text{SmBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[20]、 $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[21]、 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBF)^[22]等。在 Chen 等^[23]的工作中发现, $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=镧系元素、钇)双钙钛矿材料中 PBF 的氧还原反应活化能最低[由极化面电阻(ASR)的 Arrhenius

收稿日期: 2024-10-29。 修订日期: 2024-12-07。

基金项目: 国家自然科学基金(51974167)。

第一作者: 薛 柯(1994), 男, 博士研究生。

通信作者: 安胜利(1961), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-10-29. Revised date: 2024-12-07.

First author: XUE Ke (1994-), male, Doctoral candidate.

E-mail: xue_ke0@126.com

Correspondent author: AN Shengli (1961-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shengli_an@126.com

图获得], 有望成为 SOFC 阴极的替代材料。目前的研究热点是对 PBF 材料进行掺杂改性, 以提高其电化学性能。例如, Liu 等^[24]在 Fe 位掺杂 Ta^{3+} 使 PBF 材料的 ASR 降低, 提高了材料对氧的催化活性。Lu 等^[25]在 Fe 位掺杂 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, 获得了更高的电导率和氧还原反应 (ORR) 活性。Chen 等^[26]通过引入 Ba 空位促进氧空位的形成, 使 ORR 活性提升。Wen 等^[27]在 Ba 位引入 Sr^{2+} 来提高材料的电导率。对 PBF 材料进行掺杂改性的研究已经发表很多, 但对 PBF 材料的晶体结构和氧还原反应机理却鲜有报道。

PBF 材料的晶体结构至今尚有争议。Ren 等^[28]和 Tao 等^[29]用同样的合成方法(溶胶-凝胶法)制备出不同晶体结构的 PBF 材料(立方结构 $\text{Pm}\bar{3}m$, 四方结构 $\text{P4}/\text{mmm}$)。Lee 等^[30]认为在空气中处理得到的样品为立方结构, 需要经过还原处理才能得到四方结构, 因此 PBF 材料也可在阳极侧使用。Ding 等^[31]认为如果样品仅在空气中焙烧, 则无法获得纯相, 需要在还原性气氛中进行进一步处理才能得到纯的 PBF 材料。对于立方结构和四方结构的区别, 普遍认为立方结构中 Pr 和 Ba 是无序的, X 射线衍射 (XRD) 中表现为特征单峰, 四方结构中 Pr 和 Ba 层状有序排列, XRD 中表现为特征双峰。而 Jiang 等^[32]认为特征双峰合并成单峰是由于晶格畸变减小, 结构对称性没有改变。四方结构中氧空位主要集中在 $[\text{Pr}-\text{O}]$ 层, 而立方结构中氧空位是均匀分布的, 它们的氧传输机理不同。因此, 研究 PBF 材料的晶体结构对该材料氧还原反应机理研究是有意义的。

氧气在阴极处的反应包括物理吸附、化学吸附、氧分子解离成氧原子, 氧原子得电子生成氧离子和氧离子的体相传输。研究者们用了许多改性方法使 PBF 阴极的 ORR 性能得到提升。例如, Li 等^[33]用 Fe^{3+} 掺杂的 CeO_2 对 PBF 进行表面修饰, 提高了 PBF 材料对氧的吸附解离能力。Li 等^[34]在 Fe 位掺 Zr^{4+} 提高了 PBF 材料的氧空位浓度, 为 PBF 材料提供更快的氧表面交换系数和氧体扩散系数。Zhang 等^[35]在 Fe 位掺杂 Ga^{3+} 增强了 PBF 氧解离过程。Zhang 等^[36]用 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 部分替换 Fe 使 PBF 的 ORR 活性提高。这些改性方法对 ORR 过程中的 1 个或多个反应产生影响, 都能使 ORR 活性提高。有研究认为, 影响阴极 ORR 活性的限制性步骤是电荷转移过程^[37-38], 显然这是不全面的。因此, 研究 ORR 的限制性步骤对 PBF 材料的电化学性能优化是有

益的。

针对以上问题, 本工作通过溶胶-凝胶法制备 PBF 阴极材料, 通过密度泛函理论 (DFT) 计算、XRD、透射电子显微镜 (TEM)、电化学阻抗谱 (EIS)、弛豫时间分布法 (DRT) 等方法研究 PBF 材料的合成过程、晶体结构和氧还原反应机理。希望可以确定 PBF 材料的晶体结构, 找出影响 PBF 材料 ORR 活性的限制性步骤, 为 PBF 材料电化学性能的提高提供依据。

1 实验

1.1 DFT 计算

通过 DFT 计算得出不同晶体结构 PBF 的结合能, 比较出最容易合成的结构。使用 Materials Studio 的 CASTEP 模块, 利用 GGA-PBE 泛函和超软赝势对 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 四方结构的 $2\times 2\times 1$ 超胞进行计算^[39-40]。k 点网格设为 $2\times 2\times 2$, 截断能为 420 eV, 收敛条件设为单原子能量变化小于 1.0×10^{-5} eV。

1.2 粉体合成与表征

采用溶胶-凝胶法制备 PBF 阴极材料, 药品均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。具体过程如下: 按 $\text{Pr}:\text{Ba}:\text{Fe}=1:1:2$ 的比例将 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.99%)、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (纯度 99.99%)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.99%) 等原料溶于适量去离子水中。然后将柠檬酸(纯度 99.5%)和乙二胺四乙酸 (EDTA, 纯度 99.5%) 按柠檬酸: EDTA: 金属离子的摩尔比为 2: 1: 1 的比例加入溶液中(将 EDTA 提前溶于稀氨水中)。用 1 mol/L 的氨水将溶液的 pH 值调节至 ~ 7.0 。所得溶液经 80 °C 水浴加热至形成酒红色凝胶, 将凝胶在电阻炉上加热至自燃, 形成棕色前驱体, 再将前驱体充分研磨后在 1200 °C 煅烧 5 h 得到 PBF 粉体。

以 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.99%) 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.99%) 为原料, 采用与 PBF 粉体相同的制备方法制备 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) 电解质粉末。

采用德国 Linseis STA PT1600 型同步热分析仪对 PBF 进行热重-差热分析 (TG-DTA)。温度范围为室温至 1400 °C, 升温速率为 10 °C/min, 空气气氛, 实验过程使用氧化铝坩埚。采用日本理学 (Rigaku) Mini Flex 600 型 X 射线衍射仪分析各粉末样品的相组成。采用 GSAS-EXPGUI 软件对 XRD 结果进行 Rietveld 精修^[41-42]。优化加权图形剩余方差因子 (R_{wp}) < 10%, 拟合优度 (χ^2) 接近 1, 以获得晶胞参数^[43]。采用日本 JEOL-2100F 型 TEM 结合选区电子衍射 (SAED) 分析材料的晶体结构。通过 Digital

Micrograph 软件测量出晶面间距, 并与优化之后的 PBF 模型参数对比, 确定其结构。

1.3 电化学测试样品的制备与表征

将 0.4 g SDC 电解质粉体在 220 MPa 压力下压制成直径 $\phi=15$ mm 圆形素坯, 在马弗炉中 1450 °C 烧结 5 h 得到致密的圆柱形样品。将阴极粉体与浆料(质量分数为 6% 乙基纤维素和 94% 松油醇)按照质量比为 3:2 进行混合, 充分研磨得到阴极浆料。采用丝网印刷法将阴极浆料涂覆在电解质片两侧, 1250 °C 处理 5 h, 得到对称电池。阴极面积为 0.5024 cm², 阴极厚度为 20~30 μm 。

在 400~800 °C 温度范围内, 采用英国 Solartron 1260-1287 型电化学工作站测试了对称电池的 electrochemical impedance spectra, 频率范围为 0.1 Hz~1 MHz, 扰动电压为 20 mV, 气氛为空气。另外在相同测试条件

下测试了 600 °C 时 3 种不同气氛(O₂、空气和体积分数为 3% O₂ (O₂+N₂))的电化学阻抗谱。此外, 通过 DRT 对阻抗谱进行分析, 从时域角度分析 PBF 阴极材料 ORR 反应的限制性步骤, 采用 Wan 等^[44]和 Liu 等^[45]开发的 DRTtools 进行相关数据处理。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构模拟

为了确定晶体结构, 对 PBF 所有可能存在的结构模型进行 DFT 计算。图 1a 为 PBF 的 4 种不同结构的模型: 四方结构、面心立方结构、有氧空位缺陷的四方结构和简单立方结构。用 Materials Studio 软件的 Reflex 模块对结构优化之后的模型进行 XRD 模拟, 结果如图 1b 所示。计算 4 种晶体结构的平均结合能, 结果如表 1 所示。

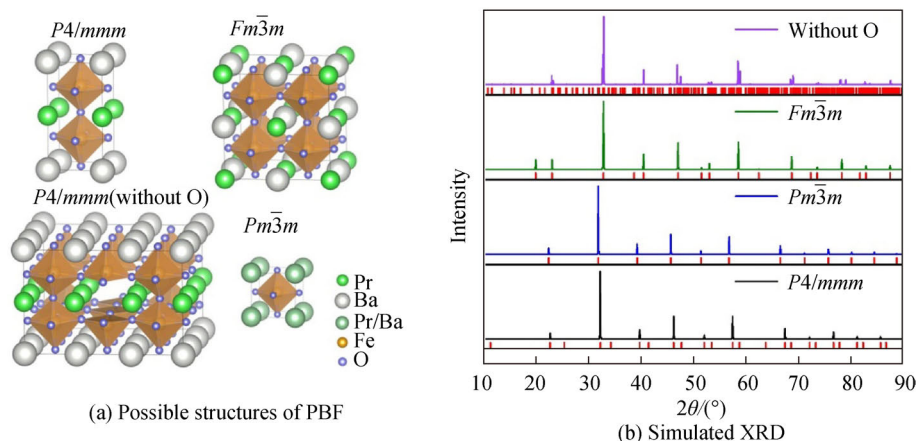


图 1 PBF 的晶体结构模拟

Fig. 1 Crystal structure simulation of PrBaFe₂O_{5+δ} (PBF)

表 1 不同结构 PBF 的平均结合能

Table 1 Average binding energy of PBF with different structures

Structure	Space group	Unit cell parameters/nm	Number of atoms	Average binding energy/(eV·atom ⁻¹)
Simple cubic	$Pm\bar{3}m$	$a=0.383\ 7$	6	-1.331
Face-centered cubic	$Fm\bar{3}m$	$a=0.780\ 6$	40	-8.697
Tetragonal	$P4/mmm$	$a=b=0.391\ 1, c=0.761\ 7$	10	-8.797
Tetragonal with oxygen vacancies	$P4/mmm$	$a=b=1.167\ 9, c=0.769\ 0$	85	-8.734

由图 1b 可见, 与四方结构相比, 面心立方结构的 XRD 在 20°之前有特征峰。简单立方结构比四方结构在 88°左右多 1 个特征峰, 80°之前的特征峰与四方结构的差异不大。此外, 带有氧缺陷的四方结构表现出文献[46–48]中所报道的双钙钛矿特征双峰。这表明, PBF 的 4 种结构的 XRD 峰有明显区别, 且四方结构和简单立方结构的主要区别在 80°

之后。而双钙钛矿 XRD 特征双峰是由氧空位缺陷增加导致晶格畸变增大引起的, 其结构对称性没有改变, 文献[30]中用还原性气体处理只是促进氧缺陷产生, 晶体结构并没有改变。

从表 1 可以看出, 四方结构的平均结合能最低, 简单立方结构的平均结合能最高。这说明, PBF 为简单立方结构的可能性最小, 四方结构的可

能性最大。

2.2 晶体结构分析

为了对 PBF 结构优化提供更多的理论依据, 对 PBF 合成过程进行研究。图 2a 为前驱体的 TG-DTA 图, 由于残余有机物的燃烧, 在 400 °C 附近出现放热峰, 质量损失约为 1.5%^[49]。在 600~800 °C 之间出现微弱的吸热峰, 并伴随着约 3% 的质量损失。将前驱体分别在 800、900、1000、1100 °C 和 1200 °C 焙烧 5 h, 并进行 XRD 测试, 结果如图 2b 所示, 800 °C 和 900 °C 焙烧的样品为 BaFeO_3 (ICDD 97-002-9096) 和 PrFeO_3 (ICDD 97-015-3963) 的混合物, 1000 °C

和 1100 °C 焙烧的样品为 PBF 主相和少量 BaFe_2O_4 (ICDD 97-017-1001), 1200 °C 焙烧的样品为纯 PBF, 无其他杂相。为了证明四方结构的存在, 对 1200 °C 焙烧 5 h 的粉末样品进行 TEM 测试, 对晶面间距进行测量, 对选区电子衍射光斑进行标定, 结果如图 2c 所示。得到了 $d=0.359$ nm 的晶面间距, 这可归于 PBF 四方结构的(101)晶面。测量选区电子衍射光斑相应的晶面间距为 0.272、0.270 nm 和 0.269 nm, 分别标定为 PBF 四方结构 $[\bar{2}2\bar{1}]$ 晶带轴的(012)、(110)和(102)晶面。TEM 分析证明了 PBF 为四方晶系, 空间群为 $P4/mmm$ 。

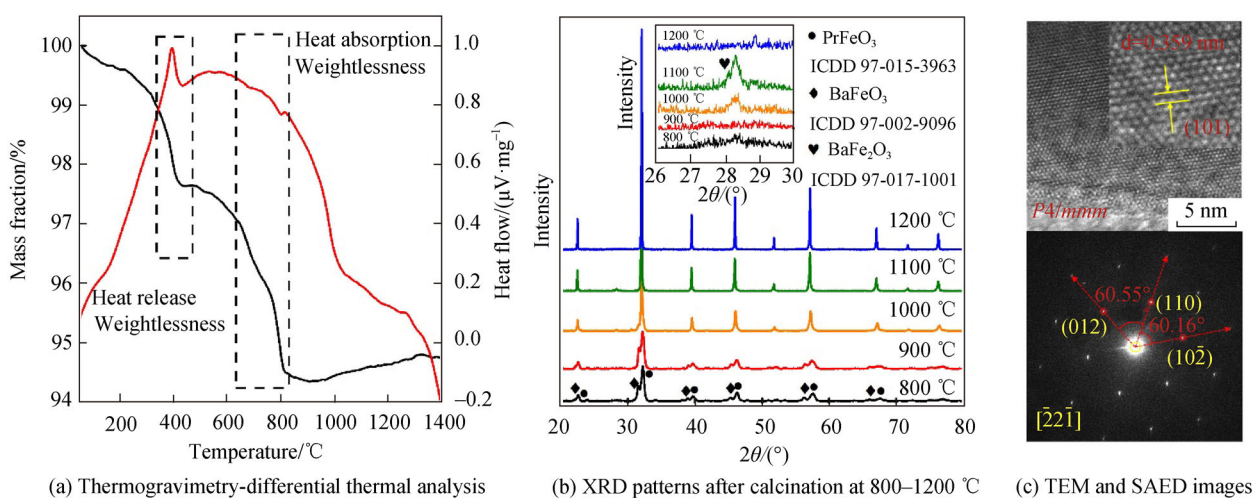


图 2 PBF 晶体结构表征
Fig. 2 Characterization of the crystal structure of PBF

结合以上表征分析, 前驱体在 800 °C 分别合成了 BaFeO_3 和 PrFeO_3 , 800~1200 °C 之间是两相固溶过程, 在空气气氛中 1200 °C 焙烧 5 h 可得到 PBF 材料。

2.3 还原稳定性分析

为了验证 PBF 能否在阳极侧使用, 研究了氢气对 PBF 材料结构的影响。对 800~1200 °C 焙烧后的样品再分别在空气、20% H_2 (H_2+N_2) 和纯 H_2 气氛中 800 °C 处理 20 h。图 3a 为空气气氛处理后试样的 XRD 谱, 与焙烧之前的 XRD 谱一致, 说明样品在 20 h 内的热稳定性良好。图 3b 为在 20% H_2 (H_2+N_2) 气氛处理后试样的 XRD 谱。图 3b 中 800 °C 和 900 °C 焙烧试样的双峰合并为 1 个峰, 其它峰没有明显变化。说明 20% H_2 (H_2+N_2) 气氛处理加速了 BaFeO_3 和 PrFeO_3 的固溶。图 3c 为 1200 °C 焙烧 5 h 的样品在纯 H_2 气氛处理后试样的 XRD 谱, PBF 部分分解为 Fe、 BaFeO_3 和 Pr_2O_3 。图 3d 为 1200 °C 焙烧 5 h 的

样品还原前后的 XRD 谱对比图。还原后样品的 XRD 主峰向高角度方向偏移, 无其它杂峰。对 XRD 数据进行精修, 如图 3e 和图 3f 所示, 晶胞参数如表 2 所示, 可以看出, R_{wp} 和 χ^2 已拟合至可接受范围。还原后 a 和 b 减小, c 增大, $[\text{Pr}-\text{O}]$ 层中 O 的占位度降低。

20% H_2 (H_2+N_2) 还原气氛加速了 BaFeO_3 和 PrFeO_3 的固溶, 在 800 °C 即可获得 PBF 材料, 使焙烧温度从 1200 °C 降低至 800 °C。而纯 H_2 气氛使材料部分分解为 Fe、 BaFeO_3 和 Pr_2O_3 , 说明 PBF 材料在纯氢气下发生分解, 不宜在阳极侧使用。另外, 20% H_2 (H_2+N_2) 气氛使 1200 °C 焙烧的样品只发生晶胞参数的略微变化, 无其他杂相, 说明 PBF 材料在 20% H_2 (H_2+N_2) 气氛中稳定存在。另外, $[\text{Pr}-\text{O}]$ 层中 O 的占位度降低, 说明还原后产生了更多的氧空位, 结合 2.1 节中对晶体结构的分析, 晶胞在 20% H_2 (H_2+N_2) 气氛中被拉长是因为在 $[\text{Pr}-\text{O}]$ 层产生了更

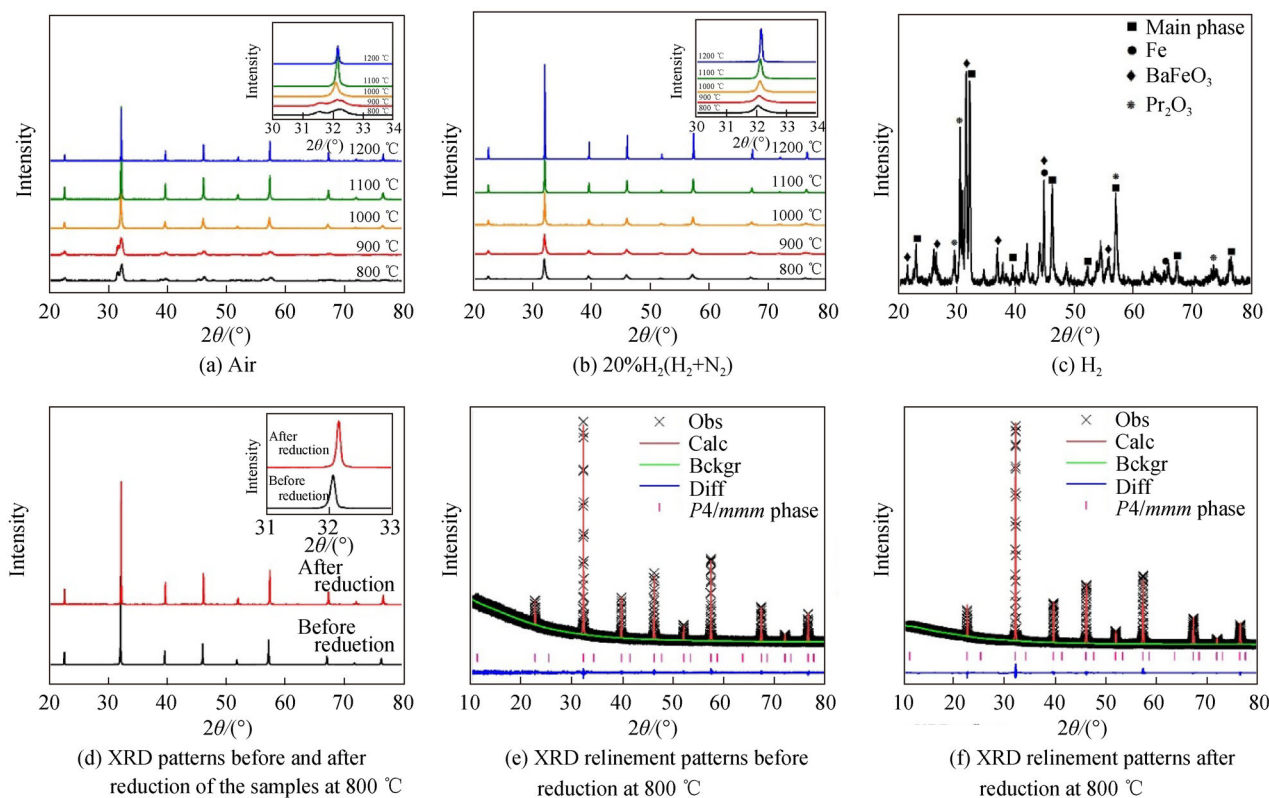


图3 800~1200 °C焙烧后的样品在800 °C不同气氛中处理20 h的XRD谱和1200 °C焙烧后的样品800 °C、20% H_2 (H_2+N_2)还原前后的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples calcined at 800–1200 °C treated for 20 h in different atmospheres at 800 °C, XRD patterns before and after reduction in 20% H_2 (H_2+N_2) for samples calcined at 1200 °C

表2 1200 °C焙烧样品800 °C、20% H_2 (H_2+N_2)还原前后的XRD精修结果

Table 2 XRD refinement results before and after reduction in 20% H_2 (H_2+N_2) for samples calcined at 1200 °C and treated at 800 °C

Group	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	O _[Pr—O] , Occupancy	R _{wp}	χ ²
Before reduction	0.393 1	0.393 1	0.785 8	0.121 44	0.79	0.053	1.440
After reduction	0.392 9	0.392 9	0.786 5	0.121 41	0.58	0.049	1.526

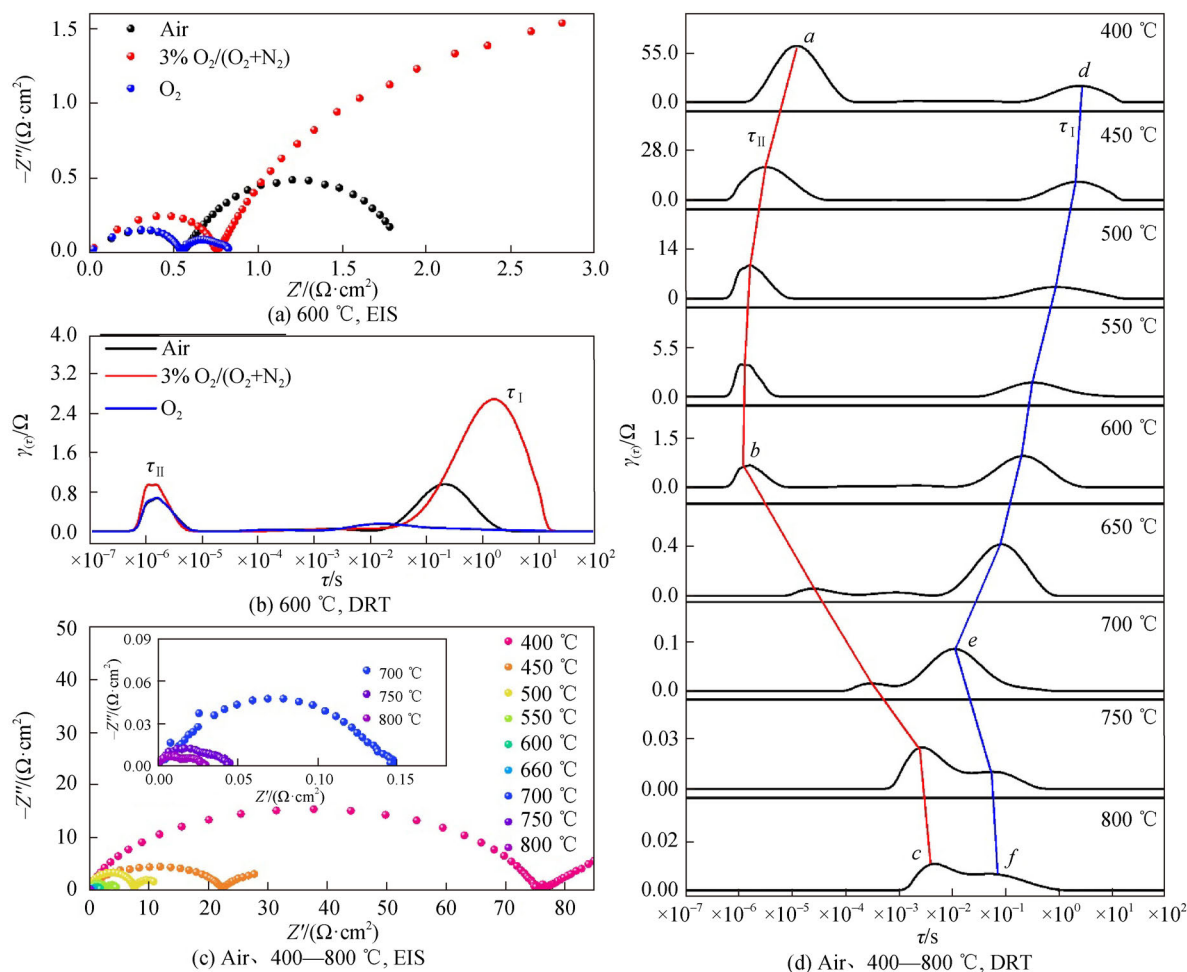
多的氧空位。对比了还原前和DFT计算得到的晶胞参数,发现DFT计算得到的晶胞参数($a=b=0.391\ 1\ \text{nm}$, $c=0.761\ 7\ \text{nm}$)略低于实验值($a=b=0.393\ 1\ \text{nm}$, $c=0.785\ 8\ \text{nm}$)。这是因为GGA-PBE泛函对长程电子相互作用的描述较为简化,导致其计算结果相比实验数据略有偏差,通常会导致计算得到的晶胞参数较实验值有所低估。

2.4 氧还原反应机理分析

为了研究PBF材料氧还原反应机理,测试了PBF|SDC|PBF对称电池的电化学阻抗谱,并对其进行弛豫时间分布(DRT)分析。在SOFC中,ORR反应发生在阴极表面,通常包括4个步骤:1)氧分子的物理和化学吸附;2)氧分子解离成氧原子;3)氧原子电离成氧离子;4)氧离子传输到电解质。前3

个步骤主要发生在阴极表面(固-气界面),与阴极材料的表面物理、化学性质有关。最后一步发生在阴极和阴极、阴极和电解质界面(固-固界面)。在电场(由电池内部的电势差产生)和浓度梯度(从阴极到电解质方向氧离子浓度的差异)的驱动下,氧离子会从一个氧空位跳跃到相邻的氧空位。最后,氧离子通过一系列的跳跃迁移到达阴极-电解质界面。在这个界面处,由于电解质也是一种氧离子导体,氧离子会在界面处的电场和化学势的驱动下,从阴极材料中的氧空位进入电解质的晶格中,从而完成从阴极材料中的氧空位向电解质的转移过程。

图4a为PBF|SDC|PBF对称电池在600 °C不同氧含量气体[空气、3% O_2 (O_2+N_2)和氧气]中的阻抗谱。为了方便对比,已将与电池相关的电感(L)和欧



Note: Z'' is imaginary part; Z' is real part; $\gamma(\tau)$ is distribution function of relaxation times; τ is relaxation times; τ_I is peak with a long relaxation time; τ_{II} is peak with a short relaxation time; a is electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in gases with different oxygen content at 600 °C (air, 3% $\text{O}_2(\text{O}_2+\text{N}_2)$, and oxygen); b is distribution of relaxation time (DRT) plots in gases with different oxygen content at 600 °C (air, 3% $\text{O}_2(\text{O}_2+\text{N}_2)$, and oxygen); c is EIS plots under air conditions at 400–800 °C; d is DRT plots under air conditions at 400–800 °C.

图 4 PBF|SDC|PBF 对称电池 600 °C 在不同气氛中的阻抗谱和 DRT 图以及 400~800 °C 空气条件的阻抗谱和 DRT 图
Fig. 4 PBF|SDC|PBF symmetrical cells impedance spectra and DRT plots at 600 °C in different atmospheres, along with impedance spectra and DRT plots under air conditions from 400 to 800 °C

姆电阻(R_Ω)从阻抗谱中去除。由图 4a 可见, 每个阻抗谱由 2 个扁平状的弧重叠组成。为了区分每个弧对应的阴极反应过程, 对阻抗谱进行 DRT 分析。图 4b 为不同氧含量阻抗谱的 DRT 图, 每个 DRT 图都有 2 个不同弛豫时间的峰, 对弛豫时间较长的峰为 τ_I , 对弛豫时间较短的峰为 τ_{II} 。这说明此方法可将阴极反应过程分为 2 部分, 不同氧浓度对 τ_I 峰影响较大。由于氧浓度直接影响氧分子的物理和化学吸附过程和氧分子解离成氧原子过程, 因此, τ_I 峰可归为氧分子的吸附和解离。随着氧气浓度增加, τ_I 峰弛豫时间缩短, 峰强减弱, 说明阴极表面氧吸附活性位点多于吸附氧的含量, 增加氧浓度可使体系达到平衡的时间缩短。氧浓度并不影响 τ_{II} 峰的弛豫时间。且氧浓度增加, τ_{II} 峰强先减小后不变。氧浓

度增, 但体系达到平衡的时间不变。这说明参与电离过程的活性位点是不足的。因此, τ_{II} 峰可归为氧原子的电离和氧离子的传输。在 600 °C 时, 影响氧催化反应限制性步骤为氧原子的电离, 且实验氧气浓度大于空气中的氧气浓度时, 对氧原子电离成氧离子过程和氧离子传输到电解质过程影响不大。

图 4c 为 PBF|SDC|PBF 对称电池 400~800 °C 空气条件下的阻抗谱, 随着温度升高, 阻抗减小, 这是由于温度升高使电化学反应动力学性能增强。氧催化动力学过程具有独特的弛豫时间特征, 因而时域分析能够对常规微观尺度分析产生互补。为探究阴极各反应随温度升高弛豫时间的变化, 对 400~800 °C 空气条件的阻抗谱进行 DRT 分析, 如图 4d 所示。 τ_I 峰在 400~700 °C, 弛豫时间随温度升高

而缩短, 700~800 °C, 弛豫时间随温度升高而增长。 τ_{II} 峰在 400~600 °C, 弛豫时间随温度升高而缩短, 600~800 °C, 弛豫时间随温度升高而增长。众所周知, 随温度的升高, 物理吸附能力是逐渐减弱的, 而化学吸附是随温度的升高而增强的。图 4d 中 $a-b$ 段弛豫时间缩短, 说明随温度的增加, 化学吸附能力逐渐增强, 因此 700 °C 之前吸附限制性环节为化学吸附; $b-c$ 段弛豫时间增加, 说明在 700 °C 之后, 物理吸附为限制性环节; 在 $d-e$ 段, 随温度的升高, 氧原子电离能力和氧离子传输能力都得到提高, 随温度的升高弛豫时间缩短; 在 $e-f$ 段 600 °C 以后, 由于物理吸附的氧分子减少, 导致载流子(氧离子)浓度降低, 使弛豫时间变长。

以上是从时域角度分析 PBF 材料 ORR 限制性步骤, 而在常规阻抗谱分析中, 如图 4d, 400~550 °C, τ_{II} 峰较高, 说明此温度段的限制性步骤为氧原子电离和氧离子传输。600~700 °C, τ_I 峰较高, 说明此温度段的限制性步骤为氧气的吸附和氧分子的解离。700~800 °C, τ_{II} 峰较高, 限制性步骤主要是氧原子电离和氧离子传输。

显然, 时域分析和常规阻抗谱分析得出的结论是不一样的。特别是在 750~800 °C, 时域分析说明影响 ORR 的限制性步骤是氧气的物理吸附, 而常规阻抗谱分析说明影响 ORR 的限制性步骤是氧原子电离和氧离子的传输。对此, 本工作认为, 这 2 种结果都可以作为 PBF 材料氧催化性能优化的依据。

3 结论

通过 DFT 计算、XRD、TEM、EIS 和 DRT 分析等方法研究 PBF 材料的形成过程、结构、稳定性和氧还原反应机理。具体研究结果如下:

1) 在 4 种可能的结构中, 四方结构的结合能最小, 说明四方结构最容易合成。四方结构 XRD 的特征双峰变为单峰是由氧空位缺陷减小造成的, 晶体结构没有改变。

2) 前驱体在 800 °C 形成 BaFeO₃ 和 PrFeO₃, 800 °C 之后为两相固溶过程。空气气氛 1200 °C 焙烧 5 h 形成纯 PBF。在 20% H₂ (H₂+N₂) 气氛中 800 °C 即可获得纯 PBF。PBF 在空气和 20% H₂ (H₂+N₂) 气氛中结构稳定, 但在纯 H₂ 气氛中分解为 Fe、BaFeO₃ 和 Pr₂O₃。

3) DRT 分析说明 ORR 的限制性步骤在 400~550 °C 为氧原子的电离和氧离子传输, 600~700 °C 为氧气的化学吸附和氧分子的解离,

700~800 °C 为氧气的物理吸附。

参考文献:

- [1] ZHANG W, HU Y H. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction[J]. Catal Today, 2023, 409: 71–86.
- [2] AHMAD M Z, AHMAD S H, CHEN R S, et al. Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application[J]. Int J Hydrogen Energ, 2022, 47(2): 1103–1120.
- [3] TAHIR N N M, BAHARUDDIN N A, SAMAT A A, et al. A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Alloy Compd, 2022, 894: 162458.
- [4] HARRISON C M, SLATER P R, STEINBERGER-WILCKENS R. A review of solid oxide fuel cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning[J]. Solid State Ionics, 2020, 354: 115410.
- [5] CHEN S G, ZHANG H X, YAO C G, et al. Review of SOFC cathode performance enhancement by surface modifications: Recent advances and future directions[J]. Energy Fuels, 2023, 37(5): 3470–3487.
- [6] ANWAR M, SHAIKH ABDUL M A, KHAN U M, et al. A review of X-ray photoelectron spectroscopy technique to analyze the stability and degradation mechanism of solid oxide fuel cell cathode materials[J]. Materials, 2022, 15(7): 2540.
- [7] WU K, FU L, ZHOU J, et al. Enhanced oxygen reduction reaction of LaSrCoO₄-Ce_{0.9}Mn_{0.1}O₂ composite cathode for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2023, 49(6): 9848–9856.
- [8] WANG Y X, ZHAO X Y, LÜ S Q, et al. Synthesis and characterization of SmSrCo_{2-x}Mn_xO_{5+δ} (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) cathode materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 11343–11350.
- [9] LOUREIRO F J A, MACEDO D A, NASCIMENTO R M, et al. Cathodic polarisation of composite LSCF-SDC IT-SOFC electrode synthesised by one-step microwave self-assisted combustion[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(5): 1846–1853.
- [10] CAI C K, XIE M Y, XUE K, et al. Enhanced electrochemical performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode via Ba-doping for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Nano Res, 2022, 15(4): 3264–3272.
- [11] XIE M Y, CAI C K, LIU X J, et al. Improved durability of high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells with a Ba-doped La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(29): 33052–33063.
- [12] WANG S L, ZAN J N, QIU W W, et al. Evaluation of perovskite oxides LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = La, Pr, Nd and Sm) as cathode materials for IT-SOFC[J]. J Electroanal Chem, 2021, 886: 115144.
- [13] ZHOU D C, YUAN C, CHEN X Y, et al. A-site double-lanthanide-doped La_{1-x}Pr_xBaCo₂O_{5+δ} cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Mater Sci, 2022, 57(30): 14398–14412.
- [14] LIU B, YANG J J, YAN D, et al. Novel PrBa_{0.9}Ca_{0.1}Co_{2-x}Zn_xO_{5+δ} double-perovskite as an active cathode material for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45(55): 31009–31016.
- [15] SONG X Q, LE S R, ZHU X D, et al. High performance BaFe_{1-x}Bi_xO_{3-δ} as cobalt-free cathodes for intermediate temperature

- solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42(24): 15808–15817.
- [16] WU M, CAI H D, JIN F J, et al. Assessment of cobalt-free ferrite-based perovskite $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = lanthanide) as cathodes for IT-SOFCs[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2682–2690.
- [17] WANG Z, LV P F, YANG L, et al. $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cobalt-free perovskite as a triple-conducting cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 18216–18223.
- [18] JU Y W, LEE S, KANG B S, et al. Phase transition of doped LaFeO_3 anode in reducing atmosphere and their power generation property in intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2019, 44(56): 29641–29647.
- [19] LI H, WEI B, SU C X, et al. Novel cobalt-free layered perovskite $\text{LaBaFe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0-0.1$) as cathode for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 453: 227875.
- [20] GUO D, LI A Y, LU C L, et al. High activity and stability of cobalt-free $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite oxide as cathode material for solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(21): 34277–34290.
- [21] ZHANG Y, NIU B B, HAO X H, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as electrode material for symmetrical solid-oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 370: 137807.
- [22] WANG F, QI J Y, SHAN P K, et al. Co-free and Sr-free double-perovskite oxide $\text{PrBaFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ as a potential electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Ionics*, 2024, 30(10): 6305–6319.
- [23] CHEN D J, WANG F C, SHI H G, et al. Systematic evaluation of co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 78: 466–474.
- [24] LIU C H, WANG F, NI Y, et al. Ta-doped $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite as a high-performance electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2023, 48(26): 9812–9822.
- [25] LU C L, NIU B B, YI W D, et al. Efficient symmetrical electrodes of $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4$) for solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 358: 136916.
- [26] CHEN T, PANG S L, SHEN X Q, et al. Evaluation of Ba-deficient $\text{PrBa}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(17): 13829–13836.
- [27] WEN C Y, CHEN K, GUO D, et al. High performance and stability of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ symmetrical electrode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2022, 386: 116048.
- [28] REN R Z, WANG Z H, MENG X G, et al. Boosting the electrochemical performance of Fe-based layered double perovskite cathodes by Zn^{2+} doping for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(21): 23959–23967.
- [29] TAO Y K, ZHOU Y, LI W Y, et al. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells with high performance cobalt-doped $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ anodes[J]. *J Alloy Compd*, 2018, 741: 1091–1097.
- [30] LEE D, KIM D, SON S J, et al. Simultaneous A- and B- site substituted double perovskite ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$) as a new high-performance and redox-stable anode material for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 434: 226743.
- [31] DING H P, TAO Z T, LIU S, et al. A high-performing sulfur-tolerant and redox-stable layered perovskite anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 18129.
- [32] JIANG L, LI F S, WEI T, et al. Evaluation of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-0.30$) as cathode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 133: 364–372.
- [33] LI W X, LI X X, WANG C, et al. Enhancing the electrocatalytic activity of perovskite electrodes by atomic layer-deposited doped CeO_2 for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 302: 122135.
- [34] LI G D, GOU Y J, CHENG X J, et al. Enhanced electrochemical performance of the Fe-based layered perovskite oxygen electrode for reversible solid oxide cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(29): 34282–34291.
- [35] ZHANG B Z, ZHANG S W, HAN H R, et al. Cobalt-free double perovskite oxide as a promising cathode for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(6): 8253–8262.
- [36] ZHANG H X, YANG J X, WANG P F, et al. Novel cobalt-free perovskite $\text{PrBaFe}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ as a cathode material for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2023, 391: 116144.
- [37] PELOSATO R, CORDARO G, STUCCHI D, et al. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A brief review[J]. *J Power Sources*, 2015, 298: 46–67.
- [38] KANG H S, GREWAL S, LI H Y, et al. Effect of surface-specific treatment by infiltration into $\text{LaNi}_6\text{Fe}_4\text{O}_{3-\delta}$ cathodic backbone for solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(4): F255–F263.
- [39] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [40] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [41] TOBY B H. EXPGUI. A graphical user interface for GSAS[J]. *J Appl Crystallogr*, 2001, 34(2): 210–213.
- [42] LARSON A C, VON DREELE R B. General structure analysis system (GSAS)[R]. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2004: 86–748.
- [43] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 798.
- [44] WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 184: 483–499.
- [45] LIU J P, CIUCCI F. The Gaussian process distribution of relaxation times: A machine learning tool for the analysis and prediction of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135316.
- [46] GU H X, YANG G M, HU Y, et al. Enhancing the oxygen reduction activity of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite cathode by tailoring the calcination temperatures[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2020, 45(48): 25996–26004.
- [47] LU F F, XIA T, LI Q, et al. Heterostructured simple perovskite nanorod-decorated double perovskite cathode for solid oxide fuel cells: Highly catalytic activity, stability and CO_2 -durability for oxygen reduction reaction[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 249: 19–31.
- [48] PANG S L, XU J, SU Y J, et al. The role of A-site cation size mismatch in tune the catalytic activity and durability of double perovskite oxides[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 270: 118868.
- [49] YOON J S, YI E J, CHOI B H, et al. Methane oxidation behavior over $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_{0.20}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for SOFC anode[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(1): 1525–1529.

Structure and Oxygen Reduction Reaction Mechanism of PrBaFe₂O_{5+δ} Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells

XUE Ke^{1,2,3}, CAI Changkun^{1,2,3}, XIE Manyi^{1,2,3}, LI Shuting^{1,2,3}, AN Shengli^{1,2,3}

(1. School of Rare Earth Industry, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Ministry of Education, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Extended Abstract

Introduction Compared to Co-based cathode materials, Fe-based perovskite materials exhibit superior thermal stability and electrochemical stability, but they have lower conductivity and redox activity. The Fe-based perovskite materials are regarded as one of the cathode materials with a great development potential for SOFCs due to their lower thermal expansion coefficient and cost. In the LnBaFe₂O_{5+δ} (Ln = lanthanide elements, Y) double perovskite materials, PrBaFe₂O_{5+δ} (PBF) has the lowest activation energy for the redox reaction, making it a promising alternative material for SOFC cathodes. For the PBF materials, there are a few reports on their crystal structure and redox reaction mechanisms. There is still a debate regarding the tetragonal and cubic structures of PBF materials. Also, the mechanism of the redox reaction remains unclear and requires a further in-depth investigation. This study was to prepare the PBF cathode materials by a sol-gel method. In addition, the synthesis process, crystal structure, and redox reaction mechanisms of PBF materials were also investigated.

Methods The average binding energy of the possible structures of PBF was calculated by the Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) module in Material Studio software. The reflex module in Materials Studio was used to simulate the X-ray diffraction (XRD) patterns after optimizing the structures. The PBF powder was prepared by a sol-gel method, and the precursors were analyzed by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The calcined samples were treated in air, 20% (in volume) H₂(H₂+N₂) atmosphere, and pure H₂ at 800 °C for 20 h. In addition, the electrochemical impedance spectra of the PBF|SDC|PBF symmetrical cell were measured, and analyzed via distribution of relaxation times (DRT).

Results and discussion The simulated XRD patterns show distinct differences in the XRD peaks of the four PBF structures with the main difference between the tetragonal and simple cubic structures after 80°. The characteristic double peak of the double perovskite is attributed to an increased lattice distortion caused by an increase in oxygen vacancy defects, while its structural symmetry remains unchanged. The tetragonal structure has the lowest average binding energy, while the simple cubic structure has the highest. This indicates that the likelihood of PBF adopting a simple cubic structure is minimal, whereas the likelihood of it adopting a tetragonal structure is maximal.

The results of TG-DTA and XRD indicate that the precursors form BaFeO₃ and PrFeO₃ heat-treated at 800 °C and a subsequent two-phase solid solution process after 800 °C. Pure PBF is obtained after roasting in air at 1200 °C for 5 h. In a 20%H₂(H₂+N₂) atmosphere, pure PBF can be achieved at 800 °C, indicating that the 20%H₂(H₂+N₂) treatment accelerates the solid solution of BaFeO₃ and PrFeO₃. The PBF is structurally stable in both air and a 20%H₂(H₂+N₂) atmosphere, but decomposes into Fe, BaFeO₃, and Pr₂O₃ in pure H₂, indicating that PBF material decomposes under pure hydrogen and is not suitable for use on the anode side. Also, the occupancy of O in the [Pr-O] layer decreases, indicating that more oxygen vacancies are generated after reduction. The analysis of the crystal structure shows that the unit cell is elongated in a 20%H₂(H₂+N₂) atmosphere due to the formation of more oxygen vacancies in the [Pr-O] layer.

Based on the different relaxation times of various cathodic reactions, the DRT analysis indicates that the limiting step of the ORR at 400–550 °C involves the ionization of oxygen atoms and the transport of oxygen ions, while that at 600–700 °C involves the chemisorption of oxygen and the dissociation of oxygen molecules. At 700–800 °C, the limiting step is related to the physisorption of oxygen. Clearly, the conclusions drawn from time-domain analysis differ from those obtained through conventional impedance spectroscopy. At 750–800 °C, time-domain analysis indicates that the limiting step affecting the ORR is the physisorption of oxygen, whereas conventional impedance spectroscopy indicates that it is the ionization of oxygen atoms and the transport of oxygen ions. This study posits that both sets of results can serve as a basis for optimizing the oxygen catalytic performance of PBF materials.

Conclusions This study investigated the formation process, structure, stability, and oxygen catalytic performance of PBF materials by DFT calculations, XRD, TEM, EIS, and DRT analysis. The PBF synthesized through the solid solution formation of PrFeO₃ and BaFeO₃ at 800 °C exhibited a tetragonal structure (*i.e.*, space group: *P4/mmm*). The crystal structure remained stable in air and 20%H₂(H₂+N₂) atmosphere, but partially decomposed into Fe, BaFeO₃, and Pr₂O₃ in pure hydrogen. The limiting steps of the oxygen reduction reaction (ORR) were identified as the ionization of oxygen atoms and the transport of oxygen ions at 400–550 °C, chemisorption of oxygen and dissociation of oxygen molecules at 600–700 °C, and physisorption of oxygen at 700–800 °C.

Keywords solid oxide fuel cell; double perovskite; cathode; oxygen reductive reaction