

双重缺陷调控的 $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ 电极材料及其 CO_2 电解性能

王玉齐, 沈钰凡, 程琳琳, 顾佳敏, 卜云飞

(南京信息工程大学, 南京 210044)

摘 要: 针对固体氧化物燃料电池(SOEC)中二氧化碳还原反应(CO_2RR)效率低的问题, 提出了一种双重调控策略: 在 $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ 氧化物中掺杂氟离子并引入 A 位缺陷来优化电极材料性能。采用乙二醇四乙酸与柠檬酸复合溶胶-凝胶法制备了一系列改性电极, 并通过多种表征手段系统研究了材料结构与性能的演变规律。结果发现: 氟掺杂与 A 位缺陷的协同作用显著改变了材料的晶格结构, 使氧空位浓度提高, 同时增强了氧离子传输能力。 $\text{Sr}_{1.95}\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{F}_{0.1}\text{O}_{5.9-\delta}$ 材料的氧空位浓度, 在 CO_2 吸附和电解方面的性能分别提升了 125%和 66.7%, 极化电阻降低了 73.2%。该电极材料在 700~850 °C 表现出优越的 CO_2RR 催化活性, 并且在 120 h 连续运行测试中衰减仅为 7%。本工作不仅为开发高效 SOEC 阴极材料提供了新思路, 也证实了氧位阴离子掺杂是提高钙钛矿氧化物电化学性能的有效策略。

关键词: 固体氧化物电解池; 氟离子掺杂; A 位缺陷调控; 二氧化碳还原反应; 钙钛矿氧化物

中图分类号: TQ116.2; TM911.4; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)10-2984-11

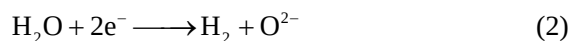
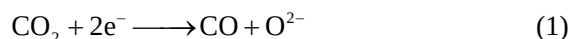
网络出版时间: 2025-09-08



随着全球工业化进程加快, 化石燃料的过度使用导致温室气体排放持续增加, 其中二氧化碳的减排已成为亟待解决的全球性问题^[1-5]。利用可再生能源将二氧化碳转化为高附加值燃料的方案, 因其经济性和环境友好性, 正受到广泛关注。这种转化不仅能实现二氧化碳减排, 还可缓解能源危机^[6-10]。

固体氧化物电解池(SOEC)因其高温下优异的电化学反应动力学和工艺兼容性而备受瞩目^[11-12]。在 SOEC 中, 二氧化碳在阴极被还原为一氧化碳[式(1)], 水分子被电解为氢气[式(2)], 而氧离子在阳极生成氧气[式(3)]^[13-15]。这种高效的电化学反应过程为实现工业规模的二氧化碳资源化利用提供了可行途径。

阴极反应为:



阳极反应为:



在 SOEC 中, 钙钛矿型电极材料的性能主要受

氧离子传输能力控制^[15-19]。氧空位在电极反应中扮演着关键角色: 一方面为氧离子传输提供扩散通道, 降低迁移势垒^[20-22]; 另一方面在电极/电解质界面促进氧分子的解离吸附和电子转移^[11, 23-27]; 同时还能加速氧的还原和氧离子的生成^[28-30]。

目前, 虽然通过化学组成和缺陷结构调控可以调节氧空位的形成^[21, 31-32], 但对氧空位与电极性能的构效关系认识仍不充分。传统的 Ni/YSZ 电极因其良好的催化活性和导电性而被广泛应用^[28, 33-36], 但在实际工作环境中易发生氧化和积碳^[26, 32], 开发新型阴极材料成为研究重点^[1, 11, 37]。

研究表明, 在 ABO_3 结构中引入 A 位缺陷和阴离子掺杂是提升材料性能的有效策略^[17, 23, 38-45], 其中氟离子掺杂由于较高的电负性($\chi=3.98$ vs. O^{2-} 的 $\chi=3.44$), 能显著削弱金属-氧键, 促进氧空位形成^[46]。A 位缺陷也已在多个体系中得到验证, 如 Belotti 等^[47]研究的 $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ 和 Xu 等^[48]的工作均表明其对提升氧空位浓度和优化电子结构有显著效果。

收稿日期: 2025-03-10。 修订日期: 2025-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金(22272081); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24_1527)。

第一作者: 王玉齐(1999), 男, 硕士研究生;

沈钰凡(1998), 男, 硕士, 工程师。

通信作者: 卜云飞(1984), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-10. **Revised date:** 2025-03-20.

First author: WANG Yuqi (1999-), male, Master candidate.

SHEN Yufan(1998-), male, Master, Engineer.

E-mail: 202212480089@nuist.edu.cn; shenyufan@njiet.cn

Correspondent author: BU Yunfei (1984-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Yunfei.bu@nuist.edu.cn

基于上述研究现状, 本工作创新性地提出了一种双重调控策略: 因钙钛矿型氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ (SFCM) 因兼具混合离子-电子导电性、结构可调性、抗积碳与高温稳定性, 且适合对称电极设计, 成为 SOEC 高效 CO_2 电解的理想研究对象。在 SFCM 基体中同时引入氟离子掺杂和 A 位缺陷, 这种设计思路具有以下独特优势: 首先, 氟离子掺杂可以通过调控金属-氧键强度来促进氧空位的形成; 其次, A 位缺陷的引入能够进一步优化材料的电子结构和离子传输通道。最重要的是, 2 种调控手段的协同作用有望产生新的性能增强效应。本工作系统探究了这种双重调控策略对材料结构和性能的影响, 重点关注了晶体结构和缺陷演化规律、金属离子价态调控机制、材料的化学稳定性, 以及电化学性能及电池耐久性。

1 实验

1.1 电极材料

采用改进的乙二醇四乙酸-柠檬酸复合溶胶-凝胶法制备了一系列 SFCM 基电极材料。所用原料包括分析纯的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、乙二醇四乙酸(EDTA)、柠檬酸(CA)和 SrF_2 (纯度 98%), 均购自国药集团化学试剂有限公司。实验过程中使用的水均为电阻率大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水。

在材料合成过程中, 首先按化学计量比配制 SFCM 前驱体溶液。具体步骤为: 将 0.01 mol 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 200 mL 超纯水中, 在 80°C 水浴条件下搅拌至完全溶解。随后, 按 $1.0:1.0:1.5$ 的摩尔比向溶液中依次加入 EDTA 和 CA, 并用浓氨水调节溶液 pH 值至 $6\sim 7$ 。继续在 80°C 搅拌, 直至形成均匀透明的溶胶。将所得溶胶在 250°C 干燥 5 h 得到黑色前驱体, 再将前驱体置于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1100°C 煅烧 6 h , 自然冷却至室温后得到 SFCM 粉体。

为研究氟离子掺杂(以下简称氟掺杂)和 A 位缺陷对材料性能的影响, 采用类似方法制备了 $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{F}_{0.1}\text{O}_{5.9-\delta}$ (SFCMF)、 $\text{Sr}_{1.95}\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ (SFCMA) 和 $\text{Sr}_{1.95}\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{F}_{0.1}\text{O}_{5.9-\delta}$ (SFCMAF) 3 种改性样品。在制备含氟样品时, 以 SrF_2 替代部分 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 作为氟源和锶源; 制备 A 位缺陷样品时, 则通过调控锶源的化学计量比来实现。所有样品均在相同条件下煅烧, 以确保实验结果的可比性。

为防止电极材料与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 电解质之间发生离子扩散, 需在电极与电解质之间制备 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC) 缓冲层。LDC 粉体的制备同样采用溶胶-凝胶法, 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 800°C 煅烧 4 h 。LSGM 电解质片则采用流延法制备, 将商购的 LSGM 粉体 (Fuelcell Materials 公司) 与溶剂、粘合剂等混合后制成浆料, 经流延、干燥、压制后得到直径 19 mm 的生坯, 在 1450°C 煅烧 10 h 制得致密的电解质支撑体, 其直径约为 15.5 mm , 厚度约为 $300 \mu\text{m}$ 。

对称电池的制备采用传统的丝网印刷工艺完成。首先制备电极浆料: 将制得的 SFCM 系列粉体与有机载体按照质量比 $2:1$ 混合, 其中有机载体由乙基纤维素(6%, 质量分数)和松油醇(94%, 质量分数)组成, 添加量为电极粉体质量的 5%。将混合物在玛瑙研钵中研磨 30 min , 制得具有适当黏度和流动性的电极浆料。

电池的组装采用“三明治”结构: 以 LSGM 电解质为中心支撑体, 两侧依次设置 LDC 缓冲层和 SFCM 系列电极。具体而言, 首先采用丝网印刷技术在 LSGM 电解质片(直径 15.5 mm , 厚度 $300 \mu\text{m}$) 的两侧印刷 LDC 浆料。将印刷后的半成品在 1200°C 煅烧 4 h , 形成致密的 LDC|LSGM|LDC 结构。随后, 在 LDC 缓冲层表面印刷预先配制的电极浆料, 控制有效电极面积为 0.5 cm^2 。电极层在 1000°C 煅烧 4 h 后, 最终形成厚度约 $15 \mu\text{m}$ 的多孔电极层。

为确保电池的集流效果, 在电极表面采用丝网印刷技术印刷银网作为集流体, 并使用导电胶 (DAD-87) 将银丝固定作为引线。最后, 使用陶瓷胶对电池进行密封处理, 以防止测试过程中气体泄漏。整个制备过程严格控制印刷厚度和烧结温度, 以确保电池各功能层结构的完整性和界面的结合质量。

对于 SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 改性材料的对称电池, 采用相同的制备工艺, 仅改变电极浆料中的活性材料组分。通过这种方法, 可以保证不同样品电池结构的一致性, 为后续性能对比提供可靠基础。

1.2 材料与电化学表征

采用多种现代表征技术对材料的结构、形貌和性能进行了系统分析。首先, 利用 X 射线衍射仪 (XRD, Shimadzu XRD-6100) 研究材料的晶体结构和相组成。测试在室温进行, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线源 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 工作电压 30 kV , 电流 20 mA 。在 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率下, 收集 2θ 范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 的衍射数据。所得衍射谱通过 Jade 软件进行物相分析和晶格参数精修。

材料的表面化学状态和元素价态通过 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)进行分析。测试在超高真空环境下($<10^{-7}$ Pa)进行,以单色化 Al-K α 射线($h\nu = 1486.6$ eV)为激发源。为提高数据可靠性,采用 C 1s (284.8 eV)作为结合能校准标准。通过对高分辨 XPS 的精细拟合,获得了不同元素的化学态信息和相对含量。

为深入理解材料的氧缺陷特性和 CO₂ 吸附行为,进行了程序升温脱附(TPD)实验。样品在测试前经过标准预处理:首先在待测气氛中于室温预处理 30 min,随后用高纯氦气(流量 30~50 mL/min)吹扫以除去物理吸附物种。CO₂-TPD 测试时,使用含 10% (体积分数) CO₂ 的氦气混合气体进行吸附,在后续程序升温过程中(升温速率 10 °C/min)通过热导检测器(TCD)实时监测脱附气体的信号强度。

材料的热稳定性和氧化还原行为通过热重分析仪(TGA, PerkinElmer STA 6000)考察。在 50% (体积分数) N₂/CO₂ 混合气氛中,以 10 °C/min 的升温速率从室温加热至 850 °C,记录样品质量随温度的变化规律。所有热分析实验均采用高纯氧化铝坩埚,样品用量控制在 20~30 mg,以确保测试的准确性和重复性。

2 结果与讨论

XRD 结果显示,通过溶胶-凝胶法制备的样品 SFCM、样品 SFCMF (氟掺杂的 SFCM)、样品 SFCMA (A 位缺陷的 SFCM)、样品 SFCMAF (A 位缺陷氟掺杂双重调控的 SFCM)均成功合成,呈现出典型的双钙钛矿结构特征。为深入理解氟掺杂和 A 位缺陷对晶体结构的影响,对 XRD 谱进行了精细分析。如图 1a 所示,在 47°附近的特征衍射峰随材料组分的变化表现出明显的位移。具体而言,与样品 SFCM 相比,样品 SFCMF 的衍射峰向小角度偏移,表明晶格发生了膨胀。这一现象乍看似与理论预期不符,因为氟离子(离子半径 1.33 Å)替代氧离子(离子半径 1.40 Å)理应导致晶格收缩^[43]。然而,深入分析发现,这种反常的晶格膨胀源于氟掺杂引

起的局域结构调整:一方面,氟离子的引入在其周围形成了弱配位场,导致周围金属-配位体键长增加^[41];另一方面,为维持电荷平衡,部分三价态阳离子[如 Co³⁺ (0.61 Å)和 Fe³⁺ (0.645 Å)]还原为具有更大离子半径的二价态[Co²⁺ (0.74 Å)和 Fe²⁺ (0.76 Å)]。这 2 个因素的叠加效应最终导致了晶格的整体膨胀。进一步分析表明,当同时引入 A 位缺陷时(样品 SFCMAF),衍射峰又向高角度方向移动,意味着晶格发生了一定程度的收缩。这种收缩行为源于 A 位空位的形成,空位周围的晶格会发生局部重构以释放应力,最终导致整体晶胞体积减小。如表 1 所示,通过 Rietveld 精修得到的晶格参数进一步证实了这一结论:样品 SFCM、样品 SFCMF 和样品 SFCMAF 的晶格常数分别为 7.767 93、7.788 15 Å 和 7.767 90 Å。值得注意的是,在样品 SFCMF 中观察到了微弱的 SrF₂次相衍射峰(44.6°),而在引入 A 位缺陷后这一次相峰消失,表明 A 位缺陷的引入有效抑制了 SrF₂的析出。

2.1 材料的表面化学态分析

为深入理解氟掺杂和 A 位缺陷对材料电子结构的影响,对系列样品进行了 XPS 表征。首先,对 F 1s 谱的分析证实了氟元素在改性样品中的成功引入。如图 2b 所示,SFCMAF 样品在 684.3 eV 处出现了明显的 F 1s 特征峰,这一结合能位置与文献报道的金属氟化物中 F 的特征峰相符。

对 Sr 3d 谱区的分析显示,所有样品中的 Sr 均以+2 价态存在,但其化学环境存在显著差异。根据峰的精细拟合结果,可将 Sr 物种区分为晶格 Sr (Sr_{lattice})和表面 Sr(Sr_{surface}) 2 种。随着材料组分的改变,这 2 类 Sr 的相对含量发生了明显变化。在 SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 样品中,晶格 Sr 的比例依次为 29.8%、32.9%、40.4%和 47.3%。这一趋势表明,氟掺杂和 A 位缺陷的引入能够显著提高晶格 Sr 的比例,有效抑制了 Sr 向表面的偏析。这种表面组分的调控对材料的稳定性具有重要意义,因为过多的表面 Sr 易与 CO₂ 反应形成 SrCO₃,导致电极性能衰退。

表 1 样品 SFCM、样品 SFCMF 和样品 SFCMAF 的物理鉴定结果总结

Table 1 Summary of physical identification results of Sr₂FeCo_{0.7}Mo_{0.3}O_{6-δ} (SFCM), Sr₂FeCo_{0.7}Mo_{0.3}F_{0.1}O_{6.9-δ} (SFCMF) and Sr_{1.95}FeCo_{0.7}Mo_{0.3}F_{0.1}O_{5.9-δ} (SFCMAF)

Sample	Space group	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>R</i> _{wp}	<i>R</i> _p	GOF
SFCM	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	7.767 93(21)	7.767 93(21)	7.767 93(21)	3.34%	2.02%	2.56
SFCMF	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	7.788 15(17)	7.788 15(17)	7.788 15(17)	2.99%	2.14%	1.96
SFCMAF	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	7.767 90(10)	7.767 90(10)	7.767 90(10)	2.41%	1.81%	1.89

a, *b*, *c* are lattice constant; *R*_{wp} is R-weighted pattern; *R*_p is R-pattern; GOF is goodness of fit.

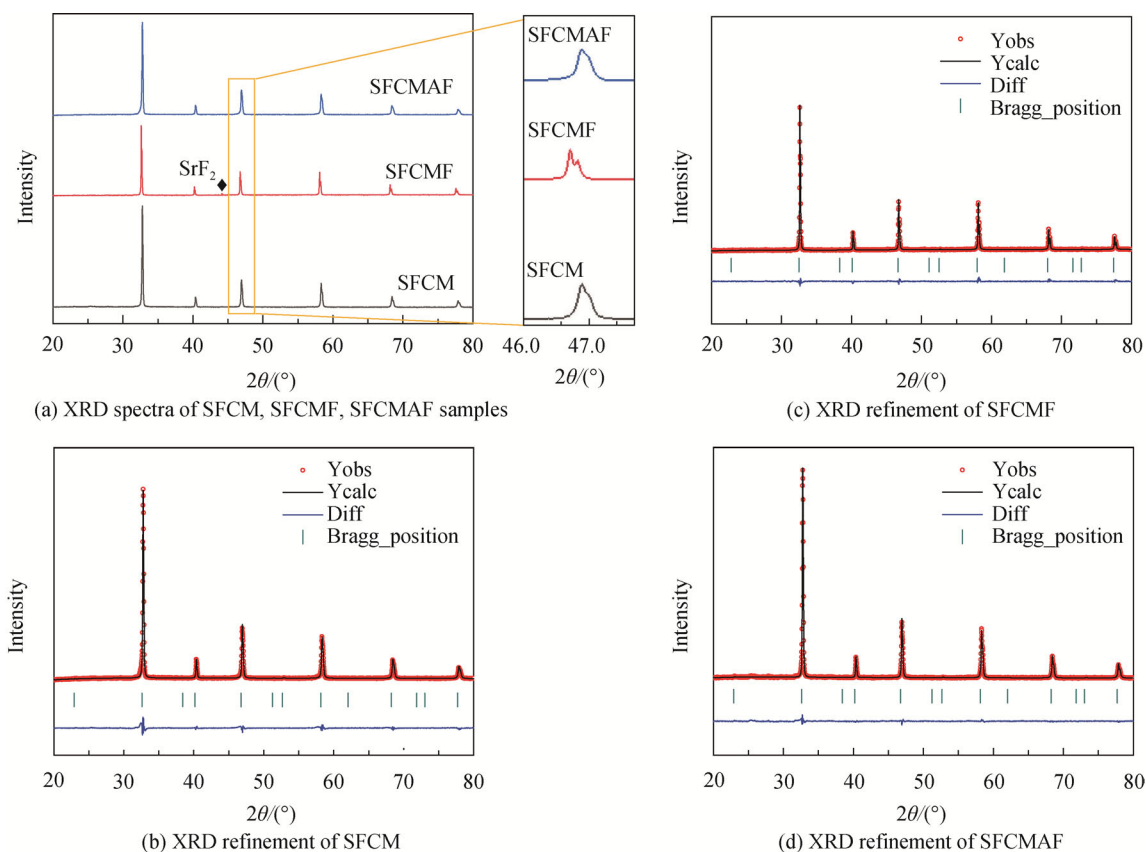


图 1 样品 SFCM、SFCMF 和 SFCMAF 的 XRD 谱及精修谱

Fig. 1 XRD patterns and refinement spectra of SFCM, SFCMF and SFCMAF

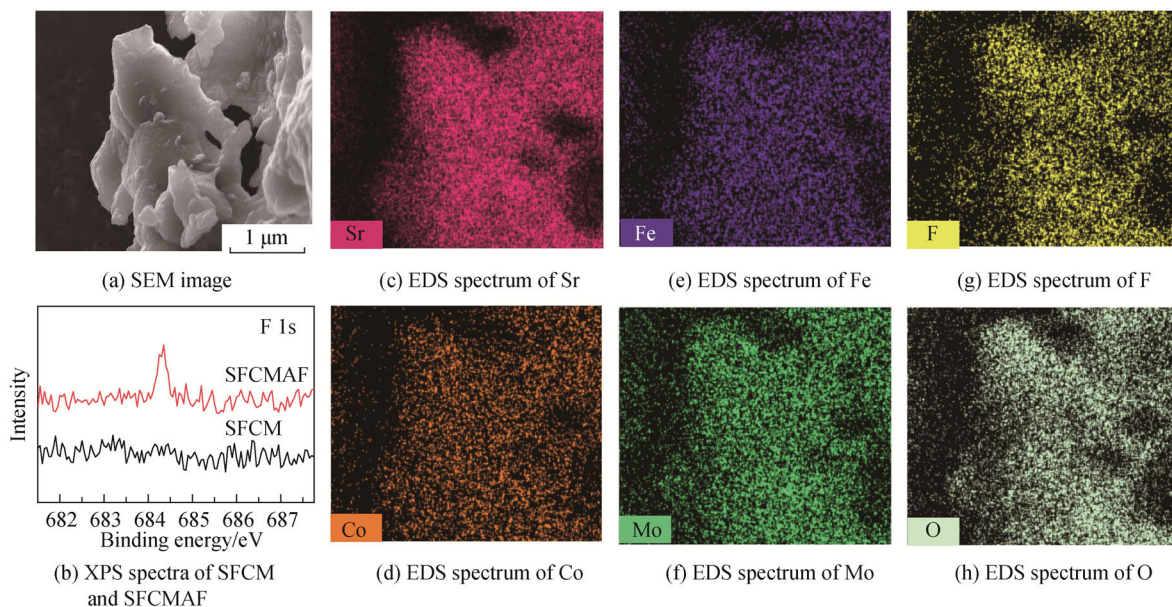


图 2 样品的 SEM 照片、XPS 光谱、EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images, XPS spectra and EDS elemental distribution of samples

扫描电子显微镜(SEM)照片和能量色散 X 射线谱(EDS)如图 2 所示, 氟元素在 SFCMAF 样品中分布均匀, 未见明显偏析现象。通过 XPS(图 2b)证实了氟元素在 SFCMAF 粉末中的存在, 其中观察到 1

个 684.3 eV 的峰, 该峰归因于 F 1s 轨道。

B 位过渡金属的价态分析对理解材料的电子结构和催化性能至关重要^[49]。通过对 Fe 2p 和 Co 2p 谱区的精细拟合(图 3b 和图 3c), 发现 Fe 和 Co 均存

在多种价态。在 SFCM 样品中, Co 的平均价态为 +2.633, Fe 的平均价态为 +2.586。随着氟掺杂和 A 位缺陷的引入, 2 种过渡金属的价态均呈现降低趋势, 在 SFCMAF 样品中分别降至 +2.375 和 +2.448。这种价态的降低源于以下机制: 1) 氟离子的高电负性削弱了金属–氧键强度, 有利于电子向金属离子转移; 2) A 位缺陷的引入为了保持电荷平衡, 进一步促进了金属离子的还原。价态的降低意味着 d 轨道电子数的增加, 这有利于提高材料的电催化

活性^[50]。

对样品表面氧物种的分析进一步揭示了材料改性性的效果。O 1s 谱可以拟合为 3 个特征峰, 分别对应于晶格氧(O_L , ~529.8 eV)、吸附氧(O_A , ~531.5 eV)和表面羟基/碳酸盐物种(O_S , ~533.2 eV)。随着氟掺杂和 A 位缺陷的引入, 吸附氧的相对含量显著提高, 这表明材料表面的氧空位浓度增加。氧空位的增加不仅有利于氧离子的快速传输, 还能为 CO_2 的吸附和活化提供更多的活性位点^[51]。

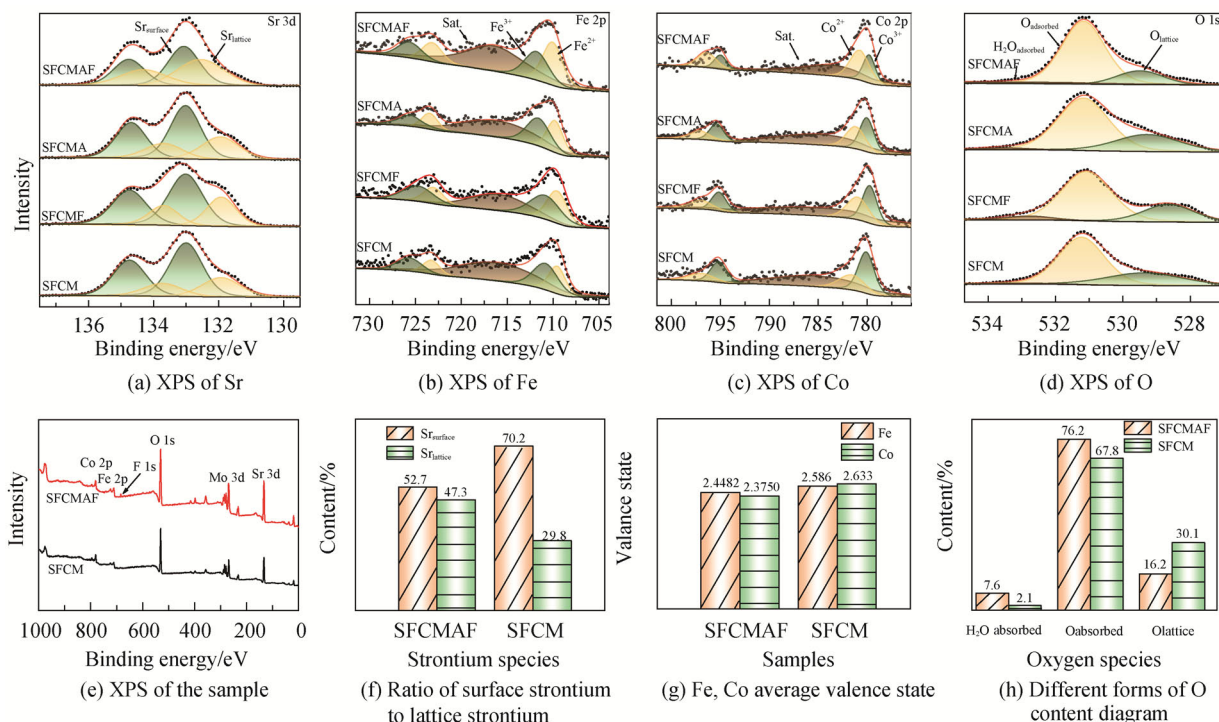


图3 SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 的 XPS 光谱, 以及 SFCM 和 SFCMAF 中表面锶与晶格锶占比, Fe, Co 平均价态, 不同形式 O 含量图

Fig. 3 XPS spectra of SFCM, SFCMF, SFCMA and SFCMAF; The ratio of surface strontium to lattice strontium in SFCM and SFCMAF, the average valence state of Fe and Co, and the content diagram of different forms of O in SFCM and SFCMAF

为评估材料对 CO_2 的吸附性能及其热稳定性, 对系列样品进行了 TGA 测试和 CO_2 -TPD。

表2 SFCM、SFCMF、SFCMA、SFCMAF 中的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 占比

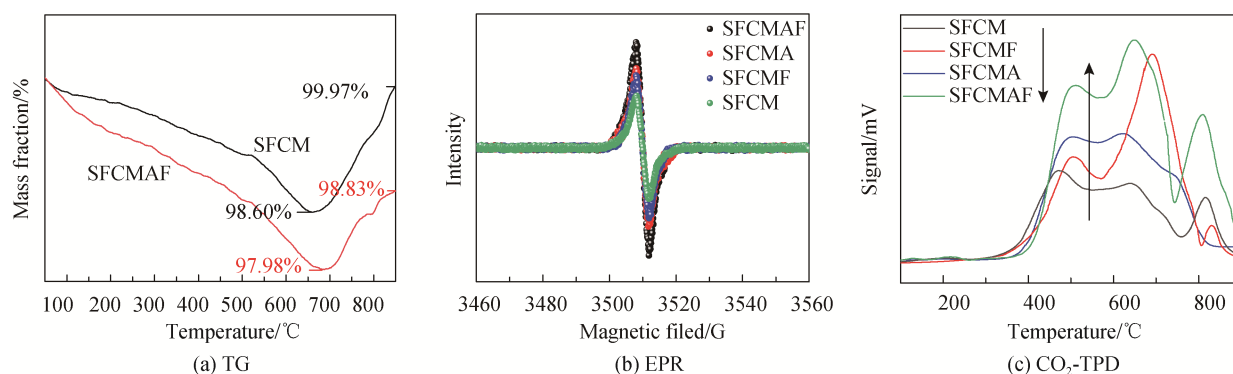
Table 2 Proportion of Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} and Co^{2+} in SFCM, SFCMF, SFCMA and SFCMAF

Sample	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}
SFCM	58.6	41.4	63.3	36.7
SFCMF	52.8	47.2	49.3	50.7
SFCMA	55.9	44.1	53.4	46.6
SFCMAF	44.8	55.2	37.5	62.5

x is mole fraction.

材料在实际工作环境中的稳定性通过 TGA 进

行了评估。如图 4a 所示, 在 50% CO_2/N_2 气氛中, SFCM 和 SFCMAF 样品均表现出类似的失重行为。在低温区(<500 °C), 质量损失主要来源于表面吸附物种的脱除。在 500~700 °C 温度范围内, SFCMAF 的失重略高于 SFCM, 这与其较高的吸附氧含量相一致。值得注意的是, 当超过 700 °C 时, 2 个样品都出现了轻微的增重现象, 这源于高温下表面 Sr 与 CO_2 反应生成 $SrCO_3$ 。然而, SFCMAF 质量增加的幅度(0.85%)明显小于 SFCM(1.37%), 说明改性后的材料具有更好的抗碳酸盐化能力。这一结果与 XPS 分析中观察到的表面 Sr 含量降低的现象相互印证。

图 4 样品 TG 图、EPR 图和 CO_2 -TPD 图Fig. 4 TG, electron paramagnetic resonance (EPR) and CO_2 -temperature programmed desorption (TPD) diagrams of samples

为进一步探究氧空位的形成机制,对样品进行了电子顺磁共振(EPR)表征。如图 4b 所示,在 g 值为 2.003 处观察到的特征信号对应于氧空位捕获的单电子。信号强度的对比清晰表明, SFCMAF 样品具有最高的氧空位浓度。这种高浓度的氧空位不仅有利于氧离子的快速传输,还能为 CO_2 的吸附和活化提供更多的活性位点,从而提升材料的电催化性能。

综上所述,热化学表征结果揭示了氟掺杂和 A 位缺陷的协同作用显著增强了材料的 CO_2 吸附能力,同时提高了其热稳定性和抗碳酸盐化能力。这些特性的改善为材料在实际 SOEC 应用中的高效稳定运行奠定了基础。

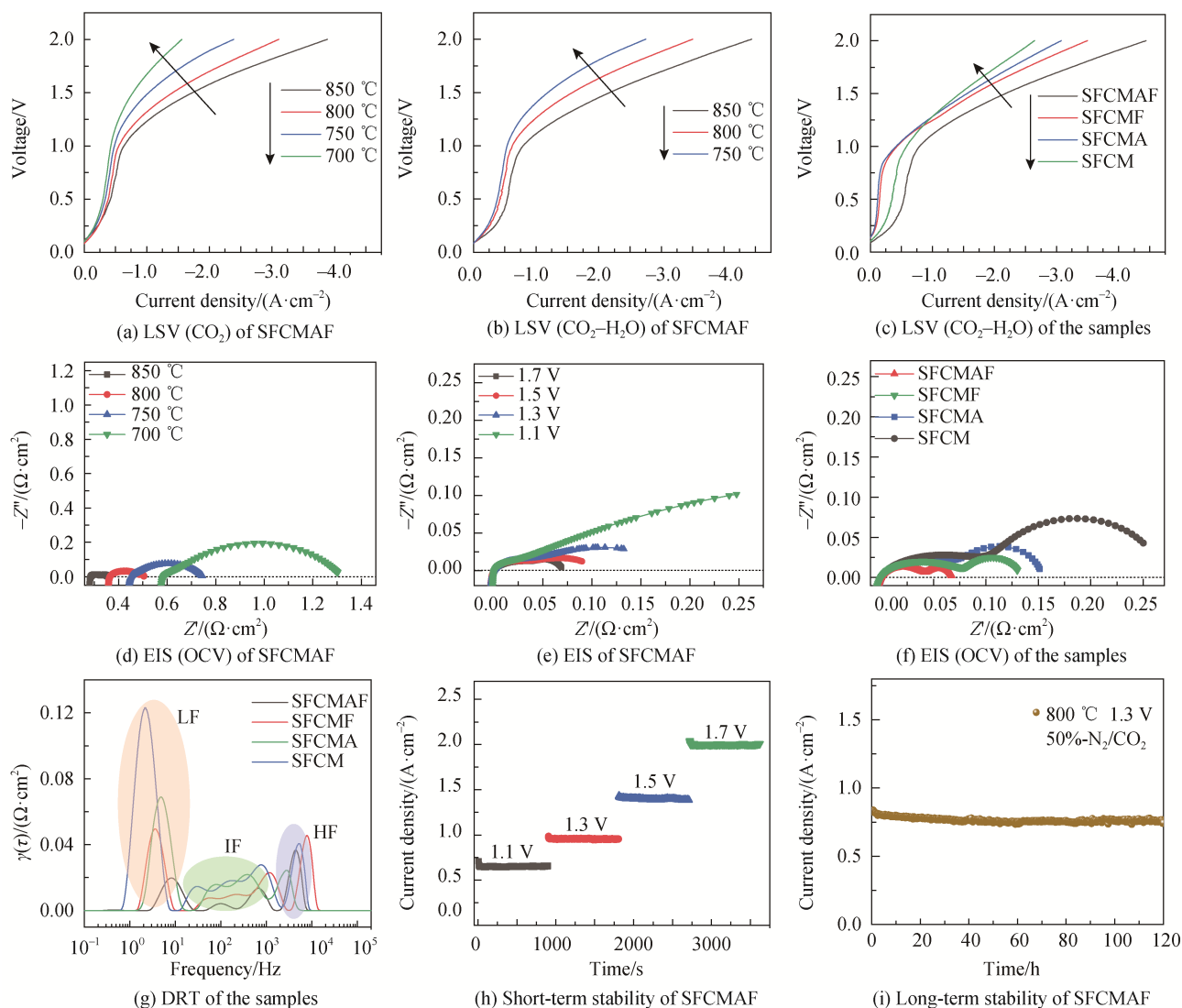
针对二氧化碳还原反应(CO_2RR)过程, CO_2 首先被吸附在阴极的活性位点上,随后发生电荷转移反应,生成 CO。因此,阴极材料对 CO_2 的吸附能力与其电解性能紧密相关^[52-53]。对 SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 材料进行了二氧化碳温度程序解吸(CO_2 -TPD)实验。图 4c 展示了 SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 样品的 CO_2 -TPD 曲线。由图 4c 可以明显观察到样品间 CO_2 吸附行为的显著差异。当低于 400 °C 时,各样品仅呈现微弱的物理吸附峰,这表明样品表面与 CO_2 分子之间的范德华力对 CO_2 的物理解吸作用相对较弱。随着温度的升高,特别是达到 400 °C 时,解吸峰开始显现,这表明化学键对 CO_2 的化学解吸开始发挥作用。而当超过 600 °C 时,氟掺杂和 A 位缺陷的共同作用下,样品呈现出更大的解吸峰面积,特别是在超过 800 °C 的高温条件下,强烈的解吸峰为高温下的 CO_2 电解反应提供了良好的条件。同时,氟掺杂和 A 位缺陷的独立作用均能提高解吸温度。解吸温度的升高表明吸附在催化剂表面的 CO_2 分子与催化剂之间的相互

作用力增强。

此外, SFCMAF 样品的解吸 CO_2 量($52.3 \mu\text{mol/g}$)是 SFCM 样品解吸 CO_2 量($23.27 \mu\text{mol/g}$)的 2.25 倍,这也表明氟掺杂和 A 位缺陷对提高 CO_2 的解吸温度和解吸量均具有显著的影响,阴极材料对 CO_2 的吸附能力大大增强。进一步说明了氟掺杂和 A 位缺陷在提升 CO_2 电解性能中的重要性。这种显著的吸附性能增强可归因于材料表面活性位点的增多和电子结构的优化。

为评估材料在 SOEC 中的实际应用性能,制备了以 SFCM 系列材料为电极的对称电池,并在 700~850 °C 温度范围内进行了系统的电化学测试。首先对电极的极化性能进行了研究。如图 5a 所示,在 50% N_2/CO_2 气氛中,随着温度升高,所有样品的 $I-V$ 曲线斜率逐渐减少,表明电极过电位随温度升高而降低。在低电流密度区域观察到的近线性平台对应于电化学反应的活化极化区,而高电流密度下的非线性响应则反映了浓差极化的影响。在 850 °C、2 V 工作电压下, SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 的电流密度分别达到 2.331、2.696、3.072 A/cm^2 和 3.886 A/cm^2 。与 SFCM 相比, SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 的电流密度分别提升了 15.7%、31.8% 和 66.7%,充分证实了双重调控策略的有效性。

进一步研究了材料在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解条件下的性能(图 5b 和图 5c)。结果表明,在 50% $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 气氛中,所有样品的电流密度较 CO_2 电解时有所提高,这源于 H_2O 的共电解效应。在 850 °C、2 V 条件下, SFCM、SFCMF、SFCMA 和 SFCMAF 的性能分别提升了 13.5%、14.0%、13.8% 和 14.3%。性能提升幅度的接近说明水蒸气的促进作用对各样品的影响相近。



Z' is real part impedance; Z'' is imaginary impedance; $\gamma(\tau)$ is distribution function of relaxation times; LSV is linear sweep voltammetry; EIS is electrochemical impedance spectra; DRT is distribution of relaxation times.

图5 样品的电化学性能测试

Fig. 5 Electrochemical performance test of the samples

电化学阻抗谱(EIS)测试提供了深入理解电极反应动力学的重要信息。如图5f所示,在850 °C、开路电压条件下,随着材料改性,极化电阻(R_p)呈现显著降低趋势。SFCM、SFCMF、SFCMA和SFCMAF的 R_p 值分别为0.25、0.13、0.15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和0.067 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。SFCMAF优异的动力学性能可归因于其较高的氧空位浓度和优化的电子结构。分布弛豫时间(DRT)分析(图5g)进一步揭示了中频区域的阻抗(与表面反应过程相关)显著降低,表明材料的表面催化活性得到了有效提升。

电极的稳定性是实际应用的关键指标。如图5h所示,在不同电压下的短期测试中,SFCMAF电极均表现出良好的稳定性,电流密度分别稳定在1.1

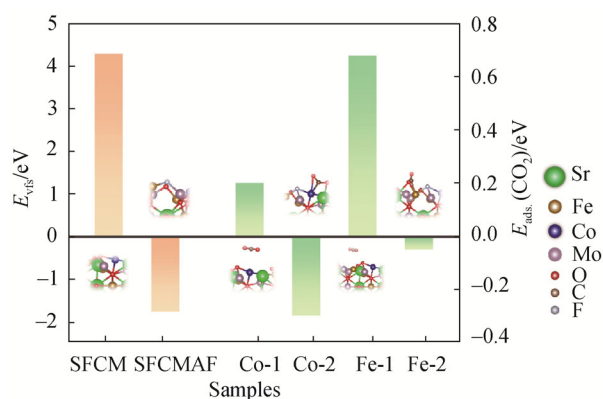
(0.65 A/ cm^2)、1.3 (0.96 A/ cm^2)、1.5 V (1.40 A/ cm^2)和1.7 V (2.01 A/ cm^2)。更重要的是,在800 °C、1.3 V条件下进行的120 h长期稳定性测试(图5i)显示,电流密度仅衰减约7%,充分证实了改性材料优异的耐久性。这种稳定性的提高主要得益于材料表面Sr偏析的抑制和抗碳酸盐化能力的增强。

2.2 理论计算与机理分析

为深入理解氟掺杂和A位缺陷对材料性能提升的微观机制,采用密度泛函理论(DFT)对SFCM和SFCMAF体系进行了系统计算。基于前述实验结果,重点关注了氧空位形成能(E_{vf})和 CO_2 分子在不同活性位点上的吸附能(E_{ads})。计算模型中考虑了价态变化后的Fe和Co离子作为可能的活性位点,这与

XRD 和 TPD 表征结果相符合。

DFT 计算结果表明, 与原始 SFCM 相比, SFCMAF 界面对 CO_2 分子表现出更强的吸附和活化能力。如图 6 所示, SFCMAF 中 Co 位点(Co-2)和 Fe 位点(Fe-2)对 CO_2 的吸附能均高于 SFCM 中相应位点(Co-1 和 Fe-1)。特别是在 Co 位点上, 这种吸附能的增强更为显著。通过差分电荷密度分析发现, 在 SFCMAF 体系中, Fe—O 和 Co—O 键的电荷密度显著增加, 这意味着氧原子周围积累了更多的负电荷。这种电荷分布的变化有利于增强氧原子对 CO_2 分子中碳原子的吸引作用, 同时也导致了局域电子环境的重构, 形成了更强的内建电场, 进一步促进了 CO_2 分子的吸附。



E_{vfs} is formation energy of oxygen vacancy; $E_{\text{ads}}(\text{CO}_2)$ is carbon dioxide adsorption energy.

图 6 SFCM 和 SFCMAF 氧空位形成能及 Fe、Co 位点 CO_2 吸附能

Fig. 6 Oxygen vacancy formation energy of SFCM and SFCMAF, and CO_2 adsorption energy of Fe and Co sites

计算还揭示了氟掺杂和 A 位缺陷协同作用的本质。氟离子的引入不仅直接影响了局域电子结构, 还通过诱导金属离子价态变化, 创造了更有利于 CO_2 活化的电子环境。同时, A 位缺陷的存在进一步优化了电子分布, 使得材料表面形成了更多的活性位点。这种双重调控效应在理论计算中得到了很好的印证, 与实验观察到的电催化性能提升相吻合。

此外, DFT 计算还表明, 改性后材料中过渡金属离子周围的局域结构发生了有利于催化反应的变化。金属—氧键长的微小变化和配位环境的调整, 不仅影响了氧空位的形成能, 还改变了活性位点的电子结构, 这与实验中观察到的电化学性能提升相一致。这些理论计算结果为理解材料改性机理提供了重要的微观层面证据, 也为进一步优化材料性能指

明了方向。

3 结论

通过在 SFCM 基体中同时引入氟离子掺杂和 A 位缺陷, 成功开发了一种高性能 SOEC 阴极材料。通过系统的实验表征和理论计算, 揭示了材料性能提升的微观机制, 获得如下主要结论:

1) 改性材料保持了双钙钛矿的基本结构, 但晶格参数发生了显著变化。氟掺杂导致晶格膨胀(从 $7.76793 \text{ \AA}$ 增加至 $7.78815 \text{ \AA}$), 而 A 位缺陷的引入则使晶格略微收缩($7.76790 \text{ \AA}$)。这种结构调控有效优化了氧离子传输通道, 为提升电化学性能奠定了基础。

2) 双重调控策略显著改善了材料的表面化学性质。XPS 分析表明, SFCMAF 样品中晶格 Sr 的比例提高至 47.3%, 有效抑制了 Sr 的表面偏析。同时, B 位过渡金属的平均价态降低(Co 从 +2.633 降至 +2.375, Fe 从 +2.586 降至 +2.448), 增强了材料的电子传导能力。

3) 改性材料表现出优异的 CO_2 吸附和电化学性能。 CO_2 -TPD 测试显示, SFCMAF 的 CO_2 解吸量 ($52.3 \mu\text{mol/g}$) 是 SFCM 的 2.25 倍。在 850°C 、 2 V 工作条件下, 电流密度达到 3.886 A/cm^2 , 较原始材料提升 66.7%。更重要的是, 在 800°C 、 1.3 V 条件下的 120 h 稳定性测试中, 性能衰减仅为 7%。

4) 理论计算揭示了性能提升的本质。氟离子掺杂和 A 位缺陷的协同作用优化了材料的电子结构, 降低了氧空位形成能, 增强了活性位点对 CO_2 的吸附和活化能力。这种微观层面的机理认识为进一步优化材料性能提供了理论指导。

本工作开发的双重调控策略不仅显著提升了材料的电化学性能, 还保证了其长期稳定性, 为高效 SOEC 阴极材料的设计提供了新思路。同时, 该工作证实了阴离子掺杂结合阳离子位缺陷调控是优化钙钛矿氧化物电化学性能的有效途径, 这一策略可推广到其他相关体系的材料开发中。为 SOEC 在碳捕集与多燃料联产中的规模化应用提供了技术支撑。未来, 该策略可推动钙钛矿材料在能源转换、储能及环境治理领域的创新, 通过缺陷工程理论深化指导新一代材料的精准设计, 加速“绿电—绿燃料”闭环技术发展, 助力全球碳中和目标实现。

参考文献:

[1] 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.
- [2] SHEN Y F, SONG Y, ZHAO Y X, et al. Mo-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a high-performance symmetric electrode for solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 928: 167029.
- [3] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D Q, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 246–251.
- [4] SHIMADA H, YAMAGUCHI T, KISHIMOTO H, et al. Nanocomposite electrodes for high current density over 3 A cm^{-2} in solid oxide electrolysis cells[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 5432.
- [5] YAJIMA T, TAKEIRI F, AIDZU K, et al. A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitrized BaTiO_3 [J]. *Nat Chem*, 2015, 7(12): 1017–1023.
- [6] BIKBAEVA V, NESTERENKO N, KONNOV S, et al. A low carbon route to ethylene: Ethane oxidative dehydrogenation with CO_2 on embryonic zeolite supported Mo-carbide catalyst[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 320: 122011.
- [7] CHEN D K, BARREAU M, TURCZYNIK-SURDACKA S, et al. Ceria nanoparticles as promoters of CO_2 electroreduction on Ni/YSZ: An efficient preparation strategy and insights into the catalytic promotion mechanism[J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107564.
- [8] LIU C Y, LI S T, GAO J Q, et al. Enhancing CO_2 catalytic adsorption on an Fe nanoparticle-decorated $\text{LaSrFeO}_{4+\delta}$ cathode for CO_2 electrolysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(7): 8229–8238.
- [9] WANG R J, LIU S S, LI Q W, et al. CO_2 capture performance and mechanism of blended amine solvents regulated by N-methylcyclohexylamine[J]. *Energy*, 2021, 215: 119209.
- [10] GU J M, ZHANG X X, ZHAO Y X, et al. Advances and challenges in symmetrical solid oxide electrolysis cells: Materials development and resource utilization[J]. *Mater Chem Front*, 2023, 7(18): 3904–3921.
- [11] LI P, LIU F, YANG B B, et al. Enhanced electrochemical redox kinetics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ in reversible solid oxide cells[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 446: 142069.
- [12] CHENG Y, WU X, VEDER J P, et al. Tuning the electrochemical property of the ultrafine metal-oxide nanoclusters by iron phthalocyanine as efficient catalysts for energy storage and conversion[J]. *ENERGY ENVIRONMENTAL Mater*, 2019, 2(1): 5–17.
- [13] CUI W C, YANG X X, MA M J, et al. Boosting catalytic and CO_2 adsorption ability by *in situ* Cu nanoparticle exsolution for solid oxide electrolysis cell cathode[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 27214–27221.
- [14] SUN C W, ALONSO J A, BIAN J J. Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(2): 2000459.
- [15] TIAN Y F, ABHISHEK N, YANG C C, et al. Progress and potential for symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. *Matter*, 2022, 5(2): 482–514.
- [16] SONG Y, KIM H, JANG J H, et al. Pt_3Ni alloy nanoparticle electro-catalysts with unique core-shell structure on oxygen-deficient layered perovskite for solid oxide cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(42): 2302384.
- [17] XU X M, WANG W, ZHOU W, et al. Recent advances in novel nanostructuring methods of perovskite electrocatalysts for energy-related applications[J]. *Small Meth*, 2018, 2(7): 1800071.
- [18] FU L, ZHOU J, YANG J M, et al. Exsolution of Cu nanoparticles in $(\text{LaSr})_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ Ruddlesden-Popper oxide as symmetrical electrode for solid oxide cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 511: 145525.
- [19] ZHANG Z M, REN D Z, ZHANG D, et al. Electrolyte dependence for the electrochemical decarboxylation of medium-chain fatty acids (n-octanoic acid) into fuel on Pt electrode[J]. *Mater Rep Energy*, 2024, 4(2): 100244.
- [20] QIAN B, WANG S, ZHENG Y F, et al. Ca-Fe Co-doped $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ cathodes with high electrocatalytic activity for direct CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. *J CO2 Util*, 2023, 67: 102305.
- [21] SUN C Z, KONG Y, SHAO L, et al. Probing oxygen vacancy effect on oxygen reduction reaction of the $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 459: 228017.
- [22] WU H, XIAO J, ZENG X Y, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell—A green pathway for brown coal utilization[J]. *Appl Energy*, 2019, 248: 679–687.
- [23] ZHANG S W, JIANG Y N, HAN H R, et al. Perovskite oxyfluoride ceramic with *in situ* exsolved Ni-Fe nanoparticles for direct CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(25): 28854–28864.
- [24] LI Y T, TIAN Y F, LI J, et al. Sr-free orthorhombic perovskite $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a high-performance air electrode for reversible solid oxide cell[J]. *J Power Sources*, 2022, 528: 231202.
- [25] ZHANG W W, WANG H C, GUAN K, et al. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{CeO}_2$ heterostructured composite nanofibers as a highly active and robust cathode catalyst for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(30): 26830–26841.
- [26] DU Y Q, ZHAO L Y, XIAO Y Z, et al. High electrolysis performance of the SOEC cathode by creating oxygen vacancies to regulate the adsorption energy[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(42): 28911–28918.
- [27] JIANG L, WEI T, HUANG Y H. Review-double-perovskite electrode design strategies and research progress for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(6).
- [28] LI G D, GOU Y J, REN R Z, et al. Fluorinated $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as high-performance air electrode for tubular reversible protonic ceramic cells[J]. *J Power Sources*, 2021, 508: 230343.
- [29] YANG C C, TIAN Y F, PU J, et al. Anion fluorine-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathodes with enhanced electrocatalytic activity for solid oxide electrolysis cell direct CO_2 electrolysis[J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2022, 10(2): 1047–1058.
- [30] NIU Y C, SUN C Z, SONG X Q, et al. Porous structured $\text{BaCo}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite synthesized by template method as high performance cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 828: 154291.
- [31] NIU Y C, YIN X J, SUN C Z, et al. Adjusting surface oxygen vacancies prompted perovskite as high performance cathode for solid oxide fuel cell[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 865: 158746.
- [32] ADMASU BESHWORK B, WAN X Y, XU M, et al. A defective iron-based perovskite cathode for high-performance IT-SOFCs: Tailoring the oxygen vacancies using Nb/Ta co-doping[J]. *J Energy Chem*, 2024, 88: 306–316.
- [33] PAN Z H, LIU Q L, ZHANG L, et al. Experimental and thermodynamic study on the performance of water electrolysis by solid oxide electrolyzer cells with Nb-doped co-based perovskite anode[J]. *Appl Energy*, 2017, 191: 559–567.
- [34] HU F, LING Y H, FANG S Y, et al. Engineering dual-exsolution on self-assembled cathode to achieve efficient electrocatalytic CO_2

- reduction[J]. Appl Catal B Environ, 2023, 337: 122968.
- [35] LIU T, CHEN X, WU J, et al. A highly-performed, dual-layered cathode supported solid oxide electrolysis cell for efficient CO_2 electrolysis fabricated by phase inversion Co-tape casting method [J]. J Elec Soc, 2017, 164(12): F1130–F1135.
- [36] 顾佳敏, 卜云飞. 可逆固体氧化物电池电极材料的研究进展[J]. 新能源科技, 2024(2): 1–19.
- GU Jiamin, BU Yunfei. New Energy Sci Technol, 2024(2): 1–19.
- [37] ZHAO J Z, SHEN Y F, GU J M, et al. Optimizing water electrolysis activity in Mo-doped $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_{6-\delta}$ perovskites by balancing oxygen vacancies and structural stability[J]. J Power Sources, 2024, 592: 233928.
- [38] ZAMUDIO-GARCÍA J, CAIZÁN-JUANARENA L, PORRAS-VÁZQUEZ J M, et al. A review on recent advances and trends in symmetrical electrodes for solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2022, 520: 230852.
- [39] ZAPATA-RAMÍREZ V, MATHER G C, AZCONDO M T, et al. Electrical and electrochemical properties of the $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mo})\text{O}_{3-\delta}$ system as air electrode for reversible solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2019, 437: 226895.
- [40] ZHANG B-W, ZHU M-N, GAO M-R, et al. Fluorine-stabilized BO_6 octahedron of host perovskites for robust carbon dioxide electrolysis on exsolved catalysts[J]. ACS Catal, 2023, 13(20): 13333–13343.
- [41] ZHANG Z B, ZHU Y L, ZHONG Y J, et al. Anion doping: A new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(17): 1700242.
- [42] ZHANG L M, YANG S Y, ZHANG S Z. A novel perovskite oxychloride as a high performance cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. J Power Sources, 2019, 440: 227125.
- [43] LI Y H, LI Y, WAN Y H, et al. Perovskite oxyfluoride electrode enabling direct electrolyzing carbon dioxide with excellent electrochemical performances[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(3): 1803156.
- [44] ZHANG S W, YANG C Y, JIANG Y N, et al. A robust fluorine-containing ceramic cathode for direct CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. J Energy Chem, 2023, 77: 300–309.
- [45] LI Y, DING R. Perovskite fluorides for electrochemical energy storage and conversion: Structure, performance and mechanisms[J]. Nano Energy, 2024, 124: 109430.
- [46] ZHANG L H, SUN W, XU C M, et al. Attenuating a metal–oxygen bond of a double perovskite oxide *via* anion doping to enhance its catalytic activity for the oxygen reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(28): 14091–14098.
- [47] BELOTTI A, WANG Y H, CURCIO A, et al. The influence of A-site deficiency on the electrochemical properties of $(\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(2): 1229–1240.
- [48] XU C M, SUN W, REN R Z, et al. A highly active and carbon-tolerant anode decorated with *in situ* grown cobalt nano-catalyst for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Appl Catal B Environ, 2021, 282: 119553.
- [49] DANG X Y, LI T H, JIANG Y Y, et al. High-performance Ti-doped strontium cobaltite perovskites as oxygen electrodes in solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2024, 603: 234448.
- [50] GUAN R, WANG Z, XU H, et al. Manipulating the activity and thermal compatibility of $\text{NdBaCoFeO}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells *via* fluorine doping[J]. Acs Appl Energy Mater, 2022, 5(1): 481–491.
- [51] ZHUANG Z C, LI Y H, YU R H, et al. Reversely trapping atoms from a perovskite surface for high-performance and durable fuel cell cathodes[J]. Nat Catal, 2022, 5(4): 300–310.
- [52] JIANG Y N, CHEN F L, XIA C R. A review on cathode processes and materials for electro-reduction of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells[J]. J Power Sources, 2021, 493: 229713.
- [53] LI F K, ZHANG W, ZHANG P, et al. Anion substitution strategy for constructing abundant oxygen vacancies in perovskites enables efficient nitrate electroreduction[J]. Sep Purif Technol, 2025, 357: 129997.

CO_2 Electrolysis Performance of $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ Electrode Material with Dual-Defect Regulation

WANG Yuqi, SHEN Yufan, CHENG Linlin, GU Jiamin, BU Yunfei
(Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Extended Abstract

Introduction In view of the problems of easy oxidation and carbon deposition of conventional electrode materials in the actual working environment of SOEC, as well as the lack of understanding of the structure-activity relationship between oxygen vacancies and electrode performance of the existing materials, a dual regulation strategy of simultaneous doping of fluoride ion (F^-) and introducing A-site defects in $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ oxide was investigated. The crystal structure, electronic structure, chemical stability and other aspects of electrode materials were optimized to overcome the limitations of traditional materials and develop high-performance SOEC cathode materials. The influence mechanism of the dual regulation strategy on the key factors (*i.e.*, oxygen vacancy concentration, ion transport capacity and surface chemical properties) of the material was explored. It was expected that the adsorption and activation ability of the material to CO_2 could be enhanced, the electrode overpotential could be reduced, and the electrode reaction rate could be improved *via* increasing the oxygen vacancy concentration, enhancing the oxygen ion transport capacity and optimizing the surface chemical state, thereby significantly improving the catalytic activity and electrolysis efficiency of CO_2RR , realizing the efficient conversion and utilization of carbon dioxide, and providing technical support for alleviating greenhouse gas emissions and energy crisis.

Methods A series of $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ based electrode materials and related powders were prepared by an improved EDTA-citric

acid composite sol-gel method. In the preparation process, the raw material ratio and reaction conditions were accurately controlled. For the preparation of A-site defect samples by adjusting the stoichiometric ratio of strontium source, and for the preparation of fluorine-containing samples by replacing part of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ with SrF_2 as fluorine source and strontium source, all the samples were calcined under the same conditions to ensure the comparability of experimental results. Also, the LSGM electrolyte sheet was prepared by a tape casting method, and the LDC buffer layer was prepared by a sol-gel method. The symmetrical battery was assembled by a screen printing process. The printing thickness and sintering temperature of each functional layer were strictly controlled to ensure the structural integrity and interface bonding quality of the battery.

Results and discussion The prepared materials are analyzed by advanced characterization techniques and experimental methods. The analysis of X-ray diffraction patterns clearly shows the crystal structure change of the material. Fluorine doping causes a lattice expansion, while the introduction of A-site defects causes a lattice contraction, and effectively inhibits the precipitation of SrF_2 secondary phase. The analysis of X-ray photoelectron spectroscopy further reveals a significant change in the chemical state of the material surface. The fluorine element is effectively incorporated into the lattice, and the lattice Sr ratio is greatly increased, which effectively reduces the surface segregation of Sr and enhanced the stability of the material. Also, the decrease of the valence state of the B-site transition metal increases the number of d-orbital electrons, thus improving the electrocatalytic activity of the material. The increase of the relative content of adsorbed oxygen also indicates that the concentration of oxygen vacancies increases, which creates favorable conditions for ion transport and CO_2 adsorption activation. The analysis of CO_2 adsorption and thermal stability, temperature-programmed desorption and thermogravimetric experiments shows that the synergistic effect of fluorine doping and A-site defects greatly improves the desorption temperature, desorption amount and anti-carbonation ability of the material for CO_2 . The desorption amount of SFCMAF sample is 2.25 times greater than that of SFCM sample. The electron paramagnetic resonance characterization also confirms that SFCMAF has the maximum oxygen vacancy concentration, providing a great support for efficient CO_2 electrolysis reaction.

The results of electrochemical performance test indicate that the current density of SFCMAF material is 66.7% higher than that of the original material, and the performance of each sample improves and the amplitude is similar for $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ co-electrolysis under the working conditions of 850°C and 2 V. The analysis of electrochemical impedance spectroscopy and distribution relaxation time shows that the polarization resistance of SFCMAF reduces and the surface catalytic activity enhances. The SFCMAF electrode has a superior stability in both short-term and long-term stability tests, with only 7% decay in 120 h long-term test. The calculations based on the density functional theory indicate the essential reasons for the performance improvement in micron scale. SFCMAF has a stronger ability to adsorb and activate CO_2 . Fluorine doping and A-site defects synergistically optimize the electronic structure, reduce the oxygen vacancy formation energy, and change the electronic structure of the active site, which is highly consistent with the experimental results, and provides a solid theoretical guidance for further optimizing the material properties.

Conclusions This study developed a high-performance SOEC cathode material *via* introducing fluoride ion doping and A-site defects in $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ matrix. The modified material maintained a basic double perovskite structure with significant changes in lattice parameters. The dual-regulation strategy improved the surface chemical properties, CO_2 adsorption, and electrochemical performance. The oxygen vacancy concentration increased, and the polarization resistance decreased. The theoretical calculations revealed the mechanism of performance improvement. This strategy could provide some ideas for designing efficient SOEC cathode materials and validate the effectiveness of anion doping combined with cation defect regulation.

Keywords solid oxide electrolytic cell; fluoride ion doping; regulation of A-site defects; carbon dioxide reduction reaction; perovskite oxides