

三重导电型层状结构 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 氧电极的制备与性能

王自贤, 金炜涛, 宋瑞卿, 袁建松, 庞恒熙, 周 娟

(南京理工大学能源与动力工程学院, 南京 210094)

摘 要: 质子导体固体氧化物燃料电池(H-SOFC)在中低温下氧电极的催化活性是提升 H-SOFC 电化学性能和稳定性的关键。但传统氧电极材料热膨胀系数较高, 低温下催化活性较低, 难以满足 H-SOFC 氧电极要求。而错配型层状结构氧化物有望提供新的解决方案。本工作通过甘氨酸燃烧法成功制备了 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{X}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; 简称 NCC、NSC 和 NBC) 系列材料, 其拥有错配层状($[\text{X}_2\text{CoO}_3-\delta]$ 层与 $[\text{CoO}_2-\delta]$ 层)结构, 热膨胀系数较小, 中低温下氧电极的催化活性较高。在 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 材料中, NSC 展现出了最佳的性能: 在 5% (体积分数) $\text{H}_2\text{O}+95\%$ 空气气氛、700 °C 下电导率为 $57.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 650 °C 下 NSC|BZCYYb ($\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)|NSC 对称电池极化阻抗为 $0.19 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 600 °C 下 100 h 后增长约 2%。NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb 全电池测试中, 氧电极在 650 °C 和 500 °C 下功率密度分别为 $1273 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $362 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并在 600 °C、 $0.54 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 外加电流密度下 165 h 保持稳定。该工作表明 $\text{Na}_{0.15}\text{Sr}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 错配层状材料在 H-SOFC 中的具有一定的优势。

关键词: 质子导体固体氧化物燃料电池; 氧电极; 碱金属元素; 层状结构

中图分类号: TM911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2397-11

网络出版时间: 2026-06-23



固体氧化物燃料电池(SOFC)通过电化学反应直接将燃料化学能转化为电能, 其核心由致密电解质和多孔电极构成^[1]。质子导体 SOFC(H-SOFC)采用质子传导机制, 可在 400~600 °C 中低温下高效运行, 具有活化能低、寿命长、启停快等优势^[2], 且其独特反应机制使氧电极生成水蒸气而非氧气, 减少燃料交叉混合, 提升开路电压和能效^[3]。氧电极上氧还原反应(ORR)的低活性已被公认为限制中低温条件下 H-SOFC 电化学性能的关键因素之一, 近年来, 电子、质子和氧离子协同迁移的三重导电材料的出现, 为提升中低温 H-SOFC 性能提供了新的机遇。目前, 钴基钙钛矿材料如 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)、 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZFY)、 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-\delta}$ 以及 $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 等^[4-7]已展现出优异的电化学性能与显著的质子传输特性。然而, 钴/镍基钙钛矿材料的高热膨胀系数(thermal expansion coefficients, TECs)和低相稳定性问题, 导致其在电池规模化制备、运行稳定性

及长期耐久性方面面临挑战, 尽管其中低温条件下对 ORR 具有高催化活性, 但这些缺陷仍阻碍了大尺寸 H-SOFC 的商业化应用。

Samson 等^[8]提出了一种新型错配层状化合物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (CCO), 由岩盐层 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层和 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层构成。由于 $\text{Co}-\text{O}$ 键的强共价性, $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层热膨胀系数较小; $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层由于电子强关联和低维特性, 出现负热膨胀或近零膨胀。这两种层的热膨胀相互抵消, 导致整体材料表现出低热膨胀。作为一种低热膨胀系数、高活性的氧电极材料, 其突破了传统钙钛矿结构材料的局限。Urusova 等^[9]采用 Y 掺杂了 CCO 的 X 位, 制备了 $\text{Ca}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (CYC) 材料, 在 600 °C 下 CYC 对称电池最低极化阻抗为 $0.86 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Saqib 等^[10]采用 Gd 和 Cu 对 CCO 进行掺杂, Gd 和 Cu 掺杂产生氧空位吸附水分子, 从而解离出质子, Cu 离子降低质子迁移势垒, 层状结构提供氢键网络, 引入质子电导, 制备了三重导电氧电极 $\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$

收稿日期: 2025-06-04。 修订日期: 2025-06-27。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4002603)。

第一作者: 王自贤(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周 娟(1985—), 女, 副教授。

Received date: 2025-06-04. Revised date: 2025-06-27.

First author: WANG Zixian (2000—), male, Master candidate.

E-mail: wzx07172025@outlook.com

Correspondent author: ZHOU Juan (1985—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jzhou@njust.edu.cn

(GCCC), 相较于最先进的钙钛矿材料[如 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)、PBSCF 和 BCZFY], GCCC 对 ORR 表现出显著增强的催化活性。

虽然之前已有诸多 $\text{X}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (XCO)研究, 证明了 XCO 系材料具有较小的热膨胀系数和高催化活性, 但其在低温下 ORR 活性仍较差。XCO 材料的晶体结构由交替堆叠的 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层和 $[\text{X}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层构成, 本工作选择了 Ca、Sr 和 Ba 同主族元素作为 X 位元素, 选择 Na 元素掺杂其 X 位, Na 掺杂可以提升 Co 的氧化态, 诱导氧空位浓度升高, 增强低温下氧还原活性; 与气氛中的水蒸气发生反应, 提高质子从电解质向氧电极表面的吸收和扩散能力, 将 ORR 反应面积扩大到整个电极表面。据此, 本工作制备了 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (NXC, X=Ca、Sr、Ba; 简称 NCC、NSC、NBC)体系三种材料。通过该系列材料的结构, 电化学特性、性能的表征, 揭示碱土金属与物相结构的构效关系, 阐明对电化学活性和稳定性的影响规律, 以提高其低温下电化学性能。

1 实验

1.1 材料制备与表征

原料 NaNO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均购自 Aladdin。NXC 系列材料均采用甘氨酸燃烧法制备, 制备方法为: 1) 将原料按化学计量比溶于去离子水并搅拌至均质混合溶液; 2) 按金属离子总摩尔量 1:1 的比例加入甘氨酸, 持续搅拌至完全溶解; 3) 滴加氨水调节混合溶液 pH 值至 6~8 范围, 形成前驱体溶胶; 4) 将溶胶转移至蒸发皿, 置于天津市泰斯特仪器有限公司 DK-98-II 型恒温加热装置中, 以 350 °C 恒温蒸发至黏稠态; 5) 触发自蔓延燃烧反应, 收集燃烧生成的疏松前驱体粉末; 6) 玛瑙研钵精细研磨后, 于 800 °C 马弗炉中煅烧 2 h, 二次研磨获得 NXC 系列电极材料。电化学性能测试使用 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) 为电解质。采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD, Cu K_α , $\lambda=0.154\text{ nm}$)表征材料物相。采用德国 NETZSCH TMA402-FI 型热膨胀仪在 30~900 °C 测试 TEC。采用美国 FEI Quanta-250FEG 型扫描电子显微镜拍摄其微观形貌。采用德国 Zahner IM6e 型电化学工作站四电极法测试材料在 300~800 °C 空气中的电导率。

1.2 电池制备与电化学测试

以 5% (质量分数) 乙基纤维素的 α -松油醇溶液为黏结剂, 与氧电极粉体混合均匀, 形成氧电极浆

料, 将浆料通过丝网印刷对称地涂在 BZCYYb 的两侧(氧电极|BZCYYb|氧电极), 在 900 °C 下煅烧 2 h 获得对称电池, 再用导电银胶划上网格线用以收集电流, 用于电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试。采用德国 IM6e 电化学工作站在 500~650 °C 进行 EIS 测试, 频率设置为 $1.0 \times 10^5 \sim 0.1\text{ Hz}$, 交流幅值为 50 mV。半电池制备采用水基流延制备^[11], 将氧电极浆料通过丝网印刷涂在半电池氧电极侧, 900 °C 煅烧 2 h, 集流后封装在刚玉陶瓷管的一端。阳极通以流速为 $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的干燥氢气, 氧电极处为 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 5% (体积分数) H_2O +95% (体积分数) 空气, 在 500~650 °C 测试单电池电流密度-电压和 EIS 曲线。

2 结果与讨论

2.1 物相结构与化学相容性

3 种材料的 XRD 谱如图 1a 所示, 其成相差异主要源于碱土金属元素 Ca、Sr、Ba 的离子半径变化(Ca^{2+} : 1.00 Å、 Sr^{2+} : 1.18 Å、 Ba^{2+} : 1.35 Å)及其对层状结构的影响。NCC 由交替堆叠的 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 导电层和 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 绝缘层组成, 晶格参数差异通过周期性错配实现稳定。当 Ca^{2+} 替换为 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 后, 离子半径增大导致晶格膨胀和层间相互作用改变, 影响成相纯度^[12]。XRD 显示 NCC 成相最纯净, 因 Ca^{2+} 半径与 Co—O 键长匹配度高, 层间形成稳定错配周期; 而 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 掺杂引起层间应力积累, 其中 Sr^{2+} 取代仍能维持结构周期性, NSC 成相纯度略低但整体完整; Ba^{2+} 半径过大导致层间错配超出容忍极限, 形成 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 第二相, 导致颗粒变细, 产生更多界面, 破坏层间电子传输路径并降低电导率, 同时第二相分解会减少活性位点, 引发界面应力劣化性能^[13]。计算其 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层容忍因子 t , $t_{\text{NCC}}=0.845$; $t_{\text{NSC}}=0.905$; $t_{\text{NBC}}=0.962$, 其结构稳定性根源不在 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层, 所以与钙钛矿判据有所不同, t_{NBC} 接近 1, 岩盐层过大, 引发结构失配, 产生第二相。而 t_{NCC} 和 t_{NSC} 远小于 1, 保留了尺寸错配容忍度, 较为稳定。通过图 1b 可以看出 NXC 系列材料与 BZCYYb 均不反应, 拥有良好的化学相容性。

2.2 热膨胀系数与粉体微观形貌

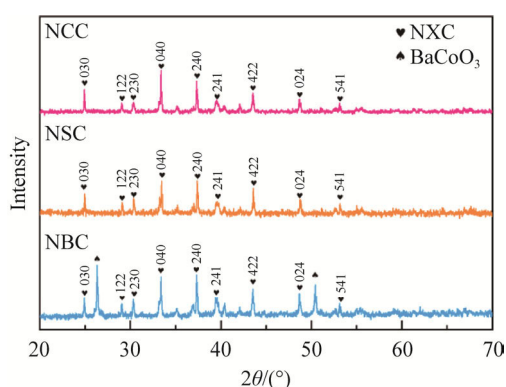
$\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (NXC, X=Ca、Sr、Ba)材料的热膨胀系数(TEC)如图 1c 所示, NCC 和 NSC 热膨胀系数为 $11.26 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $11.39 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 而 NBC 的 TEC 则为 $21.33 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 其差异主要源于

NBC 第二相 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 形成, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 的 TEC 较高使得 NBC 的 TEC 急剧升高, 与 BZCYYb 电解质 ($9.78 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 的失配率超 2 倍, 易引发界面剥离。NCC 和 NSC 因结构稳定更适配电解质。微观形貌分析显示, X 位离子半径直接影响层状结构完整性。如图 1d 所示, NCC 呈现均匀片状形貌, 层间堆叠有序, 得益于 Ca^{2+} 平衡的晶格应力^[14]; 如图 1e 所示, NSC 则出现碎块化薄片, 因 Sr^{2+} 引发层间应力不均导致断裂; 而 NBC 因 Ba^{2+} 过大的半径使结构完全坍塌, 形成不规则颗粒(图 1f)。三者孔隙分布也不同: NCC

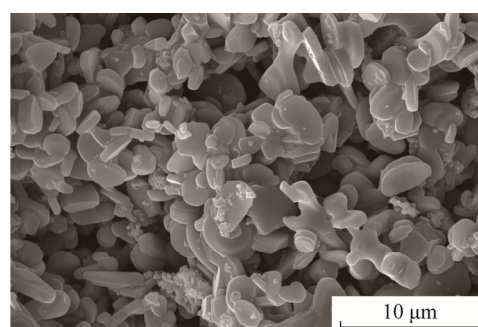
孔隙均匀, NSC 随机分布, NBC 多为闭孔。离子半径递增导致层状结构从完整到局部碎裂直至全面瓦解, 凸显其对材料稳定性的关键调控作用。

2.3 材料的电导率分析

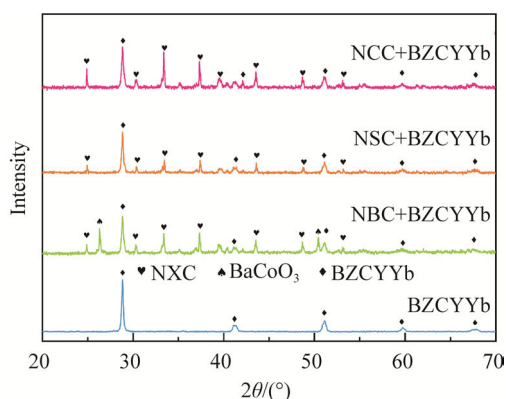
$\text{Na}_{0.15}\text{Sr}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (NSC) 的电导率特性如图 2 所示。在 500°C 测试条件下, 干燥空气中的电导率达到 $38.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这一数值显著高于 NCC 和 NBC, 表明 Sr^{2+} 的引入对材料导电性能具有优化作用, 与目前较先进的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 材料的 600°C 的近 $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率相比较低, 但也



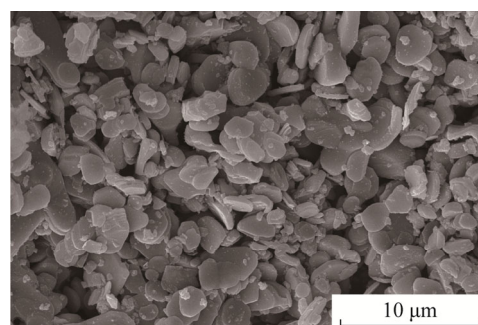
(a) XRD patterns of the NXC series materials



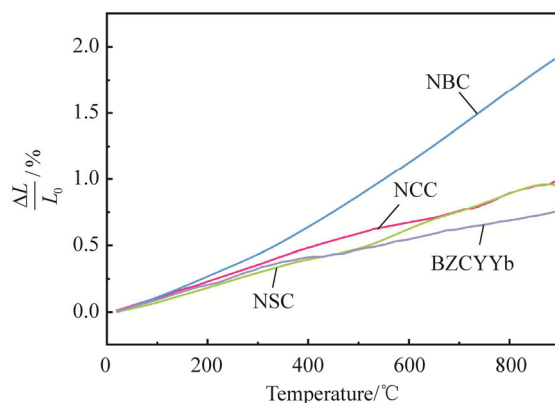
(d) Microscopic morphology of NCC



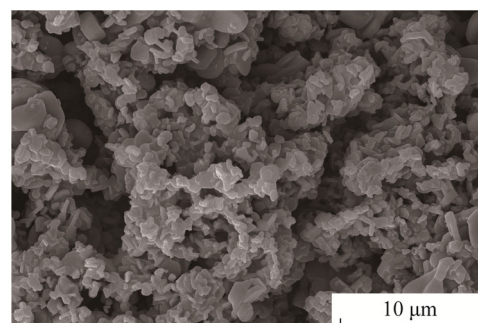
(b) XRD patterns of NXC-BZCYYb composites sintered at 1100°C



(e) Microscopic morphology of the NSC



(c) TECs of the NXC series materials



(f) Microscopic morphology of the NBC

图 1 NXC 系列材料的结构、性能与微观形貌

Fig. 1 Structure, properties and micromorphology of NXC series materials

满足目前氧电极的要求^[15]。从结构角度看, Sr^{2+} 的离子半径在 3 种碱土金属离子中处于中间值, 这使得材料的层间距达到一个理想平衡^[16]。这一特定尺寸既保证了 $[\text{Sr}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 导电层中 Co—O—Co 键的合理键角, 维持了良好的电子传导通道, 又提供了适当的层间距, 有利于氧离子传输^[17]。

值得注意的是, 在湿度变化时, NSC 的电导率表现出独特的稳定性。当湿度从干燥条件增至 80% H_2O 时, 电导率仅下降 3.1% (从 $38.8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降至

$37.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 这种微弱的湿度依赖性表明材料中的电子传导占主导地位。同时, 在 5% H_2O 气氛下的温度依赖性测试显示, 从 700 $^{\circ}\text{C}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$, 电导率从 $57.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降至约 $34.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这一变化趋势符合半导体特性, 但整体数值仍显著高于其他体系。450 $^{\circ}\text{C}$ 时 NSC 电导率斜率增大, 可能因高温下晶格膨胀促进 Na^+ 迁移, 或 H_2O 分解的 H^+ 参与传导, 抑或氧空位增多增强离子输运, 表明导电机理由单一离子传导转向混合传导机制。

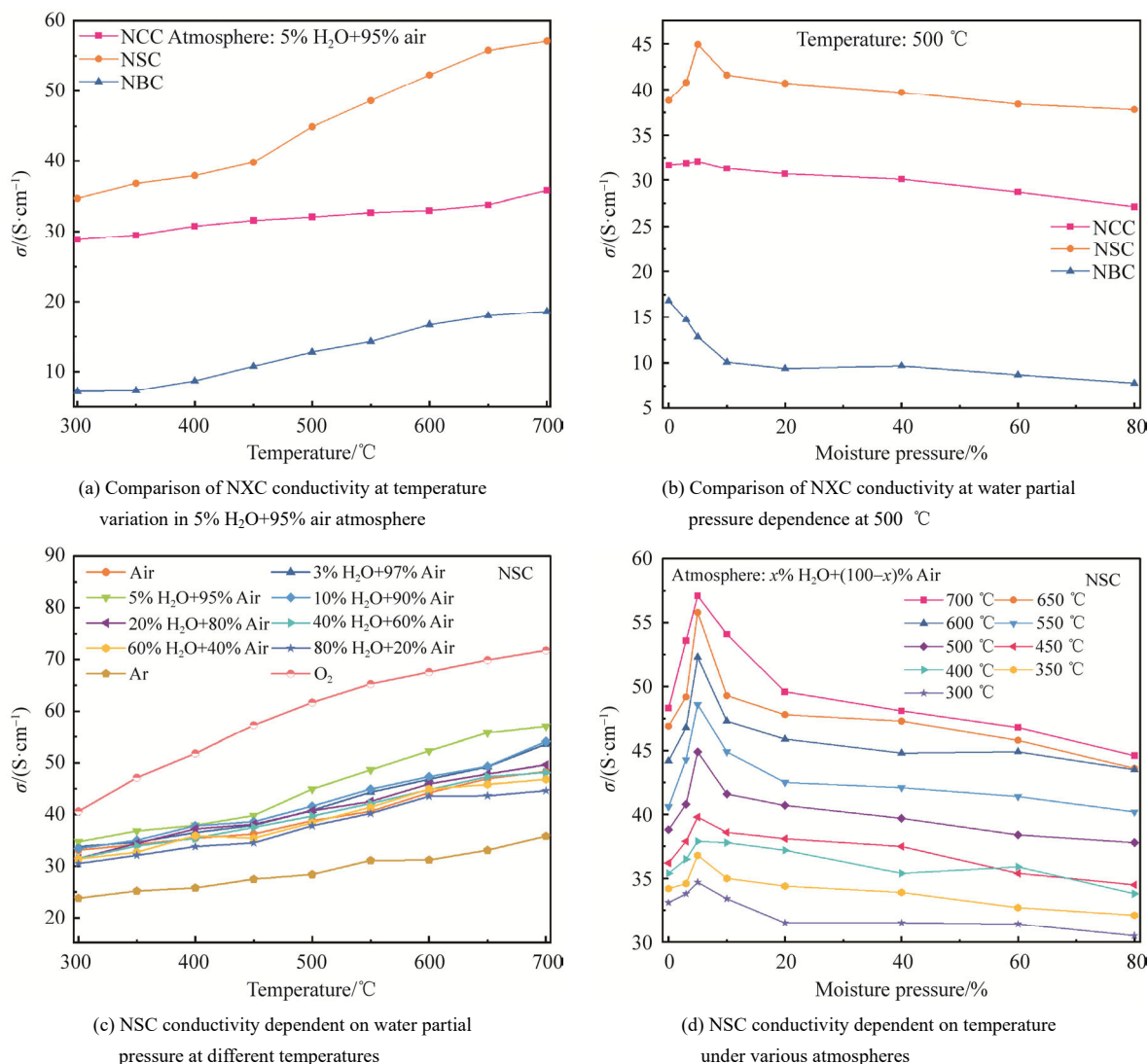


图 2 NXC 与 NSC 材料在不同气氛、温度及水分压下的电导率性能

Fig. 2 Conductivity of NXC and NSC materials under different atmospheres, temperatures and water partial pressures

这些数据特征说明, Sr^{2+} 的引入创造了一个特殊的结构环境^[17]: 适中的层间距既维持了电子传导网络的完整性, 又可能为质子传输提供了潜在通道。这种双重可能性使得 NSC 在宽温域和不同湿度条件下都能保持较高的电导率水平, 展现出优异

的综合性能。

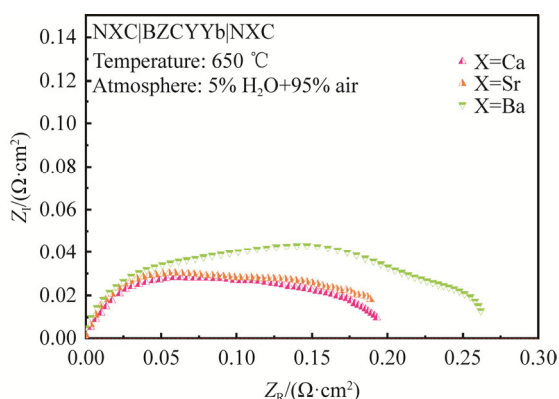
2.4 对称电池电化学性能分析

2.4.1 对称电池阻抗随温度变化分析 在 $\text{NXC}|\text{BZCYYb}|\text{NXC}$ 对称电池体系中, NCC、NSC 和 NBC 三种电极材料在 650 $^{\circ}\text{C}$ 和 550 $^{\circ}\text{C}$ 下的极化电阻(R_p)

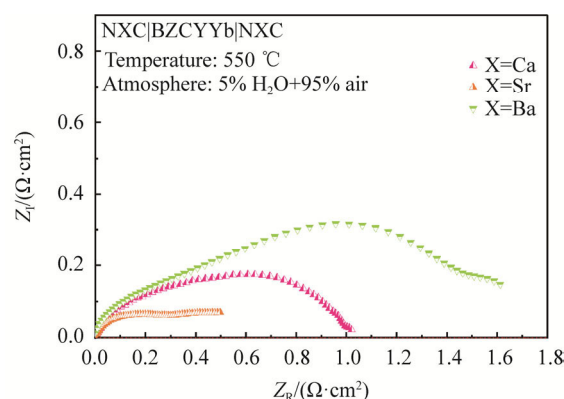
如图 3a 和图 3b 所示, 反映了不同碱土金属元素 (Ca、Sr、Ba) 对材料电化学性能的影响。通过对比 NCC 和 NBC 的数据, 可以更清晰地分析 NSC 的性能变化规律及其与材料结构的关系。

在 650 °C 时, NCC 和 NSC 的 R_p 均为 $0.190 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 NBC 的 R_p 为 $0.252 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明在较高温度下, Ca 和 Sr 掺杂的电极材料具有相近的电荷传输能力, 而 Ba 掺杂材料的性能稍差。当

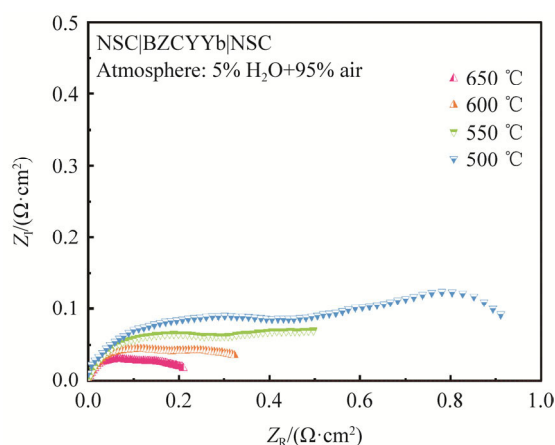
温度降至 550 °C 时, NSC 的 R_p 上升至 $0.590 \Omega \cdot \text{cm}^2$, NCC 上升至 $0.968 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 NBC 的 R_p 则大幅增加至 $1.635 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这一趋势说明, NSC 在低温下的性能衰减较 NCC 和 NBC 更为缓慢, 其 R_p 随温度降低的增幅明显小于其他 2 种材料。这种差异可能与 Sr^{2+} 的半径介于 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 之间有关^[18], 使得 NSC 的晶格结构在温度变化时保持较好的稳定性, 从而维持较低的极化阻抗。



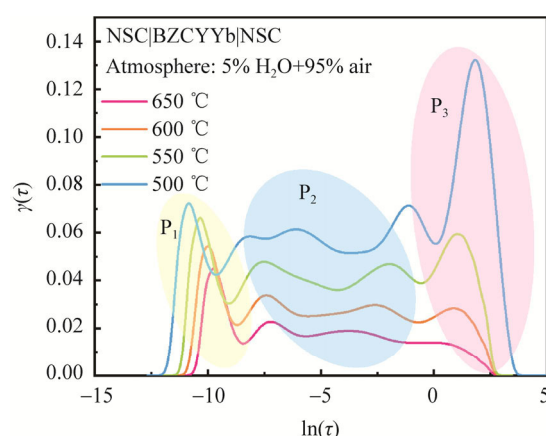
(a) EIS of NXC symmetric cells at 650 °C



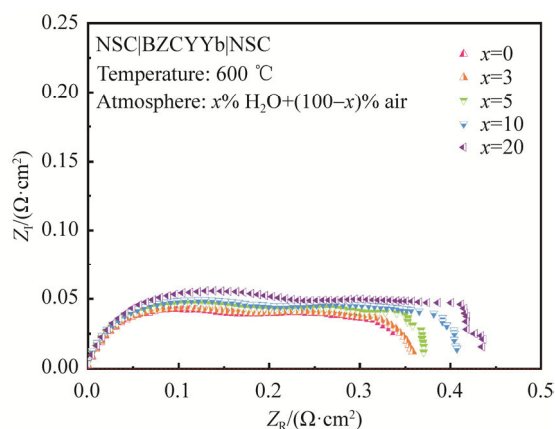
(b) EIS of NXC symmetric cells at 550 °C



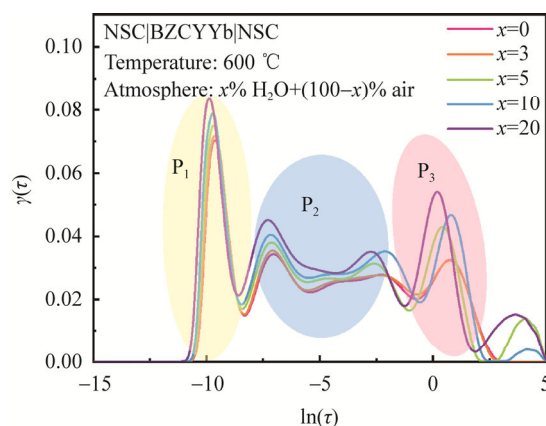
(c) EIS analysis of NSC symmetric cells at variation temperature



(d) DRT analysis of NSC symmetric cells at variation temperature



(e) EIS analysis of NSC symmetric cells at variation water partial pressure



(f) DRT analysis of NSC symmetric cells at variation water partial pressure

图 3 NXC 对称电池的电化学阻抗谱及分布弛豫时间分析

Fig. 3 EIS and distribution of relaxation times analysis of NXC symmetric cells

进一步分析 NSC|BZCYYb|NSC 对称电池的 R_p 随温度的变化和其他弛豫时间分布(DRT)如图 3c 和图 3d 所示,可以发现其在 500~650 °C 范围内的性能变化规律。650 °C 时 R_p 为 $0.190 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 600 °C 时上升至 $0.323 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 550 °C 时为 $0.590 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 500 °C 时进一步增至 $0.911 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这些数据表明, NSC 的 R_p 随温度降低呈指数增长趋势,符合电极反应的热激活特性。

除了温度的影响,湿度对 NSC 电极性能的影响也值得关注。实验数据如图 3e 和图 3f 显示,在 NSC|BZCYYb|NSC 体系中, R_p 随 H_2O 含量的变化呈现先降低后升高的趋势。在干燥空气条件下, R_p 为 $0.372 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 当 H_2O 含量增加至 3% 时, R_p 降至最低值 $0.329 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 5% H_2O +95% 空气时略升至 $0.358 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 10% H_2O +90% 空气和 20% H_2O +80% 空气时 R_p 进一步增加至 $0.398 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.435 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这一现象表明,适量的水蒸气(3%~5%)有助于降低 NSC 的极化阻抗,而过高的湿度反而会劣化其性能。可能的机制是,低湿度条件下,水分子在 BZCYYb 电解质表面解离生成质子(H^+),增强了质子传导,从而降低了界面电阻;而高湿度条件下,过量水分子可能占据电极活性位点,阻碍氧吸附/解离过程,抑制氧还原反应^[19];同时过多的水分子占据质子传导路径,阻碍了质子的有效迁移,使得三相界面长度缩短,从而影响了电化学性能。在图 3f DRT 分析中, P3 峰随水分压先降后升,源于低水分压促进质子传导,而高水分压导致质子排斥和界面阻塞, 5% H_2O +95% 空气时质子迁移与氧空位达到最优平衡,使弛豫阻力最小。

从材料结构的角度分析, NSC 系列材料的性能差异主要源于碱土金属元素($\text{X}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba)的离子半径和电子结构对错配层状结构的影响。NSC 的优异性能可能与其适中的 Sr^{2+} 半径有关,该尺寸既能维持 $[\text{X}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层与 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层的稳定堆叠,又不会引起过大的晶格应变。相比之下, Ca^{2+} 半径较小,可能导致层间键合过强,限制了氧空位的迁移;而 Ba^{2+} 半径过大,可能引起晶格畸变,增加氧离子传输的能垒。此外, Sr^{2+} 的电子结构可能更有利于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原反应,从而提升电极的 ORR 活性。

在错配层状结构中, $[\text{X}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层主要负责电子、质子和离子传导,而 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层则与氧的吸附解离密切相关^[17]。NSC 中 Sr^{2+} 的尺寸可能优化了这两类层的耦合,使得氧空位和电子能够协同传输,

从而降低整体极化阻抗。相比之下, NCC 中较小的 Ca^{2+} 可能导致 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层过于致密,阻碍氧离子扩散^[20];而 NBC 中过大的 Ba^{2+} 可能破坏 $[\text{X}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层的连续性,降低电子导电性。这种结构-性能关系进一步解释了为何 NSC 在宽温度范围内均表现出优于 NCC 和 NBC 的电化学性能。

综合来看, NSC 的极化阻抗随温度降低而增加,但其增幅小于 NCC 和 NBC,说明 NSC 在宽温域内具有更好的稳定性。在湿度影响方面,适量的水蒸气(3%~5%)能够优化 NSC 的性能,但过高湿度会导致 R_p 上升。这些现象与 NSC 的错配层状结构及其 Sr^{2+} 的独特性质密切相关,体现了材料组成对电化学性能的精细调控作用。

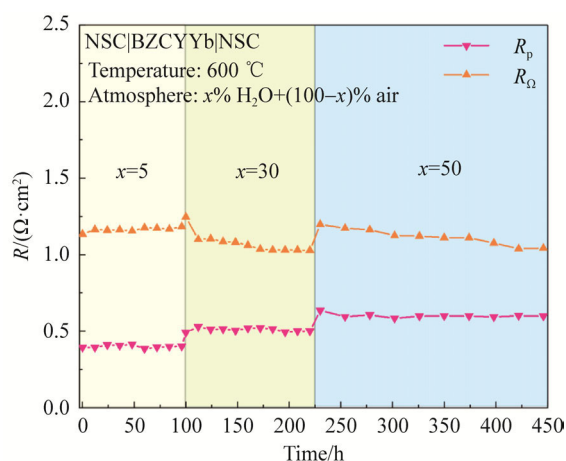
2.4.2 对称电池稳定性和微观形貌分析

NSC 材料在长期运行过程 R_p 变化如图 4a 所示。在 5% H_2O +95% 空气气氛下,该材料的极化阻抗从初始 $0.393 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 缓慢上升至 $0.491 \Omega \cdot \text{cm}^2$,增幅约 25%,显示出良好的初始稳定性。随着气氛改变至 30% H_2O +70% 空气,材料表现出独特的自适应特性,极化阻抗先升至峰值后回落至 $0.635 \Omega \cdot \text{cm}^2$,同时欧姆电阻从 $1.246 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $1.028 \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明材料界面接触性能得到改善^[21]。在 50% H_2O +50% 空气气氛下,材料展现出显著的自修复能力,极化阻抗呈现先上升后下降的非单调变化,最终稳定值较初始仅上升 52%,同时欧姆电阻持续从 $1.198 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $1.042 \Omega \cdot \text{cm}^2$,导电性能得到持续优化。

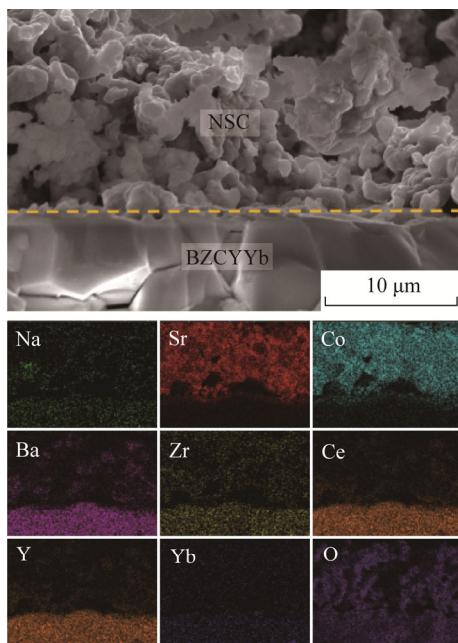
实验数据充分验证了 NSC 材料在不同湿度条件下的稳定性能。在 5% 水分压环境下,经过 100 h 运行后极化阻抗仅增长 2%,从 $0.393 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 微增至 $0.401 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 30% 水分压条件下,极化阻抗波动范围始终控制在 $\pm 4\%$ 以内。即使在 50% 高湿度条件下,极化阻也能先缓慢下降后稳定在 $0.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右,展现出优异的稳定性恢复能力。

NSC 对称电池表现出优异的长期稳定性,其性能优势主要源于独特的界面形貌特征。图 4b SEM 分析表明, NSC 电极与 BZCYYb 电解质形成了均匀致密的界面接触,片层结构呈现规则的定向排列且厚度更薄,这种微观形貌显著增强了界面机械结合强度,同时优化了气体扩散通道的连续性。EDS 元素分布证实界面处未发生 Sr 元素迁移, Na-Sr 协同作用有效稳定了界面结构。材料的稳定性与性能密切相关:致密的界面接触降低了界面电阻,规则的片层排列提供了连续的电荷传输路径,而均匀

的孔隙分布确保了气体扩散效率^[22]。



(a) Stability of NSC|BZCYYb|NSC symmetric cells at 600 °C under various atmospheres



(b) Microstructure and EDS elemental mapping of NSC symmetric cells

图 4 NXC 与 NSC 对称电池的电化学稳定性及微观形貌与元素分布

Fig. 4 Electrochemical stability, microstructure and elemental distribution of NSC and NSC symmetric cells

2.4.3 全电池性能分析 经上文分析, 选用了 NXC 系列材料中具有最佳电导率、催化活性和稳定性的 NSC 材料作为 NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb 全电池的氧电极, 进行了后续测试。

NSC 全电池在 5% H_2O +95%空气气氛下 400~650 °C 温度范围内的电化学性能如图 5a~图 5c 所示。开路电压呈现先升高后降低的非单调变化, 650 °C 时为 1.026 V, 600 °C 升至 1.073 V, 550 °C

达到峰值 1.099 V, 500 °C 略降至 1.093 V。这种变化规律与 BZCYYb 电解质的质子传导特性及电极过程的热力学/动力学竞争密切相关^[23]: 高温区间(550~650 °C)电压上升源于质子电导率增强抑制电子泄漏, 以及氧空位浓度优化促进氧吸附和解离; 而低温区间(400~500 °C)的轻微下降则可能由界面退化或浓差极化导致。功率密度随温度降低呈单调下降趋势, 从 650 °C 的 1273 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降至 400 °C 的 91.4 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这与极化阻抗(R_p)从 0.052 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增至 3.2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 直接相关, 反映了氧还原反应动力学的显著恶化。在不同温度区间, 反应控制步骤呈现明显差异: 高温区(600~650 °C) R_p 增幅 102%, 主要受电荷转移过程控制; 中温区(500~550 °C)增幅 254%, 表面交换过程阻力上升; 低温区(400~500 °C)增幅 550%, 体相扩散和气体传输成为主导限制因素。DRT 分析显示, P2 峰随温度升高快速增大, 表明其对应的高频过程对温度敏感, 活化能较高。P1 和 P3 峰增长较慢, 可能对应低频过程, 受温度影响较小。这种差异说明 NSC 电池的极化损耗主要来自高温下电荷转移动力学的限制, 而低温性能下降则与气体传输或氧还原过程缓慢更相关。NSC 的优异性能得益于其层状结构特性: Sr^{2+} 的大离子半径扩大了层间距, 增强了 $[\text{X}_2\text{CoO}_3-\delta]$ 层质子-氧离子协同传输效率和 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层氧分子的吸附和解离能力, 且 $\text{Sr}-\text{O}$ 键相较于 $\text{Ca}-\text{O}$ 键较低的键能, 促进了 $[\text{X}_2\text{CoO}_3-\delta]$ 层的氧空位快速传输。

在图 5d 600 °C 稳定性测试中, 电池初始功率密度为 1070 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 0.54 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 外加电流密度下稳定运行 166 h 后功率密度降至 541 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (降幅 49.4%), 但电池在稳定性测试 38 h 时由于实验原因氢气流量降为 0, 电压也随之降低, 后重新通入氢气, 电压又重新升为原水平, 这导致了 38 h 时欧姆阻抗和极化阻抗的极速升高。欧姆阻抗从 0.13 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增至 0.33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 显示退化主要集中于欧姆损耗, 而电极反应动力学保持相对稳定。性能衰减可能源于氢电极 Ni 颗粒粗化减少三相界面面积, 以及氧电极层间轻微水合阻碍质子传输^[24]。尽管如此, NSC 在稳定性上仍较为稳定, 如图 5e 所示, 600 °C、5% H_2O +95%Air 气氛下从 44~144 h 极化阻抗从 0.28 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增长到了 0.37 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 增长率为 0.09 $\Omega\cdot\text{cm}^2/100\text{ h}$, 展示了 NSC 材料的较好稳定性。

NSC 展现出了较好的性能和稳定性, 在 650~

400 °C 温度区间功率密度分别为 1273、1095、704、362、170 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 91 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，高于 LSCF|BZCYYb|Ni-BZCYYb 全电池^[25]在 600 °C 的 $570 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在 $0.54 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的外加电流密度下稳定运行 165 h，证明了其作为 H-SOFC 氧电极材料的潜力。值得注意的是，NSC 材料在不同温度区间的性能表现揭示了其独特的结构-功能关系^[26]：高温下优异的电荷转移特性源于优化的层间传输通道；中温区稳定的表面交换过程得益于质子传导辅助机制；而低温性能受限则主要来自体相扩散和气

体传输阻力。这种温度依赖性的反应机制为后续材料优化提供了明确方向，特别是针对低温区间的性能提升。同时，长期运行中表现出的欧姆主导退化模式也提示界面工程和电极微观结构优化的重要性。总体而言，NSC 材料通过 Sr^{2+} 掺杂实现了层状结构优化，氧的吸附解离主要发生在 $[\text{CoO}_{2-\delta}]$ 层， $[\text{X}_2\text{CoO}_{3-\delta}]$ 层为辅助传导层，Sr—O 键的低键能促进了电子和质子的传输，成功平衡了电化学活性与结构稳定性，为开发中低温 H-SOFC 氧电极提供了新的材料设计思路。

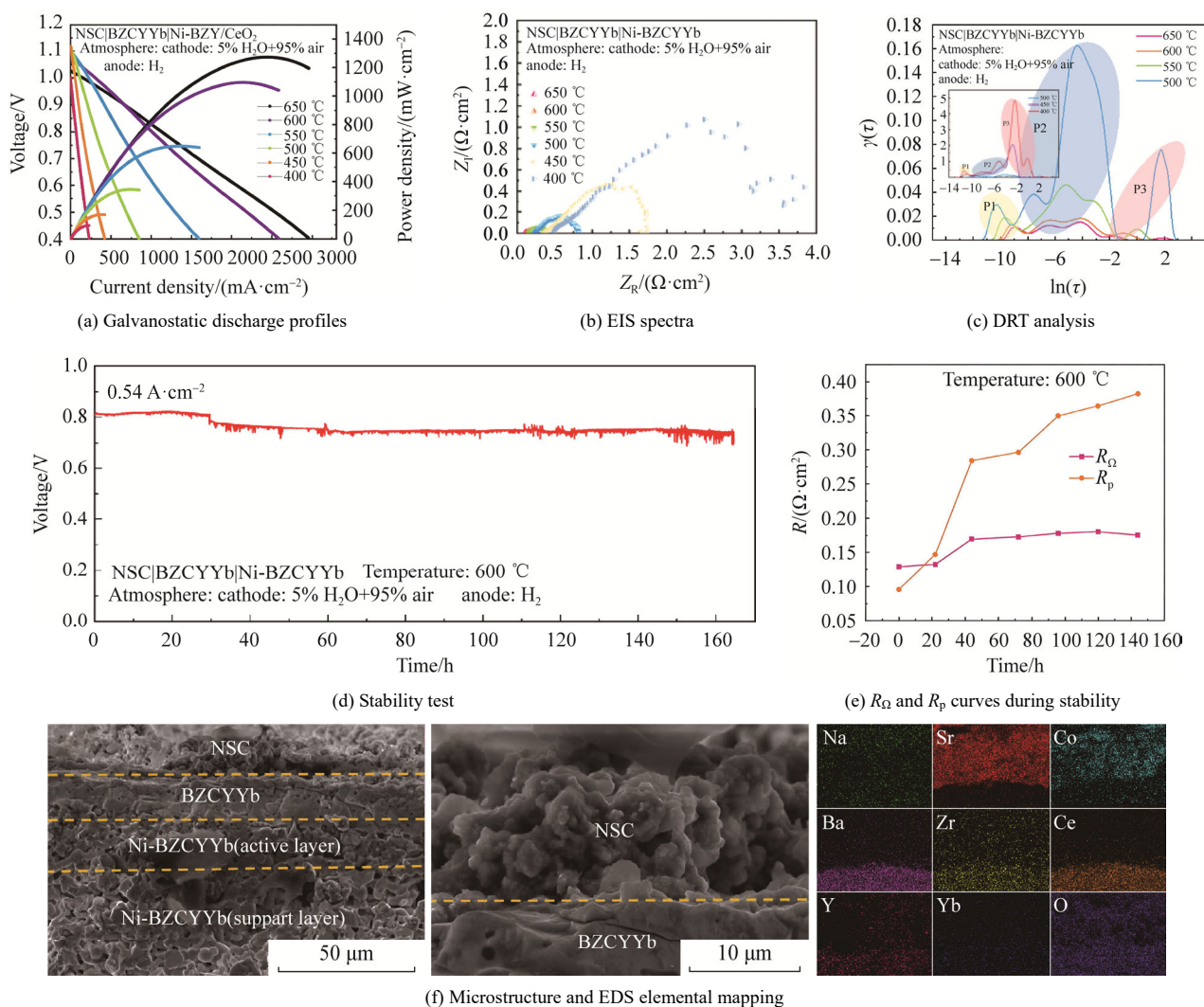


图 5 NSC 全电池电化学性能与结构表征

Fig. 5 Electrochemical performance and structural characterization of NSC full cells

3 结论

为探索 Ca、Sr、Ba 对 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 氧电极的 ORR 催化活性影响，提升其低温下电化学性能，本工作采用甘氨酸法合成了错配型层状结构氧

电极 $\text{Na}_{0.15}\text{X}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (NXC, X=Ca、Sr、Ba 简称 NCC、NSC 和 NBC) 全系列材料，探究了 Ca、Sr、Ba 元素对材料晶体结构及电化学性能等的影响。层状结构氧电极材料的晶体结构调控与电化学性能优化，是中低温固体氧化物电池领域的研究热点，

相关研究表明^[27], 合理的元素掺杂的可有效改善层状氧电极的离子传导效率与催化稳定性。其中, $\text{Na}_{0.15}\text{Sr}_{0.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ 表现出最佳的电化性能 and 稳定性。在 700 °C、5% H_2O +95%空气气氛下电导率为 $57.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。NSC 对称电池在 650~500 °C 温度区间表现出最低的极化阻抗[面积比电阻(ASR)分别为 0.190、0.323、0.590、0.911 $\Omega\cdot\text{cm}^2$], 且展现出优异的长期稳定性; 这一特性在 NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb 全电池测试中得到进一步验证: 在 650~500 °C 工作温度下分别获得 1273、1095、704 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 362 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率密度, 并在 0.54 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 外加电流密度下稳定运行了 165 h, 表现出良好的稳定性。因此, 三重导电型层状结构 NSC 材料是中低温固体氧化物电池具应用前景的氧电极材料。

参考文献:

- [1] 高维广, 武可, 岳亮, 等. 固体氧化物燃料电池应用前景分析[J]. 锅炉制造, 2025(2): 48–50.
GAO Weiguang, WU Ke, YUE Liang, et al. Boil Manuf, 2025(2): 48–50.
- [2] KIM J, SENGODAN S, KWON G, et al. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. ChemSusChem, 2014, 7(10): 2811–2815.
- [3] GU C Y, WU X S, CAO J F, et al. High performance Ca-containing $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.75$) cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(43): 23422–23432.
- [4] TIAN Y F, LI J, LIU Y Y, et al. Preparation and properties of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ as novel oxygen electrode for reversible solid oxide electrochemical cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2018, 43(28): 12603–12609.
- [5] KIM C, LEE H, JANG I, et al. $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ triple conductor for boosting electrode efficiency for proton conducting fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(8): 5499–5506.
- [6] LEE J I, PARK K Y, PARK H, et al. Triple perovskite structured $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-\delta}$ oxygen electrode materials for highly efficient and stable reversible protonic ceramic cells[J]. J Power Sources, 2021, 510: 230409.
- [7] LEE T H, PARK K Y, KIM N I, et al. Robust $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode material and its degradation prevention operating logic for intermediate temperature-solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2016, 331: 495–506.
- [8] SAMSON A J, SØGAARD M, VAN NONG N, et al. Enhanced electrochemical performance of the solid oxide fuel cell cathode using $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [J]. J Power Sources, 2011, 196(24): 10606–10610.
- [9] URUSOVA A, BRYUZGINA A, SOLOMAKHINA E, et al. Assessment of the Y-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ as cathode material for proton-conducting fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2023, 48(59): 22656–22670.
- [10] SAQIB M, CHOI I G, BAE H, et al. Transition from perovskite to misfit-layered structure materials: A highly oxygen deficient and stable oxygen electrode catalyst[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(4): 2472–2484.
- [11] 冷志忠. 基于质子传导型固体氧化物电解池的Fe基钙钛矿氧电极的性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2023.
LENG Zhizhong. Study on the properties of Fe based perovskite oxygen electrode based on proton-conducting solid oxide electrolysis cells[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2023.
- [12] YAO P H, ZHANG J, QIU Q Y, et al. A dual modification strategy of highly active catalytic cathode for proton-conducting solid oxide fuel cell with Ni-doped $\text{PrBaFe}_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ [J]. J Power Sources, 2024, 606: 234591.
- [13] QI J Y, LIU C H, LI S Q, et al. Enhancing the catalytic activity of $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskite with $\text{BaCoCo}_{3-\delta}$ modification as an electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2024, 71: 259–267.
- [14] CONSTANTINESCU G, RASEKH S, TORRES M A, et al. Effect of Sr substitution for Ca on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric properties[J]. J Alloys Compd, 2013, 577: 511–515.
- [15] SHIMADA H, YAMAGUCHI Y, SUMI H, et al. Enhanced $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathode performance by modification of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte surface in protonic ceramic fuel cells[J]. Ceram Int, 2021, 47(11): 16358–16362.
- [16] TORRES M A, COSTA F M, FLAHAUT D, et al. Significant enhancement of the thermoelectric performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric materials through combined strontium substitution and hot-pressing process[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1186–1192.
- [17] SHIMIZU Y, HAYASHI K, MIYAZAKI Y. Sr-substitution effects on crystal structure and thermoelectric properties of misfit layered cobaltate, $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]\text{CoO}_2$ [J]. Solid State Sci, 2024, 152: 107536.
- [18] LENKA R K, PATRO P K, VIVEK P, et al. Comparative investigation on the functional properties of alkaline earth metal (Ca, Ba, Sr) doped $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxygen electrode material for SOFC applications[J]. J Alloys Compd, 2021, 860: 158490.
- [19] COPPIETERS T, WALLANT S, GRAJKOWSKI F, LIU B, et al. Understanding temperature stability of surface cation dopants on LSCF electrodes[J]. ECS Trans, 2023, 111(6): 2435–2443.
- [20] MELIT F, BOUNAR N, SHAIKH S P S, et al. An investigation and analysis of structural and electrochemical properties of highly ionic conductive $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-\delta}$ electrolyte for SOFC applications[J]. Chem Pap, 2023, 77(5): 2697–2705.
- [21] JAFARI M, YADOLLAHI FARSANI F, GRIMM F. Calcium (Ca) substitution for strontium (Sr) in $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$: Stability and electrochemical performance in IT-SOFC cathodes[J]. Electrochim Acta, 2025, 518: 145662.
- [22] YURCHENKO M V, ANTONOVA E P, TROPIN E S, et al. Adjusting electrochemical properties of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ as SOFC cathode by controllable $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ additions[J]. Ceram Int, 2023, 49(13): 21485–21491.
- [23] VAFAEENEZHAD S, SANDHU N K, HANIFI A R, et al. Development of proton conducting fuel cells using nickel metal support[J]. J Power Sources, 2019, 435: 226763.
- [24] 吕秀清, 孙海珍, 安静, 等. 直接甲烷固体氧化物燃料电池 Ni-BZCYYb 阳极的抗积炭性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2023, 51(4): 519–527.
LU X, SUN H, AN J, et al. J Fuel Chem Technol, 2023, 51(4): 519–527.
- [25] 田长安, 蔡铜祥, 刘俊亮, 等. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 超细粉体的溶胶凝胶-自燃烧法制备及其性能表征[J].稀有金属材料与工程, 2008, 37(S1): 485–488.

TIAN C A, CAI T X, LIU J L, et al. Rare Metal Mater Eng, 2008, 37(S1): 485–488.

- [26] LI M, HUA B, PU J, et al. Electrochemical performance and carbon deposition resistance of M-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (M = Pd, Cu, Ni or NiCu) anodes for solid oxide fuel cells[J]. Sci Rep, 2015, 5: 7667.

- [27] 陈婷, 刘魁, 郑国柱, 等. 可逆固体氧化物电池氧电极材料氧表面交换系数测定及研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(10): 2727.

CHEN T, LIU K, ZHENG G Z, et al. Determination and research progress of oxygen surface exchange coefficient of oxygen electrode materials for reversible solid oxide cells [J]. J Chin Ceram Soc, 2023,

51(10): 2727.

作者贡献声明:

王自贤: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿

金炜涛: 软件使用、分析/综合数据并推导结论

宋瑞卿: 调查研究、数据管理、提供资源

袁建松: 验证、绘制图表、获取资助、项目管理

庞恒熙: 监督指导、审阅与修订

周娟: 提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Performance of Triple-Conducting Na_{0.15}X_{2.85}Co₄O_{9-δ} Oxygen Electrode

WANG ZiXian, JIN Weitao, SONG Ruiqing, YUAN Jiansong, PANG Hengxi, ZHOU Juan

(School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Extended Abstract

Introduction Proton-conducting solid oxide fuel cells (H-SOFCs) require highly active oxygen electrodes to enhance their electrochemical performance and stability at intermediate and low temperatures. However, conventional oxygen electrode materials often suffer from high thermal expansion coefficients and insufficient catalytic activity at reduced temperatures, making them unsuitable for H-SOFC applications. Misfit-layered oxides (MLOs) can offer a promising solution due to their unique structural and catalytic properties. In this study, a series of Na_{0.15}X_{2.85}Co₄O_{9-δ} (X=Ca, Sr, Ba; abbreviated as NCC, NSC, and NBC) materials were synthesized by a glycine-nitrate combustion method. These materials possess a misfit-layered structure ([X₂CoO_{3-δ}] and [CoO_{2-δ}] layers), which reduces their thermal expansion coefficients and enhances the catalytic activity of oxygen electrodes at intermediate and low temperatures. Among the Na_{0.15}X_{2.85}Co₄O_{9-δ} materials, NSC exhibits the optimum performance (*i.e.*, an electrical conductivity of 57.1 S·cm⁻¹ at 700 °C in 5% (in volume fraction) H₂O atmosphere, and an area-specific resistance (ASR) of 0.19 Ω·cm² at 650 °C in an NSC|BZCYYb (BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ})|NSC symmetric cell, with only a ~2% increase in ASR after 100 h at 600 °C). In a full-cell test with NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb, the oxygen electrode achieves power densities of 1273 mW·cm⁻² and 362 mW·cm⁻² at 650 °C and 500 °C, respectively, and demonstrates a stable operation for 165 h at a constant current density of 0.54 A·cm⁻² at 600 °C. This work demonstrates that the misfit-layered Na_{0.15}Sr_{2.85}Co₄O_{9-δ} material has a significant promising application in H-SOFCs.

Methods In this study, three materials of the misfit-layered Na_{0.15}X_{2.85}Co₄O_{9-δ} (NXC, X=Ca, Sr, Ba; abbreviated as NCC, NSC, NBC) system were synthesized by a glycine-nitrate combustion method. These materials featured an alternating stacking structure composed of [X₂CoO_{3-δ}] and [CoO_{2-δ}] layers. The NXC series electrode materials were obtained *via* calcination in a muffle furnace at 800 °C for 2 h, followed by grinding. The intrinsic properties of the materials (*i.e.*, electrical conductivity and thermal expansion coefficient) were characterized. Electrode slurries were prepared *via* grinding the materials, which were then screen-printed onto BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) electrolyte pellets to fabricate NXC|BZCYYb|NXC symmetric cells. These symmetric cells underwent temperature sensitivity, humidity sensitivity, and stability tests. The material with the optimal comprehensive performance was selected to construct NXC|BZCYYb|Ni-BZCYYb full cells. The full cells were characterized by current density-voltage measurement, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at 650–500 °C, and relaxation time (DRT) analysis.

Results and discussion Among the three materials, NCC and NSC both exhibit well-formed phases, whereas NBC produces a significant amount of the secondary phase BaCoO_{3-δ}. The thermal expansion coefficients (TECs) of NCC and NSC are relatively low, while that of NBC is notably higher due to the high TEC of the secondary phase. In terms of electrical conductivity, NSC demonstrates the optimum performance among the three materials, achieving 40.8 S·cm⁻¹ at 500 °C in dry air, which is significantly superior to those of NCC and NBC. At 650 °C, the polarization resistances (*R_p*) of NCC and NSC both are 0.190 Ω·cm², while NBC exhibits a higher *R_p* of 0.252 Ω·cm², indicating that Ca- and Sr-doped electrodes possess comparable charge transfer capabilities at elevated temperatures, whereas the Ba-doped material performs slightly worse. Also, NSC displays a superior performance in both humidity sensitivity and stability tests. Based on the analysis above, NSC in the NXC series with the maximum conductivity, catalytic activity, and stability is selected as an oxygen electrode for the NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb full cell for subsequent testing. NSC exhibits excellent performance and stability, delivering power densities of 1273, 1095, 704, 362, 170 mW·cm⁻² and 91 mW·cm⁻² at 650–400 °C. Moreover, it demonstrates a stable operation for 165 h at an applied current density of 0.54 A·cm⁻², confirming its potential as an oxygen electrode for H-SOFCs.

Conclusions This study synthesized a series of misfit-layered Na_{0.15}X_{2.85}Co₄O_{9-δ} (NXC, X=Ca, Sr, Ba; abbreviated as NCC, NSC,

and NBC) oxygen electrode materials by a glycine-nitrate combustion method. The influences of elements Ca, Sr, and Ba on the crystal structure and electrochemical properties were systematically investigated. Among the synthesized materials, $\text{Na}_{0.15}\text{Sr}_{2.85}\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ (NSC) demonstrated optimal electrochemical performance and stability. It exhibited an electrical conductivity of $57.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 700°C in a 5% H_2O +95% air atmosphere. The NSC symmetric cell showed the lowest area-specific polarization resistances (ASR) of 0.190, 0.323, 0.590 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, and 0.911 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ at 650–500 $^\circ\text{C}$, along with excellent long-term stability. These superior characteristics were further confirmed in NSC|BZCYYb|Ni-BZCYYb full-cell tests, achieving high power densities of 1273, 1095, 704, 362 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 650–500 $^\circ\text{C}$, respectively. Moreover, the cell maintained stable operation for 165 h at an applied current density of $0.54 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, demonstrating a remarkable stability. These results indicated that the triple-conducting ($\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$) misfit-layered NSC material could be a highly promising oxygen electrode candidate for intermediate-to-low temperature solid oxide cells.

Keywords proton conductor solid oxide fuel cells; oxygen electrode; alkali metal elements; layered structure