

# La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 钙钛矿结构固体氧化物燃料电池阴极材料的制备与性能研究

杨斐然<sup>1</sup>, 周青军<sup>2</sup>, 李泽朋<sup>1</sup>, 杜明润<sup>1</sup>, 卜凡星<sup>1</sup>

(1. 中国民航大学理学院, 天津, 300300; 2. 上海理工大学理学院, 上海, 200093)

**摘要** 双碳目标背景下, 新能源材料与技术开发是绿色能源发展面临的主要课题之一, 中低温下 Fe 基钙钛矿结构阴极材料是固体燃料电池阴极材料的潜在热点材料。利用固相反应法, 以 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> 为基质材料, Ca 离子以掺杂方式替换部分 Ba 原子, 实现 Ba、Ca 双离子比例调节, 合成了 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.5$ ) 系列阴极材料, 对其相结构、热膨胀行为、导电性、电催化活性及电池性能进行了系统研究。样品整体为立方钙钛矿结构。La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 与电解质的热膨胀系数具有良好的热匹配性, La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> 呈现最大电导率 187.7 S/cm。Ca 元素掺杂大大提高了 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 作为电极的电池输出功率密度, 且输出功率密度较为稳定, 800 °C 时峰值功率密度达到 595 mW/cm<sup>2</sup>。Ca 离子的掺杂对 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 阴极材料性能起到促进作用, 是中温固体燃料电池阴极候选材料。

**关键词** 新能源材料; 固体燃料电池; 钙钛矿; 掺杂; LaFeO<sub>3</sub>; 阴极性能

**DOI** 10.3969/j.issn.2097-1915.2023.06.016

**中图分类号** TM911.4; TB34 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2023)06-0120-08

## A Study of Preparation and Cathode Properties in La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite Materials for Solid Fuel Cells

YANG Feiran<sup>1</sup>, ZHOU Qingjun<sup>2</sup>, LI Zepeng<sup>1</sup>, DU Mingrun<sup>1</sup>, BU Fanxing<sup>1</sup>

(1. College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;  
2. College of Science, Shanghai University of Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract** Under condition of the dual-carbon target background, the development of new energy materials and technologies is one of the main issues. Fe-based perovskite cathode materials are potential hot materials for cathode materials of solid fuel cells at medium and low temperatures. Taking La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> as matrix materials, Ca ion is doped by replacing some Ba atoms to make the ratio of Ba and Ca double ions adjusted, and a series of cathode materials La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ( $x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.5$ ) are synthesized by a solid state reaction method. And the phase structure, thermal expansion behavior, conductivity, electrocatalytic activity and battery electrode performance are systematically studied. The overall structure of the sample is of cubic perovskite. La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> is characterized by a good thermal compatibility with

**收稿日期**: 2023-04-13

**基金项目**: 天津市自然科学基金(20JCZDJC00160, 21JCQNJC00820); 天津市教委科研计划重点项目(2019ZD19); 中国民航大学实验技术创新基金(2022CXJJ91); 中央高校科研业务费(3122017073)

**作者简介**: 杨斐然(1996-), 男, 湖北孝感人, 硕士生, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: yh\_kobebryant@126.com

**通信作者**: 李泽朋(1979-), 男, 山东泰安人, 副教授, 博士, 研究方向为光电材料性能与应用。E-mail: li\_zepeng@163.com

**引用格式**: 杨斐然, 周青军, 李泽朋, 等. La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 钙钛矿结构固体氧化物燃料电池阴极材料的制备与性能研究[J]. 空军工程大学学报, 2023, 24(6): 120-127. YANG Feiran, ZHOU Qingjun, LI Zepeng, et al. La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite Materials for Solid Fuel Cells[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2023, 24(6): 120-127.

the thermal expansion coefficient of electrolyte. The maximum conductivity of La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> is 187.7 S/cm. The Ca doping is to greatly improve the output power density of cell with La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> as electrode to make the output power density stable relatively, and the peak power density reaches 595 mW/cm<sup>2</sup> at 800 °C. The doping of Ca ion can promote the performance of La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> cathode material, and such doping material is a good candidate material for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SoFC)cathode.

**Key words** new energy materials; solid fuel cell; Perovskite; doping; LaFeO<sub>3</sub>; cathode performance

能源和环境是人类社会生存和发展的基础。如今,随着人口的日益增长及人类生活质量不断提高,人们对于能源的需求量逐年递增。随着传统能源的日益枯竭,提高能源利用效率开发和开发新型清洁能源被提上了日常议题,同时,“双碳”目标背景下,大力开展新能源技术的开发与推广是能源领域研究和应用主要课题<sup>[1]</sup>。固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFCs)相比于其他电池具有以下特点:电化学过程不受卡诺循环的限制,比内燃机更加简单高效;不存在电极腐蚀和电解液泄露等问题;燃料适应性较强,可使用氢气、甲烷、碳氢化合物甚至固态碳等为燃料,清洁无污染;能量转换效率高,运行过程中产生大量热能,使用热电联供装置可以进一步提高综合效率(>70%)<sup>[2-4]</sup>。因此,固体氧化物燃料电池是未来能源发展的主要方向之一。近年来,人们广泛研究了钴基钙钛矿 ABO<sub>3</sub> 型结构 SOFC 阴极材料,但钴基钙钛矿结构阴极材料存在热膨胀系数高、稳定性差等缺点,因此探寻中低温下(600~800 °C)性能优异的无钴基材料成为 SOFC 阴极研究的新方向,其中 Fe 基钙钛矿结构材料研究成为无钴钙钛矿阴极材料的选择之一<sup>[5-9]</sup>。

LaFeO<sub>3</sub> 是铁基钙钛矿结构阴极材料的热点研究基体材料,Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup>之间具有强烈的超交换相互作用,研究人员通过 A 位掺杂、B 位掺杂开展了一些系列 SOFC 性能研究,并得到了系列结构性能变化<sup>[10-12]</sup>。例如,Gomma 等<sup>[13]</sup>研究了 K 掺杂对 LaFeO<sub>3</sub> 结构的影响。Wang 等<sup>[14]</sup>研究了一系列 Sr 掺杂的 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 化合物的磁化行为。他们发现,Sr<sup>2+</sup>掺杂影响铁离子之间强大的反铁磁耦合的稳定性,并导致在 300 K 出现顺磁到铁磁相变。Pan 等<sup>[15]</sup>优化了 Sr 掺杂 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 可逆固体氧化物燃料电池的电极。Lenka 等<sup>[16]</sup>研究了不同碱土金属(Ca、Sr、Ba)掺杂对 Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 氧电极材料综合性能的影响。同时,多元素掺杂对结构和性能进行优化设计也是掺杂改性研究内容之一。对 LaFeO<sub>3</sub> 钙钛矿结构进行 Ba 离子和 Ca 离子掺杂引起的离子掺杂、局域晶格扭曲和氧空位也会引起其作为电池电极的性能发生改变,并可以进一步优化和设计。Yao 等<sup>[17]</sup>详细探究了 Ca、Ba 掺杂 Pr-

Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoCuO<sub>5+δ</sub> 作为 SOFC 阴极材料的可能性。当前,在 LaFeO<sub>3</sub> A 位进行 Ba、Ca 元素双掺杂,通过调整比例,观察 LaFeO<sub>3</sub> 钙钛矿结构变化并研究其阴极性能,对进一步认识、开发 SOFC 阴极材料具有重要价值。

本文以 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> 为基质材料,以 Ca 离子掺杂方式,实现 Ba、Ca 双离子比例调节,利用固相反应法合成了 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.25, 0.4, 0.5)(LBCF) 系列阴极材料,对其相结构和电池阴极特性进行了系统研究。Ca 离子掺杂使立方钙钛矿结构发生畸变,更有利于改善阴极材料的性能,LBCF 与电解质的热膨胀系数具有良好的热匹配性,La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> 呈现最大电导率 187.7 S/cm。Ca 元素掺杂大大提高了 LBCF 作为电极的电池输出功率密度,且输出功率密度较为稳定,800 °C 时峰值功率密度达到 595 mW/cm<sup>2</sup>。Ca 离子的掺杂对 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> 阴极材料性能都起到促进作用,是较好的中低温固体氧化物燃料电池阴极候选材料。

## 1 实验部分

### 1.1 LBCF 阴极材料的制备及对称电池组装

本文中 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (LBCF) 阴极材料采用固相反应法进行制备。所需试剂有 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, 均为分析纯。典型制备工艺过程如下,根据其化学计量比称量所需各种试剂药品,与无水乙醇混合后,置于球磨罐中球磨 5 h。球磨完毕后,将样品转移至烧杯并干燥。烘干后的样品,研磨压片,在空气气氛环境下进行 2 次煅烧,第 1 次煅烧温度为 1 000 °C,时间为 8 h,目的是充分煅烧形成钙钛矿相;第 2 次煅烧温度为 1 200 °C,时间为 12 h,目的是改变晶格常数和晶胞参数。有文献指出,发生畸变的钙钛矿结构,由于处于相变过程,其电子传输特性也会提升<sup>[18]</sup>。第 2 次煅烧前,用粉末压片机将粉末压制成规格分别为直径 13 mm、厚度 1 mm 的圆薄片和直径 6 mm、厚度 4~5 mm 的圆柱体,其中圆薄片用于测试样品电导率,圆柱用于测试样品的热膨胀系数 TEC。煅烧完毕,不

用于电导率和 TEC 测试的样品加无水乙醇磨细收集,用于其它性能测试。

将制备的阴极材料与电解质材料组合成阴极|电解质|阴极状三明治态结构对称电池,如图 1(a)所示,在 1 000 °C 的温度条件下煅烧 2 h,用于测试样品的面比电阻 ASR。对称电池的电解质材料选择广泛使用的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC),采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP 法)制备得到。SDC 制备所需药品有: $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.90%, 国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.5%, Aladdin Industrial Corporation)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (99.5%, 国药集团化学试剂有限公司)。与对称电池结构相似,单电池由阳极层、电解质支撑体层及阴极层组成,也呈三明治态结构,如图 1(b)所示,用于测试单电池的功率密度。阳极材料 NiO-SDC 同样用 GNP 法制备。

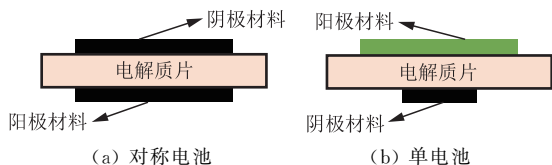


图 1 燃料电池结构示意图

## 1.2 LBCF 阴极材料表征及电池性能测试

采用丹东方圆仪器有限公司的 DX-2000 型 X 射线衍射仪对样品结构表征,靶材为 Cu 靶,利用波长为 0.154 18 nm 的  $\text{Cu-K}_\alpha$  线作为射线源,扫描角度介于  $20^\circ \sim 80^\circ$  的范围之内,角度步长为  $0.02^\circ$ ,滞留时间 0.2 s。采用德国 NETZSCH DIL 402C 型热膨胀仪对样品进行热膨胀性能进行测试,以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  标样作为基准,在高纯空气进行测试,空气流速为 60 mL/min,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,在  $30 \sim 1\,000^\circ\text{C}$  测试温度范围对圆柱型试样进行测试。采用 Van der Pauw 四电极法对阴极材料的电导率进行测试。利用电化学工作站对对称电池进行极化性能测试,测试的交流电压的幅值为 10 mV,频率范围为 0.1 Hz~100 kHz,每隔  $50^\circ\text{C}$  进行数据记录,在  $600 \sim 800^\circ\text{C}$  的测试温度范围进行测量。采用氢气发生器、电阻炉及电化学工作站,利用伏安线性扫描法进行单电池的伏安特性及输出功率测试。测试温度为  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ ,扫描速率为 50 mV/s,电压梯度为 10 mV,每隔  $50^\circ\text{C}$  记录数据,以空气作为氧化剂,氢气作为燃料。

## 2 结果与分析

阴极材料样品 LBCF 的 X 射线衍射 XRD 图谱如图 2(a)所示,由 XRD 图谱可知,对母体材料  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$  进行 Ca 元素掺杂之后,在 Ca 掺杂比例较低时,LBCF 为立方钙钛矿结构(空间群为

$\text{Pm-3m}$ ),当 Ca 掺杂比例达到 0.5 时( $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$ ),样品的 XRD 图谱在(110)处出现不属于立方钙钛矿结构的衍射峰,如图 2(b)所示。根据分析,该峰属于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (空间群为 R-3c)的(104)衍射峰,这可能是由于 Ca 离子半径( $r = 0.100\text{ nm}$ )与 Ba 离子半径( $r = 0.134\text{ nm}$ )存在明显差别,导致有部分 Fe 析出。说明 Ca 掺杂比例增大可能不利于 LBCF 形成单一均匀纯相。

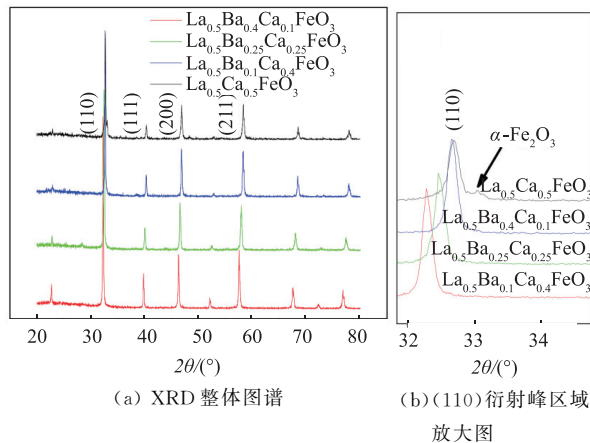


图 2 LBCF 系列阴极材料 XRD 图谱

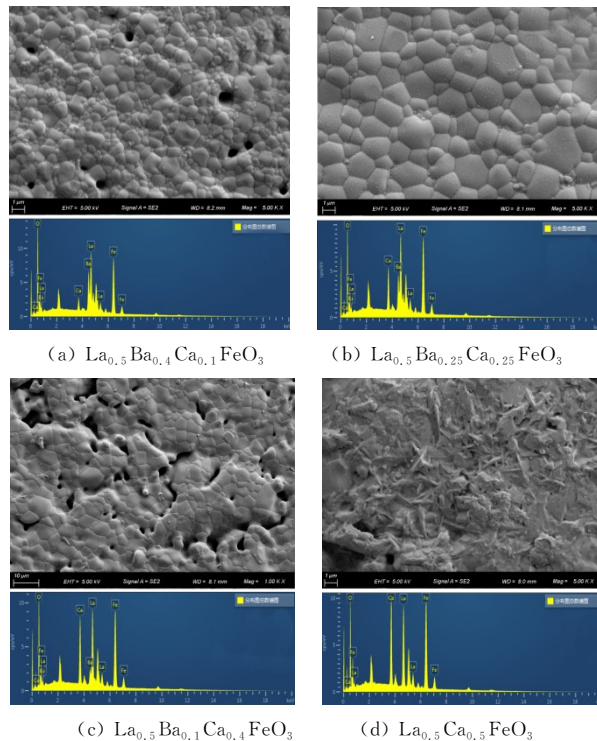


图 3 LBCF 系列样品微观形貌和 EDS 能谱图

图 3 为 LBCF 系列微观形貌和 EDS 能谱图,可以发现掺杂 Ca 较少的  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$  样品较为致密,晶粒大小在微米级别。随着 Ca 掺杂量增加,粒径逐渐呈现条状,并出现较多孔隙。且随 Ca 掺杂量增大,颗粒尺寸逐渐增大。这可能与 Ca 半径接近 La( $r = 0.106\text{ nm}$ )而 Ba 半径远大于 La 有关,基体  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$  为立方钙钛矿结构(空间群  $\text{Pm-3m}$ ),Ca 掺杂使样品呈现更疏松的结构<sup>[19]</sup>。

根据图 3(c) 计算得到分布图总能谱图如表 1 所示。对比发现,La、Ba、Ca、Fe、O 原子比接近 5 : 4 : 1 : 10 : 20,根据电中性原则,该样品化学式为 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>FeO<sub>2</sub>。以此类推,由能谱图 3(d)、

(g)、(h) 得到样品化学式分别为 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeO<sub>1.5</sub>、La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>2</sub> 和 La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>FeO<sub>2</sub>。可以发现氧原子含量偏低,这可能与煅烧过程中发生氧损失有关。

表 1 LBCF 系列样品分布图总能谱图

样品	La 占比/%	Ba 占比/%	Ca 占比/%	Fe 占比/%	O 占比/%
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	13.60	8.87	2.54	24.72	50.27
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.25</sub> FeO <sub>3</sub>	14.36	6.48	6.85	27.21	45.09
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ca <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub>	13.52	2.56	10.03	25.87	48.02
La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub>	13.34		12.64	26.62	47.40

在燃料电池使用过程中,阴极材料与电解质组合之间拥有相近的热膨胀系数是确保 SOFC 经过多次热循环能够保持组件之间不起翘、开裂和剥落,并且可以保证 SOFC 在工作环境下可以循环稳定地运行的前提。为了探究 LBCF 的热膨胀性能,探究其作为电池阴极循环使用的可能性,对其热膨胀性能进行了测试,图 4 给出了 LBCF 样品在 30~1 000 °C 温度范围内的热膨胀曲线。

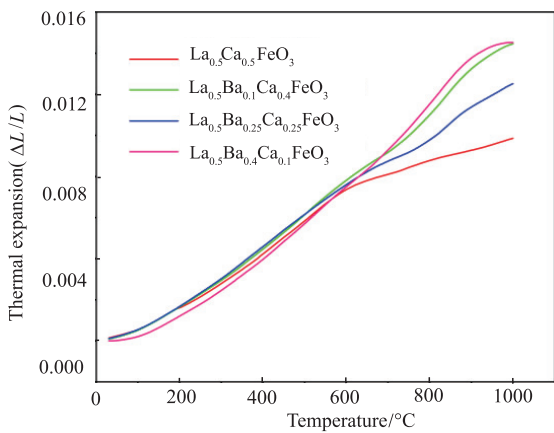
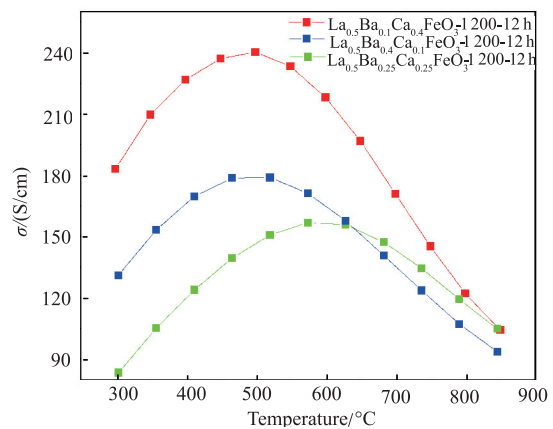


图 4 LBCF 系列样品在空气气氛下 30~1 000 °C 范围内的热膨胀曲线

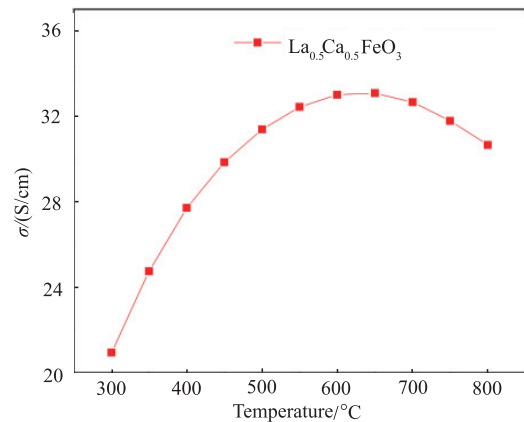
LBCF 系列样品在低温范围内其热膨胀曲线表现为近线性的行为,曲线平滑不存在明显拐点。当温度进一步升高,样品的热膨胀系数降低。可能是随着 Ca 掺杂比例的提升,晶体内有铁氧化物逸出,Fe 离子从 +4~+3 价态,由高温下晶格氧的热诱导释放会减少,使得热膨胀系数降低。<sup>[20]</sup> 在高温区间内(>600 °C),LBCF 系列阴极材料的热膨胀系数随 Ca 元素掺杂含量的提高逐渐下降,Ca 掺杂比例达到 0.5 时,样品热膨胀系数为 10×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>。这表明 Ca 元素的掺杂可以有效改进材料的热膨胀系数,对降低阴极材料的热膨胀系数具有积极作用。

对 LBCF 系列样品在温度变化时的电导率进行测量,温度范围为 30~800 °C,图 5 给出了 LBCF 系列样品电导率随温度的变化曲线。从图 5 可以看出,4 种不同 Ca 离子掺杂量的 LBCF 材料的电导率都具有相似的变化趋势。在某一特征温度前,LBCF 的电

导率随温度升高而增加,温度升高特征温度附近电导率达到最大值,之后电导率便随着温度进一步升高而降低,这说明 LBCF 材料存在 2 种导电机制,随温度变化 LBCF 出现由半导体导电向金属导电行为转变的过程。Ca 离子掺杂比例为 0.1、0.25、0.4、0.5 时的电导率随温度变化的特征温度分别为 500 °C、550 °C、500 °C 和 650 °C,其中掺杂比例为 0.5 时 LBCF 特征温度最高。在特征温度之前,LBCF 导电机制为小极化子跳跃导电。温度高于特征温度时,电导率由于高温导致的晶格氧损失而降低<sup>[21]</sup>。



(a) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0.1, 0.25, 0.4)



(b) La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub>

图 5 LBCF 系列阴极材料在空气气氛下 300~800 °C 电导率曲线

在 LBCF 系列样品中,平均离子半径最高的样品具有最高电导率数值。除掺杂比例为 0.5 的样

品,其他系列样品在 700 °C 和 800 °C(典型的 SOFC 阴极操作温度)下,电导率随着 Ca 掺杂量的提升而增大,这一趋势与文献中报道类似<sup>[22]</sup>。这也说明,对于给定的 Ca 离子掺杂浓度,LBCF 样品电导率随着阳离子尺寸无序度的增加而降低。表 2 给出了 LBCF 系列样品电导率随温度变化的数值,对比 Ca 离子掺杂含量为 0.25 和 0.4 的两个样品电导率,可以发现在 500 ~ 800 °C 范围内,La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> 样品的电导率变化更小,说明 La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub> 样品的电导率数值更稳定。同时,对比各温度下各掺杂比例样品的电导率可以发现,含 Ca 元素掺杂样品的电导率均高于基体材料 LaFeO<sub>3</sub> 的电导率<sup>[23]</sup>,这表明 Ca 元素的掺杂对提升样品的电导率具有积极的作用。因此,适量 Ca 掺杂使 LBCF 电导率特征温度升高,小极化子跳跃机制起作用的范围增大,有潜力成为高温燃料电池阴极材料的备选。

表 2 LBCF 系列样品在不同温度时电导率 单位:S/cm

Ca 在组分 中比例 <i>x</i>	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
0.10	131.1	169.6	178.9	157.6	123.6	93.7
0.25	82.1	121.9	148.4	153.2	132.3	103.2
0.40	174.6	216.0	229.0	207.9	162.9	116.5
0.50	21.5	28.4	32.1	33.8	33.44	31.4

在特征温度之前,小极化子跳跃机制起主要作用的温度范围内,电导率随温度增加遵循如下关系:

$$\sigma = \frac{C}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

式中: $E_a$  为激活能; $k$  为玻尔兹曼常数; $C$  为依赖于材料的载流子浓度<sup>[24]</sup>。将 LBCF 系列样品特征温度前电导率随温度变化绘制  $\log\sigma T$  与  $\frac{1000}{T}$  图线,得到 LBCF 系列样品电导率的阿伦尼乌斯曲线,如图 6 所示。

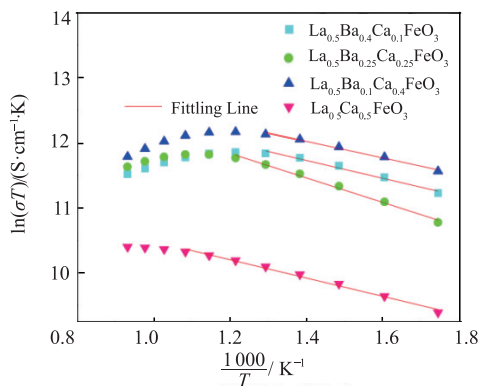
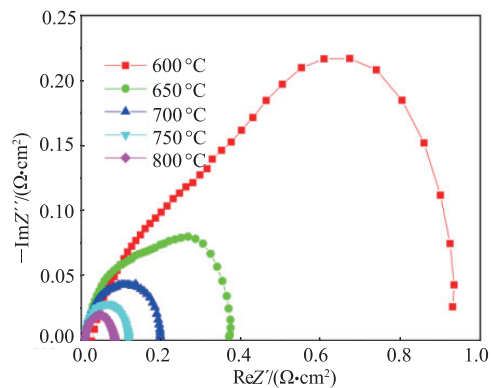
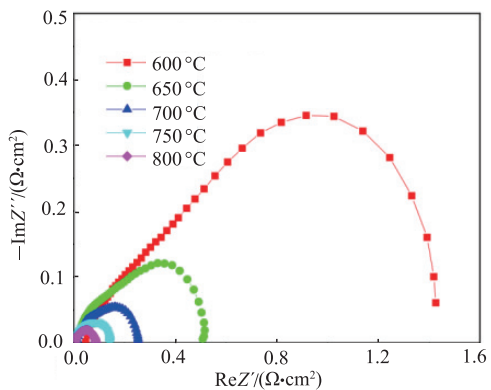


图 6 LBCF 系列材料特征温度前电导率的 Arrhenius 曲线  
通过拟合图 6 中 LBCF 系列样品  $\ln\sigma T$  与

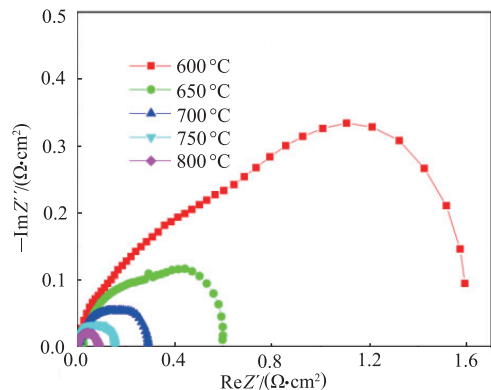
$\frac{1000}{T}$  图线,得到不同 Ca 离子掺杂比例(0.1、0.25、0.4、0.5)样品的电导率活化能为 36.6, 24.3, 21.6, 22.9 kJ/mol。



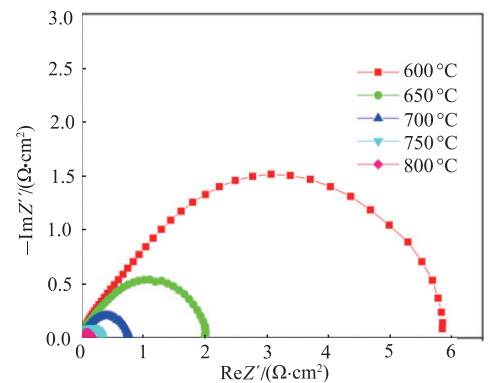
(a) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>



(b) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>



(c) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub>



(d) La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub>

图 7 LBCF 系列阴极材料在 600~800 °C 下 ASR 图谱

表 3 600~800 °C 时,LBCF 系列样品在空气气氛中的 ASR  
单位:Ω·cm<sup>2</sup>

样品	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.4</sub> Ca <sub>0.1</sub> FeO <sub>3</sub>	0.231	0.136	0.095	0.061	0.047
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.25</sub> Ca <sub>0.25</sub> FeO <sub>3</sub>	0.284	0.152	0.104	0.064	0.045
La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ca <sub>0.4</sub> FeO <sub>3</sub>	1.592	0.598	0.294	0.155	0.089
La <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub>	1.161	0.678	0.383	0.208	0.112

以 SDC 为电解质,以 LBCF 系列样品为电极制作了对称电池,在 600 °C~800 °C 的温度范围内,测试了 LBCF | SDC | LBCF 对称电池的电化学阻抗性能,并分析其作为电极使用时的面比电阻(ASR),如图 7 所示。如图可发现,该系列样品的 ASR 均随温度升高而降低,说明 LBCF 系列样品随温度升高氧化还原能力增强。这主要是因为测试温度升高,LBCF 系列样品内部气体扩散、电荷迁移及反应速率加快,因此整体阻抗降低。计算得到 800 °C 下,LBCF 系列样品的面比电阻 ASR 分别为 0.047 Ω·cm<sup>2</sup>, 0.045 Ω·cm<sup>2</sup>, 0.089 Ω·cm<sup>2</sup> 和 0.112 Ω·cm<sup>2</sup>,掺杂比例为 0.25 和 0.1 的 LBCF 样品阻抗较小。表 3 给出了 LBCF 系列阴极材料样品在整个测试中的 ASR 数值。同一温度下,LBCF 系列阴极材料样品 ASR 的总体变化趋势表现为随 Ca 元素掺杂含量呈升高趋势;同一掺杂比例下,随温度面比电阻降低。掺杂比例为 0.5 的 LBCF 样品,ASR 相对较大,可能与 Ca 掺杂量 0.5 时,可能与出现铁氧化物的析出有关,析出的铁氧化物影响了样品整体 ASR 值。

对测试温度与 ASR 值进行线性拟合,得到 LBCF 系列阴极材料 ASR 的阿伦尼乌斯曲线,如图 8 所示。通过计算,得到 LBCF 系列阴极材料极化阻抗谱的活化能分别为 123.7 kJ/mol, 123.1 kJ/mol, 128.9 kJ/mol 和 136.4 kJ/mol。

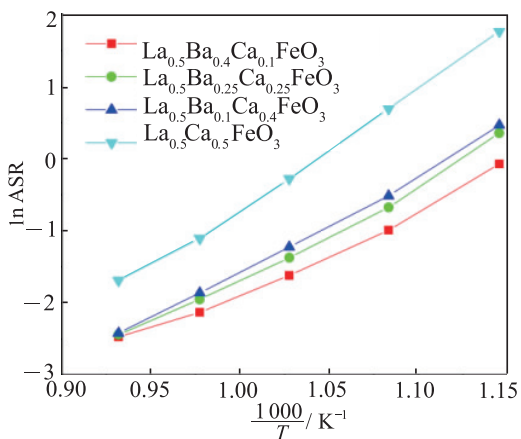
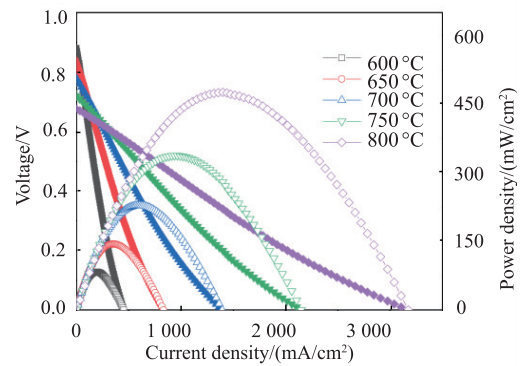
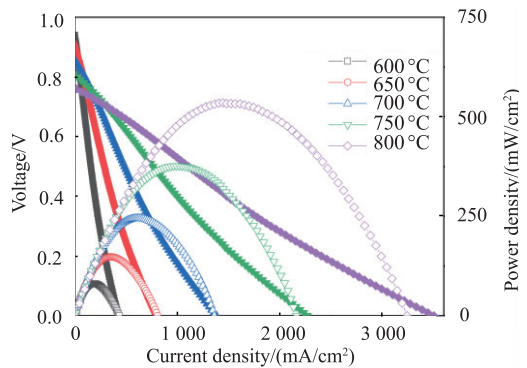


图 8 LBCF 系列材料 ASR 的 Arrhenius 曲线图  
以 NiO-GDC 为阳极,LBCF 为阴极,SDC 为电

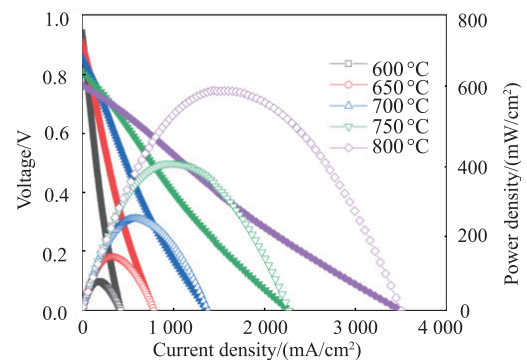
解质,在 600~800 °C 测温条件下使用静止空气作为氧化剂和氢气作为燃料,测试了 LBCF 系列阴极材料单电池工作状态下的输出功率。图 9 为 LBCF 作为阴极材料时的电池 I-V 和 I-P 曲线,表 3 给出了各系列阴极样品及各温度下的单电池功率数值。由图 8 可以看出,随温度升高,电化学反应速率加快,系统内部离子的传输效率提高,单电池的输出功率增大。在 800 °C 时,LBCF (x=0.1, 0.25, 0.4, 0.5) 系列阴极单电池最大功率密度分别为 476, 535, 595 和 499 mW/cm<sup>2</sup>。结合 LBCF 阴极材料的 XRD、极化阻抗及输出功率密度等参数,可以发现 LBCF 系列氧化物中温条件下受温度影响小,具有良好的功率稳定性,与此同时,其热膨胀系数和电解质材料匹配程度很高,是很有前景的一种 IT-SOFC 阴极材料。



(a) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub>



(b) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.25</sub>FeO<sub>3</sub>



(c) La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub>

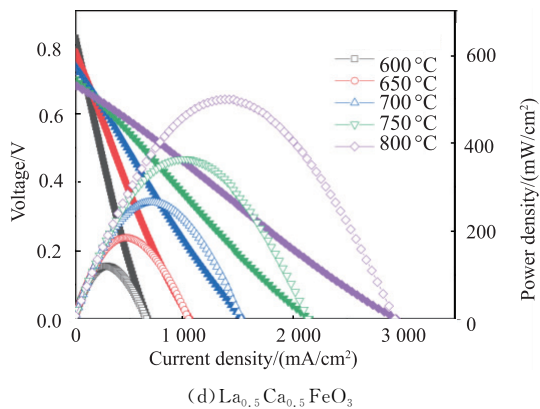


图9 NiO-SDC|SDC|LBCF 单电池在 600~800 °C 温度范围内的伏安特性和功率密度曲线

表4 NiO-GDC|SDC|LBCF 单电池在 600~800 °C 内的功率密度数值 单位:  $\text{mW}/\text{cm}^2$

样品	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$	83	144	229	337	476
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{FeO}_3$	81	148	245	377	535
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$	79	146	248	399	595
$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{FeO}_3$	120	184	229	337	499

### 3 结语

利用固相反应法合成了  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.25, 0.4, 0.5$ ) 系列阴极材料, 对其相结构、热膨胀行为、导电性、电催化活性及电池性能进行了系统研究。总体 LBCF 系列样品具有立方钙钛矿结构, 掺杂 Ca 离子掺杂的样品与 SDC 电解质的热膨胀系数  $12.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  较为相近, 且随温度升高, 热膨胀系数下降, 表现出了良好的热匹配性。高温电导率随 Ca 掺杂比例的提升电导率增加,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$  呈现最大电导率 ( $187.7 \text{ S}/\text{cm}$ )。同一温度下,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  系列阴极材料样品面比电阻的总体变化趋势表现为随 Ca 元素掺杂含量增加呈升高趋势; 同一掺杂比例下, 随温度面比电阻降低。掺杂量为 0.25 的  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{FeO}_3$  在测试温度范围内 ASR 值最低 ( $0.045 \Omega/\text{cm}^2$ )。单电池性能表明: Ca 元素的掺杂大大提高了其作为电极材料电池的输出功率密度, 且输出功率密度较为稳定,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$  作阴极时在 800 °C 其峰值功率密度达到  $595 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。总体来看, Ca 离子的掺杂对  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  阴极材料各方面性能都起到促进作用,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.25, 0.4, 0.5$ ) 系列材料都有望作为 IT-SOFC 阴极候选材料。

### 参考文献

- [1] 包航. 基于固体氧化物燃料电池的低浓度瓦斯燃料阳极重整过程与清洁利用研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2022.
- [2] 孙克宁. 固体氧化物燃料电池 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.
- [3] 隋智通, 隋升, 罗冬梅. 燃料电池及其应用 [J]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 94-119.
- [4] 衣宝廉. 燃料电池-高效、环境友好的发电方式 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 122-123.
- [5] YAMAZOE N, TERAOKA Y. Oxidation Catalysis of Perovskites-Relationships to Bulk Structure and Composition (Valency, Defect, etc) [J]. Catalysis Today, 1990, 8(2): 175-199.
- [6] FIERRO J L G, TEJUCA L G. Non-Stoichiometric Surface Behaviour of  $\text{LaMO}_3$  Oxides as Evidenced by XPS [J]. Applied Surface Science, 1987, 27(4): 453-457.
- [7] PENA M A, FIERRO J L G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides [J]. Chemical Reviews, 2001, 101(7): 1981-2018.
- [8] CHAVAN S V, SINGH R N. Preparation, Properties, and Reactivity of Lanthanum Strontium Ferrite as an Intermediate Temperature SOFC Cathode [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48: 6597-6604.
- [9] SIMNER S P, BONNETT J F, CANFIELD N L, et al. Development of Lanthanum Ferrite SOFC Cathodes [J]. Power Sources, 2003, 113(19): 1-10.
- [10] LU X Y, YANG Y, DING Y Z, et al. Electrodes for Intermediate-Temperature, Mo-Doped  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$  as Potential Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells [J]. Electrochemical Acta, 2017, 227: 33-40.
- [11] XIA W, LI Q, SUN L, et al. Electrochemical Performance of Sn-Doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  Perovskite as Cathode Electrocatalyst for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835: 155406.
- [12] BU F X, ZHOU Q J, YANG F R, et al.  $\text{O}_2$ -tolerant  $\text{Sr}_2\text{CoTaO}_{6-\delta}$  Double Perovskite Oxide as a Novel Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell [J]. Materials Research Bulletin, 2021, 146: 111624.
- [13] GOMAA M M, SAYED M H, EL-SOUD A M, et al. The Influence of K Substitution on the Structural, Optical and Magnetic Properties of  $\text{LaFeO}_3$  Perovskites [J]. Solid State Communication, 2022,

- 342: 114615.
- [14] WANG Y P, XU Q, HUANG D P, et al. Survey on Electrochemical Properties of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> ± δ ( $x = 0.2$  and  $0.8, \delta > 0$ ) Cathodes Related with Structural Stability under Cathodic Polarization Conditions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (9): 6290-6302.
- [15] PAN B W, MIAO H, LIU F Y, et al. Optimizing La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> Electrodes for Symmetrical Reversible Solid Oxide Cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(29): 11045-11057.
- [16] LENKA R K, PATRO P K, PATEL V, et al. Comparative Investigation on the Functional Properties of Alkaline Earth Metal (Ca, Ba, Sr) Doped Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> + δ Oxygen Electrode Material for SOFC Applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860: 154890.
- [17] YAO C G, YANG J X, ZHANG H X, et al. Ca-doped PrBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoCuO<sub>5</sub> + δ ( $x = 0 - 0.2$ ) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells [J]. Ceramics International, 2022, 48(6), 7652-7662.
- [18] 向东, 田圣军, 姜聚慧. 含镧钙铁矿型复合氧化物的制备方法评介 [J]. 郑州轻工业大学学院学报 (自然科学版), 2000, 15(4): 84-86.
- [19] STEVENSON J W, ARMSTRONG T R, CARNEIM R D, et al. Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $m = \text{Sr, Ba, Ca}$ ) [J] Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(9): 2722-2729.
- [20] ZHOU Q J, QU L W, ZHANG T, et al. Preparation and Electrochemical Properties of a La-Doped Pr<sub>2</sub>Ni<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.1</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>4+δ</sub> Cathode Material for an IT-SOFC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153967.
- [21] SHI Y, NI N, DING Q, et al. Tailoring High-Temperature Stability and Electrical Conductivity of High Entropy Lanthanum Manganite for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes [J] Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(5): 2256-2271.
- [22] SHEN Y, WANG F, MA X, et al. SrCo<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> as Potential Cathode Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(18): 7420-7425.
- [23] ORTIZ-VITORIANO N, LARRAMENDI R I, LARRAMENDI R J, et al. Optimization of La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Composite Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(9): 4332-4336.
- [24] LIU J, LEI Y, LI Y, et al. Infiltrated Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub>/La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes towards High Performance Symmetrical Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by an Ultra-Fast and Time-Saving Procedure [J]. Electrochemistry Communications, 2017, 78: 6-10.