

氟掺杂对可逆固体氧化物电池性能的影响及相关动力学研究

李萍^{a,b} 杨琪玉^a 曾婧^a 张然^a 陈秋燕^a 闫飞^{*,a,b}

(^a 华北电力大学(保定) 环境科学与工程系 河北保定 071003)

(^b 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室 华北电力大学(保定) 河北保定 071003)

摘要 可逆固体氧化物电池(RSOC)表现出优异的热力学和动力学性质,被认为是一种很有前途的能量转换装置.制备了两种 RSOC 电极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFC)和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($\text{F}_{0.1}$ -LSFC),对比了 F 掺杂对电池放电和电解性能的影响并对电极表面动力学反应进行探究.研究表明 F 掺杂可降低 B 位元素价态、提高材料氧空位浓度,进而提高电池性能.700 °C, 30% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 燃料下,由 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 的最大功率密度为 $234.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,约为 LSFC 组成的 RSOC 的 1.7 倍.并且在 1.3 V 下,由 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 的电流密度分别为 -245.6 和 $-417.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.此外,通过电极表面动力学分析发现,对于氢氧化反应(HOR), $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 电极反应的速度控制步骤(RDS)主要是电荷转移反应,而 LSFC 电极反应的 RDS 主要是氢气的吸附和解离反应;对于氧还原反应(ORR),RDS 是吸附的氧原子还原成 O^- .

关键词 可逆固体氧化物电池; 镧锶铁钙钛矿; 氢氧化反应; 氧还原反应; 电化学性能

Effect of Fluorine Doping on the Performance of Reversible Solid Oxide Cells and Related Kinetic Studies

Li, Ping^{a,b} Yang, Qiyu^a Zeng, Jing^a Zhang, Ran^a Chen, Qiuyan^a Yan, Fei^{*,a,b}

(^a Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding Campus, Baoding 071003, Hebei, China)

(^b North China Electric Power University, Baoding Campus, Hebei Key Laboratory of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Baoding 071003, Hebei, China)

Abstract Reversible solid oxide cell (RSOC) exhibits excellent thermodynamic and kinetic properties and is considered as a promising energy conversion device. In this work, two types of RSOC electrode materials, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (LSFC) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ ($\text{F}_{0.1}$ -LSFC) are synthesized using the solid-state reaction method, the effects of fluorine doping on the cell discharge and electrolysis performance are discussed. Meanwhile, the electrode surface kinetic reactions are also explored through construction of equivalent symmetrical cells. After fluorine doping, SrF_2 precipitates in $\text{F}_{0.1}$ -LSFC material, resulting in defects in perovskite La sites, which further leads to Coulomb cation exclusion and lattice disorder of FeO_6 octahedron, resulting in expansion of unit cell volume. Moreover, the results also show that fluorine doping can reduce the valence state of B-site elements, increase the concentration of oxygen vacancies, and thereby improve cell performance. The maximum power density of RSOC composed of $\text{F}_{0.1}$ -LSFC at 700 °C with 30% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ as the fuel is $234.3 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, approximately 1.7 times higher than that of RSOC composed of LSFC. And at 1.3 V, the current densities of the RSOC composed of LSFC and $\text{F}_{0.1}$ -LSFC are -245.6 and $-417.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively. The effect of fluorine doping on the catalytic activity of perovskite materials for hydrogen oxidation reaction (HOR) is investigated. The results show that the catalytic activity of perovskite materials for HOR can be improved by fluorine doping. In addition, the electrochemical impedance spectra (EIS) under different hydrogen partial pressures were measured by adjusting the hydrogen partial pressure (p_{H_2}) on both sides of the equivalent symmetrical cells, so as to explore the rate determining step (RDS) of electrode reaction. The results show that the RDS of electrode reaction changes after fluorine doping. For LSFC electrode, the RDS of reaction is mainly hydrogen adsorption and dissociation reaction, while for $\text{F}_{0.1}$ -LSFC electrode, the RDS of reaction is mainly charge transfer reaction. Similarly, the test method of equivalent symmetrical cells is still used for oxygen reduction reaction (ORR) dynamics research. The difference is that the atmosphere on both sides of the cells becomes O_2 . From EIS test results, it can be seen that with the increase of temperature, the polarization resistance (R_p) value of the equivalent symmetrical cell gradually decreases, and the R_p value of $\text{F}_{0.1}$ -LSFC is lower than LSFC, indicating that fluorine doping and increasing the operating temperature can reduce the R_p value, thereby improving the catalytic activity of ORR. It is worth noting that the R_p value of the equivalent symmetrical cell composed of LSFC and $\text{F}_{0.1}$ -LSFC in O_2 atmosphere is lower than that in H_2 atmosphere, indicating that LSFC and $\text{F}_{0.1}$ -LSFC electrode materials are more prone to ORR. On the other hand, the RDS of ORR process

* E-mail: yanfeican@tju.edu.cn

Received September 13, 2023; published November 29, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52102246), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 2023MS144, 2023MS149).

项目受国家自然科学基金(No. 52102246)和中央高校基本科研业务费专项资金(Nos. 2023MS144, 2023MS149)资助.

can be studied from the effect of oxygen partial pressure (p_{O_2}) on EIS of equivalent symmetrical cells. The results show that the RDS of electrode for ORR process is the reduction of oxygen atoms to O^- .

Keywords reversible solid oxide cell; LaSrFeO₃ perovskite oxide; hydrogen oxidation reaction; oxygen reduction reaction; electrochemical performance

1 引言

如今,随着能源危机和环境问题日益严重,使用清洁能源取代传统化石能源已成为当前研究的重点,在可再生能源(如太阳能、风能、潮汐能等)中,氢气,尤其是绿氢,被认为是最有前景的可再生能源^[1-2].可逆固体氧化物电池(RSOC)被认为是生产和使用绿氢的一种极具前途的能量转换装置,可在固体氧化物电解池(SOEC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)两种模式下相互转换^[3].SOEC模式下,电池通过电解水将可再生能源的剩余能量转化为H₂,从而补偿可再生能源固有的间歇性,而生产的H₂可进一步存储用作SOFC模式的燃料^[3-4].因此,构建一种能够在SOFC和SOEC模式之间可逆运行的单电池体系可降低整体系统成本并提高往复效率^[5].

传统的RSOC通常为“三明治”结构,有明确的阴极/电解质和阳极/电解质界面^[6].近些年来,由氧离子导体和半导体材料混合组成的单层片燃料电池具有操作温度低和制备工艺简单等优点受到了广泛的关注^[7-8].氧离子导体的主要作用为传输氧离子,而半导体材料的主要作用为参与电极反应,因此半导体材料起到了传统意义上电极的作用,而氧离子导体起到了电解质的作用^[9].对于单层片燃料电池,氧离子导体通常由传统的电解质材料组成,如Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂(SDC)或SDC-碳酸盐等.由于半导体材料同时参与阳极和阴极反应,因此对半导体材料的结构和活性有较高的要求^[10].在众多电极材料中,具有混合离子和电子导电性(MIEC)和优异氧化还原能力的钙钛矿氧化物(如Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}和La_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃等)被广泛用作RSOC的阳极和阴极材料^[11-12].

在众多钙钛矿电极材料中,La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃(LSFC)表现出优异的氢氧化反应(HOR)/氧还原反应(ORR)催化活性以及高温高湿稳定性,被认为是具有发展潜力的RSOC电极材料^[13-14].相关研究表明,电极材料表面氧空位浓度增加可促进电极HOR和ORR过程,这是由于氧空位是电极反应的活性位点并且起到了迁移氧离子的作用^[15].提高氧空位浓度的方法有很多,比如制造A位缺陷或者B位异价掺杂等^[16-17].此外,阴离子(如F⁻或Cl⁻)取代钙钛矿氧离子也被认为是有效的提高氧空位浓度的方法^[18].Hou等^[19]向La_{0.5}Ba_{0.5}FeO₃钙钛矿阳极中掺杂F离子后发现F离子掺杂可促进氧离子表面交换反应的发生进而促进阳极电催化氧化动力学,当F离子掺杂量为摩尔分数0.1时,电极材料表现出最佳的催化活性.因此,本文采用F离子掺杂策略制备

La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}F_{0.1}O_{2.9}(F_{0.1}-LSFC)钙钛矿材料,并探究F离子掺杂对电极材料结构和表面性质以及反应动力学的影响.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和微观形貌

LSFC和F_{0.1}-LSFC粉末的X射线衍射(XRD)图如图1a所示,两个材料均有钙钛矿(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃)和Ruddlesden-Popper结构(SrLaFeO₄)特征峰出现,同时F掺杂后有SrF₂峰出现.通过局部放大图发现,F掺杂后钙钛矿特征峰向小角度偏移,说明晶格尺寸增大.由于F⁻半径(0.133 nm)小于O²⁻半径(0.14 nm),F掺杂后钙钛矿晶格尺寸理论上应该减小.而推测结果与实际存在差异,主要原因在于F掺杂后材料有SrF₂出现,导致Sr位点存在缺陷,进一步导致FeO₆八面体的库仑阳离子排斥和晶格无序,从而使晶胞体积发生膨胀^[20-21].随后,为了探究电极材料在氢气气氛下的稳定性,LSFC和F_{0.1}-LSFC粉末分别在700℃氢气气氛下还原2h,并对还原后的样品粉末进行XRD表征(图1b).结果发现还原后钙钛矿和Ruddlesden-Popper结构特征峰并未发生明显变化,而SrF₂峰强度减弱,这可能由于部分SrF₂发生还原并进入钙钛矿体相中^[22].通过局部放大图可以发现,钙钛矿在32°左右的特征峰向大角度偏移,证实了上述推论,即Sr和F进入到钙钛矿体相从而减小了晶胞尺寸.此外,从图1c可以看出,在LSFC和F_{0.1}-LSFC中均检测到La、Sr、Co、Fe和O元素.随着F的加入,在684 eV附近观察到一个弱峰,这是F 1s信号峰,从F 1s放大谱图可以看出,F 1s特征峰在684.6 eV,小于文献报道的SrF₂的F 1s结合能(685 eV),表明在F_{0.1}-LSFC中的F并未全部形成SrF₂,结合XRD分析可知,一部分F应该成功进入了钙钛矿晶格中并取代了O的位置,而另一部分F则与Sr结合形成SrF₂.F_{0.1}-LSFC粉末的微观形貌如图1d所示,从扫描电子显微镜(SEM)图中可以看出固相混合法制备的颗粒尺寸大致为0.5~1 μm.

2.2 X射线光电子能谱(XPS)分析

LSFC和F_{0.1}-LSFC表面Co的XPS谱图如图2a,2b所示,Co表现出Co³⁺和Co²⁺两个价态.通过对比Co³⁺和Co²⁺含量发现,F掺杂可降低Co³⁺含量,进而降低Co元素的平均价态(图2e).对于LSFC,Co的平均价态为2.56,而F掺杂后,Co的平均价态降至2.43.类似地,从Fe的2p轨道XPS谱图(图2c,2d)可以看出,Fe在LSFC钙钛矿中有3种价态,分别为Fe⁴⁺、Fe³⁺和Fe²⁺,随着F

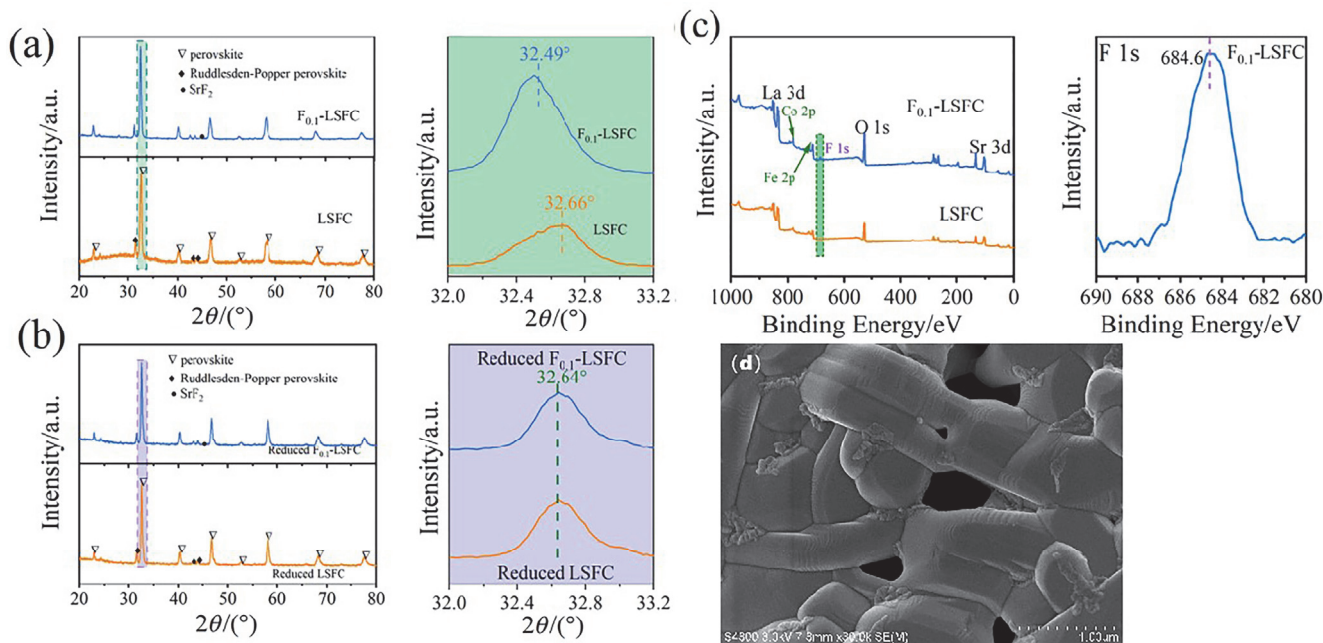


图 1 (a)氢气还原前和(b)氢气还原后 LSFC 和 F_{0.1}-LSFC 的 XRD 谱图. F_{0.1}-LSFC 的(c) XPS 全谱图及 F 1s 谱图和(d) SEM 形貌图
Figure 1 XRD patterns of LSFC and F_{0.1}-LSFC (a) prior to reduction and (b) after reduction. (c) Full survey spectra of XPS and patterns of F 1s, and (d) SEM image of F_{0.1}-LSFC

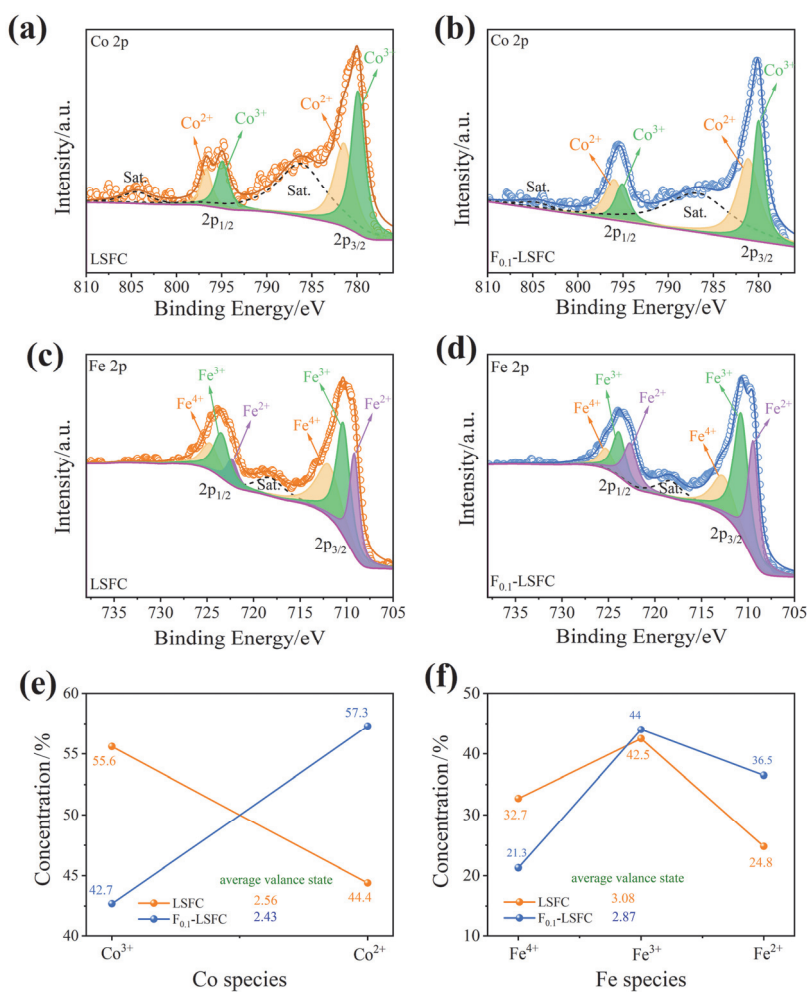


图 2 (a, b) Co 2p 轨道的 XPS 谱图, (c, d) Fe 2p 轨道的 XPS 谱图和(e, f) Co 和 Fe 在 LSFC 和 F_{0.1}-LSFC 中的平均价态
Figure 2 XPS spectra of (a, b) Co 2p, (c, d) Fe 2p and (e, f) calculated average valence state of Co and Fe for LSFC and F_{0.1}-LSFC

的加入, Fe^{4+} 含量降低, 对应的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 含量升高, 其中 Fe^{2+} 含量升高幅度最大. 此外, 通过计算可知, F 掺杂后 Fe 元素的平均价态由 3.08 降至 2.87(图 2f).

通常, 电极材料中氧物种的分布影响 HOR 和 ORR 的催化活性. 为了研究 F 掺杂对氧物种分布的影响, LSCF 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 在 536~526 eV 结合能下的 O 1s 光电子能谱如图 3a, 3b 所示. 从图中可以看出, O 1s 光电子能谱分为了三个峰, 分别对应于表面氧物种(通常为碳酸根或羟基基团, O_α)、吸附氧物种(通常为 O_2^{2-} 和 O^- , O_β)和晶格氧物种(通常为 O^{2-} , O_γ)^[23-24]. 其中, O_β 是参与电极反应的主要活性氧物种, 其含量间接反映了电极表面氧空位浓度. 而通过方程(4)可以看出, O_γ 影响电极的电表面交换系数(k^0), 该系数反映了电化学表面交换反应能力. 此外, 由于 F 的电负性大于 O, F 掺杂会取代钙钛矿中的氧元素, 削弱金属离子与氧离子(M—O)之间的键能, 进而降低 O_γ 的结合能^[25]. $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 中 O_γ 的结合能为 528.4 eV, 低于 LSCF 中的结合能(528.5 eV), 证实了上述推论. 从图 3c 可以看出, F 掺杂可增大 O_α 和 O_β 的含量同时降低 O_γ 含量, 一方面是由于 F 掺杂导致 B 位元素平均价态降低, 为了保持材料电中性, 钙钛矿材料产生更多的氧空位, 从而导致 O_β 含量升高. 另一方面, F 掺杂削弱了 M—O 键能从而促进表面晶格氧的释放, 进而生成更多的氧空位^[26]. 此外, 结合 XRD 图可以看出, F 掺杂后, 晶胞参数变化趋势与阴离子半径对比不符(F 离子半径小于氧离子半径), 这可能是由于低价阴离子掺杂且氧空位增多导致样品中过渡族金属离子的价态降低所致. 实验通过碘滴定法测定样品氧空位浓度, 结果表明 LSCF 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 的氧空位含量(δ)分别为 0.24 和 0.36.

2.3 RSOC 电池性能测试

实验测试了由 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 在 700 °C、30% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 燃料下的电池放电和电解性能. 实验结果如图 4a 所示. 从图中可以看出, 电池的开路电压(OCV)约为 1.0 V, 与理论值接近, 表明电池内部的短路可以忽略^[27]. 当 RSOC 电压小于 OCV 时, 电池在 SOFC 模式下工作并进行放电, 由 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 在 700 °C 时对应的最大功率密度(MPD)分别为 132.1 和 234.3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 4c), 由 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 的 MPD 约为 LSFC 组成的 RSOC 的 1.7 倍. 此外当 RSOC 在 SOEC 模式下工作时, 电池的电解电流密度随着电压的升高而增大, 当电解电压为 1.3 V 时, 由 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 在 700 °C 时对应的电流密度分别为 -245.6 和 -417.9 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 4c). $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 表现出最佳电解性能. 为了更好地解释这一结果, 图 5 展示了 RSOC 的交流阻抗谱(EIS), 并且为了更好地比较极化阻抗(R_p), 已将欧姆阻抗(R_o)进行了扣除. 通常高频和低频交叉点之间的范围由电池的 R_p 表示, 由于本工作中不同组成的 RSOC 仅有半导体电极材料的差异, 因此 R_p 值的差异主要来自于电极材料的差异. 从图中可以看出由 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的 RSOC 的 R_p 值更低, 表明 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 材料在电解模式下表现出更佳的水解活性. 此外, 通过与前期工作(LSFC 掺杂 10%Nb)对比发现, 由 $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 组成的可逆电池性能均优于由 Nb 掺杂组成的可逆电池, 这可能由于 F 掺杂可有效降低 Co 和 Fe 元素平均价态, 引入更多的氧空位, 进而促进电化学反应的发生^[13].

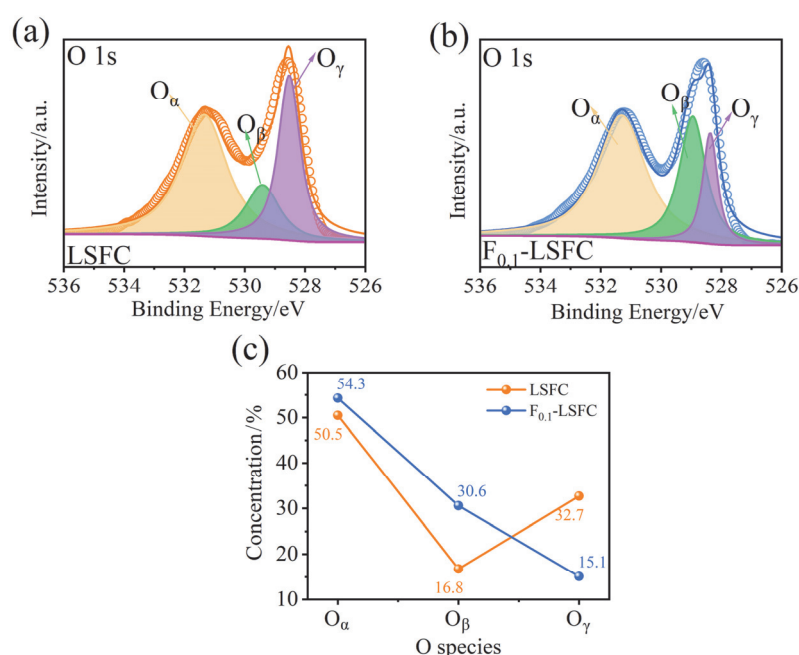


图 3 (a) LSCF 和(b) $\text{F}_{0.1}$ -LSFC 的 O1s 轨道的 XPS 谱图及(c)各氧物种浓度分布

Figure 3 (a, b) XPS spectra of O 1s and (c) the content of oxygen species for LSCF and $\text{F}_{0.1}$ -LSFC

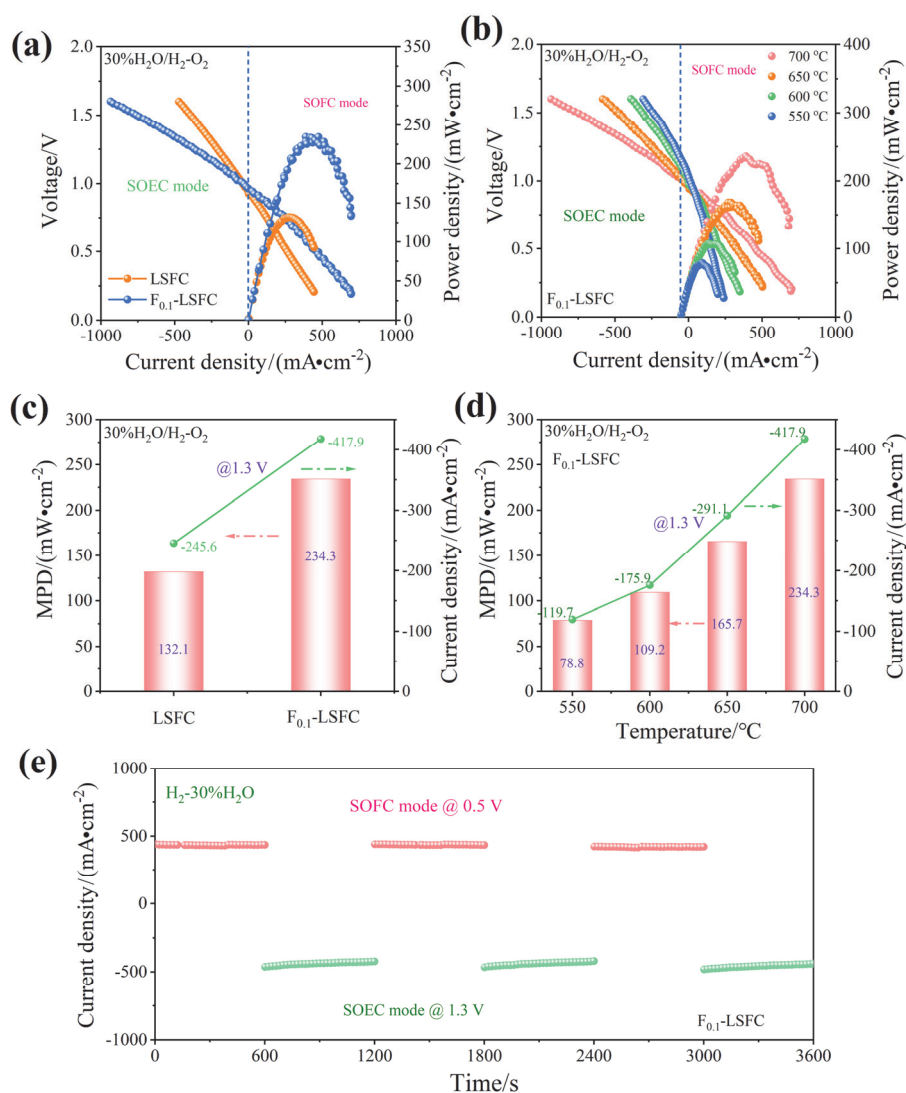


图4 (a, c) LSFC和 $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC在700 °C、30% H_2O/H_2 燃料下的 I - V - P 曲线及相应的MPD和电流密度值; (b, d) $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC在550~700 °C、30% H_2O/H_2 燃料下的 I - V - P 曲线及相应的MPD和电流密度值; (e) $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC在700 °C、30% H_2O/H_2 燃料下的循环稳定性

Figure 4 (a, c) I - V - P curves and corresponding MPD and current densities for RSOC composed of LSFC and $F_{0.1}$ -LSFC at 700 °C with 30% H_2O/H_2 as the fuel; (b, d) I - V - P curves and corresponding MPD and current densities for RSOC composed of $F_{0.1}$ -LSFC at 550~700 °C with 30% H_2O/H_2 as the fuel, and (e) cycling stability for RSOC composed of $F_{0.1}$ -LSFC at 700 °C with 30% H_2O/H_2 as the fuel

随后, 实验探究了温度对RSOC放电和电解性能的影响, 针对 $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC进行研究, 温度范围为550~700 °C, 电池的 I - V - P 曲线如图4b所示. 随着温度的升高, SOFC模式下的MPD逐渐增大, 同时SOEC模式下的电流密度绝对值也逐渐增大. 通过图4d可以看出, 在550~700 °C范围内, 随着温度的升高, RSOC的MPD依次为78.8、109.2、165.7和234.3 mW·cm⁻², 同时在1.3 V电解电压下, RSOC的电解电流密度依次为-119.7、-175.9、-291.1和-417.9 mA·cm⁻². 由此可知, 电极材料催化活性受热力学的影响. 此外, 由 $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC在700 °C、30% H_2O/H_2 燃料下的循环稳定性如图4e所示, 电池分别在SOFC和SOEC模式下往复运行3个循环, 电池电流密度无明显降低, 表现出良好的循环稳定性.

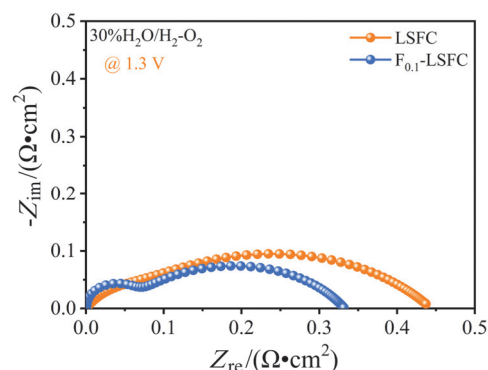


图5 LSFC和 $F_{0.1}$ -LSFC组成的RSOC在700 °C、1.3 V时的EIS谱图(燃料气: 30% H_2O/H_2 , 氧化剂: O_2)

Figure 5 EIS of the RSOC composed of LSFC and $F_{0.1}$ -LSFC at 700 °C and 1.3 V (fuel gas: 30% H_2O/H_2 , and oxidant: O_2)

2.4 电极反应动力学分析

上述研究发现电极材料受热力学影响较大, 为了研究其受动力学的影响情况, 实验构建对称电池体系并进行测试, 探究电极对 HOR 和 ORR 过程的速度控制步骤 (RDS).

2.4.1 HOR 动力学研究

将电池片两侧暴露在 H_2 气氛中, 构建等效对称电池体系, 探究 F 掺杂对钙钛矿材料 HOR 催化活性的影响. 实验在 $550\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 下对等效对称电池的 EIS 进行测试, 测试结果如图 6a, 6b 所示. 随着温度的升高, R_p 值逐渐减小, 并且通过对比发现在测试温度下 F 掺杂均会降低 LSFC 的 R_p 值, 说明 F 掺杂可提高电极材料 HOR 催化活性. 此外, 根据 R_p 与温度的阿伦尼乌斯曲线 ($1000/T-\ln(1/R_p)$) 可以看出, F 掺杂可降低 HOR 过程的活化能 (E_a), E_a 值由 $78.32\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降至 $63.85\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 6c). 催化剂的活化能反映了其催化活性, 活化能越小表明材料的催化活性越好^[28-29]. 由此可知, F 掺杂可提高 LSFC 对 HOR 过程的催化活性. 这可能由于氧空位在 HOR 中起到重要作用, 而 F 掺杂可显著提高 LSFC 表面的氧空位浓度, 提高了催化活性, 进而促进 HOR 的进行. 此外, 从图 6d 可以看出, $F_{0.1}$ -LSFC 的 k^q 值始终大于 LSFC 的 k^q , 并且随着温度的升高, k^q 值逐渐增加, 说明提高操作温度和 F 掺杂均可大大促进电极 HOR 过程.

此外, 实验通过调控等效对称电池两侧氢分压 (p_{H_2}), 测定不同氢分压下的 EIS, 以此探究电极反应的 RDS. 从图 7a, 7b 的 EIS 图中可以看出, 对于 HOR 过程, 当 p_{H_2} 从 40% 增加到 100% 时, R_p 值逐渐增加, 并在 p_{H_2}

为 40% 时达到最大值, 表明 p_{H_2} 提高可促进 HOR 过程. 以 $F_{0.1}$ -LSFC 组成的等效对称电池为例, 其在 100% p_{H_2} 时的 R_p 值约为 $0.40\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 这比在 40% p_{H_2} 时的 R_p 值 ($0.72\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$) 低约 80%. 此外, 无论 p_{H_2} 如何变化, $F_{0.1}$ -LSFC 电极均表现出最小的 R_p 值, 这进一步证实了 $F_{0.1}$ -LSFC 具有更好的电催化氧化能力. 通过图 7c 可以看出, $\log(R_p)$ 和 $\log(p_{H_2})$ 之间存在线性关系, 以 LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC 为电极的等效对称电池的斜率分别为 -1.03 和 -0.64 . 通常, 整个 HOR 过程可分为几个基元反应, 包括分子氢扩散和吸附、氧表面交换反应和电荷转移反应. $\log(R_p)$ 和 $\log(p_{H_2})$ 之间的斜率反映了电极反应的 RDS^[30]. 当斜率为 -1 时, 氢气的吸附和解离反应为 RDS, 当斜率为 0 时, 氧表面交换反应是 RDS, 而当斜率为 -0.5 时, 电荷转移反应是 RDS. 因此, F 掺杂后电极反应的 RDS 发生变化, 对于 LSFC 电极, 反应的 RDS 主要是氢气的吸附和解离反应, 而对于 $F_{0.1}$ -LSFC 电极, 反应的 RDS 主要是电荷转移反应.

2.4.2 ORR 动力学研究

前期研究结果已经证实 F 掺杂可提高电极 HOR 过程的催化活性. 类似地, 对于 ORR 动力学研究仍采用等效对称电池的测试手段. 不同的是, 电池两侧气氛变为 O_2 . 通过其 EIS 测试结果可以看出, 随着温度升高, 等效对称电池的 R_p 值逐渐降低, 同时 $F_{0.1}$ -LSFC 的 R_p 值低于 LSFC, 表明 F 掺杂和提高操作温度均可以降低 R_p 值, 从而提高 ORR 的催化活性 (图 8a, 8b). 值得注意的是, LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC 组成的等效对称电池在 O_2 气氛中的 R_p 值低于在 H_2 气氛中的 R_p 值, 表明 LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC

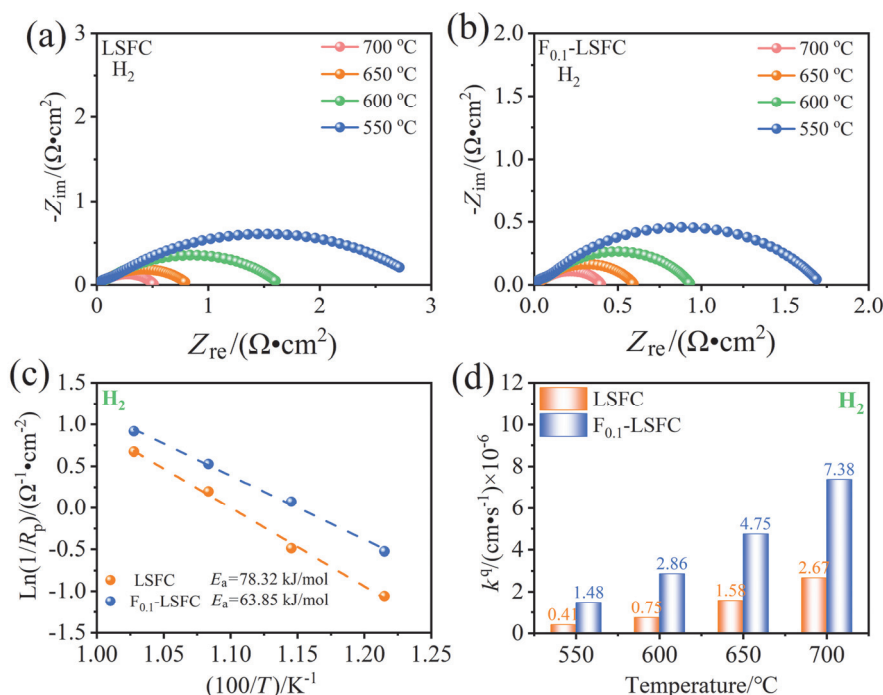


图 6 H_2 气氛中不同温度下由 LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC 组成的等效对称电池的 (a, b) EIS 图, (c) R_p 与温度的阿伦尼乌斯曲线和 (d) 不同温度的 k^q 值
Figure 6 (a, b) EIS, (c) the Arrhenius plots of R_p , and (d) k^q values for equivalent symmetrical cells composed of LSFC and $F_{0.1}$ -LSFC at various temperatures in H_2 atmosphere

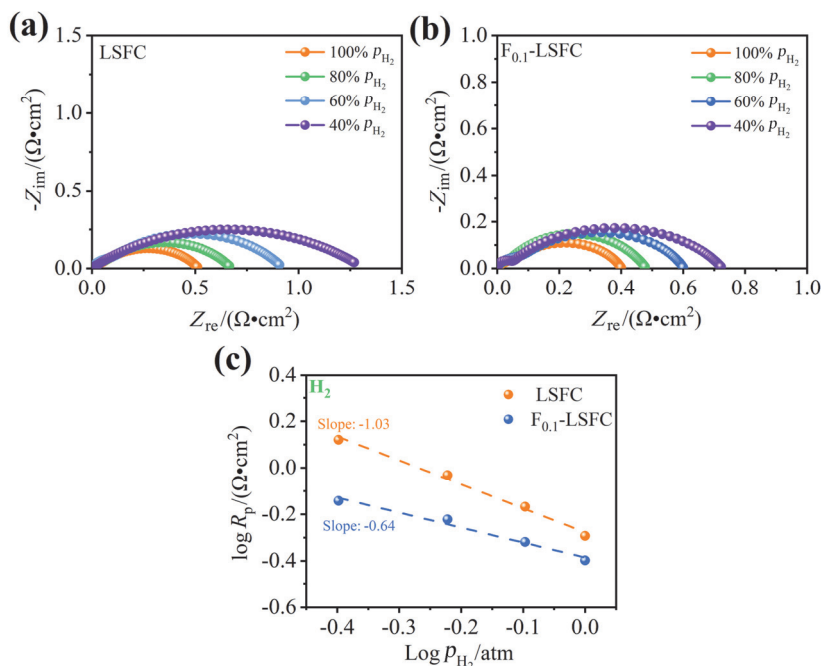


图7 不同 p_{H_2} 下 LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC 组成的等效对称电池的(a, b) EIS 图和(c) R_p 与 p_{H_2} 的关系图

Figure 7 (a, b) EIS, and (c) p_{H_2} dependence of R_p for equivalent symmetrical cells composed of LSFC and $F_{0.1}$ -LSFC

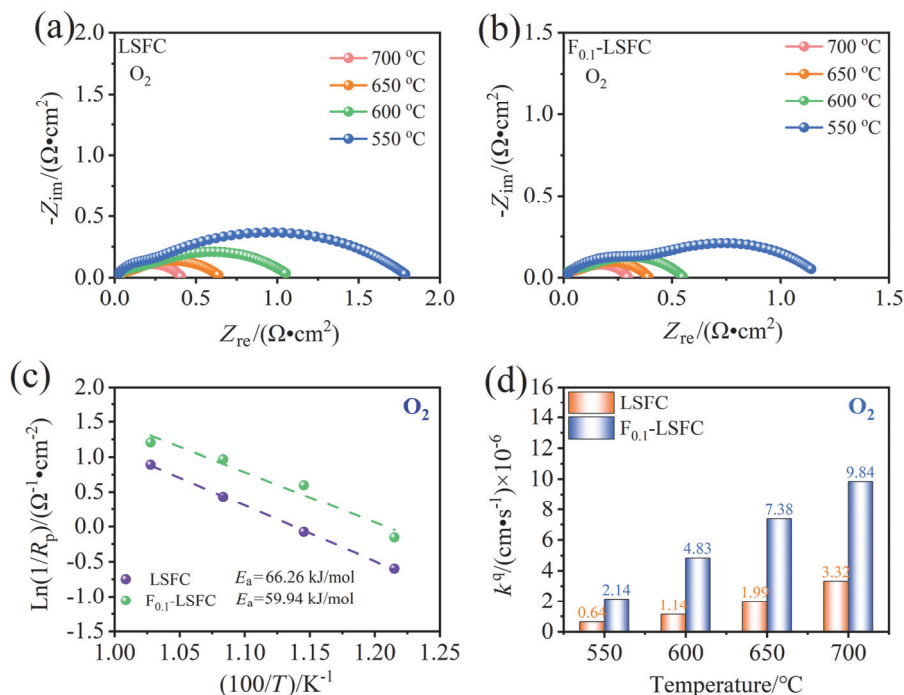


图8 O_2 气氛中不同温度下由 LSFC 和 $F_{0.1}$ -LSFC 组成的等效对称电池的(a, b) EIS 图, (c) R_p 与温度的阿伦尼乌斯曲线和(d) 不同温度的 k^a 值

Figure 8 (a, b) EIS, (c) the Arrhenius plots of R_p , and (d) k^a values for equivalent symmetrical cells composed of LSFC and $F_{0.1}$ -LSFC at various temperatures in O_2 atmosphere

电极材料更容易发生 ORR。此外, 根据 $(1000/T - \ln(1/R_p))$ 的阿伦尼乌斯图计算出的 $F_{0.1}$ -LSFC 电极的 E_a 值为 $59.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 LSFC 电极的 $66.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低约 10.5%, 进一步证实了 F 掺杂可提高电极 ORR 催化活性(图 8c)。与 H_2 气氛中测试的结果类似, 随着温度的升高, k^a 值逐渐增加, $F_{0.1}$ -LSFC 的 k^a 值始终大于 LSFC 的 k^a ,

表明 F 掺杂不仅促进了 HOR 过程, 而且促进了 ORR 过程(图 8d)。这可能由于表面氧空位可以为氧的吸附和解离提供活性位点, 而 F 掺杂增大了表面氧空位浓度, 进而促进了 ORR 过程。

另一方面, 从氧分压(p_{O_2})对等效对称电池 EIS 的影响(图 9a, 9b)可以看出, 随着 p_{O_2} 升高, R_p 值逐渐降低。

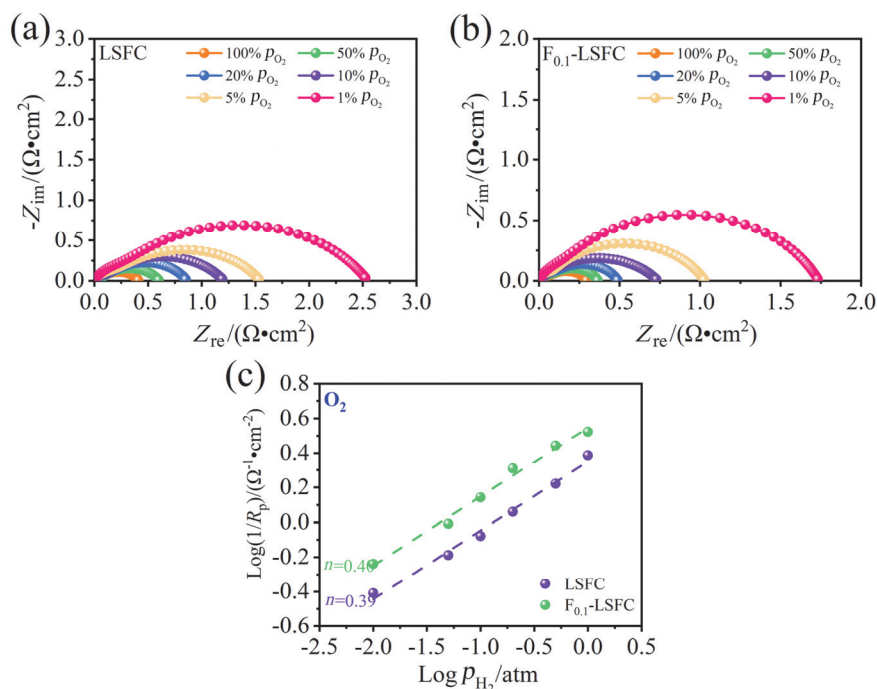


图9 不同 p_{O_2} 下 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 组成的等效对称电池的(a, b) EIS 图和(c) R_p 与 p_{O_2} 的关系图

Figure 9 (a, b) EIS, and (c) p_{O_2} dependence of R_p for equivalent symmetrical cells composed of LSFC and $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$

对于由 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 电极材料组成的等效对称电池, 其在 100% p_{O_2} 下的 R_p 值约为 $0.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远远低于 1% p_{O_2} 下的 R_p 值($1.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$). 此外, 无论 p_{O_2} 如何变化, LSFC 电极的 R_p 值均高于 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 电极的 R_p 值, 说明 F 掺杂在各氧分压下均可提高 LSFC 电极的电催化还原能力^[31-32]. 前期的研究表明, R_p 和 p_{O_2} 之间的关系可以表示为 $\log(1/R_p) \propto p_{\text{O}_2}^n$, 其中 n 值由图 9c 中线性拟合的斜率获得^[33-34]. 类似于 HOR 过程动力学的研究, 不同的斜率也代表不同的 RDS. 对于以 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 为电极材料的等效对称电池, 拟合斜率分别为 0.39 和 0.40, 表明电极 ORR 过程的 RDS 为氧原子还原为 O^- ^[35].

3 结论

以固相混合法制备了钙钛矿氧化物 LSFC 和 F 掺杂的 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 氧化物, 并将其用作 RSOC 的电极材料. 这两种材料在氧化和还原气氛中都表现出良好的相结构. XPS 结果表明, F 掺杂可有效地降低 B 位过渡金属的元素价态, 从而提高表面氧空位的浓度. 700 °C, 30% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 燃料下, 由 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 组成的 RSOC 的最大功率密度为 $234.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约为 LSFC 组成的 RSOC 的 1.7 倍. 并且在 1.3 V 下, 由 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 组成的 RSOC 的电流密度分别为 -245.6 和 $-417.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 此外, 通过等效对称电池电极表面动力学分析发现, 对于 HOR 过程, $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 电极表面反应的 RDS 主要是电荷转移反应, 而 LSFC 电极表面反应的 RDS 主要是氢气的吸附和解离反应; 而对于 ORR 过程, 反应的 RDS 是吸附的氧原子还原成 O^- .

4 实验部分

4.1 材料合成及表征

采用固相混合法分别制备 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 粉末作为单层片燃料电池的半导体电极材料. 首先将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe_2O_3 和 SrF_2 按照化学计量比溶解在去离子水中形成悬浮液并球磨 10 h, 其中 SrF_2 既是 Sr 源又是 F 源. 随后将球磨后的粉末在 100 °C 烘箱中烘干过夜, 烘干后的粉末在 1250 °C 马弗炉中空气气氛下煅烧 5 h, 以制备均匀的钙钛矿氧化物粉末. 此外, 采用固相混合法制备氧离子导体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-(\text{Li}_{0.67}\text{Na}_{0.33})_2\text{CO}_3}$ (SDC-LN), 其中 SDC 和 LN 的质量比为 7:3, 制备过程已在前期工作中介绍^[36]. 将 SDC-LN 与 LSFC 基电极材料按照质量比 7:3 混合, 并在 700 °C 空气气氛下煅烧 1 h 以制成复合材料用于后续电池片制备.

采用 X 射线衍射技术(XRD, Smartlab)在室温下用 Cu-K α 辐射源在 40 kV 和 200 mA 下以 $10 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率记录测定了 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 以及 700 °C 氢气还原 2 h 后样品粉末的晶体结构. 利用 X 射线光电子能谱(XPS)对 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 的表面性质进行了分析, 研究了 LSFC 和 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 中 Co、Fe 和 O 元素的化学环境. 通过方程(1)和方程(2)计算了样品表面 Co 和 Fe 两种元素的平均价态. 采用场发射扫描电镜(SEM)观测 $\text{F}_{0.1}\text{-LSFC}$ 样品的微观形貌以及电池截面.

$$\text{Co 表面平均价态} = \frac{3 \times (\text{Co}^{3+})\% + 2 \times (\text{Co}^{2+})\%}{(\text{Co}^{3+})\% + (\text{Co}^{2+})\%} \quad (1)$$

Fe表面平均价态 =

$$\frac{4 \times (\text{Fe}^{4+})\% + 3 \times (\text{Fe}^{3+})\% + 2 \times (\text{Fe}^{2+})\%}{(\text{Fe}^{4+})\% + (\text{Fe}^{3+})\% + (\text{Fe}^{2+})\%} \quad (2)$$

其中 $(\text{Co}^{3+})\%$ 、 $(\text{Co}^{2+})\%$ 、 $(\text{Fe}^{4+})\%$ 、 $(\text{Fe}^{3+})\%$ 和 $(\text{Fe}^{2+})\%$ 分别代表了 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{4+} 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的摩尔分数。

4.2 电池组装及电化学性能测试

电池组装: 使用直径 13 mm 的不锈钢模具在 250 MPa 的压力下将复合材料压制成片, 然后将电池片在 700 °C 下煅烧 1 h, 以获得测试所需的单电池。单电池的厚度约为 0.9 mm。电池截面的 SEM 图如图 10 所示。电池为均一结构, 无明显的阳极、阴极和电解质层的存在。在测试过程中, 在单电池的两侧涂覆银浆用于电流收集, 电池的有效面积为 0.64 cm²。

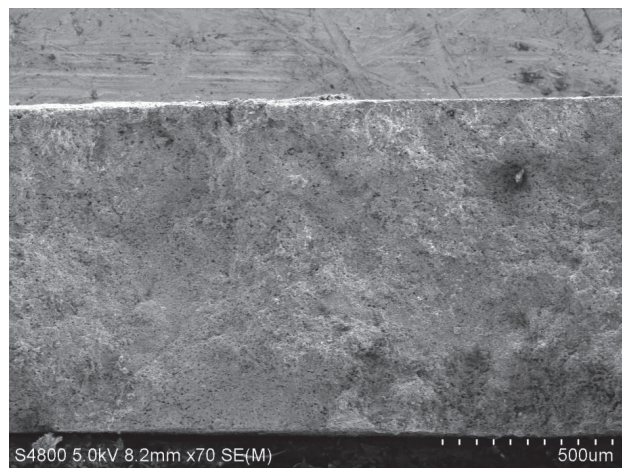


图 10 单电池微观截面图

Figure 10 Cross-sectional microstructure for the single cell

单电池性能测试: 30% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 作为燃料气通入电池一侧, 另一侧通入氧化剂 O_2 。使用电化学工作站 (Versatate 3F, Ametek) 测试单电池在 550~700 °C 下电流和电压的线性扫描曲线, 电压范围为 1.6~0.2 V, 扫描速率为 10 mV·s⁻¹。随后测试单电池在 SOEC 模式下的 EIS, 测试频率为 100 kHz~0.01 Hz, 测试电压为 1.3 V。

对称电池测试: 为了研究电极材料对 HOR 过程的动力学, 在电池两侧通入氢气, 并通过与 Ar 混合调节氢分压。类似地, 当电池两侧的气体是具有不同氧分压的 O_2 和 N_2 的混合物时, 可以研究电极材料对 ORR 过程的动力学。在 550~700 °C 下, 测试对称电池的 EIS, 测试频率为 100 kHz~0.01 Hz。其中 HOR 和 ORR 的活化能可根据方程(3)从 Arrhenius 图计算获得。此外, 反映电化学反应表面交换反应能力的电表面交换系数 k^a 可以通过方程(4)计算得到^[37]。

$$R_p = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

其中 R_p 表示极化阻抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$), E_a 是活化能, A 是指前因子, R 是气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 是热力学温度(K)。

$$k^a = \frac{RT}{4F^2 R_p A_{\text{electrode}} c_o} \quad (4)$$

其中, T 是热力学温度(K), R 是气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), F 是法拉第常数($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $A_{\text{electrode}}$ 是电极的有效面积(0.64 cm^2), R_p 表示极化阻抗($\Omega \cdot \text{cm}^2$), c_o 是根据 XPS 结果计算的晶格氧摩尔浓度(%)。

References

- [1] Rehman, S. U.; Hassan, M. H.; Kim, H. S.; Song, R. H.; Lim, T. H.; Hong, J. E.; Joh, D. W.; Park, S. J.; Lee, J. W.; Lee, S. B. *Appl. Catal. B* **2023**, 333, 122784.
- [2] Yang, X.-X.; Miao, H.; Yuan, J.-L. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2021**, 40, 4904 (in Chinese). (杨晓幸, 苗鹤, 袁金良, 化工进展, **2021**, 40, 4904.)
- [3] Pei, K.; Luo, S.-R.; He, F.; Arbiol, J.; Xu, Y.-S.; Zhu, F.; Wang, Y.-K.; Chen, Y. *Appl. Catal. B* **2023**, 330, 122601.
- [4] Wei, K.-Y.; Zhao, Y.; Chen, K.-Y.; Sun, K.; Wu, T.; Dong, Z.-H.; Li, C.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2009133.
- [5] Tian, Y.-F.; Wang, W.-J.; Liu, Y.; Naden, A.; Xu, M.; Wu, S.-T.; Chi, B.; Pu, J.; Irvine, J. T. S. *ACS Catal.* **2021**, 11, 3704.
- [6] Tian, Y.-F.; Yang, S.-C.; Li, Y.-T.; Zhang, M.-Y.; Gu, S.-D.; Zheng, K.-O.; Wang, X.-X.; Ling, Y.-H.; Pu, J.; Chi, B. *J. Fuel Chem. Technol.* **2022**, 50, 1638 (in Chinese). (田云峰, 杨恩晨, 李宜桐, 章梦云, 顾水丹, 郑克晴, 王鑫鑫, 凌意瀚, 蒲健, 池波, 燃料化学学报, **2022**, 50, 1638.)
- [7] Wang, Z.-H.; Meng, Y.-J.; Singh, M.; Jing, Y.-F.; Asghar, M. I.; Lund, P.; Fan, L.-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, 15, 870.
- [8] Yang, Z.-B.; Zhang, P.-P.; Lei, Z.; Ge, B.; Peng, S.-P. *J. Chin. Ceram. Soc.* **2021**, 49, 56 (in Chinese). (杨志宾, 张盼盼, 雷泽, 葛奔, 彭苏萍, 硅酸盐学报, **2021**, 49, 56.)
- [9] Chen, K.; Zhang, Y.; Li, C.-L. *ACS Nano* **2018**, 12, 12444.
- [10] Shao, K.; Li, F.-J.; Zhang, G.-H.; Zhang, Q.-L.; Maliutina, K.; Fan, L.-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 27924.
- [11] Li, P.; Liu, F.; Wei, W.; Yang, B.-B.; Ma, X.-Y.; Yan, F.; Gan, T.; Fu, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 13795.
- [12] Xu, N.; Sun, M.-Z.; Geng, D.; Yu, L.-J.; Xu, Z.-L. *Rare Met. Mater. Eng.* **2021**, 50, 3885 (in Chinese). (徐娜, 孙梦真, 耿多, 于龙娇, 徐占林, 稀有金属材料与工程, **2021**, 50, 3885.)
- [13] Li, P.; Liu, F.; Yang, B.-B.; Wei, W.; Ma, X.-Y.; Yan, F.; Gan, T.; Fu, D. *Electrochim. Acta* **2023**, 446, 142069.
- [14] Liu, Z.; Tang, Z.-J.; Song, Y.-F.; Yang, G.-M.; Qian, W.-R.; Yang, M.-T.; Shao, Z.-P. *Nano-Micro Lett.* **2022**, 14, 217.
- [15] Cao, D.-P.; Yao, Z.-G.; Liu, J.-J.; Zhang, J.-C.; Li, C.-L. *Energy Storage Mater.* **2018**, 11, 152.
- [16] Wang, S.; Jiang, H.-G.; Gu, Y.-C.; Yin, B.; Chen, S.-H.; Shen, M.-Y.; Zheng, Y.-F.; Ge, L.; Chen, H.; Guo, L.-C. *Electrochim. Acta* **2020**, 337, 135794.
- [17] Liu, C.-L.; Ma, B.; Zhou, Y.-K.; Wu, K.-M. *J. Ceram.* **2022**, 43, 870 (in Chinese). (刘楚林, 马奔, 周盈科, 吴开明, 陶瓷学报, **2022**, 43, 870.)
- [18] Fan, S.-S.; Lei, M.; Wu, H.; Hu, J.-L.; Yin, C.-L.; Liang, T.-X.; Li, C.-L. *Energy Storage Mater.* **2020**, 31, 87.
- [19] Hou, N.-J.; Gan, J.-J.; Yan, Q.-S.; Zhao, Y.-C.; Li, Y.-D. *J. Power Sources* **2022**, 521, 230932.
- [20] Zhang, S.; Yang, C.; Jiang, Y.; Li, P.; Xia, C.-R. *J. Power Sources* **2023**, 77, 300.
- [21] Li, Y.-H.; Li, Y.; Wan, Y.-H.; Xie, Y.; Zhu, J.-F.; Pan, H.-B.; Zheng, X.-S.; Xia, C.-R. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1803156.
- [22] Zhang, S.; Jiang, Y.; Han, H.; Li, Y.; Xia, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 15, 28854.
- [23] Wu, Y.-J.; Yang, Y.-Y.; Zhou, S.-J.; Zhu, W.-W.; Song, W.-C.; Bao, H.; Chen, H.; Ou, X.-M.; Khan, M.; Ling, Y.-H. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 6714.
- [24] Ye, L.; Shang, Z.; Xie, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61,

- e202207211.
- [25] Donazzi, A.; Pelosato, R.; Cordaro, G.; Stucchi, D.; Cristiani, C.; Dotelli, G.; Sora, I. N. *Electrochim. Acta* **2015**, *182*, 573.
- [26] Park, S.; Han, H.; Yoon, W.; Choi, J.; Kim, Y.; Kim, H.; Kim, W. B. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 6564.
- [27] Dong, X.; Tian, L.; Li, J.; Zhao, Y.-C.; Tian, Y.; Li, Y.-D. *J. Power Sources* **2014**, *249*, 270.
- [28] Yang, X.-X.; Sun, W.; Ma, M.-J.; Xu, C.-M.; Ren, R.-Z.; Qiao, J.-S.; Wang, Z.-H.; Zhen, S.-Y.; Sun, K.-N. *J. Power Sources* **2021**, *60*, 7826.
- [29] Liu, Y.; Tian, Y.-F.; Wang, W.-j.; Li, Y.-T.; Chattopadhyay, S.; Chi, B.; Pu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 57941.
- [30] Zhi, X.-J.; Gan, T.; Hou, N.-J.; Fan, L.-J.; Yao, T.-T.; Wang, J.; Zhao, Y.-C.; Li, Y.-D. *J. Power Sources* **2019**, *423*, 290.
- [31] Zhao, Z.; Wang, X.-L.; Tang, S.; Cheng, M.-J.; Shao, Z.-G. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 25332.
- [32] Wang, N.; Tang, C.-M.; Du, L.; Zhu, R.-J.; Xing, L.-X.; Song, Z.-Q.; Yuan, B.-Y.; Zhao, L.; Aoki, Y.; Ye, S. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2201882.
- [33] Wang, Z.; Yang, W.-Q.; Shafi, S. P.; Bi, L.; Wang, Z.-B.; Peng, R.-R.; Xia, C.-R.; Liu, W.; Lu, Y.-L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8405.
- [34] Song, Y.-F.; Chen, Y.-B.; Wang, W.; Zhou, C.; Zhong, Y.; Yang, G.; Zhou, W.; Liu, M.-L.; Shao, Z.-P. *Joule* **2019**, *3*, 2842.
- [35] Wang, Z.-Q.; Yang, W.-Q.; Shafi, S. P.; Bi, L.; Wang, Z.-B.; Peng, R.-R.; Lu, Y.-L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8405.
- [36] Li, P.; Yu, B.-L.; Li, J.; Yao, X.-L.; Zhao, Y.-C.; Li, Y.-D. *J. Power Sources* **2016**, *320*, 251.
- [37] Zheng, Y.; Zhao, C.-C.; Li, Y.-F.; Zhang, W.-Q.; Wu, T.; Wang, Z.-C.; Li, Z.-P.; Chen, J.; Wang, J.-C.; Yu, B.; Zhang, J.-J. *Nano Energy* **2020**, *78*, 105236.

(Cheng, B.)