

质子传导型固体氧化物燃料电池缺位型 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料的制备及性能研究

刘志军, 王保瑞, 刘铭蕙, 李志义, 刘凤霞, 魏 炜*

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116024)

摘要:通过阴极材料设计优化氧化还原反应(ORR)动力学迟缓特性,从而提升质子传导型固体氧化物燃料电池(H^+ -SOFC)在中低温下的性能。采用溶胶-凝胶法制备了 A 位 Pr^{3+} 缺位型 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 钙钛矿阴极材料,利用共压法制备了阳极支撑型固体氧化物燃料电池。实验表明,相比于传统的 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$,A 位 Pr^{3+} 缺位制备的 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 晶胞体积收缩,能有效提升氧空位浓度,提高 Co^{4+} 的比例,显著增加了 ORR 活性。微观结构表征结果显示,由此材料构建的单电池各层结构结合更加紧密,材料颗粒内部及晶界处均呈均匀分布,未出现明显元素聚集。在 750°C 下,单电池峰值功率密度达到 $625\text{ mW}/\text{cm}^2$,较以传统 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 构建的单电池性能提升 35%,极化阻抗低至 $0.037\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。研究结果揭示了缺陷工程能有效改善现有 H^+ -SOFC 在中低温下工作性能低的缺点,为开发高效稳定的阴极材料提供了新思路。

关键词:固体氧化物燃料电池;阴极材料;电化学性能;氧空位;极化阻抗

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0398-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.069

Study on synthesis and performance of vacancy-type $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells

LIU Zhi-jun, WANG Bao-rui, LIU Ming-hui, LI Zhi-yi, LIU Feng-xia, WEI Wei*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract:The performance of proton-conducting solid oxide fuel cells at low-medium temperature is enhanced by optimizing oxygen reduction reaction kinetics through designing cathode material. A-site Pr^{3+} -vacancy $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathode materials are synthesized via the sol-gel method, and then anode-supported solid oxide fuel cells are fabricated by mean of co-pressing method. Experimental results demonstrate that compared with conventional $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, the A-site Pr^{3+} vacancy induces unit cell contraction in $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, effectively enhancing oxygen vacancy concentration and increasing Co^{4+} proportion, which improves ORR activity significantly. Microstructural characterization reveals that the structure of each layer of the single cell constructed from this material is more tightly combined, with homogeneous elemental distribution throughout particles and grain boundaries, showing no detectable agglomeration. At 750°C , the peak power density of the single cell reaches $625\text{ mW}/\text{cm}^2$, a 35% higher than that of the single cell constructed with conventional $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Its polarization impedance is as low as $0.037\ \Omega\cdot\text{cm}^2$. This work demonstrates that defect engineering can effectively mitigate the low performance of existing H^+ -SOFC at low-medium temperature, opening new avenues for developing efficient and stable cathode materials.

Key words: solid oxide fuel cell; cathode material; electrochemical performance; oxygen vacancy; polarization impedance

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)作为一种高效、清洁的能源转换装置,因其燃料适应性强、能量转化效率高且环境友好等特点,被认为是未来分布式能源系统的核心组件之一^[1-4]。近年来,随着能源结构转型的迫切需求,对 SOFC 的研究逐渐向中低温化($600\sim 800^\circ\text{C}$)方向倾斜,以降低系统成本、延长材料寿命并提升商业化可行性^[5-8]。在此背景下, H^+ -SOFC 凭借其独特的优势备受关注。与传统的氧离子传导型 SOFC (O^{2-} -

SOFC)相比, H^+ -SOFC 在中低温下可实现更高的质子迁移效率,且燃料侧生成的水迁移至阴极侧,有效避免了阳极燃料稀释问题,显著提升了燃料利用率^[9-12]。然而, H^+ -SOFC 的进一步推广仍面临关键挑战—阴极氧还原反应动力学缓慢,导致电化学性能下降,在中低温条件下,其活化极化也是限制电池整体性能的瓶颈^[13-15]。

当前,对 H^+ -SOFC 阴极材料的研究主要聚焦于钙钛矿型氧化物(如 BaCoO_3 基、 SrFeO_3 基材料),

收稿日期:2025-03-24;修回日期:2025-07-31

作者简介:刘志军(1969-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为储能科学与技术研究,liuzj@dlut.edu.cn;魏炜(1978-),女,博士,副教授,研究方向为二氧化碳捕集利用与封存、超临界流体和新型材料研究,通讯联系人,hjweiwei@dlut.edu.cn。

这类材料虽具备良好的混合离子-电子传导特性,但其 ORR 活性与质子传导能力的协同优化仍存在显著不足^[16-21]。研究表明,阴极材料的本征缺陷(如阳离子缺陷、氧空位等)可显著调控其电催化活性与离子传输性能。通过缺陷工程引入可控的晶格缺陷,能够优化材料的表面反应动力学、提高离子传导率及电极-电解质界面兼容性,从而全面提升电池性能^[22-24]。然而,针对 H^+ -SOFC 阴极的缺陷设计研究仍处于起步阶段,缺陷类型、浓度及其对 ORR 机制的影响尚不明确,亟待系统性探索。

基于此,本研究选择具有典型钙钛矿结构的 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为基础阴极材料,采用溶胶-凝胶法合成 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 与 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极粉体。通过 A 位 Pr^{3+} 的微量缺位设计(5% Pr^{3+} 缺位),设计一种新型阳离子缺陷型阴极材料 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$,旨在通过引入 Pr^{3+} 空位缺陷增强其氧还原活性,提升电池性能。系统研究其晶体结构、微观结构、氧空位浓度,通过单电池测试验证其中低温区的性能,为 H^+ -SOFC 提供有潜力的新型阴极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NiO 粉末、硝酸锶 ($\text{PrN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、硝酸钡 [$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99.95%]、硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%]、乙二醇四乙酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 99.5%)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.5%)、乙基纤维素,阿拉丁试剂公司生产; α -松油醇、氨水 (AR, NH_4OH)、可溶性淀粉、无水乙醇,天津市富宇精细化工有限公司生产。

玛瑙研钵、高温马弗炉、管式马弗炉,龙口市源邦电炉制造有限公司生产;变温 XRD 粉末衍射仪,日本理学公司生产;7610Plus 场发射扫描电镜,日本电子 JEOL 公司生产;X 射线衍射能谱仪,英国赛默飞世尔科技有限公司生产;300 kV 透射电镜,美国 FEI 公司生产;Reference600+型电化学工作站,美国 Gamary 公司生产;ZYP-30TS 型压片机,上海新诺仪器设备有限公司生产;压片模具(直径 20 mm);XQM-20 型行星式球磨机,长沙天创粉末技术有限公司生产。

1.2 阴极样品的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 以及 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 样品粉末。按化学计量比称取 $\text{PrN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,按 $n(\text{CA}):n(\text{EDTA}):n(\text{金属离子})=2:1:1$

加入柠檬酸(CA)以及 EDTA,置于磁力搅拌器上加热搅拌,待溶液稳定透明后,加入 NH_4OH 调节溶液 pH 至中性,持续加热搅拌至溶液形成凝胶。将凝胶置于烘箱中 200°C 下干燥 3 h 得到黑色前驱体,然后将前驱体研磨,置于高温马弗炉中 1100°C 下煅烧 6 h,得到所需的 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 以及 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极粉体。

1.3 电解质的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉末。按化学计量比称取金属硝酸盐及柠檬酸溶于去离子水中,置于磁力搅拌器上加热搅拌,待溶液稳定透明后,加入 NH_4OH 调节溶液 pH 至碱性,持续加热搅拌至溶液形成均匀透明的凝胶。将凝胶置于蒸发皿中,在可控温度环境下持续加热燃烧,直至完全脱水并转化为黑色前驱体。将黑色前驱体置于高温马弗炉中,在 1000°C 的恒温条件下煅烧 6 h,得到所需的电解质粉末。

1.4 电池的制备

称量一定比例的 NiO 粉末、 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉末、可溶性淀粉,混合后球磨 24 h,随后取出烘干制得阳极粉末。

采用共压法制备半电池。称取适量阳极粉末置于模具内,初次使用 100 MPa 压力预压,后加入适量 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉末,使用 200 MPa 压力终压 10 min。脱模后置于高温炉内,在空气氛围下 1400°C 煅烧 10 h,降温后取出得到半电池。

采用丝网印刷法涂刷阴极。取适量阴极粉末加入玛瑙研钵内,再加入适量粘结剂(乙基纤维素: α -松油醇质量比为 1:9)充分研磨后得到阴极混合物,涂覆印刷于半电池电解质层表面,将电池放入高温炉中,在 1050°C 空气氛围下煅烧 2 h,制成单电池,用于测试性能以及电化学阻抗谱。

1.5 表征与测试

使用变温 XRD 粉末衍射仪对 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的晶体结构与物相组成进行表征,扫描角度为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° ;使用 7610 Plus 场发射扫描电镜对电池截面的微观结构进行表征;使用 300 KV 透射电镜对阴极材料进行表征;使用英国 X 射线衍射能谱仪对阴极材料中元素组成及化学价态进行表征。

使用 Reference600+型电化学工作站对单电池的电化学性能进行测试,包括线性伏安($I-V$)、电化学阻抗谱(EIS),测试方法为四探针法。电池在 H_2 氛围中还原 45 min 后,在 $550 \sim 750^\circ\text{C}$ 下,以 50°C 为

间断点进行测试, H₂ 流量为 30 sccm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a) 所示为在 1 100℃ 下煅烧 6 h 后的 PrBaCo₂O_{5+δ} 以及 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 阴极材料的 XRD 衍射图谱。从图 1(a) 可以看出, 通过与标准卡片匹配对比得出, 合成的 PrBaCo₂O_{5+δ} 以及 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 样品均呈现单相钙钛矿结构, 无杂质相出现, 属于四方晶系 P4/mmm 空间群。由图 1(b) 可知, 与 PrBaCo₂O_{5+δ} 相比, 在 32°~33° 范围内 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 的主衍射峰向高角度方向出现了偏移。由布拉格方程得知, $2d\sin\theta = n\lambda$, 当 λ 一定时, 衍射角 θ 增大时, 晶面间距 d 减小, 即引入 Pr³⁺ 缺位后, 材料的晶胞体积会有所收缩。计算二者的晶胞参数如表 1 所示, 由计算结果可知, Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 晶胞的棱长均小于 PrBaCo₂O_{5+δ}, 其晶胞体积比也比后者小, 这与理论分析一致。

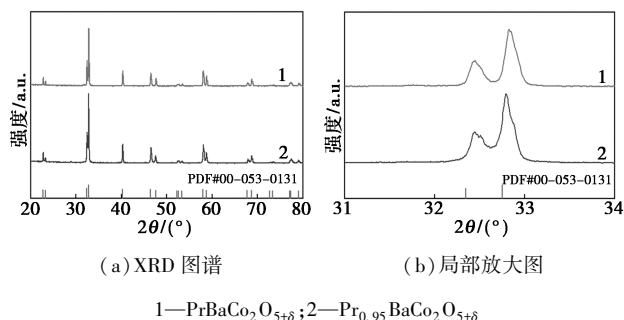


图 1 2 种阴极材料的 XRD 图谱及其局部放大图

表 1 PrBaCo₂O_{5+δ} 与 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 晶胞参数

样品	空间群	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å ³
PrBaCo ₂ O _{5+δ}	P4/mmm	3.909	3.909	7.635	116.68
Pr _{0.95} BaCo ₂ O _{5+δ}	P4/mmm	3.901	3.901	7.632	116.14

2.2 SEM 分析

图 2 为不同阴极材料对应的单电池截面, 呈现了电池的典型三层结构, 阴极/电解质/阳极界面均呈现连续且无缝隙的结合状态。SEM 显示, 电池阴极颗粒与 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} 电解质表面接触紧密, 界面处无二次相或反应层生成, 表明了高温烧结过程中元素的扩散, 这避免了电极与 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} 电解质之间劈裂及电极之间连通, 避免电池中质子传导性不好及发生电子导通现象, 保证单电池具有较高的开路电压。阴极层疏松多孔, 孔隙结构清晰可见, 这种多孔结构有利于氧气扩散与三相界面

(TPB) 的扩展, 为氧还原反应 (ORR) 提供充足的活性位点。中间层为电解质层, 由于半电池是采用共压法制备的, 所以其电解质层结构致密且无可见裂纹或孔洞, 表明共压法结合烧结工艺有效实现了薄膜致密化, 理论上可以减少内部消耗, 提高电池的电压, 提供更高的性能。

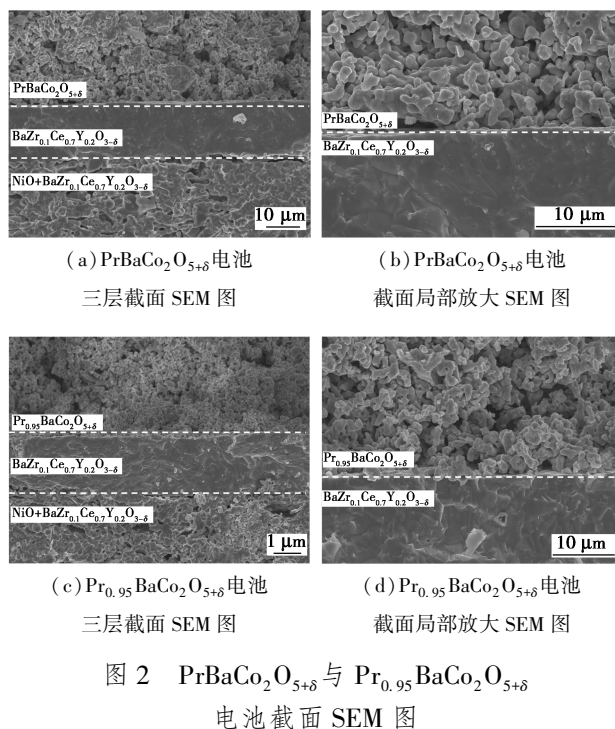


图 2 PrBaCo₂O_{5+δ} 与 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 电池截面 SEM 图

2.3 XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱分析了样品的化学态。采用 C 1s 作为参考标准, 实现了结果的校准。图 3(a) 和图 3(b) 分别为 PrBaCo₂O_{5+δ} 以及 Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 的 O 1s XPS 光谱, 使用 Avantage 软件拟合后, O 1s 谱可以解卷积为 4 种特征组分: 水氧 (O_{moi})、吸附氧 (O_{ads})、空位氧 (O_{vac}) 和晶格氧 (O_{lat})。随着温度的升高, O_{ads} 和 O_{vac} 中的氧很容易从晶格中移除, 从而产生氧空位。计算 O 1s 各个峰面积占比数据见表 2, Pr_{0.95}BaCo₂O_{5+δ} 的 (O_{ads}+O_{vac})/O_{lat} 面积比从 PrBaCo₂O_{5+δ} 的 6.304 增至 7.431, 表明氧空位浓度提升, 微量的 Pr³⁺ 缺位会诱导产生额外的氧空

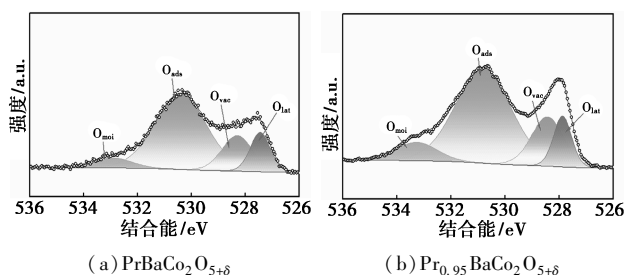


图 3 2 种阴极材料的 O 1s XPS 光谱

表 2 2 种阴极材料中四种氧的峰面积占比

样品	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	$\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
O_{moi} 峰面积/%	6.36	8.86
O_{ads} 峰面积/%	63.03	61.69
O_{vac} 峰面积/%	17.79	18.64
O_{lat} 峰面积/%	12.82	10.81
$(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{vac}})/\text{O}_{\text{lat}}$ 面积比	6.304	7.431

位。氧空位的增加可以加速氧还原过程,这意味着 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 比 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 具有更优异的电化学性能表现。

图 4(a) 和图 4(b) 分别为 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 Co2p XPS 光谱,使用 Avantage 软件拟合后发现,Co 离子存在的价态为 Co^{3+} 和 Co^{4+} 。通过积分峰面积计算见表 3, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 面积比为 2.04,而 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 中该比值下降至 1.86,证实缺位诱导了高价态 Co^{4+} 的形成,表明 A 位 Pr^{3+} 缺位的引入提升了 Co^{4+} 的相对浓度。这一现象归因于晶格收缩诱导的电荷补偿机制: Pr^{3+} 空位缺陷导致局部 Co—O 键长缩短及配位环境改变,促使部分 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} 以维持电中性平衡。

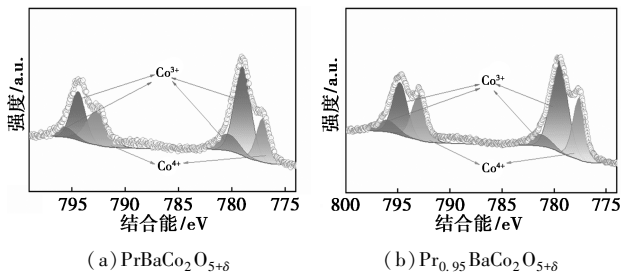


图 4 2 种阴极材料的 Co2p XPS 光谱

表 3 2 种阴极材料 Co 离子峰面积占比及 Co 平均价

样品	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	$\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
Co^{3+} 峰面积/%	67.09	65.03
Co^{4+} 峰面积/%	32.91	34.97
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 面积比/%	2.04	1.86
Co 平均价	3.33	3.35

2.4 TEM 及 EDS 分析

图 5(a) 为 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 TEM 微观图像,图 5(b) 为其高分辨 TEM 图像,从图中可以看到清晰的晶格条纹,晶界清晰且存在。放大部分区域后,如图 5(c) 所示,可以观察到清晰的晶格条纹,测得晶面间距为 2.353 nm,对应 (003) 晶面,与 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 相比间距减小,进一步说明 A 位 Pr^{3+} 缺位制备使得

阴极材料晶胞体积收缩。

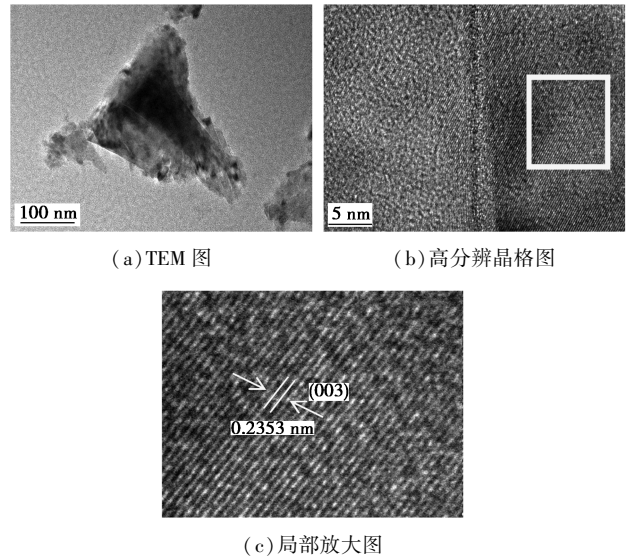
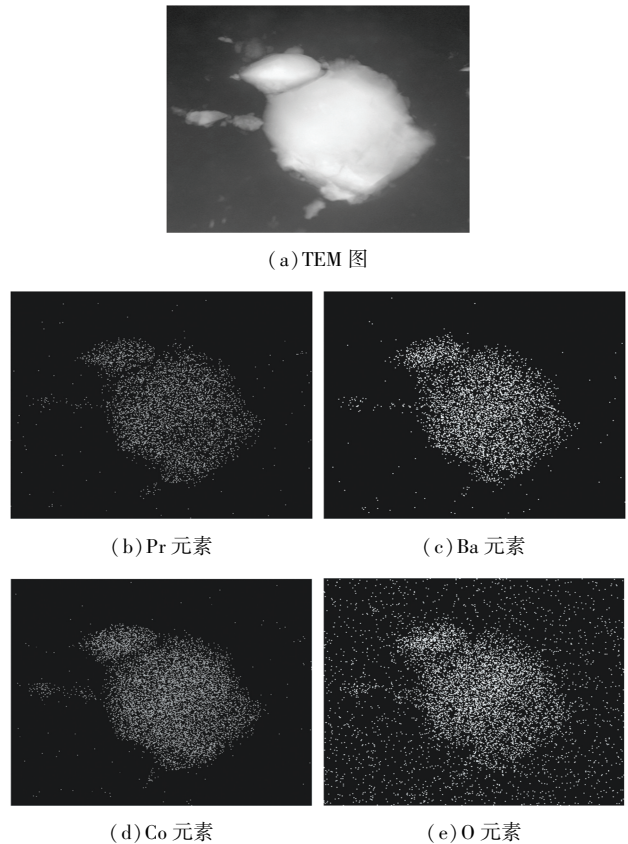
图 5 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ TEM 图和高分辨晶格图

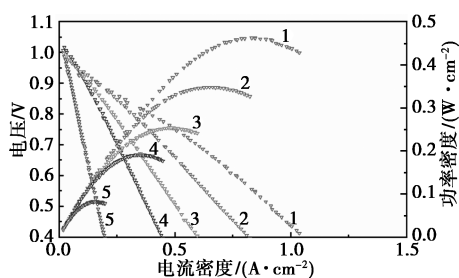
图 6 显示了 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 EDS 图像,从图像中可以看出 Pr、Ba、Co 等主元素在颗粒内部及晶界处均呈均匀分布状态,未出现明显元素聚集。

图 6 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 透射 EDS 图

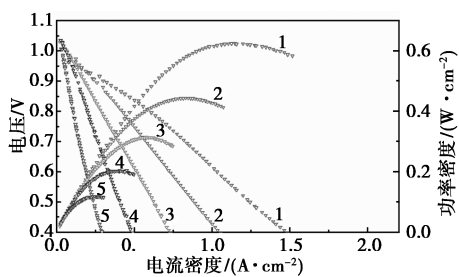
2.5 单电池性能分析

图 7(a) 和图 7(b) 分别为 2 种阴极材料构建的单电池在 550~750℃ 下的 $I-V/I-P$ 曲线,使用 H_2

作为燃料和空气作为氧化剂,以 50℃ 为间隔点进行测试。由图 7 可以看出,在测试中,2 种单电池的 $I-V/I-P$ 曲线均呈现良好的线性关系,这表明所制备的电池在工作条件下没有明显极化现象;开路电压均在 1.0 V 左右,这表明电池装置气密性良好,电解质层足够致密,开路电压随温度升高而降低,峰值功率密度和最大电流密度随温度升高而增大。由图 7(a) 可知 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为阴极时,单电池在 550、600、650、700、750℃ 时,其峰值功率密度分别为 84、192、254、348、463 mW/cm^2 ;由图 7(b) 可知 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 作为阴极时,单电池在 550、600、650、700、750℃ 时,其峰值功率密度分别为 117、204、314、443、625 mW/cm^2 。 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 峰值功率密度相比于 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在各个温度点均有提高,其中在 750℃ 提升 35%,这表明通过 A 位缺位制备阴极材料可以显著提升电池的电化学性能。



(a) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$



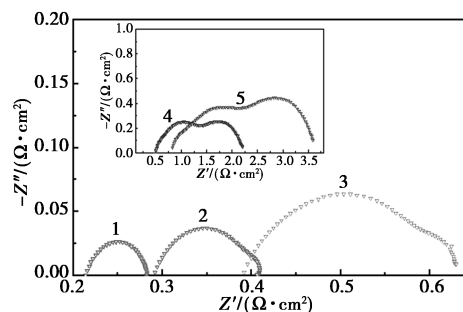
(b) $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

1—750℃; 2—700℃; 3—650℃; 4—600℃; 5—550℃

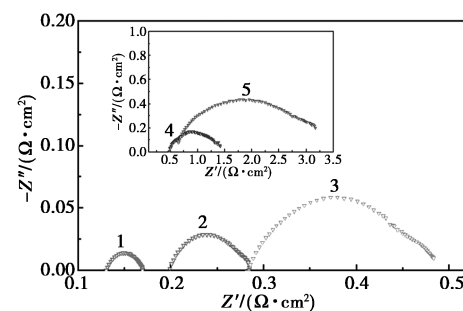
图 7 2 种阴极材料构建的单电池 $I-V/I-P$ 曲线

图 8(a) 和图 8(b) 分别为 2 种阴极材料构建的单电池在 550~750℃ 下的交流阻抗谱图,曲线与 X 轴零点的高频截距和低频截距分别代表单电池的欧姆阻抗和总阻抗,二者的差值代表单电池的极化阻抗。极化阻抗的降低可以有效地提升 ORR 反应速率,对提升单电池性能具有重要意义。从图中可以看出,随着温度的升高,欧姆阻抗减小,极化阻抗迅速减小。在 750℃ 时, $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的极化阻抗为 0.067 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的极化阻抗为 0.037 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,这说明通过 A 位 Pr^{3+} 缺位制备的 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 有

效降低了单电池的极化阻抗。



(a) $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$



(b) $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

1—750℃; 2—700℃; 3—650℃; 4—600℃; 5—550℃

图 8 2 种阴极材料构建的单电池交流阻抗

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 及 A 位 Pr^{3+} 缺位型 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料,探究 A 位 Pr^{3+} 缺位对材料晶体结构及电化学性能等的影响。经 1100℃ 煅烧后,阴极材料均呈现单相钙钛矿结构,无杂质相,属于四方晶系 $\text{P4}/\text{mmm}$ 空间群。 Pr^{3+} 缺位的引入导致 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 晶胞参数较 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 均有减小,并通过电荷补偿机制诱导氧空位的生成,增加了氧还原反应 (ORR) 的活性位点,同时促使部分 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} 。微观结构上单电池各层结构紧密接触,无裂纹及孔洞,阴极材料元素分布均匀,为电池运行提供了良好的结构。 $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在 750℃ 下峰值功率密度达 625 mW/cm^2 ,较 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 提升 35%,极化阻抗低至 0.037 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,表现出了良好的电化学性能。总体来看, $\text{Pr}_{0.95}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 是一种非常有潜力的 H^+ -SOFC 阴极材料。

参考文献

- [1] Wang W G, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5/6): 457-462.
- [2] 江义,李文钊,王世忠. 高温固体氧化物燃料电池 (SOFC) 进展[J]. 化学进展, 1997, 9(4): 385.

- [3] Dokiya M. SOFC system and technology [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 383–392.
- [4] Fan H P, Liu Z J, Wu Y, *et al.* Electrochemical performance of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} composite cathode for IT-SOFCs [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, 21(1): 289–298.
- [5] Li Q, Fan Y, Zhao H, *et al.* Preparation and electrochemical properties of cathode materials La_{2-x}Sr_xNiO₄ for IT-SOFC [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(11): 2025–2030.
- [6] Zheng M Z, Liu X M, Su W H. Preparation and performance of La_{1-x}Sr_xCuO_{3-δ} as cathode material in IT-SOFCs [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 395(1/2): 300–303.
- [7] Lim T, Jo K, Lee H. Oxygen vacancy and valence band structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-δ} (x = 0–0.15) with enhanced ORR activity for IT-SOFCs [J]. *Materials*, 2023, 16(8).
- [8] Dhongde V, Velpandian M, Haider M A. A Sr₂CoNbO_{6-δ}@Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} nanofiber composite as cathode accelerates oxygen reduction reaction for IT-SOFC [J]. *ECS Transactions*, 2023, (6): 111.
- [9] 薛良美. Fe 基双钙钛矿氧化物作为 IT-SOFC 阴极材料的制备与性能研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2023.
- [10] Savaniu C, Irvine S T J. Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFCs [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8119–8128.
- [11] 李强, 范勇, 赵辉, 等. 中温固体氧化物燃料电池 (ITSOFC) 阴极材料 La_{2-x}Sr_xNiO₄ 的制备及性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2006, 22(11): 2025–2030.
- [12] Du Z H, Zhao H L, Zhou X, *et al.* Electrical conductivity and cell performance of La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{1-x}Cr_xO_{3-δ} perovskite oxides used as anode and interconnect material for SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(2): 1068–1073.
- [13] Tsiapis E V, Kharton V V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12: 1039–1060.
- [14] Wei B, Lv Z, Huang X, *et al.* Synthesis, electrical and electrochemical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite oxide for IT-SOFC cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 1–8.
- [15] Hibino T, Mizutani K, Yajima T, *et al.* Evaluation of proton conductivity in SrCeO₃, BaCeO₃, CaZrO₃ and SrZrO₃ by temperature programmed desorption method [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 57(3/4): 303–306.
- [16] Hirabayashi D, Tomita A, Teranishi S, *et al.* Improvement of a reduction-resistant Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} electrolyte by optimizing a thin BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-δ} layer for intermediate-temperature SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(9/10): 881–887.
- [17] Matsumoto H, Kawasaki Y, Ito N, *et al.* Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-Based proton conductors with different trivalent dopants [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(4): 77–80.
- [18] Baek S S, Park K Y, Lee T H, *et al.* PdO-doped BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte for intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells [J]. *Acta Materialia*, 2014, 66: 273–283.
- [19] Bose S, Kuila T, Nguyen T X H, *et al.* Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(6): 813–843.
- [20] Chen Y, Bu Y F, Zhao B T, *et al.* A durable, high-performance hollow-nanofiber cathode for intermediate-temperature fuel cells [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 90–99.
- [21] Park S, Choi S, Shin J, *et al.* Electrochemical investigation of strontium doping effect on high performance Pr_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (x = 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7) cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 210(3): 172–177.
- [22] Parbey J, Xu M, Lei J L, *et al.* Electrospun fabrication of nanofibers as high-performance cathodes of solid oxide fuel cells [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 6969–6972.
- [23] Lee K R, Tseng C J, Chang J K, *et al.* Nano-fibrous SrCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni anode functional layer for proton-conducting solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226863.
- [24] Shao Z P, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [J]. *Nature*, 2004, 431(7005): 170–173. ■

(上接第 397 页)

(2) 在磷酸中多种金属离子共存状态下, 各金属离子对 TC-348 呈现竞争关系, 形成相对优先脱除顺序, 从高到低顺序为: Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺。

(3) 采用 TC-348 脱除湿法磷酸中 Cd²⁺ 的方法具有脱除率高、工艺操作简单、固体沉淀物更稳定、无有毒气体产生等优势。

参考文献

- [1] 王江平. 入世后高浓度磷肥中镉的问题 [J]. *磷肥与复肥*, 2002, 17(5): 11–15.
- [2] 赵瑞祥. 从湿法磷酸中去除重金属镉的工业技术综述 [J]. *化肥设计*, 2020, 58(5): 13–18.
- [3] Nalan K, Mustafa D, Hakan E, *et al.* Removal of metal pollutants (Cd(II) and Cr(III)) from phosphoric acid solutions by chelating resins containing phosphonic or diphosphonic groups [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37: 2541–2547.
- [4] Lotfi M, Mohamed B, Mohamed K. Purification of wet phosphoric acid using modified activated Carbon [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 1999, 38: 267–271.
- [5] 黄美英. 溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺研究 [D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [6] Skorovarov J I, Ruzin L I, Lomonosov A V, *et al.* Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizer production [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 229(1/2): 111–116.
- [7] Inmaculada O, Ana I, Ana M, *et al.* An integrated process for the removal of Cd and U from wet phosphoric acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38: 2450–2459.
- [8] Ennaassia Et, El Kacemi K, Kossir A, *et al.* Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64: 101–109.
- [9] Bessiere J, Bruant M, Jdid E A, *et al.* Flottation ionique du cadmium et de l'arsenic par un dithiophosphate dans les solutions concentrees en acide phosphorique [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1986, 16: 63–74. ■