

# 掺杂对 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 阳极材料 电化学性能影响研究进展

Research progress in effect of element doping on  
electrochemical properties of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$   
based anode materials

张少威<sup>1</sup>, 蒲秀好<sup>1</sup>, 万艳红<sup>1</sup>, 祝康<sup>1</sup>, 夏长荣<sup>1,2</sup>

(1 中国科学技术大学 材料科学与工程系 中国科学院能量  
转换材料重点实验室, 合肥 230026; 2 安徽壹石通材料  
科技股份有限公司 能源材料中心, 合肥 230088)

ZHANG Shao-wei<sup>1</sup>, PU Xiu-hao<sup>1</sup>, WAN Yan-hong<sup>1</sup>,  
ZHU Kang<sup>1</sup>, XIA Chang-rong<sup>1,2</sup>

(1 CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of  
Materials Science and Engineering, University of Science and Technology  
of China, Hefei 230026, China; 2 Energy Materials Center, Anhui  
Estone Materials Technology Co., Ltd., Hefei 230088, China)

**摘要:** 固体氧化物燃料电池是一种将化学能直接转化为电能的清洁、高效的能量转化器件。传统的金属陶瓷阳极材料存在碳沉积、硫中毒和氧化还原循环稳定性差等缺点, 限制了其商业化应用。为了改善金属陶瓷阳极在实际应用中遇到的问题, 近年来混合电子-离子导体的钙钛矿陶瓷阳极得到了长足的发展。其中, 结构组成为  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  的阳极材料具有较好的稳定性、较高的电导率、合适的热膨胀系数和优异的电化学性能, 因而被广泛研究, 特别是元素掺杂。本工作根据钙钛矿  $\text{ABO}_3$  可掺杂的位置, 分别从 A 位、B 位和 O 位掺杂进行讨论, 总结了各元素掺杂和掺杂量对  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  的容忍因子、晶体结构、稳定性、电导率、热膨胀系数和电化学性能等的影响。这些掺杂策略为改性  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  钙钛矿阳极提供了新颖的思路, 此思路也可用于改性其他同类钙钛矿阳极材料。最后总结了  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  和典型钙钛矿陶瓷阳极材料的发展方向: 一方面可通过阴离子掺杂和共掺杂策略进一步提高钙钛矿陶瓷阳极材料的性能; 另一方面可采用密度泛函理论进一步阐明元素掺杂的作用机制。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 阳极材料; 钙钛矿;  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ; 元素掺杂

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.001139

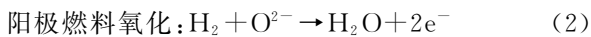
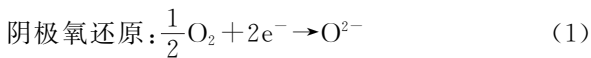
**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)09-0001-13

**Abstract:** Solid oxide fuel cell (SOFC) is a clean and efficient energy conversion device that can directly convert chemical energy to electricity. The state-of-the-art cermet anodes face various issues such as carbon deposition, sulfur poisoning and poor redox stabilities, which limit the application of SOFC. In order to avoid the problems of the cermet anodes, the perovskite anode materials with mixed electronic-ionic conductivities have drawn considerable attention in recent years. Among them,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite has good stability, high conductivity, suitable thermal expansion coefficient and excellent electrochemical performance, and thus has been widely studied, especially element doping. The element doping was discussed at A-site, B-site and O-site of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite, and the effects of doping elements and doping content on crystal structure, stability, electronic conductivity, thermal expansion and electrochemical performance were summarized. These doping strategies provide some novel ideas for modifying  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite anode, which can also be used to modify other similar perovskite anode materials. Finally, the development direction of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  and typical ceramic anode materials was prospected. On one hand, the strategies of anion doping and co-doping could be adopted to improve the performance of ceramic anode materials. On the other hand,

the mechanism of element doping will be further clarified through the combination of doping strategy and theoretical calculation.

**Key words:** solid oxide fuel cell; anode material; perovskite;  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ; element doping

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种将燃料中的化学能直接转化为电能的高效发电装置, 具有燃料使用范围广 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  等)、工作温度高 (一般大于  $600^\circ\text{C}$ )、能量转化率高 (实际效率达 63%, 热电联产效率高达 85%)、全固态等特点, 被称为“吃杂粮的大力士”, 一直被广泛研究<sup>[1-2]</sup>。SOFC 的单电池由多孔的阳极、致密的电解质和多孔的阴极三部分组成, 工作原理概括为三方面。(1) 阴极还原。空气中的氧气分子吸附在阴极材料表面, 得到外电路中的电子, 被还原成  $\text{O}^{2-}$ 。(2) 离子传导。在氧化学位差的驱动下,  $\text{O}^{2-}$  通过致密的电解质, 到达阳极侧。(3) 阳极氧化。 $\text{O}^{2-}$  在阳极侧氧化燃料气体, 如  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  等, 生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ , 并释放电子到外电路<sup>[1,3]</sup>。以  $\text{H}_2$  燃料为例, 反应可用式(1)~(3)表示:



其中阳极是燃料转化的场所, 除了发生氧化反应外, 还可能发生碳氢化合物如甲烷的裂解反应。阳极材料应该满足多方面要求, 包括在高温和还原气氛下的良好化学稳定性, 高的催化氧化活性, 高的氧离子和电子电导率, 与电解质材料之间的良好热匹配性和化学兼容性等<sup>[4]</sup>。阳极材料一般采用金属 Ni 和固体电解质组成的金属陶瓷复合材料<sup>[5-8]</sup>, 这类材料具有很高的催化活性, 并满足电导率、化学兼容性等要求。然而, 金属 Ni 基阳极在 SOFC 的实际应用中遇到了很多问题, 当使用碳氢燃料时, 容易积碳<sup>[9]</sup>; 当燃料气中含有杂质时 (如硫元素), 容易使催化剂发生硫中毒现象<sup>[10-12]</sup>; 电池的热循环和氧化还原循环性能较差<sup>[13]</sup>。近年来, 具有钙钛矿结构的氧化物陶瓷材料被广泛研究, 以能弥补 Ni 基阳极的不足。钙钛矿阳极材料主要基于 Mn, Fe, Cr, Ti 和 Mo 等过渡金属元素, 例如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[14-16]</sup>,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[17-19]</sup>,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[20-22]</sup>,  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[23-24]</sup>,  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ <sup>[25-26]</sup> 和  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[27-28]</sup> 等。其中, 组成  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (SFM) 的材料在氧化和还原气氛中均稳定, 具有相对较高的电导率、较好的稳定性和非常优异的电化学性能<sup>[29]</sup>, 是一种非常有应用前景的 SOFC 阳极材料, 自 2010 年首次被 Chen 等<sup>[27]</sup> 报道

后, 备受关注, 一直被广泛研究。

由于 SFM 阳极材料在 SOFC 领域表现出极大的应用前景, 特别是通过掺杂改性后, 其综合性能得到进一步优化。对 SFM 掺杂改性研究的总结有利于加强其结构与性能关系的理解, 并将有效推动相关材料的基础研究和应用研究。该综述详细介绍了 SFM 钙钛矿阳极材料的物理、化学性质, 并根据  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿可掺杂的位置, 重点讨论了 A 位、B 位和 O 位掺杂对 SFM 的容忍因子、晶体结构、稳定性、电导率、热膨胀系数和电化学性能等的影响, 最后展望了未来的研究方向。

## 1 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 钙钛矿阳极

### 1.1 晶体结构

钙钛矿的结构一般可用  $\text{ABO}_3$  的通式来描述, 理想的钙钛矿为立方结构, 通过 A 位、B 位或 O 位的元素掺杂, 可以改变钙钛矿的对称性, 从而影响材料的使用性能。为了描述钙钛矿结构对称性, Goldschmidt 提出了容忍因子  $t$  的概念, 可用式(4)表示:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

式中:  $r_A$  代表 A 位离子 12 配位时的半径;  $r_B$  代表 B 位离子 6 配位时的半径;  $r_O$  代表氧离子 6 配位时的半径。当  $t=1$  时, 钙钛矿为理想的立方结构。掺杂可以改变  $t$  值, 使钙钛矿材料发生结构畸变, 并呈现出立方、三方、正交等多种晶系。SFM 的容忍因子  $t=0.989$ <sup>[30]</sup>, 非常接近 1, 因此, 通常认为 SFM 为立方钙钛矿结构, 这与 Liu 等<sup>[27]</sup> 通过实验测得的结果一致。SFM 的晶胞结构如图 1 所示, 其中 B 位元素 Fe/Mo 与 O 元素形成 Fe/Mo-O<sub>6</sub> 正八面体结构, 配位数为 6。A 位元素 Sr 占据八面体之间的间隙, 配位数为 12。

### 1.2 电导率

SOFC 钙钛矿阳极材料包括载流子为电子空穴的 p 型半导体氧化物和载流子为电子的 n 型半导体氧化物, 在阳极的还原气氛中, p 型半导体材料的电导率相对较低, 一般低于  $10\text{ S/cm}$ ; n 型半导体如掺杂的  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  等, 它们在还原气氛中电导率较高<sup>[31]</sup>。SFM 作为一种新型的钙钛矿阳极材料, 在阳极工作气氛中转变为 n 型半导体, 电导率较高, 根据合成条件的不同, SFM 的电导率在几十到

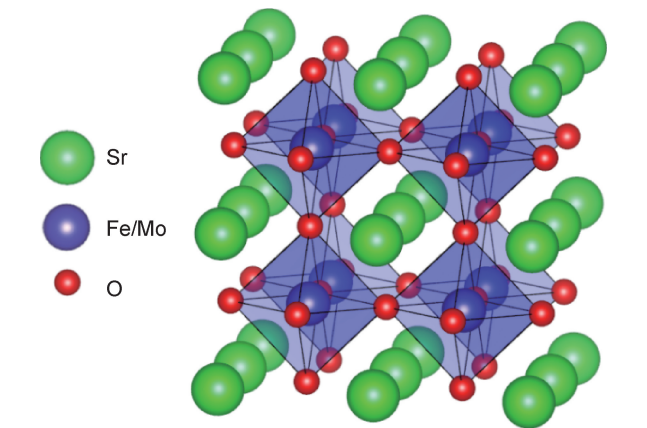


图 1  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  的晶体结构示意图<sup>[27]</sup>  
Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[27]</sup>

几百之间均有报道,例如,在  $\text{H}_2$  气氛中,800 °C 时的电导率为 39.9 S/cm<sup>[32]</sup>(图 2),低于  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-\delta}$ <sup>[33]</sup>,高于其他阳极材料;在 800 °C 时,双钙钛矿  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (SMgM)<sup>[34]</sup>, $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$ (SMnM)<sup>[35]</sup>和  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (PBM)<sup>[23]</sup>的电导率分别为 2.13、8.1 S/cm 和 8.16 S/cm, Ruddlesden-Popper(R-P)相  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4+\delta}$ (LSM)<sup>[36]</sup>的电导率为 1.98 S/cm,以及钙钛矿  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCrM)<sup>[14]</sup>和  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCrF)<sup>[19]</sup>的电导率分别为 0.89 S/cm 和 0.073 S/cm。除了高的电子电导率,800 °C 时,SFM 氧离子电导率也高达 0.13 S/cm<sup>[37]</sup>,因此,SFM 是一种理想的混合电子-离子导体材料。

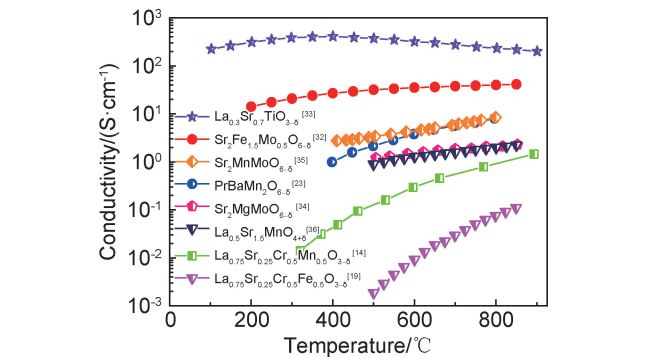


图 2 常见钙钛矿阳极材料在  $\text{H}_2$  中的电导率<sup>[14,19,23,32-36]</sup>  
Fig. 2 Conductivities of typical perovskite anode materials in  $\text{H}_2$  atmosphere<sup>[14,19,23,32-36]</sup>

1.3 稳定性

在氧化和还原气氛中,SFM 均有很好的化学稳定性,即使在干燥的氢气中,1000 °C 下处理 24 h,也没有检测到杂相的生成<sup>[27]</sup>。同时,也有文献报道<sup>[32]</sup>,在湿氢气中,800 °C 下还原 5 h,检测到了极少量的 Fe,原因可能与 SFM 粉体制备条件和工艺有关。值得一提

的是,即使有少量 Fe 析出,SFM 依旧保持钙钛矿结构的稳定性,可能是  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的交互作用,使得铁不被进一步还原,保证了 SFM 在  $\text{H}_2$  气氛中结构稳定。因此,可以认为在 SOFC 阳极工作条件下,SFM 是稳定的<sup>[32]</sup>。同时,SFM 与常用的电解质  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM), $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)和  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)有很好的化学兼容性,即使在 1400 °C 下处理 24 h,也不会发生固相反应,但是在 1000 °C 下,就会和  $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ)反应,生成  $\text{SrZrO}_3$  等杂相<sup>[27]</sup>。因此,使用 YSZ 电解质时,需要制备氧化铈阻隔层,防止 YSZ 与 SFM 反应。SFM 在 50~950 °C 范围内的热膨胀系数(TEC)为  $16.33\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,比常用电解质的 TEC 稍大,例如电解质 LSGM 的 TEC 为  $12.17\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,电解质 YSZ 的 TEC 为  $10.8\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ <sup>[38]</sup>。

1.4 电化学性能

DFT 计算表明<sup>[29]</sup>,在 SFM 中,Fe 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道具有强杂化作用,电子主要通过 Fe—O—Fe 键迁移,SFM 具有极低的氧空位形成能,氧空位的形成利于氧离子迁移;此外,实验结果也表明 SFM 具有较高的氧离子和电子电导率<sup>[27,37]</sup>。因此,SFM 具有非常优异的电催化性能,例如,在 800 °C 和湿  $\text{H}_2$  气氛下,SFM/LSGM/SFM 对称电池的极化阻抗仅为  $0.27\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ (图 3),此性能与经典的 Ni-YSZ 阳极性能相当<sup>[27]</sup>,比常用的钙钛矿阳极材料性能好几到几十倍<sup>[19,36,39]</sup>,例如,在 800 °C, LSCrF<sup>[19]</sup>, LSCrM<sup>[39]</sup>, LSM<sup>[36]</sup>和  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST)<sup>[40]</sup>的极化阻抗分别为 0.80、5.60、8.70  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 21.45  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。此外,SFM 电极反应的活化能为 0.78 eV<sup>[27]</sup>,低于其他 Fe 基和 Ti 基材料,如 LSCrF( $E_a=1.12\text{ eV}$ )<sup>[19]</sup>和 LST( $E_a=$

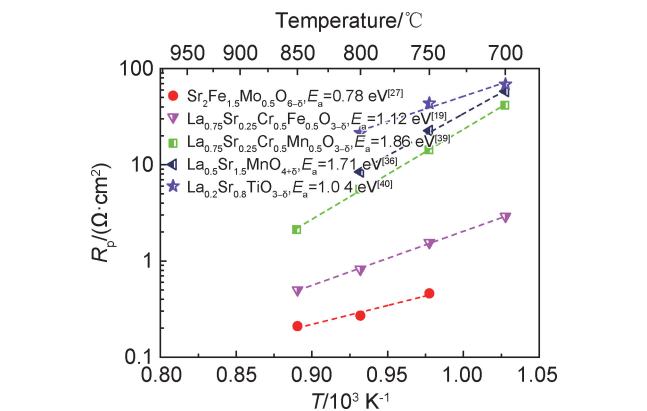


图 3 典型钙钛矿阳极材料对  $\text{H}_2$  电化学氧化的极化阻抗<sup>[19,27,36,39-40]</sup>  
Fig. 3 Polarization resistance of  $\text{H}_2$  electrochemical oxidation for typical perovskite anode materials<sup>[19,27,36,39-40]</sup>

1.04 eV)<sup>[40]</sup>,远低于Mn基材料的活化能,如LSCrM( $E_a=1.86$  eV)<sup>[39]</sup>和LSM( $E_a=1.71$  eV)<sup>[36]</sup>。因此,在中低温下,SFM的电化学性能相对更好,是一种极有希望的SOFC钙钛矿阳极材料。

通过电池结构设计,可以提高SFM的电化学性能<sup>[41]</sup>,例如,与金属Ni<sup>[42]</sup>和电解质SDC<sup>[28,43]</sup>组成复合电极,采用浸渍制备纳米结构<sup>[44]</sup>等。为了提高电化学性能,SFM的掺杂改性被更广泛研究。容忍因子 $t$ 在0.89~1.06之间,钙钛矿均可稳定存在<sup>[45]</sup>,通过掺杂,可以调控SFM的相结构、稳定性、电导率、热膨胀系数和电催化活性等性能。根据 $t$ 值的计算,SFM的A位可掺杂Ca,Ba,Sm和K等元素,B位可掺杂Nb,Ti,Bi,Al,Mg,Sn,Ga,Sc,Ni和Co等元素,O位可掺杂F和Cl等元素,下面将分别从A位、B位和O位掺杂予以讨论。

## 2 A位掺杂

A位掺杂会引起容忍因子 $t$ 的变化,因而影响钙钛矿的晶体结构,同时影响晶胞体积、B位元素的价态、氧空位浓度、电导率以及电化学性能,还可以改变材料的热膨胀系数。因此,SFM的A位掺杂被广泛研究,包括A位同价掺杂(如Ca,Ba)和A位高价掺杂(如Sm)。

### 2.1 A位同价掺杂

同为碱土元素, $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Sr}^{2+}$ 的价态相同,但 $\text{Ca}^{2+}$ 的半径(0.135 nm)比 $\text{Sr}^{2+}$ (0.144 nm)的要小,因此,A位Ca掺杂会降低容忍因子 $t$ 。如图4(a)所示<sup>[46]</sup>,当Ca的掺杂量由 $x=0$ 增加至0.5时,容忍因子 $t$ 由0.989降低至0.981。Osinkin等<sup>[46]</sup>通过XRD精修发现,晶胞体积 $V$ 也由0.06036 nm<sup>3</sup>减小至0.06010 nm<sup>3</sup>。少量的Ca掺杂不会改变晶体结构,SFM和Ca掺杂SFM均为立方钙钛矿结构,当掺杂量 $x=0.5$ 时,会产生 $\text{SrFe}_2\text{O}_5$ 杂相。Ca掺杂会改变B位 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 的比例,进而引起SFM氧空位浓度、热膨胀等一系列物理化学性质的改变。如图4(b)所示<sup>[38]</sup>,当Ca的掺杂量由 $x=0$ 增加至0.6时,在空气中,氧的非化学计量 $\delta$ 值由0.72减少至0.56,TEC由 $16.33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降低至 $15.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,TEC的降低增加了电极与电解质的热匹配性。值得一提的是,Ca掺杂极大地提高了材料的电导率,如图4(c)所示<sup>[46]</sup>,当Ca掺杂量由 $x=0$ 增加至0.15时,在800℃时和氢气气氛下,电导率提升一倍,即由15.2 S/cm提升至33.1 S/cm,离子半径较小的Ca导致B位Fe的3d轨道和O的2p轨道重叠程度增加,促进了电子在Fe—O—Fe键间的跳跃,提高了电子电导率,但当掺杂量进一步增加

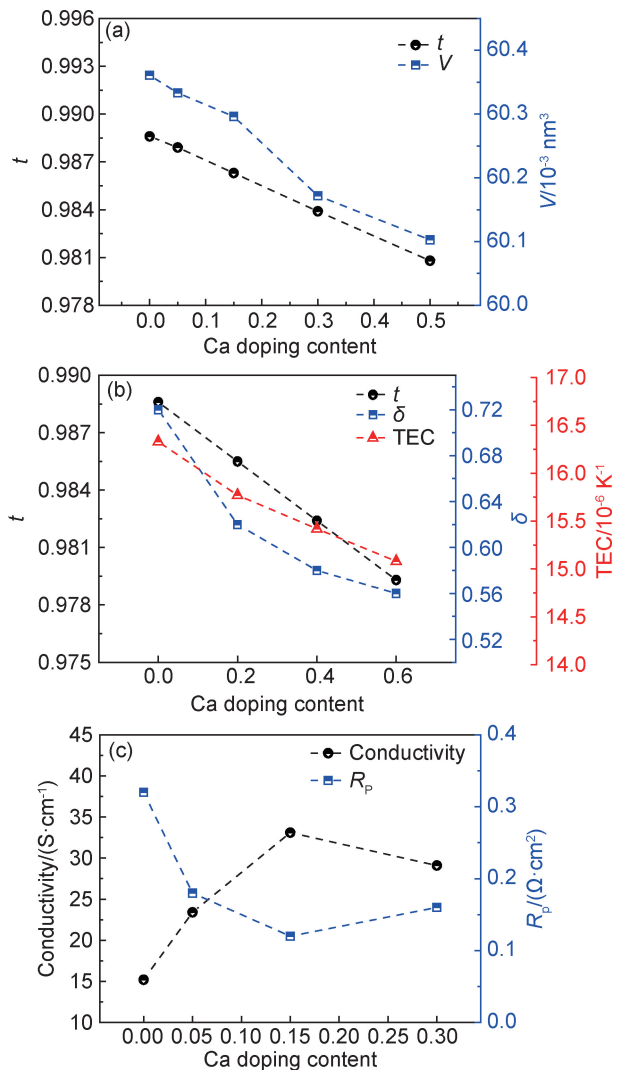


图4  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 系列材料的容忍因子和晶胞体积<sup>[46]</sup>(a),氧的非化学计量和热膨胀系数<sup>[38]</sup>(b),800℃时氢气气氛中的电导率和对称电池极化阻抗<sup>[46]</sup>(c)  
Fig. 4  $t$  and  $V$ <sup>[46]</sup>(a),  $\delta$  and TEC<sup>[38]</sup>(b), conductivity and  $R_p$  of symmetrical cells at 800℃ in  $\text{H}_2$  atmosphere<sup>[46]</sup>(c)  
for  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$

至0.3时,电导率略微降低至29.1 S/cm,这可能是材料结构进一步变化造成的。当掺杂量 $x=0.15$ 时,获得了最优的电化学性能,以 $\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{1.85}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 为电极,在氢气气氛中,800℃时的极化阻抗仅为0.12  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,在相同测试条件下,此值只有SFM( $R_p=0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )的37.5%。本课题组<sup>[32]</sup>也研究了Ca掺杂SFM( $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和1.0),并应用于对称SOFC电极材料。Ca掺杂量同样提高了材料的电导率和电极催化活性,但与Osinkin等<sup>[46]</sup>不同的是,Ca的掺杂量可更高,当掺杂量 $x=1.0$ 时,才有杂相生成。这可能与粉体制备方法和工艺优化有关,且当掺杂量 $x=0.25$ 时,获得了最优的电化学性能,以 $\text{H}_2$ 为燃料,在800℃下,具有



对称结构的单电池即  $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}/\text{LSGM}(430\text{ }\mu\text{m})/\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  的最大功率密度达  $709\text{ mW}/\text{cm}^2$  (表 1<sup>[32,46-47]</sup>),表现出非常好的

稳定性,在 280 h 的恒电流放电过程中,性能没有明显衰减。因此,Ca 掺杂 SFM 是一种很有前途的对称 SOFC 电极材料。

表 1 以 A 位掺杂 SFM 为阳极在 800 °C 时单电池的性能(最大功率密度 PPD)比较<sup>[32,46-47]</sup>

Anode	Electrolyte/cathode	PPD/(mW · cm <sup>-2</sup> )	Remark	Reference
$\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(430 μm)/ $\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{1.75}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	709 with H <sub>2</sub>	≈280 h, stable	[32]
		480 with Syngas	—	[32]
		392 with CO	—	[32]
$\text{Sr}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(1500 μm)/ $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ -SDC	≈180 with H <sub>2</sub>	—	[46]
$\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(1500 μm)/ $\text{Pr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ -SDC	≈150 with H <sub>2</sub>	—	[46]
$\text{Sr}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(1500 μm)/ $\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{1.85}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	≈145 with H <sub>2</sub>	—	[46]
$\text{Sr}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(300 μm)/ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	594 with H <sub>2</sub>	—	[47]

除了 Ca 掺杂之外,同族的  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  的价态也相同,但  $\text{Ba}^{2+}$  的半径(0.160 nm)比  $\text{Sr}^{2+}$  (0.144 nm)的要大,Ba 在 SFM 材料 A 位的固溶度大于 40%,与 Ca 掺杂不同的是,Ba 掺杂增加了材料的 TEC,如图 5 所示<sup>[48]</sup>,当掺杂量由  $x=0.2$  增加至  $x=0.4$  时,材料在 40~1000 °C 的平均 TEC 由  $15.7\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$  增加至  $18.1\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,同时,Ba 掺杂使得材料的容忍因子  $t$  增加,当掺杂量由  $x=0$  增加至  $x=0.6$  时,容忍因子由 0.989 增加至 1.005,晶胞体积  $V$  也由  $0.06054\text{ nm}^3$  增加至  $0.06244\text{ nm}^3$ ,值得一提的是,容忍因子越接近 1,使其结构更接近理想立方钙钛矿,晶胞体积适当的增加也有利于体相氧离子传导,因此,当掺杂量  $x=0.2$  时, $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  获得了最优的氧化还原反应(ORR)性能,进一步增加 Ba 的量,反而使得性能下降。

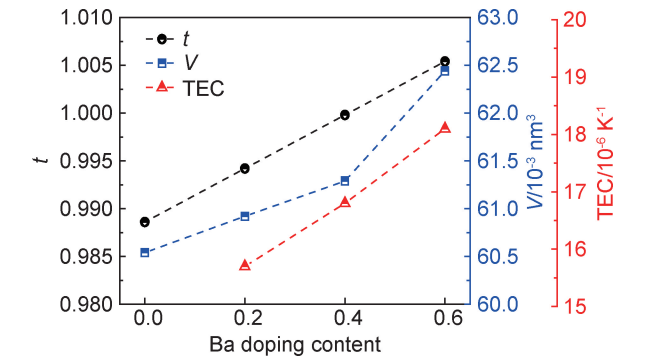


图 5  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  系列材料的容忍因子、晶胞体积和热膨胀系数<sup>[48]</sup>

Fig. 5  $t$ ,  $V$  and TEC for  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[48]</sup>

2.2 A 位高价掺杂

$\text{Sm}^{3+}$  的价态高,离子半径(0.124 nm)比  $\text{Sr}^{2+}$  (0.144 nm)的要小,Sm 掺杂降低了材料的容忍因子,见图 6(a),Wang 等<sup>[47]</sup>用固相反应方法,合成了 Sm 掺

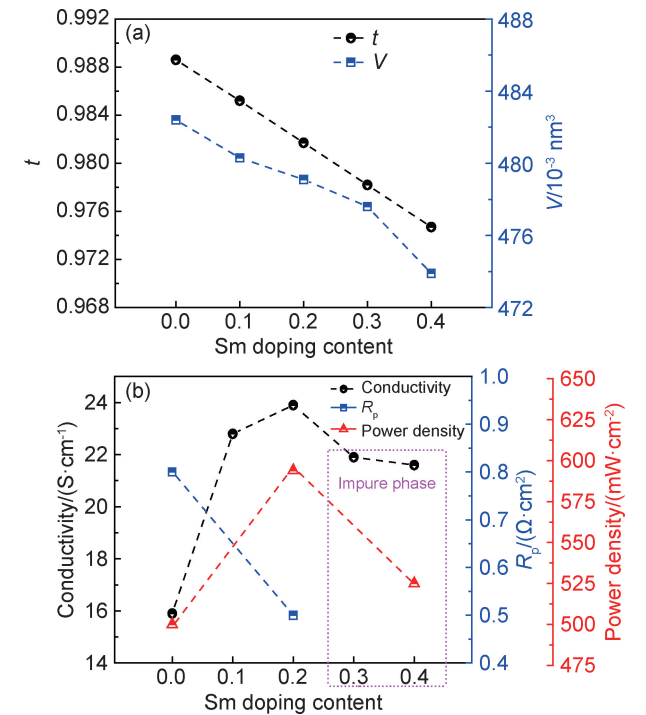
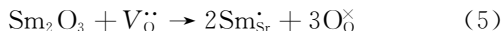


图 6  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  系列材料的容忍因子和晶胞体积(a),800 °C 时氢气气氛中的电导率、对称电池极化阻抗和单电池最大功率密度(b)<sup>[47]</sup>

Fig. 6  $t$  and  $V$ (a), conductivity,  $R_p$  of symmetrical cells and PPD of single cells at 800 °C in H<sub>2</sub> atmosphere (b) for  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[47]</sup>

杂的 SFM( $\text{Sm}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ),当掺杂量由  $x=0$  增加至  $x=0.4$  时,晶胞体积  $V$  由  $0.4824\text{ nm}^3$  减小至  $0.4739\text{ nm}^3$ 。XRD 分析表明,当掺杂量  $x\geq0.2$  时,在空气气氛中会产生  $\text{SrMoO}_4$  杂相,说明 Sm 在 SFM 的 A 位固溶度小于 10%,杂相的含量随掺杂量  $x$  的增加而增加。值得一提的是,在还原气氛中处理后,对于  $x=0.2$  的样品, $\text{SrMoO}_4$  杂相会完全消失,杂相的消失与高价 Mo 的还原有关,因此,掺杂量  $x\leq$

0.2 的材料均可用于 SOFC 阳极材料。根据固体化学原理,Sm 掺杂可用缺陷方程(5)表示:



其中  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  和  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  分别代表氧空位和晶格氧。因此 Sm 掺杂降低了氧空位浓度,同时也降低了 B 位元素的平均价态。例如,当掺杂量  $x$  由 0 增加至 0.2 时,XPS 分析表明, $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  的比例由 59.4% 增加至 62.0%, $\text{Mo}^{5+}/(\text{Mo}^{5+} + \text{Mo}^{6+})$  的比例由 20.1% 增加至 37.4%。在  $\text{H}_2$  气氛中,Sm 掺杂 SFM 仍为 n 型半导体,Sm 掺杂可提高材料的电子电导率,如图 6(b) 所示<sup>[47]</sup>,当掺杂量由  $x=0$  增加至  $x=0.2$  时,800 °C 下,电导率由 15.9 S/cm 增加至 23.9 S/cm,当掺杂量继续增加至 0.3 和 0.4 时, $\text{SrMoO}_4$  杂相的生成降低了电导率。虽然 Sm 掺杂降低了氧空位浓度,少量 Sm 掺杂提高了阳极的电子电导率和电催化活性,其中掺杂量  $x=0.2$  的组分,即  $\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  性能最佳。在氢气气氛中,800 °C 的极化阻抗由纯 SFM 的  $0.80 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低至  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,同时,以 LSGM 电解质支撑的单电池,功率由  $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$  提升至  $594 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (表 1)。性能的提升可能与电导率的提升和 B 位元素电子结构的调整有关,同时也说明 SFM 的性能与其电子结构是一个复杂的关系,值得进一步深入研究。

### 3 B 位掺杂

B 位元素一般与钙钛矿材料的电导率和电催化活性直接相关。B 位元素掺杂不仅会改变 SFM 材料的容忍因子和晶胞参数,同时也会直接影响 SFM 的稳定性、热膨胀、电导率、氧空位浓度和电催化活性等物理化学性质。因此,SFM 的 B 位元素掺杂改性比 A 位掺杂研究得更加广泛,例如 Nb,Ti,Bi,Al,Mg,Sn,Ga,Sc,Ni 和 Co 等元素均可用于 B 位的掺杂。这些掺杂大致可分为两类,即 B 位一般掺杂和 B 位脱溶掺杂,脱溶掺杂是将 Ni,Co 和 Fe 等活性金属元素掺杂进入 SFM 的 B 位晶格,然后在还原气氛中退火,Ni,Co 和 Fe 会还原析出为金属单质或合金,原位构建“金属单质/合金-SFM”高催化活性的异质结结构。

#### 3.1 B 位一般掺杂

$\text{Nb}^{5+}$  的半径(0.064 nm)与  $\text{Fe}^{3+}$ (0.0645 nm)和  $\text{Mo}^{6+}$ (0.059 nm)的相差不大,Nb 掺杂 SFM 既可以取代 Fe,也可以取代 Mo。Gou 等<sup>[49]</sup>报道了 Nb 取代 Fe,采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (Nb-SFM),由于  $\text{Nb}^{5+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  的半径非常接近,且实验结果也表明<sup>[49]</sup>,SFM 与 Nb-SFM 均为立方钙钛矿

结构,Nb 掺杂没有改变立方结构,推测掺杂对容忍因子  $t$  的影响较小。高价 Nb 的掺杂增加了材料在阳极条件下的稳定性,Nb 掺杂也提高了材料在氧化和还原气氛中的电导率,如图 7 所示<sup>[49]</sup>,在 800 °C 时,空气中的电导率由 13.5 S/cm 提升至 22.6 S/cm,在 5% (体积分数,下同)  $\text{H}_2$  气氛中的电导率由 22.4 S/cm 提升至 25.8 S/cm。Nb 掺杂同时提高了阳极和阴极的反应活性,在 800 °C,LSGM( $\approx 240 \mu\text{m}$ )电解质支撑的对称单电池的最大功率密度由  $374.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$  提升至  $531.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (表 2<sup>[49-56]</sup>),且获得了 120 h 的短期稳定性,Nb-SFM 电极即使经过 10 次氧化还原循环,性能也不会衰减。

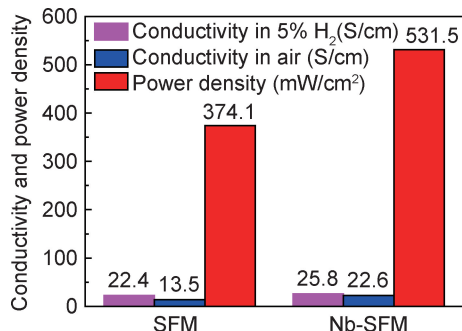


图7 SFM 和 Nb-SFM 分别在空气和 5% 的  $\text{H}_2$  气氛中的电导率及单电池的最大功率密度(800 °C)<sup>[49]</sup>  
Fig. 7 Conductivity in air and 5%  $\text{H}_2$ , and PPD of single cells for SFM and Nb-SFM(800 °C)<sup>[49]</sup>

Nb 取代 B 位的 Mo 与取代 Fe 不同, $\text{Nb}^{5+}$  的半径比  $\text{Mo}^{6+}$  的略大,且是低价掺杂。如图 8(a)所示<sup>[57]</sup>,随着 Nb 掺杂量由  $x=0$  增加至  $x=0.2$  时,容忍因子由 0.989 略微降低至 0.986,且热膨胀系数逐渐增加,由  $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  增加至  $16.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。适量的 Nb 掺杂可增加材料的氧空位浓度,如图 8(b)所示<sup>[57]</sup>,空气气氛中材料氧的非化学计量  $\delta$  值随着 Nb 掺杂量的增加先增加后减小,当掺杂量  $x=0.1$  时, $\delta$  值达到最大为 0.855,此时,材料的电导率也最高,800 °C 电导率最大为 19.2 S/cm。通常,高的氧空位浓度有利于氧离子迁移,高的电导率有利于电子转移,因此,当掺杂量  $x=0.1$  时,材料的电化学性能最优,在空气中,对称电池的极化阻抗最低,为  $0.068 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。综上所述,Nb 掺杂 SFM 可同时提高阳极和阴极的催化活性,可用作对称电池的电极材料。

$\text{Ti}^{4+}$  的半径(0.0605 nm)比  $\text{Fe}^{3+}$ (0.0645 nm)的小,Niu 等<sup>[51]</sup>通过固相反应法,合成了  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.5}\text{TiMo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (Ti-SFM),Ti-SFM 的容忍因子  $t$  为 0.998,此值比 SFM( $t=0.989$ )更接近 1,可推断 Ti-SFM 为立方钙钛矿结构,这和 XRD 测得的结果一致。

表 2 以  $B$  位掺杂 SFM 为阳极在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时单电池的性能(最大功率密度)比较<sup>[49-56]</sup>

Table 2 Comparison of single cells performance (PPD) at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  with  $B$ -site doped SFM as anode<sup>[49-56]</sup>

Anode	Electrolyte/cathode	PPD/( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Remark	Reference
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(243 $\mu\text{m}$ )/ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Nb}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	531.5 with $\text{H}_2$	120 h, stable	[49]
$\text{Sr}_2\text{FeNb}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM( $\approx 200\text{ }\mu\text{m}$ )/ $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	520 with $\text{H}_2$ 380 with $\text{CH}_4$	$\approx 200$ h, stable $\approx 180$ h, stable	[50]
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.5}\text{TiMo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	SDC/LSGM(200 $\mu\text{m}$ )/ $\text{NdBaCo}_2/3\text{Fe}_2/3\text{Cu}_2/3\text{O}_{5+\delta}$	547 with $\text{H}_2$ 215 with syngas	— 55 h, stable	[51]
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(400 $\mu\text{m}$ )/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	399 with carbon	15 h, stable	[52]
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Al}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$		293 with carbon	—	
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Mg}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$		181 with carbon	—	
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(310 $\mu\text{m}$ )/ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	530 with $\text{H}_2$	15 h, stable	[53]
$\text{Sr}_{1.95}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(300 $\mu\text{m}$ )/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	606 with $\text{H}_2$	—	[54]
$\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	LSGM(300 $\mu\text{m}$ )/ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.0}\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	42.6 with 0.5% $\text{H}_2\text{S}$ -3% $\text{H}_2$	—	[55]
$\text{Sr}_2\text{FeCo}_{1/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_{6-\delta}$	LDC/LSGM(250 $\mu\text{m}$ )/ $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	1100 with $\text{H}_2$	150 h, stable	[56]

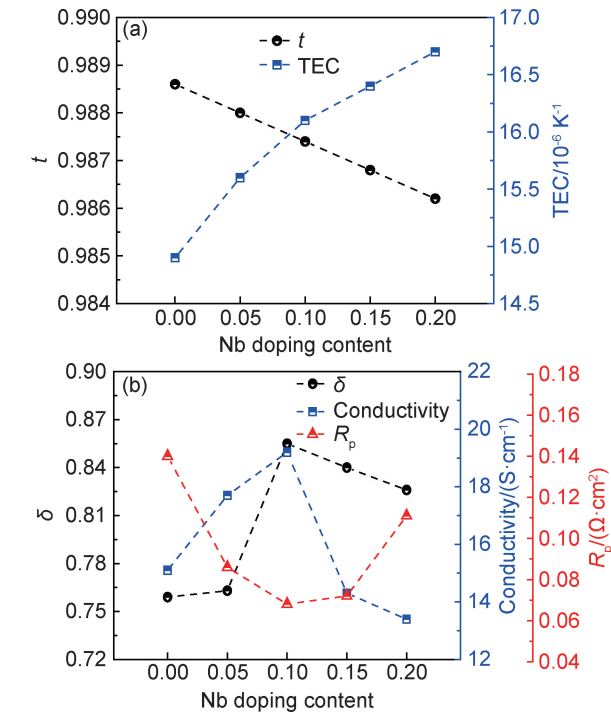


图 8  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-\delta}$ 系列材料的容忍因子和热膨胀系数(a),空气气氛中氧的非化学计量,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电导率和  $R_p$ (b)<sup>[57]</sup>

Fig. 8  $t$  and TEC(a),  $\delta$ , conductivity and  $R_p$  at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b) for  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{6-\delta}$ <sup>[57]</sup>

由于 Ti—O 键比 Fe—O 键更强, Ti-SFM 稳定性更佳, 与电解质 LSGM 有非常好的化学和物理兼容性, 在 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中, 平均热膨胀系数为  $11.2\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ , 低于其他 SFM 基材料, 且与电解质的基本相等。  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, Ti-SFM 在  $\text{H}_2$  中的电导率为  $22.3\text{ S/cm}$ , 基本满足 SOFC 阳极对电导率的要求<sup>[58]</sup>。 分别使用  $\text{H}_2$  和含  $5\times 10^{-6}\text{ H}_2\text{S}$  的合成气作燃料, 电解质 LSGM ( $200\text{ }\mu\text{m}$ ) 支撑的单电池在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的最大功率密度

分别为  $547\text{ mW/cm}^2$  和  $215\text{ mW/cm}^2$  (表 2), 并在含  $\text{H}_2\text{S}$  的合成气中具有较好的稳定性, 是一种稳定的抗积碳和耐硫中毒的阳极材料。

SOFC 具有燃料的灵活性, 直接使用碳作燃料也是 SOFC 的巨大优势之一, Bi, Al 和 Mg 掺杂 SFM ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{X}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $\text{X}=\text{Bi}, \text{Al}$  和  $\text{Mg}$ ) 可用于直接碳燃料电池的阳极材料<sup>[52]</sup>。 Bi, Al 和 Mg 均可取代  $B$  位的 Fe 成功掺杂进入 SFM 晶格, 进一步在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中还原 20 h 后, 掺杂后的材料均会转变为 R-P 相, 同时有少量 Fe 析出。 掺杂也影响  $B$  位  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  的比例, 从而影响电导率和电化学性能。 如图 9 所示<sup>[52]</sup>, Bi, Al 和 Mg 掺杂的 SFM 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5%  $\text{H}_2$  中的电导率分别为 38.68, 16.71  $\text{S/cm}$  和 10.81  $\text{S/cm}$ , 当直接使用碳为燃料, Bi, Al 和 Mg 掺杂的 SFM 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  的功率密度分别为 399, 293  $\text{mW/cm}^2$  和 181  $\text{mW/cm}^2$  (表 2)。 其中, Bi 掺杂 SFM 具有最高的电导率、最小的极化阻抗和最优的性能, 是一种有应用前景的直接碳燃料电池阳极材料。

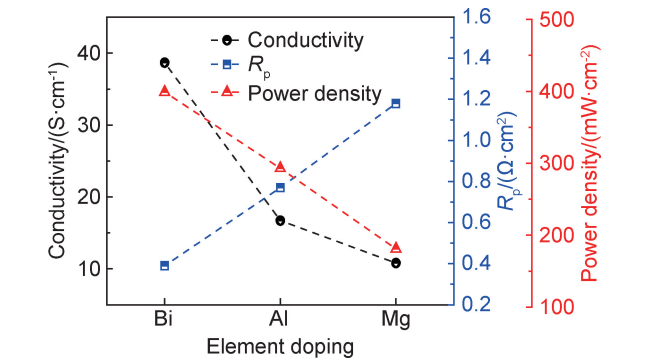


图 9  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{X}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{X}=\text{Bi}, \text{Al}$  和  $\text{Mg}$ ) 的电导率, 单电池极化阻抗  $R_p$  和最大功率密度 ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>[52]</sup>

Fig. 9 Conductivity,  $R_p$  and PPD at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  for  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{X}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{X}=\text{Bi}, \text{Al}$  and  $\text{Mg}$ )<sup>[52]</sup>



SFM除了广泛用于阳极材料,也是一种潜在的阴极材料,但作为阴极材料的性能远低于常用的  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  和  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  等阴极材料<sup>[59]</sup>。He 等<sup>[59]</sup>发现 Sn 掺杂可降低氧空位形成能和氧还原反应的极化阻抗  $R_p$ , 提高阴极材料的性能。Sun 等<sup>[60]</sup>发现 Sc 掺杂也可有效地提高 SFM 的阴极性能,在 800 °C 的极化阻抗  $R_p$  降低至  $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 功率密度为  $1230 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。Xu 等<sup>[61]</sup>发现 Ga 掺杂不仅可以提高氧离子传输能力和阴极性能,而且 Ga 掺杂可增强阴极材料对  $\text{CO}_2$  的抗性。

### 3.2 B 位脱溶掺杂

掺杂的目的是为了原位脱溶反应,称为脱溶掺杂。

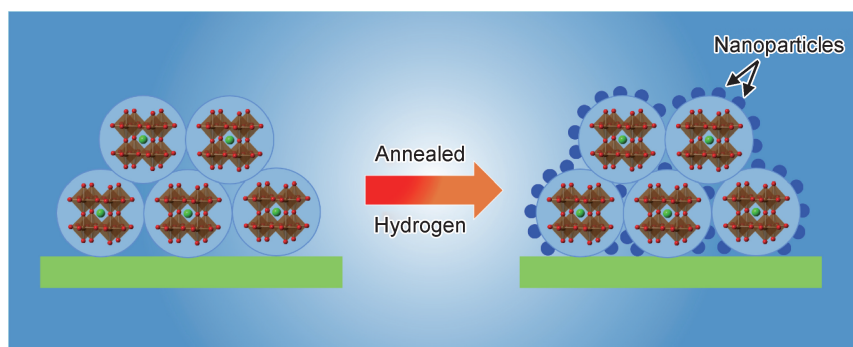


图 10 钙钛矿氧化物催化剂的脱溶示意图

Fig. 10 Schematic diagram of exsolution from perovskite oxide

在钙钛矿氧化物中,氧化态的 Ni 易被还原为金属态,且金属 Ni 对  $\text{H}_2$  的吸附和解离具有非常强的促进作用,因此, Ni 掺杂的阳极材料被广泛研究<sup>[36,53-54,66]</sup>。  $\text{Ni}^{2+}$  (0.0690 nm) 的半径比  $\text{Fe}^{3+}$  (0.0645 nm) 的略大,因此,如图 11(a)所示<sup>[53]</sup>, Ni 取代 Fe 使得容忍因子  $t$  逐渐降低,当掺杂量  $x \leq 0.4$  时,均可获得立方结构的纯相,但当掺杂量  $x$  增至 0.5 时,会有  $\text{NiO}$  杂相生成,所以 Ni 在 SFM 材料 B 位的固溶度大概为 20%。Ni 掺杂极大地提升了阳极的电化学性能,如图 11(b)所示<sup>[53]</sup>,随着 Ni 掺杂量由  $x=0$  增加至  $x=0.1$  时,材料在  $\text{H}_2$  中的电导率在 800 °C 时,由  $16.0 \text{ S}/\text{cm}$  增加至  $20.6 \text{ S}/\text{cm}$ ,对称电池在  $\text{H}_2$  中的极化阻抗降低了 62%,由  $1.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降低至  $0.65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,单电池的最大功率密度提升了一倍以上,由  $262 \text{ mW}/\text{cm}^2$  增加至  $530 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (表 2)。然而,随着 Ni 掺杂量的进一步提高,材料在还原气氛下的稳定性逐渐降低,并产生  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_{6.5}$  等相,大量的 Ni 被还原析出导致钙钛矿 B 位缺陷,降低了钙钛矿结构的稳定性。如图 11(c), (d)所示<sup>[53]</sup>,掺杂量  $x=0.2$  的组分在还原气氛中处理后,通过 SEM 和 TEM 可观察到大量的 Ni 脱溶析出,并牢牢附着在母体材料表面,这些金属 Ni 对阳极反应

通常是将催化活性金属 (Ni, Co 和 Fe 等) 掺入钙钛矿的 B 位,在空气下形成固溶体氧化物,然后在化学还原或者电还原的驱动下,活性金属被还原,从氧化物表面析出,并锚定在钙钛矿氧化物的表面,形成“金属-金属氧化物”的异质结结构,该过程即脱溶掺杂,如图 10 所示。这种设计理念首先被 Nishihata 等<sup>[62-63]</sup>提出,并用于汽车尾气  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_x$  的催化转化,后来被 Barnett 等<sup>[64-65]</sup>用于 SOFC 领域。原位脱溶出的金属 (单质或合金) 为纳米颗粒,能够提高催化活性,由于其特殊的“锚定”结构,与传统浸渍法修饰的电极相比,纳米催化剂在钙钛矿表面分布更加均匀,具有更强的抗团聚能力。

有很强的催化活性,但伴随产生的 Sr 富集相对对阳极反应有害。因此在设计 Ni 掺杂的钙钛矿作 SOFC 阳极时,既要保证 Ni 的脱溶以提供高的催化活性,也要兼顾材料的还原稳定性。

为了克服 B 位 Ni 析出导致的 A 位 Sr 富集, Feng 等<sup>[54]</sup>设计 A 位缺位的 Ni 掺杂 SFM,采用燃烧法合成  $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0, 0.025, 0.05, 0.075$  和  $0.1$ )。A 位缺位会影响 B 位  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  离子对的比例,进而影响材料的电导率和电化学性能。当 A 位缺位  $x=0.05$  时,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的比例达最高,而  $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$  的比例达最低,可认为  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$  反应向右进行的程度最大,此时,材料的电导率最大,如图 12 所示<sup>[54]</sup>,在 5%  $\text{H}_2$  气氛中,800 °C 时的电导率达  $26.6 \text{ S}/\text{cm}$ 。进一步增加 A 位缺位的程度,电导率反而降低。A 位过量缺位造成了  $\text{FeO}_6$  八面体的倾斜,使  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  偏离理想的  $180^\circ$ ,这限制了电子传导,另外, A 位缺位导致氧空位浓度增加,这对电荷传导也有一定的阻碍作用。同时,当 A 位缺位  $x=0.05$  时,  $\text{Sr}_{1.95}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  具有最佳的性能,在 800 °C, LSGM (300  $\mu\text{m}$ ) 支撑的单电池功率高达  $606 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (表 2)。在脱溶掺杂研究



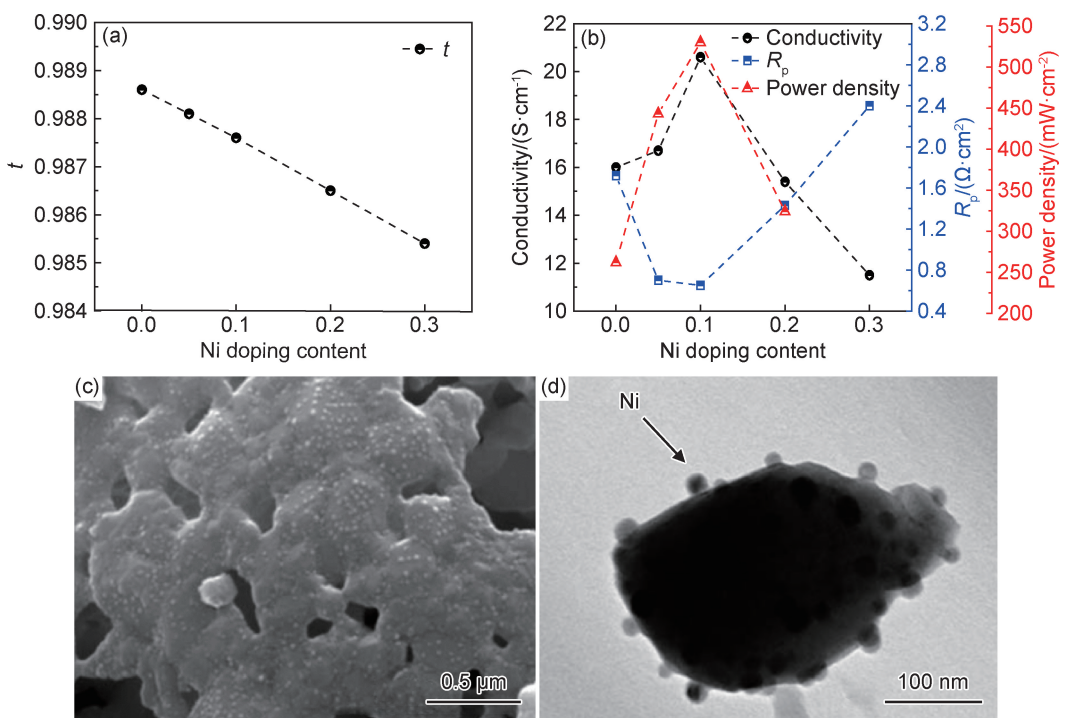


图 11  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  系列材料的容忍因子(a),  $\text{H}_2$  气氛中的电导率、对称电池阻抗  $R_p$  和单电池最大功率密度(800  $^{\circ}\text{C}$ )(b)及  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0.2$ ) 粉体在  $\text{H}_2$  中还还原后的 SEM(c)和 TEM 图(d)<sup>[53]</sup>

Fig. 11  $t$ (a), conductivity,  $R_p$  of symmetrical cells and PPD of single cells at 800  $^{\circ}\text{C}$  in  $\text{H}_2$  atmosphere(b) for  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Ni}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , and the SEM(c) and TEM(d) images for  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0.2$ ) powder after reduction in  $\text{H}_2$ <sup>[53]</sup>

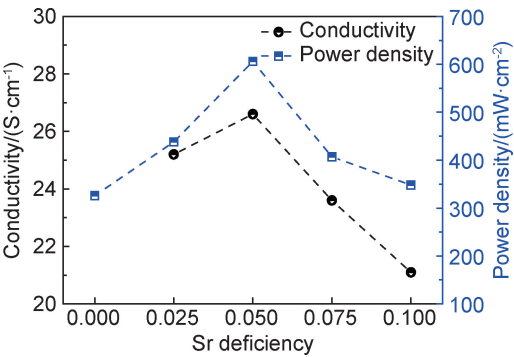


图 12  $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  系列材料的电导率和单电池最大功率密度(800  $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[54]</sup>

Fig. 12 Conductivity and PPD of single cells for  $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (800  $^{\circ}\text{C}$ )<sup>[54]</sup>

中,A 位缺位的设计思路是一种提高材料稳定性和性能的有效方法。

Co 基材料通常用作高性能的阴极材料,如  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{Sm}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  等,近年来,随着脱溶技术在 SOFC 领域的广泛应用,通过掺杂,高催化活性的 Co 也可被引入作阳极材料。Song 等<sup>[55]</sup> 研究了 Co 掺杂 SFM ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $x=0,0.5,0.75$  和  $1.0$ ),即

使当 Co 的掺杂量  $x$  达  $1.0$ ,XRD 也没有检测到杂相,因此,Co 在 SFM 材料 B 位的固溶度大于  $50\%$ ,这比 Ni 的固溶度  $20\%$  要大,Co 的掺杂没有改变材料的晶体结构,掺杂前后均为立方钙钛矿。由于  $\text{Co}^{3+}$  的半径 ( $0.0610\text{ nm}$ ) 比  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.0645\text{ nm}$ ) 的小,随着 Co 掺杂量由  $x=0$  逐渐增加至  $x=1.0$ ,如图 13(a)所示<sup>[55]</sup>,材料的容忍因子  $t$  由  $0.989$  逐渐增大至  $0.997$ ,晶胞体积  $V$  由  $0.48017\text{ nm}^3$  逐渐减小至  $0.47048\text{ nm}^3$ 。碘滴定并结合光致发光光谱表明,随着 Co 掺杂量的增加,如图 13(b)所示<sup>[55]</sup>,氧空位浓度逐渐增加,并在掺杂量  $x=0.75$  时达到最大,此时氧的非化学计量  $\delta$  值最大,为  $0.46$ ,材料在空气气氛中的电导率也最高,750  $^{\circ}\text{C}$  时为  $59.48\text{ S/cm}$ ,由于  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  的平均价态比  $\text{Fe}^{3+}$  要低,Co 掺杂的缺陷方程可用式(6)表示,因此,Co 掺杂使得氧空位浓度增加。值得一提的是,虽然 Co 掺杂量在  $x=0.75$  时,材料的氧空位浓度最高,电导率也最高,然而,却是掺杂量  $x=0.5$  时单电池的性能最佳。如图 13(c)所示<sup>[55]</sup>,当掺杂量  $x=0.5$  时,电极在  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  气氛中的极化阻抗值最小,800  $^{\circ}\text{C}$  时,  $R_p$  为  $0.92\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,与没有 Co 掺杂的 SFM( $R_p=4.35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ )相比,提升因子约为  $4.7$ ,LSGM( $200\text{ }\mu\text{m}$ )支撑的单电池在  $0.5\%\text{ H}_2\text{S}-3\%\text{ H}_2$  燃料中的功率密度最大,

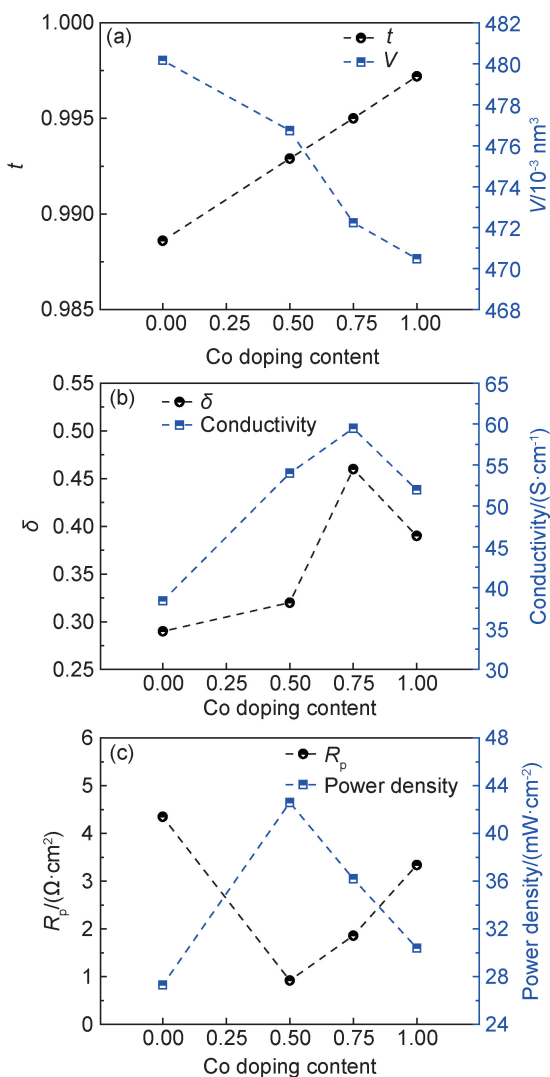
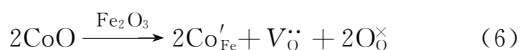


图 13  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  系列材料的容忍因子和晶胞体积(a), 空气中氧的非化学计量和电导率(750 °C)(b), 单电池阻抗  $R_p$  和最大功率密度(800 °C)(c) [55]

Fig. 13  $t$  and  $V$ (a),  $\delta$  and conductivity(750 °C)(b), and  $R_p$  and PPD of single cells(800 °C)(c) for  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  [55]

为 42.6 mW/cm<sup>2</sup> (表 2)。



#### 4 O 位掺杂

对于结构通式为  $\text{ABO}_3$  的钙钛矿材料,除了常见的 A 位和 B 位掺杂,近年来 O 位掺杂也被广泛研究。阴离子  $\text{F}^-$  (0.133 nm),  $\text{Cl}^-$  (0.181 nm) 和  $\text{N}^{3-}$  (0.146 nm) 的半径与  $\text{O}^{2-}$  (0.140 nm) 的离子半径相近,因此可掺杂取代钙钛矿的 O 位。研究人员发现  $\text{F}^-$  [67-71],  $\text{Cl}^-$  [70,72] 和  $\text{N}^{3-}$  [73] 等阴离子掺杂策略也可以提升某些钙钛矿材料的催化性能,有些甚至优于 A 位和 B 位掺杂。

本课题组研究了 F 掺杂 SFM ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , F-SFM) [74], F 掺杂没有改变材料的晶体结构, SFM 与 F-SFM 均为立方钙钛矿结构,由于  $\text{F}^-$  的半径 (0.133 nm) 比  $\text{O}^{2-}$  (0.140 nm) 略小, F 掺杂使得晶胞体积略微收缩。当 F 部分取代 SFM 晶格中的 O 后,由于 F 的电负性 ( $\chi=3.98$ ) 比 O ( $\chi=3.44$ ) 的大, F 的吸电子能力远大于 O, 导致 O 周围的电子云密度降低, 由此削弱了 O 与 B 位金属离子的库仑力, 因此, F 掺杂活化了晶格氧, 促进了氧离子传导, 这与 Zhang 等 [71] 的结论一致。

Cl 与 F 属于同一主族元素, 且  $\text{Cl}^-$  与  $\text{F}^-$  的价态相同, Zhang 等研究了 Cl 掺杂 SFM ( $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{Cl}_x$ ) [72]。当掺杂量  $0 \leq x \leq 0.2$  时, 均可获得纯相, 由于掺杂量较少, Cl 掺杂不影响晶体结构, SFM 和 Cl 掺杂的 SFM 均为立方钙钛矿结构; 但当掺杂量  $x \geq 0.3$  时, 会生成  $\text{SrMoO}_4$  杂相。在  $0 \leq x \leq 0.2$  范围内, 由于  $\text{Cl}^-$  的半径 (0.181 nm) 大于  $\text{O}^{2-}$  (0.140 nm), 随着 Cl 掺杂量的增加, 容忍因子逐渐降低, 晶胞体积逐渐增大, 且当掺杂量  $x=0.2$  时, 对称电池在空气中的极化阻抗最低, 电化学性能最优。进一步研究表明, Cl 掺杂促进了氧离子迁移, 因而提高了 ORR 活性。值得一提的是, 对于阴离子掺杂, 如何准确控制和确定阴离子实际的掺杂量依旧是个难题, 而阴离子是如何影响材料物理化学性质的理论机制依旧需要进一步研究。

#### 5 结束语

作为 SOFC 的阳极材料, 钙钛矿氧化物  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  具有较好的综合性能, 包括电导率、稳定性和催化活性。本文分别从 A 位、B 位和 O 位掺杂, 总结了元素掺杂对 SFM 的容忍因子、晶体结构、稳定性、电导率、热膨胀系数和电化学性能等的影响。SFM 的容忍因子为 0.989, 非常接近 1, 为立方钙钛矿结构, 少量的掺杂一般不会改变其立方结构, 若掺杂量过多, 则会晶格畸变。A 位掺杂改变 SFM 晶胞体积和 B 位价态比例 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ), 进而影响电导率和电化学性能。同价离子, 当半径较小时, 如 Ca 掺杂 SFM, 一般会减小晶胞体积, 从而提高 SFM 基材料的电子电导率, 降低热膨胀系数; 高价离子, 如 Sm 掺杂 SFM, 一般会提高 SFM 基材料在阳极的电导率, 但高价元素在 SFM 的 A 位的固溶度较低。B 位掺杂直接影响材料的稳定性和催化活性, 当增加 Mo 与 Fe 的比例, 材料在还原气氛中的稳定性增加, 反之降低; 高价离子, 如 Nb 和 Ti 掺杂, 可提高材料稳定

性;Ga 掺杂对抗  $\text{CO}_2$  有利;Ni 和 Co 在 B 位的催化活性远高于其他掺杂元素。O 位掺杂也可以提升 SFM 的催化性能,甚至优于 A 位和 B 位掺杂,F 掺杂活化了晶格氧,极大地提高了材料的电化学性能;Cl 掺杂促进了氧离子的迁移,提高了氧离子电导率。以上元素掺杂策略极大地推进了 SFM 基钙钛矿阳极材料的发展,然而,仍需进一步改进才能满足产业化应用的要求,未来发展方向主要有以下 5 个方面:(1)单一元素掺杂通常对 SFM 某一性能有显著影响和改善,这仍无法满足 SOFC 阳极材料复杂的工作环境,基于 A 位、B 位和 O 位的共掺杂可调控 SFM 材料的综合性能,共掺杂是提高 SFM 综合性能的重要解决方案;(2)O 位阴离子掺杂表现出极大优势,F,Cl,N 和 S 等的掺杂在 SOFC 领域会越来越得到重视;(3)SFM 可同时用于 SOFC 阳极和阴极,具有对称结构的电池和电解池的掺杂改性研究,会越来越受到研究者的青睐;(4)元素掺杂影响 SFM 材料物理化学性质的理论机制依旧需要进一步深入研究,将实验(如单晶薄膜的生长)与理论模拟(如 DFT 计算)结合可进一步阐明其作用机制,此方法会随着计算化学的发展得到更加广泛的应用;(5)基于本工作总结的元素掺杂对 SFM 的影响规律,这些策略亦可用于调控其他钙钛矿结构材料的电化学性能,如  $\text{LSCrM}$ 、 $\text{LSCrF}$ 、 $\text{LST}$  和  $\text{PBM}$  等。

### 参考文献

- [1] ORMEROD R M. Solid oxide fuel cells [J]. Chemical Society Reviews, 2003, 32(1): 17-28.
- [2] ADAMS T A, NEASE J, TUCKER D, et al. Energy conversion with solid oxide fuel cell systems: a review of concepts and outlooks for the short- and long-term [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(9): 3089-3111.
- [3] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 660-674.
- [4] KAUR G. Intermediate temperature solid oxide fuel cells: electrolytes, electrodes and interconnects [M]. Amsterdam: Elsevier, 2020.
- [5] RUIZ-MORALES J C, MARRERO-LOPEZ D, GALVEZ-SANCHEZ M, et al. Engineering of materials for solid oxide fuel cells and other energy and environmental applications [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(11): 1670-1681.
- [6] QIAO J, ZHANG N, WANG Z, et al. Performance of mix-impregnated  $\text{CeO}_2$ -Ni/YSZ anodes for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells [J]. Fuel Cells, 2009, 9(5): 729-739.
- [7] RINGUEDE A, BRONINE D, FRADE J R.  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ /YSZ cermet anodes for solid oxide fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(4): 437-442.
- [8] PAPAETHIMIOU V, SHISHKIN M, NIAKOLAS D K, et al. On the active surface state of nickel-ceria solid oxide fuel cell anodes during methane electrooxidation [J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(6): 762-769.
- [9] PARK M, LEE J G, JEON O S, et al. Coke-tolerant  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ - $\text{Ni-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  composite anode for direct methane-fueled solid oxide fuel cells [J]. Journal of Electroceramics, 2018, 40: 323-331.
- [10] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y M, et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, *in situ* characterization, modeling, and future perspectives [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(11): 4380-4409.
- [11] WANG W, SU C, WU Y Z, et al. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 8104-8151.
- [12] BOLDWIN P, RUIZ-TREJO E, MERMELSTEIN J, et al. Strategies for carbon and sulfur tolerant solid oxide fuel cell materials, incorporating lessons from heterogeneous catalysis [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(22): 13633-13684.
- [13] EBBESEN S D, JENSEN S H, HAUCH A, et al. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 10697-10734.
- [14] TAO S W, IRVINE J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 320-323.
- [15] TAO S W, IRVINE J T S, KILNER J A. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites [J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1734-1737.
- [16] ZHANG S, WAN Y, XU Z, et al. Bismuth doped  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as novel redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cell [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 11553-11563.
- [17] RAMOS T, ATKINSON A. Oxygen diffusion and surface exchange in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2, 0.4$  and  $0.6$ ) [J]. Solid State Ionics, 2004, 170(3/4): 275-286.
- [18] FOWLER D E, HAAG J M, BOLAND C, et al. Stable, low polarization resistance solid oxide fuel cell anodes:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.2-0.67$ ) [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(10): 3113-3120.
- [19] WAN Y, XING Y, XU Z, et al. A-site bismuth doping, a new strategy to improve the electrocatalytic performances of lanthanum chromate anodes for solid oxide fuel cells [J]. Applied Catalysis B: 2020, 269: 118809.
- [20] TSVETKOVA Y, KOZHUKHAROV V. Synthesis and study of compositions of the La-Sr-Ti-O system for SOFCs anode development [J]. Materials & Design, 2009, 30(1): 206-209.
- [21] WANG Z, MORI M, ITOH T. Thermal expansion properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) perovskites in oxidizing and reducing atmospheres [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(12): B1783.
- [22] ZHOU X, YAN N, CHUANG K T, et al. Progress in La-doped  $\text{SrTiO}_3$  (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells [J]. RSC Advance, 2014, 4(1): 118-131.
- [23] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells [J]. Nature Materials, 2015, 14(2): 205-209.
- [24] CHOI S, SENGODAN S, PARK S, et al. A robust symmetrical

- electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells:  $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{5+\delta}$  [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1747-1753.
- [25] TRONCOSO L, MARTINEZ-LOPE M, ALONSO J, et al. Evaluation of  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}$ ) as anode materials in solid-oxide fuel cells: a neutron diffraction study [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(2): 023511.
- [26] VASALA S, LEHTIMAKI M, HUANG Y, et al. Degree of order and redox balance in *B*-site ordered double-perovskite oxides,  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(5): 1007-1012.
- [27] LIU Q A, DONG X H, XIAO G L, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5478-5482.
- [28] HE B B, ZHAO L, SONG S X, et al.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(5): B619-B626.
- [29] MUNOZ-GARCIA A B, BUGARIS D E, PAVONE M, et al. Unveiling structure-property relationships in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ , an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(15): 6826-6833.
- [30] MUNOZ-GARCIA A B, PAVONE M. First-principles design of new electrodes for proton-conducting solid-oxide electrochemical cells: *A*-site doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(2): 490-500.
- [31] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 72: 141-337.
- [32] XU Z, HU X, WAN Y, et al. Electrochemical performance and anode reaction process for Ca doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  as electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136067.
- [33] DU Z, ZHAO H, ZHOU X, et al. Electrical conductivity and cell performance of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides used as anode and interconnect material for SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(2): 1068-1073.
- [34] VASALA S, LEHTIMAKI M, HAW S C, et al. Isovalent and aliovalent substitution effects on redox chemistry of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  SOFC-anode material [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(15/16): 754-759.
- [35] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *Science*, 2006, 312(5771): 254-257.
- [36] XU Z, LI Y, WAN Y, et al. Nickel enriched Ruddlesden-Popper type lanthanum strontium manganite as electrode for symmetrical solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 425: 153-161.
- [37] LIU Q, BUGARIS D E, XIAO G L, et al.  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  as a regenerative anode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9148-9153.
- [38] QIAO J, CHEN W, WANG W, et al. The Ca element effect on the enhancement performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskite as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 400-407.
- [39] ZHU S, DING D, LI M, et al. Effect of samaria doped ceria impregnation on the electrochemical performance of strontium doped lanthanum chromium manganite anode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): 916-922.
- [40] LEE M J, SHIN J H, JI M J, et al. Fabrication and electrochemical performance of nickel-and gadolinium-doped ceria-infiltrated  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 181-187.
- [41] YANG Z B, PANG Z H, ZHU T L, et al. Fabrication and performance of ceramic anode-supported solid oxide fuel cells [J]. *ECS Transactions*, 2013, 57(1): 549-554.
- [42] XIAO G L, JIN C, LIU Q, et al. Ni modified ceramic anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 43-48.
- [43] OSINKIN D A, LOBACHEVSKAYA N I, SUNTSOV A Y. The electrochemical behavior of the promising  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  anode for the intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 451-455.
- [44] HAN Z, WANG Y, YANG Y, et al. High-performance SOFCs with impregnated  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  anodes toward sulfur resistance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 703: 258-263.
- [45] AFROZE S, KARIM A, CHEOK Q, et al. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review [J]. *Frontiers in Energy*, 2019, 13(4): 770-797.
- [46] OSINKIN D A, BERESNEV S M, KHODIMCHUK A V, et al. Functional properties and electrochemical performance of Ca-doped  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  as anode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 23(2): 627-634.
- [47] WANG Y, LI P, LI H, et al. Synthesis and enhanced electrochemical performance of Sm-doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  [J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(6): 973-978.
- [48] DAI N, WANG Z, JIANG T, et al. A new family of barium-doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskites for application in intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 176-182.
- [49] GOU M, REN R, SUN W, et al. Nb-doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  electrode with enhanced stability and electrochemical performance for symmetrical solid oxide fuel cells [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(12): 15696-15704.
- [50] DING H, TAO Z, LIU S, et al. A redox-stable direct-methane solid oxide fuel cell (SOFC) with  $\text{Sr}_2\text{FeNb}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  double perovskite as anode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 573-579.
- [51] NIU B, JIN F, YANG X, et al. Resisting coking and sulfur poisoning of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{TiFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  anode material for solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen*



- Energy, 2018, 43(6): 3280-3290.
- [52] SUN K, LIU J, FENG J, et al. Investigation of B-site doped perovskites  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{X}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{X} = \text{Bi}, \text{Al}, \text{Mg}$ ) as high-performance anodes for hybrid direct carbon fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2017, 365: 109-116.
- [53] FENG J, YANG G Q, DAI N N, et al. Investigation into the effect of Fe-site substitution on the performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  anodes for SOFCs [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41): 17628-17634.
- [54] FENG J, QIAO J, WANG W, et al. Development and performance of anode material based on A-site deficient  $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  perovskites for solid oxide fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2016, 215: 592-599.
- [55] SONG Y, ZHONG Q, TAN W, et al. Effect of cobalt-substitution  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells fed with  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  [J]. Electrochimica Acta, 2014, 139: 13-20.
- [56] XI X, CAO Z S, SHEN X Q, et al. *In situ* embedding of CoFe nanocatalysts into  $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$  matrix as high-performance anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2020, 459: 228071.
- [57] HOU M, SUN W, LI P, et al. Investigation into the effect of molybdenum-site substitution on the performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272: 759-765.
- [58] ATKINSON A, BARNETT S, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells [J]. Nature Materials, 2004, 3(1): 17-27.
- [59] HE B, GONG C, WANG Z, et al. Novel, cobalt-free, and highly active  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{6-\delta}$  cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10308-10316.
- [60] SUN W, LI P, XU C, et al. Investigation of Se doped  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2017, 343: 237-245.
- [61] XU C, SUN K, YANG X, et al. Highly active and  $\text{CO}_2$ -tolerant  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: 227722.
- [62] NISHIHATA Y, MIZUKI J, AKAO T, et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control [J]. Nature, 2002, 418(6894): 164.
- [63] TANAKA H, TANIGUCHI M, UENISHI M, et al. Self-regenerating Rh- and Pt-based perovskite catalysts for automotive-emissions control [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(36): 5998-6002.
- [64] MADSEN B D, KOBIRIPHAT W, WANG Y, et al. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes [J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(1): 64-67.
- [65] KOBIRIPHAT W, MADSEN B D, WANG Y, et al.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  solid oxide fuel cell anodes: Ru precipitation and electrochemical performance [J]. Solid State Ionics, 2009, 180(2/3): 257-264.
- [66] XUE S, SHI N, WAN Y, et al. Novel carbon and sulfur-tolerant anode material  $\text{FeNi}_3\text{@PrBa}(\text{Fe}, \text{Ni})_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$  for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(38): 21783-21793.
- [67] SU F, XIA C, PENG R. Novel fluoride-doped barium cerate applied as stable electrolyte in proton conducting solid oxide fuel cells [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(13): 3553-3558.
- [68] DAI H, NG C, AU C. Perovskite-type halo-oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}\text{X}_x$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) catalysts selective for the oxidation of ethane to ethene [J]. Journal of Catalysis, 2000, 189(1): 52-62.
- [69] ZHANG Z, ZHU Y, ZHONG Y, et al. Anion doping: a new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(17): 1700242.
- [70] WANG Y, WANG H, LIU T, et al. Improving the chemical stability of  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte by Cl doping for proton-conducting solid oxide fuel cell [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 28: 87-90.
- [71] ZHANG L, SUN W, XU C, et al. Attenuating a metal-oxygen bond of a double perovskite oxide *via* anion doping to enhance its catalytic activity for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(28): 14091-14098.
- [72] ZHANG Y, ZHU Z, GU Y, et al. Effect of Cl doping on the electrochemical performance of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  cathode material for solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2020, 46(14): 22787-22796.
- [73] YAJIMA T, TAKEIRI F, AIDZU K, et al. A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitridized  $\text{BaTiO}_3$  [J]. Nature Chemistry, 2015, 7(12): 1017-1023.
- [74] LI Y, LI Y, WAN Y, et al. Perovskite oxyfluoride electrode enabling direct electrolyzing carbon dioxide with excellent electrochemical performances [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(3): 1803156.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51972298); 安徽壹石通材料科技股份有限公司横向项目(2016340022003195, 2019340022000312)

收稿日期: 2020-12-16; 修订日期: 2021-01-23

通讯作者: 夏长荣(1966—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为固体氧化物燃料电池、固体氧化物电解池和陶瓷膜等, 联系地址: 安徽省合肥市包河区金寨路 96 号中国科学技术大学化学与材料科学学院(230026), E-mail: xiacr@ustc.edu.cn

(本文责编: 齐书涵)