

邱文文,刘璞,李翱飞,等. Cu 掺杂 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极材料动力学性能研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2023, 47(2): 133-138.
QIU Wenwen, LIU Pu, LI Aofei, et al. The study on kinetic properties of Cu-doped $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode materials [J]. Journal of Jiangxi Normal University(Natural Science), 2023, 47(2): 133-138.

文章编号:1000-5862(2023)02-0133-06

Cu 掺杂 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极材料动力学性能研究

邱文文,刘 璞,李翱飞,王盛琳,蒋 龙*,裴启明*

(长江大学物理与光电工程学院,湖北 荆州 434023)

摘要:利用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿结构 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC_{-x}, $0 \leq x \leq 0.4$) 氧化物,系统地研究了 Cu 部分取代 Co 对 LBCC_{-x} 阴极材料的晶体结构、电导率和电化学性能的影响. 研究表明: Cu 掺杂 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 增加了晶格体积和氧空位浓度,降低了电极材料的电导率. Cu 部分替代 Co 有效改善了 LBCC_{-x} 阴极材料的电化学性能. 当温度为 750 °C 时极化阻抗为 $0.043 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC₃) 表现出最优的氧还原反应活性. 弛豫时间分布(DRT)分析表明,气体扩散是 LBCC_{-x} 阴极材料电催化动力学性能的速率限制步骤.

关键词:阴极材料;钙钛矿;氧空位;氧还原反应;动力学

中图分类号:O 211.67 **文献标志码:**A **DOI:**10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2023.02.03

0 引言

随着人类对能源需求增加,化石燃料作为不可再生资源日益消耗的同时也造成了严重的环境污染,提高能源利用率和开发环境友好的新能源迫在眉睫^[1]. 固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)由于其清洁、环保、能量转换效率高等优点而受到人们的广泛青睐^[2]. 然而,传统 SOFC 较高的工作温度限制了其大规模应用. 因此,开发中温范围(500 ~ 800 °C)催化性能优异的电极材料是加速 SOFC 产业化的关键因素^[3-4].

离子-电子混合电导钙钛矿结构氧化物($\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Ln 为稀土金属^[5], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ^[6])因具有良好的电催化活性而受到众多学者广泛深入的研究,并应用于中温 SOFC 阴极材料. 双钙钛矿氧化物 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 具有 $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{LnO}_\delta]$ - $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{BaO}]$ 沿 *c* 轴交替排列的独特结构,为氧离子提供

无障碍通道,提高氧扩散速率^[7]. 此外,随着 Ln 位离子半径大小的变化,氧化物的晶体结构可以在双钙钛矿与单钙钛矿结构之间发生相互转换,丰富了钙钛矿氧化物阴极材料的综合性能. 前期的研究表明:具有 $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 化学式的氧化物显示出立方钙钛矿结构(表示为 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$),并表现出优异的电化学性能^[8].

在钙钛矿氧化物中适量引入氧空位有利于氧的交换和迁移,提高阴极的电催化活性^[9]. 大量的研究表明: Cu 部分取代 Co 离子可以优化钙钛矿晶体结构,增大在氧化物中氧空位浓度,改善电极氧还原活性^[10-14]. 然而,关于 Cu 掺杂对钙钛矿阴极材料的动力学性能的研究,文献报道较少.

本文利用溶胶-凝胶法制备 Cu 部分取代 Co 的 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC_{-x}, $0 \leq x \leq 0.4$) 氧化物作为中温 SOFC 的阴极材料,系统地研究了 Cu 对 LBCC_{-x} 阴极材料的晶体结构、氧含量、电性能以及动力学性能影响.

收稿日期:2022-10-09

基金项目:国家自然科学基金(11605014)和湖北省自然科学基金(2017CFB576)资助项目.

通信作者:蒋 龙(1977—),男,湖北钟祥人,副教授,博士,主要从事新能源材料的研究. E-mail:jianglong@yangtzeu.edu.cn

裴启明(1977—),女,湖北松滋人,教授,博士,主要从事理论物理研究. E-mail:qmpei@yangtzeu.edu.cn

1 实验部分

1.1 阴极材料制备

通过溶胶-凝胶法制备阴极材料 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC $_{-x}$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4 分别表示 LBCC0、LBCC1、LBCC2、LBCC3 和 LBCC4), 按照化学计量比称取 La_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CuO 初始材料, 首先将 La_2O_3 和 CuO 分别溶于浓硝酸中, 加入适量去离子水配制成相应硝酸盐溶液, 将硝酸盐 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分混合形成均匀的溶液, 然后加入络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 和柠檬酸 (CA), 物质摩尔比为金属离子: EDTA: CA = 1.0: 1.0: 1.5, 将混合溶液置于恒温磁力搅拌器上搅拌, 滴入适量氨水调节溶液 pH 值至 7~8, 再添加适量去离子水, 调节搅拌器温度至 80 °C, 待溶液受热蒸发至形成褐色黏稠状胶体, 将胶体转移至烘箱内, 在 200 °C 条件下保温 24 h 烘干水分, 再将得到前驱体粉末转移至坩埚, 放入马弗炉中在 400 °C 下煅烧 10 h 除去部分有机物, 将所得产物加入酒精充分研磨, 最后在 1 000 °C 下煅烧 10 h 得到所需阴极粉末。

电解质材料 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 采用固相法制备。首先将 La_2O_3 、 MgO 、 SrCO_3 和 Ga_2O_3 分别预烧, 按照化学计量比称取 La_2O_3 、 MgO 、 SrCO_3 和 Ga_2O_3 , 放入玛瑙研钵中均匀混合, 并加入酒精在充分研磨 6 h 后置入坩埚, 将其在 1 000 °C 下煅烧 10 h, 所得粉末再次研磨后在 1 200 °C 下煅烧 20 h。向粉末中加入适量 PVB (聚乙烯醇缩丁醛) 并充分研磨均匀, 在 16 MPa 压力下压制圆形薄片后在 1 450 °C 下煅烧 20 h 得到 LSGM 电解质片, 厚度打磨至 300 μm 。

1.2 阴极材料表征

阴极材料的物相检测在 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima-IV) 上进行, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 线, 射线扫描范围为 10°~90°。样品氧含量通过室温碘量滴定法确定^[15]。采用标准直流四探针法测试阴极材料的电导率, 首先将阴极粉末压制直径为 13 mm 的圆片胚体, 在 1 000 °C 下煅烧 10 h 成型, 从圆形薄片引出的四根银丝连接到 RTS-8 数字测试仪上, 测试温度范围为 200~850 °C, 温度间隔为 25 °C。

1.3 电化学性能测试

电极的催化活性表征在对称电极上进行。向阴极粉末中加入适量乙基纤维素-松油醇溶液作为黏合剂, 将其充分混合调制均匀的阴极浆料, 利用丝网印刷法将浆料对称涂敷于电解质 LSGM 两侧, 烘干后放入马弗炉中在 950 °C 下煅烧 2 h, 得到阴极|电解质|阴极对称电极^[16]。电极性能利用 Zahner Zennium E 电化学工作站进行电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectra, EIS) 测试。对称电极置于空气中, 测试温度范围 650~800 °C, 在开路电压下施加振幅为 10 mV 的微扰交流电压, 振动频率范围为 0.1~100.0 kHz。

2 结果与讨论

2.1 物相结构

样品室温下的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出: 所有样品在 1 000 °C 下煅烧 10 h 后呈现立方钙钛矿结构 (空间群: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), 形成了均匀的单相结构, 没有其他任何杂相生成 (如图 1(a))。图 1(b) 显示了样品特征峰在衍射角范围 $32^\circ \leq 2\theta \leq 33.5^\circ$ 内的衍射图像, 随着 Cu 掺杂量增加, 特征峰向低衍射角方向移动, 这表明样品的晶胞体积随着 Cu 的替代逐渐增加。由 Jade 6.0 软件检索出样品的晶胞参数 (见表 1) 也证实了这一结论。由于 Cu 离子半径 ($r_{\text{Cu}^{+}} = 0.077 \text{ nm}$, $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.073 \text{ nm}$) 大于 Co 离子半径 ($r_{\text{Co}^{2+}} = 0.065 \text{ nm}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.061 \text{ nm}$, $r_{\text{Co}^{4+}} = 0.053 \text{ nm}$)^[17], 所以 Cu 元素在八面体配位中取代 Co 元素使得晶格间距增加, 导致样品的晶胞体积逐渐增大; 同时, 低价 Cu 离子取代 Co 离子导致部分 Co 离子还原, 也加剧了晶格膨胀。在钙钛矿氧化物 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.4$) 中得到相似的结果^[18]。

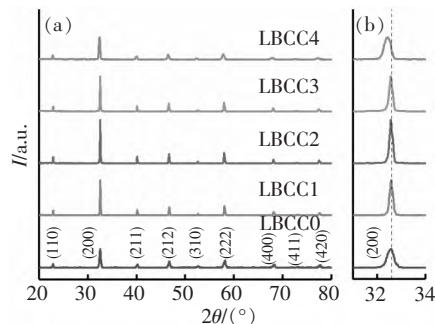


图1 LBCC $_{-x}$ 样品在1 000 °C下煅烧10 h后室温下的XRD图像

表 1 LBCC_{-x}样品在室温下的空间结构、晶胞参数、Co/Cu 平均氧化态和氧含量

样品	空间群	对称性	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	Co/Cu 平均 氧化态 <i>n</i>	氧含量 (3-δ)
LBCC0	Pm $\bar{3}$ m	Cubic	0.548 9	0.548 9	0.548 9	0.165 38	3.34	2.92
LBCC1	Pm $\bar{3}$ m	Cubic	0.549 9	0.549 9	0.549 9	0.166 35	3.32	2.91
LBCC2	Pm $\bar{3}$ m	Cubic	0.550 4	0.550 4	0.550 4	0.166 69	3.22	2.86
LBCC3	Pm $\bar{3}$ m	Cubic	0.550 8	0.550 8	0.550 8	0.167 07	3.07	2.79
LBCC4	Pm $\bar{3}$ m	Cubic	0.550 9	0.550 9	0.550 9	0.167 17	2.97	2.74

2.2 氧含量

氧空位含量直接影响 SOFC 阴极材料的电化学性能.在常温下利用碘量滴定法测量了在 LBCC_{-x}样品中过渡金属离子平均价态和氧含量(见表 1).图 2 显示了在 LBCC_{-x}样品中(Co,Cu)氧化态和氧含量随 Cu 掺杂量的关系.从图 2 可以看出:随着 Cu 含量的增加,在 LBCC_{-x}样品中(Co,Cu)的平均氧化态从 3.34(LBCC0)降到 2.97(LBCC4),氧含量也从 2.92(LBCC0)降到 2.74(LBCC4),这意味着晶格中 Cu 在替代 Co 的过程中形成的氧空位浓度逐渐增加^[19].在钴基钙钛矿氧化物中,钴元素通常以 Co²⁺/Co³⁺/Co⁴⁺混合价态存在,Cu 大多以 +2 价的形式存在,在掺 Cu 时产生的氧空位通过钴元素混合价态的变化来平衡,氧空位浓度可为氧离子传输提供更大的自由度,为氧在阴极中的吸附、离解和扩散提供更多活跃位点^[20].

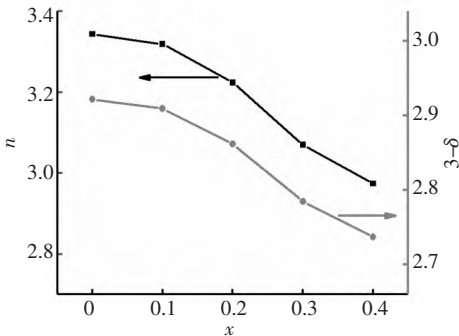
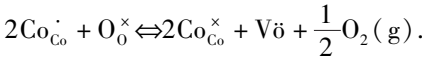


图 2 在 LBCC_{-x}阴极中(Co,Cu)平均氧化态 *n* 和氧含量(3-δ)

2.3 电导率

LBCC_{-x}样品电导率 σ 随温度 *t* 的变化如图 3 所示.从图 3 可以看出:LBCC_{-x}样品的电导率随温度的升高而逐步降低,表现出类金属的性质.这主要是由于当温度升高时晶格氧的失去而导致氧空位的产生^[21].一方面,氧空位的形成伴随着 Co⁴⁺被还原成 Co³⁺,降低了载流子浓度^[22];另一方面,较多的氧空位(Co⁴⁺—V_o—Co⁴⁺)破坏了 Co—O 键的周期性势场和 Co⁴⁺—O²⁻—Co⁴⁺迁移路径^[23].相应缺

陷反应可用 Kröger—Vink 方程表示为



在相同温度下,随着 Cu 掺杂量的增加,LBCC_{-x}样品的电导率逐渐降低.由于 Cu 掺杂量的增加导致样品中的氧含量降低,Co⁴⁺含量也降低,Cu 占据 Co 位降低了载流子跃迁传输位点数量^[22].因此,样品电导率随 Cu 含量的增加而逐渐减小.当温度为 750 ℃时,LBCC4 的电导率为 374.5 S·cm⁻¹,远大于 SOFC 对阴极电导率的要求($\sigma > 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),表明 LBCC_{-x}阴极符合中温 SOFC 对阴极电导率的要求.

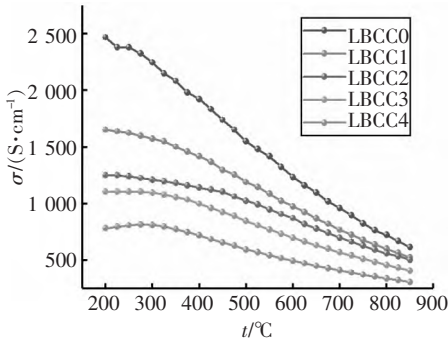


图 3 LBCC_{-x}阴极电导率 σ 随温度 *t* 的变化关系

2.4 极化电阻和氧还原反应过程

阴极材料的 ORR 活性直接影响中温 SOFC 的输出性能.图 4 显示了阴极材料 LBCC_{-x}在 750 ℃下的电化学阻抗谱线图.圆弧在实轴上的截距代表电极材料极化电阻 R_p 的大小^[24-25].随着 Cu 逐渐替代 Co, LBCC_{-x}的 R_p 值逐渐减小,其值分别为 0.077(LBCC0)、0.056(LBCC1)、0.051(LBCC2)和 0.043(LBCC3) Ω·cm⁻²,当 Cu 掺杂量进一步增加时,电极的 R_p 值开始增加(0.047 Ω·cm⁻²,LBCC4).一方面,由于 Cu 离子的引入会在 LBCC_{-x}系列氧化物中引入大量氧空位,所以这些氧空位将促进阴极氧表面交换和氧离子体扩散,也为氧吸附/解离提供更多的活性位点,促进在电极反应过程中的电荷转移^[26];另一方面,过高浓度的氧空位可能会在高温下

诱导空位有序化,从而阻碍氧离子在阴极中的迁移^[27].
因此,阴极材料 LBCC3 表现出最好的催化性能.

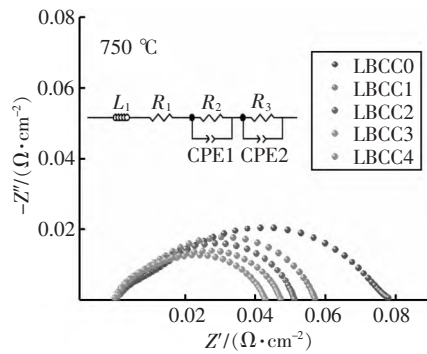
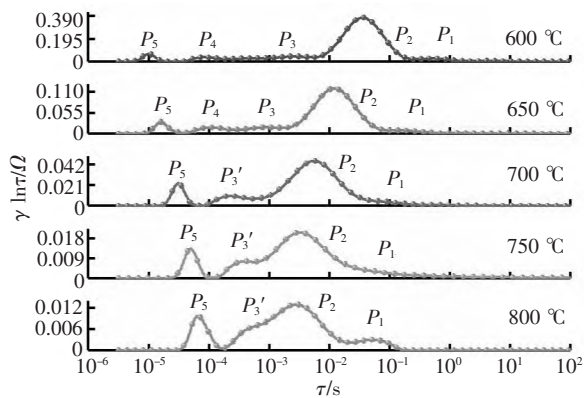
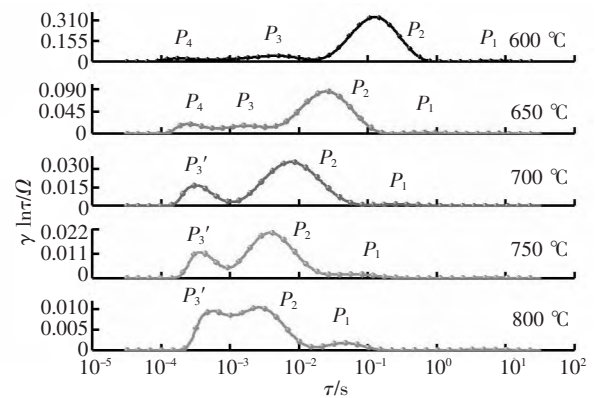


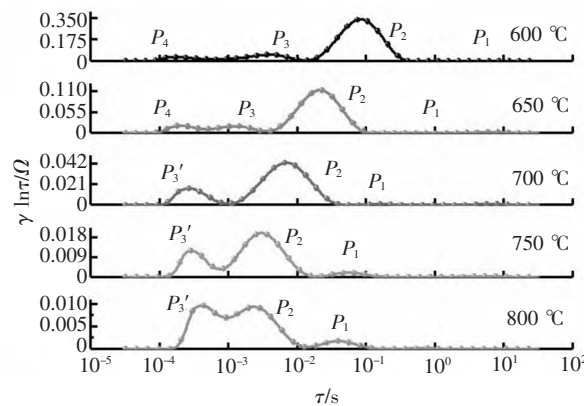
图4 阴极材料 LBCC_{-x} 在 750 °C 下的 EIS 图谱



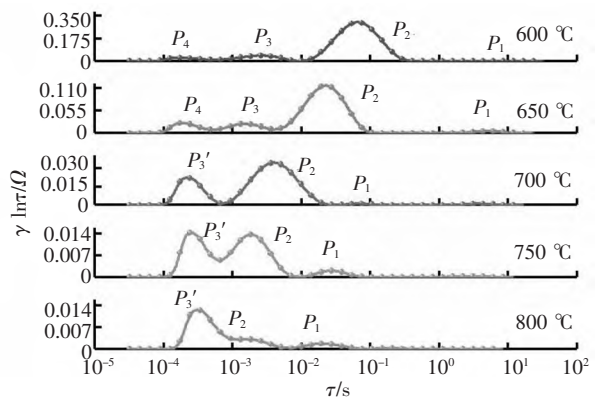
(a) LBCC0



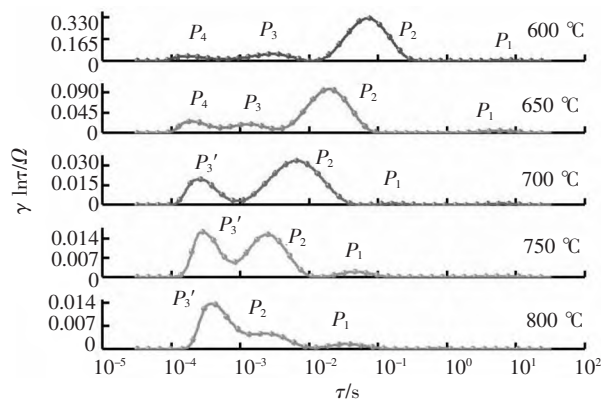
(b) LBCC1



(c) LBCC2



(d) LBCC3



(e) LBCC4

图5 LBCC_{-x} 在不同温度下的 DRT 分析图

为了清晰地显示阴极材料氧还原反应过程,利用弛豫时间分布 (Distribution of relaxation time, DRT) 方法分析 Cu 掺杂阴极材料的 EIS^[28], EIS 图谱的每个峰对应于电极反应中涉及的一些关键步骤. 一般认为,低频区域谱峰与传质过程相关,包括在电极孔道中的气体扩散或在多孔电极中离子/电子缺陷转移等;高频区域谱峰对应界面间的电荷转移过程;中频区域谱峰对应表面氧吸附/解离以及表面氧传输过程^[29].

图 5(a) ~ 图 5(e) 为在不同温度下 LBCC_{-x} 的 DRT 分析图.

从图5可以看出,600℃时不含Cu样品LBCC0存在 $P_1 \sim P_5$ 个峰,而Cu掺杂后的LBCC_{-x}样品存在 $P_1 \sim P_4$ 个峰。随着温度的升高, P_1 和 P_2 向高频方向偏移, $P_3 \sim P_5$ 向低频方向偏移,各峰的强度依次降低,说明离子传输过程克服的能垒降低,加速了离子传输的动力学性能。值得注意的是, P_3 和 P_4 在温度高于700℃合并为 $P_{3'}$,并且峰的强度很弱(相对于 P_2),说明 P_3 和 P_4 对应的过程并非电化学反应速率限制步骤^[30]。

为了更直观地显示阴极过程,图6显示了在750℃时LBCC_{-x}的DRT分析图。从图6可以看出:在高频区域($10^4 \sim 10^5$ Hz)内Cu掺杂后的 P_5 完全消失,这表明Cu掺杂有效改善了电极/电解质界面的电荷交换性能。在中频区域($10^3 \sim 10^4$ Hz)内,Cu部分替代Co后,导致峰强不同程度的增加,电极的表面传输电阻增大。在低频区域($10^1 \sim 10^3$ Hz)内,Cu的引入显著降低了 P_1 和 P_2 的强度和峰面积,这意味着对应氧扩散过程的极化电阻显著降低。LBCC3表现出最优的电化学性能($R_p = 0.043 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$),这说明气体在电极中扩散过程而非表面传输过程决定电化学反应的速率步骤。

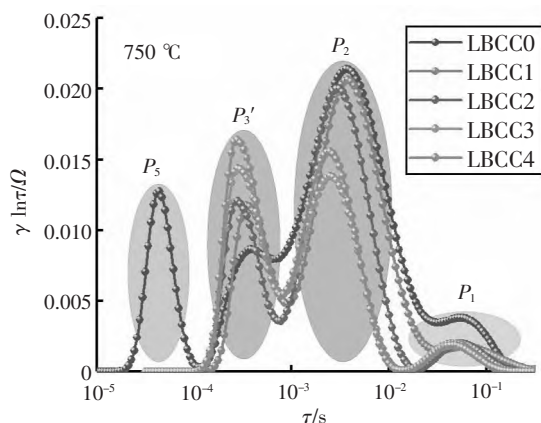


图6 LBCC_{-x}在750℃下的DRT分析图

3 结论

通过溶胶-凝胶法合成了La_{0.5}Ba_{0.5}Co_{1-x}Cu_xO_{3-δ}(LBCC_{-x}, $0 \leq x \leq 0.4$)阴极材料。系列阴极材料LBCC_{-x}具有空间群为Pm $\bar{3}$ m的立方对称结构,其晶胞体积随着Cu含量的增加而增大。Cu掺杂导致LBCC_{-x}阴极的电导率降低,氧空位含量增加。电

化学阻抗谱测试表明:LBCC3具有最佳电化学性能,在750℃时 R_p 值为 $0.043 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 。DRT分析表明:Cu替代Co有效提高了电极/电解质界面的电荷交换性能,在LBCC_{-x}阴极材料中的气体扩散是ORR过程的速率限制步骤。

4 参考文献

- [1] 孙海杰,王琪,陈志浩,等. 原位还原第四周期过渡金属盐催化氨硼烷水解产氢研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2021, 45(3): 226-232.
- [2] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(5): 433-455.
- [3] 余剑峰,罗凌虹,程亮,等. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(5): 613-626.
- [4] 郑新喜,方志刚,侯欠欠,等. 团簇Fe₃Ni₃的极化率与催化性质[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2021, 45(5): 473-479.
- [5] KIM J H, MANTHIRAM A. LnBaCo₂O_{5+δ} oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(4): 385-390.
- [6] HWANG H J, MOON J W, LEE S, et al. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 243-248.
- [7] MENG Xiangwei, LYU Shiquan, YU W W, et al. Layered perovskite LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Cu₂O_{5+δ} (Ln = Pr and Nd) as cobalt-free cathode materials for solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(9): 4458-4470.
- [8] WANG Shenglin, ZAN Jianan, QIU Wenwen, et al. Evaluation of perovskite oxides LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln = La, Pr, Nd and Sm) as cathode materials for IT-SOFC [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 886: 115144.
- [9] WANG Jingping, MENG Fuchang, XIA Tian, et al. Superior electrochemical performance and oxygen reduction kinetics of layered perovskite PrBa_xCo₂O_{5+δ} ($x = 0.90 \sim 1.0$) oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(32): 18392-18404.

- [10] ZHANG Xiantu, HAO Haoshan, HU Xing. Electronic transport properties of $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) at high temperature [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403 (19/20): 3406-3409.
- [11] JIN Fangjun, SHEN Yu, WANG Rui, et al. Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234: 244-251.
- [12] ZHANG Yongjun, YU Bo, LYU Shiquan, et al. Effect of Cu doping on $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 134: 107-115.
- [13] KIM Y N, MANTHIRAM A. Layered $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (3): 276-282.
- [14] JO S H, MURALIDHARAN P, KIM D K. Enhancement of electrochemical performance and thermal compatibility of $\text{GdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ cathode on $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for IT-SOFCs [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (11): 2085-2088.
- [15] ZAN Jianan, WANG Shenglin, ZHENG Dingshan, et al. Characterization and functional application of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode material for IT-SOFC [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 137: 111173.
- [16] JIANG Long, WANG Jie, XIONG Xiaolei, et al. Thermal and electrical stability of $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{2.5+\delta}$ as a promising cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163 (5): 330-335.
- [17] SHANNON R D, PREWITT C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides [J]. *Acta Crystallographica (Section B): Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1969, 25 (5): 925-946.
- [18] ZHU Chengjun, LIU Xiaomei, XU Dan, et al. Preparation and performance of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ as cathode material of IT-SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179 (27/28/29/30/31/32): 1470-1473.
- [19] SUNTSOV A Y, LEONIDOV I A, PATRAKEEV M V, et al. Defect formation in double perovskites $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ at elevated temperatures [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 274: 17-23.
- [20] JO K, KIM T, RYU J, et al. Valence band structure and oxygen reduction reaction of Cu doped $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [J]. *Materials Letters*, 2020, 277: 128399.
- [21] DING Xifeng, GAO Zhipeng, DING Dong, et al. Cation deficiency enabled fast oxygen reduction reaction for a novel SOFC cathode with promoted CO_2 tolerance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243: 546-555.
- [22] SUN Chengzhi, KONG Yu, SHAO Lin, et al. Probing oxygen vacancy effect on oxygen reduction reaction of the $\text{Nd-BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 459: 228017-228017.
- [23] LIU Jincheng, JIN Fangjun, YANG Xin, et al. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -based double-perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with simultaneously improved structural stability and thermal expansion properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 344-354.
- [24] 李银银, 李田莉, 代芳, 等. 2 维层状 Ti_2CT_x 电极材料的制备和电化学性能研究 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 44 (6): 573-579.
- [25] 李银银, 焦秀艳, 章磊, 等. $\delta\text{-MnO}_2/\text{Ti}_2\text{CT}_x$ 复合材料的制备与电化学性能研究 [J]. *江西师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 45 (2): 153-158.
- [26] ZHANG Likun, LI Shuli, XIA Tian, et al. Co-deficient $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: enhanced electrochemical performance and oxygen reduction kinetics [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (7): 3761-3775.
- [27] MCINTOSH S, VENTE J F, HAIJE W G, et al. Oxygen stoichiometry and chemical expansion of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18 (8): 2187-2193.
- [28] WANG Yao, LEI Xueling, ZHANG Yanxiang, et al. In-situ growth of metallic nanoparticles on perovskite parent as a hydrogen electrode for solid oxide cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 405: 114-123.
- [29] SCHICHLEIN H, MÜLLER A C, VOIGTS M, et al. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32 (8): 875-882.
- [30] SHI Nai, SU Feng, HUAN Daoming, et al. Performance and DRT analysis of P-SOFCs fabricated using new phase inversion combined tape casting technology [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (37): 19664-19671.

(下转第 147 页)

- [19] PAHLEVANINEZHAD M, DAS P, DROBNIK J, et al. A ZVS interleaved boost AC/DC converter used in plug-in electric vehicles [J]. IEEE Transactions Power Electronics, 2012, 27(8): 3513-3529.
- [20] 李敏. 电力系统服务器实时保护系统的研究与实现 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2011, 35(6): 637-639.
- [21] 谢承旺. 面向服务的电力行业信息系统应用集成研究 [J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2012, 36(6): 631-635.

The Staggered Totem Pole Bridgeless Boost PFC Converter with Soft Switching Capability by Applying Phase Shift Control

FU Bendong, JIANG Yunfeng*

(School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan Hubei 430072, China)

Abstract: The totem pole bridgeless staggered Boost Power Factor Correction (PFC) with soft switching capability is proposed in this paper. Compared with the traditional staggered totem pole bridgeless boost PFC converter, the converter adds an inductor between the two PFC converter units, and uses the energy of the added inductor to make all switches realize zero voltage switching. In addition, by applying phase shift control between two PFC converter units, the proposed converter can control the current on the inductance to an optimal value. Therefore, the proposed converter can realize zero-voltage operation and minimize the on-off loss and core loss of additional inductors. The simulation results of Matlab Simulink show that the proposed converter can achieve high efficiency and verify the feasibility of the converter.

Key words: AC/DC power conversion; high switching frequency; staggered totem pole; power-factor correction; soft switching

(责任编辑:冉小晓)

(上接第 138 页)

The Study on Kinetic Properties of Cu-Doped $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathode Materials

QIU Wenwen, LIU Pu, LI Aofei, WANG Shenglin, JIANG Long*, PEI Qiming*

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou Hubei 434023, China)

Abstract: $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC $_{-x}$, $0 \leq x \leq 0.4$) oxide with perovskite structure is prepared by sol-gel method. The crystal structure, electrical conductivity and electrochemical performance of LBCC $_{-x}$ cathode material are systematically studied. The results show that Cu doped $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ increases the lattice volume and oxygen vacancy concentration, and decreases the conductivity of electrode materials. Cu partial substitution for Co effectively improves the electrochemical performance of LBCC $_{-x}$ cathode material. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LBCC3) exhibits the best oxygen reduction reaction activity, and the polarization resistance is $0.043 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ at 750°C . Gas diffusion is the rate-limiting step of electrocatalytic activity of LBCC $_{-x}$ cathode materials.

Keywords: cathode material; perovskite; oxygen vacancy; oxygen reduction reaction; dynamics

(责任编辑:冉小晓)