镨掺杂氧化铈薄膜的应变裂化及其对氧还原反应性能的影响

刘 鹏[1],周泽林[2],郝 强[1],徐 民[1],陈 迪[1*]

(1. 清华大学 未来实验室,北京 100084;
2. 清华大学 未央学院,北京 100084)

摘 要:固体氧化物燃料电池是一种高效转化燃料的化学能与电能的器件,其中,空气电极的性能对电池影响极大。为了研究电极氧还原活性的影响因素,利用激光脉冲沉积技术制备 $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ 薄膜电极,探讨了薄膜形貌特征以及对电极活性的影响。实验发现薄膜厚度达到一定条件后,由于晶格不匹配造成的拉应力使得薄膜电极产生规则的裂纹,甚至造成电解质的碎裂。与无裂纹的电极材料相比,电池面比电阻从 1.813 Ω · cm^2 降低到 0.027 Ω · cm^2,且展现出良好的稳定性。因此,通过应力调控可以优化空气电极的形貌和活性。

关键词:薄膜电极;应变;$Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$;氧还原反应;燃料电池

中图分类号:TD955 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-0277(2026)01-0001-08

稀土基混合离子导体由于其特殊的电子结构,展现出优异的物理和化学特性,因而被广泛应用于传感、催化和电化学器件[1~3]。在各类能源转化与存储技术中,固体氧化物燃料电池和电解池(SOC)是一种将电能和化学能可逆转化装置,在分布式发电、移动电源和储能等领域具有广阔应用前景[4,5]。SOC 器件的运行依赖氧化还原反应的驱动,其中,发生在空气电极端的氧还原反应(ORR)制约器件的活性和稳定性[6~8],通过掺杂、形貌工程以及应力调控等方法能够有效改善电极 ORR 活性[9~11]。

在各类稀土材料中,Ce 基材料具有良好的催化活性和离子传导特性,是一种理想的混合离子导体,被广泛应用于缺陷化学对固态离子调控机制的研究[12,13]。Pr 掺杂的 CeO_2 作为一种混合离子导体,Tuller 等[14,15]经详尽地研究后形成了较为完整的缺陷化学模型。近来有研究报道通过对 Pr 掺杂的 CeO_2 进行表面修饰,得到对抗 Cr 中毒的电极材料[12]。本工作选取 10% Pr 掺杂的 CeO_2($Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$,PCO)材料为研究对象,利用均匀可控的薄膜结构,研究材料特性与电化学性能的关联[16,17]。实验观

收稿日期:2025-01-10
基金项目:国家重点研发计划"稀土新材料"重点专项青年科学家项目(2021YFB3502000);清华大学自主科研计划(20257020004);国家自然科学基金青年科学基金项目(52102137)
作者简介:刘 鹏(1985-),男,湖南娄底人,硕士,工程师,主要从事稀土氧化物材料性能相关研究,E-mail:liupeng789@mail.tsinghua.edu.cn
*通信作者:陈 迪,副研究员,E-mail:dichen@tsinghua.edu.cn
DOI:10.3724/S1004-0277.202601001

察到薄膜裂化现象,这种裂化有助于提升薄膜电极的电化学性能和稳定性。

1 材料和方法

1.1 薄膜电极制备

PCO 薄膜采用激光脉冲沉积方法,生长在(001)晶相的 8%(摩尔分数)Y_2O_3 稳定的 ZrO_2(YSZ, MTI 公司)单晶基片,尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm。使用激光波长 248 nm,能量 400 毫焦/脉冲,频率 8 Hz,沉积温度为 700 ℃~780 ℃,腔体氧分压为 10 mTorr。2.5 cm 的 PCO 靶材先由溶胶凝胶法制备成相粉末,再经过冷等静压和 1400 ℃高温煅烧得到,原料为 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99% (Sigma Aldrich); $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,99.9% (Sigma Aldrich);乙二醇(Alfa Aesar);无水柠檬酸(Fisher Scientific);$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,99.99% (Sigma Aldrich)。

1.2 电化学测试

在 PLD 制备的半电池薄膜电极对侧使用 Pt 浆料刷涂制备对电极。使用 Pt 作为待测电池集流电极,连接电化学工作站(Solartron 1260),通过控制测试装置温度和气氛来调节测试条件。测试获得电池阻抗谱通过 Zview 软件进行拟合分析。电极材料的活化能由阿伦尼乌斯公式,即式(1)拟合得到。

$$\lg(\mathrm{ASR}) = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

式中,ASR 是电池阻抗($\Omega \cdot cm^2$),A 是指前因子,E_a 是活化能,R 是空气常数,8.314 J/(mol·K),T 是温度(K)。

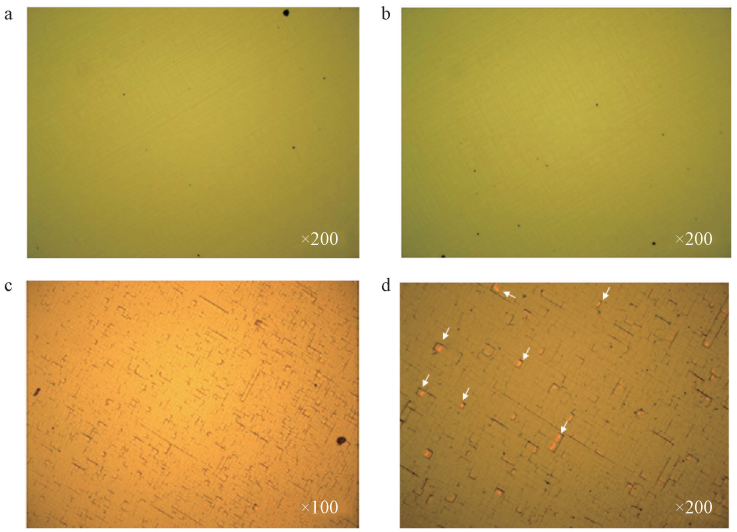
1.3 表征测试

薄膜表面形貌由光镜(Olympus BX51)获得。薄膜电极截面利用聚焦离子束(Helios, Nanolab 600i dual beam focused ion beam milling system)刻蚀得到,形貌分析由扫描电子显微镜(Helios, Thermo scientific)进行测试。

2 结果与分析

2.1 薄膜形貌与厚度

通过改变靶材和基片的距离以及沉积时间,可以控制薄膜的厚度。基片温度为 700 ℃,此条件下薄膜形成萤石相[7]。沉积脉冲数从 40000 增加到 80000 可以得到不同厚度的 PCO 薄膜。如图 1 薄膜光镜所示,PCO 薄膜厚度约为 370 nm 时,薄膜表面均匀且较为平整。需要注意的是,此时表面出现一些较浅的痕迹,但无明显的裂痕。随着 PCO 薄膜厚度增加到 730 nm,薄膜表面有明显的裂纹出现,且薄膜形成长方形块体结构,部分块体具有一定高度,导致薄膜不平整,见图 1d 中箭头标注位置。

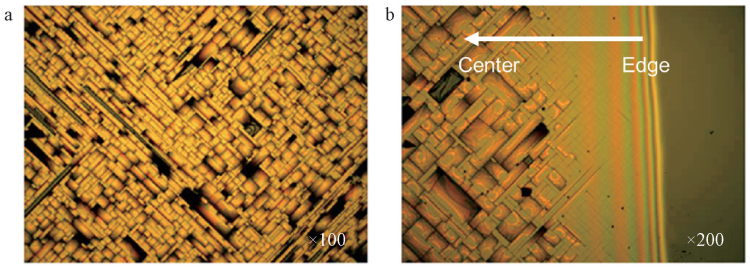


a, b: 370 nm; c, d: 730 nm

图 1 不同厚度的 PCO 薄膜光镜图

Fig. 1 Optical images of PCO films with different thicknesses

从图 2a 能够看到,膜厚达到 930 nm 后,薄膜裂化严重。表面形成大量接近相互垂直的裂纹,且形成的块体高低不平。激光脉冲沉积过程中使用掩模,制备的薄膜存在阴影效应,即中心薄膜比边缘薄膜厚。通过选取边缘位置的薄膜材料可以观察到,薄膜边缘较为平整,仅显示微弱的痕迹,靠近中心位置存在明显的裂化,如图 2b 所示。这种边缘与中心位置的形貌差异说明薄膜的裂化与厚度有明显的关系。



a: 中心; b: 边缘

图 2　不同位置的 PCO 薄膜光镜图

a: Center; b: Edge

Fig. 2　Optical images of PCO films at different locations

从电子扫描显微镜上能够清晰观察到薄膜碎裂成规则的块状,如图 3。其中,块体边长从 5 μm 到 50 μm 不等,纵向长度稍长于横向长度,总体分布几乎相同,平均面积约为 14 μm×16 μm。裂纹几乎都垂直于基片,在平面内相互垂直分布,宽度约为 40 nm 到 150 nm。部分块体明显凸出,薄膜裂化位置的局部细节显示,薄膜翘曲后甚至会导致 YSZ 基体的分裂,见图 3b 和图 3c。利用聚焦离子束切割薄膜,可以方便观察薄膜的截面结构。从图 3d 可以看到,生长在 YSZ 单晶表面的 PCO 薄膜均匀且致密,厚度约 930 nm。此外,裂纹明显从薄膜扩展到了 YSZ 单晶的基片,可见薄膜中有着较强的张应力。剥离没有发生在薄膜和基体的界面位置,说明薄膜和单晶基片结合紧密。

2.2　薄膜电池电化学性能测试

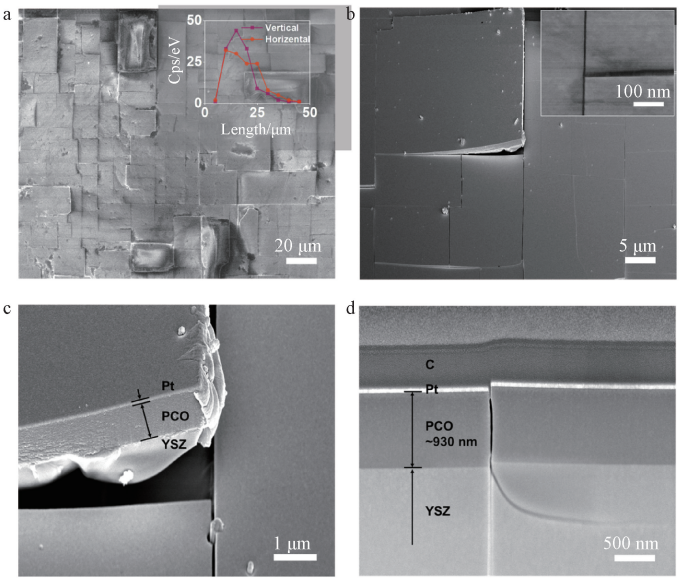
图 4 所示为典型的 PCO/YSZ/Pt 非对称电池的电化学阻抗谱。两个相邻的半圆形分别对应高频和低频的阻抗,其中,低频弧近乎为半圆形,而高频阻抗比较扁平。由于电极本身及电极和电解质界面形态差异,导致存在时间常数分布差异色散效应,因此,使用常相位角元件代替电容对阻抗谱进行等效电路拟合。常相位角元件阻抗定义为:

$$Z = 1/Q(\mathrm{i}\omega)^n \tag{2}$$

利用电阻和常相位角元件(CPE)对阻抗谱进行非理性极化状态拟合,可以得到对应的等效电路图,见图 4 插图。其中,R_{YSZ} 对应 YSZ 单晶基片阻抗,R_{HF} 和 CPE_{HF} 对应 Pt 电极,而 R_{LF} 和 CPE_{LF} 对应 PCO 电极贡献。对于 PCO 这类典型的混合离子导体材料,氧传导过程可以分为三个主要过程,分别是电极表面氧交换过程、物质传递过程和氧离子界面传导过程。在致密的薄膜电极中,表面氧交换过程任务只与表面积有关,离子传导则受到面积和厚度的影响[17]。随着温度从 630 ℃提升到 670 ℃,对应 PCO 薄膜电极的极化阻抗值从 28.17 Ω 降低到 2.96 Ω,说明电极材料的氧交换和离子传导性能得到了提升。

为了分析电极阻抗变化,图 5 展示了不同电极状态下,电池极化面比电阻的对数值随温度变化的情况。有裂纹的 PCO 薄膜电极电池面比电阻明显降低,其中,在 670 ℃时电阻值降低接近两个数量级,分别为 0.028 Ω 和 1.813 Ω。通过阿伦尼乌斯公式计算,无裂纹 PCO 薄膜电极的活化能约为 1.27 eV,而裂纹 PCO 的活化能则达到 3.89 eV。需要注意的是,裂纹 PCO 薄膜电极电池活化能在

630 ℃以上的温度下展现出不同的趋势。与其他混合离子导体相比,裂纹 PCO 薄膜电极在 630 ℃以上展示出更低的面比电阻,仅次于(BaSr)(CoFe)O_3(BSCF)和 Sr(TiFe)O_3(STF 50)薄膜电极。



a: 薄膜表面的低倍电镜图,以及块体横向和纵向长度的分布图; b: 薄膜表面高倍电镜图; c: 薄膜裂纹位置电镜图; d: 薄膜裂纹横截面图

图 3 930 nm PCO 薄膜电子扫描显微镜图

a: Low magnification electron microscope images of the film surface, as well as distribution diagrams of the latered and longitudinal lengths of the bulk; b: High magnification electron microscope image of the film surface; c: Electron microscope image of the cracked thin film surface; d: Cross section of cacked thin film area

Fig. 3 Scanning electronic microscopy images of 930 nm PCO films

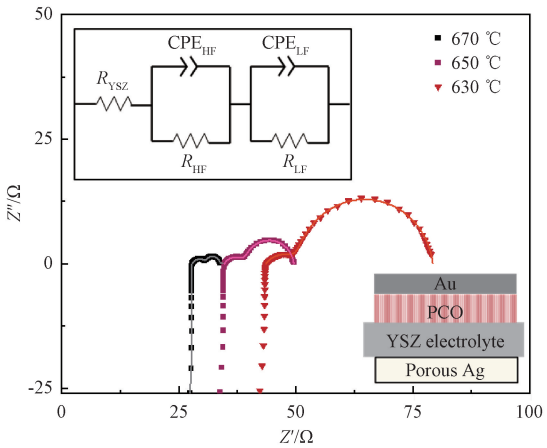


图 4 裂纹 PCO/YSZ/Pt 薄膜电池阻抗随温度变化性能图及拟合等效电路图(图中右下为电池测试结构图)

Fig. 4 Temperature dependence of electrochemical impedance of cracked PCO/YSZ/Pt thin film cells and the fitted equivalent circuit diagram (The battery test structure diagram is shown in the lower right corner of the figure)

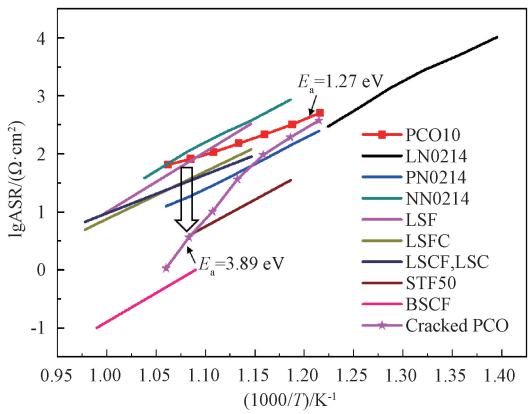
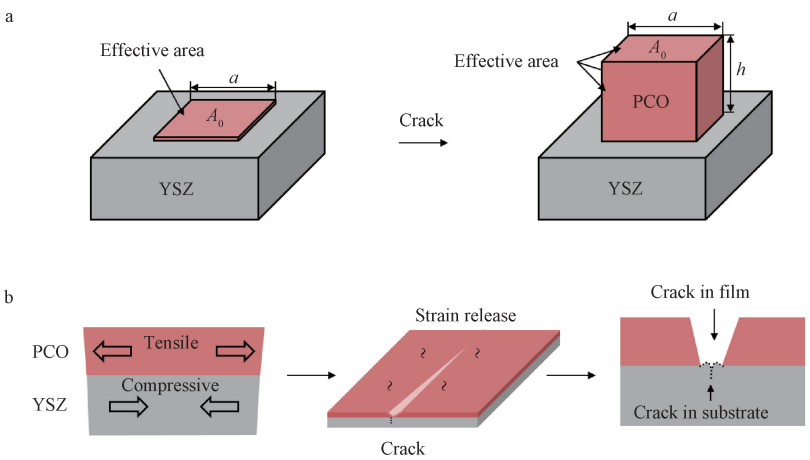


图 5 薄膜电池面比电阻随温度变化性能图(PCO、LNO、PNO、裂纹 PCO 样品由相同测试设备得到,NNO214、LSF、LSFC、STF[18]、BSCF[19]样品数据从文献中得到)

Fig. 5 Performance diagram of the surface specific resistance of thin-film batteries varying with temperature (The PCO, LNO, PNO, and cracked PCO samples are measured with same system and the NNO214, LSF, LSFC, STF[18], BSCF[19] were taken from literatures)

结合电镜测试数据,可以对薄膜电极的有效面积进行估算,见图 6a。对于致密的薄膜而言,气体主要接触薄膜表面。薄膜厚度在 400 nm 以下时,相比于 10 mm×10 mm 的表面积,薄膜周边面积可以忽略,因此有效表面积可以简单认为是 A_0。薄膜裂化后,裂纹会导致薄膜周边完全暴露在气氛中。因此,有效面积增加主要来自于周边的四个面,其面积为边长乘以厚度。裂化后薄膜有效面积 A_c 与无裂纹的薄膜有效表面积 A_0 比例为:

$$A_c/A_0=(a^2+4ah)/a^2 \tag{3}$$



a: 薄膜产生裂纹后比表面积变化示意图; b: 拉应变诱导裂纹产生示意图

图 6　薄膜裂纹增效和产生原理示意图

a: Schematic diagram of the change in specific area of the film after cracking; b: Schematic diagram of tensile strain-induced crack generation

Fig. 6　Schematic illustration of the mechanism underlying film crack formation and enhancement

假设薄膜厚度为 930 nm,碎裂的薄膜块体平均边长为 15 μm,则裂化后薄膜有效面积增加约为 24.8%。因此,可以看出,裂纹产生后增大了电极有效面积,从而提供更多的反应活性位点。已报道文献显示柱状生长材料能有效增加薄膜比表面积,进而提高电极的活性[20,21]。可以看出,薄膜碎裂导致电极有效面积增加,能够提高电池性能。此外,由于裂纹导致的薄膜拉力弛豫也有可能影响薄膜电化学性能[22]。

裂纹形核和传递对于支撑型薄膜材料来说是常见的一类现象,晶格失配、离子插入和脱嵌等情况都容易诱发薄膜产生裂纹[23]。晶格失配,是指由于衬底和外延层的晶格常数不同而产生的失配现象。晶格失配度用材料晶格常数与衬底材料晶格常数(a)相对大小进行衡量,定义为:

$$\Delta=\frac{a_{\text{film}}-a_{\text{substrate}}}{a_{\text{substrate}}} \tag{4}$$

PCO 的晶格常数约为 5.4 Å,YSZ 的晶格常数约为 5.1 Å,晶格失配程度约为 5.9%。通常对于存在晶格失配的薄膜材料来说,往往存在一个临界厚度(h)。达到临界厚度后,薄膜中会产生通道裂纹。随着 PCO 薄膜厚度的增加,材料中的拉力不断积累,当薄膜厚度达到一个临界值时,薄膜产生裂纹,进而释放拉力。对于不同的氧化物材料,如果满足晶格常数不匹配以及厚度的条件,也可能在薄膜中产生裂纹。采用激光脉冲方法生长的薄膜材料与基体间结合较好,因而很难产生相对滑移,这就容易导致基片压力累积诱发基体产生裂纹,见图 6b。此外,为了验证裂纹 PCO 薄膜电池的循环稳定性,将电池放置在空气中,进行两次循环降温测试,面比电阻如图 7 所示。两次循环下,不同温度下电池的阻抗性能几乎一致,说明裂纹薄膜电池具有良好的稳定性。

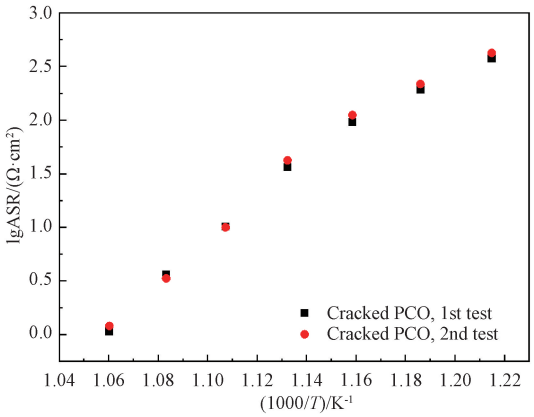


图 7 不同循环下裂纹 PCO 薄膜电池阻抗随温度变化性能对比图

Fig. 7 Comparative analysis of impedance variation with temperature in cracked PCO thin-film batteries across different charge-discharge cycles

3 结论

1. 利用激光脉冲沉积在 YSZ 单晶上制备得到 PCO 薄膜,随着膜厚增加,表面出现裂痕,裂纹块体边长从 5 μm 到 50 μm 不等,纵向长度稍长于横向长度,总体分布几乎相同,平均面积约为 14 μm×16 μm。

2. 裂纹 PCO 会一定程度剥离 YSZ 单晶基片,主要源自于薄膜与单晶基片晶格失配(5.9%)引起拉应力与压应力的共同作用。

3. 裂纹 PCO/YSZ/Pt 电池展现出的面比电阻低于无裂纹薄膜电极电池,670 ℃下电阻降低约两个数量级。

4. 裂纹 PCO/YSZ/Pt 电池在不同温度下进行循环测试后无明显变化,说明裂纹薄膜具有良好的稳定性。

致谢

感谢国家重点研发计划“稀土新材料”重点专项青年科学家项目(2021YFB3502000)和国家自然科学基金青年科学基金项目(52102137)的支持。

参考文献:

[1] 邹凯,李蓉萍,刘永生,等. Pr 掺杂 CdS 薄膜的制备及其光电性能研究[J]. 稀土, 2014, 35(4): 62-66.
Zou K, Li R P, Liu Y S, et al. Preparation and photoelectric performance study of rare earth Pr doped CdS thin films[J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(4): 62-66.

[2] Wang Q, Fan H, Xiao Y F, et al. Applications and recent advances of rare earth in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(11): 1668-1681.

[3] 代宁宁, 单提伟, 鞠云忠,等. 铈掺杂氧化亚铜的制备及其电催化二氧化碳还原制乙烯性能的研究[J]. 稀土, 2024, 45 (6): 105-112.
Dai N N, Shan T W, Ju Y Z, et al. Preparation of cerium doped cuprous oxide and its performance in electrocatalytic CO_2 reduction to ethylene[J]. Chinese Rare Earths, 2024, 45(6): 105-112.

[4] Song K, Wang F, Zhang J Q, et al. Developing abundant rare-earth iron perovskite electrodes for high-performance and low-cost solid oxide fuel cells [J]. iScience, 2024, 27(6): 109982.

[5] Tian Y F, Manzotti A, Wang Y H, et al. Achieving net-zero emissions with solid oxide electrolysis cells: The power-to-X approach[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14(20): 4688-4695.

[6] Yang K C, Lu Y, Hu Y, et al. Differentiating oxygen exchange reaction mechanisms across phase boundaries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(47): 25806-25814.

[7] Chen D, Guan Z X, Zhang D W, et al. Constructing a pathway for mixed ion and electron transfer reactions for O_2 incorporation in $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-x}$[J]. Nature Catalysis, 2020, 3(2): 116-124.

[8] Liu X Y, Xi X A, Liao Y F, et al. Deciphering the enhanced oxygen reduction reaction activity of Pr-$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ via constructing negative thermal expansion offset for high-performance solid oxide fuel cell [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 359: 124509.

[9] Li Z H, Mao X, Feng D S, et al. Prediction of perovskite oxygen vacancies for oxygen electrocatalysis at different temperatures [J]. Nature Communications, 2024,

15: 9318.

[10] Ji Q Q, Bi L, Zhang J T, et al. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(5): 1408-1428.

[11] 周玉存, 叶晓峰, 王绍荣. 全对称构型金属支撑固体氧化物燃料电池[J]. 无机材料学报, 2016, 31(7): 769-772.
Zhou Y C, Ye X F, Wang S R. All symmetrical metal supported solid oxide fuel cells[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(7): 769-772.

[12] Seo H G, Staerz A, Kim D S, et al. Reactivation of chromia poisoned oxygen exchange kinetics in mixed conducting solid oxide fuel cell electrodes by serial infiltration of lithia[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(10): 4038-4047.

[13] 林梅洁, 米烁东, 包成. 金属-掺杂氧化铈体系 H_2/CO 电化学反应机理研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43 (增刊 1): 209-224.
Lin M J, Mi S D, Bao C. Research progress of H_2 and CO electrochemical oxidation mechanisms in metal and doped ceria system[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(Sup 1): 209-224.

[14] Chen D, Guan Z X, Su H Y, et al. Mechanistic insights into oxygen exchange in mixed ionic-electronic conductors: A current-voltage study[J]. Chemistry of Materials, 2024, 36(23): 11635-11644.

[15] Nicollet C, Toparli C, Harrington G F, et al. Acidity of surface-infiltrated binary oxides as a sensitive descriptor of oxygen exchange kinetics in mixed conducting oxides [J]. Nature Catalysis, 2020, 3 (11): 913-920.

[16] 姜涛, 丁铁柱, 潮洛蒙,等. 固体氧化物燃料电池 $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 薄膜阴极材料电化学性能研究[J]. 稀土, 2009, 30(5): 6-9.
Jiang T, Ding T Z, Chao L M, et al. Study on electrical properties of $Ln_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ thin films for SOFC cathode materials[J]. Chinese Rare Earths, 2009, 30(5): 6-9.

[17] Chen D, Bishop S R, Tuller H L. Praseodymium-cerium oxide thin film cathodes: Study of oxygen reduction reaction kinetics[J]. Journal of Electroceramics, 2012, 28(1): 62-69.

[18] Jung W, Tuller H L. Impedance study of $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0.05 to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode[J]. Solid State Ionics, 2009, 180(11-13): 843-847.

[19] Baumann F S, Fleig J, Cristiani G, et al. Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(9): B931.

[20] Chueh W C, Hao Y, Jung W, et al. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria-Pt and ceria-Ni composite anodes[J]. Nature Materials, 2012, 11(2): 155-161.

[21] Jung W, Dereux J O, Chueh W C, et al. High electrode activity of nanostructured, columnar ceria films for solid oxide fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(9): 8682-8689.

[22] Kubicek M, Cai Z H, Ma W, et al. Tensile lattice strain accelerates oxygen surface exchange and diffusion in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ thin films[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 3276-3286.

[23] Haftbaradaran H, Xiao X C, Gao H J. Critical film thickness for fracture in thin-film electrodes on substrates in the presence of interfacial sliding[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2013, 21(7): 074008.

Strain-induced Cracking in Praseodymium-doped Cerium Oxide Thin Films and Its Impact on Oxygen Reduction Reaction Performance

LIU Peng[1], *ZHOU Ze-lin*[2], *HAO Qiang*[1], *XU Min*[1], *CHEN Di*[1*]

(1. *The Future Laboratory*, *Tsinghua University*, *Beijing* 100084, *China*;
2. *Weiyang College*, *Tsinghua University*, *Beijing* 100084, *China*)

Abstract: Solid oxide fuel cells (SOFCs) are highly efficient devices for converting chemical energy from fuel into electrical energy. The performance of the air electrode plays a critical role in determining the overall cell performance. To investigate the factors influencing the oxygen reduction activity of electrodes, $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ thin-film electrodes were fabricated using the pulsed laser deposition technique. The morphological characteristics of the films and their impact on electrode performance were systematically examined. It was found that once the thin film reached a critical thickness, tensile stress arising from lattice mismatch induces the formation of regular cracks in the thin-film electrode and may even lead to electrolyte fragmentation. Compared with the crack-free electrode material, the areal specific resistance of the cell decreases from 1.813 $\Omega \cdot cm^2$ to 0.027 $\Omega \cdot cm^2$, and the material demonstrates enhanced stability. Therefore, the morphology and electrochemical activity of the air electrode can be effectively optimized through stress engineering.

Key words: thin film electrode; strain; $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_2$; oxygen reduction reaction; fuel cells