

文章编号:1006-396X(2021)06-0001-06

投稿网址: <http://journal.lnpu.edu.cn>

A 位缺陷对铁酸盐基阴极材料硫中毒特性影响

杨权森, 王芳芳

(南京理工大学 能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 空气中微量 SO_2 (10^{-9}) 引起阴极材料硫中毒是导致固体氧化物燃料电池(SOFC)性能衰减的关键因素之一。将 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF) 和 A 位缺陷型 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.85}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF85) 样品放置在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 的干空气气氛中, 800°C 条件下热处理 50 h 后, 对反应的生成物进行 XRD、SEM、EDX 表征, 评价 A 位缺陷的存在对钙钛矿结构铁酸盐基固体氧化物燃料电池阴极材料硫中毒行为的影响。结果发现, 对于钙钛矿结构 LSCF 阴极材料, A 位缺陷的引入可以有效地抑制该材料与 SO_2 发生化学反应生成 SrSO_4 , 提高材料在含 SO_2 气氛中的化学稳定性。其原因可能是由于 A 位缺陷的引入, 降低了 LSCF 中 Sr 元素的活性, 从而抑制了 Sr 元素与 SO_2 之间化学反应的发生。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极材料; LSCF; 硫中毒; A 位缺陷

中图分类号: TM912 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1006-396X.2021.06.001

Effect of A-Site Defect on Sulfur Poisoning Behavior of Ferrite-Based Cathode Materials

Yang Quansen, Wang Fangfang

(School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu 210094, China)

Abstract: Ppb amount of SO_2 in air will react with cathode material of solid oxide fuel cell, inducing decrease of the cell/stack performance as one of the most effective factors. The sulfur poisoning behavior of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF) and A-site deficient $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.85}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF85) was investigated after exposure to $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 at 800°C for 50 h. The products of the reaction were characterized by XRD, SEM and EDX to evaluate the effect of A-site defects on the sulfur poisoning behavior of perovskite ferrite based solid oxide fuel cell cathode materials. It was found that A-site defect in LSCF85 can suppress the chemical reaction between LSCF based cathode and SO_2 . It was ascribed to the low Sr reaction activity with SO_2 caused by the existence of A-site defect.

Keywords: Solid oxide fuel cell; Cathode material; LSCF; Sulfur poisoning; A-site defect

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种在中高温下直接将化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态发电装置。SOFC在长期高温运行过程中,在不同氧化物材料界面之间,存在着物质相互扩散、界面反应、电解质相变、应力引起的材料变形破坏以及气相中微量杂质导致的中毒等因素,会造成电池性能衰减,降低电池系统的耐久性、稳定性和使用寿命。因此,必须明确导致SOFC性能衰减的各

项因素,阐明性能衰减机制,并定量计算其对电池寿命的影响,从而提出有效的解决方案。一直以来,SOFC阴极材料的Cr中毒是研究的热点,其产生的原因主要是来自金属连接体的含Cr蒸汽会和阴极材料发生反应或者沉积在阴极材料和电解质的三相界面,引起阴极材料的性能衰减^[1-2]。此外,空气中微量 SO_2 (10^{-9}) 在电池长期运行中,也是引起阴极材料性能衰减的关键原因之一^[3-6]。

收稿日期:2021-03-19 修回日期:2021-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.51802158)。

作者简介:杨权森(1996-),男,硕士研究生,从事固体氧化物燃料电池方面研究;E-mail:yqs18205182557@163.com。

通信联系人:王芳芳(1980-),女,博士,副教授,从事固体氧化物燃料电池性能衰减机理方面的研究;E-mail:wang-fang-fang@njjust.edu.cn。

钙钛矿结构的 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM)、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ (LSC)、 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ 和 $(\text{Sr}, \text{Sm})\text{CoO}_3$ 是经典的 SOFC 阴极材料^[7-8], 因此成为近年来阴极材料 SO_2 中毒的主要研究对象。研究者们通过改变温度、 SO_2 浓度、氧分压等实验参数, 调查了几种阴极材料的 SO_2 中毒现象。研究结果表明, ABO_3 型钙钛矿结构阴极材料中主要是 A 位掺杂的 Sr 元素与 SO_2 发生化学反应, 在多孔结构的电极颗粒表面生成绝缘体 SrSO_4 , 并析出 Co-Fe-O 氧化物^[9-14]。产生 SO_2 中毒的电极颗粒活性表面被生成的 SrSO_4 以及不含 Sr 的纳米层覆盖, 导致电极材料氧催化能力急剧降低^[15-17], 因此产生了 SO_2 中毒现象, 引起 SOFC 的性能衰减。

相对于化学计量比钙钛矿结构氧化物, A 位缺陷型阴极材料在与电解质材料界面稳定性实验中展现出更好的稳定性。理论计算结果表明, ABO_3 型钙钛矿阴极材料锰酸镧中引入 A 位缺陷型结构, 可以有效抑制该材料与铅基电解质材料发生反应, 防止在界面处生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[18]。此外, A 位缺陷型结构被证实, 可有效抑制 La 掺杂的 SrTiO_3 阳极材料与电解质之间的化学反应^[19]。同时, A 位缺陷型 Sr 掺杂的铁酸镧基阴极材料 also 具有很好的耐 Cr 中毒性^[20]。因此, 本研究针对 A 位缺陷型的 LSCF 系列材料的耐硫性进行考察, 将化学计量比 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 和 A 位缺陷型 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.85}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 空气条件下热处理, 通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对反应物进行评价和表征, 从而评价 A 位缺陷的存在对于 LSCF 系列阴极材料耐硫性的影响, 这项结果可完善 ABO_3 型钙钛矿阴极材料耐硫性的影响规律探索, 为开发高电学性能、高耐硫性阴极材料提供重要的信息, 加速推动 SOFC 阴极材料硫中毒问题的有效解决。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 氧化镧 (AR)、碳酸锶 (AR)、四氧化三钴 (AR)、三氧化二铁 (AR), 均购于阿拉丁试剂公司; 乙醇 (AR), 购于国药集团。

仪器: QM-33P04 行星式球磨机, 南京南大仪器有限公司; KSL-1200X、KSL-1400X 马弗炉, 合肥科晶; D8-Advance X 射线衍射仪, Bruker 公司; Tescan Vega3 扫描电子显微镜, Czech Republic 公司; 能量色散 X 射线光谱仪, Oxford 公司。

1.2 LSCF 和 LSCF85 的制备

按照化学式 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF) 和 A

位缺陷型 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.85}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ (LSCF85), 称取一定物质的量比的 La_2O_3 (99.99%)、 SrCO_3 (99.95%)、 Co_3O_4 (99.90%)、 Fe_2O_3 (99.90%) 原料后 (以上百分数均为质量分数), 用无水乙醇作为介质, 行星球磨机球磨 10 h, 充分混合后干燥, 在 1000°C 条件下煅烧 5 h, 得到 LSCF 和 LSCF85 陶瓷粉体。其中 La_2O_3 在 1000°C 下高温煅烧处理后使用。煅烧得到的陶瓷粉体加入质量分数 2% 的聚乙烯醇 (PVA) 黏结剂, 造粒, 在 150 MPa 压力下, 压制直径为 12 mm, 厚度为 1 mm 的圆柱形坯体, 600°C 排胶 2 h 后, 1400°C 烧结 5 h。得到的陶瓷样品表面使用 $1 \mu\text{m}$ 抛光膏进行表面抛光后, 在 800°C 下, 含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 空气气氛中热处理 50 h, $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 和空气的混合气体流速为 40 mL/min 。

1.3 LSCF 和 LSCF85 的表征

样品与 SO_2 发生化学反应的生成物通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 进行表征, 表面形貌变化通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行评价, 反应生成物的化学组成通过能谱仪 (EDX) 进行分析和计算。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 为 LSCF 和 LSCF85 在未暴露于 SO_2 条件下以及在含 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛下热处理 50 h 后的 XRD 谱图。

由图 1 结果可见, 在未暴露于 SO_2 条件下, XRD 衍射峰显示 LSCF 和 LSCF85 均为钙钛矿结构, 无第二相生成。由于 A 位缺陷引起晶格收缩, LSCF85 最强衍射峰稍微向大角度偏移。在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛 800°C 下热处理 50 h 后, 除 LSCF 的衍射峰外, 在 27.016° 和 30.033° 处还观测到很强的 SrSO_4 衍射峰 (见图 1(a)), 与 SrSO_4 的标准卡片 83-1719 一致, 证实了 SO_2 在 800°C 条件和钙钛矿 (ABO_3) 结构 LSCF 中 A 位 Sr 元素发生化学反应, 生成了 SrSO_4 , 该结果与报道的 LSCF 的 SO_2 中毒生成物一致^[9]。而 LSCF85 在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛 800°C 下热处理 50 h 后, 只观测到非常微弱的 SrSO_4 衍射峰 (见图 1(b))。该结果说明, 在 SO_2 气氛中, A 位缺陷 LSCF85 的化学稳定性要强于 LSCF。

2.2 微观表面形貌分析

图 2 为热处理前样品表面二次电子图像 (SEI)。由图 2 可见, 热处理前的两个样品表面可以观测到烧结时产生的气孔以及抛光时留下的划痕, 但无任何析出物存在。

在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛 800°C 热处理

50 h后,样品表面二次电子图像(SEI)和背散射图像(BSEI)结果见图3。由图3(a)可见,LSCF样品表面可以观测到大量块状生成物,尺寸在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$;背散射电子图像(见图3(b))显示,LSCF和生成物呈现出完全不同的颜色,LSCF为浅灰色,而生成物为黑色,该结果表明生成物与LSCF的化学组成完全不同。而对于A位缺陷型样品LSCF85,尺寸大约为 $1\ \mu\text{m}$ 的小颗粒分布在样品表面(见图3(c)),背

散射电子图像(见图3(d))显示,只有少量尺寸略大($> 2\ \mu\text{m}$)的颗粒(圆形标记)能够呈现出与LSCF85明显不同的颜色。可能由于SEM分辨率不足,尺寸较小的生成物($< 1\ \mu\text{m}$)没有展现出与LSCF85不同的颜色。尽管如此,LSCF85样品表面的反应生成物明显要比LSCF样品表面的反应生成物少。

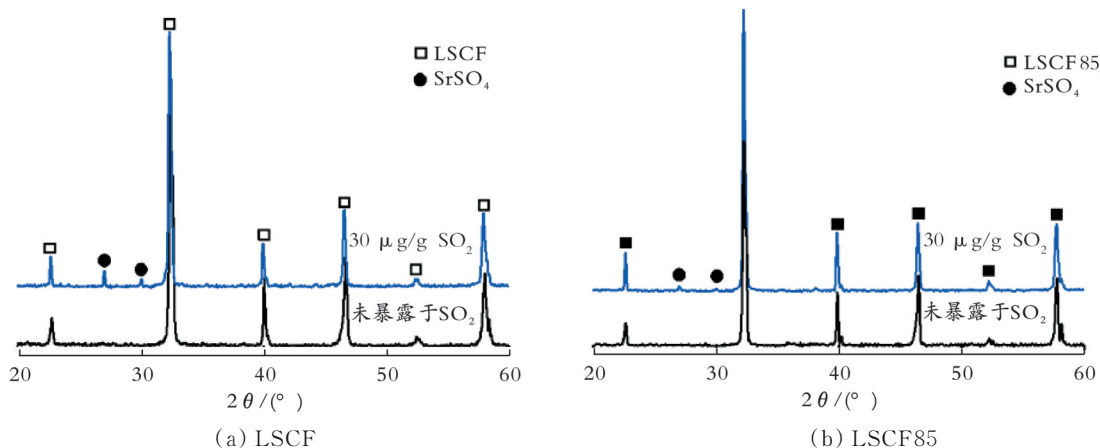


图1 LSCF和LSCF85热处理前后的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of LSCF and LSCF85 before and after heat treatment

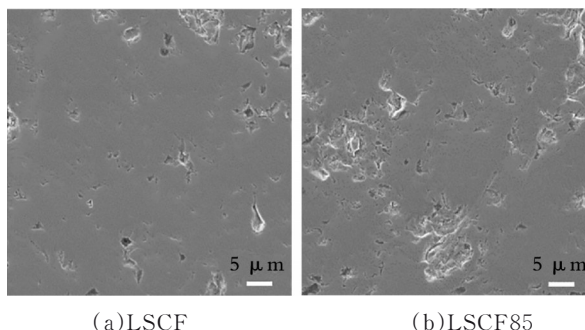


图2 热处理前样品表面二次电子图像(SEI)

Fig.2 The secondary electron image (SEI) of surface morphology of as sintered samples

图4为热处理后LSCF表面生成物放大后二次电子图像和背散射电子图像。由图4可知,样品表面和生成物分别呈现灰色和黑色。

为进一步确认LSCF和LSCF85在含 $30\ \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛中热处理50 h后,反应生成物的元素组成,以LSCF为代表,采用EDX对反应生成物进行了元素分析。图5是LSCF表面无生成物以及有生成物处的EDX结果。在图5(a)中,可以观测到样品组成元素La、Sr、Co、Fe的特征峰,由于周边含有反应生成物硫酸盐区域的影响,还同时探测到微弱的S元素特征峰。由图5(b)可知,生成物的EDX结果中可以观测到很强的S和Sr元素特征峰,因为周边LSCF的影响,也可以观测到强度低于图5(a)

的La、Co和Fe的特征峰。结合图1中XRD的数据,可以再次确认在本次 SO_2 中毒实验中, SO_2 与LSCF发生化学反应的生成物为 SrSO_4 。

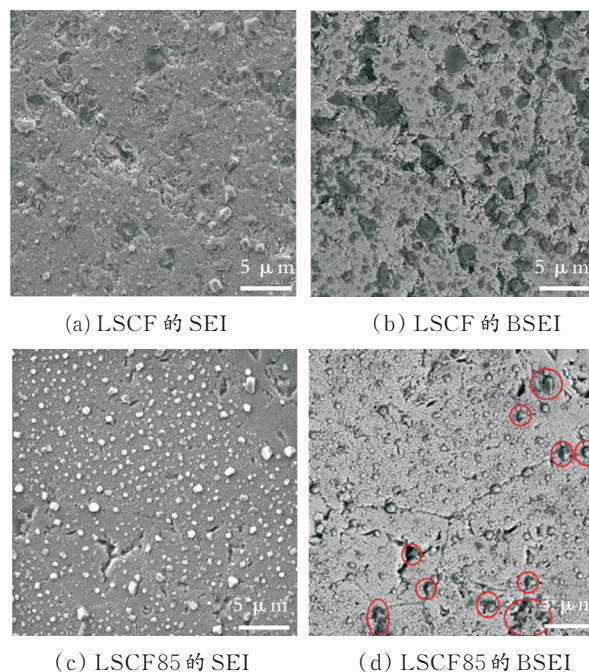
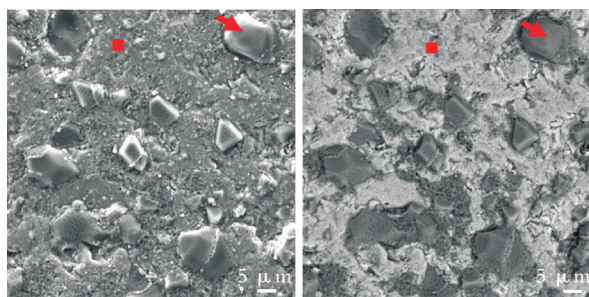
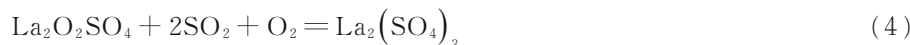
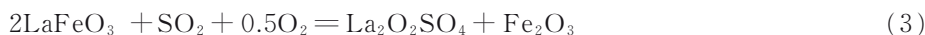
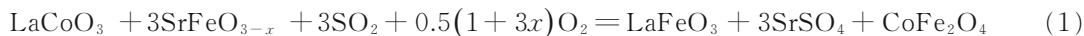


图3 热处理后样品表面二次电子图像(SEI)和背散射图像(BSEI)

Fig.3 Secondary electron image (SEI) and back scattering image (BSEI) of sample surface after heat treatment

2.3 热力学计算

在前期工作中^[11],通过热力学计算对 LSCF 和 SO_2 之间发生的化学反应进行了预测,该热力学计算是以 1 mol LSCF6428 ($0.4\text{LaFeO}_3 + 0.3\text{SrFeO}_{2.5} + 0.2\text{LaCoO}_3 + 0.1\text{SrFeO}_3$ 的混合物来计算)在

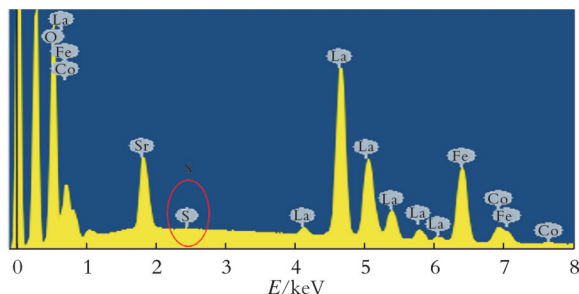


(a)SEI

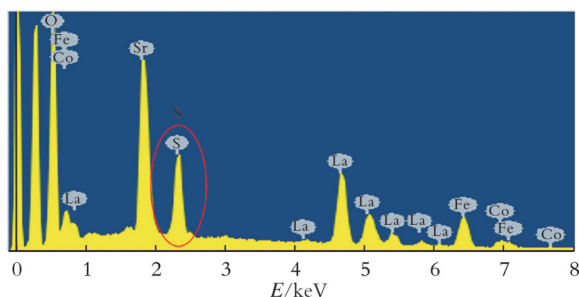
(b)BSEI

图4 生成物放大后的SEI和BSEI图像

Fig.4 Enlarged SEI and BSEI diagram of product



(a) LSCF 表面无生成物处(图4正方形标记)



(b) LSCF 表面生成物处(图4箭头标记)

图5 EDX 结果

Fig.5 EDX result diagram

在第1阶段,即使 SO_2 的质量分数低至 1 ng/g ,钙钛矿结构中的 Sr 仍然能与 SO_2 发生化学反应,生成 SrSO_4 ,为了保持电荷平衡,所以相应地析出尖晶石结构的 CoFe_2O_4 。而部分 LSCF 失去 Sr 和 Co,生成同样具有钙钛矿结构的 LaFeO_3 。虽然 LaFeO_3 结构上更稳定,但是其电导率以及氧催化还原特性远

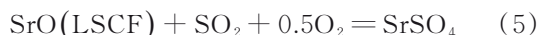
低于 LSCF。随着通入 SO_2 质量分数升高到 $1\text{ }\mu\text{g/g}$,理论上第2阶段的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 生成反应可以发生,但是由于 LSCF 中 Sr 的活性要高于 La,因此 SrSO_4 的生成反应优先进行。当 SO_2 的总量超过 0.4 mol ,LSCF 中 Sr 全部与 SO_2 发生反应生成 SrSO_4 后,La 才开始与 SO_2 发生反应,生成新的产物 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 。随着 SO_2 质量分数的继续上升,第3阶段和第4阶段的化学反应连续发生, SO_2 相继与相对稳定的 La-FeO_3 以及 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 发生化学反应,进一步生成新的反应产物 Fe_2O_3 以及 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

本实验在 SO_2 中毒实验条件下,整个实验过程中,通入高温炉中的 SO_2 物质的量为 $1.6 \times 10^{-4}\text{ mol}$,远小于 SO_2 与 1 mol LSCF 发生化学反应时,第1反应阶段向第2反应阶段发生转变的关键值: 0.4 mol 。尽管基于热力学计算,在通入 $30\text{ }\mu\text{g/g}$ SO_2 的条件下, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 生成的反应可以发生,但是由于通入的 SO_2 总量有限,LSCF 中 Sr 的活性显著高于 La,因此在本实验中主要发生 SrSO_4 生成的化学反应。由于 SO_2 与 LSCF 发生化学反应的局域不均匀性,并不能完全排除微量 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 的生成。在之前 LSCF 的 SO_2 中毒实验中,LSCF 在含有 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ SO_2 干空气中 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热处理 24 h 后,XRD 可以观测到非常微弱的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 衍射峰,SEM 和 EDX 也可以探测到少量 $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 的生成^[11]。

由于 LSCF 中 Sr 的含量较高,在 SO_2 中毒实验中, SrSO_4 的生成反应为最优先发生的化学反应。同时,基于热力学计算结果,在空气中含有微量 SO_2 导致的 LSCF 中毒现象,在现阶段 SOFC 使用寿命范围内,主要取决于 SrSO_4 的生成以及相应产生的对 LSCF 阴极材料氧催化活性的负面影响。对于其他种类含 Sr 型钙钛矿结构的氧化物阴极材料,热力学计算结果给出了同样的结论^[12]。因此, SrSO_4 生成的评价和机理分析是含 Sr 阴极材料(例如 LSCF,LSM 等) SO_2 中毒测试的关键。

对 LSCF 和缺陷型 LSCF85 的耐硫性评价,以在含 SO_2 气氛中 SrSO_4 的生成量为评价标准。当微

量 SO_2 与 LSCF 发生反应生成 SrSO_4 时,最先生成 SrSO_4 纳米颗粒,或者说 SrSO_4 晶核,当继续通入 SO_2 时,相邻区域或者块体样品内部的 Sr 扩散到 SrSO_4 纳米晶核处,继续参与 SrSO_4 的生成反应,从而实现 SrSO_4 的晶体生长。生成 SrSO_4 的化学反应可以简写成如下方程式^[12]:



如方程式(5)所示,影响 SrSO_4 生成的关键因素包含以下几种:(1) SO_2 浓度或者 SO_2 分压: SO_2 浓度越高, SrSO_4 越容易生成。(2)氧分压: SrSO_4 的生成是氧化反应,因此,氧分压越高,反应越容易发生。(3)Sr 的活性:LSCF 中 Sr 的活性越高,反应越容易发生。在 3 种不同含 Sr 的钙钛矿结构氧化物阴极材料中,活性变化如下: $\text{SSC} > \text{LSCF} > \text{LSM}$ ^[21], SrSO_4 的生成容易程度呈现相同的变化趋势: $\text{SSC} > \text{LSCF} > \text{LSM}$ ^[12]。除此之外,还有温度、通入的 SO_2 总量、是否施加电压也是非常重要的影响因素。在本实验中,化学计量比 LSCF 和 A 位缺陷型 LSCF 同时放入管式炉中进行 SO_2 中毒实验,在实验过程中, SO_2 浓度、氧分压、温度等条件皆保持一致,唯一不同的是两个样品中 Sr 的活性不同。XRD 和 SEI 结果表明,在含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 干空气气氛中 800°C

条件下热处理 50 h 后,A 位缺陷型 LSCF 样品表面 SrSO_4 生成物明显少于化学计量比 LSCF。可以证明 LSCF 阴极材料中 A 位缺陷的引入可以有效地抑制 Sr 与 SO_2 发生化学反应生成 SrSO_4 。这是由于 A 位缺陷的引入会影响晶格中元素的活性,从而使材料在含硫气氛中的稳定性发生变化。因此推测 A 位缺陷的存在,降低了 Sr 元素的活性,从而提高了该材料在含 SO_2 气氛中稳定性。

3 结 论

通过考察化学计量比 LSCF 和 A 位缺陷型 LSCF85 在 800°C 下含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 空气气氛中热处理 50 h 后反应生成物的种类和数量,评价了 A 位缺陷的引入对于 LSCF 耐硫性的影响。在 800°C 含有 $30 \mu\text{g/g}$ SO_2 气氛中:

(1)两种类型的 LSCF 化合物中 Sr 元素与 SO_2 发生化学反应生成 SrSO_4 。

(2)A 位缺陷型 LSCF85 与 SO_2 发生化学反应程度弱于 LSCF,证明 A 位缺陷的引入可以提高 LSCF 阴极材料的耐硫性。

(3)A 位缺陷的引入导致 LSCF 阴极材料中 Sr 元素活性的降低是提高材料耐硫性的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Yokokawa H, Horita T, Sakai N, et al. Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes [J]. Solid State Ionics, 2006, 177(35): 3193-3198.
- [2] Horita T, Cho D H, Wang F F, et al. Correlation between degradation of cathode performance and chromium concentration in (La, Sr) MnO_3 cathode[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 151-156.
- [3] Yokokawa H, Watanabe T, Ueno A, et al. Investigation on degradation in long-term operation of four different stacks/modules[J]. ECS Transactions, 2007, 7(1): 133-140.
- [4] Yokokawa H. Report of five-year NEDO project on durability/reliability of SOFC stacks[J]. ECS Transactions, 2013, 57(1): 299-308.
- [5] Yokokawa H. Current status of rapid evaluation of durability of six SOFC stacks within NEDO project [J]. ECS Transactions, 2015, 68(1): 1827-1836.
- [6] Yokokawa H, Hori Y, Shigehisa T, et al. Recent achievements of NEDO durability project with an emphasis on correlation between cathode over potential and ohmic loss[J]. Fuel Cells, 2017, 17(4): 473-497.
- [7] 马怡轲, 尹艳镇, 黄亮亮. 磷酸盐作为质子传导材料的研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2019, 39(6): 1-9.
Ma Y K, Yin Y Z, Hang L L. Research progress of phosphate as proton conducting material[J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2019, 39(6): 1-9.
- [8] 刘陆, 陈立, 李艳武, 等. 金属-草酸化合物作为质子传导材料的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(6): 1-7.
Liu L, Chen L, Li Y W, et al. Research progress of metal-oxalate compounds as proton conduction materials[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2020, 33(6): 1-7.
- [9] Wang F F, Kishimoto H, Develos B K, et al. Interrelation between sulfur poisoning and performance degradation of LSCF cathode for SOFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): 899-904.
- [10] Wang F F, Yan K, Budiman K A, et al. Effect of operating temperature on sulfur distribution and performance degradation

- of porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167: 114507.
- [11] Wang F F, Yamaji K, Cho D H, et al. Sulfur poisoning on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode for SOFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(11): B1391-1397.
- [12] Wang F F, Kishimoto H, Ishiyama T, et al. A review of sulfur poisoning of solid oxide fuel cell cathode materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 228763.
- [13] Wang F F, Yamaji K, Cho D H, et al. Effect of strontium concentration on sulfur poisoning of LSCF cathodes[J]. Solid State Ionics, 2012, 225: 157-160.
- [14] Wang F F, Yamaji K, Cho D H, et al. Evaluation of sulfur dioxide poisoning for LSCF cathodes[J]. Fuel Cells, 2013, 13(4): 520-525.
- [15] Budiman R A, Liu S S, Bagarinao K D, et al. Determination of factors governing surface composition and degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode under sulfur-contained air [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(6): 414-422.
- [16] Bucher E, Gspan C, Hofer F, et al. Sulphur poisoning of the SOFC cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. Solid State Ionics, 2013, 238: 15-23.
- [17] Bucher E, Gspan C, Sitte W. Degradation and regeneration of the SOFC cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ in SO_2 -containing atmospheres[J]. Solid State Ionics, 2015, 272: 112-120.
- [18] Yokokawa H, Sakai N, Kawada T, et al. Thermodynamic analysis of reaction profiles between LaMO_3 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) and ZrO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(9): 2719-2727.
- [19] Chen G, Kishimoto H, Yamaji K, et al. Effect of interaction between A-site deficient LST and ScSZ on electrochemical performance of SOFC[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(3): 223-228.
- [20] Fu C J, Sun K N, Chen X B, et al. Electrochemical properties of A-site deficient SOFC cathodes under Cr poisoning conditions[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7301-7312.
- [21] Yokokawa H, Sakai N, Horita T, et al. Thermodynamic and kinetic considerations on degradations in solid oxide fuel cell cathodes[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 452(1): 41-47.

(编辑 闫玉玲)