引用格式：李春生，丁圣琪，王冠旭，等．中低温固体氧化物燃料电池关键材料的研究进展[J]．材料工程，2026，54(6)：130-144.
LI Chunsheng，DING Shengqi，WANG Guanxu，et al.Research progress in key materials for intermediate and low temperature solid oxide fuel cells[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：130-144.

中低温固体氧化物燃料电池关键材料的研究进展

李春生[1]，丁圣琪[2*]，王冠旭[1]，刘彩玲[1]，杨　征[2]，王生春[1]
（1 中国石油集团济柴动力有限公司，济南 250306；
2 中石油深圳新能源研究院有限公司，广东 深圳 518000）

摘要：固体氧化物燃料电池（solid oxide fuel cell，SOFC）是一种绿色、高效的电化学能量转换装置。由于采用固态陶瓷作电解质材料，决定了其需要在600～1000 ℃的高温环境中进行工作。而高温环境会加速设备材料老化，造成电池性能衰减速度加快。而中低温SOFC技术可提高系统的启动速度，提高设备的耐用性，扩大设备选材范围。因此，发展中低温SOFC技术是实现其大规模商业化应用的必经之路。由于固体电解质中的电荷传输和氧交换反应都是热激活过程，因此，SOFC工作温度的降低会增大电解质的欧姆极化，并增大电极的极化损耗，进而影响电池的实际功率。近年来，针对中低温SOFC技术的研究，主要集中于优化电极、电解质材料的微观结构、化学组成等方面来进行改善。本文系统总结了近年来SOFC电极、电解质关键材料向中低温化发展的研究进展，并对未来SOFC关键材料的设计和发展方向进行了展望。

关键词：固体氧化物；燃料电池；阴极；阳极；电解质；电导率
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000686　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000686
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)06-0130-15

Research progress in key materials for intermediate and low temperature solid oxide fuel cells

LI Chunsheng[1]，DING Shengqi[2*]，WANG Guanxu[1]，LIU Cailing[1]，YANG Zheng[2]，WANG Shengchun[1]
（1 CNPC Jichai Power Co.，Ltd.，Jinan 250306，China；
2 PetroChina Shenzhen New Energy Research Institute Co.，Ltd.，Shenzhen 518000，Guangdong，China）

Abstract：A solid oxide fuel cell (SOFC) is a green and efficient electrochemical device for energy conversion. Due to the use of solid ceramics as electrolyte materials, it needs to work in a high-temperature environment of 600-1000 ℃. The high-temperature environment can accelerate the aging of equipment materials, resulting in the rapid decline of battery performance. SOFC technology operating at intermediate- and low-temperatures can improve the startup speed of the system, enhance the durability of the equipment, and expand the scope of equipment selection. Therefore, the development of intermediate and low-temperature SOFC technology is crucial to achieve its commercial application. Since charge transfer and oxygen exchange reactions in solid electrolytes are thermally activated processes, reducing the operating temperature of SOFCs will elevate the ohmic polarization of the electrolyte and exacerbate the polarization loss of the electrode, thereby compromising the actual output power of the SOFC system. In recent years, studies on intermediate- and low-temperature SOFC technology have primarily focused on optimizing the microstructure and chemical composition of electrode and electrolyte materials. In this review, the research progress on the SOFC key materials, including both electrode and electrolyte materials, is systematically summarized. Furthermore, the future design strategies and development directions of these key SOFC materials are prospected.

Key words：solid oxide；fuel cell；cathode；anode；electrolyte；conductivity

随着“双碳”战略目标的提出，发展绿色、低碳的新能源技术已成为全球关注的重点。固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells，SOFC)作为一种绿色且高效的电化学能量转换装置，受到了研究人员的广泛关注[1-2]。固体氧化物燃料电池能够直接将氢气或碳氢燃料的化学能转化为电能，具有燃料利用率高和环境友好等优点。

固体氧化物燃料电池采用多孔电极作为阴极和阳极，采用固体氧化物陶瓷材料作为固态电解质[3]。根据电解质传导离子种类的不同，可分为氧离子传导型和质子传导型。由于SOFC采用固态电解质，因此需要较高的工作温度，以实现高离子电导率和快速的电荷传输动力学。通常SOFC的工作温度要达到800～1000 ℃。长期在高温环境下工作对其关键材料的选择具有较高的要求，从而增加了系统的制造成本。例如，电解质、电极和连接材料都应该具有相似的热膨胀系数，以确保SOFC从室温加热到工作温度的过程中，不会因其材料的热膨胀不匹配而发生开裂[4-5]。降低SOFC的工作温度能够显著缓解系统的老化，有利于提高系统的耐用性，扩大系统的选材范围，降低系统成本。因此，降低工作温度是SOFC实现大规模商业化应用的必经之路。然而，SOFC在中温(600～800 ℃)和低温(300～600 ℃)工作条件下，固态电解质中的离子传输和电极的电化学反应过程会受到抑制，导致燃料电池电极的反应速率和固态电解质的离子电导率下降，从而显著增大了电解质和电极的极化电阻[6]。在中低工作温度下实现快速的离子传导，同时保持电极的高稳定性和反应动力学，将面临巨大的挑战。

因此，设计在低温下具有快速电化学反应动力学与高离子电导率的电极、电解质材料及其结构是提升SOFC性能的关键。本文系统总结了近年来中低温SOFC电极和电解质材料的研究进展，并展望了未来高性能SOFC电极和电解质材料的结构设计方向。

1　SOFC工作原理

SOFC是一种将燃料的化学能直接转化为电能的装置，适用的燃料种类广泛，包括氢气、一氧化碳、烃类和甲醇等碳氢化合物。SOFC的基本结构如图1所示，主要包括阴极、阳极和电解质3个关键组成部分。其电解质材料采用全固态结构，并根据电解质材料所传导离子类型的不同，SOFC可分为氧离子传导型(O-SOFC)和质子传导型(P-SOFC)固体氧化物燃料电池[7]。对于氧离子传导型的SOFC，其工作时O_2首先在阴极侧被还原为O^{2-}，随后O^{2-}穿过氧离子导体型电解质到达阳极侧。在阳极侧，H_2或碳氢化合物则被电极氧化，产生H^+并释放电子至外电路，随后H^+与从阴极侧传输来的O^{2-}结合生成H_2O，电子则从阳极侧通过外电路流向阴极，形成电流。对于质子传导型的SOFC，其工作时H_2或碳氢化合物首先在阳极侧被电极氧化，产生H^+并释放电子到外电路，随后H^+穿过质子导体型电解质到达阴极侧。阴极侧的O_2被电极还原为O^{2-}，与从阳极侧传输来的H^+结合生成H_2O，电子同样从阳极侧通过外电路流向阴极产生电流。具体反应如式(1)～(5)所示：

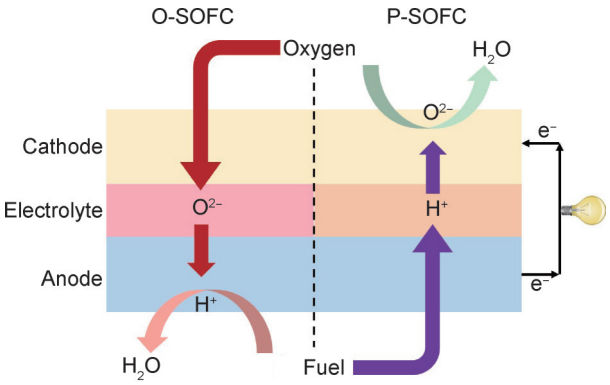


图1　固体氧化物燃料电池的工作原理示意图

Fig.1　Schematic diagram of solid oxide fuel cell

$$\text{Cathode(O-SOFC)}: 1/2O_2+2e^-\rightarrow O^{2-} \quad (1)$$

$$\text{Cathode(P-SOFC)}: 1/2O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O \quad (2)$$

$$\text{Anode(O-SOFC)}: H_2+O^{2-}\rightarrow H_2O+2e^- \quad (3)$$

$$\text{Anode(P-SOFC)}: H_2\rightarrow 2H^++2e^- \quad (4)$$

$$\text{Overall reaction}: H_2+1/2O_2\rightarrow H_2O \quad (5)$$

2　固体氧化物燃料电池关键材料

2.1　阴极材料

2.1.1　$ABO_{3-\delta}$钙钛矿阴极材料

钙钛矿($ABO_{3-\delta}$)结构的氧化物是SOFC中最常使用的阴极材料。其中A位由稀土金属或碱土金属离子占据，B位则通常为过渡金属离子。通过采用其他金属离子部分取代A位或B位的阳离子，可以有效调节钙钛矿氧化物的物理化学性质[8-9]。其中，采用Sr离子部分取代$LaMnO_3$中的La离子，得到的$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$(LSM)因其良好的热稳定性、化学稳定性、导电性以及与常规电解质材料良好的相容性，成为应用最广的高温SOFC阴极材料[2]。然而，基于LSM阴极的SOFC在中等温度环境下通常表现出较差的离子电导率。

Zhao 等[10]将$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$与氧离子导电材料

$(Bi_{0.75}Y_{0.25})_{0.93}Ce_{0.07}O_{1.5\pm\delta}$(BYC)复合,作为SOFC的阴极材料。其中BYC是一种优良的氧离子导体,适合在中等温度下工作,将LSM纳米颗粒锚定在高氧离子导电性的BYC骨架上,可以增强三相反应界面的密度,提升表面氧交换动力学,降低极化电阻。Yu等[11]采用铀掺杂对LSM进行改性,得到LSM与$SrUO_4$的复合材料(LSMU)作为SOFC的阴极,如图2(a)所示。在LSM/$SrUO_4$界面上具有较多的氧空位,并且第一性原理计算和实验研究表明,界面处的氧空位有效提升了材料对氧还原反应(ORR)的催化活性。如图2(b),(c),基于LSMU阴极的质子传导型SOFC在700 ℃下可达到1206 mW·cm^{-2}的峰值功率密度,显著高于以LSM为阴极的SOFC(522 mW·cm^{-2})。Li等[12]将$CuBi_2O_4$(CBO)引入LSM中,显著提高了其在500~700 ℃温度范围内的电化学性能。在700 ℃的工作温度下,基于LSM-CBO20复合阴极的SOFC的极化电阻仅为0.13 Ω·cm^2,远低于以LSM为阴极的SOFC。与LSM相比,CBO具有较快的氧表面交换动力学和更好的催化活性,从而提高了SOFC在中等温度下的性能。Manishanma等[13]在LSM的Mn位点掺入10%~30%(摩尔分数,下同)的Ni,有效降低了SOFC在中低温工作环境下的极化阻抗。其中,基于$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$阴极的SOFC在500~800 ℃工作温度下的极化阻抗低至0.117~0.039 Ω·cm^2。Zamudio-García等[14]通过一步喷雾热解沉积法将$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$与不同的氧离子导体$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$、$Bi_{1.5}Y_{0.5}O_3$和$Pr_6O_{11}$进行复合,形成高效的纳米复合活性层。如图2(d)所示,这种纳米结构的形成显著增加了电极和电解质之间的界面面积,加快了界面上O^{2-}的传输,并暴露了更多的电化学反应活性位点。图2(e)显示,形成$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(LSM-CGO)复合层的SOFC在700 ℃下工作时,其极化电阻由1.71 Ω·cm^2降低至0.46 Ω·cm^2。Liu等[15]通过一步共合成修饰的Pechini法设计了$Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-\delta}$(ESB)功能化的$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$(LSM/ESB)作为SOFC的氧电极。如图2(f),(g)所示,与简单机械混合得到的LSM-ESB相比,LSM/ESB在750 ℃下的极化电阻仅为0.029 Ω·cm^2,显著提高了氧还原和析氧反应的速率。

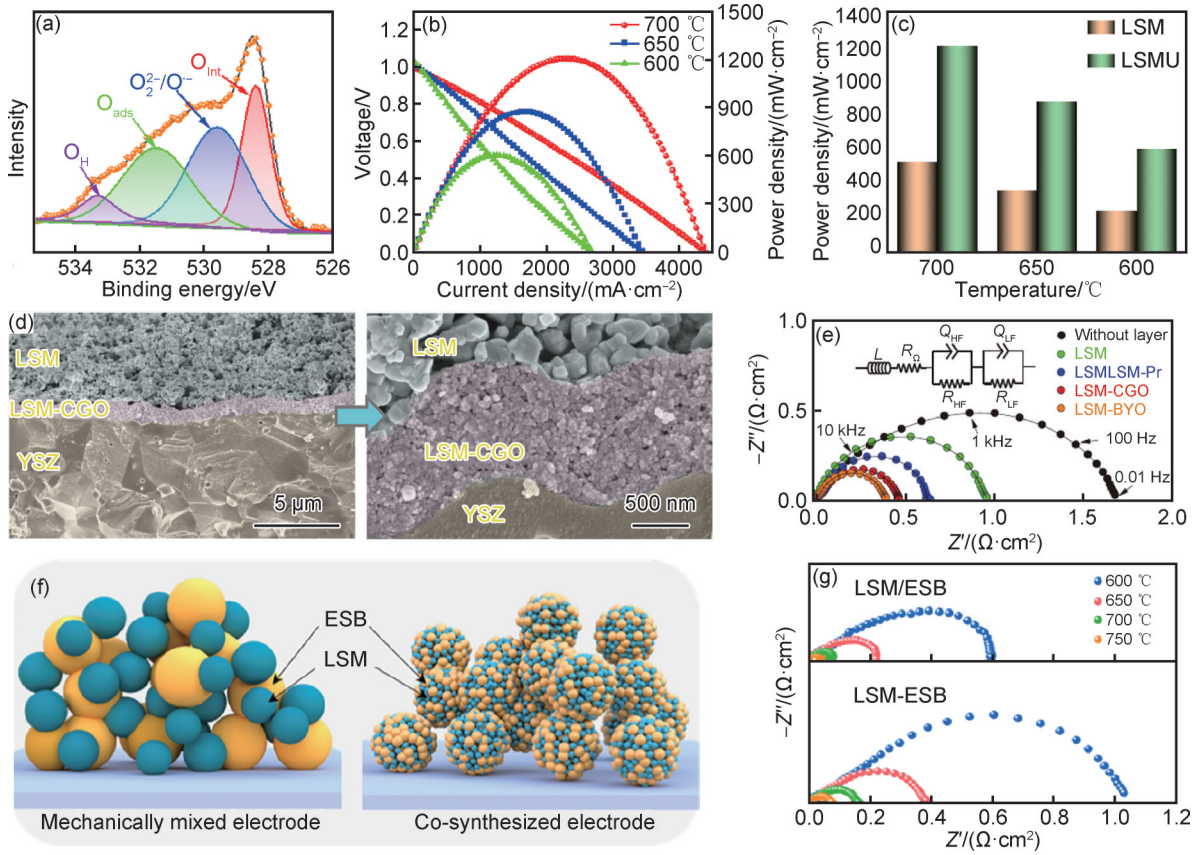


图2 LSM/SUO中O 1s轨道的XPS谱图(a),基于LSMU阴极的SOFC性能及峰值功率密度对比(b),(c)[11],LSM-CGO复合材料的SEM图(d),700 ℃下不同阴极材料的阻抗谱(e)[14],LSM-ESB和LSM/ESB电极示意图(f)及电化学阻抗谱(g)[15]

Fig.2 XPS spectra of O 1s for LSM/SUO(a), the performance and peak power density of LSM and LSMU-based SOFC(b),(c)[11], SEM images of LSM-CGO(d), the impedance spectroscopy of various cathodes under 700 ℃(e)[14], diagram(f) and impedance spectroscopy(g) for LSM-ESB and LSM/ESB cathodes[15]

Yang 等[16]采用低价 Cu^{+} 修饰 $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4+\delta}$，使其晶体结构在不同方向上发生挤压或拉伸，并沿 Mn^{3+}-O-Mn^{4+} 和 Cu^{2+}-O-Cu^{+} 方向引入了电子跃迁路径，表现出较高的质子/氧离子扩散速率，提升了对氧还原反应的催化活性。基于 $La_{0.5}Sr_{1.5}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$ 阴极的质子传导型 SOFC 相比于 LSM 阴极表现出更高的电池性能，在 700、600 ℃下的输出功率分别可达 1274、597 mW·cm^{-2}。

除了 LSM 钙钛矿外，采用 Sr 离子部分取代 $LaCoO_3$ 中的 La 离子得到的 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$（LSC）表现出较高的氧空位浓度，展现出较高的氧离子电导率。Lemieszek 等[17]采用自旋镀膜技术在 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$（CGO）衬底上沉积了无定形的 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 作为 SOFC 的阴极材料。无定形 LSC 的形成使得钴与周围氧的配位数降低，进而使得钴的氧化态发生降低，且不规则的空间结构增加了材料中的缺陷和氧空位的数量，使得 LSC-CGO 阴极表现出较高的电化学活性。Acuña 等[18]利用电化学阻抗谱研究了 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$（GDC）纳米粉体的颗粒形状对 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-GDC 复合阴极电化学性能的影响。得益于 GDC 的球型颗粒形貌，作为 SOFC 的复合阴极可为电化学反应提供了良好的接触面，并丰富了氧气的扩散路径，使得在 700 ℃下的极化电阻降低至 0.0186 Ω·cm^2。除了对 La 位进行替代外，Marinha 等[19]采用 Fe 部分取代 LSC 中 Co 位，得到的 $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$（LSCF）可有效降低 LSC 的热膨胀系数。Zhang 等[20]采用 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ 固态电解质包覆 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 构建了复合阴极材料，基于该阴极的 SOFC 在 800 ℃时的极化阻抗仅为 0.03 Ω·cm^2，表明阴极与电解质复合后可有效提升阴极的离子导电性，并降低阴极的极化电阻。

2.1.2　$AA'B_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿阴极材料

采用低价的 A' 阳离子对 ABO_3 钙钛矿 A 位的离子进行 50% 的替换，可以得到 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿结构。由于具有较高的氧气交换系数和电子导电性，且展现出较高的电催化活性，$AA'B_2O_{5+\delta}$ 通常可用作中低温 SOFC 的阴极材料[21-22]。

$LnBaCo_2O_{5+\delta}$（LnBC）是最具代表性的双钙钛矿阴极材料，其中 Ln-O 和 Ba-O 层沿 c 轴交替排列。由于 Ba^{2+} 与 Ln^{3+} 离子半径的差异，使得 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 中具有丰富的氧空位结构，可提供丰富的氧离子扩散通道。Wang 等[23]系统研究了 LnBC 中镧系元素（La、Pr、Nd 和 Sm）离子半径对其作为 SOFC 阴极材料催化氧还原反应（ORR）活性的影响。结果表明，LnBC 材料的电导率大小依次为：LBC＞PBC＞NBC＞SBC。随着 Ln^{3+} 离子半径的减小，LnBC 阴极的 ORR 活性降低，主要原因在于本体中氧空位浓度增加，使得表面氧活性位点浓度降低。Chen 等[24]通过对 Ln-$BaCo_2O_{5+\delta}$ 的 A 和 B 位进行共掺杂，获得了一种具有良好的整体力学性能和电化学行为的新型双钙钛矿阴极材料。对 A 位进行双镧系元素（Pr、Gd）掺杂可增强材料的导电性，如图 3(a)所示，当 Pr、Gd 各占 50% 时，高于单独 Pr 或 Gd 掺杂的 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$。如图 3(b)，(c)所示，虽然对 B 位进行 Fe 掺杂会降低材料的电导率，但同时也引入了氧空位缺陷，有效降低材料的热膨胀系数，从而提升 SOFC 阴极的力学性能。Marrero-Jerez 等[25]通过 Sr 取代 $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ 中的 Ba 来提高材料的性能。结果表明，随着 Sr 含量的增加，Co^{4+} 的浓度得到了提升，进而促使 $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ 晶体由正交相向四方相转变，提高了材料对氧气的吸附和脱附速率。

2.1.3　$A_2BO_{4+\delta}$ 类钙钛矿型阴极材料

$A_2BO_{4+\delta}$ 是一种沿 c 轴以[AO][BO_2][AO][AO][BO_2]形式排列的类钙钛矿结构（Ruddlesden-Popper 相，R-P 相），常用于 SOFC 的低温阴极材料。由于其独特的[AO]层，存在较多的填隙氧，表现出较高的氧离子电导率。

Ln_2NiO_4 是研究最多的 R-P 相钙钛矿材料，表现出较高的氧离子扩散系数和电子导电性，被认为是理想的 SOFC 阴极材料。然而，Ln_2NiO_4 也存在离子传输单向性以及与电解质材料较低的化学/热稳定性等缺点。Yang 等[26]基于第一性原理计算系统地研究了 $Ln_2NiO_{4+\delta}$（Ln=La，Nd，Pr，δ=0.125）的空位形成能、扩散系数和离子电导率。如图 3(d)，(e)所示，由于 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ 的空位形成能较高，其离子输运性质不受氧空位扩散的影响，并且发现与熔岩层 a-b 面平行的 O^{2-} 跃迁机制是最有利的扩散路径。通过对比发现，$Pr_2NiO_{4+\delta}$ 具有最低的活化能垒（0.722 eV）。Sadykov 等[27]研究了 Ca 掺杂对 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ 结构、氧迁移率的影响。结果表明，随着 Ca 的掺杂，$Ln_2NiO_{4+\delta}$ 结构中的氧空位增加，提高了氧离子迁移率，$Ln_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ 作为 SOFC 的阴极材料在 700 K 下可达到 120 S·cm^{-1} 的电子电导率。Ma 等[28]通过 Fe 掺杂对 Mn 基 R-P 相 $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4+\delta}$ 进行了改性。如图 3(f)所示，少量 Fe 掺杂在 LSMO 的 B 位会引起局部晶体结构变形，增强氧离子和质子的转移动力学，使得氧离子/质子体积扩散系数提高了 2 个数量级，表面交换系数提高了 1 个数量级。如图 3(g)，(h)，基于 LSMFO 阴极的质子传导型 SOFC 在 700、600 ℃时的输出功率分别为 1250、644 mW·cm^{-2}，对应的极化电阻分别为 0.070、0.367 Ω·cm^2。

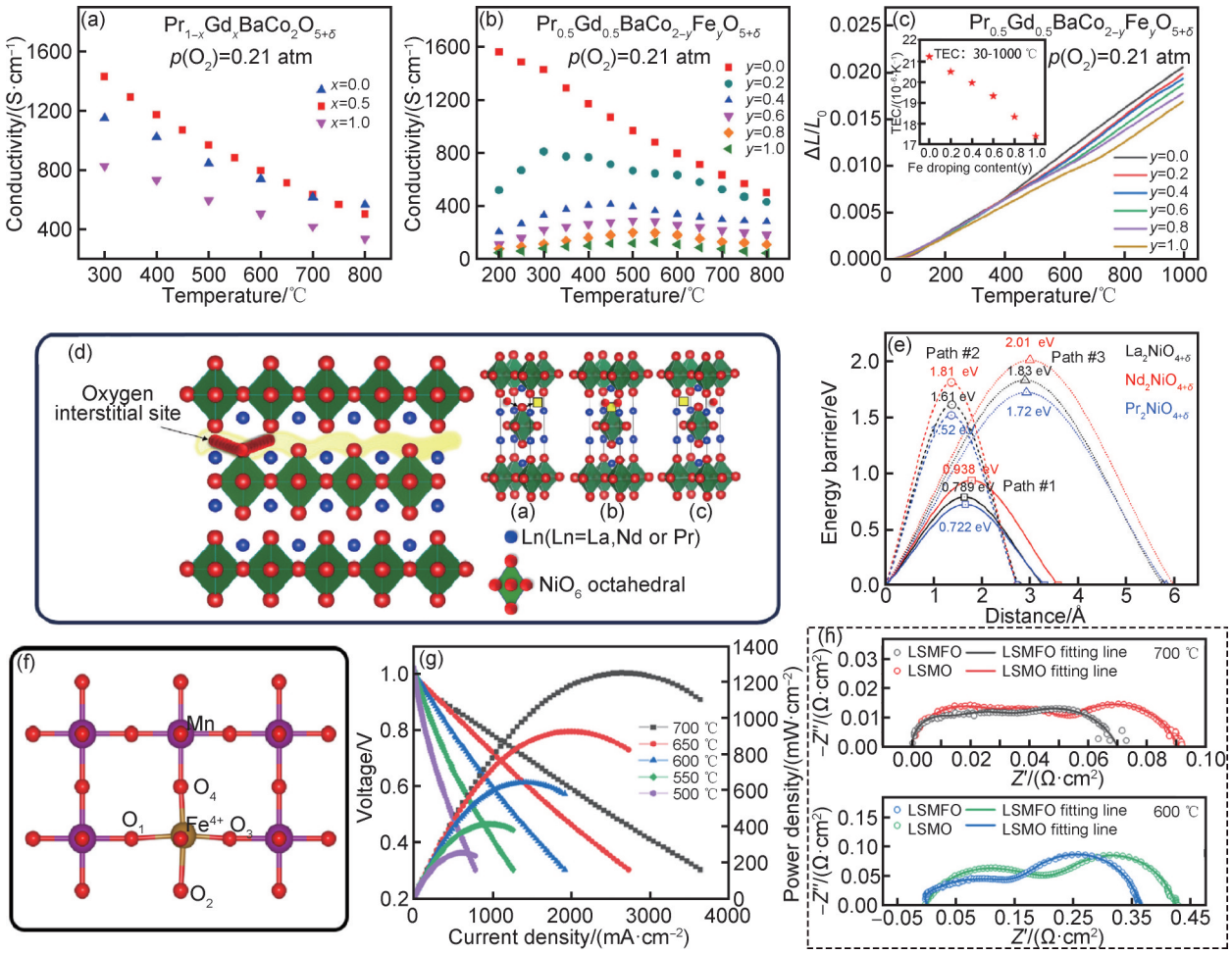


图3 $Pr_{1-x}Gd_xBaCo_2O_{5+\delta}$(a)和$Pr_{0.5}Gd_{0.5}BaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$(b)的电子导电性，$Pr_{0.5}Gd_{0.5}BaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$的热膨胀系数(c)[24]，$Ln_2NiO_{4+\delta}$中$O^{2-}$的扩散机理(d)和扩散能垒(e)[26]，LSMFO的结构型变(f)、*I-V*和*I-P*曲线(g)和阻抗谱(h)[28]

Fig.3 Electronic conductivity of $Pr_{1-x}Gd_xBaCo_2O_{5+\delta}$(a) and $Pr_{0.5}Gd_{0.5}BaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$(b), coefficient of thermal expansion of $Pr_{0.5}Gd_{0.5}BaCo_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$[24](c), diffusion mechanism (d) and barrier(e) of O^{2-} in $Ln_2NiO_{4+\delta}$[26], structure(f), *I-V* and *I-P* curves(g), and impedance plots(h) of LSMFO[28]

综上所述，近年来为了提升钙钛矿阴极材料在中低温环境下的性能，研究人员通过离子掺杂，在材料中形成氧空位，为氧的吸附解离和扩散提供更多的活性位点，进而提高钙钛矿材料的电化学性能。此外，研究人员通过引入其他的相来构建复合阴极，增大了阴极的比表面积，丰富了氧气的扩散路径，并降低了阴极材料的热膨系数，增强了钙钛矿材料的力学性能。本文将近年来研究人员对阴极材料的改性工作进行了汇总，如表1[10,12-15,18,20,23,28]所示。可以看出，降低钙钛矿材料在中低温环境下的极化电阻是改善SOFC性能的关键所在。

2.2 阳极材料

2.2.1 金属基陶瓷阳极材料

SOFC阳极材料包括镍陶瓷混合物、$LaCrO_3$和$SrTiO_3$基钙钛矿和$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$基双钙钛矿[29]。其中，镍陶瓷混合物因其优良的碳氢化合物重整催化性能和良好的电子导电性，是目前应用最广泛的阳极材料[30]。SOFC的阳极通常是电解质材料(作为氧离子导体)和具有燃料氧化催化活性的电子导体的复合材料。Ni通常与陶瓷材料YSZ、GDC、SDC等复合来作为SOFC的阳极材料。陶瓷材料能够均衡阳极和电解质的热膨胀系数，提高阳极材料的离子导电性，并且可以防止Ni颗粒的团聚。但Ni-YSZ阳极在使用碳氢燃料时容易产生积碳和硫中毒现象，且长期运行后会发生Ni团聚现象。Troskialina等[31]采用简单的移液滴结合烧结法将Sn掺入Ni-YSZ作为SOFC阳极，显著提高了SOFC用生物质气燃料时的性能。这主要归因于Sn的掺入形成了Ni_3Sn合金，有效促进了氧气的吸附。类似地，Jiang等[32]采用浸渍法对Ni-YSZ阳极进行Sn、Cu和Ag的掺杂改性，得到了含Sn-Ni、Cu-Ni和Ag-Ni合金的阳极催化剂。在沼气中的稳定性测试表明，相比于未掺杂的Ni/YSZ，基于Sn-Ni/YSZ和

表 1　近年来 SOFC 阴极材料性能汇总

Table 1　Performance of SOFC cathode materials in recent works

Type	Cathode material	Temperature/℃	Polarization resistance/(Ω·cm^2)	Ref.
$ABO_{3-\delta}$	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/(Bi_{0.75}Y_{0.25})_{0.93}Ce_{0.07}O_{1.5\pm\delta}$	650	0.3	[10]
	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/CuBi_2O_4$	700	0.13	[12]
	$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O_3$	500	0.117	[13]
	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	700	0.46	[14]
	$Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-\delta}/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$	750	0.029	[15]
	$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$	700	0.0186	[18]
	$Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}/La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	800	0.03	[20]
$AA'B_2O_{5+\delta}$	$LaBaCo_2O_{5+\delta}$	800	0.046	[23]
$A_2BO_{4+\delta}$	$La_{0.5}Sr_{1.5}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+\delta}$	700	0.07	[28]
		600	0.367	[28]

Ag-Ni/YSZ 阳极的 SOFC 的稳定性得到显著提升，能够稳定工作 48 h，而基于 Ni/YSZ 的 SOFC 在工作 19 h 后由于发生积碳现象而停止工作。Yamamoto 等[33]通过低温烧结法制备了纳米立方复合阳极，有效抑制了 NiO_2 和 GDC 颗粒的增大，扩大了三相边界，使得 Ni-GDC 纳米立方复合阳极在 600 ℃时表现出较低的面积比电阻(0.14 Ω·cm^2)。Baba 等[34]采用飞秒激光微加工的方法制备 Ni-YSZ 作为 SOFC 的阳极材料来改善其气体输运性能。极化电阻和弛豫时间分布(DRT)的计算分析表明，Ni-YSZ 中微孔的存在改善了 SOFC 阳极活性区的燃料输运。

综上所述，金属基陶瓷材料具有较高的电子导电性，并对氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction，HOR)和析氢反应(hydrogen evolution reaction，HER)具有良好的催化活性，但这类材料的抗积碳性和耐硫性较低，且在氧化还原循环中的稳定性较差，不适合进行长期工作。

2.2.2　钙钛矿型阳极材料

钙钛矿型氧化物(ABO_3)在还原性气氛中表现出良好的结构稳定性、化学稳定性和热稳定性，同时具有较强的抗积碳性和耐硫中毒性能，能够有效催化燃料的氧化反应，成为新一代高性能阳极材料[35]。SOFC 阳极材料中最常用的是 $LaCrO_3$ 和 $SrTiO_3$ 基钙钛矿。然而，$LaCrO_3$ 和 $SrTiO_3$ 基钙钛矿通常表现出较差的电子导电性，并且存在结构和性能不稳定的问题[36]。通过在 $LaCrO_3$ 的 B 位掺杂其他金属元素，可以提高材料的导电性对甲烷重整的催化性能[37-38]。Jemai 等[39]通过对 $LaCrO_3$ 进行 Cu 掺杂来提升阳极材料的导电性。采用二价的 Cu^{2+} 部分取代三价 Cr^{3+} 可以扩大其晶格参数 a，并引入阳离子空位结构来缩短材料的带隙，从而有效提高了材料的电子导电性，其中 $LaCr_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ 展现出最高电导率(4.5 S·m^{-1})。Li 等[40]将 Ni 和 CeO_2 纳米颗粒负载到 $La_{0.8}Ce_{0.2-x}Cr_{0.85}Ni_{0.15-y}O_{3-\delta}$ 钙钛矿基底上，制备了 Ni/CeO_2-LCeCrN 催化剂，该催化剂表现出稳定的催化活性。如图 4(a)，(b)，在长达 100 h 的重整反应过程中，对甲醇没有发生明显的积碳现象。如图 4(c)所示，由于 CeO_2 纳米颗粒的引入，增强了催化剂的水吸附能力，并依靠 Ce^{4+}/Ce^{3+} 的氧化还原过程，将氧气从 CeO_2 溢出到 Ni 侧，从而促进沉积碳的氧化，提高了材料的催化活性和抗积碳能力。

$SrTiO_3$ 虽然具有高的电子电导率，但其几乎不具备氧离子传导能力，使得其表现出较低的催化活性。通常采用 A、B 位掺杂来改善其离子传导性能。通过调整 La 掺杂量和 A 位缺失量，可以调控 $SrTiO_3$ 基材料中的缺陷浓度，氧空位的引入可提升材料的电子和离子导电性，从而使 $SrTiO_3$ 由绝缘体转变为 n 型半导体 $La_xSr_{1-x}TiO_3$。此外，根据电中性原理和电荷补偿效应，A 位掺杂可以促进 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+}，从而提升了材料的导电性。Jiang 等[41]依靠镍纳米颗粒的原位外溶，在 $(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-\alpha}Ti_{0.95}Ni_{0.05}O_{3\pm\delta}$ 电极中引入一系列 A 位缺陷来改善其电化学性能。如图 4(d)～(f)所示，在 800 ℃下使得材料的电导率达到 331.75 S·cm^{-1}，最大功率密度可达到 78.74 mW·cm^{-2}，并且降低了材料的极化阻抗和欧姆阻抗。Sharma 等[42]结合分子动力学模拟和基于机器学习的技术，从分子水平研究了一系列 A 位缺陷结构的 $SrTiO_3$ 基材料中氧离子扩散的机制，发现 A 位缺陷会显著影响氧离子位错，从而影响材料的氧离子传导性能。Lv 等[43]研究了 La 掺杂浓度和 A 位缺陷浓度对 $(La_xSr_{1-x})_{1-y}TiO_{3-\delta}$ ($(L_xS_{1-x})_{1-y}T$) 电导率及其与 CeO_2-$10Sc_2O_3$-$89ZrO_2$(ScSZ)高温化学相容性的影响。研究发现，随着 La 掺杂浓度从 10% 增加到 40%，$(L_xS_{1-x})_{1-y}T$ 与 ScSZ 的化学相容性逐渐恶化。当 La 掺杂浓度为 30%～40% 时，$(L_xS_{1-x})_{1-y}T$ 与 ScSZ 发生化学反应，生成 $La_2Zr_2O_7$(LZO)，同时 ScSZ

中大量的Sc^{3+}和Zr^{4+}扩散到$(L_xS_{1-x})_{1-y}T$中。$(L_xS_{1-x})_{1-y}T$中的A位缺陷能有效抑制其与ScSZ之间的界面反应和元素互扩散。电导率测试和第一性原理计算结果表明，La掺杂浓度和A位缺位会同时影响Ti^{4+}与Ti^{3+}的相对量和$(L_xS_{1-x})_{1-y}T$中的氧空位浓度，从而影响其电导率。Choi等[44]用单喷嘴静电纺丝法得到$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$@$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$(LSCM@SDC)核壳纳米纤维作为SOFC阳极。如图4(g)所示，SDC在LSCM上的紧密覆盖不仅增加了反应活性位点，还有效阻止了碳沉积和热团聚。显著提高了对H_2和CH_4氧化的电化学性能，如图4(h)所示，在700 ℃下含≈2%(体积分数)H_2O的CH_4气体下可稳定工作100 h。

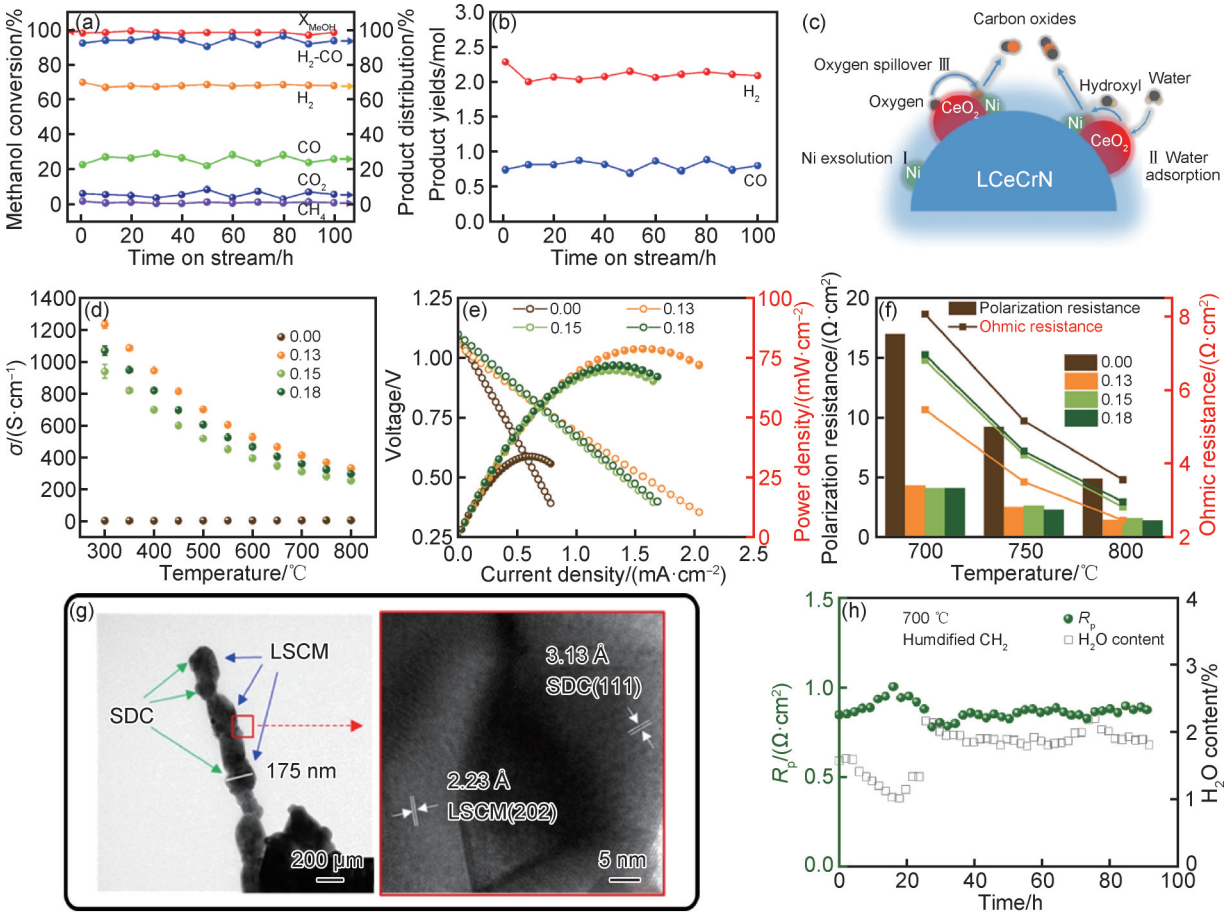


图4 Ni/CeO_2-LCeCrN在甲醇重整中的耐久性能(a)，(b)，提高催化活性和抗积碳能力的原理图(c)[40]，A位缺陷对$(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-a}Ti_{0.95}Ni_{0.05}O_{3\pm\delta}$电导率的影响(d)及在800 ℃湿$H_2$气氛中的电化学性能(e)，(f)[41]，LSCM@SDC核壳纳米纤维的SEM和TEM图(g)，及700 ℃下LSCM@SDC阳极在湿CH_4下的R_p随时间的变化(h)[44]

Fig.4 Durability of Ni/CeO_2-LCeCrN in reforming reaction of methanol(a)，(b)，schematic diagram of improving catalytic activity and carbon resistance (c)[40]，the effect of A-site defect on the conductivity of $(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-a}Ti_{0.95}Ni_{0.05}O_{3\pm\delta}$(d) and electrochemical performance at 800 ℃ with humid H_2(e)，(f)[41]，SEM and TEM images of LSCM@SDC(g)，R_p of LSCM@SDC anode change with time at 700 ℃ with humid CH_4(h)[44]

2.2.3 双钙钛矿型阳极材料

双钙钛矿$A_2BB'O_6$在甲烷、氢气、氚氢和空气中展现出优异的电子-离子混合导体的性质。双钙钛矿的A位代表碱金属、碱土金属或稀土金属原子，B和B'位点则为金属离子。其中，$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$(SFM)是一类具有混合离子导电和电子导电特性的双钙钛矿氧化物，表现出较好的导电性，较低的膨胀系数以及适中的电催化性能[45]。然而，$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$中的Fe^{2+}在空气中不稳定，其结构在空气中容易发生分解。通过降低Mo的含量，可以提高Fe的平均价态，从而增强材料在氧化气氛中的结构稳定性[46]。近年来，B位掺杂被认为是实现SOFC高耐久性钙钛矿阳极的有效策略，通过在SFM的B位引入杂价元素来调节阳离子价态和氧空位浓度，从而改善材料的电子和离子电导率和催化性能。Zhang等[47]合成了一种新型B位双钙钛矿$Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Ga_{0.15}O_{6-\delta}$(SFMMG)作为SOFC的阳极材料。SFMMG材料在氧化气氛和还原气氛下均表现出良好的结构稳定性，并具有适宜的热膨胀系数和良好的氧化还原循环稳定性。如图5(a)所示，Ga^{3+}和Mg^{2+}倾向于进入SFM晶格的B位，而部分Fe

离子则会移动到B'位，从而在$Sr_2(Fe_{0.6}Mg_{0.25}Ga_{0.15})(Mo_{0.5}Fe_{0.4})O_{6-\delta}$晶格中产生了大量的Fe$B$-O-Fe$B'$反位点缺陷。Fe$B$-O-Fe$B'$反位点缺陷的形成增加了材料中氧空位的含量，有利于提高材料的电导率和催化活性，从而降低材料的极化电阻。如图5(b)所示，在900、850、800、750、700 ℃时，其极化电阻分别为0.087、0.141、0.237、0.436、0.852 Ω·cm^2。Ma等[48]通过在SFM中掺杂非过渡金属In^{3+}来改善其电化学性能。如图5(c)，(d)，由于In^{3+}缺少d轨道电子，可降低B位金属的d轨道与氧的p轨道之间的杂化，促进氧空位的形成。如图5(e)，(f)，基于$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.4}In_{0.1}O_{6-\delta}$电极的SOFC在750 ℃时的峰值功率密度可达到0.99 W·cm^{-2}，且在连续工作140 h后性能仍无明显衰减。Wu等[49]采用原位溶出法制备了铜铁双金属纳米颗粒修饰的$Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.5-x}Cu_xO_{6-\delta}$双钙钛矿阳极材料。结果表明，铜的掺杂显著抑制了铁纳米粒子的团聚，形成均匀的铜-铁双金属纳米颗粒。通过高温还原，$Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.5-x}Cu_xO_{6-\delta}$基底转变为由R-P相$Sr_3FeMoO_{6.5}$和钙钛矿相组成的异质结构。异质结上原位形成的铜铁双金属纳米颗粒可为燃料氧化提供了丰富的活性位点，在800 ℃下，其极化阻抗从0.41 Ω·cm^{2}降低至0.22 Ω·cm^2，最大功率密度可达到574 mW·cm^{-2}。San等[50]采用溶胶-凝胶法制备了锶缺陷的$Sr_{2-x}MgMoO_{6-\delta}$(SMM$_x$)(x=0.00～0.25)双钙钛矿。X射线光电子能谱分析显示，材料中Mo^{5+}的含量随着Sr的缺陷的增加而增大，表明Sr缺陷的引入提高了Mo^{5+}/Mo^{6+}氧化还原电对的数量，进而提升了材料的电导率。其中$SMM_{0.15}$表现出最高的电化学性能，其极化电阻在800 ℃时为0.56 Ω·cm^2。此外，他们又将多孔$SMM_{0.15}$阳极浸渍在$Cu(NO_3)_2$溶液中，形成铜纳米颗粒负载的$SMM_{0.15}$阳极材料，不仅改善了电子传递，还为燃料气体的吸附和解离提供了足够的活性位点，显著提高了阳极对燃料氧化的电催化活性。

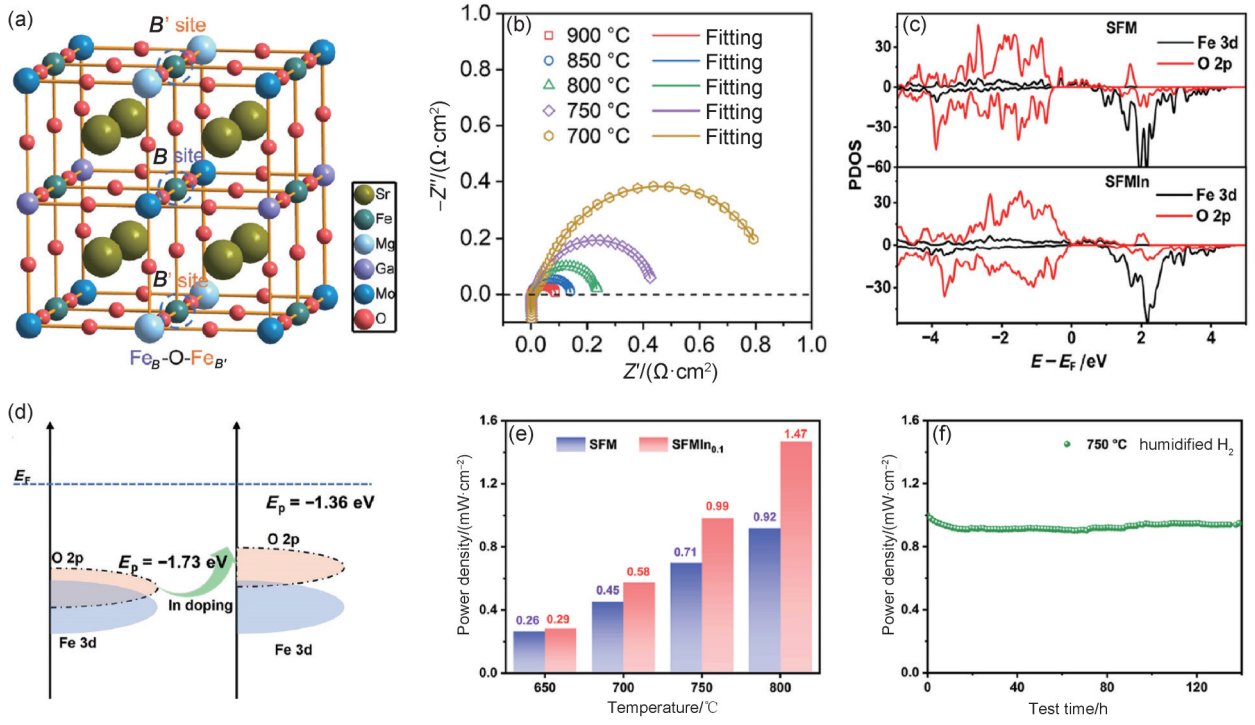


图5　SFMMG的晶体结构(a)和电化学阻抗谱(b)[47]，In^{3+}掺杂前后PDOS的变化(c)和电子结构的变化(d)，650～800 ℃时基于SFM和SFMIn$_{0.1}$的SOFC的峰值功率密度(e)及750 ℃下SFMIn$_{0.1}$电极的稳定性测试(f)[48]

Fig.5　Crystal structure(a) and electrochemical impedance spectroscopy of SFMMG(b)[47], change of PDOS(c) and electronic structure with In^{3+}(d), peak power density of SOFC based on SFM and SFMIn$_{0.1}$ at 650-800 ℃(e), and stability of SFMIn$_{0.1}$ electrode at 750 ℃(f)[48]

除了掺杂之外，SFM与混合离子导体的复合也可解决其低催化活性的问题。Farias等[51]通过球磨法将SFM与$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$(CPO)进行复合作为SOFC的阳极材料，结果表明CPO的加入增强了氧气结合动力学。Yu等[52]通过渗透法将Ru颗粒负载于$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$(SFM-SDC)阳极材料，提高了对$H_2$/CO的电化学氧化性能。Ru的引入使材料的极化阻抗降至0.22 Ω·cm^2，同时SOFC的输出功率密度显著增加，表明Ru纳米颗粒具有优异的电催化性能。

综上所述，通过离子掺杂或与离子导体进行复

合，可有效提升阳极材料的电子/离子电导率，降低材料的极化电阻和热膨胀系数，并缓解积碳现象。本文将近年来研究人员对阳极材料的改性工作进行了汇总，如表2[32-33,44,47,49-50,52]所示。可以看出，降低阳极材料在中低温环境下的极化阻抗是改善SOFC性能的关键所在。

表2 近年来SOFC阳极材料性能汇总

Table 2 Performance of SOFC anode materials in recent works

Type	Anode material	Temperature/℃	Polarization resistance/(Ω·cm²)	Ref.
Metal-based ceramic	Sn-Ni/YSZ	750	0.37	[32]
	Ag-Ni/YSZ		0.43	
	NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	600	0.14	[33]
Perovskite oxide	$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$@$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	800	0.11	[44]
Double perovskite oxide	$Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Ga_{0.15}O_{6-\delta}$	700	0.852	[47]
		750	0.436	
		800	0.141	
	$Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.5-x}Cu_xO_{6-\delta}$	800	0.22	[49]
	$Sr_{2-x}MgMoO_{6-\delta}$	800	0.56	[50]
	$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$/$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$	800	0.22	[52]

2.3 电解质材料

电解质材料为SOFC的核心组分，主要负责在工作过程中传导氧离子或质子[1]。因此，根据所传导的离子的不同，SOFC的电解质可分为氧离子导体和质子导体电解质。在SOFC的工作过程中，氧离子通过电解质从阴极迁移至阳极（或质子从阳极迁移至阴极），随后与燃料发生反应。因此，电解质材料需要在电池工作温度下具备足够的离子电导率。其次，电解质材料还需与电极材料之间具有良好的相容性。

2.3.1 氧离子导体电解质材料

氧离子导体电解质材料主要包括萤石结构和钙钛矿结构电解质。萤石结构的电解质主要包括ZrO_2、CeO_2、Bi_2O_3基电解质，钙钛矿结构的电解质主要为$LaGaO_3$基电解质。

（1）ZrO_2基电解质

ZrO_2基电解质是SOFC电解质材料中研究最广泛的一类，最常见的是Y_2O_3稳定的ZrO_2（YSZ）以及Sc_2O_3稳定的ZrO_2（ScSZ）。然而，当工作温度低于800 ℃时，ZrO_2基电解质的电导率会发生大幅下降，这限制了ZrO_2基电解质在中低温SOFC中的应用。为了补偿YSZ在中低温下的低离子电导率，需要在一定程度上降低电解质的厚度。物理气相沉积，如溅射法，常被用来制造SOFC的电解质薄膜。Lee等[53]为了提高ZrO_2基电解质SOFC在低温工作条件下的性能，采用溅射工艺来制造YSZ电解质薄膜，并研究了溅射条件对薄膜YSZ电解质性能的影响。如图6(a)～(c)所示，当靶基距为10 cm，基体转速为10 r·min^{-1}时，所制得的YSZ展现出优异的表面结构、纹理和晶体特征，其欧姆电阻仅为0.27 Ω·cm²。Guo等[54]采用低压等离子喷涂技术来提高ScSZ电解质密度和气密性。在4 kPa压力和325 mm喷射距离下制备的ScSZ电解质孔隙仅为3.28%。同时，基于该电解质的SOFC在800 ℃时的开路电压为1.008 V，最大功率密度可达到970 mW·cm^{-2}，表现出最佳的电化学性能。

（2）CeO_2基电解质

CeO_2基电解质的电导率优于ZrO_2，常通过掺杂镧系元素来提高CeO_2中的氧空位浓度，从而增强其离子电导率。掺杂后的CeO_2基电解质可适用于中低温SOFC。Stojmenović等[55]分别通过甘氨酸/硝酸盐法和室温自传播法合成了多元纳米掺杂的功能化$Ce_{0.8}Nd_{0.0025}Sm_{0.0025}Gd_{0.005}Dy_{0.095}Y_{0.095}O_{2-\delta}$（CNSGDY）作为中温SOFC的电解质。XRPD分析表明CNSGDY具有萤石相结构。SEM观察显示MGNP样品致密性较好、孔隙率较低。拉曼光谱显示，与甘氨酸/硝酸盐法制得的样品相比，室温自传播法得到的CNSGDY表现出更高的氧空位浓度。电化学测试表明，室温自传播法得到的CNSGDY表现出更好的性能，在700 ℃下的离子电导率为6.69 mS·cm^{-1}时，基于CNSGDY的SOFC的最大功率密度可达到55 mW·cm^{-2}。

（3）Bi_2O_3基电解质

萤石型Bi_2O_3具有良好的氧离子电导率，是目前O^{2-}电导率最高的电解质材料。在500 ℃时其离子电导率仍可达到0.01 S·cm^{-1}，因此常用作中低温SOFC的电解质材料。Pesaran等[56]研制了Y/Ce双掺杂的氧化铋$(Bi_{0.75}Y_{0.25})_{1.86}Ce_{0.14}O_{3\pm\delta}$（YCSB）作为SOFC的电解质材料。如图6(d)所示，采用溶胶-凝胶法并在775 ℃

下煅烧，可得到粒径更小、更致密的YCSB电解质层。在650～500 ℃的工作温度范围内，其离子电导率较为稳定。如图6(e)所示，在650 ℃下电池的开路电压和最大功率密度分别可达到0.833 V和760 mW·cm^{-2}。如图6(f)所示，基于YCSB/LSM的双层电解质在600、625 ℃下的面电阻展现出较高的稳定性。然而，Bi_2O_3基电解质的化学稳定性较差，在还原气氛下容易生成金属铋，进而产生电子导电，导致SOFC发生短路现象。

(4)$LaGaO_3$基钙钛矿电解质

$LaGaO_3$为钙钛矿型氧化物，通常表现出了纯氧离子导体性质，可作为SOFC的电解质材料。而纯$LaGaO_3$的电导率较差。通过碱土金属部分替换$LaGaO_3$的*A*位和*B*位，可在晶体结构中形成了大量的氧空位，从而提高材料的离子电导率。其中，Sr、Mg共掺杂的$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)在广泛的氧气分压范围内具有较高的离子电导率和稳定性，是一种理想的中温SOFC电解质材料[57]。Hanif等[58]研究了氧化石墨烯添加剂对LSGM电解质微观结构的影响。采用溶胶-凝胶结合烧结法制备了rGO+LSGM电解质材料，rGO有助于LSGM电解质的烧结。如图6(g)，通过添加2%(质量分数)的rGO，促使电解质颗粒在整个表面保持一致，获得了致密的陶瓷电解质。如图6(h)，(i)，rGO的加入提供了一个更有序的晶体结构，在700 ℃下其离子电导率为0.051 S·cm^{-1}。

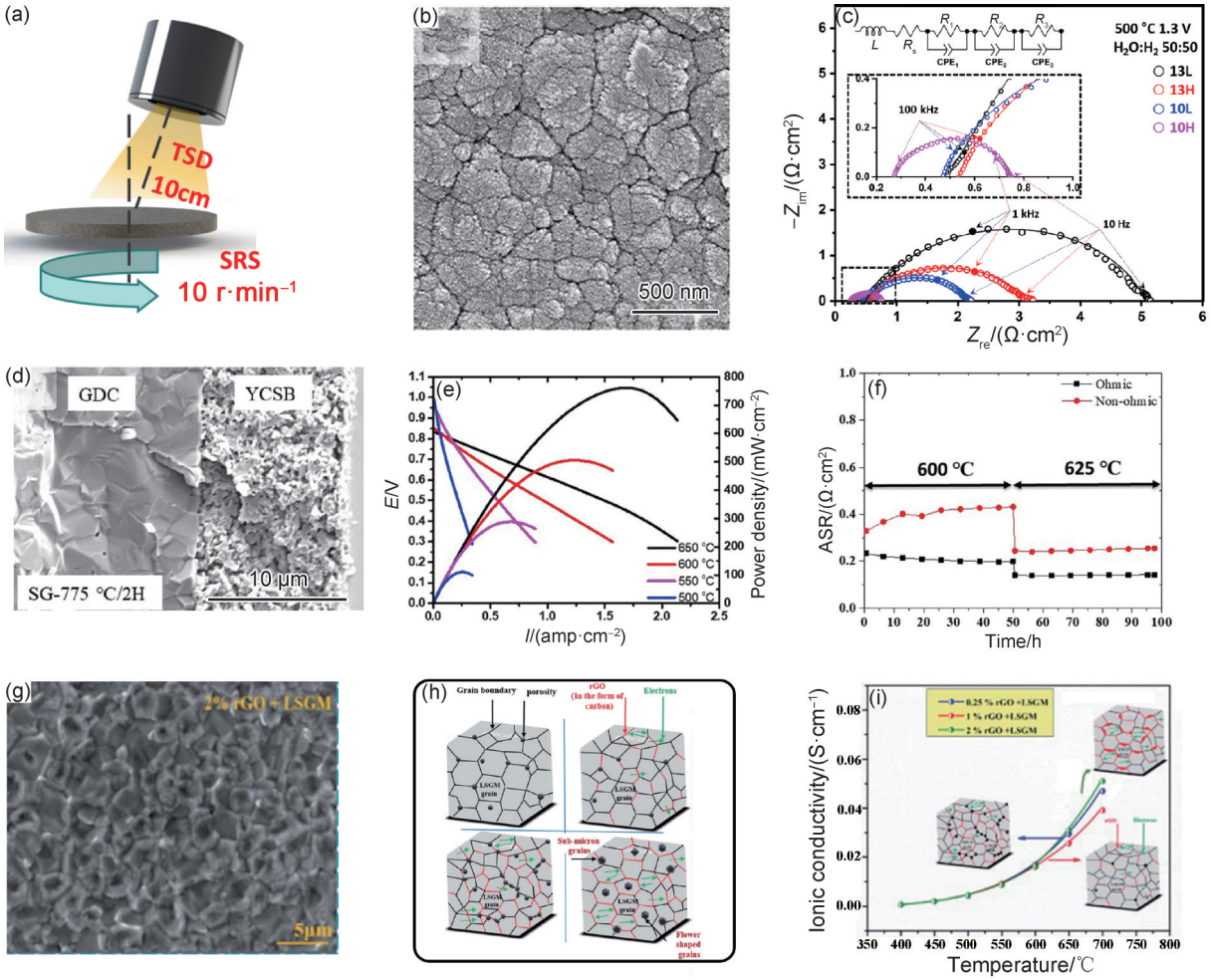


图6　溅射工艺示意图(a)及制得YSZ的SEM图(b)和电化学阻抗谱(c)[53]，775 ℃煅烧制得GDC/YCSB的SEM图(d)，YCSB/LSM-YCSB的*I-V*和*I-P*曲线(e)和面电阻稳定性(f)[56]，rGO+LSGM的SEM图(g)，rGO对LSGM颗粒改善效果示意图(h)，离子电导率随温度的变化曲线(i)[58]

Fig.6　Diagram of sputtering process(a), SEM image(b) and electrochemical impedance spectroscopy(c) of YSZ [53], SEM image of GDC/YCSB heated under 775 ℃(d), *I-V* and *I-P* curves(e) and stability of area resistance(f) of YCSB/LSM-YCSB[56], SEM image of rGO+LSGM(g), schematic diagrams of effect of rGO on LSGM particles(h), and changing curves of ionic conductivity with temperatures(i)[58]

2.3.2　质子导体电解质材料

与传统氧离子导体SOFC不同，质子导体SOFC中则是阳极侧的H_2被氧化形成H^+，随后H^+通过电解质扩散到阴极侧，与O_2发生反应生成H_2O。质子导体

氧化物具有较低的活化能和较高的离子导电性，是中温SOFC电解质的理想材料[59-61]。目前，掺杂的$BaCeO_3$(BCO)和$BaZrO_3$(BZO)基质子导体受到广泛关注[62-63]。

掺杂的BCO基氧化物具有较高的电导率和烧结活性，是SOFC质子导体电解质材料的首选。Liang等[64]采用硝酸盐-柠檬酸盐-甘氨酸燃烧法制备了Y掺的BCO($BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$)质子导体作为SOFC的电解质。采用电化学阻抗谱法测定了BCY质子导体电解质在400～800 ℃的干空气和湿空气气氛下的电化学性能。结果表明，Y掺杂$BaCeO_3$在空气中具有优异的导电性，且在潮湿空气环境下表现出较高的离子电导率。然而，BCO基质子导体的化学稳定性较差，限制了其大规模应用。Gu等[65]采用合适电负性的金属阳离子来改善BCO的钙钛矿晶体结构，以提高其化学稳定性和电化学性能。如图7(a)，(b)所示，采用溶胶-凝胶法合成的Ni、Sm共掺杂的$BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.04}Sm_{0.06}O_{3-\delta}$电解质，与未掺杂的BCY电解质相比，Ni和Sm的掺入可以显著提高电解质材料的烧结密度，并促进了材料中氧空位浓度的提升。如图7(c)，在600 ℃下，$BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.04}Sm_{0.06}O_{3-\delta}$的电导率可升至0.01 S·cm^{-1}。此外，Ni和Sm的掺入还增强了电解质在水蒸气和CO_2中的化学稳定性，有望实现BCO电解质材料在实际环境中的广泛应用。

$BaZrO_3$(BZO)基材料具有优异的化学稳定性而引起了人们的广泛关注。但BZO的烧结活性较差，使得其离子电导率不高。Xu等[66]为了获得低温下高离子电导率的$BaZrO_3$基电解质，设计并合成了$BaZrO_3+x\%$(质量分数)NaOH复合电解质，并系统地探讨了熔融态NaOH和SOFC运行过程中产生的少量Na_2CO_3对复合电解质性能的影响。如图7(d)，根据电子顺磁共振表征结果可以看出，由于添加了熔融态的NaOH，Na^+可原位诱导氧空位的产生，促进了氧离子的扩散。如图7(e)所示，基于此电解质的SOFC在550 ℃时可达到的最大功率密度为1039 mW·cm^{-2}。在350 ℃时，电池也能够展现出365 mW·cm^{-2}的功率密度。此外，Na^+的引入还增强了Zr—O键的伸缩振动，如图7(f)所示，Zr—O拉伸振动迫使2个氧原子相互接近。晶格振幅的增加有助于减少2个氧位点的分离，导致质子跃迁距离缩短，从而促进质子在电解质中的扩散。

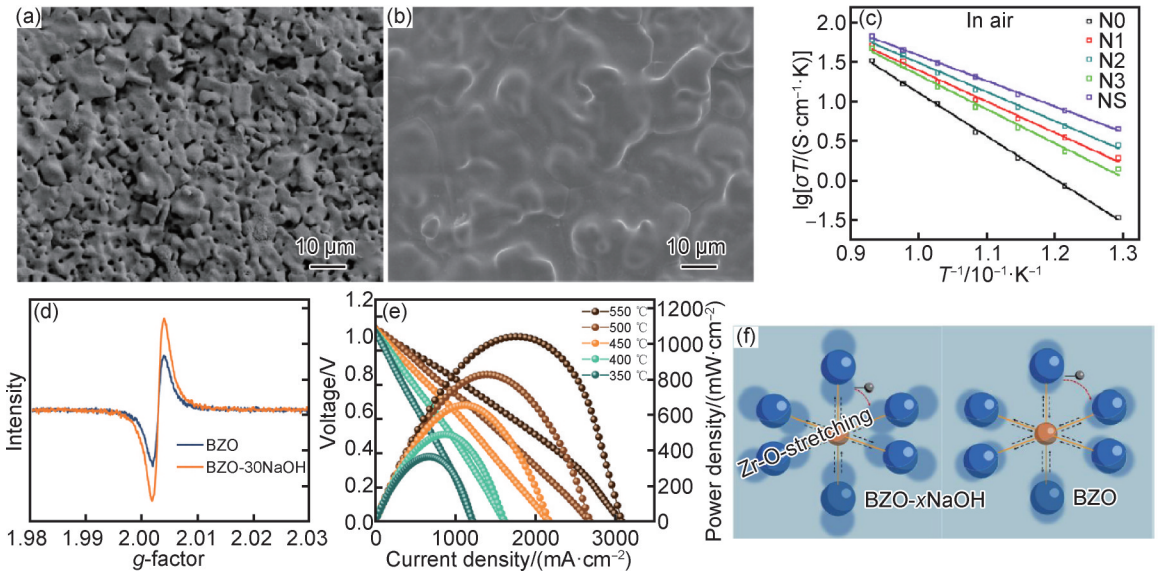


图7 未掺杂(a)和Ni、Sm共掺杂(b)$BaCeO_3$的SEM图像，电解质的阿伦尼乌斯图(c)[65]，BZO和BZO-30NaOH的EPR光谱(d)，基于BZO-30NaOH复合电解质SOFC的电化学性能(e)，NaOH的加入对Zr—O的伸缩振动和氧八面体内质子输运影响的示意图(f)[66]

Fig.7 SEM images of undoped(a) and Ni, Sm co-doped(b) $BaCeO_3$, Arrhenius plots of electrolytes(c)[65], EPR spectra of BZO and BZO-30NaOH(d), electrochemical performance of SOFC based BZO-30NaOH electrolyte(e), diagram of the effect of NaOH on the stretching vibration of Zr—O and proton transport in oxygen octahedron(f)[66]

综上所述，通过采用先进的制造工艺来降低电解质的厚度并提高致密度，以及通过掺杂来提高氧空位浓度，可以有效提升电解质材料在中低温环境中的离子电导率。本文将近年来研究人员对SOFC电解质材料的改性工作进行了汇总，如表3[54-55,58,64-65]所示。可以看出，质子导体的电解质材料在中低温环境下通常表现出更高的离子电导率。这主要是由于在电解过程中，氧离子依靠电解质材料中存在的氧空位，通过“迁移-扩散”机制在电解质中进行传导。而以质子导体为电解质的SOFC则是通过质子在电解质中以“跳

表 3　近年来SOFC电解质材料性能汇总

Table 3　Performance of SOFC electrolyte materials in recent works

Type	Electrolyte material	Temperature/℃	Ionic conductivity/(S·cm^{-1})	Ref.
Oxide ion conductor	ScSZ	600	0.005	[54]
	$Ce_{0.8}Nd_{0.0025}Sm_{0.0025}Gd_{0.005}Dy_{0.095}Y_{0.095}O_{2-\delta}$	700	0.00669	[55]
	rGO/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$	700	0.051	[58]
Proton conductor	$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$	800	0.039	[64]
		600	0.012	
	$BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.04}Sm_{0.06}O_{3-\delta}$	600	0.01	[65]

跃-旋转”的方式进行传导,表现出较低的迁移活化能。因此P-SOFC的电解质材料通常表现出较高的离子电导率,有望实现SOFC在低温环境下的应用。

2.3.3　氧离子导体和质子导体电解质在技术和工程上的比较

(1)工作温度

与氧离子导体相比,质子导体电解质材料在中温区通常展现出较高的离子电导率。一般而言,O-SOFC所需的运行温度在800～1000 ℃,因此需要大量的外部热量将电堆加热到工作温度,导致系统的启动时间较长。由于质子导体在较低温度下仍具有较高的离子电导率和较低的迁移活化能,因此P-SOEC可在中低温环境(300～700 ℃)下运行,降低了电池对外部热量的需求,减少了系统中换热器的功耗,从而实现系统的快速启动和关闭。

(2)电池材料寿命

由于质子导体电解质材料对烧结条件的要求较高,难以获得烧结性良好的质子导体电解质材料,导致P-SOFC中质子导体电解质与氧电极界面的机械强度降低,可能引起电解质脱层或以其他形式降解,尤其是在高电流密度操作下,从而影响电池的寿命。

(3)连接体和密封材料的寿命

由于P-SOFC的操作温度较低,使得电堆内部的热应力减少,降低了高温环境下连接体、密封材料的衰减速率,缓解了电池层间材料的元素扩散,降低了材料的退化速度,从而延长了电堆整体的使用寿命。目前,P-SOFC的发展仍处于实验室研究阶段,很少有将P-SOFC技术扩展到堆栈级的报道,尚未有研究证明质子陶瓷材料与堆叠包装材料(金属互连、集电器、玻璃陶瓷密封剂、垫圈)的兼容性。

(4)成本

由于P-SOFC的工作温度较低,使得在电堆(如连接体、密封)和模组集成(如电堆互联器)上能够采用更具成本效益的材料。工作温度的降低缓解了高温下合金的氧化程度,降低了对电堆连接体材料的要求,可使用廉价且易于加工的铁素体合金作连接体材料。这也扩宽了密封连接材料的选择范围,扩大了系统对管材的选择范围,降低电堆和系统的成本。

然而,质子导体电解质的制备条件较为苛刻,通常需要达到1700 ℃才有希望将其烧结致密。质子导体电解质材料目前还处于研发阶段,尚未进入工程化应用阶段。

3　结束语

固体氧化物燃料电池得益于其全固态的结构,具有高效、安全、环保等特点,是当前最理想的燃料电池技术之一。其中,阴极、阳极和电解质材料是固体氧化物燃料电池的重要组成部分,直接影响着电池的实际性能。而降低固体氧化物燃料电池的工作温度有助于提高电堆和系统的运行寿命,并降低系统成本。因此,设计电导率高、催化活性高的阴/阳极材料,以及开发离子电导率高且稳定性好的电解质材料,对于实现中低温SOFC技术起到至关重要的作用。尽管目前中低温SFOC技术的发展十分迅速,但仍存在许多关键挑战有待解决。

(1)虽然SOFC的工作原理和反应机理已被深入研究,但针对不同电极材料表面的氧还原反应以及不同电解质材料中的离子传输机制仍存在显著差异。因此,未来的研究工作需要借助一些原位表征手段,深入探讨气-固界面反应过程的基元步骤和反应中间体的变化。阐明气-固界面的反应机理将为电极和电解液材料的设计提供指导,并通过对反应过程中间体的变化进行实时监测,有助于深入理解反应机理。

(2)目前,研究人员已开展了大量关于SOFC电极和电解质材料的设计工作,以提升SOFC在中低温环境下的性能。然而,仅依靠实验研究来设计高性能电极和电解质材料则需要投入大量的时间和资金。通过理论计算模拟工具预测材料的物理、化学和力学等性质,有助于实现SOFC关键材料的高效开发。运用

第一性原理计算，通过分析电极材料的电子结构，计算氧还原反应动力学，阐明氧离子/氢质子在电解质中传导机制，可为设计高效固体氧化物燃料电池材料提供理论指导。

(3)目前针对电解质材料的开发，大多研究工作通过掺杂、构建复合材料的方法来提高材料的离子电导率，而电解质薄膜的厚度对材料的离子传导具有决定性作用。通过采用原子层沉积、脉冲激光沉积等先进的薄膜制备技术，实现原子级别的精准控制，开发出超薄的SOFC电解质材料，有望实现中低温环境下氧离子/氢质子在电解质材料中的快速传导，推动SOFC向中低温方向发展。

(4)目前的研究工作中，镍金属基陶瓷是SOFC应用最广的阳极材料。然而，在使用甲烷等含碳燃料时，由于镍金属对含碳燃料的催化裂解活性强，容易造成其表面产生积碳现象，阻碍了镍金属阳极材料在碳氢燃料中的应用。因此，针对不同的碳氢燃料设计与其相匹配的阳极材料结构，来有效缓解阳极的积碳现象，将是未来阳极材料研究的重点方向。

参考文献

[1] ZHIGACHEV A O, RODAEV V V, ZHIGACHEVA D V, et al. Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: a review[J]. Ceramics International, 2021, 47(23): 32490-32504.

[2] SONG Y, SONG Y, WANG Y, et al. Advances in advanced *in situ* assembled composite electrode materials for enhanced solid oxide cell performance[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(46): 2405851.

[3] 邓亮，谭义勇，张宇航，等.多孔镁橄榄石支撑SOFC的制备及性能研究[J].电源技术，2024，48(12)：2484-2489.
DENG L, TAN Y Y, ZHANG Y H, et al. Preparation and properties of porous forsterite supported SOFC[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024, 48(12): 2484-2489.

[4] CHEN Y, ZHOU W, DING D, et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: complex oxides without alkaline earth metal elements[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(18): 1500537.

[5] CHEN X, KOU C C, LIAO X J, et al. Plasma-sprayed lanthanum-doped strontium titanate as an interconnect for solid oxide fuel cells: effects of powder size and process conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160212.

[6] HU S, LI J, ZENG Y, et al. A mini review of the recent progress of electrode materials for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(8): 5926-5941.

[7] ZHANG J, RICOTE S, HENDRIKSEN P V, et al. Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(22): 2111205.

[8] DU Z, SHEN L, GONG Y, et al. Self-assembled perovskite nanocomposite with beneficial lattice tensile strain as high active and durable cathode for low temperature solid oxide fuel cell[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(4): 2310790.

[9] LU L, LIU Y, ZHANG H, et al. Exploring the potential of triple conducting perovskite cathodes for high-performance solid oxide fuel cells: a comprehensive review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(44): 23613-23639.

[10] ZHAO K, LU J, LE L, et al. A high-performance intermediate temperature reversible solid oxide cell with a new barrier layer free oxygen electrode[J]. Applied Energy, 2024, 361: 122962.

[11] YU S, LI Y, WANG Y, et al. Modifying $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ with the U element leads to the formation of nanocomposites as a cathode for proton-conducting SOFCs[J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30905-30913.

[12] LI N, SUN L, LI Q, et al. Novel and high-performance (La, Sr)MnO_3 based composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(12): 5279-5287.

[13] MANISHANMA S, DUTTA A. Synthesis and characterization of nickel doped LSM as possible cathode materials for LT-SOFC application[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 297: 127438.

[14] ZAMUDIO-GARCÍA J, CAIZÁN-JUANARENA L, PORRAS-VÁZQUEZ J M, et al. Boosting the performance of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ electrodes by the incorporation of nanocomposite active layers[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(22): 2200702.

[15] LIU Y, TIAN Y, WANG W, et al. Promoting electrocatalytic activity and stability *via* $Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-\delta}$ *in situ* decorated $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ oxygen electrode in reversible solid oxide cell[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(52): 57941-57949.

[16] YANG D, GONG J, HOU J. Low-valence Cu^{+}-tailoring $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ as a novel single-phase cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2023, 461: 142668.

[17] LEMIESZEK B, ILICKAS M, JAMROZ J, et al. Enhanced electrochemical performance of partially amorphous $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ oxygen electrode materials for low-temperature solid oxide cells operating at 400 ℃[J]. Applied Surface Science, 2024, 670: 160620.

[18] ACUÑA L M, CABEZAS M D, FUENTES R O. Improvement on the electrochemical performance by morphology control of nanostructured $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ cathodes for IT-SOFC[J]. Energy Advances, 2022, 1: 344-356.

[19] MARINHA D, HAYD J, DESSEMOND L, et al. Performance of (La, Sr)(Co, Fe)O_{3-x} double-layer cathode films for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(11): 5084-5090.

[20] ZHANG X, JIN Y, JIANG Y, et al. Enhanced electrochemical performance and operating stability of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ fi-

ber cathode *via* $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ coating for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Applied Surface Science, 2023, 630: 157445.

[21] TEKETEL B S, BESHIWORK B A, DESTA H G, et al. Ta/Nb doping motivating cubic phase stability and CO_2 tolerance of $Sr_2Co_{1.6}Fe_{0.4}O_{6-\delta}$ double perovskite for high-performing SOFC cathode[J]. Ceramics International, 2024, 50(7): 11246-11258.

[22] ANJUM U, KHAN T S, AGARWAL M, et al. Identifying the origin of the limiting process in a double perovskite $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ thin-film electrode for solid oxide fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(28): 25243-25253.

[23] WANG S, ZAN J, QIU W, et al. Evaluation of perovskite oxides $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd and Sm) as cathode materials for IT-SOFC[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 886: 115144.

[24] CHEN F, ZHOU D, XIONG X, et al. Doping strategy on improving the overall cathodic performance of double perovskite $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ (Ln=Pr, Gd) as potential SOFC cathode materials[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(5): 825-837.

[25] MARRERO-JEREZ J, PEÑA-MARTÍNEZ J, NÚÑEZ P. Study of the oxygen desorption from $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ (x = 0, 0.25, 0.5 and 1): effect of the Sr-content on the oxidation state of cobalt ions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 606: 269-272.

[26] YANG S, LIU G, LEE Y L, et al. A systematic ***ab initio*** study of vacancy formation energy, diffusivity, and ionic conductivity of $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln=La, Nd, Pr)[J]. Journal of Power Sources, 2023, 576: 233200.

[27] SADYKOV V A, PIKALOVA E Y, KOLCHUGIN A A, et al. Transport properties of Ca-doped Ln_2NiO_4 for intermediate temperature solid oxide fuel cells cathodes and catalytic membranes for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(25): 13625-13642.

[28] MA L, GONG J, JIN C, et al. Modifying Mn-based R-P phase cathode properties for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 945: 169359.

[29] XIA C, LI Z, WANG S, et al. Recent progress on efficient perovskite ceramic anodes for high-performing solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 62: 331-344.

[30] HAN Z, DONG H, WANG H, et al. Temperature-dependent chemical incompatibility between NiO-YSZ anode and alkaline earth metal oxides: implications for surface decoration of SOFC anode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 968: 172150.

[31] TROSKIALINA L, ARIFIN N A, ANDARINI R P, et al. Effect of Sn loading variation on the electrochemical performance of dry internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(3): 1136-1145.

[32] JIANG Z, ARIFIN N A, MARDLE P, et al. Electrochemical performance and carbon resistance comparison between tin, copper and silver-doped nickel/yttria-stabilized zirconia anodes SOFCs operated with biogas[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(6): F393-F398.

[33] YAMAMOTO K, HASHISHIN T, MATSUDA M, et al. High-performance Ni nanocomposite anode fabricated from Gd-doped ceria nanocubes for low-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Nano Energy, 2014, 6: 103-108.

[34] BABA M A, LEMIESZEK B, SRIUBAS M, et al. Femtosecond laser ablated trench array for improving performance of commercial solid oxide cell[J]. Journal of Power Sources, 2024, 616: 235128.

[35] WANG X, ZHANG T, QI H, et al. The investigation of co-assembled high-performance (Ba, Sm/Sr)(Co, Zr)$O_{3-\delta}$ composite perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell[J]. Materials Letters, 2024, 355: 135513.

[36] ZARABI GOLKHATMI S, ASGHAR M I, LUND P D. A review on solid oxide fuel cell durability: latest progress, mechanisms, and study tools[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 161: 112339.

[37] LI H, WANG W, ZHAO K, et al. A redox-reversible *A*/*B*-site Co-doped $BaFeO_3$ electrode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(23): 14087-14098.

[38] PRICE R, CASSIDY M, GROLIG J G, et al. Upscaling of co-impregnated $La_{0.20}Sr_{0.25}Ca_{0.45}TiO_3$ anodes for solid oxide fuel cells: a progress report on a decade of academic-industrial collaboration[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(15): 2003951.

[39] JEMAI R, WEDERNI M A, AMORRI O, et al. Effects of doping by copper on electrical properties of $LaCrO_3$ based perovskite[J]. Ceramics International, 2022, 48(10): 14050-14059.

[40] LI N, DUAN N Q, LIU B, et al. Catalyst with CeO_2 and Ni nanoparticles on a $LaCrO_3$-based perovskite substrate for bio-alcohol steam reforming and SOFC power generation[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(11): 12570-12580.

[41] JIANG Y, LI C, HUANG H, et al. *A*-site-deficiency range identified for *in situ* exsolution from $(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-a}Ti_{0.95}Ni_{0.05}O_{3\pm\delta}$ electrodes for SOFC and SOEC[J]. Nanoscale, 2024, 16(32): 15396-15404.

[42] SHARMA K, GADE H M, KUMARI N. A theoretical study of oxygen anion diffusion through the *A*-site deficient $SrTiO_3$ lattice structure: a machine learning approach[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024: acsami.3c19377.

[43] LV X, CHEN G, WEI K, et al. Influence of La doping concentration and A-site deficiency on electrical conductivity of La substituted $SrTiO_3$ and its chemical compatibility with ScSZ[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 27527-27535.

[44] CHOI Y, CHO H J, KIM J, et al. Nanofiber composites as highly active and robust anodes for direct-hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 14517-14526.

[45] SUN H, XU X, SONG Y, et al. Recent progress in $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-based multifunctional materials for energy conversion and storage[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(51): 2411622.

[46] ZHANG Q, TANG Y X, LIANG J, et al. Structural and electrochemical performance of $(Sr_{1.8}Ln_{0.2})FeMoO_6$ (Ln = Sr, La, Sm, Eu) anode for solid oxide fuel cell[J]. Journal of Alloys and

Compounds, 2024, 976: 173078.
[47] ZHANG M, LI Y, DU Z, et al. Double perovskite $Sr_2FeMo_{0.6}Mg_{0.25}Ga_{0.15}O_{6-\delta}$ as high-performance fuel electrode for reversible solid oxide cell [J]. Journal of Power Sources, 2024, 594: 234031.
[48] MA Y, ZHANG L, ZHU K, et al. In^{3+}-doped $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ cathode with improved performance for an intermediate-temperature solid oxide fuel cell [J]. Nano Research, 2024, 17 (1): 407-415.
[49] WU Y, WANG S, GAO Y, et al. *In situ* growth of copper-iron bimetallic nanoparticles in *A*-site deficient $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ as an active anode material for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926: 166852.
[50] SAN Y, WU M, CAI H, et al. Characterization of Cu - impregnated $Sr_{2-x}MgMoO_{6-\delta}$ composite ceramic anode for SOFCs [J]. Ceramics International, 2023, 49(19): 31975-31987.
[51] FARIAS M B, ARAÚJO A J M, HOLZ L I V, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-based cathodes for solid oxide fuel cells: microstructural considerations and composite formation with Pr-doped ceria [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 61: 1305-1316.
[52] YU W, ZHANG D, ZHANG X, et al. Advanced Ru-infiltrated perovskite oxide electrodes for boosting the performance of syngas fueled solid oxide fuel cell [J]. ChemElectroChem, 2022, 9 (7): e202200024.
[53] LEE S, YU W, JANG Y, et al. Improved reversibility of thin-film solid oxide cells at 500 ℃ by tailoring sputtering processes for depositing yttria-stabilized zirconia electrolyte [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(29): 37874-37884.
[54] GUO Y, SONG C, CHEN D, et al. Low-pressure plasma sprayed dense scandia-stabilized zirconia electrolyte and its effect on SOFC performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 977: 173276.
[55] STOJMENOVIĆ M, NIŠIĆ N, KRAGOVIĆ M, et al. Multi-doped CeO_2 single-phase as electrolyte for IT-SOFC [J]. Solid State Ionics, 2024, 414: 116645.
[56] PESARAN A, JAISWAL A, REN Y, et al. Development of a new ceria/yttria-ceria double-doped bismuth oxide bilayer electrolyte low-temperature SOFC with higher stability [J]. Ionics, 2019, 25(7): 3153-3164.
[57] QIAN J, LIN C, CHEN Z, et al. High-performance, stable buffer-layer-free $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ electrolyte-supported solid oxide cell with a nanostructured nickel-based hydrogen electrode [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 346: 123742.
[58] HANIF M B, RAUF S, QAYYUM S, et al. Investigating the effect of rGO on microstructural and electrical properties of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ in intermediate temperature SOFCs [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, 6(14): 3465-3476.
[59] KIM J, REHMAN S U, LEE M I, et al. Vertical-cavity surface-emitting laser (VCSEL) -based ultrafast photonic sintering of solid oxide fuel cells (SOFCs): prospects for time-efficient/two-dimensional scalability to large-sized SOFCs [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(17): 9474-9484.
[60] XIE J, SHAH M A K Y, ALOMAR M, et al. Designing proton conducting electrolytes for low-temperature ceramic fuel cells [J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(7): 2735-2745.
[61] PIKALOVA E, KOLCHUGIN A, KOROLEVA M, et al. Functionality of an oxygen $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ electrode for reversible solid oxide electrochemical cells based on proton-conducting electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2019, 438: 226996.
[62] DANILOV N A, STAROSTINA I A, STAROSTIN G N, et al. Fundamental understanding and applications of protonic Y- and Yb-coped Ba(Ce, Zr)O_3 perovskites: state-of-the-art and perspectives [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13 (47): 2302175.
[63] ROWBERG A J E, LI M, OGITSU T, et al. Incorporation of protons and hydroxide species in $BaZrO_3$ and $BaCeO_3$ [J]. Materials Advances, 2023, 4(23): 6233-6243.
[64] LIANG H, ZHU X, CHEN Y, et al. Nanoarchitectonics of yttrium-doped barium cerate-based proton conductor electrolyte for solid oxide fuel cells [J]. Applied Physics A, 2024, 130 (3): 168.
[65] GU Y, LUO G, CHEN Z, et al. Enhanced chemical stability and electrochemical performance of $BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.04}Sm_{0.06}O_{3-\delta}$ perovskite electrolytes as proton conductors [J]. Ceramics International, 2022, 48(8): 10650-10658.
[66] XU D, SUN J, DING Y, et al. Highly functional molten sodium hydroxide-$BaZrO_3$ composite electrolyte with hybrid ionic conductivity for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2024, 609: 234652.

基金项目:中国石油集团济柴动力有限公司科技项目(F-G60024L0);中国石油天然气集团有限公司基础性前瞻性科技专项“制氢储氢机理、新材料与新方法研究”(2023ZZ1204)
收稿日期:2024-09-30;**录用日期**:2024-11-05
通讯作者:丁圣琪(1993—),男,博士,研究方向为固体氧化物燃料电池/电解池,联系地址:广东省深圳市南山区南新南九道39号深圳清华大学研究院新大楼B栋27楼中国石油深圳新能源研究院氢能研发部(518000),E-mail:dsq@petrochina.com.cn

(本文责编:齐 新)