第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200279

综 合 评 述

固体氧化物燃料电池双钙钛矿阴极材料 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的掺杂改性

万艳红，邹先泽，张少威，夏长荣

(中国科学技术大学材料科学与工程系，中国科学院能量转换材料重点实验室，合肥 230026)

摘　要：固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种清洁、高效的能量转换装置，其性能受制于阴极的氧还原反应，钴基双钙钛矿氧化物 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 具有较高的氧表面交换系数和体扩散系数，是近年来备受重视的阴极催化材料。然而，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 在 SOFC 中的应用受到热膨胀匹配性差等的制约，为此，大量的工作研究了 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的掺杂改性。本文综述了各种掺杂研究，按照掺杂位置分别总结了 Pr 位、Ba 位、Co 位和 O 位的掺杂元素和掺杂量，结合钙钛矿的容忍因子，讨论了掺杂对 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 性能的影响，包括晶体结构、氧的非化学计量 δ、电导率、热膨胀系数、氧传输性能和电化学性能等。

关键词：固体氧化物燃料电池；阴极材料；双钙钛矿氧化物；镨钡钴氧化物；元素掺杂
中图分类号：TM911　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)01–0113–13
网络出版时间：2020–12–17

Doping Modification on $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ Double Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell

WAN Yanhong, *ZOU Xianze*, *ZHANG Shaowei*, *XIA Changrong*
(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The performance of solid oxide fuel cell (SOFC) as a clean and efficient energy conversion device is often restricted due to the oxygen reduction reaction at cathode. As a potential cathode electrocatalyst, cobalt based double perovskite oxide, namely $PrBaCo_2O_{5+\delta}$, has a high oxygen surface exchange coefficient and a great bulk diffusion coefficient. However, the physical and chemical properties (*i.e.*, thermal expansion behavior) should be optimized to improve the electrochemical activity and durability as applying $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ into SOFC. Therefore, recent work is devoted to modifying $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ by element doping. This review summarized various element doping approaches, *i.e.*, doping to the Pr site, Ba site, Co site, and O site. In addition, the doping effect on the $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ properties (*i.e.*, phase structure, oxygen nonstoichiometry δ, electronic conductivity, oxygen transport properties and electrochemical performances) was also discussed.

Keywords: solid oxide fuel cell; cathode material; double perovskite oxide; praseodymium barium cobalt oxide; element doping

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种清洁、高效的能量转换装置，它能将存储在燃料中的化学能直接转化为电能。SOFC 具有燃料适应性强、燃料利用率高、全固态组件等优点，在能量转换领域具有广泛的应用前景。SOFC 单电池由电解质、阴极和阳极 3 部分组成，其内阻也包括这 3 部分，其中，贡献最大的是阴极极化阻抗，即克服氧还原所需要的能量。因此，降低阴极极化阻抗，提高阴极性能是提高 SOFC 发电效率的有效途径。作为 SOFC 的阴极，其材料应该满足以下要求：1) 较高的电导率；2) 在工作条件下良好的稳定性；3) 较高的催化活性；4) 与电池的其他组件具有较好的化学和热相容性等。

目前，常见的阴极材料是混合离子电子导体，包括钙钛矿基氧化物如 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$、$Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$、$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$、$LaNi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 等[1−5]，双钙钛矿基氧化物如 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$、$LnBaFe_2O_{5+\delta}$ (Ln 为稀土元素)等[6–8]，Ruddlesden-

收稿日期：2020–04–16。　修订日期：2020–05–16。
基金项目：国家自然科学基金(51972298)；安徽壹石通材料科技股份有限公司资助(2016340022003195，2019340022000312)。
第一作者：万艳红(1992—)，女，博士研究生。
通信作者：夏长荣(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–04–16.　**Revised date:** 2020–05–16.
First author: WAN Yanhong (1992–), Female, Doctoral candidate.
E-mail: yhwan@mail.ustc.edu.cn
Correspondent author: XIA Changrong (1966–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xiacr@ustc.edu.cn

Popper 结构氧化物如 $La_2NiO_{4+\delta}$、$Sr_3Fe_2O_{7+\delta}$ 等[9–10]，其中，$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 材料具有较高的氧表面交换系数和体扩散系数，展现出较好的氧还原催化性能，近年来，成为 SOFC 阴极材料的研究热点。$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 中 Ln 为稀土金属元素，包括 Sm、Eu、Gd、Pr、Nd 等。Ln 的离子半径和 Ba 的离子半径相差较大，导致 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 中的 Ln 和 Ba 在 *c* 轴方向交替排列，形成 A 位有序的层状结构，氧空位主要在[LnO]层，形成沿 *a* 轴方向的氧传输通道[11–14]。研究发现：在 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 系列材料中，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 具有最佳的电化学性能[15]，因此备受重视。

1 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$

$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 具有非常高的氧表面交换系数 *k* 和体扩散系数 *D*，如图 1 所示，与 $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ 和 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ 等传统阴极材料相比较，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 *k* 和 *D* 值甚至要高几个数量级[16–19]，Kim 等[19]发现，350 ℃的 *k* 和 *D* 分别高达 10^{-3} cm/s 和 10^{-5} cm^2/s。如此高的氧传输性能，使得 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 成为 SOFC 阴极的重要备选材料。

$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿结构通式为 $AA'B_2O_{5+\delta}$，其中 A 位 Pr^{3+}的离子半径为 0.132 nm，A'位的 Ba^{2+} 的离子半径为 0.160 nm，B 位的 Co^{3+}和 Co^{4+}的离子半径分别为 0.054 5 nm 和 0.053 0 nm，O^{2-}的离子半径为 0.140 nm，根据钙钛矿结构容忍因子 *t* 的定义：

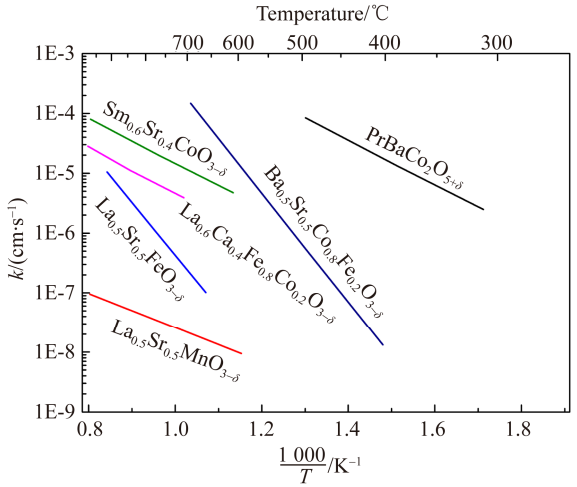
$$t=\frac{r_A+r_o}{\sqrt{2}(r_B+r_o)} \tag{1}$$

其中：r_A 为 A 位离子的半径；r_o 为 O 位离子的半径；r_B 为 B 位离子的半径。计算得 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的容忍因子为 1.043。*t* 大于 1，因此，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 晶体结构通常为四方 *P*4/*mmm* 结构或斜方 *Pmmm* 结构[20–22]，此外，其结构与样品的制备方法，煅烧温度和气氛等相关。以上研究成果表明：$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的成相具有不确定性，且在 SOFC 工作条件下，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的相结构稳定性存疑[22–23]。因此，提高相稳定性成为 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 研究的当务之急。

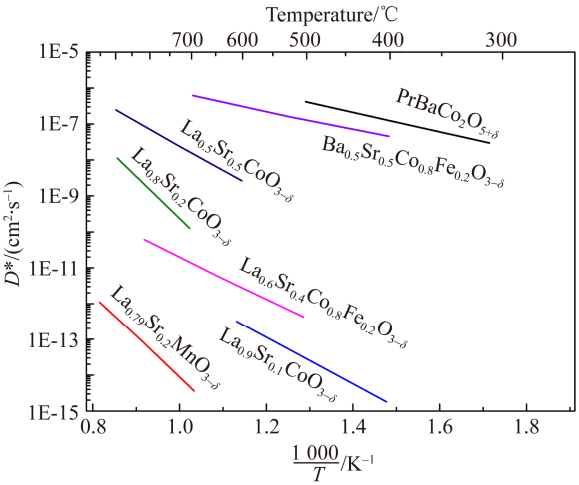
$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 是一种 P 型导体，载流子通过 Co^{3+}–O^{2-}–Co^{4+}传导。在低温范围，由于热活化作用，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率随着温度的升高而升高。在高温范围，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶格氧 $O_O^{\times}$ 逐渐脱出，形成氧空位 $V_O^{\cdot\cdot}$：

$$2Co_{Co}^{\cdot}+O_O^{\times}\rightarrow 2Co_{Co}^{\times}+V_O^{\cdot\cdot}+\frac{1}{2}O_2 \tag{2}$$

这种热还原反应会降低载流子 $Co_{Co}^{\cdot}$ 的浓度，此外，氧空位也会阻碍载流子的传导，所以 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率又随着温度的升高而降低。因此，随着温度的升高，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率先增大后减小，并在 200~400 ℃达到最大值。电导率还与材料微结构、孔隙率等密切相关，由于制备方法和热处理温度的差异，文献报道的电导率值差别很大，从几十到几千变化[14, 24–25]。



(a) Oxygen surface exchange coefficient *k*



(b) Bulk diffusion coefficient *D*

*D** is self-diffusion coefficient.

图 1 典型阴极材料的氧表面交换系数 *k* 和体扩散系数 *D*[16–19]

Fig. 1 Oxygen surface exchange coefficient, *k*, and the bulk diffusion coefficient, *D*, for typical cathode materials[16–19]

随着温度的升高，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶格氧逐渐脱出，并伴随着 Co 离子价态变化，从+4 价即 $Co_{Co}^{\cdot}$ 到+3 价即 $Co_{Co}^{\times}$ 转变及高低自旋态的转变，这种转变除了影响电导率，还会造成较大的热膨胀系数。在

室温到 1 000 ℃的温度范围内，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的平均热膨胀系数为 20×10^{-6}~26×10^{-6} K^{-1}[24, 26–29]，此数值约为常用电解质材料的热膨胀系数 10×10^{-6}~12×10^{-6} K^{-1}[30,31]的 2 倍，包括氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)、氧化钐掺杂的氧化铈(SDC)与 Sr、Mg 共掺杂的 $LaGaO_3$(LSGM)。如此大的热膨胀系数差异，势必导致电极脱落，电池开裂，严重影响电池的热循环稳定性。因此，降低 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 热膨胀系数，调节热膨胀匹配性，成为加强 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 研究的驱动力之一。

$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 与掺杂氧化铈、LSGM 等电解质具有较好的化学相容性，加热到 1 000 ℃仍不会出现杂相[24–25]。当使用 YSZ 等 ZrO_2 基电解质时，在高温下容易产生 $BaZrO_3$ 等杂相[32]。$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 表现出优异的电化学性能。由于极化阻抗与电解质性能、电极形貌、集流等相关，阴极极化阻抗的变化范围较大，如 700 ℃时，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 电极的极化阻抗范围为 0.03~1.00 Ω·cm^2[26, 33–34]。单电池性能除了与阴极的性能有关外，还与阳极性能、电解质性能、电解质厚度、燃料气体等相关。因此，以 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 为阴极组成的单电池，最大功率密度变化范围也较大，700 ℃约为 100~1 000 mW/cm^2[35–37]。

掺杂可以改善 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的性能，可能的掺杂包括 A 位(Pr 位和 Ba 位)掺杂、B 位(Co 位)掺杂以及 O 位掺杂，其中，A 位的 Pr 离子可以由稀土金属元素如 Gd、Sm、La 等元素取代，也可以由离子半径较小的 Y 取代；A 位的 Ba 离子可以由碱土金属元素 Sr、Ca 等元素取代；B 位的 Co 离子主要由同周期的过渡金属元素如 Sc、Mn、Fe、Cu、Ni 等元素取代；O 位的 O 离子也可以由卤素元素如 F 等取代。

2　A 位掺杂

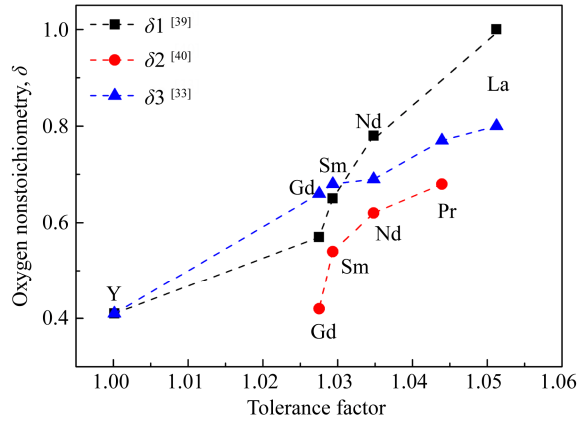
A 位掺杂可以改变钙钛矿的容忍因子，进而影响其相结构、氧空位浓度和 B 位离子的价态，从而影响阴极的电导率和电化学性能。此外，A 位掺杂也能改变 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数，热膨胀系数的调控对电池的热稳定性和热循环性能的提高至关重要。

2.1　A 位 Pr 的完全取代

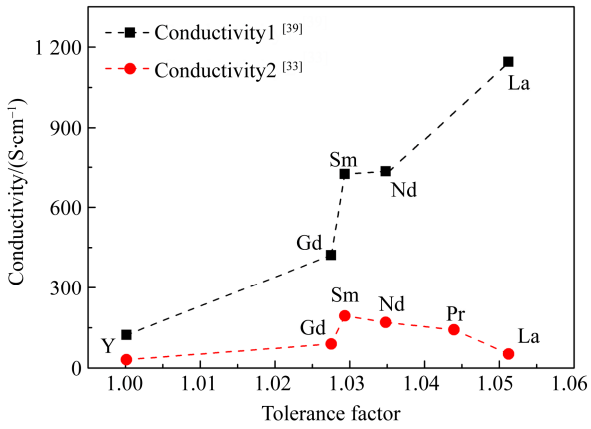
$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿 A 位的 Pr 元素可以被 La、Nd、Sm、Gd、Y 等代替，该取代会影响材料氧空位含量即(1–δ)的值。研究发现：$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的非化学计量 δ 的变化范围很大，$0\leqslant\delta\leqslant1.0$，$\delta$ 值大小与镧系元素的离子半径有较大的关系[38]。Kim 等[39]发现：$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 δ 随着 Ln^{3+}离子半径的增大而增大，其中 La^{3+}的离子半径最大，δ 约为 1.0；Nd^{3+}的离子半径稍小，δ 为 0.78；Gd^{3+}、Sm^{3+}的离子半径适中，δ 为 0.57 和 0.65；Y 的离子半径最小，δ 为 0.41。Anderson 等[40]也报道了相似的结果，如图 2a 所示，与 Kim 等的研究结果相比，Anderson 所报道的 δ 略有差异，但 δ 值随 Ln^{3+}半径的变化趋势保持一致。δ 值的差异可能源于制备条件的不同。Zhang 等[33]也研究了 Ln^{3+}离子半径与 δ 值的关系，δ 随离子半径大小变化的趋势与 Kim 和 Anderson 等报道的也一致。因此，对于 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿，Ln^{3+} 的离子半径越大，δ 值越大。将计算出 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的容忍因子与 δ 值关联，如图 2a 所示，随着容忍因子的增大，非化学计量 δ 也增大，此时，氧空位浓度(1–δ)减小。

取代不仅影响材料的氧空位含量，还会影响 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶体结构。Kim 等[39]认为 La^{3+}的离子半径非常大，与 Ba^{2+}的仅相差 16%，δ 也大，约为 1.0，La 取代后，A 位有序的结构将转变为 A 位无序，$LaBaCo_2O_{5+\delta}$ 为立方单钙钛矿结构；Nd^{3+}的离子半径稍小，δ 值随之减小，$NdBaCo_2O_{5+\delta}$ 为四方相；Gd^{3+}、Sm^{3+}的离子半径更小，δ 值也更小，为斜方相；而 Y^{3+}的离子半径最小，与 Ba^{2+}相差 33.33%，晶体结构又为四方相结构。Anderson 等[40]也得到类似的结果，指出当 $\delta\leqslant0.41$ 或 $\delta\geqslant0.62$ 时，$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 为四方相结构；$0.42\leqslant\delta<0.62$ 时，为斜方相结构。因此，可以得出 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶体结构与 δ 值密切相关，δ 值较大或较小时，为四方相结构；δ 值适中时则为斜方相结构。

取代影响了材料的氧空位含量，进一步影响其电子电导率。由于 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 是 P 型导体，导电机制是小极化子跃迁，氧空位浓度(1–δ)的增加，会降低电导率。因为 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的氧空位浓度(1–δ)随着容忍因子的增加而减少，所以 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率随着容忍因子的增大而增大，呈现的顺序从小到大为 La，Nd，Sm，Gd，Y[39]。然而，Zhang 等[33]发现，当 Ln^{3+}的离子半径较大(即容忍因子较大)时，Co^{n+}和 O^{2-}的重叠程度将会降低，Co—O 键长增大。一般来说，钴基钙钛矿的 Co—O 键增长不利于电子在 Co^{4+}和 Co^{3+}之间的跃迁。因此，$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率不仅取决于氧空位浓度，还与键长相关，Zhang 等[33]报道的电导率变化顺序从高到低为



(a) Oxygen nonstoichionmetry δ



(b) Conductivity

图 2 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的非化学计量 δ 与电导率随容忍因子的变化关系

Fig. 2 Oxygen non-stoichiometry, δ, and conductivity as a function of tolerance factor for $LnBaCo_2O_{5+\delta}$

Sm，Nd，Pr，Gd，La，Y。图 2b 为 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 电导率随容忍因子的关系，两者报道的电导率的变化趋势比较接近，当 Ln 离子半径很小时，其电导率也很小；随着离子半径增大，电导率随着增大，其中 Sm 和 Nd 的离子半径非常接近，因此其对应材料的电导率也比较接近；离子半径很大时，两者报道的规律逐渐发生偏离。Kim 和 Zhang 报道的电导率的差距较大，可能源于不同的粉体制备方法、样品的烧结过程、致密度和测量方法等。$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶体结构、晶胞大小、非化学计量 δ 等与样品制备过程相关，电导率自然也与样品制备历史相关。Zhang 等[33]比较了 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 氧渗透性能，报道的顺序从高到低为 Pr，Nd，Sm，Gd，La，即 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 具有最高的氧渗透率，即最高的氧离子电导率。通常氧离子电导率与氧空位浓度正相关，但此实验结果表明，氧空位浓度越高，氧离子电导率越低，表明 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 氧离子传输的复杂性。

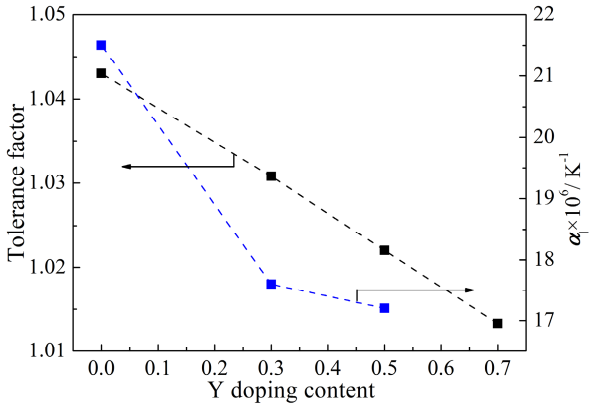
取代还影响热膨胀系数。$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的平均热膨胀系数随着非化学计量 δ 增加而增大，容忍因子越大，热膨胀系数也越高。在 80~900 ℃温度范围内，热膨胀系数从 $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 24.3×10^{-6} K^{-1} 降低至 $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 19.1×10^{-6} K^{-1}，最后到 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 15.8×10^{-6} K^{-1}[39]。取代最终会影响材料的电化学性能。Kim 等[39]的结果表明，以 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 为阴极、LSGM 为电解质的单电池，800 ℃时的功率密度随 Ln^{3+} 离子半径的增大而增大。Zhang 等[33]认为，在 SDC 电解质上，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 具有最小的极化阻抗，在 600 ℃时的极化阻抗仅为 0.213 Ω·cm^2。应当注意，电化学性能受多个因素影响，包括电子电导率、离子电导率、氧空位浓度等因素，此外，电极性能还与电解质性能、电极微结构等其他因素有关。

2.2 A 位 Pr 的同价元素掺杂

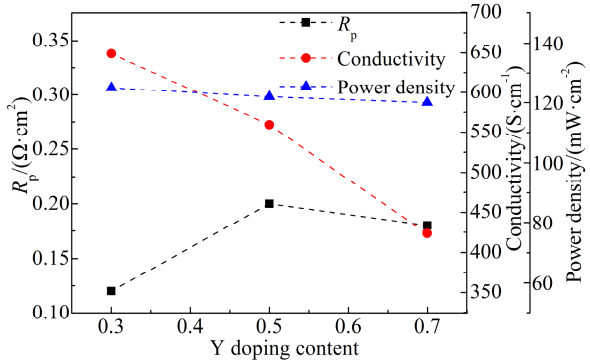
同价镧系元素可以取代 Pr，也就可以掺杂到 Pr 位，但相关研究较少，主要有 Y 掺杂。Zhao 等[35]研究了 $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$ (x=0.3、0.5、0.7)系列材料。Y^{3+} 的离子半径较小，掺杂减小了晶胞参数。$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 呈现出斜方相结构(*Pmmm*)，Y 掺杂后，均呈现四方结构(*P*4/*mmm*)。Y 掺杂对容忍因子的影响如图 3a 所示，掺杂减小了容忍因子，提高了 $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶体结构对称性。Y 掺杂也提高了材料的氧空位含量。此外，Y 掺杂还可以有效地降低材料的热膨胀系数，如从 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 $21.5\times10^{-6}K^{-1}$ 降至 $Pr_{0.7}Y_{0.3}BaCo_2O_{5+\delta}$ 的 $17.6\times10^{-6}K^{-1}$，再到 $Pr_{0.5}Y_{0.5}BaCo_2O_{5+\delta}$ 的 $17.2\times10^{-6}K^{-1}$。但是，Y 掺杂降低了 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率，如电导率从 $Pr_{0.7}Y_{0.3}BaCo_2O_{5+\delta}$ 的 649 S/cm 降低到 $Pr_{0.3}Y_{0.7}BaCo_2O_{5+\delta}$ 的 423 S/cm (图 3b)。Y 掺杂也降低了材料的电化学性能(图 3b)，700 ℃ $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的极化阻抗由 x=0.3 的 0.12 Ω·cm^2 升高至 x=0.5 的 0.2 Ω·cm^2，再到 x=0.7 的 0.18 Ω·cm^2。掺杂对单电池的功率密度影响不大，700 ℃单电池的最大功率密度从 x=0.3 的 125 mW/cm^2 降低至 x=0.5 的 122 mW/cm^2，再到 x=0.7 的 120 mW/cm^2。

2.3 A 位 Pr 的异价元素掺杂

Ca 的离子半径(0.135 nm)与 Pr 的(0.132 nm)十分接近，因此被掺杂到 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 A 位，部分取代 Pr。Fu 等[29]采用固相法制备了 Ca 掺杂系列材料 $Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ (x=0.1、0.2、0.3、0.4)，当 x=0.1 和 0.2 时，$Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 呈现单相的双钙钛矿结构，当掺杂量增大至 0.3 时，出现少量的杂相，此后出现明显的 $Ca_3Co_2O_6$ 和 $BaCoO_{2.23}$ 杂相，因此，



(a) Tolerance factor and thermal expansion coefficient

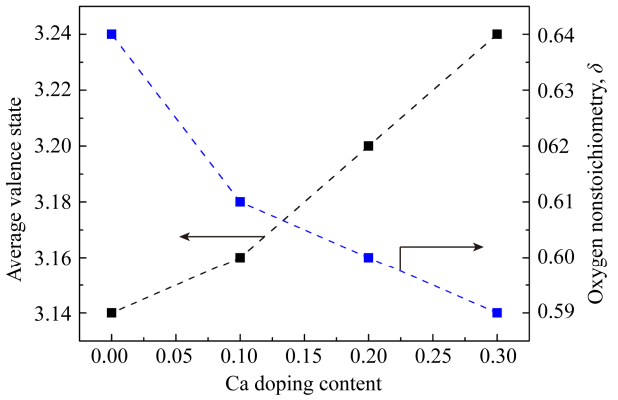


(b) Conductivities, polarization resistances R_p, and maximum power densities

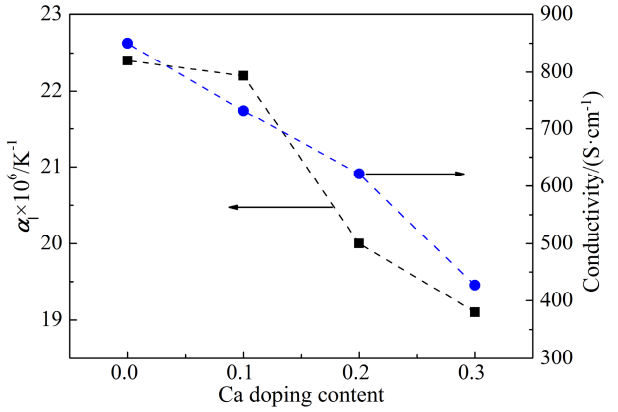
图 3　Y 掺杂系列材料 $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的容忍因子和热膨胀系数，700 ℃的电导率、电极的极化阻抗和单电池的最大功率密度[35]

Fig. 3　Tolerance factor and thermal expansion coefficient, conductivities, polarization resistances and maximum power densities for single cells at 700 ℃ for Y doped series materials $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$[35]

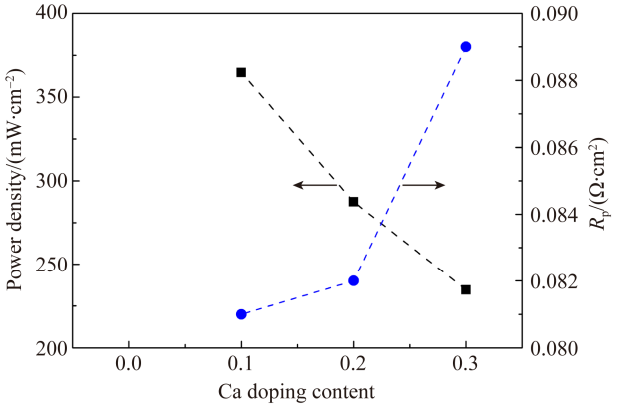
Ca 在 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 中的固溶度低于 30%。Ca^{2+}的价态比 Pr^{3+}的价态低，根据电荷补偿规则，Ca 取代 Pr 将提高 B 位离子的价态，或增加氧空位的浓度。研究表明：Co 的平均价态和氧空位含量均随着 Ca 掺杂量的提高而提高(图 4a)。过多的氧空位容易形成缺陷团簇，阻碍氧离子的传导，降低氧离子电导率。同时，氧空位含量的增多会降低 $Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电子电导率(图 4b)。此外，Ca 掺杂提高了 Co 的价态，减少了 Co 离子自旋态的转变，从而降低了热膨胀系数(图 4b)，从 x=0 的 22.4×10^{-6} K^{-1} 降低至 x=0.3 的 19.1×10^{-6} K^{-1}，在该系列样品中，10% (摩尔分数) Ca 掺杂的 $Pr_{0.9}Ca_{0.1}BaCo_2O_{5+\delta}$ 表现出最佳的电化学性能(图 4c)，当使用 SDC 作为电解质时，对称电池在 700 ℃的极化阻抗为 0.081 Ω·cm^2，单电池 NiO-SDC/SDC/$Pr_{0.9}Ca_{0.1}BaCo_2O_{5+\delta}$ 在 700 ℃的最大功率密度为 365 mW/cm^2。



(a) Average valence state of Co and oxygen nonstoichiometry



(b) Thermal expansion coefficient and conductivity



(c) Polarization resistance and power density

图 4　Ca 掺杂系列材料 $Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 Co 的平均价态和非化学计量 δ，热膨胀系数和电导率，以 SDC 为电解质的极化阻抗(700 ℃)和单电池(700 ℃)的最大功率密度[29]

Fig. 4　Average valence state of Co and oxygen nonstoichiometry δ, thermal expansion and conductivity, polarization resistance and maximum power density for single cells at 700 ℃ using SDC as the electrolyte for Ca doped series materials $Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$[29]

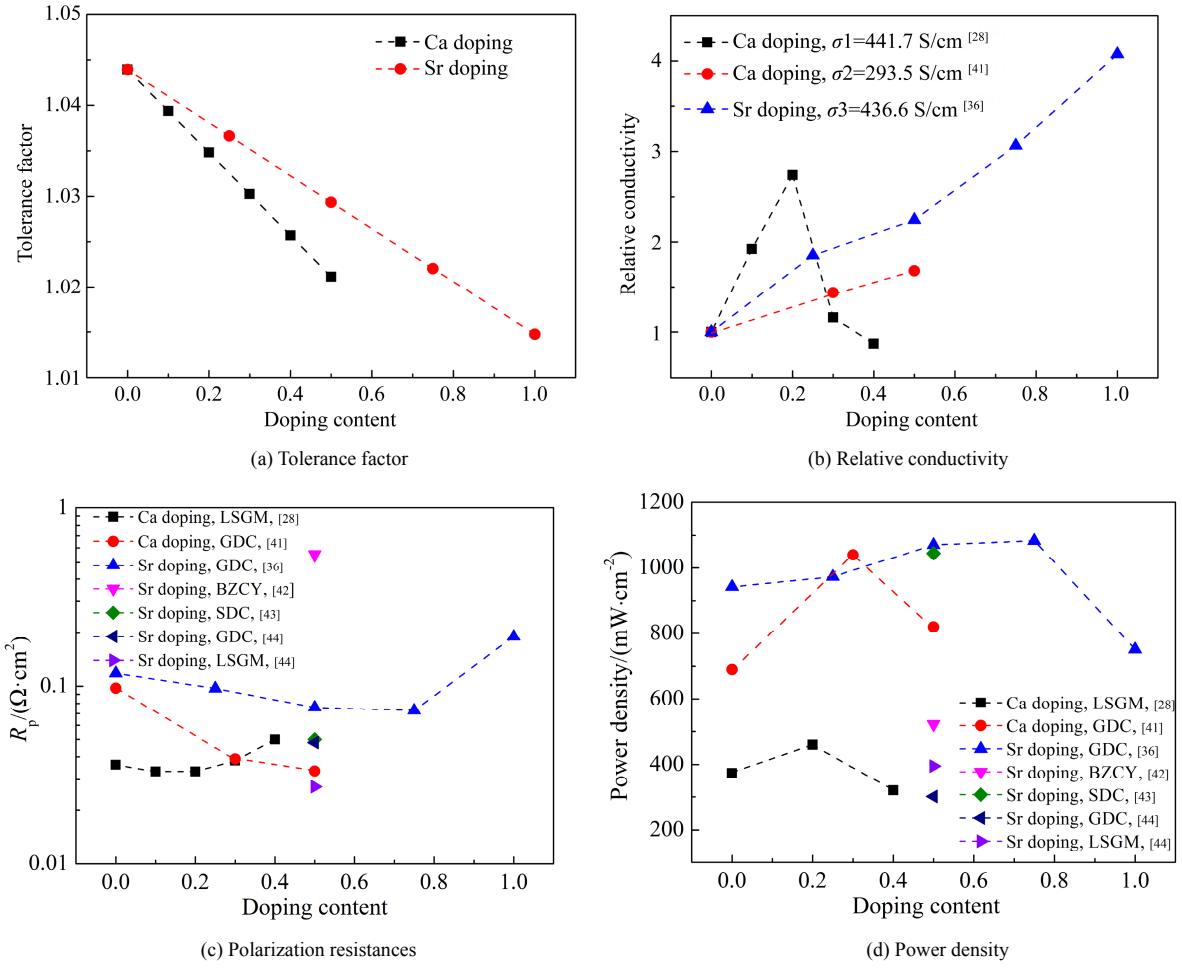
2.4　A 位 Ba 的同价掺杂

$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ A 位的 Ba 可以被同价的 Ca 或 Sr 取代，Ca^{2+} (0.135 nm)和 Sr^{2+} (0.144 nm)的离子半径都比 Ba^{2+} (0.160 nm)的小，Ca 和 Sr 掺杂都会降低容

忍因子(图 5a)，提高晶体结构对称性。Lim 等[28]报道了 Ca 取代 Ba 系列材料 $PrBa_{1-x}Ca_xCo_2O_{5+\delta}$ (x=0、0.1、0.2、0.3、0.4)，当掺杂量 x 低于 0.2 时，$PrBa_{1-x}Ca_xCo_2O_{5+\delta}$ 保持双钙钛矿结构，Ca 掺杂仅造成晶胞参数的减小；当掺杂量超过 0.3 时，由于 A 位离子 Ca^{2+}与 Pr^{3+}的离子半径相差较小，四方双钙钛矿结构逐渐转变为立方单钙钛矿结构；当掺杂量为 0.4 时，$PrBa_{0.6}Ca_{0.4}Co_2O_{5+\delta}$ 完全转变为单钙钛矿相。Park 等[36]报道了 Sr 掺杂系列材料 $PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ (x=0、0.25、0.50、0.75、1.00)。不掺杂时，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 呈现出斜方相结构，空间群为 *Pmmm*；当提高掺杂量至 x=0.5，晶体结构逐渐由斜方相变为四方相；进一步提高掺杂量至 x=1.0 时，A 位有序的双钙钛矿结构转变为单钙钛矿结构。

随着 Ca 和 Sr 掺杂量的增加，电导率都逐渐升高。掺杂减小了双钙钛矿 $AA'B_2O_{5+\delta}$ 的 A 和 A'的离子半径差，导致阳离子配位数的增加和氧空位含量的减少，从而提高电导率。Pang 等[41]发现 Ca 掺杂量为 0.5 时，700℃的电导率为 493 S/cm，相对于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 提高了 1.68 倍。Lim 等[28]发现 $PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co_2O_{5+\delta}$ 展现了最高的电导率，700 ℃时约 434 S/cm，相对于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 提高了 2.79 倍。$PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ 在 x=1.0 (完全取代)的时候，电导率最大，700 ℃时高达 1 780 S/cm，相对于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 提高了 4.08 倍。图 5b 总结了 $PrBa_{1-x}Ca_xCo_2O_{5+\delta}$ 和 $PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率相对值，参考值为各自文献报道的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率。Ca 和 Sr 掺杂均能够显著提高 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率。

Ca 和 Sr 掺杂还可能影响氧离子电导率。Pang 等[41]发现，较高的 Ca 掺杂量会导致结构变化，即由 A 位有序变为 A 位无序，当 x=0.3 时，A 位有序和 A 位无序同时存在。A 位有序结构具有快速的二



LSGM is $LaGaO_3$; GDC is CeO_2 doped Gd_2O; BZCY is $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$; SDC is Sm_2O_3 doped CeO_2.

图 5 Ca、Sr 掺杂的系列材料 $PrBa_{1-x}Ca_xCo_2O_{5+\delta}$ 和 $PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ 的容忍因子与掺杂量，相对于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率，电极的极化阻抗(700 ℃)，单电池的最大功率密度(700 ℃)

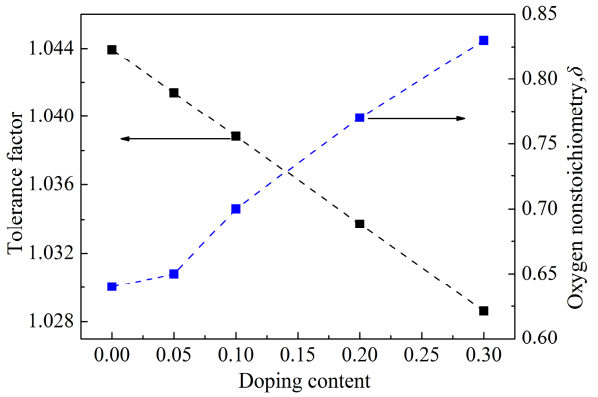
Fig. 5 Tolerance factor as a function of doping content, conductivity based on $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ at 700 ℃, polarization resistance at 700 ℃, maximum power density for single cell at 700 ℃ for Ca, Sr doped series materials $PrBa_{1-x}Ca_xCo_2O_{5+\delta}$ and $PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$

维氧传输通道，而 A 位无序结构具有较短的氧扩散距离，如果 2 种结构协同，有可能提高氧传输速率。Ca 和 Sr 掺杂导致阳离子配位数的增加和氧空位浓度的减少，从另一个角度讲，可以抑制 Co 的高温还原以及自旋态的转变，掺杂降低了 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数。如 Lim 等[28]发现，热膨胀系数从 24.4×10^{-6} K^{-1} ($PrBaCo_2O_{5+\delta}$)降低至 20.7×10^{-6} K^{-1} ($PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co_2O_{5+\delta}$)。

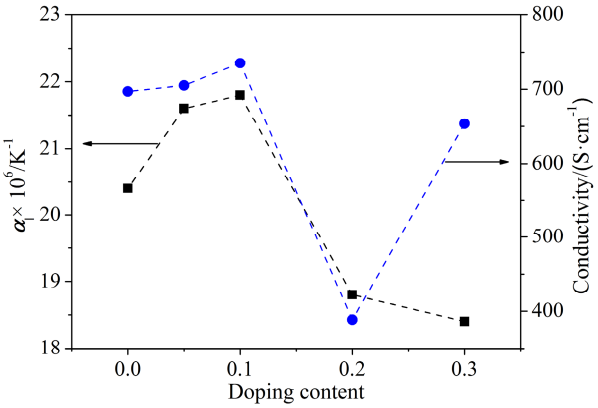
在 Ca 掺杂系列，$PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co_2O_{5+\delta}$ 展现了最佳的电化学性能，700 ℃时，在 LSGM 电解质上的极化阻抗为 0.033 Ω·cm^2，单电池 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$/LSGM/LDC/$PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co_2O_{5+\delta}$-GDC (LDC: La_2O_3 掺杂的 CeO_2；GDC：Gd_2O_3 掺杂的 CeO_2)的最大功率密度为 460 mW/cm^2[28]。而 Pang 等[41]报道，$PrBa_{0.7}Ca_{0.3}Co_2O_{5+\delta}$ 性能最优，700 ℃时，在 GDC 电解质上的极化阻抗为 0.039 Ω·cm^2，相比于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 降低了 60.0%，极化阻抗的活化能也由 1.18 eV 降低至 1.12 eV。800 ℃单电池 NiO-YSZ/YSZ/GDC/$PrBa_{0.7}Ca_{0.3}Co_2O_{5+\delta}$ 的最大功率密度高达 2.16 W/cm^2。在 Sr 掺杂系列，如图 5c 所示，$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 和 $PrBa_{0.75}Sr_{0.25}Co_2O_{5+\delta}$ 表现出最佳的电化学性能。当使用 GDC 作为电解质时，600 ℃时极化阻抗为 0.073~0.076 Ω·cm^2；以 Ni-GDC 作阳极，GDC 作电解质，$PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$–GDC 作阴极的单电池在 600 ℃的最高功率密度可达 1.08 W/cm^2 [36]。Zhao 等[42]和 Ding 等[43]都报道了 50% (摩尔分数) Sr 掺杂的 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 作为 SOFC 阴极的性能。使用电解质 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZCY)，700 ℃时的界面极化阻抗为 0.551 Ω·cm^2；以复相阴极 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$-BZCY 为阴极，单电池在 700 ℃的最大功率密度为 0.522 W/cm^2[42]。当使用 SDC 作为电解质时，极化阻抗进一步降低，700 ℃仅为 0.05 Ω·cm^2；Ni-SDC/SDC/$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 单电池的最大功率密度为 1.045 W/cm^2 [43]。Lu 等[44]也比较了 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 在 LSGM 和 GDC 电解质上的电化学性能。800 ℃的极化阻抗分别为 0.027 Ω·cm^2 和 0.048 Ω·cm^2；保持单电池的阳极(Ni-GDC)和阴极($PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$)相同，以 LSGM 和 GDC 为电解质，分别组成的单电池，800 ℃的最大功率密度分别为 1 021 mW/cm^2 和 617 mW/cm^2，如图 4d 所示。因此，Sr 和 Ca 掺杂都能提高 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 电化学性能，但测试的结果受电解质性能，电池的结构，微观形貌的影响较大。

2.5　A 位 Ba 的异价元素掺杂

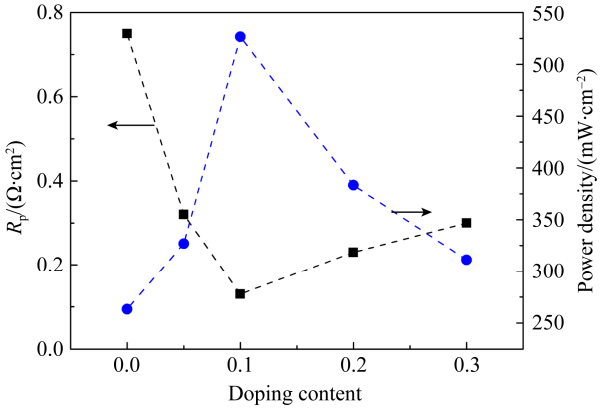
Jiang 等[26]研究了 Pr 位过量和 Ba 位缺位系列材料 $Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ (x=0、0.05、0.10、0.20、0.30)，相当于 Pr 掺杂在 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 Ba 位。由于 Pr 的离子半径比 Ba 的小，计算容忍因子可知，随着 Pr 含量的增加，晶体结构的扭曲逐渐缓解(图 6a)，结



(a) Tolerance factor and oxygen nonstoichiometry



(b) Thermal expansion coefficient and conductivity



(c) Polarization resistances and power densities

图 6　$Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ 材料的容忍因子和氧的非化学计量，热膨胀系数和电导率(700 ℃)，极化阻抗和单电池的最大功率密度(700 ℃)[26]

Fig. 6　Tolerance factor and oxygen nonstoichiometry, thermal expansion coefficient and conductivity at 700 ℃, polarization resistances and the maximum power densities for single cells at 700 ℃ for $Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ materials[26]

构对称性应当逐渐升高。$Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$化合物都呈现四方相结构，空间群为 *P*4/*mmm*。随着 Pr 含量的升高，δ 逐渐升高(图 6a)，也就是氧空位浓度逐渐减少。δ 逐渐由 *x*=0 的 0.64 增加至 *x*=0.3 的 0.83。$Pr_{1.1}Ba_{0.9}Co_2O_{5+\delta}$ 表现出最高的电导率(图 6b)，在 600~800 ℃，电导率都高于 600 S/cm。$Pr_{1.1}Ba_{0.9}Co_2O_{5+\delta}$也表现出最佳的电化学性能，800 ℃，在 LSGM 电解质上的极化阻抗为 0.08 Ω·cm^2；单电池 Ni-SDC/SDC/LSGM/$Pr_{1.1}Ba_{0.9}Co_2O_{5+\delta}$ 的最大功率密度高达 732 mW/cm^2。

3 B 位掺杂

B 位掺杂是 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 最常见的掺杂改性方式，B 位掺杂可以减少 Co 离子由于价态变化而引起的化学膨胀，降低 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数，增加其与电解质的热膨胀匹配性，增强电极的热循环稳定性；B 位掺杂也可以改变容忍因子，进而改变 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿的晶体结构；B 位掺杂还可以改变 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率和氧的非化学计量，调节这种混合导体材料的离子电导率和电子电导率，从而提高 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿的电化学性能。B 位的掺杂元素包括变价的 Fe、Mn 等，较低价态的 Ni、Cu 等和非变价元素如 Sc 等。此外，B 位共掺杂也有涉及，如 Fe、Cu 共掺杂和 Fe、Mn 共掺杂等。

3.1 B 位变价元素掺杂

Fe、Co 和 Mn 都为变价元素，在钙钛矿的 B 位通常呈现出+2、+3 和+4 三种价态，因此，Fe 和 Mn 可以掺杂到 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 B 位。Fe^{3+}、Mn^{3+} 的离子半径比 Co^{3+}的大，掺杂可以减小 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的容忍因子，使之更接近 1，降低晶格畸变，提高晶体结构对称性(图 7a)。Zou 等[45]报道了 Fe 掺杂的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$($PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$，*x*=0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0)，当掺杂量 *x*<0.4 时，晶体结构为四方相，随着 Fe 掺杂量的增加，晶体结构逐渐由四方相转变为立方相。此外，高温 XRD 显示，$PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($x\leqslant0.4$) 的晶体结构在室温到 900 ℃都不发生变化。Huang 等[24]研究发现，Mn 掺杂也可以提高 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的结构对称性。随着 Mn 掺杂量的增加，晶体结构逐渐由四方相转变为立方相。

Fe 掺杂明显降低 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数(图 7a)，如从 24.59×10^{-6} K^{-1} (*x*=0)降低至 19.07×10^{-6} K^{-1} (*x*=1.5)，再到 17.11×10^{-6} K^{-1} (*x*=2.0)[46]。类似于 Fe 掺杂，$PrBaCo_{1-x}Mn_xO_{5+\delta}$ 的热膨胀系数也随着 Mn 掺杂量的升高而降低(图 7a)，如从 *x*=0 的 26.6×10^{-6} K^{-1}，降低至 *x*=0.5 的 21.0×10^{-6} K^{-1}，再到 *x*=1.0 的 16.6×10^{-6} K^{-1}[24]。Fe、Mn 掺杂减少了 Co 离子高低自旋态的转变，从而降低了热膨胀系数。

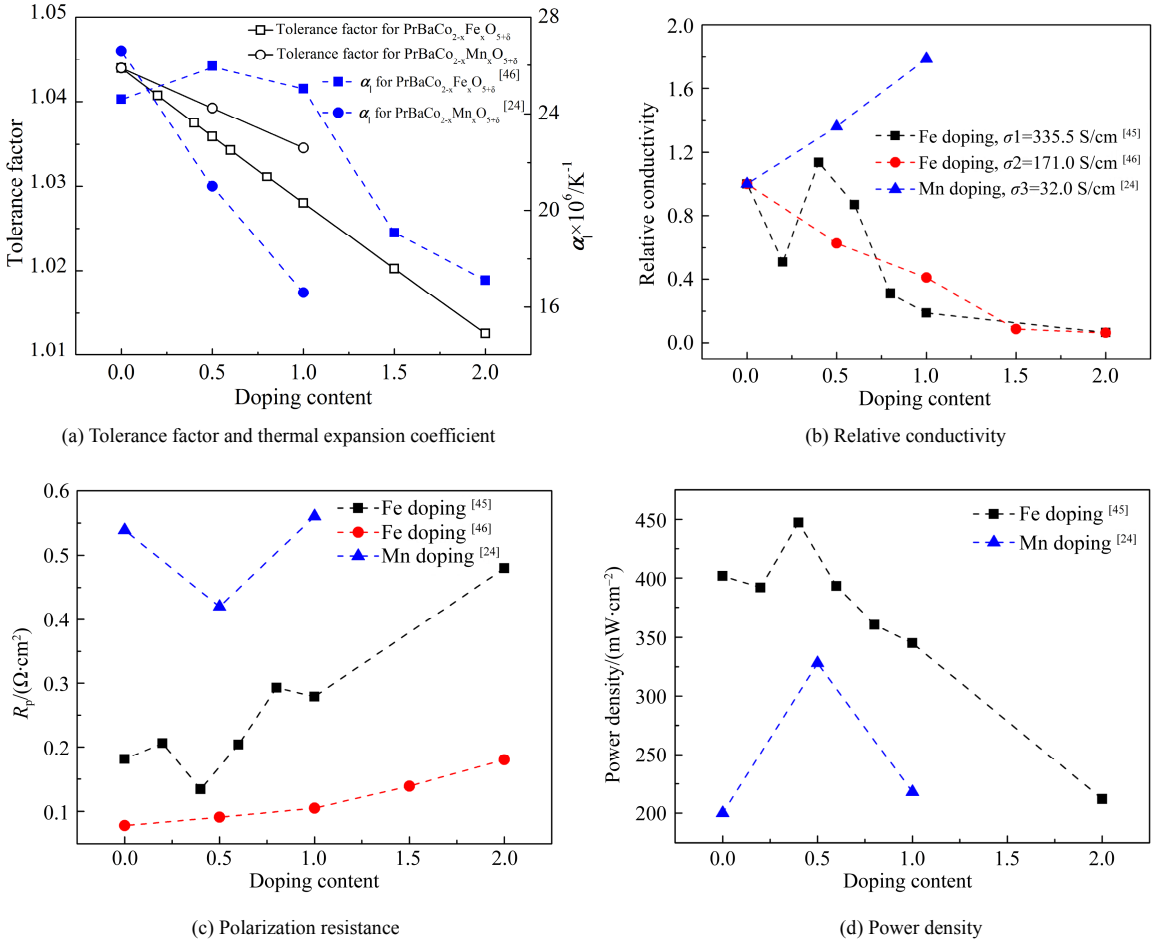
图 7b 表明了电导率的掺杂效应，相对电导率参考各自报道的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率。随着 Fe 掺杂量的增加，$PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 的电导率逐渐降低。一方面，由于 Fe 的离子半径比 Co 的大，Fe 掺杂量的升高将减少(Co，Fe)$^{3+/4+}$的 3*d* 轨道和 O^{2-}的 2*p* 轨道的重叠，较低的电子离域阻碍了电子的传输；另一方面，Fe 离子在较低温度下更易发生 $Fe^{3+}\rightarrow Fe^{4+}$变价，因此导致主要载流子 Co^{4+}含量减少，如式(3)所示：

$$Co_{Co}^{\cdot} + Fe_{Fe}^{\times} \rightarrow Co_{Co}^{\times} + Fe_{Fe}^{\cdot} \quad (3)$$

但在 *x*=0.4 时，电导率明显提升，在 700 ℃时约为 392 S/cm。此时，$PrBaCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{5+\delta}$ 晶体结构由四方相转变为立方相，更高的对称性为载流子的跳跃提供了更好的途径[45, 47]。而 Zhao 等[46]发现 Fe 掺杂只会降低电导率，并且随着掺杂量的升高，电导率逐渐降低。700 ℃时，电导率由 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 175 S/cm 逐渐降低至 $PrBaCoFeO_{5+\delta}$ 的 70 S/cm。与 Fe 不同，Mn 掺杂提高了电导率，$PrBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+\delta}$ 在 700 ℃具有最高的电导率。X 射线光电子能谱(XPS)研究发现：Mn 掺杂的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 中同时存在 Pr^{3+}/Pr^{4+}、Mn^{4+}/Mn^{3+}和 Co^{4+}/Co^{3+}氧化还原电对，这些氧化还原电对的存在有利于氧空位的形成，并有效降低氧还原反应的活化能。此外，$PrBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+\delta}$ 中 Mn^{4+}/Mn^{3+}的比例和 Co^{4+}/Co^{3+}的比例都非常接近 1，这种相近的含量将十分有利于电子的传导[24]。Fe 掺杂还降低了氧的传输性能，Yoo 等[48]报道了 Fe 掺杂系列材料 $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (*x*=0.0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0)的氧渗透性能。氧渗透率随着 Fe 掺杂量的升高而逐渐降低，如从 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 1.89×10^{-7} mol/(cm^2·s) 降低至 $PrBaFe_2O_{5+\delta}$ 的 7.61×10^{-8} mol/(cm^2·s) (900 ℃)。

尽管 Fe 掺杂提高了阴极与电解质的热匹配性，但同时降低了电化学性能(图 7c)。如 700 ℃时以 SDC 为电解质时，极化阻抗由 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 0.078 Ω·cm^2 升高至 $PrBaFe_2O_{5+\delta}$ 的 0.180 Ω·cm^2[46]。Zou 等[45]发现，$PrBaCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{5+\delta}$ 具有最好的电化学性能。当用 SDC 作为电解质时，在 700 ℃的极化阻抗为 0.13 Ω·cm^2，相比于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$，提升因子为 1.35。使用 NiO-SDC 阳极和 SDC 电解质的单电池，700 ℃的最大功率密度为 446.4 mW/cm^2，提升

因子为 1.11。Zou 等[45]认为 $PrBaCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{5+\delta}$ 具有更高结构对称性和电子电导率。Mn 掺杂与电化学性能的关系研究较少，$PrBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+\delta}$ 表现出最佳的电化学性能，使用 LSGM 作为电解质，$PrBaCo_{1.5}Mn_{0.5}O_{5+\delta}$ 为阴极的单电池的最大功率密度为 328 mW/cm^2 (700 ℃)，比掺杂前提高了 64%，单电池的极化阻抗也由 0.54 Ω·cm^2 降低至 0.42 Ω·cm^2，提升因子为 1.29[24]。



(a) Tolerance factor and thermal expansion coefficient

(b) Relative conductivity

(c) Polarization resistance

(d) Power density

图 7　Fe、Mn 掺杂的系列材料 $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ 和 $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ 的容忍因子和热膨胀系数，相对于 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 电导率(700 ℃)，电极的极化阻抗(700 ℃)和单电池的最大功率密度(700 ℃)

Fig. 7　Tolerance factor and thermal expansion coefficient, conductivity based on $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ at 700 ℃, polarization resistance at 700 ℃, maximum power densities for single cells at 700 ℃ for Fe, Mn doped series materials $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ and $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$

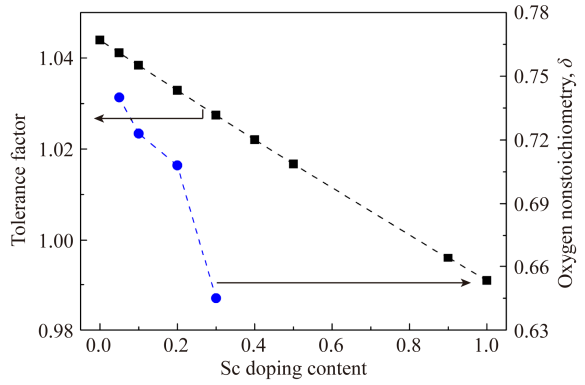
3.2　B 位非变价元素掺杂

Li 等[34]研究了 Sc 掺杂的系列材料 $PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ (x =0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.90、1.00)。由于 Sc^{3+}的离子半径为 0.074 5 nm，比 Co^{3+}的离子半径大，Sc 掺杂可以降低容忍因子，提高钙钛矿结构对称性(图 8a)。当掺杂量 x≤0.3 时，$PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ 双钙钛矿呈现四方相结构；继续增大掺杂量，容忍因子逐渐减小，晶体结构逐渐转变为立方相结构；由于 Sc 的离子半径比 Co 的大很多，Sc 掺杂量增大至 1.0 时，出现杂相。碘滴定结果表明：随着 Sc 掺杂量的增加，$PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ 的氧空位浓度逐渐增加，氧的非化学计量 δ 由 x=0.05 的 0.740 逐渐减小至 x=0.50 的 0.645(图 8a)。随着 Sc 掺杂量的增加，Co^{4+}的含量逐渐下降，由于 $PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ 是 P 型导体材料，Co^{4+}的减少会降低电子电导率。此外，Sc^{3+}在 B 位也会阻碍电子的传导。因此，$PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ 在 700 ℃时的电导率由 x= 0.05 的 173 S/cm 降低至 x=0.5 的 20 S/cm 以下(图 8b)。Sc 掺杂可以有效地降低热膨胀系数，$PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ 的热膨胀系数从 x=0.05 的 23.6×10^{-6} K^{-1} 降低至 x=0.5 的 19.8×10^{-6} K^{-1}。Sc 掺杂增加了氧空位含量，提高了晶体的对称性，并且改

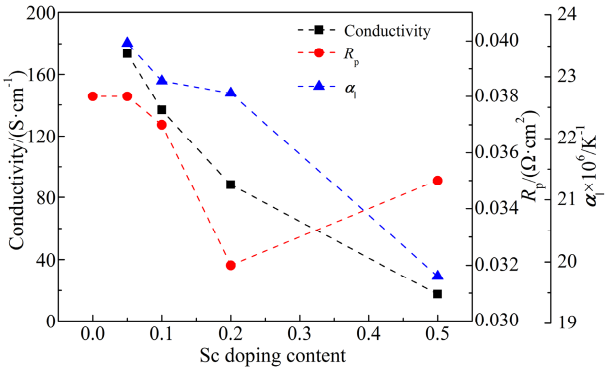
善了电极和电解质的热匹配性，最终有效地提高了电化学性能。采用 GDC 作为电解质，对称电池在 600 ℃的极化阻抗由 x=0 的 0.181 Ω·cm^2 降低至 x=0.5 的 0.124 Ω·cm^2，活化能也由 1.19 eV 降低至 0.91 eV。

3.3 B 位低价元素掺杂

Cu 和 Ni 通常为 2 价离子，而 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 中 Co 的平均价态大于 3，低价态的 Cu 和 Ni 取代 Co 通常会造成氧空位含量的升高[式(4)~式(5)]。如 Suntsov 等[49]报道了 Cu 掺杂的 $PrBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (x=0、0.5)，非化学计量 δ 由 x=0 的 0.77 降低至 x=0.5 的 0.52。Che 等[50]报道了 20%Ni 掺杂的材料 $PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ 的性能。Ni^{2+}(0.069 nm)的离子半径比 Co^{3+}(0.0545 nm)的大，掺杂降低了容忍因子，提高了晶体结构对称性，$PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ 为四方相。Cu 和 Ni 掺杂都降低了 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率，主要是由于 Cu、Ni 取代造成 Co 含量减少，降低了载流子的浓度：



(a) Tolerance factor and oxygen nonstoichiometry



(b) Conductivities, thermal expansion coefficients, and polarization resistances

图 8 Sc 掺杂的材料系列 $PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$ [34]的容忍因子和氧的非化学计量 δ，电导率、热膨胀系数和极化阻抗(700 ℃)

Fig. 8 Tolerance factor and oxygen nonstoichiometry δ, and thermal expansion coefficients, conductivities and polarization resistances at 700 ℃ for Sc doped series materials $PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{5+\delta}$

$$2NiO \xrightarrow{Co_2O_3} Ni'_{Co} + V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \quad (4)$$

$$2CuO \xrightarrow{Co_2O_3} Cu'_{Co} + V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \quad (5)$$

Zhao 等[27]发现，电导率由 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 171 S/cm 降低至 $PrBaCoCuO_{5+\delta}$ 的 125 S/cm (700 ℃)；$PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ 在 700 ℃的电导率约为 625 S/cm。由于 Co 含量的减少，Co 离子高低自旋态转变将随着减少，因此 Ni 和 Cu 掺杂也能降低 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数，由 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 24.1×10^{-6} K^{-1} 降低至 $PrBaCoCuO_{5+\delta}$ 的 15.2×10^{-6} K^{-1} [27]；$PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数则为 20.6×10^{-6} K^{-1} [50]。由于掺杂大幅度提高了热匹配性，电化学性能也得到了一定程度的提高。使用 SDC 作为电解质，700 ℃的极化阻抗由 0.061 Ω·cm^2 降低至 0.047 Ω·cm^2 ($PrBaCoCuO_{5+\delta}$)，提升因子为 1.30[27]。相同温度下，$PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ 对称电池在 SDC 电解质上的极化阻抗为 0.056 Ω·cm^2 [50]。

3.4 B 位共掺杂

除了单元素掺杂，B 位还有多种元素共掺杂取代 Co，这种 B 位共掺杂的双钙钛矿也表现出优异的性能。Jin 等报道了 Fe、Cu 共掺杂的 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ [51]和 Fe、Mn 共掺杂的 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_xO_{5+\delta}$ [52]。采用燃烧法合成材料，$PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ 为单相的四方钙钛矿结构，空间群为 $P4/mmm$。Fe、Cu 的离子半径比 Co 的大，因此 Fe、Cu 共掺杂增大了晶胞参数。X 射线光电子能谱分析显示，在 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ 中，Pr、Co、Fe 和 Cu 都呈现出 2 种不同的价态，Pr 存在 Pr^{4+} 和 Pr^{3+}；Co 为 Co^{3+}和 Co^{4+}、Co^{3+}/Co^{4+}的比例为 55:45；Fe 存在 Fe^{3+}和 Fe^{4+}，Fe^{3+}/Fe^{4+}的比例为 65:35；Cu 存在 Cu^+和 Cu^{2+}，Cu^+/Cu^{2+}的比例为 31:69。据此可以计算 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ 的容忍因子，约为 1.004，非常接近 1，即掺杂可能提高晶体对称性。Cu 和 Mn 的价态和离子半径都有差别，因此，Fe、Mn 共掺杂的性质势必与 Fe、Cu 共掺杂的不同。研究发现：Fe、Mn 共掺杂的 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_xO_{5+\delta}$($x$=2/3，2/4，2/5)，只有当 x=2/4 时，为单相结构；当 x=2/3 时，会有少量的 $BaMnO_3$ 杂相；当 B 位缺位过大，即 x=2/5 时，又会有少量的 BaO 杂相出现。

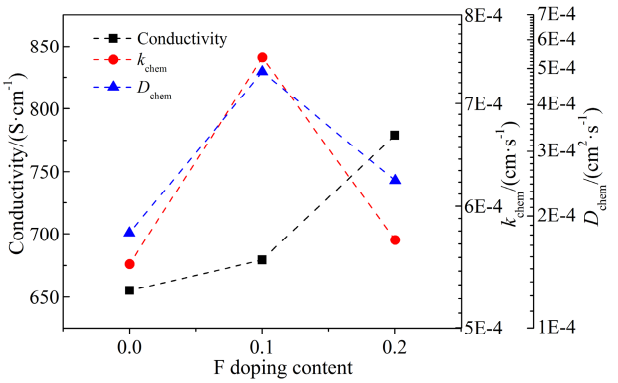
B 位掺杂减少了 Co 离子自旋态的改变，因此共掺杂也可以降低材料热膨胀系数，在 30~1 000 ℃温度范围内，平均热膨胀系数从 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 21.5×10^{-6} K^{-1} 降低至 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ 的

16.6×10^{-6} K^{-1} 和 $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/2}O_{5+\delta}$ 的 17.8×10^{-6} K^{-1}。B 位共掺杂的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 表现出优异的电化学性能。700 ℃时，在 GDC 电解质上，$PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ 的极化阻抗为 0.144 Ω·cm^2。以 GDC 为电解质的单电池在 700 ℃的最大功率密度达 353 mW/cm^2 [51]。Fe、Mn 共掺杂的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电化学性能与 Fe、Cu 共掺杂的接近。700 ℃时，在 SDC 电解质上，极化阻抗为 0.149 Ω·cm^2；NiO-SDC/SDC/$PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/2}O_{5+\delta}$ 单电池在 700 ℃的最大功率密度为 300 mW/cm^2 [52]。

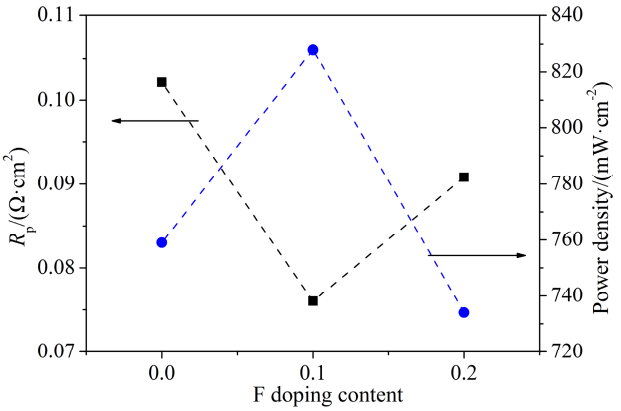
4　O 位掺杂

在钙钛矿氧化物中，A 位和 B 位的掺杂较常见，而 O 位的掺杂却少有报道。最近的研究发现，F 阴离子掺杂到 O 位，可以改善钙钛矿材料的电化学性能[53–56]。F 阴离子的引入与一般离子掺杂的方法类似，可以采用燃烧法制备，使用柠檬酸和 EDTA(乙二胺四乙酸)作为络合剂和燃烧剂；也可以采用传统固相反应的方法；或者采用 Pechini 法等。如 Xie 等[53]采用柠檬酸-EDTA 燃烧法制备了 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.9-\delta}F_{0.1}$ 粉体，采用 BaF_2 作为 F 源。同样，Zhang 等[56]也采用柠檬酸-EDTA 法将 SrF_2 中 F 离子掺杂到 $SrFeO_{3-\delta}$ 晶格中。而 Zhu 等[55]用 SrF_2 作为 F 源采用传统固相反应法合成 F 掺杂的 $SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}F_{0.1}$ 和 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}F_{0.1}$。由于 F 的电负性比 O 的电负性更高，F 掺杂可以减少 O 离子周围的电子云密度，弱化 A—O、B—O 键，有助于氧传输，即 F 掺杂可以提高钙钛矿氧化物的氧交换和氧渗透能力。Wan 等[57]研究了 F 掺杂的 $PrBaCo_2O_{5+\delta}F_x$ (x=0、0.1、0.2)。F^-的离子半径为 0.133 nm，比 O^{2-}的稍小，F 掺杂减小了晶胞参数，$PrBaCo_2O_{5+\delta}F_x$ (x=0、0.1、0.2)都为四方 *P4/mmm* 结构。F 掺杂可以提高电导率，如图 9a 所示，700 ℃时，$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率为 655 S/cm，掺杂量 x=0.1 时，电导率增大到 679 S/cm，掺杂到 x=0.2 时，电导率为 778 S/cm。F 具有更高的电负性，F 离子与 Co 离子之间的作用能力强，掺杂稳定了 Co，减少了晶格氧的高温脱出。F 掺杂提高了材料的氧表面交换系数和体扩散系数(图 9a)，例如 700 ℃，氧的化学表面交换系数(k_{chem})和化学体扩散系数(D_{chem})分别从 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 5.5×10^{-4} cm/s 和 1.8×10^{-4} cm^2/s，增大到 $PrBaCo_2O_{5+\delta}F_{0.1}$ 的 7.5×10^{-4} cm/s 和 4.9×10^{-4} cm^2/s。较强的 Co—F 键也可以减少 Co 的高温还原和高低自旋态的转变，从而降低热膨胀系数，即从 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 24.03×10^{-6} K^{-1} 降低至 $PrBaCo_2O_{5+\delta}F_{0.2}$ 的 16.78×10^{-6} K^{-1}。

F 掺杂提高了电化学性能(图 9b)。GDC 作为电解质，掺杂量 x=0.1，电极的极化阻抗由 0.102 Ω·cm^2 降低至 0.076 Ω·cm^2 (700 ℃)，提升因子为 1.34，活化能也由 1.67 eV 降低至 1.41 eV。以 Ni-GDC 为阳极，GDC 为电解质的单电池，650 ℃的最大功率密度提高了 25.3%。



(a) Conductivities, surface exchange coefficients (k_{chem}) and bulk diffusion coefficients (D_{chem})



(b) Polarization resistances and power densities

图 9　F 掺杂材料 $PrBaCo_2O_{5+\delta}F_x$ 在 700 ℃的电导率，氧表面交换系数和体扩散系数和界面极化阻抗和单电池最大功率密度[57]

Fig. 9　Conductivities, surface exchange coefficients and bulk diffusion coefficients at 700 ℃, the area specific polarization resistances and maximum power densities for single cells at 700 ℃ for F doped materials $PrBaCo_2O_{5+\delta}F_x$[57]

5　总结与展望

综述了元素掺杂对 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿氧化物的晶体结构、氧的非化学计量 δ、电导率、热膨胀系数、氧传输性能和电化学性能等的影响。Pr 位、

Ba 位、Co 位和 O 位掺杂都可以降低 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的热膨胀系数，其中 Co 位和 O 位掺杂降低最为明显；Pr 位掺杂元素的离子半径越小，热膨胀系数越小；而 Ba 位掺杂 Ca 和 Sr 对热膨胀系数的影响较小。$PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 为四方相或斜方相结构，晶体结构与制备条件密切相关，通过元素掺杂可以改变容忍因子进而改变晶格结构。元素掺杂对 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的非化学计量和电导率影响较大，Ba 位掺杂离子半径较小的元素如 Ca 和 Sr 会降低氧空位浓度，提高电导率；Co 位掺杂过渡金属元素一般会降低电导率，而对氧空位浓度的影响比较复杂；O 位掺杂降低了氧空位浓度，提高了电导率。掺杂也会影响 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的氧传输性能，其中 O 位的 F 掺杂可以明显提高 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ 的表面交换系数和体扩散系数，而 Co 位掺杂如 Fe 掺杂会降低氧传输性能。元素掺杂对电化学性能的影响很复杂，不同的掺杂元素的影响规律通常是不同的。

参考文献:

[1] TORRES-GARIBAY C, KOVAR D, MANTHIRAM A. $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (Ln=La and Nd; y=0 and 0.5) cathodes with thin yttria-stabilized zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2009, 187: 480–486.

[2] YAMAGUCHI Y, SUMI H, SHIMADA H, et al. Low-temperature fabrication of (Ba,Sr)(Co,Fe)O_3 cathode by the reactive sintering method[J]. J Ceram Soc Jpn, 2019, 127: 485–490.

[3] GIANNICI F, CHIARA A, CANU G, et al. Interface solid-state reactions in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ and $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_3$ Disclosed by X-ray Microspectroscopy[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2: 3204–3210.

[4] WANG C C, DARVISH, S, CHEN, K F et al. Combined Cr and S poisoning of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ (LSM) cathode of solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2019, 312: 202–212.

[5] OHZEKI T, HASHIMOTO T, SHOZUGAWA K, et al. Preparation of $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ single phase and characterization of their phase transition behaviors[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(39–40): 1771–1782.

[6] DING H, XUE X. $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrolyte-based solid oxide fuel cells with cobalt-free $PrBaFe_2O_{5+\delta}$ layered perovskite cathode[J]. J Power Sources, 2010, 195(20): 7038–7041.

[7] WANG L, XIE P, BIAN L, et al. Performance of Ca-doped $GdBa_{1-x}Ca_xFe_2O_{5+\delta}$ (x=0, 0.1) as cathode materials for IT-SOFC application[J]. Catal Today, 2018, 318: 132–136.

[8] TARANCóN A, SKINNER S J, CHATER R J, et al. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem, 2007, 17: 3175–3181.

[9] GONG Y, WANG R, BANNER J, et al. Improved tolerance of lanthanum nickelate ($La_2NiO_{4+\delta}$) cathodes to chromium poisoning under current load in solid oxide fuel cells[J]. J O Materiomics, 2019, 71(11): 3848–3858.

[10] HUAN D, WANG Z, WANG Z, et al. High-performanced cathode with a two-layered R-P structure for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(7): 4592–4599.

[11] RAUTAMA E-L, KARPPINEN M. R-site varied series of $RBaCo_2O_{5.5}$ ($R_2Ba_2Co_4O_{11}$) compounds with precisely controlled oxygen content[J]. J Solid State Chem, 2010, 183(5): 1102–1107.

[12] LIU S, ZHANG W, LI Y, et al. $REBaCo_2O_{5+\delta}$ (RE = Pr, Nd, and Gd) as promising oxygen electrodes for intermediate-temperature solid oxide electrolysis cells[J]. RSC Adv, 2017, 7(27): 16332–16340.

[13] ZHU C J, LIU X M, YI C S, et al. High-performance $PrBaCo_2O_{5+\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2010, 195(11): 3504–3507.

[14] KIM J-H, MANTHIRAM A. Layered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: An overview and perspective[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(48): 24195–24210.

[15] CHAVEZ E, MUELLER M, MOGNI L, et al. Study of $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskites as new cathode material for IT-SOFC[J]. J Phys: Conf Ser, 2009, 167: 012043.

[16] WANG L, MERKLE R, MAIER J, et al. Oxygen tracer diffusion in dense $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ films[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(7): 071908.

[17] DOSHI R, RICHARDS V L, CARTER J D, et al. Development of solid-oxide fuel cells that operate at 500 ℃[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1273–1278.

[18] GAO Z, MOGNI L V, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9(5): 1602–1644.

[19] KIM G, WANG S, JACOBSON A J, et al. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $PrBaCo_2O_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations[J]. J Mater Chem, 2007, 17(24) 2500–2505.

[20] COX-GALHOTRA R A, HUQ A, HODGES J P, et al. An in-situ neutron diffraction study of the crystal structure of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ at high temperature and controlled oxygen partial pressure[J]. Solid State Ionics, 2013, 249–250: 34–40.

[21] DING H, XIE Y, XUE X. Electrochemical performance of $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode[J]. J Power Sources, 2011, 196(5): 2602–2607.

[22] ZHANG N, LI W Y, BERRY D, et al. A new insight into the oxygen reduction reaction on high performance cation-ordered PBCO perovskite as IT-SOFC cathode[J]. ECS Trans, 2017, 78(1): 643–653.

[23] CHAVEZ E, MUELLER M, MOGNI L. Study of $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskites as new cathode material for IT-SOFC[J]. J Phys: Conf Ser, 2009, 167: 012043.

[24] HUANG X, FENG J, ABDELLATIF H R S, et al. Electrochemical evaluation of double perovskite $PrBaCo_{2-x}Mn_xO_{5+\delta}$ (x=0, 0.5, 1) as promising cathodes for IT-SOFCs[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(18): 8962–8971.

[25] ZHAO L, HE B, LIN B, et al. High performance of proton-conducting solid oxide fuel cell with a layered $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode[J]. J Power Sources, 2009, 194(2): 835–837.

[26] JIANG L, LI F S, WEI T, et al. Evaluation of $Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ (x = 0–0.30) as cathode materials for solid-oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2014, 133: 364–372.

[27] ZHAO L, NIAN Q, HE B, et al. Novel layered perovskite oxide $PrBaCuCoO_{5+\delta}$ as a potential cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(2): 453–456.

[28] LIM C, JUN A, JO H, et al. Influence of Ca-doping in layered perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ on the phase transition and cathodic performance of a solid oxide fuel cell[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(17): 6479–6486.

[29] FU D, JIN F, HE T, A site calcium-doped $Pr_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ double perovskite as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2016, 313, 134–141.

[30] STEVENSON J, HASINSKA W, CANFIELD N. Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147: 3213–3218.

[31] ZHOU Q, WANG W, WEI T. $LaBaCuFeO_{5-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ as composite cathode for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2012, 38: 1529–1532.

[32] KIM J H, CASSIDY M, IRVINE J T S, et al. Advanced electrochemical properties of $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ (Ln=Pr, Sm, and Gd) as cathode materials for IT-SOFC[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(6): B682–B689.

[33] ZHANG K, GE L, RAN R, et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs[J]. Acta Mater, 2008, 56(17): 4876–4889.

[34] LI X, JIANG X, XU H, et al. Scandium-doped $PrBaCo_{2-x}Sc_xO_{6-\delta}$ oxides as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(27): 12035–12042.

[35] ZHAO H L, ZHENG Y, YANG C Y, et al. Electrochemical performance of $Pr_{1-x}Y_xBaCo_2O_{5+\delta}$ layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(36): 16365–16372.

[36] PARK S, CHOI S, KIM J, et al. Strontium doping effect on high-performance $PrBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ as a cathode material for IT-SOFCs[J]. ECS Electrochem Lett, 2012, 1(5): F29–F32.

[37] ZHU C, LIU X, YI C, et al. Electrochemical performance of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode[J]. J Power Sources, 2008, 185(1): 193–196.

[38] KIM J-H, PRADO F, MANTHIRAM A. Characterization of $GdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ ($0 \leqslant x \leqslant 1.0$) double perovskites as cathodes for solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(10): B1023–B1028.

[39] KIM J-H, MANTHIRAM A. $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(4): B385–B390.

[40] ANDERSON P S, KIRK C A, KNUDSEN J, et al. Structural characterisation of $REBaCo_2O_{6-\delta}$ phases (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho)[J]. Solid State Sci, 2005, 7(10): 1149–1156.

[41] PANG S L, WANG W Z, SU Y J, et al. Synergistic effect of A-site cation ordered-disordered perovskite as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(7): F775–F780.

[42] ZHAO F, WANG S W, BRINKMAN K, et al. Layered peroyskite $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ as high performance cathode for solid oxide fuel cells using oxide proton-conducting electrolyte[J]. J Power Sources, 2010, 195(17): 5468–5473.

[43] DING H P, XUE X J, $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ layered perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(11): 3812–3816.

[44] LU S Q, LONG G H, MENG X W, et al. $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+x}$ as cathode material based on LSGM and GDC electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5914–5919.

[45] ZOU J, PARK J, KWAK B, et al. Effect of Fe doping on $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2012, 206: 112–119.

[46] ZHAO L, SHEN J C, HE B B, et al. Synthesis, characterization and evaluation of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(5): 3658–3665.

[47] KAMMER K. Studies of Fe–Co based perovskite cathodes with different A-site cations[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(11–12): 1047–1051.

[48] YOO C-Y, JOO J H, LEE H J, et al. The effects of Fe-substitution on the crystal structure and oxygen permeability of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$[J]. Mater Lett, 2013, 108: 65–68.

[49] SUNTSOV A Y, LEONIDOV I A, PATRAKEEV M V, et al. Defect formation in double perovskites $PrBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ at elevated temperatures[J]. Solid State Ionics, 2015, 274: 17–23.

[50] CHE X L, SHEN Y, LI H, et al. Assessment of $LnBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+\delta}$ (Ln=Pr, Nd, and Sm) double-perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 222: 288–293.

[51] JIN F J, SHEN Y, WANG R, et al. Double-perovskite $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate- temperature solid-oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 234: 244–251.

[52] JIN F, LI J, WANG Y, et al. Evaluation of Fe and Mn co-doped layered perovskite $PrBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Mn_{1/2}O_{5+\delta}$ as a novel cathode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22489–22496.

[53] XIE Y, SHI N, HUAN D, et al. A stable and efficient cathode for fluorine-containing proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(19): 3423–3430.

[54] CLEMENS O, KUHN M, HABERKORN R. Synthesis and characterization of the $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ system and the fluorinated phases $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-x}F_x$[J]. J Solid State Chem, 2011, 18 (11): 2870–2876.

[55] ZHU J, LIU G, LIU Z, et al. Unprecedented perovskite oxyfluoride membranes with high-efficiency oxygen ion transport paths for low-temperature oxygen permeation[J]. Adv Mater, 2016, 28(18): 3511–3515.

[56] ZHANG Z, ZHU Y, ZHONG Y, et al. Anion doping: A new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(17): 1700242.

[57] WAN Y, XING Y, LI Y, et al. Thermal cycling durability improved by doping fluorine to $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ as oxygen reduction reaction electrocatalyst in intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2018, 402: 363–372.