

可逆固体氧化物电池氧电极材料氧表面交换系数测定及研究进展

陈 婷¹, 刘 魁¹, 郑国柱¹, 张广君¹, 庄子辰¹, 凌意瀚², 王绍荣¹

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 可再生能源储能与燃料电池发电是目前中国双碳背景下最重要的发展方向。可逆固体氧化物电池(RSOCs)是极具前景的能源存储与转化装置, 具有能量转化效率高、排放低等优点。通常氧电极(正极)材料的极化阻抗大、氧还原/氧析出反应慢, 影响了 RSOCs 的性能, 而氧表面交换系数(k)被认为是限制氧还原/析出反应的最关键因素之一。本文总结了目前国内外 k 值测定方法的种类、原理及其优缺点, 并重点介绍了利用光透射弛豫方法测量 k 值的原理、优势及应用进展。同时分析总结了缺陷化学、表面化学、晶向、晶粒尺寸和晶界、结晶度等因素对 k 值以及氧电极催化活性的影响。最后对未来的研究方向提出了若干建议。

关键词: 可逆固体氧化物电池; 薄膜氧电极; 氧还原/氧析出反应; 氧表面交换; 光透射弛豫

中图分类号: TM911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2727-12

网络出版时间: 2023-08-09



Research Process on Determination of Oxygen Surface Exchange Coefficient for Oxygen Electrode Materials of Reversible Solid Oxide Cells

CHEN Ting¹, LIU Kui¹, ZHENG Guozhu¹, ZHANG Guangjun¹, ZHUANG Zichen¹, LIN Yihang², WANG Shaorong¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Energy storage and fuel cell power generation are the most important development directions for realizing the carbon neutrality goal in China. Reversible solid oxide cells (i.e., RSOCs) are promising electrochemical energy conversion devices with a high efficiency and a low emission. The polarization resistance of oxygen electrode is large, and oxygen reduction/evolution reaction (ORR/OER) is sluggish. A lower oxygen exchange rate is considered as a main rate limiting step in reactions of RSOCs, restricting the efficiency and performance. This review summarized various techniques for characterizing the oxygen surface exchange coefficient (k), and introduced the working principle, merits and research progress of optical transmission relaxation approach. Also, this review discussed the factors like defect chemistry, surface chemistry, orientation, grain boundary/grain size and the crystallinity on the oxygen exchange kinetics and catalytic activity of oxygen electrode, and gave some advices for the future research.

Keywords: reversible solid oxide cells; thin film oxygen electrode; oxygen reduction/evolution reaction; oxygen surface exchange; optical transmission relaxation

能源危机和环境污染问题已成为人们目前主要关注的两大难题, 在此背景下提出了双碳目标作为可持续发展的里程碑。因此, 有必要开发一种可以高效率进行能量转化和储存的装置, 帮助提高可再生能源在能源结构中的占比。固体氧化物燃料电池(SOFCs)能够将燃料和氧化剂中的化学能直接转化

为电能和热能, 具有高效、环保、噪音低和燃料适用性广等优点, 是最有前途的先进能量转换技术之一^[1]。其逆过程固体氧化物电解池(SOECs)又能利用多余的废热能、太阳能、风能进行高温水蒸气电解制备纯氢而储能。在新型电力系统中, 不管是在电源侧、电网侧, 还是负荷侧, 可逆固体氧化物电池

收稿日期: 2023-04-27。 修订日期: 2023-06-03。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52202334)。

第一作者: 陈 婷(1989—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 王绍荣(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-27. Revised date: 2023-06-03.

First author: CHEN Ting (1989—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: chenting@cumt.edu.cn

Correspondent author: WANG Shaorong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: srwang@cumt.edu.cn

(RSOCs)都可承担填谷发电、调峰储能、应急发电等重要作用^[2], 在能源利用领域具有广泛的应用前景。影响 RSOCs 电化学性能的最关键因素之一是其氧电极材料的性能, 特别是对于中低温工作的电池, 氧电极的氧表面交换活化能较高(氧电极活化能大于 110 kJ/mol), 随着温度的降低氧表面交换速率变慢, 电极催化活性变低, 极大地限制了 RSOCs 的性能^[3]。因此, 需要更加深入理解氧还原/氧析出反应(ORR/OER)的速率控制步骤, 明确影响氧表面交换速率的关键因素, 才能更好地设计出高效稳定的氧电极材料。

1 RSOCs 氧电极材料

1.1 常用氧化物及其缺陷

可逆固体氧化物电池由氢电极、电解质和氧电极 3 部分组成。氢电极常用 Ni 和 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)构成的金属陶瓷体系, 电解质常用 YSZ 等。氧电极材料的结构类型主要可以分为 $ABO_{3-\delta}$ 钙钛矿型, A_2BO_6 双钙钛矿型, 和 Ruddlesden-Popper (RP) 结构的 $A_2BO_{4+\delta}$ 型复合氧化物。最常用的是 $ABO_{3-\delta}$ 钙钛矿型, 其中 A 位通常为低价、半径较大的碱土金属或者镧系金属离子, B 位通常为高价、半径较小的过渡金属离子, 氧空位缺陷随机地分布在亚稳态晶格氧上。最常用的氧电极材料有钙钛矿结构的 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)^[4], $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC)^[5], $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF)^[6]和 $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (STF)^[7]等, 双钙钛矿结构的 $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (NBSCF)^[8]和 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (PBSCF)^[9]等。Ruddlesden-Popper ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $n \geq 1$)化合物的晶体结构主要由钙钛矿和 1 层 AO 岩石层交替组成, 能够在四方相中引入间隙氧, 其中最常见类型就是 $n=1$ 时的 K_2NiF_4 结构[如 $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln=La, Nd, Pr$)], 该类型氧化物表现出较高的氧离子和电子导电性^[10]。

根据 Kröger-Vink 缺陷化学命名法, 一般有 4 种带电缺陷, 包括氧空位($V_O^{\bullet\bullet}$)、间隙氧($O_i^{\bullet\bullet}$)、正电荷的电子空穴($h^\cdot$)和负电荷的电子($e^\cdot$)。通常氧空位或者间隙氧, 电子或者空穴可以通过合适的掺杂产生, 以提高氧化物的离子或者电子电导率。比如通过在氧化物的 A 位掺入低价态的金属离子, 掺杂的氧化物为了保持电中性, 其晶格中会引入氧空位, 离子缺陷浓度和电子缺陷浓度发生相应的变化, 进而提高氧化物的离子或电子导电率及表面催化活性。

离子和电子缺陷的迁移率直接关系到材料的传输性质, 进而影响氧还原/析出反应过程的快慢和氧

电极的催化活性, 其中最关键的因素是其氧表面交换速率和体相扩散速率。

1.2 薄膜氧电极及优势

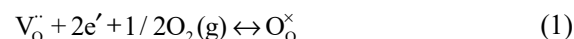
薄膜目前已经被广泛用于固体氧化物燃料电池/电解池的电极或者电解质材料的研究中, 多采用外延生长方法制备。制备薄膜的方法有多种, 比如脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)、原子层沉积(ALD)、化学沉积(CVD)和喷雾热解等^[11]。采用 PLD 法制备的多组分薄膜材料具有可精确控制的化学计量配比、无有机物残留、可在反应气氛中成膜等优点, 因此常用于基础研究中^[12-13]。采用 PLD 技术制备的致密薄膜具有微结构和表面积可控、扩散路径短等特点, 是研究材料本征性质的理想模型, 包括混合离子电子传导特性、氧扩散和氧交换等^[14]。通过采用适宜的单晶衬底和控制薄膜生长条件来制备外延生长或异质结薄膜。比如采用阻抗谱测试技术分析薄膜电极的电化学阻抗谱。当薄膜的厚度远小于特征长度时, 氧化还原反应的速率控制步骤主要为氧表面交换动力学^[15]。对于体相材料, 受到氧扩散和氧表面交换 2 方面的影响, 而采用薄膜材料研究氧还原/氧析出过程可以几乎不考虑扩散过程的影响, 能更加深入地理解氧表面交换过程的关键影响因素。

2 氧表面交换系数的测定方法对比

2.1 氧表面交换系数的定义

氧还原/氧析出反应(ORR/OER)的氧表面交换过程有 2 种路径, 一种是表面反应过程, 另一种是体相传输过程。体相传输路径包括氧在氧电极表面的吸附/脱附、解离/缔合, 在整个氧电极中进行氧的进入/脱出, 发生电荷转移, 然后氧离子从氧电极扩散到电解质。表面反应途径不含体相扩散过程, 它的吸附/脱附发生在氧电极或者电解质表面, 氧的进入/脱出和电荷转移发生在氧电极、气体和电解质的三相界面处。

ORR/OER 整体的反应式为:



氧还原/氧析出过程的 3 个基元反应式为:

1) 吸附/脱附, 解离/缔合



2) 电荷转移, 氧的进入/脱出



3) 扩散



化学氧表面交换系数就表示上面的反应过程的步骤 1 和步骤 2。材料的特征长度可以定义为:

$$L_c = D/k$$

式中: k 为氧表面交换系数, 单位为 cm/s , 与材料的温度和氧分压有关; D 为扩散系数, 单位为 cm^2/s , 也与温度和氧分压有关。设样品的厚度为 l , 当其相对较厚时, 即 $l/L_c > 100$ 时, 体相扩散也是 ORR/OER 的速率控制步骤的关键因素。当电极非常薄, 只有几个纳米或者表面面积较大时, 即 $l/L_c < 100$ 时, 氧表面交换过程将变成主要的速率控制步骤^[16-17]。

2.2 氧表面交换系数的分类

氧表面交换系数的类型根据内部反应机理大致可分为 3 种, 包括同位素示踪交换系数(k^*)、电荷测定的表面交换系数(k_q)和化学表面交换系数(k_{chem})。 k_{chem} 通常是由氧化学计量的变化而得出, 取决于化学实验过程中氧空位和电子的双向扩散, 材料内部有化学反应, 内在驱动力是化学势梯度。它主要通过改变样品所处的环境氧分压或者温度等条件, 使样品和环境之间产生一定的氧化学势差。示踪元素交换是指示踪元素在某材料中持续扩散达到化学平衡, 它的氧化学计量和电子浓度不发生变化, k^* 只与氧空位的扩散有关, 它的驱动力是示踪剂在固体相的扩散。测量示踪剂交换最常见的技术是同位素交换深度剖析法, 比如将致密的陶瓷样品放置在示踪剂气氛中反应一定的时间, 然后对示踪剂在体相中的分布做深度剖析或者线性扫描, 测量过程中样品与环境的氧化学势始终处于平衡状态。电化学交流阻抗实验可以用来测量 k_q , 在特定测量条件下, 电子载流子被屏蔽, 但离子电流允许通过。 k_q 的内在驱动力是电位(电势)梯度, 它主要取决于晶格氧的总浓度(氧体积浓度)。由于反应动力学的本质不同, 不能直接进行对比, 但可以通过热力学因子 ω_0 进行换算, 该换算因子已经被 Weppner^[18]和 Lane^[19]等推导得出, 表示为:

$$\omega_0 = \frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_0}{\partial \ln c_0} \quad (5)$$

$$\omega_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln p_{\text{O}_2}}{\partial \ln c_0} \quad (6)$$

式中: μ_0 为指氧化学势; c_0 为指材料中氧的体积浓度。不同类型的 k 数值之间可表示为如下关系:

$$k_{\text{chem}} = k^* \omega_0 \quad (7)$$

$$k_{\text{chem}} = k_q \omega_0 \quad (8)$$

尽管 k^* , k_q 和 k_{chem} 存在如上关系, 不同材料的热力学因子 ω_0 是不一样的, 并与温度和氧分压有关。

2.3 氧表面交换系数测定方法介绍

不同类型的氧表面交换系数可采用不同的测试技术测得。在过去几十年间, 科研人员根据不同的需求开发了多种氧表面交换系数测定技术和设备, 包括非原位、原位表征。例如可以测定 k_q 的电化学交流阻抗谱技术、测定 k^* 的同位素交换技术和测定 k_{chem} 的电导率弛豫技术等。下文分别介绍各个测量氧表面交换系数方法的基本原理、对样品的要求、以及测量系数的准确性等。最后将重点介绍光透射弛豫技术的工作原理, 发展历程及其应用与拓展。

2.3.1 电化学交流阻抗谱法 电化学交流阻抗谱法是一种非常有效的测量氧表面交换系数的方法。ORR/OER 的每一个基元反应都对应着特定的反应时间常数, 因此可以采用电化学交流阻抗谱法分析各个基元反应过程对整个电极反应阻抗的贡献。当表面反应过程采用线性动力学表征时, 其动力学常数即表面交换系数。材料的面比电阻可直接通过交流阻抗谱测得。电荷决定的氧表面交换系数根据电极的面比电阻 R_s ^[20-21], 可由如下公式计算而得:

$$k_q = \frac{k_B T}{4e^2 R_s c_0} \quad (9)$$

其中: k_B 为 Boltzmann 常数; e 为电子电荷量; T 为温度; c_0 为氧的体积浓度。该方法要求样品有固定的比表面积、且氧表面交换动力学为速控步骤, 适用于薄膜和固体电极的测定。采用交流阻抗谱法测量样品的温度范围较宽, 可实现原位、持续的测量, 是目前研究物质传输特性的最普遍手段之一。但是该样品电极的表面通常需要涂敷或者溅射金属电极, 比如 Pt、Au、Ag 等, 作为电流收集层(以下简称收电层)。有研究表明金属收电层可能会提高或者抑制样品电极的氧表面交换^[22], 影响了该方法测量结果的准确性。

2.3.2 同位素交换法(IEDP) 材料表面的氧交换系数(k^*)和体相内氧扩散系数(D^*)可采用同位素交换法测量 ^{18}O 在固体氧化物物中的传输行为及扩散曲线而得。测量的体系中不发生物理或者化学变化, 只是同位素 ^{18}O 和 ^{16}O 在材料中的重新分配过程。实验时, 先将致密的固体样品抛光, 再放置于普通同位素气氛 $^{16}\text{O}_2$ 中, 保持温度和氧分压不变, 使样品达到平衡; 随后将气氛更换为示踪元素 $^{18}\text{O}_2$ 并使样品反应足够长的时间。将样品淬火后, 采用二次离子质谱仪(SIMS)来分析示踪剂 ^{18}O 的分布曲线。最后根据 Fick 第二定律将测试数据按照非线性最小二乘法(NLLS)进行拟合, 就能通过如下公式得出

D^* 和 $k^{*[23]}$ 。

$$C'(x,t) = \frac{C(x,t) - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right] - \frac{\exp(hx + h^2 D^* t) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t}\right)}{2\sqrt{D^*t}} \quad (10)$$

式中: $C'(x,t)$ 为归一化的 ^{18}O 浓度; $C(x,t)$ 为 t 时刻的 ^{18}O 浓度, C_{bg} 为 ^{18}O 初始背景浓度, C_g 为 ^{18}O 气氛的目标浓度, h 为 k^*/D^* 。该方法适用于致密固体(确保能防止快速气相或者表面扩散到样品其它部分)样品的测定, 测试过程简单, 可以精确地测得 k^* , 同时还可拟合得出 D^* 。但是该方法只能进行非原位测试, 且 1 个样品只能测试 1 个温度点的氧交换和氧扩散系数, 因而需要大量的时间和样品去获得各个温度或者其它条件下的数据。该测试方法价格较贵、经济性和测试效率不佳, 因此国内应用该方法测量 k^* 的报道很少。

2.3.3 原位等温同位素交换法 等温同位素交换法是测量在某个氧同位素比例下达到另外一种平衡气体组分的状态, 可以原位测量纳米级粉体和体相样品的 k^* , 解决了上述 IEDP 的非原位测量和要求致密样品的缺点。可根据 Crank 在球体表面蒸发的扩散解决办法来拟合出 $k^{*[24]}$ 。

由于扩散发生在粉末样品中, 一般要求模型球体的颗粒尺寸 a 要远小于特征长度 L_c ($a < L_c/100$), 这时 k 可以从式(10)拟合得出。虽然该方法能实现原位测量, 但其需要大量的样品确保有显著的气体组成变化, 限制了它的广泛应用。

2.3.4 电导率弛豫法(ECR) 除了上述 3 种方法测得的 k_q 和 k^* , 其它方法测得的都属于化学氧表面交换系数 k_{chem} 。电导率弛豫法(ECR)是通过改变样品所处的环境的氧分压或温度等条件, 研究混合导体样品中非化学计量 δ 的变化所导致的电导率的变化。比如针对只考虑表面效应的平面几何尺寸样品, 当低氧分压向高氧分压气氛快速切换时, 样品和气氛间会出现氧的化学势差, 氧空位浓度发生变化, 相应的电子空穴也会发生改变, 因而电导率也会发生变化。根据 Fick 第二定律可拟合计算得出 D_{chem} 和 $k_{chem}^{[25]}$: 当氧传输性质的速率控制步骤为氧表面交换时, 计算公式可以简化为:

$$f(t) = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp\left(-\frac{tk_i}{l}\right) \quad (11)$$

每个 k_{chem} 对应不同基元反应路径的氧表面交换速率。当离子电导率比电子电导率小很多时, 电荷载流子在材料中的传输主要依赖于氧离子的迁

移。通常电导率的平衡测试可以用直流四端子方法测量。采用电导弛豫法可以实现原位和持续性地测量 k , 氧还原和氧析出的可逆过程的 k 也可表征。该方法是目前用于测量 k 的最广泛的方法, 对装置要求简单。中国科学技术大学夏长荣教授团队利用 ECR 在单相和复相材料的 k 的表征及电极反应过程等方面做了大量深入的研究^[26]。该方法也需要在样品的表面涂覆金属电极或者收电层, 材料本征特性的表征可能存在一定的偏差。

2.3.5 氧渗透法 氧渗透法可用来测量致密陶瓷薄膜的氧渗透性, 当膜的两边存在一定的氧分压差时, 氧气就会从高氧分压端向低氧分压端渗透, 从而实现氧气和其它气体的分离。它是基于一维有限元法对整个样品的平均透过率进行数学分析, 拟合可得出自扩散系数 D_{chem} 和 k_{chem} 。当薄膜的厚度足够薄($l/L_c < 100$)时, 氧表面交换动力学为氧渗透反应的主要限速步骤。比如当达到化学平衡时, 利用氧气通过气固界面的化学势降可计算出 $k_{chem}^{[27-28]}$ 。

采用这种方法只能测得超薄陶瓷薄膜的 k_{chem} , 可实现原位分析, 样品表面也无需涂覆金属电极, 适合在 500 °C 以下的工作温度, 但存在高温密封的难点。

2.3.6 质量弛豫法 质量弛豫法测量 k 值的原理是通过改变样品的氧分压获取质量变化的弛豫曲线^[29], 质量的变化与氧的化学计量比呈正比关系, 因此根据 Fick 第二定律, 利用上述电导率弛豫式(11), 将电导率换成样品的质量, 就可拟合得出 D_{chem} 和 k_{chem} 。采用该方法能够原位地测量氧表面交换, 无需外加金属电极, 但是需要样品在改变氧分压条件时具有可测量的质量变化, 如果采用常规的微量天平就需要用大量的样品来进行测量, 而精细天平的价格非常昂贵。

2.3.7 应力弛豫法 Moreno 等^[30]报道了一种独特的化学应力弛豫方法来测量 k_{chem} , 它是利用时间分辨 X 射线衍射来探测固-固薄膜异质界面氧表面交换动力学, 通过突然改变氧化物薄膜样品所处环境的氧分压, 改变样品的氧的化学计量, 观察由此而带来的薄膜样品细微的晶格变化(即化学膨胀)。通过利用电导率弛豫法的式(11), 将电导率替换成等温化学应力的数值, 即可拟合得出 k_{chem} 。采用该方法可以原位地、无需接触样品而连续地测量 k_{chem} , 但由于衬底和薄膜之间的耦合作用, 会影响薄膜应力数值的准确性, 因此该方法只适用于特定的几种氧化物材料之间的结合来测量应力变化。

2.3.8 曲率弛豫法 Sheldon 等^[31]和 Yang 等^[32]针对薄膜材料开发了曲率弛豫法来测量 k 。该方法主要是利用薄膜的应力或者具体的曲率变化来拟合 k_{chem} ，通过将薄膜限制在无变化的、且力学-化学无反应的衬底上，当改变样品的氧分压时，它的化学膨胀、应力和曲率的变化与氧的化学计量的改变量成线性关系。残余应力一般可以改变氧空位浓度或者电子的浓度，因此一般需要能够持续测量样品的应力。当薄膜的厚度远小于衬底时(小于 1/1 000)，薄膜应力(λ)和双层曲率(κ)呈一定关系，基于电导率弛豫法中采用的式(11)，把电导率替换成曲率的数值即可拟合得出薄膜力学-化学耦合的 k_{chem} 。采用曲率弛豫法可以原位地、非接触地和连续地测量薄膜样品的 k_{chem} ，但需要薄膜样品有力学-化学的耦合作用。

2.3.9 光透射弛豫方法

1) 原理

光透射弛豫(OTR)技术是通过改变薄膜样品所处环境的氧分压，探测它的单色准直光强度的变化，氧分压的变化最终会引起薄膜样品的氧空位/空穴/电子浓度的变化，根据 Fick 第二定律可以计算拟合出 k_{chem} 。该方法要求薄膜在不同氧分压状态下显示出不同的颜色，因此能表现出不同光吸收系数。目前该方法已经被证实可应用于 $(\text{Ce,Pr})\text{O}_{2-\delta}$ ， $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ， $\text{SrTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 等薄膜氧化物材料中^[33-34]。根据 Beer-Lambert 定律，比如 Pr^{4+} 或者 Fe^{4+} 的光吸收率正比于吸收物质的浓度。由于薄膜单色光强度衰减与特定波长的光吸收系数(α)和厚度呈指数关系，可得到如下公式：

$$\frac{I}{I_i} = e^{-\alpha L} \quad (12)$$

其中： I 为光强度； I_i 为入射光强度； L 为薄膜厚度。透射光强的变化可转化为光吸收系数的变化，并与

薄膜中 Pr^{4+} 或者 Fe^{4+} 和氧的浓度联系起来。当薄膜的厚度在特征长度以下时，薄膜的氧表面交换动力学将成为控制 ORR/OER 的关键因素。由于薄膜主要受氧表面交换动力学的控制，不受扩散过程的影响，光吸收的 Fe^{4+} 或者 Pr^{4+} 的浓度随氧分压快速变化的弛豫变化曲线可用如下模型公式表示：

$$\frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_f} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (13)$$

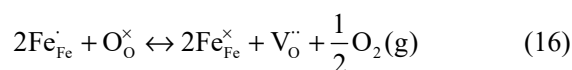
其中： A_0 、 A_t 和 A_f 分别是初始时刻、任意时刻和最后时刻的吸光物质的吸光度，将其转化为透射光强度，该公式可替换成：

$$\frac{\ln I_0 - \ln I_t}{\ln I_0 - \ln I_f} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (14)$$

$$k_{\text{chem}} = \frac{L}{\tau} \quad (15)$$

其中： I_0 为初始时刻的透射光强度； I_f 为结束时刻的透射光强度； I_t 为 t 时的透射光强度； L 为薄膜厚度；根据光吸收弛豫曲线，可拟合出时间常数 τ ；再通过确定薄膜的厚度，便可计算出 k_{chem} 。

光透射弛豫装置示意图如图 1 左所示，马弗炉中间的蓝色部分为光透过窗口，以 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 为例，在氧化条件下，Fe 在 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的价态是在 Fe^{4+} 和 Fe^{3+} 之间，它的氧还原/氧析出反应可表示为如下方程：



该模型为非稀释 Fe 的 SrTiO_3 - $\text{SrFeO}_{2.5}$ 固溶体，当氧分压发生改变时，Fe 的价态会在氧化态 Fe^{4+} (棕色)和还原态 Fe^{3+} (透明色)之间发生变化(图 2)。 Fe^{4+} 在 2.8 eV (443 nm)附近的光吸收率最强^[35]，根据 Beer-Lambert 定律，其光吸收率正比于 Fe^{4+} 的浓度，而氧化的 Fe^{4+} 浓度与氧浓度的改变有关，薄膜颜色的变化速率即氧表面交换的速率。

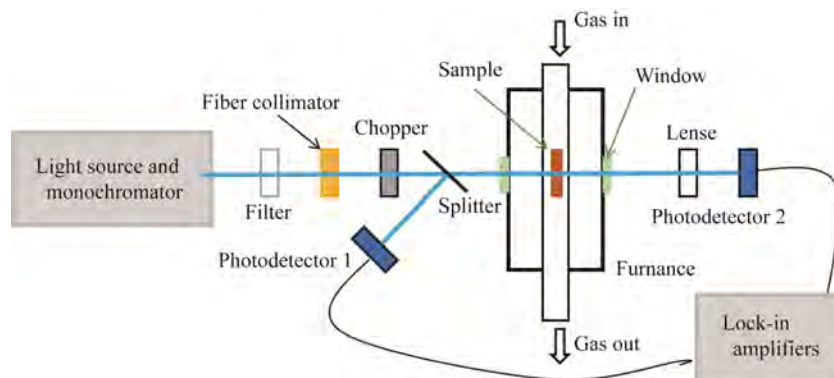
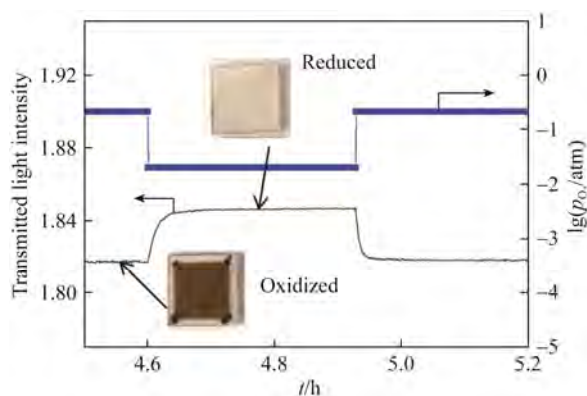


图 1 光透射弛豫装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of *in situ* OTR set-up



1 atm=101 325 Pa.

图2 透射光强度随氧分压的变化

Fig. 2 Transmitted light intensity vs oxygen partial pressure

2) 发展历程与应用

光透射弛豫法最先是由德国马普固体所 Joachim Maier 教授课题组于 1997 年提出的原位光吸收法, 用来测量 SrTiO_3 中氧的吸附浓度随 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值的变化, 以精确测量局部氧浓度^[36], 该方法可以探测由扩散控制的动力学, 由表面化学控制的动力学和由内部界面传输控制的动力学等各个条件的氧交换。同时他们还发现了 SrTiO_3 样品在水结合的过程中出现了非单一动力学的变化过程, 水的移动包含了 H^+ 和 O^{2-} 的耦合传输^[37]。之后分别采用光吸收谱法和同位素交换法来表征 Fe 掺杂的 SrTiO_3 的单晶氧化物的化学氧表面交换常数^[38]。

美国麻省理工学院 Harry L. Tuller 教授课题组 2013 年将该原位光吸收弛豫方法拓展到 Pr 掺杂的 CeO_2 上。通过探测光吸收中心 Pr^{4+} 的浓度, 可以得出它的光吸收系数, 最后拟合得到氧表面交换速率; 他们发现薄膜的氧还原焓明显小于体相, 薄膜模型的缺陷热动力学和体相存在较大的差异。该课题组还提出了将光吸收法和电化学阻抗谱法相结合, 实现在同一个样品上同时表征光的吸收系数^[39]。

Zhao 等^[33]在日本九州大学组装了新的光吸收装置(光透射弛豫装置), 他们以 $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (PCO10) 薄膜为模型, 研究发现 Si 会对 PCO10 薄膜产生致命性的毒化, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$ 键, 致使光透射速率衰减将近 20 倍。但采用 La_2O_3 或者 Sm_2O_3 对 PCO10 表面进行修饰后, 可生成硅酸铈氧化物层, 形成的 $\text{La}-\text{O}-\text{Si}$ 键有助于恢复到初始的氧表面交换能力。而对于 $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) 薄膜, 则反而会促进它的 Sr 偏析过程, 更加阻塞它的氧表面交换过程。Perry 等^[22]以 STF35 薄膜为研究对象, 实现了光透射弛豫法和交流阻抗谱测试法在同一个

样品上的结合, 测得的氧表面交换系数分别为 k_{chem} 和 k_q , 它们之间通过热力学因子换算, 结果表明存在一定的差距。采用交流阻抗谱测试法, 表面需要涂 Pt 或者 Ag 作为收电层, 在一定程度上促进了薄膜样品的氧表面交换, 但对于长期稳定性测试, 该金属层可能会导致氧表面交换速率的衰减。

Chen 等^[34]继续采用该光透射弛豫法研究了材料微结构(晶粒尺寸、晶界)、晶向、结晶度以及表面化学对薄膜氧表面交换动力学的影响。同时拓展了该光透射弛豫方法的应用范围, 将该方法拓展应用在 $\text{SrTi}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STC35) 和 Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{Sr}_2\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{4\pm\delta}$ (RP-STF35) 材料上, 这些氧化物在氧化和还原反应中光吸收率相差最大的吸光度对应的波长分别在 460 nm 和 442 nm 附近。Skiba 等^[40]也结合 OTR 和电化学交流阻抗谱(EIS)方法, 应用于 STF35 薄膜 k 值的同样品同时的测定, 研究发现采用 2 种方法测得的 k 基本一致, 但 OTR 方法由于光信号较低时的噪声较大, 存在一定的不确定性。OTR 方法可以用来测定高电阻的薄膜, 同时 OTR 表面不需要涂金属收电层, 能更加准确地测地物质本征的氧表面的交换系数。

2.4 各种方法的优缺点对比

表 1 总结了多种测量氧表面交换系数的方法、原理以及各个方法的优缺点, 包括 1 种测量 k_q 的方法、2 种测量 k^* 的方法以及 6 种测量 k_{chem} 的方法。每种方法对样品的制备要求各有不同, 比如致密体相或致密薄膜。从效率上来说, 测量 k_q 和 k_{chem} 的方法都能实现原位或者连续的测量, 而测量 k^* 则需要较长的反应时间, 且 1 次只能测 1 个样品的 1 个温度点和 1 个条件的 k 值; 从应用范围上来说, 电导弛豫法和电化学阻抗谱应用最广泛, 可以实现对所有样品的测量, 但 2 种方法都需要在氧电极样品表面涂金属收电层, 该收电层会提高/抑制氧表面交换速率, 导致不能测得氧电极最原始表面的本征氧表面交换系数, 存在一定的偏差。而氧渗透法受高温密封性的限制、重量弛豫法需要大量的样品以表现出明显的重量变化; 应力弛豫法只能提供晶格随氧分压变化的信息, 氧电极薄膜与电解质之间的耦合也会影响薄膜晶格的变化; 双层薄膜曲率弛豫法无法区分薄膜不同区域的特性, 力学-化学耦合也会存在一定的影响。而光透射弛豫法虽然能够利用光的吸收率来测量本征的 k 值, 但是应用材料范围有限, 且氧分压气氛切换时间为 4 s, 如果某材料的氧表面交换速率过快, 测得的 k_{chem} 有一定的差异。今

表 1 不同种测量氧表面交换系数方法的总结

Table 1 Summary of different methods for determining the oxygen surface exchange coefficients

Methods	Type of k	Measurement	Advantages	Disadvantages	Reference
Electrochemical impedance spectroscopy	k_q	Area specific resistance (R_s)	No value limit for quantifying k and <i>in situ</i>	Requires current collector	[20–21]
Isotope exchange depth profiling	k^*	Depth profiling of diffused ^{18}O	Electrode-free	Time-consuming, <i>ex-situ</i> , expensive, non-continuous	[23]
Isothermal isotope exchange	k^*	Gas composition of an equilibrium in O_2 isotope ratios	Electrode-free	Requires noticeable gas composition change (via large samples)	[24]
Conductivity relaxation	k_{chem}	Continuously electrical conductivity with an equilibrium of $p(\text{O}_2)$ change	<i>In-situ</i>	Requires current collector (though not directly in the region probed)	[69]
Oxygen permeation	k_{chem}	Oxygen permeation ability across the sample under different T and $p(\text{O}_2)$	Electrode-free and <i>in-situ</i>	Gas sealing limits high temperature measurements	[27–28]
Gravimetric relaxation	k_{chem}	Weight change with a $p(\text{O}_2)$ change	Electrode-free, <i>in-situ</i>	Requires noticeable weight changes and therefore large sample masses	[29]
Strain relaxation	k_{chem}	Chemical expansion with a change of $p(\text{O}_2)$	Electrode-free and <i>in-situ</i>	Only provides information of lattice change	[30]
Curvature relaxation	k_{chem}	Bilayer curvature change with a change of $p(\text{O}_2)$	Electrode-free and <i>in-situ</i>	Cannot separate the behavior of different local parts of the films	[32]
Optical transmission relaxation	k_{chem}	Optical absorption change with a change of $p(\text{O}_2)$	Electrode-free and <i>in-situ</i>	Need optical sensitivity to a change in defect concentration	[39]

后的研究可以往拓展光透射弛豫法的应用范围、耦合其它氧表面交换测定方法，来探究影响氧表面交换系数的关键因素。

3 影响氧表面交换系数的因素

氧还原/氧析出反应(ORR/OER)过程包括氧的吸附/脱附，进入/脱出，氧离子缺陷形成(氧空位或者间隙氧)，以及电荷传输(电子或空穴)过程。因此，影响混合导体氧表面交换速率的因素包括各种带电物种(电子、空穴、氧空位、间隙氧)的浓度，各个基元反应步骤的反应焓，以及各价态离子通向或者穿过表面的迁移能。其关键速率控制步骤主要由材料的特性，表面微结构以及材料所处环境条件决定。如 Zhang 等^[41]发现了水分会导致 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF64)表面形成羟基和 Sr 偏析，极大地限制了表面的氧交换速率，减缓 ORR。为了设计出适合的氧电极材料，研究者们从以下几个方面对氧表面交换过程的本征机理做了深入研究。

3.1 缺陷化学

材料的缺陷化学可以提供很多有用的信息，帮助理解物质本身的电学和质量传输特性，比如氧空位、间隙氧、电子和空穴的浓度和迁移的能力，这些因素与材料中氧的化学计量比有关，也会影响其氧表面交换动力学。因此，研究氧电极材料的缺陷化学和电子结构对深入理解 ORR/OER 反应的氧表

面交换过程具有重要意义。

ABO₃ 型钙钛矿氧化物中的 A 位或 B 位通过被其它金属离子部分取代或全部取代，可以形成氧空位或者不同价态的 B 位离子。通过调整 A 位和 B 位金属离子的种类和比例，可以增加氧空位浓度，提高离子和电子导电性，增加钙钛矿氧化物的催化性能^[3]。一般来说，在 A 位或者 B 位掺杂低价离子，为了保持电中性会产生氧空位，氧空位在氧化物晶格中的扩散迁移会产生离子电导性，而电子在 B 位和 O²⁻之间的跳跃产生了电子电导性。Lee 等^[42]将实验和模拟结合，证明了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{4+\delta}$ (M=Co、Ni、Cu)氧化物的 O 2p 价态是控制表面催化活性的关键影响因素。Jacobs 等^[43]通过密度泛函理论(DFT)模拟分析筛选出了 2 145 种钙钛矿材料作为潜在的高活性、高稳定性的氧电极材料，同时将体相氧的 p 带中心与氧表面交换系数线性地联系在一起，最后选出 9 种未被报道，且氧表面交换系数高于 LSCF 的材料。他们还建议在 A 位掺杂少量的稀土元素，或者在 B 位引入一些氧化还原非活性元素，如 Zr、Hf、Nb、Ta、Y、Sc 或 Re，来提高材料的 k 。比如对 LSF64 氧化物的 B 位掺杂 Pt，会形成 Pt^{4+} ，引入更多的活性空位，增加表面的氧空位浓度，极大地提高其氧表面交换速率^[44]。Perry 等^[45]也发现 La 掺杂 STF 中随着 La 含量的增加，空穴和氧空位含量下降，而电子浓度和费米能级增加，导致氧表面交

换活化能的降低,表明氧空位的浓度和迁移率可以影响氧表面交换动力学。

3.2 表面化学

薄膜电极的表面化学对氧表面交换过程也至关重要,与体相化学不一样的是表面化学还需要考虑表面重构、空间电荷效应、点缺陷形成能、极性、偏析等因素^[46]。STF35 薄膜表面的 Sr 偏析会导致表面 SrO、SrCO₃ 和 Sr(OH)₂ 等物种富集,这些氧化物会极大地抑制电子从固相 STF 表面到氧吸附分子的传输,降低表面的氧空位浓度。而通过对 STF35 薄膜表面进行 HCl 刻蚀处理,去除表面过量的 Sr,便可提高其氧表面交换速率^[47]。而对于 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} (LSC82)薄膜, Mutoro 等^[48]发现用少量的第二相 Sr 氧化物对表面进行修饰,通过表面重构,可以提高其氧表面交换速率 1 个数量级,但是用 La 或 Co 修饰没有明显的效果。Rupp 等^[49]通过结合低能离子散射谱(LEIS)和电感耦合等离子体-质谱法发现制备的 LSC 薄膜已经存在表面 Sr 偏析,且表面重构非常快速,验证了 Sr 在 LSC 中的快速移动能力,高浓度的 c₀ 有助于加速氧表面交换。Tsvetkov 等^[50]通过采用氯化物水溶液(如 Hf⁴⁺)进行表面浸渍修饰,降低了表面的氧空位浓度,极大地提高了氧表面交换速率。还有研究者通过在钙钛矿材料表面部分修饰 RP 结构的 La₂NiO_{4+δ},形成异质界面,与全部覆盖修饰的和未修饰的薄膜电极对比,该方法提高了电极表面的氧空位浓度,表现出更快的氧表面交换^[51]。因此,表面修饰是提高氧表面交换动力学及降低薄膜电极催化性能衰减的一种有效方法。

Riedl 等^[52]发现在 LSF64 薄膜表面修饰 1 层 4~6 nm 的 Pt,在低氧分压(25 Pa)下氧表面交换速率比未加 Pt 的要快将近 74 倍,且衰减更慢。表明对于未修饰 Pt 层的 LSF64 薄膜电极,其 ORR 速率控制步骤是氧溶解过程,对于 Pt 修饰的 LSF64,其氧溶解发生在 Pt 上,并反应生成氧离子,Pt 可以极大地促进氧表面交换动力学。Ma 等^[53]以 PCO10 薄膜作为研究对象,采用曲率弛豫法和二次离子质谱法研究了 Pt 完全覆盖表面,部分覆盖和无 Pt 收电层样品的氧表面交换动力学,发现 Pt 完全覆盖和部分覆盖的 PCO10 薄膜表现出更快的氧表面交换,同时对比了其它文献中电化学阻抗谱法和电导弛豫法报道的 k_{chem} ,指出采用带 Pt 收电层所测得的氧表面交换需慎重并客观地比较,因为 Pt 会加速氧气进入或者脱出 PCO 薄膜氧电极,影响材料本征的氧表面交换速率。

3.3 晶向

薄膜材料的晶向也会影响氧表面交换的速率,进而影响 ORR 催化活性。单晶 La₂NiO_{4+δ} 薄膜沿 c 轴方向比垂直于 c 轴方向的氧表面交换速率快 2 个数量级^[54], (100)晶向的 LSCF 薄膜氧电极氧表面交换比(110)快^[55]。而 Gao 等^[56]发现外延生长的 LSCF 薄膜在(111)方向的固-气氧表面交换速率是(001)方向的 3 倍,但他们的反应机理和速率控制步骤都是电荷转移到双原子氧。DFT 模拟计算也推出氧空位的形成能和表面的吸附能是不一样的,受表面极性的影响,(111)表面有更多的活性反应位点。Waldow 等^[57]发现(111)晶向的 Ce_{0.99}Gd_{0.01}O_{1.995} 比(100)晶向的氧表面交换速率快将近 1 个数量级。Yang 等^[58]以 La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_{4-δ} (LSC214)为研究对象,发现(114)方向比(001)和(103)方向的 ORR 电催化活性高 2 个数量级,主要归功于(114)方向暴露的氧迁移通道和增加的氧空位浓度。Chen 等^[59]针对电解水的氧析出反应过程,通过调控 PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} 薄膜的质子耦合电子转移过程,也发现了晶向能够促进其氧析出活性,氧表面交换速率由大到小分别为:(100)、(110)、(111)。Chen 等^[60]也以 STF35 薄膜为研究对象,发现对高度结晶的氧化物,晶向对氧表面交换影响不大,主要是高温制备的薄膜表面存在 Sr 偏析,导致氧表面活化能增加,限制了氧吸附等过程的进行。Chen 等^[61]还证实了表面 Sr 偏析对氧表面交换动力学速率控制步骤的影响远大于晶向的影响。因此,针对不同的薄膜材料,晶向可能表现出来的影响存在一定差异,值得更多的关注与进一步探索。

3.4 晶粒尺寸和晶界

晶粒长大后相遇时会出现接触界面,晶粒与晶粒之间的界面称为晶界。晶粒尺寸越小,晶界比例就越大(晶界密度越大);材料的晶粒尺寸可以极大地影响离子导体的质量传递和电荷转移性质,主要与晶界周围电子的积聚和氧空位的消耗造成的空间电荷效应有关。一般晶粒尺寸较小的薄膜比尺寸较大的薄膜氧表面交换速率快,表现出相对较低的表面极化阻抗。对于 Sr 掺杂的 LaMnO₃ (LSM)这一纯电子导体,晶界可以促进氧表面交换和氧扩散^[62]。沿晶界处的晶粒和单晶对比,由于其电子和离子缺陷浓度(空间电荷效应,杂质偏析)以及迁移率的不同,晶界可以影响氧离子和阳离子的扩散度和氧表面交换动力学^[63]。Porotnikova 等^[64]利用同位素分析法对比了在(110)平面的 La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_{3-δ} 单晶和多

晶的氧扩散和氧交换性能,发现两者的氧吸附速率相当,主要取决于样品最表层化学结构。而多晶的氧进入过程速率是单晶的约 15 倍,证明氧进入过程中氧气-固体两相进行氧表面交换是关键速率控制步骤,这是单晶在吸附中心的氧传输较慢,而较高的晶界密度更有利于氧的进入过程。目前较多晶界的研究主要集中在氧离子或者电子导体上,对混合导体的影响还需要进一步深入理解。

3.5 结晶度

结晶度也是与微结构相关的影响氧表面交换的重要因素之一,但研究者们对结晶度与氧表面交换动力学的直接对应关系研究较少,普遍意义上认为高结晶性的材料具有更好的性能。但也有研究表明较低的结晶度或者部分结晶的电极表现出更快的氧表面交换速率,导致更快的 ORR。比如低结晶度的 LSC64 薄膜比高结晶度的氧表面交换速率更快,表明无定形的 LSC64 薄膜表面具有更高的催化活性促进氧的吸附和解离^[65]。Evans 等^[66]制备了部分无定形的 LSC64 薄膜电极的微电池,在 400 °C 下表现出了快速的 ORR 和较高的功率密度,表明部分无定形的氧电极也是未来低温 SOFC 的选择之一。Cavallaro 等^[67]也证实了无定形的 LSC82 薄膜氧电极表面的氧迁移率和局部电子导电率已足够确保其

催化性能,提出无定形氧电极是低温 SOFC 氧电极的新型制备方法。Chen 等^[34]也发现了原位结晶过程能够促进 STF35、RP-STF35 和 STC35 薄膜的氧表面交换动力学,但其内在反应机理和促进机制仍需要进一步深入研究。

除了以上几种影响因素, k 值还受到氧分压、应力、位错等因素的影响。图 3 总结了 3 种不同内在驱动力的 k 及其关键影响因素,有利于人们更加直观地理解 k 。氧电极材料所测得的 k 值一般都是各种因素协同作用耦合的结果。与此同时,一般 STF35 薄膜的氧析出反应的 k 相较于氧还原反应的 k 值会更大,但主要还是取决于氧电极材料的催化活性。Shin 等^[68]研究了多种 ABO_3 钙钛矿的 ORR 和 OER 的催化活性,发现 Sr 基钙钛矿材料比如 $SrCoO_{3-\delta}$ 、 $SrFeO_{3-\delta}$ 和 $SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ 的 ORR 和 OER 催化活性基本相同,且活性较快,主要归因于其高的氧空位浓度,以及氧离子或氧空位从反应位点快速传输到氧离子型电解质的能力。而 La 基钙钛矿材料,如 $LaFeO_{3-\delta}$ 、 $LaMnO_{3-\delta}$ 和 $LaCoO_{3-\delta}$ 整体的催化活性较低,且 OER 催化活性明显优于 ORR,这和氧化物表面过渡金属的价态有一定的关系。相关的机理还需要进一步研究,以便深入理解各个基元反应的关键速率控制步骤。

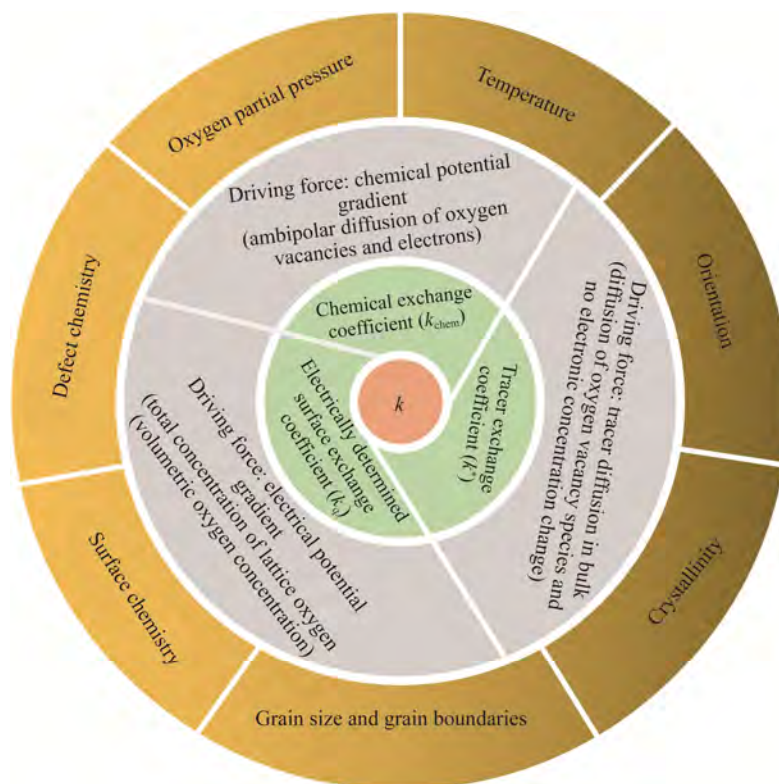


图 3 不同种类氧表面交换系数(k)及其影响因素

Fig. 3 Different oxygen surface exchange coefficient (k) motivated by different mechanism with various factors

4 总结与展望

氧表面交换速率是提高 RSOCs 氧电极 ORR/OER 催化活性和降低极化阻抗的最关键因素之一。本文总结了 9 种表征氧表面交换系数的方法，并重点介绍了光透射弛豫法的原理和研究进展。该方法可以非接触地、原位地、连续测量薄膜在 ORR/OER 过程中的 k 值。氧电极材料的缺陷化学、表面化学、晶粒尺寸和晶界、晶向和结晶度等因素都会影响氧表面交换速率及 ORR/OER 的快慢，不同的材料由于制备方法、所处环境、微结构的差异会表现出不同的关联机制，反应机理复杂。今后的研究方向可以在以下几个方面展开：

1) 测量氧表面交换系数时需要在电极表面涂 Ag 或者 Pt 收电层，会加快或者抑制氧表面交换，难以真实测量氧电极最原始表面的本征氧表面交换系数，因此在 k 值测定方法方面，可耦合不同的测试方法，比如可以将光透射弛豫方法分别与阻抗谱法和电导率弛豫法耦合，实现同一条件测量同一样品的不同类型的氧表面交换速率，通过对比分析，最终区别本征的 k 和表观的 k 。

2) 目前对氧电极材料的晶界、晶粒尺寸、结晶度与氧表面交换系数的关联机制的研究还相对较少。可以从微结构的角度出发，通过调控晶界、晶粒尺寸、表面化学、原位结晶过程等因素，提高材料的氧表面交换速率，明晰 ORR/OER 机理。

3) 引入机器学习的方法，建立研究测量氧表面交换系数方法和相关研究论文的数据库，并对文献进行分析，实验与模拟对比，建立薄膜的微结构、结晶度、晶向、表面化学、缺陷化学等分别与 ORR 和 OER 过程的氧表面交换的对应关系，建立关联机制，阐明 ORR/OER 关键速率控制步骤及反应机理，为设计更加高效和稳定的 RSOCs 氧电极材料提供依据。

参考文献:

- [1] WANG Y F, LEUNG D Y C, XUAN J, et al. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part B: Unitized regenerative alkaline fuel cell, solid oxide fuel cell, and microfluidic fuel cell[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 75: 775–795.
- [2] LIU J, XU C. Hydrogen energy storage in China's new-type power system: Application value, challenges, and prospects[J]. *Chin J Engin Sci*, 2022, 24(3): 89–99.
- [3] YANG G M, SU C, SHI H G, et al. Toward reducing the operation temperature of solid oxide fuel cells: Our past 15 years of efforts in cathode development[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(12): 15169–15194.
- [4] CHEN K F, JIANG S P. Failure mechanism of (La, Sr)MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(17): 10541–10549.
- [5] JANUSCHEWSKY J, AHRENS M, OPITZ A, et al. Optimized La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Thin-film electrodes with extremely fast oxygen-reduction kinetics[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(19): 3151–3156.
- [6] WANG S. High temperature properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} phase structure and electrical conductivity[J]. *Solid State Ion*, 2003, 159(1/2): 71–78.
- [7] JUNG W, TULLER H L. Impedance study of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.05 to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode[J]. *Solid State Ion*, 2009, 180(11–13): 843–847.
- [8] KIM J, SENGODAN S, KWON G, et al. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(10): 2811–2815.
- [9] CHOI S, DAVENPORT T C, HAILE S M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: Exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(1): 206–215.
- [10] TARUTIN A P, LYAGAEVA J G, MEDVEDEV D A, et al. Recent advances in layered Ln₂NiO_{4+δ} nickelates: Fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 154–195.
- [11] OHRING M. Thin-film evaporation processes[M]//*Materials Science of Thin Films*. Amsterdam: Elsevier, 2002: 95–144.
- [12] RIJNDERS G, BLANK D H A. *In situ* diagnostics by high-pressure RHEED during PLD[M]//*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006: 85–97.
- [13] 门引妮, 赵雪雪, 邢亚哲. 脉冲激光沉积在中低温固体氧化物燃料电池制造中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1485–1492.
- [13] MEN Yinni, ZHAO Xuexue, XING Yazhe. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1485–1492.
- [14] PLONCZAK P, BIEBERLE-HÜTTER A, SØGAARD M, et al. Tailoring of La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-δ} Nanostructure by pulsed laser deposition[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(14): 2764–2775.
- [15] METLENKO V, JUNG W, BISHOP S R, et al. Oxygen diffusion and surface exchange in the mixed conducting oxides SrTi_{1-y}Fe_yO_{3-δ}[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(42): 29495–29505.
- [16] 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]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(18): 1500537.
- [17] CRANK J. The Mathematics Of Diffusion, F, 1956[C].
- [18] WEPPNER W, HUGGINS R A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li₃Sb[J]. *J Electrochem Soc*, 1977, 124(10): 1569–1578.
- [19] LANE J A, BENSON S J, WALLER D, et al. Oxygen transport in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}[J]. *Solid State Ion*, 1999, 121(1–4): 201–208.
- [20] MAIER J. Physical chemistry of ionic materials: Ions and electrons in solids[M]. Chichester: Wiley, 2004.
- [21] BAUMANN F S, FLEIG J, HABERMEIER H U, et al. Impedance spectroscopic study on well-defined (La, Sr)(Co, Fe)O_{3-δ} model electrodes[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(11/12): 1071–1081.
- [22] PERRY N H, KIM J J, TULLER H L. Oxygen surface exchange kinetics measurement by simultaneous optical transmission relaxation and impedance spectroscopy: Sr(Ti, Fe)O_{3-x} thin film case study[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2018, 19(1): 130–141.

- [23] DE SOUZA R A, KILNER J A. Oxygen transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskites[J]. *Solid State Ion*, 1999, 126(1/2): 153–161.
- [24] ARMSTRONG E N, DUNCAN K L, OH D J, et al. Determination of surface exchange coefficients of LSM, LSCF, YSZ, GDC constituent materials in composite SOFC cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(5): B492–B499.
- [25] YASUDA I, HISHINUMA M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum manganites[J]. *J Solid State Chem*, 1996, 123(2): 382–390.
- [26] 胡波兵. 固体氧化物阴极表面氧还原反应过程研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- HU Bobing. Study of surface oxygen reduction reaction process of solid oxide cathode (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [27] BOUWMEESTER H J M, KRUIDHOF H, BURGGRAAF A J. Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides[J]. *Solid State Ion*, 1994, 72: 185–194.
- [28] SMITH J B, NORBY T. On the steady-state oxygen permeation through $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ membranes[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): A233.
- [29] KATSUKI M, WANG S R, YASUMOTO K, et al. The oxygen transport in Gd-doped ceria[J]. *Solid State Ion*, 2002, 154/155: 589–595.
- [30] MORENO R, GARCÍA P, ZAPATA J, et al. Chemical strain kinetics induced by oxygen surface exchange in epitaxial films explored by time-resolved X-ray diffraction[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(18): 3640–3647.
- [31] SHELDON B W, LAU K H A, RAJAMANI A. Intrinsic stress, island coalescence, and surface roughness during the growth of polycrystalline films[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(10): 5097–5103.
- [32] YANG Q, BURYE T E, LUNT R R, et al. *In situ* oxygen surface exchange coefficient measurements on lanthanum strontium ferrite thin films via the curvature relaxation method[J]. *Solid State Ion*, 2013, 249/250: 123–128.
- [33] ZHAO L A, PERRY N H, DAIO T, et al. Improving the Si impurity tolerance of $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ SOFC electrodes with reactive surface additives[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(8): 3065–3070.
- [34] CHEN T, HARRINGTON G F, MASOOD J, et al. Emergence of rapid oxygen surface exchange kinetics during *in situ* crystallization of mixed conducting thin film oxides[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(9): 9102–9116.
- [35] KUHN M, KIM J J, BISHOP S R, et al. Oxygen nonstoichiometry and defect chemistry of perovskite-structured $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-y/2+\delta}$ solid solutions[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(15): 2970–2975.
- [36] DENK I, NOLL F, MAIER J. *In situ* profiles of oxygen diffusion in SrTiO_3 : Bulk behavior and boundary effects[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 80(2): 279–285.
- [37] YU J, LEE J S, MAIER J. Peculiar nonmonotonic water incorporation in oxides detected by local *in situ* optical absorption spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(47): 8992–8994.
- [38] LEONHARDT M, DE SOUZA R A, CLAUS J, et al. Surface kinetics of oxygen incorporation into SrTiO_3 [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(2): J19.
- [39] BISHOP S R, KIM J J, THOMPSON N, et al. Probing redox kinetics in Pr doped ceria mixed ionic electronic conducting thin films by *in situ* optical absorption measurements[J]. *ECS Trans*, 2012, 45(1): 491–495.
- [40] SKIBA E J, CHEN T, PERRY N H. Simultaneous electrical, electrochemical, and optical relaxation measurements of oxygen surface exchange coefficients: $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ film crystallization case study[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(43): 48614–48630.
- [41] ZHANG D W, MACHALA M L, CHEN D, et al. Hydroxylation and cation segregation in $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{3-\delta}$ electrodes[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(7): 2926–2934.
- [42] LEE Y L, LEE D, WANG X R, et al. Kinetics of oxygen surface exchange on epitaxial Ruddlesden-Popper phases and correlations to first-principles descriptors[J]. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7(2): 244–249.
- [43] JACOBS R, MAYESHIBA T, BOOSKE J, et al. Material discovery and design principles for stable, high activity perovskite cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(11): 1702708.
- [44] RIEDL C, SIEBENHOFER M, NENNING A, et al. Performance modulation through selective, homogenous surface doping of lanthanum strontium ferrite electrodes revealed by *in situ* PLD impedance measurements[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(6): 2973–2986.
- [45] PERRY N H, PERGOLES D, BISHOP S R, et al. Defect chemistry and surface oxygen exchange kinetics of La-doped $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-\alpha}$ in oxygen-rich atmospheres[J]. *Solid State Ion*, 2015, 273: 18–24.
- [46] PERRY N H, ISHIHARA T. Roles of bulk and surface chemistry in the oxygen exchange kinetics and related properties of mixed conducting perovskite oxide electrodes[J]. *Materials*, 2016, 9(10): 858.
- [47] JUNG W, TULLER H L. Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(1): 5370–5378.
- [48] MUTO E, CRUMLIN E J, BIEGALSKI M D, et al. Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite thin films for solid oxide fuel cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(9): 3689–3696.
- [49] RUPP G M, TÉLLEZ H, DRUCE J, et al. Surface chemistry of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films and its impact on the oxygen surface exchange resistance[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(45): 22759–22769.
- [50] TSVETKOV N, LU Q Y, SUN L X, et al. Improved chemical and electrochemical stability of perovskite oxides with less reducible cations at the surface[J]. *Nat Mater*, 2016, 15(9): 1010–1016.
- [51] YANG G N, KIM S Y, SOHN C, et al. Influence of heterointerfaces on the kinetics of oxygen surface exchange on epitaxial $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ thin films[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(9): 3778.
- [52] RIEDL C, SCHMID A, NENNING A, et al. Outstanding oxygen reduction kinetics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ surfaces decorated with platinum nanoparticles[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(10): 104514.
- [53] MA Y X, BURYE T E, NICHOLAS J D. Pt current collectors artificially boosting praseodymium doped ceria oxygen surface exchange coefficients[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(43): 24406–24418.
- [54] BURRIEL M, TÉLLEZ H, CHATER R J, et al. Influence of crystal orientation and annealing on the oxygen diffusion and surface exchange of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(32): 17927–17938.
- [55] DEVELOS-BAGARINAO K, KISHIMOTO H, DE VERO J, et al. Effect of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ microstructure on oxygen surface exchange kinetics[J]. *Solid State Ion*, 2016, 288: 6–9.
- [56] GAO R, FERNANDEZ A, CHAKRABORTY T, et al. Correlating surface crystal orientation and gas kinetics in perovskite oxide

- electrodes[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(20): 2100977.
- [57] WALDOW S P, STATHAM B J, WARDENGA H F, et al. Oxygen surface exchange and tracer diffusion in differently oriented thin films of Gd-doped CeO_2 [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(32): 36768–36777.
- [58] YANG G E, EL LOUBANI M, HILL D, et al. Control of crystallographic orientation in Ruddlesden-Popper for fast oxygen reduction[J]. *Catal Today*, 2023, 409: 87–93.
- [59] ZHU Y M, HE Z Y, CHOI Y, et al. Tuning proton-coupled electron transfer by crystal orientation for efficient water oxidization on double perovskite oxides[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 4299.
- [60] CHEN T, HARRINGTON G F, SASAKI K, et al. Impact of microstructure and crystallinity on surface exchange kinetics of strontium titanium iron oxide perovskite by *in situ* optical transmission relaxation approach[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(44): 23006–23019.
- [61] CHEN Y, TÉLLEZ H, BURRIEL M, et al. Segregated chemistry and structure on (001) and (100) surfaces of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CoO}_4$ override the crystal anisotropy in oxygen exchange kinetics[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(15): 5436–5450.
- [62] NAVICKAS E, HUBER T M, CHEN Y, et al. Fast oxygen exchange and diffusion kinetics of grain boundaries in Sr-doped LaMnO_3 thin films[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(12): 7659–7669.
- [63] PERRY N H, HARRINGTON G F, TULLER H L. Electrochemical ionic interfaces[M]//*Metal Oxide-Based Thin Film Structures*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 79–106.
- [64] POROTNIKOVA N, FARLENKOV A, NAUMOV S, et al. Effect of grain boundaries in $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_{3-\delta}$ on oxygen diffusivity and surface exchange kinetics[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(19): 11272–11286.
- [65] JANUSCHEWSKY J, STÖGER-POLLACH M, KUBEL F, et al. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) thin film electrodes with very fast oxygen reduction kinetics prepared by a sol-gel route[J]. *Z Für Phys Chem*, 2012, 226(9/10): 889–899.
- [66] EVANS A, MARTYNCZUK J, STENDER D, et al. Low-temperature micro-solid oxide fuel cells with partially amorphous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(1): 1400747.
- [67] CAVALLARO A, PRAMANA S S, RUIZ-TREJO E, et al. Amorphous-cathode-route towards low temperature SOFC[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2018, 2(4): 862–875.
- [68] SHIN H H, MULLINS C B, GOODENOUGH J B. Oxygen-electrode catalysis on oxoperovskites at 700 °C versus 20 °C[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(3): 629–635.
- [69] LANE J A, KILNER J A. Measuring oxygen diffusion and oxygen surface exchange by conductivity relaxation[J]. *Solid State Ion*, 2000, 136/137: 997–1001.