

中低温质子陶瓷燃料电池阴极研究进展

龚文杰, 徐 康, 夏娇娇, 许阳森, 陈 宇

(华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006)

摘 要: 质子陶瓷燃料电池(PCFCs)以质子作为载流子, 具有独特的导电机制, 能够在中低温(400~700 °C)下高效地将燃料中的化学能转化为电能, 是一种极具发展前景的发电装置。然而, 由于氧还原反应动力学迟缓, 导致极化电阻占整个电池电阻的比重较大, 因此, 发展高活性、稳定型阴极材料或结构, 对提高 PCFCs 性能有着重要作用, 这也是当前的研究热点。通常情况下, 这些阴极材料应同时具有足够高的导电率、结构稳定性、电催化活性等。本文对近年来 PCFCs 领域研究较多的单钙钛矿、双钙钛矿、Ruddlesden-Popper 钙钛矿、尖晶石等阴极材料做了总结, 并对 PCFCs 阴极材料在运行过程中存在的问题进行分析, 包括提高阴极材料的质子传输特性和优化电解质/电极界面等, 最后强调了未来 PCFCs 高性能阴极的可能的发展方向, 为 PCFCs 的阴极材料设计提供了有益的参考。

关键词: 质子陶瓷燃料电池; 阴极材料; 电催化活性; 稳定性

中图分类号: TM 911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1917-18

网络出版时间: 2024-05-09



能源是人类文明进步的基础和动力, 攸关国计民生和国家安全, 关系人类生存和发展, 对于促进经济社会发展、增进人民福祉至关重要^[1]。目前煤、石油、天然气等化石能源在世界能源结构中仍然占据主导地位。然而, 随着全球经济的快速发展, 人类当前面临的能源危机和环境污染问题日益凸显, 风能、水能和太阳能等清洁能源因有望成为替代化石燃料的新型能源而受到了广泛关注。但是由于场地和地理位置的限制以及可再生能源的间歇性和随机性, 清洁能源的可持续供应仍然是一个巨大的全球性挑战^[2]。因此, 开发低碳、清洁、无污染的能源转换器件, 成为解决当前环境能源问题的有效策略之一。燃料电池诞生于 1 个多世纪前^[3], 作为一种清洁的第 4 代发电技术, 可以直接将化学能高效地转化为电能, 因此受到了广泛关注^[4-5]。按照电解质差异进行分类^[6], 现阶段燃料电池主要可以分为 5 类, 包括碱性燃料电池(AFCs)^[7]、磷酸燃料电池(PAFCs)^[8-9]、聚合物电解质膜燃料电池(PEMFCs)^[10-11]、熔融碳酸盐燃料电池(MCFCs)^[12]和固体氧化物燃料电池(SOFCs)^[13]。作为一种前沿

燃料电池技术, SOFCs 具有结构全固态化、能量转换效率高、无需使用贵金属催化剂、易实现模块化、燃料种类灵活多样等优势^[13-14]。根据电解质载流子不同, SOFCs 可分为氧离子传导固体氧化物燃料电池(O-SOFCs)^[13]和质子传导固体氧化物燃料电池(H-SOFCs)^[15]。O-SOFCs 是以氧离子导电氧化物为电解质, 如萤石结构的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)^[16]、掺杂的 CeO₂ 和钙钛矿结构的 LaGaO₃^[17]等。而 H-SOFCs, 又称质子陶瓷燃料电池(PCFC), 由于质子的离子半径小, 其迁移能垒相对于氧离子的较低, 即使在中低温(400~700 °C)工作条件下, PCFCs 仍具备良好的质子电导率。PCFCs 可以在中低温下运行的这一特点, 能有效避免高温下电池组件之间的反应, 使得电池的微观结构更加稳定的同时还能延长电池的使用寿命^[18-20], 因此 PCFCs 受到了越来越多的关注。PCFCs 是由两侧的多孔电极和致密电解质组成(图 1)。以氢气为燃料的 PCFCs 为例, 氢气分子在阳极一侧失去电子生成质子, 质子在化学梯度的作用下通过质子导体电解质到达阴极和电解质界面。在阴极, 氧气在

收稿日期: 2024-02-02。 修订日期: 2024-03-07。

基金项目: 国家自然科学基金(22179039); 中央高校基本科研业务专项
项目(2022ZYGXZR002)。

第一作者: 龚文杰(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈 宇(1985—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-02. Revised date: 2024-03-07.

First author: GONG Wenjie (2001—), female, Master candidate.

E-mail: gong_wjj@163.com

Correspondent author: CHEN Yu (1985—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: eschenyu@scut.edu.cn

催化作用下离解为氧离子, 质子与氧离子结合、反应生成水, 水分子再被解吸到气相中^[21]。

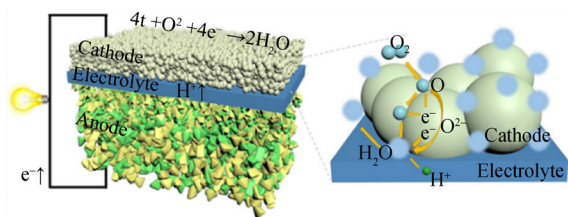


图1 质子传导型固体氧化物燃料电池运行机理示意图^[22]
Fig. 1 Schematic diagram of the operating mechanism of a proton-conducting solid oxide fuel cell^[22]

阴极作为 PCFCs 的核心部件, 其催化活性对 PCFCs 的电化学性能至关重要。由于阴极处的氧还原反应(ORR)是高温驱动过程, 随着工作温度的降低, ORR 动力学减缓, 阴极极化损失增大, 导致单电池在低温下的电化学性能急剧下降^[23–25]。因此, 设计具

有高催化活性和稳定性的阴极材料是实现 PCFCs 低温化的有效途径。在 PCFCs 发展初期, 由于阴极反应与 O-SOFCs 相似, 常直接使用 O-SOFCs 的阴极材料。然而, O-SOFCs 中的大多数阴极材料在中低温下的混合离子/电子导电性不佳。为此, 引入质子传导相来增强阴极材料的活性, 并通过开发新材料或优化元素组成来提升氧电极材料在中低温度的混合离子/电子电导率(图 2)^[26]。除了阴极材料自身的性质外, 优化电解质/阴极界面特性对提升电池的性能也至关重要^[27]。本文从材料晶体结构角度对 PCFCs 的阴极材料进行分类概述, 主要讨论 ABO₃ 型钙钛矿结构氧化物、A₂B₂O₆ 型双钙钛矿氧化物、RP(Ruddlesden-popper) 类钙钛矿氧化物、尖晶石氧化物这 4 类典型阴极结构, 梳理总结了近年来不同结构阴极材料的研究进展, 为未来阴极材料的结构性能优化和开发制备新型阴极材料提供了有益的参考。

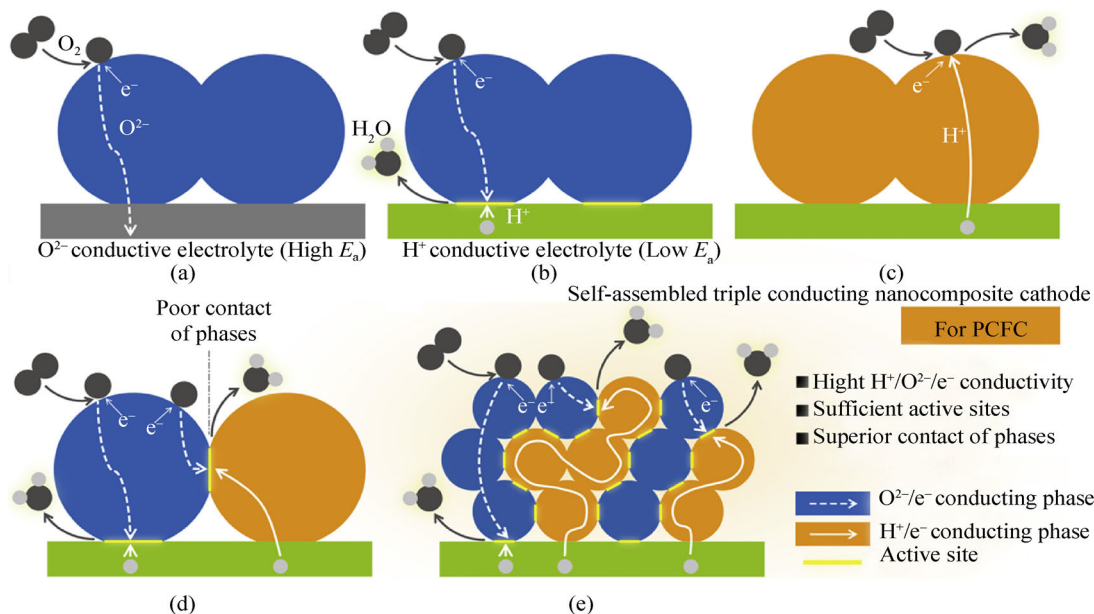


图2 使用不同电解质的各种电极示意图。(a) 基于氧离子导电电解质的氧离子/电子混合导电电极; 质子导电电解质: (b) 氧离子/电子混合导电电极; (c) 质子/电子混合导电电极; (d) 常规三重导电电极; (e) 自组装三重导电纳米复合电极^[36]
Fig. 2 Schematic diagram of various electrodes with different electrolytes. (a) O-SOFC based on oxygen ion/electron mixed conducting electrode; PCFC based on proton-conducting electrolyte with (b) Oxygen ion/electron mixed conducting electrode; (c) Proton/electron mixed conducting electrode; (d) Conventional oxygen ion/electron/proton triple conducting electrode; (e) Self-assembled oxygen ion/electron/proton triple conducting nanocomposite electrode^[36]

1 阴极材料的研究进展

1.1 单钙钛矿

钙钛矿氧化物具有离子/电子导电性, 是目前 PCFCs 阴极材料中最常用的结构类型^[28–29]。钙钛矿型氧化物是指具有 ABO₃ 晶体结构式的一类氧化物, 其中 A 位和 B 位阳离子的总正价和等于 6。实际情

况下, 钙钛矿通常以 ABO_{3±δ}, 即氧离子缺乏或过量的形式存在^[30]。ABO₃ 型钙钛矿对 A 位和 B 位元素的离子半径有着不同要求。被 12 个氧离子环绕的 A 位阳离子有较大的离子半径, 因此通常由碱金属、碱土金属和镧系元素构成, B 位阳离子与其周围的 6 个氧离子组成 [BO₆] 八面体^[31]。由于钙钛矿结构对其组成离子的变化具有较好的容忍度, 因此钙钛矿氧

化物的物理化学性质可以通过在其 A 位和 B 位掺杂具有不同离子半径和化合价的阳离子进行优化^[32]。

目前人们研究最多的单钙钛矿阴极包括 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)^[33]、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)^[34]、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)^[35]等,下面将重点讲述这 3 种单钙钛矿阴极材料的研究进展。

SSC 作为混合氧离子/电子导体,传输质子的能力较弱。因此,以 SSC 为阴极的 PCFCs 的 ORR 主要发生在电解质/阴极界面,但是此界面处 ORR 的活性位点较少,这在一定程度上影响电池在中低温下的电化学性能,难以满足实际应用需求。为增强阴极的质子传导性能,大量研究尝试将 SSC 与质子导体材料混合。Yang 等^[37]报道了一种由 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)与 SSC 组成的复合阴极材料,质子传导相 BZCY 的引入使得该复合阴极可以同时传输质子、氧离子和电子,有效增加 ORR 活性位点的数量,特别是在低温下操作时,能显著提高 PCFCs 的峰值功率密度。类似地,Seong 等^[38]证明 SSC 与 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb)的复合阴极在 500 °C 可改善 SSC 相对不足的质子电导率,将 PCFCs 的峰值功率密度提升至原来的 2 倍以上。然而, BaCeO_3 基化合物在 H_2O 和 CO_2 气氛中的稳定性较差^[39]。Sun 等^[40]采用质量比为 6:4 的 SSC 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 混合材料作为 PCFCs 的阴极,实验测得单电池在 700 °C 的峰值功率密度为 $665 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,极化电阻为 $0.066 \Omega\cdot\text{cm}^2$,并在运行过程中具备较好的稳定性。离子浸渍技术已经被证明能有效提高电池性能,通过将 25~300 nm 的微粒均匀分布在骨架上,从而增加三相界面^[41-45]。Wu 等^[46]采用离子浸渍法将纳米尺寸的 SSC 涂覆在多孔 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ 骨架上制备成复合阴极,实验显示随着 SSC 负载量的增加,该阴极的极化电阻减少,600 °C 下 SSC 负载量为 55% (质量分数)时复合阴极的极化电阻仅为 $0.21 \Omega\cdot\text{cm}^2$,相比丝网印刷法制备的 $0.66 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 有明显提升^[46]。 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF)在低温下有较好的导电性、热稳定性和化学稳定性^[47],但是 ORR 催化活性较弱。Fu 等^[48]尝试将 LNF 和 SSC 混合制备复合阴极,发现在 1 000 °C 下两者化学相容性良好,LNF 和 SSC 以 7:3 的质量比混合的复合阴极单电池在 700 °C 下峰值功率密度高达 $1 427 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,极化电阻仅为 $0.039 \Omega\cdot\text{cm}^2$,该复合阴极相比单相 LNF 和 SSC 阴极,能有效提高 ORR 速率,从而增强中温条件下电池的电化学性能^[48]。

BSCF 是一种混合导体,具有超高氧离子电导率,

已被证实为中低温下 O-SOFC 的高性能阴极^[34, 49-51]。Lin 等^[52]研究发现,在 900 °C 的烧结温度下,BSCF 与 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCY)电解质界面处会出现阳离子扩散现象,形成富集 Ba^{2+} 的 BSCF 和缺乏 Ba^{2+} 的 BCY 界面相,并且该现象会随着阴极烧结温度的增加而增加。此外,该界面相的形成会导致欧姆电阻明显增加,也就是说随着烧结温度的增加欧姆电阻会进一步增加,但是不影响极化电阻的大小^[52]。Peng 等^[53]报道了使用 BSCF 和 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCS)复合材料作为质子传导电解质 BCS 的阴极,阴极的焙烧温度为 1 100 °C,在 600 °C 时单电池的极化电阻达到了 $2.459 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这是因为过高的烧结温度使得复合材料中生成了 A 位阳离子缺陷的 BCS,阻碍了阴极 ORR^[52]。BSCF 的热膨胀系数 (TEC)与质子导体电解质不匹配,而且其中的 Ba 和 Sr 易与空气中的 CO_2 反应生成 BaCO_3 和 SrCO_3 ,影响 BSCF 的电化学性能^[54-55]。Wang 等^[56]通过在 BSCF 的 B 位用 Ta 取代部分 Fe 制备了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFT),研究发现随着 Ta 掺杂量的增加,BSCFT 的平均 TEC 从 $25.1\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降低到 $16.5\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,说明 Ta 的 B 位掺杂能有效改善阴极与电解质之间的界面接触。此外,密度泛函理论计算得出 BSCFT 的 CO_2 吸附能比 BSCF 高出 0.12 eV,这表明 BSCFT 具有比 BSCF 更强的抗 CO_2 腐蚀能力^[56]。BSCF 的质子导电性能源于其水合能力^[57-58],然而在 PCFCs 中 BSCF 阴极的性能不及在 O-SOFCs 中的表现,Xu 等^[59]指出,由于质子传导是 PCFCs 的限速步骤,因此 Xu 等利用 K 取代了 BSCF 中的部分 Ba,旨在改善 BSCF 的水合特性。密度泛函理论计算得出 $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BKSCF)的整体质子迁移能更低,实验进一步证明 K 的高碱度有助于 BSCF 的水合作用,有效促进质子迁移,使用 BKSCF 和 BZCY 作为阴极构建 PCFCs 在 600 °C 和 700 °C 下表现出优异的电化学性能,单电池峰值功率密度分别为 $441 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1 275 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,相较于以 BSCF 为阴极的 PCFCs 有明显提升^[59]。Li 等^[60]发现 Mo 的掺杂能提高 BSCF 对 CO_2 的吸附能,进而减轻 CO_2 对材料的损害,以 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 作为阴极的燃料电池在 700 °C 下的峰值功率密度达到 $1 217 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,稳定运行 100 h 无明显衰减。自组装纳米复合材料 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 因其无序单包晶和有序双包晶的相互作用,展现出出色的电化学性能和稳定性,其质子缺陷形成熔与现有的质子导体

电解质相当, 在 600 °C 时具有 $0.172 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的优异极化电阻和 $582 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率密度, 因此具备在低温下作为 PCFCs 阴极的潜力^[61]。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) 因其良好的热稳定性和化学稳定性, 常被用作 SOFC 的阴极材料^[62]。然而, 尽管以 LSM 为阴极的 SOFC 在 800 °C 时性能良好, 其电化学性能却随着工作温度的降低而迅速下降。因此, 先前的研究主要关注氧空位浓度更高的钴基钙钛矿氧化物, 其中低温下的离子电导率通常高于 LSM^[63–64]。LSCF 作为经典的混合离子/电子导电性阴极材料, 通过 Fe 部分取代 Co 可以降低 LSCF 的 TEC, 提高电池结构稳定性, 同时保持良好的电化学性能^[65–66]。但 LSCF 在 600 °C, O_2 - CO_2 (2.83%, 体积分数, 下同)- H_2O (2.64%) 气氛中的电化学活性会迅速下降, 这是由于 CO_2 和 H_2O 的共吸附导致 ORR 活性位点减少, 同时 LSCF 表面生成 SrCO_3 阻碍了氧活化和氧表面扩散^[67]。此外, 空气中含有微量 SO_2 会与阴极反应, 导致阴极电化学性能衰减^[68]。关于 LSCF 和 LSM 阴极的硫沉积和中毒机理已经有大量研究证实^[69–73]。因此, 提高阴极对硫沉积和中毒的耐受性至关重要。与纯 LSCF 电极相比, 在 LSCF 上浸渍 BaCeO_3 制备的复合电极极化电阻显著降低, 且复合电极较低的 ORR 活化能表明 BaCeO_3 浸渍可有效提高 LSCF 电极的低温电催化活性^[74]。更重要的是, BaCeO_3 -LSCF 阴极可在电极表面形成 BaSO_4 而非 SrSO_4 , 从而防止 LSCF 钙钛矿 A 位的 Sr 缺乏, 减轻硫中毒效应。在氧化气氛中, 挥发的含铬物质会在 LSCF 阴极表面沉积, 导致阴极的极化电阻显著增加^[75–76]。Wei 等^[77]研究发现, 在电池运行过程中 $\text{CrO}_{2.5}$ 、 Cr_2O_3 和 SrCrO_4 会在阴极表面扩散并沉积, 这是由于偏析的 SrO_x 为促进 Cr-Sr-O 形成的成核剂, 加速 SrCrO_4 的结晶和生长, 减少了 ORR 活性位点^[76]。Chen 等^[78]采用一步浸渍工艺在 LSCF 表面涂覆了由 PrO_x 纳米颗粒和 $\text{PrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 薄膜组成的薄层, 具有催化物薄层的 LSCF 阴极 Cr 中毒程度显著降低, 同时表现出优异的峰值功率密度和耐久性。类似的, Niu 等^[79]在 LSCF 阴极表面制备了由 $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 BaCO_3 组成的高效催化剂涂层, 使阴极极化电阻在 650 °C 时降低了约 1 个数量级, 并表现出优异的 Cr 耐受性。Zhou 等^[80]通过浸渍法将 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ (BCO) 负载到 LSCF 上, 改善了阴极的 ORR 和 OER 动力学及稳定性 (图 3)。在 600 °C 下, 有 BCO 涂层的 LSCF 阴极的极化电阻仅为无 BCO 涂层的 30%, 峰值功率密度达到了 1.16

$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时阴极稳定性显著增强^[80]。然而, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的质子传导性能较差, 为扩大三相界面并提高 PCFCs 性能, Wang 等^[81]在电解质 BZCYYb 和阴极 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 间增加了 1 层具有三重电导率的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极功能层 (CFL), 将反应区域扩大到阴极功能层与电解质之间的所有界面, 成功将电池输出功率提高到原来的 2.24 倍。

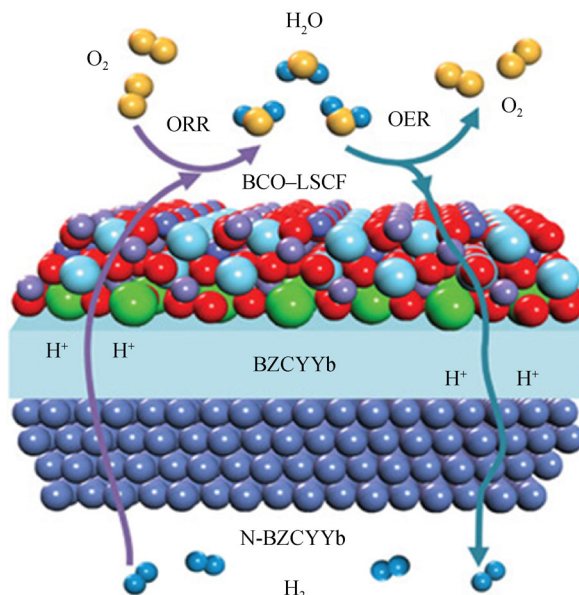


图 3 BCO-LSCF/BZCYYb/Ni-BZCYYb 的燃料电池模式和电解模式的 ORR 和 OER 过程示意图^[80]

Fig. 3 Schematic illustration of the reversible ORR and OER processes via the fuel cell and water electrolysis modes in BCO-LSCF/BZCYYb/Ni-BZCYYb^[80]

ABO_3 钙钛矿氧化物作为 PCFCs 的一种关键阴极材料结构, 对 PCFCs 的发展起了推动作用。本节从钙钛矿的基本结构出发, 对 SSC、BSCF 和 LSCF 这 3 种常见的 PCFCs 钙钛矿阴极材料进行了全面的梳理, 包括发展历程、研究进展以及性能特点。此外, 鉴于掺杂作为调控钙钛矿性能的有效手段, 还概述了 A 位和 B 位掺杂对钙钛矿结构和性能的影响。

1.2 双钙钛矿

双钙钛矿型氧化物的结构主要分为 2 种, 分别是在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ 的基础上进行 A 位和 B 位掺杂得到, 结构式分别为 $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_{5+\delta}$ 。目前, PCFCs 对双钙钛矿的研究主要聚焦于 A 位掺杂, 这种氧化物的理想结构是沿着 c 轴方向, 以 $[\text{BO}_2]$ - $[\text{AO}_\delta]$ - $[\text{BO}_2]$ - $[\text{A}'\text{O}]$ 顺序交替堆积构成^[82]。氧空位集中在稀土离子 $[\text{AO}_\delta]$ 层, 表现出高度有序性^[82], 这种由碱土元素与稀土元素交替排列的层状结构降低了稀土离

子层中氧与其他阳离子结合, 为氧离子在晶体中的快速迁移提供了通道, 从而显著增强了材料中的氧离子扩散系数和氧表面交换动力学效率^[83-84]。

大量关于双钙钛矿的研究聚焦于 A 位层有序的 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 钙钛矿及其衍生物上。研究发现, 在空气气氛中, A 位阳离子的大小显著影响 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的晶体结构和氧空位含量^[82]。具体而言, 随着 Ln^{3+} 半径减小, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 中氧空位含量增加^[82]。在针对 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 及其衍生物的系列研究中, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 被研究的最多^[85-88], 因为其具有较高的氧表面交换系数和一定的氧离子扩散系数^[89]。Chang 等^[85]将双钙钛矿材料用作中温 SOFC 的阴极, 确定以 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 作为电解质时, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在 900 °C 的烧结温度下展现出最低的面积比电阻 (ASR), 证明双钙钛矿也是 SOFC 阴极材料在中低温下的不错选择。Kim 等^[84]通过电导弛豫法 (ECR) 和氧同位素深度交换分析 (IEDP) 发现 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) 具有高浓度的层内无序氧空位和高电子电导率, 因此其氧扩散系数和表面交换系数均优于 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 。将 PBC 应用到以 BZCY 为电解质的 PCFCs 时, 界面处发生阳离子扩散, 生成 Co^{3+} 掺杂的 BZCY 和 Y^{3+} 掺杂的 PBC, 其中 Y^{3+} 掺杂的 PBC 在 BZCY 电解质上的极化电阻较小, 700 °C 时仅为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^{2[90]}$ 。在 PBC 的 A 位引入离子半径较小的 Sr 进行掺杂, 能够降低 PBC 的氧空位含量, 从而提

高材料的导电性, 改善电催化性能, 使 PBC 的极化电阻降低^[91-92]。除了使用 Sr 取代 Ba 外, Chen 等^[93]通过 A 位 Ca 掺杂得到 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC), 750 °C 时 ASR 低至 $0.024 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 该阴极运行 1000 h 后 ASR 仅略增至 $0.028 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 其表面氧交换活性和抗 CO_2 中毒性能均优于 LSCF^[90]。PBCC 展现出潜在的质子导电性, 可被用作 PCFCs 的阴极^[58]。Zhou 等^[94]报道了由 PBCC 和原位溶出的 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 纳米颗粒组成的空气电极, 在 600 °C, 1.3 V 的电解模式下稳定运行了 1800 h。Hu 等^[22]对比了 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ (PBSC) 和 PBCC 阴极在 PCFCs 中的 ORR 活性和耐久性, 发现 PBCC 在高温下的活性较高, 而低温则相反。通过弛豫时间分布技术 (DRT) 和 SEM 观察, PBCC 具有相对稳定的表面交换过程和微观结构, 实验也证实以 PBCC 为阴极的单电池在湿空气中具有更好的反应活性和耐久性^[21]。在钙钛矿氧化物的 A 位掺杂酸度较低的元素可以增强其水合能力^[95-97]。Xu 等^[98]通过掺杂低路易斯酸强度的 Cs^+ 制备了新型双钙钛矿材料 $\text{PrBa}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCsC), 其对称电池在 700 °C 时 ASR 仅为 $0.071 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 稳定性优于 PBC 阴极。以 PBCsC 为阴极的 PCFC 在燃料电池模式下的峰值功率密度为 $1.66 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在 1.3 V 温度为 650 °C 的电解模式下的电流密度为 $-2.85 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 同时, 该单电池燃料电池和电解池测试中均表现出良好的稳定性, 可以在可逆工作模式下稳定运行 200 h^[98]。

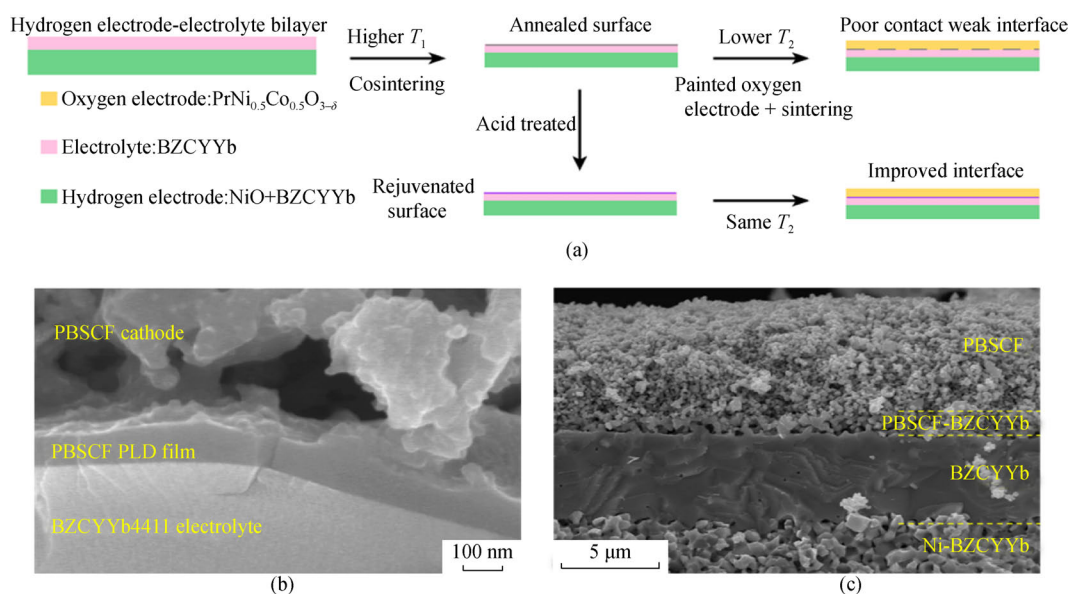


图 4 电解质/阴极界面优化示意图: (a) 对电解质/阴极界面进行酸刻蚀制备 PCFC 示意图^[27]; (b) 电解质/阴极界面处 PLD 层截面图^[99]; (c) 以 BZCYb/PBSCF 为 CFL 的 PCFC 截面 SEM 图^[108]

Fig. 4 Schematics of the electrolyte/cathode interface optimizations: (a) Schematic PCFC fabrication process with acid etch^[27]; (b) View of cross-section showing PLD layer at the cathode of electrolyte/cathode interface^[99]; (c) Cross-sectional SEM image of the PCFC sample with PBSCF/BZCYb CFLs after cell performance measurements^[108]

钴离子的自旋状态会随着温度的变化而变化^[100], 钴基钙钛矿氧化物 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 与常用 PCFCs 电解质相比具有较大的 TEC, 这易在高温运行时造成电解质与电极之间分层或开裂^[101]。为降低 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 TEC, 常采用 B 位取代或将这类氧化物与电解质混合制备复合阴极的方式。研究表明采用 Fe 部分取代 B 位的 Co, 可以有效降低 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的 TEC^[102–103]。例如, Zhao 等^[104]研究了不同 Fe 掺杂量的 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$), 发现 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ 的 TEC 随着掺杂量的增加而增加。虽然 Fe 的掺杂增多会降低 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ 的电导率和氧空位浓度, 但是在 700 °C 下 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的极化电阻仅为 $0.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 低于其他无钴基材料^[104]。Jiang 等^[105]在对 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5$) 的研究中发现, 随着 x 值从 0.5 增至 1.5, 晶格常数和极化电阻增加, 但是 TEC 从 $21.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 降至 $19.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。此外, Liu 等^[106]采用 Ca 和 Zn 部分取代 PBC 中的 Ba 和 Co, 发现 $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 随着掺杂 Zn 含量的增加, TEC 基本保持不变, 但体相和表面氧空位浓度有所增加。以 $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$ 与 BZCYYb 构成的复合阴极的 PCFCs 在 750 °C 下, 最大功率密度从 $x=0$ 时的 $335 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $x=0.1$ 时的 $876 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[106]。Hu 等^[107]开发了一种高性能无钴基阴极材料 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCFC), 该阴极在工作条件下, 自组装生成阳离子缺陷的 PBCFC、 BaCeO_3 和 CeO_2 相, 并表现出优异的电化学性能, 在 700 °C 峰值功率密度达 $1.785 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Chio 等^[99]证明了由 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) 阴极和 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ 电解质组成的 PCFCs 在中温条件下的出色的功率密度和长期稳定性。为优化阴极与电解质接触界面, 采用脉冲激光沉积 (PLD) 在电解质与阴极之间制备薄且致密的 PBSCF 薄层 (图 4b), 有效减小单电池的欧姆电阻, 峰值功率密度在 500 °C 时达到了 $548 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[99]。与工艺复杂的 PLD 技术相比, 使用成本效益更佳的方式来优化界面受到更多关注。Bian 等^[27]证明简单酸刻蚀处理可以有效恢复高温退火后的电解质表面, 从而在阴极和电解质之间形成反应键, 显著改善电池性能以及热机械和电化学稳定性 (图 4a)。Yang 等^[108]报道了具有 PBSCF 和 BZCYYb 复合材料用作 CFL 的 PCFC, 与无 CFL 相比, 有 CFL 的 PCFC 实现了更高的功率密度输出, 且随着温度降低性能增强更显著 (图 4c)。Park 等^[109]指出在电解质/电极界面处添加

Pd 中间层, 成功将 500 °C 下的峰值功率密度提升 60%, 达 $420 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 然而在单电池的实际运行过程中, 含有 Ba 和 Sr 的阴极材料表面易出现 Cr 沉积。对此, Zhang 等^[110]报告了有 $\text{Pr}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (PFC) 催化剂涂层的 PBSCF 阴极, 发现该涂层可以显著提高 PBSCF 在含 Cr 湿空气中的 ORR 活性和稳定性, 密度泛函理论和拉曼光谱证明: $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_4$ 和 Cr_2O_3 纳米颗粒是通过表面中间体 CrO_3 和 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 在 PBSCF 上优先生成的, 而 PFC 催化剂涂层的加入能有效减少阴极表面的 Cr 含量和 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CrO}_4$ 的生成^[110]。

通过将 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 与电解质混合制备的复合阴极也可以一定程度上提高 PCFCs 的电化学性能。Bi 等^[111]将 PBC 浸渍到多孔 Y 掺杂的 BaZrO_3 骨架上, 有效抑制了阳离子的扩散, 在 600 °C 时, 制备的 PCFCs 具有较低的极化电阻 ($0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和较高的峰值功率密度 ($650 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Chen 等^[112]设计了一种混合离子/电子导体 $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5-\delta}$ 作为 PCFCs 的阴极, 然而它具有比质子传导电解质 BZCYYb 更大的 TEC。Chen 等^[112]进一步将 $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5-\delta}$ 与 BZCYYb 混合以制备复合阴极, 这种混合不仅降低了 $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5-\delta}$ 的 TEC, 增强了与电解质的相容性, 还能有效促进质子迁移, 从而为 ORR 提供了更多的活性位点。综上所述, 采用 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 双钙钛矿氧化物与电解质混合的复合阴极, 不仅能最小化热机械应力, 同时能在一定程度上提高氧离子、质子和电子导电性, 增加三相边界, 从而扩展 ORR 的活性位点, 获得具有优异电催化性能的阴极^[113]。

双钙钛矿氧化物 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$, 因其优异的电化学性能, 在 PCFCs 领域得到广泛应用。随着研究的深入, 未来的双钙钛矿阴极材料发展可能呈现 2 类趋势: 1) 探索无钴基双钙钛矿材料, 旨在减少对昂贵钴元素的依赖; 2) 研发双钙钛矿与电解质复合阴极材料, 这种复合结构可以有效解决 TEC 不匹配的问题, 进而提高电池的稳定性和寿命。双钙钛矿氧化物在 PCFCs 领域中具有巨大的应用潜力, 通过这 2 个方向的优化, 有望开发出高性能、低成本且性能稳定的 PCFCs 阴极材料, 进一步推动清洁能源的应用和发展。

1.3 RP 型类钙钛矿

RP 结构是由 n 个沿 c 轴相互交替堆叠的 ABO_3 钙钛矿层和 AO 岩盐层组成^[114], 被广泛用作 SOFC

的阴极材料。RP 结构中的 AO 岩盐层能使其容纳额外的间隙氧, 有助于提高其氧表面交换系数和体扩散系数^[115-118]。RP 型层状类钙钛矿结构不仅具有优越的混合离子/电子电导率, 还在中温下对 ORR 展现出良好的电催化性能^[119-120]。此外 RP 型类钙钛矿结构的 TEC 较常用作 PCFCs 电解质材料的较为接近, 匹配性较好^[121]。基于以上原因, RP 型结构材料被认为是一种颇具发展前途的 PCFCs 阴极材料。

钙钛矿中的 A 位和 B 位掺杂是改变 ORR 催化活性的有效方法^[122], 但是对 RP 类钙钛矿进行掺杂可能会导致氧离子空位的产生和阳离子与氧之间角度的畸变, 从而导致晶体结构的变化。为了实现这一想法, 大量的研究工作集中在对 RP 类钙钛矿的 A 位和 B 位掺杂不同的金属离子以此来调整 RP 类钙钛矿的结构和性能, 使其同时具有质子和氧离子导电性, 扩大阴极的反应面积, 以提高阴极的电化学性能和稳定性。

La_2NiO_4 是最早被研究的 RP 结构的 SOFC 阴极材料, La_2NiO_4 由具有夹层结构的 LaNiO_3 组成, 通过调整其层数、掺杂元素的种类和浓度以及工作气氛来对其结构和包括电导率、TEC 在内的物理化学性质进行优化^[123-125]。Skinner 等^[126]研究发现, 氧过量的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4.24}$ 具有极佳的氧传输性能、良好的混合离子/电子导电性和热稳定性, 是一种优良的 SOFC 阴极材料。随后, 又有研究指出 Sr 取代 La 可以提高 La_2NiO_4 的电导率和稳定性, 这说明 Sr 取代在增强 RP 型氧化物的电化学性能和稳定性方面具有潜在优势^[127]。Yang 等^[128]用 Sr 部分取代 Ln 得到 $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ (Ln=La、Pr), 测得 $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ 的 TEC 与质子导体电解质材料 BaCeO_3 和 BaZrO_3 接近。700 °C 下, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ 和 $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ 的极化电阻为 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且可在 800 °C 的潮湿空气 [$\phi(\text{H}_2\text{O})=20\%$, ϕ 为体积分数] 中结构保持稳定 100 h^[128]。在 Miao 等^[129]的研究中, 通过 Sr 和 Fe 共掺杂成功制备了一种新型阴极材料 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$, 以该材料作为阴极的电池在 700 °C 的工作温度下, 峰值功率密度为 $781 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化电阻仅有 $0.078 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 值得注意的是, 在 600 °C 电压为 0.7 V 条件下进行的 100 h 稳定性测试中, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ 展现出卓越的稳定性, 所以, 共掺杂 Sr 和 Fe 被认为是在不增加 TEC 的情况下提高电化学性能的一种有前途的策略^[129]。Zhang 等^[130]发现双层 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 比单层 La_2NiO_4 表现

出更好的氧离子和质子电导率, 在单层 La_2NiO_4 中, Mn、Cu 和 Fe 掺杂有利于氧传输, 而 Cu 和 Co 取代可以加速质子扩散; 在双层 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, Co 和 Cu 有利于氧离子扩散, 几乎所有的过渡金属都能增强质子扩散性能。使用过渡金属 (Mn、Fe、Co、Cu) 掺杂 $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 氧离子电导率与金属和氧离子之间的离子键强度和氧在传输过程中形成的电荷差梯度密切相关^[130]。Li 等^[131]研究了具有良好催化活性的 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 作为 PCECs 中的阴极材料, 但是由于 Ba 会从 BZCY 向 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 扩散, 高温处理后 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 由正交晶系变为四方晶系, 有趣的是, 这种晶体结构的变化对其电化学性能几乎没有影响。Chen 等^[132]研究发现, Co 的掺杂在 650 °C 下将 $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_7$ 阴极的极化电阻从 $1.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$, XPS 结果表明 $\text{La}_3\text{Ni}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_7$ 在高温下有更多的氧空位, 这能促进 ORR 中氧气的吸附和氧离子扩散。Wang 等^[133]证明了 Mn 在 B 位掺杂的 $\text{Pr}_2\text{BaNi}_2\text{O}_{7-\delta}$ 具有较高的氧扩散和质子扩散性能, 还发现 $\text{Pr}_2\text{BaNiMnO}_7$ 与 BeCeO_3 基电解质具有电化学相容性和相似的 TEC, 涂覆有 $\text{Pr}_2\text{BaNiMnO}_7$ 阴极的单电池在 700 °C 下的峰值功率密度达到了 $1\ 070 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, ASR 仅为 $0.084 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[133]。Hou 等^[134]基于新型四方相钙钛矿 $\text{Sm}_2\text{Ba}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_9$ (SBCC), 发展了一种低成本线性电流扫描 (LCS) 技术原位构建活性阴极功能性界面夹层, 以此来促进电解质/阴极界面处的反应, 基于 BZCY 电解质的单电池在 700 °C 和 600 °C 峰值功率密度达到了 $1\ 669 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $905 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相应的界面极化电阻为 $0.027 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.115 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[134]。

为了解决大部分阴极材料质子导电性较差的问题, 可以在初始的阴极材料基础上加入质子传导相形成复合结构^[23]。Saqib 等^[135]将双晶格不匹配层状化合物 $\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$ (GCCCCO) 与 BZCYb 按质量比 6:4 混合用作 PCFCs 的阴极, 测得 700 °C 和 600 °C 的峰值功率密度分别达到了 $2.05 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.16 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, GCCCCO 对氧还原反应优异的电化学性能主要是因为其高氧空位含量、三重导电性能、针状晶粒形貌和合适的热膨胀系数 ($11.01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (图 5)。之前的研究已经证明了 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 具有三重导电性^[136]。Wang 等^[137]将 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 和 5% (质量分数) 的 $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 用作 PCFCs 的阴极, 发现以 BZCY 电解质的 PCFCs 表现出良好的电化学性能, 在 700 °C 和 650 °C 时峰值功率密度达到 $683 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $583 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 优于在

650 °C 下 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ 的 $266 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[138]和 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ 的 $364 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[139], 该电池在 700 °C 下以 $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电时, 在 100 h 内几乎没有任何性能的下降。此外, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 具有低质子形成能和低质子迁移能^[137], 但是由于 Sr 的碱度较高, 在高温下易与 CO_2 反应。为解决这一问题, Huan 等^[140]提出用酸度较高的 Eu 元素进行掺杂制备 $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, 然

而碱度降低的同时氧空位浓度也降低^[141], 因此为了增加氧空位, 利用 Co 部分取代 Fe 制备 $\text{SrEu}_2\text{Fe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ (SEFC), 其中 Eu 和 Sr 原子有序排列在岩盐层中, 钙钛矿层促进了其在高蒸汽气氛中的稳定性。电解模式(EC)下使用 SEFC 阴极可以稳定运行 230 h, 并将电池在燃料电池(FC)和 EC 模式下切换运行以测试其稳定性, 该电池稳定运行了 135 h 而电化学性能几乎没有改变^[141]。

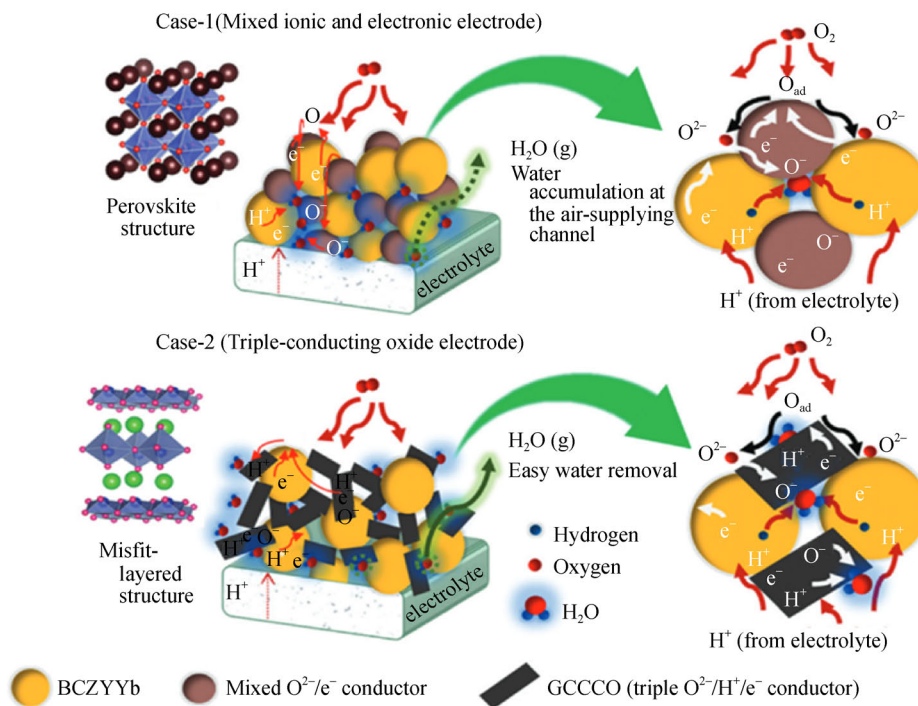


图 5 氧电极反应机制的示意图: Case-1 传统钙钛矿结构的混合离子电子导电性空气电极; Case-2 三重导电性针状晶粒形貌空气电极^[135]

Fig. 5 A schematic diagram of the oxygen electrode reaction mechanism: Case-1 conventional perovskite structured-MIEC air electrode; Case-2 Triple-conducting misfit-layered GCCCO air electrode with needle-like morphology^[135]

研究表明, 在电解质骨架上浸渍催化纳米颗粒是增加三相边界的有效方法^[142–143], Sun 等^[144]使用纳米浸渍技术制备了不同 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_{4-\delta}$ 含量的 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_{4-\delta}$ - $\text{BaCe}_{0.68}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ 复合电极。在 700 °C 下, 含有 42.2%(质量分数)的 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_{4-\delta}$ 的复合电极实现了 $1.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率输出和 $0.039 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 的极化电阻。Li 等^[145]制备的浸渍有 43.6% (质量分数) ($\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}$) $_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_{4-\delta}$ -BZCY 电极在 700 °C 时实现了 $0.77 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的最大功率密度, 并且在 600 °C 时电池可以稳定运行 200 h。为了尽量避免电催化活性损失或二次相的生成导致电池性能下降, 最好降低电极和电解质之间发生反应的可能性^[146]。然而, 在高温下阴

极材料的自组装反应可能会产生具有更高 ORR 活性和耐久性的阴极。Xia 等^[147]对 $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{4-\delta}$ (PNCO-64)的 XRD 结果进行分析发现, PNCO-64 钙钛矿自组装生成了三相导电的 $\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_{10-\delta}$ 和 Pr_6O_{11} 复合材料; 针对将 600 °C 下测量的不同氧分压和水蒸气分压下的电化学阻抗谱进行 DRT 分析发现电极表面的氧反应($\text{O}_{\text{ad}} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{\text{ad}}^-$)是水和质子的形成和转移的限速步骤; 在湿空气 [$\phi(\text{H}_2\text{O})=3\%$] 中处理过的阴极发生了晶格膨胀和更多的二次相 Pr_6O_{11} 的偏析, 且 3%(体积分数) H_2O 对 PNCO-64 电极具有持续活化作用(ASR 在 100 h 内从 $0.34 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $0.33 \Omega\cdot\text{cm}^2$)。

RP 型类钙钛矿结构阴极材料表现出优异的

ORR 催化活性, 这种氧化物与电解质材料的 TEC 相近, 提高了电池的稳定性和寿命。研究表明, 多层 RP 结构较单层 RP 结构有更好的性能输出, 未来可能会受到更多关注^[148]。随着研究的深入和技术的进步, 多层 RP 结构可能会成为未来的研究热点和重要发展方向。总的来说, RP 型类钙钛矿结构阴极材料凭借其独特的结构和优良的性能, 在 PCFCs 领域具有广阔的应用前景。

1.4 尖晶石

尖晶石以其卓越电子导电性和热稳定性, 已经被广泛应用于能量转换和储存领域, 是一类重要

的过渡金属氧化物^[159]。尽管钙钛矿类氧化物 A 位和 B 位元素的灵活调控在开发高 ORR 催化活性材料方面具有优势^[150], 但通常情况下, 其较高的合成温度使得其 ORR 活性方面不如尖晶石^[151]。尖晶石的结构式为 AB_2O_4 , 单位晶胞中包含 32 个密堆积的 O^{2-} , 其中 A 位元素占据 4 个 O^{2-} 形成的四面体间隙, B 位元素占据了 6 个 O^{2-} 形成的八面体空隙^[152-153]。在尖晶石的内部, A 和 B 阳离子以不同的比例分布在四面体和八面体间隙中(图 6), 根据阳离子的分布特点^[154-156], 尖晶石可分为 3 种类型: 1) 正尖晶石; 2) 反尖晶石; 3) 混合尖晶石。

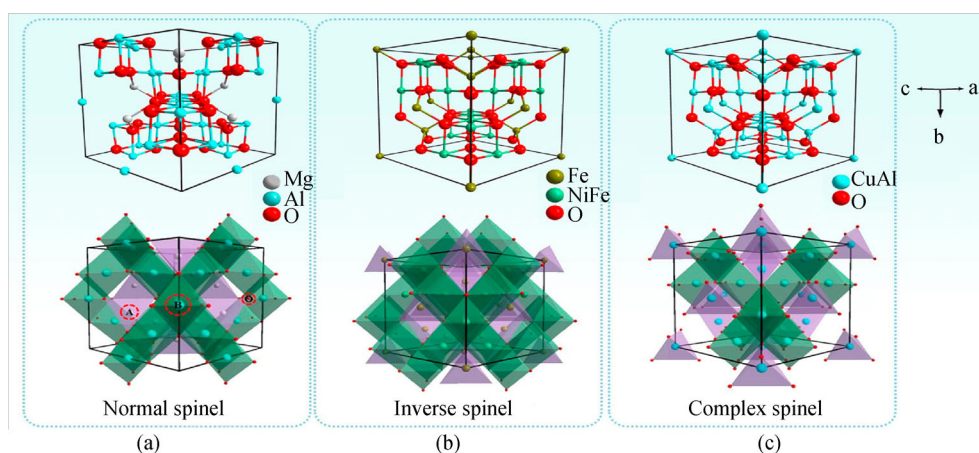


图 6 不同类型尖晶石的典型结构: (a) 正尖晶石($MgAl_2O_4$), (b) 反尖晶石($NiFe_2O_4$), (c) 混合尖晶石($CuAl_2O_4$)^[149]

Fig. 6 Representative structures of spinel: (a) a normal spinel ($MgAl_2O_4$), (b) an inverse spinel ($NiFe_2O_4$), and (c) a complex spinel ($CuAl_2O_4$)^[149]

尖晶石在 SOFC 上的研究多集中于以氧离子导体为电解质的阴极上, 但已有研究将尖晶石应用于 PCFCs 中。Xu 等^[157]通过溶胶-凝胶法合成了高熵尖晶石氧化物 $Fe_{0.6}Mn_{0.6}Co_{0.6}Ni_{0.6}Cr_{0.6}O_4$ (FMCNC), 并将尖晶石氧化物用作 PCFCs 的阴极; FMCNC 表现出良好的 ORR 催化活性, 且其在 PCFCs 中的 ORR 催化性能甚至超过了许多钙钛矿基阴极, 说明高熵与尖晶石结合为制备高效的 PCFCs 阴极材料提供了新途径。Xu 等^[158]和 Yang 等^[159]进一步将 $Zn_{0.58}Co_{2.42}O_4$ (ZCO) 和 $CoFe_{1.9}Li_{0.1}O_4$ (CFLO) 2 种尖晶石材料用作 PCFCs 阴极。CFLO 在 900 °C 下具有良好的结构稳定性, 同时该材料由于锂的低价掺入增加了高价态的 Fe 和 Co 离子数量, 可以在材料表面产生更多的氧空位, 进而促进了 ORR, 使用该材料用作阴极的单电池在 700 °C 下达到了 $1052 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度^[159]。而在 ZCO 和经典钙钛矿氧化物 LSCF 的 ECR 测试中, ZCO 表现

出更高的质子扩散系数和表面交换系数, 以 ZCO 为阴极的 PCFCs 单电池的性能优于以 LSCF 为阴极的单电池, 此外 ZCO 的低熔点可以有效优化电极与电解质界面条件, 这能使燃料电池性能得到进一步提高^[158]。Wang 等^[160]报道了新型尖晶石结构 $LaFe_2O_4$, 其具有较高 ORR 电催化活性和稳定性, 以 $LaFe_2O_4$ 为阴极, BZCY 为电解质的单电池在 500 °C 下达到了 $806 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率密度。鉴于尖晶石离子电导率较低, 钴基尖晶石氧化物有着不错的电导率的同时还有着与 SOFC 电解质材料接近的 TEC, Huang 等^[161]报道了由 81% (质量分数, 下同) 的钙钛矿相 $Sr_8Fe_8O_{23+\delta}$ 和 19% 的尖晶石相 Co_3O_4 自组装的 $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$, 其 TEC 较传统钴基氧化物阴极更低, 除此之外, $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ 在 550 °C 下的开路电压和峰值功率密度分别为 1.081 V 和 $356 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Huang 等^[161]将 $Sr_4Fe_4Co_2O_{13+\delta}$ 和 BZCY 以 7:3 的质量比使用机械混合的方式制备

了具有三重导电性的复合阴极材料, 将 ORR 从三相界面扩展到了整个阴极, 该材料在 550 °C 下的峰值功率密度在相对于 $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13+\delta}$ 的基础上又有了一定的提升, 达到了 $535 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 此外该复合阴极在长期稳定性测试中也表现出优异的性能。

尖晶石作为一种极具潜力的 PCFCs 阴极材料, 在中温下对 ORR 展现出良好的催化活性, 同时其 TEC 与质子传导电解质相近, 有助于降低电解质与阴极之间的热应力, 从而增强电池的稳定性延长使用寿命。尽管尖晶石型材料具有众多优势, 但目前针对其在 PCFCs 上的研究仍较为有限。未来, 通过深入优化材料的组成、结构以及制备工艺, 有望进一步提升尖晶石型阴极材料的性能, 进而推动 PCFCs 的进一步发展。

2 结论与展望

PCFCs 能高效地将化学能直接转化为电能, 克服了氧离子导体固体氧化物燃料电池存在的燃料气稀释和高温操作带来的快速衰减等潜在问题。质子导体电解质具有高离子电导率和低活化能, 使得 PCFCs 可以在更低的温度下运行。尽管 PCFCs 具有许多优势, 但是目前 PCFCs 的电化学性能和稳定性尚未超过 O-SOFCs, 开发和提高具有高催化活性、耐久性阴极材料, 能显著降低阴极的极化电阻, 是推动 PCFCs 低温化发展的重中之重。为促进氧还原反应过程和改善 PCFCs 的低温动力学, 人们针对阴极做了许多工作, 其中元素掺杂是钙钛矿材料的主要改性手段, 可以增加材料的氧空位, 提高电化学活性, 稳定晶体结构, 增强长期测试的耐久性^[165–167]。将元素掺杂和理论计算、机器学习等新技术相结合, 能在阴极材料结构设计时对其性能进行预测, 降低材料表征和测试过程的成本。此外, 将高熵阴极作为 PCFCs 的组成部分已经取得了一定进展, 而高熵电极的反应机理复杂, 金属元素之间的相互作用也会影响电极活性^[168], 特别是在高温烧结和长期运行的过程中金属颗粒容易从材料表面析出, 导致催化活性降低^[169], 因此高熵阴极仍需要进一步探索和发展。在阴极引入阳离子缺陷是对电极材料进行改性的有效途径^[170]。阳离子缺陷会在钙钛矿中产生额外的氧空位, 同时还有可能诱导原位溶出有利于 ORR 的催化剂, 降低 PCFCs 的工作温度^[171–172], 但是过量的阳离子缺陷可能会导致阴极结构破坏和杂质相的生成, 对电极的电化学性能产生不利

影响^[173–174]。原位成型也是材料设计领域广泛采用的方法之一。与传统的电极涂层方法相比, 原位形成的纳米催化剂颗粒更好地粘附在电极表面, 通过调节颗粒与主体材料之间的相互作用, 消除了材料脱落和分离等问题^[175], 该过程可以利用 H_2O 作为介质来诱导产生催化纳米颗粒。 H_2O 被认为是传统阴极中的污染物, 而 H_2O 促使纳米颗粒原位生成, 这意味着无需任何预处理步骤即可产生催化活性位点^[176], 并且这样的阴极具有高的耐湿性^[93]。

本综述对不同结构 PCFCs 阴极的最新进展进行了概述(表 1), 并在此基础上提出了 PCFCs 阴极材料面临的主要挑战, 如质子传导率低、中低温下电化学活性差等。虽然 PCFCs 的性能已取得了一定突破, 但是降低 PCFCs 的工作温度仍然是一大难题, 可预测未来一段时间 PCFCs 阴极的研究重点如下: 1) 高熵钙钛矿氧化物的开发和性能研究, 高熵钙钛矿氧化物是由多种阳离子掺杂形成的单相结构, 可以同时表现出多种不同氧化物的性质, 一些研究已经探索了其在 PCFCs 中的应用, 并取得了不错的性能, 然而这一领域的研究仍处于起步阶段, 高熵钙钛矿氧化物电极的结构与性能之间的关系仍需进一步明确; 2) 反应机理的原位表征和检测, 原位表征可以对电极的组成、结构和形态进行直接、有效的调控, 从而显著提高电极的催化活性和稳定性, 通过原位表征的研究, 有望深入理解电极结构与性能之间的关系以及对进一步优化阴极性能提供理论支持; 3) 低成本阴极的开发, 钴基钙钛矿材料已经在 PCFCs 得到了大量的应用, 但是钴基材料与常用的质子传导的电解质热失配、化学性质不稳定、金属钴的价格上涨等因素极大的限制了钴基材料在 PCFCs 阴极中的应用, 低成本无钴基阴极在 PCFCs 的实际应用还需要进一步提高其电导率、稳定性等; 4) 纳米结构的优化, 通过原子层沉积或者浸渍等技术形成的纳米结构电极和界面可增加活性位点的数量、减少离子扩散到活性位点的长度等。但是怎样调控纳米结构与电池组件之间的相容性和界面反应、纳米结构如何影响阴极的电化学性能等问题仍然是将纳米技术应用于 PCFCs 的巨大挑战; 5) 复合阴极的开发, 复合阴极一般是将电极材料与电解质材料进行机械混合, 在阴极引入电解质材料也就是质子传导相能有效降低阴极的极化电阻, 扩大三相界面长度, 同时能够一定程度降低阴极的热膨胀系数, 能更好的与电解质匹配, 解决阴极和电解质之间分层的问题。

表 1 本文所提及的近年阴极材料的电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical properties of recent cathode materials mentioned in this paper

Oxygen electrode	Electrolyte	Anode	Electrolyte thickness/ μm	$T/^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{max}}/(\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{\text{p}}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Reference
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}\text{-BZCYYb}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb		650	1.33	0.051	[38]
				600	0.93	0.144	
				550	0.62	0.413	
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-BZCYYb}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb		500	0.38	1.600	[38]
				650	0.71	0.114	
				600	0.40	0.320	
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}\text{-Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	BZCY	NiO-BZCY	8	550	0.23	1.200	[48]
				500	0.12	4.650	
				700	1.43	0.039	
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-BZCY}$	BZCY	NiO-BZCY	12	650	0.73	0.365	[60]
				600	0.43	0.365	
				700	1.22	0.041	
$\text{BaCoO}_{3-\delta}\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	~ 10	700	2.04	0.040	[80]
				600	1.16	0.170	
				500	0.41	0.840	
$\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	16.1	700	2.04	0.040	[36]
				600	1.16	0.170	
				500	0.41	0.840	
$\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	8	700	1.69	0.076	[22]
				650	1.22	0.144	
				600	0.88	0.319	
$\text{PrBa}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	8	700	1.60	0.085	[22]
				650	1.08	0.141	
				600	0.72	0.293	
$\text{PrBa}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	8	650	1.66	0.045	[98]
				600	1.19	0.094	
				550	0.72	0.273	
$\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	10	500	0.41	1.037	[162]
				650	1.51	0.120	
				600	1.16	0.260	
$\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2\text{-PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	10	550	0.72	0.750	[163]
				500	0.40	2.130	
				700	1.77	0.037	
$\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	10	650	1.21	0.096	[163]
				600	0.87	0.214	
				700	1.78	0.041	[107]
$\text{Ba}_2\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	~ 10	650	1.27	0.089	
				600	0.87	0.130	
				700	1.54		[164]
$\text{Pr}_4\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_{10-\delta}$	BZCYYb	NiO-BZCYYb	10	650	1.17		
				600	0.87	0.24	
				550	0.54		[148]
	BZCYYb	NiO-BZCYYb		500	0.34		
				650	1.32	0.068	
				600	0.86	0.144	[148]
	BZCYYb	NiO-BZCYYb		550	0.58	0.313	

(To be continued)

(Continue to the table 1)

Oxygen electrode	Electrolyte	Anode	Electrolyte thickness(μm)	$T/^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{max}}/(\text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	Reference
$\text{Sm}_{2.33}\text{Ba}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_9$	BZCY	NiO–BZCY	8	700	1.67	0.027	[134]
				650	1.25	0.054	
				600	0.91	0.115	
				550	0.64	0.267	
				500	0.42	0.687	
$\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$ –BZCYYb	BZCYYb	NiO–BZCYYb	~10	700	2.05		[135]
				650	1.60		
				600	1.16	0.229	
				550	0.77	0.518	
				500	0.48		
$\text{Zn}_{0.58}\text{Co}_{2.42}\text{O}_4$	BZCY	NiO–BZCY	~12	450	0.28		[159]
				700	1.60	0.051	
				650	1.24		
LaFe_2O_4	BZCY442	NCAL		600	0.82		[160]
				500	0.81		
				450	0.60		
				400	0.22		

Note: BZCY is $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; BZCYYb is $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BZCY442 is $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$; NCAL is $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_{2-\delta}$; T is test temperature; P_{max} is peak power density; R_p is polarization resistance.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国务院新闻办公室. 新时代的中国能源发展白皮书[EB/OL]. (2020–12–21) [2023–12–01]. https://www.gov.cn/zhengce/2020-12/21/content_5571916.htm
- [2] BI L, BOULFRAD S, TRAVERSA E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(24): 8255–8270.
- [3] MOND L, LANGER C. A new form of gas battery[J]. Proc R Soc Lond, 1890, 46(280–285): 296–304.
- [4] STEELE B C, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345–352.
- [5] APPLEBY A. Fuel cell technology: Status and future prospects[J]. Energy, 1996, 21(7): 521–653.
- [6] ALCAIDE F, CABOT P L, BRILLAS E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration[J]. J Power Sources, 2006, 153(1): 47–60.
- [7] MCLEAN G. An assessment of alkaline fuel cell technology[J]. Int J Hydrog Energy, 2002, 27(5): 507–526.
- [8] JAGUR-GRODZINSKI J. Polymeric materials for fuel cells: Concise review of recent studies[J]. Polym Adv Technol, 2007, 18(10): 785–799.
- [9] D.E. EAPEN, S.R. SUSEENDIRAN, R. RENGASWAMY. 2. Phosphoric acid fuel cells (PAFCs)[J]. Energy, 1986, 11(1–2): 13–94.
- [10] ZHANG H W, SHEN P K. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(6): 2382–2394.
- [11] GASTEIGER H A, KOCHA S S, SOMPALLI B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. Appl Catal B Environ, 2005, 56(1–2): 9–35.
- [12] ANTOLINI E. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements[J]. Appl Energy, 2011, 88(12): 4274–4293.
- [13] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2002, 6(5): 433–455.
- [14] MINH N. Solid oxide fuel cell technology? features and applications[J]. Solid State Ion, 2004, 174(1–4): 271–277.
- [15] DUAN C, HUANG J, SULLIVAN N, et al. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage[J]. Applied Physics Reviews, 2020, 7(1): 011314.
- [16] HAN M F, TANG X L, YIN H Y, et al. Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs[J]. J Power Sources, 2007, 165(2): 757–763.
- [17] STEVENSON J W, HASINSKA K, CANFIELD N L, et al. Influence of cobalt and iron additions on the electrical and thermal properties of (La, Sr)(Ga, Mg) $\text{O}_{3-\delta}$ [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(9): 3213.
- [18] CHEN Y B, 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.
- [19] DUAN C C, TONG J H, SHANG M, et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J]. Science, 2015, 349(6254): 1321–1326.
- [20] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D Q, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. Nature, 2021, 591(7849): 246–251.
- [21] ZHU F, HE F, LIU D L, et al. A surface reconfiguration of a perovskite air electrode enables an active and durable reversible protonic ceramic electrochemical cell[J]. Energy Storage Mater, 2022, 53: 754–762.
- [22] HU T, XU Y S, XU K, et al. Visiting the roles of Sr- or Ca- doping on the oxygen reduction reaction activity and stability of a perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. SusMat, 2023, 3(1): 91–101.

- [23] FABBRI E, PERGOLES D, TRAVERSA E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: A critical review[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(11): 4355–4369.
- [24] CAO J F, JI Y X, SHAO Z P. Perovskites for protonic ceramic fuel cells: A review[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(6): 2200–2232.
- [25] 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]. Adv Funct Mater, 2022, 32(22): 2111205.
- [26] WANG Q J, RICOTE S, CHEN M. Oxygen electrodes for protonic ceramic cells[J]. Electrochim Acta, 2023, 446: 142101.
- [27] BIAN W J, WU W, WANG B M, et al. Revitalizing interface in protonic ceramic cells by acid etch[J]. Nature, 2022, 604(7906): 479–485.
- [28] BHALLA A S, GUO R, ROY R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology[J]. Mater Res Innov, 2000, 4(1): 3–26.
- [29] SUNARSO J, BAUMANN S, SERRA J M, et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation[J]. J Membr Sci, 2008, 320(1–2): 13–41.
- [30] SAMMELLS A, COOK R, WHITE J, et al. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells[J]. Solid State Ion, 1992, 52(1–3): 111–123.
- [31] SUNARSO J, HASHIM S S, ZHU N, et al. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review[J]. Prog Energy Combust Sci, 2017, 61: 57–77.
- [32] ROY R. Multiple ion substitution in the perovskite lattice[J]. J Am Ceram Soc, 1954, 37(12): 581–588.
- [33] ZHAO F, LIU Q, WANG S W, et al. Infiltrated multiscale porous cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(20): 8544–8548.
- [34] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170–173.
- [35] YANG L, LIU Z, WANG S Z, et al. A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors[J]. J Power Sources, 2010, 195(2): 471–474.
- [36] SONG Y F, CHEN Y B, WANG W, et al. Self-assembled triple-conducting nanocomposite as a superior protonic ceramic fuel cell cathode[J]. Joule, 2019, 3(11): 2842–2853.
- [37] YANG L, ZUO C D, WANG S Z, et al. A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors[J]. Adv Mater, 2008, 20(17): 3280–3283.
- [38] SEONG A, JEONG D, KIM M, et al. Performance comparison of composite cathode: Mixed ionic and electronic conductor and triple ionic and electronic conductor with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for highly efficient protonic ceramic fuel cells[J]. J Power Sources, 2022, 530: 231241.
- [39] TANNER C W, VIRKAR A V. Instability of BaCeO_3 in H_2O -containing atmospheres[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(4): 1386–1389.
- [40] SUN W P, YAN L T, LIN B, et al. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathode[J]. J Power Sources, 2010, 195(10): 3155–3158.
- [41] LU C, SHOLKLAPPER T Z, JACOBSON C P, et al. LSM–YSZ cathodes with reaction-infiltrated nanoparticles[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(6): A1115.
- [42] JIANG S P. A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 418(1–2): 199–210.
- [43] JIANG S P, WANG W. Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ion, 2005, 176(15–16): 1351–1357.
- [44] CRACIUN R, PARK S, GORTE R J, et al. A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 4019–4022.
- [45] UCHIDA H, MOCHIZUKI N, WATANABE M. High-performance electrode for medium-temperature operating solid oxide fuel cells: Polarization property of ceria-based anode with highly dispersed ruthenium catalysts in gas[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1700–1704.
- [46] WU T Z, ZHAO Y Q, PENG R R, et al. Nano-sized $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as the cathode for solid oxide fuel cells with proton-conducting electrolytes of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ [J]. Electrochim Acta, 2009, 54(21): 4888–4892.
- [47] CHIBA R. An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ion, 1999, 124(3–4): 281–288.
- [48] FU M, LI K L, YANG Y, et al. Fabrication and study of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Sep Purif Technol, 2022, 287: 120581.
- [49] LIU Q L, KHOR K A, CHAN S H. High-performance low-temperature solid oxide fuel cell with novel BSCF cathode[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 123–128.
- [50] PEÑA-MARTÍNEZ J, MARRERO-LÓPEZ D, RUIZ-MORALES J C, et al. Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC[J]. J Power Sources, 2006, 159(2): 914–921.
- [51] MCINTOSH S, VENTE J F, HAIJE W G, et al. Oxygen stoichiometry and chemical expansion of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by *in situ* neutron diffraction[J]. Chem Mater, 2006, 18(8): 2187–2193.
- [52] LIN Y, RAN R, ZHENG Y, et al. Evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2008, 180(1): 15–22.
- [53] PENG R R, WU Y, YANG L Z, et al. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film[J]. Solid State Ion, 2006, 177(3–4): 389–393.
- [54] WEI B, LÜ Z, LI S Y, et al. Thermal and electrical properties of new cathode material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2005, 8(8): A428.
- [55] QIU P, WANG A, LI J, et al. Promoted CO_2 -poisoning resistance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -coated $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2016, 327: 408–413.
- [56] WANG F H, XU X, XIA Y P, et al. A novel CO_2 -tolerant $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with high performance for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(67): 33561–33571.

- [57] ZHOU W, RAN R, SHAO Z P, et al. Electrochemical performance of silver-modified $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes prepared via electroless deposition[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(13): 4370–4380.
- [58] GRIMAUD A, MAUVY F, BASSAT J M, et al. Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as H^+ -SOFC cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(6): B683–B694.
- [59] XU X, WANG H Q, FRONZI M, et al. Tailoring cations in a perovskite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells with high performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(36): 20624–20632.
- [60] LI X M, LIU Y H, LIU W Y, et al. Mo-doping allows high performance for a perovskite cathode applied in proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2021, 5(17): 4261–4267.
- [61] HU D Y, KIM J, NIU H J, et al. High-performance protonic ceramic fuel cell cathode using protophilic mixed ion and electron conducting material[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(5): 2559–2566.
- [62] SINGHAL S. Advances in solid oxide fuel cell technology[J]. *Solid State Ion*, 2000, 135(1–4): 305–313.
- [63] DUSASTRE V, KILNER J A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications[J]. *Solid State Ion*, 1999, 126(1–2): 163–174.
- [64] MAGUIRE E. Cathode materials for intermediate temperature SOFCs[J]. *Solid State Ion*, 2000, 127(3–4): 329–335.
- [65] TAI L. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ [J]. *Solid State Ion*, 1995, 76(3–4): 259–271.
- [66] TAI L. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ [J]. *Solid State Ion*, 1995, 76(3–4): 273–283.
- [67] ZHAO Z, LIU L, ZHANG X M, et al. High- and low- temperature behaviors of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode operating under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -containing atmosphere[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(35): 15361–15370.
- [68] WANG F F, KISHIMOTO H, DEVELOS-BAGARINAO K, et al. Interrelation between sulfur poisoning and performance degradation of LSCF cathode for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(8): F899–F904.
- [69] LIU R R, TANIGUCHI S, SHIRATORI Y, et al. Influence of SO_2 on the long-term durability of SOFC cathodes[J]. *ECS Trans*, 2011, 35(1): 2255–2260.
- [70] KISHIMOTO H, WANG F F, CHO D H, et al. Degradation of LSCF cathode induced by SO_2 in air[J]. *ECS Trans*, 2015, 68(1): 1045–1050.
- [71] BUCHER E, GSPAN C, HOFER F, et al. Sulphur poisoning of the SOFC cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. *Solid State Ion*, 2013, 238: 15–23.
- [72] MORI N Y, SATO Y, IHA M, et al. Sulfur poisoning of LSCF cathode in single step co-fired SOFC[J]. *ECS Trans*, 2015, 68(1): 1015–1022.
- [73] WANG F F, YAMAJI K, CHO D H, et al. Sulfur poisoning on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(11): B1391.
- [74] WANG C C, LUO D W, JIANG S P, et al. Highly sulfur poisoning-tolerant BaCeO_3 -impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2018, 51(43): 435502.
- [75] LEE S N, ATKINSON A, KILNER J A. Effect of chromium on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Solid oxide fuel cell cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(6): F629–F635.
- [76] JIANG S P, ZHANG S, ZHEN Y D. Deposition of Cr species at (La, Sr)(Co, Fe) O_3 cathodes of solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(1): A127.
- [77] WEI B, CHEN K F, WANG C C, et al. Cr deposition on porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes of solid oxide cells under open circuit condition[J]. *Solid State Ion*, 2015, 281: 29–37.
- [78] CHEN Y, YOO S, LI X X, et al. An effective strategy to enhancing tolerance to contaminants poisoning of solid oxide fuel cell cathodes[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 474–480.
- [79] NIU Y H, ZHOU Y C, LV W Q, et al. Enhancing oxygen reduction activity and Cr tolerance of solid oxide fuel cell cathodes by a multiphase catalyst coating[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(19): 2100034.
- [80] ZHOU Y C, ZHANG W L, KANE N, et al. An efficient bifunctional air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(40): 2105386.
- [81] WANG N, HUANG Z Y, TANG C M, et al. Functional layer engineering to improve performance of protonic ceramic fuel cells[J]. *Rare Met*, 2023, 42(7): 2250–2260.
- [82] KIM J H, MANTHIRAM A. Layered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite cathodes for solid oxide fuel cells: An overview and perspective[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(48): 24195–24210.
- [83] TASKIN A A, LAVROV A N, ANDO Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites[J]. *Prog Solid State Chem*, 2007, 35(2–4): 481–490.
- [84] KIM G, WANG S, JACOBSON A J, et al. Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ with a perovskite related structure and ordered A cations[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(24): 2500–2505.
- [85] CHANG A, SKINNER S, KILNER J. Electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ for ITSOFC applications[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(19–25): 2009–2011.
- [86] LI N, LÜ Z, WEI B, et al. Characterization of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for IT-SOFCs[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 454(1–2): 274–279.
- [87] TARANCÓN A, MORATA A, DEZANNEAU G, et al. $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode[J]. *J Power Sources*, 2007, 174(1): 255–263.
- [88] LIN B, ZHANG S Q, ZHANG L C, et al. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode prepared by gel-casting and suspension spray[J]. *J Power Sources*, 2008, 177(2): 330–333.
- [89] 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(30): 3175–3181.
- [90] LIN Y, RAN R, ZHANG C M, et al. Performance of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a proton-conducting solid-oxide fuel cell cathode[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(11): 3764–3772.
- [91] KIM J H, CASSIDY M, IRVINE J T S, et al. Advanced electrochemical properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Pr, Sm, and Gd) as cathode materials for IT-SOFC[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(6): B682.
- [92] DING H P, XUE X J. $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(11): 3812–3816.
- [93] CHEN Y, YOO S, CHOI Y, et al. A highly active, CO_2 -tolerant

- electrode for the oxygen reduction reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(9): 2458–2466.
- [94] ZHOU Y C, LIU E Z, CHEN Y, et al. An active and robust air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(4): 1511–1520.
- [95] HOU S E, ALONSO J A, GOODENOUGH J B. Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(1): 280–284.
- [96] YANG Y, SHI N, XIE Y, et al. K doping as a rational method to enhance the sluggish air-electrode reaction kinetics for proton-conducting solid oxide cells[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 389: 138453.
- [97] ZHU K, YANG Y, HUAN D M, et al. Theoretical and experimental investigations on K-doped $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a promising cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(18): 3876–3886.
- [98] XU Y S, XU K, ZHU F, et al. A low-lewis-acid-strength cation Cs^+ -doped double perovskite for fast and durable oxygen reduction/evolutions on protonic ceramic cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(10): 4145–4155.
- [99] CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y G, et al. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 202–210.
- [100] SEÑARIS-RODRIGUEZ M A, GOODENOUGH J B. Magnetic and transport properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.50$)[J]. *J Solid State Chem*, 1995, 118(2): 323–336.
- [101] WEBER A, IVERS-TIFFÉE E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications[J]. *J Power Sources*, 2004, 127(1–2): 273–283.
- [102] KIM Y N, KIM J H, MANTHIRAM A. Effect of Fe substitution on the structure and properties of $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ and Gd) cathodes[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(19): 6411–6419.
- [103] CHEREPANOV V A, AKSENOVA T V, GAVRILOVA L Y, et al. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $\text{NdBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskite[J]. *Solid State Ion*, 2011, 188(1): 53–57.
- [104] ZHAO L, SHEN J C, HE B B, et al. Synthesis, characterization and evaluation of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(5): 3658–3665.
- [105] JIANG L, WEI T, ZENG R, et al. Thermal and electrochemical properties of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5$) cathode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2013, 232: 279–285.
- [106] LIU B, YANG J J, YAN D, et al. Novel $\text{PrBa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{5+\delta}$ double-perovskite as an active cathode material for high-performance proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(55): 31009–31016.
- [107] HU T, ZHU F, XIA J J, et al. *In situ* engineering of a cobalt-free perovskite air electrode enabling efficient reversible oxygen reduction/evolution reactions[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(43): 2305567.
- [108] YANG S J, CHANG W, JEONG H J, et al. High-performance protonic ceramic fuel cells with electrode-electrolyte composite cathode functional layers[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(5): 6553–6561.
- [109] PARK J S, CHOI H J, HAN G D, et al. High-performance protonic ceramic fuel cells with a $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode with palladium-rich interface coating[J]. *J Power Sources*, 2021, 482: 229043.
- [110] ZHANG H, XU K, HE F, et al. Surface regulating of a double-perovskite electrode for protonic ceramic fuel cells to enhance oxygen reduction activity and contaminants poisoning tolerance[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(26): 2200761.
- [111] BI L, SHAFI S P, DA'AS E H, et al. Tailoring the cathode-electrolyte interface with nanoparticles for boosting the solid oxide fuel cell performance of chemically stable proton-conducting electrolytes[J]. *Small*, 2018, 14(32): e1801231.
- [112] CHEN J Y, LI J, JIA L C, et al. A novel layered perovskite $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 428: 13–19.
- [113] KIM J H, KIM Y N, CHO S M, et al. Electrochemical characterization of $\text{YBaCo}_2\text{ZnO}_7+\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(19): 5312–5317.
- [114] RUDDLESSEN S N, POPPER P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure[J]. *Acta Crystallogr*, 1958, 11(1): 54–55.
- [115] BASSAT J. Anisotropic ionic transport properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ single crystals[J]. *Solid State Ion*, 2004, 167(3–4): 341–347.
- [116] BOEHM E, BASSAT J, DORDOR P, et al. Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides[J]. *Solid State Ion*, 2005, 176(37–38): 2717–2725.
- [117] LYAGAEVA J, DANILOV N, VDOVIN G, et al. A new Dy-doped $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(40): 15390–15399.
- [118] TARUTIN A P, LYAGAEVA J G, MEDVEDEV D A, et al. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates: Fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 154–195.
- [119] GHORBANI-MOGHADAM T, KOMPANY A, BAGHERI-MOHAGHEGHI M M, et al. High temperature electrical conductivity and electrochemical investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ nanoparticles for IT-SOFC cathode[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21238–21248.
- [120] LI Q, ZHAO H, HUO L H, et al. Electrode properties of Sr doped La_2CuO_4 as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(7): 1508–1512.
- [121] DING P P, LI W L, ZHAO H W, et al. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells[J]. *J Phys Mater*, 2021, 4(2): 022002.
- [122] Yaqub A, JANJUA N K, SAVANIU C, et al. Synthesis and characterization of B-site doped $\text{La}_{0.20}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.45}\text{TiO}_3$ as SOFC anode materials[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40(1): 760–766.
- [123] TROPIN E S, ANANYEV M V, FARLENKOV A S, et al. Surface defect chemistry and oxygen exchange kinetics in $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [J]. *J Solid State Chem*, 2018, 262: 199–213.
- [124] ZHU Z S, LI M, XIA C R, et al. Bismuth-doped $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ as a novel cathode material for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(27): 14012–14019.
- [125] SAYERS R, SKINNER S J. Evidence for the catalytic oxidation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(2): 414–419.
- [126] SKINNER S. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [J]. *Solid State Ion*, 2000, 135(1–4): 709–712.
- [127] INPRASIT T, LIMTHONGKUL P, WONGKASEMJIT S. Sol–gel and

- solid-state synthesis and property study of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \leq 0.8$) [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(11): B1726.
- [128] YANG S J, WEN Y B, ZHANG J C, et al. Electrochemical performance and stability of cobalt-free $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ (Ln=La and Pr) air electrodes for proton-conducting reversible solid oxide cells[J]. Electrochim Acta, 2018, 267: 269–277.
- [129] MIAO L N, HOU J, GONG Z, et al. A high-performance cobalt-free Ruddlesden-Popper phase cathode $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ for low temperature proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(14): 7531–7537.
- [130] ZHANG L F, YAO F, MENG J L, et al. Oxygen migration and proton diffusivity in transition-metal (Mn, Fe, Co, and Cu) doped Ruddlesden-Popper oxides[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(31): 18558–18567.
- [131] LI W Y, GUAN B, MA L, et al. High performing triple-conductive $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(37): 18057–18066.
- [132] CHEN Z Z, WANG J L, HUAN D M, et al. Tailoring the activity via cobalt doping of a two-layer Ruddlesden-Popper phase cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 371: 41–47.
- [133] WANG Q, HOU J, FAN Y, et al. $\text{Pr}_2\text{BaNiMnO}_{7-\delta}$ double-layered Ruddlesden-Popper perovskite oxides as efficient cathode electrocatalysts for low temperature proton conducting solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(16): 7704–7712.
- [134] HOU J, GONG J Y, BI L. Advancing cathodic electrocatalysis *via an in situ* generated dense active interlayer based on CuO_5 pyramid-structured $\text{Sm}_2\text{Ba}_{1.33}\text{Ce}_{0.67}\text{Cu}_3\text{O}_9$ [J]. J Mater Chem A, 2022, 10(30): 15949–15959.
- [135] SAQIB M, CHOI I G, BAE H, et al. Transition from perovskite to misfit-layered structure materials: A highly oxygen deficient and stable oxygen electrode catalyst[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(4): 2472–2484.
- [136] MATVEJEFF M, LEHTIMÄKI M, HIRASA A, et al. New water-containing phase derived from the $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ phase of the Ruddlesden-Popper structure[J]. Chem Mater, 2005, 17(10): 2775–2779.
- [137] WANG Z Q, YANG W Q, SHAFI S P, et al. A high performance cathode for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(16): 8405–8412.
- [138] JIN M F, ZHANG X L, QIU Y E, et al. Layered $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2010, 494(1–2): 359–361.
- [139] DING H P, XUE X J, LIU X Q, et al. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite cathode[J]. J Alloys Compd, 2010, 494(1–2): 233–235.
- [140] HUAN D M, SHI N, ZHANG L, et al. New, efficient, and reliable air electrode material for proton-conducting reversible solid oxide cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(2): 1761–1770.
- [141] JEONG N C, LEE J S, TAE E L, et al. Acidity scale for metal oxides and Sanderson's electronegativities of lanthanide elements[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2008, 47(52): 10128–10132.
- [142] DING D, LI X X, LAI S Y, et al. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(2): 552–575.
- [143] CONNOR P A, YUE X L, SAVANIU C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(23): 1800120.
- [144] SUN C, YANG S J, LU Y, et al. Tailoring a micro-nanostructured electrolyte-oxygen electrode interface for proton-conducting reversible solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2020, 449: 227498.
- [145] LI G, JIN H Y, CUI Y X, et al. Application of a novel $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ -infiltrated $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for high performance protonic ceramic fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 341: 192–198.
- [146] HU T, HE F, LIU M L, et al. In situ/operando regulation of the reaction activities on hetero-structured electrodes for solid oxide cells[J]. Prog Mater Sci, 2023, 133: 101050.
- [147] XIA J J, ZHU F, HE F, et al. Self-configured composites of ruddlesden-popper perovskite and Pr_6O_{11} as efficient and durable air electrodes for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. Adv Energy Mater, 2023, 13(46): 2302964.
- [148] XU X M, PAN Y L, ZHONG Y J, et al. Ruddlesden–popper perovskites in electrocatalysis[J]. Mater Horiz, 2020, 7(10): 2519–2565.
- [149] ZHAO Q, YAN Z H, CHEN C C, et al. Spinel: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond[J]. Chem Rev, 2017, 117(15): 10121–10211.
- [150] CHEN D J, CHEN C, BAIYEE Z M, et al. Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices[J]. Chem Rev, 2015, 115(18): 9869–9921.
- [151] LI B Q, TANG C, WANG H F, et al. An aqueous preoxidation method for monolithic perovskite electrocatalysts with enhanced water oxidation performance[J]. Sci Adv, 2016, 2(10): e1600495.
- [152] HILL R J, CRAIG J R, GIBBS G V. Systematics of the spinel structure type[J]. Phys Chem Miner, 1979, 4(4): 317–339.
- [153] SICKAFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3279–3292.
- [154] SEKO A, YUGE K, OBA F, et al. Prediction of ground-state structures and order-disorder phase transitions in II-III spinel oxides: A combined cluster-expansion method and first-principles study[J]. Phys Rev B, 2006, 73(18): 184117.
- [155] GRIMES R W, ANDERSON A B, HEUER A H. Predictions of cation distributions in AB_2O_4 spinels from normalized ion energies[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111(1): 1–7.
- [156] GOODENOUGH J B, LOEB A L. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels[J]. Phys Rev, 1955, 98(2): 391–408.
- [157] XU Y S, XU X, BI L. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(5): 794–804.
- [158] XU Y S, GU Y Y, BI L. A highly-active $\text{Zn}_{0.58}\text{Co}_{2.42}\text{O}_4$ spinel oxide as a promising cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(48): 25437–25445.
- [159] YANG X, XU Y S, YU S F, et al. A new $\text{CoFe}_{1.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_4$ spinel oxide cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2022, 48(22): 34098–34104.
- [160] WANG J P, LU Y Z, MUSHTAQ N, et al. Novel LaFe_2O_4 spinel structure with a large oxygen reduction response towards protonic ceramic fuel cell cathode[J]. J Rare Earths, 2023, 41(3): 413–421.
- [161] HUANG Q, JIANG S S, WANG Y J, et al. Highly active and durable triple conducting composite air electrode for low-temperature protonic

- ceramic fuel cells[J]. *Nano Res*, 2023, 16(7): 9280–9288.
- [162] HE F, ZHOU Y C, HU T, et al. An efficient high-entropy perovskite-type air electrode for reversible oxygen reduction and water splitting in protonic ceramic cells[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(16): e2209469.
- [163] PEI K, LUO S R, HE F, et al. Constructing an active and stable oxygen electrode surface for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 330: 122601.
- [164] HE F, LIU S, WU T, et al. Catalytic self-assembled air electrode for highly active and durable reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(48): 2206756.
- [165] 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.
- [166] HU S M, LI J, ZENG Y, et al. A mini review of the recent progress of electrode materials for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(8): 5926–5941.
- [167] YOKOKAWA H, TU H Y, IWANSCHITZ B, et al. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability[J]. *J Power Sources*, 2008, 182(2): 400–412.
- [168] LI H D, LAI J P, LI Z J, et al. Multi-sites electrocatalysis in high-entropy alloys[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(47): 2106715.
- [169] WANG J, LIU W, LUO G, et al. Synergistic effect of well-defined dual sites boosting the oxygen reduction reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(12): 3375–3379.
- [170] KONYASHEVA E Y, XU X X, IRVINE J T S. On the existence of A-site deficiency in perovskites and its relation to the electrochemical performance[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(4): 528–532.
- [171] XU X M, PAN Y L, GE L, et al. High-performance perovskite composite electrocatalysts enabled by controllable interface engineering[J]. *Small*, 2021, 17(29): e2101573.
- [172] JI Q Q, BI L, ZHANG J T, et al. The role of oxygen vacancies of ABO_3 perovskite oxides in the oxygen reduction reaction[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(5): 1408–1428.
- [173] LIANG M Z, HE F, ZHOU C, et al. Nickel-doped $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a new high-performance cathode for both oxygen-ion and proton conducting fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2021, 420: 127717.
- [174] LI M, PIETROWSKI M J, DE SOUZA R A, et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Nat Mater*, 2014, 13(1): 31–35.
- [175] NEAGU D, OH T S, MILLER D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown *in situ* by redox exsolution[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8120.
- [176] KIM J H, HONG J, LIM D K, et al. Water as a hole-predatory instrument to create metal nanoparticles on triple-conducting oxides[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(3): 1097–1105.

Recent Development on Cathodes for Intermediate- and Low-Temperature Protonic Ceramic Fuel Cells

GONG Wenjie, XU Kang, XIA Jiaojiao, XU Yangseng, CHEN Yu

(School of Environment and Energy South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Extended Abstract

Energy is a foundation and driving force for the progress of human civilization. It is vital to the national economy, people livelihood, national security, human survival, and development, which is crucial to promoting economic and social development. SOFCs have the advantages of an all-solid structure, high energy conversion efficiency, no need to use precious metal catalysts, easy-to-achieve modularization, flexible fuel types, etc., which are widely used. As a kind of SOFC, protonic ceramic fuel cells (PCFCs) with protons as charge carriers have a unique conduction mechanism and can effectively convert chemical energy into electric energy at relatively low temperatures (*i.e.*, 400–700 °C). The feature that PCFCs can be operated at medium and low temperatures can effectively avoid a reaction between the cell components at high temperatures, making the microstructure more stable while extending the service life. Therefore, PCFCs have attracted recent attention.

As one of the core components of PCFCs, the catalytic activity of the cathode is important to the electrochemical performance of PCFCs. The oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode of PCFCs is a high-temperature driven process, and the dynamic reaction of ORR at the cathode side of PCFCs becomes slow as the operating temperature decreases and the polarization loss of the cathode increases, resulting in a sharp decline in the electrochemical performance of a single cell at lower temperatures. Therefore, the design of cathode materials with high catalytic activity and stability is one of the effective ways to achieve high-performance low-temperature PCFCs.

However, the performance of PCFCs is highly dependent on the material structures of cathodes, which in principle should have sufficient electrical conductivity, structural stability, electrochemical catalytic activity, and durability. Many PCFCs cathodes with a variety of different air electrode structures are developed. This review represents the development on perovskite oxides, double perovskite oxides, RP perovskite oxides, and spinel oxides in PCFCs cathodes, and compared the properties of different cathode materials. Some studies are carried out to modify cathode materials *via* doping certain elements. The doping of certain elements or compounds can increase the conductivity of the cathode, thereby reducing the resistance and increasing the current density. Also, doping can change the crystal structure and chemical bonding state of the cathode material, improving its stability in different environments. In addition, some dopants may enhance the reaction activity on the cathode surface and reduce the activation energy of

the reaction, thus increasing the reaction rate. The preparation of composite structure is also an effective approach to improve the performance of cathode materials. Composite cathodes with comprehensive performance advantages can be constructed *via* combining different materials with different advantages. In a composite cathode, a synergistic effect can be created between different materials to further enhance the overall performance of the cathode. In addition, the flexible design of the composite structure enables the optimization of the material composition and structure in micron-scale and nano-scale, resulting in the better performance.

Summary and prospects Protonic ceramic fuel cells can efficiently convert chemical energy directly into electrical energy, overcoming the potential problems of fuel gas dilution and gas separation in oxygen ion conductor solid oxide fuel cells. However, the electrochemical performance of PCFCs does not exceed that of O-SOFCs, and the development and improvement of cathode materials with a high catalytic activity is the most important issue to promote the development of PCFCs at low temperatures. The future research aspects of PCFCs cathode are as follows: (a) Development and performance of high entropy perovskite oxides. High entropy perovskite oxides can exhibit the properties of many different oxides simultaneously, and achieve a good performance in PCFCs; (b) *In-situ* characterization and detection of reaction mechanisms. In the future, the in-depth study of in-situ characterization is expected to provide a theoretical support for further understanding of the relationship between electrode structure and performance and further optimization of cathode performance; (c) The development of low-cost cathodes. Cobalt-based perovskite materials are widely used in PCFCs. However, the thermal mismatch between cobalt-based materials and common proton-conducting electrolytes, chemical instability, and rising price of cobalt greatly limit the application of cobalt-based materials in PCFCs cathodes; (d) Optimization of nanostructures. The nanostructured electrodes and interfaces formed *via* atomic layer deposition or impregnation can increase the number of active sites and reduce the length of ion diffusion to active sites; and (e) Development of composite cathode. The introduction of electrolyte material in the cathode, that is, proton conduction phase, can effectively reduce the polarization resistance of the cathode, expand the length of the three-phase interface, and reduce the thermal expansion coefficient of the cathode, which can better match the electrolyte and solve the problem of delamination between the cathode and the electrolyte.

Keywords protonic ceramic fuel cells; cathodes; electrocatalytic activity; stability