

基于“分工协作”型离子-电子混合导体的复合固体氧化物电池电极

杨开创, 陆启阳

(西湖大学工学院, 杭州 310030)

摘 要:“分工协作”型离子-电子混合导体是近年来固态离子学基础研究方面提出的重要新概念之一。有别于传统的离子-电子混合导体中离子和电子都在同一相中输运,“分工协作”型导体中离子与电子分别在不同的相中迁移,并在相界面处实现耦合,从而完成整体的电荷输运过程。由于“分工协作”型混合导体两相界面处独特的空间电荷层结构,使得沿着界面的化学扩散系数远快于单相混合导体,并且具有体相不具备的界面电荷存储能力。而固体氧化物电池的复合电极恰恰满足“分工协作”型混合导体的离子导电相和电子导电相两相共存的特点。本文将详细叙述“分工协作”型混合导体的概念和特征,并讨论利用“分工协作”型混合导体设计固体氧化物电池电极材料的应用前景。

关键词: 分工协作; 离子-电子混合导体; 固体氧化物电池; 复合电极

中图分类号: TQ15 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)10-3069-10

网络出版时间: 2025-08-20



混合离子-电子导体(MIEC)是固态离子学研究中的核心概念之一,即同一个材料同时具有传导离子物种(如离子 Li^+ 、 H^+ 、 O^{2-} ,也包含离子缺陷如氧空位 V_O ,本文中所有缺陷都用 Kröger-Vink 符号表示,下同)和电子物种(即电子 e^- 和电子空穴 h)的能力。MIEC 在能源存储与转化器件中有非常重要的地位,广泛应用于锂电池的正极材料(如 Li_xFePO_4 ,同时具有 Li^+ 离子导电率和电子导电率)以及固体氧化物电池(SOC)的空气极材料[如 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF),同时具有 O^{2-} 导电性质和电子导电性质]等。由于兼具离子导电和电子导电的特性,MIEC 常常有较高的化学扩散系数(用 D^δ 表示),可以利用离子和电子的协同输运实现传导以及存储电中性物种[如 Li ($=\text{Li}^+ + e^-$) 以及 O ($=\text{O}^{2-} + 2e^-$)等],因此对于电化学器件的电极有重要意义。MIEC 的化学扩散系数常常直接决定了电化学器件的性能,如电池充放电的倍率性能及固体氧化物电池的效率等。如何优化材料来提高化学扩散系数是固态离子学及电化学应用的材料设计中一个经久不衰的课题。由于化学扩散依赖于离子和电子的协同

扩散(保持局域电中性条件),因此化学扩散系数会被扩散较慢的物种决定。一般来说,对于锂电池和固体氧化物电池的电极材料,离子的迁移速率比电子要慢很多,因此,化学扩散系数主要受扩散较慢的离子物种限制,所以传统的提高 MIEC 化学扩散系数的手段一般是通过提高其离子电导,而这一手段在很多情况下常常被 MIEC 的电子结构和晶体结构所限制。

“分工协作”型混合导体(JSMC)恰恰可以打破传统 MIEC 的限制。JSMC 的概念主要由前马普固态研究所所长 Maier 教授提出^[1-2],并在近十多年得到了长足的发展,已经成为现今固态离子学基础研究方面近年来最重要的新概念和新理论之一^[3-11]。所谓的“分工协作”,意思与 MIEC 不同,离子输运和电子输运分别在 2 个不同的物相中进行(如图 1 中的 α 和 β 所示),而且仅局域在两相之间的界面附近进行输运,这也就意味着,JSMC 必然是具有 1 个离子导电相(可以是纯离子导体或者混合导体)和 1 个电子导电相(可以是纯电子导体或者混合导体)的复合材料(如图 1 右所示)。由于纯的离子/电子导体的

收稿日期: 2025-04-29。 修订日期: 2025-06-19。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52202148); 国家自然科学基金青年学生项目(博士生)(523B2012)。

第一作者: 杨开创(1998—),男,博士研究生。

通信作者: 陆启阳(1990—),男,博士,特聘研究员。

Received date: 2025-04-29. Revised date: 2025-06-19.

First author: YANG Kaichuang (1998—), male, Doctoral candidate.

E-mail: yangkaichuang@westlake.edu.cn

Correspondent author: LU Qiyang (1990—), male, Ph.D., Distinguished Researcher.

E-mail: luqiyang@westlake.edu.cn

离子/电子导电率常常远高于混合导体的离子/电子导电率,因此,可以想象在 JSMC 的界面由于离子和电子的传输路径被分开,可以各自走自己的“高速公路”,从而显示出比单相的混合导体中快很多的化学扩散速率。这也是 JSMC 最独特而吸引人的性质之一,而如果应用到固体氧化物电池的电极上,则有望得到较低的电极反应过电势或较高的电极反应活性。JSMC 的另外一个独特的性质是可以利用界面达到存储电荷来实现化学储能的目的。众所周知,单一的纯离子导体(如电池的电解质)或者单一的纯电子导体(如电极材料的集流体)均无法被用来进行电化学储能,但是在 JSMC 的界面却可以通过空间电荷层的形成存储电中性物种,类似电池或者赝电容储能的原理。同时,如果把一相换为混合离子导体,那么可以实现在体相电化学储能的同时获得 JSMC 的界面储能效果,从而进一步提升储能密度。

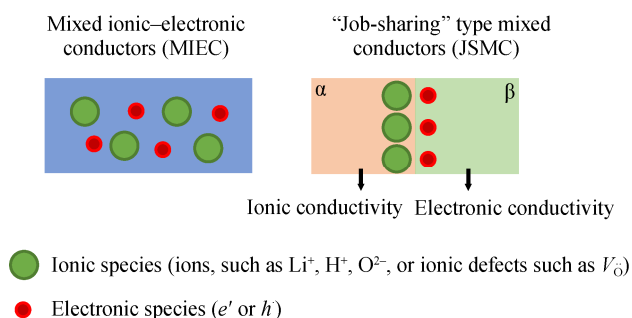


图 1 传统混合离子–电子导体和“分工协作”型混合导体的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of conventional mixed ionic–electronic conductors and “job-sharing” type mixed conductors

本文将介绍“分工协作”型混合导体的工作原理,尤其关注沿着界面的化学扩散过程,并将进一步把 JSMC 和固体氧化物电池复合电极联系起来,探讨“分工协作”离子传导在 SOC 电极反应中的重要性。

1 “分工协作”型混合导体的原理与界面空间电荷层

JSMC 的本质是 2 种具有不同传导特性的材料在界面处形成的空间电荷层(SCL)。如图 2 所示,这里以一种简单的情况为例,说明 JSMC 的界面空间电荷层的特征。一相是纯离子导体(忽略一切电子点缺陷的影响),并且只考虑 Frenkel 缺陷对(即空位和间隙离子点缺陷对)。 M 和 M^+ 表示离子对应的中性

物种和离子本身(假设 M 离子带一个正电荷),那么相应的 Frenkel 离子缺陷对可以用 M_i (间隙缺陷)和 V_M' (空位缺陷)表示;而另一相是纯电子导体(忽略离子缺陷的影响),其主要载流子是电子(e')和电子空穴(h)。若假设在两相接触的界面离子导体相中会有更多的带正电的 M 间隙缺陷,而电子导体相中有更多带负电的电子,那么静电势的空间分布如图 2 所示。值得注意的是,在两相的界面处形成的是所谓的亥姆霍兹(Helmholtz)层,即电势的斜率是固定的。因此,由于空间电荷层的存在,界面处富集了大量的电中性物种 M ,以间隙缺陷 M_i 和电子 e' 的形式存在,而相应的,空位缺陷 V_M' 和电子空穴 h 的浓度被耗尽。因此,由于界面空间电荷层的存在, JSMC 便具有了存储电中性物种 M 的能力,而与之对应的,单一的离子导电相和电子导电相均没有电荷存储的能力(两相的远离界面的体相中是满足电荷平衡的),这就赋予了 JSMC 这一复合材料超越组成的单相材料的性质,并且界面储能的容量与电子/离子导体界面的密度直接相关。

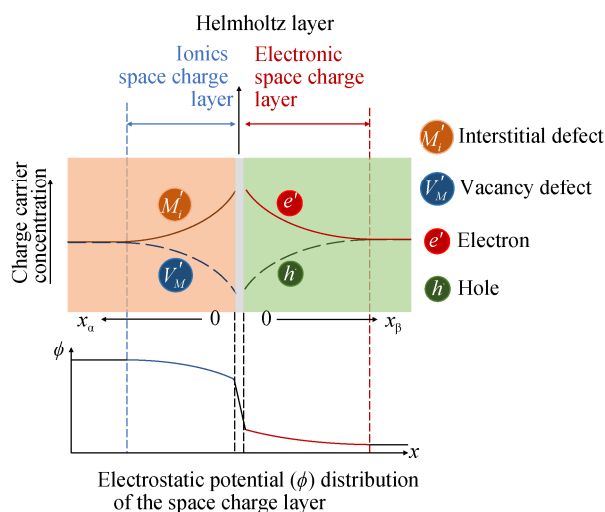


图 2 “分工协作”型混合导体界面电荷层示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the space charge layer in “job-sharing” type mixed conductors

图 2 中同时显示了界面处以及空间电荷层中的静电势(一般用 ϕ 表示),而静电势决定了空间上每一点的(带电)离子或电子缺陷浓度。因此, JSMC 界面处的缺陷浓度分布可以通过与单相离子/电子导体的缺陷形成相关热力学参数来预测,这一基于材料热力学和缺陷化学的理论框架已经由 Chen 等^[7]提出,并为 JSMC 的性能预测提供了坚实的基础。如果单相中的载流子浓度很高,那么空间电荷层的尺度,即所谓的德拜长度会小于材料的晶

格常数(即晶格尺度, 在 Chen 和 Maier 工作中也称为“高度无序”情形), 这里需要采用离散的方法来处

理空间上缺陷浓度的分布, 针对这一条件, 相关研究仍有进一步发展和完善的空间。

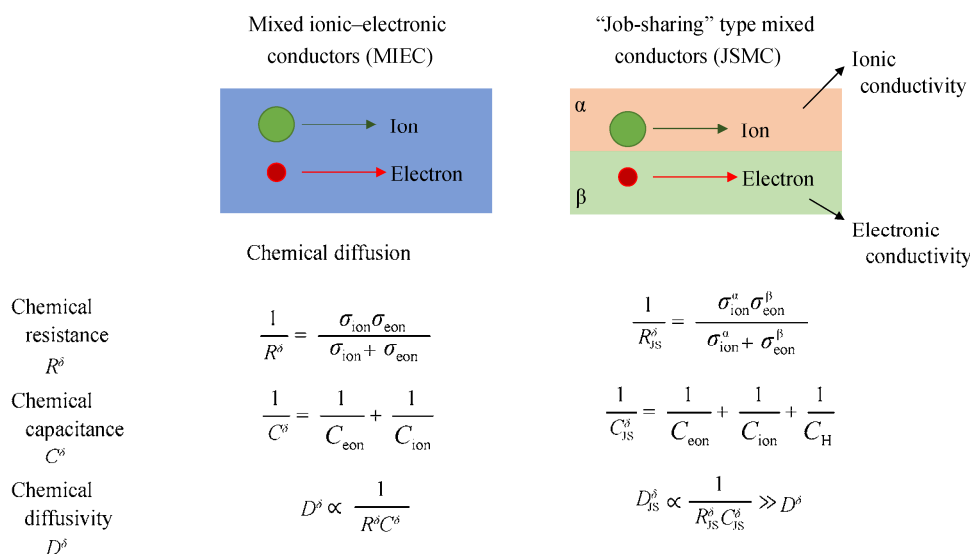


图 3 混合离子-电子导体和“分工协作”型混合导体的化学扩散(离子和电子的协同扩散)影响因素对比

Fig. 3 Comparison of the factors influencing chemical diffusion (co-diffusion of ions and electrons) in mixed ionic-electronic conductors and “job-sharing” type mixed conductors

“JSMC 的独特结构, 尤其是界面空间电荷层的存在, 使其在化学扩散性能上优于传统 MIEC。其高化学扩散系数主要源于中性物种 M 的协同扩散行为, 该扩散过程同时依赖于 M 相关的离子缺陷与电子缺陷的共同迁移, 如图 3 所示。由图 3 可见, 根据固态离子学理论, 混合导体中的化学扩散系数主要由 2 方面因素决定: 一是“化学电阻”, 即描述某一物种扩散过程中产生的阻力, 反映离子与电子输运能力的限制; 二是“化学电容”, 即单位电势变化引起的某一物种浓度变化, 表征材料对中性物种的储存能力。这 2 个因素共同决定了扩散行为的效率与速率。化学电阻的倒数对应材料的离子导电率和电子导电率的“调和平均”, 即电导率较低或者输运较慢的物种对于化学扩散起主导作用。在典型的 MIEC 中, 普遍离子导电率较电子导电率低(尤其是对于锂电池如 LiCoO_2 , 或者燃料电池的电极材料如 LSCF 而言), 因此, 低离子导电率大大限制了化学扩散系数。由于 JSMC 利用了高离子电导和高电子电导两相复合, 可以突破 MIEC 的固有限制, 如图 3 中关于 JSMC 的化学电阻的相关公式所示(即电导率的倒数); 另一个影响化学扩散的因素是所谓的化学电容, 即材料能储存电中性物种的能力^[12-13]。一般说来, 化学扩散系数与化学电容的倒数成正比, 即化学电容越大, 化学扩散系数反而越低。对于

MIEC, 化学电容的贡献由离子和电子缺陷的两部分构成, 而化学电容的倒数被较小的一项所决定(见图 3 中相关公式)。而 JSMC 由于界面存在亥姆霍兹层, 其电容值较电子或者离子缺陷的贡献要小很多, 因此, 化学电容的倒数由亥姆霍兹层电容 C_{H} 所决定。从上面的分析可以看见, JSMC 在 2 个决定化学扩散系数的因素上都较通常的 MIEC 有利, 有较小的化学电阻和化学电容。因此, 实验测定的 JSMC 化学扩散系数较普通的 MIEC 要大得多。

2 “分工协作”型混合导体的实例和发展

“分工协作”型混合导体概念的提出首见于马普所 Maier 课题组早期对于 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ru}$ 体系额外储锂容量的研究^[10], 如图 4a 所示。这一研究始于对 RuO_2 氧化物储锂性能的研究, 研究发现 RuO_2 是一种所谓的“转变型”储锂电极, 即在高容量下会转变为 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ru}$ 共存的两相复合电极材料。研究进一步发现, $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ru}$ 共存的复合材料有理论无法预测的“额外”储锂容量。据此 Maier 等提出了“分工协作”型储锂机制, 即额外的容量是由 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ru}$ 界面贡献的, 额外的 Li^+ 储存在 Li_2O 的空间电荷层, 而额外的电子储存在 Ru 空间电荷层。空间电荷层理论预测的额外容量可以较好地解释实验现象, 而同样的现象也在 $\text{LiF}:\text{Ni}$ 等体系中观察到^[3]。

尽管“Job-sharing”这一名词还未被提出,但是这些早期工作所揭示的现象正是“分工协作”型混合导体的典型表现。

而真正提出“Job-sharing”这一概念的工作是 Maier 教授和陈嘉晋等在 $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{C}$ 体系的发现^[9], 其中, RbAg_4I_5 是一种被广泛研究的快离子导体作为 Ag^+ 导体, 而 C(石墨)作为电子导体。 $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{C}$ 体系不仅显示出单一相不具有的储存 Ag 的容量, 更重要的是, 这一体系显示出非常高的 Ag 化学扩散

系数(见图 4b), 在室温高达 $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这一数值比室温下 NaCl 在水中的扩散系数还要高, 显示出 JSMC 优异的性能, 以及应用于超快电化学储能方面的巨大前景, 也激发了后续很多关于 JSMC 理论和实验方面的进一步研究。其中, Li 等^[14]对于 $\text{Li}_2\text{O}:\text{Fe}$ 这一 JSMC 体系的研究, 利用原位磁学测量定量了界面储锂过程中 Fe 表面电子浓度的变化趋势(见图 4c), 这一新颖的原位表征手段为界面“Job-sharing”的存在提供了直接证据。

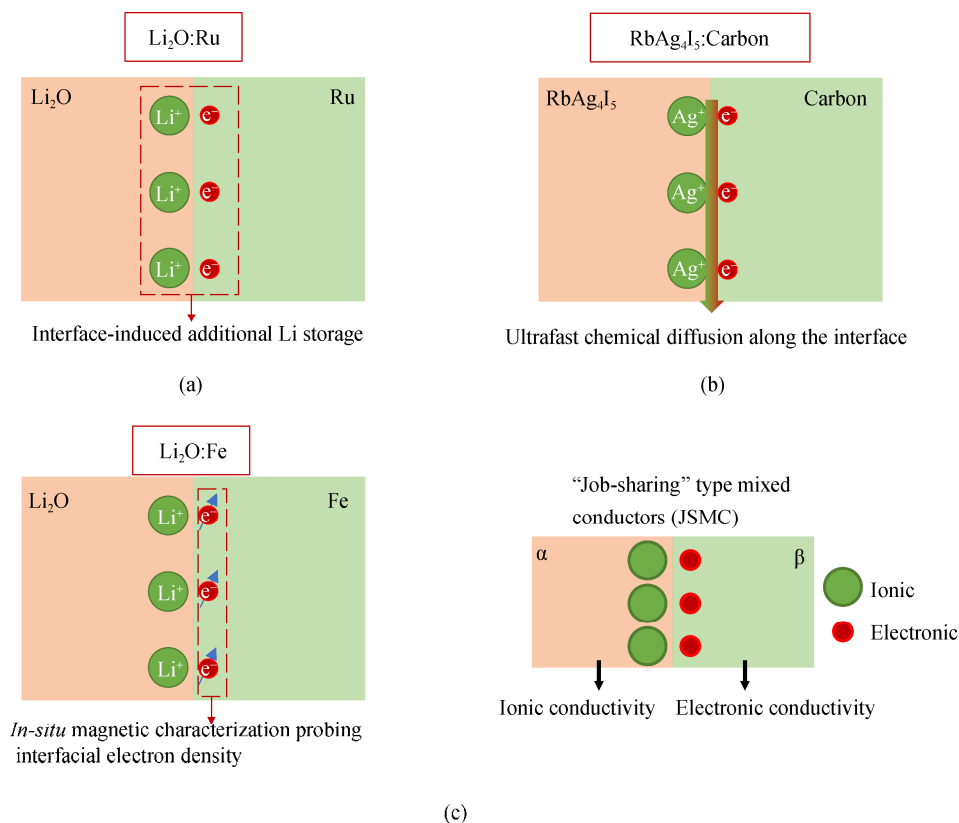


图 4 “分工协作”型混合导体的实例。(a) Li_2O (Li^+ 导体)和 Ru(电子导体)组成的 JSMC 用于储锂^[10]; (b) RbAg_4I_5 (Ag^+ 导体)和石墨(电子导体)组成的 JSMC, 有很高的 Ag 的存储容量^[9]; (c) Li_2O (Li^+ 导体)和 Fe(电子导体)组成的 JSMC, 以及 Fe 电荷密度改变带来的磁化强度改变^[14]

Fig. 4 Examples of “job-sharing” type mixed conductors (JSMCs). (a) A JSMC composed of Li_2O (Li^+ conductor) and Ru (electronic conductor) for lithium storage^[10]; (b) A JSMC composed of RbAg_4I_5 (Ag^+ conductor) and graphite (electronic conductor) exhibiting high Ag storage capacity^[9]; (c) A JSMC composed of Li_2O (Li^+ conductor) and Fe (electronic conductor), where changes in Fe charge density lead to variations in magnetization^[14]

以上所述的 JSMC 均为纯离子导体相和纯电子导体相两相复合而得到。近期, 陈嘉晋课题组将“job-sharing”的概念扩展到了有一相是 MIEC 的情形上, 如图 5 所示。这一工作中考虑了固态锂电池中固态电解质[以 Al 掺杂 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)为例]和正极材料[以 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)例]的情形。研究发现, 即便 NMC 是混合离子-电子导体, 其与 Li^+ 导体 LLZO 的界面也表现为 JSMC 行为, 即 NMC/LLZO 的

界面会提供额外的锂的容量, 这一工作对于利用 JSMC 进一步提升锂离子电池容量有一定的指导作用。

从上述对 JSMC 发展历程和实例的回顾可以看出, 迄今为止, JSMC 的研究多集中于阳离子导体(尤其是 Li^+)为离子导体相的体系。但 JSMC 的原理也可以应用于阴离子导体, 如氧离子 O^{2-} 导体。因此, JSMC 的研究对于固体氧化物电池的空气电极材料也具有潜在的指导意义。

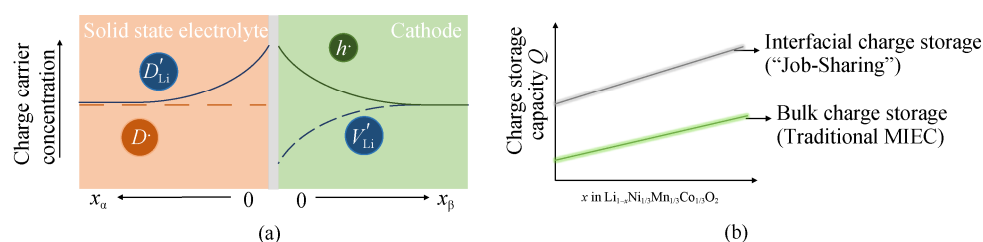


图 5 (a) 固态锂电池电解质/电极界面空间电荷层示意图; (b) 体相和界面电荷存储随着 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中 x 的变化趋势图^[6]
Fig. 5 (a) Schematic illustration of the space charge layer at the electrolyte/electrode interface in solid-state lithium batteries; (b) Trends of bulk and interfacial charge storage as a function of x in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ^[6]

表 1 部分基于 JSMC 机制的代表性体系与储能性能

Table 1 Representative systems and storage performance based on the JSMC mechanism

Electronic conductivity	Ionic conductivity	Increased capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Reference
Ru	Li_2O	~100	[10]
Ni	LiF	~50	[10]
Fe	Li_2O	926→1718	[14]
TiO_2	Li_2O	200→294	[15]

3 “分工协作”型混合导体应用于固体氧化物电池复合电极

在固态氧化物电池中, 空气电极长期以来被视为限制整体性能和效率的关键瓶颈之一。为了降低固体氧化物燃料电池或者电解池的过电势及提高功率密度, 空气电极需要具备尽可能高的氧的通量,

以转化为电解质中氧离子的通量(见图 6)。复合电极, 即通过复合 2 种电极材料构建空气电极, 已在 SOC 领域得到广泛应用, 并被证明是有效提高空气电极性能的重要途径之一。

如表 2 所示, 复合空气电极材料在极化电阻(R_p)和最大功率密度(MPD)等关键性能指标上均表现出优异的改进效果。尽管近年来复合电极材料研究取

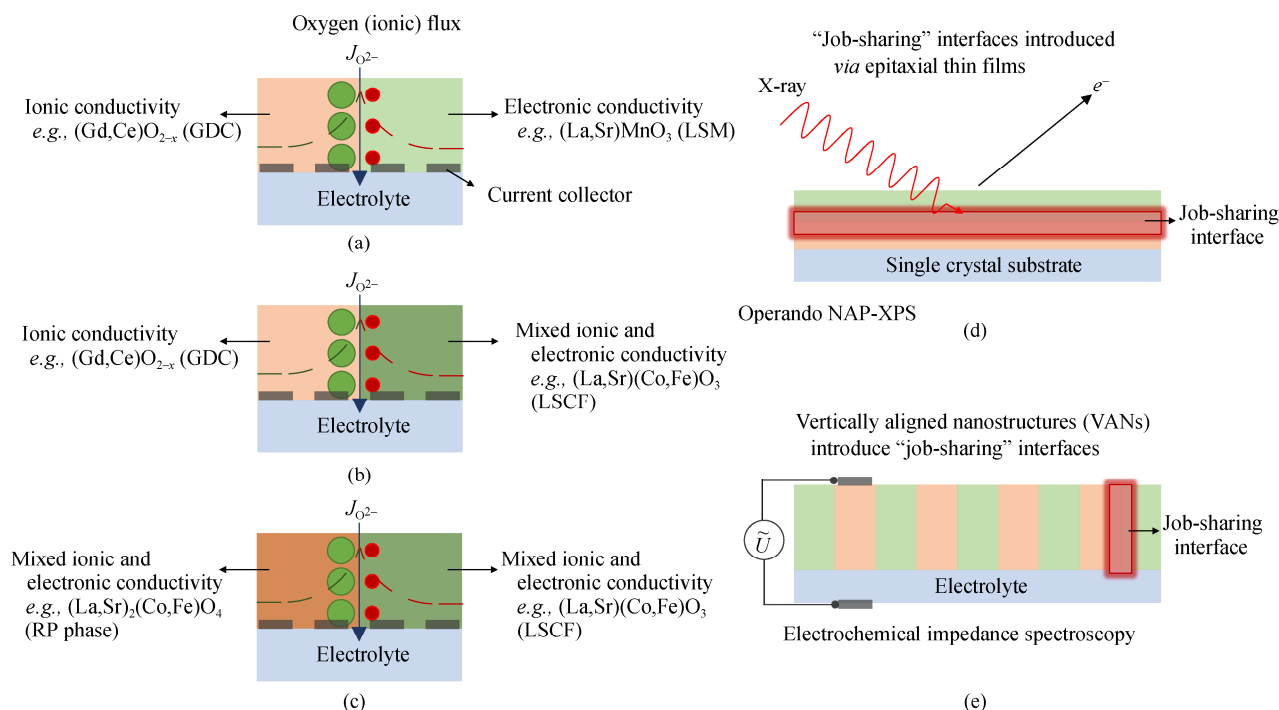


图 6 “分工协作”型混合导体用于固体氧化物电池复合电极。(a-c) 3 种不同的复合电极结构; (d) 通过形成薄膜界面研究 JSMC 界面; (e) 通过生长垂直排列纳米结构(VAN)来研究 JSMC 复合电极

Fig. 6 “Job-sharing” mixed conductors for composite electrodes in solid oxide cells. (a-c) Three different composite electrode architectures; (d) Investigation of the JSMC interface by forming thin-film interfaces; (e) Investigation of JSMC composite electrodes by growing vertically aligned nanostructures (VANs)

表 2 部分复合空气电极材料的电化学性能
Table 2 Electrochemical performance of selected composite air electrode materials

Electronic conductivity	Ionic conductivity	Power density/(mW·cm ⁻²)	ASR/(Ω·cm ²)	Reference
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	(ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08} O _{2-δ}	550 (750 °C)	0.33 (750 °C)	[16]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}		0.074 (750 °C)	[17]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Er _{0.4} Bi _{1.6} O ₃	469 (700 °C)	0.11 (700 °C)	[18]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Sm _{0.05} Ca _{0.15} O _{2-δ}	543 (550 °C)		[18]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	720 (700 °C)	0.17 (600 °C)	[19]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}		1.3 (600 °C)	[20]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}		0.33 (750 °C)	[21]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	129 (650 °C)	1.39 (650 °C)	[22]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	258 (700 °C)	0.67 (700 °C)	[23]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	428 (750 °C)	0.38 (750 °C)	[23]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	650 (800 °C)	0.27 (800 °C)	[23]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	(ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08} O _{2-δ}	142 (650 °C)	2.1 (650 °C)	[24]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	(ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08} O _{2-δ}		0.43 (700 °C)	[25]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}		0.35 (700 °C)	[26]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}		0.6 (750 °C)	[27]
SrFe _{0.75} Mo _{0.25} O _{3-δ}	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	703 (800 °C)	0.17 (800 °C)	[28]
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{2-δ}	1330 (800 °C)		[29]
PrBaCo ₂ O _{5-δ}	Ce _{0.9} Sm _{0.2} O _{1.9}	1110 (750 °C)	0.017 (750 °C)	[30]
(La _{0.74} Bi _{0.1} Sr _{0.16})MnO _{3-δ}	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	1036 (700 °C)	0.097 (700 °C)	[31]

得了显著进展，但其性能提升的具体机理仍缺乏系统性和统一性的解释，因此，开发综合特性更优异的复合电极材料仍是当前研究的热点方向。

回顾早期研究，传统复合电极通常采用简单的机械物理方法制备，例如通过固相法、沉淀法或溶胶-凝胶法制备前驱体材料，再经过研磨、按比例混合、干燥和烧结形成复合电极。例如，将电子导体 LSM 与离子导体 YSZ 直接混合制备的复合电极，相较于单一 LSM 空气电极，展现出了显著的性能提升^[32]。随着技术进步，复合电极制备方法不断优化，现阶段更常采用浸渍法，即在预先形成的电极骨架中引入另一种材料的前驱体溶液并煅烧，从而形成双相或多相复合材料。典型如 Yang 等^[33]将 PrO_x 浸渍于 LSCF 骨架中，获得的复合电极相比纯 LSCF 显著降低极化阻抗，并提升了固体氧化物燃料电池的功率密度与固体氧化物电解池的电解电流。尽管复合电极凭借其高电化学性能、制备简便及良好的长期稳定性受到广泛关注，然而其性能提升机制仍未得到系统而深入的揭示。现有研究通常将性能提升归因于以下 3 个方面：1) 显著增强表面催化活性。引入高表面催化活性的纳米材料(如掺杂氧化铈、钴酸盐、锰酸盐或贵金属)可增强氧表面交换能力，降低反应活化能，尤其适用于本征催化性不足

的材料^[33–34]。2) 显著延长三相界面(TPB)长度。在复合结构中电子与离子导电相的协同分布能够引入更多活性位点，配合高比表面积，可有效提升单位体积或面积的反应速率^[35]。3) 提升结构稳定性与运行耐久性。复合电极中两相材料在微观尺度上的协同作用，有助于抑制铈元素偏析、颗粒粗化、相变及副反应等引起的性能退化。合理设计的复合结构能够在长期运行中保持界面完整性和电极微结构的稳定，从而延长电极的使用寿命并提升可靠性^[36]。总体而言，尽管上述机制在一定程度上解释了复合电极性能提升的原因，但由于复合电极体系中材料选择和微观结构高度复杂，关于其性能提升的系统性认知仍然不足。因此，亟须引入新的理论框架对复合电极行为进行深入理解。其中，基于界面离子与电子输运分工协作的“分工协作”混合导电机制，有望厘清复合空气电极性能提升的微观机制，并指导高性能复合电极的设计提供新的理论支撑。

图 6 总结了复合空气电极常见的 3 种情形，根据每一相是纯离子/电子导体还是混合导体来分类。由图 6 可见，第 1 种是纯离子导体(常见的如 GDC)和纯电子导体(常见的如 LSM)的复合。而如果将纯电子导体换为混合离子-电子导体(常见的如 LSCF)，那么就得到了图 6b 所示的第 2 种类型的复

合电极, 也被研究者们广泛应用。当然, 复合电极也可以由 2 种 MIEC 构成, 如 Ruddlesden-Popper (RP) 相 $(\text{La,Sr})_2(\text{Co,Fe})\text{O}_4$ 和 $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ 的复合^[37], 如图 6c 所示。而无论哪一种类型的复合电极, 其界面都满足 JSMC 的定义, 但在 JSMC 界面的氧化学扩散系数(对应一定化学势差下的氧的通量)有望比单一相的化学扩散系数有较大的提升。因此, JSMC 的理论和模型可以用来解释复合电极相对于单一相电极的性能提升, 并且可以为进一步提升复合电极性能指明方向。例如, 复合电极两相界面的密度应该足够多, 才能保证 JSMC 的充分利用。并且界面方向应该垂直于导通氧离子的电解质, 这样才可以使得高氧通量传导到电解质从而转化为有效电流密度。

为了进一步深化对复合空气电极“分工协作”机制的理解, 未来研究可参考以下 2 种有效的探索方向。一方面, 为了得到关于复合电极界面处空间电荷层的精细结构和定量信息, 可以构建如图 6d 所示的双层结构, 同时利用原位的表征手段, 如原位近常压光电子能谱(NAP-XPS)得到界面处静电势在空间上的分布。NAP-XPS 可以满足在一定温度、气氛以及外加电势下的原位表征^[38], 并且 XPS 谱的结合能对局域的静电势敏感(尤其是忽略表面偶极影响时材料内部电子结构变化)^[39], 因此, 非常适合用来解析 JSMC 的空间电荷层结构。另一方面, 为了建立研究复合电极的模型体系, 并简化真实复合电极的微结构以利于定量研究, 可以利用薄膜沉积手段(PLD)的方法制备垂直排列的纳米结构(VAN)^[40]。通过调控 VAN 制备的参数以精确控制界面的密度, 并结合电化学阻抗谱等性能测试, 从而建立界面密度和复合电极性能之间的定量关系, 这两方面的研究有望建立对 SOC 复合电极性能提升微观机制的详细图像, 并且相关策略和手段亦可推广至其他类型的复合电极的研究(如质子导电氧化物电池的质子-电子-氧空位三相复合电极等)。

4 结束语

“分工协作”型混合导体作为近年来固态离子学领域提出的重要新概念, 打破了传统混合导体中离子和电子协同输运受限的固有模式, 通过界面空间电荷层实现了高效的电荷输运与储能特性。固体氧化物电池复合电极在结构上天然满足 JSMC 所需的离子导电相与电子导电相共存的条件, 因此, 基于 JSMC 理论对复合电极性能提升机制进行重新审

视, 不仅为理解现有实验现象提供了新的物理图像, 也为定向设计高性能复合电极材料开辟了新的思路。本文系统回顾了 JSMC 的基本原理、关键实例及其在 SOC 复合电极中的潜在应用, 强调了界面空间电荷层结构调控和模型体系构建在未来研究中的重要性。同时, 指出该机制在复合电极中的具体作用路径仍存在诸多尚未明确的问题, 例如: 界面空间电荷层的成因、厚度调控机制、电荷积累的动态过程及其对化学扩散行为的影响仍缺乏系统实证; 不同界面结构(如晶向匹配、组分分布、应力状态)对“分工协作”效应的调控规律亦有待深入探索。针对上述问题, 未来研究可沿 2 大方向展开: 一方面, 结合先进原位表征技术(如 NAP-XPS)解析界面静电势分布, 有望实现对空间电荷层微观特征的直接观测与定量建模; 另一方面, 通过垂直排列纳米结构(VAN)等工程手段精确调控界面密度, 可进一步建立界面结构与复合电极性能之间的定量关联。尽管当前研究已在界面电荷行为探测与界面结构调控方面取得了初步进展, 但对“分工协作”机制的理解仍在持续深化。这一理论框架有望进一步推广至更广泛的离子-电子-空位多相协同体系(如质子导电氧化物电池等)和多种二次电池体系中(如锂离子电池、钠离子电池、水系锌离子电池等)。尽管目前尚缺乏对这些体系中是否存在 JSMC 行为的系统研究, 但该机制在界面储能、离子迁移路径调控以及界面反应动力学优化方面具有显著潜力。在此基础上, 从材料参数出发优化“分工协作”界面的构型, 也是未来研究的重要方向。JSMC 性能不仅依赖于界面的构建, 更受限于离子与电子通道的协同输运能力。因此, 可通过调控离子导电相与电子导电相的体积分数和连通性, 分别提升其有效电导率; 同时, 需将空间电荷层的典型厚度(通常为数纳米)与复合结构的宏观尺度进行协同匹配, 从而在保证整体传输连续性的前提下提升界面密度。进一步而言, 可引入有序异质结构、限域组装或应力调控策略, 实现界面的精确构筑, 并结合多尺度建模方法(如第一性原理计算、相场模拟等), 建立关键材料参数与 JSMC 界面效应之间的定量关联, 推动界面设计向可预测性与可工程化方向发展, 为下一代高性能固态器件提供新的设计路径。

参考文献:

- [1] MAIER J. Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined systems[J]. Nat Mater, 2005, 4(11): 805-815.

- [2] MAIER J. Pushing nanoionics to the limits: Charge carrier chemistry in extremely small systems[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(1): 348–360.
- [3] CHEN C C, MAIER J. Decoupling electron and ion storage and the path from interfacial storage to artificial electrodes[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 102–108.
- [4] FU L J, CHEN C C, MAIER J. Interfacial mass storage in nanocomposites[J]. *Solid State Ion*, 2018, 318: 54–59.
- [5] CHEN C C, NAVICKAS E, FLEIG J, et al. Kinetics of space charge storage in composites[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(15): 1705999.
- [6] CHEN S H, CHEN C C. Space charge effects in mixed ionic–electronic conducting electrodes for solid-state batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2024, 26(37): 24689–24698.
- [7] CHEN C C, MAIER J. Space charge storage in composites: Thermodynamics[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(9): 6379–6396.
- [8] CHEN C C, MAIER J. Synergistic silver storage in the composite RbAg₄I₅: Graphite: Thermodynamics and kinetics[J]. *Solid State Ion*, 2017, 312: 97–105.
- [9] CHEN C C, FU L J, MAIER J. Synergistic, ultrafast mass storage and removal in artificial mixed conductors[J]. *Nature*, 2016, 536(7615): 159–164.
- [10] FU L J, CHEN C C, SAMUELIS D, et al. Thermodynamics of lithium storage at abrupt junctions: Modeling and experimental evidence[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, 112(20): 208301.
- [11] XIAO C, WANG H, USISKIN R, et al. Unification of insertion and supercapacitive storage concepts: Storage profiles in titania[J]. *Science*, 2024, 386(6720): 407–413.
- [12] CHEN L Q, MAURO J C. Unifying physics of chemical mobility, diffusivity, and capacitance[J]. *MRS Bull*, 2024, 49(6): 529–532.
- [13] CHEN D, BISHOP S R, TULLER H L. Non-stoichiometry in oxide thin films: A chemical capacitance study of the praseodymium-cerium oxide system[J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(17): 2168–2174.
- [14] LI Q, LI H S, XIA Q T, et al. Extra storage capacity in transition metal oxide lithium-ion batteries revealed by *in situ* magnetometry[J]. *Nat Mater*, 2021, 20(1): 76–83.
- [15] ZHOU S H, HUANG P, XIONG T Z, et al. Sub-thick electrodes with enhanced transport kinetics *via in situ* epitaxial heterogeneous interfaces for high areal-capacity lithium ion batteries[J]. *Small*, 2021, 17(26): e2100778.
- [16] WU L E, ZHAO L, ZHAN Z L, et al. Cathode supported tubular solid oxide fuel cells with nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} electrocatalysts[J]. *J Power Sources*, 2014, 266: 268–274.
- [17] NIE L F, LIU M F, ZHANG Y J, et al. La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(15): 4704–4708.
- [18] WANG Z W, SUN H B, LI J, et al. Modified La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes with the infiltration of Er_{0.4}Bi_{1.6}O₃ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(44): 22932–22941.
- [19] DOS SANTOS-GÓMEZ L, PORRAS-VÁZQUEZ J M, LOSILLA E R, et al. Stability and performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} nanostructured cathodes with Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} surface coating[J]. *J Power Sources*, 2017, 347: 178–185.
- [20] SAR J, DESSEMOND L, DJURADO E. Electrochemical properties of graded and homogeneous Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}–La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} composite electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(38): 17037–17043.
- [21] LOUREIRO F J A, MACEDO D A, NASCIMENTO R M, et al. Cathodic polarisation of composite LSCF-SDC IT-SOFC electrode synthesised by one-step microwave self-assisted combustion[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(5): 1846–1853.
- [22] ZHANG J Q, SONG K, GAO Y, et al. Tuning the thermo-mechanical synergies effect of solid oxide fuel cells with negative thermal expansion NdMnO₃ in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-based symmetric electrode[J]. *Chem Eng J*, 2024, 491: 152063.
- [23] GAO J, MENG Y Q, LEE S, et al. Effect of infiltration of barium carbonate nanoparticles on the electrochemical performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes for protonic ceramic fuel cells[J]. *JOM*, 2019, 71(1): 90–95.
- [24] NAM S, KIM J, KIM H, et al. Revitalizing oxygen reduction reactivity of composite oxide electrodes *via* electrochemically deposited PrO_x nanocatalysts [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(25): 2470191.
- [25] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Effect of composition on the polarization and ohmic resistances of LSM/YSZ composite cathodes in solid oxide fuel cell[J]. *Bull Mater Sci*, 2017, 40(3): 441–452.
- [26] XU X Y, CAO C B, XIA C R, et al. Electrochemical performance of LSM–SDC electrodes prepared with ion-impregnated LSM[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(6): 2213–2218.
- [27] LENG Y J, CHAN S H, KHOR K A, et al. (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO₃–Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite cathodes prepared from (Gd, Ce)(NO₃)_x-modified (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}MnO₃ for intermediate- temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Solid State Electrochem*, 2006, 10(6): 339–347.
- [28] GAO J, MENG X, LUO T, et al. Symmetrical solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion tape casting with impregnated SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-δ} (SFMO) electrodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(29): 18499–18503.
- [29] LEE S W, PARK J W, JU Y W, et al. Heterogeneous composite fibrous cathode undergoing emphasized active oxygen dissociation for La(Sr)Ga(Mg)O₃-based high-performed solid oxide fuel cells[J]. *Small Struct*, 2024, 5(2): 2300292.
- [30] YANG F, PANG S L, HE X D, et al. Scalable assembly of PrBaCo₂O_{5+δ}/Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} interfaces for advanced composite cathodes in solid oxide fuel cells[J]. *Mater Sci Eng B*, 2025, 317: 118225.
- [31] LI J L, WANG S R, WANG Z R, et al. (La_{0.74}Bi_{0.10}Sr_{0.16})MnO_{3-δ}–Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} cathodes fabricated by ion-impregnating method for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(2): 453–457.
- [32] LIANG F L, CHEN J, JIANG S P, et al. High performance solid oxide fuel cells with electrocatalytically enhanced (La, Sr)MnO₃ cathodes[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(5): 1048–1051.
- [33] YANG T R, KOLLASCH S L, GRIMES J, et al. (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO_{3-δ}–Zr_{0.92}Y_{0.16}O_{2-δ}: PrO_x for oxygen electrode supported solid oxide cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 306: 121114.
- [34] SONG Y F, ZHANG X M, ZHOU Y J, et al. Improving the performance of solid oxide electrolysis cell with gold nanoparticles-modified LSM-YSZ anode[J]. *J Energy Chem*, 2019, 35: 181–187.
- [35] VOHS J M, GORTE R J. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(9): 943–956.
- [36] KHOSHKALAM M, TRIPKOVIĆ Đ, TONG X F, et al. Improving oxygen incorporation rate on (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.98}FeO_{3-δ} *via* Pr₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+δ}

- surface decoration[J]. *J Power Sources*, 2020, 457: 228035.
- [37] MA W, KIM J J, TSVETKOV N, et al. Vertically aligned nanocomposite $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3/(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{CoO}_4$ cathodes—electronic structure, surface chemistry and oxygen reduction kinetics[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 207–219.
- [38] HAN Y, ZHANG H, YU Y, et al. *In situ* characterization of catalysis and electrocatalysis using APXPS[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(3): 1464–1484.
- [39] LU Q Y. How to correctly analyze 2p X-ray photoelectron spectra of 3d transition-metal oxides: Pitfalls and principles[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(22): 13973–13982.
- [40] SUN X, MACMANUS-DRISCOLL J L, WANG H Y. Spontaneous ordering of oxide-oxide epitaxial vertically aligned nanocomposite thin films[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2020, 50: 229–253.

Composite Solid Oxide Fuel Cell Electrodes Based on “Job-Sharing” Type Mixed Ionic–Electronic Conductors

YANG Kaichuang, LU Qiyang

(School of Engineering, Westlake University, Hangzhou 310030, China)

Extended Abstract

Mixed ionic–electronic conductors (MIECs) are foundational to the field of solid-state ionics, enabling the concurrent transport of ionic species (such as Li^+ , H^+ , O^{2-} , or related point defects) and electronic species (*i.e.*, electrons and holes). The MIECs play a pivotal role in a variety of energy conversion and storage devices due to their ambipolar conduction properties, such as lithium-ion battery cathodes and air electrodes in solid oxide cells (SOCs). In these applications, the chemical diffusion coefficient D^δ , which describes the effective transport rate of neutral species, is a key performance-limiting parameter. However, in conventional MIECs, D^δ is typically governed by the slower carrier (most often the ionic species), thus restricting the overall rate of charge/discharge or redox processes. The “job-sharing” type mixed conductor (JSMC) offers a promising strategy to overcome this intrinsic transport limitation. In contrast to single-phase MIECs, where ion and electron transport both occur within the same material matrix, JSMCs spatially separate the two processes into distinct ion-conducting and electron-conducting phases. The transport of neutral species is localized at the interfaces between the two phases, where the formation of space charge layers dramatically alters the defect distribution and electrostatic potential landscape. These interfaces exhibit an enhanced chemical diffusion, along with unique interfacial charge storage behavior enabled by the accumulation of mobile defect pairs—properties absent in either constituent phase alone.

This review represents the fundamental principles underpinning JSMC behavior, including space charge theory, electrostatic potential gradients, and chemical capacitance considerations. Recent representative systems like $\text{Li}_2\text{O}:\text{Ru}$, $\text{RbAg}_4\text{I}_5:\text{C}$, and $\text{Li}_2\text{O}:\text{Fe}$ composites are summarized, which demonstrate the JSMC signature effects, anomalously high chemical diffusivity and excess charge storage capacity at interfaces. The concept is extended to the systems involving one phase of a conventional MIEC, indicating the broad adaptability of the framework. A particular focus is on the application of the JSMC model in solid oxide cell composite electrodes. These electrodes naturally consist of coexisting ionic and electronic conductors and exhibit a significantly improved performance over single-phase materials. A composite electrode behavior in SOCs from the perspective of interfacial ion-electron cooperation is described, offering a mechanistic understanding of observed enhancements in polarization resistance and electrochemical activity. In addition, some experimental strategies for elucidating JSMC behavior are also proposed, such as direct interfacial potential profiling *via in situ* near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, and the construction of vertically aligned nanostructures to systematically vary interfacial density.

The JSMC bridges fundamental theories of defect chemistry and electrostatics and provides a predictive framework for optimizing complex electrode architectures. This work aims to establish a more unified understanding of composite electrode function and guide the rational design of high-performance electrochemical materials in a range of solid-state energy technologies.

Summary and Prospects The “job-sharing” type mixed ionic–electronic conductor presents a promising strategy to overcome the transport limitations inherent in conventional MIECs. JSMCs enable both fast ambipolar diffusion and interfacial charge storage *via* decoupling ion and electron transport into separate phases and localizing their coupling at interfaces. Composite electrodes in solid oxide cells naturally embody the structural preconditions for JSMCs, making them fertile ground for experimental validation and application of this concept. Several key research directions emerge for the continued development and practical implementation of JSMCs, *i.e.*, a) mechanistic clarification of interfacial space charge layers: Although space charge layers are central to the JSMC mechanism, their microscopic origin, spatial extent, dynamic formation process, and impact on chemical diffusion remain poorly understood. Advanced *in-situ* techniques like near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, scanning probe microscopy, or operando impedance mapping should be leveraged to directly resolve interfacial electrostatic potential distributions and charge

accumulation behavior; b) structural engineering of well-defined model systems: The fabrication of vertically aligned nanostructures or multilayer heterostructures can serve as model JSMC platforms with tunable interfacial density and orientation. Such systems can bridge microscopic interface features with macroscopic electrochemical performance, enabling quantitative structure-function correlations; c) extension to new material systems: To date, most JSMC studies focus on cation conductors (especially Li^+). A future work should explore a potential of JSMC behavior in oxide-ion conductors, proton conductors, and emerging solid-state or aqueous battery chemistries such as Na^+ and Zn^{2+} systems, where interfacial ion-electron cooperation may also enhance device performance; and d) multiscale modeling and design principles: To move toward predictive control of JSMC interfaces, it is necessary to integrate first-principles calculations, phase-field simulations, and defect chemistry frameworks. These tools can help establish design rules for optimizing ionic/electronic phase connectivity, space charge layer thickness, and interface orientation for maximum performance. In summary, JSMCs offer a transformative approach to interfacial transport and storage in electrochemical systems. The mechanistic understanding and establishing controllable model systems will be a key to fully unlocking their potential in a wide range of solid-state energy technologies.

Keywords job-sharing; mixed ionic–electronic conductor; solid oxide cell; composite electrode