

钙钛矿型氧化物混合离子-电子导体在固态氧化物燃料电池阴极材料领域的研究进展

于宇^{1,2}, 李明¹, 陈政¹

1. 英国诺丁汉大学工程学院先进材料研究组, 诺丁汉 NG7 2RD

2. 英国 Almath 公司, 剑桥 CB8 9NE

摘要 介绍了混合离子-电子导体(mixed ionic-electronic conductor, MIEC)钙钛矿氧化物的工作原理、合成和制备方法、电学和电化学性能表征技术,回顾了2022年MIEC钙钛矿氧化物在固态氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)阴极材料领域中的研究进展,包括MIEC钙钛矿氧化物的表面化学调控、新型MIEC钙钛矿氧化物的发展、MIEC钙钛矿氧化物合成和制备方法上的创新。

关键词 混合氧离子-电子导体;钙钛矿氧化物;固态氧化物燃料电池;阴极材料

混合离子-电子导体(mixed ionic-electronic conductor, MIEC)在20世纪60至70年代被发现并报道^[1-3],至今已发展超过50年。它同时具有氧离子导电性和电子导电性的特点,使MIEC氧化物可以用作固态氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)的阴极材料^[4],也可以作为透氧膜材料实现从空气中分离氧气^[5-6]。除此之外,部分MIEC氧化物也被报道用于SOFC阳极材料^[7]和透氧膜催化反应器^[8]。MIEC氧化物材料按照晶体结构主要分为

3类:钙钛矿氧化物、萤石氧化物和具有四氟镍酸钾(K_2NiF_4)型结构的氧化物。通常可以用化学式 $ABO_{3-\delta}$ 、 $AO_{2-\delta}$ 、 $A_2BO_{4+\delta}$ 分别代表以上3类MIEC氧化物。由于具有特殊的结构特性,MIEC钙钛矿氧化物的化学成分具有广泛的可调范围。MIEC钙钛矿氧化物因此吸引了大量的研究和关注,50年来发展出很多具有优异性能的新材料,例如 $LaCoO_{3-\delta}$ 系列、 $SrCoO_{3-\delta}$ 系列、 $BaFeO_{3-\delta}$ 系列和 $SrFeO_{3-\delta}$ 系列等。2022年,该领域的研究创新,仍然保持增长。

收稿日期:2022-12-29;修回日期:2023-01-17

基金项目:英国国家科研与创新署(Innovate UK Smart Grants, 10017140)

作者简介:于宇,博士,研究方向为混合离子电子导体在燃料电池阴极材料和透氧膜材料中的应用,电子信箱:Yu.Yu1@nottingham.ac.uk

引用格式:于宇,李明,陈政. 钙钛矿型氧化物混合离子-电子导体在固态氧化物燃料电池阴极材料领域的研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41

(6): 74-88; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.06.009

1 MIEC 钙钛矿氧化物简介

1.1 MIEC 钙钛矿氧化物的工作原理

1.1.1 结构特点

大多数钙钛矿型 MIEC 可以用分子式 $ABO_{3-\delta}$ 表示,其结构如图 1 所示,A 位多为碱土金属/稀土金属离子,B 位多为尺寸较小的过渡金属离子。A 位和 B 位阳离子分别与 O 位氧离子通过化学键相连,其中 A 位阳离子和 12 个氧离子配位,B 位阳离子和 6 个氧离子配位。 $ABO_{3-\delta}$ 结构也可看作是由 BO_2 层和 AO 层沿 [001] 方向交替堆垛形成。

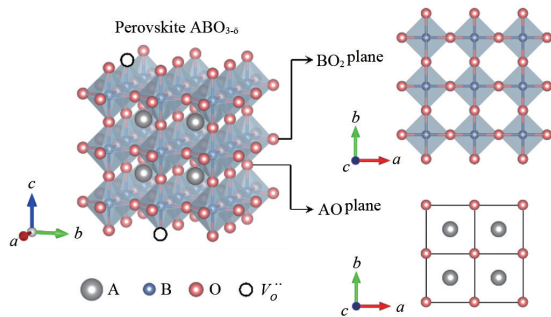


图 1 $ABO_{3-\delta}$ 钙钛矿结构示意图

Goldschmidt 根据经验总结提出的 Goldschmidt tolerance factor (t) 广泛用于预测 $ABO_{3-\delta}$ 的晶体结构,其定义为^[9]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中, r_A 、 r_B 、 r_O 分别为 A、B 和 O 位离子的有效离子半径。

当 $t=1$ 时, $ABO_{3-\delta}$ 呈现完美的立方钙钛矿晶体结构并具有最高的对称性。实际上,Goldschmidt 发现当 t 在 0.8~1 范围内, $ABO_{3-\delta}$ 也可能保持立方结构^[10]。当 t 在 0.75~1 范围内, BO_6 可能发生倾斜或扭转,导致 $ABO_{3-\delta}$ 的立方钙钛矿结构向四方或正交结构转变。当 $t>1$ 时, BO_6 八面体从共点连接转变为共面连接,形成六方钙钛矿结构。当 t 进一步增加到 $t>1.1$ 或进一步减小至 $t<0.75$,钙钛矿结构不能够稳定存在(即非钙钛矿结构)^[11]。

钙钛矿结构的这种特性使 $ABO_{3-\delta}$ 可以容纳一定量的氧缺陷和 A 位、B 位缺陷。同时 $ABO_{3-\delta}$ 中 A

位和 B 位阳离子的组合有广泛的选择范围,即离子尺寸合适的元素均有可能形成钙钛矿型 MIEC。

1.1.2 氧离子导电机理

MIEC 中的氧离子传导是通过晶体结构中存在的氧缺陷的扩散进行的。根据氧缺陷的类型又可分为 2 种:(1) 通过氧空位 ($V_O^{\bullet\bullet}$) 扩散传导^[12-13];(2) 通过氧间隙 ($O_i^{\prime\prime}$) 扩散传导^[14]。类型 (1) 常见于图 1 中所示的具有化学式为 $ABO_{3-\delta}$ 的钙钛矿型 MIEC 中,如 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)^[15]、 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)^[14] 和 $Bi_{0.15}Sr_{0.85}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BiSCF)^[16] 等,而类型 (2) 常见于 $La_2NiO_{4+\delta}$ 类型 MIEC 中(本文不重点讨论),其中 δ 均为氧的非化学计量。

由于钙钛矿型 MIEC 中氧离子传导的载流子是 $V_O^{\bullet\bullet}$,因此根据氧离子电导率 (σ_o) 与载流子浓度 (n_o)、载流子带电荷量 (q_o) 以及载流子迁移率 (μ_o) 之间的关系 $\sigma_o = n_o q_o \mu_o$,可知钙钛矿型 MIEC 的 σ_o 由 $V_O^{\bullet\bullet}$ 的浓度和扩散系数决定。温度和氧分压的变化以及杂质缺陷的引入都会影响 $V_O^{\bullet\bullet}$ 浓度进而影响 σ_o ^[17]。而钙钛矿型 MIEC 的结构特征以及阳离子的极化率和热振动则会影响 $V_O^{\bullet\bullet}$ 的扩散系数进而影响 σ_o ^[18-21]。

1.1.3 电子导电机理

钙钛矿 MIEC 中的 B 位过渡金属离子在八面体晶体场中 d 电子轨道的能级会分裂形成 $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ 和 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 2 个能级^[22]。 e_g 和 t_{2g} 轨道在与氧离子的 2p 电子轨道成键时具有不同的成键方式:(1) t_{2g} 和氧离子的 2p 轨道小部分重叠并以肩并肩的方式形成 π 键(图 2^[12]中 P_π) 和 π^* 键;(2) e_g 和氧离子的 2p 轨道大量重叠并以头对头的方式形成 σ 键(图 2 中 P_σ) 和 σ^* 键。

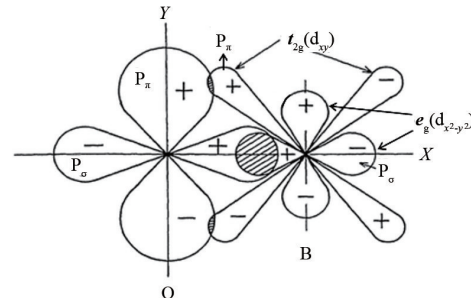


图 2 钙钛矿 MIEC 中 B 位过渡金属 d 轨道 (e_g 和 t_{2g}) 与氧的 2p 轨道之间形成的共价键

由于在钙钛矿 MIEC 的 $ABO_{3-\delta}$ 结构中, BO_6 八面体相互连接形成一个延伸的三维网状, 因此图 2 中 B 的 t_{2g} 轨道和 O 的 2p 轨道形成的 π 键, 将在 BO_6 的三维网状中扩展成 -B-O-B- 链, 如图 3^[23] 所示。

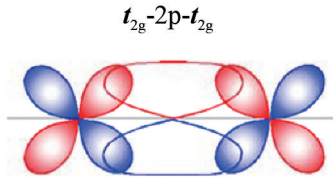


图 3 B 位阳离子的 t_{2g} 轨道和 O 的 2p 轨道形成的 -B-O-B- 链

在 -B-O-B- 链中, B 位阳离子 t_{2g} 轨道上的电子/空穴可以经过中间氧离子的 2p 轨道漂移到相邻的 B 位阳离子 t_{2g} 轨道中, 进而实现钙钛矿 MIEC 中的电子传导。

电子电导率 (σ_e) 与载流子浓度 (n_e)、载流子带电荷量 (q_e)、载流子迁移率 (μ_e) 的关系为 $\sigma_e = n_e q_e \mu_e$, 其中, n_e 很大程度上由 B 位过渡金属离子的电子组态决定, 而 μ_e 与 B-O 化学键中的共价键成分息息相关, 因此, 钙钛矿 MIEC 的 σ_e 与以上因素均有关。

1.1.4 钙钛矿型 MIEC 提高 SOFC 阴极氧气还原反应速率的机理

SOFC 的工作原理如图 4 所示。温度在 400~1000℃ 下, 当阳极通入氢气作为燃料, 同时阴极通入空气或氧气时, 阴极会发生氧气还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR), 即一个氧气分子结合 4 个电子生成 2 个氧离子, 如反应方程式 (2) 所示。生成的氧离子随后通过相邻的电解质 (纯氧离子导体) 传输到阳极并参与氢气的氧化反应, 最终被转化为水蒸气, 如反应方程式 (3) 所示。



阴极发生的氧气还原反应式 (2) 主要包括以下几个步骤^[24-25]: ① 氧气分子吸附到阴极材料表面; ② 一个氧气分子解离成为 2 个氧原子; ③ 每个氧原子与 2 个电子结合形成一个氧离子; ④ 氧离子扩散进入电解质材料的晶格中。由于氧气还原反

应②的活化能极高, 因此该过程是中温、低温 SOFC 工作时的主要限速步骤, 而阴极材料也是决定 SOFC 性能的关键^[26]。

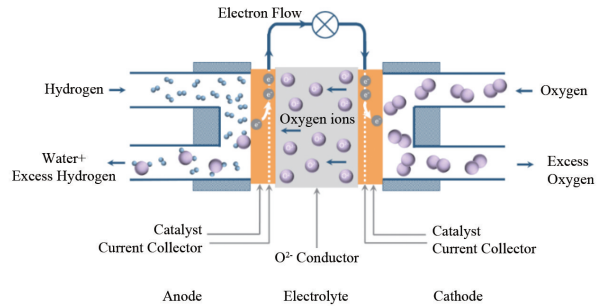


图 4 SOFC 工作原理示意

SOFC 的传统阴极材料 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) 是一种 σ_e 极低的钙钛矿 MIEC, 氧离子很难在 LSM 中扩散, 因此阴极氧气还原反应只能在气相-LSM-电解质三相界线 (three phase boundary line or three phase interline) 上发生, 如图 5(a)^[27] 所示。一般通过改进制备方法将 LSM 做成多孔结构来扩大三相界线, 进而增加反应活性位点提高反应速率^[28]。

相比之下, 具有较高 σ_e 的钙钛矿 MIEC 可以有效传导氧离子, 把氧气还原反应的活性位点延伸到整个阴极, 如图 5(b)^[27] 所示。同时, 钙钛矿 MIEC 中存在的氧空位可以加快氧分子解离成氧原子 (即上述氧气还原反应的限速步骤②), 帮助解离的氧原子转变为晶格氧, 此时, 上述反应方程式 (2) 变为 (4)^[29]:

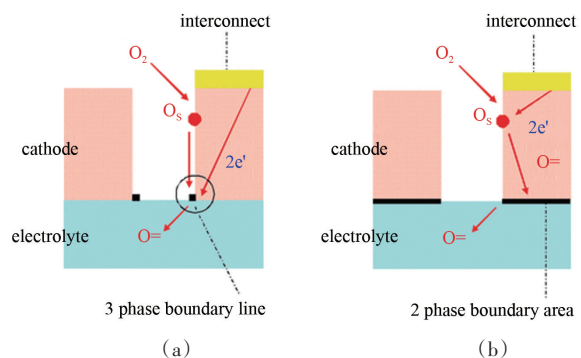
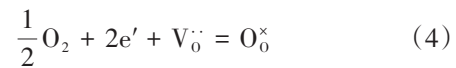


图 5 电子导体(a)和 MIEC(b)在 SOFC 阴极区域发生氧气还原反应过程的对比

因为氧离子在阴极中的扩散可以增加反应速率、氧空位参与阴极氧气还原反应可以降低反应的活化能,所以具有较高 σ_o 的钙钛矿 MIEC(如图 6^[29]中的 BSCF)性能更优越、更有希望实现中温甚至低温 SOFC 阴极材料发展的主要方向之一,获得了大量关注和广泛研究。

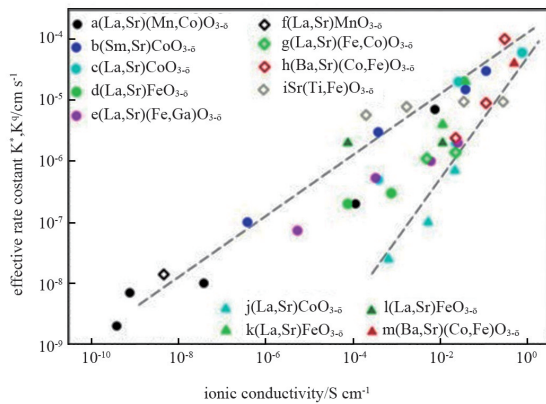


图6 常见钙钛矿 MIEC 的氧离子电导率和表面氧交换反应速率

1.2 MIEC 钙钛矿氧化物的合成和制备方法

合成钙钛矿 MIEC 材料可采用固相反应法^[30]、湿化学法(溶胶凝胶法、柠檬酸盐燃烧法等)^[31]、水热法^[32]等。固相反应法是将多种氧化物原料按化学计量比称量并均匀混合在一起,之后通过高温过程,促使原料之间发生物质相互扩散,进而反应生成最终产物的合成手段。由于固相反应法操作简单,并且几乎所有陶瓷材料都可以通过该方法合成,因此被广泛应用。湿化学法是将含有目标元素的盐按化学计量比溶解在溶剂中并不断搅拌形成均一溶液,之后通过加热或燃烧过程去除溶剂及其他多余成分,同时加速晶体成核和生长过程的合成方法。相比固相反应法,湿化学法合成的材料粉体粒径更小且更加均匀。水热法则是通过对反应物的水溶液升温加压促使其结晶过程发生的一种物理化学相结合的合成技术,多用于合成具有独特形貌(球状、块状、纤维)和纳米尺寸的粉体。

当钙钛矿 MIEC 被用作 SOFC 器件中的阴极材料时,通过上述方法合成的粉体还需要通过流延

法^[33]、浸渍法^[34]等制备技术被加工成具有一定孔隙率的微米级薄膜,以达到帮助气体扩散进阴极区域、增加阴极氧气还原反应的活性位点、减小氧离子在阴极中的扩散距离来提高 SOFC 性能。

1.3 MIEC 钙钛矿氧化物的电学和电化学性能测试

由于绝大多数钙钛矿 MIEC 的电子电导率远远大于离子电导率,因此电子电导率可以通过直流四探针测电阻法^[35]测试并计算获得。离子电导率的测试则比较复杂,因为测试时必须屏蔽掉电子电导的贡献,比较常用的方法有电导弛豫法^[36]、氧渗透膜法^[37]、氧同位素交换法^[38]。其中,氧同位素交换法是通过¹⁸O₂从致密样品的表面向内部扩散测出¹⁸O扩散深度随时间的变化进而分析获得氧扩散系数,随后通过能斯特-爱因斯坦方程计算得到氧离子电导率;氧同位素交换法对样品质量要求高(样品致密无裂纹,密度至少达到理论密度的95%),且测试过程中不涉及氧分压的变化,因此,可以减少测试条件对结果的影响。更多 MIEC 电学性能的测试方法、原理以及具体应用可参考 Huang 等^[39]在 2021 年发表的综述文章。

钙钛矿 MIEC 的电化学性能可以通过电化学交流阻抗(EIS)技术测试其对称电池(例如,金|MIEC|电解质|MIEC|金)并通过分析 EIS 测试结果得到样品的界面表观面积特征电阻值(area specific resistance, ASR)来进行评估^[4]。图 7^[4]为实验测量

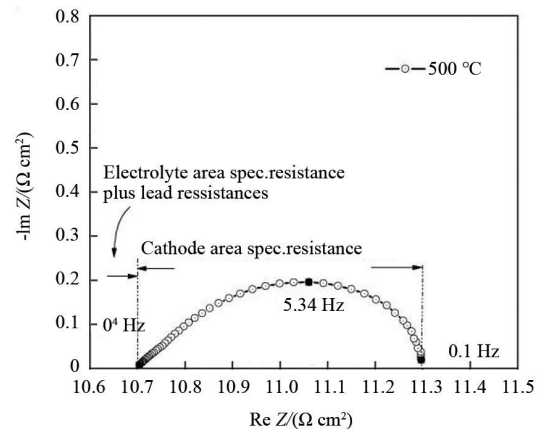


图7 基于钙钛矿 MIEC 阴极的对称电池的交流阻抗谱(Nyquist)(两截距之差为 ASR)

BSCF 对称电池得到的交流阻抗谱,也称为 Nyquist 谱,谱线与横坐标的两个交点之间的距离代表 ORR 过程的等效阻抗或电阻;由于此图经过面积校正,面积校正因子为 $A/2$ (A 为对称电池任意一侧的表面积),因此上述两个交点之间的距离即为 ASR。

2 2022 年研究进展

为保证氧离子在电解质中的快速传递以及阳极、阴极反应能高效进行,传统的 SOFC 工作温度一般为 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。这种高温操作不仅需要较长的启动时间,对材料的热稳定性和材料之间的相容性也有更严格的要求,成为阻碍 SOFC 商业化的主要原因之一。为了提高 SOFC 的商业竞争力,中温 ($600\sim 800^{\circ}\text{C}$)、低温 ($450\sim 600^{\circ}\text{C}$) SOFC 成为近年来该领域主要的研究方向之一。降低工作温度会使阴极材料对氧气还原反应的催化活性大幅下降,而阴极发生的氧气还原反应是 SOFC 中发生的所有过程中的限速步骤。因此,发展中温、低温环境中能稳定且高效工作的阴极材料是近年来重点的研究方向。

2.1 钙钛矿 MIEC 的表面化学调控

SOFC 阴极材料表面吸附氧气是进行阴极氧气还原反应的第一步,因此,阴极材料的表面状态(化学成分、缺陷浓度、微观结构等)对电化学催化性能至关重要。近几年对钙钛矿 MIEC 的表面研究发现,材料的表面化学变化与其工作中发生的性能衰减息息相关。Druce 等^[40]用低能离子散射光谱法(low-energy ion scattering, LEIS)研究了 SOFC 阴极材料 LSCF、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) 和 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) 的表面化学成分。他们发现在钙钛矿结构中占据 A 位的碱金属或碱土金属元素(Sr、Ba、La)向材料的表面聚集,而且最外层原子层无法探测到任何 B 位金属元素。B 位过渡金属离子是电化学催化过程发生的关键,表面 A 位富集会大量减少反应活性位点,造成材料性能衰减。

除此之外,表面富集的 Sr 和 Ba 元素对材料的化学稳定性会产生负面影响,例如,当阴极气氛是

空气时,材料表面的 Sr 和 Ba 与空气中的 CO_2 发生反应生成 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ (无电催化活性)。Li 等^[6]用对 CO_2 更稳定且更容易向材料表面富集的 Bi 元素部分取代 A 位上的 Sr 元素,显著降低了 $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 材料表面的 Sr 含量,有效提高了材料对 CO_2 的稳定性。近年来,通过调控表面化学来提高性能和稳定性成为钙钛矿 MIEC 研究的一个重要方向。

Zhuang 等^[41]通过反向原子捕获成功对 LSCF 表面成分进行原子级别的调控,得到表面带有 Sr 空位的 LSCF ($\text{Sr}_{\text{vac}}/\text{LSCF}$),优化了 LSCF 的电化学催化性能和稳定性。反向原子捕获是基于原子捕获提出的新思路,具体过程如图 8^[41]所示。通过高温煅烧 LSCF 和酸性 MoO_3 的混合物(MoO_3 的质量分数为 $0.5\%\sim 3\%$),让 LSCF 表面 Sr 原子被 MoO_3 捕获生成 SrMoO_4 (图 9^[41])。同时, LSCF 表面形成 Sr 空位且表面 Co/Fe—O 键的共价键成分增加。通过 DFT 计算阴极各反应步骤所需能量(图 10^[41]),发现 $\text{Sr}_{\text{vac}}/\text{LSCF}$ 阴极反应所需能量明显低于 LSCF。同时,表面额外形成的 Sr 空位增加了氧空位浓度,进而扩展了表面氧传输路径,提高了材料的电化学催化活性。 700°C 时, $\text{Sr}_{\text{vac}}/\text{LSCF}$ 的 ASR 为 $0.16\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,明显低于未经过表面调控的 LSCF (ASR 为 $0.23\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)。同时,表面形成的 Sr 空位可以有效抑制表面 Sr 偏析,提高材料的稳定性。 $\text{Sr}_{\text{vac}}/\text{LSCF}$ 作为阴极时, SOFC 在 $0.7\ \text{V}$ 和 700°C 可以稳定工作 $1000\ \text{h}$ 。同等条件下, LSCF 作为阴极时工作 $500\ \text{h}$ 后电池电流密度下降约 30% 。该工作报告的反向原子捕获方法比普

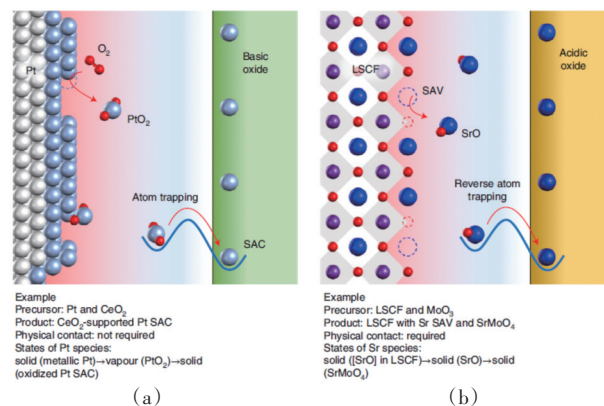


图8 原子捕获(a)和反向原子捕获(b)过程示意

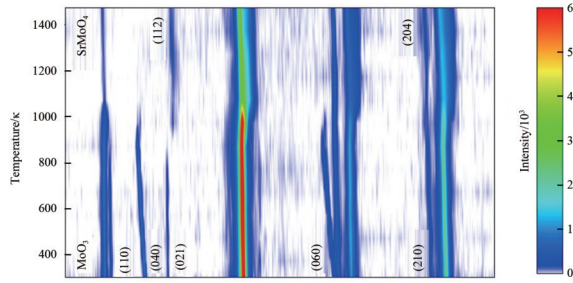


图9 在Sr_{vac}/LSCF制备过程中随温度变化的实时XRD谱

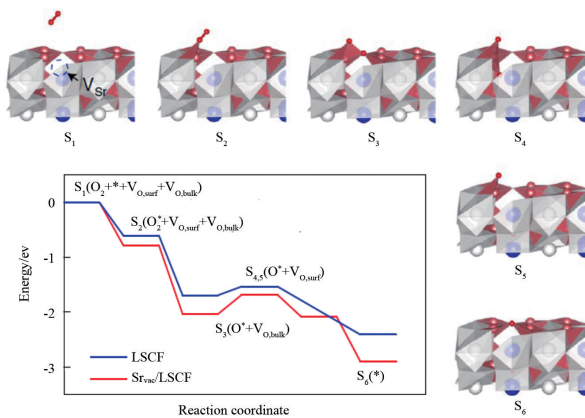


图10 DFT计算得到的阴极ORR各反应步骤所需能量

通的掺杂法更适合对结构稳定的材料进行成分调控和性能优化。应用普通掺杂法调整材料的体相化学成分和缺陷含量时,体相可容纳的缺陷浓度有限,而且高浓度的杂质取代和缺陷生成会造成成分

偏析、降低材料的结构稳定性。反向原子捕获可以对材料表面进行原子级别的调控,同时,不影响体相的化学成分和结构稳定性,为高性能高稳定性SOFC阴极材料的发展提供了更多可能性。

He等^[42]也报道了利用氧化物和MIEC材料之间的相互作用来诱导界面反应,调控MIEC材料的表面化学成分和形貌。如图11^[42]所示,在高温烧结过程中,Al₂O₃与双相MIEC材料CGO-SrFeO_{3-δ}(CGO为萤石结构氧离子导体,SrFeO_{3-δ}为钙钛矿MIEC)的界面上发生如下反应: SrFeO_{3-δ}+Al₂O₃→SrAl_{2-x}Fe_xO₄+SrAl_{12-y}Fe_yO₁₉(ΔH<0)。随着SrFeO_{3-δ}晶粒中的Sr、Fe扩散到Al₂O₃中,上述反应放出的热量使CGO-SrFeO_{3-δ}表面上留下的CGO晶粒发生重组,形成很薄的CGO致密层。形成的CGO致密层会把SrFeO_{3-δ}和Al₂O₃分隔开,终止界面反应,CGO致密层厚度不再增加。烧结过程结束后,移除Al₂O₃以及界面反应产物,获得具有3层不同微观结构的CGO-SrFeO_{3-δ}/CGO膜材料,从上到下依次为CGO致密薄层(厚度约为2.5 μm)、CGO-SrFeO_{3-δ}中间过渡层、CGO-SrFeO_{3-δ}多孔支撑层。CGO薄层的底部延伸插入CGO-SrFeO_{3-δ}中间过渡层,两者连接紧密,微观结构类似根植于土壤中的草(图11^[42]),这种紧密相连的多层膜结构有利于获得更高的电催化性能。界面反应诱导表面晶粒重组可以制备多种具有多层膜结构的双相MIEC材料(如图12^[42]所示)该方法具有广泛的适用性。

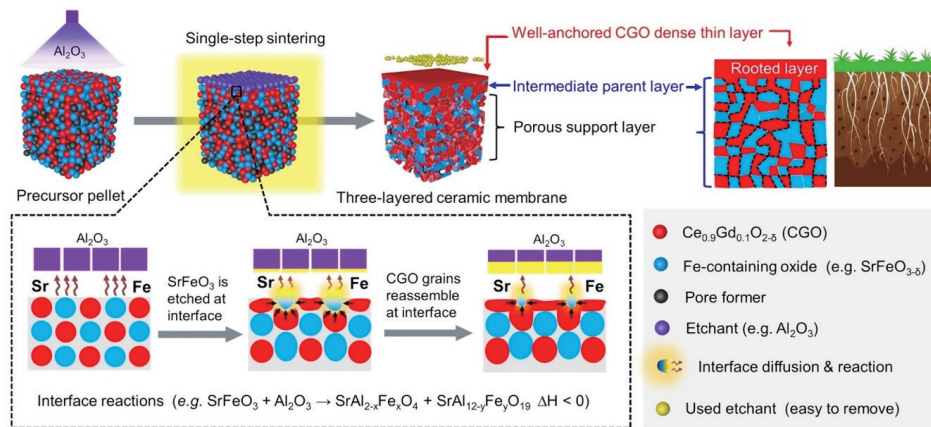


图11 界面反应诱导表面晶粒重组制备CGO-SrFeO_{3-δ}/CGO膜材料的过程示意

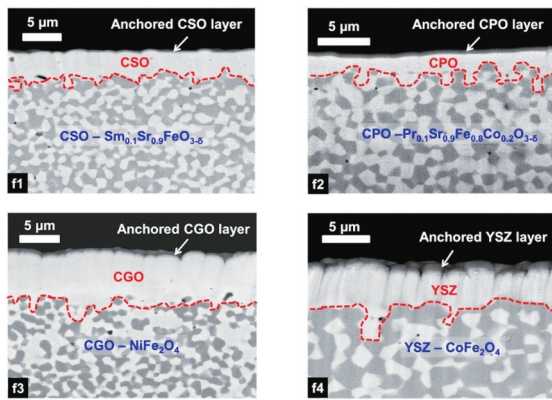


图12 界面反应诱导表面晶粒重组方法制备的多种双相MIEC膜材料的断面SEM背散射图像

Pei等^[43]报道了在含有3%水蒸气的环境中,钙钛矿材料 $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN)发生表面原位重构,生成Nb含量低于化学计量比的BCFN纳米颗粒,提高ORR电化学催化活性和电池长期工作稳定性。BCFN是一种三重混合导体(传导氧离子、质子、电子),可用作可逆质子陶瓷电化学电池(R-PCEC)电极材料(工作原理如图13^[43]所示)。与水蒸气相互作用使BCFN表面发生重构,产生大量Nb含量低于化学计量比的BCFN纳米颗粒(图14^[43]),增加反应活性位点提高性能。ASR在650℃时为 $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$,在同类阴极材料中性能最优越(图15^[43])。由于A位存在空位缺陷,且原位重构纳米颗粒不容易聚集,因此BCFN电极具有很好的稳定性。在600℃、电流 $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、燃料电池工作模

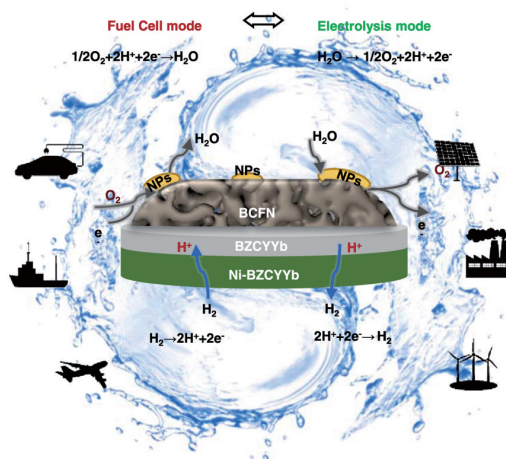


图13 以BCFN为电极材料的R-PCEC工作原理及应用

式下工作100 h,电压输出稳定在0.9 V。通过DFT计算Nb、Co、Fe向表面偏析的能量,发现偏析能按 $\text{Nb} > \text{Fe} > \text{Co}$ 顺序降低,Pei等提出原位表面重构的机理为Co和Fe在实验条件下更容易向材料表面聚集形成Nb含量低于化学计量比的BCFN纳米颗粒。

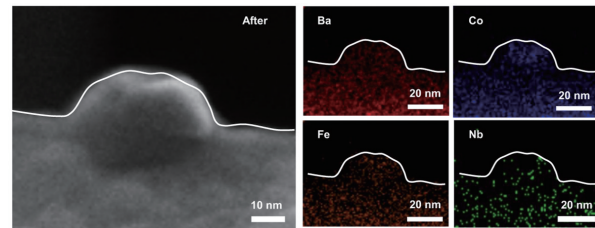


图14 电化学测试后(650℃,空气水蒸气含量为3%)BCFN晶粒的TEM和元素面扫描图像

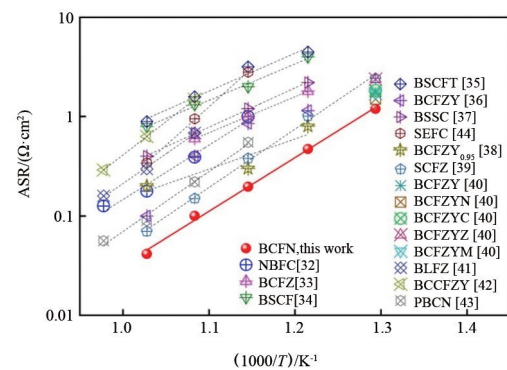
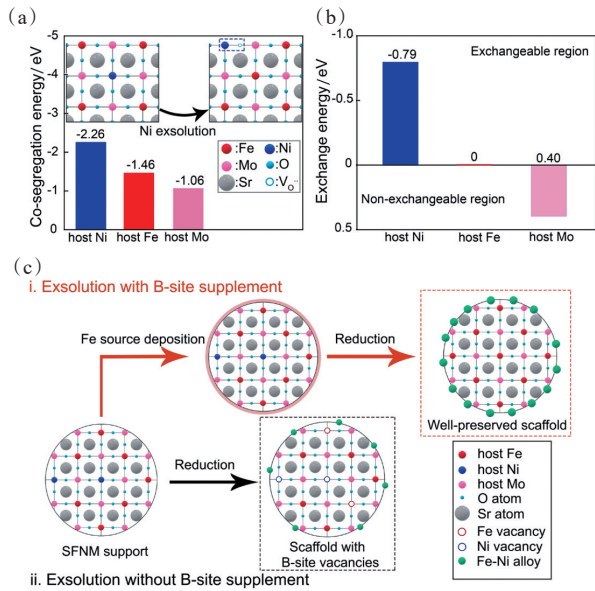


图15 BC/Ni与其他高性能电极材料的ASR对比(燃料电池工作模式,空气水蒸气含量为3%)

Zhang等^[44]报道了拓扑离子交换(topotactic ion exchange, TIE)溶出Fe-Ni纳米颗粒,提高双层钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFNM)的电化学催化性能和运行稳定性。通过DFT模拟计算Ni、Fe、Mo的偏析能(图16^[44]),发现补充剂中的Fe与SFNM中的Ni、Fe、Mo交换所需能量分别为-0.79、0、0.40 eV,Fe补充剂溶出Ni具有可行性。具体操作方法是利用冷冻干燥技术将Fe补充剂沉积在SFNM表面,在还原气氛热处理(800℃,5% H_2/N_2)过程中,SFNM中的Ni与补充剂中的Fe交换并溶出形成Fe-Ni合金纳米颗粒,提高材料电化学催化性能。传统的溶出方式是通过产生A空位和B空位,获得表面B位金属纳米颗粒,这种方式虽然也可以提高材料性能,但会

造成A位元素偏析,影响材料的结构稳定性。拓扑离子交换溶出方式不会造成A位元素偏析,因此在提高材料性能的同时保证材料的稳定性。



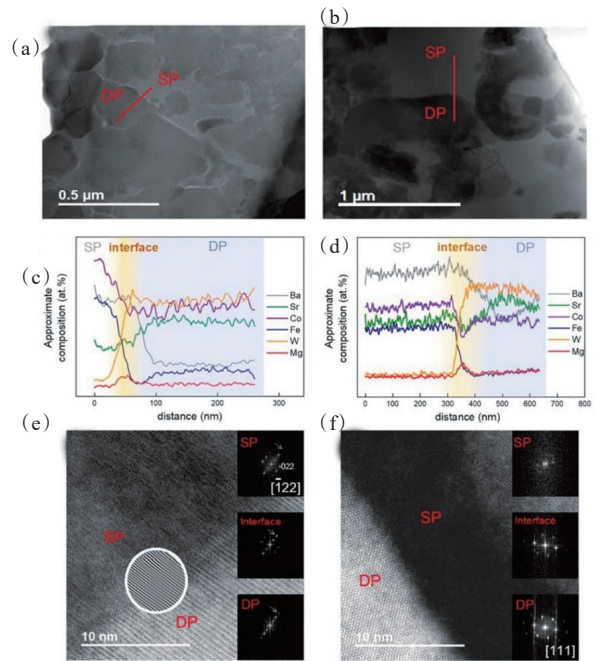
(a) 传统方法溶出Fe-Ni合金纳米颗粒的共偏析能(DFT计算结果);(b) Fe补充剂-TIE方法溶出Fe-Ni合金纳米颗粒的离子交换能量差对比;(c) 传统方法和Fe补充剂-TIE方法溶出Fe-Ni合金纳米颗粒的过程示意

图16 传统法和TIE法的Ni、Fe、Mo偏析能和Fe-Ni溶出过程对比

2.2 发展新型稳定高效的钙钛矿MIEC阴极材料

从优异的阴极电化学催化性能角度来讲, BSCF是最有希望成为商业化中温和低温SOFC阴极材料的钙钛矿MIEC之一^[4]。但BSCF在电池运行过程中,材料表面发生A位Ba、Sr元素析出,造成性能快速衰减。同时,在700~900℃的温度区间,BSCF会从立方钙钛矿相部分转变为六方钙钛矿相,导致其性能进一步下降。如何提高BSCF的结构稳定性同时保持其优异的性能是许多研究工作者面临的挑战。在对BSCF进行B位W⁶⁺掺杂^[45](Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{0.6875}W_{0.3125}O_{3-δ}, BSCFW)的研究工作基础上,Hu等^[46]对BSCFW的化学成分进一步调整,通过固相反应法用Mg部分取代B位Co和Fe获得BSCFW-xMg。BSCFW-xMg保留了BSCFW的特殊物相组成,即在合成过程中自发形成的包含单层钙钛矿相(Single Perovskite, SP)和双层钙钛矿相

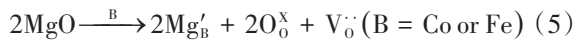
(Double Perovskite, DP)的两相复合钙钛矿MIEC。其中,SP富集Co和Fe,含有较高浓度的氧空位,并且可以同时传导电子和氧离子。因此,SP对ORR有很好的电化学催化性能。DP富集W,B位上W和Co/Fe按一定的规律有序排列,几乎不含有氧空位,且能够有效传导电子但几乎不能传导氧离子。因此,DP的电化学性能很差,但是结构和化学稳定性高。BSCFW这种两相复合钙钛矿MIEC可以集合两种物相各自的优势,达到同时具有良好的稳定性和电化学性能的目的。Hu等通过SEM、EDS、STEM等表征手段,对BSCFW-xMg进行断面形貌和成分分析以及SP/DP界面结构分析。结果表明,当x=0.05和x=0.1时,Mg在SP/DP两相交界区域内富集,富集区域长度分别约为20 nm、80 nm,如图17(a)~(d)^[46]所示。同时,BSCFW-0.05Mg的两相间外延界面出现晶格错配并伴有刃型位错形成(如图17(e)^[46]中圆形区域所示),晶格错配应变为



(a) BSCFW-0.05Mg的SEM表面形貌表征;(b) BSCFW-0.1Mg的SEM表面形貌表征;(c) 图(a)中红色短线的EDS线扫元素分布结果;(d) 图(b)中红色短线的EDS线扫元素分布结果;(e) BSCFW-0.05Mg的HAADF-STEM图;(f) BSCFW-0.1Mg的HAADF-STEM图

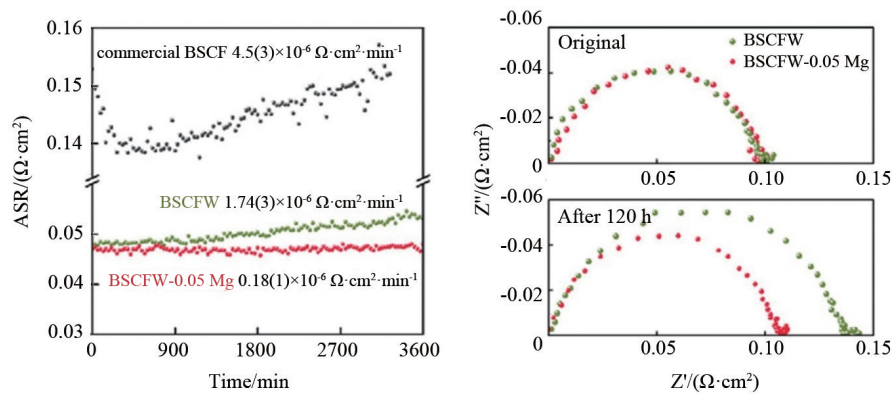
图17 BSCFW-xMg的SEM、EDS、HAADF-STEM表征图

0.56%。EDS结果还表明SP/DP两相交界处的氧含量比SP和DP体相内的氧含量更低,原因是Mg富集取代了更多的Co/Fe,从而产生更多的氧空位,如反应方程式(5)所示。



SP/DP界面氧空位富集使其对氧气分子的解离有更高效率的催化作用;同时刃型位错的存在也会加快氧离子和 W^{6+} 在SP/DP之间的传输,不仅可以提高BSCFW-0.05Mg的阴极性能,还可以增强阴极材料的稳定性。如图18(a)^[46]所示,650℃时BSCFW

的ASR为 $0.0480 \Omega \cdot \text{cm}^2$,掺入 $x=0.05$ 的 Mg^{2+} 之后ASR降低为 $0.0468 \Omega \cdot \text{cm}^2$,印证BSCFW-0.05Mg具有较好的电化学催化性能。在650℃、60 h稳定性测试中,BSCFW的性能衰减速率为 $1.74 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,商业BSCF为 $4.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$,掺入 $x=0.05$ 的样品性能衰减速率最低为 $0.18 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$;在650℃、120 h测试后,BSCFW-0.05Mg的ASR仅少量增加至 $0.0488 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而BSCFW的ASR显著增加至 $0.0632 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图18(b)^[46]),说明BSCFW-0.05Mg的长期稳定性明显优于BSCFW。



(a) 商业BSCF、BSCFW、BSCFW-0.05Mg阴极材料的对称电池在650℃空气中ASR值随时间的变化;
(b) BSCFW和BSCFW-0.05Mg的对称电池在650℃空气中测试120 h前后的交流阻抗谱对比

图18 商业BSCF及BSCFW-xMg阴极材料性能及稳定性测试

相比其他对SOFC阴极表面进行纳米尺寸微观结构优化的方法,例如ALD、PLD、浸渍法等,这种合成过程自发形成的界面富集Mg的SP/DP双相复合钙钛矿MIEC阴极材料具有方法简单、成本低、效果显著的优点。同时,这种方法也适用于其他钙钛矿MIEC材料的电化学催化性能优化,例如 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ 、LSCF以及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 。

Jacobs等^[47]基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)运用电子组态描述子计算,并预测 $\text{BaFe}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_3$ (BFCZ75)具有优异的稳定性和电化学催化性能,有望成为新型SOFC阴极材料。与Co和Fe相比,Zr的氧化还原活性较低,钙钛矿MIEC的B位含有高浓度的Zr,这从以往高性能MIEC阴极材料的发展经验来讲是非常少见

的。为了从实验上检测该预测结果,Jacob等合成了BFCZ75粉体,制备了基于BFCZ75的对称电池,并对其进行了电化学性能测试。由于BFCZ75在750℃时的电子电导较低($0.16 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而阴极材料的电子电导率的数量级一般为 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),BFCZ75与商业MIEC阴极材料LSCF混合制备成复合电极,并与LSCF单独作为电极时的电化学性能进行对比。他们发现,在800℃以纯LSCF为电极的对称电池的ASR为 $0.041 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而以BFCZ75-LSCF为电极的对称电池的ASR为 $0.016 \Omega \cdot \text{cm}^2$,比纯LSCF电极的ASR降低了近61%。同时,复合电极的ASR活化能也略低于LSCF电极(活化能越低,反应越容易)。同温度下,BFCZ75-LSCF的ASR与近些年发展的高性能钙钛矿MIEC阴极材料 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.005 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、 $\text{BaNb}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$

($0.025 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.010 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、 $\text{BaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.004 \Omega \cdot \text{cm}^2$)、 $\text{BaFe}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.020 \Omega \cdot \text{cm}^2$)的ASR在同等水平。

对BFCZ75-LSCF和LSCF对称电池进行长时间稳定性测试(750°C , 空气), 结果显示, 在测试的50 h内, BFCZ75-LSCF复合电极的ASR增加, 对应的反应性能衰减速率为($1.66 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), 显著低于LSCF电极($4.97 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), 如图19^[47]所示。Jacob等还用同样的方法对比了BFCZ75-LSM电极和商业材料LSM-YSZ电极的ASR和稳定性, 并通过2组结果对比, 从实验上证实了理论计算的预测结果, 即BFCZ75具有优异的阴极电催化性能和稳定性。该工作为MIEC阴极材料的设计和研发提供了新的思路。一是应用氧化还原活性低的金属元素(如Zr、Nb、Ta), 同时结合新颖的材料设计方法, 同样可以制备具有高性能、高稳定性的SOFC阴极材料; 二是阴极材料的设计和研发不应该局限于引入传统意义上电催化活性高的金属元素。

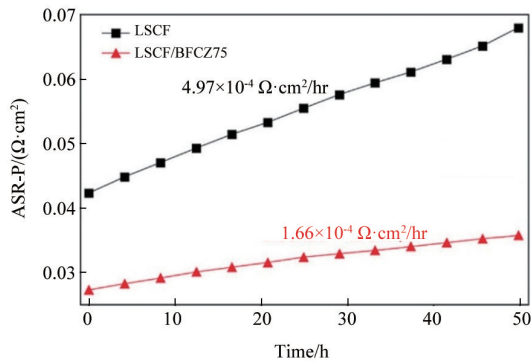


图19 BFCZ75-LSCF和LSCF的对称电池在 750°C 空气中ASR随时间变化曲线

Zhai等^[48]通过引入离子路易斯酸(ionic Lewis acid, ISA)强度作为钙钛矿阴极材料ORR催化活性的有效物理描述符, 应用模拟计算和经过实验验证的机器学习方法来筛选高性能SOFC阴极材料。他们从6871种材料中成功预测并通过实验证实了4种具有优异电催化活性的钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_{0.9}\text{Cs}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ (SCCN)、 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Cs}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ (BSCCFM)、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCFN)

和 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ (SBPCFN)。其中, SCCN和BSCCFM的ORR活性最高, 在 700°C 测试时ASR分别为 0.0101 和 $0.0113 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图20^[48])。实验结果显示, 降低钙钛矿A位ISA和增加B位ISA可以改善表面交换动力学。密度泛函理论(DFT)计算表明, 由于ISA在钙钛矿A位和B位的极化分布引起电子对偏移, 降低了氧空位形成能和氧空位扩散活化能。因此, 上述钙钛矿阴极材料具有优异的ORR活性。

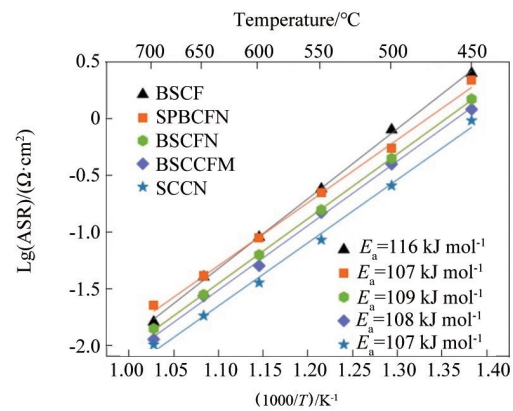


图20 实验得到的多种阴极材料的ASR与温度关系曲线

模拟计算结合实验验证的策略可以有效预测、加快发展新型MIEC阴极材料。不仅如此, 该策略也可以用来设计和预测迅速发展的三重离子-电子导体阴极材料。随着质子导电陶瓷燃料电池(proton-conducting ceramic fuel cell, PCFC)的提出, 发展稳定高效的三重离子-电子导体(triple ionic-electronic conducting, TIEC)阴极材料成为固体燃料电池领域的重要研究方向^[49-53]。与氧离子导体为电解质的SOFC相比, 以质子导体为电解质的PCFC的优势是质子比氧离子尺寸更小、在固体中传输更快。因此, 更适合在较低的温度下工作(PCFC的工作温度可以低于 500°C)。同时, 在阴极生成水蒸气不会稀释阳极区域燃料气体浓度。PCFC运行时, 从电解质传导过来的质子与氧离子结合生成水蒸气, 因此PCFC的阴极材料需要传导电子、氧离子、质子。Wang等^[54]通过结合模拟计算和实验验证, 成功设计出一种新型三重离子-电子

导电的阴极材料, $\text{Ba}_{0.875}\text{Fe}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ (D-BFZ)。从头计算和分子轨道模拟计算结果表明, 通过对 $\text{Ba-FeO}_{3-\delta}$ 的 A 位进行 p 型掺杂 (Na'_{Ba} 、 K'_{Ba} 、 Li'_{Ba}) 或引入 A 位缺陷 (V''_{Ba}) 可以降低 V_O 和 OH_O 的形成能。相对于 Ba, K, Na, Li 具有较低的库仑排斥和更小的离子半径, 有利于水化过程发生, 进而增加阴极材料的电化学性能。一般认为, 引入 p 型掺杂会降低材料的结构稳定性。通过进一步的模拟计算研究, 发现用 Zr, Y, Sn 在 B 位取代 Fe 可以增强金属-氧键, 有利于增强结构稳定性。基于上述发现, 他们提出对 A 位、B 位同时调整, 设计出 A 位含有 V''_{Ba} 、B 位含有 Zr 的 D-BFZ 阴极材料, 在提高电化学性能的同时维持材料的结构稳定性。D-BFZ 作为阴极为 PCFC 在 500、600 和 700°C 时高功率密度分别为 0.67、1.28、2.04 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在空气和高蒸汽浓度大气中可以稳定运行 200 h 以上。验证了同时在 A 位 (p 型缺陷) 和 B 位引入合理的缺陷的优越性。结合模拟计算和实验设计是开发具有高性能、高稳定性的 TIEC 阴极材料的有效方法。

2.3 钙钛矿 MIEC 阴极材料制备方法上的创新

钙钛矿 MIEC 制备方法创新包括多种材料表面调控技术, 本节主要介绍除表面调控之外的制备方法上的新进展。Liang 等^[55]通过微波等离子 (Microwave Plasma, MWP) 烧结, 在电解质 YSZ 上成功制备了阴极材料 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{W}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFW), 同时也解决了传统高温炉烧结过程中 YSZ 和 SCFW 两相界面发生化学反应生成 SrZrO_3 的问题。如图 21^[55]所示, 传统高温炉 800°C 或 1000°C 烧结 2 h 后, XRD 在 $2\theta=31^\circ$ 检测到了 SrZrO_3 衍射峰, 说明 YSZ 和 SCFW 在传统烧结过程中发生界面反应产生了杂相。而微波等离子烧结的 YSZ-SCFW 中没有形成 SrZrO_3 。 SrZrO_3 会严重阻碍 SOFC 阴极区域的 ORR, 降低阴极电化学催化性能。图 22^[55]是传统烧结 (1000°C, 2 h) 和 MWP 烧结的 SCFW/YSZ/SCFW 对称电池交流阻抗谱测试结果。在 600°C 测试温度下, 传统烧结的对称电池 ASR 约为 24 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 而 MWP 烧结的对称电池性能显著提高, ASR 仅有 0.11 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。MWP 烧结可以有效避免界面反应和

杂相生成, 而且时间短 (10 min) 瞬时温度高 (可达 1794°C)。相比传统方法, MWP 烧结更容易制备颗粒更小的阴极材料以及结合更紧密的 YSZ-SCFW 界面结构 (图 23^[55]), 有利于电化学过程进行。

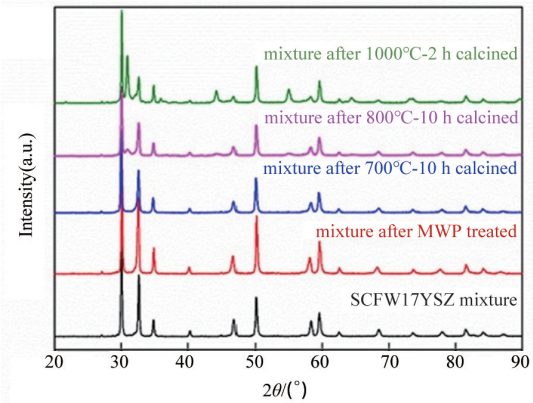


图 21 YSZ-SCFW 混合物在 700°C、800°C、1000°C 传统热处理 2 h 后和 MWP 热处理 20 min 后的 XRD 图谱对比

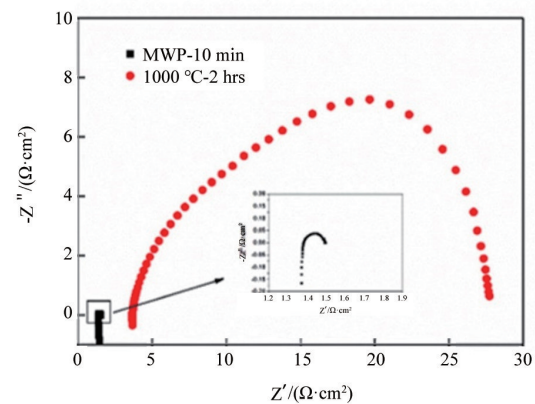


图 22 MWP 烧结和传统烧结得到的 SCFW 对称电池的交流阻抗谱对比

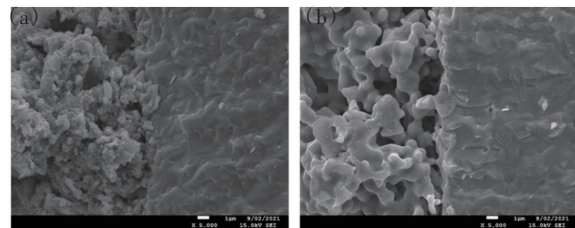


图 23 SEM 断面形貌 (a) MWP 烧结后 (b) 传统烧结后对称电池的 YSZ-SCFW 界面

Dey 等^[56]通过两步溶胶凝胶法成功制备了 LSCF 包覆的 BSCF 阴极材料颗粒。如图 24^[56]所示, 通过加热按化学计量比配制的含有 Ba、Sr、Co、Fe 元素的前驱体溶液获得凝胶状态的 BSCF 前驱体, 随后经过自燃烧过程反应生成 BSCF 粉体。将第 1 步合成的 BSCF 粉体加入 LSCF 的前驱体溶液中作为促结晶剂, 加快 LSCF 的结晶和生长速度。经过第 2 步溶胶凝胶合成过程可以得到由 LSCF 均匀包覆的 BSCF 粉体。虽然 BSCF 和 LSCF 都是钙钛矿型 MIEC, 但是 BSCF 的氧离子电导率远高于 LSCF, 而 LSCF 比 BSCF 具有更高的电子电导率。用这种由 LSCF 包覆的 BSCF 作为 SOFC 阴极材料可以发挥两者各自的优势。表面的 LSCF 促进 ORR 过程中的表面氧交换, 同时内部的 BSCF 可以加快体相中的氧离子扩散, 从而提高材料整体的电化学催化性能。在 600℃ 通过交流阻抗技术测试对称电池后, 发现 LSCF 包覆的 BSCF 阴极的 ASR 为 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 LSCF ($1.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和 BSCF ($5.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 单独作为阴极时的 ASR 分别降低了 81% 和 95%。图 25^[56]表明两步溶胶凝胶法适用于制备包覆型复合 MIEC 阴极材料。这种特殊的制备方式可以帮助每一种组分发挥最大作用, 进而提高整体的电化学活性。

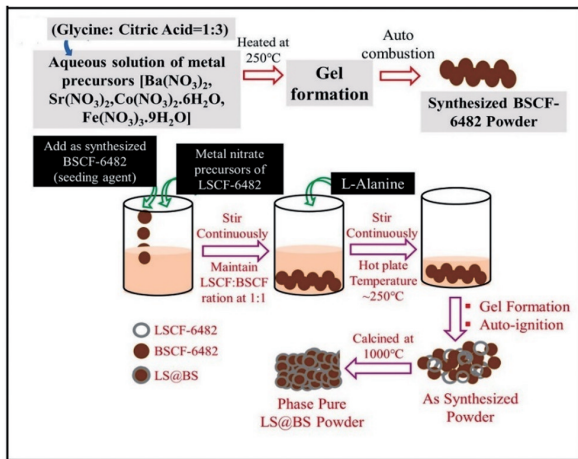


图 24 溶胶凝胶法制备 LSCF 包覆 BSCF 的阴极材料颗粒路线示意

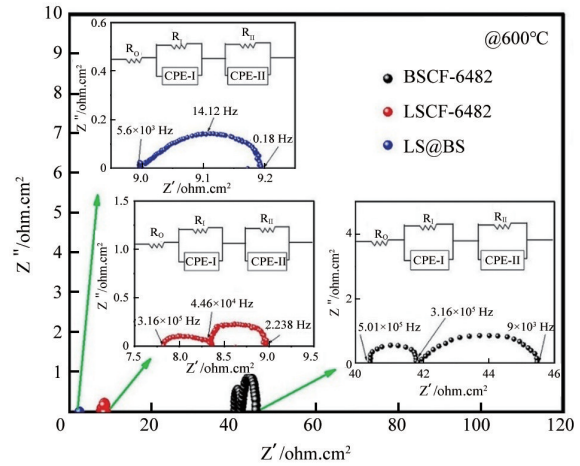


图 25 600℃交流阻抗技术测试得到的基于 BSCF、LSCF、LSCF 包覆 BSCF 的对称电池的交流阻抗谱对比

3 结论

本文介绍了具有离子-电子混合导电性的钙钛矿氧化物的工作原理、合成反应和制备方法、电学和电化学性能测试方法和结果, 并对 2022 年发表的相关研究工作进行了选择性的分析和讨论。通过模拟计算, 预测新材料可以对广泛的候选组分进行初步筛选缩小范围, 再结合合理的实验检测, 能有效地提高获得高性能稳定 SOFC 新型阴极材料的成功率。通过对传统和商业阴极材料的化学成分和表面状态进行调整, 也能够实现性能优化和稳定性提升。尝试改进传统陶瓷的加工过程或者结合非陶瓷材料的合成制备技术, 可以帮助解决一些 SOFC 阴极材料在发展和应用过程中存在的问题。

2022 年, 从 SOFC 阴极材料的改性和性能优化, 到钙钛矿 MIEC 阴极材料的预测和发展, 再到阴极材料合成和制备技术的创新, 有效提高了阴极 ORR 电化学催化活性和在不同条件下工作的稳定性。这些研究作为为进一步发展可商业化、具有市场竞争力、工作温度在 400~1000℃ 范围内的电化学装置中的电极材料, 尤其是 SOFC 阴极材料提供经验和方向。

参考文献(References)

- [1] Obayashi H, Kudo T. Perovskite-type compounds as electrode catalysts for cathodic reduction of oxygen[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(12): 1409–1413.
- [2] Möbius H H. On the history of solid electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, 1(1): 2–16.
- [3] Tedmon C S, Spacil H S, Mitoff S P. Cathode materials and performance in high-temperature zirconia electrolyte fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969, 116(9): 1170–1175.
- [4] Shao Z, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. *Nature*, 2004, 431: 170–173.
- [5] Zhang K, Sunarso J, Shao Z, et al. Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production [J]. *RSC Advances*, 2011, 1(9): 1661–1676.
- [6] Chen G, Feldhoff A, Weidenkaff A, et al. Roadmap for sustainable mixed ionic-electronic conducting membranes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6): 2105702.
- [7] Shu L, Sunarso J, Hashim S S, et al. Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31275–31304.
- [8] Zhu X, Yang W. Catalytic reactions in mic membrane reactors, in mixed conducting ceramic membranes: Fundamentals, materials and applications[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [9] Chen C S, Kruidhof H, Bouwmeester H J M, et al. Thickness dependence of oxygen permeation through erbiastabilized bismuth oxide-silver composites[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 99(3): 215–219.
- [10] Goldschmidt V M. Die gesetze der krystallochemie[J]. *Naturwissenschaften*, 1926, 14(21): 477–485.
- [11] Manthiram A, Kim J H, Kim Y N, et al. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors [J]. *Journal of Electroceramics*, 2011, 27(2): 93–107.
- [12] Richter J, Holtappels P, Graule T, et al. Materials design for perovskite sofc cathodes[J]. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 2009, 140(9): 985–999.
- [13] Kilner J A, Brook R J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1982, 6(3): 237–252.
- [14] Skinner S J, Kilner J A. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1): 709–712.
- [15] Oh D, Gostovic D, Wachsmann E D. Mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode degradation[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(15): 1992–1999.
- [16] Li M, Niu H, Druce J, et al. A CO_2 -tolerant perovskite oxide with high oxide ion and electronic conductivity[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1905200.
- [17] Gao W, Sammes N M. An introduction to electronic and ionic materials[M]. Singapore: World Scientific, 1999.
- [18] Sammells A F, Cook R L, White J H, et al. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 52(1): 111–123.
- [19] Cherry M, Islam M S, Catlow C R A. Oxygen ion migration in perovskite-type oxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 118(1): 125–132.
- [20] Islam M S. Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154–155: 75–85.
- [21] Kharton V V, Kovalevsky A V, Viskup A P, et al. Oxygen transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ -based composite membranes[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 160(3): 247–258.
- [22] Dabrowiak J C. Metals in medicine[M]. New Jersey, United States: John Wiley & Sons, 2017.
- [23] Shimakawa Y, Azuma M, Ichikawa N. Multiferroic compounds with double-perovskite structures[J]. *Materials*, 2011, 4(1): 153–168.
- [24] Bucher E, Sitte W, Klauser F, et al. Oxygen exchange kinetics of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ at 600°C in dry and humid atmospheres[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 191(1): 61–67.
- [25] Zhou W, Ran R, Shao Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 231–246.
- [26] Wachsmann E, Ishihara T, Kilner J. Low-temperature solid-oxide fuel cells[J]. *MRS Bulletin*, 2014, 39(9): 773–779.
- [27] Jacobson A J. Materials for solid oxide fuel cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 660–674.
- [28] Brichzin V, Fleig J, Habermeier H U, et al. The geometry dependence of the polarization resistance of Sr-doped LaMnO_3 microelectrodes on yttria-stabilized zirconia[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152–153: 499–507.

- [29] Wang L, Merkle R, Mastrikov Y A, et al. Oxygen exchange kinetics on solid oxide fuel cell cathode materials—general trends and their mechanistic interpretation[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(15): 2000–2008.
- [30] Schmalzried H. Solid-state reactions, in *Treatise on solid state chemistry: Volume 4 reactivity of solids*[M]. Boston, United States: Springer US, 1976.
- [31] Yogo T. Powder and thin film synthesis, in *Materials Chemistry of Ceramics*, J. Hojo Ed[M]. Singapore: Springer Singapore, 2019.
- [32] Suchanek W L, Riman R E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders[J]. *Advances in Science and Technology*, 2006, 45: 184–193.
- [33] Serra J M, García-Fayos J, Baumann S, et al. Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447: 297–305.
- [34] Tong X, Ovtar S, Brodersen K, et al. Large-area solid oxide cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ infiltrated oxygen electrodes for electricity generation and hydrogen production [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227742.
- [35] Badwal S P S, Ciacchi F T, Ho D V. A fully automated four-probe d.c. conductivity technique for investigating solid electrolytes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, 21(8): 721–728.
- [36] Chen D, Shao Z. Surface exchange and bulk diffusion properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ mixed conductor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(11): 6948–6956.
- [37] Zeng P, Ran R, Chen Z, et al. Efficient stabilization of cubic perovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ by B-site low concentration scandium doping combined with sol-gel synthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 455(1): 465–470.
- [38] Wang L, Merkle R, Maier J, et al. Oxygen tracer diffusion in dense $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ films[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(7): 071908.
- [39] Huang Y, Qiu R, Lian W, et al. Review: Measurement of partial electrical conductivities and transport numbers of mixed ionic–electronic conducting oxides[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 528: 231201.
- [40] Druce J, Téllez H, Burriel M, et al. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials[J]. *Energy & Environmental Science* 2014, 7(11): 3593–3599.
- [41] Zhuang Z, Li Y, Yu R, et al. Reversely trapping atoms from a perovskite surface for high-performance and durable fuel cell cathodes[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(4): 300–310.
- [42] He G, Lan Q, Liu M, et al. Multilayered ceramic membrane with ion conducting thin layer induced by interface reaction for stable hydrogen production[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022: e202210485.
- [43] Pei K, Zhou Y, Xu K, et al. Surface restructuring of a perovskite-type air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2207.
- [44] Zhang B W, Zhu M N, Gao M R, et al. Boosting the stability of perovskites with exsolved nanoparticles by B-site supplement mechanism[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4618.
- [45] He G, Lan Q, Sohn Y J, et al. Temperature-induced structural reorganization of W-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite membranes for air separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(18): 7487–7492.
- [46] Hu D, Dawson K, Zanella M, et al. Enhanced long-term cathode stability by tuning interfacial nanocomposite for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2022, 9(14): 2102131.
- [47] Jacobs R, Liu J, Na B T, et al. Unconventional highly active and stable oxygen reduction catalysts informed by computational design strategies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(25): 2201203.
- [48] Zhai S, Xie H, Cui P, et al. A combined ionic lewis acid descriptor and machine-learning approach to prediction of efficient oxygen reduction electrodes for ceramic fuel cells[J]. *Nature Energy*, 2022, 7(9): 866–875.
- [49] Papac M, Stevanović V, Zakutayev A, et al. Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(3): 301–313.
- [50] Bello I T, Yu N, Song Y, et al. Electrokinetic insights into the triple ionic and electronic conductivity of a novel nanocomposite functional material for protonic ceramic fuel cells[J]. *Small*, 2022, 18(40): 2203207.
- [51] Zvonareva I, Fu X Z, Medvedev D, et al. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic–electronic electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 439–465.
- [52] Cao J, Ji Y, Shao Z. Perovskites for protonic ceramic fuel cells: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 2200–2232.

- [53] Tsvetkov N, Kim D, Jeong I, et al. Advances in materials and interface understanding in protonic ceramic fuel cells[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2022: 2201075.
- [54] Wang Z, Wang Y, Wang J, et al. Rational design of perovskite ferrites as high-performance proton-conducting fuel cell cathodes[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(9): 777-787.
- [55] Liang F, Tseng P, Sun Q, et al. Microwave plasma rapid heating towards robust cathode/electrolyte interface for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 53-60.
- [56] Dey S, Sharma A D, Mukhopadhyay J. Effect of oxygen non-stoichiometry and redox phenomena in La/Ba-Sr-Co-Fe-O-based perovskite systems and its heterostructure as applicable in solid oxide cell (SOC) air electrode [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(23): 35799-35813.

An overview of mixed ion-electron conducting (MIEC) perovskite oxides for solid oxide fuel cell (SOFC) cathode materials and relevant research in 2022

YU Yu^{1,2}, LI Ming¹, CHEN George Zheng¹

1. Advanced Materials Research Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK

2. Almath Crucibles Ltd., Cambridge CB8 9NE, UK

Abstract This article offers a brief introduction of mixed ion-electron conducting (MIEC) perovskite oxides for applications as the cathode material of solid oxide fuel cells, including basic working principle, material synthesis and processing approaches, and electrical and electrochemical characterisation techniques. An overview of the relevant research in 2022 is also presented, mainly focusing on (1) MIEC perovskite oxide surface engineering; (2) new MIEC perovskite oxides with improved stability and high catalytic activity towards oxygen reduction reaction; (3) synthesis and fabrication technique developments.

Keywords mixed ionic-electronic conductor; perovskite oxide; solid oxide fuel cell; cathode material ●



(责任编辑 王丽娜)