

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.05.003

固体氧化物燃料电池材料的研究进展

余剑峰^{1,2}, 罗凌虹¹, 程亮¹, 王乐莹¹, 夏昌奎², 徐序¹, 余永志¹

(1. 景德镇陶瓷大学, 江西省燃料电池材料与器件重点实验室, 江西 景德镇 333403;

2. 杭州诺贝尔陶瓷有限公司, 浙江 杭州 311100)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)低温化进程的推进有利于加快 SOFC 商品化的步伐, 而工作温度的降低势必增大电解质材料的欧姆电阻和电极材料的极化阻抗, 为电解质材料和电极材料的开发带来了不小的挑战。从电化学性能及相关使用性能需求出发, 简要综述了电解质材料、阳极材料和阴极材料的研究进展, 指出了这些材料发展遇到的主要技术问题, 并针对这些问题给出了可供考虑的改进方案和思路, 对电池材料的性能优化和新型电池材料的设计提出展望。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 电解质; 阳极; 阴极

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)05-0613-14

Progress in the Development of Materials of Solid Oxide Fuel Cells

YU Jianfeng^{1,2}, LUO Linghong¹, CHENG Liang¹, WANG Leying¹, XIA Changkui²,
XU Xu¹, YU Yongzhi¹

(1. Key Laboratory of Fuel Cell Materials and Devices, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. Hangzhou Nabel Group Company Limited, Hangzhou 311100, Zhejiang, China)

Abstract: A decrease in operation temperature could accelerate the commercialization of solid oxide fuel cell (SOFC) technology. However, Ohmic impedance of electrolyte and polarization of electrode sharply increase, as the operation temperature is reduced. Therefore, development of these two components is a challenge for SOFCs. From the perspective of electrochemical properties and so on, this paper is aimed to briefly review the progress in electrolyte, anode and cathode. The main technical problems in materials development will be discussed, while suggestions and ideas to improve their performances will also be proposed. Finally, performance optimization of SOFC materials and the design of novel SOFCs are prospected.

Key words: solid oxide fuel cell; electrolyte; anode; cathode

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)技术, 因其在汽车和家用电器上优异的发电特性, 已经成为一项可以改变现代动力方式的新型能源技术, 与传统热机发电相比, SOFC 热损耗低、不存在燃料泄漏和设备磨损引起的润滑保养等问题; 在燃料电池中, 固体氧化物燃料电池具有突出的优势, 其能量转换效率高, 可适用的燃料种类较多, 反应完成后的产物也是对环境无害的 H_2O 或 CO_2 ^[1-4]。作为一种可直接将化学能转换为电能的发生装

置, 固体氧化物燃料电池在效能转换和环境友好能源应用方面具有巨大的开发前景^[2,5]。

Baur 和 Preis 在 1937 年首次制备出 SOFC 样品, 并可在 1000 °C 运行^[6,7], 为了保证电极有效的催化活性和充足的电解质离子导电率, SOFC 一般在较高温度下工作(600-1000 °C)^[8], 然而, 高温运作容易导致电极、电解质、连接体等材料因膨胀系数差异而产生应力, 电池制造成本高, 以及长期工作稳定性问题等^[9]。研究人员试图降低 SOFC 的工作温度, 但是, 工作温度降低会削弱电子和离子的传输性能, 增加欧姆电阻和电极

收稿日期: 2020-06-16。

修订日期: 2020-07-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51662015, 51802132, 51762026);
江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072)。

通信联系人: 罗凌虹(1966-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2020-06-16.

Revised date: 2020-07-15.

Correspondent author: LUO Linghong (1966-), Female, Ph.D.,
Professor.

E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

极化阻抗^[10], 开发性能更优异的电解质和高催化活性的电极成为增加功率密度和降低工作温度的关键因素^[11,12]。SOFC 电池性能的优劣主要与电解质、阳极和阴极有关。电解质致密化所需的烧制温度较高, 电池工作温度的降低也主要取决于电解质的工作温度, 铈基和铋基电解质虽然都能实现中低温运行, 但也存在各自的问题, 如铈基电解质易被还原而产生电子导电, 形成内短路, 而铋基电解质的相结构不够稳定, 易产生相变而恶化电池性能。阳极的电化学性能主要取决于对氢能源的催化活性和对离子、电子的传输能力, 需要重点解决 Ni 基阳极的抗积碳和抗硫毒化问题, 以及钙钛矿结构氧化物阳极催化活性较弱等问题; 阴极需要具备较高的氧还原催化活性和良好的离子和电子混合导电能力, 虽然, 已经有不少混合导电阴极材料开发出来, 但仍然存在着各自的不足, 如钴基阴极易与锆基电解质反应, 膨胀系数较大, 难以与电解质相匹配, 多数无钴基阴极膨胀系数虽能与电解质匹配, 但是对氧的催化性能较低, 继而降低阴极性能。本文对 SOFC 的电解质材料、阳极材料和阴极材料进行了简要的综述, 并对今后这几类材料的发展提出了展望。

1 电解质材料

电解质是 SOFC 核心部件之一, 选择电解质材料需具备以下条件: 首先, 需要有较高的离子电导率, 为氧离子传导提供通道, 但不能有电子电导, 防止短路; 其次, 在室温至工作温度范围内氧化及还原气氛中具有良好化学和热稳定性, 并与电池其它组件匹配良好, 自身结构致密, 能够阻隔氧气和燃料气体, 对于电解质支撑型电池而言, 还需具有足够的机械强度, 价格合理^[9]。电解质材料一般可分为掺杂氧化锆体系、掺杂氧化铈体系、掺杂氧化铋体系、掺杂镓酸铋体系以及质子导体电解质^[13]。如图 1 所示, 该图为 SOFC 不同电解质材料的离子电导率随温度变化的关系曲线^[13]。

1.1 掺杂氧化锆体系

1890 年, 德国化学家能斯特(Walther Herman Nernst)首先发现 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ (YSZ)电解质。其中, 8mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (8YSZ)表现出最大的离子电导率, 在 1000 °C 高达 $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[14]。至今, YSZ 仍广泛应用于 SOFC 电解质材料的研究。但是, Y_2O_3 掺杂量超过 8mol%, 缺陷之间静电作用增加,

阻碍了氧离子的迁移导致电导率下降; 同时, 以 YSZ 为电解质的 SOFC 通常需在 800-1000 °C 的高温条件下运行, 使得电池其它部件材料选择困难、成本高、制备工艺复杂^[9]。由于 Sc^{3+} 的半径与 Zr^{4+} 的半径十分接近, 通过固溶 10mol% Sc_2O_3 可产生较多的氧空位, 氧离子传导性能更优异, Sc_2O_3 掺杂 ZrO_2 (SSZ)在 800 °C 电导率可达 $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 表现出极大优势^[15]。然而, 目前发现的钪源非常有限, SSZ 的产量很小, 因此, 材料的制造成本很高, 价格比较昂贵, 使得 SSZ 电解质的推广应用受到很大限制。综合成本、性能及稳定性等因素, 掺杂 ZrO_2 体系中应用最为广泛的是 8YSZ, 鉴于 8YSZ 工作条件转换到中低温时, 电导率等性能迅速下降, 主要通过电解质的薄膜化及调节电解质的晶界性质来减小电解质的欧姆极化损失^[16,17]。

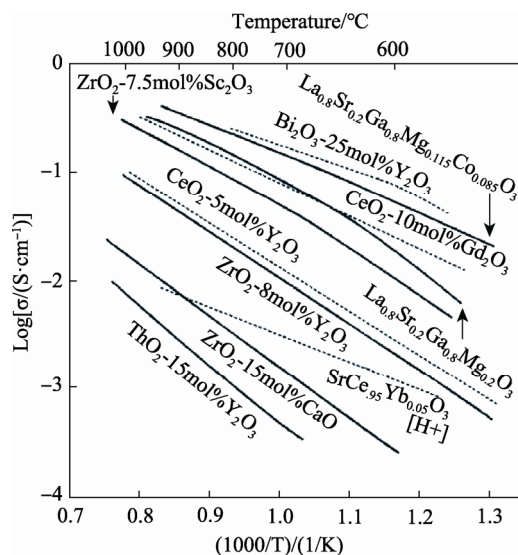


图 1 SOFC 不同电解质材料离子电导率与温度的关系^[13]

Fig.1 Relationship between ionic conductivity and temperature of different SOFC electrolyte materials^[13]

1.2 掺杂氧化铈体系

掺杂氧化铈体系(doped ceria oxides, DCO)和掺杂氧化锆均属于萤石相结构材料, 纯的 CeO_2 离子电导率极低, Ce 离子具有+3 和+4 两种稳定价态, 高温还原气氛下, Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , 使其具有电子导电性, 影响 SOFC 开路电压和能量转换效率^[18-20]。因此, 纯 CeO_2 不适合作为 SOFC 的电解质材料。当用低价态的稀土氧化物对 CeO_2 进行掺杂时, 可产生一定浓度的氧空位, 极大地提高了其离子传导性。

由图 1 可知, 掺杂氧化铈基电解质的电导率相对较高, 当掺杂浓度均为 20%时, GDC 在 800 °C

的离子电导率高达 $8.3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [21], SDC 和 GDC 也是研究较多的电解质体系 [22,23]。DCO 电导率受掺杂金属离子价态、浓度和半径影响较大, 目前报道的 DCO 研究表明, 当掺杂浓度在 10-20% 时, 氧离子电导率达到最大; 当掺杂金属离子半径与四价铈离子越接近, DCO 氧离子电导率越大 [24,25]。此外, 掺杂氧化铈基电解质研究表明, SOFC 在 700 °C 以上工作时, 电解质的一侧暴露于还原气氛 (燃料气) 中, DCO 中部分 4 价铈离子易被还原成 3 价铈离子, 从而引入了 n 型电子电导, 造成电池内短路, 导致开路电压下降, 对于电解质支撑型燃料电池, 还会降低材料的机械强度; 而在 700 °C 以下工作时, DCO 的电子电导率并不大, 同时随着电池运行温度的降低, DCO 的电子电导率也不断降低, 且在较低的温度下仍然具有较高的离子电导率, 所以, 一般在较低的温度 (500-650 °C) 下进行 SOFC 电池性能的研究。

1.3 稳定氧化铈体系

立方萤石型 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 氧化铈结构中存在 25% 的氧空位, 氧离子导电性能良好, 但存在相变, 如 729 °C 发生从 α 相向 δ 相的转变 [26], 前人通过在结构中掺入 Er、La、Ho、Sm、Gd 等离子, 可将此结构稳定至室温 [27-32]。如 $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3$ (ESB) [32], 这类掺杂型氧化铈基电解质材料的氧离子电导率也很高, 但是在还原气氛下却不稳定, 容易被还原为氧化亚铈和铈单质, 造成电解质破坏。

目前, 针对上述问题, 主要有两类改进方式, 一是在 ESB 与还原气氛之间增加一层性能稳定的阻挡层, 制备双层电解质, 从而稳定 Bi_2O_3 的相变, 并获得较优的电化学性能。如 Kang Taek Lee 等 [33] 在 ESB 表面附加一层 GDC 制备 ESB/GDC 双层电解质, 先采用流延成型法制备 NiO-GDC 阳极支撑体和阳极功能层; 再利用旋涂法在阳极功能层表面制备 GDC 电解质, 共烧结后通过化学共沉淀法在 GDC 电解质表面生成 ESB 电解质层; 最后, 在 ESB 电解质表面制备 LSM-ESB 阴极, 制成单电池, 在 650 °C 峰值功率密度高达 $1013 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Jun-Young Park 等 [34] 通过脉冲激光沉积方式在 SDC 表面形成 ESB 薄膜层, 制备双层电解质, 研究发现, 以 Pt 为阳极、Au 为阴极, 分别以 SDC 和 SDC/ESB 为电解质制备电池, 在工作条件下, SDC/ESB 双层电解质制备的电池具有更高的离子迁移数, 且随着双层电解质中 ESB 薄膜层厚度的增加, 开路电压和离子迁移数也随之增大, 另一方面, ESB 良好的电子阻隔效应能够抑制 SDC 的

铈离子还原。

二是采用双掺杂的方式, 如采用 Y_2O_3 和 PbO 对 Bi_2O_3 进行双掺杂 [35], 随着 Pb^{2+} 和 Y^{3+} 掺杂比例的增加, 固溶体电导率也随之增大; 也有研究报道了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) 体系, 采用 Tb^{3+} 进行掺杂时, 可以获得最高电导率, 如 $\text{Bi}_{0.85}\text{Tb}_{0.105}\text{V}_{0.045}\text{O}_{1.545}$ 在 700 °C 的电导率高达 $0.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$ 在同等温度下电导率只有 $0.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [36]。目前, 在现有的氧离子导体材料中, 稳定氧化铈体系表现出最高的离子电导率, 但用作 SOFC 电解质时, 其对还原气氛很敏感, 容易发生分解, 尤其在持续稳定性方面, 研究还有待深入。

1.4 掺杂镓酸铈体系

掺杂镓酸铈体系属于典型的钙钛矿体系, 1994 年, Ishihara 等人 [37,38] 发现铈离子和镁离子掺杂的镓酸铈, 其在 700 °C 下具有很高的氧离子电导率 ($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 与 SDC、GDC 的氧离子电导率相当, 略低于稳定氧化铈体系电解质, 且氧离子电导率与 Sr 和 Mg 的掺杂密切相关, 氧离子电导率随着 Sr 引入比例增加而增大, Sr 的固溶极限为 20mol%, 超过此极限则形成离子电导率较低的杂相 [38]。但与铈基电解质和 DCO 不同的是, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 的高温抗氧化还原性更好, 与铈基电解质不同, LSGM 几乎没有电子电导, 是纯的氧离子导体材料, 但是也存在诸多缺点, 比如 LSGM 由四种元素构成, 成分较为复杂, 高温烧结时 Ga 元素易挥发, 易生成 LaSrGaO_4 , $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 等离子电导率较低的杂相, 制备纯相 LSGM 较为困难 [39]; 同时, 化学计量比对其影响较大, 且 Ga 价格较高, 增加了电池制备的成本, 不利于推广应用; 另外, 与 LSGM 相匹配的阳极材料较少, 且 LSGM 极易与镍反应, 生成电导率较低的 LaNiO_3 高阻相, 不宜与镍基阳极材料匹配制备电池。通过在 LSGM 表面增加一层 LDC (lanthanum-doped ceria) 阻挡层, 可以改善其与 Ni 的反应, 但 LSGM 与阻挡层的结合问题仍有待改善 [40-42]。

研究报道 [43] 通过优化电池结构和制备工艺能够有效抑制 LSGM 与镍基阳极的反应。首先, 将 LSGM 粉体与粘结剂、分散剂和造孔剂等混合、干燥、成型, 烧制制备 LSGM 多孔骨架, 再通过旋涂法在 LSGM 骨架表面制备致密的 LSGM 电解质薄膜; 然后, 在 LSGM 薄膜表面采用丝网印刷制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) 阴极; 最后, 采

用浸渍法在 LSGM 骨架中浸渍硝酸镍溶液, 形成阳极。研究发现, 通过在 LSGM 骨架中浸渍硝酸镍溶液, 在 700 °C 可烧制制备镍基阳极, 经过浸渍-烧制多次循环可以获得所需 NiO 浓度的阳极, 而通过调节 LSGM 中造孔剂的类别和引入量, 可以制得不同孔隙率的骨架, 骨架孔隙率越高, 可浸渍容纳的 NiO 浓度也越高, 从而保证了阳极优异的电化学性能。浸渍法的运用使得阳极可在 700 °C 低温下烧制, 继而也能有效地抑制 LSGM 与镍基阳极反应, 测试发现, 浸渍 Ni 含量为 22wt.% 时, 750 °C 单电池的极化阻抗仅为 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

1.5 质子导体电解质

传统掺杂氧化锆和氧化钪电解质以氧离子为传导介质, 而质子导体电解质传导介质为质子, 即氢离子。以质子导体材料为电解质的燃料电池在工作过程中, 燃料气经阳极催化后, 被解离为质子和电子, 质子和电子分别经由质子导体电解质和外电路到达阴极, 质子将与阴极一侧的氧离子反应生成水, 从而实现对外供电。

1981 年, Iwahara 等发现在高温下将 SrCeO_3 和 BaCeO_3 等氧化物置于水蒸气或氢气气氛中, 呈现出良好的质子传导行为, 可将其应用到水蒸气分解制 H_2 的反应中, 这开启了人们对质子导体的探索旅程^[44-46]。常用的质子导体主要是 ABO_3 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{B}=\text{Ce}, \text{Zr}$) 结构的钙钛矿化合物, 与氧离子扩散相比, 质子的扩散活化能较小, 在低温下一般具有更高的电导率, 这有利于降低 SOFC 的工作温度; 进而拓宽电池材料的选择范围, 改善电极材料与电解质材料间相容性的问题; 继而成为当前电解质材料研究的热点方向之一^[47-49]。在已报道的质子导体材料中, 掺杂 BaCeO_3 钙钛矿材料的质子电导率最高, 在 800 °C 时, 其质子电导率高达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[50]。但是, 由于 BaCeO_3 基材料容易与 CO_2 、 SO_2 等酸性气体发生反应, 生成碳酸盐和硫酸盐等, 使得电解质发生分解, 造成电池性能下降、长期稳定性较差等问题, 极大地限制了其在质子导体燃料电池中的应用。为了提高 BaCeO_3 基材料的化学稳定性, 常采用高电负性的离子进行 B 位掺杂, 如 $\text{Nb}^{[51]}$ 、 $\text{Ta}^{[52]}$ 、 $\text{Zr}^{[53]}$ 等, 掺杂后的 BaCeO_3 基材料的化学稳定性有了较大提高。然而, 电导率也会随着掺杂离子的引入而降低, 且该类材料在高 CO_2 浓度下的长期工作稳定性仍有待提高。

$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb) 在目前报道的质子导体钙钛矿氧化物中具有最高的导电

性能, 但是在含 H_2O 或 CO_2 气氛中稳定性较差。有研究报道, 通过引入烧结助剂, 在较低温度下可制备出致密的电解质, 其阳极和阴极均为多孔结构, 采用固相反应烧结法, 以 40wt.%BCZYYb+60wt.%NiO 为阳极、以 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY63)+ $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY0.1) 为阴极、以 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb) 为电解质(加 1wt.% 的 NiO 作烧结助剂)制备的质子导体电解质燃料电池(Protonic ceramic fuel cells, PCFCs), 在 500 °C 于 H_2 和 CH_4 的气氛中峰值功率密度分别为 $455 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $142 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[54], 但 BCZYYb 的长期工作稳定性仍有待改进。Chuancheng Duan 等^[55]以 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) 为电解质(加 1wt.% 的 NiO 作烧结助剂)、40wt.%BZY20+60wt.%NiO 为阳极、 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY0.1) 为阴极制备了质子导体电解质燃料电池(PCFCs), 实验考察了 PCFCs 在不同碳氢燃料气氛中的长期工作稳定性, 结果发现, PCFCs 在 500-600 °C 工作温度下运行 6000 h 后性能较为稳定, 运行 6000 h 后的阳极拉曼光谱测试发现, 仅发现碳酸盐的特征峰, 而未发现石墨碳和无序态碳的特征峰, 证明长时间运行后, 阳极并未出现积碳和硫毒化等问题, 实验还模拟国内天然气 (95vol.% CH_4 , 3vol.% CH_4 , 1vol.% C_3H_8 , 剩余为 N_2), 在此气氛中运行的电池性能优于在纯甲烷气氛中运行的性能, 且对 19.5 ppm 的 H_2S 杂质有反应惰性, 甚至在含有 H_2S 杂质天然气中运行 1000 h 后也没有明显性能衰减, 这是因为 BZY20 具有良好的碳氢燃料水化作用, 能增加表面气氛的 O:C 比, 辅助阳极除碳, 抑制阳极表面的硫吸附, 提升阳极抗硫毒化能力。

2 阳极材料

作为阳极材料, 首先, 需要其具有一定的孔隙率和良好的催化性能, 能够将反应生成的水及时排出; 其次, 具有较高的电子电导率, 能及时将生成的电子传输至连接体; 然后, 阳极材料还需与其它电池组件化学相容性好, 与电解质的热膨胀系数相匹配, 在燃料气氛下, 还必须具有足够的化学稳定性、结构稳定性和形貌尺寸稳定性。阳极材料主要可分为镍基金属陶瓷、铜基金属陶瓷、钙钛矿结构型氧化物基阳极材料。

2.1 镍基金属陶瓷阳极材料

镍基金属陶瓷阳极材料具有良好的氢氧化、

碳氢燃料催化活性, 其电子电导率高、化学稳定性好、价格也较低, 这主要由于金属镍具有导电和催化作用。常用的镍基阳极为 Ni/YSZ, 该阳极材料中 YSZ 陶瓷起着降低阳极膨胀系数、避免镍颗粒长大和提供氧离子传导路径的作用。从图 2 可知, 金属镍含量达到 30%, 阳极中的镍相之间连通, 使得电导率突然增大, 所以 30% 可以认为是镍基阳极材料的导电阈值^[56]。但是, 镍基阳极材料实际应用还存在着诸多问题, 比如碳沉积、硫中毒, 低氧化-还原循环稳定性和颗粒长大等。金属镍是很好的碳氢键裂解催化剂, 以碳氢化合物为燃料将在镍表面发生碳沉积而形成碳纤维, 镍表面和阳极中的空隙均会被碳堵塞, 造成镍的电催化活性急剧下降, 电池性能衰减^[57]。同样, 碳氢燃料都含有一定量的硫, 硫化物在阳极的还原气氛中形成硫化氢, 硫化氢气体进入阳极后, 导致电池性能下降^[58,59]。SOFC 长期运行过程中, 阳极要经历氧化-还原循环, 当电池系统出现故障造成燃料供应中断, 空气进入阳极, 导致镍被氧化成氧化镍, 恢复正常后氧化镍又被还原成金属镍, 但金属镍氧化成氧化镍会产生 70% 固相体积增加, 引起镍基阳极材料的体积膨胀, 恢复正常后, 还原生成的金属镍由于容易烧结造成金属镍颗粒的长大, 使得阳极难以恢复至原始状态, 而多次氧化-还原循环后会在内部形成应力, 在电解质内部造成张力, 导致电解质薄膜开裂^[60]。Ni/YSZ 阳极中的 Ni 在高温下长期工作容易发生晶粒长大, 阳极与电解质界面接触面积随之降低, 使得阳极对燃料的电催化氧化反应面积减小, 造成电池性能衰退^[61]。理论上, 只要阳极附近的水蒸气

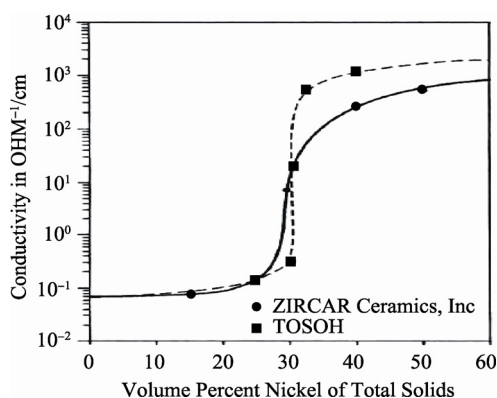


图 2 多孔 Ni/YSZ 陶瓷金属阳极中 Ni 占固相的体积百分数与阳极在 1000 °C 总电导率的关系^[56]

Fig.2 Relationship between volume percentage of Ni in solid phase and the total conductivity of porous Ni/YSZ ceramic anode at 1000 °C^[56]

带走碳的速率高于碳沉积的速率, 就可以避免阳极积碳, 也就是要具备一定的 $H_2O:C$ 比, 但是, Ni 基阳极的碳沉积速率很高, 使得所需的 $H_2O:C$ 比很大, 而如果在燃料气中补入大量水蒸气势必显著降低可使用的燃料浓度, 降低 SOFC 的发电效率^[62]。

目前, 主要有三种方式可以改善 Ni-YSZ 阳极的积碳问题。其一, 通过优化制备工艺控制积碳, 如图 3 所示, 预先制备含有造孔剂(可以是石墨粉、淀粉、球形有机聚合物颗粒等)的 YSZ 电解质浆料, 再用流延工艺形成含造孔剂的 YSZ 和不含造孔剂 YSZ 多层电解质, 经过高温烧制形成上下层为多孔骨架结构、中间为致密结构的 YSZ 电解质, 最后在 YSZ 骨架一侧浸渍阳极金属盐溶液, 另一侧骨架浸渍阴极金属盐溶液, 最终实现低温共烧, 通过电极微结构的调控和温度的控制, 有效缓解了积碳问题^[62]。

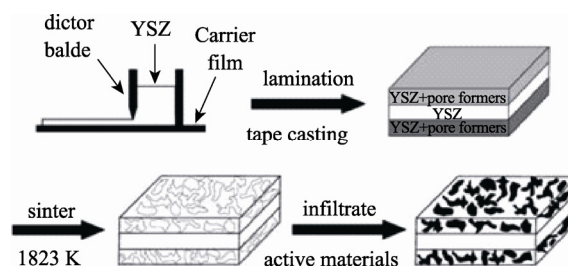


图 3 浸渍工艺制备复合组成电极材料示意图^[62]

Fig.3 Schematic diagram of composite electrode material prepared by using impregnation process^[62]

其二, 引入部分金属元素与 Ni 形成 Ni-M 合金($M=Cu, Co, Fe, Mn$), 制备合金陶瓷阳极, 可以显著提升阳极的抗积碳和抗硫毒化能力^[63-68], 如 Azadeh Rismanchian 等^[69]用化学电镀方式制备 Cu-Ni/YSZ 阳极, 与 Ni/YSZ 阳极相比, 镀 Cu 后的阳极对 CH_4 的催化氧化能力有所下降, 这是因为 Cu 对 CH_4 的裂解能力不如 Ni, 但阳极的长期工作稳定性显著提升, 750 °C 在干燥 CH_4 气氛中稳定运行 138 h, 而 Ni/YSZ 阳极同样条件下暴露在 CH_4 气氛中 2 h 催化活性即显著下降, 且阳极有开裂趋势, 拉曼光谱分析发现, 随着暴露在 CH_4 气氛时间增加, Ni/YSZ 阳极表面石墨碳含量快速上升, 无序态碳浓度减小, 而 Cu-Ni/YSZ 阳极的石墨碳和无序态碳都在增加, 且无序态碳含量占比更大。

其三, 在阳极层与燃料气之间附加一层具有催化重整碳氢燃料的催化重整层, 使碳氢燃料在

接触 Ni-YSZ 阳极前先转化为 H_2 和 CO , 避免积碳导致的性能下降^[70,71], 如 Zhongliang Zhan 等^[72]通过在阳极表面附加一层带有 $Ru-CeO_2$ 薄层的 YSZ 催化重整层, 显著改善了 Ni-YSZ 阳极的积碳问题, 在同样以 6% 异辛烷(C_8H_{18})+94% CO_2 为燃料气, Ni-YSZ 为阳极、YSZ 为电解质、LSM-YSZ 为阴极制备的单电池 770 °C 工作时, 有催化重整层的单电池连续工作 50 h, 开路电压基本维持在 0.75-0.8 V, 而未加催化重整层的单电池工作 10 h 即下降至 0.1 V 左右, 说明催化重整层对阳极抗积碳性能影响很大, 但催化重整层也有一些不足, 如降低燃料气在阳极中的扩散速率, 且导电率不高, 影响电流的收集效率。M. Lo Faro 等^[73]在 Ni/YSZ 阳极表面附着一层阳极催化重整层(催化层), 该催化层分别以 Ni-Cu/GDC 和 Ni-Co/GDC 进行比较, 并与没有附加催化层的阳极进行电池性能比较, 研究发现, Ni-Cu/GDC 和 Ni-Co/GDC 催化层均能有效改善阳极的积碳问题, 但 Ni-Cu/GDC 催化层对 CH_4 的催化产物中所含 H_2 、 CO_2 和 CO 含量低于 Ni-Co/GDC 催化层催化产物, 而 CH_4 含量更高, 说明 Ni-Co/GDC 催化层抗积碳能力更优, 且经 Ni-Co/GDC 催化层保护的 SOFC 具有更低的极化阻抗和更高的峰值功率密度, 以干乙醇为燃料, 800 °C 单电池极化阻抗为 $0.19 \Omega \cdot cm^2$, 峰值功率密度为 $550 mW \cdot cm^{-2}$, 而没有附加催化层的单电池极化阻抗为 $0.23 \Omega \cdot cm^2$, 峰值功率密度为 $350 mW \cdot cm^{-2}$ 。

2.2 铜基金属陶瓷阳极材料

鉴于镍基阳极不适合于碳氢化合物燃料的直接利用, 可采用铜基金属陶瓷阳极材料, 原因是铜本身是惰性金属, 对 C-C 键的形成不具有催化活性, 因而对碳氢化合物的裂解反应有抑制作用, 不会出现碳沉积的问题, 但缺点在于铜及其氧化物熔点较低(均低于 1150 °C), 不适用镍基阳极的高温制备方法(一般高于 1200 °C), 尤其是铜基阳极对燃料电化学氧化活性较低, 导致铜基阳极对氢分子的催化和氢离子传输性能受到限制。虽然, Cu 对 C-H 键活化催化能力较弱, 但 Cu 基阳极可避免碳沉积问题, 考虑到 CeO_2 对碳氢燃料氧化催化活性较高, 且离子导电率较高, 因此, 有研究者在阳极中引入氧化铈, 形成 40%Cu/20% CeO_2 /YSZ 复合阳极系统, 以 YSZ-LSM (50 : 50 重量比混合)为阴极、YSZ 为电解质制备的单电池在保证较好电化学性能前提下显著改善了积碳和碳纤维形成的问题, 在 700 °C 以正丁烷为燃料运行 48 h,

电池峰值功率密度稳定在 $0.12 W \cdot cm^{-2}$, 且电池在 800 °C 稳定运行 48 h, 阳极未发现积碳^[74]。

由于碳氢燃料多是从煤炭矿石燃料中提炼所得, 而在提炼出碳氢燃料时不可避免会掺杂有微量的硫化氢 H_2S , 但即使微量, H_2S 也会对阳极产生毒化作用, 使 SOFC 电化学性能迅速下降。Hongpeng He 等^[75]对 Cu 基阳极的耐硫毒化能力进行了研究, 制备了复合阳极 35%Cu/15% CeO_2 /YSZ, 通过流延法制备了双层 YSZ 电解质, 一层为多孔骨架结构, 另一层为致密薄膜, 印刷法在致密薄膜 YSZ 一侧制备 LSM-YSZ(1 : 1)复合阴极, 多孔骨架 YSZ 中浸渍硝酸铜和硝酸铈, 形成最终的单电池, 并测试阳极一侧不同浓度 H_2S 燃料工作条件下, 电池电化学性能的长期稳定性情况。结果发现, 单电池阳极在 800 °C 下于含有 450 ppm 的 H_2S 的燃料气中工作 50 h, 峰值功率密度没有明显下降, 说明复合阳极 35%Cu/15% CeO_2 /YSZ 具有较好的抗硫毒化能力。而对于复合阳极 20%Cu/10% CeO_2 /YSZ, 氧化铈对硫比较敏感, 还原气氛中容易形成 Ce_2O_3S , 导致 SOFC 电池性能衰退, 而通过对阳极进行水汽处理, 可以去除 Ce_2O_3S 中的 S 使之恢复为 CeO_2 , 使得受硫毒化的电池性能得到恢复^[76]。

2.3 钙钛矿结构氧化物阳极

钙钛矿结构阳极材料 B 位为过渡金属元素, 多种价态的转变有利于提高电催化性能和电子电导率, 由于 Ti^{4+}/Ti^{3+} 离子对的存在, 钛酸锶($SrTiO_3$) 在还原气氛中是一种优良电子导体, 用 Y 对 A 位进行掺杂, 得到的 $Sr_{0.895}Y_{0.07}TiO_3$ 钙钛矿材料具有与 YSZ、LSGM 相近的膨胀系数, 化学相容性较好, 且具有较好的氧化-还原循环稳定性^[77,78], 经历 200 次氧化-还原循环后, 电池开路电压仅下降 3%, 而 Ni-YSZ 阳极支撑型电池经历 1 次循环就损坏(由于积碳), 开路电压明显下降。另一种钙钛矿阳极材料 $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSCM), 其膨胀系数与 YSZ 相近, 化学相容性好, 具有良好抗积碳和抗硫中毒能力, 但是中温时电导率和催化活性较低^[79]。

与 Ni 基阳极相比, 钙钛矿结构氧化物阳极因不含金属, 为纯陶瓷氧化物材质, 抗积碳和抗硫毒化能力优于前者。但这类阳极材料的不足在于对燃料气的催化活性不如 Ni 基阳极, 电化学性能有待改进。为了改善这类阳极材料的不足, 研究者也陆续开发了新型钙钛矿结构氧化物阳极, 如 $Sr_{1.6}K_{0.4}FeMoO_{6-\delta}$ (SKFMO)^[80], 以 $Sr_{0.9}K_{0.1}FeO_{3-\delta}$

(SKFO)为阴极、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM)为电解质、 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC)作阳极与电解质之间的阻挡层制备的单电池, H_2 、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (H_2 中含 5 ppm 的 H_2S)、 CH_4 分别作燃料气 800 °C 时的峰值功率密度分别为 $766 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $695 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $189 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此外, 还有性能更优异的双钙钛矿材料 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$, 优势在于膨胀系数与 YSZ 相近, 保证了良好的匹配性, 对水具有高度容忍性, 以湿氢气为燃料在 800 °C 的最高功率密度也能达到 $0.81 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 800 °C 的 H_2 和 CH_4 气氛中的电导率可达 $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [81,82]。Yun-Hui Huang 等[81]对比分析了双钙钛矿结构阳极材料 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 与 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.9}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM)分别用作阳极时的性能, 研究发现 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM)为电解质, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF)为阴极, 并在阳极和电解质之间增加一薄层 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC)作阻挡层制备的单电池 800 °C、 H_2 和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (H_2 中含 50 ppm 的 H_2S)分别作燃料气, $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 为阳极的单电池峰值功率密度为 $838 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $829 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而 LSCM 只有 $577 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $395 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 说明 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 的抗硫中毒性能更佳。在制备工艺方面, 通过离子溶出法调控阳极材料微结构也能有效改善阳极电化学性能, 如 Jae-ha Myung 等[83]高温固相法制备了 $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ (LCNT)阳极, 以 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_3$ (LSM)- $\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.001}\text{O}_{2-\delta}$ (ScSZ)(50:50wt.%)为阴极、ScSZ 为电解质制备的单电池 900 °C 峰值功率密度可达 $1.97 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

3 阴极材料

阴极材料与阳极材料类似, 也需具有高的电子和离子导电性能, 与电解质和连接体化学相容性好, 热膨胀系数匹配, 良好的物理化学稳定性和足够的孔隙率来满足阴极的氧还原反应需要, 还需具有高的氧裂解和还原催化活性。阴极材料一般可分为钙钛矿、类钙钛矿以及双钙钛矿三种。

3.1 钙钛矿结构阴极材料

钙钛矿结构阴极材料中, B 位原子处于 6 个最近邻的氧原子中间, 共同构成 BO_6 八面体, B 位原子的配位数是 6。而 A 位原子周围的最近邻氧原子数是 12, A 位原子的配位数是 12。A 位离子配位数高, 形成氧离子空位几率大, 氧离子迁移通道更顺畅。

锰酸锶镧 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM)作为经典的 SOFC 阴极材料, 其优势在于结构较为稳定, 与电

解质的相容性较好, 电子电导率较高, 800 °C 时甚至超过 $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [84], 但结构中缺乏氧空位, 运行过程中的离子电导率较低, 属于典型的电子导体阴极材料[85]。目前, 为了改善离子导电性能, 常用的手段是引入离子电导性能较高的材料, 如电解质材料[86-88]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)属于电化学性能优异的一类混合导电钴基阴极材料[89,90], 但是 LSC 膨胀系数很大, 一般难以与电解质材料匹配[91], 为改善此类问题, 在 B 位掺杂 Fe 制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), 可以显著降低膨胀系数[92], 不过 LSCF 易与锆基电解质反应形成高阻相, 降低电池使用性能[94], 目前, 采用化学相容性好的电解质材料作阻挡层是个不错选择[93,94]。

与 LSCF 类似, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)作为混合导电阴极材料, 性能也很出众[95], 由于 A 位均为二价碱土金属元素, 离子导电性能优于 LSCF[96]。BSCF 也含有较高含量的钴元素, 而 Co^{3+} 自旋状态的转变会直接引起材料膨胀系数的增大, 降低材料膨胀系数也是这类材料开发需解决的一个重大问题, 通过引入膨胀系数较小的电解质材料可以有效改善此类问题[97], 电解质材料是纯离子电导材料, 而 BSCF 的离子导电性能也较好, 但电子导电性能较弱, 两者复合后反而进一步降低了 BSCF 的电子导电性能[98]。此外, 一定高温条件下, BSCF 会与锆基电解质反应, 且钴元素成本较高, 不利于推广, 目前, 这类材料的开发仍是研究的一大热点。

虽然 LSCF 和 BSCF 钴基阴极材料具有十分优异的电化学性能, 但都存在着膨胀系数较大, 难以与电解质匹配的问题, 因而, 开发无钴基混合导电阴极材料成为 SOFC 的另一重要研究方向。近年来, Fe 基钙钛矿阴极材料具有较低的膨胀系数, 与电解质良好的化学匹配性而受到人们的重视。 $\text{MFeO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Sr}, \text{Ba}$)是一类成本低、膨胀系数小的混合导电化合物, 采用二价 Sr 对 $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ 的 A 位掺杂形成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 可以获得良好的电化学性能[99], 但阴极焙烧过程中仍会与锆基电解质反应[100]; 纯的 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 和 $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ 工作时都会发生相变, 降低电化学性能[101,102], 采用 A 位和/或 B 位掺杂稳定相结构是常用的手段[103,104], 这类无钴基混合导电阴极材料膨胀系数较小, 如 Gao 等[105]制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFS)阴极材料, BSFS 在 50-800 °C 的膨胀系数为 $12.5\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与电解质的匹配性良好。但多数无钴基混合

导电阴极材料的催化活性不如钴基阴极材料, 峰值功率密度不高^[106,107]。

3.2 类钙钛矿结构阴极材料

1958 年, Ruddlesden S.N. 和 Popper P. 报道了一系列类似于 $A_{n+1}BnO_{3n+1}$ 通式的类钙钛矿结构的化合物。这些化合物被称作 Ruddlesden-Popper(RP)相, RP 相结构是由 n 个串联的钙钛矿层与岩盐层交替构成, 岩盐层沿着晶体的 C 轴方向生长, n 代表互相连接的层之间 BO_6 八面体共用顶点的数目。

这类具有 K_2NiF_4 结构的镍酸盐材料, 因其具有较高的电导率和快速的表面氧交换动力学性能, 逐渐受到人们的重视。这类材料的间隙点阵位置迁移率高, 故氧离子传导性能也不错, 有研究报道了稀土镍酸盐组成 Ln_2MO_4 ($Ln=La, Pr, Nd, M=Ni, Cu$), 这些材料与不同电解质搭配时, 如掺杂氧化铈体系、YSZ 和 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM), 显示出优异的阴极性能^[108-111]。通过 A 位和/或 B 位掺杂能够有效改善阴极性能^[112-115], 对阴极微观结构的人为设计可以作为提升 La_2NiO_4 电化学性能的新策略^[116]。然而, RP 相阴极在中温条件下的长期工作稳定性和化学稳定性, 以及在电池工作条件下与 GDC 和 YSZ 电解质的反应问题仍是这类材料在应用过程中需要应对的挑战, 如 $Li_2NiO_{4+\delta}$ 和 $Nd_2NiO_{4+\delta}$ 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 会与 GDC 和 YSZ 电解质反应^[117,118]。

3.3 双钙钛矿结构阴极材料

双钙钛矿结构一般可用通式 $AA'\square B_2O_{5+\delta}$ 、 $A_2BB'\square O_{6-\delta}$ 、 $AA'\square BB'\square O_{6-\delta}$ 来表示, 以 $AA'\square B_2O_{5+\delta}$ 结构的 $LaBaCo_2O_{5+\delta}$ 为例, 它是以 $La-O$ 元素组成的 A 层和以 $Ba-O$ 元素组成的 $A'\square$ 层在空间上交替排列, 组成有序的钙钛矿结构, 由于 Ba^{2+} 掺杂 La^{3+} 造成 A 位平均价态降低, 为了维持电中性, 一方面, 使部分 Co^{3+} 转变成 Co^{4+} ; 另一方面, 产生部分氧空位来抵消 A 位平均价态降低的影响。双钙钛矿通式中 A 位一般为稀土金属离子, $A'\square$ 位一般是钡离子或锶离子, 而 B 位一般是过渡金属离子。

近年来, 通过中子衍射技术和分子动力学模拟, 发现层状钙钛矿材料 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 中的氧能轻易快速通过 LnO 平行面进行迁移^[119-121], 很多研究通过在 $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 A 位中掺杂镧系或碱土金属元素来增加 LnO 面的氧传输过程, 如 $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ ^[122-124]、 $YBa_{0.6}Sr_{0.4}Co_2O_{5+\delta}$ ^[125]、 $GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ^[126]、 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ^[127]、 $NdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ ^[128]。Kim 等发现, 用 Sr 取代

$GdBaCo_2O_{5+\delta}$ 中的 Ba 能改善阴极与电解质间的化学相容性, 并加快氧传输过程^[129]。Mckinlay 等用 Sr 取代 Ba 可以使 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率增加, 由于 Sr 取代 Ba 后导致晶胞体积减小, 使得 $YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 电导率远高于 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ ^[130]。Meng 等用 Sr 取代 Ba 提高了 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率, 这主要源于电子空穴和迁移氧的大量形成^[131]。研究发现, $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 的双层钙钛矿结构稳定性与 Ln^{3+} 离子半径有关, 当 Ln 为 Pr, Nd, Sm, Gd 时, 可以获得稳定层状结构, 但 Ln 为 Y 或 La 时, 只能得到亚稳态层状结构。随着 Ln^{3+} 离子半径增加, 氧含量和氧化物中的钴离子氧化价态也随之增加^[132]。然而, 这类阴极材料的膨胀系数比较大, 不易与中温电解质材料相匹配, 比如, $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ 在 $80-900\text{ }^\circ\text{C}$ 的膨胀系数为 $15.8-24.3\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。热膨胀系数不匹配会导致两者间产生热应力, 继而导致长期工作稳定性下降, 因此, 改善两者的热膨胀匹配很重要, 降低热膨胀的常用方法是在阴极中引入电解质成分制备复合阴极材料^[133]。

4 结语与展望

SOFC 发展至今, 电极和电解质材料的开发也取得了一定的进展, 为了加速 SOFC 商业化进程, 工作温度的低温化是必然趋势。然而, 降温也会引起电极和电解质材料极化阻抗和欧姆电阻的增加, 且仍有不少问题值得进一步深入研究, 如铈基电解质中 Ce^{4+} 的还原变价问题, 钴基电解质低温下离子电导率低的问题, Ni 基金属陶瓷阳极的积碳问题, 钴基阴极与电解质的匹配问题等等。针对目前出现的一些问题, 可考虑从以下方面进行着手。

对于部分电解质材料受温度和气氛影响发生相变问题, 可考虑在材料与气氛之间增加一层性能稳定的阻挡层, 制备双层或多层电解质; 对于部分电解质受还原气氛影响引发电子电导, 导致内短路的问题, 可采用复合掺杂或增加阻挡层的方式加以改进; 对于部分电解质材料易与电极材料反应的问题, 可优化制备工艺, 如制备双层电解质结构, 一层为多孔骨架结构, 一层为致密薄膜结构, 骨架中可浸渍阳极材料, 如金属盐, 致密薄膜一侧丝网印刷或旋涂阴极材料, 浸渍工艺的优化使得阳极烧制温度显著降低, 进而有效控制了电解质与阳极的反应; 对于需要降低电解质

烧结温度, 而无法实现致密烧结的问题, 可通过控制粉体粒度和颗粒级配来实现中低温烧结; 对于电解质欧姆电阻较高的问题, 可优化电池结构, 降低电解质厚度, 即薄膜化, 如制备阳极支撑型 SOFC。

对于部分催化活性高, 但抗积碳性能较弱的阳极材料, 如 Ni 基金属陶瓷阳极, 可在阳极层与燃料气之间附加一层具有催化重整碳氢燃料的催化重整层, 再利用 Ni 阳极层优异的电化学性质实现电能输出, 也可优化制备工艺, 如将电解质 (YSZ) 分成两部分, 一层 YSZ 制备成多孔骨架结构, 再浸渍 Ni 盐(如硝酸镍), 另一层制备致密的 YSZ 薄膜作电解质, 进而显著降低阳极的烧制温度, 从而缓解积碳和硫毒化现象; 对于部分抗积碳性能好, 但催化活性较弱的陶瓷阳极材料, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, 可通过 A 位或 B 位掺杂的方式加以改进, 如 B 位掺杂 Mn, 形成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, 改善阳极性能; 也可复合对碳氢燃料催化氧化性能较好的材料如 CeO_2 , 制备复合阳极。

大量研究证实, SOFC 中影响电池导电性能的速率控制步骤来源于阴极, 因而如何提升阴极材料氧还原催化活性和对氧离子的传输能力是目前 SOFC 研究的重点。对于部分催化活性较高, 但膨胀系数较大的阴极材料, 可在阴极材料中引入膨胀系数较小的电解质材料制备复合阴极加以改善; 对于部分催化活性较高, 但易与电解质反应的阴极材料, 如 LSCF 易与锆基电解质反应, 可在两者之间增加一层离子导电性较好、并与两者化学相容性佳的材料作阻挡层; 对于部分结构和化学稳定性较好, 但催化活性不足的阴极材料, 可考虑优化制备工艺, 实现阴极孔隙结构和孔隙率的微观调控, 优化氧还原反应活性, 也可考虑引入互补性质的氧化物材料, 如阴极材料离子导电性不足, 可复合具有高离子电导率的电解质材料。

参考文献:

- [1] SINGHAL S C. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): 305-313.
- [2] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-352.
- [3] IRSHAD M, SIRAJ K, RAZA R, et al. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance [J]. Applied Sciences, 2016, 6(75): 1-23.
- [4] FUTAMURA S, MURAMOTO A, TACHIKAWA Y, et al. SOFC anodes impregnated with noble metal catalyst nanoparticles for high fuel utilization [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16): 8502-8518.
- [5] SINGHAL S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications [J]. Solid State Ionics, 2002, 152-153: 405-410.
- [6] TAO S W, IRVINE J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 320-323.
- [7] ETSSELL T H, FLENGAS S N. The electrical properties of solid oxide electrolytes [J]. Chemical Reviews, 1970, 70(3): 339-376.
- [8] KHARTON V V, MARQUES F M B, TSIPIS E V, et al. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements III. Transference numbers vs. grain-boundary resistivity [J]. Solid State Ionics, 2004, 168(1): 137-151.
- [9] STAMBOULI A. B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFC): a review of an environmentally clean and efficient source of energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(5): 433-455.
- [10] HUANG H, NAKAMURA M, SU P, et al. High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(1): B20-B24.
- [11] VOHS J M, GORTE R J. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration [J]. Advanced Materials, 2009, 21(9): 943-956.
- [12] SERRA J M, BUCHKREMER H P. On the nanostructuring and catalytic promotion of intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(2): 768-774.
- [13] 王绍荣, 肖钢, 叶晓峰. 固体氧化物燃料电池[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2013: 33-48.
- [14] GESTEL T V, SEBOLD D, BUCHKREMER H P. Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFC [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(5): 1505-1515.
- [15] 夏天, 王敬平. 固体氧化物燃料电池电解质材料[M]. 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2013: 15-22.
- [16] BAO W T, CHANG Q B, YAN R Q, et al. The novel combination of electrostatic powder coating with suspension coating for fabricating the dense YSZ thin film on porous anode substrate [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 252(1-2): 175-181.
- [17] SOUZA S D, VISCO S J, JONGHE L C D. Reduced-temperature solid oxide fuel cell based on YSZ thin-film electrolyte [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(3): L35-L37.

- [18] EGUCHI K, SETOGUCHI T, INOUE T, et al. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 52(1-3): 165-172.
- [19] MOGENSEN M, SAMMES N M, TOMPSETT GA. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 129(1-4): 63-94.
- [20] KHARTON V V, FIGUEIREDO F M, NAVARRO L, et al. Ceria-based materials for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(5):1105-1117.
- [21] MINH N Q, TAKAHASHI T. Science and technology of ceramic fuel cells [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1995: 92-96.
- [22] RAGHVENDRA, SINGH P. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11692-11698.
- [23] MEDISETTI S, AHN J S, PATIL S, et al. Synthesis of GDC electrolyte material for IT-SOFC using glucose & fructose and its characterization [J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2017, 11: 7-12.
- [24] ACCARDO G, FERONE C, CIOFFI R, et al. Electrical and microstructural characterization of ceramic gadolinium-doped ceria electrolytes for ITSOFCs by sol-gel route [J]. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2016, 14(1): e35-e41.
- [25] OMAR S, WACHSMAN ED, NINO JC. Higher conductivity Sm^{3+} and Nd^{3+} co-doped ceria-based electrolyte materials [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178(37-38): 1890-1897.
- [26] HARWIG H A, GERARDS A G. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 26(3): 265-274.
- [27] SOORYANARAYANA K, SOMASHEKAR R, ROW TNG. Mechanistics of stabilisation via doping in bismuthsesquioxide($\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$: $x=0.2$) A combined approach of rietveld and microstructural analysis [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104(3-4): 319-324.
- [28] IWAHARA H, ESAKA T, SATO T, et al. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La-Yb}$) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1981, 39(2): 173-180.
- [29] CONFLANT P, FOLLET-HOUTTEMAN C, DRACHE M. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ system: phase diagram and electrical properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1991, 1(4): 649-653.
- [30] ESAKA T, IWAHASA H. Oxide ion and electron mixed conduction in the fluorite-type cubic solid solution in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_2\text{O}_{3.5}$ [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(3): 447-451.
- [31] SU P, VIRKAR AV. Ionic conductivity and phase transformation in Gd_2O_3 stabilized Bi_2O_3 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(6): 1671-1676.
- [32] HOU J, BI L, QIAN J, et al. A novel composite cathode $\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_3\text{-Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ for ceria-bismuth bilayer electrolyte high performance low temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 306-311.
- [33] LEE KT, JUNG DW, YOON HS, et al. Interfacial modification of $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-\delta}\text{-Er}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{O}_3$ cathodes for high performance lower temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220: 324-330.
- [34] PARK J Y, WACHSMAN E D. Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells [J]. *Ionics*, 2006, 12(1): 15-20.
- [35] OMARI M, DRACHE M, CONFLANT P, et al. Anionic conduction properties of the fluorite-type phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ system [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40: 929-933.
- [36] PORTEFAIX N, CONFLANT P, BOIVIN J C, et al. New Bi-Ln-V-O anionic conductors with $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fluorite-type structure ($\text{Ln}=\text{Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb}$) [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, 134(2): 219-226.
- [37] ISHIHARA T, MATSUDA H, TAKITA Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(9): 3801-3803.
- [38] HUANG P N, PETRIC A. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(5): 1644-1648.
- [39] YAMAJI K, NEGISHI H, HORITA T, et al. Vaporization process of Ga from doped LaGaO_3 electrolytes in reducing atmospheres [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 389-396.
- [40] GUO W M, LIU J, JIN C. Anode-supported LaGaO_3 -based electrolyte SOFC with Y_2O_3 -doped Bi_2O_3 and La-doped CeO_2 buffer layers [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504(2): L21-L24.
- [41] YOUNG W J, SHINTARO I, TORU I, et al. Reoxidation behavior of Ni-Fe bimetallic anode substrate in solid oxide fuel cells using a thin LaGaO_3 based film electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6062-6069.
- [42] QIAN J, ZHU Z W, JIANG G S, et al. Improved performance of ceria-based solid oxide fuel cell using doped LaGaO_3 films deposited by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 556-561.

- [43] SALEHI Z, BASOLI F, SANSON A, et al. Porous/dense $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) bilayer infiltrated with metallic oxidation catalyst [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 16455-16463.
- [44] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production [J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3-4: 359-363.
- [45] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, et al. High temperature type protonic conductor based on SrCeO_3 and its application to the extraction of hydrogen gas [J]. *Solid State Ionics*, 1986, 18-19: 1003-1007.
- [46] IWAHARA H, UCHIDA H, ONO K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(2): 529-533.
- [47] GOODENOUGH J B, MANTHIRAM A, PARANTHAMAN M, et al. Oxide ion electrolytes [J]. *Materials Science and Engineering*, 1992, B12: 357-364.
- [48] HIRABAYASHI D, TOMITA A, TERANISHI S, et al. Improvement of a reduction-resistant $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte by optimizing a thin $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ layer for intermediate-temperature SOFC [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 881-887.
- [49] PENG R R, WU Y, YANG L Z, et al. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFC based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 389-393.
- [50] SINGH K, KANNAN R, THANGADURAI V. Perspective of perovskite-type oxides for proton conducting solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 339: 1-13.
- [51] LIANG K C, DU Y, NOWICK A S. Fast high-temperature proton transport in nonstoichiometric mixed perovskites [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69: 117-120.
- [52] YAN R Q, WANG Q F, CHEN G H, et al. A novel anode-supported stable $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane prepared by all-solid-state process for solid oxide fuel cells [J]. *Ionics*, 2009, 15: 483-486.
- [53] ZUO C D, ZHA S W, LIU M L, et al. $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(24): 3318-3320.
- [54] 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.
- [55] DUAN C C, KEE R J, ZHU H Y, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells [J]. *Nature*, 2018, 557: 217-222.
- [56] 章俊良, 蒋峰景. 燃料电池——原理·关键材料和技术 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014: 198-199.
- [57] MCLINTOSH S, GORTE R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells [J]. *Chemical Review*, 2004, 104(10): 4845-4865.
- [58] GONG M Y, LIU X B, TREMBLY J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application [J]. *Journal of Powder Sources*, 2007, 168(2): 289-298.
- [59] WANG J H, LIU M L. Computational study of sulfur-nickel interactions: A new S-Ni phase diagram [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(9): 2212-2217.
- [60] MALZBENDER J, STEINBRECH R W. Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Powder Sources*, 2007, 173(1): 60-67.
- [61] KOH J H, YOO Y S, PARK J W, et al. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(3-4): 157-166.
- [62] GROSS M D, VOHS J M, GORTE R J. Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3071-3077.
- [63] KIM H, LU C, WORRELL W L, et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(3): A247-A250.
- [64] RINGUEDE A, BRONINE D, FRADE J R. $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x/\text{YSZ}$ cermet anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(4): 437-442.
- [65] HARDIMAN K M, YING T T, ADESINA A A, et al. Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 102: 119-130.
- [66] RINGUEDE A, FAGG D P, FRADE J R. Electrochemical behaviour and degradation of (Ni, M)/YSZ cermet electrodes (M=Co, Cu, Fe) for high temperature applications of solid electrolytes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1355-1358.
- [67] HUANG B, WANG S R, LIU R Z, et al. Preparation and performance characterization of the Fe-Ni/ScSZ cermet anode for oxidation of ethanol fuel in SOFCs [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(2): 288-294.
- [68] TSAI H C, MOROZOV S I, YU T H, et al. First-principles modeling of NiM (M=Co, Fe and Mn) alloys as solid oxide fuel cell anode catalyst for methane reforming [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 120(1): 207-214.

- [69] RISMANCHIAN A, MIRZABABAEI J, CHUANG S S C. Electroless plated Cu-Ni anode catalyst for natural gas solid oxide fuel cells [J]. *Catalysis Today*, 2014, 245: 79-85.
- [70] CHEN K F, CHEN X J, LU Z, et al. Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(27): 7825-7830.
- [71] AI N, LU Z, CHEN K F, et al. Effects of anode surface modification on the performance of low temperature SOFCs [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 489-494.
- [72] ZHAN Z L, BARNETT S A. An octane-fueled solid oxide fuel cell [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 844-847.
- [73] FARO M L, REIS R M, SAGLIETTI G G A, et al. Investigation of Ni-based alloy/CGO electro-catalysts as protective layer for a solid oxide fuel cell anode fed with ethanol [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2015, 45(7): 647-656.
- [74] PARK S D, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell [J]. *Nature*, 2000, 404(6775): 265-267.
- [75] HE H P, GORTE R J, VOHS J M. Highly sulfur tolerant Cu-Ceria anodes for SOFCs [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(6): A279-A280.
- [76] KIM H, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of sulfur-containing fuels in a solid-oxide fuel cell [J]. *Chemical Communications*, 2001, 22: 2334-2335.
- [77] HUI S Q, PETRIC A. Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(1): J1-J10.
- [78] HUI S Q, PETRIC A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(9-10): 1673-1681.
- [79] TAO S W, IRVINE J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 320-323.
- [80] HOU S E, AGUADERO A, ALONSO J A, et al. Fe-based perovskites as electrodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13): 5478-5484.
- [81] HUANG Y H, DASS R I, XIANG Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *Science*, 2006, 312(5771): 254-257.
- [82] HUANG Y H, DASS R I, DENYSZYN J C, et al. Synthesis and characterization of Sr₂MgMoO_{6-δ} an anode material for the solid oxide fuel cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(7): A1266-A1272.
- [83] MYUNG J H, NEAGU D, MILLER D N, et al. Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells [J]. *Nature*, 2016, 537(7621): 528-531.
- [84] MIZUSAKI J, YONEMURA Y, KAMATA H, et al. Electronic conductivity, seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃ [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 132(3-4): 167-180.
- [85] ULLMANN H, TROFIMENKO N, TIETZ F, et al. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 138(1-2): 79-90.
- [86] ZHENG Y P, GE S, ZHOU X Y, et al. LSM particle size effect on the overall performance of IT-SOFC [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(12): 1240-1244.
- [87] HOSOKAWA K, KONDO A, OKUMIYA M, et al. One-step mechanical processing to prepare LSM/ScSZ composite particles for SOFC cathode [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(5): 1430-1434.
- [88] SONG H S, KIM W H, HYUN S H, et al. Influences of starting particulate materials on microstructural evolution and electrochemical activity of LSM-YSZ composite cathode for SOFC [J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(2-4): 759-764.
- [89] MUTORO E, CRUMLIN E J, BIEGALSKI M D, et al. Enhanced oxygen reduction activity on surface-decorated perovskite thin films for solid oxide fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3689-3696.
- [90] HAYD J, DIETERLE L, GUNTOW U, et al. Nanoscaled La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(17): 7263-7270.
- [91] SUN C W, HUI R, ROLLER J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(7): 1125-1144.
- [92] KIM J H, PARK Y M, KIM T, et al. Characterizations of composite cathodes with La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} for solid oxide fuel cells [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, 29(3): 349-355.
- [93] DIGIUSEPPE G, THOMPSON D, GUMECI C, et al. Distribution of relaxation times analysis and interfacial effects of LSCF fired at different temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(49): 27067-27078.
- [94] ZHI M, LEE S, MILLER N, et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 7066-7071.
- [95] 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.
- [96] WANG Y S, WANG S R, WANG Z R, et al. Performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -CGO-Ag cathode for IT-SOFC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 428(1-2): 286-289.
- [97] LI S Y, LU Z, WEI B, et al. Performances of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathode materials for IT-SOFC [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1): 116-121.
- [98] ZHOU W, SHAO Z P, R R, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ + LaCoO_3 composite cathode for $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ -electrolyte based intermediate-temperature solid-oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(2): 330-337.
- [99] SIMNER S, ANDERSON M, BONNETT J, et al. Enhanced low temperature sintering of (Sr, Cu)-doped lanthanum ferrite SOFC cathodes [J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): 79-81.
- [100] HAANAPPEL V A C, BAR B, TROPARTZ C, et al. Various lanthanum ferrite-based cathode materials with Ni and Cu substitution for anode-supported solid oxide fuel cells [J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2010, 7(6): 1-4.
- [101] MIZUSAKI J, OKAYASU M, YAMAUCHI S, et al. Nonstoichiometry and phase relationship of the $\text{SrFeO}_{2.5}$ - SrFeO_3 system at high temperature [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1992, 99(1): 166-172.
- [102] HAYASHI N, YAMAMOTO T, KAGEYAMA H, et al. BaFeO_3 : A ferromagnetic iron oxide [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(52): 12547-12550.
- [103] NIU Y J, ZHOU W, SUNARSO J, et al. High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(43): 9619-9622.
- [104] DONG F F, YU B, RAN R, et al. $\text{BaNb}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$ as a new oxygen reduction electrocatalyst for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(34): 9781-9791.
- [105] GAO L, LI Q, SUN L P, et al. Antimony-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ as a novel Fe-based oxygen reduction electrocatalyst for solid oxide fuel cells below 600°C [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(31): 15221-15229.
- [106] GAO L, LI Q, SUN L P, et al. A novel family of Nb-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskite as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2017, 371: 86-95.
- [107] ZHU M Z, CAI Z, XIA T, et al. Cobalt-free perovskite $\text{BaFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(8): 4784-4791.
- [108] PHILIPPEAU B, MAUVY F, MAZATAUD C, et al. Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2013, 249-250: 17-25.
- [109] FERKHI M, RINGUEDE A, A. KHALED, et al. $\text{La}_{1.98}\text{NiO}_{4\pm\delta}$, a new cathode material for solid oxide fuel cell: Impedance spectroscopy study and compatibility with gadolinia-doped ceria and yttria-stabilized zirconia electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2012, 75: 80-87.
- [110] HERNANDEZ A M, MOGNI L, CANEIRO A. Microstructure and reactivity effects on the performance of $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oxygen electrode on $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(23): 18290-18301.
- [111] KIM S J, KIM K J, AMIR M D, et al. Polarization and stability of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ in comparison with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as air electrode of solid oxide electrolysis cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(33): 14498-14506.
- [112] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27): 14012-14019.
- [113] JEONG C, LEE J H, PARK M, et al. Design and processing parameters of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based cathode for anode-supported planar solid oxide fuel cells(SOFC) [J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 370-378.
- [114] YI S, SHEN Y N, ZHAO H L, et al. Electrochemical performance of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$ cathode for IT-SOFC [J]. Electrochimica Acta, 2016, 219: 394-400.
- [115] LI Q, ZENG X, SUN L P, et al. Electrochemical performance of $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ cathode materials for intermediate-temperature SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2552-2558.
- [116] SHARMA R K, BURRIEL M, DESSEMOND L, et al. An innovative architectural design to enhance the electrochemical performance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cell applications [J]. Journal of Power Sources, 2016, 316: 17-28.
- [117] HERNANDEZ A M, CASTILLO J V, MOGNI L, et al. Thermal stability of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(24): 15704-15714.
- [118] HERNANDEZ A M, CANEIRO A, MOGNI L. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with

- YSZ and CGO electrolytes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 6031-6036.
- [119] FRONTERA C, CANEIRO A, CARRILLO A E, et al. Tailoring oxygen content on $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 5439-5445.
- [120] PARFITT D, CHRONEOS A, TARANCON A, et al. Oxygen ion diffusing in cation order/disordered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(7): 2183-2186.
- [121] TOMKIEWICZ A C, TAMIMI M A, HUQ A, et al. Structural analysis of $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ under SOFC anode conditons by in-situ neutron powder diffraction [J]. Journal of Power Sources, 2016, 330: 240-245.
- [122] SUBARDI A, CHEN C C, CHENG M H, et al. Electrical, thermal and electrochemical properties of $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2016, 204: 118-127.
- [123] KIM J H, CASSIDY M, IRVINE J T S, et al. Electrochemical investigation of composite cathodes with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 883-892.
- [124] WANG B, LONG G H, LI Y F, et al. Characterization of $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ cathode based on GDC and LSGM electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(31): 13603-13610.
- [125] XUE J F, SHEN Y, HE T. Performance of double-perovskite $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(11): 6894-6898.
- [126] KURODA C, ZHENG K, SWIERCZEK K. Characterization of novel $\text{GdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ perovskites for application in IT-SOFC cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(2): 1027-1038.
- [127] JIANG L, WEI T, ZENG R, et al. Thermal and electrochemical properties of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5$) cathode materials for solid-oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 279-285.
- [128] KIM J H, IRVINE J T S. Characterization of layered perovskite oxides $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0$ and 0.5) as cathode materials for IT-SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5920-5929.
- [129] KIM J H, PRADO F, MANTHIRAM A. Characterization of $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) double perovskites as cathodes for solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(10): B1023-B1028.
- [130] MCKINLAY A, CONNOR P, IRVINE J T S, et al. Structural chemistry and conductivity of a solid solution of $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(51): 19120-19125.
- [131] MENG F C, XIA T, WANG J P, et al. Evaluation of layered perovskites $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(9): 4531-4543.
- [132] ZHANG K, GE L, Ran R, et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFC [J]. Acta Materialia, 2008, 56(17): 4876-4889.
- [133] ZHOU Q J, WANG F, SHEN Y, et al. Performances of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(8): 2174-2181.