DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42460

质子传导型固体氧化物燃料电池材料及电化学性能研究进展

陈 力[1]，张琪斐[1]，王丽君[1]，侯云廷[2]，刘仕元[1]，周国治[2]

(1. 北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心，北京 100083；
2. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室，北京 100083)

摘 要：燃料电池(SOFC)是一种能够将化学能直接转化为电能的清洁能源转换装置，根据电解质材料传导离子的不同，可将电解质分为氧离子导体型和质子导体型两种，因而 SOFC 可分为氧离子导体 SOFC (O-SOFC)和质子导体 SOFC(H-SOFC)。传统的高温 O-SOFC 已经发展多年，制备技术成熟，在高温下性能优越，但是随着电池工作条件往中低温发展，质子传导型固体氧化物燃料电池(H-SOFC)具有更低的工作温度、更小的活化能值和更高的电池效率，因而得到了研究者的广泛关注和发展。本文主要介绍了质子传导型固体氧化物燃料电池的结构、工作原理，并在此基础上着重分析了近年来质子传导型燃料电池的材料包括单相阴极、复合阴极、$BaCeO_3$ 和 $BaZrO_3$ 形成的固溶体电解质、阳极改性以及性能优化等主要研究方向和发展趋势。分析了目前阳极和电解质种类少、阴极催化活性低的问题。

关键词：固体氧化物燃料电池；质子传导型；阴极；中低温

文章编号：1004-0609(2021)-11-3217-15 **中图分类号：**TM911.4 **文献标志码：**A

引文格式：陈 力, 张琪斐, 王丽君, 等. 质子传导型固体氧化物燃料电池材料及电化学性能研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3217−3231. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42460

CHEN Li, HOU Yun-ting, ZHANG Qi-fei, et al. Research progress of proton-conducting solid oxide fuel cell materials and electrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3217−3231. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42460

随着世界经济的发展，人类对能源的需求不断增加。传统的化石能源发电存在很多问题，如环境污染严重、温室效应、原料来源日渐匮乏等等。在此背景下，开发可靠、环保的新能源，减少使用传统化石能源，已经成为全世界关注的焦点。

燃料电池(Fuel cell, FC)是一种将燃料化学能转化为电能的环境友好型发电装置。与传统发电技术相比，燃料电池具有很多优点，如能源转换率高、污染排放小、燃料来源广等，这些优势使燃料电池成为继传统化石能源发电、火力发电、水力发电和核能发电技术之后的新一代的发电技术。目前已知的四种比较成熟的燃料电池发电系统分别为：磷酸盐燃料电池(PAFC)，熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)，质子交换膜燃料电池(PEMFC)，固体氧化物燃料电池(SOFC)[1]。

通过 4 种燃料电池对比，固体氧化物燃料电池(SOFC)因为诸多优点吸引了人们的目光[2−3]。由表 1 可见，SOFC 发电技术极大地降低了燃料利用过程中的能量损失和反应产物对自然环境的破坏，因此，SOFC 是现有的能源供应体系中最有可能实现高效、清洁发电的新能源技术之一。

SOFC 分为 O-SOFC 和 H-SOFC。传统的高温 O-SOFC 已经发展多年且已经形成较为先进的制备技术，但是其工作温度在 800~1000 ℃；高的操

基金项目：北京市自然科学基金资助项目(2192033)；中央科研基本业务费资助项目(FRF-TP-19-004C1)
收稿日期：2021-09-30；**修订日期：**2021-11-02
通信作者：王丽君，教授，博士；电话：15210906865；E-mail：lijunwang@ustb.edu.cn

表 1 4 种燃料电池优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of four fuel cells

Fuel cell	Advantage	Disadvantages
Phosphate fuel cell (PAFC) Molten carbonate fuel cell (MCFC)	Small size, low cost	Strong corrosive, easy to pollute environment
Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Low working temperature	High cost of using precious metal Pt
Solid oxide fuel cell (SOFC)	Low in cost and environmentally friendly; high power density; wider range of fuels used	More restrictions at medium and low temperatures

作温度给电池带来了不利影响，电池的使用寿命缩短，一定程度上限制了 O-SOFC 的发展。H-SOFC 其相比于 O-SOFC 来说，由于质子传导的活化能较低，使得基于质子电解质的质子传导固体氧化物燃料电池(H-SOFC)能够在 800 ℃条件下运行，作为新型 SOFC 有着巨大的发展潜力[4]。

质子导体被认为是很有希望的中低温电解质材料。最近十年来，得到了很多关注并被广泛深入研究。此外，工作温度的降低对电极材料也提出了更高的要求。电极的催化性能会随温度降低而大大减弱，导致电池极化电阻迅速增加，因此开发与质子导体电解质材料相匹配的高性能电极材料也是至关重要的。质子导体基材料在中低温下具有良好的电导率、较低的活化能，应用于电池上时，可以有效避免因降低温度使电解质材料电导率降低所导致的欧姆电阻的增加，因此，H-SOFC 开始成为研究学者解决传统 O-SOFC 操作温度高的一种重要方式。

1 固体氧化物燃料电池工作原理

对于氧离子传导型固体氧化燃料电池(O-SOFC)而言，工作原理如图 1 所示。当空气被通入到阴极侧，其中的氧气会吸附在阴极材料表面，从阳极流出的电子经过外电路的传输到达阴极，通过电化学的催化作用将 O_2 还原成 O^{2-}；O^{2-}在化学势的驱动作用下，利用氧空位跃迁的方式穿过致密的电解质层(如 YSZ 等)到达阳极侧，在阳极催化作用下与燃料气体(H_2 为例)反应生成水。其电化学反应方程式如下：

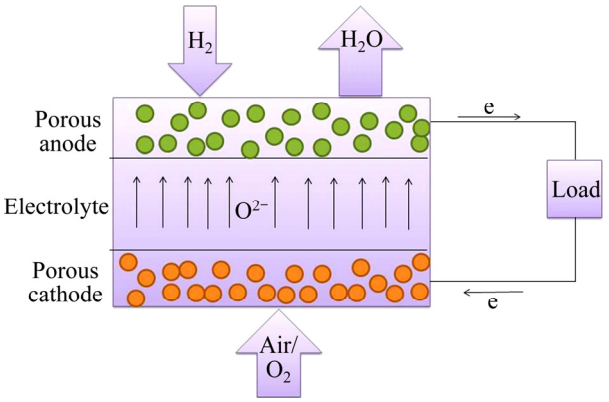

图 1 O-SOFC 工作原理

Fig. 1 Working principle of O-SOFC

阴极，

$$O_2+4e \longrightarrow 2O^{2-} \quad (1)$$

阳极，

$$2H_2+2O^{2-} \longrightarrow 2H_2O+4e \quad (2)$$

总反应，

$$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad (3)$$

由于 SOFC 复杂的电池结构和堆叠构造，在高操作温度下容易引发各种安全问题以及气体处理和日常维护问题，使得它的实际应用无法得到普及。燃料电池的中低温化是其发展的必然趋势，因为中低温的工作条件能够让电池的商业化程度更加高，也能提高电池材料的稳定性。因此，新型的中低温 H-SOFC 电解质和电极的开发也逐渐成为研究的热点。

对于质子传导型固体氧化燃料电池(H-SOFC)而言，工作原理如图 2 所示。以 H_2 作为燃料气体时，H_2 通入到阳极内被催化解离为 H^+(质子)同时释放电子；质子经过致密的质子导体基电解质传输到

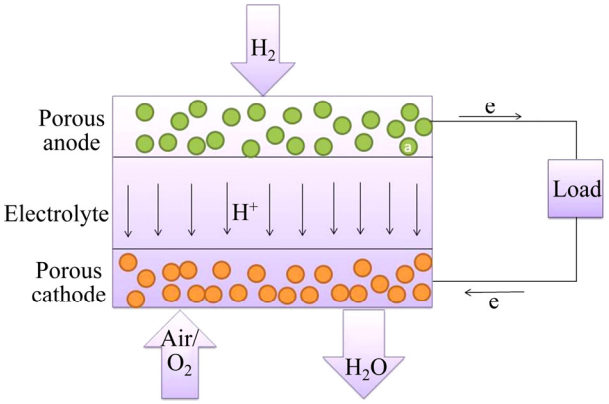

图 2　H-SOFC 工作原理

Fig. 2　Working principle of H-SOFC

阴极；阴极中的 O_2 在催化材料的作用下发生吸附、解离等过程，得到从阳极传输过来的电子最终产生 O^{2-}，最后 O^{2-} 与质子发生反应产生 H_2O。与此同时，电子经过外电路传输形成电流，从而实现了化学能转化为电能。其电化学反应方程式如下：

阴极，

$$O_2+4H^++4e \longrightarrow 2H_2O \quad (4)$$

阳极，

$$2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e \quad (5)$$

总反应，

$$2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad (6)$$

H-SOFC 具有许多独特的优势：1) 质子半径比氧离子小，在氧化物中传导更容易，质子传导相比于氧离子传导的活化能更低；2) H-SOFC 具有更高的能斯特电位[5]，质子导体基材料可在较低的温度下显示较高的电导率，应用于电池上时，可有效避免因温度降低、电导率降低而导致的欧姆电阻增加；3) H-SOFC 中产物 H_2O 是在阴极侧生成，这有效地避免 H_2O 对阳极燃料气体的稀释，一定程度上提高了燃料利用率。当然，这使得阴极的反应更加复杂，同时对 H-SOFC 阴极材料的选择提出了更高要求。

2　质子传导型固体氧化物燃料电池关键材料及研究现状

SOFC 单电池是全氧化物陶瓷结构，主要由 3 部分组成，包括阳极、阴极和电解质膜，电解质膜夹在两个多孔电极之间，形成三明治结构。其中阴极和阳极一般为多孔结构，以便于气体的扩散传输以及吸附解离，而电解质需要保证足够致密，以便将燃料气体和氧气隔开并且对相应的载流子有很好的传导性能[6]。

工作温度一直以来是燃料电池的发展的关键问题所在，低的工作温度不仅可以节约资源降低成本，而且可以提高电池的使用寿命，满足工业化需求。对质子导体固体氧化物燃料电池改性，就要从电池的基本构成开始改性，分别从阳极、阴极、电解质 3 个方面入手[7]。图 3 所示为 3 种材料的改性要求，对于电池性能的提高就可以按照这 3 个方面的要求开始入手。

2.1　阳极材料

阳极是 H-SOFC 的核心部件之一，是电催化反应的主要场所。

在 H-SOFC 阳极材料方面，目前研究比较多的是由金属 Ni 和质子导体电解质材料复合而成的阳极。金属 Ni 作为良好的电子导体的同时还具有很好的氢催化能力，可以与质子导体电解质材料形成复合阳极，并有效阻止 Ni 在高温下的聚集长大。此外，通过添加质子导体，使得阳极具有足够的质子导电性，将反应的活性范围扩展到整个阳极，有效地提升了阳极的催化能力，且与质子导体电解质复合而成的阳极与电解质材料的热膨胀系数相近，在操作温度范围内与电解质材料有良好的热匹配性能。

一定的阳极孔隙率有利于气体运输和质子传导。ESSOUMHI 等[8]研究了 Ni 含量对阳极孔隙率和电化学性能的影响，在 Ni-$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 阳极中，随着 Ni 含量从 35%增加到 45%，整个阳极的孔隙率也相应地从 22%增至 48%，同时 25 ℃电导率也从 70 S/cm 提高到了 500 S/cm。

但是并不是所有电池的阳极的孔隙率增高都对电池的整体性能有优势。RAINWATER 等[9]研究了阳极孔隙率对基于 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$(BZCYYb)的 SOFC 性能的影响，$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ 是一种在中温下具有高离子导电性的混合离子导体，制作并测试了 3 个具有不同孔隙率(37%、42%和 50%)的 Ni-BZCYYb 阳极以及相同电解质和阴极组件的电池(见图 4)。在典型的燃料电池运行条件下，阳极

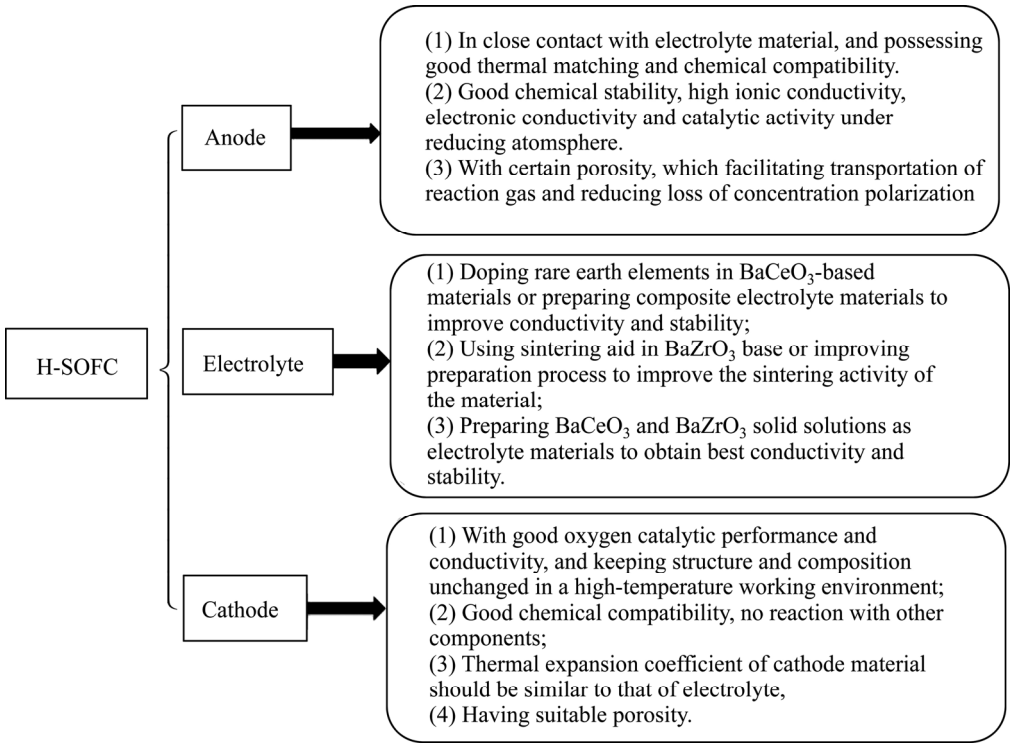

图 3 H-SOFC 中阳极、电解质、阴极的发展趋势

Fig. 3 Development trend of anode, electrolyte and cathode in H-SOFC

表 2 Ni 含量对电池性能的影响[8]

Table 2 Effect of Ni volume fraction on battery performance[8]

Cell	*w*(NiO)/%	*w*(Ni)/%	Porosity in oxidized state/%	Porosity in reduced state/%	Conductivity at 25 ℃/(S·cm^{-1})
C35	50	35	3	22	70
C45	60	45	4	48	500

孔隙率最低(37%)且未制备成孔剂的电池实现了最高的性能。这主要归因于 H-SOFC 中的水主要在阴极侧生成，无造孔剂情况下制备的阳极具有更高的反应面积。

通过不同方法制备的阳极粉末对单电池的性能也会产生影响，CHEVALLIER 等[10]在硝酸镍溶液中分散 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{32.95}$ 纳米粉体，溶液经过持续的搅拌蒸干后在 1000 ℃下焙烧，得到的阳极粉体上 NiO 和 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ 分布均匀。SHI 等[11]首次应用新开发的相转化组合流延技术(PICTC)成功地制备了一种带有新的 Ni-$BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZCY)阳极基板，形成了具有相对致密的功能层和指孔状支撑层。PICTC 制备成的 H-SOFC 在 700 ℃的最大功率密度达到了 500 mW/cm^2，而干压法在 700 ℃的功率仅为 350 mW/cm^2；对于稳定性测试，干压法制备的电池的电压不断降低，并且在 10 h 的试验中，电压从 0.81 V 降至 0.66 V，PICTC 法制备的电池电压则没有较大的变化，说明 PICTC 法制备的阳极的特殊结构能够将碳氢燃料直接运输到要氧化的功能层，从而进行阳极反应，可见 PICTC 法电池在功率输出和稳定性方面都优于传统干压法制备的全电池。

在阳极结构优化方面，还有一个常见的方法是在阳极支撑层和电解质层之间增加一层孔隙率较小的阳极功能层。ZHANG 等[12]采用改进的燃烧法合成高活性阳极功能层(FL)，显著提高了电池在中间工作温度(550~650 ℃)下的性能，研究了阳极结构、FL 粉粒径和厚度对输出功率和电极极化的影响。FL 由高活性 NiO-BZCY 粉末制成，构成电解液和阳极之间的关键部件，通过最大限度地降低电极的欧姆电阻来改善电极界面，有效地降低了界面电阻，优化了阳极/电解液 TPB 界面，在 650 ℃下

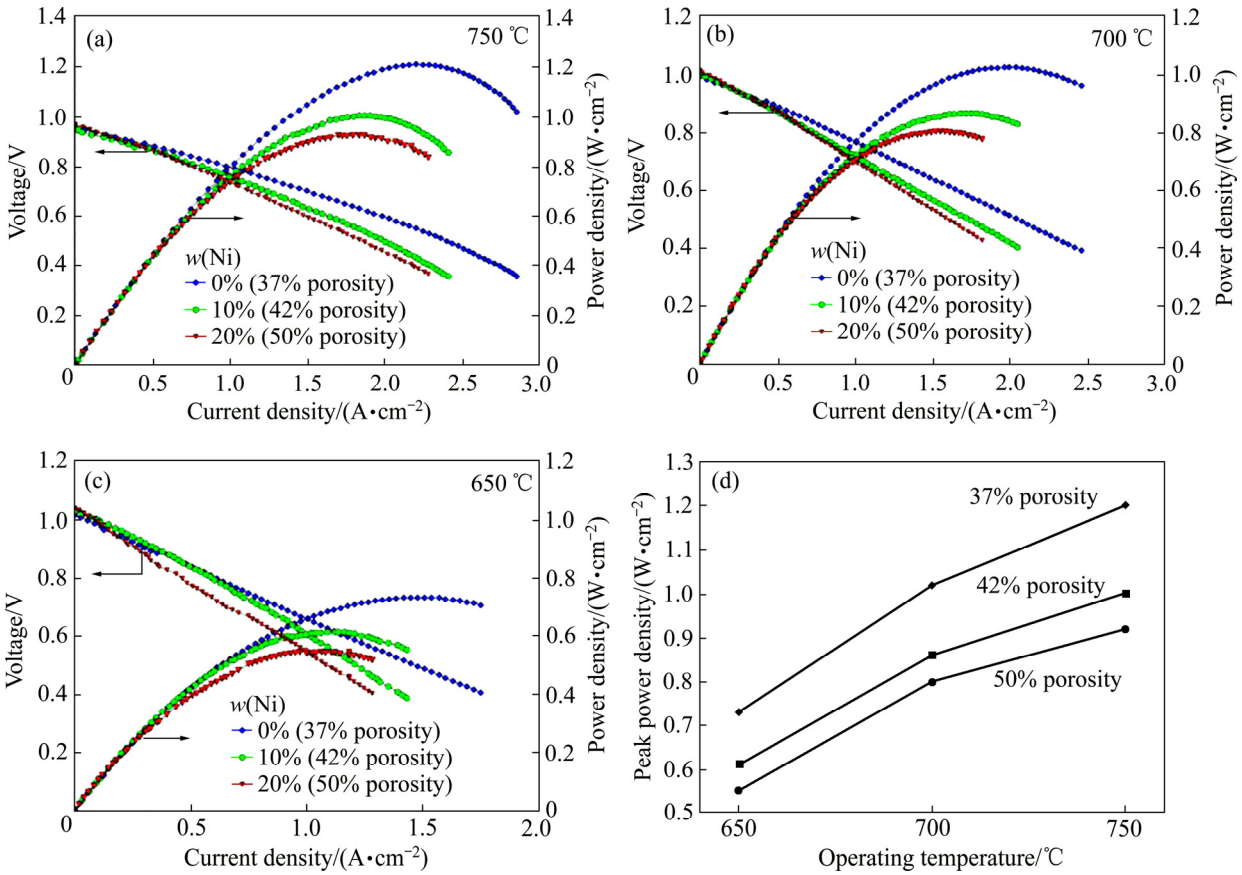

图 4　750 ℃、700 ℃、650 ℃下 Ni-BZCYYb-0/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(a)、Ni-BZCYYb-10/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(b)和 Ni-BZCYYb-20/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(c)电池的典型 *I*–*V* 曲线和功率密度；(d)所有试验温度下每个电池的峰值功率密度的总结[9]

Fig. 4　Typical *I*–*V* curves and power density of Ni-BZCYYb-0/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(a), Ni-BZCYYb-10/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(b) and Ni-BZCYYb-20/BZCYYb/LSCF-BZCYYb(c) batteries at 750 ℃, 700 ℃ and 650 ℃ and a summary of peak power density of each cell at all operating temperatures[9] (d)

取得了 489 mW/cm^2 的最大功率密度和 0.37 Ω·cm^2 的低电极极化电阻。

然而，目前 H-SOFC 的研究工作主要以阴极和电解质为主，对阳极的研究相对较少[13−14]。综合各种因素考虑，用于 H-SOFC 阳极的最优材料是由 NiO 和质子传导电解质材料以一定比例复合而成，在还原性气氛下可以将 NiO 还原为 Ni。这样不仅可以提高阳极的混合电导性，而且电解质材料的引入使两者之间的热膨胀系数更匹配，降低了阳极从电解质表面剥落的可能性，而且可以使反应的活性区域扩展到整个阳极。

2.2　电解质材料

用于 H-SOFC 的电解质的主要作用是传导质子，由于质子的半径比氧离子小得多，质子在氧化物中更容易传导，活化能较低，因此质子导体可在较低的温度下显示较高的电导率。常见的质子传导的电解质材料是稀土元素掺杂的 $BaCeO_3$、$BaZrO_3$ 基材料，它们各有优缺点[15−16]，如表 3 所示。

研究表明稀土掺杂的 $BeCeO_3$、$BeZrO_3$、$SrCeO_3$ 和 $SrZrO_3$ 氧化物材料在高温下具有很好的质子导电性。这几种材料都是典型的钙钛矿型 ABO_3 结构，掺杂 M 离子(Y、Sm、Yb、In、Gd 等)可以取代 B 位离子获得较多的氧空位，从而有利于材料的质子传导，缺陷方程如下：

$$2B_B^{\times}+O_O^{\times}+M_2O_3 \longrightarrow 2M_B^{\bullet}+2B_2+V_O^{\bullet\bullet} \quad (7)$$

掺杂和氧空位浓度的关系为

表 3 $BaCeO_3$、$BaZrO_3$基材料优缺点对比

Table 3 Comparison of advantages and disadvantages of $BaCeO_3$ and $BaZrO_3$ based materials

Electrolyte material	Advantage	Disadvantage	Improved method
$BaCeO_3$	High proton conductivity, ($\geqslant 10^{-2}$ S/cm at 600 ℃), good sinterability and easy processing	Poor chemical stability in H_2O and CO_2 atmospheres，form impurity phases such as $BaCO_3$ and CeO_2 by reacting with acid gases such as CO_2 to	Doped with rare earth elements
$BaZrO_3$	High proton conductivity, stable crystal structure, good chemical stability in CO_2 and water atmosphere	Poor sintering activity，low proton conductivity[17]	Doping with metal ions, using sintering aids to reduce the sintering temperature

$$[V_O^{\cdot\cdot}]=\frac{1}{2}[M(III)] \tag{8}$$

掺杂的离子不仅可以取代 B 位离子，还能够替换 A 位离子，但是恰恰相反的是其结果不仅没有产生氧空位反而消耗些许[18]。一些实验及理论模拟表明，在一个稳定的晶胞中额外掺杂离子，必然会引起结构的变化，A 位离子位于立方体的 8 个角点上，半径较大的阳离子常优先占据八配位，当掺杂元素离子半径较大时 A 位取代会优先发生[19]。

1) $BaCeO_3$

$BaCeO_3$ 在 H_2O、 CO_2 气氛中的化学稳定性较差可与酸性气体如 CO_2 反应生成 $BaCO_3$ 和 CeO_2 等杂相，在 H-SOFC 实际工作环境下，无法避免 CO_2 和 H_2O 的生成，这严重阻碍了 $BaCeO_3$ 在 H-SOFC 中的应用。研究发现可以通过在 B 位掺杂入其他金属离子置换 Ce 来提高稳定性[20]。鉴于 $BaZrO_3$ 的高稳定性，Zr^{4+}是最早被用来掺杂稳定 $BaCeO_3$。HAILE 等[21]研究了 $BaCeO_3$-$BaZrO_3$ 体系的稳定性，发现体系的稳定性随着 Zr 含量增加而增加，但是 Zr 的加入会降低材料的电导率。

XIE 等[22−23]研究了在 B 位掺杂 Ti、Nb、Sn 等对 $BaCeO_3$ 化学稳定性的影响，经过掺杂改性后，$BaCeO_3$ 抗 CO_2 和 H_2O 腐蚀的能力得到显著提高。掺杂过后的单电池最大功率密度分别达到了 295 mW/cm^2、250 mW/cm^2、220 mW/cm^2，其中 Ti 和 Sn 分别模拟暴露于空气中的 10 h 左右，样品几乎不受影响。而掺杂 Nb 的样品则在蒸馏水中煮沸 3 h，与未掺杂的样品相比，掺杂 Nb 的样品并未分解。MATSUMOTO 等[24] 在 $BaCeO_3$ 中掺杂入多种金属阳离子得到 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$(M=Y, Tm, Yb, Lu, In 和 Sc)，探究了掺杂对其电导率和稳定性的影响，结果发现这两种性质都容易受到掺杂离子半径的影响，并且随着掺杂元素离子半径的增大，材料电导率增大但稳定性会有一定的减弱。Y^{3+}离子半径最大，在实验中发现掺杂 Y 的材料具有最高的导电性，当离子半径减小至 Lu^{3+}离子半径时，材料的导电率逐渐降低，In 和 Sc 与前面四个元素相比离子半径更小，掺杂 In 和 Sc 的材料的电导率直接呈数量级下降。

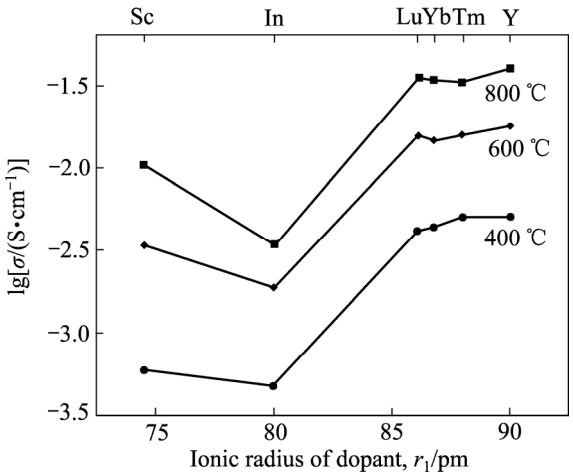

图 5 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$(M=Y, Tm, Yb, Lu, In 和 Sc)在湿氢气中的等温电导率作为掺杂剂离子半径的函数[24]

Fig. 5 Conductivity isotherm of $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$(M=Y, Tm, Yb, Lu, In 和 Sc) (in moist H_2) as a function of ionic radius of dopant[24]

2) $BaZrO_3$

$BaZrO_3$ 烧结活性差，可以使用助烧剂改性。PARK 等[25]研究了 20%Yb(摩尔分数)掺杂的 $BaZrO_3$ 在 1500 ℃烧结后，在添加了 1%(摩尔分数)的 CuO 作为烧结助剂，测得其离子电导率在 600 ℃时为

5.5×10^{-3} S/cm，该数值与在 1700 ℃烧结的掺杂 15%Yb 的 $BaZrO_3$ 相当。参考 $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY0.1)最初是为 PCFCs 开发的，用离子半径更大的 Zr^{4+}和 Y^{3+}部分取代 Co^{3+}/Co^{4+}，可以使钙钛矿有较大晶格参数和自由体积，增加氧离子迁移率，降低活化能。因此在 $BaZrO_3$ 中掺杂某些金属离子可以在保证稳定性的同时有效提高其质子电导率。SUN 等[26]用 In 掺杂得到了 $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$，测得其在湿氢气下的总电导率为 1×10^{-3} S/cm。KREUER 等[5]研究了掺杂 20%Y 的 $BaZrO_3$，实验证明 Y 掺杂 $BaZrO_3$ 基氧化物结合了高稳定性和高质子导电性。YAMAZAKI 等[27]制备出质子导体 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$，450℃时其电导率可达到 1×10^{-2} S/cm。由此可知，Y 掺杂的 $BaZrO_3$ 质子导体的电导率要明显大于 In 掺杂的 $BaZrO_3$ 质子导体。

3) $BaCeO_3$ 和 $BaZrO_3$ 形成的固溶体

为了开发出质子电导率高并且足够稳定的电解质材料，许多研究者把目标转向了 $BaCeO_3$ 和 $BaZrO_3$ 形成的固溶体，可在一定程度上有效整合两者的优势。研究表明，在固溶体的 B 位进一步掺杂其他离子来引入更多氧缺陷，可以改善质子导电性和烧结活性，目前研究最多的是加入 Y 和 Yb。$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZCY)因其在较低温度下具有很高的电导率和良好的稳定性而广泛应用于质子导体电解质[28]。通过在 BZCY 基体上进一步掺杂 Yb，YANG 等[29]开发出了一种混合离子导体 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$(BZCYYb)；BZCYYb 在低温下(400~750 ℃)有着比 BZCY、GDC、YSZ 等电解质更高的离子电导率，有利于燃料电池碳氢燃料的使用，这些优势使得 BZCYYb 在近年来取得比较多的研究与应用。

ZUO 等[28]在 Y 掺杂的 $BaCeO_3$ 中以 10%(摩尔分数)的 Zr 取代 Ce 得到化合物 $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZY7)，以这种材料作为电解质的电池表现出优异的电化学性能，在 500 ℃时离子电导率达到了 9×10^{-3} S/cm，并且在 CO_2 和 H_2O 存在的气氛中均保持稳定。

综合各种实验结论，当 B 位掺杂 Zr、Y 和 Yb 各 0.1mol 时，能够得到最高的电导率。以 Y 和 Yb 共掺杂的 BZCYYb 按照 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb)这样的比例，得到的电解质在燃料电池中体现出良好的电化学性能。因此，BZCYYb 作为

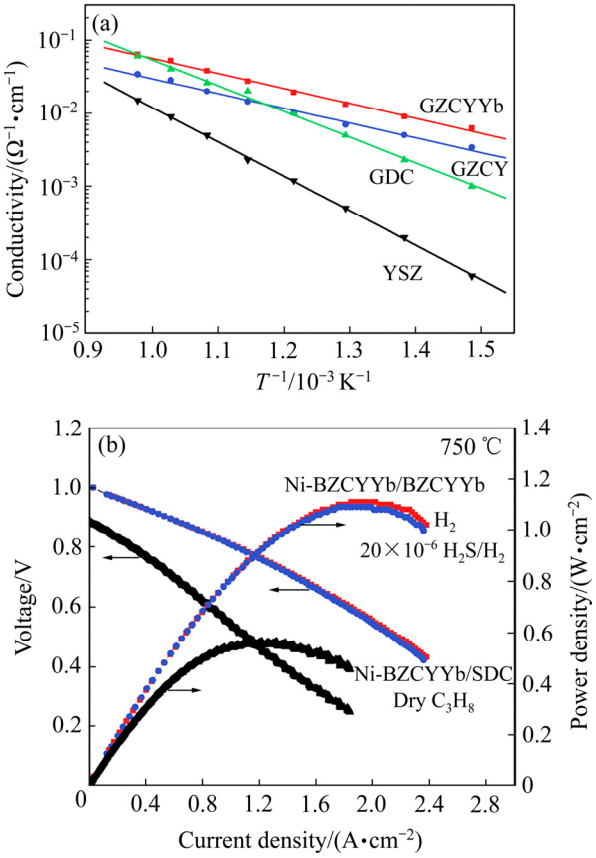

图 6　不同温度下 BZCYYb、BZCY、GDC、YSZ 的电导率(a)及 750 ℃条件下对配置为 Ni-BZCYYb | BZCYYb | BZCY-LSCF 的电池测量的电流−电压特性和相应的功率密度[29] (b)

Fig. 6　Conductivity of BZCYYb, BZCY, GDC and YSZ at different temperatures(a) and current voltage characteristics and corresponding power density measured for batteries configured as Ni-BZCYYb | BZCYYb | BZCY-LSCF at 750 ℃[29] (b)

一种新型电解质材料，在中低温条件下既具有足够高的质子导电性，又具有足够的化学稳定性，受到了研究人员的广泛关注。目前，目前电解质的研究仍然处于早期的发展阶段，所需要解决的主要问题是提高电解质材料离子电导率，同时提高化学稳定性。

2.3　阴极材料

燃料电池的阴极又称为空气电极，是空气中的氧的吸附解离、氧气被还原和外部电子传导回路的电子运输接收体。阴极是燃料电池的关键部件之一，阴极材料的相关研究一直都是 SOFC 的热点领域，降低 SOFC 的工作温度可以降低成本，有利于

加快商业化进程。然而随着工作温度的降低，阴极的极化电阻也急剧增加，直接影响了电池的性能输出。因此，开发低温下高活性的阴极材料对 SOFC 的研究非常重要[30]。

阴极发生的氧还原反应(ORR)是一个复杂的过程。对于 O-SOFC 来说，阴极反应是电池工作的最大限速步骤；而在 H-SOFC 中，由于水的产生从阳极转移到阴极，有额外的电荷和质子的参与，使得阴极 ORR 过程进一步复杂化。

对于氧离子导体基 SOFC 的研究很早就开始了，Sr 掺杂的 $LaMnO_3$(LSM)是目前最成熟、研究最为深入的氧离子导体基阴极材料，尤其适用于 YSZ 电解质[31−32]。此外具有钙钛矿结构的混合离子−电子导体因其优秀性能也被用作氧离子导体基 SOFC 的阴极。目前，对于 H-SOFC 而言，使用的阴极材料多数还是前期为 O-SOFC 开发和研究的材料，由于两类电池的工作原理及电解质传导方式不同，开发具备高氧离子、电子和质子混合电导且与电解质具有良好相容性的阴极材料成为了 H-SOFC 研究的重点。

目前，应用于质子导体基 SOFC 的阴极材料主要有下列几类。

2.3.1 单相阴极

1) 混合氧离子−电子导体(MIEC)

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF)[33]、$Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-\delta}$(SSC)[34]和 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)[35]等阴极材料主要是从 O-SOFC 中直接借鉴过来的，在中低温下被用作 H-SOFC 的阴极表现出良好的性能。

YAMAURA 等[36]通过电泳沉积技术(EDP)合成了 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$，研究了其在 $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ 质子导体电解质上的过电位。单从氧离子电导率判断，$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$、$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$、$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ 的氧离子电导率依次增大，随着氧离子电导率的增加，能够增加质子氧离子的接触几率，从而加快反应的进行，电极过电位也应逐渐减小。然而 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ 的热膨胀系数远高于电解质材料，约 23×10^{-6} K^{-1}，易造成电极剥落的现象。因此与 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$、$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ 相比，$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 在 SOFC 中显示出更低的阴极过电位，综合性能较好。$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)是 $BaFeO_{3-\delta}$ 基钙钛矿材料[37]，具有较好的离子−电子混合导电性，其离子导电率为 0.25 S/cm，电子导电性为 40 S/cm，低于一般阴极材料。BSCF 具有较高的表面氧交换系数，550 ℃的氧交换系数为 2×10^{-4} cm/S[38]。单相的 BSCF 在 600 ℃下极化电阻为 0.099 Ω·cm^2，其性能远远高于其他钙钛矿材料在同等温度下的性能。但随着操作温度的降低 BSCF 依然显示出氧离子扩散和表面交换动力学不足的问题。后续研究中人们将 BSCF 和电解质材料复合，提高阴极的催化活性和稳定性。

尽管由于 Co 的高氧还原能力，能够提高阴极材料的电子电导率，但 Co 元素价格昂贵，易挥发，易还原，性能不稳定，会导致所制备单电池的结构稳定性降低；Co 基钙钛矿材料($20\times10^{-6}K^{-1}$)的热膨胀系数(TEC)明显高于质子导体电解质(10.1×10^{-6} K^{-1})，热匹配差，容易导致阴极脱落。因此，H-SOFC 中低钴含量或无钴阴极材料的研发工作得到了越来越多的重视。

近年来的研究发现，在钙钛矿结构材料中使用过渡族金属元素(Fe，Cu，Ni 和 Mn 等)替换 B 位上的 Co 元素，可以很好地解决 Co 基钙钛矿阴极材料所存在问题。目前，在所有用于 H-SOFC 的无钴阴极材料中，Fe 基钙钛矿材料由于其电导率高、成本低、热膨胀系数低以及稳定性好而最具吸引力。$BaFeO_{3-\delta}$ 基钙钛矿具有优异的氧离子传导性，但是 A 位阳离子 Ba^{2+} 与 B 位阳离子 Fe^{3+} 半径相差较大，无法形成理想立方钙钛矿，研究表明掺杂既可以解决材料稳定性的问题，又可以有效地提高材料的导电性能[39]。通过在 $BaFeO_{3-\delta}$ 的 A 位和 B 位掺入一定比例的 La^{3+}，Sm^{3+}，Gd^{3+}，Zr^{4+}和 Ce^{4+}等离子可以使其结构在高温状态下稳定[40]。

ZHANG 等[41]采用柠檬酸−硝酸盐工艺制备了一系列无钴钙钛矿型材料 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}NixO_{3-\delta}$ ($0\leqslant x\leqslant0.15$)作为阴极的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)。其中 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$(LSFN10)在 400 ℃时电导率达到最高，大约 160 S/cm。用简单的旋涂工艺制备了基于 LSFN10 阴极、$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质膜和 Ni-$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 阳极基底的单 IT-SOFC，如图 7 所示，测得电池的最大功率密度为 700 ℃、650 ℃、600 ℃时分别为 405 mW/cm^2、238 mW/cm^2、140 mW/cm^2。因此可以说明，LSFN10 是一种很有前途的质子导电 IT-SOFC 阴极材料。尽管采用 Fe 部分掺杂取代 Co 能一定程度上提高阴极材料的稳定性，但同时也带来极化电

阻增加的问题；而 B 位高价离子(如 Zr^{4+}和 Nb^{4+})掺杂能在不大幅度损失输运性能的前提下增加阴极材料立方结构的稳定性。

ZHANG 等[42]采用 $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ 为阳极，$BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$为电解质，无 Co 的 $BaCe_{0.4}Sm_{0.2}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$(BCSF)为阴极，发现 BCSF 在湿空气中同时表现出质子、氧离子和电子传导，将 TPB 扩展到整个阴极，带有 BCSF 阴极的阳极支撑电池的功率密度在 750 ℃、710 ℃、650 ℃下分别为 194 mW/cm^2、169.2 mW/cm^2、137.1 mW/cm^2，这表明 BCSF 对阴极反应具有优异的催化活性。

2) 离子−电子−质子三相导体(TCO)

通过掺杂可变价元素来改性 $BaCeO_3$ 和 $BaZrO_3$ 等质子导体可得到所谓的“氧离子−电子−质子混合导体”，如 $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(BCFZY)[43]、$NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{1.5}O_{5-\delta}$(NBSCF)[44]，$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$(LNCO)[45]和 $BaFe_{0.5}Sn_{0.2}Bi_{0.3}O_{3-\delta}$(BFSBi)[46]，TCO 阴极有效地将电化学活性位点从阴极和电解质之间的界面扩大到阴极的整个表面，氧离子和电子可以在整个阴极侧与质子发生电化学反应生成水，极大地促进了电极电化学反应速率。在 600 ℃时，以 NBSCF 为阴极，BZCYYb 为电解质，NiO-BZCYYb 为阳极的 SOFC 的最大功率密度为 690 mW/cm^2[44]，然而在 650 ℃时以 $BaPr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$ 为阴极，SOFC 的电解质和阳极相同，最大功率密度仅仅 435 mW/cm^2[47]。通过对比可知 $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$

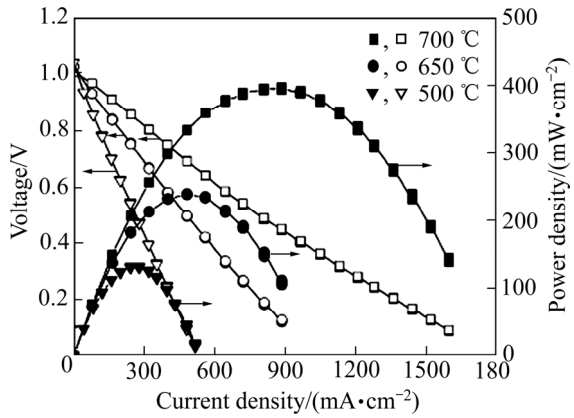

图 7　不同温度下 Ni-$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$|$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$| LSFN10 电池测量的电流−电压特性和相应的功率密度[41]

Fig. 7　Current-voltage characteristics and corresponding power density measured by Ni-$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$|$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}$-$Y_{0.2}O_{3-\delta}$|LSFN10 battery at different temperatures[41]

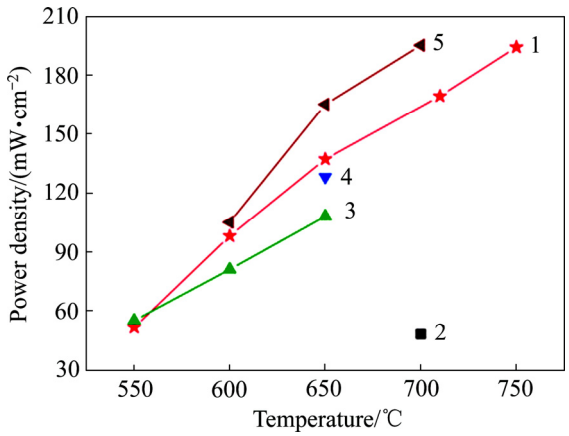

图 8　比较不同温度下的功率密度[42]

Fig. 8　Comparison of the power density of H-SOFC with different cathodes[42]: 1—This work; 2—Pt| $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (1 mm)|50%$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-50%$BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$; 3—Ni-$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$|Ni-$BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(functional layer)|$BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(20 μm)|50%$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-50%$BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$; 4—Ni-$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$|Ni-$BaZr_{0.8}$-$Pr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$(functional layer)|$BaZr_{0.8}Pr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (20 μm)|50%$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-50%$BaZr_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$; 5—Ni-$BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$|$BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$d(70 μm)|80%$Sm_{0.5}$-$Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$-20% $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$

(NBSCF)材料作为 H-SOFC 的阴极时，与质子导体电解质有很好的相容性。TCO 类阴极从目前看来是最有应用前景的阴极材料类型，但是迄今为止可供选择的具有三相传导性质的阴极材料仍然较少，还需继续寻找合适的 H-SOFC 阴极材料。

2.3.2　复合阴极

一般是指离子−电子导体(MIEC)阴极与质子导体电解质的复合材料。人们发现在电子—离子混合导体内加入高离子电导的电解质材料如 SDC、GDC、YSZ 等第二相材料，可以拓展氧还原反应的活性区域，增加了氧还原反应活性位，进而提高电化学性能[48]。如 $PrBaCo_2O_{5+\delta}$-SDC[49]、LaBaCoFe-SDC[50]、LSCF-YSZ[51]、$Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-\delta}$-SDC[52]等复合阴极都表现出了比较好的电化学性能。WANG 等[53, 55]制备了 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF)-30% SDC(质量分数)复合阴极，600 ℃时，BSCF-30%SDC(质量分数)复合阴极在 SDC 电解质上的极化阻抗 R_P 值为 0.064 Ω/cm^2，相比于单相 BSCF 在同温度下的 R_p 值 0.099 Ω/cm^2，降低了 36%。极化

阻抗 R_P 的明显降低归因于超细 SDC 电解质粉体的复合增加了 BSCF 阴极的表面积，增大了氧催化活性区域，改善了阴极的催化活性。SUN 等[56]研究了以 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ (BZCY)为电解质，钙钛矿氧化物 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ 和 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$(SDC)为复合阴极制成的单电池，其功率密度峰值在 750 ℃和 700 ℃时分别高达 792 mW/cm^2 和 696 mW/cm^2。YANG 等[57]报道的 SSC-BZCY 复合阴极表现出非常优异的性能，在 700 ℃时，以 BZCY 为电解质、Ni-BZCY 为阳极的单电池的最大功率密度可以达到 725 mW/cm^2，极化电阻大约为 0.060 Ω·cm^2。YANG 等认为 SSC 和 BCZY 之间相互作用形成了少量第二相，即 $BaCoO_3$(氧离子−电子−混合导体)和 $Sm_2Zr_2O_7$(质子导体)，有利于提高阴极的催化氧还原能力。他们同时也指出，因为 $Sm_2Zr_2O_7$ 的电导率要比 BZCY 的电导率低大约两个数量级，大量低导电相 $Sm_2Zr_2O_7$ 的形成则会降低阴极的电性能。

为了更好地比较不同的阴极性能，将文中出现的一些阴极的性能列在下面的表 4 中。

由表 4 可知质子传导型 SOFC 的发展趋势，阴

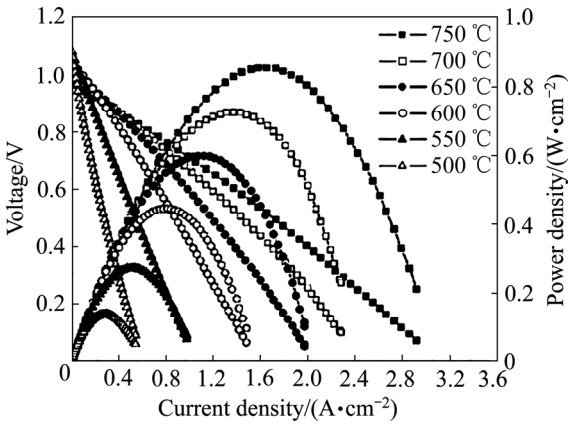

图 9 SSC-BZCY| BZCY|Ni-BZCY 电池在不同温度下的功率[57]

Fig. 9 Power of SSC-BZCY| BZCY|Ni-BZCY at different temperatures[57]

表 4 中低温质子传导型 SOFC 中典型阴极的性能对比

Table 4 Performance comparison of typical cathodes in medium and low temperature proton conduction SOFC

Electrolyte	Cathode	Temperature/℃	Peak power density/(mW·cm^{-2})	R_p/Ω	Ref.
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	BSCF	700	45	−	[58]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	SSC-SDC	700	170	0.28	[59]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	LSCF-BCYb	600	110	0.56	[60]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	PBC-BZPY	700	254	0.073	[61]
$BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$	$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$	650	535	0.61	[62]
BaCe0.9Y0.1$O_{3-\delta}$	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	700	500	0.02	[63]
BaCe0.9Y0.1$O_{3-\delta}$	Sm0.5Sr0.5$CoO_{3-\delta}$	700	295	−	[64]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	700	486	0.1	[65]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-BZCY	700	418	0.1	[33]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$-SDC	700	696	0.12	[56]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$-SDC	650	542	0.074	[66]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$-SDC	700	362	0.174	[67]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}$ $O_{3-\delta}$	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$	700	405	0.14	[41]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	$SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$	700	428	0.154	[68]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	$PrBaCo_2O_{5+\delta}$	700	490	0.373	[69]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	$Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$-SDC	700	505	0.138	[70]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	$Ni_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$-SDC	700	204	0.683	[71]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	$BaPr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$	700	552	0.09	[47]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	LSCF-BZCYY	700	1020	−	[9]
$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$	LSCF-BZCYY	700	416	0.05	[72]
Ni-YSZ /Ni-BZCYYb	BZCYYb-$La_{0.6}Sr0.4Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	700	285	0.03	[73]
LCO/BZCYYb	NiO-BZCYYb	700	975	−	[74]

极逐渐发展为复合阴极，电解质则以 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ 为主，阳极则多为 NiO 和质子传导电解质材料以一定比例复合而成的材料。从图 10 可以看出，电池的性能仍旧受温度的影响较大，质子传导固体氧化物燃料电池的功率在 500~600 mW/cm^2 附近呈现一个集中的状态。在 700 ℃中温功率波动较大，性能好的电池功率密度可以达到 1020 mW/cm^2，但是也有不少性能较差的数据，在 650 ℃附近时，电池的功率密度较为稳定，功率在 500 mW/cm^2 上下集中，随着温度降低到 600 ℃，电池的性能呈直线式下降，无法投入实际生产使用。因此，如何开发出能在中低温下性能稳定、功率密度高的质子传导型固体氧化物燃料电池迫在眉睫。

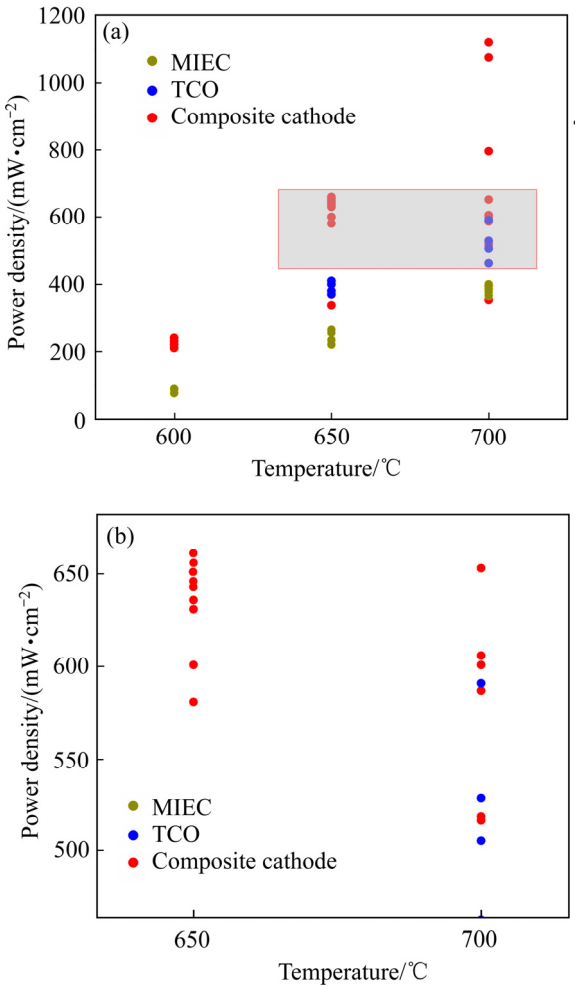

图 10　近年来三种不同阴极的质子传导型电池在不同温度下的功率密度比较，650~700 ℃的一些数据放大图

Fig. 10　Comparison of battery performance in recent years; (a) Power of proton conducting cells with three different cathodes at different temperatures; (b) 650−700 ℃ data enlarged view

3　结语

H-SOFC 的起步较晚，制备技术远没有 O-SOFC 成熟。H-SOFC 目前还处于研究的初级阶段，仍然存在大量的问题亟待解决，远远不能满足商业化应用的要求。但是 H-SOFC 已经展现出其独特的优势，可以在中低温下进行稳定工作且输出性能更高。针对现有的 H-SOFC 的存在的问题，接下来还有大量的研究工作要做，需要将研究重点集中于以下几个方面：1) 质子导体基 SOFC 中的电极反应动力学具有其自身属性，详细研究质子导体基 SOFC 阴极和阳极中的氧还原反应动力学，对阴极和阳极工作机制形成准确的认知，为设计高性能的电极材料奠定理论基础；2) 利用两相或多相材料的性能优势，解决制约单一电解质在实际应用中的短板问题，并且研究不同类型电解质的导电机理研究，有效提高电解质的电导率和稳定性；3) 深入研究各种因素对于电池性能衰减的影响，准确地反映在实际工作环境中的 SOFC 性能劣化，为提高电池功率做好理论依据

REFERENCES

[1] 孙海滨, 郭学, 张振昊, 等. 中温固体氧化物燃料电池电解质研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39(6): 403−416.
SUN Hai-bin, GUO Xue, ZHANG Zhen-hao, et al. Research progress on electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Advanced Ceramics, 2018, 39(6): 403−416.

[2] TAN P, LIU M L, SHAO Z P, et al. Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for nonaqueous lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(13): 1602674.

[3] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001, 414(6861): 345−352.

[4] 黄建兵, 杨立寨, 彭冉冉, 等. 新型低温固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 太阳能学报, 2005, 26(1): 134−140.
HUANG Jian-bing, YANG Li-zhai, PENG Ran-ran, et al. Recent research and development on innovative low temperature solid oxide fuel cells[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2005, 26(1): 134−140.

[5] KREUER K D. Proton-conducting oxides[J]. Annual Review

of Materials Research, 2003, 33(1): 333−359.

[6] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 质子导体基固体氧化物燃料电池的新认识[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 83−92.
CAO Jia-feng, JI Yue-xia, SHAO Zong-ping. New insights into the proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(1): 83−92.

[7] 程继贵, 邓莉萍, 夏永红, 等. 固体氧化物燃料电池Ni/SDC 阳极材料的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1324−1328.
CHENG Ji-gui, DENG Li-ping, XIA Yong-hong, et al. Preparation and characterization of Ni/SDC for SOFC anodes by buffer-solution method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1324−1328.

[8] ESSOUMHI A, TAILLADES G, TAILLADES-JACQUIN M, et al. Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 2155−2159.

[9] RAINWATER B H, LIU M F, LIU M L. A more efficient anode microstructure for SOFCs based on proton conductors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(23): 18342−18348.

[10] CHEVALLIER L, ZUNIC M, ESPOSITO V, et al. A wet-chemical route for the preparation of Ni-$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ cermet anodes for IT-SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2009, 180(9/10): 715−720.

[11] SHI N, SU F, HUAN D M, et al. Performance and DRT analysis of P-SOFCs fabricated using new phase inversion combined tape casting technology[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37): 19664−19671.

[12] ZHANG X L, QIU Y E, JIN F, et al. A highly active anode functional layer for solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 654−659.

[13] PERRY MURRAY E, SEVER M J, BARNETT S A. Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O_3-(Ce,Gd)O_3 composite cathodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 27−34.

[14] XIA C R, RAUCH W, CHEN F L, et al. $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low-temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2002, 149(1/2): 11−19.

[15] 顾庆文, 王小连, 丁岩芝, 等. 用于固体氧化物燃料电池的Zn掺杂$BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$质子导体电解质的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(12): 1828−1834.
GU Qing-wen, WANG Xiao-lian, DING Yan-zhi, LIN Bin, CHEN Yong-hong. Preparation and properties of Zn doped $BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ proton-conducting used for solid electrolytes oxide fuel cells[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(12): 1828−1834.

[16] 杨学宾, 戴 磊, 周会珠, 等. 新型质子导体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(5): 15−18.
YANG Xue-bin, DAI Lei, ZHOU Hui-zhu, WANG Ling. Progress on new type of protonic conductors[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(5): 15−18.

[17] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(44): 23988−24013.

[18] WU J, DAVIES R A, ISLAM M S, HAILE S M. Atomistic study of doped $BaCeO_3$: Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(4): 846−851.

[19] WU J, LI L P, ESPINOSA W T P, HAILE S M. Defect chemistry and transport properties of $Ba_xCe_{0.85}M_{0.15}O_{3-\delta}$[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19: 2366−2376.

[20] ZUO C D, DORRIS S E, BALACHANDRAN U, et al. Effect of Zr-doping on the chemical stability and hydrogen permeation of the Ni-$BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}$ mixed protonic-electronic conductor[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(19): 4647−4650.

[21] RYU K H, HAILE S M. Chemical stability and proton conductivity of doped $BaCeO_3$-$BaZrO_3$ solid solutions[J]. Solid State Ionics, 1999, 125(1/2/3/4): 355−367.

[22] XIE K, YAN R Q, LIU X Q. The chemical stability and conductivity of $BaCe_{0.9-x}Y_xSn_{0.1}O_{3-\delta}$ solid proton conductor for SOFC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 479(1/2): L36−L39.

[23] XIE K, YAN R Q, CHEN X R, et al. A stable and easily sintering $BaCeO_3$-based proton-conductive electrolyte[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473(1/2): 323−329.

[24] MATSUMOTO H, KAWASAKI Y, ITO N, et al Relation between electrical conductivity and chemical stability of $BaCeO_3$-based proton conductors with different trivalent dopants[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(4): B77-B82.

[25] PARK J S, LEE J H, LEE H W, et al. Low temperature sintering of $BaZrO_3$-based proton conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(3/4): 163−167.

[26] SUN W P, ZHU Z W, SHI Z, et al. Chemically stable and easily sintered high-temperature proton conductor $BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2013, 229: 95−101.

[27] YAMAZAKI Y, HERNANDEZ-SANCHEZ R, HAILE S M.

High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped Barium zirconate[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(13): 2755−2762.

[28] ZUO C, ZHA S, LIU M, et al. $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Advanced Materials, 2006, 18(24): 3318−3320.

[29] YANG L, WANG S, BLINN K, et al. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$[J]. Science, 2009, 326(5949): 126−129.

[30] 戴学刚. 固体氧化物燃料电池材料的发展前景[J].中国有色金属学报, 1998，9(S2): 1−4.
DAI Xue-gang. Development prospect of solid oxide fuel cell materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 9(S2): 1−4.

[31] ZHOU W, SHAO Z P, RAN R, et al. Functional nano-composite oxides synthesized by environmental-friendly auto-combustion within a micro-bioreactor[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(8/9): 2248−2259.

[32] YOKOKAWA H. Understanding materials compatibility[J]. Annual Review of Materials Research, 2003,33(1): 581−610.

[33] LIN B, DING H P, DONG Y C, et al Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$-$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ composite cathode[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186(1): 58−61.

[34] SUN W P, YAN L T, LIN B, et al. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ composite cathode[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(10): 3155−3158.

[35] CHEN K F, LI N, AI N, et al. Polarization-induced interface and Sr segregation of *in situ* assembled $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}$-$Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ electrodes on Y_2O_3-ZrO_2 electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31729−31737.

[36] ASAMOTO M, MIYAKE S, YONEI Y, YAMAURA H, YAHIRO H. Electrochemical performances of proton-conducting SOFC with La-Sr-Fe-O cathode fabricated by electrophoretic deposition techniques[J]. Electrochemistry, 2009, 77(2): 143−145.

[37] JUN A, YOO S, GWON O H, SHIN J, KIM G. Thermodynamic and electrical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 372−376.

[38] BUCHER E, EGGER A, RIED P, et al. Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3-\Delta$[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(21/22/23/24/25/26): 1032−1035.

[39] WANG J, SACCOCCIO M, CHEN D J, et al. The effect of A-site and B-site substitution on $BaFeO_{3-\delta}$: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 511−518.

[40] YANG Z J, DING Z L, XIAO J, et al. A novel cobalt-free layered perovskite-type $GdBaFeNiO_{5+\delta}$ cathode material for proton-conducting intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2012, 220: 15−19.

[41] ZHANG F, YANG Z, WANG H, et al. Performance of cobalt-free $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Fuel Cells, 2012, 12(5): 749−753.

[42] ZHANG C J, ZHAO H L. A novel cobalt-free cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(35): 18387.

[43] DUAN C C, HOOK D, CHEN Y C, et al. Zr and Y co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 ℃[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(1): 176−182.

[44] KIM J, SENGODAN S, KWON G, DING D, SHIN J, LIU M L, KIM G. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. ChemSusChem, 2014, 7(10): 2811−2815.

[45] FAN L D, SU P C. Layer-structured $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$: A new triple ($H^+/O^{2-}/e^-$) conducting cathode for low temperature proton conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306: 369−377.

[46] XIA Y P, JIN Z Z, WANG H Q, et al. A novel cobalt-free cathode with triple-conduction for proton-conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(27): 16136−16148.

[47] WANG Z H, LIU M F, SUN W P, et al. A mixed-conducting $BaPr_{0.8}In_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 27: 19−21.

[48] WANG Z T, YE Z P, ZHANG Y, et al. Fluorite-doped $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ polycrystalline electrolytes with extraordinarily enhanced oxide ionic conductivities controlled by depletion degree of oxygen vacancies at grain boundaries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 480: 229118.

[49] ZHU C J, LIU X M, YI C S, et al. High-performance $PrBaCo_2O_{5+\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3504−3507.

[50] ZHOU Q J, WANG W, WEI T, et al. $LaBaCuFeO_{5+\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ as composite cathode for solid oxide fuel cells[J]. Ceramics International, 2012, 38(2): 1529−1532.

[51] CHEN J, LIANG F L, YAN D, et al. Performance of large-scale anode-supported solid oxide fuel cells with impregnated $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$+$Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 composite cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(16): 5201−5205.

[52] ZHANG X G, ROBERTSON M, YICK S, et al. $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$+$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite cathode for cermet supported thin $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ electrolyte SOFC operating below 600 ℃[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1211−1216.

[53] WANG F, NAKAMURA T, YASHIRO K, et al. The crystal structure, oxygen nonstoichiometry and chemical stability of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(16): 7307−7314.

[54] WANG F, NAKAMURA T, YASHIRO K, et al. Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions[J]. Solid State Ionics, 2014, 262: 719−723.

[55] WANG H H, WANG R, LIANG D T, et al. Experimental and modeling studies on $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1/2): 405−415.

[56] SUN W P, SHI Z, FANG S M, et al. A high performance $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$-based solid oxide fuel cell with a cobalt-free $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ composite cathode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15): 7925−7929.

[57] YANG L, ZUO C D, WANG S Z, et al. A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors[J]. Advanced Materials, 2008, 20(17): 3280−3283.

[58] GUO Y M, LIN Y, RAN R, et al. Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting $BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.0\leqslant y\leqslant 0.8$) for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2): 400−407.

[59] SUN W P, YAN L T, SHI Z, et al. Fabrication and performance of a proton-conducting solid oxide fuel cell based on a thin $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte membrane[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(15): 4727−4730.

[60] PERGOLESI D, FABBRI E, TRAVERSA E. Chemically stable anode-supported solid oxide fuel cells based on Y-doped Barium zirconate thin films having improved performance[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(7): 977−980.

[61] BI L, FABBRI E, SUN Z Q, TRAVERSA E. A novel ionic diffusion strategy to fabricate high-performance anode-supported solid oxidefuel cells (SOFCs) with proton-conducting Y-doped $BaZrO_3$films[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4(2): 409−412.

[62] BI L, ZHANG S Q, FANG S M, et al. Preparation of an extremely dense $BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$ thin membrane based on an *in situ* reaction[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(7): 1005−1007.

[63] LIN Y, RAN R, ZHENG Y, et al. Evaluation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(1): 15−22.

[64] DING H P, XUE X J, LIU X Q, et al. High performance protonic ceramic membrane fuel cells (PCMFCs) with $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ perovskite cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1/2): 233−235.

[65] MATSUMOTO H, NOMURA I, OKADA S, et al. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on Barium cerate[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27/28/29/30/31/32): 1486−1489

[66] SUN W P, FANG S M, YAN L T, et al. Proton-blocking composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(11): B1432−B1438.

[67] DING Y Z, CHEN Y H, LU X Y, et al. Preparation and characterization of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$-$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ compose cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(12): 9830−9835.

[68] LING Y H, ZHANG X Z, WANG S L, et al. A cobalt-free $SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$ cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with stable $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(20): 7042−7045.

[69] DING H P, XIE Y Y, XUE X J. Electrochemical performance of $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2602−2607.

[70] LING Y H, YU J, LIN B, et al Q. A cobalt-free $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(5): 2631−2634.

[71] LING Y H, YAO X H, ZHANG X Z, et al. Development of a novel type of composite cathode material for proton-

conducting solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5940−5945.

[72] HANIFI A R, SANDHU N K, ETSELL T H, et al Fabrication and characterization of a tubular ceramic fuel cell based on $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 264−269.

[73] HANIFI A R, SANDHU N K, ETSELL T H, et al. Development of a novel proton conducting fuel cell based on a Ni-YSZ support[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(11): 4983−4987.

[74] LI W, GUAN B, MA L, et al. Synergistic coupling of proton conductors $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ and $La_2Ce_2O_7$ to create chemical stable, interface active electrolyte for steam electrolysis cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(20): 18323−18330.

Research progress of proton-conducting solid oxide fuel cell materials and electrochemical performance

CHEN Li[1], ZHANG Qi-fei[1] , WANG Li-jun[1], HOU Yun-ting[2], LIU Shi-yuan[1], CHOU Kuo-chih[2]

(1. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) is a clean energy conversion device that can directly convert chemical energy into electrical energy. According to the difference in ions conducted by the electrolyte material, the electrolyte can be divided into an oxygen ion conductor type and a proton conductor type. Therefore, SOFC can be divided into two types: oxygen ion conductor SOFC (O-SOFC) and proton conductor SOFC (H-SOFC). The traditional high-temperature O-SOFC has been developed for many years, the preparation technology is mature, and the performance is superior at high temperatures. However, as the battery working conditions develop towards medium and low temperatures, the proton conduction solid oxide fuel cell (H-SOFC) has a lower operating temperature, a smaller activation energy value and a higher battery efficiency, which has attracted wide attention and development of researchers. This article mainly introduced the structure and working principle of proton conduction solid oxide fuel cell, and on this basis, focused on analyzing the materials of proton conduction fuel cell in recent years, including single-phase cathode, composite cathode, solid solution electrolyte formed by $BaCeO_3$ and $BaZrO_3$;The main research direction and development trend of anode modification and performance optimization. The problems of the current few types of anodes and electrolytes and the low catalytic activity of the cathodes were analyzed.

Key words: solid oxide fuel cell; proton conductivity type; cathode; medium and low temperature

Foundation item: Project(2192033) supported by the Beijing Natural Science Foundation; Project(FRF-TP-19-004C1) supported by Basic operating expenses for central scientific research

Received date: 2021-09-30; **Accepted date:** 2021-11-02

Corresponding author: WANG Li-jun; Tel: +86-15210906865; E-mail: lijunwang@ustb.edu.cn

(编辑　龙怀中)