

中温固体氧化物燃料电池钴基钙钛矿阴极材料研究进展

张洁^{1,2,3*}, 葛静静¹, 刘雯菲¹, 王楚悦¹, 李贵方¹, 宋贤焱¹, 程建睿¹

¹郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

²郑州大学物理学院微电子学院, 河南 郑州

³郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2024年12月20日; 录用日期: 2025年1月13日; 发布日期: 2025年1月21日

摘要

钴基钙钛矿阴极材料因其在结构稳定性、离子电导性和电催化活性方面的卓越表现, 成为中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)领域的研究热点。该类材料在测试温区内展现出高电导率和功率密度, 然而, 其较高的热膨胀系数(TEC)与电解质材料不匹配的问题限制了其应用。为解决这一问题, 研究者们采取了掺杂改性和制备复合阴极两种方法。通过掺杂Nb、Ce、Cu等元素, 有效降低了钴基钙钛矿阴极的热膨胀系数, 同时保持了良好的电学性能。制备复合阴极则通过增大阴极三相界面的长度和提高催化活性, 改善了热化学匹配性, 降低了极化阻抗, 提高了功率密度。本文综述了钴基钙钛矿和双钙钛矿阴极材料的研究进展, 包括化学兼容性、热膨胀性能和电学性能等方面的表现, 并提出了进一步优化掺杂元素和比例、制备高质量复合阴极材料等研究方向, 以期提高钴基钙钛矿阴极材料的性能和SOFC的长期稳定性。未来, 钴基钙钛矿阴极材料有望在SOFC领域发挥更加重要的作用。

关键词

固体氧化物燃料电池, 阴极材料, 钙钛矿阴极, 热膨胀系数

Research Progress of Cobalt Based Perovskite Cathode Materials for Mesothermal Solid Oxide Fuel Cells

Jie Zhang^{1,2,3*}, Jingjing Ge¹, Wenfei Liu¹, Chuyue Wang¹, Guifang Li¹, Xianyi Song¹, Jianrui Cheng¹

¹College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

²School of Physics School of Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

*通讯作者。

文章引用: 张洁, 葛静静, 刘雯菲, 王楚悦, 李贵方, 宋贤焱, 程建睿. 中温固体氧化物燃料电池钴基钙钛矿阴极材料研究进展[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(1): 38-47. DOI: 10.12677/amc.2025.131006

Abstract

Cobalt-based perovskite cathode materials have emerged as a research hotspot in the field of intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) due to their exceptional structural stability, ionic conductivity, and electrocatalytic activity. These materials exhibit high conductivity and power density within the tested temperature range. However, their application is limited by the mismatch between their high thermal expansion coefficient (TEC) and that of electrolyte materials. To address this issue, researchers have adopted two approaches: doping modification and the preparation of composite cathodes. By doping with elements such as Nb, Ce, Cu, and others, the TEC of cobalt-based perovskite cathodes has been effectively reduced while maintaining good electrical properties. The preparation of composite cathodes improves thermochemical compatibility, reduces polarization impedance, and enhances power density by increasing the length of the cathode triple-phase boundary and improving catalytic activity. This paper reviews the research progress of cobalt-based perovskite and double perovskite cathode materials, including their chemical compatibility, thermal expansion properties, and electrical performance. It also proposes research directions for further optimizing doping elements and proportions, as well as preparing high-quality composite cathode materials, aiming to improve the performance of cobalt-based perovskite cathode materials and the long-term stability of SOFCs. In the future, cobalt-based perovskite cathode materials are expected to play a more significant role in the field of SOFCs.

Keywords

Solid Oxide Fuel Cell, Cathode Materials, Perovskite Cathode, Thermal Expansion Coefficient (TEC)

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种高效、环保的能源转换装置,近年来受到了广泛关注。特别是中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC) [1]-[10]的发展,通过降低操作温度,不仅有效减少了材料的制作和使用成本,提高了电池的长期稳定性,还使得热电联供成为可能,进一步提升了发电效率和应用范围。然而,中温化也带来了诸如增加电池过电位和阴极极化损失等问题[4],这对阴极材料的性能提出了更高的要求。

阴极材料作为 SOFC 的关键组件,其性能直接决定了电池的整体表现。传统的贵金属阴极和金属陶瓷阴极因成本高昂、性能限制等因素,已逐渐被钙钛矿阴极和双钙钛矿阴极所取代。钙钛矿型材料 ABO_3 因其结构稳定、离子导电性和电催化活性优异,成为了 SOFC 阴极材料的优选[6]。特别是含 Co 的钙钛矿氧化物,因其更易被还原的特性,更是展现出了卓越的催化性能。近年来,含 Co 离子和电子导电型的新型混合阴极材料已成为 SOFC 低温研究领域的热点。

钴基钙钛矿阴极材料的研究已取得了显著进展。无论是钙钛矿阴极[11]-[21]还是双钙钛矿阴极[8] [10] [22]-[28],在测试温区内均展现出了较高的电导率和功率密度。然而,钴基钙钛矿阴极材料也存在一些问

题,其中最主要的是热膨胀系数(TEC)与电解质材料不匹配的问题。这种不匹配可能导致电池在工作过程中发生脱离分层,从而影响电池的稳定性 and 使用寿命。

为了解决这一问题,研究者们采取了多种方法。一方面,通过掺杂改性[8] [11]-[14] [22] [23]来降低钴基钙钛矿阴极的热膨胀系数。通过掺杂 Nb、Ce、Cu 等元素,有效降低阴极材料的热膨胀系数,同时保持了良好的电学性能。另一方面,制备复合阴极[11][18][20][29]-[32]也是一种有效的方法。通过将电解质材料按照一定比例添加到阴极材料中,不仅可以增大阴极三相界面的长度,提高催化活性,还可以使阴极的热膨胀系数更接近电解质材料,从而改善热化学匹配性。复合阴极在测试温区内表现出了较低的极化阻抗和较高的功率密度。

因此,本文旨在通过综述钴基钙钛矿阴极材料的研究进展及提高其性能的方法,以期在实验上制备出性能优异的钙钛矿阴极提供一定的指导。

2. 钴基钙钛矿阴极性能

2.1. 化学兼容性

钴基钙钛矿阴极材料在高温和氧化还原环境下与电解质、燃料气体等接触界面表现出良好的化学稳定性。这类材料能有效抵抗气氛中的硫、碳等杂质毒化作用,与常用的电解质材料如氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)、LSGM、SDC 等具有良好的化学兼容性,确保了电池在长时间运行过程中的稳定性。

2.2. 热膨胀性能

SOFC 阴极材料与电解质材料的热膨胀系数越接近,就表示 SOFC 的电极与电解质在工作过程中发生剥离现象的可能性越小,保证了电池工作的长期稳定性。钴基钙钛矿阴极材料的 TEC 较高主要因为以下几个方面:温度升高使得 Co 离子还原;温度不同使得 Co 离子不同价态时自旋状态变化;晶体结构中不同离子间产生静电引力,从而导致离子在晶格点阵中作非简谐振动;氧分子从晶格溢出导致氧空穴浓度和点缺陷浓度的变化。为了保证 Co 基钙钛矿阴极和电解质的热膨胀系数匹配,目前都在致力于在不影响其电学性能的基础上降低其膨胀系数,主要有掺杂改性和制备复合阴极两种方法。

2.3. 电学性能

高温性能是判断 SOFC 电极材料的性能好坏的一个重要参数。钙钛矿材料尤其是双钙钛矿型材料都是混合离子导体,可以同时电子和离子进行传导,体现了其作为阴极材料优异的电学性能。

钴基钙钛矿阴极材料在还原气氛下具有优异的电子导电性,有利于提高 SOFC 的功率输出。钴基钙钛矿阴极材料在中温条件下具有较低的电阻值和较好的氧还原反应动力学性能,同时具有较高的电流密度和较小的极化损失。

此外,通过掺杂不同元素,如锶(Sr)、钡(Ba)、镧(La)等,可以调整钴基钙钛矿中 A 位与 B 位的比例,从而优化电子传导性和氧空位浓度。

综上所述,钴基钙钛矿阴极材料在化学兼容性、热膨胀性能和电学性能等方面均表现出色,是中温固体氧化物燃料电池领域极具潜力的阴极材料之一。

3. 钴基钙钛矿阴极材料

3.1. 钙钛矿阴极

和永[12]采用固相反应法分别制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.15; y = 0, 0.05, 0.10$)和 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Co}_{0.85-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01; y = 0, 0.05, 0.1$) 两个系列阴极材料,结果表明样品

$\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在 800°C 时输出功率密度为 567 mW/cm^2 ；样品 $\text{BaBi}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在 800°C 输出功率密度为 642 mW/cm^2 。张雷[11]利用固相反应法制备了 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCSb_x , $x = 0.0\sim 0.8$) 和 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCSb_x , $x = 0.0\sim 0.8$) 两个系列阴极材料。实验结果表明, LSCSb_x ($x = 0.0\sim 0.4$) 的电导率随 La 含量的增加逐渐增大, $\text{LSCSb}_{0.4}$ 样品在 $300^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 范围内的电导率高达 $673\sim 1637\text{ S/cm}$ 。 BSCSb_x 的电导率随 Ba 含量的增加而有所下降。单电池性能随 Ba 含量的增加逐渐升高, 850°C 时, $\text{BSCSb}_{0.6}$ 样品功率密度高达 944 mW/cm^2 , 而且在 700°C 连续运行 20 h 电池性能几乎无衰减。

Zhang [18]等人报道的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCN)氧化物, 以 Ni-SDC 为阳极, 800°C 时电解质支撑的单电池最大功率密度达到 778 mW/cm^2 。Shao [17]等人制备了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 作为中低温阴极材料, SDC 作为电解质在 600°C 测得的功率密度达到 1010 mW/cm^2 , 是一种具有优异性能的中温阴极材料。李舒婷[13]通过 EDTA-柠檬酸联合络合法合成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $x = 0.05$ 和 0.1 时, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 在 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内的电导率分别为 $492\sim 724$ 和 $382\sim 435\text{ S/cm}$, 热膨胀系数分别为 $22.01 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $21.16 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。Yen-Pei Fu 等[14]采用固态反应法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO)和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Ni, Cu}$)阴极粉末, 并组装了单电池, 结果表明 Ni-SDC|SDC|LSCO 单电池在 500°C 、 600°C 和 700°C 时峰值功率密度分别为 387 、 852 和 974 mW/cm^2 ；而 Ni-SDC|SDC|LSCO (Cu)单电池, 在 500°C 、 600°C 和 700°C 时峰值功率密度分别为 284 、 725 和 983 mW/cm^2 。

表 1 列出了不同课题组制备的钙钛矿阴极性能对比, 从表 1 可以看出在测试温区 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 钙钛矿阴极的最大电导率均 $\geq 350\text{ S/cm}$, 其中张雷[11]等制备的 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极电导率最高, 850°C 时达到 1637 S/cm ；钙钛矿阴极的最大功率密度大多数都超过 500 mW/cm^2 , 其中 Shao Z [17]等制备的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极功率密度最高, 600°C 时最大功率密度达到 1010 mW/cm^2 。

Table 1. Comparison of perovskite cathode performance

表 1. 钙钛矿阴极性能对比

阴极材料	极化阻抗 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	最大电导率 (S/cm)	最大功率密度 (mW/cm^2)	温度	备注
$\text{Ba}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$			567	800°C	Ref. [12]
$\text{BaBi}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Co}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$			642	800°C	Ref. [12]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$			944	850°C	Ref. [11]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$			778	800°C	Ref. [18]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.055		1010	600°C	Ref. [17]
$\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	0.05		859	700°C	Ref. [20]
$\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$		492~724		$600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	Ref. [13]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$		382~435		$600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	Ref. [13]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$	0.08~0.022	高于 350	353.3~643.1	$700^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	Ref. [19]
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)			494	600°C	Ref. [21]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	0.1		974	700°C	Ref. [14]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.09		983	700°C	Ref. [14]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$			300	700°C	Ref. [15]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$			492	600°C	Ref. [16]
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$		673~1637		$300^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$	Ref. [11]

3.2. 双钙钛矿阴极

Zhou [24]等通过传统的固相法成功的合成出 $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (SBCO)阴极材料, 发现在 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内 SBCO 的电导率值为 $815\sim 434\text{ S/cm}$, 制备的 Ni-SDC/SDC/SBCO 与 Ni-SDC/SDC/LSGM/SBCO 两个单电池在 800°C 下的最大功率密度分别为 641 mW/cm^2 、 777 mW/cm^2 。张帆[22]在 Co 位等比例(1:1)掺杂 Fe、Mn、Ni、Cu 等四种元素制成 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Mn, Ni, Cu; SBSCCMe)阴极材料, $400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内, 除 Fe 元素的电导率一直在增加, 其他样品的电导率都在减小, 最大值为 180.891 S/cm , 其热膨胀系数为 $16.93 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。Yoo 等人[25]利用 Pechini 法制备了双钙钛矿型氧化物 $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCO, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1.0), 研究阴极材料的性能及最佳掺杂比例。结果表明该阴极材料的电导率随 Sr 比例的增加而升高, $x = 0.5$ 和 0.75 的阴极材料与 GDC 复合后在 600°C 时最大功率密度都大约为 1.0 W/cm^2 。Kim 等人[27]采用固相反应法制备了 $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$)双钙钛矿阴极。研究结果表明 Fe 元素的掺杂可以降低阴极材料的氧损失, 并适当降低材料的热膨胀系数, 以 $\text{NdBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 作为阴极的单电池在 800°C 时的最大功率密度为 600 mW/cm^2 。

Park 等人[26]研究了 Sr 对氧化物的结构和电化学性能的影响。实验结果表明, 随着 Sr 含量的增加, $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1)阴极的电导率增大, 当测试温度为 600°C 时, $x = 0.5$ 和 0.75 的阴极材料功率密度同时达到最大值 1.08 W/cm^2 。修惠丰[8]用 EDTA-溶胶凝胶的方法制备了 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{PBC}_{2-x}\text{C}_x$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)阴极材料, 研究表明掺杂量 $x = 0.3$ 时的 $\text{PBC}_{1.7}\text{C}_{0.3}$ 阴极材料在 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 电导率最高, $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ -SDC 为阳极的单电池最大输出功率密度为 531.92 mW/cm^2 。俞波[23]使用溶胶凝胶法制备出 $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (YBCCO, $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)系列阴极, 结果显示 800°C 时 YBCCO ($x = 0.6$)阴极极化电阻是 $0.041\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 以 YBCCO ($x = 0.6$)为阴极的单电池功率密度达到 644 mW/cm^2 。

表 2 列出了不同课题组制备的双钙钛矿阴极性能对比, 从表 2 可以看出在测试温区 $500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 钙钛矿阴极的极化阻抗大多数都在 $0.1\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下, 其中修惠丰[8]等制备的 $\text{PrBaCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$ 极化阻抗最低, 800°C 时达到 $0.0162\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$; 双钙钛矿阴极的最大功率密度都 $\geq 500\text{ mW/cm}^2$, 其中 Park S 等[26]等制备的 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 和 $\text{PrBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极功率密度最高, 600°C 时最大功率密度达到 1080 mW/cm^2 。

Table 2. Comparison of double perovskite cathode performance
表 2. 双钙钛矿阴极性能对比

阴极材料	极化阻抗 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	最大电导 率(S/cm)	最大功率密度 (mW/cm^2)	温度	备注
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$		$815\sim 434$		$500^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	Ref. [24]
$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoCuO}_{5+\delta}$		≥ 100		$400^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$	Ref. [22]
$\text{SmBa}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.028		561.4	800°C	Ref. [28]
$\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.112		约为 1000	600°C	Ref. [25]
$\text{NdBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.116		约为 1000	600°C	Ref. [25]
$\text{NdBaCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$			600	800°C	Ref. [27]
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.073		1080	600°C	Ref. [26]
$\text{PrBa}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.076		1080	600°C	Ref. [26]
$\text{PrBaCo}_{1.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$	0.0162		531.92	800°C	Ref. [8]
$\text{PrBaCo}_{1.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{5+\delta}$	0.03		510.37	800°C	Ref. [8]
$\text{YBaCo}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$	0.041		644	800°C	Ref. [23]

4. 提高钴基钙钛矿阴极材料性能的方法

钴基钙钛矿作为潜在的阴极材料具有优异的性能,然而在工作温区其较高的 TEC 很容易与电解质材料之间发生脱离分层,所以很多研究者致力于在不影响阴极材料电学性能的基础上降低其热膨胀系数,使其与电解质材料的热膨胀系数能够相匹配,从而保证电池的稳定性和使用寿命。目前降低钴基钙钛矿阴极热膨胀系数的方法主要有掺杂改性和制备复合阴极两种。

4.1. 掺杂改性

和永[12]利用固相反应法制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Co}_{0.85-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\sim 0.8$) ($x = 0, 0.1$; $y = 0, 0.05, 0.1$) 系列阴极材料。随着 Nb 元素掺杂含量的提升,所制备阴极材料的 TEC 不断降低,该系列材料在 $30^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 测试范围的平均 TEC 值介于 $20.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $18.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间,表明 Nb 元素的掺杂有效降低了阴极材料的热膨胀系数。李舒婷[13]通过 EDTA-柠檬酸联合络合法合成 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $x = 0.05$ 和 0.1 时, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 在 $30^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内,热膨胀系数分别为 $19.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $15.58 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Ce 元素的加入在一定程度上降低了阴极的热膨胀系数。

Yen-Pei Fu [14]采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO)和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) (LSCO(Cu))阴极,测试表明在 $25^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ LSCO 和 LSCO(Cu)的 TEC 值分别为 $21.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $19.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。因此,通过在 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极的 B 位掺入 Cu 可以有效降低热膨胀系数(TEC)值,增强氧的体扩散能力和电化学性能,并在一定程度上提高电池的功率密度。张雷[11]采用固相反应法制备了 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\sim 0.8$) (LSCSbx)和 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCSbx, $x = 0.0\sim 0.8$)两个系列钙钛矿阴极材料,测试表明 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0\sim 0.4$)的阴极电导率随 La 含量的增加逐渐增大, LSCSbx ($x = 0.0\sim 0.6$)的热膨胀系数(TEC)随 La 元素含量的增加逐渐降低, LSCSb0.6 样品在 $30^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 范围内的 TEC 为 $18.50 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; BSCSbx 的电导率随 Ba 含量的增加而有所下降, BSCSbx ($x = 0.0\sim 0.6$)的 TEC 随 Ba 元素含量的增加逐渐降低, $30^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围 BSCSb0.6 的 TEC 为 $18.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

俞波[23]等使用溶胶(sol-gel)凝胶法制备出固体氧化物燃料电池阴极 $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (YBCCO, $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)系列样品,测试显示 YBCCO 样品在 $30^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 之间,平均热膨胀值为 $17.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}\sim 13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,表明 Cu 元素的替代有效降低了 YBCO 的热膨胀系数。

修惠丰[8]用 EDTA-溶胶凝胶法制备了 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{PBC}_{2-x}\text{C}_x$, $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)和 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{PBC}_{2-x}\text{N}_x$, $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)两个系列阴极材料,测试表明在 $30^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 随着 Cu 掺杂量的增加, $\text{PBC}_{2-x}\text{C}_x$ 阴极的热膨胀系数从 $x = 0.0$ 时的 $23.8336 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 下降到 $x = 0.5$ 时的 $17.4840 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 在 $30^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 随着 Ni 掺杂量的增加, $\text{PBC}_{2-x}\text{N}_x$ 阴极样品的热膨胀系数从 $x = 0.0$ 时的 $23.8336 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 下降到 $x = 0.20$ 时的 $21.5765 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,表明 Cu 和 Ni 的掺杂都能够在不同程度上降低 PBCO 的热膨胀系数。张帆[22]在 Co 位等比例(1:1)掺杂 Fe、Mn、Ni、Cu 等四种元素制成 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoMeO}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$; SBSCCMe)阴极材料,测试表明在 $30^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 温度范围内 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ 的平均热膨胀系数为 $15.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

表 3 列出了不同课题组掺杂对钙钛矿阴极热膨胀系数调控的对比,从表 3 可以看出在测试温区 $30^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$, 元素掺杂都在不同程度上降低了钙钛矿阴极的热膨胀系数,其中张帆[22]等制备的 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoCuO}_{5+\delta}$ 热膨胀系数最低, $30^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 时低至 $15.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。通过掺杂降低钙钛矿阴极的热膨胀系数,从而提高电池的稳定性和使用寿命。

4.2. 复合阴极材料

将电解质材料按照一定比例添加到阴极材料中,将两者进行复合,可以有效地增大阴极三相界面的

长度,同时加大了阴极材料对氧的催化活性点,从而使得阴极对氧的催化活性得到有效地提高。此外,复合阴极的热膨胀系数更接近电解质材料的热膨胀系数,这极大地改善了阴极材料与电解质之间的热化学匹配性,有利于电池的长期稳定性的提升。

Table 3. Comparison of doping regulation on thermal expansion coefficient of cathodes
表 3. 掺杂对阴极的热膨胀系数调控对比

阴极材料	TEC ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	温度	备注
$\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Co}_{0.85-y}\text{Nb}_y\text{O}_{3-\delta}$	20.4~18.6	30℃~1000℃	Ref. [12]
$\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_{3-\delta}$	19.22	30℃~1000℃	Ref. [13]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_{3-\delta}$	15.58	30℃~1000℃	Ref. [13]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$	21.4	700℃	Ref. [14]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	19.8	700℃	Ref. [14]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	18.5	30℃~900℃	Ref. [11]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	18.4	850℃	Ref. [11]
$\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$	17.8~13.4	30℃~850℃	Ref. [23]
$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$	23.8336~17.4840	30℃~800℃	Ref. [8]
$\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$	23.8336~21.5765	30℃~800℃	Ref. [8]
$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{CoCuO}_{5+\delta}$	15.57	30℃~850℃	Ref. [22]

朱成军[29]研究了 PBCO 阴极材料和 SDC 电解质合成的复合阴极材料,发现 SDC 的加入可以明显改善阴极的微观结构。随着 SDC 加入量的改变,复合阴极的电化学性能先降低后升高。交流阻抗谱测试表明在复合 SDC 含量为 30 wt%时电化学性能最佳,PBCO-30SDC 的界面极化电阻仅为 $0.0353 \Omega \cdot \text{cm}^2$,这与纯 PBCO 阴极的界面极化电阻($0.121 \Omega \cdot \text{cm}^2$)相比,下降了约 71%,表明了将阴极材料与电解质材料复合制成复合阴极材料可以有效提升阴极材料的性能。王盛琳[30]使用溶胶凝胶法合成了 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC),将 PBC 阴极与电解质材料 SDC 复合,制备的 PBC-40%SDC 在 850℃时的电导率最低为 108.05 S/cm 。800℃的测试温度下,极化阻抗随复合量先降低后增大,在 PBC-30%SDC 时,阻抗值最低为 $0.027 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

张雷[11]采用物理复合法制备了 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCSb)- $x\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)复合阴极材料,结果表明 LSCSb- x SDC ($x=0\sim 50$)样品的电导率随 SDC 含量的增加而逐渐下降,在 300℃~850℃温度区间 LSCSb- x SDC 五种样品的电导率均大于 100 S/cm ,样品的 TEC 随 SDC 含量的增加逐渐降低,30℃~900℃范围内 LSCSb-50SDC 的 TEC 仅为 $13.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。随 SDC 含量增加 LSCSb- x SDC 样品制备的单电池性能逐渐升高,850℃时单电池的功率密度高达 793 mW/cm^2 ,而且在 700℃连续运行 20 h 性能无衰减。

Leng Y J [31]等人采用固相反应法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 复合阴极,并分别采用 $\text{Ni-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 作为阳极和电解质材料制作单电池,600℃时电池的最大功率密度可以达到 578 mW/cm^2 。Wang K [32]等人在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 中加入了 30 wt.%的 SDC 电解质,制备了 BSCF-SDC 复合阴极。结果表明,所制备的复合阴极在 600℃时界面电阻为 $0.064 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (BSCF 为 $0.099 \Omega \cdot \text{cm}^2$),最大功率密度为 1050 mW/cm^2 ,有效降低了界面电阻,提高了功率密度。Zhang L L [18]等采用固相反应法制备了 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.9}$ (BSCN-GDC)复合阴极材料,GDC 含量为 20%时性能最优,700℃时极化阻抗为 $0.042 \Omega \cdot \text{cm}^2$,800℃时电池最大功率密度为 880 mW/cm^2 。Liyan Chen [20]等开发了一

种 $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN)- $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb)复合阴极, 其平均热膨胀系数值从 30 至 800℃降低至 $15.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。在 700℃下, 具有 BCFN-BCZYYb 阴极的单电池实现了 859 mW/cm^2 的峰值功率密度, 此外在 600℃ 150 mA/cm^2 下稳定运行 100 小时具有良好的耐久性。

表 4 列出了不同课题组制备的复合阴极性能对比, 从表 4 可以看出在测试温区 600℃~800℃钙钛矿复合阴极的极化阻抗大多数都在 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下, 其中王盛琳[30]等制备的 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -50%SDC 极化阻抗最低, 850℃时低至 $0.027 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 双钙钛矿复合阴极的最大功率密度都 $\geq 500 \text{ mW/cm}^2$, 其中 Wang K 等[32]等制备的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -30SDC 复合阴极功率密度最高, 600℃时最大功率密度达到 1050 mW/cm^2 。

Table 4. Comparison of composite cathode performance
表 4. 复合阴极的性能对比

阴极材料	极化阻抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	最大电导率 (S/cm)	最大功率密度 (mW/cm^2)	TEC ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	温度	备注
PBCO-30SDC	0.0353					Ref. [29]
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ -50%SDC	0.027	≥ 108.05			850℃	Ref. [30]
LSCSb-xSDC($x = 0 \sim 50$)		≥ 100	793 (850℃)	13.1	300℃~850℃	Ref. [11]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$			578		600℃	Ref. [31]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -30SDC	0.064		1050		600℃	Ref. [32]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -20GDC	0.042		880		800℃	Ref. [18]
$\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFN)- $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb)			859 (700℃)	15.7	30℃~800℃	Ref. [20]

5. 结论与展望

钴基钙钛矿阴极材料因其在结构稳定性、离子电导性和电催化活性方面的优势而成为研究热点, 同时在测试温区内的高电导率和功率密度使其成为具有很大潜力的 IT-SOFC 阴极材料。同时钴基钙钛矿阴极材料存在的热膨胀系数与电解质材料不匹配等问题成为未来应用的挑战。本文主要综述了钴基钙钛矿和双钙钛矿阴极材料的研究进展并从两个方面分析提高钴基钙钛矿阴极性能的方法:

掺杂改性和制备复合阴极。通过掺杂 Nb、Ce、Cu 等元素, 有效降低了阴极材料的热膨胀系数, 同时保持了良好的电学性能。而通过制备钙钛矿复合阴极, 不仅提高了催化活性, 还改善了热化学匹配性, 降低了极化阻抗, 提高了功率密度。

尽管钴基钙钛矿阴极材料的研究取得了显著成果, 但仍存在许多挑战和未解决的问题。本文提出了进一步优化掺杂元素和比例、制备高质量复合阴极材料等研究方向, 以期进一步提高钴基钙钛矿阴极材料的性能和 SOFC 的长期稳定性。未来, 随着研究的不断深入和技术的不断进步, 相信钴基钙钛矿阴极材料将在 SOFC 领域发挥更加重要的作用。

基金项目

本项目由 2022 河南省自然科学基金 - 项目, 应变诱导的自发极化对二氧化钛表面光催化性能影响机理研究(222300420378), 河南省大学生创新训练计划项目(202412949013), 河南省高等学校重点科研项目(23B140008), 2024 河南省教师教育课程改革研究项目(2024-JSJYZD-027), 郑州师范学院线上一流课程建设项目(XSYLKC221851), 郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCZ2023003)提供经费支持。

参考文献

- [1] 成业. 钙钛矿结构中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 中国民航大学, 2017.
- [2] Nakagawa, N., Sagara, H. and Kato, K. (2001) Catalytic Activity of Ni-YSZ-CeO₂ Anode for the Steam Reforming of Methane in a Direct Internal-Reforming Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **92**, 88-94. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(00\)00508-5](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(00)00508-5)
- [3] 金芳军, 凌意瀚. 钙离子掺杂层状双钙钛矿作为固体氧化燃料电池阴极的性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1773-1782.
- [4] 金芳军. 两类不同双钙钛矿结构中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [5] 王刚. 中温固体氧化物燃料电池钴基钙钛矿阴极材料 BaCaCoFeNbO 的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [6] 李荣荣. La_{1.4}Ca_{0.6}CoMnO_{5+δ} 双钙钛矿中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能与优化[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2017
- [7] 郭天民, 等. 中温固体氧化物燃料电池的高熵双钙钛矿阴极材料: 兼容性与活性研究[J]. 无机材料学, 2023, 38(6): 693-700.
- [8] 修惠丰. 中温固体氧化物燃料电池钴基双钙钛矿阴极材料 PBCM_x (M = Cu, Ni)的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [9] 龙文. 一些无钴和钴基钙钛矿结构中温固体氧化物燃料电池阴极材料的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [10] 熊明文. 中温固体氧化物燃料电池钴基钙钛矿结构阴极材料性能研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2013.
- [11] 张雷. 新型钴基钙钛矿中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- [12] 和永. 掺杂钴基和铁基钙钛矿结构 IT-SOFC 阴极材料制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 中国民航大学, 2021.
- [13] 李舒婷. CeO₂ 掺杂 SrCoO_{3-δ} 基钙钛矿阴极材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
- [14] Fu, Y., Subardi, A., Hsieh, M. and Chang, W. (2016) Electrochemical Properties of La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (M = Mn, Fe, Ni, Cu) Perovskite Cathodes for IT-SOFCs. *Journal of the American Ceramic Society*, **99**, 1345-1352. <https://doi.org/10.1111/jace.14127>
- [15] Adjianto, L., Küngas, R., Bidrawn, F., Gorte, R.J. and Vohs, J.M. (2011) Stability and Performance of Infiltrated La_{0.8}Sr_{0.2}Co_xFe_{1-x}O₃ Electrodes with and without Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} Interlayers. *Journal of Power Sources*, **196**, 5797-5802. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.022>
- [16] Choi, H.J., Bae, K., Jang, D.Y., Kim, J.W. and Shim, J.H. (2015) Performance Degradation of Lanthanum Strontium Cobaltite after Surface Modification. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, F622-F626. <https://doi.org/10.1149/2.0971506jes>
- [17] Shao, Z. and Haile, S.M. (2004) A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells. *Nature*, **431**, 170-173. <https://doi.org/10.1038/nature02863>
- [18] Zhang, L., Long, W., Jin, F. and He, T. (2013) Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Performances of Ba-Doped SrCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} Cathodes for IT-SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 7947-7956. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.107>
- [19] 刘金成. 锶和钼基钙钛矿结构钼酸盐用作中温固体氧化物燃料电池阴极材料的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [20] Chen, L., Jing, J., Lun, P., Zhang, P., Zheng, Z., Wang, H., et al. (2023) Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} Perovskite as Promising Cathode Material for Proton Ceramic Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 39981-39988. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.041>
- [21] Sun, M., Wang, B., Yang, B., Li, P., Yin, K., Ma, L., et al. (2024) Synthesis and Characterization of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} Nanofibers as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **65**, 505-514. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.354>
- [22] 张帆. 固体氧化物燃料电池钴基与无钴基层状钙钛矿阴极材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩

特: 内蒙古科技大学, 2020.

- [23] 俞波. Co 基钙钛矿阴极材料的设计与优化[D]: [硕士学位论文]. 四平: 吉林师范大学, 2015.
- [24] Zhou, Q., He, T. and Ji, Y. (2008) $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ Double-Perovskite Structure Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **185**, 754-758. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.064>
- [25] Yoo, S., Choi, S., Kim, J., Shin, J. and Kim, G. (2013) Investigation of Layered Perovskite Type $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, and 1.0) Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, **100**, 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.041>
- [26] Park, S., Choi, S., Kim, J., Shin, J. and Kim, G. (2012) Strontium Doping Effect on High-Performance $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ as a Cathode Material for IT-SOFCs. *ECS Electrochemistry Letters*, **1**, F29-F32. <https://doi.org/10.1149/2.007205eel>
- [27] Kim, Y.N., Kim, J. and Manthiram, A. (2010) Effect of Fe Substitution on the Structure and Properties of $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ and Gd) Cathodes. *Journal of Power Sources*, **195**, 6411-6419. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.100>
- [28] Song, K.E., Schlegel, H., Kang, H., Choi, W. and Kim, J.H. (2023) Electrochemical Characteristic of Non-Stoichiometric $\text{SmBa}_{0.45}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Layered Perovskite Oxide System for IT-SOFC Cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 17664-17676. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.255>
- [29] 朱成军. 新型钴基钙钛矿阴极材料及在中温固体氧化物燃料电池中的应用[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [30] 王盛琳. 钴基双钙钛矿 SOFC 阴极材料的改性研究[D]: [硕士学位论文]. 荆州: 长江大学, 2022.
- [31] Leng, Y., Chan, S., Jiang, S. and Khor, K. (2004) Low-Temperature SOFC with Thin Film GDC Electrolyte Prepared in Situ by Solid-State Reaction. *Solid State Ionics*, **170**, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.026>
- [32] Wang, K., Ran, R., Zhou, W., Gu, H., Shao, Z. and Ahn, J. (2008) Properties and Performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ Composite Cathode. *Journal of Power Sources*, **179**, 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.051>