

文章编号: 1008-8857(2025)01-0001-09

DOI: 10.13259/j.cnki.eri.2025.01.001

钙钛矿材料在固体氧化物燃料电池 阴极中的应用

梁四凯, 王 凯, 李中青, 王志远

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)因其高效、环保和可再生等优点, 在能源领域受到广泛关注。阴极材料的电催化性能对 SOFC 的性能和稳定性至关重要。钙钛矿材料因其卓越的电化学活性和催化特性, 成为燃料电池领域研究的热点。总结了 SOFC 的基本结构和工作原理, 梳理了钙钛矿阴极材料的结构和物理化学性质, 重点探讨了钙钛矿阴极材料的制备和性能优化策略, 为推动 SOFC 阴极材料的研究和发展提供参考和借鉴。分析表明, 钙钛矿材料在提高 SOFC 性能方面具有可观的潜力, 未来通过优化制备工艺和材料组成, 可以进一步提升其电化学性能和稳定性。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极材料; 钙钛矿; 制备方法; 掺杂; 缺陷

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Application of perovskite in cathode materials of solid oxide fuel cells

LIANG Sikai, WANG Kai, LI Zhongqing, WANG Zhiyuan

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) has garnered increased attention in the energy sector attributable to its high efficiency, environmental friendliness, and renewable characteristics. The electrochemical catalytic characteristics of cathode materials play a pivotal role in determining the performance and stability of SOFC. Perovskite materials have emerged as a focal point in the fuel cell domain owing to their superior electrochemical activity and catalytic properties. An overview of the fundamental structure and operational principles of SOFC is provided. The structural and physicochemical properties of perovskite cathode materials are systematically summarized. Strategies for the preparation and performance optimization of perovskite cathode materials are examined to offer a reference for advancing research and development in SOFC cathode materials.

收稿日期: 2023-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21706159)

第一作者: 梁四凯(1998—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高效制氢技术。E-mail: liang18339426475@163.com

通信作者: 王志远(1983—), 男, 副教授。研究方向: 固体氧化物燃料电池连接板抗氧化涂层技术。

E-mail: wzy_1983@163.com

The findings indicate that perovskite materials hold considerable potential for enhancing SOFC performance, with opportunities to further augment their electrochemical performance and stability through future optimization of preparation processes and material composition.

Keywords: solid oxide fuel cell; cathode material; perovskite; preparation method; doping; defect

随着全球经济的快速发展和人口的不断增长, 能源问题日益凸显。传统的通过化石燃料燃烧获取能源的方式存在污染环境、能源转换效率受限等缺点, 而且化石能源资源正日益枯竭。为更好地应对日渐严峻的环境问题和全球变暖等气候问题, 我国提出了二氧化碳排放争取于 2030 年前达到峰值, 争取 2060 年前实现碳中和的“双碳”目标。

为早日实现“双碳”目标, “坚持清洁低碳导向”成为我国新时代能源政策理念之一^[1]。固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种能够连续将燃料的化学能直接转化为电能的化学电源装置, 其效率不受卡诺循环(整个循环过程包括两个准静态绝热过程和两个准静态等温过程)限制, 被列为 21 世纪改变人类生活的十大应用技术的第六位, 已成为当前燃料电池研究的热点^[2-3]。

在固体氧化物燃料电池运行过程中, 阴极是氧气发生电化学还原反应的场所, 因此阴极材料需能有效地催化氧还原反应(ORR)^[4-5], 是燃料电池的关键组成部分。一般对 SOFC 阴极材料有以下要求^[6-9]: 具有较高的电子电导率(>100 S/cm)和一定的离子电导率、较好的化学及物理稳定性、较高的催化活性、适当的孔隙率, 以及需要与电解质、连接体及封接材料的热膨胀特性相匹配, 且成本低等。

钙钛矿材料由于具有独特的结构特性、高电导率和优良的高温稳定性, 作为 SOFC 阴极材料被广泛应用。同时, 研究者们通过调控钙钛矿材料的结构, 调整制备方法, 以进一步提高其导电性和催化活性。例如, 通过引入掺杂离子、调整晶格结构、制备纳米尺度材料等方法均可以显著提高钙钛矿材料性能。本文从钙钛矿结构、物理化学性质、制备方法和电化学性能改进的角度对钙钛矿阴极材料进行阐述, 重点探讨了其制备方法和电化学性能的改进措施, 以期对固体氧化物

燃料电池钙钛矿阴极材料性能调控方面的研究提供参考。

1 SOFC 基本结构和工作原理

SOFC 基本结构包括阳极、阴极和电解质层, 其原理如图 1 所示^[10]。阳极和阴极均由催化反应材料构成。阳极通常采用金属、金属陶瓷和混合电导氧化物等三种材料^[11]。阴极材料包括金属、钙钛矿型氧化物等。电解质层是 SOFC 的重要组成部分, 常用材料为 ZrO_2 基材料、 CeO_2 基材料、 $LaGaO_3$ 基材料和 $BaCeO_3$ 基材料等, 其作用是传递离子, 并将燃料气和氧气隔离^[12-17]。

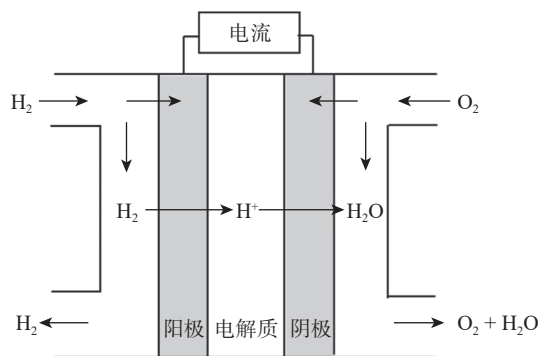
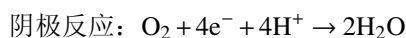
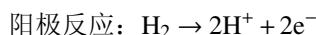


图 1 固态氧化物燃料电池原理图

Fig. 1 Schematic diagram of a solid oxide fuel cell

SOFC 工作过程中, 燃料气和氧气在阳极和阴极之间发生电化学反应产生电能。以 H_2 为燃料气为例, 当 H_2 通过阳极时, H_2 分子在阳极表面被催化分解产生电子和质子, 电子通过外部电路形成电流, 质子穿过电解质层, 在阴极表面与氧离子结合, 生成水分子。该过程的化学反应方程式为^[18]



与传统的燃料电池相比, 固体氧化物燃料电池的电极材料无需负载催化剂, 从而大大提高了电化学反应速率。SOFC 的高效率和可靠性, 使得其可以应用于能源供给、智能电网、绿色交通等多个领域^[19-21]。

2 钙钛矿阴极材料

2.1 钙钛矿结构

钙钛矿(perovskite)因其被发现含有钛酸钙(CaTiO_3)化合物而得名, 在固体氧化物燃料电池中其主要作为阴极材料。钙钛矿氧化物的理想结构为立方晶体结构, 其化学式可以用分子式 ABO_3 表示。钙钛矿的标准晶体结构如图 2 所示, 其中 A 位和 B 位为两种不同的阳离子: A 位为离子半径较大的稀土金属元素(镧系、钇系或铈系)或碱土金属元素, 位于钙钛矿立方体晶格的 8 个顶点位置, 与 12 个氧原子配位; B 位为过渡金属元素, 例如锰、铁、镍等, 具有较小的离子半径, 位于立方晶格的中心位置, 与 6 个氧原子配位^[22-24]。利用其他种类稀土金属或碱土金属对 A 位进行部分取代, 可以调控阴极的氧化还原催化活性和钙钛矿的电化学性能。一般来说, A 位金属离子半径越大, 其提供的电子云越小, 导致钙钛矿材料的电子导电性降低。但是如果 A 位金属离子有未被充满的价电子层, 则可以提供额外的电子给钙钛矿材料, 从而增加其电子导电性。而利用其他过渡金属元素对 B 位进行部分取代可以改变钙钛矿材料的电子结构和化学性质。B 位金属离子半径越小, 其提供的电

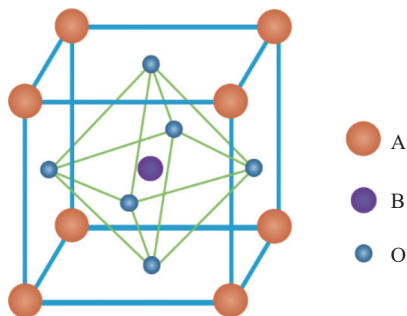


图 2 钙钛矿的标准晶体结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of standard perovskite crystal structure

子云越大, 从而提高钙钛矿材料的电子导电性。利用过渡金属元素对 B 位金属离子进行部分掺杂可以调控阴极的反应速率。按掺杂含量对阴极反应速率的影响由大到小排列的 B 位金属元素依次为 Co、Mn、Fe、Cr^[25]。

双层钙钛矿是一种具有特殊晶体结构的无机化合物, 其晶体结构如图 3 所示。双层钙钛矿通常由一般化学式为 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 的结构单元构成。此处 A、B 和 B' 位分别代表不同的金属或非金属离子。在双层钙钛矿中, A 位阳离子通常是半径较大的离子, 而 B 和 B' 位离子半径则较小。这种结构的特点是, B 位离子和 B' 位离子形成一个二维的正方形或六角形网络, 而 A 位离子则位于这个网络的上方或下方, 从而形成一个双层结构。作为燃料电池阴极材料的双层钙钛矿, 其电化学性能的提高主要是通过促进 ORR 动力学过程来实现。双层钙钛矿的独特结构可以提供更多的活性位点和电子传输通道, 从而加快 ORR 的反应速率。例如通过表面修饰剂或前驱体后处理等方法, 可以在双层钙钛矿的表面引入活性基团, 从而增强其对氧分子的吸附能力, 促进 ORR 过程。另外, 也可以通过在双层钙钛矿中掺入特定离子来提高其电化学活性, 例如在双层钙钛矿中掺杂 Eu、Sm 等稀土金属元素可以优化钙钛矿的电子结构, 改善钙钛矿的导电性并提高其稳定性, 从而提高其电化学性能。

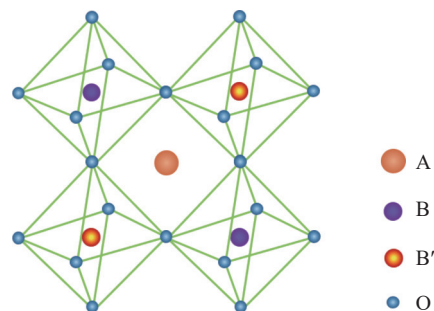


图 3 双层钙钛矿的晶体结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of crystal structure of double-layer perovskite

2.2 物理化学性质

钙钛矿不仅具有优良的电子传导性、离子传输性、化学和热学稳定性以及较低的热膨胀系数等物理化学特性, 还具有较高的化学复合性、催

化活性和性能易于调控等特点, 因此成为 SOFC 阴极材料的主要选择^[26-29]。

(1) 稳定性: 钙钛矿的晶体结构较为稳定。在钙钛矿晶格中, A 位离子和 B 位离子被氧离子包围。该结构不仅稳定, 而且赋予钙钛矿较高的硬度和熔点。对于纯钙钛矿结构, A 位和 B 位阳离子的相对大小决定了钙钛矿材料的稳定性。早在 1926 年 Goldschmidt 就提出了容限因子 t 的概念^[30]。 ABO_3 钙钛矿晶体结构的稳定性可通过容限因子来确定。容限因子计算式为

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

式中: R_A 、 R_B 和 R_O 分别为 A 位、B 位和氧离子半径。

(2) 电子传导性: 钙钛矿良好的电子传导性主要归因于其特殊的晶体结构。钙钛矿晶体一般由层状结构的氧化物组成。离子半径较小的过渡金属(如 Ni、Fe 等)离子在晶格中形成连续的金属氧化物层。这些金属氧化物层中的电子可以相对容易地通过跳跃或其他移动方式在晶体之间传导, 从而促进电子的传输^[31-32]。表 1 给出了常见固体氧化物燃料电池钙钛矿阴极材料电导率^[33], 其中 δ 为氧空位。

表 1 常见固体氧化物燃料电池钙钛矿阴极材料电导率
Tab.1 Electrical conductivity of common perovskite cathode materials in solid oxide fuel cells

材料名称	电导率(500 ~ 750 °C)/(S·cm ⁻¹)
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	120 ~ 130
La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	1 300 ~ 1 800
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	300 ~ 330
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	30 ~ 35

(3) 化学活性: 尽管钙钛矿材料在一定程度上具有较高的化学稳定性, 但是它同时具有一定的化学活性。这种化学活性与其离子键结构相关。当外界环境中的化学物质破坏离子键结构时, 钙钛矿材料就会发生一定的化学反应。该材料独特的晶体结构可以提供大量的活性位点, 从而促进 ORR 反应, 提高其电化学活性。图 4 为氧还原反应示意图。

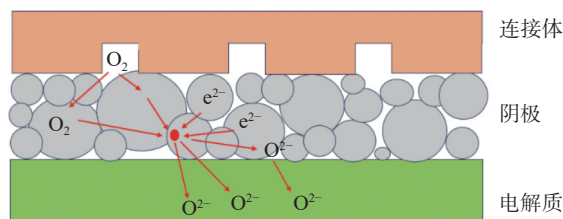


图 4 氧还原反应示意图

Fig. 4 Schematic diagram of oxygen reduction reaction

(4) 热膨胀系数: 钙钛矿材料的热膨胀系数是一个重要的物理量, 与其离子键结构、晶体结构和温度等因素密切相关。随着温度的升高, 晶格结构会发生微小变化。钙钛矿材料的热膨胀系数较低可以确保其基本结构在高温环境中的稳定性。表 2 为几种典型的钙钛矿阴极材料热膨胀系数对比^[33]。

表 2 SOFC 钙钛矿阴极材料热膨胀系数对比

Tab.2 Comparison of thermal expansion coefficients of SOFC perovskite cathode materials

材料名称	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	12.0
La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	21.3
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	15.3
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	24
BaFe _{0.85} Cu _{0.15} O _{3-δ}	18.3

(5) 氧离子迁移: 当氧离子移动时, 它将与相邻的阴、阳离子相互作用, 从而促使氧离子向氧空位迁移, 使晶体结构发生变化。氧离子在阴极材料中的移动可以实现氧气在 SOFC 中的传输。表 3 为常见钙钛矿阴极材料氧扩散系数^[33]。

除上述性能外, 钙钛矿氧化物还展现出其他性能, 如铁电性、压电性、超导性和催化性等^[34]。

3 钙钛矿阴极材料的制备方法和性能优化

3.1 制备方法

钙钛矿材料的制备方法有很多。传统的制备方法包括共沉淀法(co-precipitation)、固相反应法(solid-state reaction)、溶胶-凝胶法(sol-gel)等^[35]。

表 3 常见钙钛矿阴极材料氧扩散系数
Tab. 3 Oxygen diffusion coefficients of common perovskite cathode materials

材料名称	氧扩散系数(600 °C)/(cm ² ·s ⁻¹)
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	5.2 × 10 ⁻¹⁸
La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	2.6 × 10 ⁻⁹
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	1.7 × 10 ⁻¹⁰
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	3.3 × 10 ⁻⁷

(1) 共沉淀法。共沉淀法是一种化学合成法。该方法通过向混有两种或更多种金属离子的盐溶液中添加沉淀剂使金属盐沉淀, 随后在高温条件下将沉淀物烧结以形成钙钛矿晶体。共沉淀法制备钙钛矿材料流程如图 5 所示^[36-37]。

Haron 等^[38]以金属硝酸盐和碳酸盐为原料, 采用共沉淀法成功制备了 LaAlO₃、LaCoO₃ 和 LaFeO₃ 三种 La 基钙钛矿氧化物。X 射线衍射和能量色散 X 射线光谱结果证实了高纯度的单相纳米晶钙钛矿氧化物的形成过程。

(2) 固相反应法。固相反应法可分为混合后煅烧法和机械合成法, 其中混合后煅烧法通常是将 A、B 两种金属离子的氧化物进行混合, 然后在高温下煅烧得到钙钛矿阴极材料。机械合成法则是将 A、B 两种金属离子的氧化物在球磨机中进行混合, 然后添加一定量的分散剂和黏合剂, 最后压片成型并煅烧得到钙钛矿阴极材料^[39]。Fu 等^[40]通过固相反应法制备了 La_{0.9}Sr_{0.1}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} (LSCN) 阴极材料, 并研究了利用 LSCN 和 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) 制成的复合阴极材料的性

能。研究者首先选取 La₂O₃、SrCO₃、CoO 和 NiO 为原料, 随后将混合物加入乙醇中进行球磨处理, 最后将干燥的混合物于 1 000 °C 下煅烧 6 h 制得 LSCN 粉末。

(3) 溶胶-凝胶法。该方法首先将金属盐溶解在适当的溶剂中, 通过适当的搅拌和热处理过程, 使混合物凝胶化, 形成介于液体和固体之间的凝胶物。随后, 对凝胶物进行热处理, 最终使其转变成钙钛矿晶体, 其制备流程如图 6 所示^[41]。Wu 等^[42]采用溶胶-凝胶法制备了一系列无钴钙钛矿氧化物 Ln_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} (Ln = La、Pr、Nd、Sm 和 Gd), 并对 La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} (LaSFM)、Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} (PrSFM) 和 Nd_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} (NdSFM) 三种组合物的热、电和电化学性能进行了评价。研究结果表明, 三种无钴钙钛矿氧化物中 LaSFM 最有望用作中温 SOFC 无钴阴极材料。

(4) 其他制备方法。电化学沉积法、脉冲激光沉积法、水热法、微波辅助法、微乳液法和自蔓延高温合成法等也可用于制备钙钛矿材料。钙钛矿材料其他制备方法如表 4 所示, 表中: x 为 A 位缺陷或掺杂量; λ 为材料中的非化学计量比, 即氧含量的偏离。

3.2 钙钛矿阴极材料的性能改进

(1) 掺杂法。掺杂法是对钙钛矿材料改性常用的方法之一。通过在 A/B 位掺杂其他离子来改变阴极材料的化学组成和结构, 进而调控其电导率、电子传导性和阴极反应活性等电化学性能。Fu 等^[49]研究了 Bi 掺杂对 Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Bi_xO_{3-δ}

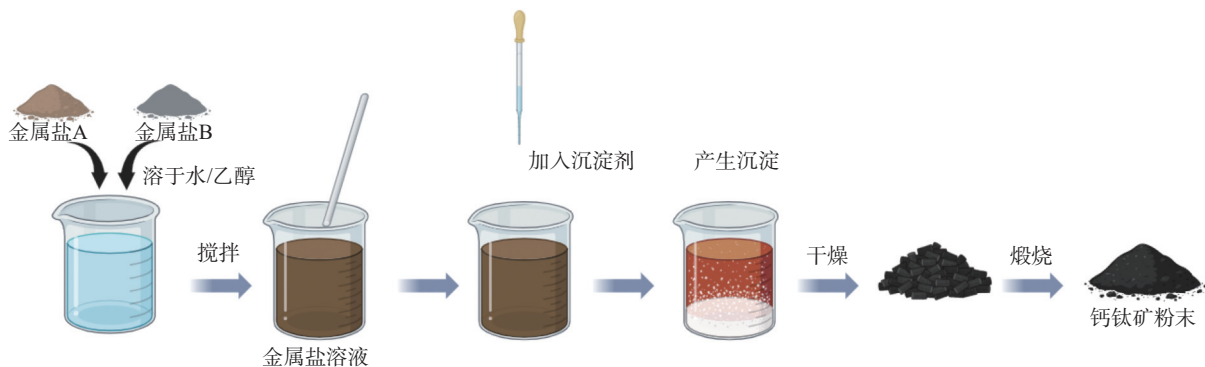


图 5 共沉淀法制备钙钛矿材料流程

Fig. 5 Process flow of perovskite preparation by co-precipitation

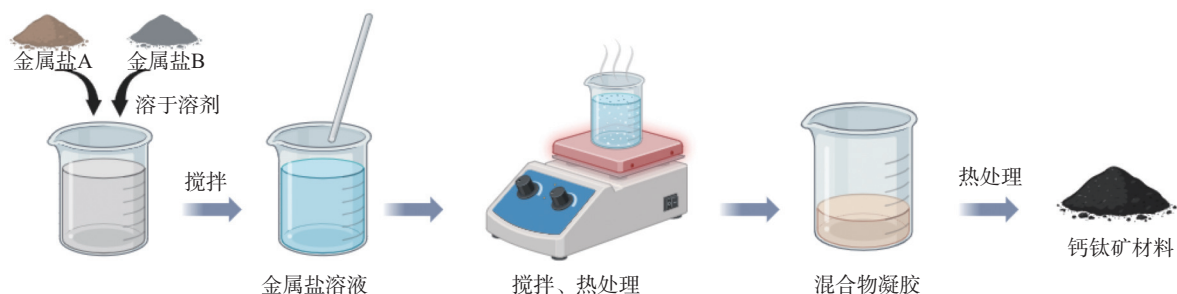


图6 溶胶-凝胶法制备钙钛矿材料流程

Fig. 6 Process flow of perovskite preparation by sol-gel

表4 钙钛矿材料其他制备方法

Tab. 4 Other preparation methods of perovskite materials

制备方法	成分	热处理方法	参考文献
微波辅助法	BiFeO_3	500 °C, 2 h	[43]
电化学沉积法	$\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-z}$	700 ~ 1 000 °C	[44]
脉冲激光沉积法	$(\text{La}_{0.675}\text{Sr}_{0.325})$ $(\text{Sc}_{0.98}\text{Co}_{0.02})\text{O}_{3-z}$	600 °C	[45]
微乳液法	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{3-z}$	600/750/900 °C, 3 h	[46]
自蔓延高温合成法	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{0.3}$	1 000 °C	[47]
水热法	$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.07, 0.55, 0.65$)	240 °C, 3 d	[48]

纳米纤维阴极材料晶体结构、微观结构和电化学性能的影响。研究表明, Bi 掺杂的样品呈正交钙钛矿结构, 纳米纤维均匀、光滑, 直径约为 102.5 ~ 136.7 nm。阴极的极化阻抗 R_p 随 Bi 掺杂量的增加而降低, 750 °C 时 R_p 最低, 为 $0.067 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Yang 等^[50]提出了一种 Na^+ 掺杂方法来激活和稳定具有较高性能的燃料电池阴极材料 $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCF)。研究结果表明, NBSCF 为一种三导电 ($\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$) 性能的层状钙钛矿氧化物, 且 Na^+ 掺杂增强了 NBSCF 阴极材料的电化学性能: 750 °C 时, Na^+ 掺杂使得其极化阻抗从 $0.105 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $0.080 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 800 °C 时每 cm^2 材料的输出功率从 946.05 mW 增加到 1 435.75 mW。

此外, Ce、Gd 等稀土金属离子, Co、Zr 等过渡金属离子以及 TiO_2 、 SiO_2 等金属氧化物的掺杂, 均可有效改善钙钛矿阴极材料的电化学

性能^[51-53]。

(2) 缺陷法。引入适量的氧空位或阳离子空位可以提升材料的离子和电子传输速率, 促进氧气还原或氧化反应的进行, 从而提高燃料电池的电化学性能。而且可以通过调节钙钛矿材料的晶格结构来降低晶格应力, 提高材料在高温环境和长周期使用中的稳定性。Liu 等^[54]合成了掺杂不同含量碱土金属的钴基高熵钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$, 并研究了该材料的相结构、直流电导率、氧迁移率和电化学性能。结果表明, 相比于未掺杂样品, 该材料因含有丰富的氧缺陷, 其氧化还原反应的催化性能得到提高。700 °C 时, 高熵掺杂氧化物 $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 表现出最佳性能, 功率密度峰值为 $792 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 极化阻抗 R_p 低至 $0.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。同时, 氧化物的化学氧扩散系数和表面交换系数分别为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $9.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

引入缺陷是一种调控钙钛矿阴极材料性能的策略, 可以改善电子结构, 提高电化学活性和稳定性。然而, 合理选择和控制缺陷的类型、浓度和分布是关键。需要综合考虑材料的性能需求和制备工艺, 以实现钙钛矿材料性能的协同调控^[55-56]。

(3) 表面改性。通过表面修饰、涂层或添加助催化剂等方法, 可以改变钙钛矿的表面性质, 提高其电催化活性和稳定性^[57]。Zhao 等^[58]在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 基础上制备了具有 A 位缺陷且 B 位掺杂 Fe 的镍酸镧钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (y 为 B 位掺杂量), 并采用 $\text{La}_{0.94}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF94) 对 LSCF 表面进行浸

润, 从而显著提高其 ORR 活性。研究结果表明, 800 °C 时, 经过 150 μL LNF94 浸润的 LSCF 复合阴极材料的 R_p 减小至 LSCF 阴极材料的一半, 单体电池的输出功率密度比 LSCF 阴极材料的提高了 1.57 倍以上。同时, LNF94 的存在显著提高了复合阴极材料在 CO_2 和 Cr 气氛下的稳定性, 并在物理接触和化学反应过程中阻止 Sr 偏析。

通过上述方法对钙钛矿阴极材料进行改进和性能优化, 可以有效提高其电化学性能和化学稳定性, 进一步推进 SOFC 技术的应用。晶体结构调控是一个复杂而多样化的研究领域。通过精确控制晶体结构, 研究人员可以实现定制化的材料设计, 以满足不同能源转换和储存应用的需求。这一领域研究的不断发展, 将有望推动氧化物材料在能源领域的广泛应用^[59-61]。

4 总结和展望

钙钛矿材料具有优异的电化学性能、良好的电导率和离子传输性能, 同时, 钙钛矿材料的化学稳定性和热稳定性均较高, 能够在高温下保持良好的结构和性能, 从而满足固体氧化物燃料电池阴极材料的要求。此外, 钙钛矿材料具有丰富的化学组成和结构多样性, 因此可以较为灵活地通过控制合成条件和掺杂方式对材料的电化学性能、热稳定性和机械强度等关键特性进行调控。这使得钙钛矿材料能够满足不同固体氧化物燃料电池的要求, 并且能够针对特定应用进行优化。

尽管目前研究者们对钙钛矿材料进行了大量的研究, 也对钙钛矿材料进行了优化, 但是钙钛矿材料仍然存在氧缺陷调控不足、元素掺杂提升材料性能有限等问题。未来对钙钛矿阴极材料的改进和优化可以集中在钙钛矿材料晶格氧缺陷性质及数目的精准调控, N、C 等新型掺杂剂的引入, 新型制备方法的开发和基于分子模拟方法的材料顶层设计等方面。

随着 SOFC 技术的发展和材料精细调控方法在能源领域的深入应用, 钙钛矿氧化物将能更好地满足人们对 SOFC 阴极材料的要求, 从而进一步促进可再生能源的应用, 提高能源利用

效率。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国务院. 《新时代的中国能源发展》白皮书[EB/OL]. [2020-12-21]. <http://www.scio.gov.cn/ztk/dtzt/42313/44537/index.htm>.
- [2] 余剑峰. 中温固体氧化物燃料电池铁基层状钙钛矿阴极的制备与性能研究[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷大学, 2023.
- [3] ZHAO L F, MASON J H, LI W Y, et al. Comprehensive review of chromium deposition and poisoning of solid oxide fuel cells (SOFCs) cathode materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 134: 110320.
- [4] NANDIKES G, PATHAK P, KARTHIKEYAN M, et al. Mesoporous LaFeO_3 perovskite as an efficient and cost-effective oxygen reduction reaction catalyst in an air cathode microbial fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 52: 627 - 641.
- [5] SOLOVYEV A A, SHIPILOVA A V, RABOTKIN S V, et al. Magnetron sputtered LSC-GDC composite cathode interlayer for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(89): 37967 - 37977.
- [6] JIANG C, ZUO L W, LIU Y, et al. F-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ cathodes with enhanced ORR catalytic activity for LT-SOFCs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 940: 168837.
- [7] GAO Y, ZHANG M M, FU M, et al. A comprehensive review of recent progresses in cathode materials for proton-conducting SOFCs[J]. *Energy Reviews*, 2023, 2(3): 100038.
- [8] 刘旭燕, 孙超, 韩艳林, 等. 锂离子电池二氧化锡负极材料研究进展[J]. *上海理工大学学报*, 2018, 40(4): 342 - 350.
- [9] 常春, 李宝莹, 纪博伟, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料的研究进展[J]. *稀有金属*, 2023, 47(8): 1143 - 1162.
- [10] LOW Y J, LIEW J Y C, KAMARUDIN M A, et al. Synthesis of cesium silver bismuth bromide double perovskite nanoparticles via a microwave-assisted solvothermal method[J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 29: 101477.
- [11] 张旸. 对称固体氧化物燃料电池电极材料结构及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.

- [12] MANISHANMA S, DUTTA A. Synthesis and characterization of nickel doped LSM as possible cathode materials for LT-SOFC application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 297: 127438.
- [13] JIA W H, WANG Y Q, HUANG J B, et al. Alternative B-site-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Nb}; x = 0, 0.1, 0.2$) as innovative cathode material for LT-SOFC with enhanced charge transfer and oxygen ion diffusion[J]. *Applied Energy*, 2024, 353: 122096.
- [14] 周毅, 周艳霞, 赵地. 染料敏化太阳能电池研究进展[J]. *能源研究与信息*, 2018, 34(1): 1-4.
- [15] 郑成日, 芦津, 徐苏云. PEO/PS/PMMA 聚合物电解质膜的制备及性能研究[J]. *能源研究与信息*, 2022, 38(1): 8-15.
- [16] ZHANG J, LENSER C, MENZLER N H, et al. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 344: 115138.
- [17] 王洪涛, 王焱. 燃料电池及其组件[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2019.
- [18] VINCHHI P, KHANDLA M, CHAUDHARY K, et al. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: a review[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110724.
- [19] 杨沛豪. 基于成本角度的能源供给与产业链发展研究——以氢燃料电池汽车产业链为例[J]. *今日国土*, 2021(2): 26-30.
- [20] 王浩聪. 中温固体氧化物燃料电池阴极材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [21] 张浩亮. 浅析氢燃料电池车在中国新能源类车型中的发展前景[J]. *时代汽车*, 2022(8): 119-120.
- [22] 尚凤杰, 李沁兰, 石永敬, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(7): 7032-7040.
- [23] PERES M H, BORGES P D. Ab initio study of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ cubic perovskites: Solid oxide fuel cells applications[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 290: 121581.
- [24] LI S P, LI X, YANG J Y, et al. Improvement of photovoltaic performance of perovskite solar cells by interface modification with CaTiO_3 [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227504.
- [25] 李波, 赵建红, 赵鑫波, 等. 新型太阳能电池的研究进展及发展趋势[J]. *能源研究与信息*, 2021, 37(1): 32-39.
- [26] 张文文. 中温固体氧化物燃料电池钙钛矿基电极材料的结构及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [27] ARMAN M M. The effect of the rare earth A-site cation on the structure, morphology, physical properties, and application of perovskite AFeO_3 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 304: 127852.
- [28] WAQDIM A, AGOURI M, ABBASSI A, et al. Theoretical investigation of the physical properties of cubic perovskite oxides SrXO_3 ($X = \text{Sc}, \text{Ge}, \text{Si}$)[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2023, 158: 107340.
- [29] KAUR P, SINGH K. Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 5521-5535.
- [30] DANG Y Y, JU D X, WANG L, et al. Recent progress in the synthesis of hybrid halide perovskite single crystals[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(24): 4476-4484.
- [31] 彭显著. 镧锶锰基钙钛矿氧化物电极用于对称固体氧化物燃料电池的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [32] 李露. 中低温固体氧化物燃料电池新型钙钛矿阴极材料的开发及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- [33] 毛翔鹏, 李俊伟, 方东阳, 等. 固体氧化物燃料电池材料发展现状[J]. *中国陶瓷*, 2023, 59(7): 10-20.
- [34] ISHIHARA T. 用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物[M]. 王崇臣, 冯利利, 汪长征, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [35] 王盼. 固体氧化物燃料电池新型阴极材料的制备与电化学性能研究[D]. 合肥: 合肥学院, 2023.
- [36] 祝宝军, 贡涛, 唐元洪, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的制备方法[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2005, 10(5): 264-267.
- [37] NGUYEN A T, PHUNG V D, MITTOVA V O, et al. Fabricating nanostructured HoFeO_3 perovskite for lithium-ion battery anodes via co-precipitation[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 207: 114259.
- [38] HARON W, WISITSORAAT A, WONGNAWA S. Nanostructured perovskite oxides - LaMO_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$) prepared by co-precipitation method and their ethanol-sensing characteristics[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6): 5032-5040.
- [39] 韩飞, 刘晓梅, 毕海林, 等. 中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备与性能研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(11): 1223-1227.
- [40] FU Y P. Electrochemical performance of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite cathode for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(9): 5574-5580.

- [41] SITHOLE M N, OMONDI B, NDUNGU P G. Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(4): 389 – 397.
- [42] WU M, CAI H D, JIN F J, et al. Assessment of cobalt-free ferrite-based perovskite $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = lanthanide) as cathodes for IT-SOFCs[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(4): 2682 – 2690.
- [43] SINGH D, TABARI T, EBADI M, et al. Efficient synthesis of BiFeO_3 by the microwave-assisted sol-gel method: “A” site influence on the photoelectrochemical activity of perovskites[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 471: 1017 – 1027.
- [44] 黄云辉, 王哲明, 朱涛, 等. 自掺杂锰基氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3+\delta}$ 的电化学制备 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1): 6 – 9.
- [45] IGUCHI F, YAMANE T, KATO H, et al. Low-temperature fabrication of an anode-supported SOFC with a proton-conducting electrolyte based on lanthanum scandate using a PLD method[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 275: 117 – 121.
- [46] 徐鲁华, 翁端, 吴晓东, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{3+\delta}$ 钙钛矿的制备及稀燃条件下氮氧化物的催化还原性能 [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(4): 378 – 381.
- [47] 祝宝军, 陶颖, 贡涛, 等. 自蔓延高温合成技术法合成 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 过程的热力学分析 [J]. *稀有金属*, 2007, 31(3): 326 – 330.
- [48] ZHOU Z Q, GUO L, YE F. Hydrothermal synthesis, magnetism and resistivity of orthorhombic perovskite manganates $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.07, 0.55, 0.65$)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 571: 123 – 131.
- [49] FU X M, MENG X W, LÜ S Q, et al. Boosting the electrochemical performance of Bi-doped $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite nanofiber cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 461: 142620.
- [50] YANG Q, MA H H, DING Y Z, et al. Na^+ doping activates and stabilizes layered perovskite cathodes for high-performance fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 15599 – 15608.
- [51] 左莉雯. B 位掺杂钙钛矿型铁酸盐在 SOFC 中的应用与研究 [D]. 武汉: 湖北大学, 2023.
- [52] TEKETE B S, BESHWORK B A, LUO X Y, et al. A-site doping enabled higher-oxygen-vacancy cobalt-free layered perovskite cathode for higher-performing protonic ceramic fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(24): 37232 – 37241.
- [53] CHEN F Z, ZHOU D C, XIONG X Q, et al. Doping strategy on improving the overall cathodic performance of double perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Pr, Gd) as potential SOFC cathode materials[J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(5): 825 – 837.
- [54] LIU C J, SUN L P, LI Q, et al. Doping effects of alkaline earth element on oxygen reduction property of high-entropy perovskite cathode for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 941: 117546.
- [55] XU N, YU L J, ZHANG J Y, et al. Engineering of the A-site deficiency in $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites for enhanced electrocatalytic oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 926: 116936.
- [56] LI S L, XIA T, LI Q, et al. A-site Ba-deficiency layered perovskite $\text{EuBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells: electrochemical properties and oxygen reduction reaction kinetics[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24412 – 24425.
- [57] YUN S S, JO K, RYU J, et al. Surface modification and electrochemical properties of cobalt-based layered perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 347: 115268.
- [58] ZHAO H W, LI W L, WANG H J, et al. Surface modification of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode by infiltrating A-site deficient non-strontium $\text{La}_{0.94}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ perovskite for solid oxide fuel cells[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151382.
- [59] WANG N, LUO W, SHEN H Y, et al. Crystal engineering regulation achieving inverse temperature symmetry breaking ferroelasticity in a cationic displacement type hybrid perovskite system[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(5): 108696.
- [60] YU B B, WU Y H, WANG H J, et al. High-efficiency tin perovskite solar cells by the dual functions of reduced voltage loss and crystal regulation[J]. *Materials & Design*, 2023, 228: 111850.
- [61] 毛清华, 王磊, 徐勇俊, 等. 共溶剂去除钙钛矿太阳能电池残留 PbI_2 的研究 [J]. *有色金属材料与工程*, 2024, 45(6): 10 – 15, 52.