

单部件燃料电池的研究进展

盛彬 曾权宇 李雨辰 孟则达 甘甜

Research progress for single component fuel cell

SHENG Bin, ZENG Quanyu, LI Yuchen, MENG Zeda, GAN Tian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240914.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿结构出溶材料的研究进展

Research progress for perovskite-structure exsolution materials

复合材料学报. 2024, 41(1): 50–59 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230731.004>

特定结构复合材料衍生催化剂在甲烷干重整中的研究进展

Research progress of specific structural composites derived catalysts in dry reforming of methane

复合材料学报. 2024, 41(6): 2845–2862 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240002.001>

Zn²⁺/GaOOH纳米线的制备、表征与荧光性能

Preparation, characterization and photoluminescence of Zn²⁺/GaOOH nanowires

复合材料学报. 2022, 39(7): 3347–3355 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210818.001>

钛酸钡基纳米材料的压电催化性能研究进展

Research progress in piezoelectric catalysis of barium titanate nanomaterials

复合材料学报. 2023, 40(3): 1285–1299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220629.002>

CsPbBr₃钙钛矿的光催化CO₂还原研究进展

Research progress of photocatalytic CO₂ reduction based on CsPbBr₃ perovskite

复合材料学报. 2023, 40(4): 1841–1856 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221019.001>

乙酰丙酮铜钝化CsPbBr₃量子点及其室温甲醇气敏性能

CsPbBr₃ quantum dots passivated by acetylacetone indium and their room-temperature methanol gas sensitivity

复合材料学报. 2024, 41(6): 2991–3000 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231011.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

单部件燃料电池的研究进展

盛彬, 曾权宇, 李雨辰, 孟则达, 甘甜*

(苏州科技大学 化学与生命科学学院, 苏州 215009)



分享本文

摘要: 传统固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 需要保持较高的工作温度, 不利于其不同组分的兼容和长期稳定性, 这阻碍了 SOFCs 的商业化进展。若降低反应温度则会带来显著的界面阻力和反应动力学损失, 使输出功率降低。最近, 单部件燃料电池 (SLFC) 作为一种新型能源转换装置被提出, 与传统三组分 SOFCs 不同, SLFC 的特点是具有一个半导体-离子异质结构材料混合离子导电的均匀层, p-n 异质结构和内建电场的存在可以实现电荷分离, 提高了燃料电池的稳定性和耐久性, 使其在低温下也具备良好的离子电导和电池性能, 具有广阔的发展前景。本文对最近几年以来 SLFC 领域的研究进展做了一个简要的综述, 回顾了 SLFC 中异质结与能带对准隔绝电子的工作原理, 研究空间电荷区与晶格应变对界面离子传导的影响, 总结了研究者在半导体-离子材料上做出的改进, 并讨论了该燃料电池的优势和未来的发展方向。

关键词: 单部件燃料电池; p-n 异质结; 离子传导; 钙钛矿; 半导体材料

中图分类号: TM911.4; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2430-12

Research progress for single component fuel cell

SHENG Bin, ZENG Quanyu, LI Yuchen, MENG Zeda, GAN Tian*

(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Traditional solid oxide fuel cells (SOFCs) require high operating temperatures, which are not conducive to the compatibility and long-term stability of their various components, hindering the commercial progress of SOFCs. Reducing the reaction temperature can lead to significant interfacial resistance and losses in reaction kinetics, resulting in a reduced output power. Recently, single-component fuel cell (SLFC) has been proposed as a new type of energy conversion device. Unlike the traditional three-component SOFCs, the SLFC is characterized by a homogeneous layer of semiconductor-ion heterostructure material with mixed ionic conductivity. The presence of p-n heterojunctions and built-in electric fields can achieve charge separation, enhancing the stability and durability of the fuel cell, allowing it to have good ionic conductivity and cell performance even at low temperatures, and offering broad prospects for development. This paper provides a brief overview of the research progress in the field of SLFC in recent years, reviewing the working principle of heterojunctions and energy band alignment in SLFC to isolate electrons, studying the effects of space charge regions and lattice strain on interfacial ionic conduction, summarizing the improvements made by researchers on semiconductor-ionic materials, and discussing the advantages and future development directions of SLFC.

Keywords: single component fuel cell; p-n heterojunction; ionic conductor; perovskite; semiconductor material

固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 因其发电效率高、热利用率高、燃料灵活性等优点而被广泛研究, 是一种清洁、高效和环境可持续发展的能源转换技

术^[1]。但是, SOFCs 在较高工作温度 (700~750℃) 下运行时, 不同部分之间存在兼容性和长期稳定性等问题, 如电解质与电极的热膨胀系数 (TEC)

收稿日期: 2024-06-19; 修回日期: 2024-08-25; 录用日期: 2024-09-07; 网络首发时间: 2024-09-14 16:26:10

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240914.002>

基金项目: 江苏省自然科学基金青年基金项目 (BK20240997); 江苏省高等学校自然科学基金面上项目 (23KJB430033)

Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20240997); Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (23KJB430033)

通信作者: 甘甜, 博士, 讲师, 研究方向为固体氧化物燃料电池、能量转换与储存 E-mail: gantiantg@usts.edu.cn

引用格式: 盛彬, 曾权宇, 李雨辰, 等. 单部件燃料电池的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2430-2441.

SHENG Bin, ZENG Quanyu, LI Yuchen, et al. Research progress for single component fuel cell[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2430-2441(in Chinese).

不匹配, 在使用过程中可能导致电池断裂、解体或降解, 这严重阻碍了其商业化应用^[2-4]。

为了解决高温带来的问题, 一种方法是开发在 300~600℃ 下具有高离子电导率的新型先进电解质介质, 其中, 稀土金属如 Gd、Sm 活性较高, 将其掺杂进入萤石相的 CeO₂ 后可以得到稳定的 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) 和 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (GDC) 氧化物, 降低 SOFCs 的工作温度^[5]。然而, 温度下降容易导致显著的输出功率降低, 会在燃料电池的电解质和电极之间产生较大的界面阻力和反应动力学损失^[6]。最近, 研究发现简单氧化物、钙钛矿、层状钙钛矿等单相和双相半导体材料都可以形成异质结, 多离子氧化物异质结构具有超离子导电性, 提高燃料电池性能, 因此很多研究在开发可以形成更稳定异质结的材料^[7]。

为了进一步彻底消除电解质/电极界面极化对电池性能的影响, 降低电池的工作温度, 提高燃料电池的性能和稳定性, Zhu 等^[8]在传统 SOFCs 的基础上, 提出了一种改进型的燃料电池, 即单部件/单层燃料电池 (Single-component/single-layer fuel cell, SLFC), 也被称为无电解质隔膜层燃料电池 (EFFC)。在 SLFC 中, 典型的阳极/电解质/阴极 3 层结构被离子-半导体的均匀复合材料所取代, 即将阳极、电解质和阴极的功能同时集成到一个组件中, 可以实现相同的电化学反应 (氢氧化-氧还原)^[9]。在这种新颖的器件中, 不会出现电极/电解质界面化学或热机械兼容性问题, 并且界面极化电阻大大降低。SLFC 中使用的材料主要是半导体和电子/离子导电材料, 半导体异质结构的均匀层可以实现电荷分离, 以避免内部短路^[10]。为了解释潜在的机制, 在纳米粒子水平上引入了基于半导体特性的 p-n 异质结和内建电场模型。本文将从理论和实验结果的基础上介绍 SLFC 的工作原理和界面动力学特性, 并且介绍了钪基和钙钛矿氧化物催化剂材料及其在 SLFC 领域中应用的最新进展, 为开发能够与其他能量转换装置耦合的高性能 SLFC 催化剂提供指导。

1 SLFC 的工作原理和界面动力学特性

1.1 工作原理

Singh 等^[11]从半导体物理角度重新定义了燃料电池的组分, 结构如图 1(a) 所示。如果在宏观意义上去掉两极中的电解质层, 燃料电池就成为如图 1(b) 所示的具有 p 型和 n 型传导的双层燃料

电池 (DLFC)^[12-13]。这种双组分结构被称为平面 p-n 异质结, 异质结是两种不同的半导体材料相接触时形成的相互作用的区域, 由于两种半导体中各个组分浓度分布不同, 多数载流子的扩散运动和少数载流子的漂移运动会形成一个空间电荷区, 当燃料电池工作时, 会在其内部形成一个从阳极到阴极的内建电场 (BIEF), 从而避免短路^[14-16]。

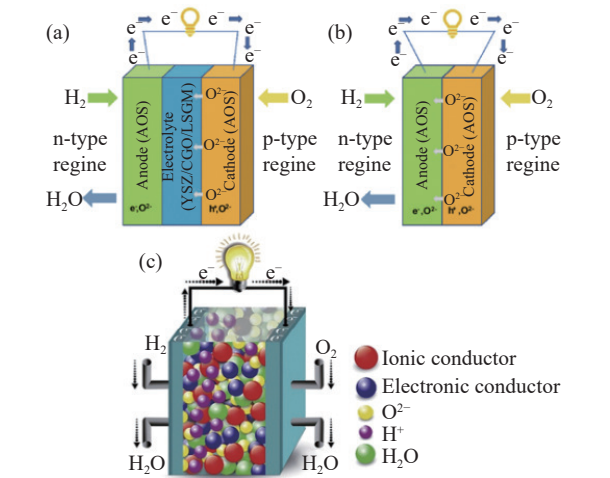


Figure 1 Schematic representation of different kinds of fuel cells: (a) Solid oxide fuel cells (SOFCs); (b) Double layer fuel cell (DLFC)^[17]; (c) Schematic of single-component fuel cell (SLFC)^[18]

Fig. 1 Schematic representation of different kinds of fuel cells: (a) Solid oxide fuel cells (SOFCs); (b) Double layer fuel cell (DLFC)^[17]; (c) Schematic of single-component fuel cell (SLFC)^[18]

由于 DLFC 中两个宏观界面工作时存在界面损失, 而基于异质结构建的 SLFC 与之相比具有显著优势。作为在 SOFCs 基础上发展的新一代电池, SLFC 与传统 SOFCs 的整体反应相同。以氢气为燃料气时, 氢气在阳极被氧化成氢离子 (H⁺), 氧气或空气在阴极被还原成氧离子 (O²⁻)。其中, 产生的 H⁺可通过电解质传递到阴极, 同时 O²⁻可通过电解质传递到阳极, 释放出的电子通过外电路流动从而产生电能, 如图 1(c) 所示。在 SLFC 中, 由于复合纳米材料具有双催化功能层, 因此一旦阳极和阴极侧通入氢气和空气, 电场就会建立。电场驱动电荷 (电子和离子) 的分离以促进 p-n 结的形成从而产生开路电压。p-n 半导体异质结结构和内建电场的存在实现了电荷分离, 使燃料电池不会发生短路^[17-18]。具体反应机制如下所示:





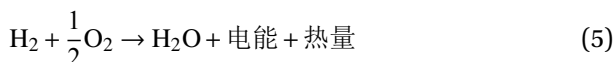
当 H^+ 传导到阴极时:



当 O^{2-} 传导到阳极时:



无论哪种情况, 总反应都是:



由于 SLFC 中 p 型和 n 型离子在纳米尺度均匀分布在单层电解质中, 可以有效降低界面极化的影响, 如图 2(a) 所示。体异质结在离子和半导体纳米颗粒接触时形成, 在浓度差的作用下, 电子会从 n 型半导体向 p 型半导体扩散, 而空穴的移动方向恰好与之相反, 这个过程会导致费米能级的变化和能带的弯曲(能带重建)^[19-20], 如图 2(b) 所示^[21]。

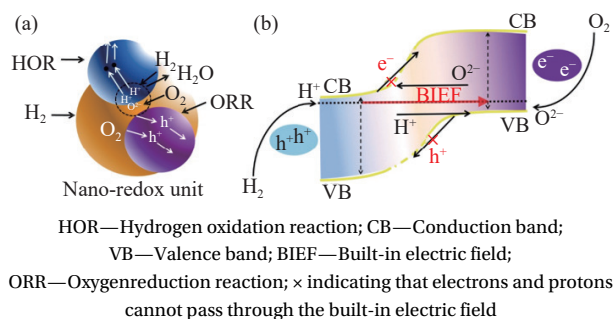


图 2 (a) 纳米氧化还原结构; (b) SLFC 的能带对准^[21]

Fig. 2 (a) Nano-redox fuel cell; (b) Band alignment for SLFC^[21]

1.2 界面离子传导

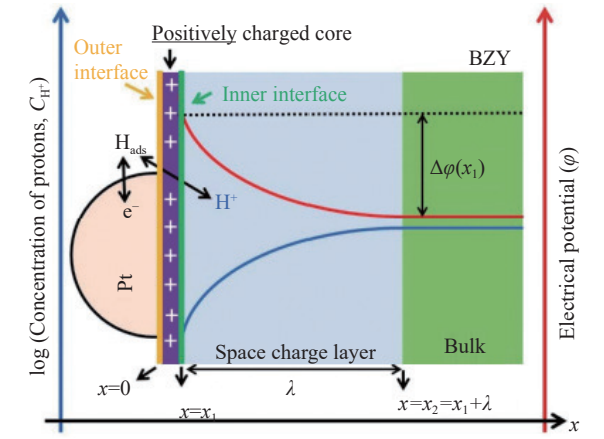
离子迁移率和电导率在界面区域起着至关重要的作用。各种离子通过界面转移形成“高导电路径”。由于离子电荷分布, 异质结构半导体在其表面形成偶极子, 这也影响半导体的费米能级。施加的电压揭示了费米能量差。在单组分 SOFCs 中, 开路电压 (OCV) 由 Nernst 方程确定, 受不同类型的损耗(极化损耗)的影响, 例如活化极化、欧姆极化和传质损耗。因此, 这些极化损耗应从开路电压中扣除。为了实现 SOFCs 在低温下的正常运行, 最大限度地降低温度以减少引起的极化损耗至关重要。这可以通过在 300~500℃ 下使用具有高离子电导率的新型先进电解质(降低欧姆极化)、增加电极的三相界面 (TPB) 密度和比反应性(减少活化极化)及确保电极的足够孔隙率(降

低浓度极化)促进界面动力学从而得以实现。而集成离子导体和催化半导体的 SLFC 在高离子传导和电极活性方面具有很大的优势。然而, 现有研究界面传导的方法比较少。目前的主要方法是使用理论模型模拟传导过程, 其中空间电荷和晶格应变为两种主要的模型^[22]。

1.2.1 空间电荷区

Maier 等^[23]提出了空间电荷模型的概念, 在 SLFC 中, 由于 p 型半导体和 n 型半导体界面间相互接触, 使 p-n 结中间的部位产生一个很薄的电荷区, 即空间电荷区 (SCL), 也称耗尽层。SCL 中存在电场和电势变化。电势变化取决于半导体中杂质的分布情况, SCL 的宽度则取决于半导体的杂质浓度。掺杂浓度愈高, 对应的 SCL 宽度就愈窄。例如, 当掺杂的 ZrO_2 或 CeO_2 作为 n 型半导体与 p 型半导体形成电池材料时, 由于其表面氧空位富集, 在其周围会形成一个带正电荷的区域, 阴离子会被吸引到这一区域, 同时阴离子在两相界面的聚集也吸引阳离子, 这将加强材料的离子导电性^[24]。然而, 由于缺乏界面电荷分布和积累的直接实验证据, SCL 对界面离子运输的影响尚不清楚。

Wang 等^[25]创新地通过内建电场和化学势耦合的策略, 结合原位微分相差扫描透射电子显微技术和有限元法模拟, 证实了不连续包覆的 BaTiO_3 纳米颗粒能够有效抑制 SCL 的形成, 并产生快速连续的界面 Li^+ 传导途径, 从而显著改善了正极材料与硫化物电解质之间的界面迁移动力学。Singh 等^[26]研究了空间电荷层诱导的 $\text{Ce}_{0.76}\text{Pr}_{0.08}\text{Sm}_{0.08}\text{Gd}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}(\text{Li}_{0.52}\text{Na}_{0.48})_2\text{CO}_3$ 纳米复合材料在低温 SOFCs 应用时的超离子传导和电荷传输性质。其中, 碳酸盐的无定形层在纳米共掺杂的 Ce 颗粒上形成紧密的壳层外壳, 刺激 SCL 作为复合电解质的首选传导路径。通过介电和复杂交流电导率测试, 证实了沿晶界区域存在低频界面/空间电荷极化和沿界面区域的多离子长程传导。Chen 等^[27]研究了不同湿度-还原气氛下 SCL 对 $\text{Pt}/\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) 界面氢氧化反应 (HOR) 的影响, 由于静电力的存在, SCL 中的阳离子(质子)耗尽, 导致质子在通过其传输时产生阻力 ($R_{\text{SCL}}(\text{H}^+)$), 图 3 为考虑 HOR 时 Pt/BZY 界面质子浓度和电势分布示意图。根据对 SCL 模型的预测, $R_{\text{SCL}}(\text{H}^+)$ 与氢分压 (P_{H_2}) 近似无关, 对水蒸气分压 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) 敏感。Uthayakumar 等^[28]量化了空间电阻(势垒和



The left edge (directly contacting the Pt electrode) and right edges of the positively charged core layer were defined to be the outer ($x=0$) and inner ($x=x_1$) interfaces; λ —Thickness of the space charge layer; $x=x_2$ is the width of the space charge layer from the subsurface position x_1 ; $\Delta\phi(x_1)$ —Potential at the interface within Pt/BZY

图3 考虑氢氧化反应 (HOR) 时 Pt/BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZY) 界面的空间电荷区 (SCL) 示意图^[27]

Fig. 3 Schematic illustration of the space charge region (SCL) at the Pt/BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BZY) interface when the HOR considered^[27]

德拜长度), 发现晶界电阻主要来源于沿晶界存在的空间电荷层。随着烧结温度的提高, 势垒高度可由 0.55 V 降低到 0.15 V, 从而提高了电解质材料的晶界电导率。

1.2.2 晶格应变

晶格应变是离子导电性增强的另一个因素, 异质结构中应变往往是由于相邻两相的晶格错位形成的。随着界面错位的增加, 相邻两相的晶格会出现错位, 从而降低界面处的应变。因此, 相干界面对晶格应变有补偿作用, 有利于晶格应变的制备和控制。一般根据受力方向的不同分为压缩形变和拉伸形变:

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_0}{a_0} \tag{6}$$

式中: a_s 为应变晶格参数; a_0 为原始晶格参数; 当 $a_s > a_0$ 时形成拉伸应变; 当 $a_s < a_0$ 时形成压缩应变, 其中拉伸应变对离子迁移影响较大。Ding 等^[29] 基于 DFT 模型研究了应变对离子电导率的影响并计算了质子的迁移能。结果表明, 在存在点缺陷 (如氧空位或质子间隙) 的情况下, 增加局部掺杂剂密度会促进局部晶格畸变。畸变幅度的增加使点缺陷以极化子的形式更强烈地捕获, 从而形成更高浓度的缺陷簇, 这导致活化能的单调增加 (因此质子迁移率降低)。通过抑制这种掺杂晶格极化相互作用, 可以提高材料的质子电导率。

此外, 通常在仅由几个原子层组成的二维材料层的界面引入应变效应被广泛认为是提高固体离子电导的有效方法, 图 4(a) 中 4% 的拉伸应变可增加 CeO₂ 中的离子电导率在 500 K 时, 相差近 4 个数量级^[30]。Wang 等^[31] 发现由于不同的 TEC 对于萤石和钙钛矿的外延生长薄膜, 拉伸应变和压缩应变分别促进和抑制氧离子运输。如图 4(b) 所示, 具有低 TEC 的萤石相在双相膜中被轻微拉伸, 而具有高 TEC 的钙钛矿相在双相膜中被压缩。

在应变界面中, 沿迁移路径的空间阻力降低导致氧离子迁移活化能降低, 这可能是由于迁移空间增加和氧离子相互作用减少晶格应变从而促进氧空位的形成。如图 4(c)~4(e) 所示^[29], 对于萤石结构材料和钙钛矿氧化物而言, 拉伸应变相较于压缩应变更有利于提高离子电导率^[31-33]。这是由于压缩应变导致原子电子密度重叠, 使金属离子和氧离子之间的键构型增强, 而对氧离子产生捕获效应, 不利于氧空位的形成。Pryds 等^[34] 通过改变 SrTiO₃ (STO) 缓冲层的厚度来诱导和控制 GDC 外延薄膜中的应变, 在 MgO 基底上制备了 GDC 晶格拉伸应变分别为 1.9%、1.5% 和 0.7% 的 250 nm 厚的薄膜, 其离子电导率增加了 5~30 倍, 活化能降低了 0.13 eV。此外, Mayeshiba 等^[35] 利用第一性原理计算, 模拟研究了应变对钙钛矿型 LaBO₃ (B=Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Ga) 材料中氧传输能力的影响, 发现氧离子的迁移能随拉伸应变的增加而线性增加。

材料的性质通常在本征体系中研究, 除了异质界面以外, 电池结构、离子掺杂、缺陷和迁移率等因素影响着 SLFC 的最终性能, 这对高性能 SLFC 材料的开发是一个很大的挑战。在第 2 章中, 将列举一些研究成果, 其中操作条件的变化改变了材料的特性, 这有助于加深对界面离子电导和电荷分离的理解, 促进创新材料的开发。

2 SLFC 关键材料

SLFC 的材料选择通常以半导体材料为主, 可以是纯半导体或掺杂半导体。半导体材料的设计对于加速燃料电池表面 HOR 和氧还原反应 (ORR) 电极反应发挥着关键作用。从选择和制备的角度来看, 高性能 SLFC 材料通常需满足以下几点要求: (1) 具有合适的电子和离子电导率。保证在双重气氛 (两侧分别为 H₂ 和 O₂) 条件下, 氧离子和质子在电池内部正常传输且无短路现象; (2) 良好

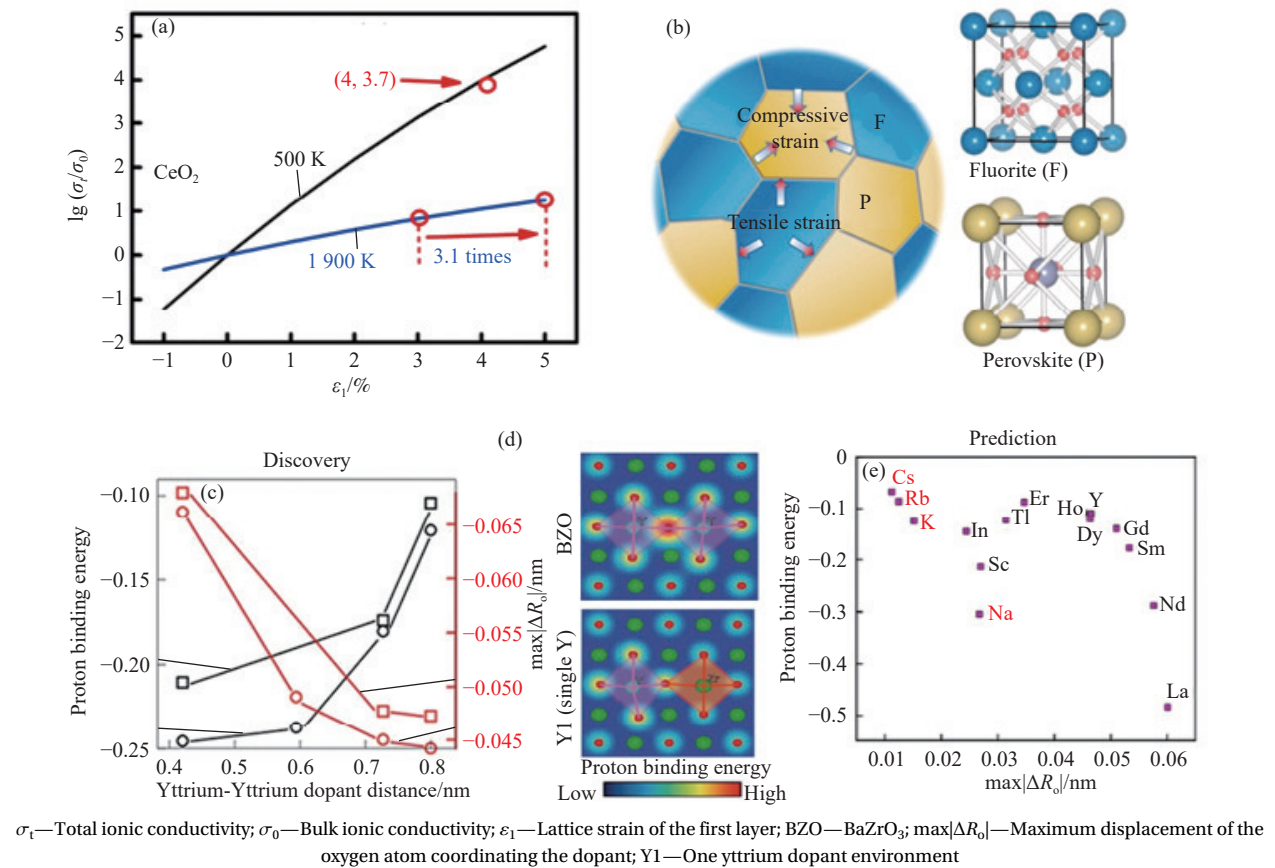


图 4 (a) CeO_2 中导电率增强的对数与晶格应变的关系图^[30]; (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 和 $\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 物质间的受力示意图和两者晶体结构^[31]; (c) 不同模型过渡路径中掺杂-质子相互作用能、相应的最大氧位移和最大质子跃迁能; (d) 质子与 O^{2-} 在纯 BaZrO_3 和在一个 Y 掺杂环境中的结合能与晶格畸变; (e) 掺杂剂-质子相互作用能的最大氧位移的函数图^[29]

Fig. 4 (a) Plot of the logarithm of ionic conductivity enhancement in CeO_2 versus lattice strain^[30]; (b) Schematic representation of the forces between $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) and $\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ substances and their crystal structures^[31]; (c) The dopant-proton interaction energy (representing protonated samples), the corresponding maximum oxygen displacement and maximum proton transition energy among the various transition pathways for different model systems; (d) A schematic showing the correlation between proton binding energy and O^{2-} sublattice distortion for various local environments such as pure BaZrO_3 and in one yttrium dopant environment; (e) Dopant-proton interaction energy plotted as a function of maximum oxygen displacement^[29]

的孔隙率。保证燃料气体和氧化气体在电池内部良好地传输扩散并参与反应，避免孔隙过大引发的漏气及孔隙率过低导致的传质阻力增大的问题；(3) 具有良好的催化活性。复合材料在电池工作条件下能够提供优越的双催化活性；(4) 具有一定的稳定性。能够在氧化还原气氛中保持化学、结构和外形尺寸的稳定；(5) 具有足够的机械强度。

最近，很多金属氧化物半导体作为电解质在燃料电池中广泛研究。一些常见的钙钛矿半导体，如 SmTiO_3 和 SmNiO_3 ，它们是电子半导体，但在 SLFC 的工作条件下可以将电子传导转变为离子传导，因此在 SLFC 半导体材料的开发中得到了广泛关注。此外，还可通过掺杂拓宽半导体上的带隙，从而提高材料的性能和耐久性。例如， CeO_2 、 ZnO 、 LaNiO_3 、 CuFe_2O_4 等均可作为具有特殊结构

或掺杂方法的电解质^[36]。下文将分别对这些金属氧化物半导体材料进行介绍。

2.1 铈基氧化物

在 SLFC 中已经开发了多种改性铈基复合材料。Xing 等^[37] 构建了一种 CeO_2 - $\text{CeO}_{2-\delta}$ 的核壳结构，并研究了质子传输特性，如图 5(a)~5(c) 所示，由于电子从 $\text{CeO}_{2-\delta}$ (壳层) 转移到 CeO_2 (核心) 区域，导致界面两侧形成界面电荷层，质子与带正电的表层之间的静电斥力使质子输运被限制在粒子表面或近表面区域，从而得到了 $0.16 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的优异质子电导率。Liu 等^[38] 通过湿化学法制备了具有混合离子/电子电导的 $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 三掺杂的 CeO_2 材料。将其作为半导体-离子导电层，结合商用的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_{2-\delta}$ (NCAL) 材料应用于 SLFC，在 550°C 最大功率密度值 ($P_{\max}$) 可达 $1.01 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

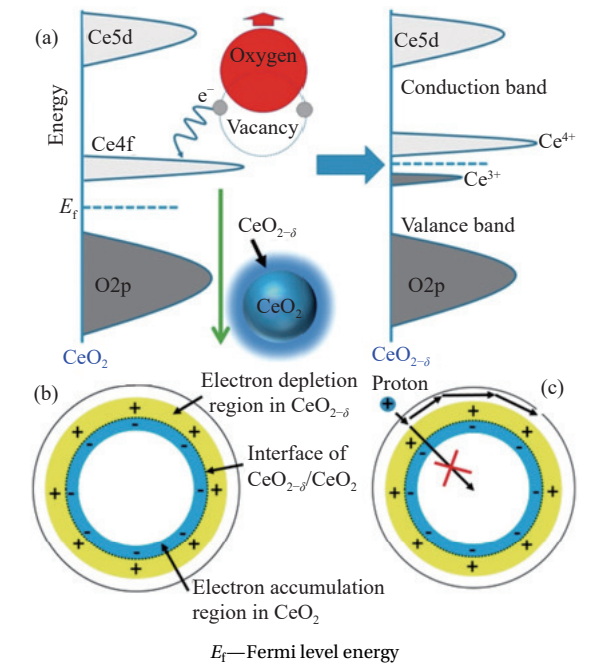


图5 (a) CeO_{2-δ} 中氧空位形成时电子结构变化示意图; (b) CeO_{2-δ}-CeO₂ 颗粒界面处的电荷分离; (c) 质子被限制在粒子表面^[37]

Fig. 5 (a) Schematic representation of the change in the electronic structure during the formation of oxygen vacancies in CeO_{2-δ}; (b) Charge separation at the interface of the CeO_{2-δ}-CeO₂ particles; (c) Proton confinement to the surface of the particle^[37]

其中异质结构的构型和界面能带的重构对通过增强离子传导来提高电化学性能起着至关重要的作用。Li 等^[39]开发了一种 NiO 作为 p 型半导体和 CeO₂ 的异质结构, 其在 530℃ 具有 0.2 S·cm⁻¹ 的高离子电导率, 引入 Na⁺后离子电导率进一步提高到 0.29 S·cm⁻¹。

进一步, 通过对电导率和电极极化、质子和氧离子共导电机理及阻止电子传递机制等方面的深入研究, 发现界面处能带的重建是离子电导率和电池输出功率提高的原因, 如图 6 所示。类似地, Zhu 等^[40]提出了 SDC-LiKCO₃ (LKSDC) 电解质材料, 发现该复合材料的电导率比纯 SDC 高出 1 个数量级, 这主要是由于 LKSDC 具有对 O²⁻、CO₃²⁻、H⁺载流子的多重传导能力。这里, Göbel 等^[41]认为电导性增强可以从空间电荷层的角度进行解释, 由于界面相互作用, 在相边界处形成空间电荷层, 导致 O²⁻在氧化物表面聚集, 碳酸盐表面 M⁺离子浓度较高。相对于体异质结而言, 靠近相界面的离子浓度较高, 可能在两相边界界面处形成超离子通道, 加快离子传导。

2.2 钙钛矿型复合材料

钙钛矿氧化物 (ABO₃) 由于具有固有的氧化

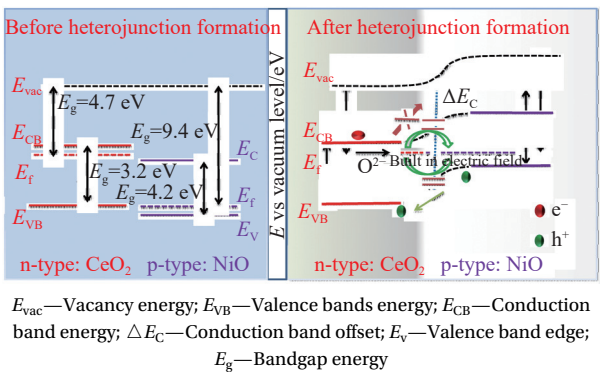


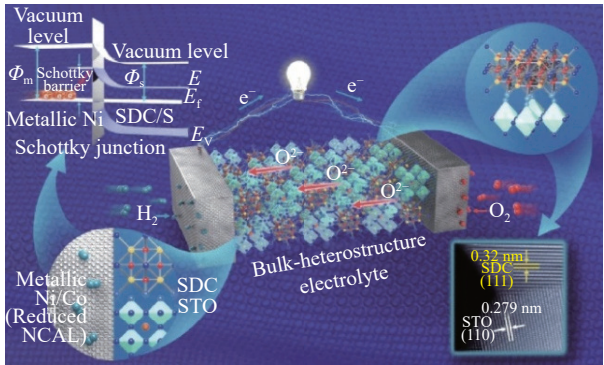
图6 CeO₂-NiO 异质结构复合材料的能带结构^[39]

Fig. 6 Band structure of CeO₂-NiO heterostructure composites^[39]

还原稳定性、高度的混合离子电子电导率和良好的水热稳定性, 并且通过掺杂剂 A 位或 B 位取代调节其物理化学性质。LaFeO₃ 型钙钛矿由于具有较高的氧表面交换系数、良好的催化活性和氧化还原稳定性等优点被广泛研究。Wang 等^[42]采用共沉淀法合成了 Sm 和 Ca 共掺杂的 CeO₂, 即 Ca_{0.04}Ce_{0.96-x}Sm_xO_{2-δ} (SCDC), 将其与 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) 复合后, 在 LSCF-SCDC 晶粒界面处检测到的氧富集能显著缓解氧空位的耗尽, 在 600℃ 下, LSCF-SCDC 获得了出色的离子电导率 0.188 S·cm⁻¹, 是纯 SCDC 的 4 倍。Raza 等^[43]合成了一种 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-BaZr_{0.7}Sm_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZSY) 复合材料, 合成材料的混合电导率约为 2.3 S·cm⁻¹。异质结和能带对准对电荷分离的协同作用及内建电场对离子运输的促进作用, 是 SLFC 电导率提高的主要原因。Li 等^[44]分别将 Mo 或 Nb 掺杂的 LSCF 与 SDC-(Li_{0.67}Na_{0.33})₂CO₃ (LNSDC) 复合应用于可逆单部件燃料电池 (RSLFC), 其在 550~700℃ 范围内显著提高了材料的表面反应速率常数 (k_{chem}) 和氧化学体扩散系数 (D_{chem})。由 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.7}M_{0.1}O₃ 组成的燃料电池, 在 SOFCs 模式下达到 P_{max} 为 0.24 W·cm⁻², SOEC 模式下 1.3 V 电压下的电流密度值为 0.31 A·cm⁻²。

与 LaFeO₃ 型钙钛矿相比, 未掺杂的 SrTiO₃ (STO) 在还原气氛中表现为 n 型半导体, 且具有更高的化学稳定性, 但对烃类燃料催化活性不高^[45]。Gao 等^[46]采用 SDC-La_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ (LST)-NCAL 复合材料作为 SLFC 的电极和电解质材料, 通过引入异质界面增加了材料的离子电导率。在 550℃ 时 P_{max} 可达 0.22 W·cm⁻²。进一步的, Wang 等^[47]将过渡金属 Ni 部分取代 Ti 得到 La_{0.2}Sr_{0.7}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} (LSTN), 通过原位出溶和 A 位缺陷策略使 Ni 纳米

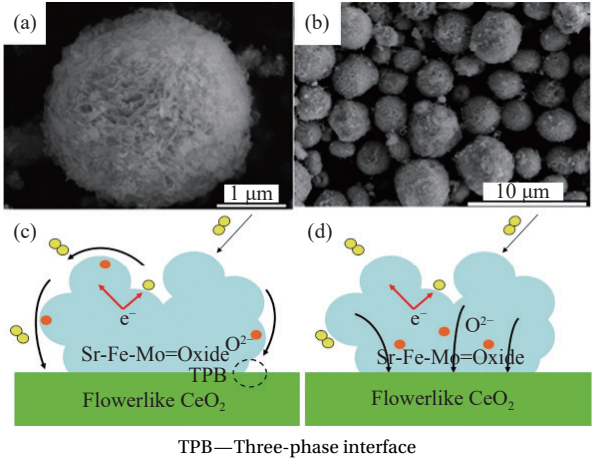
颗粒均匀修饰反应位点，这是由于在还原后，B位掺杂的Ni离子会优先从晶格中分离以维持晶格的稳定性，Ni的存在极大提高了SLFC的催化活性和能量转换效率。Cai等^[48]研究了Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-SrTiO₃ (STO-SDC) 体异质结构电解质，并用于SLFC中。如图7所示，当对电池一侧提供H₂时，NCAL中的Ni和Co被还原为金属，并与STO-SDC原位形成肖特基结。通过交流阻抗分析，电极极化电阻的降低和小晶界的存在提高了电池性能。



Φ_m—Work function of the metal; Φ_s—Work function of the semiconductor; E—Energy; NCAL—Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO_{2-δ}
图7 SrTiO₃ (STO)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) 体异质结 SLFC 工作原理^[48]
Fig. 7 SrTiO₃ (STO)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) body heterojunction SLFC working principle^[48]

LaCrO₃ 型钙钛矿作为一种 p 型半导体材料在氧化和还原条件下均具有良好的稳定性，这是由于Cr具有良好的六配位结构，这也导致钙钛矿晶格中氧空位较难形成^[14]。研究发现，可以通过在LaCrO₃晶体的A位掺杂碱土金属元素、B位掺杂过渡金属元素来提高材料的离子导电率，这主要是由于掺杂提高了其氧空位含量。Meng等^[49]通过自组装的方法将La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} (LSCrF)与CeO₂复合得到半导体异质结构，异质界面的存在提供了大量氧空位，增加了材料的离子导电率，降低活化，使峰值功率密度更高，在550℃时P_{max}可达0.74 W·cm⁻²。

此外，Liu等^[50]创新地设计了一种花状CeO₂，与Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_x (SFM) 前驱体混合得到 F-CeO₂/Sr-Fe-Mo-氧化物复合物，如图8(a)、图8(b)所示，其中，多孔结构的CeO₂增大了比表面积，使SFM可以在CeO₂表面高度分散，从而增加了材料的三相界面长度 (TPB)，有利于为SLFC工作过程中阴极侧发生的ORR过程，并且提供内部氧和



TPB—Three-phase interface
图8 ((a), (b)) SDC 包覆 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_x (SFM) 的 SEM 图像；表面过程 (c) 和整体过程 (d) 示意图 (其中，球代表氧离子)^[50]
Fig. 8 ((a), (b)) SEM images of SDC-coated Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_x (SFM); Schematic diagram of the surface process (c) and the overall process (d) with the balls representing the oxygen ions^[50]

表面 (界面) 氧的转移和输运两种途径 (图8(c)、图8(d))，这个过程增强了电荷转移。此外，Shao等^[51]使用了氧化还原稳定的 p 型半导体材料 Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-δ} (PSCFN) 与 LNSDC 以质量比 3 : 7 混合，构建的SLFC电池性能略低于同类材料，但稳定性得到了显著提高，在恒压测试下能稳定运行45 h。这主要由于使用稳定的钙钛矿氧化物代替了传统不稳定的锂氧化物相，并且钙钛矿氧化物上析出金属纳米颗粒也改善了电极反应动力学，从而提高了燃料电池的性能和效率。

2.3 其他金属氧化物复合材料

过渡金属氧化物也是一类理想的半导体材料，如NiO、CuO、ZnO、FeO_x、LiNiO₂及进一步掺杂得到的其他材料。由于内建电场在加速离子传导起到了关键作用，因此基于半导体-离子导体异质结构的复合材料表现出良好的离子导电率和电化学性能。ZnO是一种同时具有半导体特性和压电特性的材料，同时宽带隙有利于对载流子的产生及运输进行调控，引起了研究者的极大兴趣。Rauf等^[52]制备了Co掺杂的ZnO与SDC复合材料 (Co_{0.2}Zn_{0.8}O (CZO)-SDC) 应用于低温固体氧化物燃料电池 (LT-SOFC)，由于在两种半导体材料间异质界面的形成，显著提高了复合材料的离子电导率，CZO-SDC在550℃时的质子电导率为0.24 S·cm⁻¹，远高于Co_{0.2}Zn_{0.8}O的0.16 S·cm⁻¹，如图9(a)~9(c)所示。Yu等^[53]使用NaCoO₂ (NCO)与离子导体

GDC 组成异质结构材料, 如图 9(d)、图 9(e) 所示, GDC 通过晶体中的氧空位传导氧离子, 另一方面质子传导可以通过 SCL 加速并移动到阳离子空位中, 实现质子传导。优化后的 SLFC 在 550℃ 时的峰值功率密度为 1.1 W·cm⁻²。

值得注意的是, 目前 SLFC 的稳定性较差, 无法满足长时间稳定工作的需求, 因此需要与其他材料复合或改进制备方法来提高电池的性能和稳定性。常用的铈基氧化物材料在还原气氛下都不太稳定。Ce⁴⁺向 Ce³⁺的转化会产生 n 型电子导电性, 引起电池内部局部短路, 从而降低开路电压和能量转换效率^[54]。此外, 单一的钙钛矿等半导体材料在 H₂ 气氛下会部分还原成金属, 并且这种还原

过程在 SLFC 的整个运行期间会持续存在, 因此也存在短路的风险, 从而影响电池的长期稳定性^[55]。通过将以上两种半导体材料混合得到复合材料, 在两相界面形成异质结和内建电场, 能够有效避免电池短路的风险, 提高运行稳定性。

特别地, 离子导体和半导体材料的混合比例会影响离子与电子导电率, 进一步对稳定性造成影响。Wang 等^[55]和 Zhu 等^[56]均制备了 Sm、Ca 共掺杂 CeO₂(SCDC) 并与 LSCF 混合得到复合材料。研究发现, 当 SCDC 与 LSCF 的质量比为 6 : 4 时电池具有 50 h 的稳定性, 当质量比为 5 : 5 时电池稳定性提升至 60 h。此外, Yuan 等^[57]通过对 NACL 的研究发现, 在 SLFC 工作过程中, NACL 层被还

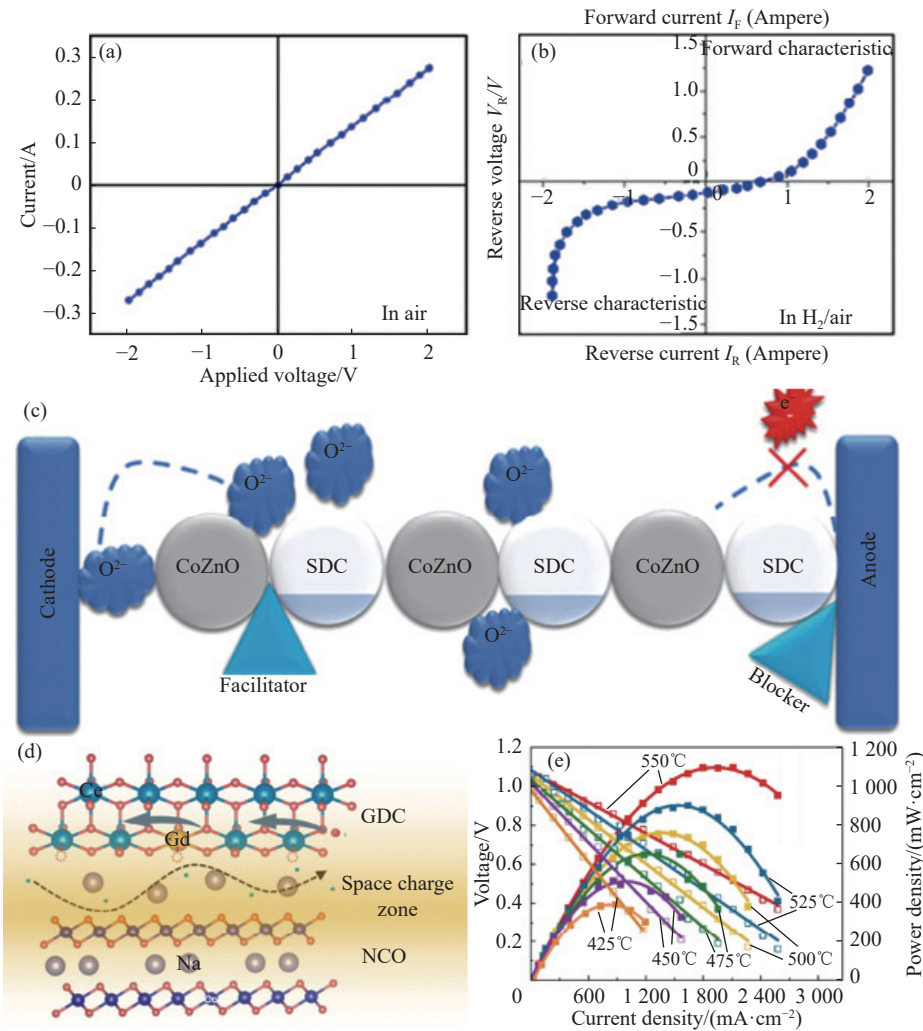


图 9 空气 (a) 和 H₂/空气 (b) 气氛下 550℃ Ni-NCAL/Co_{0.2}Zn_{0.8}O (CZO)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) 的整流效果; (c) 异质结构中的电荷运输示意图^[52]; (d) 8 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (GDC)-2 NaCoO₂ (NCO) 复合材料 H⁺/O²⁻和 H⁺的运输机制; (e) 8 GDC-2 NCO 复合电解质燃料电池在不同温度下的电流-电压 (I-V) 和电流-功率 (I-P) 特性曲线^[53]

Fig. 9 Rectification effect of Ni-NCAL/Co_{0.2}Zn_{0.8}O (CZO)-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) at 550℃ in air (a) and H₂/air (b) atmospheres; (c) Schematic of charge transport in the heterostructures^[52]; (d) H⁺/O²⁻ and H⁺ transport mechanisms of 8 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} (GDC)-2 NaCoO₂ (NCO) composite; (e) Current-voltage (I-V) and current-power (I-P) characteristic curves of 8 GDC-2 NCO composite electrolyte fuel cell at different temperatures^[53]

原形成 LiOH/Li₂CO₃ 保护膜以使电极材料免受 H₂ 的进一步还原, 并且耐久性测试后 H₂ 侧的霍尔系数由正值变为负值, 表明 NCAL 发生还原。但 LiOH/Li₂CO₃ 部分渗入到材料空隙中会导致极化电阻增大, 因此抑制该过程的发生也是提高 SLFC 稳定性的关键因素。此外, 不同的制备方法也会影响电池的稳定性。一些材料由于热/冷循环和热压等复杂的制造工艺, 与烧结得到的 SLFC 相比具有较高的稳定性, 这是由于冷压成型和热压得到的 SLFC 具有高机械强度和致密性。Hu 等^[58] 制备了 Li_{0.4}Mg_{0.3}Zn_{0.3}O_{3-δ}-SDC 复合材料, 通过冷压成型、热压和表面还原等工艺代替传统的高温烧结制备大尺寸 SLFC, 该器件具有 120 h 的长期稳定性。

3 SLFC 未来发展前景

表 1^[37, 47-48, 51-53, 57, 59-70] 展示了近五年 SLFC 的电化学性能。随着 SLFC 被开发以来, 对其研究主要集中在材料的选择和工作原理等问题上, 目前 SLFC 的研究还处于实验室阶段, 获得的物理化学性能结果大多是基于小体积的纽扣电池。而这些电池在大平板面积上的性能还未得到证实, 由于电池在大区域上的伸缩性可能会导致功率密度的降低。要想获得商业化的应用, 必须解决这个问题。另一方面, 目前 SLFC 的稳定性较差, 无法满足长时间

稳定工作的需求, 因此需要与其他材料复合或改进制备方法来提高电池的性能和稳定性。并且由于燃料电池的装置缺陷、材料不兼容、制备环境等原因, 部分 SLFC 的稳定性并不令人满意, 这意味着 SLFC 对制造工艺和测试环境也非常敏感。因此, 在今后的工作中, 研究人员需要更多地把重点放在异质结构、离子和半导体材料的能带变化和调谐上, 通过掺杂合适的材料, 调整材料比例和制造工艺以提高电池的长期稳定性。进一步, 还可以将其他能量转换器件与 SLFC 体系耦合以高效生产电力, 从而有利于推动双碳目标的实现。

4 总结

传统固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 高的工作温度和复杂的结构阻碍了其商业化的进展, 不同组分之间界面的存在降低了电池的稳定性, 影响燃料电池的性能。而由离子和半导体导电材料混合材料的单部件燃料电池 (SLFC) 有望成为新一代能源转化装置, 由于单层结构解决了材料稳定性的问题, 克服了传统燃料电池在电解质和高温上的限制, 有效降低了 SLFC 的生产制作成本。本文讨论了不同组成和结构的 SLFC, 探究了影响燃料电池性能的因素, p-n 异质结结构和界面离子传导的理论很好地解释了燃料电池的工作原理, 了解这些结构和原理可以为未来半导体材料的选

表 1 近五年 SLFC 研究进展
Table 1 Progress of SLFC research in the last five years

Configuration	T/℃	OCV/V	P _{max} /(W·cm ⁻²)	Ref.
NCAL/Pr _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.7} Nb _{0.1} O _{3-δ} -LNSDC/NCAL	550	0.98	0.24	[51]
Ni-NCAL/CeO ₂ /NCAL-Ni	520	1.08	0.70	[37]
Ni-NCAL/BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} -ZnO/NCAL-Ni	100-500	1.01-1.08	0.25-0.64	[59]
Ni-NCAL/Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9} -La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄ /NCAL-Ni	550	1.0	0.90	[57]
NCAL-Ni/7 Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.4} Fe _{0.4} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ} -3 Ca _{0.04} Ce _{0.80} Sm _{0.16} O _{2-δ} /NCAL-Ni	520	1.07	0.90	[60]
Ni-NCAL/Co _{0.2} Zn _{0.8} O-SDC/NCAL-Ni	520	1.07	0.93	[52]
Ni-NCAL/BaCo _{0.2} Fe _{0.1} Ce _{0.2} Tm _{0.1} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ} /NCAL-Ni	530	1.09	0.87	[61]
Ni-NCAL/SDC-SrTiO ₃ /NCAL-Ni	550	1.1	0.89	[48]
Ni-NCAL/La _{0.5} Ba _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.2} Zr _{0.3} Y _{0.3} O _{3-δ} /NCAL-Ni	450-550	1.09-1.1	0.29-0.66	[62]
Ni-NCAL/Li ₂ TiO ₃ -LaSrCoFeO ₃ /NCAL-Ni	550	1.09	0.35	[63]
Ag/7 LNSDC-3 Pr _{0.4} Sr _{0.5} Fe _{0.9} Mo _{0.1} O ₃ /Ag	700	~1.0	0.33	[64]
NCAL-Ni/SrFe _{0.3} Ti _{0.8} O ₃ -WO ₃ /NCAL-Ni	520	1.04	0.88	[65]
Ni-NCAL/8 GDC-2 NaCoO ₂ /NCAL-Ni	550	1.06	1.10	[53]
NCAL/r-La _{0.2} Sr _{0.7} Ti _{0.9} Ni _{0.1} O _{3-δ} -LNSDC/NCAL	550	1.13	0.65	[47]
Ni-NCAL/La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃ -GDC/NCAL-Ni	550	1.1	1.06	[66]
Ni-NCAL/Fe _{0.1} Gd _{1.9} O ₃ /NCAL-Ni	550	1.1	1.35	[67]
Ni-NCAL/Co doped Y ₂ O ₃ /Ni-NCAL	530	1.09	0.86	[68]
Ni-NCAL/La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} -CeO ₂ /NCAL-Ni	520	~1.0	0.50	[69]
Ni-NCAL/3 CuFeO ₂ -7 ZnO/NCAL-Ni	550	1.06	0.56	[70]

Notes: NCAL—Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO₂; LNSDC—Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂-(Li/Na)₂CO₃; SDC—Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}; GDC—Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}; r—Reduced; T—Test temperature; OCV—Open circuit voltage; P_{max}—Peak power density.

择提供方向。总的来说, SLFC是很有前景的能源转化技术, 随着研究的深入、工艺的改良和电池稳定性的提高, 有望在不久的将来实现商业化和产业化, 最终实现可持续和环保的发展目标。

参考文献:

- [1] ZHAI S, ZHAO R, LIAO H, et al. Enhancing layered perovskite ferrites with ultra-high-density nanoparticles via cobalt doping for ceramic fuel cell anode[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 96: 39-48.
- [2] ZHANG Z, CHEN S, ZHANG H, et al. In situ self-assembled $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2}\text{O}_{5+\delta}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ hetero-interfaces enable enhanced electrochemical activity and CO_2 durability for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 655: 157-166.
- [3] WANG H, ZHU W, XU L, et al. Self-assembled nanocomposite based on $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as an efficient intermediate-to-low-temperature SOFC cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(27): 34988-34996.
- [4] HAN X, LING Y, YANG Y, et al. Utilizing high entropy effects for developing chromium-tolerance cobalt-free cathode for solid oxide fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 2304728.
- [5] ZHANG L, JIANG Y, ZHU K, et al. Fe-doped SDC solid solution as an electrolyte for low-to-intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(4): 4648-4660.
- [6] LIU D, ZHU H, YUAN S, et al. Understanding the oxygen-vacancy-related catalytic cycle for H_2 oxidation on ceria-based SOFC anode and the promotion effect of lanthanide doping from theoretical perspectives[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576: 151803.
- [7] KATTA V S, DAS A, DILEEP K R, et al. Vacancies induced enhancement in neodymium doped titania photoanodes based sensitized solar cells and photo-electrochemical cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 220: 110843.
- [8] ZHU B, RAZA R, ABBAS G, et al. An electrolyte-free fuel cell constructed from one homogenous layer with mixed conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(13): 2465-2469.
- [9] ZHU B, YUN S, LUND P D. Semiconductor-ionic materials could play an important role in advanced fuel-to-electricity conversion[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(11): 3413-3415.
- [10] SHAH M A K Y, TAYYAB Z, RAUF S, et al. Interface engineering of bi-layer semiconductor $\text{SrCoSnO}_{3-\delta}$ - $\text{CeO}_{2-\delta}$ heterojunction electrolyte for boosting the electrochemical performance of low-temperature ceramic fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(68): 33969-33977.
- [11] SINGH K, NOWOTNY J, THANGADURAI V. Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: A tutorial review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 1961-1972.
- [12] OIKAWA T, OHDAIRA K, HIGASHIMINE K, et al. Application of crystalline silicon surface oxidation to silicon heterojunction solar cells[J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(10): 1168-1172.
- [13] SHAH M A K Y, LU Y, MUSHTAQ N, et al. Semiconductor-membrane fuel cell (SMFC) for renewable energy technology[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2023, 185: 113639.
- [14] LI C, DONG S, TANG R, et al. Heteroatomic interface engineering in MOF-derived carbon heterostructures with built-in electric-field effects for high performance Al-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3201-3211.
- [15] LALWANI S, ALNAHYAN M, AL ZAABI A, et al. Advances in interfacial engineering and their role in heterostructure formation for HER applications in wider pH[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(12): 14571-14592.
- [16] LU Y, ZHU B, SHI J, et al. Advanced low-temperature solid oxide fuel cells based on a built-in electric field[J]. *Energy Materials*, 2021, 1(1): 100007.
- [17] ZHANG Y, LIU J, SINGH M, et al. Superionic conductivity in ceria-based heterostructure composites for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 178.
- [18] HU E, JIANG Z, FAN L, et al. Junction and energy band on novel semiconductor-based fuel cells[J]. *iScience*, 2021, 24(3): 102191.
- [19] HU M, CHEN M, WANG Y, et al. A p-n heterostructure composite of NaCrO_2 and CeO_2 for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 962: 171169.
- [20] LI Y, ZHENG N, YU L, et al. A simple phenyl group introduced at the tail of alkyl side chains of small molecular acceptors: New strategy to balance the crystallinity of acceptors and miscibility of bulk heterojunction enabling highly efficient organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(12): 1807832.
- [21] ZHU B, MI Y, XIA C, et al. A nanoscale perspective on solid oxide and semiconductor membrane fuel cells: Materials and technology[J]. *Energy Materials*, 2021, 1(1): 100002.
- [22] FABBRI E, PERGOLES D, TRAVERSA E. Ionic conductivity in oxide heterostructures: The role of interfaces[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010,

- 11(5): 054503.
- [23] MAIER J. Ionic transport in nano-sized systems[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1): 7-12.
- [24] GUO X, WASER R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria[J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(2): 151-210.
- [25] WANG L, XIE R, CHEN B, et al. In-situ visualization of the space-charge-layer effect on interfacial lithium-ion transport in all-solid-state batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 5889.
- [26] SINGH M, SINGH A K. Space charge layer induced super-ionic conduction and charge transport behaviour of “alkali carbonates and tri-doped ceria nanocomposites” for LT-SOFCs applications[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(1): 1218-1228.
- [27] CHEN M, XIE X, GUO J, et al. Space charge layer effect at the platinum anode/BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolyte interface in proton ceramic fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12566-12575.
- [28] UTHAYAKUMAR A, PANDIYAN A, MATHIYALAGAN S, et al. The effect of space charge on blocking grain boundary resistance in an yttrium-doped barium zirconate electrolyte for solid oxide fuel cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(10): 5591-5599.
- [29] DING J, BALACHANDRAN J, SANG X, et al. The influence of local distortions on proton mobility in acceptor doped perovskites[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(15): 4919-4925.
- [30] WEN K, ZHANG K H L, WANG W, et al. Physical justification for ionic conductivity enhancement at strained coherent interfaces[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 37-42.
- [31] WANG J, JIANG Q, LIU D, et al. Effect of inner strain on the performance of dual-phase oxygen permeable membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120142.
- [32] TIAN A, MEI Z, WANG L, et al. Improved photocatalytic carbon dioxide reduction over bi-doped CeO₂ by strain engineering[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2024, 8(7): 1405-1411.
- [33] YANG G, EL LOUBANI M, CHALAKI H R, et al. Tuning ionic conductivity in fluorite Gd-doped CeO₂-bixbyite RE₂O₃ (RE = Y and Sm) multilayer thin films by controlling interfacial strain[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(8): 4556-4563.
- [34] MOHAN KANT K, ESPOSITO V, PRYDS N. Strain induced ionic conductivity enhancement in epitaxial Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(3): 033105.
- [35] MAYESHIBA T, MORGAN D. Strain effects on oxygen migration in perovskites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(4): 2715-2721.
- [36] CHEN G, LIU H, HE Y, et al. Electrochemical mechanisms of an advanced low-temperature fuel cell with a SrTiO₃ electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9638-9645.
- [37] XING Y, WU Y, LI L, et al. Proton shuttles in CeO₂/CeO_{2-δ} core-shell structure[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(11): 2601-2607.
- [38] LIU Y, MUSHTAQ M N, ZHANG W, et al. Single-phase electronic-ionic conducting Sm³⁺/Pr³⁺/Nd³⁺ triple-doped ceria for new generation fuel cell technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(28): 12817-12824.
- [39] LI J, XIE J, LI D, et al. An Interface heterostructure of NiO and CeO₂ for using electrolytes of low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 2004.
- [40] ZHU W, XIA C, DING D, et al. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolytes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(11): 2057-2064.
- [41] GÖBEL M C, GREGORI G, MAIER J. Numerical calculations of space charge layer effects in nanocrystalline ceria. Part II: Detailed analysis of the space charge layer properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(21): 10175-10186.
- [42] WANG B, WANG Y, FAN L, et al. Preparation and characterization of Sm and Ca co-doped ceria-La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} semiconductor-ionic composites for electrolyte-layer-free fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(40): 15426-15436.
- [43] RAZA R, KHAN A, RAFIQUE A, et al. Nanocomposite BaZr_{0.7}Sm_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ}-La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} materials for single layer fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(34): 22280-22287.
- [44] LI P, LIU F, YANG B, et al. Enhanced electrochemical redox kinetics of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ in reversible solid oxide cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 446: 142069.
- [45] MIRUSZEWSKI T, GDANIEC P, ROSIŃSKI W, et al. Structure and electrical properties of Y, Fe-based perovskite mixed conducting composites fabricated by a modified polymer precursor method[J]. *Solid State Sciences*, 2017, 70: 41-46.
- [46] GAO J, XU S, AKBAR M, et al. Single layer low-temperature SOFC based on Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}-La_{0.25}Sr_{0.75}Ti₁-Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO_{2-δ} composite material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(15): 9775-9781.
- [47] WANG Z, MENG Y, SINGH M, et al. Ni/NiO exsolved perovskite La_{0.2}Sr_{0.7}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} for semiconductor-ionic fuel

- cells: Roles of electrocatalytic activity and physical junctions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(1): 870-881.
- [48] CAI Y, CHEN Y, AKBAR M, et al. A bulk-heterostructure nanocomposite electrolyte of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - SrTiO_3 for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 46.
- [49] MENG Y, AKBAR M, GAO J, et al. Superionic conduction of self-assembled heterostructural LSCrF-CeO_2 electrolyte for solid oxide fuel cell at 375-550°C [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 645: 158832.
- [50] LIU Y, TANG Y, MA Z, et al. Flowerlike CeO_2 microspheres coated with $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_x$ nanoparticles for an advanced fuel cell[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11946.
- [51] SHAO K, LI F, ZHANG G, et al. Approaching durable single-layer fuel cells: Promotion of electroactivity and charge separation via nanoalloy redox exsolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(31): 27924-27933.
- [52] RAUF S, SHAH M A K Y, ZHU B, et al. Electrochemical properties of a dual-ion semiconductor-ionic $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O-Sm}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ composite for a high-performance low-temperature solid oxide fuel cell[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(1): 194-207.
- [53] YU Y, CHENG X, KHALID M A, et al. Gadolinium-doped ceria- NaCoO_2 heterogeneous semiconductor ionic materials for solid oxide fuel cell application[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(18): 9508-9515.
- [54] CAI Y, WANG B, WANG Y, et al. Validating the technological feasibility of yttria-stabilized zirconia-based semiconducting-ionic composite in intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 318-327.
- [55] WANG B, CAI Y, XIA C, et al. Semiconductor-ionic membrane of $\text{LaSrCoFe-oxide-doped ceria}$ solid oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 248: 496-504.
- [56] ZHU B, HUANG Y, FAN L, et al. Novel fuel cell with nanocomposite functional layer designed by perovskite solar cell principle[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 156-164.
- [57] YUAN M, DONG W, WEI L, et al. Stability study of SOFC using layered perovskite oxide $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ mixed with ionic conductor as membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 332: 135487.
- [58] HU H, LIN Q, ZHU Z, et al. Time-dependent performance change of single layer fuel cell with $\text{Li}_{0.4}\text{Mg}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{O/Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(20): 10718-10723.
- [59] XIA C, MI Y, WANG B, et al. Shaping triple-conducting semiconductor $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1707.
- [60] RAUF S, ZHU B, YOUSAF SHAH M A K, et al. Application of a triple-conducting heterostructure electrolyte of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ca}_{0.04}\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ in a high-performance low-temperature solid oxide fuel cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 35071-35080.
- [61] RAUF S, ZHU B, SHAH M A K Y, et al. Tailoring triple charge conduction in $\text{BaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{Tm}_{0.1}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ semiconductor electrolyte for boosting solid oxide fuel cell performance[J]. *Renewable Energy*, 2021, 172: 336-349.
- [62] SHAH M A K Y, RAUF S, MUSHTAQ N, et al. Novel perovskite semiconductor based on Co/Fe-codoped LBZY ($\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$) as an electrolyte in ceramic fuel cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 5798-5808.
- [63] WANG F, XING Y, HU E, et al. Li_2TiO_3 - LaSrCoFeO_3 semiconductor heterostructure for low temperature ceramic fuel cell electrolyte[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(24): 13265-13272.
- [64] LI P, YANG P, SHAO T, et al. Evaluating the effect of B-site cation doping on the properties of $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_3$ for reversible single-component cells[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(15): 5030-5041.
- [65] SHAH M A K Y, LU Y, MUSHTAQ N, et al. Interfacial active-sites p-n heterojunction SFT-WO_3 for enhanced fuel cell performance at 400-500°C [J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 20: 100229.
- [66] ZHAO D, YAN R, MUSHTAQ N, et al. Developing the fast ionic transport in the semiconductor ionic heterostructure composed of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ for the electrolyte application in ceramic fuel cells[J]. *Crystals*, 2023, 13(4): 697.
- [67] LU Y, SHAH M A K Y, MUSHTAQ N, et al. Semiconductor heterostructure (SFT-SnO_2) electrolyte with enhanced ionic conduction for ceramic fuel cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(12): 6518-6531.
- [68] LI J, YOUSAF M, AKBAR M, et al. Processing of high-performance Co doped Y_2O_3 as a single-phase electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell (LT-SOFC) [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(10): 14957-14963.
- [69] XING Y, RAUF S, CAI H, et al. Designing p-n heterostructure of LSCF-CeO_2 material for ionic transportation as an electrolyte for semiconductor ion membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 428-440.
- [70] SUI W, JI S, MA X, et al. A dual-layer electrolyte of CuFeO_2 - ZnO for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1126-1136.