第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200390

综 合 评 述

质子导体基固体氧化物燃料电池的新认识

曹加锋[1]，冀月霞[1]，邵宗平[2]

(1. 安徽工业大学数理科学与工程学院，光电信息材料与技术研究所，安徽 马鞍山 243032；
2. 南京工业大学化工学院，材料化学工程国家重点实验室，南京 210009)

摘 要：质子导体基固体氧化物燃料电池(P-SOFC/PCFC)是建立在质子传导机制上的全固态、绿色、经济的发电装置。鉴于目前固体氧化物燃料电池(SOFC)的低温化发展趋势，本综述系统分析了 PCFC 内部的质子传导机制，总结了目前常见的 PCFC 电解质和电极材料，探讨了 PCFC 内部质子传导通道的高效构建问题。在材料研究方面，重点分析了各类 PCFC 材料的设计理念和目前仍存在的问题。针对 PCFC 的未来发展趋势，指出开发新型的质子导体电解质和电极材料仍然是目前这一领域亟需进行的工作。

关键词：质子导体基固体氧化物燃料电池；钙钛矿结构氧化物；电解质材料；电极材料
中图分类号：TK91　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0083–10
网络出版时间：2020–12–17



New Insights into the Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells

CAO Jiafeng[1], *JI Yuexia*[1], *SHAO Zongping*[2]

(1. Institute of Optoelectronic Information Materials and Technologies, School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Proton-conducting solid oxide fuel cells (P-SOFCs/PCFCs) are all-solid-state, eco-friendly, and economic power generation devices for proton conduction in oxide lattices. This review represented the proton conduction mechanism, the typical electrolyte and electrode materials used in PCFCs, and the efficient construction of the internal proton conduction pathways based on the development of low-temperature working SOFCs. The principles of designing these materials were analyzed and some possible problems in this aspect were discussed. This review also indicated the future work on PCFCs to develop some novel electrolytes and electrode materials with an improved proton conductivity.

Keywords: proton-conducting solid oxide fuel cells; perovskite-type oxides; electrolyte materials; electrode materials

固体氧化物燃料电池(SOFC)，又名陶瓷燃料电池，是以全固态氧化物作为主要工作介质的电化学能源转化装置[1]。它具有发电效率高、全固态结构、燃料取材广泛等优点[2–4]，一直以来都是科研界和企业界重点关注和开发的对象。根据电解质传导离子种类的不同，可以将 SOFC 分为 2 类：氧离子导体基燃料电池(O-SOFC)[5]和质子导体基燃料电池(P-SOFC/PCFC)[6]。相比质子(H^+)，氧离子(O^{2-})的传导需要更高的活化能，且温度越低，O^{2-}的传输能力越弱。因此，人们普遍认为，O-SOFC 更适合在高的温度环境下(>600 ℃)工作。

传统 O-SOFC 电解质以 Y 稳定的 ZrO_2(YSZ)为代表。YSZ+Ni 陶瓷金属混合物为阳极，钙钛矿型的 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM) (或 LSM+YSZ 混合物)作为阴极构成了最经典的电池结构[7]。由于 YSZ 只有在高温下才具有高的氧离子电导率[8]，而 LSM 近似

收稿日期：2020–06–05。　修订日期：2020–07–20。
基金项目：国家自然科学基金青年基金(51502004)。
第一作者：曹加锋(1984—)，男，博士，副教授。
通信作者：邵宗平(1973—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–05.　**Revised date:** 2020–07–20.
First author: CAO Jiafeng (1984–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: jiafengcao@126.com
Correspondent author: SHAO Zongping (1973–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shaozp@njtech.edu.cn

是一种纯的电子导体，导致氧的还原反应(ORR)通常发生在“电极(LSM)–电解质(YSZ)–空气”的三相界面(TPB)上，这类电池的电极需要在较高的温度下才具有可观的氧还原活性。为了能获得有实际利用价值的电能输出，此类燃料电池通常需要在 800 ℃甚至更高的温度下进行工作[9–10]。

随着温度的降低，O-SOFC 的阴极活性会降低，电解质的氧离子传输能力也随之下降。特别是在 500 ℃以下，由于极化电阻的迅速增加，O-SOFC 的能量转化能力急剧下降。如随着操作温度的降低，YSZ 电解质的 Ohmic 电阻及 LSM 阴极的极化电阻显著增大[11]。因此，一般认为 O-SOFC 不适合在低于 550 ℃的条件下工作。如常见的 YSZ、SDC 材料为电解质的电池，最优工作区间多位于 550 ℃以上[12–13]。温度降低，电池性能衰减速度过快。同时高的工作温度对电池提出了新的挑战。首先，高的工作温度容易导致电解质和阴极之间发生反应[14]，这将对电极 ORR 和离子传输带来一定的影响[15]；其次，高的操作温度增加了电池的启动时间，降低了电池的灵活度，限制了其应用范围；再者，高温工作对电极材料的烧结活性提出了高要求，并将加速密封材料的老化，降低电池的使用寿命。因高工作温度带来的问题势必会严重影响 O-SOFC 的大面积市场化应用[16]。

将 SOFC 的使用温度降低到中低温，甚至是降到 550 ℃以下，是解决上述问题的主要途径。为了使 SOFC 在中低温下仍然具有较高的功率输出，开发具有高离子电导率的电解质材料、减小电解质厚度、开发具有优异 ORR 催化活性及稳定性的阴极材料成为必然的出路。但是随着温度的降低，特别是在 550 ℃以下，氧离子的活化和传输都变得越发困难，O-SOFC 也越来越难以突破其固有性能极限，这是传统以氧离子为载体的传输及反应模式所决定的。采用质子导体作为 SOFC 的电解质，构建质子传导型的 SOFC (即 PCFC)，有望从根本上解决上述几个问题。相比氧离子，质子迁移活化能更低。因此，在相对较低的温度下就可以实现质子缺陷的构筑和传输[17]，从而可以轻松地将 PCFC 的最优工作温度区间降低到 600 ℃以下，这在保持电池持续功率密度输出的同时，可以大大降低电池的启动时间和材料成本，并可以增加电池的使用寿命。

可见，SOFC 低温化是目前的发展趋势，PCFC 成为这一领域重要的研究方向。基于此，简要回顾了 PCFC 内部质子缺陷诱导、传输的机理；详细介绍了目前常见的 PCFC 电解质和电极材料；针对本领域存在的重点问题，对未来 PCFC 研究的几个突破点进行了展望。

1 PCFC 质子传导通道的构建

1.1 质子传导模式

氢是元素周期表的第一位元素，也是宇宙中最丰富的元素。氢失去 1 个电子后成为质子。质子的半径很小，比其它常见的离子小约 10^5 倍[18]。因此，在固体氧化物中，质子一般不能独立存在。质子外层没有电子，易与其它离子结合。在固体氧化物中，质子容易以与氧结合成羟基(OH^-)的形式稳定存在。O^{2-} 的尺寸约为 1.35×10^{-10} m，OH^- 的尺寸约是 1.32×10^{-10} m[19]，二者尺寸相当。因此，后者可以相对稳定地占据材料内部氧空位。只要外界能量不破坏 O—H 键，OH^-作为一个质子载体，是可以独立运动的。实际上，根据质子传输过程中有无载体，可以将固体氧化物中质子的传导模式分为 2 种：Vehicle 模式[20]和 Grotthuss 模式[21]。

Vehicle 模式是质子在氧化物中以 OH^-为载体传输的形式。质子以 Vehicle 模式传导的前提是 OH^-要在氧化物中稳定存在，并且要求体系有可供 OH^-传输的通道，如：氧缺陷空位($V_O^{\cdot\cdot}$)。Grotthuss 模式是质子在不同氧离子之间传输的模式。如上所述，在氧化物中，质子不能独立稳定存在，更倾向于与氧结合形成羟基。对于 Grotthuss 模式，高温条件下的质子热运动能力得以加强，随着温度的持续升高，质子便有了脱离氧离子的能量。质子通过在氧离子周围的旋转和在相邻氧之间的跳跃实现长程传递。Grotthuss 模式传输对氧化物的结构有较高的要求。首先，体系需要易于诱导得到一定的质子缺陷(OH^-)浓度；其次，氧化物要具有质子可以传递的“通道”，而且这些“通道”上质子传递的跃迁活化能不能过大。

1.2 质子传导条件

发生在固体氧化物内部的质子传导，其环境条件是需要一定的氢分压(或水蒸气分压)。在能量驱动下氧化物表面吸附氢源并产生质子缺陷，质子缺陷在氢源浓度梯度的驱动下会渗透到整个电解质内部。在干燥氢气中，质子与氧直接结合。这需要氢气要依次完成在氧化物表面的吸附、解离和质子化。在 H_2O 存在的情况下，质子化过程变得相对容易进行，如式(1)所示，1 个水分子借助晶格氧和氧空位，可以生成 2 个质子缺陷：

$$H_2O+V_O^{\times}+V_O^{\cdot\cdot}\leftrightarrow 2OH_O^{\cdot} \quad (1)$$

1.2.1　质子缺陷浓度　　要形成稳定的质子传输，需要氧化物内部存在一定浓度的质子缺陷。鉴于质子缺陷主要是通过式(1)完成，其浓度与材料的氧缺陷浓度、晶体结构等自身因素密切相关。特别是氧缺陷浓度对质子缺陷浓度影响显著。理论上[根据式(1)]，氧缺陷浓度决定着质子缺陷浓度的上限。因此，通过适量的低价离子(Y^{3+}、Sm^{3+}、Yb^{3+}等稀土离子)掺杂制造出足够多的氧缺陷，是质子化和质子传导的重要条件。

1.2.2　质子传导对电解质材料的要求　　在具有一定质子浓度的基础上，电解质氧化物还需要具备稳定通畅的传输通道才能完成质子的输运，如图 1 所示。理论上电解质内部传输通道的建立很可能需要满足以下条件：可自由移动的氧空位(Vehicle 模式)和可自由迁移的质子(Grotthuss 模式)。

常见的可用于 PCFC 的电解质主要为钙钛矿结构氧化物。钙钛矿结构氧八面体六个顶点的 O 可以作为质子的载体。同时，热激发下的 BO_6 八面体的畸变和旋转[22]，也为质子在不同 O^{2-}之间的传递提供了便捷。这些有利于质子以 Grotthuss 模式在钙钛矿氧化物晶格内部传输。无论是哪种模式(Grotthuss 或 Vehicle 模式)质子传导都需要有氧缺陷的存在，且都需要在一定的氢分压下才能进行。

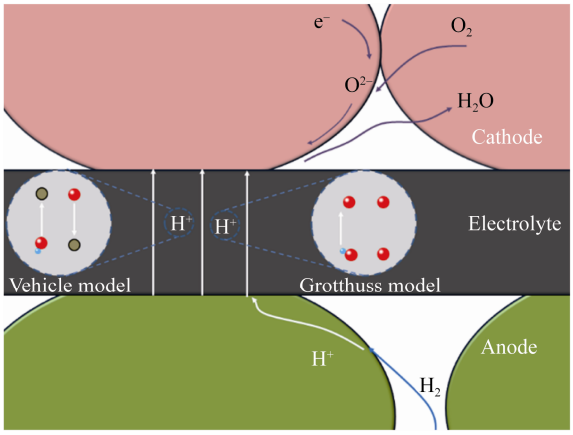
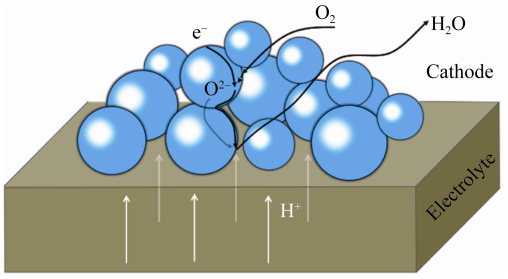


图 1　PCFC 三层结构及离子传导图(Vehicle 模式或 Grotthuss 模式)

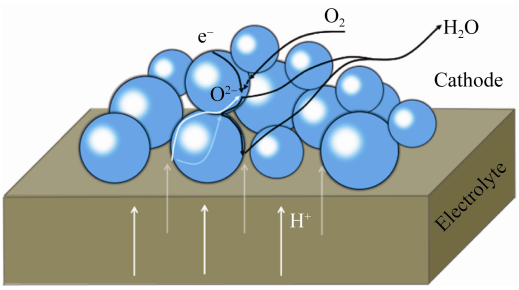
Fig. 1　Triple layered structure of proton-conducting solid oxide fuel cells (PCFC) and sketch of the internal ionic conduction (Vehicle model or Grotthuss model)

1.2.3　PCFC 对电极的要求　　PCFC 由可将氢气质子化的阳极，传递质子的电解质以及具有氧还原(ORR)能力的阴极 3 层材料叠加构成。PCFC 单电池的运行效率取决于质子在阳极的转换效率、电解质内部的传输效率以及阴极的催化反应效率。理论上讲，所有影响电极催化效率的因素都会对 PCFC 产生影响。由于涉及氧的反应所需要的活化能更高，阴极的 ORR 成为影响 PCFC 运行效率的主要因素，也成为人们重点关注的问题[23–24]。

事实上，PCFC 在发展早期所采用的阴极材料多来源于 O-SOFC[25]。传统的 O-SOFC 是建立在 O^{2-}传输基础上的，对阴极材料的要求主要是具有较高的 ORR 催化活性。当把它们作为 PCFC 阴极时(图 2a)，其质子电导可以忽略，阴极催化反应将被局限在阴极与电解质接触的三相界面(TPB)上，这极大地限制了阴极的催化效率。因此，扩展阴极催化反应区域成为提高 PCFC 阴极催化活性最直接有效的方法。具有“质子–电子–氧离子”共传导特性的阴极材料被认为是适合 PCFC 的理想材料[26]，如图 2b 所示。在实际工作状态下，阴极处于氧气氛中，材料的质子传导能力在一定程度上会被抑制。常规的 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF)[27]和 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)[28]等催化剂在如此高的氧分压下，质子传导水平并不显著。也正因为此，在 PCFC 中，人们往往更偏向于认为这些材料是典型的氧离子和电子导体，而忽略它们的质子传导性。因此，开发在一定氧分压下仍具有可观质子传导能力的新型阴极催化剂对于 PCFC 的实际应用显得格外重要。



(a) “Oxygen ion–electron” conducting cathode



(b) “Oxygen ion–electron-proton” triple-conducting cathode

图 2　PCFC 阴极

Fig. 2　Cathodes of proton-conducting solid oxide fuel cells (PCFC)

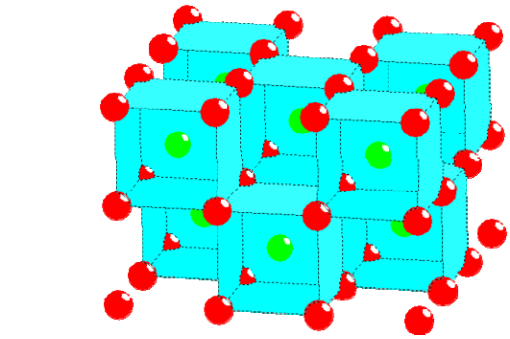
2 PCFC 材料设计的新认识

2.1 电解质材料

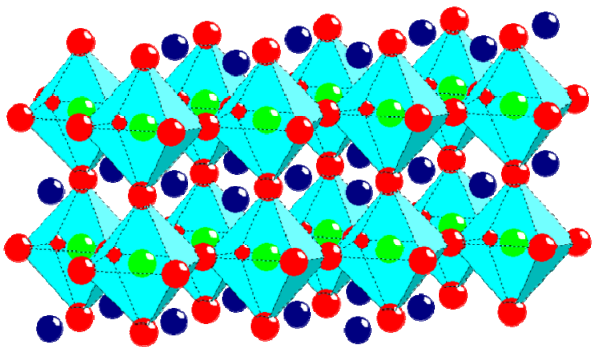
钙钛矿结构氧化物是目前 PCFC 研究中最主要的质子导体。这些材料中主要是由 A 位 Sr/Ba，B 位 Zr/Ce 等共同构成的氧化物，如 $BaZr_xCe_{1-x}O_3$ (x=0~1)电解质。A 位离子主要起到构成钙钛矿骨架、稳定晶相的目的；B 位离子用于构筑 BO_6 氧八面体。钙钛矿结构电解质的离子传输性能主要是受 B 位离子控制，同时也受 A 位离子影响。A 位离子为 Ba，B 位离子为 Zr/Ce，构成目前使用最广泛的 2 类电解质：$BaZrO_3$ 和 $BaCeO_3$。$BaCeO_3$ 的离子电导全面高过 $BaZrO_3$[29]，但 $BaCeO_3$ 在 H_2O 和 CO_2 中较差的稳定性使得这类材料不能够在含 H_2O 或 CO_2 条件下单独使用。通常在 B 位掺杂一定浓度的 Zr 离子来提升体系的稳定性。相关稳定性实验证明 Zr/Ce 摩尔比例低于 1，材料表面会发生不同程度的腐蚀现象[29]。在 Zr/Ce 摩尔比>1 的组分区间设计电解质材料被认为有利于电解质的长期稳定使用。

纯的 $BaZr_xCe_{1-x}O_3$ 质子传导能力很弱，为了获得一定浓度的质子缺陷，要求这类材料具有一定浓度的氧缺陷。通常通过在 B 位掺杂一定浓度的低价离子来实现，如：Y^{3+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}等稀土离子。萤石结构和钙钛矿结构(图 3)内部的氧缺陷一般都是通过异价离子的掺杂来得到的。然而，在电池实际工作气氛下，二者的氧离子扩散能力相差很大。目前已知的萤石结构氧化物(ZrO_2 和 CeO_2 基氧化物)在 300 ℃以上可以认为是纯的氧离子导体，其质子电导可以忽略不计[30]。但钙钛矿结构氧化物却表现出了较强的质子传导性，其特殊的氧八面体结构，可能在质子传导方面扮演了关键的角色。

在钙钛矿结构电解质设计方面，除满足高致密度、高电导率等方面的基本要求之外，应尽可能保持钙钛矿结构高的对称性，这可以带来以下优势：首先，钙钛矿的高对称性确保 H^+ (O^{2-})沿各个方向的传导能力相差不大，这样增加了质子传导的路线选择，并可能会降低金属离子(Y、Sm 等掺杂离子)对质子扩散的束缚；其次，高的对称性体现在氧八面体的整体对称性高，这使得在热驱动下的氧八面体的扭曲空间变大，这对质子的传递也是有帮助的。此外，具有高对称性的材料往往没有复杂的相变行为，有助于始终保持材料的高温稳定性和活性。目前，可供选择的 PCFC 电解质种类非常有限。加之考虑了高的离子电导和烧结活性之后，优质的电解质材料更是少之又少。Yang 等[31]研制的 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$(BZCYYb)是典型的具有较高质子传导能力的钙钛矿电解质，是目前 PCFC 研究中普遍采用的电解质材料[32–33]。



(a) Fluorite structure[34]



(b) Perovskite structure[35]

图 3 不同结构电解质材料

Fig. 3 Electrolyte materials with different structure

电解质材料的烧结活性问题仍是目前尚未完全解决的一大难题。PCFC 电解质是典型的多晶陶瓷，质子在其中的传输受电解质致密度的影响很大。低致密度会导致晶界电阻升高，从而降低电解质的质子电导率。对于常见的质子导体 BZCY、BZCYYb、BZY 等材料，要想得到致密度高(>95%)的电解质膜，通常需要在 1 300 ℃甚至更高的温度下长时间烧结(>5 h)才能获得。如此高的烧结温度和保温时间带来了很多问题：首先，严苛的烧结条件提高了电池的制备成本，降低了其实用价值；其次，高的烧结温度和长时间的高温煅烧可以引发电极支撑体和电解质材料间的金属离子扩散[36]。在存在化学组分梯度情况下，金属离子扩散现象对电池的功效以及稳定性的影响是值得进一步探讨的话题。因此，通过技术手段降低质子导体电解质的烧结温度是当前亟需解决的课题。目前主要采用添加烧结助剂以及利用新型烧结方法等手段降低 PCFC 的烧结温度，

其中，添加烧结助剂是降低电解质烧结温度的常用方法。Ni[37]、Zn[38]、Cu[39]、Co[40]等过渡金属离子掺杂或者采用过渡金属氧化物共烧结的方式[41–42]都被证明可以显著降低 PCFC 电解质的致密化温度。研究发现：多数助溶剂更倾向于在晶界聚集[43]。助溶剂离子在增加材料烧结活性的同时也不同程度地降低了材料的质子电导能力，并且也会降低材料的机械性能[44]。目前来看，烧结助剂并不是提高质子导体电解质性能的最优方案。采用新型的烧结方法是提高电解质烧结活性的另一种途径，诸如微波烧结[45–46]、等离子烧结[47–48]等方法都被证明可以显著降低 PCFC 电解质材料的致密化温度。目前很多研究在该方面做了有意义的尝试，但受限于先进表征手段，关于新型烧结方法下的电解质材料的烧结机理问题尚未完全解决，仍是今后值得探索的课题。

另一个需要特别关注的问题是钙钛矿的离子电导本质问题。常见的钙钛矿结构电解质，如 BZCY[30]、BZCYYb[31]等，体系自带一定浓度的氧缺陷，在一定环境下容易触发氧离子电导。实验研究表明：在 600 ℃左右，其内部的氧离子电导仍占较大比重[49]。因此，严格来讲，钙钛矿结构电解质并不是纯的质子导体，而是具有 H^+、O^{2-}共传导能力的氧化物。目前 H^+、O^{2-}的共传导机制仍是一个尚未明确的问题，也缺少直观详实的实验研究支持。许多与单钙钛矿内部 H^+和 O^{2-}传输相关的科学问题也没有解决，诸如离子传输通道的调配问题、是否存在占用/相互制约的情况等问题也就较难明确。

2.2　阴极材料

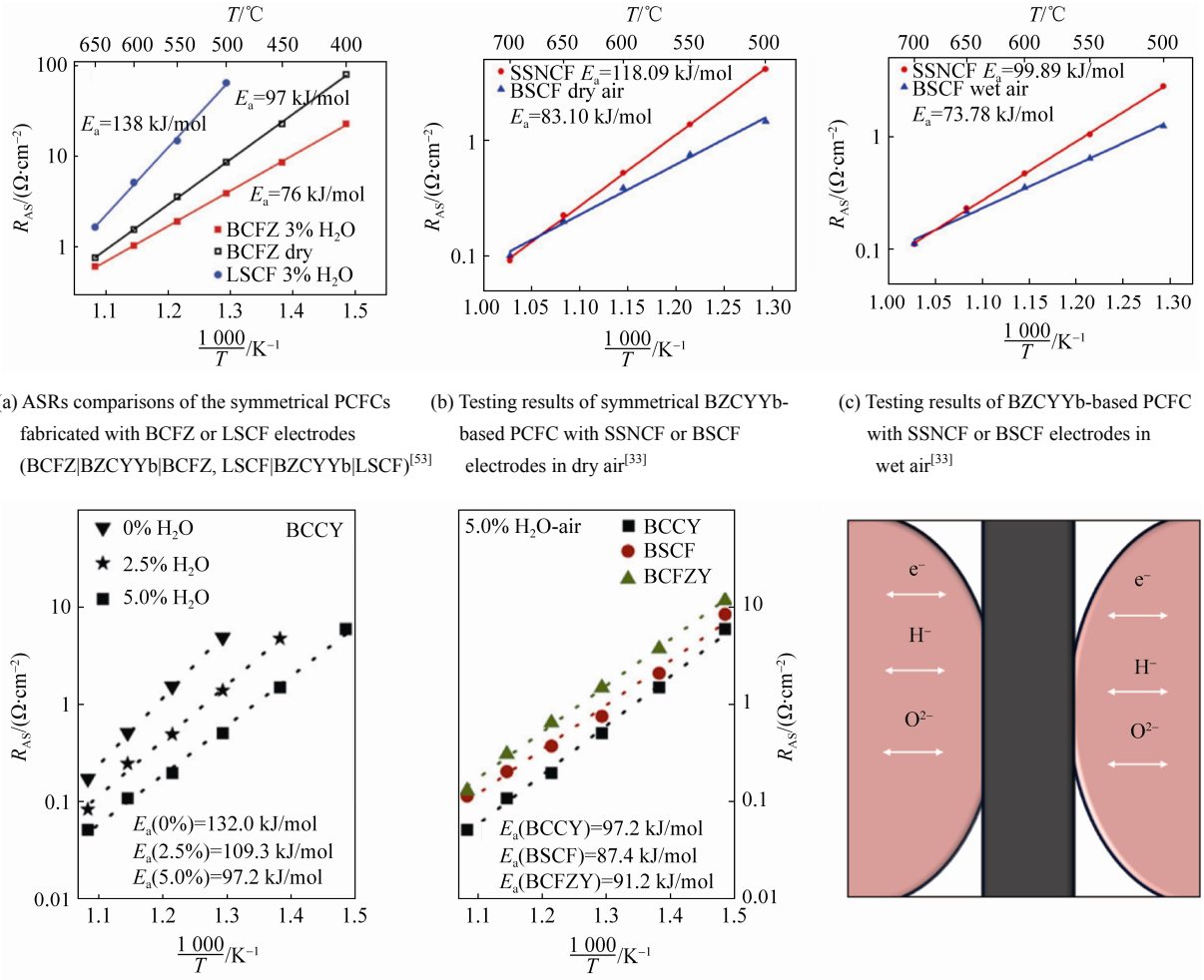
PCFC 的阴极材料承载着氧还原、离子和电子传导的功能。作为 SOFC 阴极的常见催化剂，钙钛矿结构氧化物是目前研究的重点，其中，具有 H^+传导功能的阴极催化剂可以将阴极反应活性区域从阴极电解质材料界面处，扩展到整个阴极，从而提高阴极的电化学反应活性。同时，还带来了其它好处。比如，可以降低 TPB 处的水蒸气浓度，减小水蒸气对 O_2 的稀释。因此，设计具有“O^{2-}–H^+–e^-”共传导功能的阴极材料，成为新型 PCFC 阴极材料研究的一个重要出发点。

实现此功能有 2 种方案：单相导体阴极和多相混合导体阴极。单相导体阴极的优点在于：依靠材料自身成分结构特点，理论上整个催化剂表面都是反应区域。可惜的是，在工艺上尚不能准确协调 H^+和 O^{2-}的传导机能。与之形成对比的是多相混合导体阴极。实验上可以通过调配每个相的占比来实现各组分的功能分配。但是，多相阴极也有它的缺点。理论上，反应区域仍集中在多相接触界面上，阴极反应活性严重依赖于阴极催化剂的颗粒尺寸、形貌等微观特性。另外，界面上多相之间的化学反应也是值得关注的问题。通常阴极制备过程需要在高温下进行，如何保持阴极催化剂接触界面的活性和稳定性是一个挑战。

事实上，传统的氧化铈基 SOFC 在 500~800 ℃也能获得很高的最大功率密度(PPD)[50]，正是得益于很好地做到了电解质和电极之间的匹配。相反，由于缺少合适的阴极催化剂，相比于传统的氧化铈基 SOFC，PCFC 在这一温度段并没有体现出明显的性能优势[51]。因此，开发适合 PCFC 的阴极催化剂势在必行。

2.2.1　单钙钛矿结构阴极　　在 PCFC 阴极材料研究方面，主要还是以钙钛矿催化剂为主。钴铁基钙钛矿氧化物具有较强的催化活性，是 SOFC 中最常用的催化材料[27, 52–54]。通过在 B 位引入 Zr 离子构成 $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$氧化物(BCFZ)[55]，可以引入质子电导，这类材料中，要求 Zr 的摩尔分数不低于 20%，以保证在材料内部可以建立起质子的传输通道。如图 4a 所示，在 H_2O 气氛下[$p(H_2O)$≈3.04 kPa]，LSCF 的活化能(E_a 值)为 138 kJ/mol。而相同条件下，BCFZ 的 E_a 值只有 76 kJ/mol。相比传统的 LSCF，由于在材料内部引入了质子传输通道，使得 BCFZ 具有更低的 E_a 值[55]，这将更有利于 PCFC 催化反应在低温度段的进行。电池在 600 ℃的最大功率密度(PPD)为 225 mW·cm^2，这比在相同条件下利用传统阴极材料 LSCF 高 20 倍。后者是 O-SOFC 常用的阴极，这说明传统 O-SOFC 的阴极材料并不是 PCFC 的最佳选择。通过在 B 位引入 Y 离子，可以进一步提高 BCFZ 的催化活性，实验结果显示 $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFZY)在 500 ℃的最高功率密度达到了 0.455 W cm^2。在 350 ℃低温下仍然可以保持一定的 PPD 输出[26]。

2.2.2　双钙钛矿结构阴极　　相比于单钙钛矿材料，双钙钛矿具有特殊的 A/B 位有序排列结构($AA'B_2O_{5+\delta}$/$A_2BB'O_{5+\delta}$)，这可为 O^{2-}的扩散提供高速通道[56–57]，其微结构观察结果证明此类催化剂具有一定的结构有序性(图 5a 和图 5b)[56]。将其作为 PCFC 的阴极材料时，其质子传导方面的研究将非常有意义。Zhou 等[33]研发的一种新的双钙钛矿催化剂材料 $Sr_2Sc_{0.1}Nb_{0.1}Co_{1.5}Fe_{0.3}O_{6-\delta}$ (SSNCF)，应用在质子导体基 PCFC 上得到了不错的性能。相比 BSCF



(a) ASRs comparisons of the symmetrical PCFCs fabricated with BCFZ or LSCF electrodes (BCFZ|BZCYYb|BCFZ, LSCF|BZCYYb|LSCF)[53]

(b) Testing results of symmetrical BZCYYb-based PCFC with SSNCF or BSCF electrodes in dry air[33]

(c) Testing results of BZCYYb-based PCFC with SSNCF or BSCF electrodes in wet air[33]

(d) ASRs comparisons of self-assembled PCFCs in different humid atmospheres[58]

(e) ASRs comparisons of self-assembled PCFCs with different electrode materials[53]

(f) Structure of the testing symmetrical proton-conducting SOFC with different cathodes

BCFZ: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$; BZCYYb: $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$; LSCF: $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$; SSNCF: $Sr_2Sc_{0.1}Nb_{0.1}Co_{1.5}Fe_{0.3}O_{6-\delta}$; BSCF: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; BCCY: $BaCo_{0.7}(Ce_{0.8}Y_{0.2})_{0.3}O_{3-\delta}$; BCFZY: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

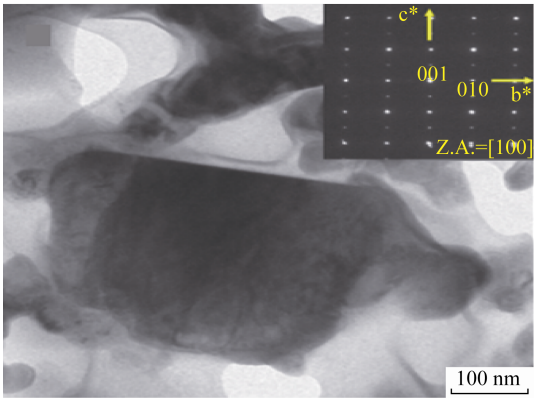
图 4　新型 PCFC 阴极材料面比电阻测试对比结果

Fig. 4　Area specific resistances (ASRs) comparisons of symmetrical PCFCs fabricated with new electrodes

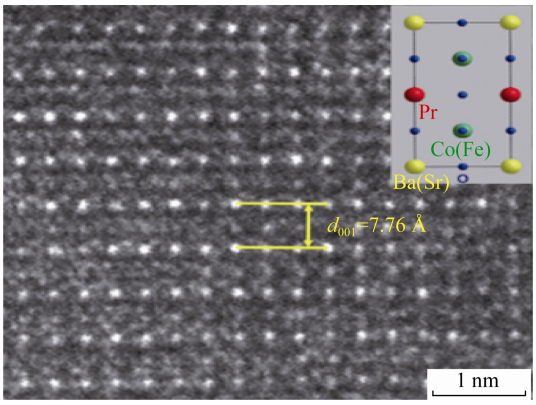
催化剂，SSNCF 表现出了可观的质子传导性(图 4b 和图 4c)。450~650 ℃区间得到了 278~840 W·cm^2 的最大功率密度，比 BSCF 高很多(在 650 ℃，同样测试条件下 SSNCF 比 BSCF 高出 222 W·cm^2)。同时，Zhou 等的工作也鲜明地指出了具有质子传导功能的 PCFC 阴极材料的重要性。

2.2.3　层状钙钛矿结构阴极　　层状钙钛矿也是 PCFC 研究中重点开发的一类催化剂，如 Ruddlesden-Popper 结构氧化物(化学通式：$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$)。理论和实验结果表明：n=1 层状钙钛矿 AO 层之间蕴含较大的空间，允许间隙 O^{2-}在其中传导，从而提高了这类材料对 O^{2-}的传导。此外，因其结构引起的材料催化活性的提升，使得此类催化剂被寄予希望[59–61]。目前关于这类结构中 AO 层之间的质子传递问题尚没有定论。在阴极氧气气氛下，O^{2-}的传递可借助 AO 层之间的氧，会不会对质子传递产生影响？这将是一个有意义的研究课题，值得进一步考察。

2.2.4　两相/多相钙钛矿氧化物阴极　　通过把氧离子电子导体和质子导体两相/多相混合共烧的方式是提升 PCFC 阴极催化活性的重要方法。两相/多相钙钛矿阴极催化剂可以通过组分设计，实现“e^-–H^+–O^{2-}”三者的精准调配，有助于明确各相之间的功能，有针对性地设计高效的阴极催化剂。Yang 等[62]将 BZCY 与 LSCF 混合作为 BZCY 电解质的混合阴极，其中，BZCY 具有质子导电性，LSCF 是氧离子和电子导电相，这是典型的两相“O^{2-}–H^+–e^-”混合导体。实验结果表明，在 650 ℃和 550 ℃分别得到了 522 W·cm^2 和 215 W·cm^2 的最高功率密度输出。



(a) TEM image and a selected area electron diffraction (SEAD) pattern of double perovskite $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (PBSCF)[55]



(b) HRTEM (high resolution TEM) image of PBSCF[55]

图 5　双钙钛矿结构阴极 PBSCF 的微观结构

Fig.5 Microstructures of the double perovskite-type cathode (PBSCF)

传统利用简单混合共烧结的方式，得到的阴极颗粒往往尺寸较大，不利于其催化活性的提高。针对这一现状，邵宗平课题组在合成新型纳米阴极材料方面尝试了新的方案，利用原位自组装的方法合成了新型 PCFC 纳米阴极材料。按照 $BaCo_{0.7}(Ce_{0.8}Y_{0.2})_{0.3}O_{3-\delta}$ (BCCY)的配比进行阴极的合成[58]，制备出了具有 H^+/e^-双传导功能的 $BaCe_xY_yCo_zO_{3-\delta}$ (P-BCCY)相、O^{2-}/e^-双传导功能的 $BaCo_xCe_yY_zO_{3-\delta}$ (M-BCCY)相和 $BaCoO_{3-\delta}$(BC)相混合阴极，这些原位合成的阴极材料是纳米级结构，且分布均匀，最大程度地增加了阴极反应三相线长度。实验证明，在增强催化反应活性(图 4d 和图 4e)和功率密度方面都实现了很大的提高。利用 BZCY442 电解质在 450~650 ℃测得的 PPD 为 178~464 mW·cm^2。利用 BZCYYb 作为电解质，在 450~650 ℃测得的 PPD 为 187~985 mW·cm^2，说明自组装方法在制备 PCFC 纳米阴极方面具有巨大的优势。

阴极材料的 ORR 活性对于电池的整体性能至关重要，除了材料的本身特点以外，其它可以影响 ORR 活性的因素也不容忽视。长期以来，阴极材料对 O_2 的吸附问题一直是被忽视的问题。常见的阴极材料，如 SSC、BCFZY 等，由于需要通过高温煅烧的方式才能与电解质结合紧密，因此阴极颗粒尺寸往往较大，这会大大降低材料表面的氧吸附能力，从而影响后续步骤的反应效率。另外，在 PCFC 电池工作过程中，反应产物 H_2O 是在阴极一侧产生的。由于阴极集流层的存在，产物 H_2O 会短暂聚集在阴极一侧。这必将大大稀释阴极 O_2 的浓度，从而直接影响电池能效。同时，这还会导致 H_2O 和 O_2 的竞争性吸附，降低 ORR 效率。此外，高温条件下阴极材料与电解质材料间的相反应现象也是影响 PCFC 阴极催化活性的重要原因：一方面，高温烧结会导致电解质金属离子迁移到阴极一侧，迁移的金属离子会吸附到阴极颗粒表面并容易聚集起来，覆盖阴极活性位点；另一方面，阴极金属离子也有扩散到电解质的可能。金属离子扩散还有可能引起原位反应，这将对 ORR 反应带来潜在的影响。长期以来，PCFC 在这方面的研究比较少，是未来值得关注的研究方向。O-SOFC 有关这方面的研究值得借鉴。如，利用高温下阴极和电解质之间的金属离子扩散规律可以进行催化剂的原位构筑，并在氧离子导体基 SOFC 中得到了很好的应用[63–64]，这为 PCFC 领域的相关研究提供了参考。

2.3　阳极材料

PCFC 的阳极材料在氢气的吸附、质子化以及质子传导方面扮演着重要角色。目前，主要利用“金属+质子导体”的混合材料来作为 PCFC 的阳极。通常选择催化活性高的 Ni 作为阳极金属，质子导体相一般是与电解质成分相同的材料。一方面，合成过程中生成的 NiO 可以在氢气气氛下还原成颗粒更小的金属 Ni，增强了阳极催化活性；另一方面，加入的质子导体成分可有效降低阳极的烧结活性，并增加阳极与电解质的热匹配程度，有利于制备高质量的电池。但是，含 Ni 阳极较差的抗积碳能力使得这类材料并不能直接利用干燥碳氢燃料进行发电。借助阳极内部的水汽自重整是拓展此类阳极应用范围的好方法。Duan 等[4]从这一思路出发，在 BZY 基 PCFC 阳极抗积碳研究方面取得了不错的效果。

在“金属+质子导体”混合阳极内部，氢气的还原主要在 Ni 的表面进行，电子的传导也是通过 Ni 来

完成。质子的传导是通过质子导体来实现。因此，阳极反应主要在“氢气–Ni 颗粒–质子导体颗粒”三相交界处。三相线的长度直接决定着阳极的性能。因此，通过各种工艺手段提高阳极三相线的长度，是增强这类阳极材料催化活性的有效手段。

3 总结与展望

PCFC 作为未来有望在 600 ℃以下高效工作的全固态氧化物电池，具有一定的应用前景。钙钛矿氧化物因其特殊的氧八面体结构，在 600 ℃以下具有很好的质子传导能力，成为目前最常用的 PCFC 电解质和电极材料。本综述在质子导体工作机制的基础上，重点介绍了 PCFC 各部分的最新研究动态，并分析了目前这一领域仍存在的主要问题。电解质材料主要是单钙钛矿材料为主。电极材料多是从传统 O-SOFC 材料改性而来。从结构角度来看，单钙钛矿、双钙钛矿和层状钙钛矿都具有一定的发展前景。

在钙钛矿氧化物内部的质子传导机制方面，目前仍缺少深入的实验探索研究。电解质内部和表面的质子传导模式仍然需要进一步的实验验证。在电极催化剂表面和体相，质子的传导机制研究也尚处在初级阶段。可以预见，这方面的基础研究对于 PCFC 的实际应用至关重要。

电解质和电极材料的缺乏是目前制约 PCFC 实际应用的关键。在电解质材料方面，目前存在的主要问题是可供选择的电解质品种较为单一，主要是单钙钛矿结构的 $Ba(Ce, Zr)O_{3-\delta}$ 材料。取材的单一性将会限制这类电池的广泛应用。PCFC 阴极材料同样非常稀缺。传统的用于 O-SOFC 的阴极并不是 PCFC 的理想材料。O-SOFC 的阴极具有较强的 O^{2-} 传导和电子传导性能，这些优点用在 O-SOFC 中非常合适，但不一定是 PCFC 的最佳选择。对于 PCFC 而言，增加阴极催化反应活性区域仍是今后的探索方向。此外，三相界面上产生的水蒸气将会稀释 O_2 的浓度，降低 O_2 的吸附。开发具有“e^-–H^+–O^{2-}”共传导功能的阴极材料，可以将阴极反应区域扩展到整个阴极，势必将大大提升阴极的催化活性。目前 PCFC 的阳极多采用“金属+质子导体”混合阳极的形式。这类阳极最大的问题是不能在干燥碳氢燃料中使用。这需要研究者们今后在材料组分和结构设计方面实现更多突破。

总体来看，在 PCFC 研究领域，机遇与挑战并存。尚缺少对质子导体内部离子传导机制的准确认识。电解质和电极材料的缺乏也促使这一领域的深入研究显得尤为重要和急迫。

参考文献:

[1] O’HAYRE R, CHA S W, COLELLA W G, et al. Fuel Cell Fundamentals[M]. New Jersey: Wiley, 2016: 269–302.

[2] PERNA A, MINUTILLO M, JANNELLI E, et al. Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier[J]. Appl Energ, 2018, 227: 80–91.

[3] CHOUDHURY A, CHANDRA H, ARORA A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2013, 20: 430–442.

[4] DUAN C C, KEE R J, ZHU H Y, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. Nature, 2018, 557(7704): 217–222.

[5] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Renew Sust Energ Rev, 2002, 6: 433–455.

[6] DUAN C C, HUANG J, SULLIVAN N, et al. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage[J]. Appl Phys Rev, 2020, 7(1): 011314.

[7] KIM J D, KIM G D, MOON J W, et al. Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy[J]. Solid State Ionics, 2001, 143(3): 379–389.

[8] JOO J, CHOI G. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(11/12): 1053–1057.

[9] LENG Y J, CHAN S H, KHOR K A, et al. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte[J]. Int J Hydrogen Energ, 2004, 29(10): 1025–1033.

[10] SUZUKI T, AWANO M, JASINSKI P, et al. Composite (La, Sr)MnO_3–YSZ cathode for SOFC[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(19): 2071–2074.

[11] NIELSEN J, HJELM J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes[J]. Electrochim Acta, 2014, 115: 31–45.

[12] WANG Z H, SUN K N, SHEN S Y, et al. Effect of co-sintering temperature on the performance of SOFC with YSZ electrolyte thin films fabricated by dip-coating method[J]. J Solid State Electr, 2009, 14(4): 637–642.

[13] DING C S, HASHIDA T. High performance anode-supported solid oxide fuel cell based on thin-film electrolyte and nanostructured cathode[J]. Energ Environ Sci, 2010, 3(11): 1729–1731.

[14] ANANYEV M V, FARLENKOV A S, EREMIN V A, et al. Degradation kinetics of LSM–YSZ cathode materials for SOFC[J]. Int J Hydrogen Energ, 2018, 43(2): 951–959.

[15] LIU Y L, THYDéN K, CHEN M, et al. Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions[J]. Solid State Ionics, 2012, 206: 97–103.

[16] SINGH B, GHOSH S, AICH S, et al. Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review[J]. J Power Sources, 2017, 339: 103–135.

[17] KREUER K D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides[J]. Solid State Ionics, 1999, 125(1): 285–302.

[18] MOHR P J, NEWELL D B, TAYLOR B N. CODATA recommended

values of the fundamental physical constants: 2014[J]. J Phys Chem Ref Data, 2016, 45(4): 043102.

[19] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomie distances in halides and chaleogenides[J]. Acta Cryst, 1976, A32: 751–767.

[20] KREUER K, RABENAU A, WEPPNER W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1982, 21(3): 208–209.

[21] AGMON N. The Grotthuss mechanism[J]. Chem Phys Lett, 1995, 244: 456–462.

[22] RONDINELLI J M, FENNIE C J. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites[J]. Adv Mater, 2012, 24(15): 1961–1968.

[23] LIN Y, RAN R, SHAO Z P. Silver-modified $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(15): 8281–8288.

[24] BI L, SHAFI S P, DA'AS E H, et al. Tailoring the cathode–electrolyte interface with nanoparticles for boosting the solid oxide fuel cell performance of chemically stable proton-conducting electrolytes[J]. Small, 2018, 14(32): 1801231.

[25] JUN A, KIM J, SHIN J, et al. Perovskite as a cathode material: A review of its role in solid-oxide fuel cell technology[J]. Chem Electro Chem, 2016, 3(4): 511–530.

[26] DUAN C, TONG J, SHANG M, et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J]. Science, 2015, 349(6254): 1321–1326.

[27] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431: 255–258.

[28] JIANG S P. A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(La,Sr)MnO_3$ and $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ electrodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 146(1): 1–22.

[29] 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]. J Power Sources, 2009, 193(2): 400–407.

[30] ZUO C D, ZHA S W, LIU M L, 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]. Adv Mater, 2006, 18(24): 3318–3320.

[31] YANG L, WANG S Z, 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: 126–130.

[32] KIM J, SENGODAN S, KWON G, et al. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(10): 2811–2815.

[33] ZHOU C, SUNARSO J, SONG Y F, et al. New reduced-temperature ceramic fuel cells with dual-ion conducting electrolyte and triple-conducting double perovskite cathode[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 13265–13274.

[34] YAMAZAKI S, MATSUI T, OHASHI T et al. Defect structures in doped CeO_2 studied by using XAFS spectrometry[J]. Solid State Ionics, 2000, 136–137: 913–920.

[35] ISLAM M S. Ionic transport in ABO3 perovskite oxides: a computer modelling tour[J]. J Mater Chem, 2000, 10: 1027-1038.

[36] BI L, FABBRI E, SUN Z, et al. A novel ionic diffusion strategy to fabricate high-performance anode-supported solid oxide fuel cells (SOFCs) with proton-conducting Y-doped $BaZrO_3$ films[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(2): 409–412.

[37] BOZZA F, BATOR K, KUBIAK W W, et al. Effects of Ni doping on the sintering and electrical properties of $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte prepared by flame spray synthesis[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(1): 101–107.

[38] HOSSAIN S, ABDALLA A M, RADENAHMAD N, et al. Highly dense and chemically stable proton conducting electrolyte sintered at 1 200 ℃[J]. Int J Hydrogen Energ, 2018, 43(2): 894–907.

[39] ZHAO C H, LIU R Z, SHAO L, et al. Effects of CuO addition to anode on the electrochemical performances of cathode-supported solid oxide fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(12): 2300–2303.

[40] YANG L, WANG S Z, LOU X Y, et al. Electrical conductivity and electrochemical performance of cobalt-doped $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(3): 2266–2270.

[41] SUN H B, GUO X, LI J, et al. Effect of grain size on the electrical performance of $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ solid electrolytes with addition of NiO[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 622–626.

[42] GUO Y M, RAN R, SHAO Z P. Optimizing the modification method of zinc-enhanced sintering of $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$-based electrolytes for application in an anode-supported protonic solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(11): 5611–5620.

[43] WANG H, PENG R R, WU X F, et al. Sintering behavior and conductivity study of yttrium-doped $BaCeO_3$-$BaZrO_3$ solid solutions using ZnO additives[J]. J Ame Ceram Soc, 2009, 92(11): 2623–2629.

[44] CIRIA D, BEN HASSINE M, JIMéNEZ-MELENDO M, et al. Mechanical degradation under hydrogen of yttrium doped barium zirconate electrolyte material prepared with NiO additive[J]. J Power Sources, 2016, 321: 226–232.

[45] WANG B, LIU X H, BI L, et al. Fabrication of high-performance proton-conducting electrolytes from microwave prepared ultrafine powders for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2019, 412: 664–669.

[46] WANG B, BI L, ZHAO X S. Fabrication of one-step co-fired proton-conducting solid oxide fuel cells with the assistance of microwave sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(16): 5620–5624.

[47] SAINI D S, GHOSH A, TRIPATHY S, et al. Improved conductivity of spark plasma sintered Ho-substituted $BaZrO_3$ electrolyte ceramics for IT-SOFCs[J]. ACS Appl Energy Mater, 2018, 1(7): 3469–3478.

[48] CHEN Q L, BANYTE J, ZHANG X Y, et al. Proton diffusivity in spark plasma sintered $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$: *in-situ* combination of quasi-elastic neutron scattering and impedance spectroscopy[J]. Solid State Ionics, 2013, 252: 2–6.

[49] PENG R R, WU Y, YANG L Z, et al. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped $BaCeO_3$ electrolyte thin film[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(3–4): 389–393.

[50] LEE J G, PARK J H, SHUL Y G. Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 W cm^{-2} at 550 ℃[J]. Nat Commun, 2014, 5: 4045.

[51] STEELE B C H. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 ℃[J]. Solid State Ionics, 2000, 129(1): 95–110.

[52] TIETZ F, ARUL RAJ I, ZAHID M, et al. Electrical conductivity and thermal expansion of $La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn,Fe,Co)O_{3-\delta}$ perovskites[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(19): 1753–1756.

[53] ZHOU W, JIN W Q, ZHU Z H, et al. Structural, electrical and electrochemical characterizations of $SrNb_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$ as a cathode of solid oxide fuel cells operating below 600 ℃[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(3): 1356–1366.

[54] 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: 11–19.

[55] SHANG M, TONG J H, O'HAYRE R. A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$[J]. RSC Adv, 2013, 3(36): 15769.

[56] CHOI S, YOO S, KIM J, et al. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$[J]. Sci Rep, 2013, 3: 2426.

[57] DENG Z Q, SMIT J P, NIU H J, et al. B Cation ordered double perovskite $Ba_2CoMo_{0.5}Nb_{0.5}O_{6-\delta}$ as a potential SOFC cathode[J]. Chem Mater, 2009, 21(21): 5154–5162.

[58] SONG Y F, CHEN Y B, WANG W, et al. Self-assembled triple-conducting nanocomposite as a superior protonic ceramic fuel cell cathode[J]. Joule, 2019, 3(11): 2842–2853.

[59] LIU S B, LUO H, LI Y H, et al. Structure-engineered electrocatalyst enables highly active and stable oxygen evolution reaction over layered perovskite $LaSr_3Co_{1.5}Fe_{1.5}O_{10-\delta}$[J]. Nano Energ, 2017, 40: 115–121.

[60] XIE W, LEE Y L, SHAO-HORN Y, et al. Oxygen point defect chemistry in ruddlesden-popper oxides $(La_{1-x}Sr_x)_2MO_{4+/-\delta}$ (M = Co, Ni, Cu)[J]. J Phys Chem Lett, 2016, 7(10): 1939–44.

[61] YU J, SUNARSO J, ZHU Y L, et al. Activity and stability of ruddlesden-popper-type $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ (n=1, 2, 3, and ∞) electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media[J]. Chem-Eur J, 2016, 22(8): 2719–2727.

[62] YANG L, LIU Z, WANG S Z, et al. A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors[J]. J Power Sources, 2010, 195(2): 471–474.

[63] CHEN D J, YANG G M, CIUCCI F, et al. 3D core–shell architecture from infiltration and beneficial reactive sintering as highly efficient and thermally stable oxygen reduction electrode[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(5): 1284–1293.

[64] ZHOU Y B, AN B M, GUO Y M, et al. Development of high-performance cathodes for IT-SOFCs through beneficial interfacial reactions[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(11): 2216–2219.