第 49 卷第 12 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 12
2021 年 12 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　December，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210012

质子导体固体氧化物燃料电池 $Pr_{1.8}Ba_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.4}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ 阴极材料制备与性能

李婷婷，王振华，孙　旺，白　羽，孙克宁，乔金硕

(北京理工大学化学与化工学院，北京 100084)

摘　要：通过溶胶–凝胶法制备新型 Ruddlesden–Popper 结构 $Pr_{1.8}Ba_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.4}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ 阴极材料，探究其作为质子导体固体氧化物燃料电池(H-SOFC)阴极材料在氧化性气氛中的催化还原性能。对 PBNCC 进行相结构、物理性能及电化学性能表征，结果表明：PBNCC 材料 450 ℃时具有最大电子电导率为 118 S·cm^{-1}，750 ℃时 PBNCC 电极在空气和含水氩气气氛中电极极化阻抗分别为 0.047 Ω·cm^2 、1.161 Ω·cm^2，其结构中氧空位和质子缺陷的形成有利于促进氧离子与质子在晶格中的传导过程，与没有掺杂钴元素的原始材料相比较，氧还原能力有一定提高。

关键词：质子导体固体氧化物燃料电池；阴极；Ruddlesden–Popper 结构
中图分类号：TQ152　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2636–08
网络出版时间：2021–10–29

Preparation and Performance of $Pr_{1.8}Ba_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.4}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ Cathode Toward Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cell

Li Tingting, *Wang Zhenhua*, *Sun Wang*, *Bai Yu*, *Sun Kening*, *Qiao Jinshuo*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100084, China)

Abstract: $Pr_{1.8}Ba_{0.2}Ni_{0.5}Cu_{0.4}Co_{0.1}O_{4+\delta}$ cathode material with Ruddlesden–Popper phase was prepared by sol–gel method, which was evaluated the reduction performance in an oxidizing atmosphere as cathode in for proton conductor solid oxide fuel cells. Crystal structure, physical properties and electrochemical was concluded that the impedances at 750 ℃ in air and in aqueous argon are 0.047 Ω·cm^2 and 1.161 Ω·cm^2, respectively. The formation of oxygen vacancies and proton defects in the structure facilitates the conduction of ions and protons, and the oxygen reduction capacity was improved compared with the materials without cobalt doping.

Keywords: proton conducting solid oxide fuel cell; cathode; ruddlesden–Popper phase

化石燃料作为目前最普遍的能量来源，其燃烧过程产生的氮氧化物、硫氧化物等杂质不仅会造成环境污染，还会引发心脑血管疾病，严重危害人体健康，因此开发绿色环保的能源利用技术迫在眉睫[1–5]。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种新型的电化学能源转化装置，具有如下优势：1) 相比于传统热机发电装置，SOFC 发电过程不受卡诺循环的限制，具有更高的电能转化效率[6]；2) 全固态结构可保证电池具有稳定的电能输出，促进商业化发展[7]；3) SOFC 可将氢气、甲烷等各类燃料转化为电能，产物通常为水或者可回收的高纯 CO_2，是一种环境友好的发电装置[8]。这些优点使得 SOFC 在未来能源转化系统中具有广阔的应用前景[9]。

收稿日期：2021–01–05。　修订日期：2021–07–11。
基金项目：国家自然科学基金项目资助(22078022)。
第一作者：李婷婷(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：乔金硕(1980—)，女，博士，高级实验师。

Received date: 2021–01–05.　**Revised date:** 2021–07–11.
First author: Li Tingting(1995–), female, Master candidate.
E-mail: abclitingting@163.com
Correspondent author: Qiao Jinshuo (1980–), female, Ph. D, Senior Engineer.
E-mail: qjinshuo@bit.edu.cn

根据电解质离子传输性质的不同，SOFC 可以分为氧离子传导型(O-SOFC)和质子传导型(H-SOFC) 2 类[10]。由于质子传导活化能比氧离子的低很多，相比于 O-SOFC：H-SOFC 对温度的依赖性较低，这就意味着 H-SOFC 能够适应更低的工作温度，有利于促进 SOFC 的商业化发展[11–12]；另一方面，H-SOFC 所产生的水蒸气主要集中在阴极侧，可较小对燃料气的稀释作用[13]，具有更高的开路电压；另外，最近发现，相比较 O-SOFC 阳极容易受到碳沉积和硫中毒现象，H-SOFC 表现出优异的抗硫中毒和抗积碳性能，可高效稳定地将各类含硫的高碳燃料转化为电能，说明 H-SOFC 在实际工作环境中具有较大的应用潜力[14–15]。这些优异的特性使 H-SOFC 在最近几年里受到众多科研工作者的青睐。

目前，H-SOFC 阴极材料主要源自于 O-SOFC，仅具有一定的氧离子导电性和电子导电性。然而，H-SOFC 阴极的主要功能是将质子、氧气以及电子通过电化学的方式转化为水蒸气，表明 H-SOFC 阴极材料需要具备质子、氧离子和电子这 3 种导电性质，才能实现较高的功率输出。因此，传统 O-SOFC 中仅具有氧离子和电子导电特性的材料很难高效催化 H-SOFC 中阴极的氧还原反应。鉴于此，开发高效阴极材料被认为是提高 H-SOFC 功率输出的重要途经之一[16]。研究发现：一些钙钛矿氧化物中的氧空位($V_O^{\cdot\cdot}$)可与水分子发生水合反应($V_O^{\cdot\cdot}+H_2O+O_O^{\times}\rightarrow 2OH_O^{\cdot}$)，形成质子缺陷($OH_O^{\cdot}$)，从而不仅表现出氧离子–电子导电性质，还具有质子传输特性[17–20]。由于其特殊的氧离子–电子–质子三重导电特性，这类氧化物被称为三重导电氧化物(TCOs)。TCOs 特殊的导电特性能够将 H-SOFC 阴极反应活性位点扩展到整个电极表面，是一类高效的 H-SOFC 阴极材料。然而，目前有关 TCOs 的研究重要集中于 ABO_3 或 $A_2B_2O_6$ 型钙钛矿氧化物，限制了 H-SOFC 阴极材料的选择范围。因此，开发其他结构 TCOs 电极，对于拓宽 H-SOFC 阴极材料的选择范围具有重要意义。

新型 R–P 结构 Ln_2NiO_4(Ln=La，Pr，Nd)系列材料是一种混合离子/电子导体(MIEC)，其结构中 *A* 位一般是镧系金属元素，*B* 位对应镍元素，整个结构可以看做由镧系金属氧化物层和氧化镍八面体结构共存，镍元素的价态在+2 与+3 之间变化，有利于电子空穴的产生，使得材料同时具备氧离子和电子电导性能[21–22]。有研究发现，当结构中镧系金属为镨元素时，材料表现出最大的体相扩散系数和表面氧交换系数(*D**和 *k*)，有利于阴极氧还原反应的发生[23]。镨镍系材料在 SOFC 和固体氧化物燃料电解池(SOEC)研究中表现出一定的三重导电性能，是一种有潜力的 H-SOFC 阴极材料[24–25]。研究表明，在 Pr_2NiO_4 材料的 Ni 位置引入 Cu^{2+}、Ga^{3+}以及 Nb^{5+}等阳离子可调控材料中的氧空位浓度以及电子电导率[26–35]，提高对氧气的电催化性能。由于 TCOs 中的质子缺陷与材料中的氧空位浓度息息相关，而目前大部分的研究主要集中于对氧空位的研究，有关阳离子掺杂对 R–P 结构材料质子缺陷浓度的研究却极为缺乏。

以 R–P 结构材料 $Pr_{1.8}Ba_{0.2}Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_{4+\delta}$(PBNC)为研究对象，在镍位置掺杂少量钴元素，制备出 PBNCC 材料，调控 PBNC 的氧空位以及质子缺陷浓度，系统探究了钴元素掺杂对 PBNC 材料中氧离子–电子–质子三重导电特性以及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 阴极材料的制备

采用溶胶–凝胶法制备阴极材料，按照金属离子:EDTA:柠檬酸=1:1:1.5 的摩尔比例称取硝酸镨($Pr(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，分析纯)、硝酸钡($Ba(NO_3)_2$，分析纯)、硝酸镍($Ni(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，分析纯)、硝酸铜($Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$，分析纯)、硝酸钴($Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$，分析纯)、柠檬酸($C_6H_8O_7$，分析纯)、乙二胺四乙酸($C_{10}H_{16}N_2O_8$，分析纯)等药品，加入适量去离子水后水浴加热搅拌，加氨水调节溶液 pH 值至中性，并持续加热促进溶剂挥发，直至得到凝胶状的原料。凝胶状反应物放入烘箱，加热至 250 ℃烘烤 2 h，待残留溶剂完全挥发后得到黑色蓬松的阴极材料预烧前驱体。预烧粉末稍加研磨后置于煅烧炉中高温 1 100 ℃空气条件下烧结 6 h 可以得到最终的阴极粉体。由于材料粒径较大，以乙醇为溶剂，球磨机球磨 12 h 后完全烘干，得到测试表征用的材料。

1.2 测试样品的制备

以 5%(摩尔分数)的聚乙烯醇水溶液(PVA)为黏合剂，与待测阴极材料完全混合，用压片机压制成为 2 mm×2 mm×25 mm 规格的立方体，高温 1 150 ℃烧结 2 h 得到致密的样品条，测试样品条黏接导线连接外电路形成闭合回路，用于材料电子电导率测试。压片法制备厚度 330 μm 的 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$(BZCYYb)电解质支撑体。按电极材料、乙基纤维素、可溶性淀粉质量比为 1.00:0.12:0.08 混合，加入适量

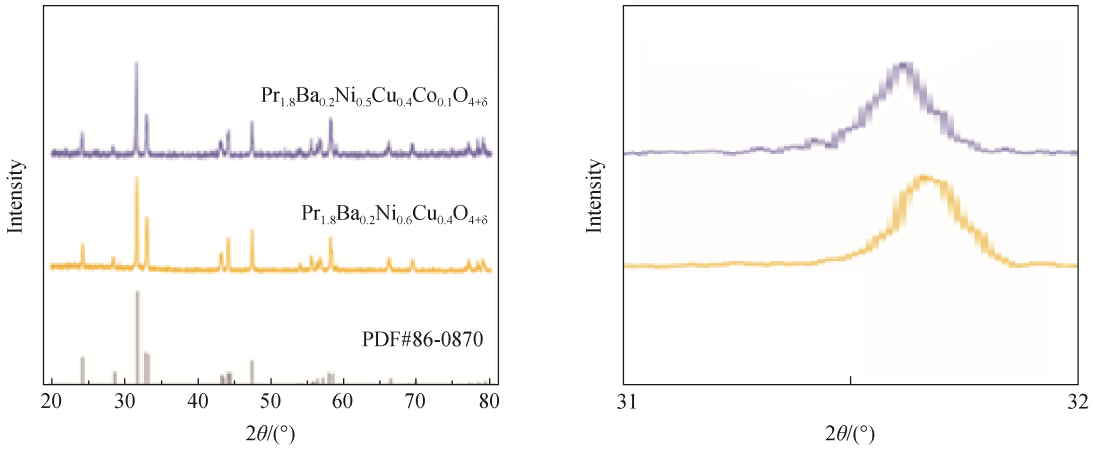
松油醇为溶液，研磨均匀作为电极浆料涂覆到电解质表面 2 侧，电极面积为 0.035 cm^2，得到对称电池结构。

1.3 样品表征

采用 PANalytical 公司生产的 X' Pert PRO MPD 型 X 射线衍射(XRD)仪进行相结构表征，电流 50 mA，电压 40 kV，Cu 靶 K_α 射线，扫描范围 20°~90°。采用荷兰飞利浦(FEI)公司的 QUANTA FEG250 型号扫描电子显微镜(SEM)对阴极材料样品表面及材料元素分布情况进行表征。采用英国 Kratos 公司 AXIS Ultra 型号 X 射线光电子能谱(XPS)仪对材料的元素存在形式及其环境进行表征，工作电压 15 kV，发射电流 15 mA，铝靶 X 射线源($h\nu$ = 1 486.7 eV)。选择美国 TA Instruments 厂家 SDT Q600 V20.9 Build 20 热重及差示扫描量热同步分析仪对材料进行热重测试(TG)，测试温度 20~800 ℃，升温速率 10 ℃·min^{-1}。使用上海辰华 CHI660E 电化学工作站对材料进行电化学阻抗测试，交流信号频率范围 100 kHz~10 mHz，振幅 5 mV。

2 结果与讨论

PBNCC 与 PBNC 材料在室温下的 XRD 谱如图 1a 所示。通过比较标准 R–P 结构衍射峰(PDF86–0870)可以发现，引入钴元素后 PBNCC 材料仍然保持原来的 R–P 结构。如图 1b 通过比较局部放大衍射峰可以发现，掺杂钴元素后 PBNCC 材料在 31°~32°范围内的衍射峰向低角度方向偏移，说明相比于未掺杂的 PBNC 材料，PBNCC 晶格尺寸有所增加。较大的晶格尺寸有利于氧离子在晶格中的扩散和转移[36]，说明钴元素的掺杂可能通过晶体结构的改变来影响材料的氧离子传输性质。



(a) XRD of PBNCC and PBNC (b) Local amplification

图 1 PBNCC 与 PBNC 材料 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of PBNCC and PBNC materials

采用四端子法对 PBNCC 和 PBNC 材料的电子电导率进行了测试，结果如图 2 所示。Pr_2NiO_4 系列材料通常表现出 *p*-型半导体性质，以空穴($h^{\bullet}$)作为主要的载流子实现电子的迁移。在低于 450 ℃时，随着温度的升高，PBNCC 和 PBNC 材料电导率逐渐增大，这主要是因为温度的升高可以增强 $h^{\bullet}$ 的移动特性；在温度高于 450 ℃的范围内，电导率随温度的升高而下降，这主要是因为温度的升高使得材料中晶格氧($O_O^{\times}$)被还原为氧气($2O_O^{\times}+4h^{\bullet}\rightarrow 2V_O^{\bullet\bullet}+O_2$)，在氧空位形成的同时消耗了大量空穴，使得电导率下降[37]。由图 4 可见，与未掺杂的 PBNC 材料相比，PBNCC 材料的电导率有所增加，450 ℃对应电导率为 118 S·cm^{-1}。结合图 4 中的 Arrhenius 曲线，掺杂钴元素后，电子传导活化能由 0.857 eV 降低为 0.845 eV，说明电子传导性能有一定提高[38]。

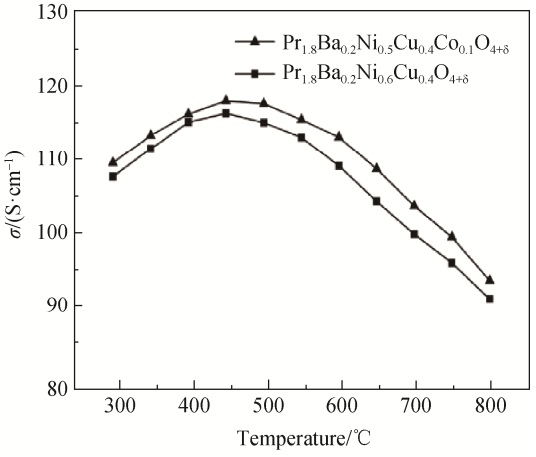


图 2 PBNCC 与 PBNC 在空气中电导率随温度变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of electrical conductivity of PBNCC and PBNC materials in air

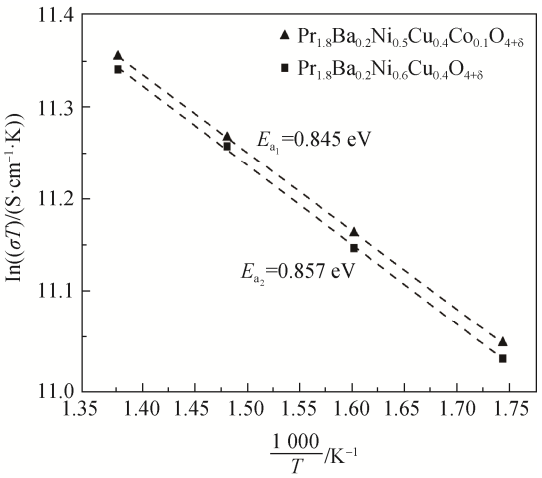
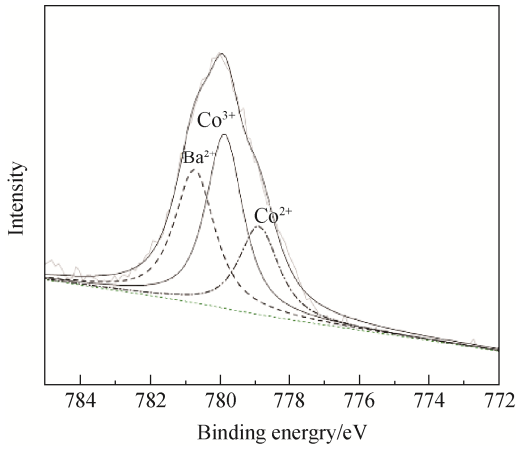


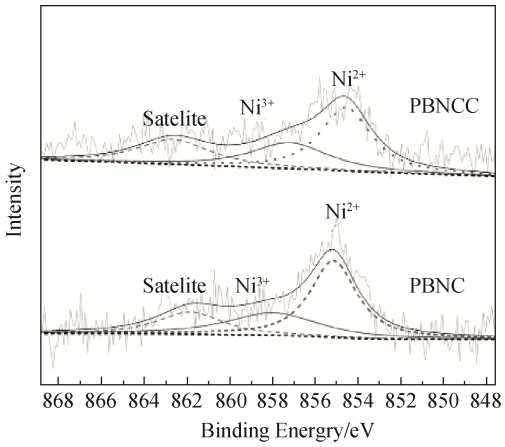
图 3 空气中 PBNCC 与 PBNC 材料电导率的 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Arrhenius plots of PBNCC and PBNC in air

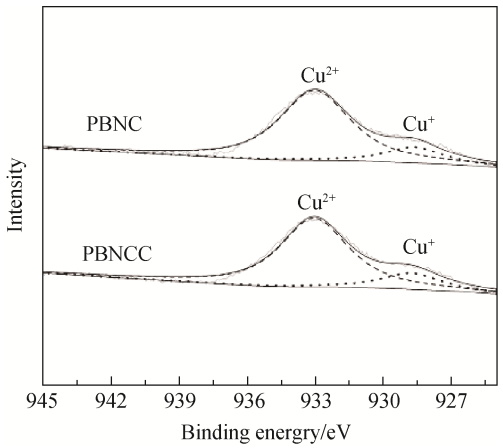
由于 Pr_2NiO_4 结构中电子导电性质与 *B* 位元素价态的价态分布息息相关。为了进一步理解 Co 元素掺杂对 PBNC 电导率的影响，通过 XPS 测试对 PBNC 和 PBNCC 中各元素的价态分布进行了研究。对 PBNC 和 PBNCC 材料各元素室温 XPS 测试结果如图 4 所示，经过拟合分析，得到元素在不同材料中的不同价态离子含量的比值。图 4a 为 PBNCC 材料中钴元素 $2p_{3/2}$ 轨道电子 XPS 测试结果，拟合得到 Co^{3+}/Co^{2+}比值为 1.851；图 4b~图 4c 分别为 2 种材料中 Ni、Cu 元素室温 XPS 曲线，PBNC 和 PBNCC 材料中 Ni^{3+}/Ni^{2+}比值分别为 0.563 和 0.615，Cu^{2+}/Cu^{+}比值分别为 7.174 和 5.226。Co 引入后材料中 Ni 和 Cu 元素对应高价态含量增加，有利于晶体结构中电子空穴的形成和电子的有效传导[37]。



(a) Co $2p_{3/2}$



(b) Ni $2p$



(c) Cu $2p$

图 4 PBNC 与 PBNCC 材料 Co $2p_{3/2}$、Ni $2p$ 和 Cu $2p$ 峰的 XPS 曲线

Fig. 4 XPS of Co $2p_{3/2}$、Ni $2p$ and Cu $2p$ peaks in PBNC and PBNCC

Pr_2NiO_4 系列材料中氧离子传输性质与氧空位浓度有较大关系。Co 元素掺杂对 PBNC 中离子传输性质的影响，首先通过 XPS 测试对 PBNC 和 PBNCC 2 个材料在室温下氧空位浓度分布进行了初步分析。

图 5 为 PBNCC 材料 O 1*s* 轨道电子 XPS 谱。由图 5 可见，结合能较低的峰位置对应材料中的晶格

氧(O_{in})，吸附氧(O_{ad})对应于结合能较高位置的峰[38]。根据 XPS 分析得到的结果，掺杂钴元素后，材料的吸附氧与晶格氧的比例从 0.618 升高到 0.642，表明晶格中更多的晶格氧趋向于形成吸附氧，在晶格结构中形成更多的氧空位，促进氧化反应的进行。

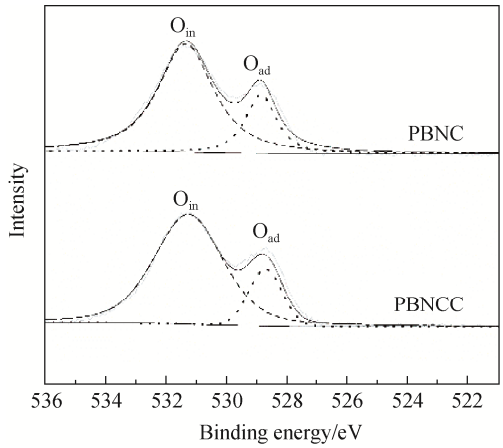


图 5 PBNC 与 PBNCC 材料 O 1*s* 峰 XPS 曲线

Fig. 5 XPS of O 1s peaks in PBNC and PBNCC

$$V_O^{\cdot\cdot} + 1/2O_2 \rightarrow O_O^X + 2h^{\cdot} \quad (1)$$

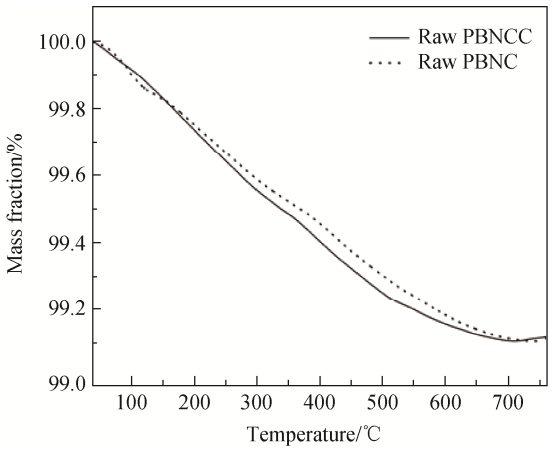
$$V_O^{\cdot\cdot} + H_2O + V_O^{\times} \rightarrow 2OH_O^{\cdot} \quad (2)$$

式(1)表示阴极的氧还原反应可以分为氧空位($V_O^{\cdot\cdot}$)与氧气的结合形成晶格氧(O_O^X)和电子空穴($h^{\cdot}$)；式(2)表示氧空位与晶格氧进一步形成水合质子($OH_O^{\cdot}$)的过程。对于阴极材料，氧空位和质子缺陷的存在对阴极进行的氧化还原反应至关重要，

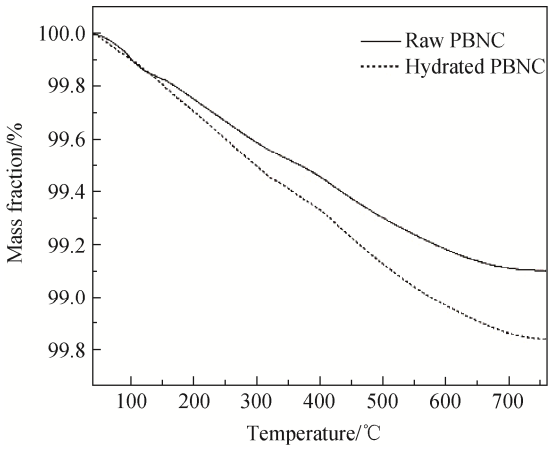
为了探究材料中氧元素不同存在形式在晶格中的含量，通过对 O 1*s* 轨道电子 XPS 曲线进行拟合分析，可以得到元素在不同材料中的高价态离子与低价态离子含量的比例，如图 5 所示，结合能较低的峰位置对应材料中的晶格氧(O_{in})，吸附氧(O_{ad})对应于结合能较高位置的峰[39]。根据 XPS 分析得到的结果，掺杂钴元素后，材料的吸附氧与晶格氧的比例从 0.618 升高到 0.642，表明晶格中更多的晶格氧趋向于形成吸附氧，在晶格结构中形成更多的氧空位，促进电极反应的进行。

为了进一步证明元素掺杂对材料氧空位浓度的影响，在干燥空气环境中进行热重测试。如图 6a 所示，干燥空气条件下处理的 PBNCC 材料随温度质量变化更加明显，对应于在晶体材料中更容易生成较高的氧空位浓度，有利于氧气的结合与还原，促进阴极反应的进行。

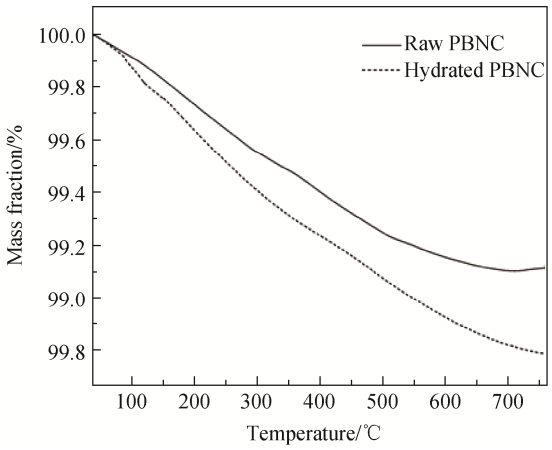
含水空气气氛处理材料后进行热重测试时，此时晶体结构中除了晶格氧向吸附氧的转化过程，还有水合质子的脱附过程，对比含水空气与干燥空气中材料热重差别，可以评价材料的质子缺陷浓度[40]。图 6b~图 6c 测试结果表明，掺杂钴元素后，2 种环境中处理后的材料热重差值从 0.26% 升高到 0.34%，有利于材料中质子缺陷浓度提高，促进质子水合能力和氧还原的发生。



(a) TG curves of raw PBNCC and PBNC



(b) TG curves of raw and hydrated PBNC

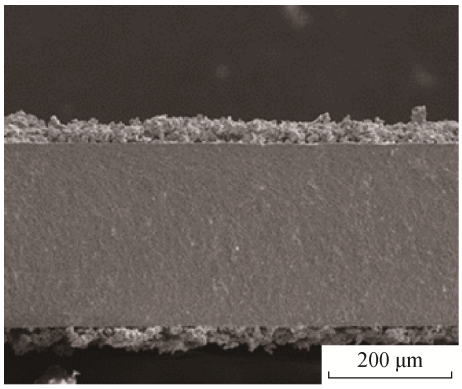


(c) TG curves of raw and hydrated PBNCC

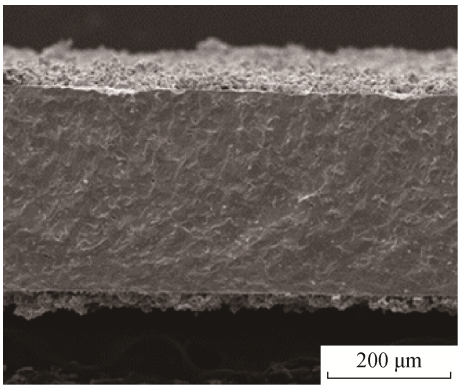
图 6 PBNCC 和 PBNC 热重曲线

Fig. 6 Thermogravimetric analysis curves of PBNCC and PBNC

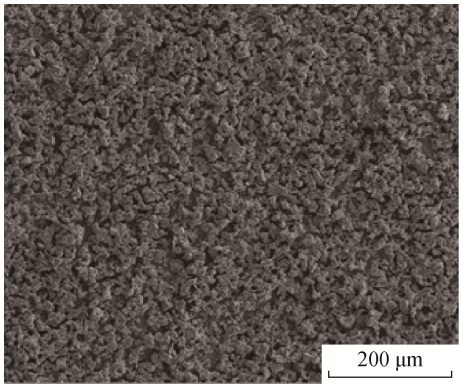
为了探究材料作为质子导体固体氧化物燃料电池阴极材料的电化学性能，以BZCYYb为电解质，PBNCC和 PBNC 为电极材料制备对称电池，在不同气氛进行阻抗测试。对称电池的有效电极面积为 0.035 cm^2，对应电极SEM照片如图7所示，电解质厚度约为330 μm，2种材料作为电极烧结后的粒径尺寸均为1~3 μm。



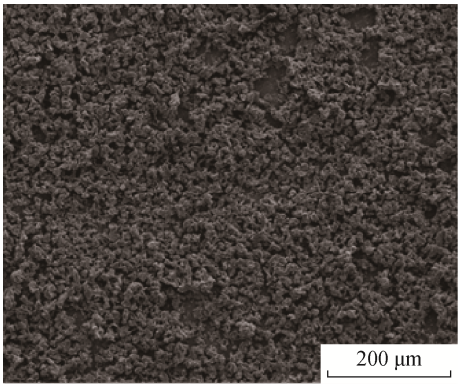
(a) Cross-section micrographs of symmetrical cells with PBNCC electrodes



(b) Cross-section micrographs of symmetrical cells with PBNC electrodes



(c) Surface morphology for the PBNCC electrode

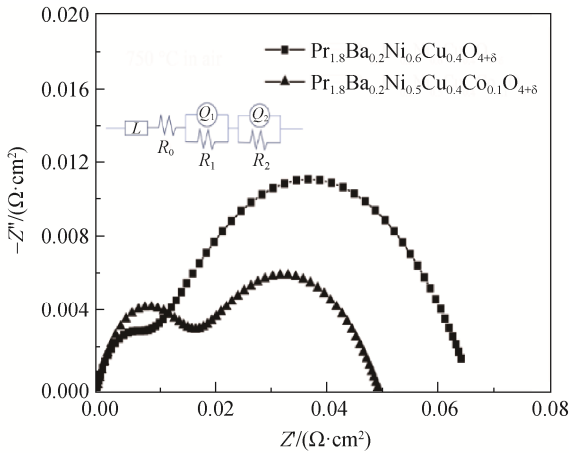


(d) Surface morphology for the PBNC electrode

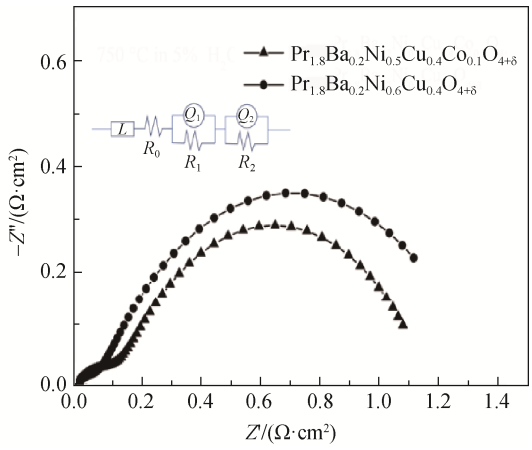
图 7　PBNCC 和 PBNC 电极的 SEM 照片

Fig. 7　Scanning electron micrograph of PBNCC and PBNC electrodes

如图 8 所示，通过 $LR_\Omega(Q_HR_H)(Q_LR_L)$模型进行对应阻抗分析，可以得到以 2 种材料为电极的对称电池 PBNCC|BZCYYb|PBNCC 和 PBNC|BZCYYb|PBNC 在 750 ℃阻抗曲线，图 8 中均已扣除 Ohmic



(a) Polarization impedance spectra of electrode at 750 ℃ in air



(b) Polarization impedance spectra of electrode in 5% H_2O/Ar at 750 ℃

图 8　PBNCC|BZCYYb|PBNCC 和 PBNC|BZCYYb|PBNC 电极阻抗曲线

Fig. 8　Impedance spectra of electrode in PBNCC|BZCYYb|PBNCC and PBNC|BZCYYb|PBNC

阻抗(R_Ω)，拟合结果如表 1~表 2 所示。空气气氛中材料的高频段阻抗值对应阴极氧还原反应的电荷转移过程，低频段阻抗值对应气体扩散过程。由图 8a 所示，少量金属钴掺杂后，750 ℃时 PBNCC 材料在空气中的电极极化阻抗为 0.047 Ω·cm^2，与 PBNC 材料在对应高频段和低频段的阻抗均减小，说明钴的掺杂对阴极的电荷转移和气体扩散过程有所改善，相比于其他类似材料，PBNCC 的阻抗表现优异[41]。

将阻抗测试环境改变为含有 5%(体积分数)水蒸汽的氩气气氛(5% H_2O/Ar)，除去氧气对测试环境的影响，用于评价材料的水合能力。由图 8b 可知，与空气中阻抗测试结果变化情况相似，掺杂金属钴后电极极化阻抗从 1.361 Ω·cm^2 减小为 1.161 Ω·cm^2，说明钴的掺杂有利于材料质子缺陷浓度的提高，进而促进阴极水合能力的提高，有利于 H-SOFC 氧还原能力的提高。

表 1 空气氛围中 PBNCC 和 PBNC 在 750 ℃电极阻抗拟合数据

Table 1 Fitted polarization resistance of PBNCC and PBNC electrodes at 750 ℃ in air

Samples	R_L/(Ω·cm^2)	R_H/(Ω·cm^2)	R_P/(Ω·cm^2)
PBNCC	0.035	0.012	0.047
PBNC	0.056	0.018	0.074

表 2 5% H_2O/Ar 氛围中 PBNCC 和 PBNC 材料在 750 ℃电极阻抗拟合数据

Table 2 Fitted polarization resistance of PBNCC and PBNC electrodes at 750 ℃ in 5% H_2O/Ar

Samples	R_H/(Ω·cm^2)	R_L/(Ω·cm^2)	R_P/(Ω·cm^2)
PBNCC	0.164	0.997	1.161
PBNC	0.095	1.241	1.336

3 结论

1) 溶胶–凝胶法制备新型 R–P 结构阴极材料 PBNCC，材料保持较好的空间结构。

2) 相比较未掺杂钴元素的材料，PBNCC 趋向于生成更多的电子空穴，促进电子在晶格中的跃迁，450 ℃时电子电导率为 118 S·cm^{-1}。

3) PBNCC 材料具有较高的氧空位浓度和质子缺陷浓度，保证掺杂钴后，材料具有良好的氧还原能力和质子水合能力，有利于 H-SOFC 阴极电极反应的进行。

4) 对称电池 PBNCC|BZCYYb|PBNCC 空气气氛中和含水氩气气氛中极化阻抗分别为 0.047 Ω·cm^2 和 1.161 Ω·cm^2，相比较于 PBNC 阴极材料电化学性能有进一步提高。

参考文献:

[1] NEUROLOGY T L. Air pollution and brain health: an emerging issue[J]. Lancet Neurol, 2018, 17(2): 103.

[2] JORGENSEN J T, JOHANSEN M S, RAVNSKJOR L, et al. Long-term exposure to ambient air pollution and incidence of brain tumours: The Danish nurse cohort[J]. Neurotoxicology, 2016, 55: 122–130.

[3] PERERA F P. Multiple threats to child health from fossil fuel combustion: impacts of air pollution and climate change[J]. Environ Health Perse, 2017, 125(20): 141–148.

[4] PERERA F. Pollution from fossil-fuel combustion is the leading environmental threat to global pediatric health and equity: solutions exist[J]. Int J Env Res Pub He, 2017, 15(1): 16.

[5] 邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望[J].中国科学院院刊, 2019, 34(4): 469–477.
SHAO Z G, Yi B L. Bull Chin Acad Sci(in Chinese), 2019, 34(4): 469–477.

[6] SAHA A K, CHOWDHURY S, CHOWDHURY S P, et al. Application of solid-oxide fuel cell in distributed power generation[J]. Iet Renewable Power Generation, 2007, 1(4): 193–202.

[7] NICU B, PHATIPHAT T. Real-time strategies to optimize the fueling of the fuel cell hybrid power source: A review of issues, challenges and a new approach[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 91: 1089–1102.

[8] 张锦芳. 小功率质子交换膜燃料电池及其控制方法研究[D]. 重庆：西南交通大学, 2012.
ZHANG J F. Chongqing: Southwest Jiaotong University (in Chinese, disseriation), 2012.

[9] ANDUJAR J M, SEGURA F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries[J]. Renew Sust Energ Rev, 2009(13): 2309–2322.

[10] KARUPPIAH K, ASHOK A. Review on proton and oxide ion conducting perovskite materials for SOFC applications[J]. Nano Energy, 2019, 8(1): 1–8.

[11] RASHID N L, SAMAT A A, JAIS A A, et al, Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 6605–6615.

[12] ZAJAC W, RUSINEK D, ZHENG K, et al. Applicability of Gd–doped $BaZrO_3$, $SrZrO_3$, $BaCeO_3$ and $SrCeO_3$ proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. Cent Eur Chem, 2013, 11(4): 471–484.

[13] WANG Z Q, YANG W Q, SHAFI S P, et al. A high performance cathode for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(16): 8405–8412.

[14] 李一倩, 李敬威, 吕喆. 固体氧化物燃料电池阳极的硫毒化与再生活化. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 126–135.
LI Y Q, LI J W, LV Z. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 126–135.

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

[16] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 83–92.
CAO J F, JI Y X, SHAO Z P. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 83–92.

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

[18] STRANDBAKKE R, CHEREPANOV V A, ZUEVET A Y et al. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells[J]. Solid State Ionics, 2015, 278(1): 120–132.

[19] CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y G et al., Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells[J]. Nat energy, 2018, 3 (3): 202– 210.

[20] POETZSCH D，MERKLE R，MAIER J. Proton conductivity in mixed-conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation.[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 16(31): 16446–16453.

[21] YASHIMA M, ENOKI M, WAKITA T, et al. Structural disorder and diffusional pathway of oxide ions in a doped Pr_2NiO_4-based mixed conductor[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(9): 2762–2763.

[22] GRIMAUD A, MAUVY F, BASSAT J M, et al. Hydration and transport properties of the $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ compounds as H^+-SOFC cathodes[J]. J Mater Chem A, 2021,9: 154–195

[23] BOEHM E, BASSAT J M, DORDOR P, et al. Oxygen diffusion and transport properties in non–Stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$ oxides[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(37–38): 2717–2725.

[24] LI W Y, GUAN B, MA L, et al. High performing triple-conductive $Pr_2NiO_{4+\delta}$ anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 19113–19124.

[25] DING H， WU W， JIANG C, et al. Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production[J]. Nat Commun, 2020, 11(1), 1907.

[26] WANG Y, CHENG J, JIANG Q, et al. Preparation and electrochemical performance of $Pr_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_4$ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(6): 3104–3108.

[27] XUE J, SCHULZ A, WANG H, et al. The phase stability of the Ruddlesden–Popper type oxide $(Pr_{0.9}La_{0.1})_{2.0}Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05}O_{4+\delta}$ in an oxidizing environment[J]. J Membr Sci, 2015, 497(1): 357–364.

[28] YASHIMA M, SIRIKANDA N, ISHIHARA T. Crystal structure, diffusion path, and oxygen permeability of a Pr_2NiO_4–based mixed conductor $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+\delta}$[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(7): 2385–2392.

[29] WEI Y Y, RAVKINA O, KLANDE T, et al. Effect of CO_2 and SO_2 on oxygen permeation and microstructure of $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+\delta}$ membranes[J]. J Membr Sci, 2013(15), 429: 147–154.

[30] AGUADERO A, ALONSO J A, ESCUDERO M J, et al. Evaluation of the $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{4+\delta}$ system as SOFC cathode material with 8YSZ and LSGM as electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(11–12): 393–400.

[31] LI G, JIN H Y, CUI Y X, et al. Application of a novel $(Pr_{0.9}La_{0.1})_2(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Nb_{0.05})O_{4+\delta}$-infiltrated $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode for high performance protonic ceramic fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 341(12): 192–198.

[32] WANG Y, CHENG J, JIANG Q, et al. Preparation and electrochemical performance of $Pr_2Ni_{0.6}Cu_{0.4}O_4$ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(6): 3104–3108.

[33] ISTOMIN S Y, KARAKULINA O M, ROZOVA M G, et al. Tuning the high-temperature properties of $Pr_2NiO_{4+\delta}$ by simultaneous Pr- and Ni- cations replacement[J]. RSC Adv, 2016, 6(40): 33951–33958.

[34] CHAKER H, RAIES I, CHOUKET A, et al. Chemical and physical characterizations of the n = 1 Ruddlesden–Popper phases: $Nd_{2-y}Sr_yNi_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ (y = 1 and 0.1≤ x ≤ 0.9)[J]. Ionics, 2017, 23: 2229–2240.

[35] KULKARNI A K, SCHULZ K H, LIM T S, et al., Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques. [J]. Thin solid films, 1999. 345(2): 273–277.

[36] 袁强, 甄强, 李榕, 等. $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 离子–电子混合导体电导性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(7): 7051–7056.
YUAN Q, ZHEN Q, LI R, et al. J Funct Mater(in Chinese), 2014, 45(7): 7051–7056.

[37] RAMESH C B, KOUSHIK B. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement[J]. Int J Hydrog Energy, 2015, 40(1): 509–518.

[38] 罗燕. SOFC 阴极材料 $BaFe_{1-x}Bi_xO_{3-\delta}$ 的制备和表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
LUO Y, Harbin: Harbin Institute of Technology(in Chinese, dissertation), 2014.

[39] 聂祚仁, 左铁镛, 周美玲, 等. Mo–La_2O_3 模拟阴极的高温 XPS/AES 研究 I. 表面氧状态及其性质[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 135–139.
NIE Z R, ZUO T Y, ZHOU M L, et al. J Chin Rare Earth Soc(in Chinese). 1999, 17(2):135–139.

[40] REN R Z, WANG Z H, XU C M, et al. Tuning the defect of triple conducting oxide $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite toward activity enhanced cathode of protonic ceramic fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2019,7(31): 18365–18372.

[41] SHEN Y, ZHAO H, XU J, et al. Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of $La_{2-x}M_xNiO_{4+\delta}$ (M=Ba, Sr) cathode materials[J]. Int J Hydrog. Energy, 2014, 39 (2): 1023–1029.