

固体氧化物电池空气极材料质子传输过程研究进展

洪涛, 夏谦, 孙颖, 孙闯, 程继贵

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以质子为传导离子的可逆固体氧化物燃料电池朝着低温化方向的发展对其空气极材料提出了新的要求, 同时具有质子、氧离子和电子传导的混合离子导体材料表现出了良好的发展潜力。目前, 混合离子导体中与质子相关的各项参数如浓度、扩散速率、表面交换速率的测量仍然存在诸多问题和挑战。本文系统地讨论了利用热重方法和电导弛豫方法测量混合离子导体中质子相关参数的原理和进展, 给出了质子扩散速率等热力学参数。同时分析了具有三重传导的混合离子导体中质子、氧离子和电子在浓度上的耦合关系, 最后讨论了由于氧离子和质子在扩散速率上存在巨大差异导致的双重扩散现象。针对未来采用原位光谱, 中子衍射和计算方法对混合离子导体中质子传输过程进行了模拟分析。

关键词: 混合离子导体; 质子; 水捕获; 质子陶瓷燃料电池

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1426-13

网络出版时间: 2026-03-12



在朝着低温化发展的过程中, 以质子传导电解质为基础的固体氧化物电池表现出了更好的低温工作性能^[1-2]。近些年, 质子陶瓷燃料电池(PCFC)的研究取得了巨大的进展, 例如 Duan 等^[3]在 2015 年报道了以反应烧结为基础的质子传导固体氧化物电池制备方法, 在 500 °C 获得了 0.6 W·cm⁻² 的功率输出, 同时高温电解水制氢方面, 质子传导固体氧化物电池同样展现出了优异的性能, 其在 500 °C 以 1.3 V 的热中性电压可以获得 1.2 A·cm⁻² 的电流密度并稳定运行 1000 h。其中, 同时具有氧离子、质子和电子电导的空气极材料具有重要的作用^[4-6], 因此针对质子传导的固体氧化物电池空气极材料提出了新的要求。

在 PCFC 中, 为了将电极反应面积从三相界面处拓展到整个电极的表面, 具有氧离子、质子和电子(空穴)的三重传导材料的研究具有重大的价值^[7-9], 可提升质子陶瓷燃料电池性能的关键参数^[10-13]。一方面, 对混合离子导体中的质子浓度、表面交换速率和扩散速率等相关参数的测量和分析没有明确的方案; 另一方面, 现有的电极性能评价高度依赖电极的综合性能, 包括电极材料尺寸、表面催化活性、

界面匹配等^[14-16], 但是作为混合离子本征性能的相关参数需要进行详细的分析和讨论。

一方面, 目前在质子陶瓷燃料电池中, 具有质子、氧离子和电子的混合离子导体材料作为空气极材料展现出了优异的性能^[17]。但是另一方面, 目前关于混合离子导体材料在质子传输等相关参数的研究报道相对较少。究其原因, 一方面在于缺乏有效的测量混合离子导体中质子的手段, 另一方面对混合离子导体中质子与氧离子、电子之间的浓度关系缺乏有效的分析。在过去几年, Merkle^[18]课题组针对该问题进行了详细的分析和讨论, 为后续研究奠定了基础。因此本文基于现有公开报道对固体氧化物电池空气极材料质子传输过程进行了总结。

首先, 作为应用于质子传导固体氧化物电池空气极材料的混合离子导体材料, 它们包含可移动的离子(氧离子和质子), 通常还含有电子载流子^[9, 19-20]。这一特性形成了化学性质和电学性质之间的桥梁, 因此对电化学以及电化学装置至关重要。但是在混合离子导体中, 当一种离子组分对离子电导率起决定性作用(例如氧离子), 另一种组分(质子)的有限迁移率也会产生明显的长期效应^[21]。在某些情况下,

收稿日期: 2025-09-24。 修订日期: 2025-12-04。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51802065)。

第一作者: 洪涛(1989), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 洪涛(1989), 男, 博士, 副教授;

程继贵(1963), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-09-24. Revised date: 2025-12-04.

First author: HONG Tao (1989-), male, Associate Professor.

E-mail: taoh@hfut.edu.cn

Correspondent author: HONG Tao (1989-), male, Ph.D., Associate Professor.

CHENG Jigui (1963-), male, Ph.D., Professor.

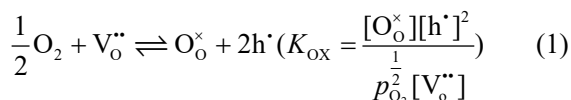
E-mail: taoh@hfut.edu.cn; jgcheng@hfut.edu.cn

2 种离子组分可能具有相似的导电性, 例如在具有质子传导能力的氧化物中, 这些特性会以最显著的形式出现并且可以容易地通过实验测量得到。在混合离子导体中, 化学扩散通过带电载流子的双极传输进行, 由中性组分的化学势梯度驱动^[22]。许多化学扩散过程可以通过单一的化学扩散系数来描述, 该系数包括来自一种离子和电子载流子(例如氧的化学扩散)^[22]或 2 种离子(例如水的化学扩散)^[23-24]的贡献。即使缺陷种类较多, 只要它们内部处于缺陷化学平衡状态(例如通过弗伦克尔反应或带间反应达到平衡), 甚至当快速的内部反应使情况复杂化时, 这一结论仍然成立^[25-26]。然而, 在具有 2 种以上可移动载流子且这些载流子在局部未达到相互平衡的系统中, 观察到异常的弛豫动力学现象, 例如在 TiO₂ 和施主掺杂的 BaTiO₃^[7, 27-28], 或在受主掺杂的钙钛矿材料[如 Fe 掺杂的 SrTiO₃ 或 Sr(Ce, Yb)O_{3-δ}] 中, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 的变化可能导致电子载流子的强烈瞬态浓度变化^[29-32]。根据材料的不同和所测量的物理量(电导率、重量变化等), 这种行为可能导致测量特性的单调变化^[27-28]; 甚至可能出现一种特殊的非单调行为, 即具有不同时间常数的区域会被所测量的最小值或最大值分隔开^[29-32]。

在混合离子导体中, 这种复杂的扩散动力学并不是由于施加较大的驱动力(较大的驱动力会由于化学扩散系数与真实扩散过程产生偏差)^[33], 而是即使在组分活性仅有微小变化时也会出现。与仅具有 2 种可移动载流子的材料(其浓度通过电中性条件直接耦合)不同, 在这类体系中, 电中性条件必须在 3 种载流子的集合中满足, 这打破了载流子浓度之间的直接耦合^[34], 使得快速载流子能够响应外部驱动力, 而不会受到系统中最慢的载流子运动的“阻碍”, 因为此时电中性条件将通过另一种相对较快的载流子的(瞬态)浓度变化来得以满足^[35]。

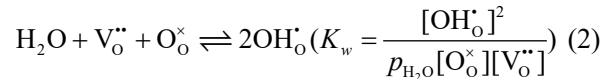
在考虑混合离子导体与氧和水的反应中, 3 种载流子参与缺陷化学和传输动力学, 在这其中氧空位 V_{O}^{\bullet} 和质子 OH_o^{\bullet} 作为离子缺陷, 空穴 h^{\bullet} 作为电子缺陷(P 型导体)的混合离子导体, 其对应的平衡过程可以通过氧化反应来表示(假设理想的稀释情况)^[29-30]

对应常见的氧进入反应[式(1)], 混合离子导体与氧存在平衡反应:

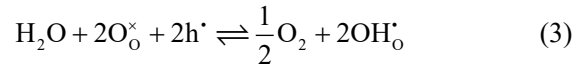


在含水的气体中, 混合离子导体与水会发生水

合反应, 见式(2):



式中: p_{O_2} 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为氧分压和水分压, K_{ox} 和 K_w 分别为反应(1)和反应(2)的平衡常数。另一方面, 混合离子导体由于具有高的氧化还原活性, 其以牺牲空穴为代价吸收质子, 形成氢化反应, 见式(3):



因此, 基于针对混合离子导体中质子相关参数的测量中, 目前的典型方法有热重和电导弛豫两种测量手段。对其分别利用质子进入混合离子导体中导致的质量变化和电导率变化进行分析, 本文通过总结热重和电导弛豫两种方法在混合离子导体材料中质子相关参数的研究进展, 基于质子的测量分析, 质子、氧离子和电子的浓度关系, 最后是对质子扩散的特征进行总结, 对混合离子导体材料的质子传输过程进行综合分析。

1 质子浓度和表面交换过程的测量

根据质子与混合离子导体反应并进入材料内部会导致材料的质量增加, Merkle 等^[18]率先利用热重的方法研究 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-δ} (BSFZ) 材料在含水气体中发生的质量变化。在 400 °C 改变 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 时, 典型的质量弛豫信号如图 1a 所示(其质量变化具有良好的可逆性和可重复性)。通过质量变化 Δm 和热力学分析, 可以计算出缺陷浓度, 同时热重的瞬态数据可以提供关于载流子扩散的相关信息。在 BSFZ 中, 通过反应(2)使氧空位 V_{O}^{\bullet} 发生水合作用形成质子 $[\text{OH}_o^{\bullet}]$, 以及反应(1)氧的吸收过程, 形成电子空穴 h^{\bullet} 。

其中反应(1)的平衡常数 K_{ox} 是通过在干燥的 10 mbar (1 mbar=100 Pa) O₂(在 N₂ 中)条件下的空位浓度 $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$ 计算得出的。在 A³⁺B³⁺O₃ 钙钛矿中, A 位由 (Ba, Sr)²⁺ 占据, 而 B 位掺杂了 0.2Zn²⁺, 因此 BSFZ 的电中性条件为 $[h^{\bullet}] = 1.2 - 2.0[V_{\text{O}}^{\bullet}]$, 同时图 1b 显示了由此得出的氧非化学计量数 $3 - \delta$ ^[36]。从 K_{ox} 随 $1/T$ 的变化斜率(图 1c)得出的氧吸收标准焓 $\Delta_{\text{ox}} H^{\circ}$ 约为 $(4 \pm 3) \times 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略低于 Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} 报道的 $(65 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从干燥气氛中的缺陷浓度(图 1b)获得的 K_{ox} 值用于数值计算 K_{hydrat} (水合反应平衡常数), 并通过热重分析(TG)在不同 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 气氛下的质

量变化得出所有缺陷浓度。

从 K_{hydrat} 随 $1/T$ 的变化斜率(图 1c)计算出水化焓 $\Delta_{\text{hydrat}}H^{\circ}$ 和水化熵 $\Delta_{\text{hydrat}}S^{\circ}$ 的标准值。在该缺陷模型中, 提取的 $\Delta_{\text{hydrat}}H^{\circ}$ 值对应于水化焓和质子捕获焓的总和^[37]。图 1d 显示了在 $p_{\text{O}_2}=10$ mbar 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 20 mbar 条件下, 根据 K_{ox} 和 K_{hydrat} 计算得出的载流子浓度。在这些条件下, 氧空位和空穴是主要的电

荷载流子, 而质子的浓度低 1~2 个数量级。尽管 BSFZ 中的 $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 较高, 但 $[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]$ 低于受主掺杂的 BaZrO_3 。显然, 大部分质子缺陷是通过减少氧空位浓度生成的, 而小部分质子是通过还原样品进入材料的。但是在质子浓度分析中, 通过氧化还原反应进入质子的量取决于所考虑氧化物的氧化还原活性和酸碱活性, 无法一概而论。

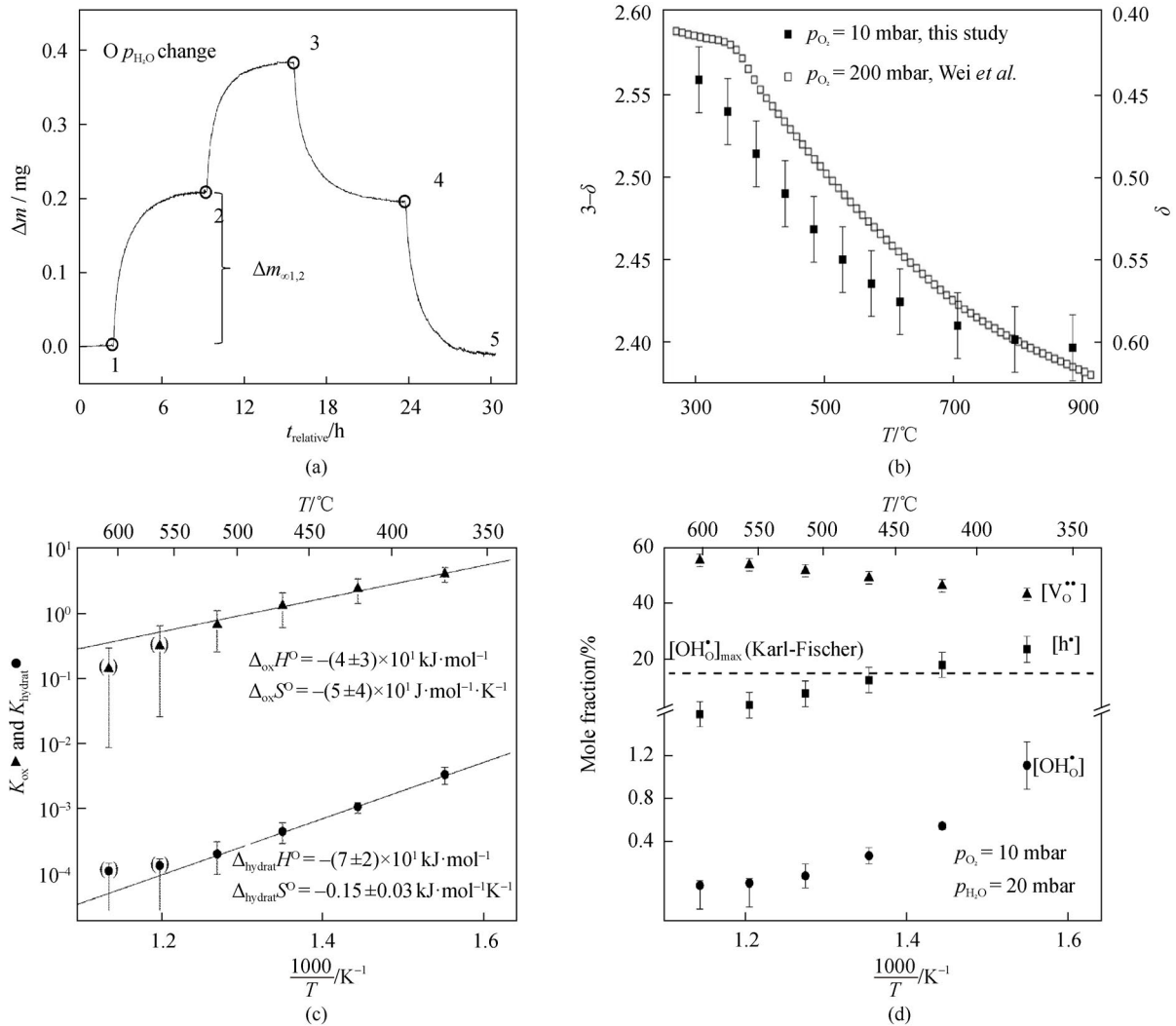


图 1 利用热重的方法测量混合离子导体材料中质子浓度的测量过程: (a) BSFZ 在通水后的重量阶梯变化, 和(b-d)氧空位浓度随温度变化过程以及相应计算的空穴和质子浓度^[38]

Fig. 1 Measurement of proton concentration in mixed conductor by thermogravimetry: (a) The step weight change of BSFZ after exposed to humid air, and (b-d) the oxygen vacancy, hole and proton concentration at various temperature^[38]

基于式(3)可以发现, 质子主要通过酸碱反应(消耗氧空位)掺入, 少部分通过氧化还原反应(消耗空穴 h^{\bullet})实现, 二者比例由材料氧化还原活性与酸碱活性共同决定。相应的, 采用电导弛豫法(ECR)可以测量质子进入混合离子导体的过程, 结果图 2 所示。图 2a 展示了 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY)材料在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时从干燥空气(0% H_2O)切换至体积分数

5% H_2O 环境下的典型电导弛豫曲线。可以明显观察到该曲线呈现非单调性特征: 当样品暴露于 5% 水蒸气环境时, 电导率首先随时间急剧下降, 随后缓慢达到平衡值。当气氛切换回干燥空气后, 电导率朝相反方向变化并逐渐恢复初始值, 这一现象表明质子脱离材料后形成了空穴, 同时图 2a 中的电导率变化幅度显著且完全可逆。

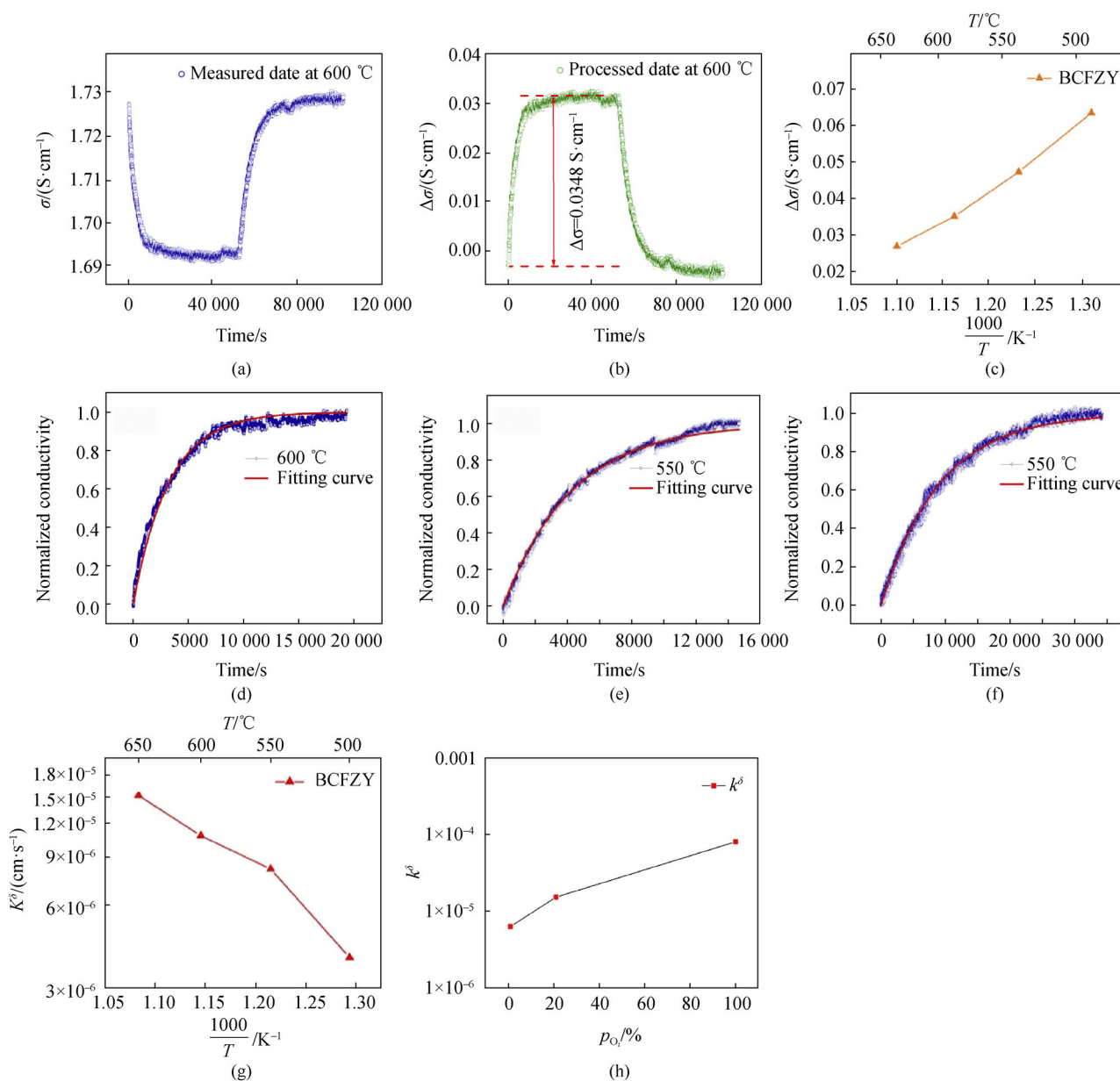


图 2 利用电导弛豫方法测量混合离子导体中质子表面交换速率：(a–c)BCFZY 在电导弛豫测试中的电导率变化曲线和电导率变化量，(d–f)归一化电导弛豫曲线，(g–h)不同温度和氧分压条件下的质子表面交换速率^[39]

Fig. 2 Measurement of proton surface exchange kinetics in mixed conductor by electrical conductivity relaxation: (a–c) the conductivity change profiles of BCFZY in ECR test, (d–f) the normalized electrical conductivity curves, and (g–h) the proton surface exchange rate under various temperature and oxygen partial pressure^[39]

图 2b 显示 BCFZY 在 600 °C 从干燥空气转为 10%水蒸气环境时，电导率变化值为 0.0348 S·cm⁻¹。对于 p 型导电材料，其电导率可通过式(4)计算。

$$\sigma = [h^{\cdot}]e\mu \tag{4}$$

式中： e 为电子电荷， μ 为空穴迁移率， $[h^{\cdot}]$ 为空穴浓度。该研究中电导弛豫测试在恒温条件下进行，故 μ 为固定值，因此 $\Delta\sigma = \Delta[h^{\cdot}]e\mu$ 。由此可推导 BCFZY 晶格中质子浓度 $[OH_o^{\cdot}]$ 的计算公式，见式(5)：

$$\Delta\sigma / \sigma = \Delta[h^{\cdot}] / [h^{\cdot}] = \Delta[OH_o^{\cdot}] / [h^{\cdot}] \tag{5}$$

同时在干燥空气环境中，初始质子浓度 $[OH_o^{\cdot}] = 0$ (因 $p_{H_2O} = 0$)。

因此在 10%水蒸气条件下的最终质子缺陷浓度为 $[OH_o^{\cdot}] = \Delta[OH_o^{\cdot}] = [h^{\cdot}]$ 。图 2c 展示了 500~650 °C 的 $\Delta\sigma$ 的变化值。如图 2c 所示， $\Delta\sigma$ 值从 500 °C 时的 0.063 S·cm⁻¹ 逐渐降低至 650 °C 时的 0.027 S·cm⁻¹。如前述分析， $\Delta\sigma$ 值与 BCFZY 体相中的最终质子浓度呈正线性关系，由此可推断：温度升高时 $[OH_o^{\cdot}]$ 值

降低。Zohourian 等^[41]指出, 通过氧吸附焓与水合焓计算得出的氢化反应标准焓为负值, 这解释了质子掺杂浓度随温度升高而降低的现象。

当气相中水蒸气分压 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 从 0% 增至 10% 时, 质子会持续掺入 BCFZY 晶格直至达到新的热力学平衡态。该掺杂过程会提高质子浓度 $[\text{OH}'_0]$, 同时降低空穴浓度 $[\text{h}']$, 进而导致材料电导率下降。根据电导率与质子浓度之间的线性关系[如式(3)所示], 可推导出式(6):

$$NC(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = \frac{[\text{h}']_t - [\text{h}']_0}{[\text{h}']_\infty - [\text{h}']_0} = \frac{[\text{OH}'_0]_t - [\text{OH}'_0]_0}{[\text{OH}'_0]_\infty - [\text{OH}'_0]_0} \quad (6)$$

式中: $NC(t)$ 为无量纲参数, 表征电导率/质子缺陷浓度的归一化变化量^[13]。 $\sigma(t)$ 、 $[\text{h}']_t$ 和 $[\text{OH}'_0]_t$ 分别表示 t 时刻的电导率、空穴浓度及质子缺陷浓度; $\sigma(0)$ 、 $[\text{h}']_0$ 和 $[\text{OH}'_0]_0$ 为对应的初始值, 而 $\sigma(\infty)$ 、 $[\text{h}']_\infty$ 和 $[\text{OH}'_0]_\infty$ 则表示达到新热力学平衡态时 ($t \rightarrow \infty$) 的稳态值。图 2d~图 2f 展示了 500~600 °C 归一化电导率随质子掺杂时间的变化曲线。在质子吸收反应中, 水分子首先通过表面交换过程(以表面交换系数 k^δ 表征)掺入 BCFZY 表面, 随后缺陷以化学扩散系数 D^δ 为特征向材料体相迁移。

因此, 其动力学过程受表面交换速率主导, 并可通过电导弛豫法拟合图 2 所示的弛豫曲线进行测定。所有曲线均可通过单一有效 k^δ 值实现良好拟合, 这进一步验证了质子吸收反应受表面交换过程控制的假设。拟合获得的 k^δ 值如图 2g 所示。在 600 °C 时, BCFZY 的 k^δ 值为 $1.08 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 在 500~650 °C, k^δ 值随温度降低而减小, 至 500 °C 时

降至 $3.85 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为探究氧分压 (p_{O_2}) 的影响, 其在 650 °C 分别测量了 1%、21% 和 100% p_{O_2} 条件下的电导弛豫曲线并通过 k^δ 值进行拟合(图 2h)。实验结果表明, 弛豫时间随 p_{O_2} 升高显著缩短: 从 1% p_{O_2} 时的 20 000 s 减少至 100% p_{O_2} 时的 2000 s。由此可得, 质子交换反应所需时间随氧分压升高而减少, 计算获得的表面交换系数 k^δ 分别为 6.83×10^{-6} 、 $1.52 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $7.69 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据氢化反应机理, 空穴作为反应物在质子掺杂过程中被消耗, 因此在实验条件一致的情况下, 空穴浓度 $[\text{h}']$ 成为反应速率的主导因素。由于 BCFZY 作为 p 型导体, 其空穴浓度与氧分压 $[\text{h}'] \propto [p(\text{O}_2)]^{1/4}$ 呈正相关, 这意味着 100% p_{O_2} 条件下的空穴浓度是 1% p_{O_2} 时的 3.16 倍, 从而导致质子吸收反应速率显著提升。Chen 等^[39]的研究也报道了类似现象: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在高氧分压下同样表现出弛豫时间缩短及质子吸收动力学加速的趋势。

2 载流子浓度关系和扩散驱动力

对于具有三重传导能力的混合离子导体, 其 3 种载流子浓度在材料内同时受到水分压和氧分压的影响, 同时各个载流子浓度相互影响, 根据电中性理论和晶格氧浓度关系, 即将电中性条件 $[\text{A}'] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}'_0] + [\text{h}']$, 其中受主浓度 $[\text{A}'] = 1$ 与氧位点平衡关系 $3 = [\text{O}_\text{O}^{\times}] + [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}'_0]$ 联立, 可得到关于氧空位浓度的方程, 见式(7):

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} K_\text{O} = \frac{(3 - [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] - [\text{OH}'_0])([\text{A}'] - 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] - [\text{OH}'_0])^2}{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]} \quad (7)$$

其中质子浓度由式(8)给出:

$$[\text{OH}'_0] = \frac{-[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] p_{\text{H}_2\text{O}} K_w + \sqrt{([\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] p_{\text{H}_2\text{O}} K_w)^2 - 4 p_{\text{H}_2\text{O}} K_w ([\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] ([\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] - 3))}}{2} \quad (8)$$

将上述 2 个公式进行 Matlab 建模绘图, 可以获得如图 3 所示的浓度关系图。对于位于图 3a 中右前部具有高空穴电导率的材料, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 的增加可导致 2 种情况: 1) 对于以 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] > [\text{h}']$ 的材料, 尽管有一定的空穴浓度, 但热力学仍然由酸碱反应式(2)主导, 从而导致质子和氧化物离子的主要掺入(图 3b 中代表 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ 变化的灰色表面仍然高于给出 $[\text{h}']$ 变化的粉色表面); 2) 对于 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] < [\text{h}']$ 的情况, 质子将主要通过以空穴为代价的氧化还原反应式(3)被结合。需要

注意的是, 对于一种给定的材料, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化足够大会改变 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ 与 $[\text{h}']$ 的比例, 这将使热力学在主要的水合作用和通过氧化还原反应的主要质子摄取之间转换。而 p_{O_2} 的增加将导致空穴浓度增加, 其方式要么是根据反应式(1)主要吸收氧, 要么是通过反应式(3)以质子缺陷为代价形成空穴。

在理想缺陷模型中, 不同机制(氧化还原摄取质子或酸碱反应摄取质子)之间的边界(由图 3b 中的偏导数得出)直接与 $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ 和 $[\text{h}']$ 表面的交线(图 3b 中的

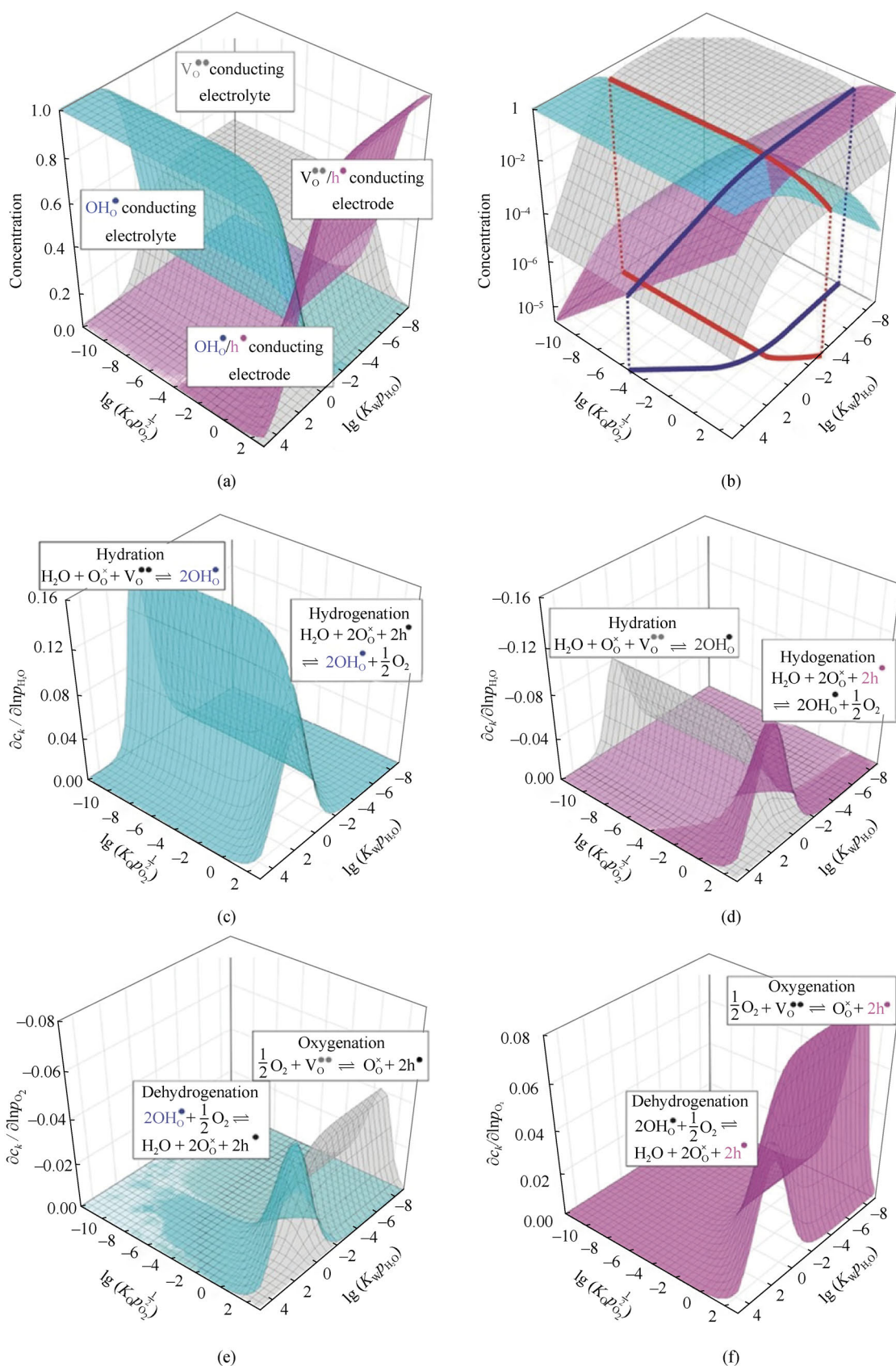


图 3 材料内缺陷浓度：(a-b)质子、氧空位和空穴与水分压/氧分压的浓度关系，(c-d)水合/加氢反应中的浓度变化和(e-f)加氧/析氢反应中的浓度变化^[42]

Fig. 3 Defect concentration: (a-b) the concentration change in hydration/hydrogenation, (c-d) the concentration change in oxygenation/dehydrogenation reaction and (e-f) the electrochemical driving force and amount of proton in the uptake process^[42]

蓝线)相对应。对于 p_{O_2} 变化后的氧化反应, 在通过吸氧(当 $[V_{O}^{\bullet}] > [OH_0^-]$ 时)或析氢(当 $[V_{O}^{\bullet}] < [OH_0^-]$ 时)之间的边界也存在类似关系。这些问题表明, 在一个已经有 3 种载流子的系统中, 化学计量变化的热力学非常复杂。

质子在进入混合离子导体后, 其在材料内的离子浓度差是变化的, 但是实时测量离子浓度是有很困难的, 如何能将材料内的离子浓度信号转化为电信号是实现材料内浓度测量的关键, 同时扩散过程的驱动力也是计算离子扩散速率的关键参数。以 BCFZY 材料为例, 在潮湿气氛(1%~5% p_{H_2O})但不同氧分压条件下, BCFZY 的质子吸收过程表现出显著差异。如图 4a~图 4c 所示, 当 p_{O_2} 分别为 1%、21%和 100%时, 对应的弛豫时间依次为 40 000、

22 500 s 和 4000 s, 表明质子吸收弛豫时间随氧分压升高而显著缩短。通过弛豫曲线拟合获得的质子表面交换系数 k_s (图 4d)与先前研究^[39]报道的方法一致。图 4a~图 4d 结果显示, 低氧分压条件下的弛豫过程比纯氧环境缓慢得多, 这源于氧化还原活性材料质子吸收路径的差异: 作为 p 型导体, BCFZY 的空穴浓度与氧分压呈正相关, 因此低 p_{O_2} 条件下空穴不足会限制氢化反应速率。同时, 质子吸收机制可能发生转变——在高氧分压时, 以氢化反应伴随质子化学扩散为主导; 而在低氧分压时, 则部分转为水合反应(伴随水分子化学扩散形成质子和氧离子)。这是由于低 p_{O_2} 条件下空穴浓度降低, 促使质子通过消耗氧空位的水合反应路径进行吸收。这 2 种机制共同导致低氧分压下质子吸收动力学速率下降。

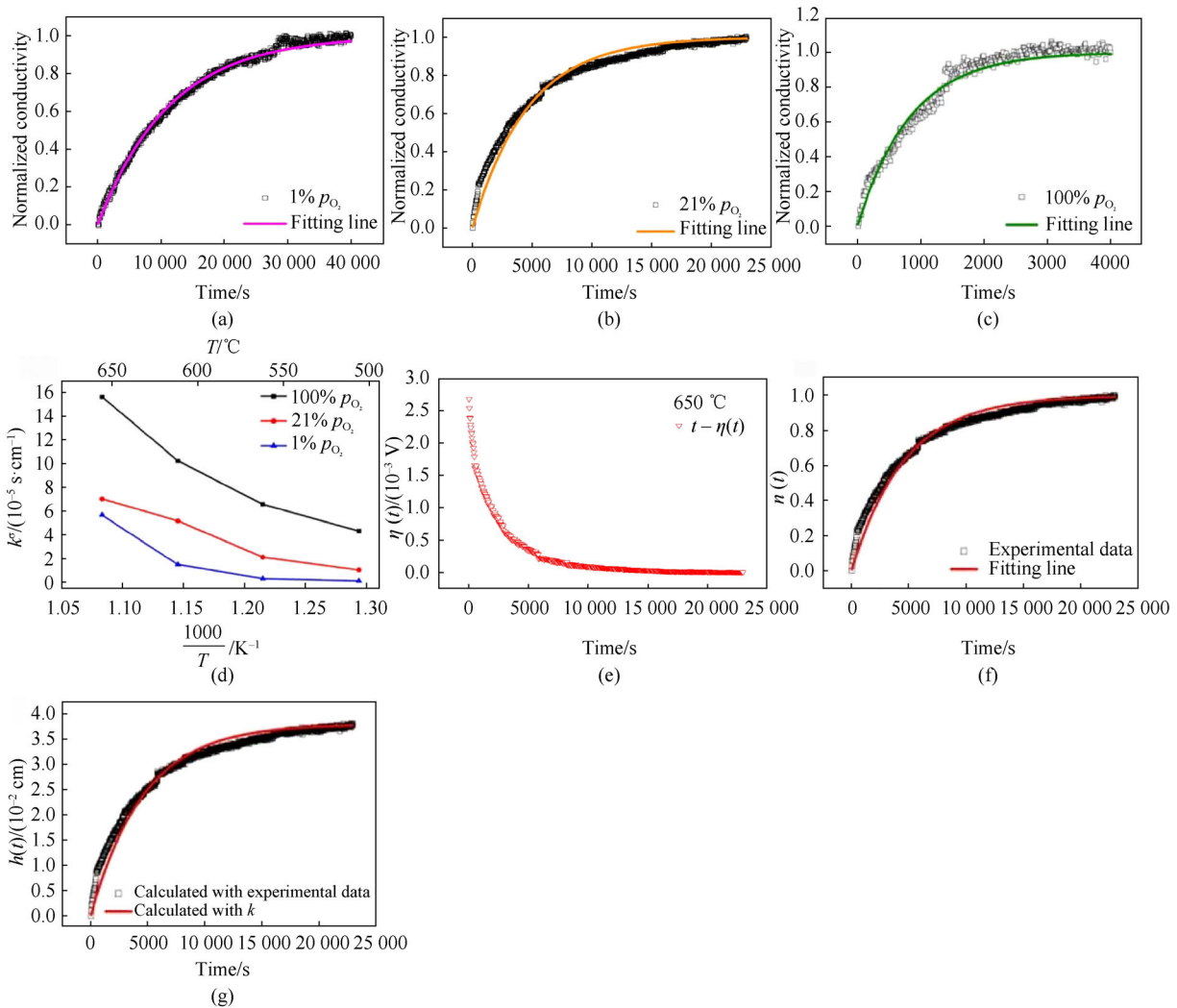


图 4 质子进入过程的化学驱动力: (a-c)BCFZY 在 600 °C 质子吸收过程的归一化电导率曲线, (d)质子表面交换系数 k_s , (e-g) 质子吸收过程中施加的电化学驱动力和吸收质子量

Fig. 4 Chemical driving force for proton uptake process: (a-c) the normalized conductivity curves of BCFZY in proton uptake process, (d) the proton surface exchange coefficient and (e-g) the electrochemical driving force and amount of proton in the uptake process

当水蒸气分压从 p_0 增至 p_∞ 时, 水分子的掺杂过程随即开始。在反应时间 $t(0 < t < t_\infty)$ 内, BCFZY 与分压为 p_∞ 的水蒸气尚未达到化学平衡态。由于样品厚度足够小, 整个反应过程受表面交换机制控制, 此时水化学势 μ_t 在 BCFZY 材料内部呈均匀分布[式(9)]。

$$\mu_t = \mu + \frac{1}{2}RT \ln(p_t / p) \quad (9)$$

式中: μ_t 为特定时刻的化学势; μ 为标准状态下的化学势; R 为摩尔气体常数; $p=1 \text{ bar}^{[43-44]}$; p_t 为 t 时刻与 BCFZY 达到平衡时的假设水蒸气分压。在质子吸收过程中, 作用于 BCFZY 的电动势实质上反映了外部环境水蒸气与样品之间的化学势差。基于能斯特方程, BCFZY 上产生的相应电动势 $\eta(t)$ (V) 可表示为式(10):

$$\eta(t) = \frac{\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{BCFZY}}}{NF} = \frac{RT}{2NF} \ln(p_\infty / p_t) \quad (10)$$

式中: F 为法拉第常数; N 为载流子的电荷数(此处 $N=1$)。归一化电导率 $n(t)$ 可表示为式(11):

$$n(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = \frac{[h^+]_t - [h^+]_0}{[h^+]_\infty - [h^+]_0} = \quad (11)$$

$$\frac{[\text{OH}^+]_t - [\text{OH}^+]_0}{[\text{OH}^+]_\infty - [\text{OH}^+]_0} = \frac{p_t^{-1/2} - p_0^{-1/2}}{p_\infty^{-1/2} - p_0^{-1/2}}$$

因此, 将式(11)代入式(10)后, 电动势 $\eta(t)$ 可通过归一化电导率 $n(t)$ 按式(12)计算获得。

$$\eta(t) = \frac{RT}{2NF} \ln \frac{p_\infty}{p_0} \left[1 + \left(\frac{p_\infty^{-1/2}}{p_0^{-1/2}} - 1 \right) n(t) \right]^2 \quad (12)$$

图 4e 展示了 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 $\eta(t)$ 随时间变化的函数关系。根据图 4e 所示, 电动势初始值约为 2.7 mV (该数值基于水蒸气分压从 1% 切换至 5% 的假设计算得出), 随后随时间呈阻尼衰减趋势最终趋近于零。由此可见, 在电导弛豫测试中, 水蒸气分压的阶跃变化等效于施加了一个电压激励。如式(6)所示, 由于电导率变化与质子浓度直接相关, 归一化电导率可有效表征质子吸收速率, 这一结论已在笔者前期研究中得到验证^[39, 43]。此外, 单位面积内质子缺陷的相对掺入量 $h(t)$ 亦可表示为

$$h(t) = \frac{V}{S} n(t) \quad (13)$$

式中: V 为块体材料的体积, cm^3 ; S 为条形样品暴露于气相的表面面积, cm^2 。图 4f 展示了 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下测得的归一化电导率 $n(t)$ 随掺杂时间的变化关系, 该曲线基于式(12)的理论推导进行数学处理获

得。图 4g 显示 $h(t)$ 随弛豫时间增加而增大, 其曲线形态与图 4f 完全一致, 这表明单位面积质子缺陷的相对掺入量与 $n(t)$ 曲线呈正比关系。当质子吸收过程达到最终热力学平衡态时, 反应即终止。因此, $h(t)$ 表征了特定时刻单位表面面积产生的质子缺陷相对量。

3 材料内质子和氧离子扩散的相互作用

图 5a 展示了基于浓度梯度驱动的氧空位和质子扩散过程, 为了分析不同载流子迁移率的相对影响, 研究假设了 3 种对比情形: 空穴扩散速率大于、等于或小于质子扩散速率。因此基于该假设, 在图 5b~图 5c 所示的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 升高情况, 质子初始通量(浅蓝色网格)在靠近左后边缘区域主要被氧空位(灰色曲面)补偿, 而在图中部及右侧区域则主要被空穴(粉色曲面)平衡, 前者对应初始水分子通量, 后者对应初始氢通量。通过将这些初始组分通量 $J(t=0, x=0)$ 与 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 升高后对比整体化学计量变化, 可以发现, 基平面中的蓝色实线标定了整体酸碱水吸收与质子吸收的边界。

对于空穴浓度相对较低的材料体系, 其主要反应路径表现为水分子吸收过程[以 $\text{Ba}(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ ^[30, 45] 为例, 其中式(1)导致的化学计量变化可忽略不计]^[46]。此类材料将呈现单一弛豫特征; 通过对全样品进行积分获得的缺陷浓度呈现单一时间依赖性(图 5d), 其 $t^{1/2}$ 标度关系可直接从线性区域求解各扩散系数。该曲线严格符合菲克定律的解析, 所得水合扩散系数 $D_{\text{H}_2\text{O}}^\delta$ 随水合度变化呈现规律性递变—低水合度时趋近于质子扩散系数 D_{OH^+} , 而高水合度时则接近氧空位扩散系数 $D_{\text{V}_\text{O}}^\delta$ 。

以上是通过理论分析氧离子和质子在扩散速率上的差异导致空穴浓度的差异变化。Yu 等^[29]在 Fe-SrTiO_3 材料中首次发现了异常复杂的扩散动力学行为[即 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{SrTiO}_3)$], 从动力学角度可分解为 2 个氧化还原反应: 1) 氢化反应, 源于 H^+ 与电子载流子的快速双极迁移导致的还原过程; 2) 氧化反应, 由氧离子与电子载流子的缓慢迁移共同作用产生。在该研究中, Yu 等^[29]采用了一种光吸收光谱方法, 该方法可实现高温条件下氧化还原反应的时空分辨原位监测, 通过测定氧化物中 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值变化的局部吸收光谱来精确反映空穴浓度的变化^[47-50]。如图 6a~图 6c 所示, 该原位光谱吸收检测方法能精确检测扩散控制过程的动力学(图 6a), 还

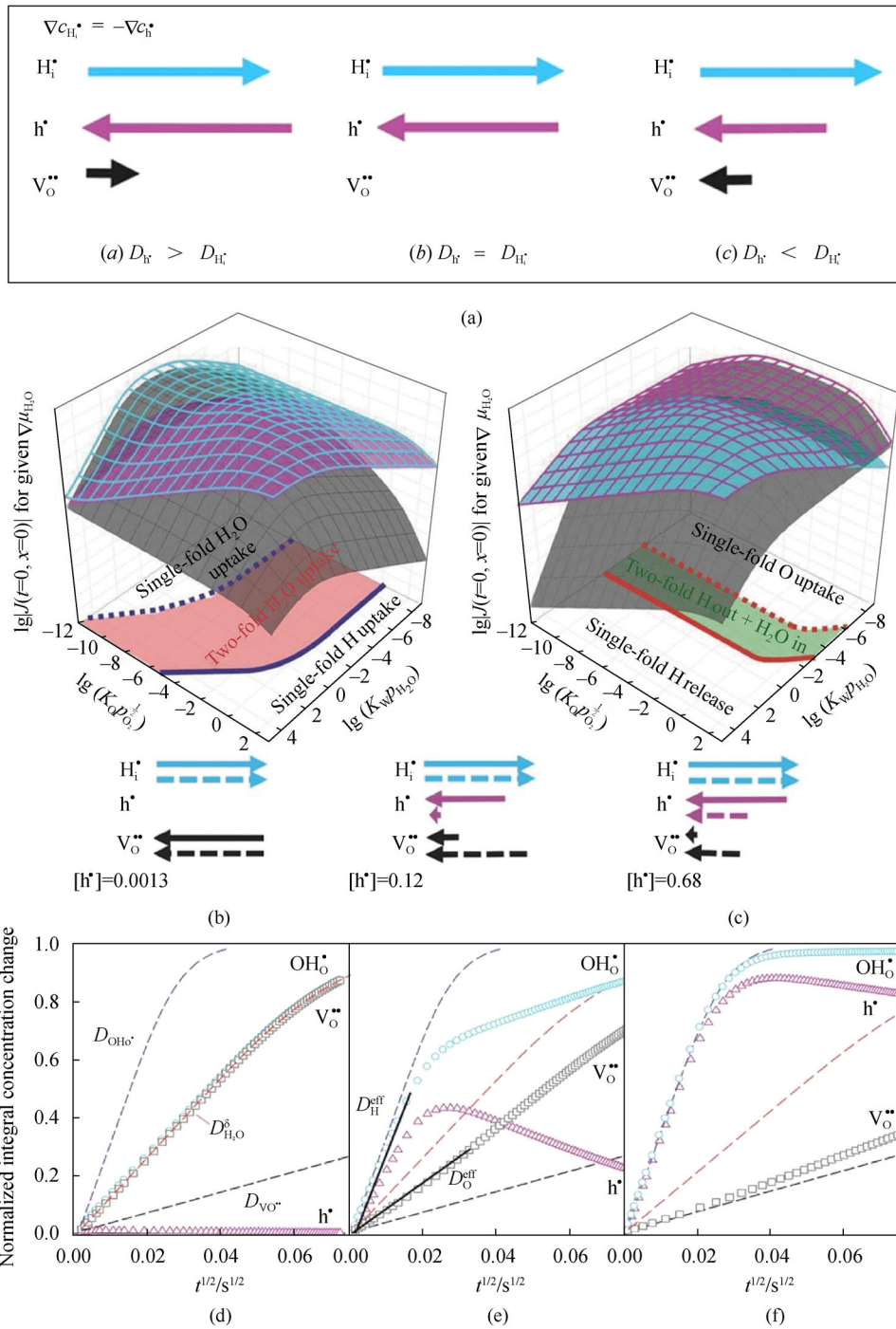


图 5 混合离子导体中由于氧离子和质子扩散速率差异导致的双重扩散现象：(a)质子和空穴扩散速率差异导致的主导型扩散离子，(b–c)质子、氧离子和空穴的初始通量；(d–f) 低、中、高空穴浓度情况下氧空位、质子和空穴浓度归一化曲线^[26]
 Fig. 5 Two-fold diffusion process in mixed conductor due to the diffusion kinetics difference between oxygen ion and proton: (a) the dominate diffusion ion due to the diffusion rate difference between proton and hole, (b–c) the initial flux of proton, oxygen ion and hole, (d–f) the normalized profile of V_O^{2-} , OH_O^+ and h^+ under low, middle and high hole concentration ^[26]

可表征表面反应控制(图 6b)及界面传输控制(图 6c)等不同机制。

在 $SrTiO_3$ 的水合过程中，可以观察到图 6e 所示的特殊现象：虽然最终平衡态 ($t = \infty$) 的 Fe^{4+}/Fe^{3+} 比值较初始态 ($t = 0$) 仅轻微降低(与缺陷

化学计算一致^[51])，但在瞬态过程中却表现出剧烈的氧化还原波动，即样品先经历显著的还原反应，随后又发生氧化反应。若体系中仅存在可移动的 H^+ 和 O^{2-} ， H^+ 的非单调现象只可能出现在不满足电中性条件的空间电荷区^[52–53]。对于体相传输过程，

H⁺与 O²⁻的扩散过程必然相互耦合^[24]。在 3 种载流子(H⁺、O²⁻、e⁻)共存体系中，H⁺会先进入从而导致样品还原程度超过最终平衡态，随后缓慢扩散的“O²⁻”逐步消除这种非平衡态。由于电子载流子

的存在，体相材料始终能维持电中性，因此通过假设氧晶格“冻结”(即氧空位浓度保持初始值不变)的缺陷化学模型^[51]，可定量解释这种强烈的非平衡还原现象。

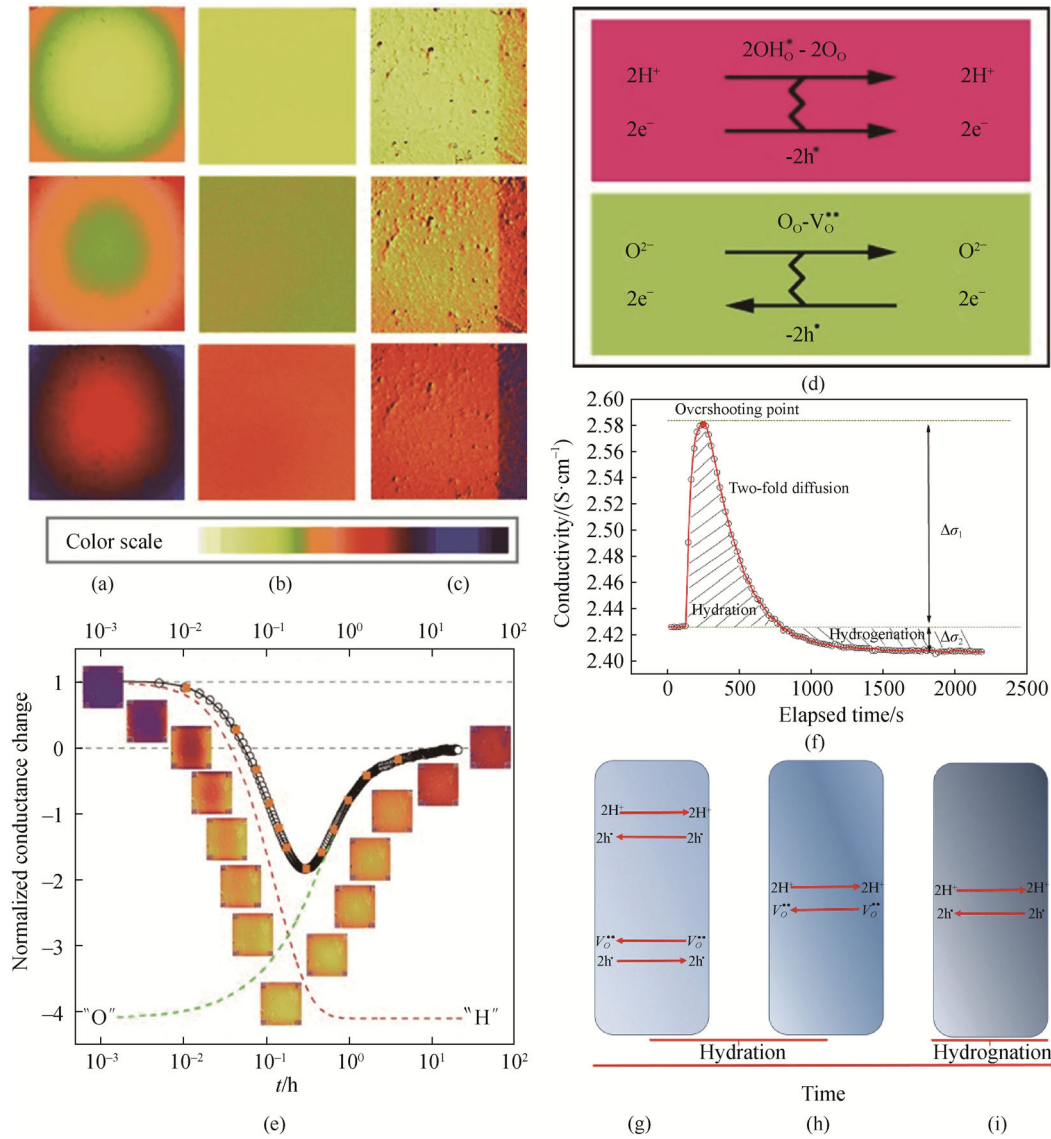


图 6 混合离子导体中双重扩散导致的电子/空穴浓度突变。(a-c) Fe-SrTiO₃ 中质子掺入过程的原位光学吸收图像，(d)通过 2H⁺和 O²⁻解耦传输实现的水分子迁移过程，(e)在 Fe-SrTiO₃ 中质子、氧离子和空穴在扩散速率上差异，(f-i) 利用电导弛豫方法测量双重扩散现象^[29]

Fig. 6 Change of electron/hole concentration due to two fold diffusion in mixed conductor. (a-c) the adsorption spectra of proton uptake process in Fe-SrTiO₃, (d) the transportation process of water molecule by de-couple of proton and oxygen ion, (e) the diffusion difference of proton and oxygen ion in Fe-SrTiO₃ and (f-i) the two-fold diffusion determined by electrical conductivity method^[29]

Chen 等^[39]利用电导弛豫方法在 BCFZY 材料中也观察到了同样的现象。图 6f~图 6i 展示了水合过程中质子与氧空位的扩散，以及整个反应向氢化转变的机理示意图。由于 BCFZY 等材料中存在空穴载流子，体相材料始终能维持电中性。在水进入过程中，高迁移性质子流可通过空穴实现瞬态电荷补

偿(而无须等待低迁移率的氧空位)。在氢化反应阶段，质子通过消耗空穴进入晶格，导致电导率下降。如图 6i 所示，质子与空穴的快速双相迁移使得质子扩散能及时获得空穴扩散补偿。值得注意的是，空穴浓度的升高(对应过渡金属高氧化态或强氧化还原活性)会降低材料碱性(通过增强金属-氧键共价

性来削弱氧离子有效负电荷密度), 从而抑制水合反应。

另外, 目前热重和电导弛豫方法可以对混合离子导体中质子浓度相关的测量仍然存在一定局限性, 可以利用新型原位表征技术(如原位透射电子显微镜、原位光谱、中子衍射等)在混合离子导体中观测质子吸收和运输的过程, 同时利用多尺度模拟与实验相结合, 可以进一步分析质子吸收的结合能, 扩散的活化能等数值。例如 Han 等^[54]利用原位透射电子显微镜, 通过在透射电子显微镜腔体中通入少量水蒸气, 直接观察到了水进入 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的过程。同时利用电子能量损失谱观测到了材料表面形成氧气泡, 而质子最终留在材料内, 这一结果为研究水和混合离子导体中质子反应过程提供了最直接的证据。

4 总结与展望

本文首先讨论了热重和电导弛豫方法测量质子进出混合离子导体材料的过程, 证明了热重可以精确分析质子进入混合离子导体的过程, 并能计算混合离子导体中质子浓度和相关热力学数据, 例如 BSFZ 在 250 °C 的质子摩尔分数为 10%。通过总结氧空位、质子和电子 3 种载流子与氧分压和水分压的浓度关系和电中性关系, 可以建立三者的浓度图, 给出三者的浓度数值关系。同时对于质子进入过程, 其反应驱动力为外界质子的化学势与材料内的质子的化学势差。根据计算, 当外界水含量为 3% 时, 质子进入材料的化学驱动力可以达到 200 mV, 并且该驱动力随着质子进入材料内而逐渐降低。在混合离子导体中, 氧离子和质子扩散速率的差异会导致其出现双重扩散现象。通过计算发现, 质子和氧离子的扩散速率差异会导致在这个过程中电子/空穴浓度出现非单调性变化。例如 Fe-SrTiO_3 材料在质子进入过程中, 出现了电子浓度先增大再减小的现象。同时在 BCFZY 材料中同样出现了双重扩散现象, 由于质子的扩散速率远大于氧离子扩散速率, 因此质子扩散的区域需要生成空穴进行电荷补偿, 从而导致总电导率出现先升高后下降的现象。综上, 质子在具有三重传导材料的混合离子导体中的进入反应和扩散是与氧离子行为紧密耦合的复杂过程, 对质子进入过程的分析 and 质子浓度的测量对于固体氧化物电池空气极材料的开发具有重要价值。

参考文献:

[1] GUO Z G, XU L, LING Y H, et al. A perspective on cathode materials

for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 106: 52–64.

- [2] LIU F, DING D, DUAN C C. Protonic ceramic electrochemical cells for synthesizing sustainable chemicals and fuels[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(8): 2206478.
- [3] 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.
- [4] SONG Y F, LIU J P, WANG Y H, et al. Nanocomposites: A new opportunity for developing highly active and durable bifunctional air electrodes for reversible protonic ceramic cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(36): 2101899.
- [5] WU Y C, YE T Y, ZHOU Z J. Study on microstructure and physical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{1.875}$ cathode materials used in solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 52: 928–937.
- [6] SUN C C, SHEN Y, WANG F, et al. Application of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}-\text{NdMnO}_{3-\delta}$ composite cathode in proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Catalysts*, 2023, 13(7): 1054.
- [7] LIN X, GAO Y, LIU J R, et al. Boosting the power density of Zr and Ni Co-doped BaFeO_3 cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(20): 40429–40435.
- [8] LI J B, ZHANG Y, ZHU H J, et al. Mechanically-enhanced, single-phased, and triple-conducting air electrode for robust oxygen-ion and proton conducting ceramic cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(37): 2502771.
- [9] LU Y Z, YOUSAF SHAH M A K, ALMUTAIRI B S, et al. Designing highly active core/shell cathode materials for low-temperature PCFCs[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 960: 170861.
- [10] CUI Y Y, HONG X F, LI D C, et al. Self-assembled $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composite: An excellent oxygen reduction electrocatalyst for PCFCs[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(22): 36999–37008.
- [11] WANG Y H, LI J S, LI W L, et al. A high-performance and stable $\text{Pt}_{1.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}/\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ core-shell composite cathode for PCFCs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2025, 131: 109–117.
- [12] HU D Y, KIM J, NIU H J, et al. High-performance protonic ceramic fuel cell cathode using protophilic mixed ion and electron conducting material[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(5): 2559–2566.
- [13] LI H X, WANG W H, ZHAO K, et al. A redox-reversible A/B-site Co-doped BaFeO_3 electrode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(23): 14087–14098.
- [14] HU L, ZHOU D F, ZHU X F, et al. A high-performance composite cathode based on thermal expansion complementation for SOFC[J]. *Fuel*, 2024, 362: 130864.
- [15] LIU Z Q, DI H S, LIU D L, et al. Boosting ammonia-fueled protonic ceramic fuel cells with RuFe nanoparticle exsolution: Enhanced performance via secondary redox treatment[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(15): 2420214.
- [16] SUN Y Y, ZHOU J, LIU Z R, et al. Effect of Zn doping on $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ Ruddlesden-Popper oxides as active and robust cathodes for protonic ceramic fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 1622–1631.
- [17] BERGER C, ACARTÜRK T, STARKE U, et al. Ion transport in dry and hydrated $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}(\text{Fe}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and implications for oxygen electrode kinetics of protonic ceramic cells[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(27): 21575–21588.
- [18] Merkle R, Hoedl MF, Raimondi G, Zohourian R, Maier J. Oxides with Mixed Protonic and Electronic Conductivity. *Annual Review of*

- Materials Research. 2021;51:461–93.
- [19] RIESS I. Mixed ionic–electronic conductors: Material properties and applications[J]. *Solid State Ion*, 2003, 157(1–4): 1–17.
- [20] TANG S R, FU M, QIN Z H, et al. Topological ion optimized composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(33): 2501995.
- [21] MARTIN M. Materials in thermodynamic potential gradients[J]. *J Chem Thermodyn*, 2003, 35(8): 1291–1308.
- [22] WAGNER C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals[J]. *Prog Solid State Chem*, 1975, 10: 3–16.
- [23] WASER R. Diffusion of hydrogen defects in BaTiO₃ ceramics and SrTiO₃ single crystals[J]. *Ber Der Bunsengesellschaft Für Phys Chem*, 1986, 90(12): 1223–1230.
- [24] KREUER K D, SCHÖNHERR E, MAIER J. Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study[J]. *Solid State Ion*, 1994, 70: 278–284.
- [25] MAIER J. Mass transport in the presence of internal defect reactions: Concept of conservative ensembles: I, chemical diffusion in pure compounds[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(5): 1212–1217.
- [26] POPOV I, ZHU Z H, YOUNG-GONZALES A R, et al. Search for a Grotthuss mechanism through the observation of proton transfer[J]. *Commun Chem*, 2023, 6(1): 77.
- [27] LEE D K, YOO H I. Unusual oxygen re-equilibration kinetics of TiO_{2-δ}[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(1–2): 1–9.
- [28] YOO H I, LEE C E. Two-fold diffusion kinetics of oxygen re-equilibration in donor-doped BaTiO₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(3): 617–623.
- [29] YU J, LEE J S, MAIER J. Peculiar nonmonotonic water incorporation in oxides detected by local *In Situ* optical absorption spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(47): 8992–8994.
- [30] KIM E, YOO H I. Two-fold-to-single-fold transition of the conductivity relaxation patterns of proton-conducting oxides upon hydration/dehydration[J]. *Solid State Ion*, 2013, 252: 132–139.
- [31] YOO H I, YOON J Y, HA J S, et al. Hydration and oxidation kinetics of a proton conductor oxide, SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10(7): 974–982.
- [32] YU J H, LEE J S, MAIER J. Water incorporation in oxides: A moving boundary problem[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(3–4): 154–162.
- [33] MERKLE R, MAIER J, BECKER K D, et al. Chemical diffusion with non-constant D^δ and the appearance of a parabolic rate law: Model study on SrTiO₃[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 06(13): 3633–3638.
- [34] TANG W, LI C Y, XIA Q, et al. Tuning the proton concentration and uptake kinetics of BaFeO₃-based oxygen electrodes for reversible protonic ceramic fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(28): 22915–22923.
- [35] HAN H R, KOU S H, GUO G W, et al. Temperature-induced relaxation for determining oxygen transport kinetics of nonstoichiometric oxides: Fundamentals and experiments[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(19): 13776–13788.
- [36] MIZUSAKI J, YOSHIHIRO M, YAMAUCHI S, et al. Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}[J]. *J Solid State Chem*, 1985, 58(2): 257–266.
- [37] KREUER K D, ADAMS S, MÜNCH W, et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications[J]. *Solid State Ion*, 2001, 145(1–4): 295–306.
- [38] POETZSCH D, MERKLE R, MAIER J. Proton conductivity in mixed-conducting BSFZ perovskite from thermogravimetric relaxation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(31): 16446–16453.
- [39] CHEN Y, HONG T, WANG P P, et al. Investigate the proton uptake process of proton/oxygen ion/hole triple conductor BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} by electrical conductivity relaxation[J]. *J Power Sources*, 2019, 440: 227122.
- [40] ZHAO L, HYODO J, CHEN K F, et al. Effect of boron deposition and poisoning on the surface exchange properties of LSCF electrode materials of solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(6): F682–F686.
- [41] ZOHOURIAN R, MERKLE R, RAIMONDI G, et al. Mixed-conducting perovskites as cathode materials for protonic ceramic fuel cells: Understanding the trends in proton uptake[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(35): 1801241.
- [42] POETZSCH D, MERKLE R, MAIER J. Stoichiometry variation in materials with three mobile carriers: Thermodynamics and transport kinetics exemplified for protons, oxygen vacancies, and holes[J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(10): 1542–1557.
- [43] HU B B, LI Y H, XIA C R. A novel method to determine the I–V curve and polarization resistance at the three-phase boundary of composite cathode[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(20): 8589–8594.
- [44] HU B B, WANG Y L, XIA C R. Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF–SDC composite[J]. *J Power Sources*, 2014, 269: 180–188.
- [45] KREUER K D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides[J]. *Solid State Ion*, 1999, 125(1–4): 285–302.
- [46] YAMAZAKI Y, YANG C K, HAILE S M. Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate[J]. *Ser Mater*, 2011, 65(2): 102–107.
- [47] DENK I, NOLL F, MAIER J. *In situ* profiles of oxygen diffusion in SrTiO₃: Bulk behavior and boundary effects[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(2): 279–285.
- [48] LEONHARDT M. *In situ* monitoring and quantitative analysis of oxygen diffusion through Schottky-barriers in SrTiO₃ bicrystals[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999, 2(7): 333.
- [49] LEONHARDT M, DE SOUZA R A, CLAUS J, et al. Surface kinetics of oxygen incorporation into SrTiO₃[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(2): J19.
- [50] BIEGER T, MAIER J, WASER R. An optical *in-situ* method to study redox-kinetics in SrTiO₃[J]. *Ber Der Bunsengesellschaft Für Phys Chem*, 1993, 97(9): 1098–1104.
- [51] HAENG YU J, LEE J S, MAIER J. Formation of protonic defects in perovskite-type oxides with redox-active acceptors: Case study on Fe-doped SrTiO₃[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7(20): 3560–3564.
- [52] JAMNIK J, MAIER J. Transport across boundary layers in ionic crystals part I: General formalism and conception[J]. *Ber Der Bunsengesellschaft Für Phys Chem*, 1997, 101(1): 23–40.
- [53] JAMNIK J, MAIER J. Transport across boundary layers in ionic crystals part II: Stationary chemical diffusion[J]. *J Phys Chem Solids*, 1998, 59(9): 1555–1569.
- [54] HAN B H, STOERZINGER K A, TILELI V, et al. Nanoscale structural oscillations in perovskite oxides induced by oxygen evolution[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(1): 121–126.

作者贡献声明:

洪涛: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文;

夏谦: 绘制图表、参与数据分析与论文撰写;

孙颖: 完善论文框架, 修订论文;

孙闯: 完善论文框架, 修订论文;

程继贵: 设计论文框架、论文修改。

Research Progress on Proton Uptake/Transport Process in Solid Oxide Fuel Cell Air Electrode Materials

HONG Tao, XIA Qian, SUN Ying, SUN Chuang, CHENG Jigui

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Extended Abstract

The proton surface uptake and transport properties in air electrode materials can be complex due to the proton could be effective for protonic ceramic fuel/electrolysis cells. This review summaries the proton surface uptake, transport and the coupled properties in mixed conductors. The proton in mixed conductor with hole, oxygen vacancy and proton conductivity can be determined by thermogravimetric investigations, where the water vapor can occur due to acid-base reaction (hydration) or redox reaction (hydrogen uptake), depending on the oxygen partial pressure, *i.e.*, on the material's defect concentrations. In addition, the reaction in hydrogenation reaction can be also determined by electrical conductivity relaxation method due the consumption of hole in proton uptake process, where the proton surface exchange kinetics can be calculated.

Proton conducting perovskites with significant hole and oxygen vacancy conductivity can make it working as cathode materials that suits for fuel cells using proton conducting electrolytes. Based on the existing studies, the proton transport process in mixed conductor is a complicate process where the three majority carriers, *i.e.*, proton, oxygen ion and electron mixed together. And the effective diffusion coefficient of ions (*i.e.*, oxygen ion and proton) can change, and these observed over-shooting relaxation profiles can be explained in terms of defect chemical model and transport equations for materials with three mobile carriers. For the complex transport kinetics, diffusion equations can be derived by the hypothesis of ideally dilute situation.

The two-fold diffusion process can be determined in the water uptake process. The hydration reaction firstly occurs at the consume of oxygen vacancy. However, in the diffusion step where the incorporated proton/oxygen ion diffuse from outer layer to the inner bulk, the highly mobile protons are charge compensated by holes under electric neutrality law. That is because of the much higher diffusion rate of proton rather than oxygen ion, so hole is formed locally instead of waiting for the slowly moved oxygen vacancy. The non-monotonic process can be monitored by an electrical relaxation method, and the optical absorption spectroscopic method can allow for an *in-situ* detection of such re-dox involved reactions as a function of space and time at high temperatures.

Summary and prospects A cathode with mixed hole, oxygen vacancy, and proton conductivity extends the reactive zone for the oxygen reduction to water beyond the triple phase boundary, making the whole cathode surface an active electrocatalyst. The defect chemistry (*i.e.*, concentrations and mobilities of point defects) of such materials with three charge carriers is complex, and some of the desired properties for a PCFC cathode material are in mutual conflict (*i.e.*, proton uptake, electronic conductivity, catalytic activity, and long-term chemical stability). And the promising protonic cathode material needs a high catalytic activity for the oxygen reduction reaction to water to improve its performance. Nevertheless, the reactions both require the dissociation of the strong oxygen-oxygen bond.

The mechanism for this reaction is not exactly identical to that in oxide-ion-conducting cells (where the resulting oxide ions are incorporated into the cathode material, while on PCFC cathode, they are desorbed in the form of steam). The dependence of proton uptake on cation composition in cathode perovskites in order to extract the parameters that are most important for a high proton concentration. Regarding the optimization of PCFC cathode materials, refraining from striving for very high electronic conductivities is anticorrelated with proton uptake. It is prospected that the role plays due to oversized dopants in barium ferrate for enhancing the hydration properties. The beneficial effect on protonation is attributed to a higher degree of disorder in the local structure of doped samples, which translates in B–O–B bonds buckling. The B–O–B buckling reduces the Fe–O bond covalency (*i.e.*, less Fe 3d-O 2p orbital overlap), thus decreasing the hole transfer from iron to oxygen. This leaves more negative charge density on the oxide ions, which increases their basicity and propensity for protonation.

In addition, although the existing thermogravimetric and electrical conductivity relaxation methods still have certain limitations in measuring proton concentration in mixed ionic conductors. The *in-situ* characterization techniques (such as *in-situ* transmission electron microscopy, *in-situ* spectroscopy, neutron diffraction, *etc.*) can be used to analyze the process of proton absorption and transport in mixed ionic conductors. Also, combining multi-scale simulations with experiments can further analyze numerical values such as the binding energy of proton absorption and the activation energy of diffusion. For instance, *in-situ* transmission electron microscopy is used to directly observe water entering $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ *via* introducing a small amount of water vapor into the TEM chamber. Electron energy loss spectroscopy is also used to determine the formation of oxygen bubbles on the material surface, while the protons ultimately remain within the material. This result provides the most direct evidence for studying the reactions of water and protons in mixed ionic conductors.

Keywords mixed ionic and electronic conductor; proton; water uptake; protonic ceramic fuel cells