

可逆质子导体陶瓷电化学电池研究进展

王 宙¹, 周晓亮^{1,2}, 刘立敏¹, 陈晗钰¹, 钱欣源¹, 何非凡¹, 绳 阳¹, 蒋星洲¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; 2. 天府永兴实验室, 成都 610042)

摘 要: 可逆质子导体陶瓷电化学电池(R-PCEC)是一种既能够将化学能转化为电能, 又能将电能转化为化学能的新兴高效能源转换装置。R-PCEC 在燃料电池和电解池双重模式下的可逆操作具有高度灵活性, 是能量高效转换和存储最有发展前途的方式之一。然而, 对于 R-PCEC 而言, 其在实际操作条件下, 电解质电导率, 阴阳极的催化活性、耐久性是制约其性能的主要因素。为了对目前国内外 R-PCEC 技术发展现状形成全面的认识, 本文详细介绍了 R-PCEC 各组成部分的研发现状, 包括电解质材料、氢电极和空气电极的研究进展, 重点阐述了可逆电池空气电极的材料要求、电极性能和反应机理等最新进展, 最后对 R-PCEC 的发展前景进行了分析和展望。

关键词: 可再生资源; 电化学储能; 高温可逆电池; 质子导体; 空气电极

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2689-11

网络出版时间: 2023-08-17



Research Progress on Reversible Protonic Ceramic Electrochemical Cell

WANG Zhou¹, ZHOU Xiaoliang^{1,2}, LIU Limin¹, CHEN Hanyu¹, QIAN Xinyuan¹, HE Feifan¹, SHENG Yang¹, JIANG Xingzhou¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610042, China)

Abstract: Reversible protonic ceramic electrochemical cell (R-PCEC) is an emerging and efficient energy conversion device that can convert chemical energy into electrical energy and electrical energy into chemical energy. The reversible operation of R-PCEC in the dual mode of fuel cell and electrolytic cell is highly flexible and is one of the most promising ways for efficient energy conversion and storage. However, for R-PCEC, the electrolyte conductivity, catalytic activity of the cathode and anode, and durability under actual operating conditions are the main factors restricting its performance. This review introduced the research and development status of each component of R-PCEC in detail, including electrolyte materials, hydrogen electrodes, and air electrodes, as well as mainly focused on the latest progress on material requirements, electrode performance and reaction mechanism of air electrodes for reversible batteries. In addition, the future developments on R-PCEC were also prospected.

Keywords: renewable resources; electrochemical energy storage; high-temperature reversible cells; proton conductor; air electrode

随着能源需求的增加, 不可再生的化石能源逐渐枯竭的同时, 全球气候变暖等环境问题也是我们必须面对和解决的问题。将现有能源体系过渡到可再生能源体系以应对全球变暖, 减少经济对于化石燃料的依赖是世界各国应对能源危机和温室效应的

有效策略^[1]。

可再生能源利用在世界范围内的快速普及, 迫切需要超大容量储能系统用于对冲可再生资源的不稳定性, 以减少电力需求和供应之间的差距。可再生电力调峰(如抽水蓄能等)是当今可再生能源发展

收稿日期: 2023-02-11。 修订日期: 2023-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22075231, 21875056); “氢能技术”国家重点研发计划(2021YFB4001502); 四川省重点研发项目(省院省校科技合作) (2020YFSY0026, 2021YFSY0022); 天府实验室碳中和科技创新基地建设(2021ZYD0099)。

第一作者: 王 宙(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周晓亮(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-11. Revised date: 2023-04-11.

First author: WANG Zhou (1996—), male, Master candidate.

E-mail: echo10486@163.com

Correspondent author: ZHOU Xiaoliang (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xlzhou@hit.edu.cn

的主要方向之一,其在供电稳定性和连续性方面发挥着巨大作用。在抽水蓄能电站中,需要建设巨大的抽水蓄能机组来存储和释放电能,不断地调节来满足电网平衡状态下的负荷需求,以适应电网需求变化、提高供电稳定性和连续性,这种方式显然不够经济。因此,如何稳定有效地输出电能仍然是可再生能源储能方面的研究热点之一。在这些方面,用于存储能源的电解技术受到了广泛关注,特别是基于具有离子传导固体电解质的高温电化学电解池技术,其在热力学和动力学方面具有优势,理论转化效率超过 80%,有望成为新型能源转化技术^[2]。

在电解技术方面,低温(25~160 °C)水电解技术已被广泛研究,如碱性电解池(AEC)和质子交换膜电解池(PEMEC)。然而,如图 1 所示,电解电压随电解温度升高而降低,所以低温电解往往需要较高的电解电压(1.7~1.9 V)和贵金属电催化剂(如 Pt)来实现可观的氢气产率^[3],相反,高温电解可以以较低的电压电解制氢。以固体氧化物电解槽(SOEC)为代表的高温电解技术可以在高温(>500 °C)运行,其转换效率高、电能需求低,可以使用相对廉价的电池材料^[4]。高温电解电池还可以与高温工业耦合,实现热量阶梯利用,进一步提高能源利用率,因此,

高温电解技术有望满足可再生能源电力稳定输出的要求。

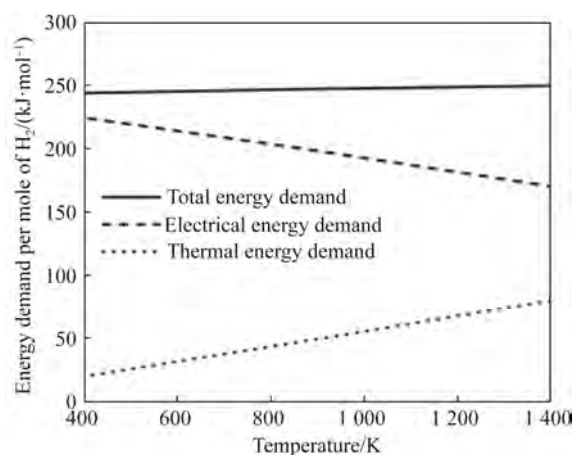


图 1 电解制氢过程中电能、热能和温度的关系图^[2]

Fig. 1 Relationship between electrical energy, thermal energy and temperature in the water electrolysis for hydrogen generation^[2]

1 高温固体氧化物电解槽

如图 2 所示,根据电解质的类型,SOEC 可分为氧离子传导(O-SOEC)和质子传导(P-SOEC),两者之间最大的区别是传输不同的离子,但是工作原理的总方程式均为水电解生成氢气和氧气[式(1)]。

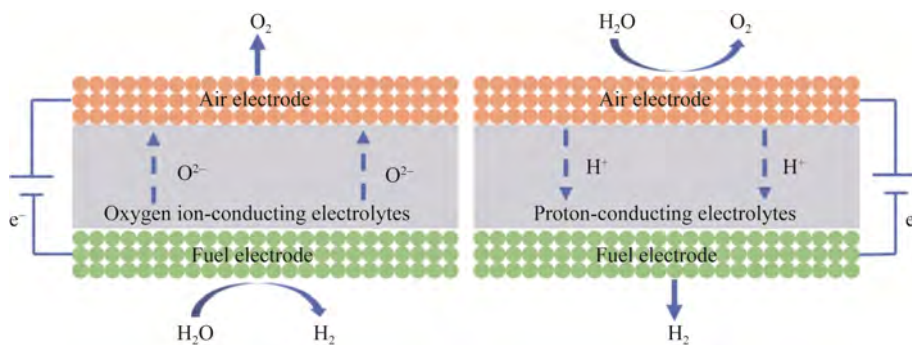
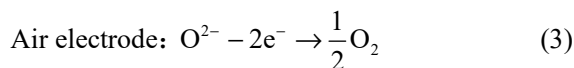
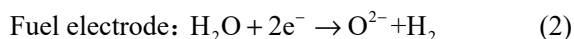
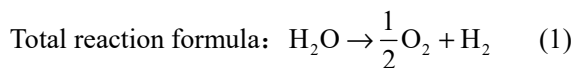


图 2 不同类型高温电解池工作原理

Fig. 2 Working principle of different types of high temperature electrolytic cells

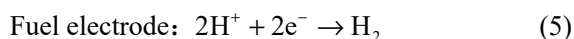
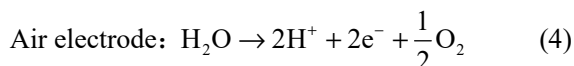
对氧离子导体电解池来说,当施加外部电压时,水气在燃料电极一侧获得电子,产生氧离子和氢气[式(2)];氧离子由电解质传递到空气电极一侧并失去电子生成氧气[式(3)]。可以看到,反应物和生成物处在同一侧,生成氢气会稀释反应物浓度,降低反应速率。这时需要配备额外的气体冷凝分离器以获得纯的干燥氢气。



基于氧离子传导电解质的电化学电解装置通常需要较高的操作温度($\geq 750^\circ\text{C}$),因其最具代表性的电解质(氧化钇稳定的氧化锆,YSZ)只有在高温下才表现出满足商业化需求的离子导电性。由于热机械或热化学问题,电解系统在这样的环境下长期运行期间经常出现性能下降等问题^[5]。与此同时,质子导体氧化物成为新的候选电解质材料,因其在中低温条件下($\leq 700^\circ\text{C}$)具有更高离子电导率而受到研

研究者的广泛关注^[6-7]。

质子传导固体氧化物电解槽, 也称为质子导体电解池(PCEC), 由于其较低的操作温度(500~700 °C)和便于分离出纯净气体, 成为了最近几年的研究热点^[8]。在质子导体电解池中, 水气在空气电极一侧电解生成氢离子和氧气[式(4)], 质子由电解质传递到燃料电极一侧并得到电子生成氢气[式(5)]。



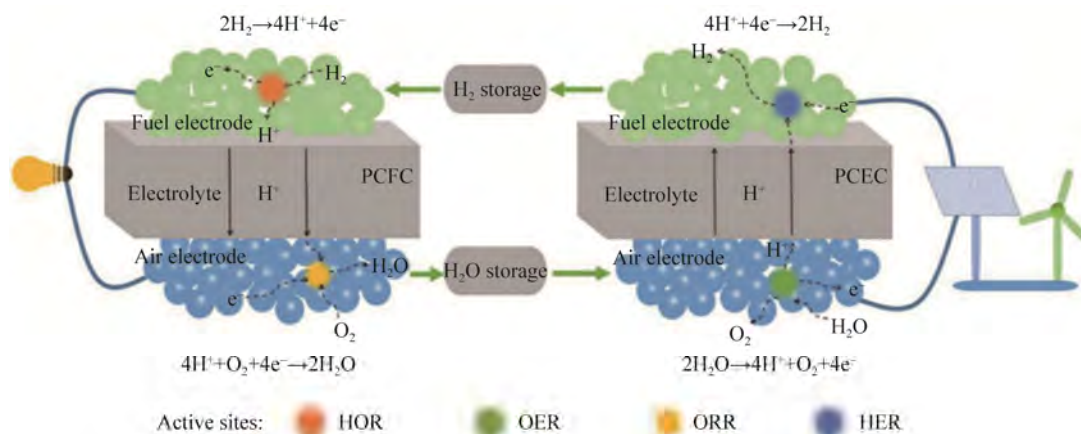
质子导体电解池中的氢气在燃料电极一侧生成, 能够直接得到纯净且干燥的氢气, 降低了操作成本。此外, 通过增加燃料电极侧的操作压力, 可以直接得到压缩氢气。

2 质子导体高温可逆电池

可逆质子陶瓷电化学电池(R-PCEC), 是一种由单一装置实现双向操作的高温固态电池。如图 3 所示, 质子导体氧化物燃料电池(H-SOFC), 将化学能高效地转化为电能; 质子导体电解池(H-SOEC), 实现燃料电池的反向运行, 将电能转化为化学能(如 H_2)进行储存^[9]。当可再生能源产生的电力大于实际电力需求时, 多余电力可以通过电解池以化学物质的形式存储; 相反, 它可以作为燃料电池运行发电, 根据电力需求提供电力, 从而达到电力调峰的目的。

R-PCEC 在燃料电池模式发电和电解模式生产燃料之间交替进行, 具有很高的往复效率, 且无需贵金属作为催化剂, 是一种非常具有前景的大规模能量转换技术^[4, 10]。此外, 燃料电池的能量是以化学能的形式储存在设备外部, 因此相比于现有电池技术将能量储存在电池内部, 其不再局限于容量设计和储存时间, 可以实现从数十千瓦时到数百兆瓦时的各种容量设计, 并长时间储能。

尽管 R-PCEC 具有诸多优点, 但是缺乏双功能空气电极是阻碍其应用的主要挑战之一。双功能空气电极需要同时具备出色的氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)活性, 较高的稳定性以保证系统长期稳定运行。虽然一些表现优异的混合离子导体(MIECs)钙钛矿材料可以用作 R-PCEC 的空气电极, 但其缺乏质子导电性, 并且在潮湿气氛下不稳定^[11]。另一种构建 R-PCEC 空气电极材料的方法是将这些材料进行过渡元素或/和稀土金属掺杂, 将电子导电性引入到传统的质子导体(如 BaCeO_3 和 BaZrO_3)中。典型的材料如 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY)和 $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 等, 在 B 位引入大量过渡金属(Co 和 Fe)阳离子后, 使其越过了电子渗流阈值, 在保持离子传导的同时赋予材料电子电导。尽管这些材料具有优异的性能, 但与电池的其他组件之间普遍存在热膨胀率不匹配问题。因此, 需要进一步考虑其他材料的改进策略, 以应对这些挑战。



HOR is hydrogen oxidation reaction; OER is oxygen evolution reaction; ORR is oxygen reduction reaction; HER is hydrogen evolution reaction; PCFC is protonic ceramic fuel cell.

图 3 可逆质子陶瓷电化学电池 2 种运行模式示意图

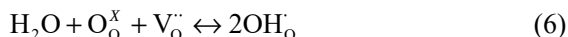
Fig. 3 Schematic of two operation modes of reversible protonic ceramic electrochemical cell (R-PCEC)

2.1 质子导体高温可逆电池的结构组成

2.1.1 电解质材料 电解质材料作为传导离子的载体, 需要具有高的电导率, 并具有稳定的结构,

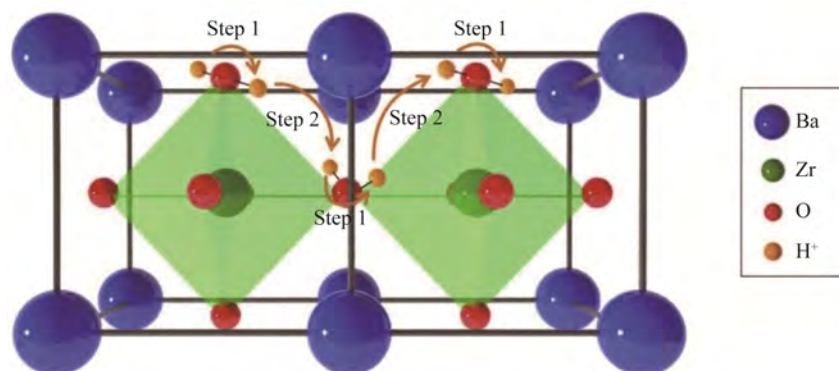
其次, 在电池中需要形成致密薄膜, 防止氢气和氧气直接接触。对于钙钛矿氧化物质子导体而言, 质子的传导来源于潮湿和还原条件下水化过程产生的

OH_o 缺陷的传输, 受 $p(\text{H}_2\text{O})$ 、氧空位($\text{O}_\text{o}^\times$)浓度和晶格氧($\text{V}_\text{o}^\cdot$)浓度的影响, 该过程可以由 Kröger–Vink 符号表示, 如式(6)所示:



这是目前广泛接受的质子传递机制, 质子在钙钛矿型氧化物中的传递分 2 个基本步骤进行^[12]。如图 4 所示, 在质子旋转步骤(步骤 1)中, OH 基团向相邻的氧离子弯曲, 因此键长减小了质子转移的能

量势垒, 并且质子可以通过氢键的断裂/形成来转移。在质子转移步骤(步骤 2)中, 由于存在质子缺陷, 质子通过相邻晶格氧($\text{O}_\text{o}^\times$)之间的质子跳跃而迁移。质子可以通过打破弱 O—H 键并通过 2 种氧的方式与相邻的氧离子形成新的 O—H 键, 既而从一个氧离子跳至另一个氧离子^[13]。该过程是放热过程, 质子浓度随温度的升高而降低, 因此对于质子导体来说, 适合在中低温工作^[11, 14]。



Orange spheres represent the minimum energy position of protons, which are equivalent due to the symmetry of the crystal.

图 4 质子旋转(步骤 1)和质子转移(步骤 2)途径的示意图

Fig. 4 Diagram of proton rotation (step 1) and proton transfer (step 2) pathways

使用最广泛的质子导体材料是基于铈酸钡(BaCeO_3)和锆酸钡(BaZrO_3)的 ABO_3 型钙钛矿材料, 因具有较高的水化能力而表现出高浓度的质子电荷载流子和质子电导率^[15]。通常, BaZrO_3 具有更高的热力学稳定性, 而 BaCeO_3 显示出更高的质子传导能力, 更低的电子电导和更优秀的烧结性。因此, 多数质子导体是将它们混合形成共熔体, 发挥其综合优势。表 1 提供了部分质子导体电解质的离子电导率。由表 1 可知, BaCeO_3 和 BaZrO_3 的(掺杂)共熔体在更低的温度下有着更好的离子电导率。

2.1.2 可逆氢电极 氢电极, 或称燃烧电极, 是燃料气体发生氧化反应或氢离子还原生成氢气的场所。虽然氢电极是 R-PCEC 的重要组成部分之一, 但与电解质和空气电极材料相比受到的关注较少。氢电极需同时具有电子和质子导电性。大多数质子导体陶瓷电池使用 Ni 与质子传导电解质混合的复合阳极来增加电催化活性位点数量^[29]。例如, $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 复合材料因其优异的催化活性, 较强的硫耐受性而常被用于 H-SOFC 的阳极^[30]。在阳极中, 氢气分子被氧化, 产生 2 个质子和 2 个电子。如式(7)所示。



表 1 部分质子导体电解质在潮湿环境下的离子电导率
Table 1 Ionic conductivity of some proton conductor electrolytes in a humid environment

Material	Temperature/ °C	Electric conductivity/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Reference
$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	500	9.0×10^{-3}	[16]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	550	1.8×10^{-2}	[17]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.8×10^{-3}	[18]
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.5×10^{-3}	[18]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	2.7×10^{-3}	[19]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	2.6×10^{-3}	[20]
$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.0×10^{-2}	[21]
$\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.66}\text{Ni}_{0.04}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	600	6.3×10^{-2}	[22]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	600	2.7×10^{-3}	[23]
$\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	600	7.9×10^{-3}	[24]
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.0×10^{-2}	[7]
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.9×10^{-2}	[25]
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Zn}_{0.05}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.1×10^{-2}	[26]
$\text{BaCe}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_3$	600	1.6×10^{-3}	[27]
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	600	1.2×10^{-3}	[28]
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	600	7.3×10^{-3}	[28]

氢电极的气体环境为湿润氢气, 而金属镍在温度较低的环境下表现得比较稳定。但是 NiO 使用前

需要使用氢气对其进行还原, NiO 还原为 Ni 产生孔隙, 这是气体扩散和导电所必需的, 这一过程需要消耗一定时间。因此, 有必要开发其他的氢电极材料取代 NiO 以减少系统启动时间。钙钛矿材料因其独特的稳定性与催化活性成为了重要的备选材料。例如: Song 等^[31]制备了一种基于钒酸镧锆的质子陶瓷燃料电池高性能陶瓷复合阳极, 采用浸渍法制备了单电池 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{V}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}|\text{Ba}(\text{Ce}_{0.51}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}|(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_{3-\delta}$, 并使用相同的方法制备了以氧化钪稳定的氧化锆为电解质的氧离子导体燃料电池。在相同条件下, 质子陶瓷燃料电池的非欧姆面积比电阻(ASR) ($0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$)远小于 YSZ 电池($0.28 \Omega \cdot \text{cm}^2$), $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.51}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}$ 的质子电导率却略小于 YSZ 的氧离子电导率, 这表明基于钒酸镧锆的复合阳极更适合作为质子陶瓷燃料电池的燃料电极。

3 质子导体高温可逆电池的可逆空气电极

3.1 可逆空气电极 ORR 过程

质子导体氧化物燃料电池(H-SOFC)中, 空气电极(阴极)是发生氧还原的地方。H-SOFC 的阴极主要分为 3 类: 单相阴极, MIECs 氧化物和质子导体组成的质子导电复合阴极以及三重导体阴极材料。通常, 离子(O^{2-})和电子混合导体因其优异的电子导电性和对氧还原反应的催化活性而被用作常规 O-SOFC 的阴极材料。然而, 当质子导电性差的混合离子导体用作 H-SOFC 空气电极时, 电化学反应位点仅限于阴极和电解质的界面。为了得到性能优异的 H-SOFC, 阴极材料不仅要求能够传递 O^{2-} 和 e^- , 还

应具有优秀的 H^+ 传导能力, 因为 H-SOFC 阴极反应涉及这 3 种物质以有效地扩展电化学活性区^[32]。质子电导可以通过将质子导体引入混合离子导体实现, 例如将质子导体材料 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ (BCS)引入 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)材料中, 以得到更低极化电阻的质子导电复合阴极^[33]。在这种情况下, 反应位点扩展到空气电极的整个表面, 提高了阴极的催化活性。表 2 简要描述了具有三重电导率的 H-SOFC 阴极的反应路径。

3.2 可逆空气电极 OER 过程

质子导体电解池中, 空气电极反应活性低被认为是质子导体电解池性能的制约因素, 尤其是在低温情况下^[8, 34]。He 等^[35]提出了 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ — $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 复合空气电极在质子导体电解池中的反应机理(表 3), 该机理包括: 水在电极表面的解离吸附、 O_2 的形成和解吸、电荷转移, 以及质子向三相边界(TPB)的迁移。其中, 三相边界是气体、电极和电解质交界的区域。研究者通过电化学阻抗谱(EIS)测量发现, 水解离和质子从电极表面转移到电解质共同构成了电解过程中的限速步骤。同时, Tian 等^[36]提出了 $\text{Pr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ 空气电极的体表面混合机制, 该电极具有三重传导特性(表 3), 也就是说, 水解离和质子转移变快时, 速率限制步骤转变为表面 O^{2-} 的减少。与氧离子传导电解池不同, 水参与质子导体电解池中的 OER、水合作用和质子传输。因此, 具有较高质子传导率的空气电极使 OER 发生在空气电极表面, 而不是有限的三相边界, 从而大大提高整体 OER 性能。从这一方面来看, 三重导体材料更适合作为 R-PCEC 的空气电极。

表 2 质子陶瓷燃料电池空气电极反应的主要基本步骤

Table 2 Main elementary steps for reactions at the air electrodes of proton ceramic fuel cell

Type of reaction	Main elementary step
Molecular oxygen adsorption	$\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{ad})}$
Molecular oxygen dissociation of adsorped oxygen from the air	$\text{O}_{2(\text{ad})} \leftrightarrow 2\text{O}_{\text{ad}}$
Oxygen reduction at the cathode	$\text{O}_{(\text{ad})} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_{(\text{ad})}^-$ $\text{O}_{(\text{ad})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_{(\text{ad})}^{2-}$
Surface diffusion at the electrode/electrolyte/oxygen ion boundary	$\text{O}_{(\text{ad})} \rightarrow \text{O}_{(\text{TPB})}$ $\text{O}_{(\text{ad})}^- \rightarrow \text{O}_{(\text{TPB})}^-$
Bulk diffusion of oxygen throughout the cathode	$\text{O}_{(\text{bulk})}^- \rightarrow \text{O}_{(\text{TPB})}^-$
Proton migration toward the anode	$\text{H}_{(\text{bulk})}^+ \rightarrow 2\text{H}_{(\text{TPB})}^+$
Formation of water at the triple-phase boundary	$\text{H}_{(\text{TPB})}^+ + \text{O}_{(\text{TPB})}^{2-} \rightarrow \text{OH}_{(\text{TPB})}^-$ $\text{OH}_{(\text{TPB})}^- + \text{H}_{(\text{TPB})}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{TPB})}$
Evaporation of water	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{TPB})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

表 3 质子导体电解池空气电极反应的主要基本步骤

Table 3 Main elementary steps for reactions at the air electrodes of proton conductor electrolytic cell

Reaction	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}\text{--BaZr}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[35]	$\text{Pr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiO}_{4+\delta}$ ^[36]
Water adsorption	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$
Water dissociation	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}}^+ + \text{O}_{\text{ad}}''$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}}^+ + \text{OH}_{\text{ad}}'$
Hydroxyl dissociation	$\text{OH}_{\text{ad}}' \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}}^+ + \text{O}_{\text{ad}}''$	$\text{OH}_{\text{ad}}' \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}(\text{high})}''$
Proton incorporation		$\text{H}_{\text{ad}}^+ + \text{O}_{\text{o}}^x \leftrightarrow \text{OH}_{\text{o}(\text{el})}'$
Proton diffusion	$\text{H}_{\text{ad}}^+ \leftrightarrow \text{H}_{\text{TPB}}^+$	$\text{OH}_{\text{o}(\text{el})}' \leftrightarrow \text{OH}_{\text{o}(\text{int})}'$
Proton transfer	$\text{H}_{\text{TPB}}^+ \leftrightarrow \text{H}_{\text{cl}}^+$	$\text{OH}_{\text{o}(\text{int})}' + \text{O}_{\text{o}(\text{e})}^x \leftrightarrow \text{O}_{\text{o}(\text{cl})}^x + \text{OH}_{\text{o}(\text{e})}'$
First charge transfer	$\text{O}_{\text{ad}}'' - \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}}'$	$\text{O}_{\text{ad}(\text{high})}'' - \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}(\text{high})}'$
Oxygen surface diffusion		$\text{O}_{\text{ad}(\text{high})}' \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}(\text{low})}'$
Second charge transfer	$\text{O}_{\text{ad}}' - \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}}$	$\text{O}_{\text{ad}(\text{low})}' - \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{ad}}$
Oxygen association desorption	$2\text{O}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$	$2\text{O}_{\text{ad}} \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})}$

ad is adsorption; e is electrolyte; el is electrode; g is gas; high, low means that the material is in a high or low concentration position; int is surface; TPB is three-phase boundary.

3.3 可逆空气电极材料研究进展

R-PCEC 空气电极研究中最重要的问题是在电极中引入质子电导并提高电极的稳定性。钙钛矿基电极一般是基于氧空位的氢氧化物传导质子，所以质子传导机制复杂，速率慢。此外关于稳定性方面，除了结构稳定性，其动力学稳定性也是影响性能的因素之一。多数钙钛矿基电极随温度降低性能大幅下降，如 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)^[37]，在 500 °C 和 600 °C 时电解密度分别为 120 mA/cm² 和 620 mA/cm²，性能随温度下降较快。与质子导体燃料电池惯用的钙钛矿结构电极材料相比，双钙钛矿 (AA'B₂O₆) 及 Ruddlesden-Popper (R-P) 型钙钛矿在 R-PCEC 中的热稳定性和化学稳定性方面表现出更多的优势，特别是同时具有三重导体性质的材料有望成为 R-PCEC 空气材料的最佳选择。图 5 为 3 种类型空气电极材料的反应过程，其中图 5a 表示氧离子-电子混合导体(MIECs)阴极，在 R-PCEC 中反应只会发生在空气电极与电解质的接触部分；图 5b 表示 MIECs 氧化物和质子导体组成的质子导电复合阴极，此时的反应位点扩充至各相之间的接触面；图 5c 表示三重导电氧化物作为 R-PCEC 中氧电解反应的电极材料，其优点是：电解质中的质子和从空气中吸附的氧化物物质都可以在该电极内部和表面迁移，从而将反应区域扩展至整个电极，相较于复合电极，质子参与反应的位点不再局限于两相之间的界面，另外，使用单一材料作空气电极也可简化电解池的制备过程。

3.3.1 单相质子-氧离子-电子三重离子导体电极

如前文所述，提高氧电极性能的关键在于增加电极材料的质子传导率，常用的做法是增加材料的

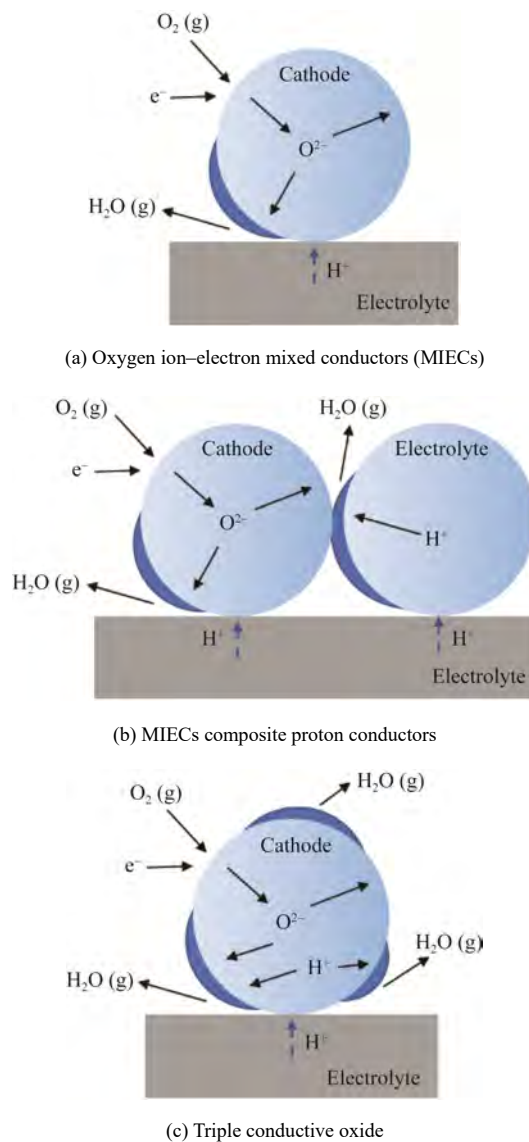


图 5 3 种不同类型空气电极材料的反应过程

Fig. 5 Reaction process of three different types of air electrode materials

碱性以提高水化能力^[38]。Xu 等^[39]的工作表明, 碱性元素在质子传导过程中倾向于削弱氧与其他金属的结合, 使材料内部的氧更加活跃, 加速质子传导。Liang 等^[40]对三重导体材料(BCFZY)进行水合掺杂改性, 实验结果表明, 掺杂 5% (质量分数) Mg 能有效增强氧/蒸汽表面交换、氧离子和质子电导率, 从而大大改善了催化氧还原和析出反应活性, 而离子半径更大的六配位阳离子能够显著增强材料在高浓度水蒸气中的稳定性。Wang 等^[41]的研究表明, 单钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列($x=0\sim0.3$)是高效的 $\text{H}^+/\text{e}^-/\text{O}^{2-}$ 三重导体, 这归因于其在高温下具有显著的水合能力, 相关焓为 -107 kJ/mol , 并且在多次的水合/脱水过程后重量几乎没有变化, 表明水合/脱水过程是完全可重复的, 得益于质子电导的引入, 电极的极化电阻也降至 $0.09\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这种大量的水合实验表明将质子电导以及水合能力引入材料, 其对于电极稳定性的影响几乎可以忽略不计。

Saqib 等^[42]介绍了一种不匹配的层状化合物 $\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$ (GCCCCO)作为一种高活性和耐用的双功能氧电极材料。在材料中, Gd^{3+} 的有效离子半径小、电负性高, 导致晶胞体积减小, 金属中心向氧原子靠近, 进而引起与氧离子共价性的增加, 而 CuO 的掺杂对降低 ASR 非常有效, 两者共同作用降低电极的活化能(0.84 eV)。材料良好的 OER/ORR 能力则来自独特的错配层状结构产生了丰富的氧空位, 独特的错层结构具有质子摄取和扩散(氢氧化物缺陷的形成)的能力, 增强水合能力,

并且在较高浓度的水蒸气环境下, 其功率密度曲线也未受到显著影响。常规钴基钙钛矿表现出较高的膨胀率, 而 GCCCCO 基于 CCO ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$) 的改性, 特殊的不匹配的层状结构通过结构复合的方法, 将膨胀率的差异随着加热时氧空位等缺陷的产生而逐渐被抵消, 从而限制体积增大, 这也使得材料的稳定性进一步增强。Liu 等^[43]提出构建立方高熵钙钛矿型氧化物 $\text{Pr}_{1/6}\text{La}_{1/6}\text{Nd}_{1/6}\text{Ba}_{1/6}\text{Sr}_{1/6}\text{Ca}_{1/6}\text{CoO}_{3-\delta}$ (PLNBSCC), 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 具有高熵空气电极的电化学电池在燃料电池下的峰值功率密度为 1.21 W/cm^2 , 在 1.3 V 的电解电压下电流密度为 1.95 A/cm^2 。立方高熵钙钛矿电化学性能的增强归因于 A 位的各种三价稀土元素和二价碱土金属元素对整体三重电导率和水合的促进。该工作展示了一种高活性和长耐久的 R-PCEC 空气电极, 为开发高性能的 R-PCEC 空气电极开辟了一条新思路。

3.3.2 复合相质子-氧离子-电子三重离子导体电极

在考虑设计空气电极时, 带有纳米复合电极的开发似乎在各方面都表现得相当优秀。Zhou 等^[44]报告了一种由 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC)和原位溶解的 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ (BCO)纳米颗粒组成的空气电极(PBCC-BCO)。该电极在含 3%~50% (体积分数) H_2O 的湿润空气时, PBCC 与水反应会有纳米颗粒 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 自动溶出到 PBCC 表面, 形成 PBCC-BCO 复合空气电极。文中总结了催化剂的组成和负载量, 当 BCO 负载量为 6% (质量分数)时电极具有最小的极化电阻(R_p)和最佳的稳定性。利用 PBCC-BCO 的 R-PCEC

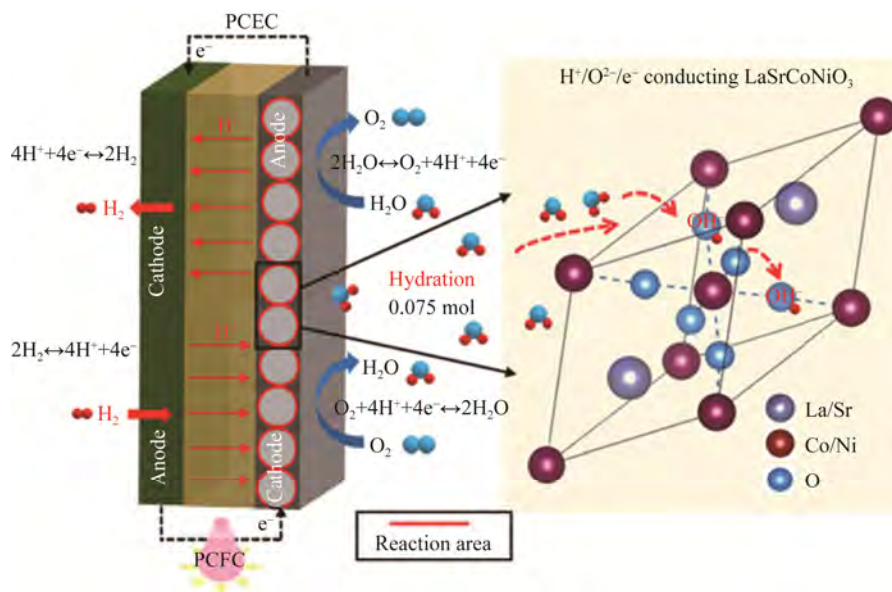
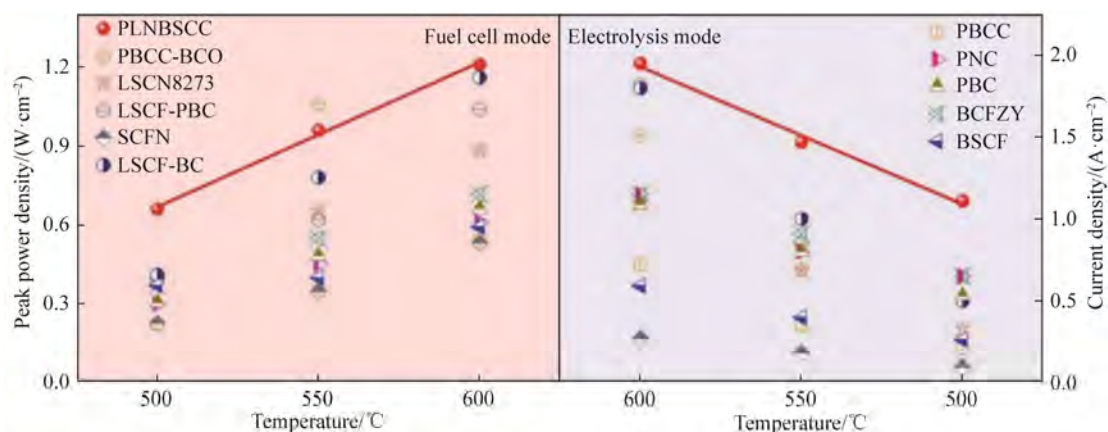


图 6 LSCN 电极水合反应过程示意图

Fig. 6 Schematic diagram of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN) electrode hydration reaction process

图7 高熵结构电极与一些已报道的空气电极材料性能对比^[43]Fig. 7 Comparison of the performance of high entropy structured electrodes with some reported air electrode materials^[43]

在 600 °C 表现出卓越的性能：在燃料电池模式下电池达到了 1.06 W/cm² 的峰值功率密度；在电解模式下，在 1.3 V 时获得了 1.51 A/cm² 的电流密度。更为重要的是，电池能够在电解模式下连续稳定运行超过 1833 h，表现出极高的稳定性。作者使用密度泛函理论(DFT)计算对空气电极的活性和耐久性进行了实验研究。结果表明，优异的 OER 性能归因于空气电极内部不同成分的协同作用：BCO 纳米颗粒上的快速水解离和 PBCC 颗粒上的快速缔合氧解吸的协同，单电池在双模式下能够稳定运行超 200 h。在同等条件下，使用纳米颗粒 BCO 负载到传统混合氧离子钙钛矿 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF)上同样有很好的性能表现^[45]。类似的报道还有 Ba_{0.8}Gd_{0.8-x}Pr_{0.4}Co_{2-y}O_{5+δ} (BGPC)^[46]、Ba₂Co_{1.5}Mo_{0.25}Nb_{0.25}O_{6-δ} (BC1.5MN)^[47] 材料体系，它们在高温下溶解形成单钙钛矿氧化物或者通过人为添加纳米单钙钛矿氧化物，均能够大幅增加水合能力。在含有纳米颗粒的复合空气电极中，纳米颗粒与钙钛矿之间的强协同作用能够使反应的每一步所需自由能都处在较低的水平，并强化电极材料的稳定性。Song 等^[48]提出了一种基于纳米复合材料的新颖视角，用于推进性能相对突出的双功能 R-PCEC 电极材料研发：铈和氧化镍纳米颗粒用于修饰由 R-P 型钙钛矿和四方钙钛矿相组成的纳米复合电极的表面。研究发现，R-P 相增强了质子转移能力和水合能力，而纳米颗粒加速了表面氧交换和氧化物离子的转移，该方法有望在电解和燃料电池电极中获得最佳反应活性。

目前，R-PCEC 技术尚处于研究的初级阶段，获得的空气电极候选材料相对较少，本文仅仅选择了近年来部分具有代表性的研究工作，具体材料的

优化方法请参详文献正文。表 4 总结了部分具有代表性的 R-PCEC 的电池/电解模式的性能。

3.3.3 电极设计及微结构优化策略 Tarutin 等^[58]已经证明可以使用一次烧结法制造 R-PCEC。他们利用胶带流延法制备了具有多层结构的电池 (NiO-BCZD|PBN-BCZD|BCZD|PBN-BCZD, BCZD=BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ}, PBN=Pr_{1.9}Ba_{0.1}NiO_{4+δ})。由于 BCZD 和 PBN 表现出高度化学相容性(在 1350 °C 烧结 5 h 无杂相出现)，同时接近的热膨胀系数 (10.8~13.5 μK⁻¹)，全电池在制备过程中只需烧结 1 次，无需额外的共烧步骤。活性电极的对称设计使得电池在制备过程中无明显形变。在工作状态下，氢电极被部分转化为具有高电催化性能含 Ni-Pr₂O₃ 复合材料^[59-60]。电池在 700 °C、1.3 V 的偏压下，电流密度为 540 mA/cm² [3% (体积分数) H₂O/H₂-3% (体积分数) H₂O/Air]，在湿度较高(约 50%，体积分数)的以上 2 种气体中，电流密度增至约 680 mA/cm²。电池在燃料电池模式下，600 °C 最大功率密度约为 300 mW/cm²。

Wu 等^[37]使用了 PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ} (PBSCF) 系列的材料，以三维自架构电极的形式用于质子导体电解池，通过模板附着生长制备电极。具体来说，用相应的硝酸盐溶液浸泡一种特殊的织物，在制备 PBSCF 陶瓷框架之前对其进行煅烧，将其附着在一个半电池上，然后进行二次共烧。与具有传统制备的 PBSCF 电极的质子导体电解池(在 500 °C 和 600 °C 分别为 120 mA/cm² 和 620 mA/cm²)相比，根据该方法制备的质子导体电解池表现出明显的性能改善(在 500 °C 和 600 °C 时分别为 210 mA/cm² 和 880 mA/cm²)。

表 4 燃料电极支撑可逆质子陶瓷电池的电池/电解性能

Table 4 Solid oxide fuel cell/electrolytic cell (SOFC/SOEC) performance of R-PCEC

Material	Electrolyte	Temperature/°C	Performance		Dual modes durability/h	Reference
			Cell model/(W·cm ⁻²)	Electrolytic model/(A·cm ⁻²)		
PBCFN	BZCYYb	650	1.05	2.15	200	[49]
PLNBSCC	BZCYYb	600	1.21	1.95	18 (550 °C)	[43]
PBCC-BCO	BZCYYb	600	1.06	1.51	210	[44]
BGPC-GCO	BZCYYb	600	0.58	1.32	100	[46]
BC1.5MN	BZCYYb	650	1.17	2.04	220	[47]
LSCF-BCO	BZCYYb	600	1.16	1.80	72	[45]
BCFN	BZCYYb	600	1.70	2.80	240	[50]
BSCFP0.05	BZCYYb	600	0.84	1.00	240	[51]
BCFZYM	BZCYYb	600	0.85	1.20	110	[40]
PNC55	BZCYYb	600	0.61	1.18		[52]
3D-PNC73	BZCYYb	600	1.62	2.42		[53]
PNOF	BZCYYb	650	0.58	2.00		[54]
BB-OPS	BZCYYb	650	1.13	1.53		[55]
SCFN	BZCYYb	600	0.53	0.36	120 (550°C)	[48]
LSCN	BZCYYb	600	0.65	0.68		[41]
GCCCO	BZCYYb	600	1.16	2.00		[42]
PBCC	BZCYYb	600	0.54	0.72	160	[56]
PLNCMn	BZCY	600	0.52	0.69		[57]

Hydrogen contains about 3% (in volume) H₂O in battery mode; In the electrolysis mode, the applied voltage is 1.3 V, and the side of the air electrode is air containing about 3% (in volume) H₂O. PrBaCo_{1.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{5+δ} (PBCFN), Pr_{1/6}La_{1/6}Nd_{1/6}Ba_{1/6}Sr_{1/6}Ca_{1/6}CoO_{3-δ} (PLNBSCC), PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Co₂O_{5+δ} (PBCC), BaCoO_{3-δ} (BCO), Ba_{0.8}Gd_{0.8}Pr_{0.4}Co₂O_{5+δ} (BGPC), GdCoO_{3-δ} (GCO), Ba₂Co_{1.5}Mo_{0.25}Nb_{0.25}O_{6-δ} (BC1.5MN), La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} (BCFN), Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.95}P_{0.05}O_{3-δ} (BSCFP0.05), Ba(Co_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1})_{0.95}Mg_{0.05}O_{3-δ} (BCFZYM), BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb), PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} (PNC55), PrNi_{0.7}Co_{0.3}O_{3-δ} (PNC73), Pr₂NiO_{3.9+δ}F_{0.1} (PNOF), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BB-OPS), Sr_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} (SCFN), La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Ni_xO_{3-δ} (LSCN), Gd_{0.3}Ca_{2.7}Co_{3.82}Cu_{0.18}O_{9-δ} (GCCCO), (PrBa_{0.8}Ca_{0.2})_{0.95}Co₂O_{6-δ} (PBCC), (Pr_{0.9}La_{0.1})_{1.9}(Ni_{0.7}Cu_{0.3})_{0.9}Mn_{0.1}O_{4+δ} (PLNCMn)).

Liu 等^[61]开发了一种新型阳极材料 Ni-Ba_{0.96}(Ce_{0.66}Zr_{0.1}Y_{0.2}Ni_{0.04})O_{3-δ}, 该材料在高温下原位脱溶的 Ni 纳米颗粒在中低温下表现出极高的活性, 电化学阻抗表明 Ni 纳米颗粒的出溶能够促进电荷转移和氢气的解离与吸附。同时 Zhang 等^[62]使用浸渍法制备了含有纳米合金颗粒的新型复合阳极。他们使用硝酸铁溶液浸渍到单电池的阳极一侧, 还原后形成含有 Fe-Ni 合金的复合阳极。文章通过第一原理性与微观动力学模型证明, Fe-Ni 纳米颗粒的协同效应能够极大的增强氢气与氮气的催化分解, 少量的 Fe 原子还能增强 Ni 催化剂的稳定性。在 700 °C, 氢气的最大功率密度约为 2 W/cm², 氮气的最大功率密度约为 1.4 W/cm², 此举不仅开拓了质子导体燃料电池的性能提升策略, 还为氮气的应用提供了有力的证明。

总的来讲, 电极制备过程的优化策略大致可以分为 3 类。一是减少烧结步骤。质子导体燃料电池大多采用阳极支撑的半电池, 需要二次烧结将阴极粘附在电解质一侧。采用一步烧结的方法可以减少烧结时间, 简化流程, 还可以采用非常规烧结^[63], 制备非对称电池。二是改变阴极的宏观结构。使用

特殊中空织物吸附阴极的硝酸盐溶液, 并在烧结过程中成像、附着^[53]。改善阴极宏观结构, 能够最大程度的平衡孔隙率, 性能和机械强度三者之间的关系, 加速气体流通, 阴极处生成的水能尽快排出, 防止水分堆积阻碍反应进行。三是制备含有纳米颗粒的复合电极。纳米颗粒的表面积大, 在催化气体分解方面具有独特的优势, 通过材料自组装, 出溶或者浸渍得到含有金属纳米颗粒的复合电极, 纳米颗粒与电极之间的协同作用, 加快燃料气体解离, 使电池的性能得到进一步提升。

4 结语

R-PCEC 作为新型能源转化设备, 不仅实现了能源的高效利用, 还能将不稳定的过程性能能源转化利用。文章综述了 R-PCEC 关键部件的研究, 目前的成果相对可观, 但是对于电池系统的整体性能及其稳定性, 特别是空气电极的选择与结构设计, 仍需要进一步研究才能满足商业化应用的需求。目前, 还需要进行的研究有:

1) 质子导体电解质的制备, 需要较高的温度才能使其致密化, 所以烧结温度高、耗时长, 制造成

本居高不下。合理的成分设计以及适当烧结助剂的选择, 以及烧结助剂的添加方式, 能够显著降低烧结温度, 提升材料的易烧结性, 增强在酸性气体中的稳定性, 改善电解质性能, 这对于电解池系统的稳定性非常重要。

2) 对于空气电极材料而言, 需要其表现出较高 $H^+/O^{2-}/e^-$ 电导率以及在工作环境下足够的耐用性。因此, 最直观的方法就是提高空气电极材料的质子电导率, 降低水合能, 质子电导的引入能极大的降低电极极化电阻, 增强电极的电化学表现, 此外还需要改善材料的热膨胀率以匹配电解质的热膨胀系数, 增强在高水分压环境下的稳定性。

3) 在材料选择方面, 钴基材料似乎是实现高性能电极的潜在选择, 尽管钴元素易挥发, 膨胀系数高, 价格昂贵, 但是其良好的氧交换能力能够使反应更加顺利的进行, 所以现阶段性能表现良好的电极多为钴基材料。另外, 可以通过添加纳米颗粒, 优化空气电极结构等方式改善性能, 纳米颗粒与电极本身的协同作用可以使反应更顺利的进行。

参考文献:

- [1] YUKSEL I, KAYGUSUZ K. Renewable energy sources for clean and sustainable energy policies in Turkey[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15(8): 4132–4144.
- [2] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, 33(9): 2337–2354.
- [3] EBBESEN S D, JENSEN S H, HAUCH A, et al. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(21): 10697–10734.
- [4] HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. *Science*, 2020, 370(6513): eaba6118.
- [5] SU H R, HU Y H. Degradation issues and stabilization strategies of protonic ceramic electrolysis cells for steam electrolysis[J]. *Energy Sci Eng*, 2022, 10(5): 1706–1725.
- [6] MOLIN S, GAZDA M, JASINSKI P. Conductivity improvement of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ solid electrolyte[J]. *J Rare Earths*, 2009, 27(4): 655–660.
- [7] FABBRI E, PERGOLES D, TRAVERSA E. Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: A critical review[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(11): 4355–4369.
- [8] LEI L B, ZHANG J H, YUAN Z H, et al. Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(37): 1903805.
- [9] GÓMEZ S Y, HOTZA D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 61: 155–174.
- [10] MALERØD-FJELD H, CLARK D, YUSTE-TIRADOS I, et al. Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(12): 923–931.
- [11] DUAN C, HUANG J, SULLIVAN N, et al. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage[J]. *Applied Physics Reviews*, 2020, 7(1): 1–40.
- [12] GENESTE G. Proton transfer in barium zirconate: Lattice reorganization, Landau-Zener curve-crossing approach[J]. *Solid State Ion*, 2018, 323: 172–202.
- [13] KREUER K D. Proton conductivity: Materials and applications[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(3): 610–641.
- [14] WANG H N, WANG X B, MENG B, et al. Perovskite-based mixed protonic–electronic conducting membranes for hydrogen separation: Recent status and advances[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 60: 297–306.
- [15] WANG W, MEDVEDEV D, SHAO Z P. Gas humidification impact on the properties and performance of perovskite-type functional materials in proton-conducting solid oxide cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(48): 1802592.
- [16] ZUO C, ZHA S, LIU M, 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.
- [17] WANG S W, ZHAO F, ZHANG L L, et al. Synthesis of $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ proton conducting ceramic by a modified Pechini method[J]. *Solid State Ion*, 2012, 213: 29–35.
- [18] MATSUMOTO H, KAWASAKI Y, ITO N, et al. Relation between electrical conductivity and chemical stability of $BaCeO_3$ -based proton conductors with different trivalent dopants[J]. *Electrochim Solid-State Lett*, 2007, 10(4): B77.
- [19] ZHAO F, WANG S W, DIXON L, et al. Novel $BaCe_{0.7}In_{0.2}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ proton conductor as electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(18): 7500–7504.
- [20] ZHAO F, LIU Q A, WANG S W, et al. Synthesis and characterization of $BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7}O_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) proton conductors[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(9): 4258–4263.
- [21] KATAHIRA K, KOHCHI Y, SHIMURA T, et al. Protonic conduction in Zr-substituted $BaCeO_3$ [J]. *Solid State Ion*, 2000, 138(1–2): 91–98.
- [22] WANG B, BI L, ZHAO X S. Exploring the role of NiO as a sintering aid in $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2018, 399: 207–214.
- [23] ZHANG Z Z, CHEN L H, LI Q H, et al. High performance In, Ta and Y-doped $BaCeO_3$ electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2018, 323: 25–31.
- [24] BABILO P, UDA T, HAILE S M. Processing of yttrium-doped Barium zirconate for high proton conductivity[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(5): 1322–1330.
- [25] LYAGAEVA J, DANILOV N, VDOVIN G, et al. A new Dy-doped $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$ proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(40): 15390–15399.
- [26] AFIF A, RADENAHMAD N, LIM C M, et al. Structural study and proton conductivity in $BaCe_{0.7}Zr_{0.25-x}Y_xZn_{0.05}O_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ & 0.25)[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(27): 11823–11831.
- [27] KANNAN R, GILL S, MAFFEI N, et al. $BaCe_{0.85-x}Zr_xSm_{0.15}O_{3-\delta}$ ($0.01 < x < 0.3$) (BCZS): Effect of Zr content in BCZS on chemical stability in CO_2 and H_2O vapor, and proton conductivity[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(1): F18–F26.
- [28] LYAGAEVA J, ANTONOV B, DUNYUSHKINA L, et al. Acceptor doping effects on microstructure, thermal and electrical properties of proton-conducting $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$ ($Ln=Yb, Gd, Sm, Nd, La$ or Y) ceramics for solid oxide fuel cell applications[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 192: 80–88.

- [29] COORS W G, MANERBINO A. Characterization of composite cermet with 68% NiO and $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *J Membr Sci*, 2011, 376(1–2): 50–55.
- [30] YANG L, WANG S Z, BLINN K, et al. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Science*, 2009, 326(5949): 126–129.
- [31] SONG S H, YOON S E, CHOI J, et al. A high-performance ceramic composite anode for protonic ceramic fuel cells based on lanthanum strontium vanadate[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(29): 16534–16540.
- [32] PENG R R, WU T Z, LIU W, et al. Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(30): 6218–6225.
- [33] WU T Z, PENG R R, XIA C R. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2008, 179(27–32): 1505–1508.
- [34] BI L, BOULFRAD S, TRAVERSA E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(24): 8255–8270.
- [35] HE F, SONG D, PENG R R, et al. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(11): 3359–3364.
- [36] TIAN H C, LI W Y, MA L, et al. Deconvolution of water-splitting on the triple-conducting ruddlesden-popper-phase anode for protonic ceramic electrolysis cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(44): 49574–49585.
- [37] WU W, DING H P, ZHANG Y Y, et al. Hydrogen production: 3D self-architected steam electrode enabled efficient and durable hydrogen production in a proton-conducting solid oxide electrolysis cell at temperatures lower than 600 °C[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(11): 1870070.
- [38] XIA Y P, JIN Z Z, WANG H Q, et al. A novel cobalt-free cathode with triple-conduction for proton-conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(27): 16136–16148.
- [39] XU X, WANG H Q, FRONZI M, et al. Tailoring cations in a perovskite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells with high performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(36): 20624–20632.
- [40] LIANG M Z, SONG Y F, LIU D L, et al. Magnesium tuned triple conductivity and bifunctionality of $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite towards reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 318: 121868.
- [41] WANG N, TORIUMI H, SATO Y, et al. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ as the efficient triple conductor air electrode for protonic ceramic cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(1): 554–563.
- [42] SAQIB M, CHOI I G, BAE H, et al. Transition from perovskite to misfit-layered structure materials: A highly oxygen deficient and stable oxygen electrode catalyst[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 2472–2484.
- [43] LIU Z Q, TANG Z J, SONG Y F, et al. High-entropy perovskite oxide: A new opportunity for developing highly active and durable air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Nano Micro Lett*, 2022, 14(1): 1–16.
- [44] ZHOU Y C, LIU E Z, CHEN Y, et al. An active and robust air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *ACS Energy Lett*, 2021: 1511–1520.
- [45] ZHOU Y C, ZHANG W L, KANE N, et al. An efficient bifunctional air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(40): 2105386.
- [46] ZHU F, HE F, LIU D L, et al. A surface reconfiguration of a perovskite air electrode enables an active and durable reversible protonic ceramic electrochemical cell[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 53: 754–762.
- [47] HE F, LIU S A, WU T, et al. Catalytic self-assembled air electrode for highly active and durable reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(48): 2206756.
- [48] 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.
- [49] XU K, ZHANG H, XU Y S, et al. An efficient steam-induced heterostructured air electrode for protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(23): 2110998.
- [50] PEI K, ZHOU Y C, XU K, et al. Surface restructuring of a perovskite-type air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 2207.
- [51] LIU Z Q, CHENG D F, ZHU Y L, et al. Robust bifunctional phosphorus-doped perovskite oxygen electrode for reversible proton ceramic electrochemical cells[J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 137787.
- [52] DING H P, 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.
- [53] BIAN W J, WU W, WANG B M, et al. Revitalizing interface in protonic ceramic cells by acid etch[J]. *Nature*, 2022, 604(7906): 479–485.
- [54] LI G D, GOU Y J, REN R Z, et al. Fluorinated $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as high-performance air electrode for tubular reversible protonic ceramic cells[J]. *J Power Sources*, 2021, 508: 230343.
- [55] LIU Z Q, CHEN Y, YANG G M, et al. One-pot derived thermodynamically quasi-stable triple conducting nanocomposite as robust bifunctional air electrode for reversible protonic ceramic cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 319: 121929.
- [56] TANG W, DING H P, BIAN W J, et al. Understanding of A-site deficiency in layered perovskites: Promotion of dual reaction kinetics for water oxidation and oxygen reduction in protonic ceramic electrochemical cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(29): 14600–14608.
- [57] XUE G Y, LI J, WANG H Q, et al. $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1.9}(\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ nanofiber cathode with Pr site cation defect prepared by electrospinning and its application in reversible fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2022, 552: 232220.
- [58] TARUTIN A, LYAGAEVA J, FARLENKOV A, et al. A reversible protonic ceramic cell with symmetrically designed $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based electrodes: Fabrication and electrochemical features[J]. *Materials*, 2018, 12(1): 118.
- [59] GAO Z P, DING X F, DING D, et al. Infiltrated Pr_2NiO_4 as promising bi-electrode for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(18): 8953–8961.
- [60] NICOLLET C, FLURA A, VIBHU V, et al. An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr_6O_{11} infiltrated into Gd-doped ceria backbone[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41(34): 15538–15544.
- [61] LIU Z J, ZHOU M Y, CHEN M L, et al. A high-performance intermediate-to-low temperature protonic ceramic fuel cell with *in situ* exsolved nickel nanoparticles in the anode[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(12): 19952–19959.
- [62] ZHANG H, ZHOU Y C, PEI K, et al. An efficient and durable anode for ammonia protonic ceramic fuel cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(1): 287–295.
- [63] 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.