

质子导体型可逆固体氧化物电池材料的研究进展

殷超凡^{1,2}, 刘峥嵘¹, 孙跃跃¹, 周玉存², 骆 婷³, 吴 锴¹, 周 峻¹(1. 西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049; 2. 北京怀柔实验室, 北京 101400;
3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘 要: 质子导体型可逆固体氧化物电池(P-RSOCs)具有质子传导活化能低、工作温度低和燃料灵活的特点, 鉴于其在化学能和电能转化方面的效率与成本优势, 被认为是一种极具发展潜力的能量转化和存储装置。本综述总结了 P-RSOCs 的研究进展, 重点介绍了近 5 年的突破性工作, 对电解质和电极的材料体系及制备技术进行了梳理与讨论, 分析了 P-RSOCs 的应用前景和未来研究方向。钙钛矿氧化物多样化的组成与改性方式使其成为 P-RSOCs 的关键材料, 多燃料特性、电解质与电极的界面性能和电池长期稳定性是当前面临的关键挑战。

关键词: 质子导体型可逆固体氧化物电池; 电解质材料; 电极材料; 钙钛矿氧化物

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2700-12

网络出版时间: 2023-08-08



Research Progress on Proton-Conducting Reversible Solid Oxide Cells Materials

YIN Chaofan^{1,2}, LIU Zhengrong¹, SUN Yueyue¹, ZHOU Yucun², LUO Ting³, WU Kai¹, ZHOU Jun¹(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation of Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201899, China)

Abstract: Proton-conducting reversible solid oxide cells (P-RSOCs), capable of conversion of chemical energy and electrical energy with a high efficiency and a low cost due to the low activation energy for proton transport, low operating temperature and fuel flexibility, is considered as one of the most promising electrochemical devices for energy storage and conversion. This review represented recent research progress on P-RSOCs. The material systems and fabrication processes of electrolytes and electrodes were discussed. The application prospect and future direction of P-RSOCs were analyzed as well. The perovskite-based oxides are regarded as the critical materials of P-RSOCs due to the diversified composition and modification methods. The fuels flexibility, electrolyte-electrode interface, and the long-term stability are challenges for the development of P-RSOCs.

Keywords: proton-conducting reversible solid oxide cells; electrolyte materials; electrode materials; perovskite-based oxides

目前全球发电量的 60%来源于化石燃料, 随着世界能源消耗量的急剧增加和人类社会对可持续发展的不懈追求, 可逆固体氧化物电池(RSOCs)作为一种清洁、环保、可持续的能源系统, 被认为是很有前景的能源转换和存储技术, 受到广泛的关注。RSOCs 可以在固体氧化物燃料电池(SOFCs)和固体氧化物电解池(SOECs)模式下交替运行, 实现电能和化学能的灵活转换。全固态结构也使 RSOCs 具有

高稳定性^[1]。但传统的氧离子导体型可逆固体氧化物电池(O-RSOCs)的工作温度高(大于 700 °C), 启动时间长, 在电解池模式下长期运行存在空气电极分层和燃料电池元素偏析等问题, 这些缺点阻碍了 RSOCs 的商业化进程^[2]。

相比于氧离子导体, 质子(H⁺)导体氧化物的质子传导活化能更低, 质子迁移数随温度的降低而升高, 因此质子导体型可逆固体氧化物电池(P-RSOCs)

收稿日期: 2023-05-15。 修订日期: 2023-06-01。

基金项目: 国家自然科学基金(51877173, 51737011); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-057)。

第一作者: 殷超凡(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 周 峻(1985—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-15. Revised date: 2023-06-01.

First author: YIN Chaofan (1999—), male, Doctoral candidate

E-mail: yinchaofan@stu.xjtu.edu.cn

Correspondent author: ZHOU Jun (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhoujun@mail.xjtu.edu.cn

在中低温运行(400~600 °C)时仍能保持良好的性能, 有利于降低运营成本, 缓解电池组件老化现象^[3-4]。图 1 为 1 个以 H₂ 为燃料的 P-RSOC 的结构和工作模式。当电池工作在燃料电池(PCFCs)模式时(图 1a), H₂ 在燃料电极被氧化, H⁺ 与电子分别通过电解质和外电路传导至空气电极, O₂ 在空气电极被还原, 生成 H₂O; 当电池工作在电解池(PCECs)模式时(图 1b), H₂O 在空气电极被还原, 生成 O₂ 和 H⁺, H⁺ 通过电解质传导至燃料电极, 生成 H₂。无论 P-RSOCs 工作在何种模式, H₂O 均位于空气电极一侧, 电解时可以获得不含水蒸气的纯氢, 发电时燃料不会被水蒸气稀释^[5], 但同时也对空气电极的化学稳定性提出了更高的要求。

由于巨大的发展前景和应用潜力, P-RSOCs 的材料体系、制备方法和长期稳定性被广泛研究^[6-10]。本文介绍了 P-RSOCs 电解质、燃料电极和空气电极的发展动态, 总结了近 5 年相关研究的热点和最新进展, 分析了钙钛矿基 P-RSOCs 所面临的挑战和未来的发展方向。

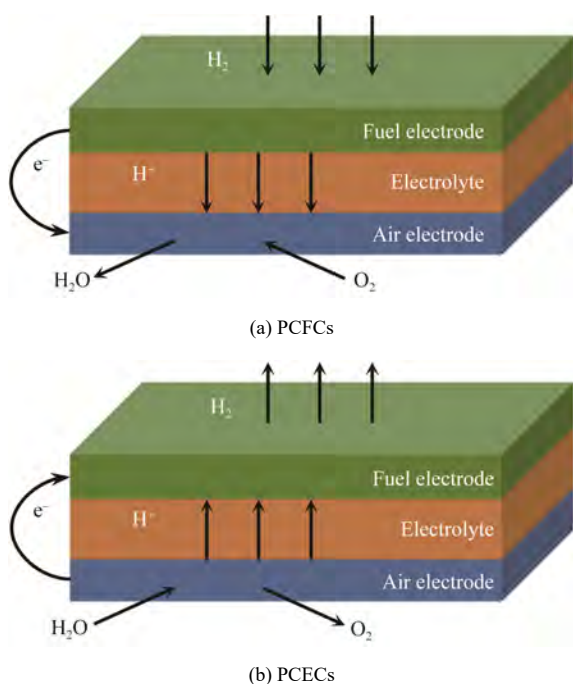


图 1 P-RSOCs 的结构和工作模式

Fig. 1 Principal configuration and operational modes of P-RSOCs

1 P-RSOCs 电解质材料

1.1 质子导体电解质发展历程

P-RSOCs 的发展起源于固体氧化物质子传导机制的发现与探索^[7]。Iwahara 等^[5]在 1981 年报道了

PCEC, 证明了 SrCeO₃ 基固体氧化物的质子导电性, 并对 SrCeO₃ 基燃料电池的性能与质子传导机制进行了深入研究^[11-13]。随后基于 BaCeO₃、BaZrO₃、CaZrO₃ 和 SrZrO₃ 等钙钛矿材料的质子导体陆续被合成^[14-17]。目前, BaCeO₃-BaZrO₃ 基钙钛矿氧化物是研究最多, 应用最广泛的固体氧化物质子导体电解质。

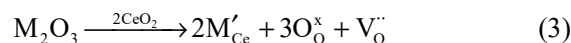
质子的传导依赖于潮湿还原气氛中水合反应产生的质子缺陷:



式中: $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 、 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 和 $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$ 分别代表氧空位、氧位氧和质子缺陷; K_w 为反应平衡常数:

$$K_w \approx \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (2)$$

氧空位的存在对于质子传导至关重要, 根据电荷守恒机制, B 位受体掺杂可以提高氧空位的浓度, 3 价掺杂阳离子(如 Y³⁺、In³⁺、Nd³⁺、Gd³⁺ 和 Yb³⁺ 等)会占据 Ce⁴⁺ 或 Zr⁴⁺ 的位置:



质子在电解质中通过 Grotthuss 机制传导^[18-19]。质子与 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 构成 $\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$, 质子围绕 $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 旋转, 当晶格振动使相邻的氧离子距离减小时, 质子跃迁活化能降低, 氢键断裂, 质子与邻近的氧位氧组成新的质子缺陷。

BaCeO₃ 基质子导体的烧结活性好, 质子电导率高(600 °C, 大于 10⁻² S·cm⁻¹), 但在 H₂O 与 CO₂ 环境中化学稳定性不佳^[20], BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ} (BCZY) 的化学稳定性相比 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY) 有明显改善, 但质子传导能力与烧结活性有所降低^[21]。使用 ZnO 作为烧结助剂在 1 300 °C 可以获得理论密度超过 93% 的 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}, 提高了电解质的烧结活性^[22]。2009 年, Yang 等^[23]报道了一种对碳沉积和硫中毒具有优秀耐受能力的新材料 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb7111), 750 °C 时, 电导率比 BCZY 高出约 80%。固态反应烧结(SSRS)方法仅需 1 个高温烧结步骤即可得到致密的电解质层, 简化了制备流程^[24]。

1.2 质子导体电解质研究进展

质子导体电解质是 P-RSOCs 的核心部件。为了保证电池的高效运行和长期稳定, 电解质应具有高质子电导率、高质子迁移数、致密性、良好的化学稳定性和与电极材料相匹配的热膨胀系数(TEC)。此外, 电解质的制备和生产过程还应满足加工耗能少和材料成本低等要求^[25-26]。

BCZYYb7111 的高质子电导率和良好的化学稳定性使其得到广泛的应用, 但 BCZYYb7111 在高 CO_2 浓度气氛中的稳定性仍不能令人满意。Choi 等^[27–28]采用固相法制备了 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb4411) 电解质^[27–28], 1 500 °C 烧结致密, Zr 化学计量比的增加提高了化学稳定性。具有 15 μm 厚 BCZYYb4411 电解质层的 PCFC 在 600 °C 时功率密度为 $1.10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。作者随后制备了相同材料体系的 P-RSOC, 600 °C、1.3 V 电压下电流密度达到 $1.92 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。BCZYYb4411 的烧结温度仍然过高, Ba 的蒸发会影响电解质的化学稳定性、电导率和机械性能, 在烧结过程中添加 Ba 源可以控制电解质表面 Ba 的化学势, 提高电解质晶粒尺寸^[29]。

高熵材料的概念也被应用到质子导体中, 其中 $\text{BaCe}_{0.35}\text{Zr}_{0.24}\text{Sn}_{0.16}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Dy}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZSYbD) 具有最高的质子电导率, 稳定的立方相晶体结构使其稳定性优于 BCZY^[30]。He 等^[31]开发了一种 Pd 掺杂的质子导体 $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, Pd 纳米颗粒出溶提高了电解质的烧结活性和电导率, 在以 NH_3 为燃料的 PCFC 中展现出独特的优势。电负性高的 5 价(Nb、Ta)和 6 价(Mo、W)阳离子掺杂能降低材料的碱性, 提高电解质在酸性气体(H_2O 、 CO_2)中的稳定性, 同时为保证电解质中的氧空位浓度, 需要增加 Yb^{3+} 的掺杂量^[32–33]。

铪(Hf)和锆(Zr)在配位数为 6 时具有相近的晶体半径($8.5\times 10^{-11} \text{ m}$ / $8.6\times 10^{-11} \text{ m}$)和离子半径($7.1\times 10^{-11} \text{ m}$ / $7.2\times 10^{-11} \text{ m}$), BaHfO_3 与 CO_2 和 H_2O 反应的 Gibbs 自由能高于 BaZrO_3 。研究表明, 使用 Hf 部分或完全替代 Zr 的 ABO_3 型钙钛矿电解质具有良好的发展前景^[34–37]。 $\text{BaCe}_{0.5}\text{Hf}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCHYYb5311) 的电导率与 BCZYYb7111 相当, 在纯 CO_2 中不会发生化学反应生成 BaCO_3 , 在高浓度 CO_2 和 H_2O 中放置 500 h 后电导率没有明显降低^[34]。Yang 等^[35–36]通过固相法制备了 $\text{BaHf}_{0.9-x}\text{In}_x\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BHIS) 和 $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZHY), 1 600 °C 烧结获得了相对密度达到 96.25% 和 94.79% 的电解质层, 700 °C 时电导率分别为 $5.69\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $8.42\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。作者认为适量的 Hf 掺杂促进了晶粒生长, 晶界区域减小, 晶界电导率增加。Luo 等^[37]报道了一系列 $\text{BaHf}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BHCR172, R=Yb、Er、Y、Gd、Sm) 质子导体电解质的研究结果, 分析了掺杂离子半径对材料电导率和化学稳定性的影响。3 价离子掺杂会影响 ABO_3 钙钛矿的晶体结构, 与之相关的参数是容差因子 t :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

式中: r_A 、 r_B 和 r_O 分别为 A 位离子、B 位离子和氧离子的半径。钙钛矿的晶格畸变越小、晶格自由体积越大, 则越能促进质子传导。随着掺杂离子半径的增加, 钙钛矿氧化物的晶格畸变更加严重, 晶格自由体积也增大, 因此离子半径适中的 Y 和 Gd 掺杂对材料电导率的提升最明显。Yb 掺杂提高了材料与 H_2O 和 CO_2 反应的 Gibbs 自由能, 因此 BHCYb172 具有最佳的化学稳定性。

新型的半导体电解质如 $\text{SrFeTiO}_{3-\delta}$ ^[38], 使用 $\text{Ni-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_{2-\delta}$ (Ni-NCAL) 作为对称电极时, 燃料电极与电解质界面形成肖特基结, 抑制了电子的传输, 具有可观的功率密度。Xia 等^[39]利用三重导电氧化物(TCO) $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY4411) 设计了 BCFZY4411–ZnO 纳米复合电解质, P–N 异质结构阻碍电子传输。作者用 BCZY 阻挡 O^{2-} 和电子, 验证了 BCFZY4411–ZnO 的质子传导特性。700 °C 时 Ca 掺杂的焦绿石结构钙钛矿质子导体 $\text{La}_2(\text{Nb}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_2\text{O}_{7-\delta}$ 在 H_2 中电导率达到 $1.16\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[40], 但与 BaCeO_3 – BaZrO_3 基电解质仍存在较大差距。此外, 层状钙钛矿质子导体^[41–42]在中低温下也具有高质子迁移数, 但较低的电导率限制了电池的功率密度。

制备方法的不断改进也使得电解质的性能获得显著的提升。 BaY_2NiO_5 (BYN) 粉末作为烧结助剂, 高温分解产生的 BaNiO_x 蒸汽可以促进电解质加速烧结, 抑制 Ba 的析出^[43]。降低电解质层的厚度是减小电池欧姆电阻的有效手段, Bae 等^[44]以 Ni–YSZ 为燃料电极支撑层, 使用脉冲激光沉积(PLD)方法制备了约 1.0 μm 厚的 BCZY 电解质层。600 °C 时欧姆电阻仅为 $0.06 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Choi 等^[45]通过丝网印刷方法制备了厚度为 2.5 μm 的 BCZY 电解质层, 平均晶粒尺寸为 $(3.2\pm 0.4) \mu\text{m}$, 具有良好的致密性。新型质子导体电解质的电化学性能见表 1。

在 P-RSOCs 中, 电解质的电子导电性会产生漏电流, PCECs 模式下质子电流密度小于外部测量的电解电流密度, 漏电流严重时会导致电化学阻抗谱结果失真、Faraday 效率降低, 此时电解电流并不能代表实际的析氢速率^[8]。对于 BaCeO_3 – BaZrO_3 基电解质, 降低工作温度、提高 H_2O 分压和降低 O_2 分压是抑制电子传导最直接有效的方法^[32, 46], 此外添加电子阻挡层和改进电解质的化学组成也是值得探索的方向。

表 1 质子导体电解质的电导率与烧结温度比较

Table 1 Comparison of conductivity and sintering temperature of proton-conducting electrolytes

Electrolytes	Atmosphere	Test temperature/°C	Conductivity $\sigma \times 10^{-2}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	Sintering temperature/°C	Reference
BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	N ₂ ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0.031 \text{ atm}$)	600	2.80	1 500	[27]
		500	2.00		
BaCe _{0.35} Zr _{0.24} Sn _{0.16} Y _{0.1} Yb _{0.1} Dy _{0.05} O _{3-δ}	Air (3% H ₂ O)	600	0.83	1 550	[30]
Ba(Ce _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.1} Yb _{0.1}) _{0.95} Pd _{0.05} O _{3-δ}	H ₂ (3% H ₂ O)	600	1.60	1 400	[31]
BaCe _{0.7} Nb _{0.05} Yb _{0.25} O _{3-δ}	Air (3% H ₂ O)	600	2.15	1 400	[32]
	Ar (3% H ₂ O)		1.93		
BaCe _{0.7} Ta _{0.05} Yb _{0.25} O _{3-δ}	Air (3% H ₂ O)	600	2.12		
	Ar (3% H ₂ O)		1.90		
BaCe _{0.71} W _{0.03} Yb _{0.26} O _{3-δ}	Air (3% H ₂ O)	600	2.35	1 400	[33]
	Ar (3% H ₂ O)	600	2.10		
BaCe _{0.71} Mo _{0.03} Yb _{0.26} O _{3-δ}	Air (3% H ₂ O)	600	2.19		
	Ar (3% H ₂ O)	600	1.95		
BaCe _{0.5} Hf _{0.3} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ}	Ar (3% H ₂ O)	650	0.80	1 450	[34]
BaHf _{0.7} In _{0.2} Sn _{0.1} O _{3-δ}	Wet air	700	0.57	1 600	[35]
BaZr _{0.6} Hf _{0.2} Y _{0.2} O _{3-δ}	Wet air	700	0.84	1 600	[36]
BaCe _{0.7} Hf _{0.1} Yb _{0.2} O _{3-δ}	Ar (3% H ₂ O)	600	1.89	1 400	[37]

2 P-RSOCs 燃料电池研究进展

燃料电池的催化活性、电子与质子电导率和抗硫碳毒化能力对电池性能和稳定性有重要的影响。改进电极的微观结构可以降低浓差极化的影响^[1, 3]。目前大部分研究中的燃料电池由 NiO、质子导体和造孔剂制备。Ni 具有良好的电子导电性, 也是氢气氧化反应(HOR)的优良催化剂; 与电解质相同的质子导体材料提高了燃料电池与电解质的相容性; 合适的孔隙率在保证机械性能的基础上, 使反应活性位点扩展至燃料电池的三相界面(TPB)。但 Ni 的熔点较低, 高温和长期使用中出现团聚现象^[26], 在使用碳氢化合物为燃料时, 含 Ni 燃料电池的抗碳沉积能力差^[47]。

2.1 燃料电池材料

传统 Ni 基金属-陶瓷燃料电池的改进方法有掺杂元素、低温烧结、表面纳米颗粒出溶和表面原位沉积等。Hong 等^[48]发现了 Co 和 Rh 掺杂的 Ni-BCZYYb4411 燃料电池在低温和低蒸汽/碳比的条件下具有更好的催化活性, 提高了甲烷转化率和氢气产率。Hwang 等^[49]将 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}(BZY)-xNi 前驱体溶液加入到 BZY 多孔支架中, 在较低的烧结温度(900 °C)下制备了 Ni-BZY 燃料电池。较低的烧结温度抑制了颗粒粗化, 扩展了复合电极中的 TPB, 同时作者也研究了燃料电池中 NiO 与 BZY 的摩尔

比对电化学性能的影响。原位出溶纳米颗粒可以获得更多的反应活性位点, 提高抗碳沉积和硫中毒能力, 在燃料电池应用中展现出巨大的潜力。Duan 等^[50]在 H₂、NH₃ 和 CH₄ 等 10 余种燃料中测试了 Ni-BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) 燃料电池的长期性能。BZY20 与出溶的 Ni 纳米颗粒相互配合, 进行水汽重整, 有效抑制了电极积碳和硫中毒。虽然 BZY20 具有优异的化学稳定性, 但在 PCECs 模式中由于较严重的电子泄露导致电池的 Faraday 效率不高^[51]。Zhang 等^[52]在 Ni-BCZYYb7111 电极上原位沉积 Fe, 形成了 Fe-Ni 合金, 降低了 NH₃ 吸附和 N₂ 解吸势垒, 700 °C 时, 以 NH₃ 为燃料, 功率密度提升了约 15%。在燃料电池中引入 Pd 也可以提升对 NH₃ 分解的催化活性, 提高电池功率密度^[31, 49]。Hua 等^[53]通过渗透法将 PrBaMn₂O_{5+δ} (PBM) 原位沉积在 BCZYYb7111 表面, 随后将 Ni₄Co 渗透到燃料电池中, 显著增加了电极对 CH₄ 干重整的催化活性。

利用电化学方法将 CO₂ 高效转化为 CO 或 CH₄ 等气体对缓解日益严重的温室问题具有重要的意义。当电池工作在 PCECs 模式下进行 CO₂-H₂O 共电解时, 燃料电池侧由于 H₂O 浓度的增加促进了式(1)中的正向反应, 有利于质子的传输^[54]。BaCe_{0.3}Zr_{0.5}Dy_{0.2}O_{3-δ} (BCZDy) 在高浓度 CO₂ 和含 H₂O 气氛中具有良好的稳定性, 以 Ni-BCZDy 为燃料电池的 PCEC 运行 10 h 后性能衰减低于 0.7%^[54]。

Shi 等^[55]研究了 PCECs 转化 CO_2 的反应机理,总结了燃料电极 CO_2 还原的基元反应,发现 BZY20 更容易吸附 CO_3^{2-} ,能够促进 Ni 上 C—H 自由基的形成。

一种新的研究思路是使用钙钛矿氧化物取代燃料电极中的金属 Ni,并在材料中引入多价态金属离子,提高金属原位出溶过程中晶体结构的稳定性, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 与 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY712)具有良好的化学相容性,通过控制 A 位离子的化学计量比,可以实现 Fe—Ni 纳米粒子原位出溶,以 C_2H_6 为燃料时, CH_4 产率达到 40.5%^[56]。Co 原位出溶的 $\text{SrMo}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SMCF)—BCZY712 复合燃料电极对 H_2 和 C_2H_6 具有较好的催化活性, C_2H_4 产率达到 37.8%,选择性大于 91%^[57]。

2.2 燃料电极的微观结构和功能层

电极的微观结构对电池的性能有重要影响。提高燃料电极的孔隙率可以促进气体传输,但孔隙率过高会导致电极与电解质界面处反应活性位点减少、极化电阻增加和机械性能下降,添加孔隙率较低的功能层可有效改善这一问题。在燃料电极外侧,可以添加对特定燃料具有高催化活性的功能层,提高燃料灵活性,抑制碳沉积。

由传统造孔剂获得的孔隙结构不够理想,存在形状扭曲,连通性较差等问题。Malik 等^[58]使用了由棕榈空果串(EPF)衍生的活性炭作为造孔剂,制备了具有梯度孔隙率的双功能层 $\text{Ni—BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 燃料电极,改善了孔隙率和粗糙度,电极具有较小的晶粒尺寸和均匀的元素分布。相转化法制备的燃料电极由 3 部分组成:内侧相对致密的皮肤层扩展了 TPB 范围;中间的主体层拥有垂直的指状孔,可以有效促进气体传输;外侧的海绵层可以通过热处理去除,使孔隙与外界完全连通^[59–61]。另一种改善微观结构的方法是静电纺丝技术^[62]。Lee 等^[63]制备了纳米纤维 $\text{SrCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ —Ni 功能层,纤维网络独特的微观结构促进了质子和电子的传输,显著降低了极化电阻。

在 Ni 基金属—陶瓷燃料电极外侧制备催化剂功能层,使 NH_3 和碳氢燃料在功能层中分解或重整,可以缓解电极的氮化和积碳,提高电池直接利用碳氢燃料的能力。Hou 等^[64]在管状电池内侧添加了 Fe— CeO_x 功能层, NH_3 在功能层中分解为 N_2 和 H_2 , Fe 位于 CeO_2 晶格中,阻碍了 Fe 与 NH_3 反应。Shi 等^[65]制备了 25.0 μm 厚的 $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ — $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 功能层,通过功能层中的烷烃脱氢和蒸汽重整实现了烯烃与电力的联产。A 位缺失

的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 通过还原实现了 Ni 的原位出溶,形成 LSCrN@Ni 。如图 2 所示,功能层中 CO_2 和 CH_4 被高效转化为 H_2 和 CO ,电极表面的碳沉积也得到抑制^[66]。图 3 对比了新型燃料电极的性能。

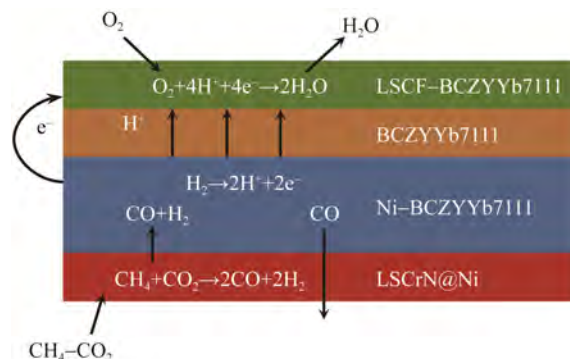


图 2 LSCrN@Ni 催化剂层中 CH_4 干重整示意图

Fig. 2 Schematic of CH_4 dry reforming in LSCrN@Ni catalyst layer

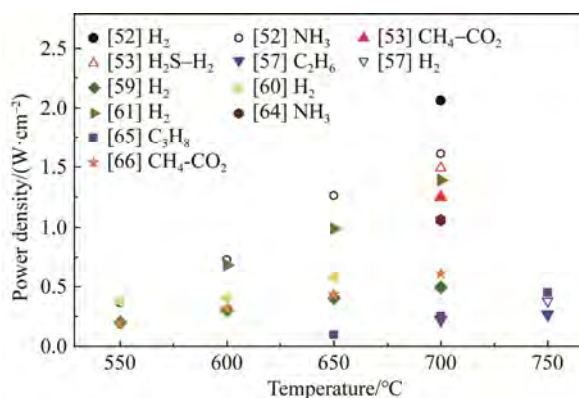


图 3 新型燃料电极性能比较

Fig. 3 Performance comparison of new fuel electrodes

3 P-RSOCs 空气电极研究进展

理想的 P-RSOCs 空气电极在潮湿氧化气氛中应保持稳定、与电解质材料化学相容、具有良好的催化活性和优异的电导率。空气电极的传导机理是电池性能的关键因素。针对 P-RSOCs 设计的空气电极可分为 3 种: O^{2-}/e^- 导体单相电极、 H^+ 导体与 O^{2-}/e^- 导体复合电极和 $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 导体单相电极。传统的 O^{2-}/e^- 导体单相电极大多来自于传统 O-RSOCs,用于 P-RSOCs 时, H^+ 与 O^{2-} 在电解质表面生成 H_2O 。在此基础上, H^+ 导体和 O^{2-}/e^- 导体构成的复合电极,可以减小 O^{2-} 扩散的距离^[67],扩展了 H^+ 和 O^{2-} 的反应区域^[26],如图 4 所示。得益于三重导电氧化物的发展,单相的 $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 导体空气电极在稳定性和反应活性区域上相对于多相电极具有显著的优势^[1,47,68]。

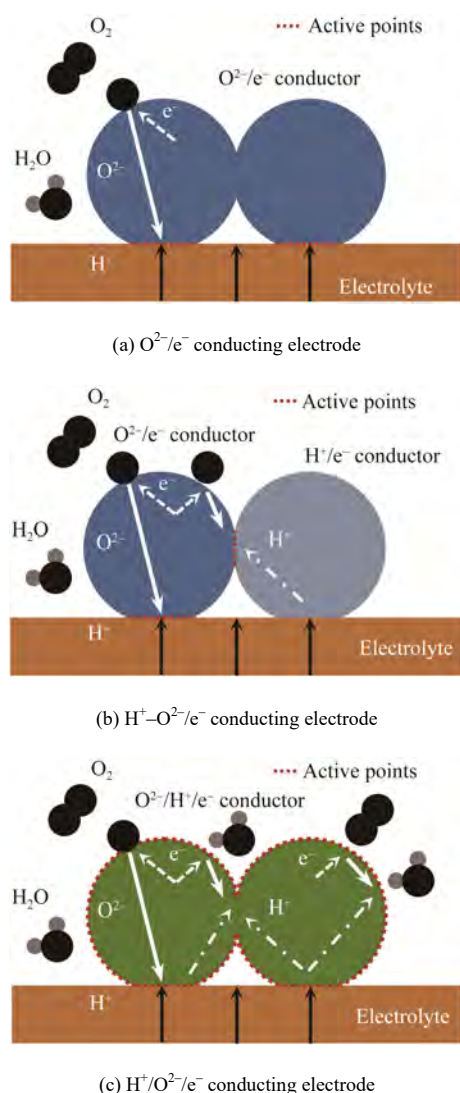


图 4 P-RSOCs 空气电极^[72]
Fig. 4 Air electrodes of P-RSOCs^[72]

3.1 空气电极材料

使用 H^+ 导体和传统的 O^{2-}/e^- 导体构成复合电极是较为成熟的制备三重导电空气电极的方法。但传统方法制备的电极两相分布不均匀, 热膨胀不匹配, 电化学性能不够理想^[67]。使用自组装技术可以获得热力学稳定、分布均匀的多相纳米复合材料^[69-72]。例如: 通过溶胶-凝胶法合成的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -BCZYYb7111 (BB-OPS) 粉体中 BSCF 和 BCZYYb7111 发生阳离子交换, 促进了气体表面交换和离子扩散^[69]。 $\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BCCY) 由于 Ce 和 Co 的不均匀分布形成分别具有质子导电性和氧离子导电性的两相, 两相在微米级晶粒内部紧密连接, 额外的 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 相促进了电子传导^[72]。

2014 年, Kim 等^[73]提出了一种单相三重导电空气电极 $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCF), 将反应活

性位点从空气电极和电解质之间的界面延伸到空气电极的整个表面, 电池在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行了 500 h 测试, 产生了 $1.61\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率密度。2015 年, Duan 等^[74]开发出单相三重导电空气电极材料 BCFZY4411, 相比于 BZY, 过渡金属离子掺杂提高了电子传导能力。以 BCZYYb7111 为电解质, H_2 为燃料时, BCFZY4411 无论作为纳米催化剂还是单相空气电极, 在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 均有 $0.40\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上的功率密度, 测试时间达到 1 100 h。BCFZY4411 作为空气电极的 P-RSOC 在长期测试中还保持了稳定的 Faraday 效率(大于 94%)和电压^[51]。 $\text{Ba}_{0.95}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYN) 在氧化气氛下实现 Ni 出溶, m-BCFZYN 和出溶的 NiO 分别保证了材料的质子电导率及氧还原反应催化性能^[67]。

$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) 和 $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (PNC55) 也是具有代表性的单相三重导电材料, PBSCF 和 NBSCF 一样, 也是双层钙钛矿结构, 电极在 PCFC 模式下工作 700 h 后功率密度没有明显降低^[27]。PNC55 电极 B 位的 Ni 降低了质子传导活化能, 多孔的网状纤维结构有利于气体的扩散^[75]。Bian 等^[76]在 PNC55 的基础上制备了 $\text{PrNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PNC73) 空气电极, 以 H_2 为燃料时, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 功率密度超过 $1.60\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 连续工作 200 h, 电流密度仅衰减 0.07%。高熵材料 $\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (HE-PBSLCC) 空气电极能够有效抑制蒸汽引起的相偏析, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下蒸汽浓度为 60% 时, 制氢的 Faraday 效率达到 91.2%^[77]。此外, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN8273)^[78] 和 $\text{Sr}_2\text{Sc}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{6-\delta}$ (SSNCF)^[79] 也是具有发展前途的单相三重导电空气电极。以 LSCN8273 为空气电极的 PCFC 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 获得了 $0.88\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的功率密度, 极化电阻仅为 $0.09\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相同温度下以 SSNCF 为空气电极的 PCFC 功率密度为 $0.73\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Wang 等^[80]使用机器学习预测钙钛矿材料的水合质子浓度(HPC), 建立了随机森林(RF)模型, 数据集为 795 种钙钛矿氧化物不同条件下的物理性质, 包括离子半径、离子价态和电负性等, 制备了具有质子导电性的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCN7328) 空气电极, 创造性地提出了一种快速、准确的开发空气电极新型材料体系的方法。

在含有高浓度 H_2O 的气氛中, 电极表面的富集的氧空位会使 Sr 和 Ba 偏析^[81]。使用 Ca 替代 Sr 可以提高空气电极的稳定性。一系列电化学测试表明, 在 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC) 表面通过水诱导 BaCoO_3 纳米粒子出溶不仅提高了空气电极电催化活性, 也

具有优异的耐久性^[82]。Xu 等^[83]报道了一种表面出溶 Nb 纳米颗粒的 $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ (PBCFN) 空气电极, 在 650 °C 时功率密度超过 $1.00 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。三重钙钛矿氧化物 $\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$ (GCCCCO) 由 Ca_2CoO_3 和 CoO_2 沿 *c* 轴堆积而成, 错配层结构和 Gd、Cu 的掺杂提供了大量氧空位, 电极的针状形貌促进了气体传输^[84]。Zhong 等^[85]研究了 RP (Ruddlesden–Popper) 氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (A=Ca、Sr、Ba) 中质子传导机理, 提出一种新的空气电极电荷传输模型: O^{2-} 与 H^+ 在电解质表面生成 OH^- , 扩散回空气电极表面。

尽管含 Co 空气电极具有优异的催化性能, 但大多数 TEC 与电解质不匹配, 同时 Co 的化学计量比过高会降低质子吸收, 并且 Co 的成本较高^[86–87]。越来越多的研究集中于制备高性能的无 Co 空气电极。Wang 等^[88]制备了立方结构的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMN7373), 展现出良好的水化能力, 性能与

LSCF6428 相近, 具有很好的发展潜力。Zou 等^[89]合成了具有三重导电性的 $\text{BaCe}_{0.16}\text{Y}_{0.04}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BCYF), Ce^{4+} 和 Y^{3+} 的掺杂使 BCYF 成为双相复合材料, 分别促进 H^+ 和 O^{2-} 的扩散。此外, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$ (SFMZ)^[90]、 $\text{BaFe}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (BFSB)^[91] 和 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ (LSCN)^[92] 等不断涌现的无 Co 空气电极也为 P-RSOC 的设计提供了更多的选择。

除了 A 位和 B 位的阳离子掺杂, 使用 Cl 和 F 等电负性高的阴离子部分取代氧离子也被证明可以改善空气电极性能^[1, 93]。Zhang 等^[94]发现 Cl 掺杂促进了 B 位过渡金属离子的还原, 增加了氧空位浓度, 电池功率密度提升超过 50%, 在高浓度 CO_2 气氛中具有稳定的稳定性。Liu 等^[95]报道了一种 F 掺杂的无 Co 空气电极 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Fe}_{0.85}\text{Sn}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9-\delta}\text{F}_{0.1}$ (BCFSYF), 相比于 BCFSY, O^{2-} 的迁移势垒降低, 电导率显著提升。表 2 展示了使用新型空气电极的 P-RSOCs 的性能。

表 2 空气电极的电化学性能比较

Table 2 Comparison of electrochemical properties of air electrodes

Air electrodes	Electrolytes	Test temperature/ °C	PCFC mode		PCEC mode		Reference
			Fuel	Power density/($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Voltage/V	Current density/($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	BCZYYb4411	600	H_2 (3% H_2O)	0.80	1.3	1.92	[28]
$\text{Ba}_{0.95}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	550	H_2	0.54			[67]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -BCZYYb7111	BCZYYb7111	600	H_2/Air	0.88	1.3	1.10	[69]
$\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2	0.74			[72]
$\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	0.69			[73]
$\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2	0.65			[74]
$\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb4411	600	H_2	0.61	1.4	1.72	[75]
$\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	1.25	1.4	3.07	[76]
$\text{PrNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	1.62	1.4	4.00	[76]
$\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	1.16	1.3	1.75	[77]
$\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{2}\text{O}_{5+\delta}$ - BaCoO_3	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	1.06	1.3	1.51	[82]
$\text{Gd}_{0.3}\text{Ca}_{2.7}\text{Co}_{3.82}\text{Cu}_{0.18}\text{O}_{9-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2 (3% H_2O)	1.16	1.3	2.13	[84]
$\text{BaFe}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BCZY712	600	Wet H_2	0.84			[91]
$\text{Ba}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	BCZYYb7111	600	H_2	0.85	1.3	1.24	[96]

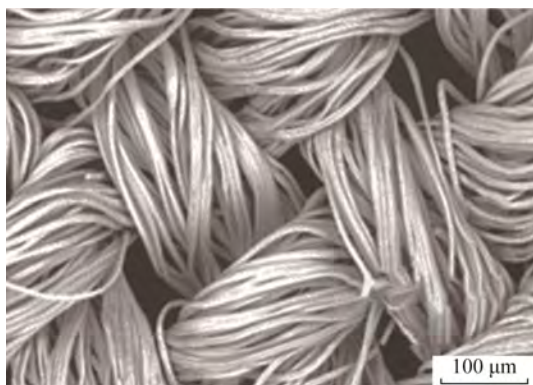
3.2 空气电极与电解质界面

空气电极与电解质的界面性能影响电池的欧姆电阻、TPB 范围和气体传输速率。降低电池欧姆电阻的方法除了制备薄的电解质层, 还可以增加功能层以改善空气电极与电解质的接触性能。Choi 等^[27–28]在 PBSCF 空气电极与电解质之间通过 PLD 技术制备了致密 PBSCF 薄膜(约 100.0 nm), 使欧姆电阻降低约 50%, 电解电流提升约 35%, 但这种方法所需

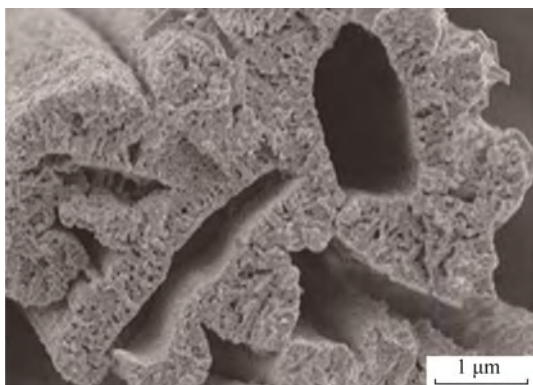
的设备成本较高, 在商业化应用中可能会受到限制。Tang 等^[97]在 BCZYYb2611 电解质与 LSCN8273 空气电极之间制备了约 90.0 nm 厚的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) 功能层, 功能层在电解 H_2O 时表现出一定的质子电导率, 增加了界面处质子的传导路径, 600 °C 下电压为 1.3 V 时, 电流密度从 $0.55 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升到 $1.22 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用硝酸处理光滑的 BCZYYb7111 表面(粗糙度 0.28 μm) 10 min, 提升表面粗糙度(0.77 μm),

可增加空气电极和电解质之间的实际接触面积, 改善界面接触性能。以 PNC55 为空气电极, 电池的欧姆电阻为 $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 极化电阻为 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 功率密度提升了 65%~180%^[76]。

优化电极微观形貌是改善电极/电解质界面性能的重要途径。利用静电纺丝技术可得到高比表面积和良好热稳定性的纤维结构, 有利于气体传输, 并提供更多的三相界面反应位点, 可考虑与浸渍法结合进行深入研究^[98]。Ding 等^[75]制备了一种由空心 PNC55 纤维组成的新型网状结构, 每根纤维具有直径约 $3.0 \mu\text{m}$ 的贯穿孔隙, 促进气体扩散到整个纳米颗粒结构的表面, 电极的极化电阻降低约 58%。如图 5 所示, Bian 等^[99-100]也制备了类似结构的 PBSCF 电极, 研究了煅烧温度对孔径的影响, 并结合相场模拟总结了孔隙率与 O^{2-} 生成速率的关系。



(a) SEM image of a sintered 3D PBSCF framework surface^[100]



(b) Cross-sectional image of hollow fibers^[100]

图 5 3D PBSCF 空气电极微观形貌

Fig. 5 Microstructures of 3D PBSCF air electrode

空气电极和电解质 TEC 的不匹配会使电池组件之间存在严重的机械应力, 不利于电池的长期稳定。如 BCZYYb7111 的 TEC 值约为 $9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 而 PBSCF 和 NBSCF 的 TEC 值则超过 $20.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ^[101-102]。

目前大多数研究集中于降低电极材料的 TEC, Shin 等^[102]开发的空气电极 $\text{Y}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{BaCo}_{3.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{7+\delta}$ (YBECG) 具有低 TEC 值 ($8.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), 与 BCZYYb7111 相匹配, 同时保持了优异的电化学性能, 600°C 、 1.4V 时电流密度为 $1.75 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。采用无 Co 材料也有利于降低空气电极的 TEC^[92]。此外, Zhu 等^[103]提出了一种新的解决方案, 在 $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb5311) 和 PNC55 中掺杂 Fe, 使电解质的 TEC 值提高到 $13.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 电极的 TEC 值降至 $17.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 提高了 PCEC 在高蒸汽分压下运行的稳定性。

4 总结与展望

本文综述了质子导体型可逆固体氧化物电池相关材料的研究进展。首先简要介绍了 P-RSOCs 的工作原理, 其次梳理了质子导体电解质的发展历程中的突破性工作, 随后分别介绍了近年来新型的电解质、燃料电极和空气电极材料。优秀的 P-RSOCs 在 600°C 时功率密度超过 $1.00 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电解电流密度超过 $2.00 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 但 P-RSOCs 的发展仍存在很多挑战, 未来的研究可重点关注以下 5 个方面:

1) 传统的大尺寸 O-RSOCs 可通过流延法制备, 但用于大尺寸 P-RSOCs 的制备仍存在诸多挑战, 当务之急是提高材料的机械性能和化学稳定性; 简化制备流程、降低烧结温度和减少使用昂贵的金属氧化物原料有利于降低生产能耗和成本, 提高 P-RSOCs 的竞争力。

2) P-RSOCs 在 500°C 以下的性能仍然不够理想, 应开发在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 具有高质子电导率 (大于 $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、低晶界电阻和良好化学稳定性的新型电解质; 降低电解质的电子泄露是改善 P-RSOCs 往返效率的关键途径; 相比于物理混合方法, 通过化学计量控制掺杂烧结助剂是更好的选择; 无 Ni 燃料电极可以抑制碳沉积和硫中毒, 其电催化性能也值得进一步的探索。

3) 三重导电空气电极已经展现出优异的电化学性能, 在现有基础上进一步提高质子导电性是很有必要的; 大多数高性能空气电极的 TEC 大于 $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ 基电解质, 热膨胀不匹配会影响电解质的空气电极界面的接触性能, 严重时会导致电极脱落。可以从材料组成与结构改进 2 方面去优化电极与电解质的界面性能。

4) 实际应用中, P-RSOCs 的工作寿命应达到 40 000 h, 同时保持很低的性能衰减。目前大多数研

究在进行长期测试时电池都没有处于最佳性能状态,同时测试时间较短,外部环境条件也不够苛刻。长期运行的可靠性是 **P-RSOCs** 能走向商业化的关键因素,研究电堆和系统实际工作条件下 **P-RSOCs** 的老化过程有助于明确改进方向,得到更合适的改进方案。

5) 机器学习已被应用于预测钙钛矿材料的 HPC,将电解质和电极的其它关键参数引入模型,基于大量准确的实验数据建立全面的数据库,可以有效提高新型材料的开发效率;基于三维重构方法建立电极的多孔模型,利用相场模拟和多物理场仿真等方法有助于电极微观结构的改进。

参考文献:

- [1] CAO J F, JI Y X, SHAO Z P. Perovskites for protonic ceramic fuel cells: a review[J]. *Energy Environ Sci*, 2022, 15(6): 2200–2232.
- [2] 杨志宾, 张盼盼, 雷泽, 等. 可逆固体氧化物电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 56–69.
YANG Zhibin, ZHANG Panpan, LEI Ze, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 56–69.
- [3] 苏峰. 质子导体固体氧化物燃料电池的低温化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
SU Feng. Study of lowering the working temperature of proton conducted solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [4] RASAKI S A, LIU C Y, LAO C S, et al. A review of current performance of rare earth metal-doped Barium zirconate perovskite: The promising electrode and electrolyte material for the protonic ceramic fuel cells[J]. *Prog Solid State Chem*, 2021, 63: 100325.
- [5] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production[J]. *Solid State Ion*, 1981, 3/4: 359–363.
- [6] BELLO I T, ZHAI S, HE Q J, et al. Materials development and prospective for protonic ceramic fuel cells[J]. *Int J Energy Res*, 2021, 46: 2212–2240.
- [7] DUAN C C, HUANG J, SULLIVAN N, et al. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage[J]. *Appl Phys Rev*, 2020, 7(1): 011314.
- [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] TIAN H C, LUO Z Y, SONG Y F, et al. Protonic ceramic materials for clean and sustainable energy: Advantages and challenges[J]. *Int Mater Rev*, 2023, 68(3): 272–300.
- [10] ZHANG J, RICOTE S, HENDRIKSEN P V, et al. Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: Recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(22): 2111205.
- [11] IWAHARA H, UCHIDA H, MAEDA N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes[J]. *J Power Sources*, 1982, 7(3): 293–301.
- [12] UCHIDA H, MAEDA N, IWAHARA H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures[J]. *Solid State Ion*, 1983, 11(2): 117–124.
- [13] IWAHARA H, UCHIDA H, YAMASAKI I. High-temperature steam electrolysis using SrCeO_3 -based proton conductive solid electrolyte[J]. *Int J Hydrog Energy*, 1987, 12(2): 73–77.
- [14] IWAHARA H, UCHIDA H, ONO K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(2): 529–533.
- [15] IWAHARA H, YAJIMA T, HIBINO T, et al. Protonic conduction in calcium, strontium and Barium zirconates[J]. *Solid State Ion*, 1993, 61(1–3): 65–69.
- [16] IWAHARA H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics[J]. *Solid State Ion*, 1995, 77: 289–298.
- [17] IWAHARA H. Proton conducting ceramics and their applications[J]. *Solid State Ion*, 1996, 86–88: 9–15.
- [18] KREUER K. H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides[J]. *Solid State Ion*, 1995, 77: 157–162.
- [19] AGMON N. The grotthuss mechanism[J]. *Chem Phys Lett*, 1995, 244(5/6): 456–462.
- [20] 曹加锋, 朱志文, 刘卫. 钙钛矿结构质子导体基固体氧化物燃料电池电解质研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(6): 734–740.
CAO Jiafeng, ZHU Zhiwen, LIU Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(6): 734–740.
- [21] ZHONG Z M. Stability and conductivity study of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ systems[J]. *Solid State Ion*, 2007, 178(3–4): 213–220.
- [22] BABILO P, HAILE S M. Enhanced sintering of yttrium-doped Barium zirconate by addition of ZnO [J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(9): 2362–2368.
- [23] 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.
- [24] TONG J H, CLARK D, BERNAU L, et al. Proton-conducting yttrium-doped Barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(33/34): 1486–1498.
- [25] 毕磊. 质子导体固体氧化物燃料电池的制备及其电化学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.
BI Lei. Preparation and electrochemical study of proton-conducting solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2009.
- [26] 赵凌. 质子导体固体氧化物燃料电池的阴极材料及其电化学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
ZHAO Ling. Cathode and electrochemical characterization for proton conducting solid oxide fuel cell (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [27] 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.
- [28] CHOI S, DAVENPORT T C, HAILE S M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: Exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(1): 206–215.
- [29] CHOI M, PAIK J, KIM D, et al. Exceptionally high performance of protonic ceramic fuel cells with stoichiometric electrolytes[J]. *Energy*

- Environ Sci, 2021, 14(12): 6476–6483.
- [30] GUO R, HE T M. High-entropy perovskite electrolyte for protonic ceramic fuel cells operating below 600 °C[J]. ACS Materials Lett, 2022, 4(9): 1646–1652.
- [31] HE F, GAO Q N, LIU Z Q, et al. A new Pd doped proton conducting perovskite oxide with multiple functionalities for efficient and stable power generation from ammonia at reduced temperatures[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(19): 2003916.
- [32] LUO Z Y, ZHOU Y C, HU X Y, et al. Highly conductive and durable Nb(Ta)-doped proton conductors for reversible solid oxide cells[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(9): 2970–2978.
- [33] LUO Z Y, ZHOU Y C, HU X Y, et al. A new class of proton conductors with dramatically enhanced stability and high conductivity for reversible solid oxide cells[J]. Small, 2023, 19(17): e2208064.
- [34] MURPHY R, ZHOU Y C, ZHANG L, et al. A new family of proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells: $\text{BaHf}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(35): 2002265.
- [35] YANG W J, WANG L, LI Y H, et al. An easily sintered, chemically stable indium and tin co-doped barium hafnate electrolyte for hydrogen separation[J]. J Alloys Compd, 2021, 868: 159117.
- [36] YANG W J, WANG L, LI Y H, et al. Properties of Hf doped $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ protonic conductor[J]. Ceram Int, 2021, 47(7): 9273–9286.
- [37] LUO Z Y, ZHOU Y C, HU X Y, et al. Critical role of acceptor dopants in designing highly stable and compatible proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(7): 2992–3003.
- [38] SHAH M A K Y, LU Y Z, MUSHTAQ N, et al. Demonstrating the potential of iron-doped strontium titanate electrolyte with high-performance for low temperature ceramic fuel cells[J]. Renew Energy, 2022, 196: 901–911.
- [39] XIA C, MI Y Q, WANG B Y, et al. Shaping triple-conducting semiconductor $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1707.
- [40] HAN D L, ZHONG P, ZHANG X R, et al. Selecting the best dopant sites in proton-conducting pyrochlore oxides ($\text{La}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$) by probing hydration-induced local distortion[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(16): 8887–8897.
- [41] HUANG W L, DING Y S, LI Y, et al. Conduction properties and transport number of double perovskite barium tantalate ceramic[J]. J Alloys Compd, 2021, 851: 156901.
- [42] JAISWAL S K, YOON K J, SON J W, et al. Synthesis and investigation on stability and electrical conductivity of Ti-doped $\text{Ba}_3\text{CaTa}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1.0$) complex oxides[J]. J Alloys Compd, 2019, 775: 736–741.
- [43] AN H, IM S, KIM J, et al. An unprecedented vapor-phase sintering activator for highly refractory proton-conducting oxides[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(11): 4036–4044.
- [44] BAE K, KIM D H, CHOI H J, et al. High-performance protonic ceramic fuel cells with 1 μm thick Y: $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ electrolytes[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(25): 1801315.
- [45] CHOI S M, AN H, YOON K J, et al. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte[J]. Appl Energy, 2019, 233/234: 29–36.
- [46] ZVONAREVA I, FU X Z, MEDVEDEV D, et al. Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(2): 439–465.
- [47] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 质子导体基固体氧化物燃料电池的新认识[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 83–92.
- CAO Jiafeng, JI Yuexia, SHAO Zongping. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 83–92.
- [48] HONG K, SUTANTO S N, LEE J A, et al. Ni-based bimetallic nano-catalysts anchored on $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for internal steam reforming of methane in a low-temperature proton-conducting ceramic fuel cell[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(10): 6139–6151.
- [49] HWANG S H, KIM S K, NAM J T, et al. Fabrication of an electrolyte-supported protonic ceramic fuel cell with nano-sized powders of Ni-composite anode[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(1): 1076–1084.
- [50] DUAN C C, KEE R J, ZHU H Y, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. Nature, 2018, 557(7704): 217–222.
- [51] DUAN C C, KEE R, ZHU H Y, et al. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production[J]. Nat Energy, 2019, 4(3): 230–240.
- [52] 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.
- [53] HUA B, YAN N, LI M, et al. Anode-engineered protonic ceramic fuel cell with excellent performance and fuel compatibility[J]. Adv Mater, 2016, 28(40): 8922–8926.
- [54] DANILOV N, TARUTIN A, LYAGAEVA J, et al. CO_2 -promoted hydrogen production in a protonic ceramic electrolysis cell[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(34): 16341–16346.
- [55] SHI N, XIE Y, HUAN D M, et al. Controllable CO_2 conversion in high performance proton conducting solid oxide electrolysis cells and the possible mechanisms[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(9): 4855–4864.
- [56] FAN Y, XI X A, LI J, et al. *In-situ* exsolved FeNi nanoparticles on perovskite matrix anode for co-production of ethylene and power from ethane in proton conducting fuel cells[J]. Electrochim Acta, 2021, 393: 139096.
- [57] LIU S B, LIU Q X, FU X Z, et al. Cogeneration of ethylene and energy in protonic fuel cell with an efficient and stable anode anchored with *in-situ* exsolved functional metal nanoparticles[J]. Appl Catal B Environ, 2018, 220: 283–289.
- [58] ABDUL MALIK L, MAHMUD N A, MOHD AFFANDI N S, et al. Effect of nickel oxide-modified $\text{BaCe}_{0.54}\text{Zr}_{0.36}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ as composite anode on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(8): 5963–5974.
- [59] GAO J, MENG Y Q, HONG T, et al. Rational anode design for protonic ceramic fuel cells by a one-step phase inversion method[J]. J Power Sources, 2019, 418: 162–166.
- [60] GENG C L, YU X X, WANG P P, et al. The rapid one-step fabrication of bilayer anode for protonic ceramic fuel cells by phase inversion tape casting[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(8): 3104–3110.
- [61] PAN Y X, PEI K, ZHOU Y C, et al. A straight, open and macro-porous fuel electrode-supported protonic ceramic electrochemical cell[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(17): 10789–10795.
- [62] LIU Z X, GU Y Y, BI L. Applications of electrospun nanofibers in solid oxide fuel cells - a review[J]. J Alloy Compd, 2023, 937: 168288.
- [63] LEE K R, TSENG C J, CHANG J K, et al. Nano-fibrous

- SrCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-Ni anode functional layer for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 436: 226863.
- [64] HOU M Y, PAN Y X, CHEN Y. Enhanced electrochemical activity and durability of a direct ammonia protonic ceramic fuel cell enabled by an internal catalyst layer[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 297: 121483.
- [65] SHI N, XUE S S, XIE Y, et al. Co-generation of electricity and olefin via proton conducting fuel cells using (Pr_{0.3}Sr_{0.7})_{0.9}Ni_{0.1}Ti_{0.9}O₃ catalyst layers[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 272: 118973.
- [66] WEI T, QIU P, JIA L C, et al. Power and carbon monoxide co-production by a proton-conducting solid oxide fuel cell with La_{0.6}Sr_{0.2}Cr_{0.85}Ni_{0.15}O_{3-δ} for on-cell dry reforming of CH₄ by CO₂[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(19): 9806–9812.
- [67] LIANG M Z, ZHU Y J, SONG Y F, et al. A new durable surface nanoparticles-modified perovskite cathode for protonic ceramic fuel cells from selective cation exsolution under oxidizing atmosphere[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(10): 2106379.
- [68] WANG N, TANG C M, DU L, et al. Advanced cathode materials for protonic ceramic fuel cells: Recent progress and future perspectives[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(34): 2201882.
- [69] 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.
- [70] KIM J H, JANG K, LIM D K, et al. Self-assembled nano-composite perovskites as highly efficient and robust hybrid cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(5): 2496–2508.
- [71] HE F, LIU S, 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.
- [72] SONG Y F, CHEN Y B, WANG W, et al. Self-assembled triple-conducting nanocomposite as a superior protonic ceramic fuel cell cathode[J]. *Joule*, 2019, 3(11): 2842–2853.
- [73] KIM J, SENGODAN S, KWON G, et al. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(10): 2811–2815.
- [74] 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.
- [75] 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: 1907.
- [76] 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.
- [77] HE F, ZHOU Y C, HU T, et al. An efficient high-entropy perovskite-type air electrode for reversible oxygen reduction and water splitting in protonic ceramic cells[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(16): e2209469.
- [78] WANG N, TORIUMI H, SATO Y, et al. La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Ni_xO_{3-δ} as the efficient triple conductor air electrode for protonic ceramic cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(1): 554–563.
- [79] ZHOU C, SUNARSO J, SONG Y F, et al. New reduced-temperature ceramic fuel cells with dual-ion conducting electrolyte and triple-conducting double perovskite cathode[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(21): 13265–13274.
- [80] WANG N, YUAN B Y, TANG C M, et al. Machine-learning-accelerated development of efficient mixed protonic-electronic conducting oxides as the air electrodes for protonic ceramic cells[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(51): 2203446.
- [81] HU T, HE F, LIU M L, et al. *In situ*/operando regulation of the reaction activities on hetero-structured electrodes for solid oxide cells[J]. *Prog Mater Sci*, 2023, 133: 101050.
- [82] 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, 6(4): 1511–1520.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] ZHONG P, TOYOURA K, JIANG L L, et al. Protonic conduction in La₂NiO_{4+δ} and La_{2-x}A_xNiO_{4+δ} (A=Ca, Sr, Ba) ruddlesden-popper type oxides[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(22): 2200392.
- [86] 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.
- [87] 周鬼, 王习习, 朱印龙, 等. 面向金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池应用的钴基电催化剂综述[J]. *材料导报*, 2018, 32(3): 337–356.
- ZHOU Wei, WANG Xixi, ZHU Yinlong, et al. *Mater Rev (in Chinese)*, 2018, 32(3): 337–356.
- [88] WANG N, HINOKUMA S, INA T, et al. Mixed proton-electron-oxide ion triple conducting manganite as an efficient cobalt-free cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(21): 11043–11055.
- [89] ZOU D, YI Y N, SONG Y F, et al. The BaCe_{0.16}Y_{0.04}Fe_{0.8}O_{3-δ} nanocomposite: A new high-performance cobalt-free triple-conducting cathode for protonic ceramic fuel cells operating at reduced temperatures[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(10): 5381–5390.
- [90] REN R Z, WANG Z H, MENG X G, et al. Tailoring the oxygen vacancy to achieve fast intrinsic proton transport in a perovskite cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(5): 4914–4922.
- [91] 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.
- [92] MA J Y, PAN Y X, WANG Y K, et al. A Sr and Ni doped Ruddlesden-Popper perovskite oxide La_{1.6}Sr_{0.4}Cu_{0.6}Ni_{0.4}O_{4+δ} as a promising cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2021, 509: 230369.
- [93] 谢云. 中温固体氧化物燃料电池电极稳定性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- XIE Yun. Study of electrode stability for intermediate temperature solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [94] ZHANG L M, YANG S Y, ZHANG S Z. A novel perovskite oxychloride as a high performance cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 440: 227125.
- [95] LIU J J, JIN Z Z, MIAO L N, et al. A novel anions and cations co-doped strategy for developing high-performance cobalt-free cathode

- for intermediate-temperature proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(21): 11079–11087.
- [96] 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.
- [97] TANG C M, AKIMOTO K, WANG N, et al. The effect of an anode functional layer on the steam electrolysis performances of protonic solid oxide cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(24): 14032–14042.
- [98] 唐海娣. 质子导体基固体氧化物燃料电池阴极的微观形貌修饰与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- TANG Haidi. Electrochemical study and microstructural modification of cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [99] BIAN W J, WU W, GAO Y P, et al. Regulation of cathode mass and charge transfer by structural 3D engineering for protonic ceramic fuel cell at 400 °C[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(33): 2170244.
- [100] WU W, DING H P, ZHANG Y Y, et al. 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): 1800360.
- [101] ZHANG L M, YANG S Y, ZHANG S Z, et al. Cerium and Gadolinium co-doped perovskite oxide for a protonic ceramic fuel cell cathode[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(51): 27921–27929.
- [102] SHIN J S, PARK H, PARK K, et al. Activity of layered swedenborgite structured $\text{Y}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{BaCo}_{3.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{7+\delta}$ for oxygen electrode reactions in at intermediate temperature reversible ceramic cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(1): 607–621.
- [103] ZHU Z Y, ZHOU M Y, TAN K, et al. High performance and stability enabled by tuning the component thermal expansion coefficients of a proton-conducting solid oxide cell operating at high steam concentration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(11): 14457–14469.