

质子陶瓷电池氧电极材料设计及稳定性研究进展

张晓玉¹, 马丽丽², 王 睿², 杨 磊², 刘 魁¹, 黄祖志³, 陈 婷¹, 王绍荣¹

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116; 2. 中广核风电有限公司, 北京 100070; 3. 江西科技师范大学, 南昌 330038)

摘 要: 质子陶瓷电池(PCCs)可广泛用于发电、储能和可持续化学合成等研究领域, 其工作温度适中、效率高, 具有广阔的应用前景。然而, 在中低温时, PCCs 氧电极的氧析出反应(OER)和氧还原反应(ORR)动力学缓慢, 材料稳定性差, 导致其难以高效、稳定地运行。因此, 设计和开发活性高、稳定性良好的氧电极对促进 PCCs 技术的发展至关重要。本工作探讨了 PCCs 氧电极的材料组分、结构与电化学性能之间的关系, 重点阐述了影响氧电极材料稳定性的因素, 分别讨论了电解质-氧电极界面, 氧电极在高湿度、含 CO₂ 气氛和含 Cr 气氛下的稳定性, 以及抑制其衰减的策略, 并就氧电极材料设计及未来发展方向进行了展望。

关键词: 质子陶瓷电池; 氧电极; 材料设计; 电化学性能; 稳定性

中图分类号: TM911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2442-11

网络出版时间: 2024-06-12



能源是人类生存和发展的重要基础。化石能源的大量使用带来了一系列的环境问题, 世界各国都面临着能源转型的挑战, 纷纷加快了“低碳化”乃至“去碳化”能源体系建设的步伐。风能、太阳能、潮汐能等可再生能源存在地域依赖性和间歇性的缺点, 不利于并网发电。为应对可再生能源大规模发展给能源系统可靠性和稳定性带来的新挑战, 亟需开发用于能量存储和转换的清洁能源技术。固体氧化物电池是一种能量转换装置, 既可以将化学能转化成电能, 也可以将电能转化成化学能, 具有燃料适应性强, 效率高等优点^[1-2]。

固体氧化物电池根据电解质的载流子不同可以分为氧离子传导的固体氧化物电池(SOCs)和质子传导的质子陶瓷电池(PCCs)。由图 1 可见, PCCs 发电时, 水在氧电极侧生成, 避免了燃料稀释; 电解水蒸气制氢时, 氧电极侧通入水蒸气, 不仅避免燃料极 Ni 的氧化, 还可以直接生成干燥的 H₂。由于质子具有最小的离子半径, 传输活化能较低(0.44~0.60 eV), 因此, PCCs 可在更低的温度工作(400~650 °C), 有利于抑制电池的界面反应和改善电堆的热震性以延

长寿命^[3]。

相比于 SOC, PCCs 对氧电极有更高的要求。PCCs 的工作温度为 400~650 °C, 需要氧电极在中低温具有较高的氧还原和氧析出催化活性; 并且由于在电池模式和电解模式下氧电极均处于高水含量环境中, 氧电极应在高湿气氛中具有良好的稳定性。尽管近十年在氧电极材料设计、电解质的烧结及质子的传输机理上的研究已取得了令人瞩目的进展, 但多集中于新型电解质^[4]与氧电极材料的开发和相关载流子传导机制的研究, 相对而言, 面向可实际应用的 PCCs 氧电极材料及其稳定性的研究较少。

1 氧电极基元反应

PCCs 由氧电极、电解质和氢电极组成, 氧电极为 PCCs 电化学反应—氧还原反应(ORR)/氧析出反应(OER)提供场所, 并传导电化学反应产生的电子。

由于质子陶瓷电解池(PCECs)和质子陶瓷燃料电池(PCFCs)的工作原理不同, 氧电极在电极反应过程、操作气氛、材料要求等各个方面存在差异。一般来说, 在 PCECs 和 PCFCs 中的氧电极上的电化

收稿日期: 2023-10-31。 修订日期: 2023-12-04。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2023KYJD1010); 国家自然科学基金(52202334); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金(BK20220011)。

第一作者: 张晓玉(1988—), 女, 博士研究生。

通信作者: 王绍荣(1964—), 男, 博士, 教授。

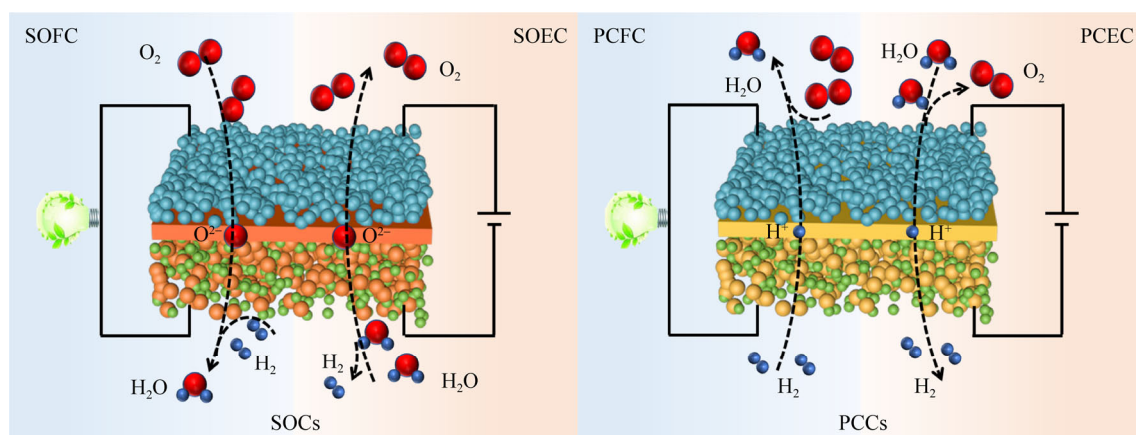
Received date: 2023-10-31. Revised date: 2023-12-04.

First author: ZHANG Xiaoyu (1988—), female, Doctoral candidate.

E-mail: xiaoyucumt@163.com

Correspondent author: WANG Shaorong (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: srwang@cumt.edu.cn



SOFC is solid oxide fuel cell. SOEC is solid oxide electrolysis cell. PCFC is proton ceramic fuel cell. PCEC is proton ceramic electrolysis cell.

图 1 SOCs 和 PCCs 的工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of working principal of SOCs and PCCs

学反应顺序相反,因此,可推断理想的 PCECs 氧电极不一定是 PCFCs 的最佳氧电极。表 1 列出了 PCECs 和 PCFCs 的氧电极上发生的基元反应。由此可知,除了电子和氧离子外,质子在氧电极反应过程中也起着重要作用。在没有质子传导的情况下,ORR 和 OER 反应只发生在氧电极、电解质和气相之间的三相界面(TPB)处,导致性能欠佳。为了使活性位点扩展到整个氧电极结构中,研究者将质子陶

瓷材料与混合氧离子电子导电材料(MIEC)复合,创造更多的 TPB,然而电化学反应仍然局限于 TPB 上。近年来,研究者开发出具有质子、氧离子和电子导电能力的氧电极材料(三重导电材料: TIECs),可将 TPB 扩展到整个氧电极表面。相关的研究表明,氧电极的限速步骤是质子转移,因此氧电极具有足够的质子电导率是保证 PCCs 具有良好的电化学性能的关键^[5]。

表 1 氧电极表面的基元反应

Table 1 Elementary reactions on the surface of oxygen electrode

Steps (PCFCs)	Elementary reactions (PCFCs)	Steps (PCECs)	Elementary reactions (PCECs)
Oxygen adsorption	$O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ad)}$	Water adsorption	$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{ad}$
Oxygen dissociation	$O_{2(ad)} \rightarrow 2O_{ad}$	Water dissociation	$H_2O_{ad} \rightarrow OH_{ad}^- + H_{ad}^+$
Charge transfer	$O_{ad} + e^- \rightarrow O_{ad}^-$ $O_{ad}^- + e^- \rightarrow O_{ad}^{2-}$	Charge transfer	$O_{ad}^{2-} - e^- \rightarrow O_{ad}^-$ $O_{ad}^- - e^- \rightarrow O_{ad}$
Oxygen transfer	$O_{ad}^{2-} \rightarrow O_{TPB}^{2-}$	Water formation	$2O_{ad} \rightarrow O_{2ad}$
Proton transfer	$H_c^+ \rightarrow H_{TPB}^+$ $H_{TPB}^+ + O_{TPB}^{2-} \rightarrow OH_{TPB}^-$	Oxygen exhaust	$O_{2ad} \rightarrow O_{2(g)}$
Water formation	$OH_{TPB}^- + H_{TPB}^+ \rightarrow H_2O_{TPB}$	Proton transfer	$H_{ad}^+ \rightarrow H_{TPB}^+$ $H_{TPB}^+ \rightarrow H_c^+$
Water exhaust	$H_2O_{TPB} \rightarrow H_2O_{(g)}$		

为了确保 PCCs 高效和稳定地运行,降低氧电极极化电阻(R_p)和保持良好的长期稳定性是基本要求。氧电极需要具有以下性质:

- 1) 在工作温度及气氛中可以保持结构、化学稳定性;
- 2) 在烧结温度以及电池运行温度下与电池其他组分具有良好的化学相容性;
- 3) 在电池运行温度下(400~650 °C)具有较高的 ORR/OER 催化活性;

- 4) 有足够的孔隙率利于气体传输;
- 5) 在工作条件下有足够的电子电导、 O^{2-} 和 H^+ 离子电导。
- 6) 室温到制备温度范围内,热膨胀系数与电解质相匹配。

2 氧电极材料设计研究进展

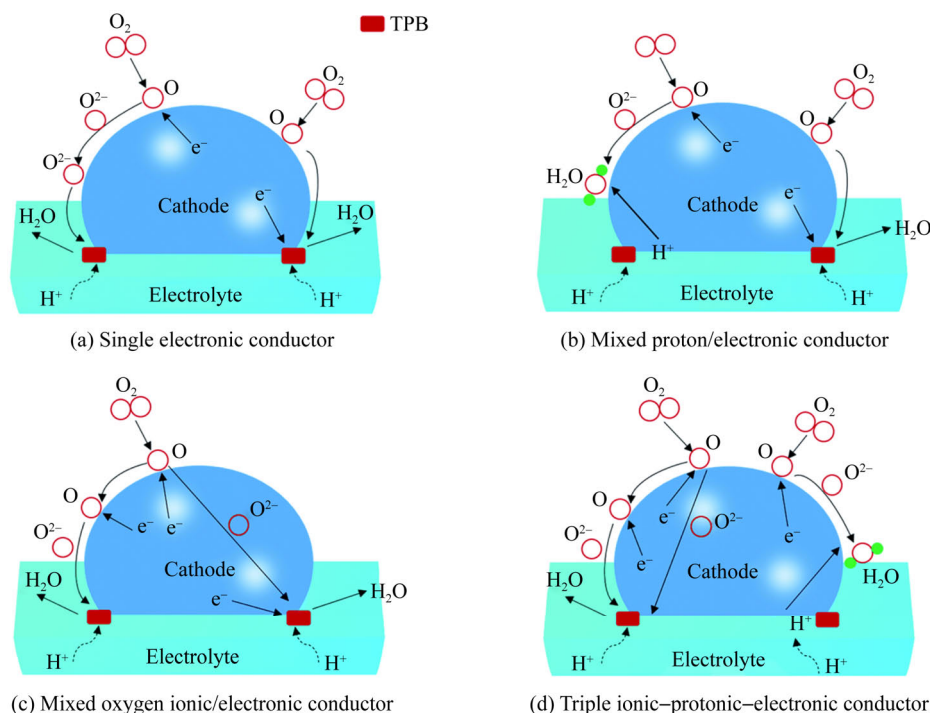
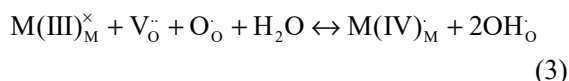
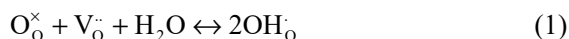
在 PCCs 的早期发展中,沿用了 SOCs 中的氧电极材料。然而,大多数传统的 SOCs 氧电极材料

在中低温下的质子导电性和离子/电子导电性较差, 如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)^[6]、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)^[7]。如上节所述, PCCs 氧电极材料不仅需要能传导 O^{2-} 和 e^- , 还需要具有传导 H^+ 的能力。因此要提高 PCCs 性能, 需采用具有 $\text{O}^{2-}/\text{H}^+/\text{e}^-$ 电导率的单相氧电极或由混合离子/电子导体和质子导体(电解质材料)形成的复相氧电极。

2.1 单相氧电极

单相氧电极包括纯电子导体氧电极、混合氧离子/电子导体氧电极、混合质子/电子导体氧电极和氧离子/质子/电子三重导电氧电极, 图 2 为不同

类型的单相氧电极上发生的反应。其中三重导电氧化物可以同时传导电子空穴(或电子)、氧离子和质子 3 种载流子, 扩展了氧电极的 TPB, 可以极大地提高电化学性能, 实现功能多样化。钙钛矿氧化物产生质子的反应机制有 3 种可能, 如下式所示:



TPB is triple phase boundary.

图 2 不同类型氧电极反应机理图^[8]
Fig. 2 Oxygen electrode reaction mechanism^[8]

多数的三重导电材料为钙钛矿结构, 可分为单钙钛矿、双钙钛矿、Ruddlesden-Popper (R-P)型钙钛矿等。单钙钛矿型氧化物(ABO_3)是 PCCs 领域研究最为深入的氧电极材料, 如 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY)是由 3d 过渡金属 Co、Fe 重掺杂质子电解质材料 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 衍生而来的一种典型的具有三重导电性能的钙钛矿氧化物, 具有较高的 O^{2-} 和 e^- 导电性^[9]。双钙钛矿具有高的混合离子和电子电导及快速的氧表面交换动力学等特性^[10]。典型的双钙钛矿材料有 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[11]、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ^[12]、 $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (NBSCF)^[13] 和 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)^[14]等。R-P 型钙钛

矿 $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ 具有更高的氧交换动力学, 可实现快速离子传导, 也受到了广泛关注^[15]。值得注意的是, 具有高构型熵的钙钛矿类氧电极材料由于其组成的灵活性、结构的稳定性和各种元素组分之间的协同作用, 也成为了近年来的研究热点^[16-17]。

改善氧电极的活性可极大地提高 PCCs 的电化学性能。材料本征特性(扩散系数和表面交换常数)和微观结构(电催化活性面积)是影响氧电极电化学性能的 2 个关键因素。通过设计、开发新材料或优化成分可以改善材料本征特性以提高氧电极性能, 有效的设计策略包括元素掺杂(A/B/O 位掺杂), 构建 A、B 位缺陷等。钙钛矿结构的 A、B 位及阴离

子掺杂为材料改性提供了极大的灵活性。A/B/O 位掺杂、缺位可以增加氧空位浓度、改善晶格几何形状、改变阳离子的电负性, 这些都可以提升材料的电导率和质子的吸附, 进而提升电池的电化学性能, 因此常用来对氧电极材料进行改性研究。当 A、B 位的阳离子或 O 位的阴离子被其他具有不同价态和电负性的离子部分取代时, 根据所使用的掺杂离子种类, 钙钛矿的局部化学成分和晶格结构会发生不同程度的变化^[18-19]。钙钛矿结构中的 A 位主要是确保大的晶格体积和防止晶格扭曲, 因此掺杂半径大的 A 位元素有利于离子传输。例如 $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCN) 的 A 位掺杂 K^+ 可以提高材料的质子吸附和迁移能力, 以 $\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (KSCN) 为氧电极的燃料电池在 700 °C 时的峰值功率密度为 $967 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比 SCN 的燃料电池高出约 54.1%^[20]。A 位缺陷可以增加氧空位浓度, 进而增加质子吸收[式(1)]和氧离子电导, 也常用来提升材料的性能^[21-22], 采用 $\text{Ba}_{0.875}\text{Fe}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_{3-\delta}$ 氧电极的电池在 700 °C 时具有 $2.04 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的优异性能^[23]。B 位的受主掺杂可以增加氧原子周围的电子云密度, 进而有利于质子吸收, 例如 Zn 元素在钙钛矿的 B 位掺杂^[24]。O 位掺杂比较复杂, 低价态和高电负性的元素取代 O 可以促进氧离子和质子的迁移速率, 然而, 阴离子掺杂后也会降低电子电导率和载流子的浓度^[25]。

2.2 复相氧电极

复相氧电极为纯电子导体、混合电子/质子导体、混合电子/氧离子导体、氧离子/质子/电子三重导体以及纯质子导体中 2 种或 2 种以上的复合电极。不同功能的氧电极复合, 在纳米尺度上具有协同效应和强相互作用, 因此受到越来越多的关注。与单相氧电极相比, 复相氧电极不但可改善氧电极与电解质的热匹配问题^[26], 还可增强对 CO_2 和 H_2O 的化学稳定性, 从而提高 PCCs 的长期稳定性。复相氧电极可通过机械混合、浸渍、自组装和溶出等方法制备, 相比于机械混合, 后 3 种制备方法可以得到纳米级复合氧电极, 性能更加优异^[27]。

浸渍法是制备复合氧电极最常见的方法, 可以降低烧结温度, 避免阳离子相互扩散, 从而增强复合氧电极的活性和长期运行稳定性。然而, 相对复杂的制备过程在一定程度上限制了它的应用。Niu 等^[28]在传统 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF95) 氧电极上通过浸渍制备了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 共形薄膜和溶出 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 纳米颗粒组成的多相催化剂层, 显著提高了 LSCF95 氧电极的电催化活性和稳定性。600 °C

时, 浸渍催化剂可将 LSCF95 氧电极在空气中的极化电阻降低 25 倍(从 $1.09 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $0.043 \Omega\cdot\text{cm}^2$), 衰减率降低 2 个数量级(在含有体积分数为 30% H_2O 的加湿空气中, 从 $1.0\times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ 降至 $1.8\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$)。此外, 在 600 °C 条件下, 使用催化剂涂层 LSCF95 空气电极在燃料电池模式下的峰值功率密度高达 $1.04 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$; 在电解模式下, 1.3 V 和 30% H_2O 条件下的电流密度高达 $1.82 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可看出, 具有高表面氧交换速率、表面质子扩散速率的多相催化剂可大幅提高 LSCF95 空气电极的性能。

自组装法是指前驱体在煅烧过程中自组装成由两相或多相组成的纳米复合材料。与传统的复合氧电极相比, 原位自组装纳米复合氧电极在煅烧过程中会自发形成复合结构, 因此具有更高的化学稳定性。Song 等^[29]采用自组装方法开发了一种新型三导电 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Ce}_{0.24}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米复合材料, 由富 Co 相和富 Ce 相的材料组成, 作为 PCFCs 的氧电极, 在 650 °C 时的峰值功率密度(PPD)达到 $985 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Zhao 等^[30]通过自组装法合成了 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFC) 纳米复合材料, 由传导 O^{2-}/e^- 的含 Co、Fe 钙钛矿相和传导 H^+/e^- 的含 Ce 钙钛矿相组成。由于电化学活性位点显著增加, 作为 PCFCs 的氧电极时, 在 600 °C 时的峰值功率密度为 $0.237 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Zhou 等^[31]通过在传统的无钴钙钛矿 $\text{SrTi}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ 中引入具有高水合能力的第二相 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 形成独特的纳米复合电极, 可以在大气中低含水量的情况下实现高质子电导率。同时, 高水合能力的第二相 $\beta\text{-NaFeO}_2$ 还能在两相界面上形成额外的快速质子传输通道, 当水含量为 80% (体积分数) 时, 在 600 °C 条件下, 电池电压为 1.28 V, 极化电流可达 $1.42 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 基于 $\text{Na}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (NSTF0.3) 的燃料电池在 650 °C 的静态空气条件下, 峰值功率密度达到 $770 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在 $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流动空气条件下, 峰值功率密度升至 $1116 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

溶出是氧化物载体经过特殊处理后在表面析出纳米颗粒。与传统的制备方法相比, 溶出制备的纳米颗粒分散性更好, 尺寸更均匀, 且纳米颗粒锚定在材料表面, 可有效阻止颗粒团聚与长大。Kim 等^[32]通过水蒸气诱导方法, 在具有三重导电能力的钙钛矿氧化物表面上溶出分散良好的过渡金属纳米颗粒, 如在 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 表面析出 Ag 纳米颗粒, 以其作为电极材料的电池在 650 °C 时峰值功率密度为 $1.20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是利用 BCFZY 作氧电极的电池的 1.47 倍。Xu 等^[33]也发现在含水气

氛中 $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ 骨架析出的铈缺陷 $\text{PrBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2-x}\text{O}_{5+\delta}$ 纳米颗粒, 在燃料电池模式下达到了 $1.059 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度, 在电解池模式下 1.3 V ($3\% \text{ H}_2\text{O}$) 的电流密度为 $2.148 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

3 氧电极长期稳定性研究进展

PCCs 与 SOC 相比工作温度低, 有利于电池系统稳定运行。然而, 目前报道的 PCCs 稳定运行时间远低于 SOC, 衰减率大于 SOC^[34–35]。引起 PCCs 电化学性能发生衰减的因素包括氧电极稳定性差、界面剥离分层、界面元素相互扩散、以及外来杂质污染物等。例如多数氧电极材料含有的 Ba、Sr 元素, 容易在电极表面富集和偏析, 尤其是在含 H_2O 和含 CO_2 的气氛中, 表面的 Ba 和 Sr 元素容易反应生成 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaCO_3 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 SrCO_3 , 进而影响氧电极的稳定性。本节总结了氧电极的衰减原因及增强稳定性的策略。

3.1 氧电极和电解质表、界面稳定性

PCCs 氧电极含 O_2 、 H_2O 相关的电化学反应, 双重反应过程会导致水吸附/解离与 ORR/OER 活性位点之间形成竞争关系, 并且长期运行过程中氧电极与电解质容易发生分层, 因此氧电极–电解质的界面稳定性是 PCCs 发生衰减的主要因素。Choi 等^[36]在 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYb4411) 和 PBSCF 之间采用脉冲激光沉积法 (PLD) 沉积了一层薄而致密的 PBSCF 中间层, 以减小接触电阻, 这种燃料电池在 500°C 时的峰值功率密度超过 $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Le 等^[37]发现通过在 BCFZY 氧电极和 BZCYb4411 电解质中间添加 GDC 层, 可以提高 PCFCs 的氧电极–电解质界面的 ORR 活性和氧离子的传输, GDC 层的嵌入加强了氧电极和电解质的结合, 降低了欧姆电阻, 增强了稳定性, 同时还证明了添加 GDC 中间层后, 在 550°C 和 50% 蒸汽条件下, PCECs 的降解率从 $36\% \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ 降至 $1\% \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[38]。Yang 等^[39]在 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYb) 电解质和 PBSCF 电极之间添加 PBSCF/BZCYb 复合功能层, 减轻了层间的热应力, 提升了电池的稳定性, 该电池在 450°C 时的峰值功率提高了约 20% , 达 $348 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且经过 100 h 的测量, 发现具有复合功能层的电池衰减率为 1.7% , 而没有复合功能层的电池功率下降了 2.8% 。Bian 等^[40]采用酸对半电池电解质表面进行处理, 从而使氧电极和电解质之间紧密结合, 在 600°C 、 1.4 V 的恒定应用电压下, 经过 10 min 酸处理的 PCECs 具有较高的电解电流密度, 约为

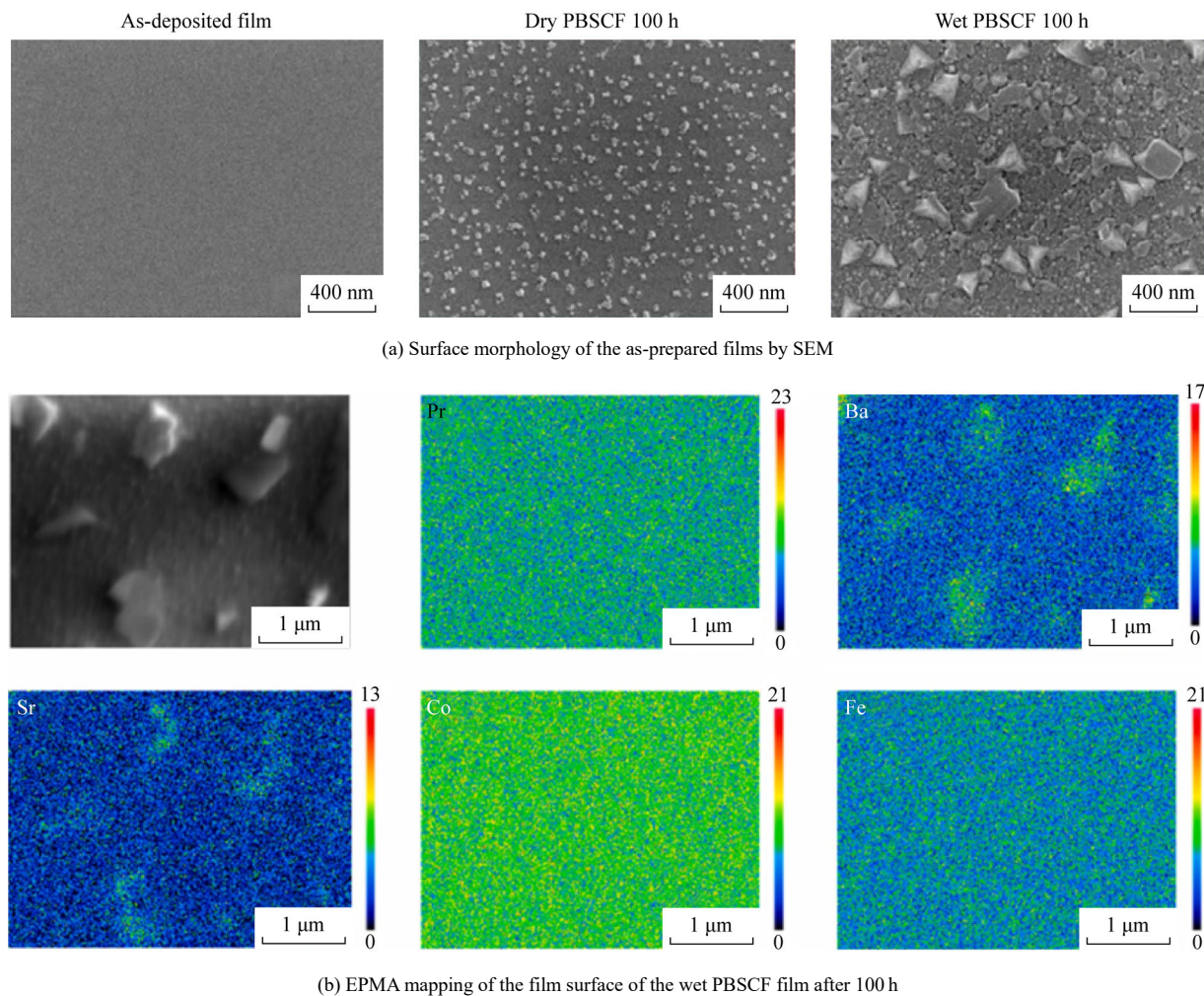
$-3.24 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并且在连续运行 200 h 后保持稳定, $0\sim 100 \text{ h}$ 内电解电流衰减率为 0.94% , $100\sim 200 \text{ h}$ 内衰减率为 0.05% 。相比之下, 未经处理的电池不仅初始电解电流密度较小 ($-1.35 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 而且降解速度较快 ($0\sim 100 \text{ h}$ 衰减 10.2% , $100\sim 200 \text{ h}$ 衰减 5.9%), 因此增强氧电极和电解质的界面结合可以提高电池的电化学性能和稳定性。

热循环稳定性也是影响电极和电解质界面稳定性的一个重要因素, 大多数的钙钛矿型氧电极材料都具有较高的热膨胀系数 ($20\sim 25\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 远高于常用电解质材料的热膨胀系数 (约 $10\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。热膨胀系数不匹配导致电池在重复启停过程中电解质和电极之间开裂与剥离, 仍然是 PCCs 商业化进程中的一个关键挑战。Zhang 等^[41]报道了一种通过 $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (SNC) 氧电极与负热膨胀材料 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 复合来实现氧电极和其他电池组件之间完全热机械兼容的方法, 这种复合材料既具有高活性, 又具有出色的稳定性, 复合氧电极在 600°C 下进行的 200 h 测试期间具有显著的稳定性, 而 SNC 电极则表现出相当严重的性能退化。经过 40 个热循环后, 复合电极的 R_p 值仅从 $0.075 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 $0.081 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (增加 8%), 而 SNC 电极的 R_p 值从 $0.095 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 $0.13 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (增加 36%)。

3.2 高湿氛围中稳定性

PCFCs 在氧电极侧生成水, PCECs 需要在氧电极侧通入水, 因此 PCCs 氧电极在高湿度条件下的化学稳定性是研究重点。多数氧电极为了具有良好的质子导电性能, 钙钛矿 A 位元素多选取离子半径较大的 Ba、Sr 等, 但是其高湿氛围中稳定性较差。

Choi 等^[42]研究了 PBSCF 在干空气和湿空气条件下的稳定性, 650°C 保温 100 h 后, PBSCF 表面均有物质析出。图 3a 可见, 在 4% 湿度条件下, PBSCF 电极表面被析出的团簇覆盖。图 3b 显示这些团簇为含 Ba 和 Sr 的物质。由此可见, 水会促进 Ba 和 Sr 元素偏析。Pan 等^[43]通过对 PBSCF-BZCYb1711 复合电极在不同水含量中的稳定性测试表明在水含量高于 30% 时, 电极性能急速衰减, 这是由于 PBSCF 的团聚和 Ba 及 Sr 的偏析所致。同样, Bausá 等^[44]研究发现 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 在 $75\% \text{ H}_2\text{O}$ –Air 中 700°C 热处理 72 h 后会发生分解, 不适合作为 PCECs 的氧电极材料。Duan 等^[45]根据 EIS 测量结果, 将 PCECs 在 10% 蒸汽连续运行 1200 h 下的衰减归因于 BCFZY 氧电极在高温高湿条件下的轻微相位不稳定, 并且当蒸汽浓度增加到 78% 时,

图 3 PBSCF 薄膜在干空气和湿空气中的 SEM 及 EPMA 照片^[42]Fig. 3 Structural characterization of PBSCF film in dry and wet air by SEM and EPMA^[42]

电池衰减更加严重。通过 DFT 计算和原子力显微镜表征, Sharma 等^[46]证明了在 $(\text{La}, \text{A})\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba)体系中, 水会促进 A 位阳离子偏析。

用酸度较高的元素(如镧系元素)部分取代碱土元素是一种提高钙钛矿结构氧化物在潮湿环境中稳定性的有效手段。最近, Vøllestad 等^[47]研究了混合电子和质子导体($\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$, BGLC)在高蒸汽压力下的化学稳定性, 发现当 $x=0.5$ 、温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, BGLC 在 1.5 bar 蒸汽中保持 72 h 的化学稳定性, 适合作为 PCECs 的氧电极材料。Shin 等^[48]开发了一种层状钙钛矿氧电极材料 $\text{Y}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{BaCo}_{3.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_{7+\delta}$, 热膨胀系数为 $8.41\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (室温– $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), 与 BZCYYb1711 接近, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在放电和电解($20\%\text{ H}_2\text{O}$)循环模式下稳定运行 $1\ 000\text{ h}$ 。He^[49]等开发了高熵氧电极 $\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (PBSLCC), 高熵氧电极有效抑制了 Sr 偏析, 提高了材料的稳定性, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 电解模式下 PBSLCC 氧

电极在 $30\%\text{ H}_2\text{O}$ 和 $3\%\text{ H}_2\text{O}$ 稳定测试 500 h 。

除部分替代碱土元素外, 另一种可行的方法是开发无碱土元素的氧电极材料。研究发现, $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln 为 La 和 Pr)^[50]作为 PCECs 的氧电极材料, 在 $20\%\text{ H}_2\text{O}$ –Air ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$)中保持稳定的晶体结构, 测试超过 100 h 。Danilov 等^[51]研究了另一种 R–P 结构氧化物($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$, NBN)作为 PCECs 的氧电极材料。NBN 在高湿环境中表现出良好的化学稳定性和电化学性能耐久性(无过电位升高)。 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO)^[52]是一种具有 R–P 结构和催化活性良好的 PCECs 氧电极材料。高温处理后, 由于少量的 Ba 从电解质材料 $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)通过界面向 PNO 扩散, 促使 PNO 的结构由正交向四方转变, 有趣的是, 这种晶体结构的变化有利于电化学性能的提升。在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 含 60% 水的空气中, 测试超过 400 h , PNO 电导率变化不大。Tang 等^[53]调节 $\text{PrNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 中 Ni/Co 的比例, 通过同位素等

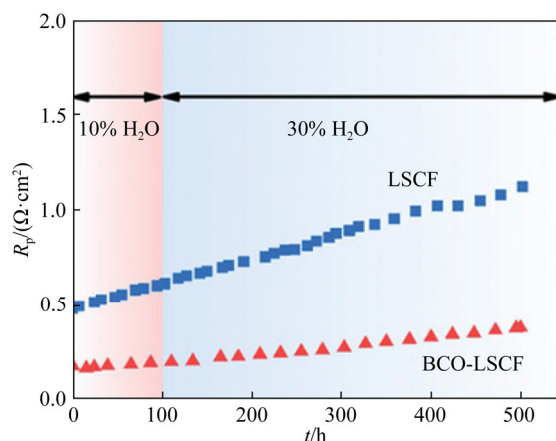
表征证明了 $\text{PrNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PNC73) 具有良好的质子传导能力, 且在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50% 水含量的氧气气氛下, 对称电极在极化电流密度 $-100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, PNC73 氧电极的极化阻抗在 500 h 内无明显增加。

通过浸渍以及自组装等方法制备复合氧电极也可提高氧电极材料在高湿空气中的稳定性。Zhou 等^[54]在 LSCF 氧电极上浸渍 BaCoO_3 (BCO) 纳米颗粒, 分别在 10%、30% 的 H_2O 中于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测量 500 h, R_p 的增加速率从空白 LSCF 电极的 1.3×10^{-3} 降至 BCO 修饰的 LSCF 的 $4.1\times 10^{-4}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$ (图 4a)。另又通过在 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{5+\delta}$ (PBCC) 氧电极表面析出 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 纳米颗粒^[34], 更进一步提升了材料在高水含量下的稳定性(图 4b), $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下电池循环电流为 $\pm 1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (每个循环为 36 h) 时, 所有电极在含有 20% H_2O 的空气中暴露 114 h 后 R_p 值变化不大。当 H_2O 含量增加到 30% 时, PBSCF 和 NBSCF 电极的 R_p 值显著增加, 而 PBCC 电极在整个测试过程中相对稳定。PBSCF 和 NBSCF 电极的衰减是由于在高湿气氛中 H_2O 加剧了 Ba、Sr 元素的偏析。Liang 等^[55]在 BCFZY 的 B 位掺杂 Ni, 并通过自组装的方法在氧电极表面形成 NiO 颗粒, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下 30% H_2O 含量时, $\text{Ba}_{0.95}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZYN) 电极具有更好的长期工作稳定性, R_p 平均衰减率为 $0.004\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 远低于 BCFZY 电极 ($0.019\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$), 这表明 BCFZYN 电极具有更好的耐高湿性能(图 4c)。

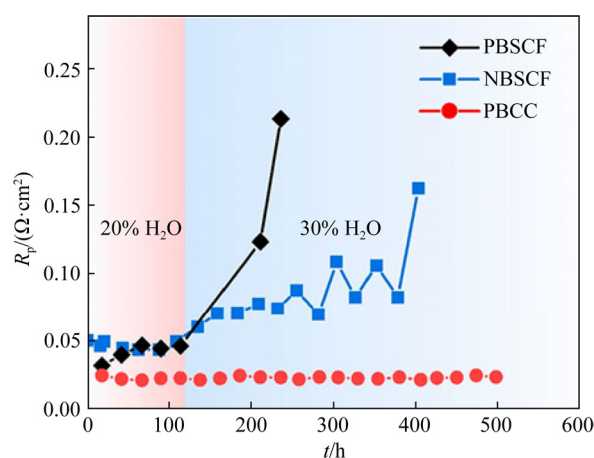
3.3 二氧化碳气氛下的稳定性

在寻找高性能 PCFCs 氧电极材料的过程中, 较高的材料碱性是提高质子传导性和浓度的首选, 如 Sr 和 Ba, 因为碱土元素具有有利于 A 位点的离子半径和价态。然而, 大多数含碱土(Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等)的材料, 其基本性质使它们在热力学上有利于与酸性气体($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$)反应, 从而导致性能衰减。PCCs 在运行中会在氧电极侧通入空气或者含水的空气, 空气中含有少量的 CO_2 (约为 0.04%), 氧电极 A 位的碱土阳离子(Ba^{2+} 、 Sr^{2+})会与 CO_2 反应生成碳酸盐, 覆盖活性位点并降低材料的 ORR、OER 活性。PCCs 氧电极材料在含有酸性气体(CO_2)的潮湿空气中的化学稳定性研究十分必要。

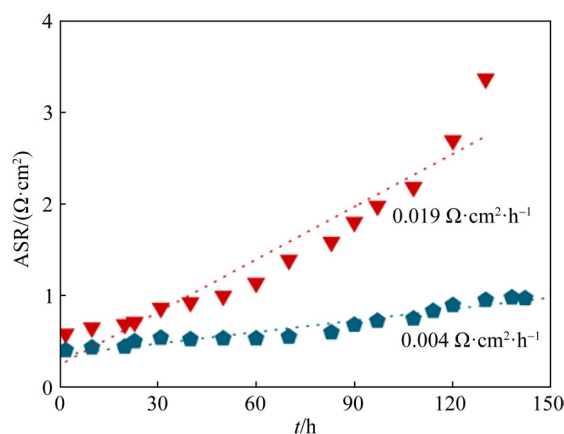
LSCF 是一种被广泛研究的 SOFC 电极材料, 已被应用于 PCCs 的氧电极。然而, 在 O_2-CO_2 (2.83%)– H_2O (2.64%) 中, LSCF 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时发生严重降解, 这是由于表面形成 SrCO_3 阻碍了氧的活化和氧的表面扩散^[56]。Duan 等^[57]研究了 BCFZY 抗 CO_2



(a) Bare LSCF and BCO-LSCF electrodes measured in humidified air at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ under open-circuit conditions^[54]



(b) Stability of PBSCF, NBSCF, and PBCC electrodes exposed to air with 20%–30% H_2O at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ when a current density of $\pm 1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ was drawn from the cell^[34]



(c) BCFZYN and BCFZY electrodes under 30% H_2O -air at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[55]

R_p is polarization resistance. ASR is area specific resistance.

图 4 氧电极材料在含水气氛中的稳定性
Fig. 4 Stability of oxygen electrode in wet air

的性能。发现在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、放电电流密度为 $1.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 从高纯空气切换到含 5% CO_2 的气氛时, 由于 CO_2 和 O_2 竞争吸附, 电池电压从 0.65 V 降至 0.58 V ,

再次切换至高纯空气后, 电压恢复正常, 经过 7 次循环, 电压依然恢复正常。然而 BCFZY 粉体在 5% 的 CO_2 氛围中进行原位 XRD 测试时, XRD 谱在 23.9° 出现 BaCO_3 衍射峰, 2 h 后换成高纯空气, 仍然存在 BaCO_3 衍射峰, 证明材料与 CO_2 发生反应生成 BaCO_3 , 并且过程不可逆。

通过在 A 位或者 B 位进行元素掺杂可以提升氧电极的抗 CO_2 性能。Wei 等^[58]通过 La 掺杂 $\text{BaFe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 提升材料的抗 H_2O 和 CO_2 性能, $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BLFZY) 在 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/$ 3% CO_2 气氛中 600 $^\circ\text{C}$ 保温 100 h, 通过 XRD 表征并没有杂相生成, 并且 CO_2 -TPD 表明 BLFZY 具有良好的抗 CO_2 性能。Lv 等^[59]发现采用 Zr 和 Y 共掺杂的 $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 有利于提升材料的抗 CO_2 性能, 材料在 3% 的 H_2O 和 5% 的 CO_2 共同存在的气氛中, 分别在 600、650、700 $^\circ\text{C}$ 保温 24 h, 然后进行 XRD 表征, 并未发现 SrCO_3 的衍射峰。并且电池在 700 $^\circ\text{C}$, 含 1% 的 CO_2 空气中, 稳定测试 5 h。

与抗高湿稳定性相似, 选择无碱土元素的材料同样可以提升其抗 CO_2 性能。 $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (PNC) 具有良好的抗 H_2O 和 CO_2 毒化性能, 在 3% H_2O 和 5% CO_2 的空气气氛下, 450 $^\circ\text{C}$ 保温 46 h, XRD 衍射谱没有出现杂峰。分别采用 BZCYYb4411 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 作为电解质制备对称电池测试时, 在 3% H_2O 和 5% CO_2 的空气气氛下, PNC|GDC|PNC 极化阻抗 R_p 变化不大, PNC|BZCYYb4411|PNC 极化阻抗 R_p 增加, 可能是由于 CO_2 吸附在 BZCYYb4411 电解质表面, 抑制了 TPB 处 ORR 反应^[60]。Xu 等^[61]制备了无碱土金属的 $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{0.6}\text{O}_4$ 尖晶石材料, 粉体在 600 $^\circ\text{C}$ 、10% 的 CO_2 中保温 10 h, 原位 XRD 分析没有出现杂峰, 表明具有良好的抗 CO_2 性能。因此开发高活性的无碱土元素的钙钛矿材料, 不失为耐高湿和抗 CO_2 氧电极材料的良好选择。

3.4 其它毒化气氛下的稳定性

除了气体中含有的 H_2O 和 CO_2 以外, 影响氧电极材料稳定性的另一个潜在因素是电池系统中产生的污染物质, 如 Cr、Si 等。PCCs 在实际操作条件下, 系统中连接体(如 SUS 430 和 Crofer 22 APU 不锈钢)的铬氧化生成气态 Cr 物质。在 600~1 000 $^\circ\text{C}$ 温度范围内, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 是加湿空气最主要的气体成分, CrO_3 在干燥空气和温度升高时占优势^[62]。六价气态铬在冷却或热循环过程中, 由于电化学还原和热还原, 在 TPB 活性位点还原成固态 Cr_2O_3 并沉积, 该

过程降低了电极活性和 ORR、OER 反应, 从而降低了电化学活性^[63]。如上所述, 因为 PCCs 电解质的载流子为 H^+ , 水将在氧电极侧生成或者添加, PCCs 氧电极侧湿度过高会加剧 Cr 的蒸发, 且水会促进氧电极元素偏析, 导致 Cr 中毒更加严重。因此, 随着 PCCs 系统的发展, 氧电极抗毒化问题应引起重视。

前期对氧电极抗 Cr 毒化的研究较多, 也取得许多可喜的成果^[64-66], 但主要是针对氧离子型 SOC 的氧电极材料。目前, 对 PCCs 氧电极 Cr 中毒的研究相对不足。Li 等^[67]发现以 SUS 430 作为铬源, 在空气气氛下 750 $^\circ\text{C}$ 保温 20 h, PBSCF 氧电极电化学性能出现了严重的衰减, 极化阻抗从 $0.76 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $2.58 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 并且在 PBSCF 氧电极表面发现了 BaCrO_4 沉积。相比之下, 浸渍 $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ (LN) 的 PBSCF 氧电极对 Cr 表现出良好的耐受性。Zhang 等^[68]研究了 PBSCF 氧电极在湿空气中的铬中毒, 通过将 $\text{Pr}_{0.9}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 浸渍在 PBSCF 电极上可提升其抗 Cr 中毒能力, 并且提升了电极的催化活性。PCCs 氧电极侧的高水蒸气含量、高氧分压气氛会急剧增加 Cr 对氧电极催化活性的影响, 同时形成的 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 也可能会沉积在电解质与氧电极界面而更进一步影响界面处的质子传导及 ORR 或 OER 反应。

4 结论与展望

PCCs 是可再生能源转化存储的关键技术, 氧电极是 PCCs 的关键组成部分, 其性能衰减将极大地增加电池的极化电阻, 引起电池性能下降, 因此提高氧电极材料的稳定性有助于电池的稳定运行。本文综述了氧电极界面反应及机理、氧电极材料和氧电极的稳定性研究进展, 当前研究主要集中在氧电极材料对电池电化学性能的提升上, 稳定性以及衰减机理研究仍有待进一步深入, 包括如下方面:

- 1) 氧电极组分与性能之间的关系、在高湿度下微观结构的演化和形貌的变化对电化学性能的影响, 以及对应的衰减机理;
- 2) 氧电极材料在实际运行工况下的热循环稳定性、界面稳定性, 以及稳定氧电极与电解质-表、界面的调控机制;
- 3) PCCs 氧电极在高湿气氛中被系统挥发的 Cr、Si 等毒化的机制, 以及对应的抗毒化策略;
- 4) 目前尚无大面积 PCCs 电堆报道, 同时欠缺面向实际应用的氧电极的相关研究。为了进一步满足商业化应用, 研究大面积电池在运行工况条件下的稳定性十分必要。

参考文献:

- [1] 王绍荣, 肖钢, 叶晓峰. 固体氧化物燃料电池: 吃粗粮的大力士[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2013.
- [2] LIU F, DING D, DUAN C C. Protonic ceramic electrochemical cells for synthesizing sustainable chemicals and fuels[J]. Adv Sci, 2023, 10(8): e2206478.
- [3] 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.
- [4] FABBRI E, MAGRASÓ A, PERGOLES D. Low-temperature solid-oxide fuel cells based on proton-conducting electrolytes[J]. MRS Bull, 2014, 39(9): 792–797.
- [5] 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.
- [6] LIM D K, IM H N, SINGH B, et al. Investigations on electrochemical performance of a proton-conducting ceramic-electrolyte fuel cell with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Cathode[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(6): F547–F554.
- [7] SUN S C, CHENG Z. Electrochemical behaviors for Ag, LSCF and BSCF as oxygen electrodes for proton conducting IT-SOFC[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(10): F3104–F3113.
- [8] HOU J, MIAO L N, HUI J N, et al. A novel *in situ* diffusion strategy to fabricate high performance cathodes for low temperature proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(22): 10411–10420.
- [9] 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.
- [10] XU X M, ZHONG Y J, SHAO Z P. Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo(electro)catalysis[J]. Trends Chem, 2019, 1(4): 410–424.
- [11] WACHOWSKI S L, SZPUNAR I, SØRBY M H, et al. Structure and water uptake in $\text{BaLnCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy}$)[J]. Acta Mater, 2020, 199: 297–310.
- [12] LIU B, JIA L C, CHI B, et al. A novel $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\sigma}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_3$ composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Compos Part B Eng, 2020, 191: 107936.
- [13] KIM J, SENGODAN S, KWON G, et al. Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. ChemSusChem, 2014, 7(10): 2811–2815.
- [14] 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.
- [15] DING P P, LI W L, ZHAO H W, et al. Review on Ruddlesden-Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells[J]. J Phys Mater, 2021, 4(2): 022002.
- [16] XU X M, SHAO Z P, JIANG S P. High-entropy materials for water electrolysis[J]. Energy Tech, 2022, 10(11): 2200573.
- [17] 凌意瀚, 韩绪, 杨洋, 等. 高熵稳定双钙钛矿阴极材料 $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ 的制备及性能优化[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 219–225.
LING Y H, HAN X, YANG Y, et al. Stable High-Entropy Double Perovskite Cathode $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 219–225.
- [18] PAPAC M, STEVANOVIĆ V, ZAKUTAYEV A, et al. Triple ionic-electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices[J]. Nat Mater, 2021, 20(3): 301–313.
- [19] 金芳军, 凌意瀚. 钙离子掺杂层状双钙钛矿作为固体氧化燃料电池阴极的性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51: 1773–1782.
JIN F J, LING Y H. Performance of calcium doping in layered double perovskite as cathode material for solid oxide fuel cells[J]. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1773–1782.
- [20] ZHU K, YANG Y, HUAN D M, et al. Theoretical and experimental investigations on K-doped $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a promising cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. ChemSusChem, 2021, 14(18): 3876–3886.
- [21] WANG Z, LV P F, YANG L, et al. $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cobalt-free perovskite as a triple-conducting cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 18216–18223.
- [22] JING J M, LEI Z, WU Z, et al. $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as efficient cathode electrocatalysts for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(14): 6566–6573.
- [23] WANG Z, WANG Y H, WANG J, et al. Rational design of perovskite ferrites as high-performance proton-conducting fuel cell cathodes[J]. Nat Catal, 2022, 5: 777–787.
- [24] 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.
- [25] ZHANG Z B, ZHU Y L, ZHONG Y J, et al. Anion doping: A new strategy for developing high-performance perovskite-type cathode materials of solid oxide fuel cells[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(17): 1700242.
- [26] WANG H R, LEI Z, JING J M, et al. Evaluation of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxygen electrode combined with negative expansion material for reversible solid oxide cells[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(10): 4259–4265.
- [27] YI Y N, RAN R, WANG W, et al. Perovskite-based nanocomposites as high-performance air electrodes for protonic ceramic cells[J]. Curr Opin Green Sustain Chem, 2022, 38: 100711.
- [28] NIU Y H, ZHOU Y C, ZHANG W L, et al. Highly active and durable air electrodes for reversible protonic ceramic electrochemical cells enabled by an efficient bifunctional catalyst[J]. Adv Energy Mater, 2022, 12(12): 2103783.
- [29] 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.
- [30] ZHAO Z Y, CUI J, ZOU M D, et al. Novel twin-perovskite nanocomposite of Ba-Ce-Fe-Co-O as a promising triple conducting cathode material for protonic ceramic fuel cells[J]. J Power Sources, 2022, 450: 866–875.
- [31] ZHOU C, WANG X X, LIU D L, et al. New strategy for boosting cathodic performance of protonic ceramic fuel cells through incorporating a superior hydronation second phase[J]. Energy Environ Materials, 2023: 12660.
- [32] KIM J H, HONG J, LIM D K, et al. Water as a hole-predatory instrument to create metal nanoparticles on triple-conducting oxides[J]. Energy Environ Sci, 2022, 15(3): 1097–1105.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] SCHEFOLD J, BRISSE A, POEPKE H. 23 000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell[J]. Int J Hydrog Energy,

- 2017, 42(19): 13415–13426.
- [36] 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: 202–210.
- [37] LE L Q, HERNANDEZ C H, RODRIGUEZ M H, et al. Proton-conducting ceramic fuel cells: Scale up and stack integration[J]. *J Power Sources*, 2021, 482: 228868.
- [38] LE L Q, MEISEL C, HERNANDEZ C H, et al. Performance degradation in proton-conducting ceramic fuel cell and electrolyzer stacks[J]. *J Power Sources*, 2022, 537: 231356.
- [39] YANG S J, CHANG W, JEONG H J, et al. High-performance protonic ceramic fuel cells with electrode-electrolyte composite cathode functional layers[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(5): 6553–6561.
- [40] 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.
- [41] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D Q, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes[J]. *Nature*, 2021, 591(7849): 246–251.
- [42] CHOI M, KIM S J, LEE W. Effects of water atmosphere on chemical degradation of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ electrodes[J]. *Ceram Int*, 2020, 47(6): 7790–7797.
- [43] PAN J X, YE Y J, ZHOU M Z, et al. Revealing the impact of steam concentration on the activity and stability of double-perovskite air electrodes for proton-conducting electrolysis cells[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(19): 12253–12260.
- [44] BAUSÁ N, SOLÍS C, STRANDBAKKE R, et al. Development of composite steam electrodes for electrolyzers based on Barium zirconate[J]. *Solid State Ion*, 2017, 306: 62–68.
- [45] 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: 230–240.
- [46] SHARMA V, MAHAPATRA M K, KRISHNAN S, et al. Effects of moisture on $(\text{La}, \text{A})\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) solid oxide fuel cell cathodes: A first-principles and experimental study[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(15): 5605–5615.
- [47] VØLLESTAD E, STRANDBAKKE R, TARACH M, et al. Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(7): 752–759.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] YANG S J, WEN Y B, ZHANG J C, et al. Electrochemical performance and stability of cobalt-free $\text{Ln}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{NiO}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}$ and Pr) air electrodes for proton-conducting reversible solid oxide cells[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 267: 269–277.
- [51] DANILOV N, LYAGAEVA J, VDOVIN G, et al. Electricity/hydrogen conversion by the means of a protonic ceramic electrolysis cell with $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based oxygen electrode[J]. *Energy Convers Manag*, 2018, 172: 129–137.
- [52] LI W Y, GUAN B, MA L, et al. High performing triple-conductive $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ anode for proton-conducting steam solid oxide electrolysis cell[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(37): 18057–18066.
- [53] TANG W, DING H P, BIAN W J, et al. An unbalanced battle in excellence: Revealing effect of Ni/co occupancy on water splitting and oxygen reduction reactions in triple-conducting oxides for protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Small*, 2022, 18(30): e2201953.
- [54] 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.
- [55] LIANG M Z, WANG Y H, SONG Y F, et al. High-temperature water oxidation activity of a perovskite-based nanocomposite towards application as air electrode in reversible protonic ceramic cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 331: 122682.
- [56] ZHAO Z, LIU L, ZHANG X M, et al. High- and low- temperature behaviors of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode operating under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -containing atmosphere[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(35): 15361–15370.
- [57] DUAN C C, HOOK D, CHEN Y C, et al. Zr and Y Co-doped perovskite as a stable, high performance cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(1): 176–182.
- [58] WEI Z L, LI Z B, WANG Z H, et al. A free-cobalt Barium ferrite cathode with improved resistance against CO_2 and water vapor for protonic ceramic fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(27): 13490–13501.
- [59] LV X Q, CHEN H L, ZHOU W, et al. $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$: A new CO_2 tolerant cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Renew Energy*, 2022, 185: 8–16.
- [60] SOZAL M S I, TANG W, DAS S, et al. Electrical, thermal, and H_2O and CO_2 poisoning behaviors of $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ electrode for intermediate temperature protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(51): 21817–21827.
- [61] XU Y S, XU X, BI L. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(5): 794–804.
- [62] HILPERT K, DAS D, MILLER M, et al. Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(11): 3642–3647.
- [63] CHEN K F, AI N, O'DONNELL K M, et al. Highly chromium contaminant tolerant BaO infiltrated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(7): 4870–4874.
- [64] ZHEN Y D, TOK A I Y, JIANG S P, et al. $\text{La}(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}_3$ as a cathode material with high tolerance to chromium poisoning for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 170(1): 61–66.
- [65] HORITA T. Chromium poisoning for prolonged lifetime of electrodes in solid oxide fuel cells-Review[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 7293–7306.
- [66] 付梦雨, 金英敏, 李栋, 等. 浸渍 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 对固体氧化物燃料电池 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极铬中毒影响的研究[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(1): 54–61.
- FU M Y, JIN Y M, LI D, et al. Effect of $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ Immersion on Chromium Poisoning Behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode of Solid Oxide Fuel Cells[J]. *J Ceram*, 2022, 43(1): 54–61.
- [67] LI J, LI J, YAN D, et al. Promoted Cr-poisoning tolerance of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -coated $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 270: 294–301.
- [68] ZHANG H, XU K, HE F, et al. Surface regulating of a double-perovskite electrode for protonic ceramic fuel cells to enhance oxygen reduction activity and contaminants poisoning tolerance[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(26): 2200761.

Research Progress on Materials Design and Stability of Oxygen Electrode in Proton Ceramic Cells

ZHANG Xiaoyu¹, MA Lili², WANG Rui², YANG Lei², LIU Kui¹, HUANG Zuzhi³, CHEN Ting¹, WANG Shaorong¹

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 2. CGN Wind Power Co., LTD, Beijing 100070, China; 3. Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330038, China)

Extended Abstract

Proton ceramic cells (PCCs) are widely investigated as devices for power generation, energy storage, and sustainable chemical synthesis because of their moderate operating temperature, high efficiency and great application prospects. Nevertheless, a main challenge for oxygen electrode of PCCs remains the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) at intermediate and lower temperatures as well as the insufficient stability of the oxygen electrode materials in the operating environment. Designing and developing high-performance and durable oxygen electrodes is thus crucial for promoting the industrial application of PCCs technology. This review discussed the relationships among composition, structure and electrochemical performance of oxygen electrode materials and summarized the factors that impact the stability of oxygen electrode. The stability of electrolyte and oxygen electrode interface under high steam condition, CO₂ atmosphere and Cr atmosphere was discussed. In addition, a future research in oxygen electrode stability was also proposed.

The elementary reactions at the oxygen electrode include oxygen adsorption and dissociation, charge/oxygen/proton transfer, as well as water formation and exhaust. It is considered that protons can play a critical role in the reaction process on the oxygen electrode in addition to electrons and oxygen ions based on the elementary reactions occurring on the oxygen electrode. Triple ion-electronic-protonic conducting (TIEC) materials can extend the triple-phase boundary (TPB) area to the entire surface of the oxygen electrode. Besides the basic requirements of high activity and electrochemical performance, the oxygen electrode also needs to have a sufficient porosity, a good stability, and a matched thermal expansion coefficient with the electrolyte.

Developing new materials or optimizing their compositions is a possible way to improve the intrinsic characteristics of materials. Effective design strategies include element doping (A/B/O-site doping) or the construction of A- and B-site defects. The A-site in the perovskite structure ensures a large lattice volume and prevents lattice distortion, and doping elements in the A-site with large radii is beneficial to ion transport. The acceptor doping on the B-site can increase the electron cloud density around the oxygen atoms, thereby facilitating proton absorption. Also, the oxygen-site doping is more complicated. The substitution of oxygen by elements with a lower valence state and a higher electronegativity can promote the migration rate of oxide ions and protons. However, electron conductivity and carrier concentration may decrease after anion doping. The realization of optimal TIEC in single-phase materials is a challenge. Composite electrodes with different functions exhibit synergistic effects and strong interactions at the nanoscale, thus garnering increasing attention. Composite oxygen electrode can improve the mismatched thermal mechanical issue between the oxygen electrode and the electrolyte, and enhance the chemical stability towards CO₂ and H₂O, thereby increasing the long-term stability of PCCs. Methods for preparing composite oxygen electrodes include mechanical mixing, impregnation, self-assembly, and dissolution. Among these methods, the last three can be used to fabricate nano-sized composite oxygen electrodes with a superior performance.

The stability of the oxygen electrode and the interface between the oxygen electrode and the electrolyte has a significant impact on the lifespan of the PCCs. The adhesion between the electrode and the electrolyte is strengthened *via* depositing an intermediate layer to enhance PCCs stability. Active material with a high coefficient of thermal expansion can be combined with a negative thermal expansion material to form a composite oxygen electrode, exhibiting a well-matched thermal expansion characteristic with the electrolyte, which is beneficial to the thermal cycling stability of the PCCs. In addition to interface stability between the electrode and electrolyte, the stability of the oxygen electrode material is also crucial. Most oxygen electrode materials contain Ba and Sr elements, which tend to enrich and segregate on the electrode surface, especially in atmospheres containing H₂O and CO₂. Water can promote element segregation, leading to the formation of secondary phases through reactions with impurities in air, which affects the catalytic activity of the electrode material. The stability of oxygen electrode materials can be significantly improved *via* doping, developing materials without alkali elements, and using composite oxygen electrodes. In addition, other pollutants (such as Cr, Si, B) may be generated in the stack, which also affects the stability. Furthermore, the oxygen electrode of PCCs is exposed to humidified air when operated in the electrolysis cell mode. However, there is a limited research on the poisoning of PCCs oxygen electrodes towards high steam and other elements (Cr, Si).

Summary and prospects PCCs is a key technology for renewable energy conversion and storage. The degradation of oxygen electrode greatly increases the polarization resistance of the cell and causes obviously declined performance. It is thus urgent to improve the stability of oxygen electrode materials. A further research can be conducted in the following fields, *i.e.*, the relationship between the composition and electrochemical performance of the oxygen electrode, the influence of microstructure evolution and morphology changes under a high humidity on electrochemical performance, and the corresponding degradation mechanisms; the thermal cycle stability and interface stability of oxygen electrode materials under actual operating conditions; the mechanism of the PCCs oxygen electrode poisoned by Cr and Si in a high humidified atmosphere, as well as corresponding detoxification strategies; and it is necessary for commercial application requirements to investigate the stability of large-area PCCs under typical operating conditions.

Keywords proton ceramic cells; oxygen electrode; materials design; electrochemical performance; stability