

高温质子陶瓷电化学合成氨关键材料的研究进展

王嘉宾¹, 周 露¹, 杨 焯², 颜 冬¹, 李 箭¹, 贾礼超¹

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074;

2. 科学技术部国际科技合作中心, 北京 100084)

摘 要: 氨(NH₃)是全球第二大化工产品, 在全球经济中占有重要地位。传统 Haber-Bosch 工艺因高能耗和环境污染问题亟待革新, 基于高温质子陶瓷电池的电化学合成氨体系以电能驱动突破氮气活化热力学壁垒, 在常压条件下实现绿色合成, 受到国内外研究者的广泛关注。本文系统总结了高温质子陶瓷电解质与氨电极材料的研究进展, 重点分析了电解质质子传导特性与氨电极催化活性协同优化策略, 揭示了材料结构-氨合成性能的构效关系, 并就材料设计和理论机制研究进行了展望。

关键词: 合成氨; 质子陶瓷电解质; 氨电极材料; 钙钛矿; 电化学

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-3056-13

网络出版时间: 2025-09-01



氨(NH₃)是一种无色, 有强烈刺激气味的碱性气体, 全球约 80% 的氨用于生产氮肥(如尿素、硝酸铵), 支撑现代农业粮食增产^[1-3]。氨还是硝酸、炸药和合成纤维等行业的重要原料, 在国民经济中占有十分重要的地位^[4-5]。此外氨的含氢量可以达到 17.6% (质量分数), 且液化压力低(1 MPa), 被视为无碳燃料和氢能运输的理想介质^[6-7]。随着经济全球化和全球人口的不断增长, 氨产量需求也日益上涨。目前工业合成氨的主流工艺采用 Haber-Bosch 技术, 通入原料 N₂ 和 H₂, 在铁基催化剂(Fe-K₂O-Al₂O₃), 高温(400~500 °C)及高压(20~40 MPa)条件下反应来合成氨^[6, 8-9], 化学反应式为:



N≡N 键的高解离能(941 kJ·mol⁻¹)存在显著的活化能垒, 导致氮气活化过程的动力学过程受阻^[4, 10]。该反应的放热特性在热力学上要求高压低温的操作条件, 但实际生产中却需要通过提高反应温度来克服动力学障碍^[11-12]。20 世纪以来, Haber-Bosch 工艺主导全球氨生产(年产量超 1.8 亿吨)^[13], 但其平衡转化率仅为 10%~15%, 此外依赖化石燃料(甲烷重

整制氢)、高能耗(占全球能源消耗 1%~2%)及高碳排放问题日益凸显^[14-19], 亟须绿色替代技术。

电化学合成氨技术以 N₂ 和 H₂(或 H₂O)为原料, 通过可再生电能驱动氮气还原反应(NRR)^[20], 该方法在电能的作用下打破 N₂ 活化热力学能垒, 突破热力学平衡限制, 使反应在温和条件下进行^[21]。该方法具备能耗低、操作安全和环境友好(零 CO₂ 排放)等优势^[22], 可通过耦合可再生能源实现绿色合成路径^[23], 为碳中和目标下的氢能经济提供解决方案。Pickett 等^[24]通过电化学方法在常压下成功合成氨, 开启了氨合成研究的新领域, 虽然氨产率和电流效率很低, 但是仍引起了广泛关注。

根据电解质的差异, 电化学合成氨技术可分为 4 大类^[25]: 1) 室温液态电解质体系; 2) 中温熔融盐电解质体系(300~500 °C); 3) 固态-熔盐复合电解质体系(300~700 °C); 4) 高温固体电解质体系(500~800 °C)。其中, 室温液态电解质体系受限于较低的氮气溶解度及析氢反应(HER)竞争, 其法拉第效率(FE)普遍低于 10%^[5, 26]。中温熔融盐电解质体系需重点解决熔融盐腐蚀性及电极/电解质界面相容性问题^[27]。相较而言, 高温固体电解质体系因具备双重

收稿日期: 2025-03-19。 修订日期: 2025-04-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52472202)。

第一作者: 王嘉宾(1998), 男, 博士研究生。

通信作者: 贾礼超(1985), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-03-19. Revised date: 2025-04-17.

First author: WANG Jiabin (1998-), male, Doctoral candidate.

E-mail: jiajinwang1022@163.com

Correspondent author: JIA Lichao (1985-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jialc@hust.edu.cn

优势: 一方面, 高温条件可降低氮气解离活化能垒, 促进 NRR 动力学过程^[28]; 另一方面, 全固态结构兼具化学稳定性及机械耐久性。高温固态电解质体系可以消除液态传质限制和界面副反应, 为突破传统氨合成工艺转化率瓶颈和高能耗限制开辟新途径。

1 质子陶瓷电化学合成氨的工作原理

高温固体电解质电化学合成氨系统可通过基于质子(H^+)传导与氧离子(O^{2-})传导 2 种机制实现, 如图 1 所示。

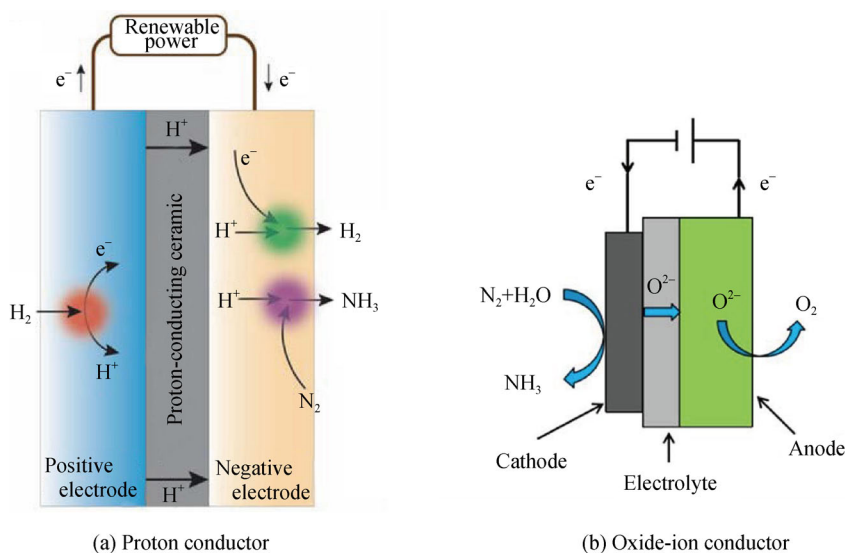
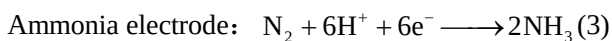
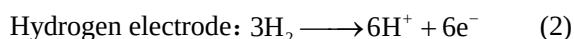


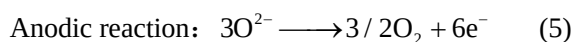
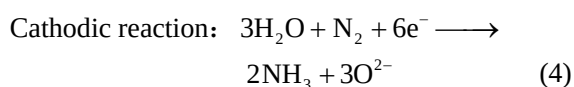
图 1 电化学合成氨的工作原理^[29-30]

Fig. 1 Working principle of electrochemical ammonia synthesis^[29-30]

希腊 Marnellos 课题组^[12]首次报道了质子传导型电解质 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCYb) 的氨合成体系, 其在 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氨生成速率为 $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。质子传导型电解质电化学合成氨的工作原理如图 1a 所示, 阳极(氢电极)通入 H_2 (或 H_2O) 发生吸附解离, 产生的 H^+ 经电解质迁移至阴极(氨电极), 并于吸附在氨电极上的 N_2 发生反应生成 NH_3 , 同时向外电路释放电子, 部分 H^+ 会直接还原生成 H_2 , 故氨电极在 N_2 、 H_2 和 NH_3 3 种气体共存条件下工作, 具体反应为:



氧离子传导型电解质合成氨的工作原理如图 1b 所示, 与质子导体体系略有不同, N_2 和 H_2O 同时在阴极三相界面被吸附, 通过电子耦合还原反应生成 NH_3 并产生 O^{2-} , O^{2-} 沿电解质迁移至阳极生成 O_2 , 并向外电路释放电子。具体反应如下:



氧离子传导型电解质合成氨体系可在阳极产生

副产品氧气提升经济效益, 然而该体系受制于多重性能瓶颈。首先, $600 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温运行环境导致氨合成热力学平衡向逆反应方向偏移, 使平衡氨浓度随温度升高而显著下降; 其次, 阴极表面 H_2O 与 N_2 在活性位点的吸附竞争会显著抑制 NRR 动力学过程^[31-32]; 此外阴极侧产物 NH_3 与原料气的共存状态易诱发副反应路径的激活^[33]。上述因素共同导致该体系氨产率低下, Skodra 等^[34]采用 8% (摩尔分数) 氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 作为电解质来合成氨, 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2.0 V 工作条件下氨生成速率仅为 $1.4 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 合成速率相比典型质子陶瓷电池小约 2~3 个数量级^[35]。

质子传导型电解质合成氨有显著优势, 相较于 O^{2-} , H^+ 半径更小, 扩散激活能更低, 能够显著提升 NRR 动力学性能^[36-37]; H^+ 的迁移路径可使产物 NH_3 和原料气在电解质两侧被隔离, 有效避免副反应发生; 该体系在 $400 \sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的中温区间运行, 不仅能降低高温对氨热力学平衡的限制, 还可以显著降低系统能耗。表 1 汇总了近年来高温质子陶瓷电池合成氨的相关研究, 可以发现目前该体系氨产率大多处于 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 该领域早期研究多集中在质子传导型电解质的开发, 随着研究的

深入越来越多的研究者开始将目光投向氨电极材料的改性与提升, 同时也有部分研究致力于探索和开发新的质子来源。本文聚焦质子传导型电解质电池合成氨体系的核心材料, 系统综述了电解质与氨电极材料的研究进展。

2 电解质材料

高温质子陶瓷电池的主要部件包括电解质和 2 个电极(氢电极和氨电极)。电解质需承担质子传导与隔绝气体的功能, 其材料设计需满足多重要求: 首先需具有致密结构以有效阻隔两侧气体渗透; 其次需实现高质子传导率(直接决定质子迁移速率及产氨效率)和极低电子导电性(避免电流短路导致法拉第效率下降); 同时需在高温 H_2O 、 CO_2 及 NH_3 复杂气氛中保持化学稳定性, 并确保与电极材料的热膨胀系数匹配以避免热机械应力破坏。

2.1 钙钛矿基电解质

Iwahara 等^[38]首先发现异价阳离子掺杂的 SrCeO_3 钙钛矿在 600~1000 °C 条件下具有良好的质子传导能力, 揭示了钙钛矿氧化物作为质子导体的潜力, 其传导机制可表示为^[39]:



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。此机制中 H_2O 解离成 1 个 OH^- 和 1 个 H^+ , OH^- 填补氧空位, H^+ 与邻近晶格中的氧原子结合, 导致出现 2 个移动的质子缺陷, 实现质子传递。自从 Iwahara 的开创性工作以来, 众多陶瓷氧化物体系被相继发现质子传导特性, 并逐步被用在氢气分离、燃料电池和氢气传感器等领域^[40–44]。Panagos 等^[45]首次提出以质子形式供氢的固体电解质电池合成氨模型, 理论计算显示该体系氨合成速率较传统 Haber–Bosch 工艺提升 2~3 个数量级。此后钙钛矿型质子导体在氨合成领域被广泛研究, 主要包括铈酸盐(SrCeO_3 、 BaCeO_3)和锆酸盐(BaZrO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3)等。

SrCeO_3 基氧化物是最早被报道表现出质子导电性的钙钛矿^[38], 可通过离子掺杂提高其质子传导能力。基于 Panagos 等^[45]的理论模型, Marnellos 等^[12]报道了采用 Yb 掺杂的 SCYb 质子陶瓷电解质和 Pd 电极构建的常压电化学氨合成体系, 该体系突破了传统催化反应器对高温高压的热力学依赖, 开创了低能耗氨合成路径, 引起了研究者的广泛关注。Marnellos 等^[46]分别测试了单室和双室反应器的氨合成能力, 如图 2a 和图 2b 所示。单室模式下催化

剂–电极表面暴露于反应物气体 H_2 和 N_2 中, 质子通过电解质迁移至金属电极表面, 与补偿电荷形成偶极子, 其可以改变催化剂功函数, 从而改变催化性能, 这种效应被称为催化活性的非法拉第电学改性(NEMCA)^[47]。这种模式下氨合成所需 H_2 既能以分子形式扩散至阴极, 也能以质子泵送供给。双室结构的氨合成速率主要受质子供给量限制, 而与 N_2 压力无显著关联。后续研究中 Skodra 等^[34]创新性地采用 H_2O 替换 H_2 作为氢源, 有效规避了传统工艺中氢气分离与提纯的高成本环节。然而, 受限于较低的电解质质子迁移率及 Pd 电极电子导电性, 氨生成速率很低。降低电解质厚度也是提高质子传导能力的手段之一, 宿新泰等^[48]通过溶胶–凝胶法制备 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCY) 电解质, 通过打磨将其厚度降低至 0.8 mm, 在 600 °C 湿润氢气气氛中 SCY 的电导率为 $0.43 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。以 Ag–Pd 合金作电极, 480 °C 下氨生成速率可达 $2.84 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

BaCeO_3 基钙钛矿具有比其他钙钛矿氧化物更高的电导率^[50–51], 是目前被研究最多的质子导电材料之一。通过稀土金属掺杂来提升 BaCeO_3 氧化物的质子导电能力是一种常用的方法, Li 等^[52]采用柠檬酸盐法制备了 Gd 掺杂 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCG) 用作合成氨的电解质, Ag–Pd 作为电极, 480 °C 氨的生成速率为 $3.09 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Chen 等^[53]改进制备工艺, 用微乳液法合成 BCG 粉末并用作电解质, 此技术可降低烧结温度, 并形成高纯度结晶相, 以 Ni–BCG 和 Ag–Pd 分别为氢电极和氨电极的电解槽中合成氨, 480 °C 时氨的生成速率可达 $4.63 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Dy 掺杂的 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Dy}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCDy) 电解质在 300~600 °C 具有优异的质子传导性能^[54], 将其用于合成氨, Ag–Pd 作电极, 以湿 H_2 和 N_2 为原料, 在 530 °C 和 1.2 mA 电流下, 合成氨速率为 $3.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Y 掺杂 BaCeO_3 氧化物在湿氢气中几乎是纯的质子导体^[55], 600 °C 下 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (BCY) 氧化物有最高的质子电导率。Wang 等^[49]组装了 Ni–BCY 电极支撑的三层膜反应器, 如图 2c 所示, 反应器具备超薄的 BCY 电解质膜(~30 μm) 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 氨电极, 在电极两端施加 1 mA 的电流, 530 °C 氨生成速率为 $4.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。与稀土金属相比, Ca 掺杂 BaCeO_3 表现出较低的质子传导率, 但是氧化钙具备来源广泛且价格低廉的优势。以 Ag–Pd 作为电极, 在 480 °C 和 0.8 mA 工作条件下, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCC)

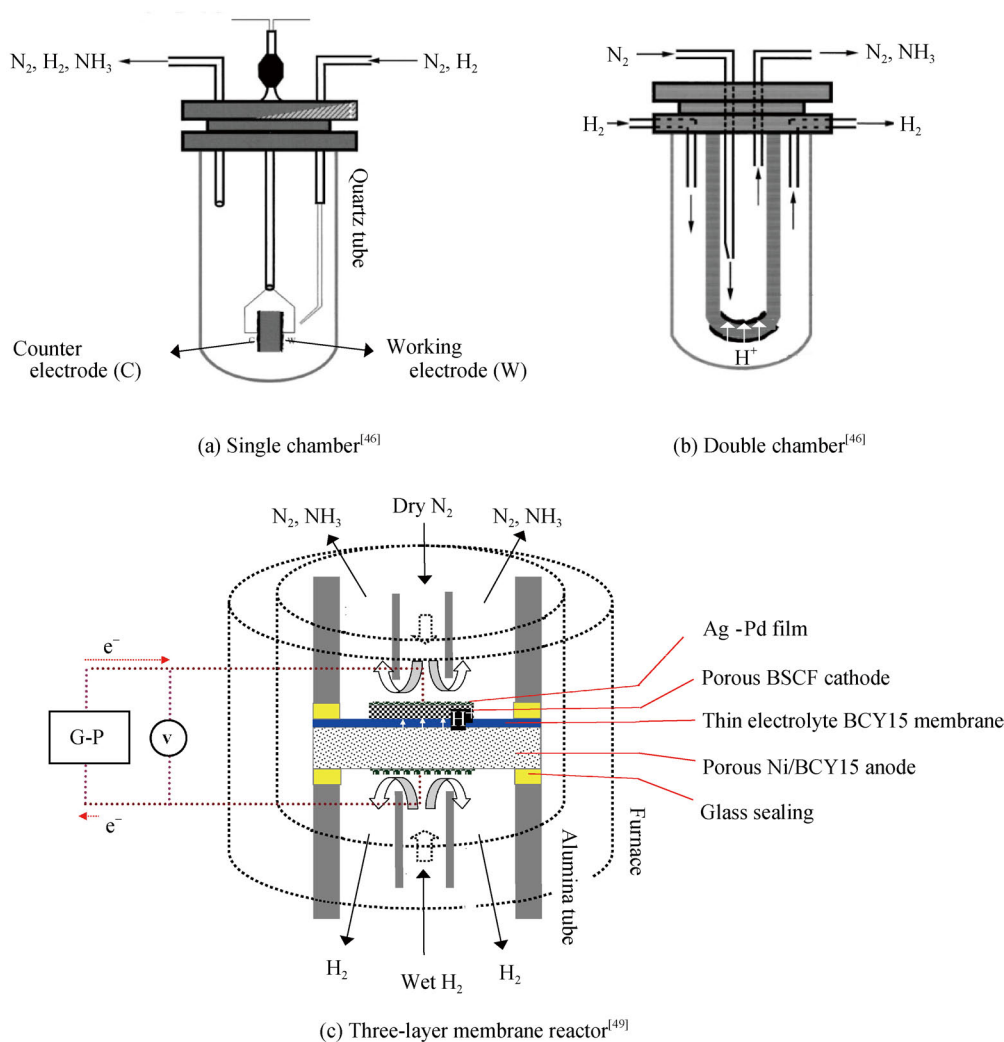


图 2 质子陶瓷电化学合成氨实验装置示意图

Fig. 2 Experimental device of electrochemical ammonia synthesis by proton-conducting ceramic

电解质的氨生成速率为 $2.69 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[56], 表现出稀土元素掺杂 BaCeO_3 相当的氨合成能力。 BaCeO_3 基氧化物化学稳定性较差, 易与 CO_2 和 H_2O 反应形成碱土碳酸盐及氢氧化物, 导致质子传导能力下降^[57-58]。Y 掺杂的锆酸钡 BaZrO_3 具有更高的化学稳定性及机械强度, 但质子电导率不足^[59-60]。目前常通过 Y 掺杂的 BaZrO_3 与 BaCeO_3 形成固溶体材料, 实现电导率与化学稳定性的平衡^[61-62]。Vasileiou 等^[63]制备了具有复合优势的 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ (BZCY72) 电解质, 在电解质上沉积 Cu 膜作氢电极, Ni-BZCY72 为复合氨电极。实验结果显示, 在 620°C 和 2.4 V 电压下, 当氨电极气氛由纯 N_2 改切换为 H_2/N_2 混合气时, 合成氨速率由 $1.7 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 显著提升到 $4.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氢气的引入一定程度上抑制了式(1)的逆反应平衡过程, 减弱了氨分解现象。Y 和 Yb 双掺杂的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

(BZCYYb) 具有更高的电导率^[64]。近几年, 科研人员制备了一系列氢电极支撑型质子陶瓷电池, 以 BZCYYb 为电解质, NiO-BZCYYb 为氢电极, 研究了不同氨电极材料 $\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{S}_x\text{TF})$ ^[31], $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{-Sr}_y\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}(\text{SB-S}_y\text{TF})$ ^[28], $\text{LaCu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}(\text{LCuF})$ ^[30] 和 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}(\text{LBF})$ ^[65] 的合成氨性能, 最大氨生成速率分别可达到 6.84×10^{-9} 、 6.5×10^{-9} 、 $5.12 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $4.47 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Kyriakou 等^[66]以 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY81) 电解质为基础, 组装为管状的质子陶瓷膜反应器, Ni-BZCY72 作氢电极, VN-Fe 作氨电极。他们提出了具有开创性的电化学 Haber-Bosch 法合成氨, 如图 3 所示在氢电极侧通入水蒸气和甲烷, 氨电极侧通入氮气, 反应所需的氢源由蒸气甲烷重整及水煤气转换产生的 H_2 提供。此方法相比较于传统 Haber-Bosch 法可降低 80% 的能耗, 并减少一半的 CO_2 排放。

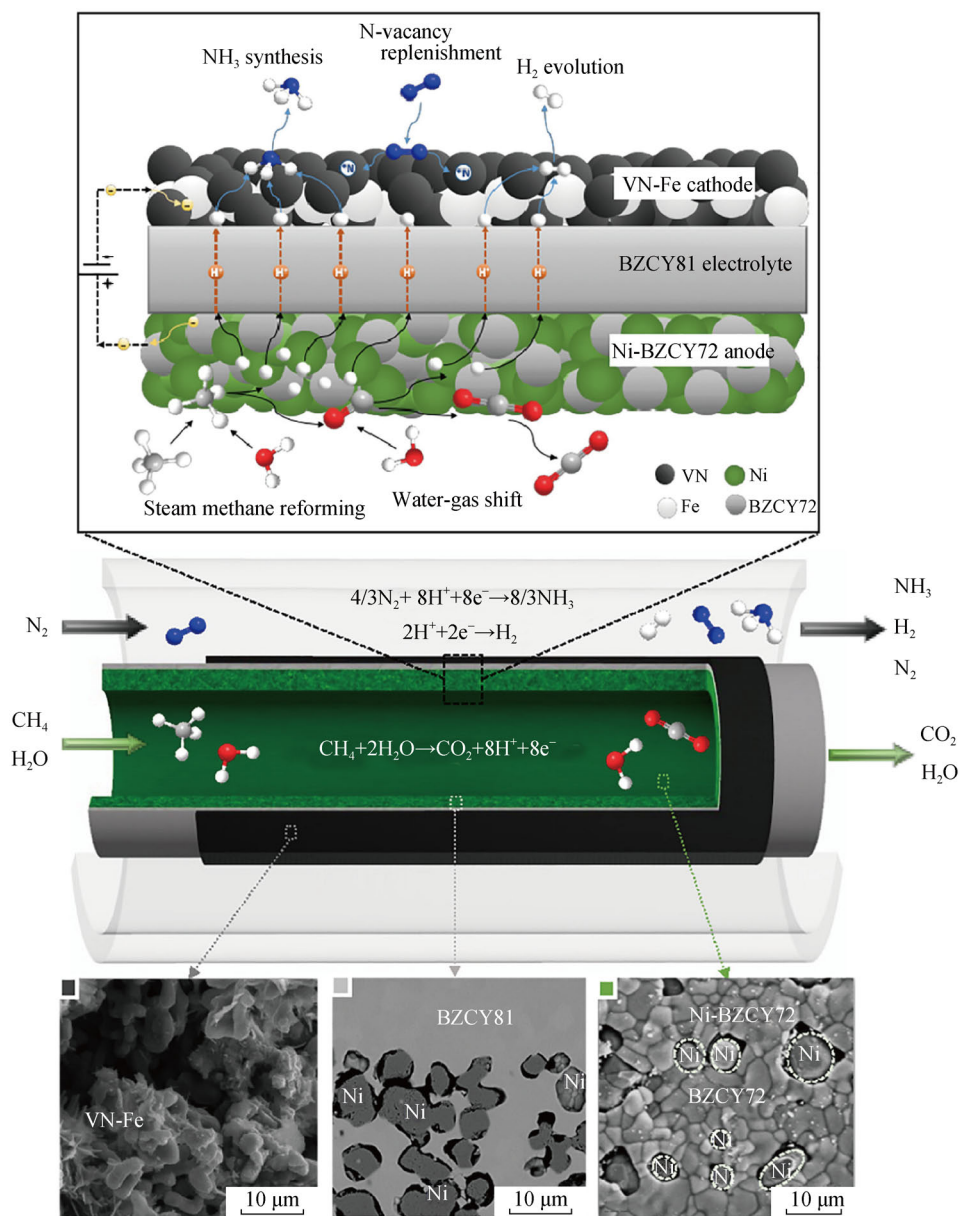
图3 质子陶瓷膜反应器制氢、纯化与合成氨一体化^[66]Fig. 3 Integration of hydrogen production and purification as well as ammonia synthesis in the protonic ceramic membrane reactor^[66]

表1 高温质子陶瓷电池合成氨性能对比

Table 1 Performance comparison of ammonia synthesis in high-temperature protonic ceramic cells

Type	Electrolyte	Ammonia electrode	Test conditions			NH_3 yield /($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	References
			Feed gas	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Voltage		
Perovskite	SCYb	Pd	Dry H_2 , N_2/He	570		4.5×10^{-9}	[12]
	SCY	Ag-Pd	Wet H_2 , Dry N_2	480	0.6 V	2.84×10^{-9}	[48]
	BCG	Ag-Pd	Dry H_2 , Dry N_2	480	0.6 V	3.09×10^{-9}	[52]
	BCY15	Ag-Pd	Wet H_2 , Dry N_2	500	0.75 mA	2.1×10^{-9}	[55]
	BCDy	Ag-Pd	Wet H_2 , Dry N_2	530	1.2 mA	3.5×10^{-9}	[54]
	BCC	Ag-Pd	Wet H_2 , Dry N_2	480	0.8 mA	2.69×10^{-9}	[56]
	BCY10	LSTR40-BCY10	H_2/Ar , N_2/Ar	500	1.0 V	5.0×10^{-12}	[90]
	BCY10	Ni-BCYR10	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$, $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$	500	0.3 V	1.1×10^{-11}	[92]
	BCY10	Ni-BCY10	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, N_2	500	0.2 V	3.36×10^{-10}	[85]

Continued

Continued Table 1

Type	Electrolyte	Ammonia electrode	Test conditions			NH ₃ yield /(mol·s ⁻¹ ·cm ⁻²)	References
			Feed gas	Temperature/°C	Voltage		
Fluorite	BCY10	LSTR40-BCY10	H ₂ /H ₂ O/Ar, N ₂ /H ₂ O	500	1.0 V	3.8×10 ⁻¹²	[91]
	BZCY72	Ni-BZCY72	Dry H ₂ , N ₂ /H ₂	620	2.4 V	4.1×10 ⁻⁹	[63]
	BZCY44	BSTR10	H ₂ /H ₂ O, Dry N ₂	500	1.2 V	1.1×10 ⁻⁹	[93]
	BZCY81	VN-Fe	CH ₄ /H ₂ O, Dry N ₂	600		1.89×10 ⁻⁹	[66]
	BZCYYb	S _{0.9} TF-BZCYYb	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	6.84×10 ⁻⁹	[31]
	BZCYYb	LCuF-BZCYYb	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.4 V	5.12×10 ⁻⁹	[30]
	BZCYYb	S(Tf)B _{0.2} -BZCYYb	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.4 V	6.51×10 ⁻⁹	[28]
	BZCYYb	LBiF-BZCYYb	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.4 V	4.47×10 ⁻⁹	[65]
	LSGM	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	550	1 mA·cm ⁻²	2.37×10 ⁻⁹	[71]
	LBGM	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	520	1 mA·cm ⁻²	1.89×10 ⁻⁹	[72]
	LCGM	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	520	1 mA·cm ⁻²	1.63×10 ⁻⁹	[73]
	LDC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	7.2×10 ⁻⁹	[74]
	YDC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	7.5×10 ⁻⁹	[74]
	GDC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	7.7×10 ⁻⁹	[74]
	SDC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	8.2×10 ⁻⁹	[74]
	CLC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	650	0.6 V	7.5×10 ⁻⁹	[79]
Pyrochlore	LCZ	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	520	0.8 V	2.0×10 ⁻⁹	[75]
	LCC	Ag-Pd	Dry H ₂ , Dry N ₂	520	0.8 V	1.3×10 ⁻⁹	[75]

SCYb: SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-δ}; SCY: SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}; BCG: BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-δ}; BCY15: BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}; BCDy: BaCe_{0.85}Dy_{0.15}O_{3-δ}; BCC: BaCe_{0.9}Ca_{0.1}O_{3-δ}; BCY10: BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}; LSTR40: La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.6}Ru_{0.4}O₃; BCYR10: BaCe_{0.8}Y_{0.1}Ru_{0.1}O_{3-δ}; BZCY72: BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{2.9}; BZCY44: BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ}; BSTR10: Ba_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.9}Ru_{0.1}O_{3-δ}; BZCY81: BaZr_{0.8}Ce_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}; BZCYYb: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}; S_{0.9}TF: Sr_{0.9}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}; LCuF: LaCu_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ}; S(Tf)B_{0.2}: Sr(Ti_{0.6}Fe_{0.4})_{0.8}B_{0.2}O_{3-δ}; LBiF: La_{0.9}Bi_{0.1}FeO_{3-δ}; LSGM: La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}; LBGM: La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}; LCGM: La_{0.9}Ca_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}; LDC: Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}; YDC: Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ}; GDC: Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}; SDC: Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}; CLC: (Ce_{0.8}La_{0.2})_{0.975}Ca_{0.025}O_{2-δ}; LCZ: La_{1.95}Ca_{0.05}Zr₂O_{7-δ}; LCC: La_{1.95}Ca_{0.05}Ce₂O_{7-δ}.

碱土锆酸盐氧化物(如 CaZrO₃、SrZrO₃)和 BaZrO₃ 的质子传导性要低于铈基氧化物,但表现出良好的化学稳定性和机械强度,被认为是适宜在高温下实际使用的质子导体^[67-68]。Yiokari 等^[69]用 CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ} (CZI)作为固体电解质,商业铁基催化剂和 Ag 分别作为氨电极和氢电极,在高压(5 MPa)下合成氨。该研究将催化剂与质子传导电解质连接起来,通过电化学方式提供电子,与单独商业铁基催化剂相比,合成氨速率提高了 1300%,首次证实了催化剂在高压下的非法拉第电化学修饰效果。SrZrO₃ 基氧化物是碱土锆酸盐之一,表现出优秀的化学稳定性。Ouzounidou 等^[40]制备了 Y 掺杂的 SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} (SZY)电解质,研究了单室和双室反应器中的氨合成,工业 Fe 基催化剂和 Ag 分别用作氨电极和氢电极。在开路条件下对氨合成催化反应动力学进行了评价,当质子被电化学“泵”到 Fe 电极时,反应速率可增加 80%。

LaGaO₃ 基氧化物最初被认为是氧离子导体, Ma 等^[70]首先发现了 Sr 和 Mg 掺杂的 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}

Mg_{0.2}O_{3-δ}(LSGM)氧化物在 600~1000 °C 范围内的 H₂ 气氛中几乎是纯质子导体,如表 2 所示其在 520 °C 下的质子电导率可达 1.4×10⁻² S·cm⁻¹。此后科研人员在研究了一系列不同元素(Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺)掺杂的 LaGaO₃ 基电解质在常压氨合成中的应用^[71-73], Ag-Pd 作电极, LSGM 电解质在 520 °C 获得最大氨生成速率为 2.53×10⁻⁹ mol·s⁻¹·cm⁻²。然而 LaGaO₃ 基电解质中的 Ga 元素会流失,导致材料密度下降而影响性能。

表 2 一些固体电解质材料的质子电导率
Table 2 Proton conductivity of some solid electrolyte materials

Electrolyte	Temperature/ °C	Atmosphere	Proton conductivity/ (S·cm ⁻¹)	References
SCYb	570		0.19×10 ⁻²	[12]
BCDy	600	Wet H ₂ /wet H ₂	0.93×10 ⁻²	[54]
BCY10	500	Wet H ₂ /Ar	0.54×10 ⁻²	[55]
LSGM	520	H ₂ /Ar	1.40×10 ⁻²	[73]
GDC	650	Wet H ₂ /N ₂	2.60×10 ⁻²	[74]
SDC	650	Wet H ₂ /N ₂	2.80×10 ⁻²	[74]
LCZ	600	Wet H ₂ /N ₂	6.80×10 ⁻²	[75]

2.2 萤石型电解质

除钙钛矿型电解质之外, 非钙钛矿氧化物包括萤石(AO_2)和烧绿石($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)等, 在高温和氢气气氛下也展现出质子传导能力^[76–77]。萤石型氧化物最初作为氧离子导电电解质存在, 其质子导电性长期以来一直被忽视, Nigara 等^[78]提出其质子导电性的可能性, 而二氧化铈(CeO_2)作为常见的萤石氧化物在质子陶瓷氨合成领域被研究。Liu 等^[74]证实了 $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (MDC, $\text{M}=\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) 萤石型稀土复合氧化物在 400~800 °C 的质子导电性, Ag–Pd 作电极, 以干 H_2 和 N_2 为原料气, 650 °C 下 LDC、YDC、GDC 和 SDC 氨产率分别可达 7.2×10^{-9} 、 7.5×10^{-9} 、 7.7×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 8.2×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这些是目前质子陶瓷合成氨领域报道最高的氨生成速率。在上述条件下, 刘瑞泉等^[79]还研究了稀土金属 La 和碱土金属 Ca 共掺杂的 $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})_{0.975}\text{Ca}_{0.025}\text{O}_{2-\delta}$ (CLC) 萤石型电解质的合成氨能力, 650 °C 下最大氨生成速率为 7.5×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。根据上述报道, 稀土金属掺杂 CeO_2 型质子传导电解质具备良好的电化学氨合成能力。

2.3 烧绿石型电解质

烧绿石结构氧化物可表示为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, 其中包含 A^{3+} 和 B^{4+} 2 种阳离子, 当阳离子半径比($r_{\text{A}^{3+}}/r_{\text{B}^{4+}}$)大于 1.22 时, 才会产生有序的烧绿石结构(如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), 属立方面心晶系^[75]。烧绿石结构传导质子时的温度和萤石结构接近, 且具备更好的化学稳定性, 此外烧绿石结构中氧离子空隙是有序的, 不会发生电子导电^[80]。Zr 基烧绿石型电解质在低于 600 °C 时表现出良好的质子导电性, A 位掺杂金属阳离子是提高其质子导电性的有效途径。Wang 等^[75]用溶胶–凝胶法合成了烧绿石结构氧化物 $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LCC) 和 $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LCZ), 在高温氢气气氛下表现出良好的质子传导能力。以 Ag–Pd 作电极, 将 LCC 和 LCZ 作电解质时, 520 °C 时氨速率分别为 1.3×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 2.0×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 与钙钛矿电解质的氨合成能力相当。

3 氨电极材料

氨电极是高温质子陶瓷合成氨的核心组件, 其催化活性与稳定性直接影响氨合成速率。鉴于工作环境特性和电化学性能需求, 氨电极需具备以下要求: 1) 优异的 N_2 吸附与解离能力; 2) 良好的 NH_3 选择性, 以降低竞争性 HER 影响; 3) 良好的电子导电性、质子导电性和化学稳定性。目前氨电极材

料的研究主要聚焦于金属电极(如 Ag、Pd 和 Ru 等)和钙钛矿电极(钴基钙钛矿、钌基钙钛矿和铁基钙钛矿等), 通过改善氨电极材料以提升质子陶瓷合成氨的性能。

3.1 金属电极

贵金属通常具有较高的电子导电性和催化活性, 早期质子陶瓷电化学合成氨的研究常采用贵金属作氨电极, Ag–Pd 是最普遍被使用的电极材料^[12, 71, 81–82]。根据理论推测, Pd 金属对 NRR 具有高催化活性, 能在高温下解离 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键^[83–84]。然而 Pd 相较于 N 原子更容易吸附 H 原子, 使得 HER 优于 NRR 的发生, 因此单独 Pd 金属电极的氨选择性较差^[84]。Ag–Pd 双金属合金一定程度上可以抑制 HER 的发生, 有效提高合成氨的生成速率及法拉第效率, 此外 Ag 能提高电极的电子导电性^[55]。金属 Ru 基催化剂对 N_2 活化也具有优良的催化活性, Skodra 等^[34]研究了 Ru 基催化剂作氨电极的性能, 首先在固体电解质表面沉积金属 Ag 层, 然后将 Ru 催化剂粉末沉积在 Ag 膜上, 以增加工作电极的粘附性和电导率。然而研究发现蒸汽电解产生的质子不能够有效到达 Ru 表面, 而在 Ag 膜上结合形成气态 H_2 , 得到了较差的氨生成速率, 不过 Ru 基氨电极仍是值得关注的材料。金属 Ni 具备良好的电子电导率 and 高温催化活性, Shimoda 等^[85]制备了 Ni–BCY 金属陶瓷复合电极, 以湿 H_2 和 N_2 为原料, 获得了 3.36×10^{-10} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氨生成速率, 在 15 h 的耐久性测试中电流密度相对稳定, 但氨生成速率略有下降。贵金属的昂贵价格限制了其广泛应用, 金属 Fe 具备价格优势, 其在传统 Haber–Bosch 技术中被广泛使用。Ouzounidou 等^[40]证实了 Fe 基催化剂作氨电极的可行性, 并发现其活性相是金属氧化物。由于金属氧化物的电子电导率较低, 他们设计在电解质上沉积薄金属 Fe 层作制备电极, 并在金属层顶部添加金属氧化物催化剂。在质子传导型电池中对电催化合成氨性能进行了研究, 发现当质子被电化学“泵”到 Fe 电极时, 氨合成速率增加达 80%。Klinsrisuk 等^[86]以浸渍 Pd 或 Ru 催化剂的氧化铁作氨电极, 氧化铁首先在 H_2 气氛下加恒定电压还原, 金属铁在合成氨反应中同时作催化剂和电极。研究发现在 450 °C 下 Pd 修饰的电池得到最高的氨生成速率为 4×10^{-9} $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Pd 对氢气有良好的吸附能力, 能在 N_2 解离的活性位点附近产生高 H^+ 密度区域, 并促进 H^+ 与氧化铁表面上吸附的氮物种反应生成 NH_3 。Ru 催化剂的浸渍改善了电极性能, 但对氨生

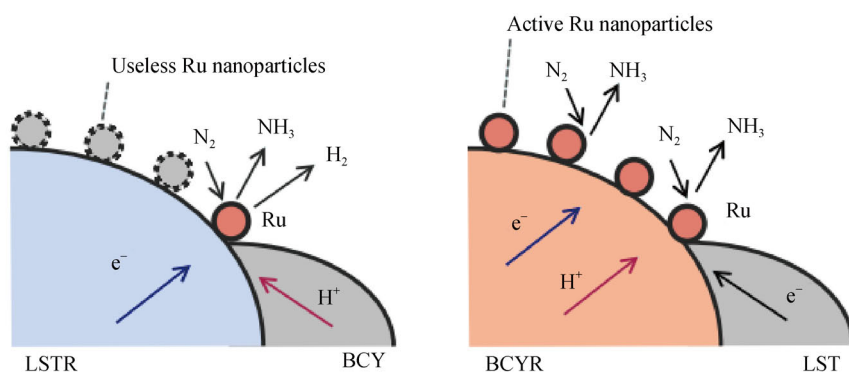
成速率没有显著改变。

3.2 钙钛矿电极

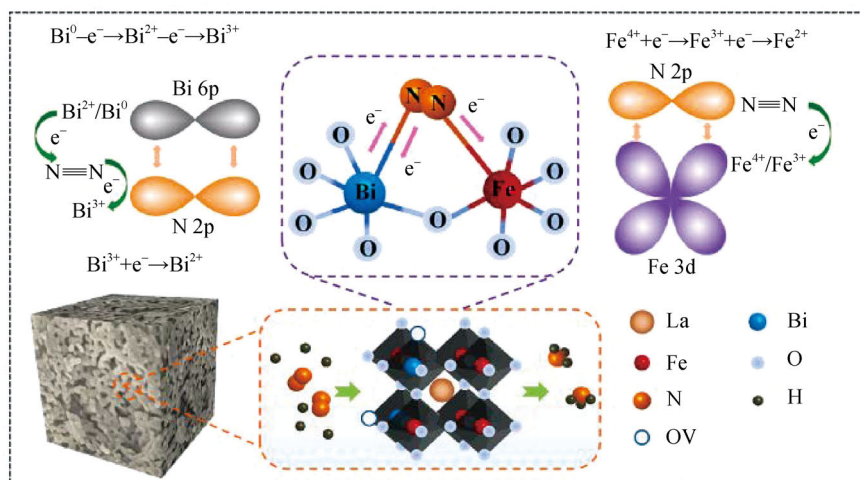
钙钛矿材料具备良好的催化活性, 可通过元素掺杂精准调整结构和性能, 此外还拥有高热稳定性和低制备成本的优点, 是潜力巨大的氨电极材料。钴基钙钛矿具备良好的催化活性, 是燃料电池常用的电极材料, 在电化学合成氨领域也得到了广泛研究。Wang 等^[49]采用旋涂法制备了质子传导 BCY 电解质薄膜, 以 BSCF 为氨电极, 在 530 °C 氨生成速率为 $4.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 法拉第效率高达 60%。BSCF 是一种良好的电子离子混合导体, 但其电导率与金属相比仍然很低, 其电催化活性与常规工业催化剂相比可能较低, 而这都可能导致电极极化。Yun 等^[87]组装了 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY) 电解质支撑的质子陶瓷电池, 对比了 Ag、Pt 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 作电极的合成氨性能。在常压下以 H_2O 和 N_2 为原料, 550 °C 下 LSCF 和 Ag 电极的最大氨生成速率分别为 $4.9 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $8.5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 然而 Pt 电极氨产率小于 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这是

由于 Pt 电极对 HER 有较高活性。由于电极对 N_2 的解离活性有限和电解 H_2O 产生质子的速率限制, 所有电池的转化效率均低于 1%。此外研究还发现在氨合成反应中 LSCF 与电极界面处会产生分层现象。Co 容易被还原和挥发, 而且含 Co 钙钛矿的热膨胀系数和成本通常较高, 这些问题限制其进一步应用^[88-89]。

金属 Ru 对 N_2 活化具有优良的催化活性, 可以促进 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键的解离, 常在钙钛矿氧化物中掺杂 Ru 以提高氨电极的催化活性。通过提高质子电导率和电子电导率来改善氨电极催化能力, 也是提升氨合成性能的途径之一。Otomo 等^[90]和 Kosaka 等^[91]通过固相反应法制备了 Ru 掺杂的钙钛矿材料 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3$ (LSTR), 并将其与质子导体 BCY 复合制成 LSTR-BCY 电极, 组装 BCY 陶瓷电解质支撑型电池开展氨合成研究。还原气氛下 LSTR 表面原位析出 Ru 纳米颗粒, 其分散性显著优于传统浸渍法。然而, LSTR 本身质子电导率较低, 导致质子无法有效传输至 Ru 活性位点(图 4a), 降低了



(a) Schematics of ammonia formation mechanisms in LSTR-BCY and LST-BCYR electrodes



(b) Mechanism for electron transfer of LBiF in the NRR process

图 4 不同电极的氨生成机制示意图^[65, 91-92]

Fig. 4 Schematics of ammonia formation mechanisms with various electrodes^[65, 91-92]

其催化效能。为克服上述问题, Kosaka 等^[92]设计了 Ru 掺杂的 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_3$ (BCYR) 材料。在还原条件下通过控制温度在 BCYR 表面原位溶出超细的 Ru 纳米颗粒。BCYR 兼具优异的质子与电子导电性, 结合 LST 增强电子传导网络, 构建 LST-BCYR 复合电极。该设计实现了质子与电子的协同传输, 使 Ru 纳米颗粒充分参与催化反应。电化学测试表明, LST-BCYR 在 500 °C 的氨生成速率达 $1.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较 LSTR-BCY 有明显提升。此外法拉第效率从 2.0% 提升至 2.2%, 证实了质子-电子双传导路径对反应选择性的优化。Kim 等^[93]制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSTR) 钙钛矿作为氨电极材料用于湿 H_2 和 N_2 电化学合成氨, BSTR 电极在 500 °C 获得了 $1.1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的氨生成速率和 5.9% 的法拉第效率, 展现了良好的催化活性和选择性。

含铁钙钛矿材料因其氧空位调控能力及电子结构优势, 可变价的 Fe 有利于氧空位的形成, 以及电导率、材料表面氧交换系数的提高, 在氨电极材料领域备受关注。Guo 等^[30]将 LCuF 钙钛矿用作质子陶瓷电池的氨电极材料, Cu 掺杂促使更多 Fe^{4+} 和氧空位 (OVs) 的产生。 Fe^{4+} 和 OVs 通过缺电子特性捕获 N_2 反键轨道中的电子, 削弱 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键解离, 从而实现高效活化。650 °C, LCuF-BZCYYb 氨电极的氨生成速率可达到 $5.12 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 然而其催化稳定性有待进一步提高。金属 Ti 对 N 原子的结合能力显著强于 H 原子^[31], 可有效抑制 HER。Wang 等^[31]采用 STF 钙钛矿作为 NRR 电极, 通过 A 位缺陷工程在材料表面形成氧空位并溶出 Fe 活性颗粒, 同时促进 Ti^{3+} 的生成, 显著增强了电极对 N_2 的吸附与活化能力。优化后的 $\text{S}_{0.9}\text{TF}$ 电极在 650 °C 和 0.6 V 条件下实现了 $6.84 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的氨生成速率, 且此材料在 100 h 内展示出良好的耐久性。然而, 氧空位虽提升了 NRR 活性, 却无法抑制竞争性 HER, 导致法拉第效率仅达 2.79%。为突破此瓶颈, Wang 等^[28]创新性地将 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (SB) 质子受体与 A 位缺陷钙钛矿 S_yTF 复合, 构建了协同催化剂 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{S}(\text{TF})\text{B}_{0.2}$)。SB 的引入通过接受质子抑制 HER, 同时 S_yTF 与 SB 界面处的晶界缺陷形成额外活性位点, 促进氮捕获与质子耦合电子转移。该复合电极在 650 °C 氨生成速率达 $6.51 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 法拉第效率提升至 6.27%, 较 $\text{S}_{0.9}\text{TF}$ 提高 3.1 倍。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 氧空位通过酶促反应路径显著降低 NH_3 脱附能垒,

而 Fe 溶出颗粒与 Ti^{3+} 协同优化了氮活化动力学。金属 Bi 的 6p 轨道和 N_2 的 2p 轨道之间表现出强的相互作用, Guo 等^[65]开发了 Bi 掺杂的 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ 作氨电极催化剂。如图 4b 所示在氨合成过程中, Bi^{3+} 被部分还原成 Bi^{2+} 和金属 Bi, 形成 Bi—N 反馈键, 增强了 N_2 吸附活化能力。金属 Bi 的析出同时诱导氧空位浓度提升和 Fe^{4+} 生成, 二者通过不饱和和电子结构接受 N_2 的电子对, 协同促进 $\text{N} \equiv \text{N}$ 键解离。Zhao 等^[94]进一步优化设计出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCBi) 催化剂, 在还原气氛下形成由钙钛矿母体、(Sr, La) FeO_4 和金属 Bi 组成的异质界面。600 °C 获得 $6.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的氨生产速率和 6.7% 的法拉第效率, 优于已报道的多数钙钛矿体系。研究揭示金属 Bi 析出形成的晶界结构可通过 $\text{Bi}^{0/2+/3+} - \text{Fe}^{2+/3+/4+} - \text{O}_\delta - \text{Co}^{2+/3+}$ 电子传递路径加速反应动力学。

4 总结与展望

本文系统综述了高温质子陶瓷电池电化学合成氨关键材料的研究进展。首先简要介绍了高温质子陶瓷合成氨的工作原理, 然后分别从电解质和氨电极材料 2 个角度介绍了相关研究工作。根据所用电解质类型, 氨的最高生成速率排序是萤石型、钙钛矿型、烧绿石型, 萤石型电解质 SDC 在 650 °C 获得的氨生成速率是 $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。钙钛矿型电解质可通过稀土元素掺杂平衡质子传导率与化学稳定性, BZY 和 BZCYYb 电解质具备良好的质子传导能力, 在还原性气氛下电子泄露可忽略不计^[29], 是值得关注的氨合成电解质材料。Ag-Pd 合金是应用最广泛的氨电极材料, 而钙钛矿电极通过缺陷工程和元素掺杂可精准调控活性位点, 在近年来的研究中表现出良好性能, 然而它们难以克服竞争性 HER 反应, 会导致较差的氨选择性和法拉第效率, 未来仍需合理的氨电极材料开发与设计。目前高温质子陶瓷合成氨技术尚处于基础研究阶段, 还需对质子来源、材料开发和反应理论研究等方面进行深入研究, 包括以下几点:

1) 质子源探索: 早期研究多以高成本纯 H_2 作为质子源, 已有研究证实 H_2O 作质子源的可行性, 但对电极的耐水蒸气稳定性提出要求。此外由蒸气甲烷重整以及水煤气转换产生的 H_2 作为质子源也是一种新的策略, 这可以大幅降低能耗并减少 CO_2 排放。后续研究需系统研究 H_2O 、 CH_4 等物质的质子化效率, 建立氢源-电解质-电极的匹配机制。

2) 氨电极优化: 相比传统金属电极, 钙钛矿电

极在成本和性能可调控方面表现出独特优势。目前钙钛矿材料的催化活性和长期运行稳定性仍需进一步提升。通过离子掺杂、构造缺陷、原位析出和新型合成工艺等手段调控材料晶体结构和微观性能, 以实现高催化活性和长期运行稳定的钙钛矿氨电极。研究发现过渡金属氧化物表面的氧空位可以加速电子电荷转移^[95], 而对 HER 无促进作用, Sm 或 Gd 等元素掺杂的 ZrO₂ 和 CeO₂ 可以有效提高氧空位浓度, 从而增强 NRR 活性, 是值得关注的氨电极材料。此外, 金属氮化物也是有潜力的 NRR 催化剂^[29], 在反应过程中质子可直接与金属氮化物晶格中的氮反应生成氨, 随后气态氨会吸附在金属氮化物表面来补充晶格氮, 持续推动反应进行。

3) 理论研究: 目前质子陶瓷合成氨的反应机理尚不清晰, 需对氨电极催化反应机制和衰减机制进行深入探究。通过 DFT 系统计算 N₂ 吸附活化能垒与质子传输路径, 建立催化剂表面电子结构与 NRR 活性的构效关系, 指导新型高活性电极材料开发。采用原位 X 射线光电子能谱与原位透射电子显微镜等手段观测氢电极侧质子迁移过程和氨电极侧的 N₂ 活化过程, 结合分布弛豫时间分析揭示多场耦合条件下的决速步骤。这些研究将为构建高效稳定的质子陶瓷合成氨体系提供理论支撑。

参考文献:

- GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889–892.
- LIAO W R, XIE K, LIU L J, et al. Triggering in-plane defect cluster on MoS₂ for accelerated dinitrogen electroreduction to ammonia[J]. *J Energy Chem*, 2021, 62: 359–366.
- MACFARLANE D R, CHEREPANOV P V, CHOI J, et al. A roadmap to the ammonia economy[J]. *Joule*, 2020, 4(6): 1186–1205.
- GIDDEY S, BADWAL S P S, KULKARNI A. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(34): 14576–14594.
- 王迪, 杨江蕊, 佟磊, 等. 常温常压电化学合成氨催化剂研究进展[J]. *山东化工*, 2023, 52(2): 93–99.
WANG Di, YANG Jiangrui, TONG Lei, et al. *Shandong Chem Ind*, 2023, 52(2): 93–99.
- FOSTER S L, BAKOVIC S I P, DUDA R D, et al. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia[J]. *Nat Catal*, 2018, 1(7): 490–500.
- EVERY W H. A role for ammonia in the hydrogen economy[J]. *Int J Hydrog Energy*, 1988, 13(12): 761–773.
- KITANO M, KANBARA S, INOUE Y, et al. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6731.
- MODAK J M. Haber process for ammonia synthesis[J]. *Resonance*, 2011, 16(12): 1159–1167.
- CHENG S, GAO Y J, YAN Y L, et al. Oxygen vacancy enhancing mechanism of nitrogen reduction reaction property in Ru/TiO₂[J]. *J Energy Chem*, 2019, 39: 144–151.
- 李林哲. 固体电解池合成氨电解质研究进展[J]. *山东化工*, 2022, 51(20): 83–86.
LI Linzhe. *Shandong Chem Ind*, 2022, 51(20): 83–86.
- MARNELLOS G, STOUKIDES M. Ammonia synthesis at atmospheric pressure[J]. *Science*, 1998, 282(5386): 98–100.
- ANDERSEN S Z, ČOLIĆ V, YANG S, et al. A rigorous electrochemical ammonia synthesis protocol with quantitative isotope measurements[J]. *Nature*, 2019, 570(7762): 504–508.
- 刘恒源, 王海辉, 徐建鸿. 电催化氮还原合成氨电化学系统研究进展[J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 32–45.
LIU Hengyuan, WANG Haihui, XU Jianhong. *CIESC J*, 2022, 73(1): 32–45.
- VAN DER HAM C J M, KOPER M T M, HETTERSCHEID D G H. Challenges in reduction of dinitrogen by proton and electron transfer[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(15): 5183–5191.
- BROWN K A, HARRIS D F, WILKER M B, et al. Light-driven dinitrogen reduction catalyzed by a CdS: Nitrogenase MoFe protein biohybrid[J]. *Science*, 2016, 352(6284): 448–450.
- NAKAJIMA J, SEKIGUCHI H. Synthesis of ammonia using microwave discharge at atmospheric pressure[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(13): 4446–4451.
- AMAR I A, LAN R, PETIT C T G, et al. Electrochemical synthesis of ammonia based on Co₃Mo₃N catalyst and LiAlO₂–(Li, Na, K)₂CO₃ composite electrolyte[J]. *Electrocatalysis*, 2015, 6(3): 286–294.
- MARTÍN A J, SHINAGAWA T, PÉREZ-RAMÍREZ J. Electrocatalytic reduction of nitrogen: From Haber-Bosch to ammonia artificial leaf[J]. *Chem*, 2019, 5(2): 263–283.
- AMAR I A, LAN R, HUMPHREYS J, et al. Electrochemical synthesis of ammonia from wet nitrogen via a dual-chamber reactor using La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}–Ce_{0.8}Gd_{0.18}Ca_{0.02}O_{2-δ} composite cathode[J]. *Catal Today*, 2017, 286: 51–56.
- SHIPMAN M A, SYMES M D. Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources[J]. *Catal Today*, 2017, 286: 57–68.
- DENG J, IÑIGUEZ J A, LIU C. Electrocatalytic nitrogen reduction at low temperature[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 846–856.
- GIDDEY S, BADWAL S P S, MUNNINGS C, et al. Ammonia as a renewable energy transportation media[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, 5(11): 10231–10239.
- PICKETT C J, TALARMIN J. Electrosynthesis of ammonia[J]. *Nature*, 1985, 317(6038): 652–653.
- KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, VASILEIOU E, et al. Progress in the electrochemical synthesis of ammonia[J]. *Catal Today*, 2017, 286: 2–13.
- ZHANG L N, MALLIKARJUN SHARADA S, SINGH A R, et al. A theoretical study of the effect of a non-aqueous proton donor on electrochemical ammonia synthesis[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(7): 4982–4989.
- 范文龙, 李林哲, 薛志伟, 等. 电催化合成氨研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3005–3019.
FAN Wenlong, LI Linzhe, XUE Zhiwei, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2021, 40(6): 3005–3019.
- WANG K H, ZAN W Y, LI Y W, et al. A synergistic hybrid of Sr₃B₂O₆–Sr₇Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (γ<1) as a cathode for high-performance electrochemical ammonia synthesis via protonic ceramic electrolysis cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(17): 2418404.
- LIU F, DING D, DUAN C C. Protonic ceramic electrochemical cells for synthesizing sustainable chemicals and fuels[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(8): 2206478.

- [30] GUO W H, LI Y W, LI S D, et al. Ammonia synthesis *via* a protonic ceramic electrolysis cell (PCEC) using $\text{LaCu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ catalyst[J]. J Mater Chem A, 2024, 12(2): 1200–1210.
- [31] WANG K H, CHEN H L, LI S D, et al. $\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 1.0, 0.9$) catalysts for ammonia synthesis *via* proton-conducting solid oxide electrolysis cells (PCECs)[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(46): 24813–24823.
- [32] GUNDUZ S, DEKA D J, OZKAN U S. A review of the current trends in high-temperature electrocatalytic ammonia production using solid electrolytes[J]. J Catal, 2020, 387: 207–216.
- [33] SKÚLASON E, BLIGAARD T, GUDMUNDSDÓTTIR S, et al. A theoretical evaluation of possible transition metal electro-catalysts for N_2 reduction[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(3): 1235–1245.
- [34] SKODRA A, STOUKIDES M. Electrocatalytic synthesis of ammonia from steam and nitrogen at atmospheric pressure[J]. Solid State Ion, 2009, 180(23–25): 1332–1336.
- [35] SHEN H D, CHOI C, MASA J, et al. Electrochemical ammonia synthesis: Mechanistic understanding and catalyst design[J]. Chem, 2021, 7(7): 1708–1754.
- [36] 李程, 周露, 刘波, 等. 固体氧化物电解池氢电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1884–1899.
- LI Cheng, ZHOU Lu, LIU Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1884–1899.
- [37] YOO C Y, PARK J H, KIM K, et al. Role of protons in electrochemical ammonia synthesis using solid-state electrolytes[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(9): 7972–7978.
- [38] 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: 359–363.
- [39] TANG C M, YAO Y, WANG N, et al. Green hydrogen production by intermediate-temperature protonic solid oxide electrolysis cells: Advances, challenges, and perspectives[J]. InfoMat, 2024, 6(3): e12515.
- [40] OUZOUNIDOU M, SKODRA A, KOKKOFITIS C, et al. Catalytic and electrocatalytic synthesis of NH_3 in a H^+ conducting cell by using an industrial Fe catalyst[J]. Solid State Ion, 2007, 178(1–2): 153–159.
- [41] IWAHARA H, UCHIDA H, TANAKA S. High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels[J]. J Appl Electrochem, 1986, 16(5): 663–668.
- [42] PHAIR J W, BADWAL S P S. Review of proton conductors for hydrogen separation[J]. Ionics, 2006, 12(2): 103–115.
- [43] SKODRA A, OUZOUNIDOU M, STOUKIDES M. NH_3 decomposition in a single-chamber proton conducting cell[J]. Solid State Ion, 2006, 177(26–32): 2217–2220.
- [44] KATAHIRA K, MATSUMOTO H, IWAHARA H, et al. A solid electrolyte hydrogen sensor with an electrochemically-supplied hydrogen standard[J]. Sens Actuat B Chem, 2001, 73(2–3): 130–134.
- [45] PANAGOS E, VOUDOURIS I, STOUKIDES M. Modelling of equilibrium limited hydrogenation reactions carried out in H^+ conducting solid oxide membrane reactors[J]. Chem Eng Sci, 1996, 51(11): 3175–3180.
- [46] MARNELLOS G, ZISEKAS S, STOUKIDES M. Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors[J]. J Catal, 2000, 193(1): 80–87.
- [47] VAYENAS C G, BEBELIS S, YENTEKAKIS I V, et al. Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: The work function of metal electrodes in solid electrolyte cells[J]. Solid State Ion, 1992, 53: 97–110.
- [48] 宿新泰, 刘瑞泉, 王吉德. $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 在中温区的电化学性质及其在常压合成氨中的应用[J]. 化学学报, 2003, 61(4): 505–509.
- SU Xintai, LIU Ruiquan, WANG Jide. Acta Chim Sin, 2003, 61(4): 505–509.
- [49] WANG W B, CAO X B, GAO W J, et al. Ammonia synthesis at atmospheric pressure using a reactor with thin solid electrolyte $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ membrane[J]. J Membr Sci, 2010, 360(1–2): 397–403.
- [50] 王宙, 周晓亮, 刘立敏, 等. 可逆质子导体陶瓷电化学电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(10): 2689–2699.
- WANG Zhou, ZHOU Xiaoliang, LIU Limin, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(10): 2689–2699.
- [51] IWAHARA H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics[J]. Solid State Ion, 1995, 77: 289–298.
- [52] LI Z J, LIU R Q, WANG J D, et al. Preparation of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by the citrate method and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure[J]. J Solid State Electrochem, 2005, 9(4): 201–204.
- [53] CHEN C, MA G L. Proton conduction in $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\alpha}$ at intermediate temperature and its application to synthesis of ammonia at atmospheric pressure[J]. J Alloys Compd, 2009, 485(1–2): 69–72.
- [54] WANG W B, LIU J W, LI Y D, et al. Microstructures and proton conduction behaviors of Dy-doped BaCeO_3 ceramics at intermediate temperature[J]. Solid State Ion, 2010, 181(15–16): 667–671.
- [55] GUO Y X, LIU B X, YANG Q, et al. Preparation *via* microemulsion method and proton conduction at intermediate-temperature of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ [J]. Electrochem Commun, 2009, 11(1): 153–156.
- [56] LIU J W, LI Y D, WANG W B, et al. Proton conduction at intermediate temperature and its application in ammonia synthesis at atmospheric pressure of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\alpha}$ [J]. J Mater Sci, 2010, 45(21): 5860–5864.
- [57] FABBRI E, BI L, TANAKA H, et al. Chemically stable Pr and Y Co-doped barium zirconate electrolytes with high proton conductivity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Adv Funct Mater, 2011, 21(1): 158–166.
- [58] LEI X L, HUANG K, QIN C Y. Enhanced interfacial proton migration on BaZr(Y)O_3 by molten carbonate: A first principles study[J]. Solid State Ion, 2016, 289: 48–54.
- [59] YAJIMA T, SUZUKI H, YOGO T, et al. Protonic conduction in SrZrO_3 -based oxides[J]. Solid State Ion, 1992, 51(1–2): 101–107.
- [60] RASHID N L R M, SAMAT A A, JAIS A A, et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 6605–6615.
- [61] 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.
- [62] YU S L, WANG Z, YANG L, et al. Enhancing the sinterability and electrical properties of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting ceramic electrolyte[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(1): 329–342.
- [63] VASILEIOU E, KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, et al. Electrochemical enhancement of ammonia synthesis in a $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.9}$ solid electrolyte cell[J]. Solid State Ion, 2016, 288: 357–362.
- [64] VAHIDMOHAMMADI A, CHENG Z. Fundamentals of synthesis, sintering issues, and chemical stability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Proton conducting electrolyte for SOFCs[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(8): F803–F811.
- [65] GUO W H, LI Y W, LI S D, et al. Synergistic effect of Bi and Fe for suppressing hydrogen evolution reaction (HER) and enhancing electrochemical nitrogen reduction reaction (eNRR) performance[J]. Chem Eng J, 2024, 498: 155124.
- [66] KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, VOURROS A, et al. An electrochemical Haber-Bosch process[J]. Joule, 2020, 4(1): 142–158.
- [67] 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.

- [68] SHI C S, YOSHINO M, MORINAGA M. First-principles study of protonic conduction in in-doped AZrO_3 (A=Ca, Sr, Ba)[J]. *Solid State Ion*, 2005, 176(11–12): 1091–1096.
- [69] YIOKARI C G, PITSELIS G E, POLYDOROS D G, et al. High-pressure electrochemical promotion of ammonia synthesis over an industrial iron catalyst[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(46): 10600–10602.
- [70] MA G L, ZHANG F, ZHU J L, et al. Proton conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(25): 6006–6011.
- [71] ZHANG F, YANG Q, PAN B, et al. Proton conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ceramic prepared via microemulsion method and its application in ammonia synthesis at atmospheric pressure[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(19–20): 4144–4148.
- [72] CHEN C, MA G L. Preparation, proton conduction, and application in ammonia synthesis at atmospheric pressure of $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\alpha}$ [J]. *J Mater Sci*, 2008, 43(15): 5109–5114.
- [73] 陈成, 王文宝, 马桂林. $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的中温质子导电性及其在常压合成氨中的应用[J]. *化学学报*, 2009, 67(7): 623–628.
CHEN Cheng, WANG Wenbao, MA Guilin. *Acta Chim Sin*, 2009, 67(7): 623–628.
- [74] LIU R Q, XIE Y H, WANG J D, et al. Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (M=La, Y, Gd, Sm) and their proton conduction at intermediate temperature[J]. *Solid State Ion*, 2006, 177(1–2): 73–76.
- [75] WANG J D, XIE Y H, ZHANG Z F, et al. Protonic conduction in Ca^{2+} -doped $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Ce, Zr) with its application to ammonia synthesis electrochemically[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(8): 1294–1302.
- [76] AMAR I A, LAN R, PETIT C T G, et al. Solid-state electrochemical synthesis of ammonia: A review[J]. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15(9): 1845–1860.
- [77] SHIMURA T, FUJIMOTO S, IWAHARA H. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures[J]. *Solid State Ion*, 2001, 143(1): 117–123.
- [78] NIGARA Y, MIZUSAKI J, KAWAMURA K, et al. Hydrogen permeability in $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ at high temperatures[J]. *Solid State Ion*, 1998, 113: 347–354.
- [79] 刘瑞泉, 谢亚红, 李志杰, 等. 质子导体 $(\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2})_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ 在合成氨中的应用[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(9): 967–970.
LIU Ruiquan, XIE Yahong, LI Zhijie, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21(9): 967–970.
- [80] KHARTON V V, MARQUES F M B, ATKINSON A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review[J]. *Solid State Ion*, 2004, 174(1–4): 135–149.
- [81] XIE Y H, WANG J D, LIU R Q, et al. Preparation of $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{6.95}$ with pyrochlore structure and its application in synthesis of ammonia at atmospheric pressure[J]. *Solid State Ion*, 2004, 168(1–2): 117–121.
- [82] AMAR I A, LAN R, PETIT C T G, et al. Electrochemical synthesis of ammonia based on a carbonate-oxide composite electrolyte[J]. *Solid State Ion*, 2011, 182(1): 133–138.
- [83] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [84] WANG H J, LI Y H, YANG D D, et al. Direct fabrication of bi-metallic PdRu nanorod assemblies for electrochemical ammonia synthesis[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(12): 5499–5505.
- [85] SHIMODA N, KOBAYASHI Y, KIMURA Y, et al. Electrochemical synthesis of ammonia using a proton conducting solid electrolyte and nickel cermet electrode[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2017, 125(4): 252–256.
- [86] KLINSRISUK S, IRVINE J T S. Electrocatalytic ammonia synthesis via a proton conducting oxide cell with $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane[J]. *Catal Today*, 2017, 286: 41–50.
- [87] YUN D S, JOO J H, YU J H, et al. Electrochemical ammonia synthesis from steam and nitrogen using proton conducting yttrium doped barium zirconate electrolyte with silver, platinum, and lanthanum strontium cobalt ferrite electrocatalyst[J]. *J Power Sources*, 2015, 284: 245–251.
- [88] DONG X L, XU Z, CHANG X F, et al. Chemical expansion, crystal structural stability, and oxygen permeability of $\text{SrCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(12): 3923–3929.
- [89] CHEN, YU, ADLER S B. Thermal and chemical expansion of Sr-doped lanthanum cobalt oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$)[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(17): 4537–4546.
- [90] OTOMO J, NODA N, KOSAKA F. Electrochemical synthesis of ammonia with proton conducting solid electrolyte fuel cells at intermediate temperatures[J]. *ECS Trans*, 2015, 68(1): 2663–2670.
- [91] KOSAKA F, NODA N, NAKAMURA T, et al. *In situ* formation of Ru nanoparticles on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -based mixed conducting electrodes and their application in electrochemical synthesis of ammonia using a proton-conducting solid electrolyte[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52(5): 2825–2835.
- [92] KOSAKA F, NAKAMURA T, OTOMO J. Electrochemical ammonia synthesis using mixed protonic-electronic conducting cathodes with exsolved Ru-nanoparticles in proton conducting electrolysis cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(13): F1323–F1330.
- [93] KIM H, CHUNG Y S, KIM T, et al. Ru-doped barium strontium titanates of the cathode for the electrochemical synthesis of ammonia[J]. *Solid State Ion*, 2019, 339: 115010.
- [94] ZHAO J N, ZHANG F. Bi-exsolved perovskites promote ammonia synthesis with HER inhibition via a protonic ceramic electrolysis cell[J]. *Mater Sci Eng B*, 2025, 313: 117884.
- [95] YE T N, PARK S W, LU Y F, et al. Contribution of nitrogen vacancies to ammonia synthesis over metal nitride catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(33): 14374–14383.

Research Progress on Key Materials for High-Temperature Electrochemical Ammonia Synthesis by Proton-Conducting Ceramic

WANG Jiabin¹, ZHOU Lu¹, YANG Ye², YAN Dong¹, LI Jian¹, JIA Lichao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, State Key Lab of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. International Cooperation Center for Science and Technology, Ministry of Science and Technology, Beijing 10084, China)

Extended Abstract

As the second largest chemical product globally, ammonia plays a pivotal role in the economy. The conventional Haber-Bosch

process urgently needs innovation due to its high energy consumption and environmental pollution. The high-temperature electrochemical ammonia synthesis system based on protonic ceramic cells, which uses electric energy to overcome the thermodynamic barrier of nitrogen activation and achieves green synthesis under ambient pressure conditions, has attracted much attention.

Proton-conducting ceramic cells consist of an electrolyte and two electrodes (*i.e.*, ammonia electrode and hydrogen electrode). The electrolyte must simultaneously fulfill dual functions, *i.e.*, proton conduction and gas isolation. Its material design requires a) dense microstructure to block gas permeation, b) high proton conductivity and negligible electronic conductivity, c) chemical stability under high-temperature conditions with exposure to H₂O, CO₂, and NH₃, and d) thermal expansion coefficient compatibility with electrode materials to avoid thermomechanical stress-induced damage. This review systematically represents the applications of perovskite, fluorite, and pyrochlore-type electrolytes in ammonia synthesis. SrCeO₃-based oxides are the reported perovskite materials with a proton conductivity, with their proton transport capacity that is enhanced through ionic doping strategies. Compared to other perovskite oxides, BaCeO₃-based perovskites with a higher conductivity are currently among the most extensively studied proton-conducting materials. Doping with rare-earth metals is a common strategy to improve the proton conductivity of BaCeO₃-based oxides. Alkaline-earth zirconate oxides (*i.e.*, CaZrO₃, SrZrO₃, BaZrO₃) exhibit lower proton conductivity than cerium-based oxides but demonstrate superior chemical stability and mechanical strength. LaGaO₃-based oxides achieve a nearly pure proton conductivity in H₂ atmospheres, and LaGaO₃-based electrolytes doped with Ca²⁺, Sr²⁺, or Ba²⁺ demonstrate a good performance in ammonia synthesis. Beyond perovskites, non-perovskite oxides such as fluorite (*i.e.*, AO₂) and pyrochlore (*i.e.*, A₂B₂O₇) also exhibit a notable proton conductivity under high-temperature and hydrogen-containing conditions. Rare-earth-doped CeO₂ fluorite-type electrolytes outperform perovskite counterparts in ammonia generation rates. SDC electrolyte achieves a record-high ammonia formation rate of $8.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 650 °C as the maximum reported value based on proton-conducting ceramic. Pyrochlore-structured electrolytes have a proton conductivity comparable to fluorite structures but with enhanced chemical stability.

The catalytic activity and stability of the ammonia electrode directly affect the rate of ammonia synthesis. Electrode materials require superior nitrogen adsorption/dissociation capabilities coupled with a high NH₃ selectivity. Also, ammonia electrodes must demonstrate adequate electronic/protonic conductivity and chemical stability. Noble metals are widely used in early-stage proton-conducting ceramic electrochemical ammonia synthesis due to their high electronic conductivity and catalytic activity. Ag-Pd bimetallic alloys are the most common electrode materials. Pd exhibits a high catalytic activity for NRR, enabling N≡N bond dissociation at elevated temperatures. However, Pd preferentially adsorbs H atoms over N atoms, leading to dominant HER over NRR. Ag-Pd alloy partially suppresses HER, while enhancing ammonia production rates and faradaic efficiency. Perovskite materials become promising alternatives for ammonia electrodes due to their tunable structure, high thermal stability and low cost. Cobalt-based perovskites possess a superior catalytic activity, and they are extensively studied for electrochemical ammonia synthesis. However, some challenges such as cobalt reduction/volatilization, high thermal expansion coefficients, and elevated costs restrict their practical application. Ru-doped perovskites are particularly attractive due to the superior catalytic activity for N₂ activation. Iron-containing perovskites have attracted much attention as cathode materials for protonic ceramic ammonia synthesis. The multivalent characteristics of Fe confer dual advantages in vacancy regulation and electronic structure optimization.

Summary and prospects High-temperature proton-conducting ceramic ammonia synthesis remains in the fundamental research stage, requiring further studies in proton source optimization, material development, and reaction mechanism elucidation. For proton source exploration, previous studies predominantly used high-cost pure H₂ as a proton source. Recent research has confirmed the feasibility of H₂O as a proton source, but this imposes stringent requirements on electrode stability under steam exposure. Hydrogen derived from steam methane reforming or water-gas shift reactions offers an alternative strategy, enabling potential reductions in energy consumption and CO₂ emissions. Future work should systematically evaluate the protonation efficiency of H₂O, CH₄, and other candidates, establishing a matching mechanism among hydrogen sources, electrolytes, and electrodes. Compared to conventional metal electrodes, perovskite electrodes exhibit unique advantages in cost-effectiveness and performance tunability. However, their catalytic activity and long-term operational stability require an enhancement. Strategies such as ionic doping, defect engineering, *in-situ* exsolution, and advanced synthesis techniques can optimize crystal structures, enabling electrodes with high activity and durability. The reaction mechanism of protonic ceramic ammonia synthesis remains unclear. In-depth studies on catalytic pathways and degradation mechanisms at ammonia electrodes are urgently needed. The density functional theory should be used to calculate N₂ adsorption/activation energy barriers and proton transport pathways, establishing structure-activity relationships between catalyst electronic structures and NRR performance. *In-situ* X-ray photoelectron spectroscopy and *in-situ* transmission electron microscopy are used to analyze the proton migration process at the hydrogen electrode and N₂ activation process at the ammonia electrode, and the DRT analysis is used to reveal the velocity determination steps under multi-field coupling conditions. These studies will provide a theoretical support for the construction of efficient and stable proton ceramic ammonia synthesis system.

Keywords synthesis of ammonia; proton ceramic electrolyte; ammonia electrode material; perovskite; electrochemistry