

# 混合电导钙钛矿材料高温电化学应用前沿

杨志宾, 张浩, 蒋琳, 葛奔, 雷泽

中国矿业大学(北京)固体氧化物燃料电池研究中心, 北京 100083

**摘要** 混合电导钙钛矿陶瓷材料可广泛应用于固体氧化物燃料电池、固体氧化物电解池和透氧膜等高温电化学器件, 在能源转化、利用及存储领域展现出诱人的应用前景。综述了混合电导钙钛矿材料的结构、性质及应用现状, 总结了现阶段研究的热点难点问题, 并展望了未来发展趋势。

**关键词** 钙钛矿; 固体氧化物燃料电池; 固体氧化物电解池; 透氧膜

电导材料根据载流子种类的不同, 可以分为离子导体(载流子为正、负离子或氧空位)和电子导体(载流子为电子、空穴)。某些材料同时具有很好的离子导电和电子导电性能, 人们把这类物质称为混合离子-电子导体(mix ion-electron conductor, MIEC), 简称混合导体<sup>[1]</sup>。

目前, 混合电导材料主要分为单相混合电导材料、双相混合电导材料两种。其中单相混合电导材料主要是钙钛矿型( $ABO_3$ )及其衍生结构(如层状钙钛矿  $A_2BO_4$ 、钙铁石  $A_2B_2O_5$ 等)的化合物, 通过在A、B位适当取代, 可以在晶格中造成氧离子缺陷(氧空位)和电子缺陷以维持电中性, 如

$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ <sup>[2-4]</sup>、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ <sup>[5-6]</sup>、 $Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCFN)<sup>[7-8]</sup>等。该类材料在中高温下氧离子和电子由同一相通过, 如图1(a)所示。这类材料具有很高的氧离子和电子导电能力, 对氧具有选择透过性, 有着很好的应用前景。然而单相钙钛矿材料也存在很多迫切需要解决的问题, 如机械强度低、长期稳定性差等。因此, 在工作条件下具有高的催化活性, 同时具有高的物理、化学及结构稳定性的单相混合电导材料一直是人们探索的方向。

另一类双相混合电导材料以氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、 $\beta$ - $Bi_2O_3$ 等离子导体为基础, 通过添加一定量的贵金属或电子导体氧化物如Ag、Au、 $La_{1-x}Sr_x$

收稿日期: 2019-07-13; 修回日期: 2019-12-11

基金项目: 国家重点研发计划项目-政府间国际科技创新合作重点专项(2018YFE0106700); 北京市科委项目(Z181100005118008); 中国矿业大学(北京)越琦青年学者项目

作者简介: 杨志宾, 副教授, 研究方向为能源材料, 电子信箱: yangzhibin0001@163.com

引用格式: 杨志宾, 张浩, 蒋琳, 等. 混合电导钙钛矿材料高温电化学应用前沿[J]. 科技导报, 2020, 38(7): 101-111; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.07.013

$\text{MnO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 等,使其在材料中形成连续的第二相,如图1(b)所示,电子与氧离子分别由电子导电相和离子导电相中通过,使得材料同时具备电子和离子导电性<sup>[9-11]</sup>。双相混合电导材料除要求其在使用条件下具有良好的热化学和力学稳定性外,还要求两相彼此之间呈化学惰性。研究表明,双相混合导体比单相混合导体具有更好的工作稳定性,但是其制备困难且成本较高,为了形成连续相,电子导电相(如贵金属)所占的体积分数要大于30%;此外与单相钙钛矿材料相比,双相混合导体的离子电导率较低。本文主要针对单相混合电导钙钛矿材料进行介绍,为其应用提供依据。

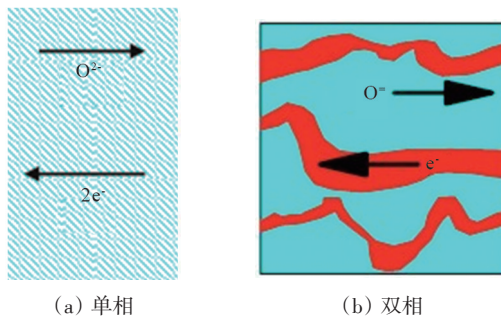


图1 混合电导材料

## 1 钙钛矿材料结构

钙钛矿结构材料因具有天然钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )结构而命名,标准钙钛矿型氧化物化学式可用 $\text{ABO}_3$ 表示,其中A位由离子半径较大的碱金属、碱土金属或稀土金属离子组成,它们处于由氧所构成的十四面体间隙中,配位数为12;B位一般由3d、4d、5d过渡金属离子组成,其具有较小离子半径,与氧共顶点连接构成 $\text{BO}_6$ 八面体<sup>[12]</sup>。晶体结构如图2所示。理想的钙钛矿型氧化物一般为立方结构,各离子半径间满足关系

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1)$$

式中, $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_O$ 分别为A位离子、B位离子和氧离子的半径。

不遵循该式的结构由容忍因子(tolerance factor,  $t$ )进行评价<sup>[13]</sup>:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

理想结构只在容忍因子 $t$ 接近1或高温情况下出现,多数结构是它不同的畸变形式,这些畸变结构在高温时转变为立方结构,当 $t$ 在0.77~1.1,以钙钛矿形式存在;当 $t < 0.77$ 时,以铁钛矿形式存在;当 $t > 1.1$ 时,以方解石或文石形式存在<sup>[14]</sup>。

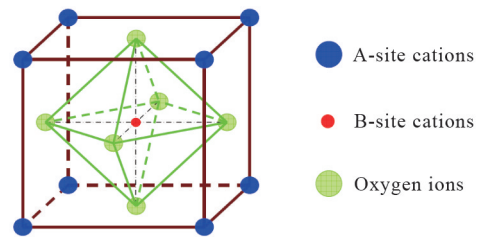
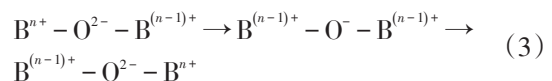


图2  $\text{ABO}_3$ 晶体结构

## 2 钙钛矿材料性质

A位和B位都具有很强的掺杂能力是钙钛矿型复合氧化物( $\text{ABO}_3$ )的最显著特点,周期表中绝大部分元素都能组成稳定的钙钛矿结构。钙钛矿结构中B位过渡金属离子周围的氧八面体构型常常导致在高温下材料能带结构呈半导体或金属型,使材料具有高的电子导电能力。钙钛矿结构中的电子导电性质主要是由于强的阳离子-阴离子-阳离子(B-O-B)作用,可以用Zener双交换传导机制进行表示<sup>[15]</sup>:



两个相邻B位离子空的或部分填充的d轨道与全充满的氧离子的2p轨道重叠的程度越大,电子的转移越容易,电子电导率也大,当钙钛矿氧化物具有理想的立方结构即B-O-B键角为 $180^\circ$ 时,最适宜电子双交换的进行,因此具有强变价能力的B位过渡金属离子是钙钛矿氧化物高电子电导率的保证<sup>[15]</sup>。

氧缺陷和A位化学组成与钙钛矿型氧化物的离子导电性质密切相关,这是因为电荷补偿机制在起主要作用。如在A位掺杂低价离子,由于体系电中性的要求,能形成大量氧空位作为补偿,具有良好的氧离子导电性,在有氧压差的情况下,氧离子

便会自动从高氧分压区向低氧分压区通过氧空位传递,形成离子导电。这样,该类材料既可以通过 Zener 双交换机制传导电子,同时又可以通过氧空位传导氧离子,从而成为性能良好的混合电子-离子导体即混合导体。

钙钛矿型混合电导化合物性质多种多样,可以用作绝缘体、介电材料、磁性材料、电极材料以及超导材料,另外还可以用作催化剂材料。表1介绍了钙钛矿氧化物的典型性能及代表物质<sup>[16]</sup>。

表1 钙钛矿氧化物典型性能

典型性能	典型化合物
铁磁性	BaTiO <sub>3</sub> , PdTiO <sub>3</sub>
压电性	Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> , (Bi,Na)TiO <sub>3</sub>
导电性	SrFeO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub>
超导性	LaSrCuO <sub>3</sub> , YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
离子导电	La(Ca)AlO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub> , La(Sr)Ga(Mg)O <sub>3</sub>
催化性	LaCoO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , BaCuO <sub>3</sub>
电极	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub> , La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>

### 3 应用前景

能源是社会发展的基础。近年来,由于能源危机日益加剧,以及传统能源在使用过程中带来的严重环境污染问题,混合电导材料受到科学工作者的极大关注。钙钛矿型混合导体材料在能源、电化学器件等方面具有广阔的应用前景,可以用作透氧膜材料、固体氧化物燃料电池和固体氧化物电解池的电极材料等。

#### 3.1 固体氧化物燃料电池

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种在中、高温下,直接将储存在燃料中的化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态化学发电装置。SOFC具有燃料适应性广、能量转换效率高、全固态、模块化组装等优点,可以直接使用氢气、合成气(CO+H<sub>2</sub>)、天然气、煤层气(主要成分为甲烷)、液化气等多种碳氢燃料,在大型集中供电、中型分布式电站和小型家用热电联供等民用领域作为固定电站,以及作为船舶动力电源、机动车辆动力电源等移动电源方面,都有广阔的应用前

景。近年来,世界范围内,在SOFC研发上的资金投入急剧增长,典型的项目有美国的固体能源转换联盟(Solid State Energy Conversion Alliance (SECA))项目,欧洲联盟的框架6和框架7(Framework 6,7)项目和日本的新能源与工业技术发展组织(New Energy Industrial Technology Develop Organization (NEDO))项目和 ENE-Farm 计划。Bloom Energy 公司是目前商业化最成功的燃料电池公司,目前已为苹果、沃尔玛、谷歌及可口可乐等世界500强多家企业提供了数千套的SOFC系统。中国“十二五”期间,支持了1个“973”计划项目“碳基燃料固体氧化物燃料电池体系基础研究(2012CB215400)”和多个“863”计划项目,“十三五”期间支持了“CO<sub>2</sub>近零排放的煤气化发电技术(2017YFB0601900)”等3个国家重点研发计划,以推动SOFC商业化进程。

传统的SOFC单体在结构上共分为3层,即多孔的阴极(cathode)、致密电解质(electrolyte)层和多孔阳极(anode)层。在电池的阴极侧通入空气,阳极侧通入燃料气,其中致密陶瓷电解质起传导O<sup>2-</sup>(或H<sup>+</sup>)和隔离空气、燃料气的作用。而阴、阳极是电池化学反应的场所,氧气在阴极(空气电极)上得到电子被还原成氧离子并进入阴极,阴极的氧离子在浓度梯度的作用下,通过电解质的氧空位迁移到阳极(燃料电极)上与燃料气(如H<sub>2</sub>、CO或CH<sub>4</sub>等)发生氧化反应生成H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等并释放电子,选用多孔结构阴阳极的目的是增加电化学反应界面并提高表观电流密度<sup>[17-18]</sup>。电池的结构和工作原理如图3所示。

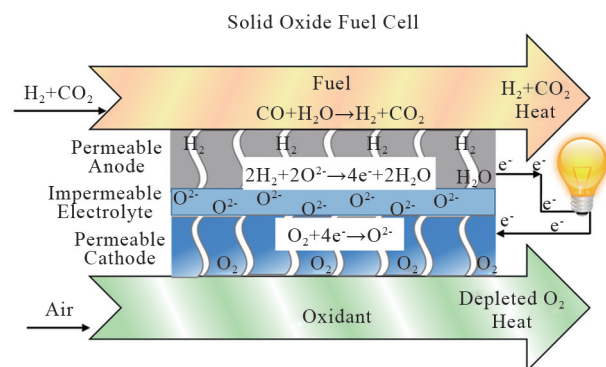


图3 SOFC工作原理示意

材料性能尤其低的稳定性以及高的成本是目前SOFC商业化的主要障碍。以下对SOFC主要单体材料(阴极、阳极、电解质)的种类以及目前所存在的问题做一一介绍。

电解质材料方面:目前,  $Y_2O_3$  稳定的  $ZrO_2$  (YSZ) 是SOFC中使用最为广泛的电解质材料<sup>[19]</sup>, 但是当温度降低到  $800^\circ C$  以下时, YSZ的电导率也随之迅速下降。只有通过采用薄膜电解质的技术, 将电解质厚度降低到  $10\ \mu m$  以下, 才能使电解质的欧姆电阻达到可以接受的程度。但是电解质过薄, 电池的机械强度必然会大大降低, 所以一般采用阳极支撑的电池或选用其他电解质材料。以SDC(氧化钐掺杂的氧化铈)和GDC(氧化钆掺杂的氧化铈)为代表的  $CeO_2$  基电解质作为中低温电解质材料被广泛研究<sup>[20]</sup>。但是  $CeO_2$  基电解质存在微量的电子电导, 掺杂量越大, 温度越高,  $Ce^{4+}$  就越容易被还原为  $Ce^{3+}$ , 电解质的电子电导率也就会越大。电子电导的存在会大大降低电池的开路电压(open circuit voltage, OCV), 从而导致电池能量转换效率的下降<sup>[21-22]</sup>, 因此  $CeO_2$  基电解质实际应用受到一定限制, 目前主要在低温应用( $600^\circ C$  以下)或与YSZ等组成双层电解质薄膜应用于中温( $600\sim 800^\circ C$ )。

以Sr和Mg双掺杂的钙钛矿型氧化物( $ABO_3$ )掺杂的镓酸镧( $LaGaO_3$ )在中温区具有很高的纯氧离子电导率, Huang等报道的组成为  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$  (LSGM)的材料在  $600^\circ C$ ,  $700^\circ C$  和  $800^\circ C$  时, 离子电导率分别为  $0.03$ ,  $0.08$  和  $0.17\ S\ cm^{-1}$ <sup>[23]</sup>。此外, 研究发现在Mg位掺入少量的Fe或Co不但不会造成氧离子传导的降低, 而且可以提高其离子电导率<sup>[24-25]</sup>。但现阶段LSGM电解质的主要问题是在高温下的化学稳定性不够好, 其次与电极材料特别是Ni基阳极之间会发生化学反应, 生成高电阻相的  $LaNiO_3$ <sup>[26]</sup>。因此, 与LSGM电解质相匹配的电极材料也成为研究热点。

阴极材料方面:传统SOFC阴极材料是  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$  (LSM) 阴极。但是由于LSM主要表现为电子导电, 在中低温下催化活性非常低, 采用LSM阴极材料, SOFC工作温度需维持在高温  $800^\circ C$  以上, 给连接体和封接技术带来很大问题, 限制了

其进一步发展。因此, 将电池工作温度降低到中低温范围是SOFC的一个主要发展方向。但是随着温度的降低, 阴极极化电阻大幅度增大, 电导率急剧降低。

改善途径之一就是直接采用混合导体钙钛矿材料作阴极, 这样电化学活性区不只局限于电极-电解质-气相三相界面, 整个电极表面都可以作为电化学活性区, 混合电导材料电极性能较好, 大大改善了电极性能。研究发现, LSM中用Co、Fe、Cr、Ni部分或全部替代B位的Mn, 用Pr、Gd等部分或全取代A位La, 可以一定程度上提高氧催化活性、优化电性能; 用Y(或Ca)替代La, 可以减小热膨胀系数, 提高稳定性<sup>[27]</sup>, 但是其电极性能仍然较差。 $SrCoO_{3-\delta}$ 、 $BaCoO_{3-\delta}$  等Co基以及Co-Fe基的混合电导钙钛矿材料在中低温下, 因具有非常低的界面电阻, 从而研究非常广泛<sup>[28-29]</sup>。其中, 最具代表性的材料一种是  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF), 其低温下具有很高的氧催化活性, 然而其缺乏足够的化学稳定性<sup>[30-31]</sup>; 另一种是  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSCF), 其具有较高的稳定性, 目前已经被广泛应用, 但是低温下氧催化活性以及与其他电池元件的相容性尚需要进一步优化提高。因此, 高活性同时高稳定性的电极材料一直是研究热点。中国矿业大学(北京)开发了一种低温高活性同时具有高稳定性的  $Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  (BCFN) 电极材料<sup>[7-8]</sup>, Co、Fe组分为主使得混合电导材料具备良好的氧催化反应活性, B位引入高价Nb离子提高了阴极的化学稳定性; A缺位结构进一步提高了阴极的结构稳定性, 目前成为研究热点。

阳极材料方面:传统SOFC阳极材料是NiO-YSZ组成的金属-陶瓷复合阳极。但是SOFC相对于其他燃料电池, 显著优势是可以直接利用天然气、煤层气等碳氢化合物为燃料。常用的Ni基阳极在用纯氢为燃料时电化学活性高, 但是在使用含碳燃料时, 碳会沉积在Ni表面, 形成固态碳沉积, 此外, 含碳燃料中即使微量(ppm水平)的  $H_2S$  都会与Ni作用, 降低阳极的电化学活性。而在常用的天然气、煤层气等碳氢燃料中都会含有上百ppm的  $H_2S$ , 如果对燃料进行前期预处理, 则大大提高了操

作成本和系统复杂性。因此,防止碳沉积、耐硫腐蚀阳极材料的探索,已经成为SOFC最活跃的研究领域之一<sup>[32-33]</sup>。

目前,已发展的具有抗积碳、耐硫性能的阳极材料主要有两类:一类是Cu/CeO<sub>2</sub>基阳极,研究表明,其具有很好的抗积碳性能<sup>[34]</sup>。然而Cu基阳极具有很明显的缺点:1)催化活性低,Cu基本上不具备催化活性,只提供电子导电作用;2)稳定性低,Cu熔点较低(1085°C),700°C就容易烧结,导致阳极微观结构变差。另一类研究热点材料是氧化物陶瓷阳极,特别是钙钛矿结构的混合电导阳极材料,如La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub><sup>[35]</sup>, Sr<sub>2</sub>Mg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>MoO<sub>6-δ</sub><sup>[36]</sup>, La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3-δ</sub><sup>[37]</sup>等。此类材料具有很好的抗积碳或耐硫性能,但是催化活性一般小于镍基阳极。通过

Ni修饰钙钛矿材料在一定程度上提高了钙钛矿阳极Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>(SFM)的催化性能<sup>[38]</sup>,但是修饰后的阳极稳定性仍值得探讨。中国矿业大学(北京)燃料电池研究中心与美国南卡罗莱纳燃料电池中心团队,提出了在钙钛矿基体中高温原位析出纳米颗粒的方法,开了发以Pr<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(PSCFN)<sup>[39]</sup>和La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCFN)<sup>[40]</sup>为代表的系列新型抗积碳钙钛矿陶瓷阳极,原位析出的金属纳米颗粒有效地提高了阳极的性能,并且对碳氢燃料有一定的催化活性,先后被引用发表在Nature Materials等国际期刊。因此,通过高温原位析出纳米颗粒,提高钙钛矿氧化物阳极的催化活性,同时保证抗硫耐积碳稳定性,是目前研究的热点。SOFC主要材料种类见表2。

表2 SOFC主要材料

电解质材料	阴极材料	阳极材料
YSZ <sup>[19]</sup>	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> <sup>[27]</sup>	NiO-YSZ
SDC <sup>[20-22]</sup>	SrCoO <sub>3-δ</sub> <sup>[28-29]</sup>	Cu/CeO <sub>2</sub> <sup>[34]</sup>
GDC <sup>[20-22]</sup>	BaCoO <sub>3-δ</sub> <sup>[28-29]</sup>	La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> Cr <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[35]</sup>
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.83</sub> Mg <sub>0.17</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[23-26]</sup>	Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[30]</sup>	Sr <sub>2</sub> Mg <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> MoO <sub>6-δ</sub> <sup>[36]</sup>
	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[5-6]</sup>	La <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> TiO <sub>3-δ</sub> <sup>[37]</sup>
	Ba <sub>0.9</sub> Co <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.2</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[7-8]</sup>	Sr <sub>2</sub> Fe <sub>1.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> O <sub>6-δ</sub> <sup>[38]</sup>
		Pr <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[39]</sup>
		La <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.7</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> <sup>[40]</sup>

### 3.2 固体氧化物电解池

寻找可替代煤、石油、天然气等新型能源载体,已成为当今各国能源发展的重要目标。氢能是一种无污染和可再生的能源载体,并且其具有可以储存及方便运输等特点,已引起广泛重视。氢能的开发首先要解决廉价的氢源问题,目前氢气主要来自于煤炭、天然气等化石能源制氢,严重制约了氢能的发展。

高温电解水蒸气制氢(high temperature steam electrolysis, HTSE)技术,可利用核能或可再生能源作为能量来源,实现氢气的大规模高效制备,近年来对其研究受到国际上的迅速关注。固体氧化物电解池(solid oxide electrolysis cell, SOEC)可以看

作是SOFC的逆运行,可以在高温下将电能高效、低污染的转化为化学能,有望实现氢气的高效、清洁、大规模制备。该技术也可以用于二氧化碳的减排和转化,在能源和环境问题日益受到重视的今天具有广阔的应用前景<sup>[41-42]</sup>。电解池的结构和工作原理如图4所示。

从热力学角度,高温电解相对低温电解具有更高的能量转化效率优势,如图5所示。从图5可以看出,电解水或二氧化碳需要的ΔG(反应的吉布斯自由能,即需要的电能)随着温度的升高都降低<sup>[43-44]</sup>。从动力学的角度,高的操作温度还可以加快电极的反应速率,使阴极和阳极的过电位显著降低,从而有效地减少电解过程的能量损失。研究表

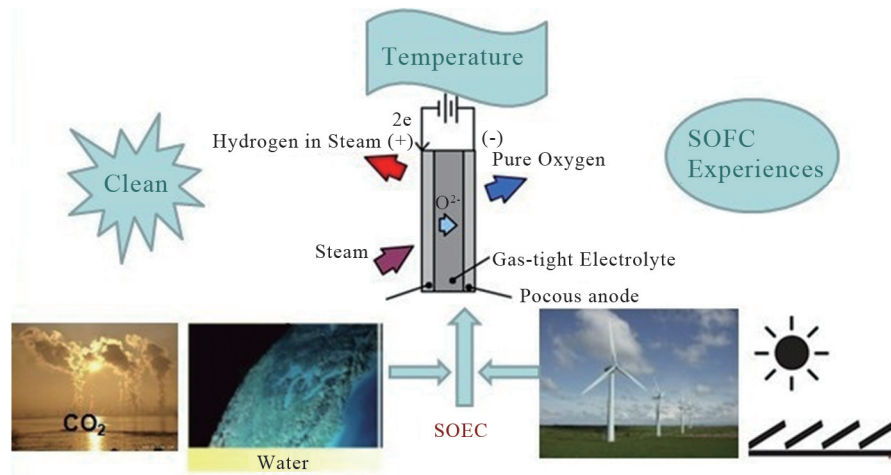
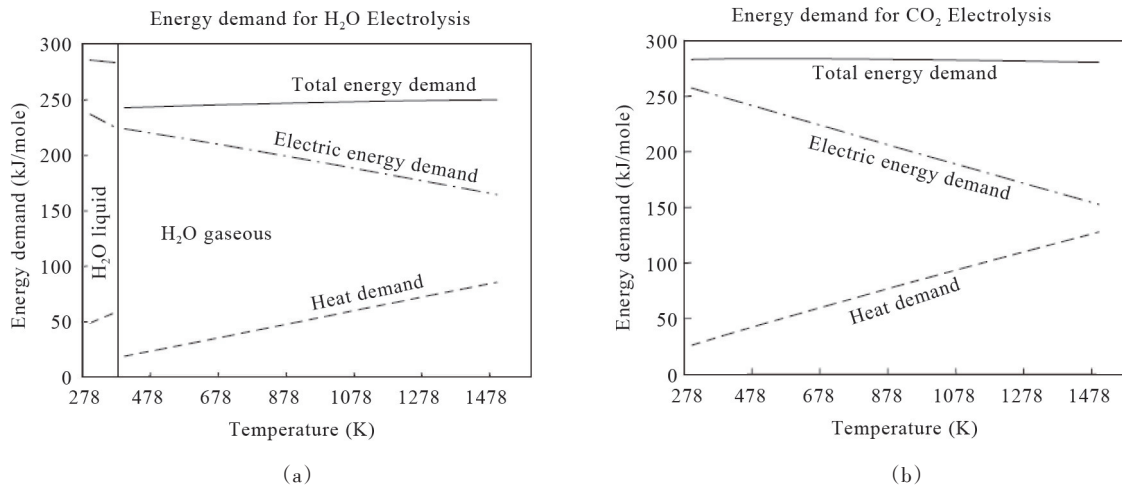


图4 SOEC工作原理

图5 电解水和CO<sub>2</sub>的热力学分析图<sup>[43-44]</sup>

明,固体氧化物电解制氢系统可显著降低对电能的需求以及电极的极化能量损失,电解效率可达到90%以上,系统总制氢效率可高达55%<sup>[45]</sup>。

此外,根据具体需要,SOEC还可以在不同的模式下运行,最常用的是作为电解池高效制备氢气及二氧化碳减排。它还可以将电解池与SOFC的功能合二为一,即可逆RSOFC(reversible solid oxide fuel cell)。在SOFC状态下运行时高效产生电能;在SOEC状态下运行时,作为储能装置,利用电能电解水产生氢气和氧气,在需要的时候作为SOFC的燃料。由于采用的材料基本相同,因此SOEC可以充分借鉴SOFC的经验。近年来,SOEC的研究呈增长趋势。2004年底,欧盟第六框架协议计划

项目Hi<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(Highly Efficient, High Temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis)正式启动,丹麦2014年提出CO<sub>2</sub>电化学转化制备合成燃料系统概念。目前,中国也在大力开展可再生能源高温电解技术。

由于工作环境和运行模式的改变,SOEC较SOFC对材料有一些特殊要求。对于氢电极材料,由于SOEC的进气中H<sub>2</sub>O的含量要远远高于SOFC,因此对于氢电极材料在高温、高湿环境下的稳定性提出了更高的要求。在高温、高湿下常用的Ni-YSZ电极材料中的Ni更容易被氧化生成钝化层而失去活性,其性能衰减机理和微观结构的调控需要进一步研究。

对于氧电极材料,传统 SOEC 的氧电极材料 LSM 在电解模式下发生严重的阳极极化,氧电极的极化能量损失远高于氢电极和电解质,近年来研究发现 LSM 材料不仅存在三相界面少,电化学活性低的问题,在长期稳定性方面 LSM 材料相对于混合导体材料反而更容易衰减。这是因为在 SOEC 的运行过程中,氧电极侧会产生氧离子,如果氧离子不能快速由氧电极传输出去,就会在氧电极与电解质界面富集,造成氧电极脱落,从而降低电池长期稳定性<sup>[46-47]</sup>。因此,有必要开发新的混合电导氧电极材料以降低极化损失,并且 O<sub>2</sub> 的析出反应及电极过程机理也需要进一步研究。中国矿业大学(北京)燃料电池中心团队,开发出了 P 型半导体 BCFN 和 LSCFN 材料,作为 SOEC 氧电极表现出了优异的电化学性能。

### 3.3 透氧膜

混合导体材料具有氧离子和电子混合导电性,用这种材料制备的致密透氧膜(oxygen transport membrane, OTM)可以选择性的透过氧,其氧传输机理涉及化学、物理化学、半导体理论等多个学科。采用 OTM 的高温分离装置,可以实现空气的直接分离,从而获得纯度极高的氧气,这种高温纯氧分离装置结构简单,相比于传统的空分制氧技术,装置设备投资可节省 30% 以上,操作成本也大大降低,具有很大的发展前景。

透氧膜是致密的,氧传输过程可以分为表面过程和体扩散过程。混合导体复合氧化物表面具有良好的氧吸附和脱附性能,吸附氧在可以表面转化成氧离子,在透氧膜操作状态下,透氧膜两侧存在氧压差,氧离子通过晶格氧缺陷进行扩散,同时由于透氧膜自身具有电子传导能力,电子可以反向迁移实现透氧膜两侧的电荷平衡,氧离子达到低氧压侧后转化成氧原子并进一步结合成氧分子脱附到气相,氧通过透氧膜的渗透过程如图 6 所示<sup>[48-49]</sup>。

如果将 OTM 与整体煤气化联合循环(integrated gasification combined cycle, IGCC)发电系统联用,可实现煤的高效洁净燃烧,降低传统富氧燃烧发电成本,同时不会产生严重污染环境的氮化物,对保护环境有着重大的现实意义。将 OTM 应用于

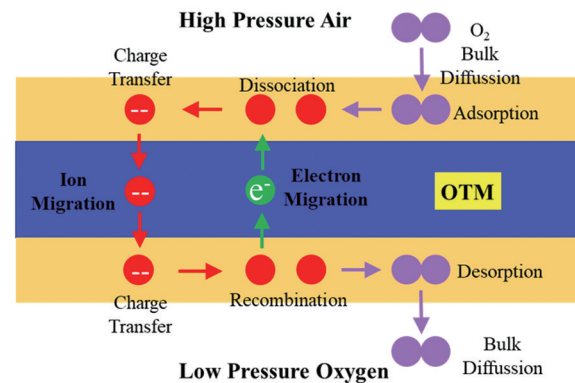


图6 OTM 透氧机理

甲烷部分氧化反应器中,可以用空气为甲烷部分氧化提供反应所需要的氧,降低技术经济成本,并且致密透氧膜将反应物和氧分开,能够有效地防止反应引起的飞温失控。同时将甲烷转化为合成气,再通过费托合成(fischer-tropsch process, FT)将合成气转化为对环境友好的优质汽油或者其他化工原料(gas to liquid, GTL),从而实现天然气优化利用,且可大大简化操作过程并降低操作费用。因此,OTM 可作为气体分离膜从含氧气体中分离制取氧气而用于纯氧制备、富氧燃烧、甲烷转化等过程,显示了广阔的应用前景。近年来,该技术已经引起了大型气体和化学品生产公司的广泛关注和示范研究。

混合导电透氧膜材料的性能受到多种因素影响,如材料组成、材料的微观结构、材料厚度、操作温度等,即使材料组分完全一样,如果在制备过程中由于方法和操作条件的不同而导致了微观结构的不同,所获得的材料仍然可能具有不同的性能。

根据速率控制步骤的不同,氧传输过程可以分为表面过程控制、体相过程控制或者联合控制。当氧传输过程由体扩散控制时,降低厚度能够明显增加透氧量,这可以通过瓦格纳方程(Wagner equation)进行计算<sup>[50]</sup>

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16F^2 L} \int_{\ln P_{O_2}''}^{\ln P_{O_2}' } \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln P \quad (4)$$

式中, $R$ 是气体常数, $T$ 是绝对温度(K), $F$ 是法拉第常数( $C \cdot mol^{-1}$ ), $L$ (m)是膜的厚度, $\sigma_i$ 为氧离子电导率( $S \cdot m^{-1}$ ), $\sigma_e$ 为电子电导率( $S \cdot m^{-1}$ ), $P_{O_2}'$ 和 $P_{O_2}''$ 为膜两侧氧分压。



有成本竞争力的发电技术,将在未来能源系统中扮演重要的角色,希望本文的研究能够对该技术的发展,奠定一定的基础。

### 参考文献(References)

- [1] 林祖镛, 郭祝昆, 孙成文, 等. 快离子导体(固体电解质-基础、材料、应用)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.
- [2] Yin Q H, Kniep J, Lin Y S. Oxygen sorption and desorption properties of Sr-Co-Fe oxide[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63: 2211-2218.
- [3] Liu L M, Lee T H, Qiu L, et al. A thermogravimetric study of the phase diagram of strontium cobalt iron oxide,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1996, 31: 29-35.
- [4] Mitchell B J, Richardson J W, Murphy C D, et al. Phase stability of  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  under synthesis and annealing conditions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 661-671.
- [5] Wang H T, Liu X Q, Zheng H, et al. Gelcasting of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  from oxide and carbonate powders[J]. *Ceramics International*, 1999, 122: 113-121.
- [6] 江金国, 崔崇.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  系阴极材料制备及表征[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(5): 615-617.
- [7] Yang Z B, Yang C H, Jin C, et al.  $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011(13): 882-885.
- [8] Yang Z B, Han M F, Zhu P Y, et al.  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.9-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.15$ ,  $y=0-0.9$ ) as cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011(36): 9162-9168.
- [9] 杨维慎, 王海辉, 丛铀. 一种双相混合导体透氧膜, 其制备方法及应用[P]. 中国: CN02124417.0. 2004-12-22.
- [10] Chen C S, Burggraaf A J. Stabilized bismuth oxide-noble metal mixed conducting composites as high temperature oxygen separation membranes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29: 355-360.
- [11] Huang K Q, Schroeder M, Goodenough J B. Oxygen permeation through composite oxide-ion and electronic conductors[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1999, 2: 375-378.
- [12] Nakamura T, Petzow G, Gauckler L J. Stability of the perovskite phase  $\text{LaBO}_3$  ( $B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) in reducing atmosphere[J]. *Material Research Bulletin*, 1979, 14: 649-659.
- [13] Moreira D S. Electrical and magnetic properties of manganates with perovskite-related structure[D]. Santa Barbara: University of California, 2002.
- [14] Bouwmeester H J M, Burggraaf A J. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- [15] Petrov A N, Kononchuk O F, Andreev A V, et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 80: 189-199.
- [16] Ishihara T. *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*[M]. Springer, 2009.
- [17] 韩敏芳, 彭苏萍. *固体氧化物燃料电池材料与制备*[M]. 北京: 科技出版社, 2004.
- [18] Singhal S C, Kendall K. *高温固体氧化物燃料电池—原理、设计和应用*[M]. 韩敏芳, 蒋先锋, 译. 北京: 科学出版社, 2007.
- [19] Fergus J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 30-40.
- [20] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, et al. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 52(1-3): 165-172.
- [21] Zhang X, Robertson M, Petit C D, et al. Internal shorting and fuel loss of a low temperature solid oxide fuel cell with SDC electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 668-677.
- [22] Xia C, Liu M. Low-temperature SOFCs based on  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  fabricated by dry pressing[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(3-4): 249-255.
- [23] Huang K Q, Goodenough J B. A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: The role of a rare-earth oxide buffer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 303-304: 454-464.
- [24] Ishihara T, Akbay T, Furutani H, et al. Improved oxide ion conductivity of Co doped  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  perovskite type oxide[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113-115: 585-591.
- [25] Trofimenko N, Ullmann H. Co-doped LSGM: Composition-structure-conductivity relations[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 124: 263-270.
- [26] Zhang X G, Ohara S, Maric R, et al. Interface reactions in the NiO-SDC-LSGM system[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 133: 153-160.
- [27] Sun C W, Hui R, Roller J. Cathode materials for solid

- oxide fuel cells: A review[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14: 1125–1144.
- [28] Shao Z P, Haile S M. A high performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. *Nature*, 2004, 431: 170–173.
- [29] Zhou Q J, Wei T, Shi Y H, et al. Evaluation and optimization of  $\text{SrCo}_{0.5}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite cathode for solid oxide fuel cells[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12: 1092–1095.
- [30] Shao Z, Haile S M, Ahn J, et al. A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density[J]. *Nature*, 2005, 435: 795–798.
- [31] Singhal S C. *Materials for solid oxide fuel cells*[R]. China University of Mining&Technology, Beijing, April 15, 2009.
- [32] Zhan Z L, Barnett S A. An octane-fueled solid oxide fuel cell[J]. *Science*, 2005, 308: 844–847.
- [33] Atkinson A, Barnett S, Gorte R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells[J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 17–27.
- [34] McIntosh S, Gorte R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4845–4866.
- [35] Plint S M, Connor P A, Tao S W, et al. Electronic transport in the novel SOFC anode material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 2005–2008.
- [36] Huang Y, Dass R I, Xing Z, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *Science*, 2006, 312: 254–257.
- [37] Li X, Zhao H L, Zhou X, et al. Electrical conductivity and structural stability of La-doped  $\text{SrTiO}_3$  with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7913–7918.
- [38] Xiao G L, Jin C, Liu Q, et al. Ni modified ceramic anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 201: 43–48.
- [39] Yang C H, Yang Z B, Jin C, et al. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2012(24): 1439–1443.
- [40] Yang Z B, Chen Y, Xu N, et al. Stability investigation for symmetric solid oxide fuel cell with  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(7): F718–F721.
- [41] O'Brein J E, Stoots C M, Herring J S, et al. Performance measurements of solid-oxide electrolysis cells for hydrogen production[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2005, 2: 156–163.
- [42] Hauch A, Ebbesen S D, Jensen S H, et al. Highly efficient high temperature electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 2331–2340.
- [43] Jensen S H, Larsen P H, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3253–3257.
- [44] 张文强, 于波, 陈靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术[J]. *化学进展*, 2008, 20(5): 778–787.
- [45] 刘明义, 于波, 徐景明. 固体氧化物电解水制氢系统效率[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2009, 49: 868–871.
- [46] Guan J, Minh N, Ramamurthi B. High performance flexible reversible solid oxide fuel cell[R]. Final Technical Report, October 2004–November 2006, GE Global Research Center.
- [47] Wang W S, Huang Y Y, Jung S W, et al. A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153: A2066–A2070.
- [48] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [49] Ravi P, Jack C, Bart V H, et al. OTM—An advanced oxygen technology for IGCC[C]. Presented at Gasification Technologies 2002, San Francisco, Oct 30, 2002.
- [50] Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, 10: 3–16.
- [51] Dong H, Shao Z P, Xiong G X, et al. Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reaction[J]. *Catalysis Today*, 2001, 67: 3–13.
- [52] Liu S, Gavalas G R. Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 246, 103–108.
- [53] Zhu X F, Cong Y, Yang W S. Oxygen permeability and structural stability of  $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$  membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283: 38–44.
- [54] Xu N S, Zhao H L, Shen Y N, et al. Structure, electrical conductivity and oxygen permeability of  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 89: 16–21.
- [55] Tsai C Y, Dixon A G, Ma Y H, et al. Dense perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}'=\text{Ba, Sr, Ca}$ ) membrane synthesis, applications and characterization[J]. *Journal of the Amer-*

- ican Ceramic Society, 1998, 81(6): 1437–1444.
- [56] Yang L, Wu Z T, Jin W Q, et al. Structure and oxygen permeability of  $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{O}_{3-\delta}$  oxide: Effect of the synthesis method[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43: 2747–2752.
- [57] 杨志宾.  $\text{Ba}_{1-x}(\text{M})_x\text{Co}_{0.9-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 材料性能及电化学应用研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2012.
- [58] Meng B, Wang Z G, Tan X Y, et al.  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite hollow fibre membranes for air separation at intermediate temperatures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 2815–2822.
- [59] 陈鑫智. 新型掺杂钙钛矿型混合导体透氧膜材料的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [60] Zhang K, Ran R, Ge L, et al. Systematic investigation on new  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes with high oxygen semi-permeability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 323: 436–443.

## The frontier of high-temperature electrochemical application of mixed-conducting perovskite materials

YANG Zhibin, ZHANG Hao, JIANG Lin, GE Ben, LEI Ze

Research Center of Solid Oxide Fuel Cell, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China

**Abstract** Energy and environment are the major issues facing all mankind in the 21st century. In recent years mixed-conducting perovskite-type materials have received great attention from researchers in the fields of chemistry, materials and physics. These materials can be used in many applications such as oxygen transport membrane (OTM), solid oxide fuel cell (SOFC) and solid oxide electrolysis cell (SOEC), with attractive application prospects in energy conversion, utilization and storage. In this work, the structure, properties and application status of mixed-conducting perovskite materials are reviewed. Hotspots and challenges in current research are summarized, and the future development trends are prospected.

**Keywords** perovskite; solid oxide fuel cell; solid oxide electrolysis cell; oxygen transport membrane ●



(责任编辑 祝叶华)