

## 固体氧化物燃料电池双钙钛矿型电极材料的研究进展

**摘要：**电极材料对固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)工作特性具有重要影响。双钙钛矿型A<sub>2</sub>BB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>氧化物材料由于具有较强的氧离子传输能力、较低的膨胀系数、良好的催化活性、较强的抗硫中毒和抗碳沉积能力，成为非常有发展潜力的SOFC电极材料，其双B位元素特征使材料具有更强的结构和性能可调节性。本文综述双钙钛矿型氧化物材料作为SOFC电极材料的最新研究进展，重点总结双钙钛矿型电极材料的结构稳定性、电子和离子电导率以及电催化活性，指出目前双钙钛矿电极材料存在的主要问题，并提出未来的主要研究方向。

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种直接将化学能转化成电能的装置，有着传统发电系统无法比拟的优点——高效清洁，对人和环境友好，是21世纪最有希望替代火力发电的一种新型能源装置。SOFC是一种全固态装置，其电解质、阳极、阴极及连接体分别使用了不同性质的陶瓷或金属陶瓷材料，这些材料的性能直接影响SOFC的输出功率特性和长期工作稳定性，电池关键材料性能的改进以及电池制备工艺的完善是研究和开发高性能SOFC的重点。

目前，NiO/YSZ复合陶瓷是在以H<sub>2</sub>为燃料时最理想的阳极材料。在燃料电池工作时，阳极的H<sub>2</sub>气氛使NiO被还原为Ni，分散在YSZ颗粒表面。Ni是一种很好地破坏H—H键的催化剂，使H<sub>2</sub>变成两个H<sup>+</sup>，放出2个电子，H<sup>+</sup>又和阴极过来的氧离子反应生成水。当前，氢气的制备和储存还存在问题的情况下，固体氧化物燃料电池的发展趋势是要以合成气(H<sub>2</sub>和CO混合气)或碳氢化合物气体直接作为燃料，而Ni/YSZ阳极会催化C—C键的形成产生碳沉积，从而导致电池性能衰减，并且由于天然气中的一些杂质，特别是硫，会和Ni反应形成NiS，使Ni发生硫中毒失去催化作用；因此Ni/YSZ不适合用来催化碳氢气体的氧化反应，也就不适合作为以碳氢气体为燃料的SOFC的阳极材料。

人们努力寻找可以直接催化甲烷等碳氢气体的新型阳极材料。目前常用的钙钛矿型阴极材料La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>在应用于中温固体氧化物燃料电池(intermediate temperature-solid oxide fuel cell, IT-SOFC)时，极化电阻增大，影响电池的输出功率。为了解决这一问题，研究开发出许多新型阴极材料，如Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> (Ln=La, Pr, Nd, Sm和Gd)，但是这些材料的热膨胀系数较大(20×10<sup>-6</sup>/K)，与常用电解质难易匹配，影响新型阴极材料的实际应用，因而开发低膨胀系数的新型阴极材料也成为人们的研究热点，双钙钛矿结构材料引起了人们的关注，成为新型阴阳极材料的候选者。

### 1 双钙钛矿材料的结构

双钙钛矿结构是针对钙钛矿ABO<sub>3</sub>型结构提出的，可表示为A<sub>2</sub>BB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>，其中A为碱土金属(Sr、Ca及Ba)；B为二价或三价的金属；B<sub>2</sub>为五价(通常为Nb、Mo、W及Te)的过渡金属。由于B位离子半径、电子组态的不同，很多时候并不是理想的结构(空间群Oh<sub>h</sub>)，多数情况将发生畸变，形成四方晶体、正交晶体或单斜晶体；同时离子半径、离子间的相互作用对形成不同结构的影响很大。

A<sub>2</sub>BB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的结构与单层钙钛矿化合物ABO<sub>3</sub>相比较，既有相似之处又有不同点：相似处是它们都有稳定的骨架结构，骨架结构中的阳离子具有可取代性，低价取代会产生氧空位或过渡金属氧化物价态变化而形成缺陷，由此可以改变氧的吸脱附性质和电导率，提高催化性能；最大的不同点是双钙钛矿结构中，B位原子的八面体结构由BO<sub>6</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>交替排列而成，各个B离子和B<sub>2</sub>离子被氧离子隔开而形成B—O—B<sub>2</sub>的结合(见图1所示)。

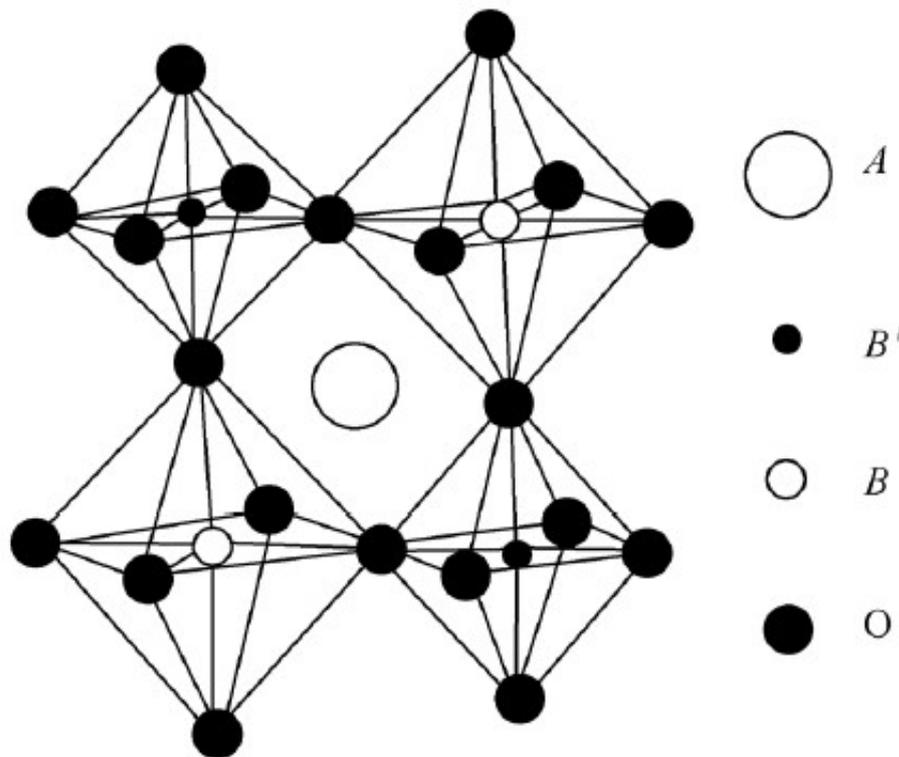


图 1 双层钙钛矿的晶体结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of double perovskite structure

### 2 双钙钛矿阳极材料

在早期的研究中,  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ 表现出相对较高的电导率,  $900^\circ\text{C}$ 、5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛下的电导率可以达到 $2.39\text{S}/\text{cm}$ , 并且有较好的化学稳定性。为了提高其氧空位浓度进而提高离子电导率, Xia等在B位中掺杂与 $\text{Fe}^{3+}$ (离子半径 $r=0.0785\text{nm}$ )半径差不多的二价金属离子 $\text{Cu}^{2+}$ ( $r=0.087\text{nm}$ )和 $\text{Zn}^{2+}$ ( $r=0.088\text{nm}$ ), 制备了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{NbO}_6-x/2$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )和 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_6-x/2$ ( $0.01 \leq x \leq 0.05$ )等材料, 根据电荷补偿原理, 材料中将产生氧空位, 从而提高材料的离子电导率。

Thangadurai等提出B位为一价金属掺杂的 $\text{Ba}_2\text{BB}'\text{O}_{5.5}$ ( $\text{B}=\text{Li}, \text{Na}; \text{B}'=\text{Mo}, \text{W}, \text{Te}$ )等一系列阴离子缺陷的双钙钛矿型氧化物, 由于 $\text{B}-\text{O}$ 主要以离子键为主, 而 $\text{B}'-\text{O}$ 主要以共价键为主, 该系列化合物主要表现出良好的离子导电性, 其中以含Mo的化合物表现出相对较好的性能, 可能是因为Mo具有 $d^0$ 电子轨道, 容易偏离 $\text{Mo}-\text{O}$ 八面体中心, 因此降低了氧离子的迁移能, 使离子电导率相对较高。

近年来, Huang等证明了一种B位有序的双钙钛矿材料 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ (SMMO), 该材料的氧离子电导和电子电导率都比较高, 有很好的抗硫中毒和碳沉积能力, 并且对碳氢燃料具有很好的催化活性。由于SMMO是混合导体, 电化学反应在整个电极/气体的相界面上发生, 而不局限在三相界面上, 将降低电池的浓差极化; 但是这种材料的电导率依赖于材料的还原状态, 在5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 中制备出的样品没有经过进一步的还原时电导率非常低, 然而在5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 中还原20h后, 电导率增大了3个数量级,  $800^\circ\text{C}$ 、在5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 中的电导率可达 $4\text{S}/\text{cm}$ , 在纯 $\text{H}_2$ 中的电导率为 $10\text{S}/\text{cm}$ 。之所以产生上述现象是因为SMMO在低氧分压下中产生了氧空位, 每个氧空位使2个 $\text{Mo(VI)}$ 转变成 $\text{Mo(V)}$ , 从而使材料显现出良好的电导率。

以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ 为电解质、 $\text{SrFe}_{0.2}\cdot\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ 为阴极、 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ 为阳极组装的电解质支撑的单电池,  $800^\circ\text{C}$ 、在干燥 $\text{H}_2$ 中的功率密度为 $0.84\text{W}/\text{cm}^2$ , 在湿的 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2/5\%\text{H}_2\text{S}$ 中也具有良好的功率密度, 在 $800^\circ\text{C}$ 的功率密度分别为 $0.81\text{W}/\text{cm}^2$ 和 $0.83\text{W}/\text{cm}^2$ 。

在很宽的氧分压和温度范围内, SMMO相结构、化学性质稳定, 热膨胀系数为 $12.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ( $691\text{K} \leq T \leq 1074\text{K}$ )和 $11.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ( $382\text{K} \leq T \leq 633\text{K}$ ), 能与多种电解质材料兼容, 而且不发生物理和化学反应。Bernuy-Lopez等报道: SMM

O在900 °C以上、还原气氛中产生大量的氧空位，导致部分分解成Ruddlesden-Popper相，使Mo:Mg的摩尔比升高。在1200 °C、5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>还原12h后，会出现Mo和MgO，将限制其作为SOFC阳极材料的应用。

A<sub>2</sub>BBO<sub>6</sub>— 中的值，也就氧空位浓度和B 的价态对该材料的电化学性能起着至关重要的作用，Matsuda等用Coulomb滴定法测试了Sr<sub>2</sub>Mg·MoO<sub>6</sub>— 中、用不同半径或者不同价态的元素取代Sr时，Mo的价态和氧空位浓度的变化，结果表明：用相同的二价金属(Ba和Ca)掺杂时，Mo的价态和氧空位浓度变化不大，随着A位离子半径的减小，Mo的价态略有上升，氧空位浓度略有下降。

在简单钙钛矿中，在A位用高价离子进行施主掺杂可以提高其电导率。Ji等用La取代SMMO中的一部分Sr(SLMM)，对其进行掺杂改性，制备出掺杂的阳极材料，掺杂后的阳极除利用碳氢化合物作为燃料时，不会出现碳沉积、硫中毒等现象，而且SLMM在湿的CH<sub>4</sub>中的性能要好于SMMO的；但是电导率略低于SMMO的，可能是由于La的加入降低了Mg/Mo的有序度。Marrero-Lopez等研究表明：La掺杂的SMMO容易发生相变，并且在高于700 °C时，会产生SrMoO<sub>4</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>杂相，从而限制该材料的实际应用。

材料的制备工艺对其性能也有很大的影响，Marrero-Lopez等用冷冻干燥法合成SMMO，800 °C、在5% H<sub>2</sub>/Ar中的电导率为0.8 S/cm，比Huang等报道的(4 S/cm)要小，可能是由于合成方法不同所致。冷冻干燥法合成的晶粒要细，使材料的晶界电阻增大，从而导致电导率降低；但是晶粒细、比表面积大，有利于增加三相界面，从而增加阳极材料的催化活性。

因为Ni是一种很好地破坏H—H键的催化剂，在双钙钛矿材料中引入Ni，应该会使催化活性得到提高。Wei等研究了Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>阳极材料，在H<sub>2</sub>中电导率达到了67 S/cm，以La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>·Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>— (LSGM)为电解质、Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>— 为阴极组装成的电池显示出良好的性能：在850 °C、H<sub>2</sub>中的功率密度达到819 mW/cm<sup>2</sup>，热膨胀系数为12.14 × 10<sup>-6</sup>/K，和LSGM电解质的非常接近。

由于Co元素具有提高电导率和催化活性的作用，Huang等近期又对Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub>(M=Co, Ni)作为SOFC阳极材料的性能进行了研究，该类材料在阳极气氛中所产生的氧空位有限，以La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.83</sub>·Mg<sub>0.17</sub>O<sub>2.815</sub>为电解质、SrFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>— 为阴极、Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>为阳极组装的电解质支撑的单电池，在800 °C、H<sub>2</sub>和潮湿的CH<sub>4</sub>中的功率密度分别是735 mW/cm<sup>2</sup>和527 mW/cm<sup>2</sup>，而Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>仅仅只在干燥的CH<sub>4</sub>气氛中具有较高的功率密度。

在潮湿的CH<sub>4</sub>中，Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>比Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>的功率密度高的原因是由于Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>对燃料重整具有催化活性，反

应如下：
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$$

但是，在CH<sub>4</sub>中，Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>会生成少量的SrCO<sub>3</sub>和SrMoO<sub>4</sub>杂质。Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>的性能比Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub>的差的原因是由于Ni—O八面体比Co—O八面体更稳定，导致Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub>较难产生氧空位，使离子电导率偏低，影响该材料的性能。

总的来说，双钙钛矿型氧化物作为SOFCs阳极材料的发展还不够成熟，性能好坏的差异很大，不同的合成方法导致性能差距较大，其中含Mo的材料取得了相对较好的性能；但是由于双钙钛矿结构与单钙钛矿结构上存在差异，在双钙钛矿材料的研究中，有关掺杂元素的种类、特性(如离子大小及电价差异)与材料结构、电荷补偿机制及导电机制之间的关系还不十分清楚，因而还有待于更深一步地认识和研究，以获得结构稳定、电化学性能优良的双钙钛矿阳极。

### 3 双钙钛矿阴极材料

阴极材料与阳极材料不同，要求在高温氧化气氛中具有较好的稳定性和高的电导率；同时还要求具有多孔结构，而且还必须具有良好的催化性能，以减小极化电阻；另外阴极材料还要与电解质材料有较好的化学相容性。

对于双钙钛矿阴极材料，以前就有过相关报道，由于双钙钛矿阴极材料的电导率较低，所以没有引起人们地重视。

Tao等研究Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>的结构、稳定性以及电导率，结果表明：在很宽的氧分压范围内，该材料具有好的结构稳定性，并且与许多电解质材料具有相近的热膨胀系数；但是在空气气氛中，材料的电导率较低，在900 °C的电导率为3.13 × 10<sup>-2</sup> S/cm。由于Co—O键比Fe—O键具有更强的共价性，且Co基阴极具有很高的电导率和低温氧还原活性，Xia等研究在Sr<sub>2</sub>FeNbO<sub>6</sub>中掺入Co，结果表明：Co的掺入提高了材料的电导率，Sr<sub>2</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>NbO<sub>6</sub>在750 °C的极化电阻为0.74 Ω·cm<sup>2</sup>，最高电流密度为88 mA。

以往也有文献报道过112型双钙钛矿LnBaCo<sub>2</sub>·O<sub>5+</sub> (LnBCO)(Ln=rare-earth element)材料，但是研究大多集中在低温结构和磁性性能研究方面。最近才发现双钙钛矿PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+</sub> (PBCO)和GdBa·Co<sub>2</sub>O<sub>5+</sub> (GBCO)有不寻常的氧离子

迁移能力,在300~500 K, PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> 的氧体扩散系数和表面交换系数分别达到 10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>/s和 10<sup>-3</sup>cm/s,而在350 K时, GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> 的氧体扩散系数和表面交换系数则分别达到了3 × 10<sup>-7</sup>cm<sup>2</sup>/s和2 × 10<sup>-6</sup>cm/s。好的表面交换动力学特性使这类材料具有高的催化活性。

和简单钙钛矿材料不一样的是112型双钙钛矿材料的A位元素是高度有序化的。Ln<sup>3+</sup>和Ba<sup>2+</sup>是有序地占有A位晶格,并沿着c轴形成交替层,并且氧空位完全集中在稀土离子层,这类双钙钛矿结构如图2所示,可以看出:这类化合物的理想结构是沿着c轴按着[CoO<sub>2</sub>][BaO][CoO<sub>2</sub>][LnO<sub>δ</sub>].....顺序堆积而成,而且,在[LnO<sub>δ</sub>]层中的氧空位也表现出很强的、有序性的趋势。

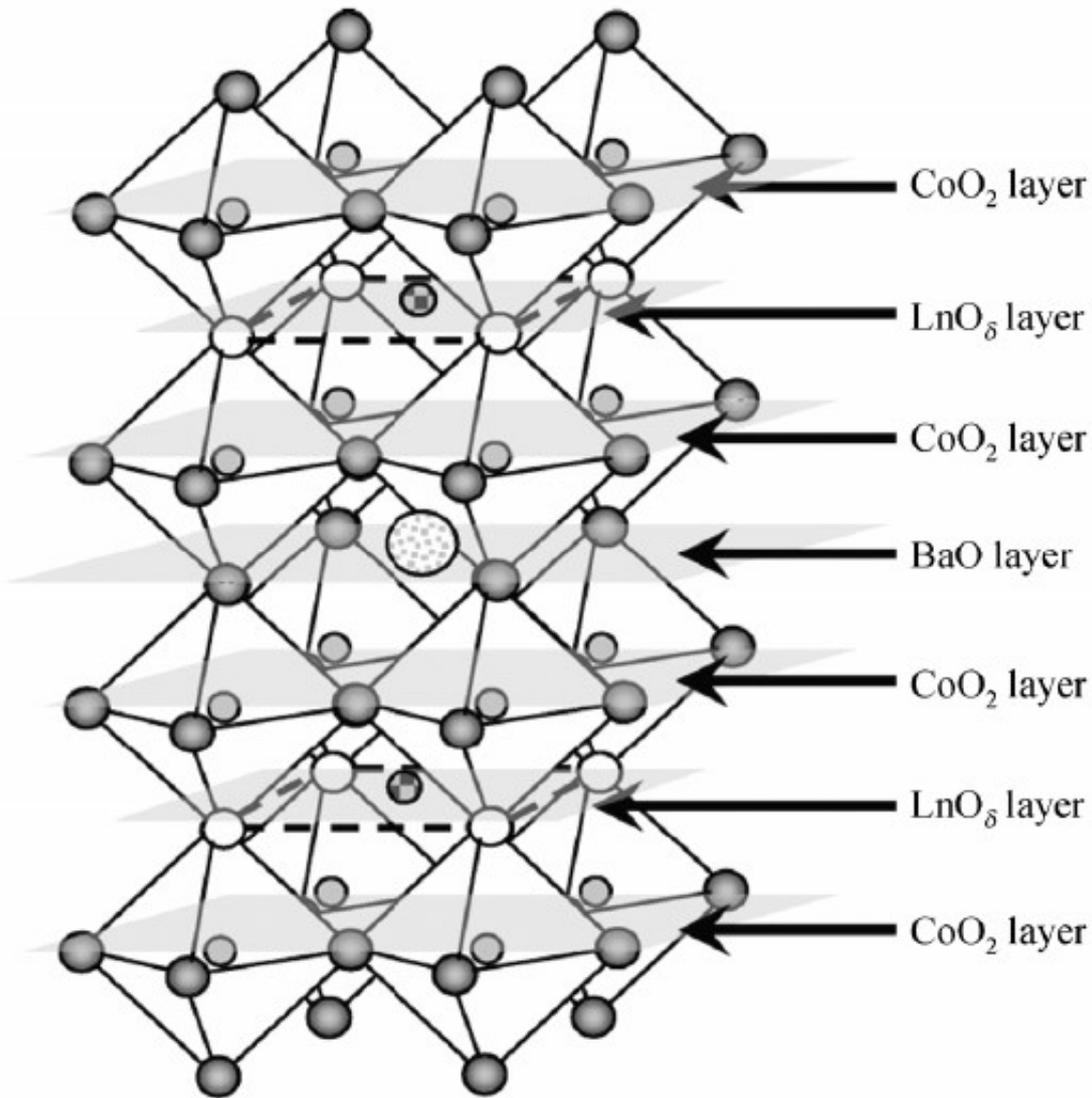


图2 双钙钛矿氧化物 LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> 的晶格结构

Fig.2 Double perovskite oxide structure of LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>

与A位无序的简单钙钛矿相比,这种层状钙钛矿中氧空位的特殊分布为氧离子在材料中的快速迁移提供了通道,因而能极大地促进氧离子在材料体中的扩散,并且可能提供更多的氧分子反应所需要的表面活性位。Taskin等研究发现:如果将A位无序的简单立方钙钛矿转化成A位Ln<sup>3+</sup>和Ba<sup>2+</sup>有序(layered)的层状钙钛矿,那么掺杂钙钛矿中氧离子的扩散将被提高好几个数量级。

Co基钙钛矿氧化物热膨胀系数都比较大,这是由于Co<sup>3+</sup>会发生从低自旋状态到高自旋状态的转变,由于高自旋态的离子半径比低自旋态的离子半径大,导致晶格膨胀。有些学者认为是形成了氧离子空位,导致金属离子降价,离子

半径增加从而使得晶格膨胀。由于GBCO有较大的热膨胀系数( $20.1 \times 10^{-6}/K$ )，阻碍了它作为阴极材料的发展。和简单钙钛矿一样，可以考虑在Co位掺杂其他一些元素(如：Fe、Ni、Cu、Mn、Cr及Ti)来降低其热膨胀系数。Jo等研究了在Co位掺杂Fe、Ni及Cu，结果表明：经过掺杂后GBCO的热膨胀系数明显降低( $14.6 \times 10^{-6}/K$ )。

由于双钙钛矿结构材料的独特结构，特别是将双钙钛矿结构材料用作阴极材料的研究还比较少，一些机理性问题还不是很清楚，所以还有许多工作需要深入地进行。

#### 4 存在的问题和展望

双钙钛矿型氧化物作为SOFC电极材料的发展还不够成熟，性能好坏差异很大，虽然得到了较好的催化活性，但是由于该类材料在还原气氛下很难致密化，对其本征电导率及其电导行为的研究还较少；同时，有关掺杂元素对材料晶格结构、缺陷形成机理、电荷补偿机制的认识还不够深入，相关的实验数据还不够全面系统，所有这些都需要人们进行更深入、更细致的工作，从而为高性能SOFC双钙钛矿型电极材料的开发奠定理论基础。

双钙钛矿型氧化物表现出对碳氢类燃料具有较高的催化活性，并且同时具有较低的热膨胀系数和良好的抗碳沉积和硫中毒性；因而是一类非常有发展前途的SOFC电极材料。目前的研究重点：一方面提高材料的电导率；另一方面明确结构与性能之间的关系，为掺杂元素的选择提供理论指导。

虽然存在上述诸多问题，但是随着研究地不断深入，将会不断出现一批性能很好的双钙钛矿型电极材料。由于一些双钙钛矿型氧化物表现出较低的电导率，在此基础上应进一步提高其电导率。(谢志翔<sup>1</sup>，赵海雷<sup>1,2</sup>，周雄<sup>1</sup>，沈永娜<sup>1</sup>  
1. 北京科技大学材料学院无机非金属材料系，北京 100083；2. 新能源材料与技术北京市重点实验室，北京 100083)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/58848.html>