

中低温 SOFC 钙钛矿型阴极材料的研究进展

吴 艳¹, 王要武², 彭冉冉², 张 萍¹, 杨立寨², 毛宗强²

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 阐述了钙钛矿材料的结构和渗氧特征, 总结了目前中低温 (400 ~ 750 °C) 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阴极材料钙钛矿系列 ABO₃ 型、K₂NiF₄ 型、YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 型和 BiVO_x 型氧化物的研究现状。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极材料; 钙钛矿

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2005)05-0393-02

Research progress in perovskite type cathode material for intermediate-to-low temperature SOFC

WU Yan¹, WANG Yao-wu², PENG Ran-ran², ZHANG Ping¹, YANG Li-zhai², MAO Zong-qiang²

(1. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The structure and oxygen permeability character of perovskite material were reviewed, the family of the current perovskite type compounds with the structures of ABO₃, K₂NiF₄, YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) and BiVO_x as cathode materials of intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cell (SOFC) were investigated.

Key words: solid oxide fuel cell; cathode material; perovskite

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的发展趋势之一是适当降低电池工作温度^[1]。随着温度的降低, 阴极活性下降, La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) 已不适合作为中低温 SOFC 的电极材料, 开发高性能的阴极材料已成为关注的热点。

对中低温 SOFC 阴极材料, 除萤石结构型的 YDB (Y₂O₃ 掺杂 Bi₂O₃) 陶瓷材料外^[1], 研究得较多的是具有离子-电子混合导电性能的钙钛矿系列材料, 包括: 掺杂的具有钙钛矿结构的 ABO₃ 型、K₂NiF₄ 型、YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 型和 BiVO_x 型氧化物。

1 钙钛矿型阴极材料

钙钛矿 (ABO₃ 型) 结构中, 界面产物的形成程度主要由 A 位置元素的活性决定, 阴极活性取决于 B 位置元素的性质。用低价元素对 A 位进行掺杂 (如用 Ba²⁺ 掺杂 La³⁺), 会引起材料结构内部电荷的不平衡。为使电荷不平衡得以补偿, 在材料内

部出现氧离子缺陷 (氧空位), 或 B 位离子发生升价。对于钙钛矿混合导体材料而言, 提高氧离子电导率是降低阴极极化的关键^[2]。氧离子电导率 σ_i 的计算公式见文献 [3]。

2 研究现状

A 位离子掺杂浓度一定时, 通过 B 位离子升价进行电荷补偿, 会导致材料氧空位浓度的下降。离子价态变化, 伴随着离子半径的变化, 又会引起材料晶胞体积变化, 使材料内部导入大的应力, 对材料的完整性不利。A、B 位双掺杂钙钛矿结构材料, 可作为中低温 SOFC 的阴极材料。

2.1 ABO₃ 型氧化物

对 A_{1-x}A_xB_{1-y}B_yO₃ (A = La, Ce, Pr, Gd; A = Ba, Sr, Ca; B, B = Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Al, Ga) 材料的组成、结构、电性能以及与电解质的热匹配进行了研究。La (Sr, Ca, Ba) Co (Fe) O_{3-x} 系列材料具有高透氧能力, Y. Teraoka 等^[4]发现, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}

作者简介:

- 吴 艳 (1980 -), 女, 湖北人, 中国地质大学材料科学与化学工程学院硕士生, 研究方向: 燃料电池;
王要武 (1967 -), 男, 湖南人, 清华大学核能与新能源技术研究院助理研究员, 博士, 研究方向: 燃料电池;
彭冉冉 (1975 -), 女, 山东人, 清华大学核能与新能源技术研究院博士后, 博士, 研究方向: 燃料电池;
张 萍 (1956 -), 女, 湖北人, 中国地质大学材料科学与化学工程学院副教授, 研究方向: 电分析;
杨立寨 (1974 -), 男, 浙江人, 清华大学核能与新能源技术研究院助理研究员, 研究方向: 燃料电池;
毛宗强 (1947 -), 男, 江苏人, 清华大学核能与新能源技术研究院研究员, 教授, 研究方向: 氢能。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (TG2000026400)

Fe_yO_3 (LSFC) 在一定的温度下具有优良的氧渗透性和离子、电子导电的混合导电性能,在 He 气氛下,氧离子导电活化能为 $64.9 \sim 86.7 \text{ kJ/mol}$,离子、电子电导率分别为 $1 \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 10^2 S/cm 。

Ga 掺杂的化合物的化学和结构稳定性较好。S. Lee 等^[5]用 Ga 掺杂,相对含 Co 的化合物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 中的氧渗透量受到了限制。把 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 修饰到 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 阴极材料上,电极表面的氧渗透量得以提高。

为增强阴极的离子和电子导电能力,可在阴极材料中加入电解质或贵金属,形成复合电极。V. Dusastre 等^[6]以 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 作为阴极材料,考察了化学组成对电化学性能的影响,当组成为 LSCF/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (GDC) 时,加入 36% 的 GDC 到 LSCF 后,其面积比电阻下降 3/4。复合电极的高性能与物质渗透理论一致,但实验数据与理论数据有偏差。这是因为多孔电极的总体性能不但与电极的固相传导有关,还与三相界面的内在催化性能、气体在三相界面的吸附与解吸有关。M. Sahibzada 等^[7]以少量 Pd 掺杂到 LSCF 阴极材料中,在 400 ~ 750 时,适量 Pd 可使阴极电化学阻抗降低 2/3 ~ 3/4。

Z. P. Shao 等^[8]用 Ba 完全取代稀土元素,合成了立方钙钛矿 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF),具有较低的氧扩散活化能 [$(46 \pm 2) \text{ kJ/mol}$],氧空位扩散速率(775 时为 $7.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$;900 时为 $1.31 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$)比其他电极材料高。

2.2 K_2NiF_4 型氧化物

K_2NiF_4 是钙钛矿型结构的一种衍生结构, MO_6 八面体共用 4 个顶点,连接成层,从中可取出一个钙钛矿的结构单元来。这个结构可看成二维的钙钛矿结构层和 NaCl 结构交替而成。 Pr_2NiO_4 有较高的氧交换数值和较快的反应动力学速率^[9]。

V. V. Kharton 等^[10]以 K_2NiF_4 结构的 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ 为 SOFC 的阴极材料,以 $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) 为电解质,在 200 ~ 1 000 时,阴极材料电导率为 $50 \sim 85 \text{ S/cm}$,氧表面交换系数较高。在 800 时,阴极过电位低于 50 mV,电流密度达 200 mA/cm^2 。C. Shaw 等^[11]建立的 K_2NiF_4 型结构化合物,在中温时的氧扩散系数比 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 高,在 566 时, $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ 的氧示踪扩散系数 $D^* = 8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$,比 LSCF ($D^* = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,597) 的要高。

2.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) 型氧化物

YBCO 结构中有铜氧面和铜氧链,铜氧面是超导的关键因素。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 在中温时具有较大的氧还原动力学数值。C. L. Chang 等^[12]在 500 ~ 800 时,考察了 YBCO 作为 SOFC 阴极材料的电化学性能,在 $10 \sim 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 氧气压范围内,氧的吸附是整个反应的控制步骤。B. Frank 等^[13]以 YBCO 作为中温 SOFC 的阴极材料,并与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (LSCFO) 材料对比,发现 YBCO 的面积比电阻较大,性能退化较严重。

2.4 BiVO_x 型氧化物

BiVO_x 型氧化物的多层结构含有钙钛矿层 ($\text{VO}_{3.5}$)²⁻。在含 Cu 的取代物中, $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ 在中低温下具有很高的离子电导率(350 时为 10^{-2} S/cm ;600 时为 10^{-1} S/cm),比此温度范围内其他固体电解质的高。它在氧气气氛 ($P_{\text{O}_2} > 10 \text{ Pa}$) 下是一种优良的氧离子导体^[14]。 BiCuVO_x 材料的电荷转移数相当低,要加入电子传导相,形成复合阴极,以得到双极子传导的混合导体。 Ag-BiCuVO_x ^[15](电解质为掺杂氧化铈)的 ASR 分别为 0.53 cm^2 (500)、 0.21 cm^2 (550),在 500 、

525 和 550 下,最大功率密度分别为 231 mW/cm^2 、 332 mW/cm^2 和 443 mW/cm^2 。此类材料具有界面阻抗低、功率密度高等优点,但其长期稳定性还有待考察。

3 结论

具有钙钛矿结构的 ABO_3 型、 K_2NiF_4 型、YBCO 型和 BiVO_x 型氧化物作为中低温 SOFC 阴极材料,均有一定的催化活性。具有高透氧能力的 ABO_3 型、 K_2NiF_4 型和 BiVO_x 型氧化物,是中低温 SOFC 很有前景的阴极材料。

参考文献:

- [1] XU Xing-yan (许兴燕), XIA Chang-rong (夏长荣), PENG Ding-kun (彭定坤), *et al.* 中低温固体氧化物燃料电池研制[J]. Battery Bimonthly (电池), 2004, 34(3): 222 - 223.
- [2] Brian C, Steele H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells (). Cathodes and anodes[J]. Solid State Ionics, 1996, 86 - 88: 1 223 - 1 234.
- [3] Adler S B, Lane J A, Steele B C H. Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 3 554 - 3 564.
- [4] Teraoka Y, Zhang H M, Okamoto K, *et al.* Perovskite materials for solid oxide fuel cells[J]. Mat Res Bull, 1988, 23(3): 51 - 58.
- [5] Lee S, Lee K S, Woo S K, *et al.* Oxygen-permeating property of LaSrBFeO_3 (B = Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO_3 [J]. Solid State Ionics, 2003, 158(3 - 4): 287 - 296.
- [6] Dusastre V, Kilner J A. Optimisation of composite cathode for intermediate temperature SOFC application[J]. Solid State Ionics, 1999, 126(1 - 2): 163 - 174.
- [7] Sahibzada M, Benson S J, Rudkin R A, *et al.* Pd-promoted $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes[J]. Solid State Ionics, 1998, 113 - 115: 285 - 290.
- [8] Shao Z P, Sossina M H. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431: 170 - 173.
- [9] Mauvy F, Bassat J M, Boehm E, *et al.* Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation-correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient [J]. J Euro Cer Soc, 2004, 24: 1 265 - 1 269.
- [10] Kharton V V, Tsipis E V, Yaremchenko A A, *et al.* Surface-limited oxygen transport and electrode properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ [J]. Solid State Ionics, 2004, 166(1 - 2): 327 - 337.
- [11] Shaw C, Kilner J. Oxygen change in Pr_2NiO_4 at high temperature and direct formation of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-x}$ [A]. Proceed 4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum [C]. Luzerland: 2002. 586.
- [12] Chang C L, Lee T, Huang T. Oxygen reduction mechanism and performance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a cathode material in a high-temperature solid-oxide fuel cell[J]. Solid State Electrochem, 1998, 2(5): 291 - 298.
- [13] Frank B, Jurgen F, Joachim M. Microelectrode impedance study of SOFC cathode materials: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [A]. Proceed 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum [C]. Switzerland: 2004. 1 241 - 1 252.
- [14] Steven P S, Donaji S S, John D M, *et al.* Synthesis densification, and conductivity characteristics of BiCuVO_x oxygen-ion-conducting ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(10): 2 563 - 2 568.
- [15] Xia C, Lang Y, Meng G. Recent advances to the development of low-temperature solid oxide fuel cell[J]. Fuel Cell, 2004, 4(1 - 2): 41 - 47.

收稿日期: 2005 - 01 - 30