



论文

高温固体氧化物电解池钙钛矿型氧电极材料 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 结构计算与性能研究

张文强, 于波*, 张平, 徐景明

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201

*通讯作者, E-mail: cassy_yu@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-10-22; 接受日期: 2010-12-09

doi: 10.1360/032010-749

摘要 研究和开发高性能的钙钛矿型混合电导氧化物是目前高温固体氧化物电解池(SOEC)氧电极材料研究的热点. 选择 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料, 通过对材料的容差因子、关口半径、晶格自由体积等计算, 以及对平均键能、B 位离子的变价能力、催化活性等方面的分析, 确定了 A 位最佳配比. 对优化出的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的电化学性能进行了研究, 并与自制的 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ (LSM) 氧电极材料进行了比较. 结果表明: 850 °C 下阳极极化阻抗(ASR)仅为 $0.07 \Omega \text{ cm}^2$, 远低于 LSM; 将其应用于 SOEC 氧电极进行高温电解制氢试验, 产氢速率为相同条件下 LSM 的 2.3 倍, 说明将 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 用作 SOEC 阳极材料具有很好的应用前景.

关键词高温固体氧化物电解池
核能制氢
氧电极
钙钛矿

1 引言

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, 对其研究近年来受到国际上的迅速关注^[1~3]. 高温固体氧化物电解池(solid oxide electrolyzer cell, SOEC)的材料问题是 HTSE 技术发展的核心问题. 目前 SOEC 中最常用的氧电极材料是钙钛矿(ABO_3)氧化物锶掺杂的锰酸镧($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, LSM)^[4]. 它的主要优点是高温下具有良好的化学稳定性, 但是缺点是氧离子传导能力差, 制约了氧电极反应的电化学活性^[5, 6]. 研究发现电解过程中, 常规 LSM 氧电极的阳极极化损失约占 SOEC 能量损失的 67%^[7]. 因此, 研究和开发高透氧性能的钙钛矿型混合电导氧化物, 降低极化损失, 成为目前 SOEC 氧电极材料研究的热点课题^[8~10].

对于 ABO_3 型钙钛矿混合电导氧化物材料来说, A 位和 B 位元素的组成直接决定了氧电极材料的性能^[11]. Teraoka 等^[12]对不同组成的钙钛矿材料 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ 进行了筛选和优化, 发现组成配比为 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的材料具有最高的透氧性能, 这也是最初被提出用作透氧膜的钙钛矿材料. 但此后的研究发现该材料在氧分压低于 ~0.1 atm 时会发生晶体结构转变, 导致材料稳定性变差^[13]. 在 A 位掺入适量的 Ba 原子取代 Sr 被证明可以显著提高材料的稳定性^[14]. 近年来, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料被认为是最有前景的钙钛矿透氧膜材料^[15]. 并且由于 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料具有很高的透氧性能, 因此该材料也被用作固体氧化物燃料电池(SOFC)氧电极材料研究^[16, 17]. 2004 年, Shao 等^[18]以 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 为阴极, 在 SOFC 应用得到了很好的性能, 研究结果在 *Nature* 上发表, 引起了广泛关注.

固体氧化物电解池的阳极发生的是氧的析出反应, 对于 SOEC 氧电极(阳极)材料来说, 高的氧离子传导能力是衡量阳极性能的关键因素之一. 因此, 可考虑将具有高透氧能力的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料应用于 SOEC 的阳极研究. 对于 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料, 不同的 A 位离子掺杂量对于材料的性能具有显著的影响, Ba 和 Sr 的配比不同, 化合物的性能差异很大^[19]. 本文通过对材料的容差因子、关口半径、晶格自由体积等进行计算, 以及平均键能和 B 位离子的变价能力等方面的分析, 确定了 A 位最佳配比. 对优化出的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的电化性能进行了研究, 并与自制的常规 LSM 氧电极材料进行了比较. 在此基础上, 利用自行研制开发的高温电解制氢系统, 对优化选择出的 BSCF 材料为氧电极的 SOEC 制氢性能进行了研究. 我们课题组已经尝试将 BSCF 直接用于 SOEC 制氢试验研究, 取得了较好的制氢性能^[20]. 本文主要针对 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料本身的组成、结构与性能的关系进行了研究, 并且添加了 SDC 功能层的 BSCF 材料作为氧电极制成 SOEC 电解池, 进行了高温蒸汽电解制氢实验, 制氢性能较常规的 LSM 有较大的提高, 该方面的研究目前尚未见报道.

2 实验部分

2.1 钙钛矿型 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料粉体制备

粉体材料采用改进的低温自蔓延法制备^[19], 该方法的优点是可实现化学剂量比的准确控制: 按计量比准确移取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 混合搅拌均匀; 依次按比例加入柠檬酸、硝酸铵固体, 80℃水浴搅拌一个半小时左右; 将溶液转移至一陶瓷蒸发皿中, 置于电炉上加热蒸发, 至形成一黏稠胶状物, 继续加热至燃烧, 即得到初次粉体; 初次粉体经 900℃煅烧即可得到单一钙钛矿结构的 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体材料($x = 0.1 \sim 0.9$).

2.2 样品的晶体结构表征

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料的晶体结构表征采用 X 射线衍射(日本理学 Rigaku D/max-RB 型衍射仪), $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 石墨单色器滤光, 扫描区域 2θ 在 $5^\circ \sim 90^\circ$ 范围内, 高压 40 kV, 管电流 120 mA,

用布拉格衍射公式计算晶面指数.

2.3 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 样品电性能测试

样品的电导率测试采用直流四端子法进行. 在测试电导率之前, 首先将烧结好的粉体在单轴油压机下压成尺寸约为 $28 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的长条形, 置于高温炉中空气气氛 1100℃下煅烧 5 h, 即可得到相对密度大于 90% 的致密样品.

BSCF/YSZ 电极的性能分别通过对称电极方法测试. 将 BSCF 粉体与一定量的胶黏剂混合, 用玛瑙研钵研磨均匀, 采用丝网印刷法将 BSCF 浆料均匀涂敷于致密 YSZ(日本 Tosch 产品)表面, 在 850℃烧结制备 BSCF/YSZ 电极. 为了保证导线与电极之间的良好接触, 采用高温 Pt 浆作为集流层, 直径 0.2 mm 的 Pt 丝作为测试导线, 烧结温度为 850℃. 然后将其固定在测试平台的样品测试支架上.

2.4 电解制氢性能研究

单体电解池采用阳极支撑, 电解质为 YSZ, 氢电极为 Ni-YSZ, 氢电极采用干压法制备, 烧结温度为 1400℃. 氧电极为 BSCF, 有效面积均为 1 cm^2 , 烧结温度为 850℃; 考虑到 BSCF 和电解质的兼容性, 在 YSZ 电解质和 BSCF 材料之间添加了 SDC 功能层. 氢电极和氧电极均采用高温 Pt 浆为集流层, Pt 为电极导线, 铂浆的烧结条件为 850℃, 恒温 20 min. 单电池测试采用 4 线法以避免连接导线电阻的影响.

电解制氢试验在自行设计和开发的高温蒸汽电解制氢台架上进行. 测试温度为 850℃, 采用的载气为 N_2 和 H_2 . 其中氢气的作用是防止氢电极中的 Ni 在高温高湿下被氧化, 电化学性能测试均通过德国 Zahner IM6e 电化学工作站进行.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料结构分析与计算

3.1.1 容差因子计算与分析

用作 SOEC 的阳极材料, 首先要求在所使用的温度和氧浓度范围内都具有稳定的结构组成. 典型的钙钛矿 ABO₃ 的晶体结构如图 1 所示. 其中 A 位离子一般为十二配位的大尺寸阳离子, B 位离子为六配位的小尺寸阳离子. 金属离子间能否形成稳定的钙钛矿型结构, 可以通过容差因子来进行有效的判断.

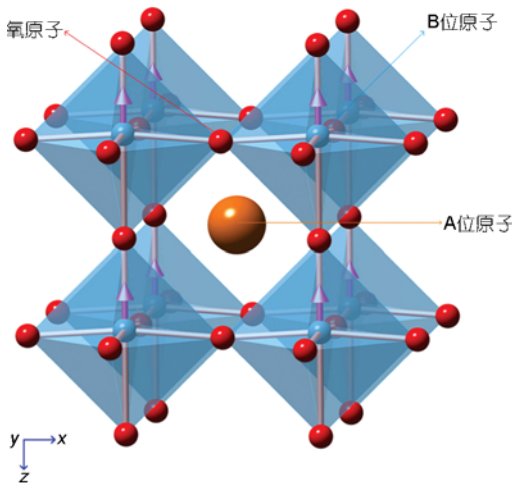


图1 典型钙钛矿晶体结构

Goldschmidt^[21]对钙钛矿材料进行了广泛而深入的研究, 并首先引入了容差因子(tolerance factor, TF)的概念. 对于简单 ABO_3 型钙钛矿氧化物:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

t 为容差因子, r_A 为 A 位金属离子十二配位的有效离子半径, r_B 为 B 位金属离子六配位的有效离子半径, r_O 为氧离子半径($1.40 \text{ \AA}$). t 值在 $0.75 \sim 1.00$ 范围内材料都能保持钙钛矿型结构, 一般认为当 $t = 1$ 时, 材料具有最稳定的立方钙钛矿结构.

对于在 A 位或 B 位掺杂的多元钙钛矿型氧化物, 如 $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{B}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, 假设其有效离子半径满足加权平均关系, 则:

$$t = [xr_A + (1-x)r_{A'} + r_O] / \sqrt{2}[yr_B + (1-y)r_{B'} + r_O] \quad (2)$$

表 1 为 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料组成离子的 Shannon 离子半径^[22]. 图 2 为将表 1 中各种金属离子有效半径值代入(2)式计算得到的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 材料的容差因子随不同 A 位、B 位元素组成的变化曲线. 由于在不同温度、气氛和工作条件下, BSCF 材料中 B 位离子的价态分布不同, 其容差因子也会有相应的变化. 对于组成为 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的材料, 我们考察了三种组成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2+y}$ 下, 容差因子随组成变化的情况. 其计算结果可以看出 BSCF 的容差因子都随着 Ba 含量的增加而增大. 考虑到 B 位 Co 和 Fe 最常见的价态为 +3 价, 即材料组成可选为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$. 在此条件下, 材料的容差因子为

表 1 BSCF 组成离子的 Shannon 离子半径

元素名称	价态	电子排布	配位数	有效离子半径($\text{\AA}$)
Ba	+2	5p6	VI	1.35
			XII	1.61
Co	+2	3d7	VI(LS)	0.65
			VI(HS)	0.745
	+3	3d6	VI(LS)	0.545
			VI(HS)	0.61
	+4	3d5	VI(HS)	0.53
			VI(LS)	0.61
Fe	+2	3d6	VI(LS)	0.61
			VI(HS)	0.78
	+3	3d5	VI(LS)	0.55
			VI(HS)	0.645
Sr	+2	4p6	VI	0.585
			XII	1.18
				1.44

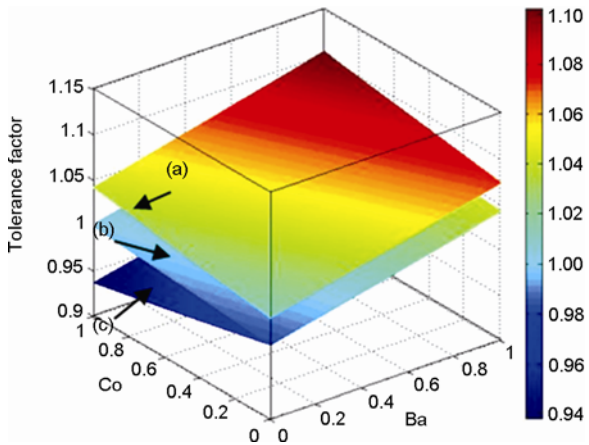


图 2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 容差因子计算结果. (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; (b) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$; (c) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2+y}$

1 左右被认为是最稳定的, 此时 Ba 的适宜掺杂量为 $0.2 \sim 0.7$.

3.1.2 关口半径和晶格自由体积的计算及分析

关口半径和晶格自由体积被认为是评价钙钛矿型材料结构是否有利于氧离子传输的关键结构参数. 由上述容差因子的讨论可以得出, Ba 的合适掺杂量为 $0.2 \sim 0.7$, 在此范围内, 本文从关口半径和晶体自由体积的角度对 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的结构进行进一步计算和分析.

Kilner 和 Brook^[23]将关口半径定义为: 氧离子传输通道上需要经过一个最为狭窄的地方, 是由一个 B 离子和两个 A 离子围成的空腔, 该空腔半径即为关口半径, 记为 r_c :

$$r_c = \frac{-r_A^2 + \frac{3}{4}(a^2) - \sqrt{2}(a)(r_B) + r_B^2}{2(r_A) + \sqrt{2}a - 2(r_B)} \quad (3)$$

其中 r_A 和 r_B 分别为 A 位离子和 B 位离子的半径, a 为晶胞参数; 计算表明, 关口半径的大小一般 ≤ 1.05 Å, 比氧离子的半径为 1.40 Å 要小很多, 因而氧离子经过此关口时要发生弛豫现象, 此过程是一个需要较大能量的过程, 其对氧离子迁移过程活化能的贡献较大, 因此晶体的关口半径越大, 氧离子经过此空穴时周围离子的弛豫就越小, 越有利于氧离子传输。

$$V_f = a^3 - \frac{4}{3}\pi r_A^3 - \pi r_B^3 - \frac{4}{3}(3-\delta)\pi r_o^3 \quad (4)$$

关口半径和晶格自由体积的大小可以通过式(3)和(4)计算得出, 如图5所示. 其中, A 位和 B 位离子半径可以从表1中查到, 晶胞参数则由 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2 \sim 0.7$) 材料 XRD 测试数据得到. $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($1-x: 0.2 \sim 0.7$) 材料 XRD 测试结果如图3所示, 从图可以看出, Ba 的掺杂量在 0.2~0.7 范围内均可以得到完整的钙钛矿结构, 随着 Ba 掺杂量的增加, XRD 衍射峰的位置逐渐左移, 说明随着 Ba 的掺入, 原子晶体的晶胞参数变大, 其原因是主要由晶格原子的半径增大导致的. 不同 Ba 掺杂量下晶胞参数和晶格体积的变化曲线如图4所示, 从图4可以看出, 随着 Ba 掺杂量的增加, 晶胞参数和晶格体积均增大, 当 Ba 掺杂量为 0.2 时, $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的晶胞参数为 3.904 Å, Ba 掺杂量为 0.7 时变为 4.0006 Å; 晶格体积也从 Ba 掺杂量 0.2 时的 59.50 Å³ 增加为 64.28 Å³.

3.1.3 其他因素

钙钛矿材料中 A 位或 B 位元素与氧离子之间的

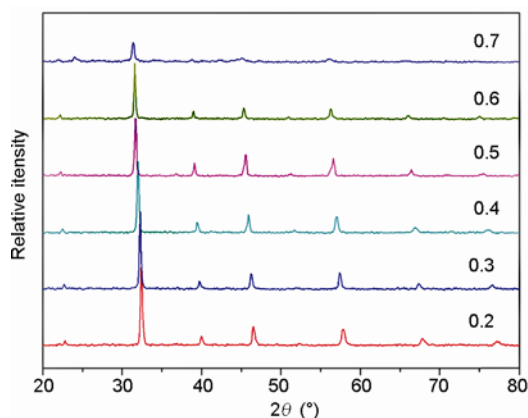


图3 不同 Ba 掺杂量 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 图

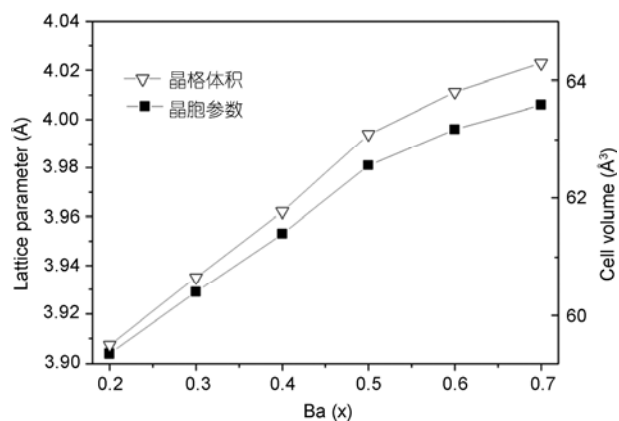


图4 不同 Ba 掺杂量 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 晶胞参数与晶格体积的关系

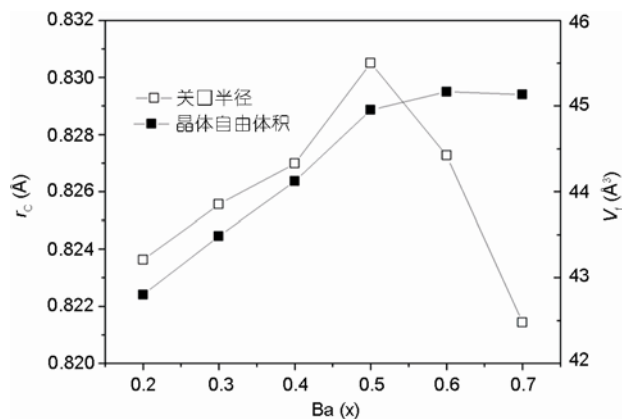


图5 不同 Ba 含量 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 关口尺寸和晶体自由体积

键(M-O)键能的大小也被认为是影响氧离子传输的重要因素之一. 一般认为金属和氧离子间的平均键能越小, 越有利于氧离子的迁移. 从键能的角度看, A 位的 Ba、Sr 和 B 位的 Co、Fe 与氧离子间键能适中, 既有利于氧离子的传输, 同时也可兼顾保证材料的稳定性.

如前面所述, SOEC 氧电极材料不仅需要高的氧离子电导率, 而且也需要有良好的电子电导能力, 以降低氧电极的欧姆损失. 关于钙钛矿氧化物的电子电导机理仍存在争议, 目前被广泛接受的传导机理为双交换机理^[24]. 对于 ABO₃ 型钙钛矿氧化物, 当 A 位为二价金属时, 为了保持电中性, B 位元素的价态必须改变. 对于 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料来说, B 位元素为 Co 和 Fe, 两者都属于过渡金属元素, 具

有多重价态. B 位 Co 和 Fe 都为多价态的过渡金属元素, 具有良好的变价能力, 在 SOEC 条件下, Co 和 Fe 的稳定价态为 Co^{2+} 和 Fe^{3+} ; 当 A 位掺杂二价金属 Ba 和 Sr 时, Co 和 Fe 向 3 价和 4 价转变. 保证了 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料具有良好的电子电导.

钙钛矿材料中过渡金属和稀土元素在催化中的功能分工不同, 在低温条件下起主要作用的是 A 位的稀土元素, 在高温条件下主要是 B 位的过渡金属起作用^[25]. 含过渡金属的钙钛矿氧化物催化活性与过渡金属元素的外层电子排布有关. 通过 A 位、B 位的掺杂, 可以改变钙钛矿氧化物中过渡金属在不同条件下的价态分布, 进而影响其催化活性. 从催化活性的角度, 由于 SOFC/SOEC 的工作环境一般为高温条件, 其催化作用的一般为 B 位的过渡金属元素. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 材料之所以具有很好的性能, 其主要原因是 B 位的 Co 和 Fe 提供了一个稳定的离域电子态结构, 离域电子态结构可产生更多的空穴和自由电子, 有利于氧的表面交换反应.

综合以上分析和计算, 当 Ba 的掺杂量为 0.5 时, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 具有接近 1 的容差因子、最大的关口半径和合适的晶格自由体积, 从平均键能、B 位离子变价能力及催化活性的角度考虑, 最适合氧离子进行传输, 因此本文选取 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 作为 SOEC 的阳极目标化合物.

3.2 BSCF 阳极高温电化学性能研究

3.2.1 电导率

样品的电导率测试在自行设计的固体氧化物电解质高温电化学性能测试平台上进行. 测试的温度范围为 250 °C 到 1000 °C, 升温速率为 5 °C/min, 每个温度点保温 5 min. 其测试结果如图 6 所示.

从图 6 可以看出, BSCF 的电导率随着温度的升高而增加, 但 500 °C 左右达到一个最高值 41 S/cm 之后缓慢降低, 在 800 °C 时又开始升高, 至 900 °C 电导率到达 40.05 S/cm, 之后又开始下降. 总的来说, 当温度在 400~1000 °C 之间, BSCF 的平均电导率高于 35 S/cm. 因此, 从电子电导率的角度, 采用 BSCF 作为阳极材料完全满足 SOEC 的要求.

3.2.2 BSCF 阳极高温电化学性能研究

BSCF/YSZ 电极和 LSM/YSZ 的性能分别通过对

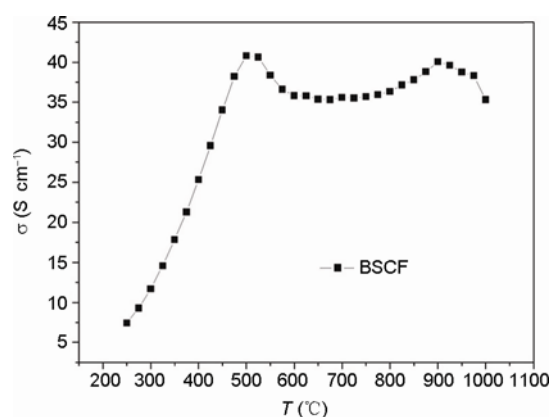


图 6 BSCF 材料在不同温度下的电导率

称电极方法测试. 图 7 是 850 °C 时 BSCF-YSZ 电极与自制 LSM 电极阻抗谱. 从图中可以看出 BSCF/YSZ 电极的极化电阻明显低于相同条件下的 LSM 电极: 在 850 °C 时 LSM 电极极化阻抗为 $0.4 \Omega \text{ cm}^2$, 而 BSCF-YSZ 电极仅为 $0.07 \Omega \text{ cm}^2$.

3.2.3 BSCF 阳极高温电解制氢性能研究

图 8 为不同电解电压下 BSCF 和 LSM 为阳极制备的 SOEC 单体电解池的产氢速率曲线(阴极及电解质半电池片为 YSZ/Ni-YSZ); 考虑到 BSCF 与 YSZ 的兼容性, 本研究在 BSCF 阳极和电解质中间加了一层氧化铈基功能层 SDC. 从图 8 中可以看出, 随着电解电压的升高, BSCF-SDC/YSZ/Ni-YSZ 和 LSM/YSZ/Ni-YSZ 的 SOEC 产氢速率皆增大, 当工作电解电压为 1.4 V 时, BSCF-SDC/YSZ/Ni-YSZ 的 SOEC 片单位面积产氢速率为 $310.7 \text{ mL cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 为相同条件下 LSM/YSZ/Ni-YSZ ($131.2 \text{ mL cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 的

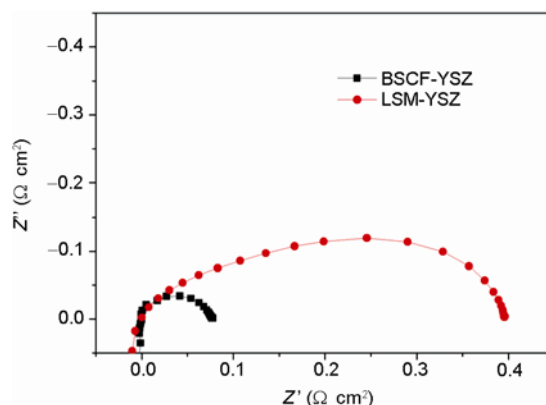


图 7 不同温度下 BSCF-YSZ 电极阻抗谱

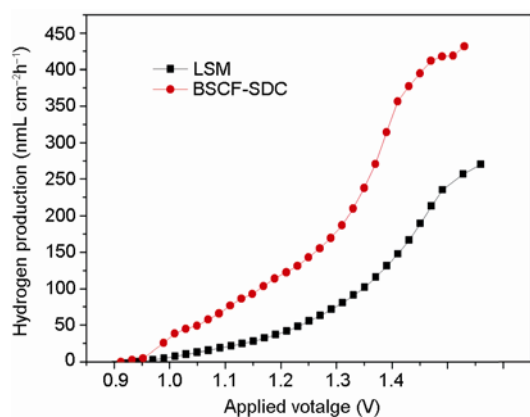


图 8 BSCF 和 LSM 为阳极制备的单体 SOEC 产氢速率

2.3 倍, 说明将 BSCF 用于 SOEC 的阳极具有很好的应用前景.

4 结论

(1) 选择 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 系列材料, 通过对材料的容差因子、关口半径、晶格自由体积等计算, 以及平均键能和 B 位离子的变价能力等方面的分析, 确定了 A 位最佳配比, 即 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 作为 SOEC 的阳极目标化合物. 该筛选策略可为 SOEC 钙钛矿混合电导材料的开发提供参考和指导.

(2) 采用改进的低温自燃烧法成功制备了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米粉体材料, 850 °C 下阳极极化阻抗 (ASR) 仅为 $0.07 \Omega \text{ cm}^2$; 850 °C, 电压为 1.4 V 时, 产氢速率高达 $310.7 \text{ mL cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, 制氢性能比 LSM 为阳极的 SOEC 显著提高, 说明将 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 用于 SOEC 阳极具有很好的应用前景.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20803039)和国家科技重大专项(ZX06901-020)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Stoots CM, O'Brien JE, Condie KG, Hartvigsen JJ. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy – Experimental investigations. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(10): 4861–4870
- 2 Jensen SH, Sun XF, Ebbesen SD, Knibbe R, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(18): 9544–9549
- 3 Yu B, Zhang WQ, Xu JM, Chen J. Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2829–2835
- 4 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备. 北京, 科学出版社, 2004. 105–108
- 5 Yang CG, Coffin A, Chen FL. High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_3$ with enhanced oxygen electrode performance. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3221–3226
- 6 Wang WG, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ion*, 2005, 176(5-6): 457–462
- 7 Wang WS, Huang Y, Jung S, Vohs JM, Gorte RJ. A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153 (11): A2066–A2070
- 8 Chauveau F, Mougín J, Bassat JM, Mauvy F, Grenier J C. A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. *J Power Sources*, 2010, 195(3): 744–749
- 9 Laguna-Bercero MA, Kilner JA, Skinner SJ. Development of oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells with scandia stabilized zirconia electrolytes. *Solid State Ion*, 2010, doi:10.1016/j.ssi.2010.01.003
- 10 Tao Y, Nishino H, Ashide S, Kokubo H, Watanabe M, Uchida H. Polarization properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ double layer-type oxygen electrodes for reversible SOFCs. *Electrochim Acta*, 2009, 54(12): 3309–3315
- 11 Bhalla AS, Guo R, Roy R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Mater Res Innov*, 2000, 4(1):3–26
- 12 Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K. Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ion*, 1991, 48(3-4): 207–212
- 13 Kruidhof H, Bouwmeester HJM, Doorn RHE. Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected non-stoichiometric perovskite-type oxides. *Solid State Ion*, 1993, 63-65(9): 816–822
- 14 Shao ZP, Xiong GX, Tong JH, Dong H, Yang W. Ba effect in doped $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ on the phase structure and oxygen permeation properties of the dense ceramic membranes. *Sep Sci Technol*, 2001, 25(1-3): 419–429

- 15 Shao Z, Yang W, Cong Y, Dong H, Tong JH, Xiong GX. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane. *J Membrane Sci*, 2000, 172(1-2): 177–188
- 16 Zhou W, Ran R, Shao ZP. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *J Power Sources*, 2009, 192(2): 231–246
- 17 Duan ZS, Yang M, Yan AY, Hou ZF, Dong YL, Chong Y, Cheng MJ, Yang WS. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 57–64
- 18 Shao ZP, Haile SM. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 2004, 431(7005): 170–173
- 19 邵宗平, 熊国兴, 杨维慎. 系统选择透氧膜钙钛矿材料. 无机材料学报, 2001, 16(2): 297–304
- 20 Yu B, Zhang WQ, Chen J. Microstructural characterization and electrochemical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and its application for anode of SOEC. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(23): 6873–6877
- 21 Goldschmidt VM, Barth T, Lunde G, Zachariasen WH. Geochemical distribution law of the elements. VII. Summary of the chemistry of crystals. *Skr Norske Vidensk Akad*, 1926, 1: 1–117
- 22 Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, 1976, A32: 751–767
- 23 Kilner JA, Brook RJ. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides, *Solid State Ion*, 1982, 6(3): 237–252
- 24 Zener C, Heikes RR. Exchange interactions. *Rev Mod Phys*, 1953, 25(1): 191–198
- 25 Goodenough JB. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Rep Prog Phys*, 2004, 67(11): 1915–1993

Structure calculation and performance research of perovskite-type $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen electrode for hydrogen production through high temperature solid oxide electrolyzer cells

ZHANG WenQiang, YU Bo, ZHANG Ping & XU JingMing

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

Abstract: It is of great importance to improve the anodic performance with low polarization resistance for practicability of solid oxide electrolyzer cell (SOEC) technology. In this paper, the feasibility of novel conductive membrane $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ used as oxygen electrode of SOEC was studied from several aspects of the Goldschmidt tolerance factor, critical radius, lattice free volume, average bond energy, variable valence capability of B elements, and so on. A strategy for the systematic selection of oxygen electrode was explored and the optimum combination of the A site of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ series materials was selected out. Furthermore, the hydrogen production performance and the electrochemical property of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) anode were studied and compared with conventional LSM. The anodic polarization resistance (ASR) at 850 °C was only 0.07 $\Omega \text{ cm}^2$, remarkably lower than the common used oxygen materials such as LSM. The hydrogen production rate of a SOEC single cell with BSCF as anode could reach as high as 310.7 $\text{mL cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ at 850 °C and electrolysis voltage of 1.4 V, which showed that BSCF could be a very potentially promising candidate for the application of SOEC anode material.

Keywords: high temperature solid oxide electrolyzer cells, nuclear hydrogen production, oxygen electrode, perovskite