



钨酸镧系列质子导体的开发及应用

周川^{1,3}, 刘威^{1,2}, 梅伟杰^{1,2}, 沈璇璇^{1,3}, 季令千^{1,2}, 周崑^{1,3*}

1. 南京工业大学, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 211816;

2. 南京工业大学2011学院, 南京 211816;

3. 南京工业大学化工学院, 南京 211816

* 联系人, E-mail: zhouwei1982@njtech.edu.cn

2021-07-17 收稿, 2021-08-25 修回, 2021-08-30 接受, 2021-09-01 网络版发表

国家级大学生创新创业训练计划(202010291014Z)资助

摘要 稀土金属氧化物钨酸镧材料是一类重要的质子导体, 除具有较高的质子导电性和催化活性外, 其可以在含有CO₂和H₂O的气氛中稳定存在。因此, 钨酸镧材料在质子导体固体氧化物燃料电池(SOFC)及氢气分离膜领域具有广阔的应用前景, 这为氢能的提纯与利用提供了重要手段。但是, 钨酸镧材料的导电特性仍需进一步改善。近期, 研究者尝试通过改进制备工艺、掺杂、复合改性等方法来提高钨酸镧材料的电化学性能。本文简要介绍了钨酸镧单相材料的基本导电特性, 着重介绍通过调整La/W比率及掺杂策略改善其导电性的研究, 以及应用于SOFC与氢气分离膜方面的突破进展。最后对钨酸镧材料现阶段研究所存在的问题进行简要的分析, 并对其未来发展趋势进行展望。

关键词 钨酸镧, 质子导体, 固体氧化物燃料电池, 氢气分离膜

自从人类进入工业文明以来, 对能源的需求愈来愈大, 传统化石能源日益枯竭, 同时化石能源带来的环境污染与气候变化问题十分严重。人类亟须寻求更加高效、洁净的能源^[1]。氢能作为一种绿色能源, 能量密度高, 没有碳或其他污染物排放, 是未来能源结构中不可缺少的组成部分^[2]。围绕着氢能的出现, 引发了人们对其制备、提纯以及使用的思考。传统能源制氢是目前工业制氢的主要方法。在氢气分离提纯方面, 具备良好的质子和电子导电性的致密陶瓷膜被广泛研究; 而在氢能利用方面, 固体氧化物燃料电池(SOFC)备受瞩目。

相较于氧离子导体电解质的SOFC而言, 由于质子在氧化物中扩散的活化能较小, 质子导体电解质材料在低温下一般具有更高的电导率, 且低温化可大大降低SOFC的操作成本, 提高SOFC运行寿命。因此, 质子导体基SOFC作为一种新型能源转化体系成为近

年研究的热点之一^[3]。此外, 以氢气提纯为目的的质子导体透氢膜是获得高纯度氢气的重要膜反应器^[4], 故质子导体的研究拥有广阔的应用前景。

良好的质子导体应具有以下性能: 良好的结构和化学稳定性、高质子电导率以及较低的热胀系数。对于传统的钙钛矿型(ABO₃型)质子导体材料已有大量的研究^[5], 研究领域主要集中在Ce基钙钛矿和掺杂Zr基钙钛矿。在较高的温度下, 这些材料表现出高氧离子电导率; 在湿润气氛下, 水蒸气会与氧空位及晶格氧结合产生质子缺陷(OH⁺_o)。BaCeO₃型钙钛矿拥有较高的质子电导率, 800°C时质子电导率超过10⁻² S cm⁻¹, 但其在H₂O和CO₂存在的氛围下稳定性较差^[6,7]。BaZrO₃型钙钛矿在H₂O和CO₂存在的氛围下较稳定, 但电导率较差。通过原子级别的元素取代可一定程度地提高钙钛矿型质子导体的电子电导率以及相稳定性^[5], 但是钨酸镧

引用格式: 周川, 刘威, 梅伟杰, 等. 钨酸镧系列质子导体的开发及应用. 科学通报, 2022, 67: 163–172

Zhou C, Liu W, Mei W J, et al. Development and application of lanthanum tungstate series proton conductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 163–172, doi: [10.1360/TB-2021-0702](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0702)

(LWO)材料作为一种非钙钛矿型氧化物,其具有的混合导体特性和较高的化学稳定性为质子导体的开发提供了另一种可行的发展方向^[8].

目前,提高LWO材料的质子电导方面的研究取得了较大的进展,其关键是提高材料的La/W比率,因此通过改进制备方法提高La/W比率成为国内外研究的重点.此外,W位掺杂有效地提高了钨酸镧材料的电子电导,使其成为一种良好的混合质子-电子导体(MPEC).本文将简要介绍纯相LWO材料的导电特性,重点阐述改善LWO质子电导及混合电导的研究,以及LWO材料的应用现状,并在此基础上概括现今研究存在的问题及其未来的发展方向.

1 纯相LWO系列材料简介及其导电性研究

La_2O_3 - WO_3 相平衡图是研究LWO系列材料的重要依据^[9-11].早在20世纪70年代,Yoshimura和Rouanet^[10]利用氧化物熔融体的快速淬火法绘制 La_2O_3 - WO_3 系列相图,后又经Chambrier等人^[11]重新绘制,如图1所示.在图1中,实线表示单相物质,虚线表示假设性外推,即在虚线的ss区内可能存在单相结构.许多研究者尝试合成具有较高La/W比的LWO材料,以探究其导电特性,但这需要更高的烧结温度.

在化学结构方面,2001年,Shimura^[12]报道了化学计量比为 $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ 的LWO.之后,Magrasó等人^[13]第一次系统性地报道了LWO系列材料的晶体结构,并提出了其结构式应写为 $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}\text{V}_{2-\delta}$ ($0.74 \leq x \leq 1.08$),其中 x 表示W在La位上的取代数, v 代表氧空位,而每个LWO70晶胞(La/W=7.0,下同)则有2个氧空位.X射线衍射(XRD)图谱证实LWO纯相材料是一种立方面心萤石型晶体,具有 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群结构^[8,9].其中,La(4a)离子与8个氧离子配位形成相对稳固的 LaO_8 立方,W(4b)位于面心和顶点的位置,并与8个氧离子配位.此外,La(24f)的位置较为扭曲,一些W正离子(W(24f))占据了La的位置,以维持晶格的稳定性.图2是一种典型的LWO材料LWO54的晶体结构示意图.LWO具有的氧空位是离子电导存在的必要条件,氧空位 v 的数量随着La/W比值的变化而改变.在水汽存在条件下,质子传导是主要的传导方式.质子缺陷的形成机制用Kröger-Vink标记法表示^[15]:



其中, $\text{O}_\text{O}^\times$ 为晶格氧, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 为氧空位, $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ 为质子电荷载体.

在导电特性方面,Haugsrud和Kjølseth^[16]报道了在高温还原气氛下,LWO材料具有较高的n型电子电导率,高温氧化氛围下则表现出较高的p型电子空穴传导特征.研究表明,在温度 $<800^\circ\text{C}$ 时,其以离子为主要载流子,LWO在有水汽存在下显现质子导电性,并测得其质子电导率为 $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (800°C);而在干燥气氛下LWO系列材料表现出较高的氧离子导电性.钨酸镧在低温下较高的质子电导率、高温下较高的混合离子-电子电导率^[17-19]以及在含 CO_2 和 H_2S 的气氛下良好的抗中毒性能^[16,20-24],使其在氢分离膜领域及在质子导体SOFC电解质的应用方面备受关注.

已有许多研究集中于讨论如何提高纯相钨酸镧的

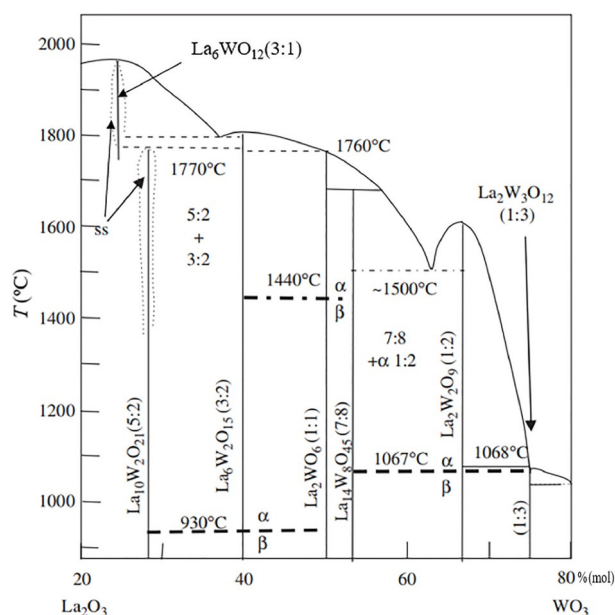


图1 La_2O_3 - WO_3 体系相平衡图^[11]

Figure 1 Phase equilibrium diagram for the system La_2O_3 - WO_3 ^[11]

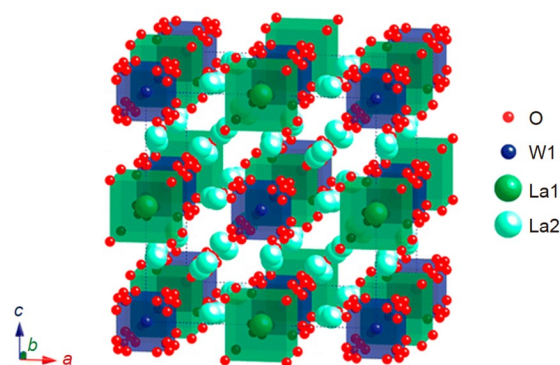


图2 $\text{La}_{5.4}\text{WO}_{11.1-\delta}$ 的晶体结构^[14]

Figure 2 Crystal structure of $\text{La}_{5.4}\text{WO}_{11.1-\delta}$ ^[14]

质子导电性, 而改变材料制备手段以提高La/W比则是一个重要的策略。

通过提高La/W比使钨酸镧质子导体中氧空位增加, 进而改善LWO在水汽存在下的质子电导率的方法已经得到了广泛研究^[9,25]。为了维持LWO的晶格稳定性, 一部分钨取代了镧, 晶胞内的氧空位数量也会随之下降以维持电荷平衡, 因此, LWO中La/W比一般<7.0。对于钨酸镧的一般化学计量式 $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+3x/2}\text{V}_{2-3x/2}$, W作为La位上的取代原子, 由于电荷平衡, 氧空位必然要被氧离子占据, 因此, La/W比越高, 氧空位越多。由式(1)可知, 在有水汽存在的气氛下, 材料有更好的质子电导率。早在2009年, Magrasó等人^[9]就通过冷冻干燥法研究了具有宽范围La/W比的LWO材料, 并且研究了其晶格结构及质子电导率。具有单相结构的钨酸镧($5.3 \leq \text{La}/\text{W} \leq 5.7$)被成功地合成, 且其质子电导率随La/W比的增加而增加。当 $\text{La}/\text{W} < 5.3$ 或 $\text{La}/\text{W} > 5.7$ 时, 可以分别检测到 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 和 La_2O_3 相的存在。而Seeger等人^[14]通过传统的固相法合成了一系列La/W比的LWO粉体, 研究者以煅烧温度、La/W比为自变量, 研究异相产生的条件。研究结果如图3所示, La/W比较低时, 出现了 $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ 异相; La/W比较高时, 出现了 La_2O_3 异相。这表明LWO的成相不仅与La/W比有关, 还与煅烧温度有关; 若要合成高La/W比的钨酸镧, 亟须改良合成方法和工艺。表1是由Kojo等人^[18]归纳得到的La/W比在5.4~6.0的LWO材料的电化学性能, 可以看出, LWO材料的质子电导率与La/W比呈正相关, 因此, 开发具有更高La/W比的钨酸镧材料成为近期研究的热点。

Kojo等人^[18]通过控制合成条件, 尤其是提高烧结温度(1973 K), 成功地合成了 $6.3 \leq \text{La}/\text{W} \leq 6.7$ 的单相钨酸镧, 并指出其电导率随着La/W比的增加而增加。

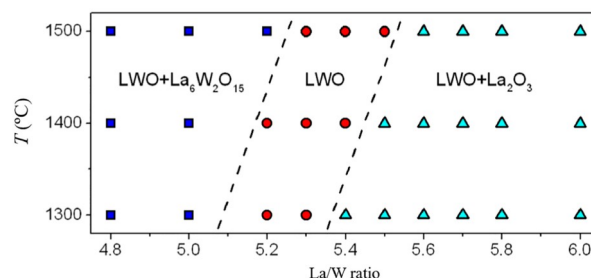


图3 (网络版彩色)LWO粉末的单相区与La/W比及烧结温度的关系(加热和冷却速度为2°C/min)^[14]

Figure 3 (Color online) Single-phase region of LWO powders plotted against the La/W ratio and sintering temperature (heating and cooling rate 2°C/min)^[14]

进一步的研究表明, LWO67具有最高的质子电导率^[26]。通过改进的Rietveld方法分析由X射线粉末衍射所得的图样, 结果显示LWO67中没有多余的相(如 La_2O_3), 且其晶格结构与 $5.3 \leq \text{La}/\text{W} \leq 5.7$ 的钨酸镧无异。在稳定性方面, 热重分析(TGA)检测表明LWO67具有良好的抗 CO_2 中毒性能; 而在工作温度下, 总电导与氧气分压无关表明, 电子和空穴电导被充分抑制, 即LWO67材料在一定程度上减少了因电流泄露而导致的能量转换效率的降低。电化学测试结果表明, 在973 K以下的潮湿氛围下, LWO67以质子电导为主, 并在500°C时测得了 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的质子电导率。

2019年, Mauer课题组^[27]用连续流延和等离子喷雾物理气相沉积(PS-PVD)方法在多孔陶瓷和多孔金属衬底上制备了钨酸镧($\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+\delta}$, LWO)非对称薄膜, 通过调整制备工艺参数和材料组合方式制得了高纯度的LaWO电解质膜层。对于60 μm厚的LaWO陶瓷层, 在825°C和还原气氛下, 获得了约 $0.4 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 的优异氢渗透量, 达到了与其他新开发的双相金属陶瓷和

表1 先前报道的LWOs的电导率及制备方法、物相条件^[18]

Table 1 Preparation methods, phase conditions, and electrical conductivities of LWOs reported previously^[18]

样品	制备方法 ^{a)}	烧结温度(°C)	相组分	电导率(S cm^{-1})(500°C)
LWO54	S	1500	单相	4.6×10^{-4}
LWO56	S	1500	单相	9.0×10^{-4}
LWO60	S	1500	单相	1.0×10^{-3}
LWO58	F	1550	单相	8.0×10^{-4}
LWO60	F	1600	多相	1.0×10^{-3}
LWO54	C	1500	单相	4.5×10^{-4}
LWO60	C	1500	多相	— ^{b)}

a) S, 固相法; F, 冷冻干燥法; C, 柠檬酸络合法; b) “—”, 未测试

金属陶瓷膜氢渗透通量相当的程度。但是,该方法目前还存在一些力学问题亟须解决,例如增加膜的机械强度、减少膜的厚度来扩大其应用范围。

以上研究结果均证明,较高的质子电导率以及较好的化学稳定性决定了单相结构的LWO系列材料具有良好的应用前景,并且有望通过材料制备方法的改进来进一步提高其应用价值。

2 通过掺杂提高钨酸镧电导率

2.1 La位掺杂

2001年, Shimura^[12]率先系统地研究了原子掺杂对于LWO材料电导率的影响,并尝试通过向La位掺杂Zr和Nd来观察其电导率变化。掺Zr的材料($\text{La}_{0.94}\text{Zr}_{0.06}$)_{5.8}WO_{11.9}的电导率显著低于La_{5.8}WO_{11.7},而Nd的掺杂对材料的电导率影响很小。Haugsrud^[28]用Ca对LWO60的La位进行掺杂,发现Ca掺杂降低了钨酸镧的质子电导率,研究人员推测可能是由于质子被钙离子俘获,从而导致质子迁移率下降。Seeger等人^[14]使用溶胶凝胶法向LWO54材料中的La位掺杂Ce、Nd、Tb、Y,结果显示并未对LWO54材料的质子电导率有明显的提升作用,并且与掺杂比例无关。这可能是因为掺杂离子的半径普遍小于La,使晶格常数降低,而晶格常数的降低往往对电导率的影响是不利的。Zayas-Rey等人^[29]报道了一种掺杂的LWO材料 $\text{La}_{27.04-x}\text{M}_x\text{W}_{4.96}\text{O}_{55.44-x/2}\text{V}_{8.56+x/2}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$),结果表明掺杂并没有对LWO材料的电导率有很大的提升作用。Liu等人^[30]使用碱土元素对LWO材料进行掺杂,通过固相法合成了一种新型的质子导体($\text{La}_{1-x}\text{K}_x$)_{27.08}W_{4.92}O_{55.38-δ}。x≤0.08时,1150℃煅烧可以获得单萤石相,而在1550℃烧结时可以获得致密性很高的陶瓷,其相对致密度≥98%,并且晶粒尺寸和维氏硬度与钾掺杂量呈正相关,表明该材料成相良好。而在电导率方面,少量的钾离子掺杂会增加晶胞中氧空位的数量并增大晶粒尺寸,从而导致离子电导的轻微增加。总的来说,截至目前,A位掺杂并未显著地改善LWO材料的导电特性。

2.2 W位掺杂

Seeger等人^[14]向LWO54的W位掺杂Ir、Re、Mo,结果表明Ir的掺杂并没有明显地改善LWO54的离子电导,甚至随着掺杂量的增加,出现了总电导率降低的情况;而当Re和Mo掺杂时,总电导率明显提高。其中,当

Re的掺杂量达到20%(摩尔分数)时,总电导率达到了最大(600℃, $1.63 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; 900℃, $1.35 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$,在水汽存在的Ar/H₂氛围下测得)。在同样的掺杂量和气氛下,Mo掺杂的材料在600℃下测得了 $1.72 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的电导率,在900℃下测得了 $2.20 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 的电导率。掺杂导致的电导率提高可能是由于Re和Mo具有更强的还原性,从而加强了材料的n型电子导电能力,但是,其质子电导率却未有明显提高。Magrasó^[31]研究了30%(摩尔分数)Mo掺杂的LWO54,合成了Mo-LWO54材料,并用电动势法对材料的电导率进行了研究,结果表明在水汽存在的气氛下(5%H₂/Ar),Mo-LWO54材料和LWO54材料的质子电导率几乎相同,但是,前者的电子电导比后者的几乎高出了1个数量级。Magrasó^[31]指出,未掺杂的钨酸镧适合应用于质子传导的SOFC电解质材料,而Mo-LWO54则展现出了良好的质子-电子混合导电的特性,适合用于制作氢分离的致密膜材料。之后, Porras-Vázquez等人^[32]又合成了 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Zr}; x = 0, 0.05, 0.10$),也未发现掺杂后材料的质子电导率有明显提升。

2021年, Huang等人^[33]用固相反应法制备了Cr掺杂的 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ (LWCr_x, x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)粉体, LWCr_{0.2}表现出最高的氢渗透量,与 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ (LWMo_{0.2})的氢渗透量相当,这显示出Cr掺杂后对渗透通量有明显提升。同年,他们又进行了Mn、Mo双取代 $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ 基膜的研制^[34],用固相法合成了 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ (x=0.1, 0.15, 0.2)和 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.8-y}\text{Mn}_{0.2-y}\text{Mo}_y\text{O}_{11.25-\delta}$ (LWMn_{0.2}Mo_y, y=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)混合质子-电子陶瓷钨酸镧膜。通过对膜材料氢渗透通量的测试发现, Mn对W位的掺杂具有与Mo、Cr类似的效应,在一定程度上增加了膜材料对氢气的渗透通量。同时,研究人员发现LWMn_{0.15}和LWMn_{0.2}膜中皆出现了杂相La₂O₃,而最令人关注的是,在LWMn_{0.2}中引入适量的Mo离子,可以消除该现象,有利于单相的形成。并且,在1000℃时, LWMn_{0.2}Mo_{0.2}膜获得了约0.12 mL min⁻¹ cm⁻²的氢渗透量,是LWMn_{0.2}膜的1.7倍,大大提高了材料的透氢性能。在104 h氢气渗透实验中, LWMn_{0.2}Mo_{0.2}膜也表现出优异的操作稳定性。

从上述讨论和表2的归纳可知, La位掺杂很难有效提高LWO材料的质子电导率,这是该材料在固体电解质应用方面的主要障碍。而另一方面,一些对W位的掺杂方案可以有效提升LWO材料的电子导电性,进而在氢分离膜的开发方面拥有广阔的应用前景。

表 2 $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$ 在不同离子掺杂下的电导率^{[30]a)}Table 2 The conductivities of $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$ family with different dopants^[30]

	800°C时电导率(σ , $\text{S cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$)				
	La掺杂			W掺杂	
	LW	LKW	LCW	LNW	LMW
Wet H_2	2.86 ^[30]	3.14 ^[30]	~2.0 ^[16]	—	—
Wet air	2.94 ^[30]	3.59 ^[30]	—	—	—
Wet 5% H_2 /Ar	—	—	—	~10.0 ^[19]	~5.3 ^[17]

a) LW: $\text{La}_{27.08}\text{W}_{4.92}\text{O}_{54.92}$; LKW: $(\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{27.08}\text{W}_{4.92}\text{O}_{55.38-\delta}$; LCW: $\text{La}_{0.995}\text{Ca}_{0.005}\text{W}_{1/6}\text{O}_{2-\delta}$; LNW: $\text{La}_{27}\text{NbW}_4\text{O}_{55}$; LMW: $\text{La}_{27.08}(\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{4.92}\text{O}_{55.38-\delta}$; “—”, 未测试

3 LWO材料的主要应用

作为一种质子导体, LWO目前主要应用于质子导体基SOFC电解质材料以及致密的陶瓷氢分离膜等领域。

3.1 LWO材料在质子导体基SOFC方面的应用

在质子导体基SOFC电解质的应用方面, 目前的研究主要集中在单相LWO材料, 包括LWO54以及最近研发的LWO67材料, 而掺杂的LWO材料由于其往往具有一定的电子电导而很少被应用于SOFC电解质。

在提高LWO材料的质子电导率方面, 前人研究已经相当之多。而在具体的工程应用方面, Magraso^[31]使用Pt作为电极, LWO54作为电解质, 在1000°C时只测得了13.6 mW cm^{-2} 的最大功率密度, 远远未达到商业化标准, 这可能是由于电极材料阻抗过大或与其与LWO54不相容而导致的。此外, Pt价格昂贵, 难以应用, 而陶瓷氧化物电极材料以其价格低廉、易得等优点受到广泛关注。Quarez等人^[35]选取了一系列阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), 研究其应用于以LWO为电解质的SOFC的可行性。结果表明, LWO电解质与LSM、LSCM材料之间有着良好的化学相容性, 但是在LWO与BSCF的界面处发现了界面分离现象, 且有明显的化学反应发生。对称电池测试结果表明LSM具有最低的面电阻, 却达到了4.3 $\Omega \text{ cm}^2$, 说明电极材料仍需进一步优化。之后, Quarez等人^[36]又研究了 Pr_2NiO_4 阴极材料, 并通过改进 Pr_2NiO_4 粉体的烧结温度、对称电池的烧结温度、材料厚度及改变阴极组成等途径来优化电极。实验测得的最优面电阻值为0.46 $\Omega \text{ cm}^2$ (700°C), 但是界面处仍然出现了化学反应现象, 这不利于电池长期稳定地运行。Solis等人^[37]对 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 材

料掺杂改性, 制得了 $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ 阴极材料, 并在以LWO55为电解质的对称电池上测得了0.62 $\Omega \text{ cm}^2$ 的极化阻抗。此外, 研究人员还深入研究了以LWO材料为电解质的SOFC阳极材料。研究表明, 传统的阳极材料NiO并不适合作为以LWO材料为电解质的SOFC阳极^[38], 因此需要开发新型阳极。Solis等人^[39]制备了两种阳极材料, 分别为 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN)以及采用5 mol L^{-1} 硝酸镍水溶液浸渍制备的LSCN+5Ni。如图4所示, Ni会从LSCN晶格中分离, 并在晶粒上形成Ni纳米粒子, 而浸渍法大大增加了Ni粒子在阳极体相的分布密度。这些纳米粒子为氢气的氧化反应提供了催化活性位点, 提高了阳极材料的催化活性, 降低了极化电阻。在700°C, 实验测得LSCN的面电阻为0.47 $\Omega \text{ cm}^2$ 。同时, Balaguer等人^[40]也合成了一种具有改善的催化性质的材料 $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_{3-\delta}$, 并在750°C下测得0.26 $\Omega \text{ cm}^2$ 的面电阻值。这些研究都为以LWO材料为电解质的SOFC的实际应用作出了极大的贡献。

为了进一步解决LWO与电极材料的化学不相容问题并提高电池功率, 研究人员开始采用复合电极的方法。Zayas-Rey等人^[41]通过在LWO电解质和电极之间沉积一层 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO)多孔缓冲层来减少电解质与电极材料之间的反应性以提高电池性能。实验人员以 $\text{La}_{27}\text{W}_4\text{NbO}_{55-\delta}$ (LWNO)作为质子导体电解质, 以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFx)、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)等作为阴极材料, 以Ni作为阳极材料, 在750°C下利用对称电池测试得到复合阴极材料LSCF0.2-CGO/CGO的面电阻仅为0.11 $\Omega \text{ cm}^2$, 复合阳极材料NiO-CGO/CGO的面电阻为0.29 $\Omega \text{ cm}^2$ 。相对于单相电极, 复合电极的极化阻抗大大降低。这表明, 电解质和单相电极之间的微小界面反应性会部分地阻止电极/电解质界面的电荷转移效

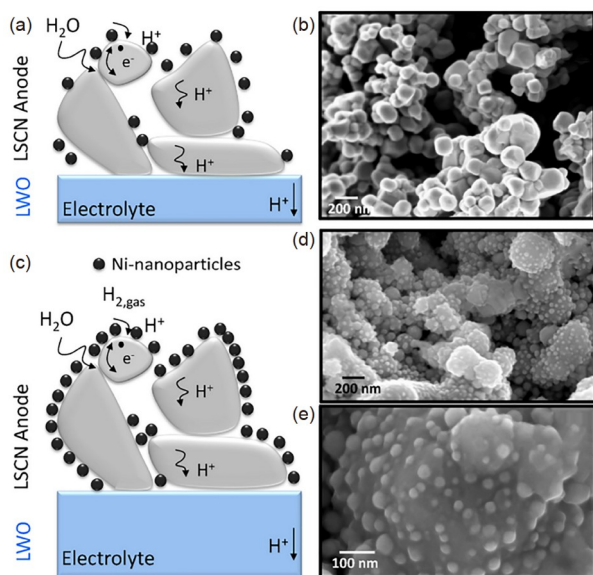


图4 (网络版彩色)LSCN阳极示意图(a)和其对应的扫描电子显微镜(SEM)图像(b)及LSCN+5Ni阳极的示意图(c)和其对应的SEM图像(d, e)^[39]

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the LSCN anode (a) with its corresponding SEM image (b), and the scheme of the LSCN+5Ni anode (c) with its real SEM images (d, e)^[39]

应, 这种影响可以通过使用CGO中间层来避免或减轻。随后, 实验人员制备了LSCF0.2-CGO/CGO/LWNO/CGO/NiO-CGO电池, 如图5所示, 在900°C时测得了 140 mW cm^{-2} 的最大功率密度。为进一步提升电池性能, Kojo等人^[42]用其研究的材料LWO67作为电解质, 制备了SFN/GDC10/LWO67/GDC10/Ni-GDC10电池, 并且在电池的工作温度下, 极大地降低了LWO67的电子和空穴电导率, 因此削弱了燃料电池中的泄漏电流。采用薄LWO67电解质的阳极支撑电池在600°C的运行条件, 其泄漏电流比仅为0.7%, 优于传统的钙钛矿型质子导体电解质; 但其开路电压及功率密度较低, 如果选择合适的电极材料, 则可能获得更高的性能。近期, Matsuo等人^[43]通过固相反应法制备了在电解质 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)上沉积LWO67空穴阻挡层的双电解质阳极支撑质子陶瓷膜燃料电池(PCFC)。其创新点在于: 在LWO两侧加入了La掺杂 CeO_2 的夹层(LDC), 如图6所示。在600°C下, 有LDC夹层的双电解质单电池获得了1.01 V的开路电压, 高于BZY单层电池0.93 V的开路电压。并且有LDC夹层的单电池具有稳定的电压响应, 没有LDC夹层的双层电池开路电压在还原过程中由0.91 V持续下降, 在500 min后降至0.1 V。这说明LDC中间层的引入很大程度上抑制了LWO与电极组分之间的

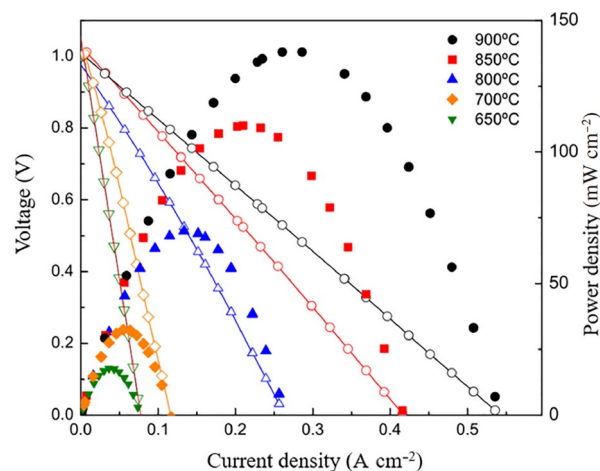


图5 (网络版彩色)在不同温度下, 分别以空气和5% H_2/Ar 为氧化剂和燃料, 电池电压和功率密度随电流密度的变化曲线^[41]

Figure 5 (Color online) Cell voltage and power density curves as a function of the current density at different temperatures, using air and 5% H_2/Ar as oxidant and fuel respectively^[41]

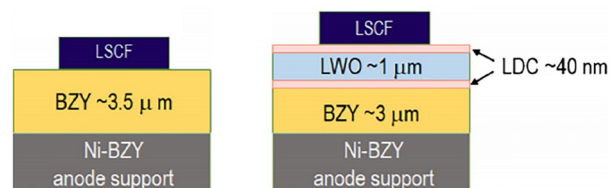


图6 (网络版彩色)阳极支撑结构示意图^[43]. (a) BZY单层电池; (b) BZY/LWO双层电池

Figure 6 (Color online) Schematics of the structures of the anode support^[43]. (a) BZY monolayer cell; (b) BZY/LWO bilayer cell

相反反应, 从而保证了电池的稳定运行。因此, 在制备复合电极的基础上, 通过增加保护夹层抑制相反反应来改善电池的开路电压, 不失为一条有效的途径。

目前, 以LWO材料为电解质的质子导体基SOFC研究进展很快, 但燃料电池的功率过小仍是主要问题, 寻找合适的电极材料是重要的发展方向之一。

3.2 LWO在氢分离膜方面的应用

对于氢分离膜而言, 除应具有较高的质子电导、较强的化学稳定性外, 还应具有较高的电子电导, 而氢气通量是衡量氢分离膜透氢特性的一个重要指标。现阶段的研究主要集中于通过离子掺杂或制备复合膜的方式提高氢分离膜的性能。

在第2节已述及, 前人已通过各种掺杂手段来改善LWO材料的导电性能, 其中, 30%(摩尔分数)的Mo掺杂W使LWO材料在中低温条件下的电子导电特性大大改

善。在此基础上,许多研究者开发出了一系列的透氢膜。Chen等人^[20]使用固相法在W位掺杂了40%(摩尔分数)的Mo,制得了 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}$ 材料。在975°C、进料气为80% H_2/Ar 、吹扫气为Ar,有水汽存在的氛围下, $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}$ 膜的氢气通量达到了 $1.36 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,相较于钙钛矿型氢分离膜有较大的提升;且在进料气中加入25%(摩尔分数)的 CO_2 时,材料的透氢通量维持了70 h的稳定性。这表明 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}$ 膜是一种优异的氢分离膜反应器。Huang等人^[33]利用固相法制备的 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ($\text{LWCr}_{0.2}$)在1000°C干燥氛围下,进料气为50% H_2/Ar 、吹扫气为Ar,取得了 $0.046 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 的氢渗透量,略优于 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ($\text{LWMo}_{0.2}$)的氢渗透量($0.043 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)。更值得注意的是,在900°C下104 h的氢渗透试验中, $\text{LWCr}_{0.2}$ 膜的氢渗透通量几乎不变,显示了 $\text{LWCr}_{0.2}$ 膜良好的稳定性。最近,也有通过掺杂阴离子的方式对LWO材料进行改性的研究。Chen等人^[44]用固相法合成了一系列氟代钨酸镧 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}\text{F}_x$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50$),实验表明当 $x=0.05$ 时,其具有比其他比例掺杂的材料更高的透氢率。不久,Chen等人^[45]又用溶胶凝胶法合成了 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta-x/2}\text{Cl}_x$ 系列材料。研究表明, $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta-x/2}\text{Cl}_{0.1}$ 在975°C、进料气为50% H_2/He 、吹扫气为Ar,干燥气氛下测得的氢气通量为 $0.05 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。在同等条件下, $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}\text{F}_{0.05}$ 透氢通量为 $0.064 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{11.25-\delta}$ 为 $0.039 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$;而在有水汽存在的条件下,前两者的透氢性能则不如后者。这表明,阴离子掺杂的透氢材料更适合在干燥环境中工作。此外,华南理工大学王海辉课题组^[46]也首次将类金属阳离子(P)掺杂到钨酸镧膜用于提高其氢分离性能。研究人员用传统固相法制备了 $\text{La}_{5.5}\text{W}_{0.6}\text{Mo}_{0.4-x}\text{P}_x\text{O}_{11.25-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$)系列材料,通过测量不同温度下材料的透氢性能,发现 $\text{LWMP}_{0.05}$ 膜在1000°C、50%含氢条件下的氢渗透量比未掺杂材料提高了 $0.127 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 。并且在XRD和电导率测试中,P取代获得的膜材料也显示了良好的稳定性和质子电导率,这也证明了类金属磷阳离子掺杂是提高MPEC材料透氢性和化学稳定性的一种新颖而有益的策略,促进了氢分离膜的发展和实际应用。

一些研究人员尝试通过制备复合膜的方法来提高陶瓷膜的混合电导率,并最终提高其透氢性能。在由电子导体和质子导体组成的双相复合膜中,可以观察到

总电导率意外地增加。Escolástico等人^[21]用固相法制备了 $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}-\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LWO-LSC)复合膜,其中,LSC材料具有较高的电子导电性。研究人员用电化学和透氢等方法研究了其导电性能,由于复合基质中的每个相都有适当的渗流,并且两相之间有意想不到的协同效应,使复合膜的总电导率超过LWO或LSC膜的电导率。其中,50%-LWO-LSC(体积比为1:1)的复合材料具有较高的氢气渗透率。但是这种复合所存在的问题是其协同效应仅仅局限在复合膜接触界面处,不能扩散到整个膜反应器。而Xie等人^[47]通过溶胶凝胶法和固相法联合制备了一系列机械复合的Ni-LWO复合膜,分别为Ni-LWO60、Ni-LWO50和Ni-LWO40(体积比分别为4:6、5:5和6:4)。其中,Ni-LWO40和Ni-LWO50膜的氢渗透通量较高,在1000°C、以50% H_2/He 为进料气、干燥环境下,氢气通量达到了 $0.18 \text{ mL min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$,在相同条件下比单相LWO透氢膜高出1个数量级。如图7所示,这种增强可能是由于Ni相在膜中均匀分布,从而扩大了整个膜反应器的电子导电性所致。

总体而言,氢气分离膜是LWO系列材料的一项重要应用,现阶段的主要任务是通过掺杂、膜复合等手段提高材料的电子导电性和化学稳定性,但若要达到商业化应用,仍需开发新型制备方法,进一步提高分离膜的氢气通量。

4 总结与展望

总的来说,LWO系列导体作为一种高催化活性的非钙钛矿型材料,较贵金属材料成本低,通过掺杂等改

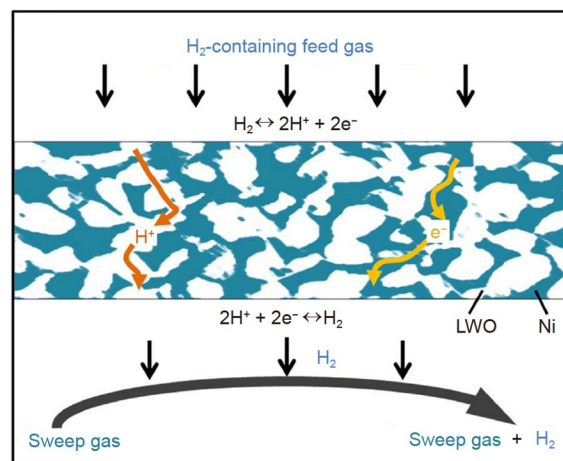


图7 双相金属陶瓷膜氢渗透过程示意图^[47]

Figure 7 Schematic of the hydrogen permeation process through the dual-phase cermet membrane^[47]

良方式可使其具有质子-电子混合导电特性、较高的质子导电性和良好的化学稳定性,这使其在SOFC电解质以及氢分离膜材料的应用方面具有很强的竞争力。

经过国内外学者的多年努力,钴基阴极及新型镍基阳极成功应用于以LWO材料为电解质的SOFC中。此外,各种复合电极被成功地开发出来,有效地降低了电极极化,提高了催化活性。而电极材料与LWO材料的化学稳定性不高、电池功率低,是LWO材料在SOFC应用领域的主要障碍。

目前将LWO材料与具有电子导电特性的材料进行复合是制备高通量氢分离膜的主流方法,其中与镍基

导体复合取得了较大的成果,但应继续寻求策略增大氢气通量。

针对目前LWO材料研究所存在的问题,未来的研究重点应在以下几个方面: (1) 进一步深入探究LWO导电材料的导电及催化机理,并以此指导优化其电化学性能; (2) 一些具有良好催化性能的电极材料与LWO表现出了较好的化学相容性,这对SOFC的稳定运行意义重大,但是仍需改进电池制备工艺或寻找新型电极以提高电池功率; (3) 在透氢膜方面,离子的掺杂比率、膜的微观结构、表面处理及复合膜制备等方面的优化则是未来的发展方向。

参考文献

- 1 Damo U M, Ferrari M L, Turan A, et al. Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Energy*, 2019, 168: 235–246
- 2 Martin A, Agnoletti M F, Brangier E. Users in the design of hydrogen energy systems: A systematic review. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 11889–11900
- 3 Medvedev D A, Lyagaeva J G, Gorbova E V, et al. Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Prog Mater Sci*, 2016, 75: 38–79
- 4 Hashim S S, Somalu M R, Loh K S, et al. Perovskite-based proton conducting membranes for hydrogen separation: A review. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 15281–15305
- 5 Mao Z Q, Wang C. Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells (in Chinese). Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2013. 87–98 [毛宗强, 王诚. 低温固体氧化物燃料电池. 上海: 上海科学技术出版社, 2013. 87–98]
- 6 Ryu K H, Haile S M. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. *Solid State Ion*, 1999, 125: 355–367
- 7 Zakowsky N, Williamson S, Irvine J. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications. *Solid State Ion*, 2005, 176: 3019–3026
- 8 Magrasó A, Haugsrud R. Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate La_{28-x}W_{4+x}O_{54+δ}. A review. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12630–12641
- 9 Magrasó A, Frontera C, Marrero-López D, et al. New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “La₆WO₁₂” prepared by freeze-drying synthesis. *Dalton Trans*, 2009, 46: 10273–10283
- 10 Yoshimura M, Rouanet A. High temperature phase relation in the system La₂O₃WO₃. *Mater Res Bull*, 1976, 11: 151–158
- 11 Chambrier M H, Kodjikian S, Ibberson R M, et al. *Ab-initio* structure determination of β-La₂WO₆. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 209–214
- 12 Shimura T. Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures. *Solid State Ion*, 2001, 143: 117–123
- 13 Magrasó A, Polfus J M, Frontera C, et al. Complete structural model for lanthanum tungstate: A chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects. *J Mater Chem*, 2012, 22: 1762–1764
- 14 Seeger J, Ivanova M E, Meulenberg W A, et al. Synthesis and characterization of nonsubstituted and substituted proton-conducting La_{6-x}WO_{12-y}. *Inorg Chem*, 2013, 52: 10375–10386
- 15 Yajima T, Iwahara H. Studies on behavior and mobility of protons in doped perovskite-type oxides: (I) *In situ* measurement of hydrogen concentration in SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} at high temperature. *Solid State Ion*, 1992, 50: 281–286
- 16 Haugsrud R, Kjølsøth C. Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of La₆WO₁₂. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69: 1758–1765
- 17 Amsif M, Magrasó A, Marrero-López D, et al. Mo-substituted lanthanum tungstate La_{28-y}W_{4+y}O_{54+δ}: A competitive mixed electron-proton conductor for gas separation membrane applications. *Chem Mater*, 2012, 24: 3868–3877
- 18 Kojo G, Shono Y, Ushiyama H, et al. Influence of La/W ratio on electrical conductivity of lanthanum tungstate with high La/W ratio. *J Solid State Chem*, 2017, 248: 1–8
- 19 Zayas-Rey M J, Dos Santos-Gomez L, Marrero-Lopez D, et al. Structural and conducting features of niobium-doped lanthanum tungstate, La₂₇(W_{1-x}Nb_x)₅O_{55.55-δ}. *Chem Mater*, 2013, 25: 448–456
- 20 Chen Y, Liao Q, Li Z, et al. A CO₂-stable hollow-fiber membrane with high hydrogen permeation flux. *AIChE J*, 2015, 61: 1997–2007

- 21 Escolástico S, Solís C, Kjøseth C, et al. Outstanding hydrogen permeation through CO₂-stable dual-phase ceramic membranes. [Energy Environ Sci](#), 2014, 7: 3736–3746
- 22 Escolastico S, Seeger J, Roitsch S, et al. Enhanced H₂ separation through mixed proton-electron conducting membranes based on La_{5.5}W_{0.8}M_{0.2}O_{11.25-δ}. [ChemSusChem](#), 2013, 6: 1523–1532
- 23 Escolastico S, Solís C, Scherb T, et al. Hydrogen separation in La_{5.5}WO_{11.25-δ} membranes. [J Membr Sci](#), 2013, 444: 276–284
- 24 Escolástico S, Solís C, Serra J M. Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system Nd₅LnWO₁₂. [Int J Hydrog Energy](#), 2011, 36: 11946–11954
- 25 Partin G S, Korona D V, Neiman A Y, et al. Conductivity and hydration of fluorite-type La_{6-x}WO_{12-1.5x} phases (x = 0.4; 0.6; 0.8; 1). [Russ J Electrochem](#), 2015, 51: 381–390
- 26 Kojo G, Tsukimura R, Otomo J. Structural and transport properties of lanthanum tungstate with high La/W ratio: Suitability for proton-conducting solid oxide fuel cells operating at intermediate temperature. [Solid State Ion](#), 2017, 306: 89–96
- 27 Ivanova M E, Deibert W, Marcano D, et al. Lanthanum tungstate membranes for H₂ extraction and CO₂ utilization: Fabrication strategies based on sequential tape casting and plasma-spray physical vapor deposition. [Sep Purif Technol](#), 2019, 219: 100–112
- 28 Haugrud R. Defects and transport properties in Ln₆WO₁₂ (Ln=La, Nd, Gd, Er). [Solid State Ion](#), 2007, 178: 555–560
- 29 Zayas-Rey M J, dos Santos-Gómez L, Cabeza A, et al. Proton conductors based on alkaline-earth substituted La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}. [Dalton Trans](#), 2014, 43: 6490–6499
- 30 Liu H, Wen Z, Zhang J, et al. Improved protonic conductivity and Vickers hardness for lanthanum tungstate with potassium doping (La,K)_{28-y}W_{4+y}O_{54+δ}. [Solid State Ion](#), 2015, 278: 69–77
- 31 Magrasó A. Transport number measurements and fuel cell testing of undoped and Mo-substituted lanthanum tungstate. [J Power Sources](#), 2013, 240: 583–588
- 32 Porras-Vázquez J M, dos Santos-Gómez L, Marrero-López D, et al. Effect of tri- and tetravalent metal doping on the electrochemical properties of lanthanum tungstate proton conductors. [Dalton Trans](#), 2016, 45: 3130–3138
- 33 Huang Y, Zhang Q Y, Liao Q, et al. Influence of Cr doping on hydrogen permeation performance of lanthanum tungstate membrane. [Sep Purif Technol](#), 2021, 262: 118333
- 34 Huang Y, Shi G F, Liao Q, et al. Development of Mn and Mo double-substituted La_{5.5}WO_{11.25-δ} based membranes with enhanced hydrogen permeation flux. [J Eur Ceram Soc](#), 2021, 41: 5711–5720
- 35 Quarez E, Kravchyk K V, Joubert O. Compatibility of proton conducting La₆WO₁₂ electrolyte with standard cathode materials. [Solid State Ion](#), 2012, 216: 19–24
- 36 Quarez E, Oumellal Y, Joubert O. Optimization of the lanthanum tungstate/Pr₂NiO₄ half cell for application in proton conducting solid oxide fuel cells. [Fuel Cells](#), 2013, 13: 34–41
- 37 Solís C, Navarrete L, Serra J M. Study of Pr and Pr and Co doped La₂NiO_{4+δ} as cathodes for La_{5.5}WO_{11.25-δ} based protonic conducting fuel cells. [J Power Sources](#), 2013, 240: 691–697
- 38 Solís C, Vert V B, Balaguer M, et al. Mixed proton-electron conducting chromite electrocatalysts as anode materials for LWO-based solid oxide fuel cells. [ChemSusChem](#), 2012, 5: 2155–2158
- 39 Solís C, Balaguer M, Bozza F, et al. Catalytic surface promotion of highly active La_{0.85}Sr_{0.15}Cr_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} anodes for La_{5.6}WO_{11.4-δ} based proton conducting fuel cells. [Appl Catal B-Environ](#), 2014, 147: 203–207
- 40 Balaguer M, Solís C, Bozza F, et al. High performance anodes with tailored catalytic properties for La_{5.6}WO_{11.4-δ} based proton conducting fuel cells. [J Mater Chem A](#), 2013, 1: 3004–3007
- 41 Zayas-Rey M J, dos Santos-Gómez L, Porras-Vázquez J M, et al. Evaluation of lanthanum tungstates as electrolytes for proton conductors solid oxide fuel cells. [J Power Sources](#), 2015, 294: 483–493
- 42 Kojo G, Wei X, Matsuzaki Y, et al. Fabrication and electrochemical performance of anode-supported solid oxide fuel cells based on proton-conducting lanthanum tungstate thin electrolyte. [Solid State Ion](#), 2019, 337: 132–139
- 43 Matsuo H, Nakane K, Matsuzaki Y, et al. Effect of lanthanum tungstate hole-blocking layer for improvement of energy efficiency in anode-supported protonic ceramic fuel cells. [J Ceram Soc Jpn](#), 2021, 129: 147–153
- 44 Chen L, Zhuang L, Xue J, et al. Tuning the separation performance of hydrogen permeable membranes using an anion doping strategy. [J Mater Chem A](#), 2017, 5: 20482–20490
- 45 Chen L, Liu L, Xue J, et al. Tailoring hydrogen separation performance through the ceramic lanthanum tungstate membranes by chlorine doping. [J Membr Sci](#), 2019, 573: 117–125
- 46 Zhuang L, Li J, Chen L, et al. Metalloid phosphorus cation doping: An effective strategy to improve permeability and stability through the hydrogen permeable membranes. [Sep Purif Technol](#), 2019, 210: 320–326
- 47 Xie H, Zhuang L, Wei Y, et al. CO₂-tolerant Ni-La_{5.5}WO_{11.25-δ} dual-phase membranes with enhanced H₂ permeability. [Ceram Int](#), 2017, 43: 14608–14615

Summary for “钨酸镧系列质子导体的开发及应用”

Development and application of lanthanum tungstate series proton conductors

Chuan Zhou^{1,3}, Wei Liu^{1,2}, Weijie Mei^{1,2}, Xuanxuan Shen^{1,3}, Lingqian Ji^{1,2} & Wei Zhou^{1,3*}¹ State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;² 2011 College, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;³ College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China* Corresponding author, E-mail: zhouwei1982@njtech.edu.cn

As one of the most important clean energy and commodity chemicals, hydrogen is widely used in human life and industrial production. In the present decade, three main technologies for hydrogen recovery have been developed, namely pressure swing adsorption (PSA), cryogenic separation, and membrane separation. Among these three different hydrogen recovery technologies, the membrane separation method is favored for its high efficiency. Benefiting from its absolute selectivity of hydrogen and the low cost, mixed protonic-electronic conductors (MPEC) have become an important research object in the field of hydrogen separation membrane materials, which enable a significant approach for the purification and utilization of hydrogen energy. For the traditional proton-conducting perovskite oxides doped with Ce and Zr, although they have high proton conductivity, their poor chemical stability under the atmosphere in the presence of CO₂ and H₂O hinders the commercial application. Rare-earth metal compound lanthanum tungstate material (LWO) is a kind of crucial proton conductor, which has good chemical stability in CO₂ atmosphere. However, the hydrogen permeability of LWO is not satisfactory because of the low electronic conductivity. A variety of effective methods to improve the hydrogen permeability of lanthanum tungstate film are summarized in this review.

This review introduces the basic electronic conductivity of LWO-based single-phase materials, with the emphasis on improving the electronic conductivity of LWO by adjusting La/W ratio, cation doping strategies, and preparation methods. Furthermore, it reviews breakthroughs in their application in proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFC) as well as hydrogen separation membranes. The problems now faced by LWO oxides are analyzed and their future development is predicted.

Firstly, the proton conductivity of LWO is positively correlated with the La/W ratio. Adjusting the La/W ratio improves proton conductivity of LWO. For cation doping, the substitution of W rather than La more effectively improves the proton conductivity of LWO. Secondly, compositing LWO and the electronic conductors effectively enhance the performance of the hydrogen permeation membranes. Thirdly, in terms of the SOFC applications, an additional oxide layer between the LWO electrolyte layer and the electrode layer avoids the phase reaction on the interface, which prevents the chemical incompatibility between the LWO and electrode materials. Many studies show that the maximum utilization of LWO can be realized by optimizing crystal structure, phase composition, and the SOFC structure.

In view of the problems existing in the research of LWO materials, future research can be focused on the following aspects: (1) Further exploring the electronic-ionic conducting pathway and catalytic mechanism of LWO series materials, and then optimizing the electrochemical properties under the guidance. (2) Developing the electrode materials with good catalytic performance and good chemical compatibility with LWO which is significant to the stable operation of SOFC. Also, it is necessary to improve the cell preparation process in which the unbeneficial interface reaction between the electrode and the LWO can be avoided. (3) For hydrogen permeation membrane, future research can be developed towards optimization with cation doping, surface engineering, and composite materials preparation.

lanthanum tungstate, proton conductor, solid oxide fuel cell, hydrogen separation membranedoi: [10.1360/TB-2021-0702](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0702)