

# 质子陶瓷膜燃料电池电解质材料的研究进展

毕磊, 陶泽天, 彭冉冉, 刘卫

(中国科学技术大学 中国科学院能源转化材料重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 质子陶瓷膜燃料电池作为固体氧化物燃料电池低温工作的一种有效途径而受到了广泛的关注. 本文介绍了以高温质子导体为电解质的质子陶瓷膜燃料电池的进展, 指出传统质子陶瓷膜燃料电池较差的化学稳定性是阻碍其发展的重要因素. 重点评述了近期化学稳定性好的高温质子导体电解质材料的发展以及新的掺杂体系对于经典  $\text{BaCeO}_3$  基质子导体在化学稳定性、电导率和烧结活性等方面的作用, 分析了高温质子导体作为电解质材料在质子陶瓷膜燃料电池发展中存在的问题和发展的方向.

**关键词:** 质子导体; 固体氧化物燃料电池; 化学稳定性

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Research Progress in the Electrolyte Materials for Protonic Ceramic Membrane Fuel Cells

BI Lei, TAO Ze-Tian, PENG Ran-Ran, LIU Wei

(Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Energy Conversion Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Protonic ceramic membrane fuel cells have received great attentions because they provide an effective way to reduce the operating temperatures of solid oxide fuel cells. A brief overview of current development in protonic ceramic membrane fuel cells with high temperature proton-conducting electrolytes is given, which points out that the poor chemical stability of traditional electrolyte materials for the protonic ceramic membrane fuel cell is the main obstacle for their applications. The present development of high temperature proton conductors with high chemical stability as electrolyte materials for protonic ceramic membrane fuel cells is reviewed, as well as the influence of novel element doping strategies on the chemical stability, ionic conductivity and sinterability for  $\text{BaCeO}_3$ -based materials. It also indicates the problems of high temperature proton conductors for protonic ceramic membrane fuel cells as well as their prospects.

**Key words:** proton conductor; solid oxide fuel cell; chemical stability

燃料电池作为一种能将化学能转化成电能的装置, 因其具有高的能量利用效率和环境友好等特点而受到广泛的青睐<sup>[1-2]</sup>. 而固体氧化物燃料电池(SOFC)具有全固态结构, 可避免使用液态电解质所带来的电解液流失等问题. 传统的高温 SOFC 通常以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 为电解质, 需要  $900^\circ\text{C}$  左右的操作温度. 工作温度高对电池的各部分都提出了非常严格的要求, 并且带来了一系列的问题<sup>[3]</sup>. 为此降低 SOFC 的工作温度已成为该领域研究的一个重要发展趋势. 掺杂的  $\text{CeO}_2$  (DCO) 作为一种氧离子导体以其较高的离子电导率成为中低温 SOFC 电解质材料研究的热点<sup>[3-4]</sup>. 但其最大的问题是其在低氧分

压气氛中的还原性, 即部分  $\text{Ce}^{4+}$  被还原成  $\text{Ce}^{3+}$ , 使体系中引入电子电导从而导致电池的开路电压(OCV)和电池功率的降低. 除了进一步优化以 DCO 为代表的氧离子导体电解质材料外, 研究者们也致力于开发新型的离子导体来满足中低温 SOFC 的需要. 自从 Iwahara 发现掺杂的  $\text{SrCeO}_3$  和  $\text{BaCeO}_3$  在中低温条件下几乎是纯的质子电导材料以后, 其作为燃料电池的电解质材料受到了广泛的关注<sup>[5-6]</sup>. 现在高温质子导体作为燃料电池电解质材料的一种选择, 已经成为研究的热点<sup>[5]</sup>. 其中掺杂的  $\text{BaCeO}_3$  材料, 其质子电导率在  $600^\circ\text{C}$  时约为  $10^{-2}\text{S/cm}$ , 高于相同温度下的 YSZ 的电导率. 虽然其电导率比 DCO 略

低,但在中低温下,该体系的电子电导几乎是可以忽略的.此外,与氧离子导体 SOFC 相比,质子导体 SOFC 反应所产生的水是在阴极端生成,这样就不会稀释阳极的燃料气体<sup>[7-8]</sup>.由于质子导体相对于氧离子导体而言还是一个比较新的研究领域,虽然有研究者已经对高温质子导体的导电机理、粉体制备方法和研究进展进行过评述<sup>[9-12]</sup>,然而将质子导体用于燃料电池,关于质子陶瓷膜燃料电池发展的评述还很少.近期国内外的研究表明,质子陶瓷膜燃料电池研究相比过去已有较大的发展,然而膜材料的稳定性一直是阻碍其发展的一个重要因素,对电解质稳定性的研究已成为研究的核心.本文以通过掺杂来稳定经典的 BaCeO<sub>3</sub> 基化合物作为主要的框架,结合自己实验室的部分工作,重点评述近期国际和国内对于质子陶瓷膜燃料电池所做的工作.并介绍非传统 BaCeO<sub>3</sub> 基质子陶瓷膜燃料电池的发展近况.

## 1 质子陶瓷膜燃料电池的工作原理

质子陶瓷膜燃料电池的工作原理如图 1 所示:由于阳极的催化作用,燃料气体在阳极端被催化为电子和 H<sup>+</sup>,生成的 H<sup>+</sup> 通过将阳极和阴极隔离开的致密陶瓷质子传导膜向阴极传递,而电子则通过外电路流过负载到达阴极.在阴极端,由于阴极催化剂的作用,氧分子结合从阳极传递过来的 H<sup>+</sup> 和电子,生成水.事实上,在低温条件下(100℃左右)已经有一种商品化的质子交换膜燃料电池(PEMFC),其工作原理与质子陶瓷膜燃料电池是相似的<sup>[3]</sup>,只是 PEMFC 用高分子膜作为电解质层并且需要用 Pt 作为电极材料,这就造成了其成本过高.并且 Pt 电极在只有百万分级的 CO 气氛中就会中毒,极大地降低电池的性能和使用寿命<sup>[13]</sup>.而这些问题在质子陶瓷膜燃料电池中都不会存在,质子陶瓷膜燃料电池用高温质子导体作为电解质,电极通常是采用高活性的陶瓷粉体或是金属陶瓷,成本低并且也不会发生 CO 中毒现象等,是燃料电池发展中很有前途的一个方向.

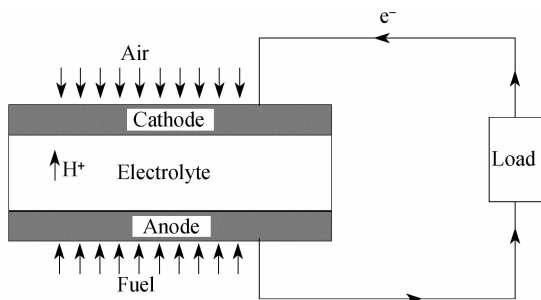


图1 质子陶瓷膜燃料电池的工作原理

Fig.1 Working principle of protonic ceramic membrane fuel cell

## 2 质子陶瓷膜燃料电池发展中存在的问题

到目前为止,基于高温质子导体电解质的 SOFC 的发展明显落后于氧离子导体 SOFC 和 PEMFC,其中主要的二个问题是:(1) 基于 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿型的质子导体的烧结活性差,烧结温度很高<sup>[14]</sup>; (2) 掺杂 BaCeO<sub>3</sub> 虽然显示出比较高的质子电导率,但其化学稳定性差,在含有 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的气氛下会很快分解<sup>[15]</sup>.虽然掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 显示出比较高的化学稳定性,但其电导率很低,不适用于实际应用.因此,在质子导体发展中必须克服以上二个问题.到目前为止,由于掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 具有较高的离子电导率,基于 BaCeO<sub>3</sub> 基为电解质的质子导体 SOFC 是研究得比较多的.在制备方法上面,质子导体 SOFC 的电解质的薄膜化是其发展的一个趋势,并且制备质子陶瓷电解质薄膜的方法也相对成熟,主要包括共压、丝网印刷、喷雾、流延等.由于阴极支撑的质子导体燃料电池的功率普遍偏低<sup>[16]</sup>,材料选择面窄,阳极支撑的电解质薄膜燃料电池成为研究的首选.电解质的薄膜化有以下几个好处:首先,电解质层的减薄,可以极大地减小电池的电阻,起到提高电池功率的作用.电解质支撑的 BaCeO<sub>3</sub> 质子导体 SOFC 在 700℃ 时的功率一般只能达到几十 mW/cm<sup>2</sup><sup>[17]</sup>,而当电解质膜厚度减小到几十微米的时候,单电池的功率可以提升 340mW/cm<sup>2</sup><sup>[18]</sup>;第二,电解质的薄膜化,可以通过基底(阳极或阴极)的收缩来带动电解质层的收缩,起到降低烧结温度的作用.然而,电解质层的薄膜化对电解质的化学稳定性提出了更高的要求,因为几十微米的薄膜电解质很容易与空气中的水以及二氧化碳等酸性气体反应而导致电解质层的损坏,从而造成电池性能的急剧下降.虽然有研究者试图用比较稳定的金属氧化物(比如 BaZrO<sub>3</sub>)作为质子导体 SOFC 的电解质材料<sup>[19]</sup>,但其性能太低,不适用于实际的运用.因此,发展化学稳定性比较好,电池性能也不错的质子陶瓷膜燃料电池是当前研究的重点.

## 3 稳定的质子陶瓷膜燃料电池电解质材料的研究进展

### 3.1 传统的 Zr 取代 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料

目前国际上提高 BaCeO<sub>3</sub> 质子导体 SOFC 化学稳定性最常用同时也是最传统的方法是用 Zr 部分地取代 Ce,来增强其化学稳定性. Zuo 等<sup>[5]</sup>发现在

BaCeO<sub>3</sub>中掺入 10mol% Zr, 其化学稳定性得到了一定的提高, 并且也保持了不错的质子电导率, BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 块材在 600℃ 时的电导率达到 10<sup>-2</sup> S/cm, 在 550℃ 以下其离子电导率比传统的 YSZ/DCO 都要高. 电解质的离子电导率是决定电池性能很重要的一个因素, 高的离子电导率就意味着在电池工作条件下较低的欧姆电阻, 可以明显提高电池的性能. 质子导体在低温时良好的离子电导率表明了高温质子导体作为电解质材料在 SOFC 低温化过程中的明显优势. 然而, 针对 BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 的化学稳定性, 也有研究者表示了质疑<sup>[20-21]</sup>. 只掺入 10mol% Zr 对于 BaCeO<sub>3</sub> 化学稳定性的提高是有限的, 不适用于在高浓度的 CO<sub>2</sub> 环境中稳定工作. 只有大量的掺入 Zr 才能较大地提高 BaCeO<sub>3</sub> 的化学稳定性. 但是, 掺入大量的 Zr 会导致样品的晶粒变小, 晶界电阻变大, 从而导致样品的离子电导率降低, 烧结活性变得更差等诸多问题<sup>[22]</sup>. 图 2 表示的是 BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 体系的电导率以及烧结温度随着 Zr 的含量变化的关系. 针对这些问题, Tao 等<sup>[23-24]</sup> 提出了用 ZnO 当作助烧剂, 来提高 Zr 掺杂 BaCeO<sub>3</sub> 的烧结活性, 使得其烧结温度降低到 1250℃, 而薄膜电导率在 700℃ 时达到 2.2 × 10<sup>-3</sup> S/cm. 但加入烧结助剂只是使 Zr 掺杂 BaCeO<sub>3</sub> 的烧结活性得到部分提高, 这种改进并没有完全解决 Zr 掺杂体系离子电导降低, 晶界电阻增大的现状. 因此, 最近几年中, 有很多研究工作在探索除了 Zr 掺杂外, 其它稳定 BaCeO<sub>3</sub> 的方式及大力寻找新型的稳定高温质子导体.

### 3.2 四价金属元素 Ti 取代 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料

为了解决 Zr 掺杂会降低电导率和烧结活性的缺点, 中国科大孟广耀课题组尝试采用其它的四价元素<sup>[25]</sup>, 如 Ti 来稳定 BaCeO<sub>3</sub>, 虽然电导率与普通的掺

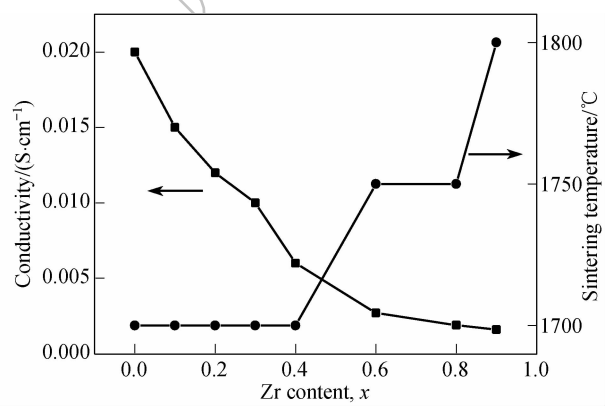


图 2 BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 600℃ 时的电导率以及烧结温度与 Zr 的掺杂量 (x) 的关系<sup>[22]</sup>

Fig.2 Conductivity and sintering temperature of BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as a function of Zr content (x)<sup>[22]</sup>

杂 BaCeO<sub>3</sub> 相比略有降低, 但在提高电解质的稳定性方面也取得了不错的效果, 并且烧结活性没有受到明显的影响, 在烧结活性上 Ti 的掺杂比 Zr 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 具有一定的优势. 以厚度为 20μm 的 BaCe<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 为电解质的燃料电池在 700℃ 时的最大输出功率约为 280mW/cm<sup>2</sup>, 并且稳定工作数十小时没有明显的衰减, 表明 Ti 等四价金属在提高 BaCeO<sub>3</sub> 基材料稳定性上的作用. 但其在更长的工作时间以及高浓度 CO<sub>2</sub> 条件下的稳定性有待考验.

### 3.3 五价金属元素 (如 Ta) 取代 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料

当前燃料电池发展的一个趋势就是燃料气体的多样化, 即要用碳氢化合物作为燃料气体, 而不只是单纯用氢气. 但在以碳氢化合物燃料气体环境下, CO<sub>2</sub> 的浓度会比较高, 这就对质子陶瓷膜电解质材料提出了更高的要求. 对于传统的 Zr 掺杂的方法, 只有提高 Zr 掺杂量到 40wt% 才能够使得 BaCeO<sub>3</sub> 能够在高浓度的 CO<sub>2</sub> 气氛中稳定工作<sup>[15, 22]</sup>. 高的 Zr 掺杂量不仅带来了离子电导率的降低, 也会带来烧结困难, 机械强度差等一系列的问题. 中国科大刘卫课题组提出一种全新的高价金属 Ta 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub>, 只需要掺入少量的 Ta, 就可以极大地提高 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质的化学稳定性<sup>[26]</sup>. BaCe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 电解质膜可以在纯 CO<sub>2</sub> 环境中稳定存在, 与相同 Zr 含量的 BaCeO<sub>3</sub> (BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>) 相比显示出了更好的化学稳定性<sup>[27]</sup>. 其在高浓度的 CO<sub>2</sub> 下稳定的性质可以使运用碳氢化合物作为燃料成为可能. 以湿润的氢气为燃料气体, 空气作为氧化性气体, 以 BaCe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 薄膜为电解质的单电池在 700℃ 时的最高功率可以达到约 200mW/cm<sup>2</sup>, 并且可以稳定工作 100h, 而没有掺入 Ta 的 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料只能工作几个小时性能就发生明显的衰减. 图 3 表示的是以 BaCe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 薄膜为电解质的单电池和以 BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 薄膜为电解质的单电池在 600℃ 时, 以湿润的氢气为燃料气体, 以空气为氧化性气体的工作条件下的长期稳定性曲线. 从图中可以看到, 没有掺杂 Ta 的单电池的开路电压 (OCV) 在几个小时的测试之后就迅速衰减, 表明其电解质薄膜在测试条件下稳定性不够, 电解质在测试一段时间之后与燃料气体中的 H<sub>2</sub>O 和空气中的 CO<sub>2</sub> 发生反应, 导致电解质不能有效隔离空气和燃料气体, 从而使得 OCV 迅速下降. 而在掺入了 Ta 之后, OCV 在测试条件下经历 100h 仍然保持稳定, 表明 Ta 的掺入对于 BaCeO<sub>3</sub> 的稳定性起着决定性的作用. 虽然 Ta 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 质子陶瓷膜燃料电池的性能比传统的钕酸钡基的燃料电池性能略低, 但其极高的化学稳定性使其成为一种很有前途的电解质材料.

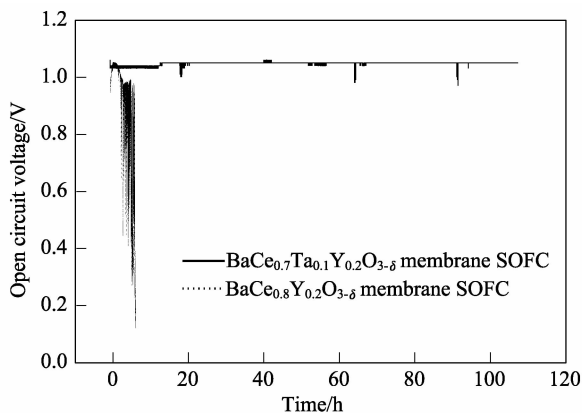


图3 掺杂Ta与未掺杂Ta的BaCeO<sub>3</sub>陶瓷膜燃料在600℃时电池的开路电压随着工作时间的变化<sup>[26]</sup>

Fig. 3 The open circuit voltages of protonic ceramic membrane fuel cells with and without addition of Ta as a function of operating time at 600°C<sup>[26]</sup>

### 3.4 其它三价金属元素(如In)掺杂的BaCeO<sub>3</sub>基电解质材料

对于BaCeO<sub>3</sub>质子导体,通过低价元素(如三价稀土元素)的掺杂后,产生氧缺陷,氧缺陷与水或者氢分子作用能够释放质子。因此,三价元素的掺杂在BaCeO<sub>3</sub>中制造氧缺陷,对于质子的传导是至关重要的<sup>[28-29]</sup>。研究表明,掺杂不同的三价元素对于BaCeO<sub>3</sub>的质子电导率是有影响的,并且通过进行两种三价元素的双掺(如Y和Nd的共掺),可以提高离子电导率<sup>[29-30]</sup>。但研究也同时表明,无论是掺入何种三价元素,其化学稳定性没有明显的改善。因此传统的研究还是倾向于用Zr取代BaCeO<sub>3</sub>中的Ce来提高化学稳定性。In作为一种三价金属也曾经用于掺杂BaCeO<sub>3</sub>。Matsumoto等<sup>[30]</sup>指出相对于其它的稀土元素,等摩尔掺杂量的In掺杂的BaCeO<sub>3</sub>电导率很低,并不适合应用。但Giannici等<sup>[31]</sup>近期发现,In在BaCeO<sub>3</sub>中的掺杂量可以达到30%,而远高于其它三价稀土的掺杂量(20%),大的掺杂量使得In掺杂的BaCeO<sub>3</sub>可以保持较好的质子电导率。同时,本课题组近期对In掺杂BaCeO<sub>3</sub>的研究表明,在BaCeO<sub>3</sub>中掺入三价的In元素,其化学稳定性较传统的稀土(例如Y)掺杂的BaCeO<sub>3</sub>有明显的改善,其化学稳定性甚至比掺杂10mol% Zr的BaCeO<sub>3</sub>还要高,在相同的化学稳定性测试条件下(3% CO<sub>2</sub>, 600℃),掺杂10mol% Zr的BaCeO<sub>3</sub>已经发生明显的分解,而掺杂In的BaCeO<sub>3</sub>仍然保持稳定<sup>[32]</sup>。在工作条件下,厚度约为20μm的BaCe<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>为电解质的质子陶瓷膜燃料的开路电压可以保持稳定超过100h,充分表明了其良好的化学稳定性<sup>[33]</sup>。此外还发现,掺杂In对于BaCeO<sub>3</sub>的烧结活性有明显的改善作用<sup>[32]</sup>。如图4

所示,往BaCeO<sub>3</sub>掺入30mol%的In时(BCI30),BaCeO<sub>3</sub>基电解质材料在高温迅速收缩,其收缩率远远高于传统的Y掺杂的BaCeO<sub>3</sub>(BCY),表明其具有高的烧结活性。掺杂30mol% In的BaCeO<sub>3</sub>(BCI30)薄膜可以在1150℃烧结致密,明显低于其它稀土掺杂的BaCeO<sub>3</sub>薄膜的烧结温度<sup>[16,34]</sup>。传统的Zr掺杂来稳定BaCeO<sub>3</sub>的方法虽然提高了其化学稳定性,但却大大降低了离子电导和样品的烧结活性。而用三价金属In对BaCeO<sub>3</sub>进行掺杂,不仅起到了提高化学稳定性的作用,也提高了烧结活性,可称为对于BaCeO<sub>3</sub>是一种理想的掺杂剂。

### 3.5 新型质子导体

除上述传统的ABO<sub>3</sub>钙钛矿型的质子导体外,一些复合钙钛矿化合物,如Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1+x</sub>Nb<sub>2-x</sub>O<sub>9-δ</sub>也显示出了明显的质子电导,其中Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1.18</sub>Nb<sub>1.82</sub>O<sub>9-δ</sub>(BCN18)是研究的热点。Nowick等<sup>[35]</sup>首次报道BCN18显示出了比掺杂Nd的BaCeO<sub>3</sub>更好的质子电导率,并且指出BCN18在低于800℃时,样品的离子迁移率接近于1,几乎没有电子电导的出现,是一种很好的高温质子导体。但随着研究的深入,不同的研究者对于BCN18体系得出的结论不尽相同甚至差别很大。例如Nowick报道BCN18在600℃时的质子电导率为10<sup>-2</sup> S/cm<sup>[35]</sup>,而对于同种材料在相同的温度下,Norby的结果只有5.5 × 10<sup>-4</sup> S/cm<sup>[8]</sup>,相差近二个数量级。研究者大多把这种差异归结于样品制备过程的不同所造成的。BCN18作为质子陶瓷膜燃料电池电解质还有另一个缺点就是其烧结活性很差,必须经过高温烧结(1600℃)<sup>[36]</sup>才能使其致密。这就对以BCN18为电解质的燃料电池的电解质薄膜化提出了挑战,因为在电解质与电极共烧的过程中,过高的烧结温度固然可以使得电解质致密,但同时会造成电极孔隙的急剧降低,不利于电池的输出性能。Fehrer等<sup>[37]</sup>通过等离子喷涂的方法在阴极基底上

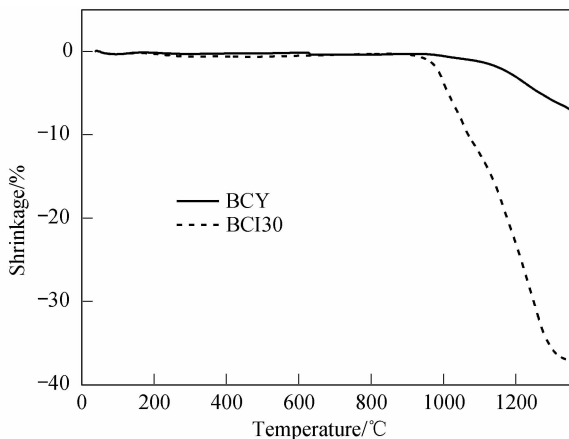


图4 BCY和BCI30生坯从室温到1350℃的热收缩曲线<sup>[32]</sup>

Fig. 4 Shrinkage curves of green BCY and BCI30 pellets tested from room temperature to 1350°C<sup>[32]</sup>

成功地制备了一层厚度约为 100 $\mu\text{m}$  的 BCN18 电解质层,但没有能够降低烧结温度,过高的烧结温度(1600 $^{\circ}\text{C}$ )使得阴极基底孔隙率极低,故没有得到电池性能.因此,降低 BCN18 电解质薄膜的烧结温度是 BCN18 运用于质子陶瓷膜燃料电池的一个亟待解决的问题.本课题组通过原位反应的方法成功制备出电解质 BCN18 厚度仅为 15 $\mu\text{m}$  的质子陶瓷膜燃料电池<sup>[38]</sup>,该电解质在 1400 $^{\circ}\text{C}$  烧结就能达到高的致密度,电池的输出功率在 600 $^{\circ}\text{C}$  达到 39 $\text{mW}/\text{cm}^2$ .虽然其输出功率比传统的 BaCeO<sub>3</sub> 基的燃料电池要低,但其在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的气氛中显示出了极强的化学稳定性,显示出 BCN18 作为电解质材料运用于高浓度 CO<sub>2</sub> 气氛中(例如以碳氢化合物作为燃料)的潜力.新疆大学王吉德等通过熔融氢氧化钾与氧化铈反应,以柠檬酸为络合剂,成功地运用湿化学法制备出 BCN18 粉体,使其成相与烧结温度都大大降低,并将 BCN18 用于合成氨中,取得了不错的效果<sup>[39-40]</sup>.这些研究结果都表明虽然相对于 BaCeO<sub>3</sub> 基质导体而言,BCN18 的质子电导率偏低并且研究相对落后,但 BCN18 极好的化学稳定性还是值得人们继续探索和开发.

马桂林等<sup>[41]</sup>发现,La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3.5</sub>(LSGM)在 600 $^{\circ}\text{C}$  时,在 H<sub>2</sub> 气氛下质子电导率有  $1.4 \times 10^{-2} \text{ S}/\text{cm}$ ,质子迁移数大于 0.99,与传统的 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料相当,并且显示出更好的化学稳定性.但其在湿润的空气中的质子迁移数只有 0.05~0.20,而氧离子迁移数达到 0.95~0.80.因此,在燃料电池的测试条件下,LSGM 还是一种以氧离子传导为主的电解质材料.但在纯 H<sub>2</sub> 气氛下高的质子电导和极高的质子迁移数有可能使其在氢分离膜等领域有较大的应用前景.

Norby 等<sup>[42]</sup>最近发现 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub> 和 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>TaO<sub>4</sub> 也具有一定的质子电导,并且在

800 $^{\circ}\text{C}$  以下几乎是纯的质子电导,没有氧离子和电子电导的存在.但此种材料一个比较明显的问题就是其质子电导率比较低,其质子电导率在 800 $^{\circ}\text{C}$  时也不到  $1 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ ,远远低于传统的 BaCeO<sub>3</sub> 基质导体,甚至低于 BCN18.虽然 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub> 和 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>TaO<sub>4</sub> 具有较好的化学稳定性,但其过低的质子电导率使其还不具备挑战 BaCeO<sub>3</sub> 基材料的能力.

此外还有如 La<sub>1.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等烧绿石结构的质子导体也显示出了比较好的化学稳定性<sup>[43]</sup>,但这类化合物最主要的问题是相对于主流的 BaCeO<sub>3</sub> 基质导体,其质子电导率太低,不符合实际运用的需要.

表 1 是目前用于质子陶瓷膜燃料电池的主要电解质材料的电导率,烧结温度以及化学稳定性的一个综合比较.从表中可以看出,在质子陶瓷膜燃料电池的电解质材料中,BaCeO<sub>3</sub> 基材料还是占主导地位.虽然 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub> 和 Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1.18</sub>Nb<sub>1.82</sub>O<sub>9.5</sub> 都显示出了极强的化学稳定性,但其电导率与传统的 BaCeO<sub>3</sub> 基材料相比,还是比较低的,烧结活性也一般,对于普通质子陶瓷燃料电池的应用没有什么优势.然而,其极强的化学稳定性,对于在高浓度 CO<sub>2</sub> (例如以碳氢化合物为燃料)条件下工作的质子陶瓷膜燃料电池的电解质材料还是一种很好的选择.现在研究的热点和重点还是对 BaCeO<sub>3</sub> 基材料的修饰,从表中可以看到,传统的 Zr 掺杂仍然是比较常用的提高 BaCeO<sub>3</sub> 化学稳定性的方法.人们也已开始尝试用其它元素来改善 BaCeO<sub>3</sub> 体系的化学稳定性,如 Ta、In 等元素的掺杂. Ta 的掺杂量只用达到 10 $\text{mol}\%$  就可以让 BaCeO<sub>3</sub> 显示出比较好的化学稳定性,并且离子电导与传统的稀土掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 相当;与稀土掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 相比,In 的掺杂有效地提高了 BaCeO<sub>3</sub> 的化学稳定性,同时还可以明显提高 BaCeO<sub>3</sub> 的烧结活性.在改善烧结活性方面,加入助烧剂是一个比较常用

表 1 不同质子导体电解质薄膜的烧结温度、化学稳定性和膜电导率  
Table 1 The sintering temperature, chemical stability and membrane conductivity of various proton-conducting electrolyte materials

Electrolyte material	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Chemical stability	Membrane conductivity /( $\times 10^{-3}$ , $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
BaCe <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>3.6</sub> <sup>[44]</sup>	1400	Very poor	2.9 (700 $^{\circ}\text{C}$ )
BaCe <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3.6</sub> <sup>[45]</sup>	1400	Poor	1.1 (700 $^{\circ}\text{C}$ )
BaCe <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub> O <sub>3.6</sub> <sup>[33]</sup>	1150	Moderate	1.8 (700 $^{\circ}\text{C}$ )
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.16</sub> Zn <sub>0.04</sub> O <sub>3.6</sub> <sup>[46]</sup>	1450 or 1250	Moderate	2.2 (700 $^{\circ}\text{C}$ )
BaCe <sub>0.7</sub> Ta <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3.6</sub> <sup>[26]</sup>	1450	Good	2.3 (600 $^{\circ}\text{C}$ )
La <sub>0.99</sub> Ca <sub>0.01</sub> NbO <sub>4</sub> <sup>[47]</sup>	1400	Very good	0.5 (750 $^{\circ}\text{C}$ )
Ba <sub>3</sub> Ca <sub>1.18</sub> Nb <sub>1.82</sub> O <sub>9.5</sub> <sup>[38]</sup>	1400	Very good	1.0 (700 $^{\circ}\text{C}$ )

的方法,如 ZnO 助烧剂的使用,至于文献报道加入助烧剂 ZnO 后陶瓷薄膜烧结温度的差别是由于薄膜制备工艺的不同所引起的<sup>[23, 46]</sup>。

## 4 结束语

质子陶瓷膜燃料电池作为固体氧化物燃料电池低温工作的一种有效途径受到了广泛的关注并且也取得了较大的发展。为了提高质子陶瓷膜燃料的输出功率,就势必要进行燃料电池电解质材料的薄膜化来减小欧姆电阻<sup>[5, 13]</sup>。但电解质的薄膜化就对电解质材料,即现存的高温质子导体提出了更高的要求。传统的高温质子导体要么是电导率高,但化学稳定性差;要么是化学稳定性好,但电导率却又很低<sup>[20]</sup>。现在研究者们最关心的就是要在不过度损失离子电导率的情况下,提高其化学稳定性以及烧结活性。传统的 Zr 掺杂 BaCeO<sub>3</sub> 的方法在一定程度上解决了 BaCeO<sub>3</sub> 化学稳定性不高的问题<sup>[5]</sup>,但新的问题也随之而来,即提高化学稳定性是以牺牲离子电导率以及烧结活性为代价的<sup>[15, 22]</sup>。针对这一现状,国内外研究者们主要通过二条途径来解决这一困扰质子陶瓷膜燃料电池电解质发展的问题:(1) 通过全新的元素掺杂方式来提高 BaCeO<sub>3</sub> 的化学稳定性。例如 Ti<sup>[25]</sup>、Ta<sup>[26]</sup> 的掺杂对于 BaCeO<sub>3</sub> 的化学稳定性的提高是非常有益的,同时也没有过度损失样品的烧结活性。尤其是掺杂 Ta 的样品具有极高的化学稳定性,可以应用于比较苛刻的环境之中。而用 In 代替传统的稀土元素不仅起到了提高 BaCeO<sub>3</sub> 化学稳定性的作用,同时也极大地提高了样品的烧结活性<sup>[32]</sup>。这些工作都为解决 BaCeO<sub>3</sub> 基电解质材料稳定性差、烧结活性差等缺点提供了新的思路,即在不过度牺牲样品离子电导率和烧结活性的基础上保持样品较高的化学稳定性,为高温质子导体的实用打下坚实的基础。(2) 在新型高温质子导体材料的发展方面,BCN18 作为复合钙钛矿化合物质子导体的代表显示出了较好的应用前景<sup>[35]</sup>。虽然以 BCN18 为电解质的质子陶瓷膜燃料电池的电化学输出性能比传统的以 BaCeO<sub>3</sub> 基质子导体为电解质的燃料电池要低,但其极好的化学稳定性和较高的离子电导率还是使其成为一种具有良好运用潜力的电解质材料。尽管近期也有其它的新型高温质子导体,如 La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>NbO<sub>4</sub>, La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>TaO<sub>4</sub> 和 La<sub>1.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等的问世,但相对于经典的 BaCeO<sub>3</sub> 而言,其离子电导率还是太低<sup>[42]</sup>,甚至还不如 BCN18,目前还不可能取代 BaCeO<sub>3</sub> 基材料作为电解质在质子陶瓷膜燃料电池中的地位。因此,对于 BaCeO<sub>3</sub> 基材料在化学稳定性、离

子电导率、烧结活性以及微观结构等方面的优化是今后质子陶瓷燃料电池电解质材料发展的一个主要方向。

## 参考文献:

- [1] Shao Z P, Haile S M, Ahn J, *et al.* *Nature*, 2005, **435** (7043): 795-798.
- [2] Zhang H Z, Yang W S. *Chem. Commun.*, 2007, **41**: 4215-4217.
- [3] 吴宇平, 张汉平, 吴峰, 等. 绿色电源材料. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [4] 丁姣, 刘江, 郭为民 (DING Jiao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24** (1): 152-156.
- [5] Zuo C D, Zha S W, Liu M L, *et al.* *Adv. Mater.*, 2006, **18** (24): 3318-3320.
- [6] Iwahara H, Uchida H, Morimoto K. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137** (2): 462-465.
- [7] Guo Y X, Liu B X, Yang Q, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2009, **11** (1): 153-156.
- [8] Norby T. *Solid State Ionics*, 1999, **125** (1-4): 1-11.
- [9] 王吉德, 宿新泰, 刘瑞泉, 等. 化学进展, 2004, **16** (5): 829-835.
- [10] 李雪, 赵海雷, 张俊霞, 等. 电池, 2007, **37** (4): 303-305.
- [11] 刘瑞泉, 谢亚红, 李志杰, 等 (LIU Rui-Quan, *et al.*). 物理化学学报 (Acta Physico-Chimica Sinica), 2005, **21** (9): 967-970.
- [12] Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, *et al.* *Chem. Rev.*, 2004, **104** (10): 4637-4678.
- [13] Haile S M. *Acta Mater.*, 2003, **51** (19): 5981-6000.
- [14] Gorbova E, Maragou V, Medvedev D, *et al.* *Solid State Ionics*, 2008, **179** (21-26): 887-890.
- [15] Zhong Z M. *Solid State Ionics*, 2007, **178** (3/4): 213-220.
- [16] Asamoto M, Shirai H, Yamaura H, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27** (13/14/15): 4229-4232.
- [17] Maffei N, Pelletier L, Charland J P, *et al.* *Fuel Cells*, 2007, **7** (4): 323-328.
- [18] Peng R R, Wu Y, Yang L Z, *et al.* *Solid State Ionics*, 2006, **177** (3/4): 389-393.
- [19] Serra J M, Meulenberg W A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90** (7): 2082-2089.
- [20] Fabbri E, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, *et al.* *Solid State Ionics*, 2008, **179** (15/16): 558-564.
- [21] Barison S, Battagliarin M, Cavallin T, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2008, **18** (42): 5120-5128.
- [22] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **138** (1/2): 91-98.
- [23] Lin B, Hu M J, Ma J J, *et al.* *J. Power Sources*, 2008, **183** (2): 479-484.
- [24] Tao S W, Irvine J T S. *Adv. Mater.*, 2006, **18** (12): 1581-1584.
- [25] Xie K, Yan R Q, Liu X Q. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **479** (1/2): L40-L42.
- [26] Bi L, Zhang S Q, Fang S M, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2008, **10** (10): 1598-1601.
- [27] Bi L, Fang S M, Tao Z T, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29** (12): 2567-2573.

[28] Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *Solid State Ionics*, 2004, **166**(1/2): 69-75.

[29] Su X T, Yan Q Z, Ma X H, *et al.* *Solid State Ionics*, 2006, **177**(11/12): 1041-1045.

[30] Matsumoto H, Kawasaki Y, Ito N, *et al.* *Electrochem. Solid State Lett.*, 2007, **10**(4): B77-B80.

[31] Giannici F, Longo A, Balerna A, *et al.* *Chem. Mater.*, 2007, **19**(23): 5714-5720.

[32] Bi L, Tao Z T, Liu C, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2009, **336**(1/2): 1-6.

[33] Bi L, Zhang S Q, Zhang L, *et al.* *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**(5): 2421-2425.

[34] Bi L, Zhang S Q, Fang S M, *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(7): 1005-1007.

[35] Du Y, Nowick A S. *Solid State Ionics*, 1996, **91**(1/2): 85-91.

[36] Groß B, Marion S, Lind K, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **125**(1-4): 107-117.

[37] Fehring G, Janes S, Wildersohn M, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**(5): 705-715.

[38] Bi L, Zhang S Q, Fang S M, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(11): 3806-3809.

[39] Li Z J, Liu R Q, Xie Y H, *et al.* *Solid State Ionics*, 2005, **176**(11/12): 1063-1066.

[40] 宿新泰, 刘瑞泉, 胡云霞, 等(SU Xin-Tai, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(1): 229-233.

[41] Ma G L, Zhang F, Zhu J L, *et al.* *Chem. Mater.*, 2006, **18**(25): 6006-6011.

[42] Haugrud R, Norby T. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(3): 193-196.

[43] Phair J W, Badwal S P S. *Ionics*, 2006, **12**(2): 103-115.

[44] Xie K, Ma Q L, Lin B, *et al.* *J. Power Sources*, 2007, **170**(1): 38-41.

[45] Lin B, Zhang S Q, Zhang L C, *et al.* *J. Power Sources*, 2008, **177**(2): 330-333.

[46] Zhang S Q, Bi L, Zhang L, *et al.* *J. Power Sources*, 2009, **188**(2): 343-346.

[47] Lin B, Wang S L, Liu X Q. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **478**(1/2): 355-357.