



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107001069 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580064037.3

(22)申请日 2015.11.10

(30)优先权数据

1421069.4 2014.11.27 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/053400 2015.11.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/083780 EN 2016.06.02

(71)申请人 赛瑞斯知识产权有限公司

地址 英国西萨塞克斯郡

(72)发明人 徐文 菲力克斯·申

马修·罗塞因斯基

约翰·克拉里奇

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 沈佳丽

(51)Int.Cl.

C01G 51/00(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

H01M 8/12(2016.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图17页

(54)发明名称

结构

(57)摘要

一种钙钛矿结构,其包括第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;其中所述第一元素为钡和/或镧系元素,并且其中所述结构包括单钙钛矿区域和双钙钛矿区域。一种包含所述结构的电极和燃料电池,以及一种形成如权利要求1至9任一项所述的钙钛矿结构的方法,所述方法包括混合起始材料以形成混合物,其中所述起始材料包括第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;将所述混合物加热至第一温度,加热第一时间段,以形成单钙钛矿;以及将所述混合物加热至第二温度,加热第二时间段,以形成双钙钛矿;其中所述第一元素为钡和/或镧系元素。

1. 一种钙钛矿结构,其包括:

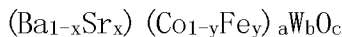
第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;其中所述第一元素为钡和/或镧系元素,并且其中所述结构包括单钙钛矿区域和双钙钛矿区域。

2. 如权利要求1所述的结构,其中所述第一元素X为钡或镧。

3. 如权利要求2所述的结构,其中所述第一元素X为钡。

4. 如权利要求1至3任一项所述的结构,其中钨的摩尔百分比在5-10%的范围内。

5. 如前述任一项权利要求所述的结构,其中所述结构具有化学式:



其中x和y独立地在0.1至0.9的范围内;

a+b等于1;并且

c在2-3的范围内。

6. 如权利要求5所述的结构,其中c为3。

7. 如权利要求6所述的结构,其中x在0.4至0.6的范围内。

8. 如权利要求6或权利要求7所述的结构,其中y在0.1至0.4的范围内。

9. 如前述任一项权利要求所述的结构,其中单钙钛矿与双钙钛矿的比例在1:1至1:9的范围内。

10. 一种用于燃料电池的电极,其包括如前述任一项权利要求所述的结构。

11. 如权利要求10所述的电极,其中所述电极为阴极。

12. 一种燃料电池,其包括如权利要求1至9任一项所述的结构。

13. 如权利要求12所述的燃料电池,其中所述燃料电池为固体氧化物电池。

14. 一种燃料电池堆,其包括如权利要求12或权利要求13所述的一种或多种燃料电池。

15. 一种形成如权利要求1至9任一项所述的钙钛矿结构的方法,所述方法包括:

混合起始材料以形成混合物,其中所述起始材料包括第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;

将所述混合物加热至第一温度,加热第一时间段,以形成单钙钛矿;以及

将所述混合物加热至第二温度,加热第二时间段,以形成双钙钛矿;

其中所述第一元素为钡和/或镧系元素。

16. 如权利要求15所述的方法,其中所述第一元素X为钡。

17. 如权利要求15或16所述的方法,其还包括在加热步骤之前的粉碎步骤。

18. 如权利要求17所述的方法,其中所述粉碎步骤为球磨。

19. 如权利要求17或18所述的方法,其中在加热步骤之前先压制经粉碎的起始材料。

20. 如权利要求15至19任一项所述的方法,其中所述第一温度在650℃-750℃的范围内。

21. 如权利要求15至20任一项所述的方法,其中所述第二温度在850℃-1000℃的范围内。

22. 如权利要求15至21任一项所述的方法,其中所述第一时间段在4至8小时的范围内。

23. 如权利要求15至22任一项所述的方法,其中所述第二时间段在6至10小时的范围内。

24. 如权利要求15至23任一项所述的方法,其还包括在第二步加热步骤后,于第三温度下、在空气中烧结第三时间段的烧结步骤。

-
25. 如权利要求24所述的方法,其中所述第三温度在950℃-1100℃的范围内。
 26. 如权利要求24或权利要求25所述的方法,其中所述第三时间段在8至12小时的范围内。
 27. 如权利要求15至26任一项所述的方法,其中所述方法重复至少一次。
 28. 参考所附说明书和附图在本文中描述的结构、电极、燃料电池、燃料电池堆或方法。

结构

技术领域

[0001] 本发明涉及用于燃料电池的结构。具体而言,涉及用作固体氧化物燃料电池(SOFC)中的电极的钙钛矿结构及其制造方法。

背景技术

[0002] SOFC是一种通过电化学氧化燃料气体(通常为氢基燃料气体)产生电能电化学装置。该装置通常是陶瓷基的,使用由氧离子导电金属氧化物得到的陶瓷作为电解质。由于大多数的氧离子导体陶瓷(例如掺杂的氧化锆或掺杂的氧化铈)仅在超过500℃(对于氧化铈基电极而言)或650℃(对于氧化锆基陶瓷而言)的温度下显示出技术上相关的离子导电性,因此,SOFC在高温下运行。

[0003] 与其他燃料电池相同,SOFC包括阳极和阴极,其中燃料在阳极被氧化,氧在阴极被还原。这些电极须能够催化电化学反应,在他们各自的气氛和运行(在阳极位点还原,在阴极位点氧化)温度下是稳定的,并且能够传导电子以使得通过电化学反应产生的电流可从电极-电解质界面离开。

[0004] 已经开发了用作SOFC阴极的各种材料,包括钙钛矿钴晶体。含有钡和镧系元素的材料,例如BSCF和LSCF(含有钡/镧、铈和铁的钴氧化物),其为这些材料的实例,并且由于它们高的氧离子导电性和面比电阻(ASR),因此作为SOFC阴极表现良好。

[0005] 然而,许多这样的材料(例如常规的(未掺杂的)BSCF)非常受到热稳定性差和化学稳定性差的影响。BSCF在烧结的同时具体与各种电解质反应(在 $\geq 900^\circ\text{C}$ 下与氧化铈基电解质反应,氧化铈基电解质为就SOFC运行温度而言最常见的BSCF的电解质类型),并且在 $\leq 900^\circ\text{C}$ (其为该材料的常规运行温度)下经历了从立方多晶体到六角多晶体的相转移,该相转移对材料的运输和催化特性不利,并且由此随着时间的推移增加了ASR,因此这样的材料不能用于SOFC应用的实际用途。

[0006] 因此,期望开发在低温和中温应用中具有与BSCF和LSCF相当的或更低的ASR的材料;但是该材料更加稳定,特别是该材料显示出相转移减少并且因此随着时间的推移有能力维持更低的ASR。

[0007] 已经做了一些工作来提高这些材料的特性以改善氧离子导电性,增加热稳定性和增强抗降解性。例如,已经发现重掺杂钼的BSCF能改善导电性,还能改善材料的稳定性,同时保持ASR值与BSCF的相当。

[0008] 不幸的是,当被用于SOFC时,许多掺杂的材料遭受“浸没”现象,其中掺杂剂从阴极材料中出来(例如形成 $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{MoO}_4$),并且阴极的性能减弱了。另外,如果使过多的掺杂剂从阴极材料浸没出来,那么在晶体结构内部可发生结构重排,结构重排可造成电极材料断裂并降低性能。

[0009] Demont, A., et al., "Single Sublattice Endotaxial Phase Separation Driven by Charge Frustration in a Complex Oxide", J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 第10114-10123页,公开了使用钼作为掺杂剂材料用于制造钙钛矿结构。

[0010] 因此,还期望开发不仅表现出比常规材料更优的性能,还在SOFC运行条件下可抑制掺杂剂浸没的钙钛矿晶体和陶瓷。

[0011] 本发明意欲解决或者至少改善上文列出的问题中的一些问题。

发明内容

[0012] 在本发明的第一个方面中提供了一种钙钛矿结构,所述钙钛矿结构包括:第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;其中所述第一元素为钡和/或镧系元素,并且其中所述结构包括单钙钛矿(SP)区域和双钙钛矿(DP)区域。

[0013] 本发明人惊奇地发现掺杂了钨的钙钛矿比常规SOFC阴极材料及其他掺杂的钙钛矿材料在特性方面表现出显著的改善。

[0014] 另外,还发现当钨被用作掺杂剂时,掺杂剂浸沉水平大大地下降。这导致材料的性能得到改进并且SOFC电极的寿命得到改善。不囿于理论,现认为相较于单钙钛矿结构,钨离子优先在双钙钛矿结构内部选择性地排列自己。发生这种情况的准确原因尚不清楚,但是这可能是造成形成的材料浸没抑制和稳定性得到改善的原因。

[0015] 此外,使用钨作为掺杂剂导致SP相中的氧含量(低氧含量)得到惊人的改善。该SP相的低氧含量的有益效果为氧离子导电性增强。这在钨掺杂的BSCF具有改善的面比电阻值方面得到很好的示例。

[0016] 本文中使用的术语“掺杂剂”不意图限于添加到化学结构中的元素、离子或化合物的最大百分比。类似地,术语“掺杂”意指将一定量的元素、离子或化合物加入到材料中。掺杂并不限于材料的最大量,在其之后,另外加入材料不再构成掺杂。

[0017] 本文中使用的术语“钙钛矿结构”是指具有化学键合晶体结构的单一网络,所述化学键合晶体结构具有常规的钙钛矿(ABO_3)结构。这并不意为该单一网络在整个结构中都需要拥有单一、一致的晶体结构。然而,如果在网络的不同区域间出现了不同的晶体结构,那么通常这些区域具有允许在其间更容易形成化学键的互补结构。其实例为单钙钛矿晶体区域和双钙钛矿晶体区域。

[0018] 本文中用于单钙钛矿晶体区域和双钙钛矿晶体区域中的术语“区域”意指形成了单一网络的一部分并且是单一网络不可或缺的区域或部分,所述单一网络组成了钙钛矿结构。所述区域不同于彼此是简单地物理接触的区域。

[0019] 所述第一元素X可为镧系元素例如镧。钨的加入可增强各种在该系列中使用元素的钙钛矿材料以符合特定的目的。

[0020] 通常的情况是,所述第一元素X为钡。当使用钡时,其与锶、铁、氧和钴一起形成了特别有效的SOFC阴极材料并且钨的存在使其得到了大大的改善。

[0021] 通常,本发明的钙钛矿结构会含有至少5%摩尔百分比的钨。掺杂材料,例如具有大量掺杂剂(如浓度高于约5%的钨)的BSCF或LSCF可引起混合的钙钛矿结构,所述混合的钙钛矿结构含有大量的双钙钛矿和单钙钛矿。认为掺杂剂(例如所述浓度的钨)的存在促进了内部生长(endotaxial growth)的发生,这导致形成了大量的单钙钛矿结构和双钙钛矿结构。

[0022] 如在本文中所使用的,术语“内部生长”意指形成不止一种互补晶体结构,例如单钙钛矿和双钙钛矿,使得这些互补晶体结构共存。通常,这是指两种互补晶体结构——常常

是单钙钛矿和双钙钛矿——的扩展(propagation)。

[0023] 本文中定义的钙钛矿结构(既具有单钙钛矿区域又具有双钙钛矿区域),例如经由内部生长得到的钙钛矿结构,其是有利的,这是因为在钙钛矿结构之间的混合物或“合金”改善了整体材料的特性。不囿于理论,现认为当双钙钛矿结构和单钙钛矿结构一起锁定在常规钙钛矿结构中时,这使得单钙钛矿抵抗了结构的改变,这是由于周围连锁的双钙钛矿具有更加稳定的晶体结构。

[0024] 钨的总浓度可以在5-95%摩尔百分比的范围内,所述范围还意指包括以下范围:5-90%、5-85%、5-80%、5-75%、5-70%、5-65%、5-60%、5-55%、5-45%、5-40%、5-35%、5-30%、5-25%、5-20%、5-15%和5-10%的钨。更通常的是,钨的量在5-10%摩尔百分比的钨的范围内。本发明人已经发现这一特定的掺杂剂浓度导致了最佳的钙钛矿结构,所述最佳的钙钛矿结构在结构的稳定性和导电性之间具有良好的平衡。

[0025] 本发明的组合物通常具有化学式:

[0026] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)_a\text{W}_b\text{O}_c$

[0027] 其中,x和y均独立地在0.1至0.9的范围内;并且a+b等于1。这一结构意指本发明典型的钙钛矿材料的平均化学式。典型的钙钛矿结构的不同区域在组成和结构上会有所不同。该式中的元素的摩尔比及所描述的相应的值(包括a、b或a+b的值)不应被理解为精确的值或整数值。晶体结构中的缺陷、填隙离子(interstitial ions)、杂质及其他变化在所有离子晶格中自然发生,另外,本文中描述的钙钛矿结构具有至少一个既具单钙钛矿又具双钙钛矿的区域。

[0028] 数值“c”在约2至约3的范围内,通常在约2.5至约3的范围内。通常,数值“c”为约3。SOFC运行的激烈条件意为存在于晶体结构中的氧以及存在于氧化源中的氧可起到氧离子源的作用。通常,氧从氧分压高的区域行进到氧分压低的区域,例如从燃料电池的氧化位点(空气位点)到燃料电池的还原位点(燃料位点)。存在于钙钛矿材料中的氧可从离子基质中释放出来,在所述离子基质中,氧被束缚并且行进穿过所述材料。因此,存在于钙钛矿结构中的氧的量是可以变化的,变化在上述范围内进行,这取决于反应条件和特定的晶体组合物。通常数值“c”约等于3,因为已经发现这一数值提供了最佳结果。氧含量的这一变化通常被描述为“d”或“δ”,例如“ ABO_{3-d} ”。

[0029] 通常的情况是x在0.2至0.8的范围内,或者更通常地是在0.3至0.7的范围内,或者仍然是更通常地,在0.4至0.6的范围内。在所有的情形中,x通常为0.5。另外,通常的情况是y在0.1至0.8的范围内,或者更通常地,在0.1至0.7的范围内,或者仍然是更通常地,在0.2至0.6的范围内,或者甚至是更通常地,在0.2至0.4的范围内。一般来说,y为0.3。

[0030] 本发明人已经发现x和y的这些数值使得钙钛矿结构在氧离子电导和稳定性之间具有最佳的平衡。如在上文中所提及的,晶体结构的改变是常见的且自然的。这些数值不应被理解为是准确的及精确的。这些数值全部被认为通过术语“约”修饰。

[0031] 本发明中的单钙钛矿与双钙钛矿的比例可以改变以符合特定的目的。一般而言,单钙钛矿与双钙钛矿的重量比在1:9至9:1的范围内。更一般地,单钙钛矿与双钙钛矿的比例在1:1至1:9的范围内。通常,单钙钛矿与双钙钛矿的比例为2:8。通常的情况是双钙钛矿比单钙钛矿存在得更多,因为这改善了钙钛矿结构的稳定性,这对于要求在苛刻条件下长时间运行的SOFC来说是重要的。

[0032] 在本发明的第二个方面中还提供了用于燃料电池的电极,其包括本发明第一方面的钙钛矿结构。通常,所述电极为阴极。

[0033] 在本发明的第三个方面中还提供了一燃料电池,其包括本发明第一方面的钙钛矿结构或者本发明第二方面的电极。通常,所述燃料电池为固体氧化物燃料电池。

[0034] 在本发明的第四方面中还提供了一燃料电池堆,其包括一个或多个本发明第三方面的燃料电池。

[0035] 此外,在本发明的第五个方面中,本发明还提供了形成本发明第一方面的钙钛矿结构的方法,所述方法包括:混合起始材料以形成混合物,其中所述起始材料包括第一元素X、锶、铁、钴、氧和钨;将所述混合物加热至第一温度,加热第一时间段,以形成单钙钛矿;以及将所述混合物加热至第二温度,加热第二时间段,以形成双钙钛矿;其中所述第一元素为钡和/或镧系元素。

[0036] 本文中使用的元素例如钡、镧系元素(如镧)、锶、铁、钴、氧和钨意指包括所述元素的材料。其可为元素的(例如,纯钨)或可为包含一系列元素(包括本文中描述的那些元素中的一种或多种)的化合物(例如, Co_3O_4 或 CO_2)。所述元素通常以氧化物提供,因为它们是元素天然存在的最常见和稳定的形式。

[0037] 本发明人还发现当钨用于上述方法中时,生成了其中近乎所有的钨均并入到双钙钛矿区域中的钙钛矿结构。这似乎导致了特别稳定和导电的材料。

[0038] 特别地,本发明人已经发现使用钨作为掺杂剂导致了具有低氧含量(高氧空位)的钙钛矿结构。

[0039] 通常,所述第一元素X为钡。已经发现通过使用钡的方法产生的那些材料是特别有效的SOFC材料。

[0040] 通常的情况是,本发明的方法在加热步骤之前还包括粉碎步骤。将起始材料减小成细颗粒物形式以使得起始材料可被混合成具有高表面积 of 的均匀混合物,这是有利的。这导致了加热时更加一致的钙钛矿结构。

[0041] 虽然存在各种不同的粉碎方法和技术,但是通常用于粉碎所述起始材料的方法是球磨。本发明人发现球磨是一种分解和减小起始材料尺寸的快速有效的方法。

[0042] 当起始材料被粉碎后,通常的情况是在加热步骤之前先压制经粉碎的起始材料以增加压缩形式密度(compact form density)。由于这确保了空气从掺杂的混合物的任何间隙中被挤出并且增加了颗粒物之间的接触,因此是有利的。这有助于确保形成的钙钛矿结构没有缺陷、裂缝和其他方面的缺陷。通常,将经粉碎的起始材料的混合物压缩成颗粒。

[0043] 起始材料被加热到的第一温度和第二温度足以使得分别形成单钙钛矿和双钙钛矿。这些形成发生的绝对温度取决于起始材料与包括到起始材料中的具体的掺杂剂和添加剂的比例。本领域技术人员熟知晶体分类技术,例如X射线衍射、中子散射实验和诸如穆斯堡尔光谱法的光谱技术,并且可确定是否已经形成了给定的钙钛矿结构。

[0044] 通常,所述第一温度在 600°C - 800°C 的范围内,更通常在 650°C - 750°C 的范围内,甚至更通常地为约 700°C 。本发明人已经发现这些温度对促进单钙钛矿的形成最有效,并且导致很少形成或者不形成双钙钛矿。

[0045] 此外,所述第二温度通常在 800°C - 1100°C 的范围内,更通常地在 850°C - 1000°C 的范围内,甚至更通常地为约 900°C 。本发明人已经发现这些温度对促进双钙钛矿的形成最有

效。

[0046] 通常,起始材料暴露于第一温度的第一时间段为大于20分钟,更通常为大于1小时。通常,第一温度会持续的时间在4至8小时的范围内。第二时间段通常大于20分钟,更通常大于1小时。通常,第二时间段会在1至10小时的范围内,并且常常为6至10小时。

[0047] 虽然不是必须的,但是所述方法还可以包括在第二步加热步骤后,于第三温度下、在空气中烧结第三时间段的烧结步骤。本发明人已经发现这使得所形成的钙钛矿材料的特性得到改善。具体而言,本发明人发现进一步的烧结步骤能改善SP/DP钙钛矿结构的结晶度和同等性 (parity)。这一高结晶度增加了稳定性和氧离子导电特性。

[0048] 通常,所述第三温度在800℃-1300℃的范围内,更通常地在850℃-1100℃范围内,甚至更通常地为约1000℃。另外,烧结步骤发生的第三时间段通常为至少20分钟,更通常为1小时。通常,第三时间段会在1至12小时的范围内。

[0049] 本发明人已经发现,如果在比这些时间段更短的时间段内将起始材料加热到极高的温度,则所形成的钙钛矿结构通常包括缺陷。因此,为了使所述钙钛矿结构逐渐形成,期望的是对所描述的每步加热步骤均具有最小的时间段。将起始材料暴露于加热条件下更长的时间并没有实际的弊端,但是这通常不带来特性上任何显著的改善,并且为了几乎可忽略的特性上的改善而维持高温条件是花费巨大的。所述时间段在某种程度上还取决于用于所述方法的具体温度。因此,这些时间段代表了为得到最佳钙钛矿结构而做的一般折中。

[0050] 此外,可能的情形是重复所述方法至少一次。这意味着一旦已经形成了所述钙钛矿结构,这一产品接着即被用作重复所述方法的起始材料的一部分并且再次应用相同的方法。这改善了最终的钙钛矿结构的特性和均匀性。对以这种方式重复所述方法的次数没有限定,但是通常为3或4次。重复超过所述次数的方法似乎仅在特性上提供了有所增加的或者可忽略的改进。

[0051] 除非另有说明,本发明中描述的每个整数可以与本领域技术人员所理解的任何其他整数组合使用。另外,虽然本发明的所有方面优选地“包括”与那些方面相关的特征,但是具体构想的是本发明的所有方面可以由或者基本上由权利要求中列出的那些特征“组成”。

[0052] 现在将参考附图和实施例描述本发明。

附图说明

[0053] 图1示出了一系列组合物的相图,该一系列组合物的X射线衍射图均示出了单钙钛矿结构和双钙钛矿结构。

[0054] 图2a、2b和2c示出了BSCFW在增加放大倍数下的TEM图,该TEM图示出了单钙钛矿结构的区域。

[0055] 图3a、3b和3c示出了BSCFW在增加放大倍数下的TEM图,该TEM图示出了双钙钛矿结构的区域。

[0056] 图4表明了当(a)在刚制备后、(b)在制备5天后、(c)在制备10天后和(d)在制备15天后(六方相用*标记),于静态空气中,750℃下退火时,具有化学通式 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 的材料结构的改变。

[0057] 图5示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{0.625}\text{W}_{0.375}\text{O}_{3-d}$ 的XRD图($\log_{10}$ 标尺);如(a)制备并且在静态空气中于750℃下退火(b)5天、(c)10天,其示出了由于六方相(标记)而使得峰强度

逐渐增加。

[0058] 图 6 示出了活化能为 139kJ mol^{-1} ($=1.44\text{eV}$) 的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 在静态空气中随温度变化的 ASR。

[0059] 图 7 示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ (b) 在退火前、(c) 在静态空气中于 750°C 下退火 10 天后及 (a) 用钐掺杂的氧化铈“SDS” (质量比 1:1) 在制造条件下于 950°C 下烧制 3 小时的 X 射线衍射图。

[0060] 图 8 示出了与本发明的材料 (BSCFW) 相比,市售获得的材料 (LSCF 和 BSCF) 在温度范围以上时的长期连续面比电阻 (ASR) 测定值。

[0061] 图 9 示出了 (a) 市售获得的 BSCF 和 (b) $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 在 650°C 下、静态空气中的连续 ASR 数据。

[0062] 图 10 示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 在静态空气中于 650°C 下 (a) 加热之前和 (b) 加热 60 小时后的衍射图,SDC 峰用 * 标记,并且 A 峰用 ↓ 标记。

[0063] 图 10a 示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 的 (a) 同步辐射 X 射线和飞行时间中子、(b) 背散射库 (bank) 和 (c) 90° 库的经 Rietveld 改进的粉末衍射数据的观察曲线、计算曲线和差异曲线。两种钙钛矿相模型的可靠性因数为 (a) $R_{\text{wp}}=2.72\%$ 、 $R_{\text{exp}}=2.52\%$ 、 $\chi^2=1.17$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{SP})=1.27\%$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{DP})=0.92\%$; (b) $R_{\text{wp}}=6.47\%$ 、 $R_{\text{exp}}=5.39\%$ 、 $\chi^2=1.44$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{SP})=3.89\%$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{DP})=1.38\%$; (c) $R_{\text{wp}}=3.56\%$ 、 $R_{\text{exp}}=2.08\%$ 、 $\chi^2=2.95$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{SP})=1.80\%$ 、 $R_{\text{bragg}}(\text{DP})=0.97\%$ 。

[0064] 图 11 示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 钙钛矿结构中的 SP (•) 和 DP (Δ) 区域随温度变化的热膨胀。

[0065] 图 12 示出了常规 SOFC 材料 (BSCF) 与 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 相比,随着循环次数的增加的稳定性比较。一次循环包括从室温加热至 650°C ,在 650°C 下维持该温度,然后冷却至室温并且在室温下,于通过水鼓泡的空气中再次加热。

[0066] 图 13 示出了在对样品进行了 11 次循环后,在 650°C 下加热 40 小时的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 样品的 ASR 数据。

[0067] 图 14 示出了在进行了 11 次循环并且随后加热 40 小时后 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 的 X 射线稍微图。

[0068] 图 15 示出了在 650°C 下退火 (a) 之前和 (b) 5 天后,与 Cr_2O_3 混合的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ (1:1 质量比) 的 X 射线衍射图。

[0069] 图 16 示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 在 650°C 下,在 60 小时连续测量开始时 (■) 和结束时 (□) 的复阻抗图。

[0070] 表 1 示出了组合物实例以及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_3$ 钙钛矿结构的原子排列和区域。

实施例

[0071] 制造方法

[0072] 使用高纯度 BaCO_3 、 SrCO_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 WO_3 制备 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_x\text{Fe}_y)_{1-z}\text{W}_z\text{O}_{3-\delta}$ 样品。将粉末进行球磨 (350rpm 过夜, Fritsch Pulverisette 7 Planetary Mill) 并且在再次球磨前加热,起初加热至 700°C ,加热 6 小时,随后加热至 900°C ,加热 8 小时。然后将所得的粉末压制

成颗粒(1.3cm直径)并在1200℃下烧结12小时。使用X射线粉末衍射(Panalytical X-pert Pro Bragg-Brentano几何实验室X射线衍射仪,Co K α 1辐射= 1.78901 Å)确定相纯度。对于Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{0.6875}W_{0.3125}O_{3- δ} 的详细结构信息,同步辐射X射线衍射数据记录在英国钻石光源的Beamline I11上,飞行时间中子衍射数据记录在英国卢瑟福·阿普尔顿实验室的ISIS设施上的HRPD衍射仪上。结构参数通过软件Topas的Rietveld方法进行了改进。

[0073] 为了制备用于面比电阻(ASR)测量的对称电池,将阴极材料在异丙醇中球磨过夜,然后用成孔剂V-006(Heraeus Electronic Materials)进一步球磨3小时,阴极材料与成孔剂之间的质量比为1:0.7。然后将悬浮液丝网印刷在烧结的钆掺杂的氧化铈(SDC)电解质(燃料电池材料)上,两面均丝网印刷,并在100℃的烘箱中干燥;重复6(或更多)次。将电池在950℃下烧制3小时,然后用Au粘合剂涂覆,随后加热至600℃,加热1小时,以确保与阴极表面结合。接着通过AC阻抗谱(Metrohm Autolab AUT84515),在扰动为10mV的0.1至105Hz的频率范围内、在静态空气下进行ASR测量。使用ZView软件分析阻抗数据。

[0074] 材料结构和性能

[0075] 相图(图1)中所有组合物的实验X射线衍射图示出了单钙钛矿(SP)相与双钙钛矿(DP)相共同存在,同时没有其他杂质,对它们的TEM研究证实了在SP和DP之间的内部生长(图2和图3)。首先,制备并表征Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-z}W_zO_{3-d}系列。 $z=0.3125$ 样品示出了系列物中的最低ASR(在600℃下 $\approx 0.1 \Omega \text{ cm}^2$),但是当在静态空气中于750℃下退火5天或更久时会遭遇形成六方相(图4),虽然这比BSCF中的六方相的形成要不重要及缓慢地多。然后尝试具有较高 z 值的样品,因为预期它们比之前研究的钨掺杂的显示出更好的热稳定性(参见Demont,A.,et al.,“Single Sublattice Endotaxial Phase Separation Driven by Charge Frustration in a Complex Oxide”,J.Am.Chem.Soc.,2013,135,第10114-10123页)。初看起来, $z=0.375$ 样品在热稳定性测试之后未显示出六方相的迹象。然而,当退火更长时间并且在如图5示出的对数标尺中看图的强度时,有清晰的证据证明六方相结晶。随后对Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-z}W_zO_{3-d}系列的相图进行了研究,并且根据阴极性能和稳定性鉴定Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{1-z}W_zO_{3-d}为优化的组合物。

[0076] 钨掺杂的BSCF(BSCFW)在550至700℃下的面比电阻(ASR)数值在图6中示出,可清晰地看出BSCFW的数值比最佳的钆掺杂的BSCF低约3倍(相比于650℃下的 $0.13 \Omega \text{ cm}^2$ 为 0.034)并且与常规的相当(BSCF的在650℃下为 0.03 至 $10 \Omega \text{ cm}^2$),同时稳定性得到改进。

[0077] Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{0.6875}W_{0.3125}O_{3-d}显示出优于BSCF的优点。在750℃下、静态空气中退火之前以及退火10天后的X射线衍射图,以及Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{0.6875}W_{0.3125}O_{3-d}与钆掺杂的氧化铈混合物(质量比1:1)在制造条件下于950℃下烧制3小时的X射线衍射图示于图7。两种情形均保持了单钙钛矿/双钙钛矿区域,显示在衍射图中没有显著变化并且没有出现任何第二相。

[0078] 图8示出了常规BSCF和LSCF与钨掺杂的BSCF(BSCFW)的对比。可看出,BSCFW的ASR数值比其他常规材料的ASR数值低约3倍。这清楚地表明,无论热稳定性或化学稳定性有怎样的改善,BSCFW显示了离子导电性和/或对氧还原反应(ORR)的催化活性的改进。

[0079] 这样优异的稳定性和低ASR的含义在650℃下于静态空气中进行的长期连续ASR测量示例出来,该长期连续ASR测量示出了起始ASR数值为 $0.034 \Omega \text{ cm}^2$,60小时后为 $0.039 \Omega \text{ cm}^2$ (图9)。与按照相同方案制造和测量的市售BSCF(Praxair特殊陶瓷)直接对比,Ba_{0.5}Sr_{0.5}

($\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) $_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 显示出性能损失率降低了三倍。这一降低率对评价用于SOFC应用的阴极材料是极重要的信息,但是通常不能很好地记录下来。

[0080] 此外,在长期测量后获得的衍射图还示出了没有显著的变化(图10),这再次强调了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 的优异的稳定性。表1示出了BSCFW钙钛矿结构的一般组合物,该BSCFW钙钛矿结构包含单钙钛矿和双钙钛矿区域部分以及多样的晶体结构。使用同步辐射X射线和飞行时间中子衍射数据来组合Rietveld改进已经启示了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 的SP和DP的晶体结构(图10a和表1)。初步改进结果证实了DP的化学计量氧含量和在SP和DP中A位阳离子完全无序,因此在最终的改进中,这些原子的分数占据是固定的。

[0081] $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 主要是具有78.1(4)重量%的DP相。SP和DP均采用立方对称性,其晶格参数分别为3.9769(1)和8.0070(2) Å,给出0.67%的内部共生生长错配应力。该值比 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.125}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$ 的值大约7倍。认为这种更大的错配来源于W极倾向于仅在DP中,而使SP中没有W(W^{6+} 的离子半径为0.60 Å,而六配位的低自旋 Co^{3+} 和 Fe^{3+} 分别为0.545 Å和0.55 Å),这不同于在SP相中掺入少量Mo的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.125}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$ 。这种差异也使SP的峰出现在衍射图中,其中SP的峰在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.125}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$ 的衍射图中被DP的峰完全覆盖。

[0082] DP的改进组合物为 $\text{BaSrCo}_{0.912}\text{Fe}_{0.211}\text{W}_{0.877}\text{O}_6$,并且B位点排序由W和Co之间的电荷差来驱动,在两个位点中均存在少量Fe。应理解,Fe在DP中的低溶解度是相分离的驱动力,而常规钙钛矿 AO_3 基质促进了SP和DP的内生共生生长。过渡金属的平均氧化态为2.44,因此从电子导电双钙钛矿中通常看到的混合价态的存在,可以预期电子传导。

[0083] SP的改进组合物为 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.588}\text{Fe}_{0.412}\text{O}_{2.259}$ 。其是Co:Fe $\approx$ 6:4的BSCF同系物中的一个,并且其电池参数与文献值高度符合。可注意到,在改进结果表中A位点阳离子的热参数大于氧的热参数。 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 的SP的氧含量为2.40(2),该氧含量是低的,甚至接近于所报道的BSCF的最低氧含量,尽管事实上Co:Fe比为6:4的样品需显示出高于BSCF的氧含量。

[0084] 这一低氧含量可以通过制备过程结合SP和DP的内部共生生长来实现。公知的是,受过渡金属还原的驱使,BSCF在较高温度下表现出高的氧空位。在W掺杂的BSCF样品的情形中,可以估计有甚至更高的氧空位值,因为与BSCF常用的溶胶-胶体方法中最终的烧结温度 $\approx 950^\circ\text{C}$ 相比,W掺杂的BSCF样品最终的烧结温度为 1200°C ,并且在界面区域附近的如此高的氧空位可通过应力锁住。如图11中示出的变温粉末衍射研究所证明的,SP的热膨胀大于DP的热膨胀,这意味着在合成条件下的SP与DP间的电池参数的匹配优于在室温下的SP与DP间的电池参数的匹配,这同样通过室温下的错配应力值为0.67%, 800°C 下为0.36%(外推法估计在 1200°C 下为0.03%)得到证明。因此,在较低温度下较大的错配引起的应力防止了SP的电池收缩,其中电池收缩发生于合成的冷却阶段,在该冷却阶段同时发生从 $(\text{Co/Fe})^{2+}$ 至 $(\text{Co/Fe})^{3+}$ 以及氧吸收。这一应力诱导的防止B位点阴离子的氧化,在较低的温度下以高温水平锁住了在界面附近的氧含量,这最终使得SP相的氧含量非常低。

[0085] 图12示出了在模拟市售SOFC的恶劣运行条件的潮湿环境下,对常规材料(BSCF)和本发明的钨掺杂的BSCF(BSCFW)进行重复加热和冷却循环的结果。BSCFW不仅面比电阻更低,而且可看出材料的降解速率低得多(大约慢四倍)。应理解优化材料和加工条件可使ASR

随着运行时间的延长而急剧减少或平稳。

[0086] 图13示出了在进行了图12中示出的多次循环实验后,当把本发明的BSCFW在650℃下放置40小时时,其面比电阻的变化。ASR的逐渐减少是显著的,这显示出BSCFW材料能够经过一段时间后回收并且恢复至接近于最佳ASR。

[0087] 图14示出了在进行了上文所述的循环和回收实验后,BSCFW材料的X射线衍射图。该图几乎与新合成的BSCFW(存在少量杂质,如金和钐掺杂的氧化铈)产生的X射线衍射图相同。这再次证实了钨掺杂的BSCF的复原力。

[0088] 图15示出了BSCFW是如何以1:1的质量比与氧化铬反应的。当存在铬时,在650℃下退火5天后,BSCF和BSCFW的信号似乎完全消失了。示出的大部分的峰与 SrCrO_4 、 BaCrO_4 和其他二氧化物相关。

[0089] 图16示出了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.6875}\text{W}_{0.3125}\text{O}_{3-\delta}$ 在650℃下,在60小时连续测量开始时和结束时的复阻抗图。

[0090] 应理解,本发明的结构和方法能够以各种方式应用,上文仅说明和描述了其中的一些。

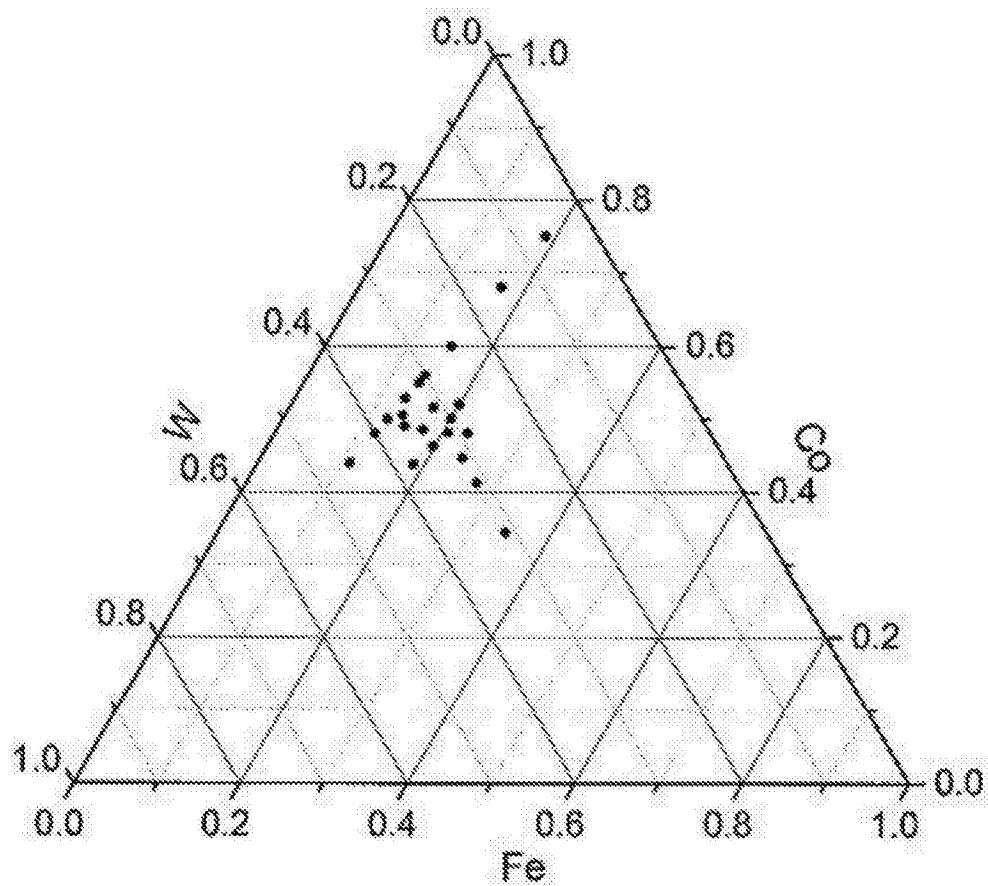


图1

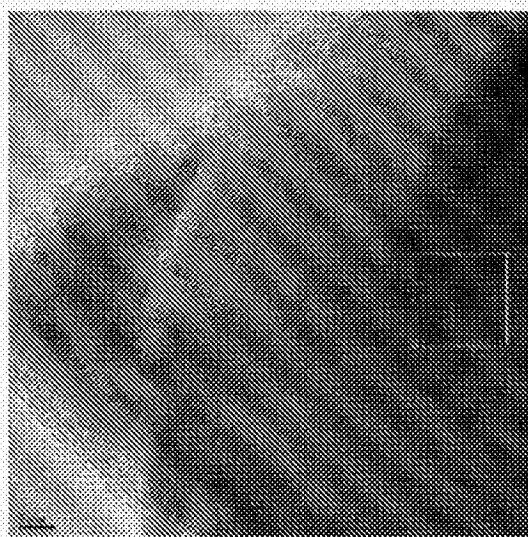


图2a

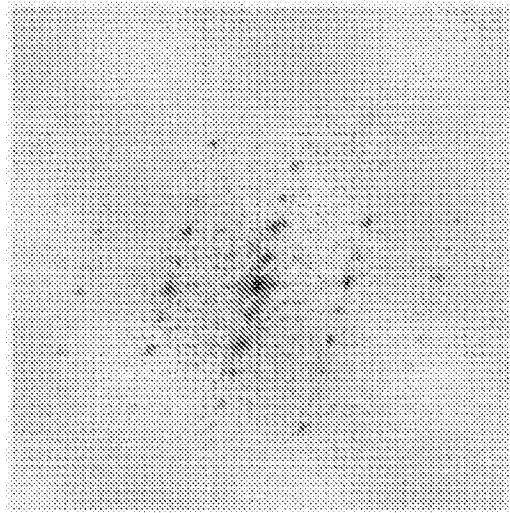


图2b

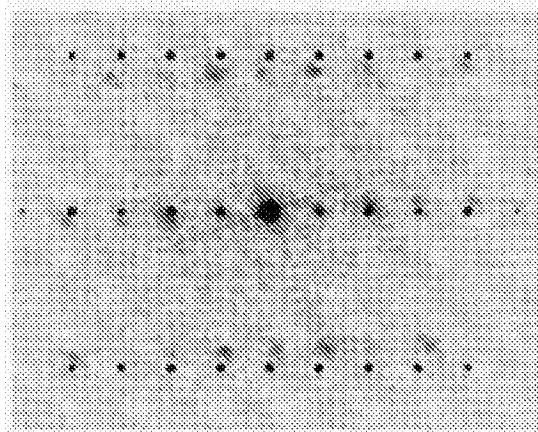


图2c

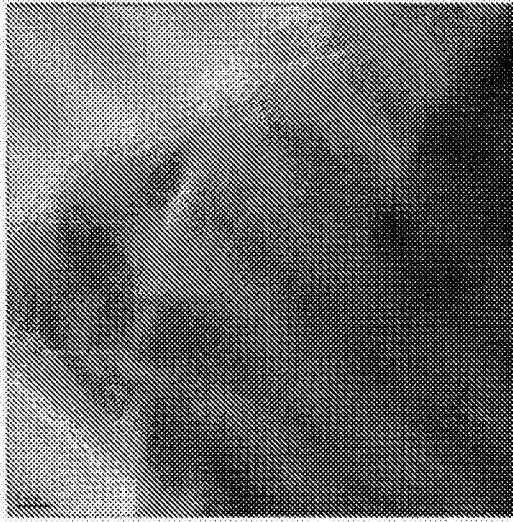


图3a

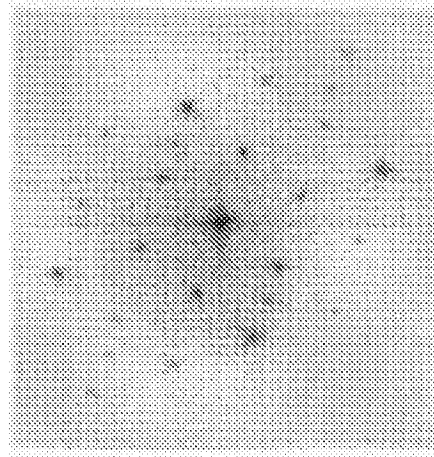


图3b

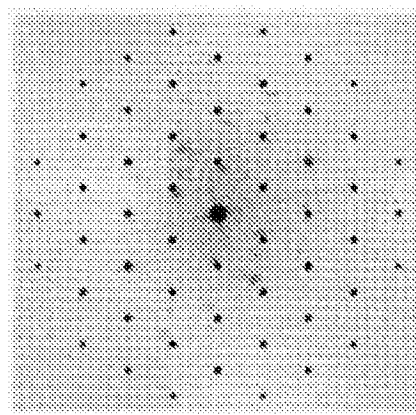


图3c

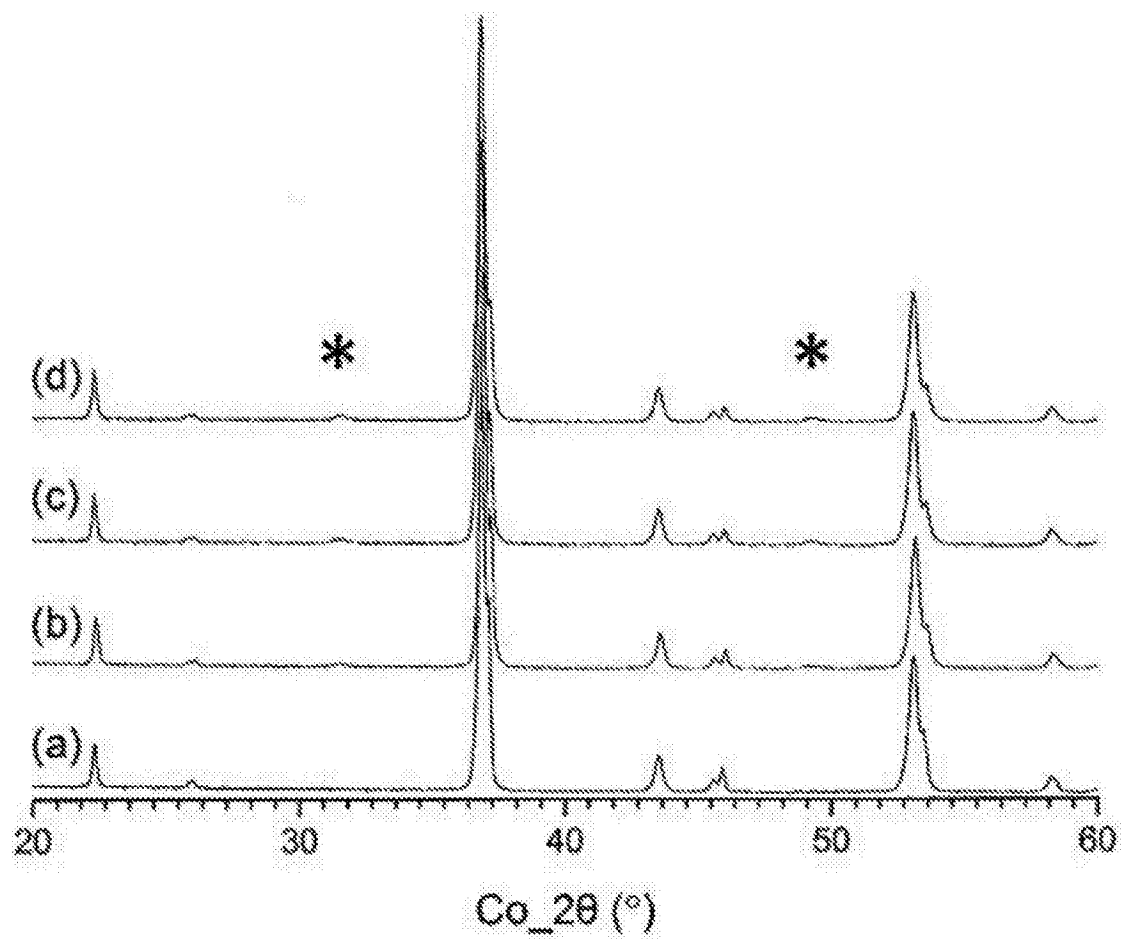


图4

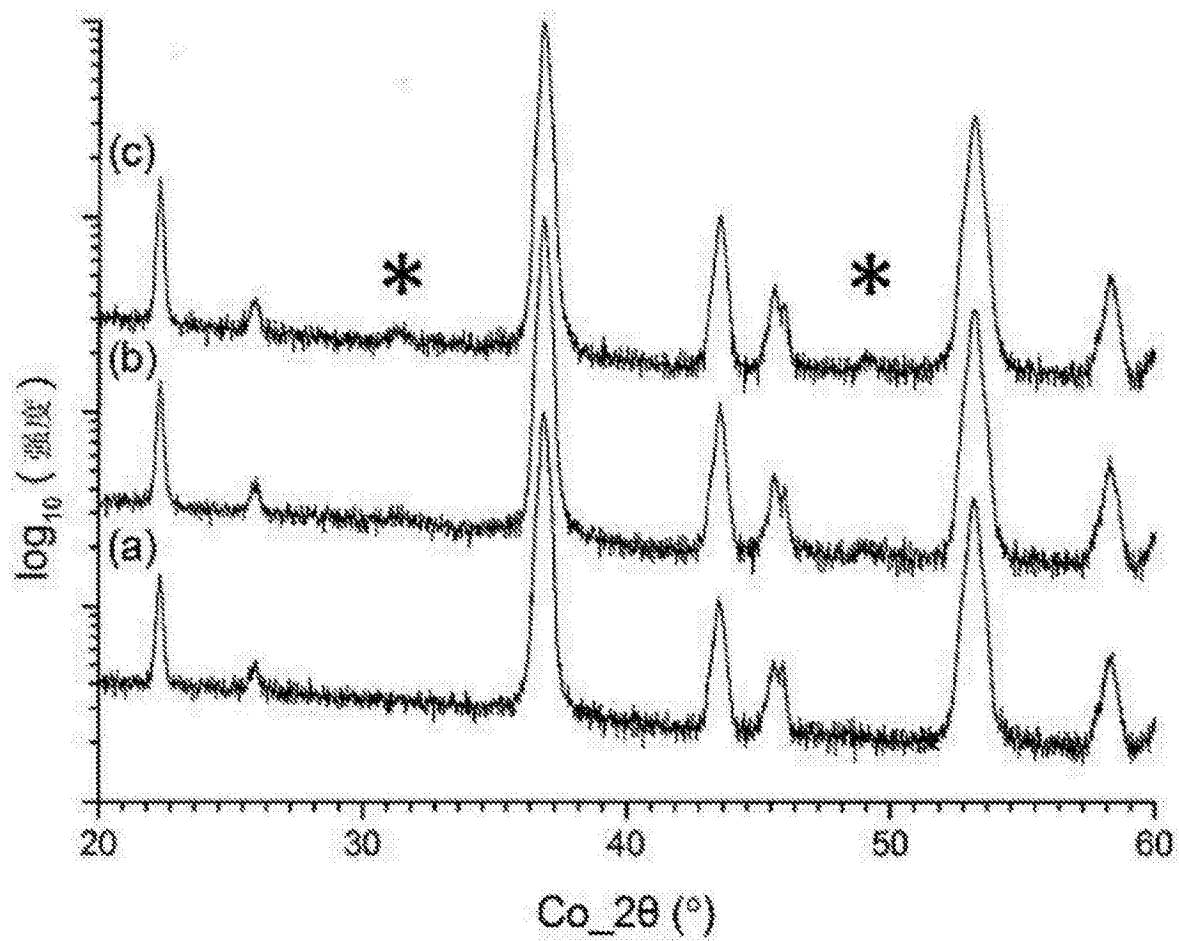


图5

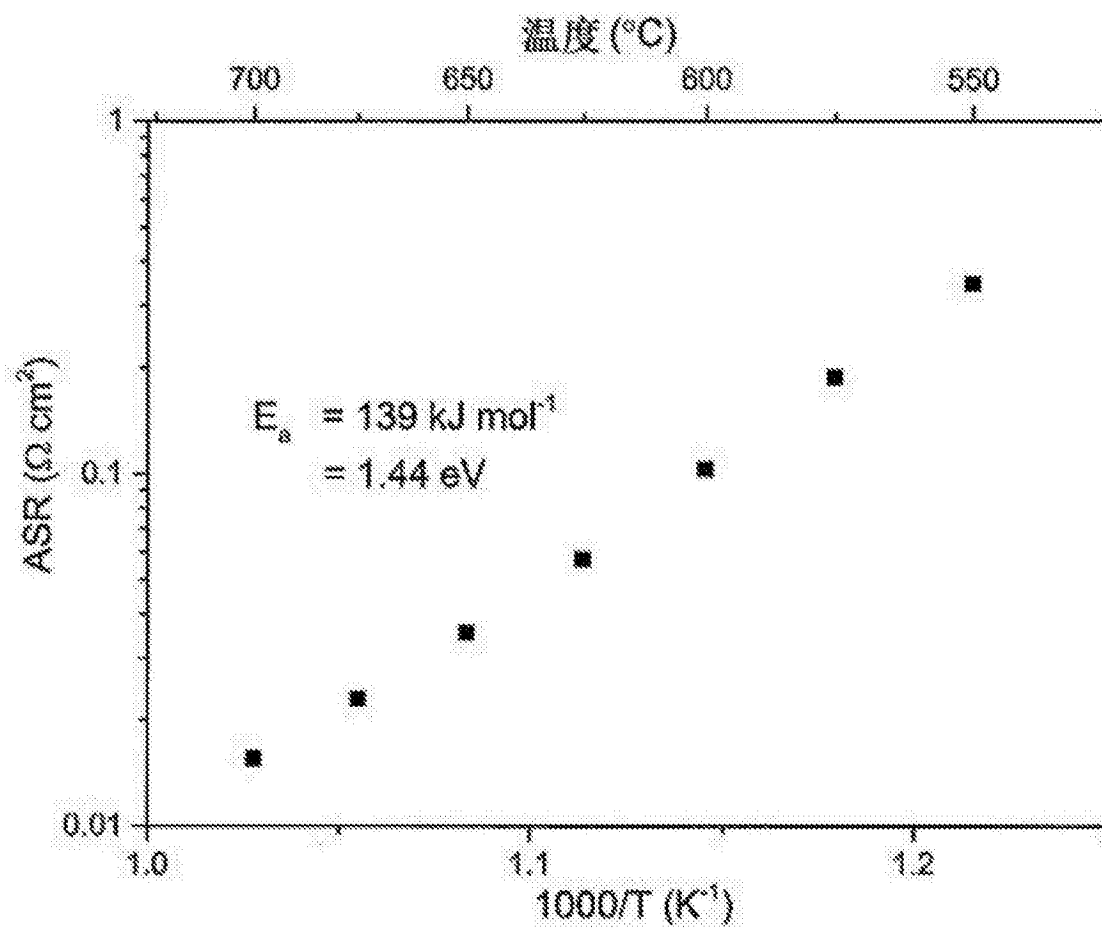


图6

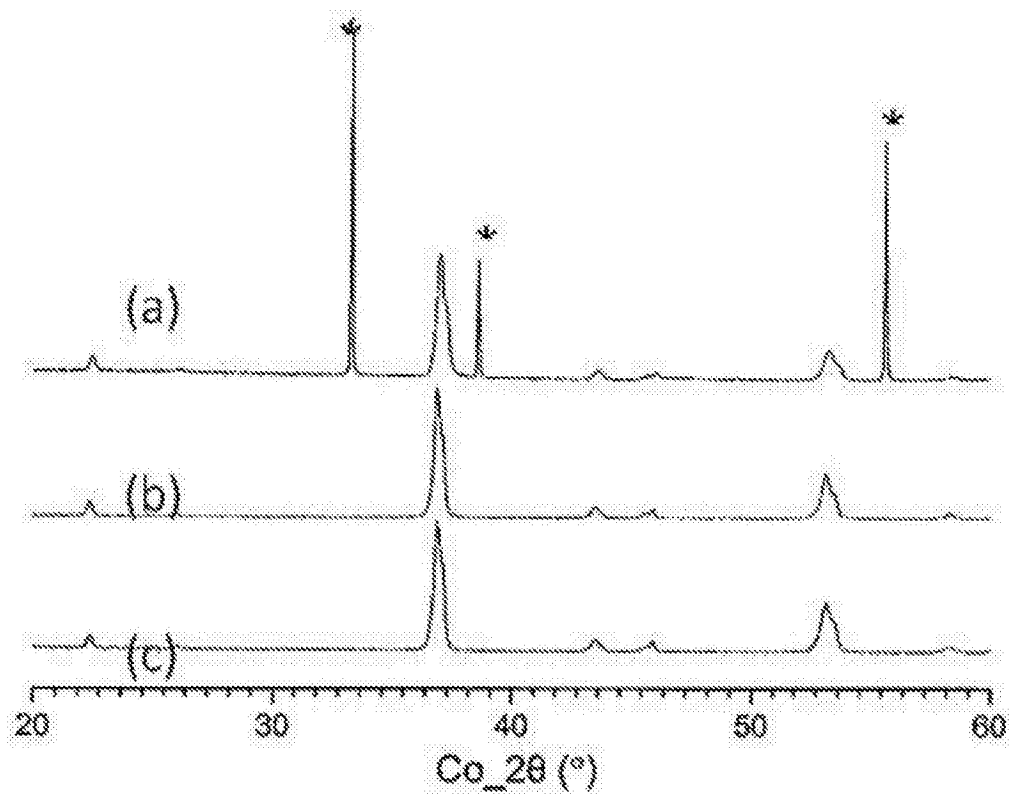


图7

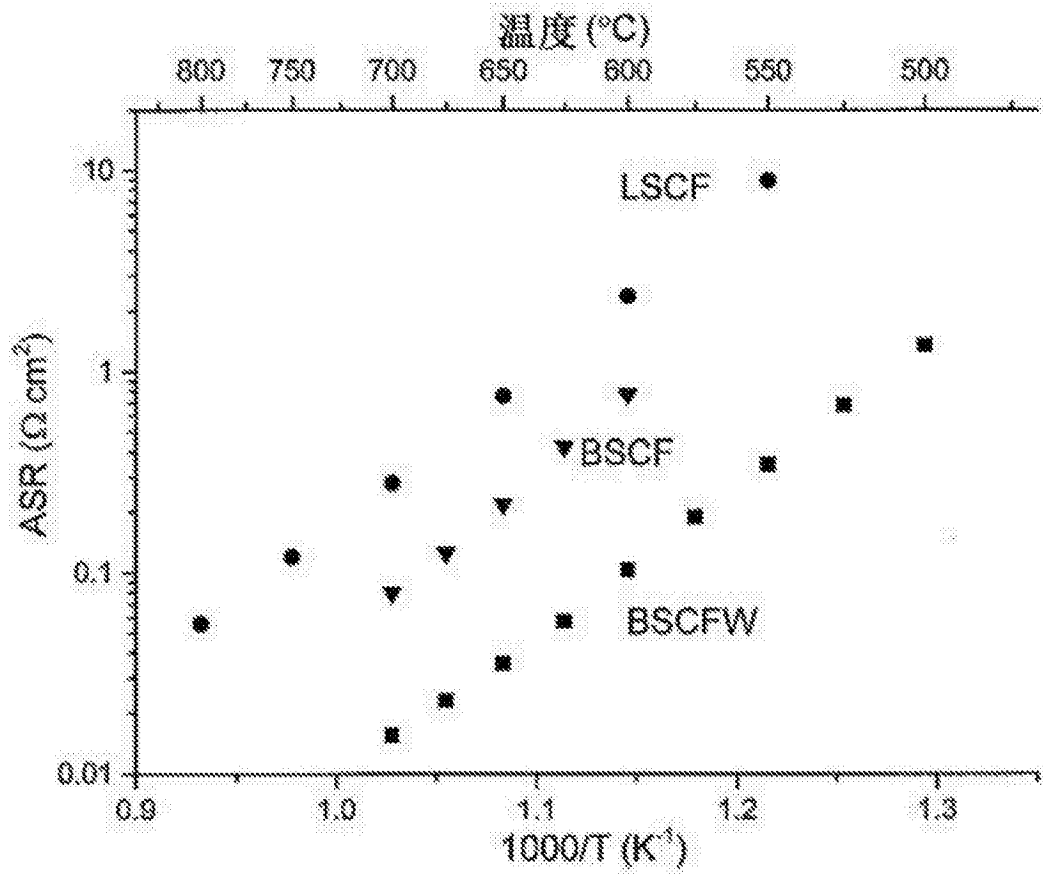
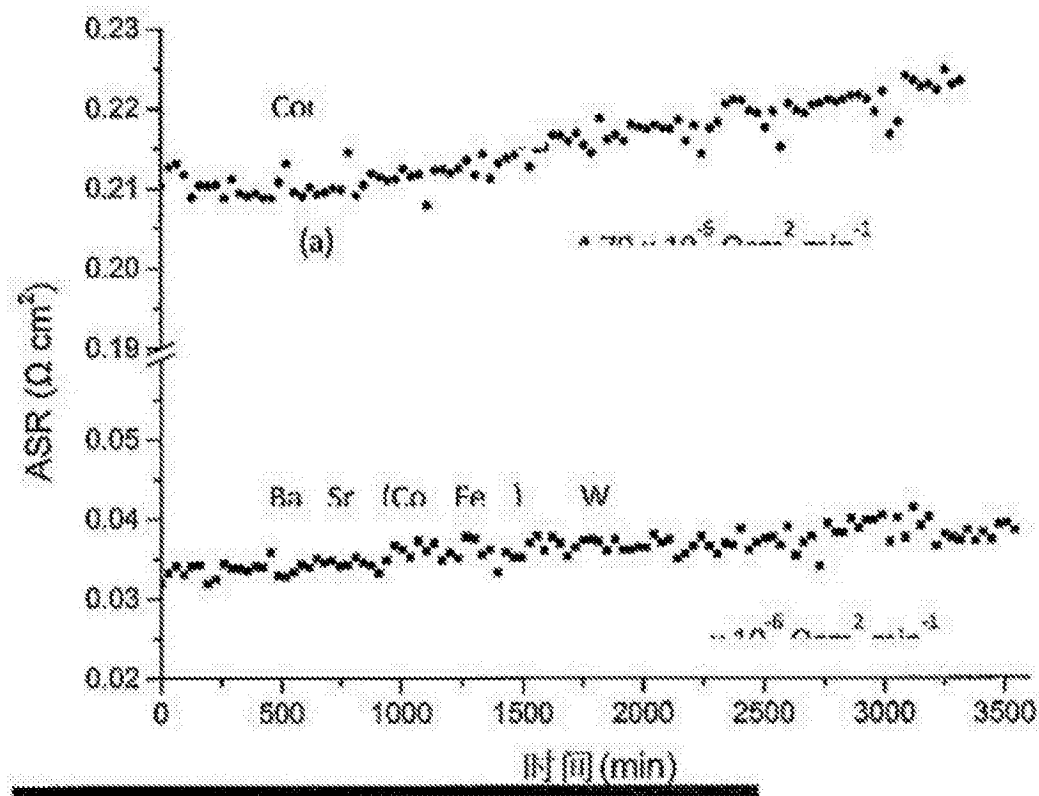


图8



(b)

图9

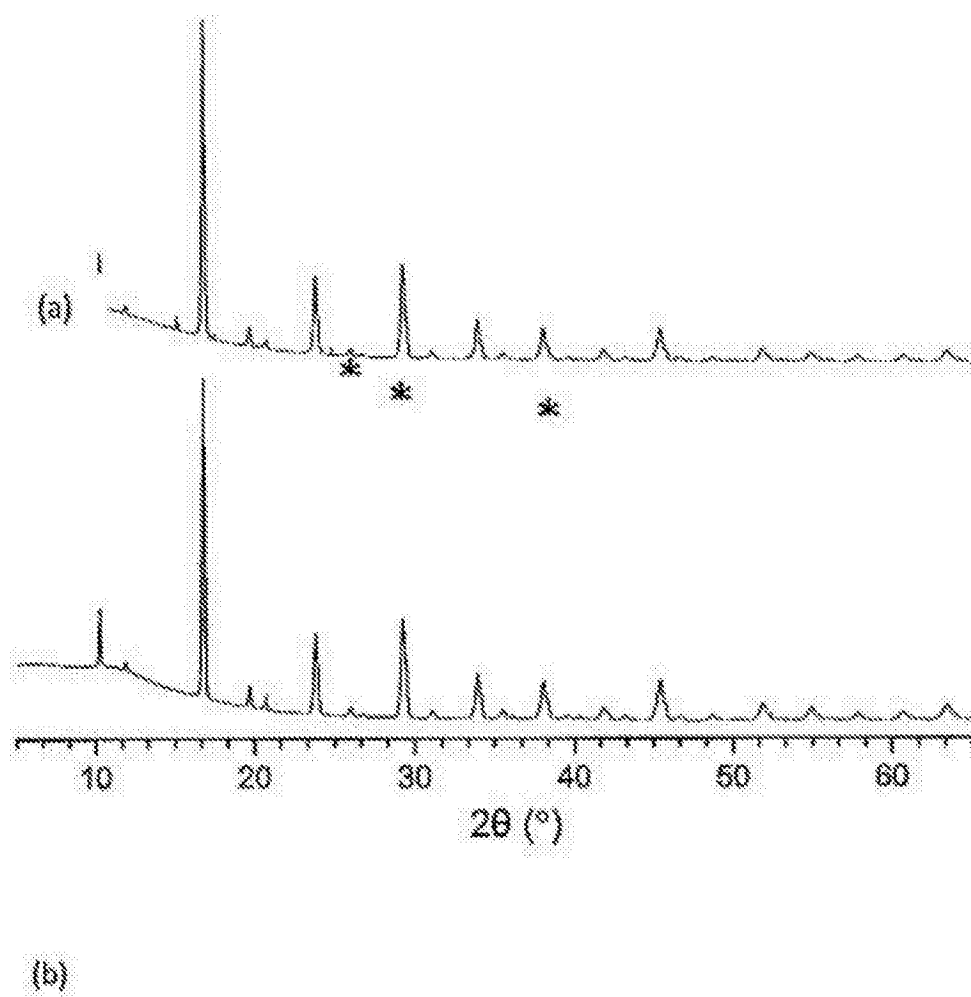


图10

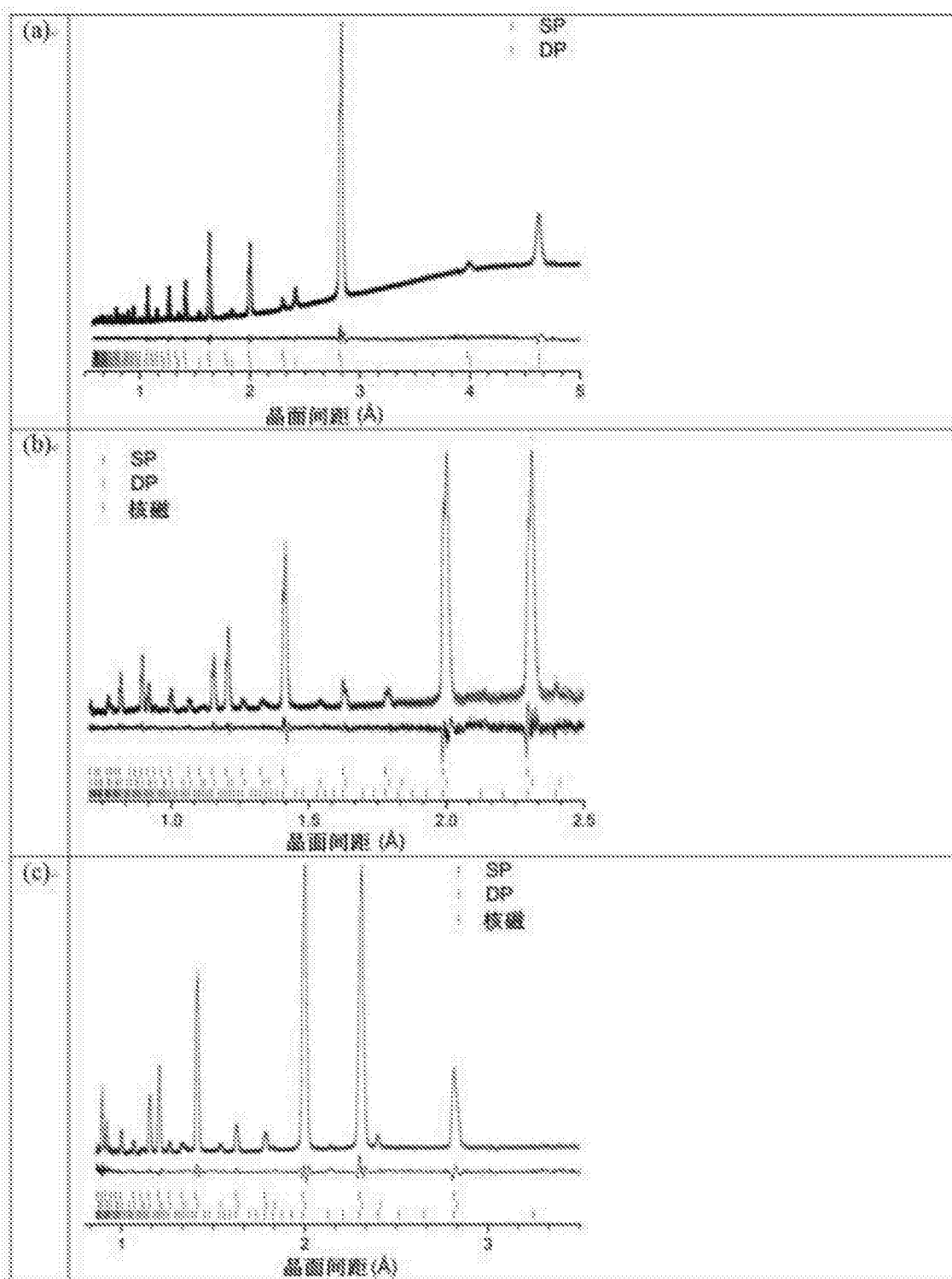
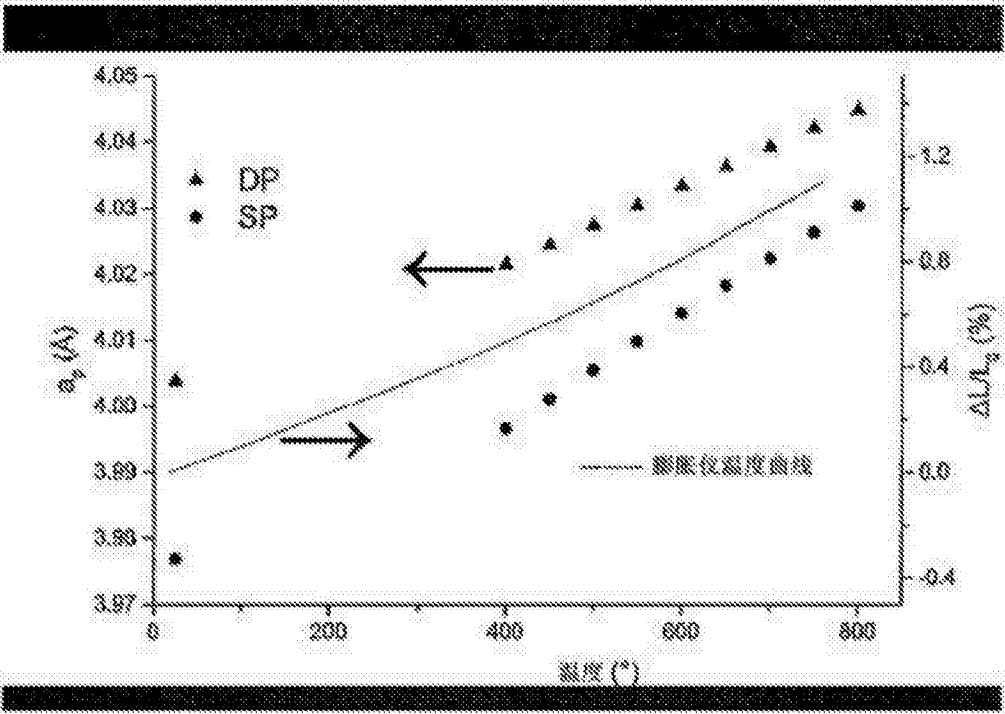


图10a



温度
(°C)

图11

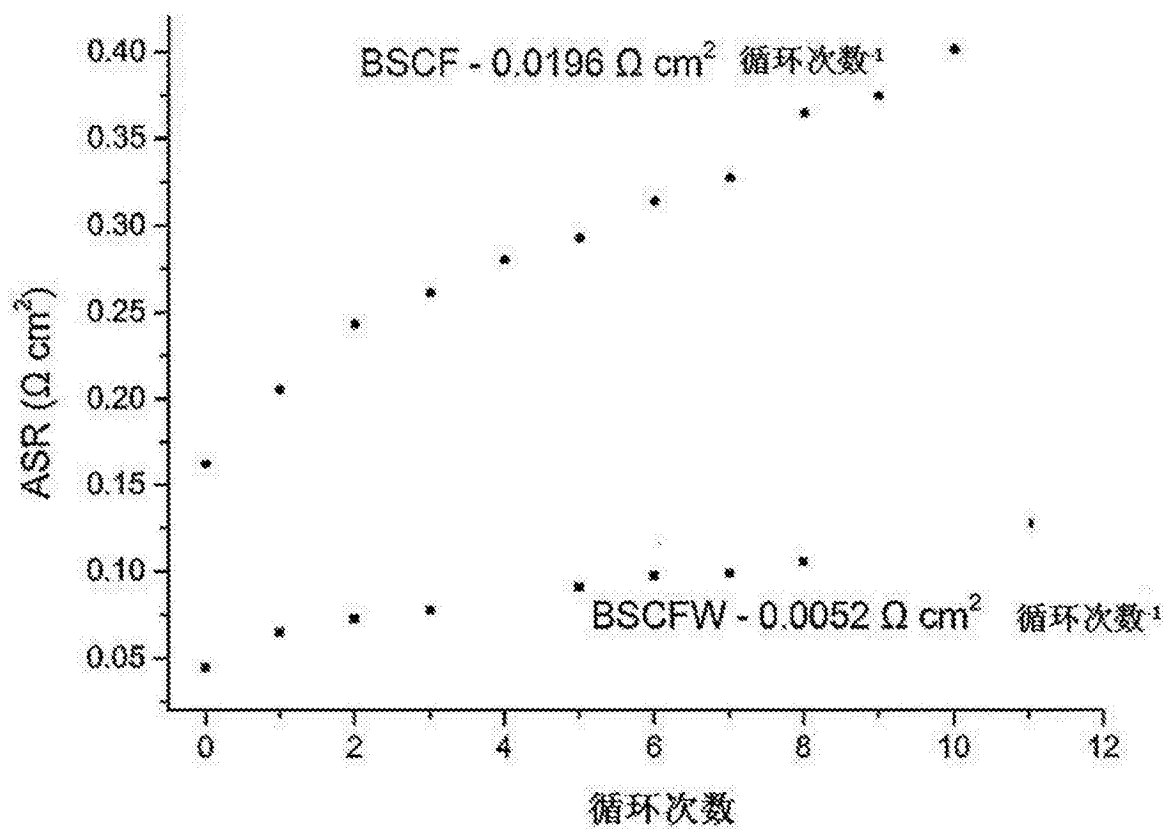


图12

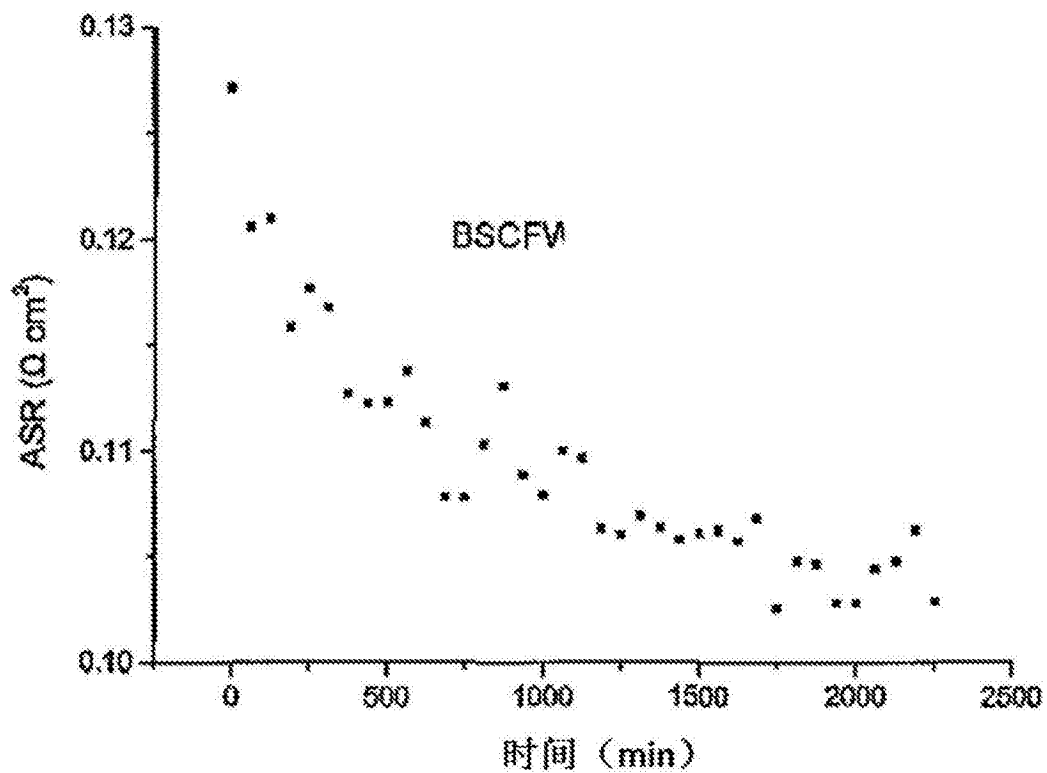


图13

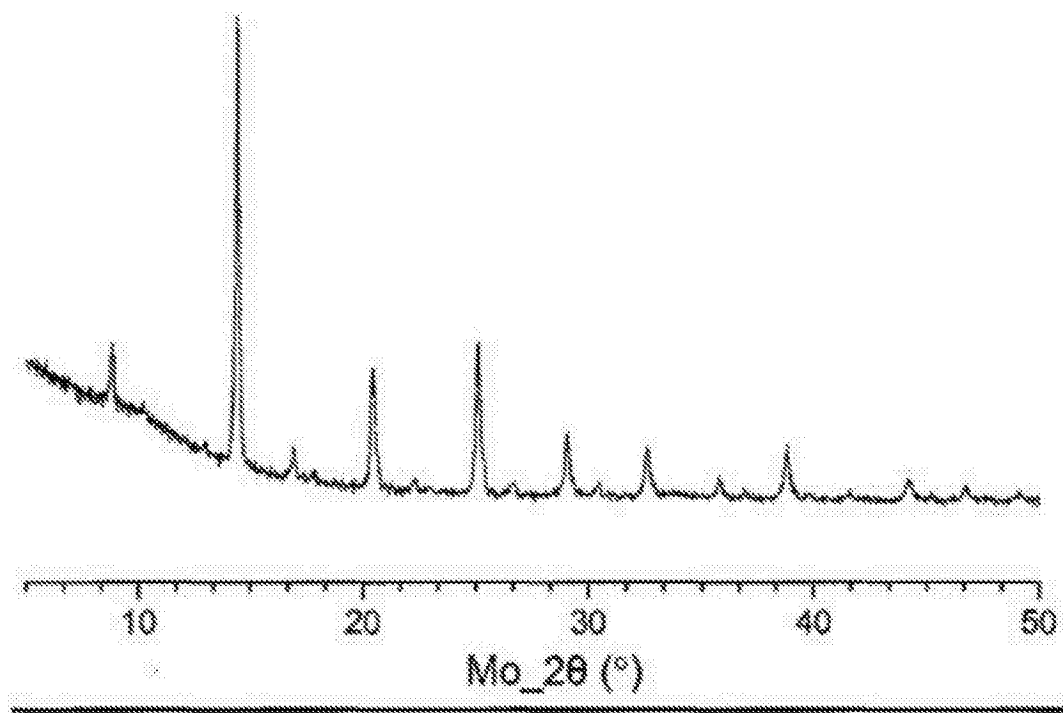


图14

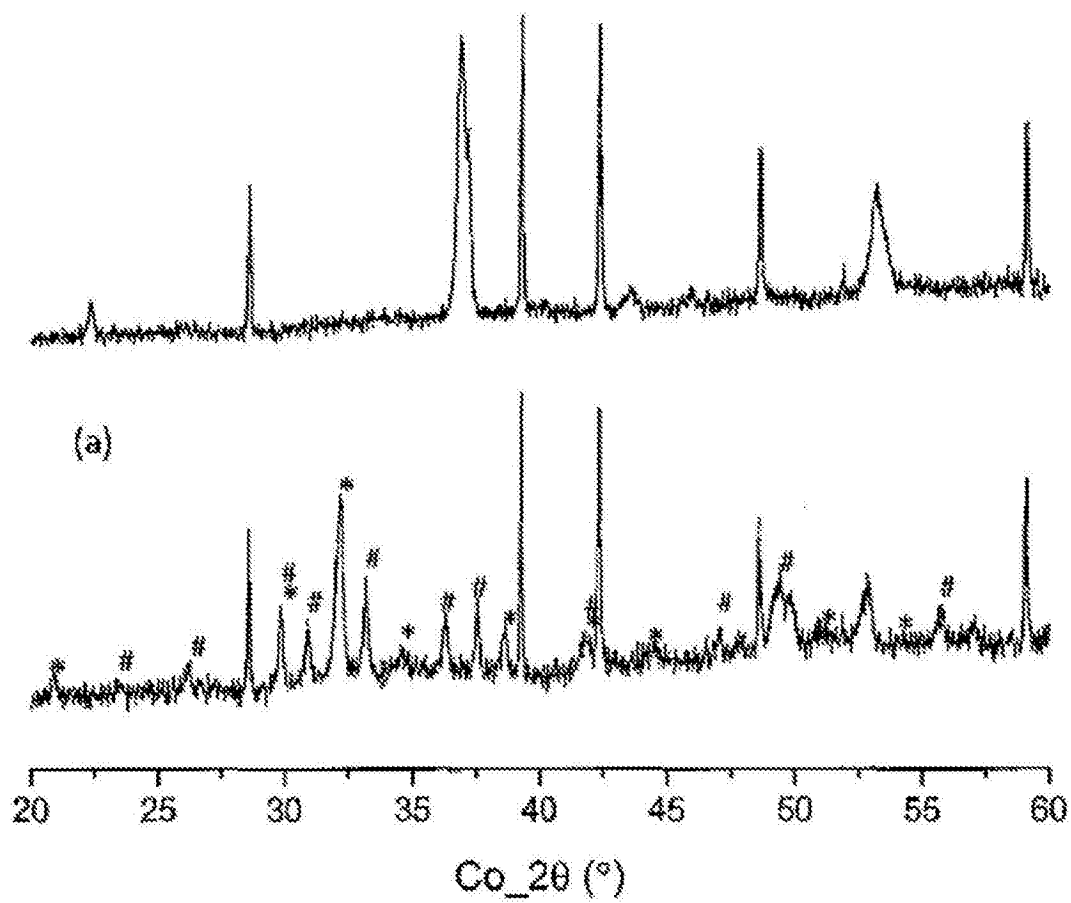


图15

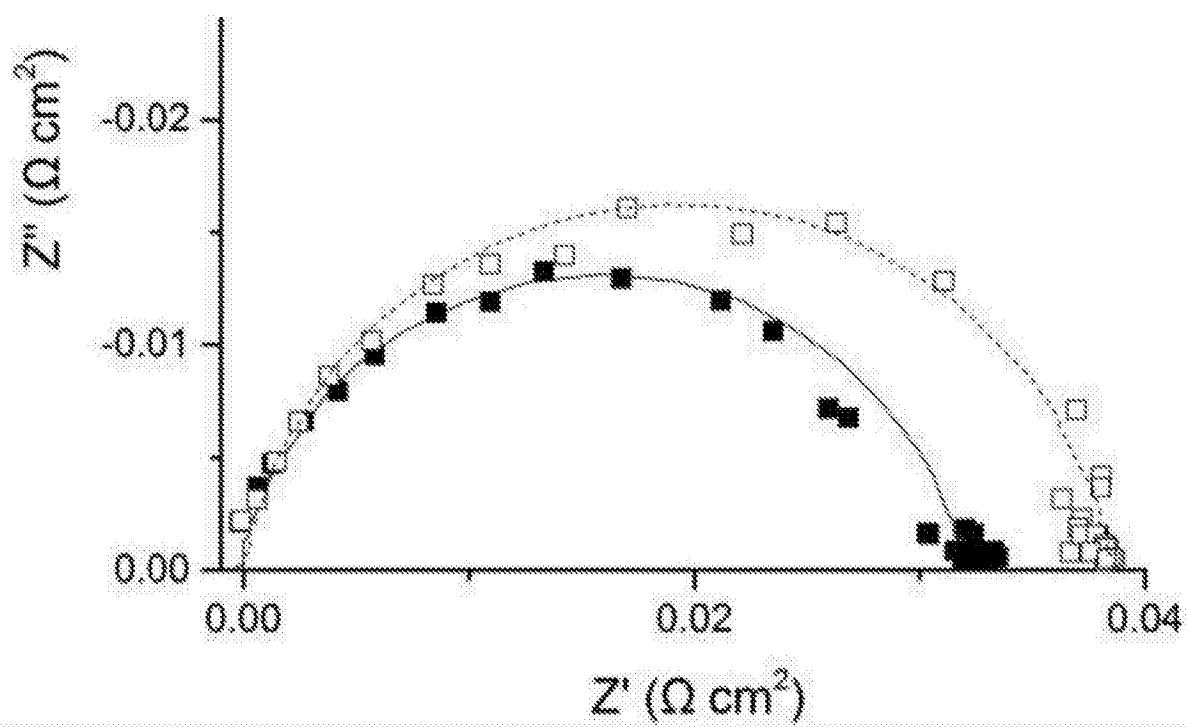


图16

表1

重量分数/%	原子	多样性	x, y, z	占据率	B _{iso} (Å ²)
DP 78.1	Ba	8c	0.25, 0.25, 0.25	0.5	0.94(1)
	Sr	8c	0.25, 0.25, 0.25	0.5	0.94(1)
	Fe1	4b	0.5, 0.5, 0.5	0.123(6)	0.74(2)
	W1	4b	0.5, 0.5, 0.5	0.877(9)	0.74(2)
	Fe2	4a	0, 0, 0	0.088(5)	0.61(4)
	Co2	4a	0, 0, 0	0.912(6)	0.61(4)
	O	24c	0.259(1), 0, 0	1	1.12(1)
SP 21.9	Ba	1a	0, 0, 0	0.5	2.33(6)
	Sr	1a	0, 0, 0	0.5	2.33(6)
	Fe	1b	0.5, 0.5, 0.5	0.412(7)	1.53(6)
	Co	1b	0.5, 0.5, 0.5	0.588(9)	1.53(6)
	O	3c	0.5, 0.5, 0	0.753(6)	2.08(6)