

钙钛矿型金属氧化物的制备及其在燃料电池中的应用研究进展

韩景新 朱照琪 孙寒雪 张 政 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 钙钛矿型金属氧化物具有电化学稳定性强, 导电性、抗腐蚀性以及催化活性好等优点, 是一种理想的燃料电池阴极氧还原催化材料。钙钛矿型金属氧化物由于其金属元素丰富的可调变性使得其性能得到改善。综述了钙钛矿型金属氧化物的制备方法及其在燃料电池中的应用, 指出通过改进制备方法以及选择更好的金属配比, 未来钙钛矿型金属氧化物有望替代贵金属催化剂作为新型燃料电池阴极氧还原催化剂。

关键词 钙钛矿型金属氧化物, 燃料电池, 元素调变性, 制备方法

Preparation of perovskite metal oxide and the application in fuel cell

Han Jingxin Zhu Zhaoqi Sun Hanxue Zhang Zheng Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Perovskite-type metal oxides are ideal cathode oxygen reduction catalytic materials for fuel cells due to their high electrical conductivity, good catalytic activity, electrochemical stability, and corrosion resistance. Because of their versatile variability in metal elements perovskite-type metal oxides can improve its properties. The preparation methods of perovskite metal oxides and their application in fuel cells were mainly focused. And the fact was pointed that the perovskite-type mixed metal oxides were rich in variability in the metal elements to make changes in their properties, as well as a convenient preparation method that made them the best alternative to precious metal catalysts.

Key words perovskite metal oxide, the fuel cell, elemental degeneration, preparation method

随着工业的快速发展, 世界化石能源的储量急剧下降。由于化石能源具有不可再生性, 因此极有可能在未来出现枯竭。此外, 化石能源燃烧产生的二氧化碳是导致温室效应的首要原因。所以, 寻找一种可替代化石能源的新型可再生能源是当务之急。随着可再生能源的普及及广泛应用, 燃料电池作为一种能源转换装置, 可直接将化学能转化为电能, 且不受卡诺循环的限制, 是一种高效、清洁的能源装置。目前, 研究最为广泛的是以质子交换膜为代表的低温燃料电池。但燃料电池阴阳两极的反应速率会随着温度的降低而减缓, 而阴极的氧还原反应作为燃料电池化学能转变为电能的关键步骤尤为重要, 所以寻找一种高催化活性的阴极氧还原催化剂显得尤为迫切。目前, 贵金属铂催化剂是应用最广泛的燃料电池阴极氧还原催化剂, 但因价格昂贵、资源短缺等原因使得其大规模应用受到限制。因

此, 开发更具实用价值的非贵金属及非金属氧还原催化剂具有重要的现实意义。

金属氧化物易于制备且有适宜的活性, 在氧化和碱性环境中具有优异的稳定性, 是铂基催化剂的良好替代品。除了单组分金属氧化物外, 钙钛矿型复合金属氧化物具有更高的导电性、良好的催化活性和电化学稳定性、抗腐蚀性及氧离子导电性, 是一种理想的燃料电池阴极材料^[1-2]。

1 钙钛矿型金属氧化物研究进展

钙钛矿型金属氧化物最早发现于钙钛矿石(CaTiO_3)中, 是一种新型无机氧化物, 此后将具有同钛酸钙类似结构的氧化物统称为钙钛矿型氧化物。该系列氧化物特殊的晶体结构使其具有独特的理化性质, 用其制备的导电陶瓷具有良好的稳定性和耐腐蚀特性, 其优异的光电转化性能使钙钛矿型

基金项目: 国家自然科学基金项目(51663012, 51462021)

作者简介: 韩景新(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事共轭微孔材料和燃料电池的研究。

联系人: 李安(1973-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要研究领域为微纳孔化工材料。

太阳能电池有望在性能上超越硅电池。此外,钙钛矿型金属氧化物对汽车尾气排放的 NO、SO₂ 等废气具有较高的还原催化活性,因此广泛应用于汽车废气净化领域。近几年来钙钛矿型金属氧化物在燃料电池阴极氧还原催化方面展现出独特的催化性能,且具有价格低廉、种类繁多、导电性良好及制备方法简便多样等优势,在氧还原和析氧反应方面均具有优异的催化活性^[3]。

钙钛矿的通式为 ABO₃ (A = La, Ca, Sr, Ba; B = Ni, Co, Fe, Mn, Cr)^[4]。其催化活性很大程度上由 B 位点的过渡金属离子决定,其中 B 位与表面所吸附的氧物质之间的相互作用既不能太强也不能太弱,这对于提高钙钛矿型金属氧化物催化剂的氧还原性能有很大影响。B 位点的过渡金属离子活性顺序^[5]一般为:Co > Mn > Ni > Fe > Cr。A 位点的稀土元素很少直接作为活性点起催化作用,其主要作用是增强金属氧化物整体结构的稳定性。通过引入第 3 种金属阳离子来取代部分 A 位点或者 B 位点,从而改善钙钛矿型金属氧化物的催化性能^[6],也可以调整 ABO₃ 表面电子结构的特征,从而提高其催化性能,使其活性具有丰富的可调变性,成为开发最佳氧还原催化剂的独特平台。

1.1 单组分钙钛矿型金属氧化物

在钙钛矿型金属氧化物中,B 位金属离子一般为 Fe, Ni, Mn, Co, Cr。通过实验发现,当 B 位的过渡金属为 Fe 和 Cr 时,钙钛矿型金属氧化物活性较弱,所以 B 位过渡金属为 Mn、Ni、Co 研究得较多。

Peña 等^[7]对固体氧化物燃料电池阴极氧还原催化剂进行了研究,发现当钙钛矿型金属氧化物的 B 位为 Mn 时,其作为阴极氧还原催化剂相比于 B 位为 Co、Ni 具有更高的催化活性和稳定性。Hyodo 等^[4]研究了钙钛矿型金属氧化物 AMnO₃ 在碱性溶液中的氧还原催化性能,通过改变 A 位稀土金属元素考察 AMnO₃ 的氧还原催化活性,得出 A 位元素对催化活性的影响顺序为:La > Pr > Nd > Sm > Gd > Yb。说明随着 A 位离子半径的增大,其催化活性相应增加,其中 LaMnO₃ 的氧还原催化活性最高。但由于 LaMnO₃ 导电性较弱,可以通过部分掺杂 Ca、Sr 等碱土金属使其导电性得到改善。

池玉娟等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型金属氧化物 LaNiO₃ 并对其性能进行了研究。结果表明,LaNiO₃ 具有优异的导电性,在低温条件下其氧还原和氧析出活性均很高。采用溶胶-凝胶法制备的 LaNiO₃ 纳米晶在性能上优于同材料的大颗粒

物质^[9]。

1.2 A 位离子被部分替代的钙钛矿型复合金属氧化物

A 位的稀土金属元素一般为 La, Ca, Sr, 使用异价离子对 A 位离子进行掺杂修饰,使其价态数或者氧晶格缺陷浓度发生变化,可以提高催化剂整体的导电性和催化活性。

Kahoul 等^[9]通过对比 Ca 离子含量不同的钙钛矿型金属氧化物 La_{1-x}Ca_xCoO₃, 发现随着钙含量的增加,电极表现出更高的电催化活性,当 $x = 0.4$ 时,La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 表现出极高的催化活性,表明该材料是用于氧还原和析出的很好的电催化剂。Shimizu 等^[10]采用 Ca 替代部分 La 制备了钙钛矿型金属氧化物 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃, 并将其负载在气体扩散型碳电极上。通过检测氧还原性能,发现大比表面积的 La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 具有较高的电极性能, $x = 0.2$ 时其催化活性较高。Hyodo 等^[11]利用 Pr 被部分 Ca 替代的钙钛矿型金属氧化物 Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ 作为碱性燃料电池阴极催化剂,发现其对过氧化氢的分解也具有促进作用。

Teraoka 等^[12]分别使用 La、Sr、Co、Mn 的硝酸盐作为金属源,柠檬酸、醋酸、苹果酸以及硝酸为络合酸制备了钙钛矿型金属氧化物 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 和 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, 研究了起始溶液 pH 以及络合酸种类对 2 种钙钛矿型金属氧化物的影响,对比了不同方法制备的样品的 X 射线衍射谱图。结果表明,pH 和添加的 Fe³⁺ 对钙钛矿型金属氧化物均有影响。钟子宜等^[13]研究发现,与同类型的大颗粒催化剂相比,采用溶胶-凝胶法制备的纳米钙钛矿型金属氧化物 La_{1-x}Sr_xFeO_{3-λ} 对甲烷的催化氧化活性更高,且随着 Fe 掺杂量的升高,其催化活性呈火山型趋势,当 $x = 0.2$ 时其催化活性最高。

1.3 B 位离子被部分替代的钙钛矿型复合金属氧化物

通过对 B 位的过渡金属元素进行异价掺杂,使过渡金属之间发生电子交换反应,可以增强材料的导电性。

Carbonio 等^[14]对 LaFeO₃ 进行了研究,发现其为绝缘体,通过对 B 位进行掺杂修饰,制备了钙钛矿型复合金属氧化物 LaFe_xNi_{1-x}O₃。结果表明:随着 x 值的减小,钙钛矿型复合金属氧化物 LaFe_xNi_{1-x}O₃ 的导电性会逐步提高;当 $x = 0.25$ 时,该复合氧化物对过氧化氢的分解活性达到最高值。

1.4 AB 位离子均被部分取代的钙钛矿型复合金属氧化物

顾军等^[15]通过溶胶-凝胶法制备出双掺杂钙钛矿型复合金属氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 。分析结果表明,该复合金属氧化物比表面积大,且氧还原和氧析出活性都很高。

Miura 等^[16]研究了 Fe 替代部分 Mn 的钙钛矿型金属氧化物 PrMnO_3 的性能。结果表明,Fe 离子的引入将改善金属氧化物的氧析出催化活性,并由此总结出 B 位金属离子对氧析出活性的影响顺序为 $\text{Fe} > \text{Cr} > \text{Mn}$,对氧还原活性的影响顺序为 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cr}$ 。对于催化剂 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 而言, $\text{Pr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 具有优异的双向催化活性^[15]。

2 钙钛矿型金属氧化物的制备方法

作为一种复杂的氧化物,钙钛矿型金属氧化物并不能直接从自然界获得。随着钙钛矿型金属氧化物在太阳能电池、汽车尾气处理以及燃料电池氧还原催化方面的应用,其优良的催化活性为学术界所认知,近年来对其制备方法的研究逐渐成为热点。与大多数固体金属氧化物的制备方法类似,钙钛矿型金属氧化物制备方法大致分为 3 种:固相反应法、共沉淀法、溶胶-凝胶法。

2.1 固相反应法

固相反应法^[17-18]是将按照一定比例混合的金属盐或金属氧化物进行煅烧,使其发生反应后再烧结,最后研磨得到超细粉末材料。固相反应法作为粉末生产的传统工艺,具有制备工艺简单、成本低且无团聚等优点,广泛应用于实际生产中。詹书霞^[19]利用马弗炉对按照一定摩尔比混合的 Eu_2O_3 (4N), MnO_2 (4N), SrCO_3 (2N) (N 表示材料纯度) 进行煅烧和烧结,得到粉末状钙钛矿型金属氧化物 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 。粉末状 $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 有较大的磁熵变和相对冷却能。Zhao 等^[20]将混合后的硝酸盐放入球磨机中研磨,对溶液进行抽滤,于 110°C 干燥 24h 得到粉末前驱体。将粉末前驱体于 500°C 热分解 2h,并在 1000°C 高温下煅烧 6h,得到新型双钙钛矿型金属氧化物 LaSrFeCoO_6 。杜晓波等^[21]以金属氧化物为原料,通过固相反应法合成了钙钛矿型金属氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{MO}_5$,并研究了其催化性能。Cernea 等^[22]采用溶胶-凝胶法和固相反应法制备了双钙钛矿型金属氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 。通过对比用不同方法制备的粉末状和陶瓷结构双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的微观结构特性,发现不同方法制备的

金属氧化物表现出不同的磁性特征。Wong 等^[23]以高纯度的 CaO 和 TiO_2 为原料,通过 24h 球磨混合,先在 1100°C 预烧结 10h,压片后于 1240°C 煅烧 10h,得到单组分钙钛矿型金属氧化物 CaTiO_3 。

2.2 共沉淀法

共沉淀法是指将多种金属盐溶液与沉淀剂混合以生成粒度更加均匀的多组分沉淀物前驱体,然后经过干燥或者焙烧等步骤获得所需固体粉末,这种方法在制备过程中可以通过加热来加速组分间的固相反应。Khorasani-Motlagh 等^[24]使用辛酸钠作为阴离子表面活性剂,通过超声波辅助共沉淀法制备了 LaCoO_3 纳米晶体,该纳米晶体粒度更加均匀且具有更加优异的性能。张瑞浩等^[25]通过共沉淀法成功制备出 BiMn_2O_5 多铁性化合物,并对所制粉末样品的相结构、形貌及其磁性、电性能进行了表征和测试。结果表明, 800°C 条件下烧结得到的纯相 BiMn_2O_5 其颗粒形貌完整,粒度均匀。Suntivich 等^[26]对比了共沉淀法合成的钙钛矿型金属氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.5$) 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的性能。结果表明,通过调节过渡金属的含量,可以提高钙钛矿型金属氧化物的氧还原活性。Ma 等^[27]使用 La 、 Mn 、 Ca 的金属硝酸盐作为金属源,使用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为沉淀剂,制备出 Ca 含量不同的钙钛矿型金属氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 。

2.3 溶胶-凝胶法

作为 20 世纪 60 年代发展起来的一种钙钛矿制备工艺,溶胶-凝胶法最早用于制备陶瓷材料。其原理是将无机金属盐溶解于去离子水中形成溶液,再加入有机物使其络合生成溶胶,溶胶经过干燥陈化后,胶粒聚合成三维空间网络结构,脱水形成的凝胶经干燥、焙烧、灰化、研磨等步骤最终得到目标产物。溶胶-凝胶法是将金属元素溶解于低浓度溶液中,可以使金属离子在分子水平上混合均匀,避免了金属团聚而生成单金属氧化物。与固相反应法相比,溶胶-凝胶法具有制备温度低、操作简便、对设备要求低的优势,是目前使用较为广泛的一种制备方法。Zhong 等^[28]以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法制备了超细钙钛矿型复合氧化物 $\text{LaFe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{3-\lambda}$ ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co}$),并对比了组成相同的大颗粒氧化物 LaFeO_3 的催化活性。结果表明,超细钙钛矿型复合氧化物 $\text{LaFe}_{1-y}\text{A}_y\text{O}_{3-\lambda}$ 具有更高的催化活性。Kahoul 等^[29]分别以水或丙醇作为溶剂,通过溶胶-凝胶法制备了 2 种钙钛矿型金属氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 并

研究了其性能。结果表明,与使用纯水作为溶剂相比,使用丙醇作为溶剂制备的单钙钛矿型金属氧化物具有更大的比表面积和更高的电导率。Hermann 等^[29]采用溶胶-凝胶法在酒石酸的络合作用下,制备了 La-Ca-C-O 粉末,并将其作为空气电极的氧还原催化剂。实验结果表明,此类催化剂具有良好的催化特性。Chen 等^[30]使用溶胶-凝胶法制备了 LaMO_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$), 并对其催化活性进行了分析。结果表明,经过水热老化, LaCoO_3 表现出比 LaFeO_3 和 LaMnO_3 更好的活催化性。Toro 等^[31]采用溶胶-凝胶法制备了纳米晶 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, 通过改变煅烧温度对合成过程进行了优化,并由此证实了钙钛矿相的形成。

3 结语

钙钛矿型金属氧化物制备方法多样便捷,通过对其 A 位或者 B 位进行掺杂修饰,可以获得不同性能的钙钛矿型金属氧化物。钙钛矿型金属氧化物具有优异的导电性、催化活性和电化学稳定性,可作为当前及未来用于替代铂等贵金属催化剂的新型燃料电池阴极氧还原催化剂。但是,由于金属氧化物固有的导电性能低的缺点,在用于燃料电池阴极氧还原催化剂时,仍然需要通过改进其制备方法以及选择更好的金属配比来提高其导电性和稳定性。

参考文献

- [1] Yang Q, Lin J Y S. Fixed-bed performance for production of oxygen-enriched carbon dioxide stream by perovskite-type ceramic sorbent [J]. *Separation & Purification Technology*, 2006, 49(1): 27-35.
- [2] Singh S K, Kumar J. On the structural, magnetic and oxygen desorption response of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.5$ and 1) oxide [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 481(1): 455-461.
- [3] 司聪慧. 纳米尖晶石/钙钛矿型氧化物的制备及电催化性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2017.
- [4] Hyodo T, Hayashi M, Miura N, et al. Catalytic activities of rare-earth manganites for cathodic reduction of oxygen in alkaline solution [J]. *Perspectives Agricoles*, 1996, 12(1): 79-83.
- [5] Peña M A, Fierro J L. Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(7): 1981-2017.
- [6] Xia W, Mahmood A, Liang Z, et al. Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(8): 2650-2676.
- [7] Peña M A, Fierro J L. Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2001, 101(7): 1981-2017.
- [8] 池玉娟, 王占良, 景晓燕, 等. 钙钛矿型 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 和 LaNiO_3 纳米晶在双功能氧电极上的应用 [J]. *电源技术*, 1999(5): 275-278.
- [9] Kahoul A, Hammouche A, Nâamoune F, et al. Solvent effect on synthesis of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, and their electrochemical properties for oxygen reactions [J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35(12): 1955-1966.
- [10] Shimizu Y, Uemura K, Miura N, et al. Gas-diffusion electrodes for oxygen reduction loaded with large surface area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$) [J]. *Chemistry Letters*, 1988, 17(12): 1979-1982.
- [11] Hyodo T, Hayashi M, Mitsutake S, et al. Praseodymium-calcium manganites ($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) as electrode catalyst for oxygen reduction in alkaline solution [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(6): 745-745.
- [12] Teraoka Y, Kakebayashi H, Moriguchi I, et al. Hydroxy acid-aided synthesis of perovskite-type oxides of cobalt and manganese [J]. *Chemistry Letters*, 1991, 20(4): 673-676.
- [13] 钟子宜, 陈立刚, 颜其洁, 等. 纳米钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_{(3-\lambda)}$ 晶格氧与催化甲烷完全氧化性能研究 [J]. *分子催化*, 1997(1): 56-59.
- [14] Carbonio R E, Fierro C, Tryk D, et al. Perovskite-type oxides-oxygen electrocatalysis and bulk structure [J]. *Journal of Power Sources*, 1988, 22(3): 387-398.
- [15] 顾军, 隋升, 李光强, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 对氧气还原的催化活性 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(4): 618-622.
- [16] Miura N, Hayashi M, Hyodo T, et al. Bi-functional oxygen electrodes using Pr-Mn-Fe-based perovskite-type oxides as catalysts [J]. *Rare Earths*, 1998, 315-317: 562-569.
- [17] Raymond E S, Mallouk T E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4): 1455-1471.
- [18] Rudskaya A G, Pustovaya L E, Kofanova N B, et al. Specific features of La_xMnO solid state synthesis [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, 46(4): 647-651.
- [19] 詹书霞. 固相反应法制备的粉末 $\text{Eu}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ 系列钙钛矿材料的临界特性 [D]. 延吉: 延边大学, 2010.
- [20] Zhao Kun, Shen Yang, He Fang, et al. Preparation of double perovskite-type oxide LaSrFeCoO_6 for chemical looping steam methane reforming to produce syngas and hydrogen [J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(10): 1032-1041.
- [21] 杜晓波, 吕喆, 黄喜强, 等. 双掺杂钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{(0.7)}\text{Sr}_{(0.3)}\text{Co}_{(1-x)}\text{MxO}_3$ 的电性能研究 [J]. *吉林大学自然科学学报*, 2001(3): 55-58.
- [22] Cernea M, Vasiliu F, Plapcianu C, et al. Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(13/14): 2483-2490.