

进展评述

钙钛矿型混合离子电子导体在能源转化中应用的研究进展

陈彦广¹ 张雷¹ 韩洪晶¹ 赵哲吉² 韩洪伟¹ 宋华¹⁽¹东北石油大学化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室 163318; ²大庆油田第三采油厂 大庆 163318)

摘要 钙钛矿型离子电子导体具有良好的传导氧离子和电子性能,使其在能源转化过程中具有较好的应用前景,已成为人们研究的热点。本文综述了钙钛矿型离子电子导体的主要制备方法,并着重介绍了其在化学循环燃烧、氧气的分离、制氢、太阳能电池方面的应用。钙钛矿型混合离子电子导体可作为一种复合催化剂,应用于甲烷选择性氧化工艺,为钙钛矿离子电子导体应用新途径,同时为甲烷高效催化转化利用提供了理论支持。

关键词 钙钛矿 混合离子电子导体 化学循环燃烧 复合催化剂

Advances of Perovskite Typed Mixed Ionic and Electronic Conductor in the Process of Energy Conversion and Utilization

Chen Yanguang¹, Zhang Lei¹, Han Hongjing¹, Zhao Zheji², Han Hongwei¹, Song Hua¹⁽¹ College of Chemistry & Chemical Engineering, Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Northeast Petroleum University;² The Third Oil Production Plant in Daqing, Daqing 163318)

Abstract Due to the excellent performance for transporting oxygen ions and electrons, perovskite type mixed ionic and electronic conductor (MIEC) has good application prospect in the process of energy conversion and utilization. The preparation methods of perovskite typed mixed ionic and electronic conductor are reviewed, and its applications focusing on chemical looping combustion, oxygen separation, the generation of H₂ and the solar cell are summarized. As a kind of composite catalyst, perovskite typed MIECs are used in selectively oxidation of methane, which opens a new way of application for perovskite typed MIEC and provides a theoretical support for efficient catalytic conversion of methane.

Keywords Perovskite, Mixed ionic and electronic conductor, Chemical looping combustion, Composite catalyst

由于混合离子电子导体(MIEC)具有良好的O²⁻传导和电子传导能力,其在氧气分离、固体氧化物燃料电池和能源转化利用等过程中具有良好的应用前景^[1-3]。钙钛矿是一类ABO₃结构(图1)的具有良好的O²⁻和电子传导性能的混合导体。在ABO₃结构中,A位金属离子具有较大的原子半径,一般为碱金属离子、碱土金属离子或稀土金属离子,位于体心并与12个O²⁻配位;而B则是原子半径较小的金属离子,一般为过渡金属离子,位于八面体中心并与6个O²⁻配位。钙钛矿结构中,A、B位元素所起到的作用不同,其中A位元素主要起结构稳定作用,B位元素主要起催化作用^[4]。ABO₃结构中的A或B可以被其他金属全部或部分取代,形成A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O₃(其中0≤x,y≤1),通过调整其中A、A',B、B'的种类和组成可提高其催化活性和稳定性,同时还可保持其晶体结构基本不变,因此,钙钛矿的种类非常多^[5],

陈彦广 男,博士,教授,博士生导师,主要从事催化材料与能源高效催化转化研究, E-mail: ygchen79310@126.com

国家自然科学基金青年基金项目(51204057)、中国博士后科学基金项目(2012M510918)、黑龙江省新世纪优秀人才项目(1254-NCET-004)、黑龙江省自然科学基金项目(QC2011C034)、黑龙江省青年学术骨干支持计划项目(1252G007)和黑龙江省博士后资助项目(LBH-Z12274)资助
2915-01-21 收稿, 2015-03-25 接受

是一类非常具有发展潜力的混合离子电子导体^[6]。

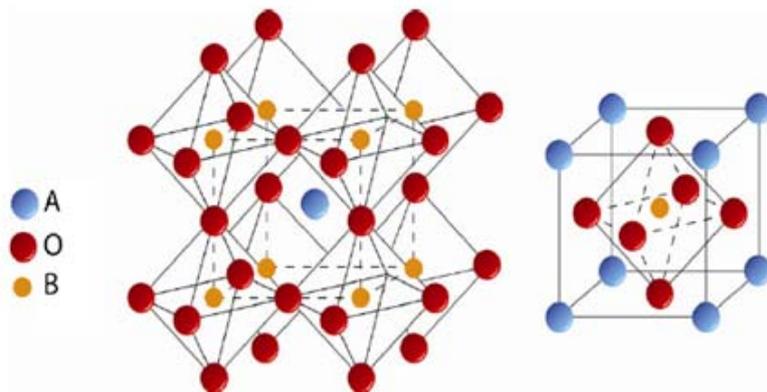


图 1 钙钛矿 ABO_3 结构示意图^[6]

Fig.1 The schematic diagram of perovskite ABO_3 structure^[6]

1 钙钛矿型 MIEC 的制备方法

1.1 固相反应法

固相反应法，即固相法，是一种传统制备钙钛矿型 MIEC 的方法，其特点是制备工艺简单、过程简单可控、便于操作且适合工业大量生产。其制备工艺流程如图 2 所示。根据目标产物 $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ (其中 $0 \leq x, y \leq 1$) 的化学计量数，将适量的金属氧化物或其碳酸盐，经球磨机充分混合均匀，压片后经煅烧后得到具有钙钛矿结构的 MIEC。

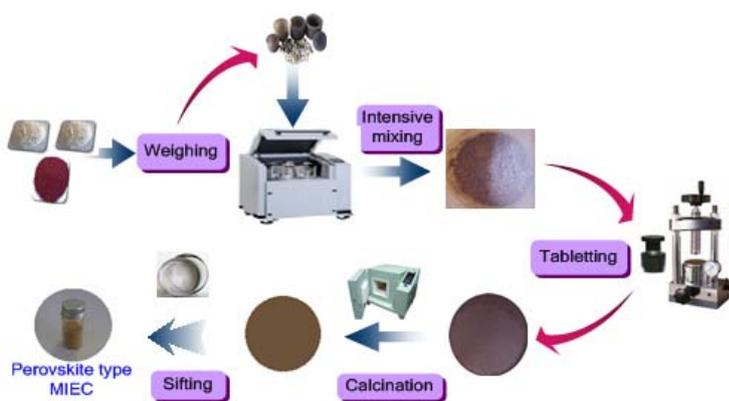
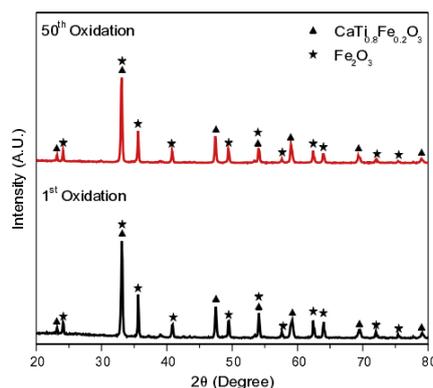


图 2 固相反应法制备钙钛矿混合离子电子导体的流程图

Fig.2 Flow diagram of perovskite type MIEC prepared by solid state reaction method

Liu 等^[7]采用固相法制备了具有钙钛矿晶体结构的 $Ca_{0.4}(Li_{0.5}Nd_{0.5})_{0.6}TiO_3$ 和 $CaTi_{0.4}(Mg_{0.33}Ta_{0.67})_{0.6}O_3$ 。其中前者的微波绝缘特性为相对介电常数 $\epsilon_r = 112.6$ ，空载品质因数 $Q \times f = 4480$ GHz，频率温度系数 $\tau_f = -8.2 \times 10^{-6}/^\circ C$ ；通过调控 B 位金属离子的种类和组成得到后者，其性能明显提高， $\epsilon_r = 60.2$ ， $Q \times f = 36900$ GHz， $\tau_f = -10.1 \times 10^{-6}/^\circ C$ ，使其有望应用于手机通讯系统和卫星系统等领域。Chen 等^[8]采用固相法制备了 $Fe_2O_3 \cdot CaTi_xFe_{1-x}O_3$ 复合催化剂，用于合成气的化学循环转化，经过 50 个氧化还原反应循环后，复合催化剂中 $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ 依然保持较好的钙钛矿结构，如图 3 所示，证实了固相法可制备出结构稳定性良好的 MIEC。

图 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 复合催化剂 XRD 图谱^[8]Fig.3 XRD spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ composite catalyst^[8]

高能球磨法是一种改进的固相反应法，在常温下，粉末在球的挤压、剪切作用下，经过反复的变形、破碎，可将反应组元间接触距离缩短至晶格常数的量级，从而获得较小粒径的产品。Ghasdi 等^[9]利用高能球磨法与固相反应法分别制备了纳米晶体 LaCoO_3 ，用前者方法所制备的 MIEC 比后者具有更小的颗粒尺寸，更多的晶粒边界，更好的 CO 气体敏感性，可用于 CO 传感器制备领域。

1.2 共沉淀法

该法是将各个组分按化学计量比配成硝酸盐溶液，通过添加沉淀剂，得到共沉淀的前驱体，然后经过滤，干燥和热分解，最终获得钙钛矿型 MIEC。郑建东等^[10]用共沉淀法制备了 $\text{LaCu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 前驱体，经 600°C 焙烧，得到完整钙钛矿结构的产物， LaCuO_3 经掺杂锰离子后，比表面积增大，其高温活性明显升高。共沉淀法原理及制备的混合离子电子导体电镜照片如图 4。

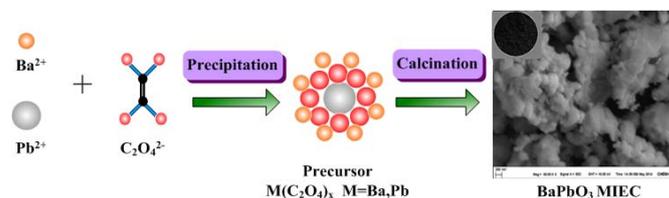


图 4 共沉淀法制备钙钛矿混合离子电子导体原理图

Fig.4 Principle of perovskite type MIEC prepared by coprecipitation method

所制备的粉体的物化性质可以通过 pH、搅拌速率、温度和溶液浓度进行调整。不同的沉淀率会导致不均匀性，通过添加掺杂剂有助于成分均一性。

共沉淀法是一种液相制备方法，前驱体在干燥过程中脱水，常引起粉体的团聚，若采用微波干燥法或冷冻干燥法不但可去除水分，同时还可防止团聚现象的发生。李倩^[11]采用共沉淀法制备了钙钛矿 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 纳米粉体，所得粒径较小且分布均匀、结晶完整和较高纯度的产品，但经催化反应后，其粒径变大且出现明显的团聚现象，导致其催化活性降低。如何降低纳米粉体在催化反应后的烧结程度，成为制约纳米催化剂工业应用的瓶颈问题。

1.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是一种常用的制备复合氧化物的方法，其原理是无机金属盐或有机金属化合物(如醇盐等)初步形成溶胶，进一步转变为陶瓷形态或玻璃态的凝胶，经高温热处理获得目的产物，该方法包括醇盐法、醇盐-盐法和 EDTA/柠檬酸络合法。目前 EDTA/柠檬酸络合法较为常用，其原理如图 5 所示。

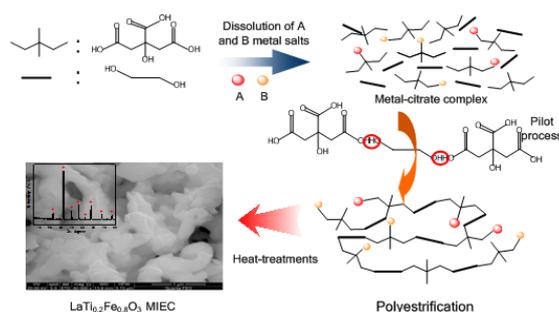
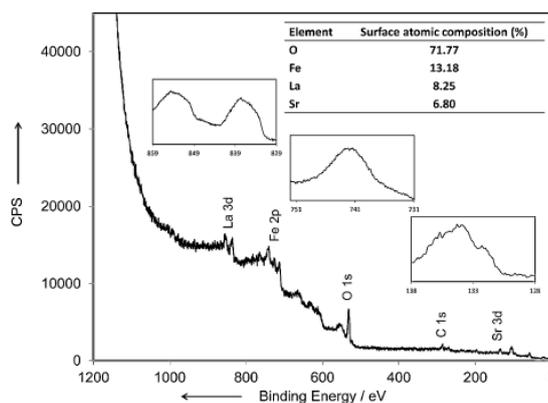


图 5 溶胶凝胶法制备钙钛矿型混合离子电子导体流程图

Fig.5 Flow diagram of perovskite type MIEC prepared by sol-gel method

该方法的优点在于能够调控固体的晶体结构、纹理构造和均匀性。李帅^[12]采用溶胶凝胶法制备了 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{10-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 粉体, 发现掺杂 Mn 后, 电导率会出现半导体-金属导电特性的转变, 且电导率随温度的升高而减小。Shafiefarhood 等^[13]采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ 核壳催化剂, 通过 X 射线电子能谱 (XPS) 表征证实, 见图 6, 采用该法可将 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ MIEC 均匀地包覆在 Fe_2O_3 纳米颗粒表面。

图 6 $\text{Fe}_2\text{O}_3@(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ 核壳颗粒的 XPS 图谱^[13]Fig.6 XPS spectra of $\text{Fe}_2\text{O}_3@(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$ core-shell particles^[13]

在溶胶凝胶法制备纳米 SrTiO_3 过程中, 提高反应温度不但大大地缩短成胶时间, 同时还可提高胶体质量^[14]。为了获得晶粒和纯相产品需经过高温焙烧, 焙烧气氛对钙钛矿氧化物的物理化学性质影响较大。合成 LaNiO_3 时, 在空气和氧气气氛中焙烧其前驱体, 结果发现二者均能在 700°C 形成钙钛矿晶相, 但是其粒径和比表面积差别很大^[15]。为了克服该法中需要经过高温易烧结导致粒径变大的缺点, Rabuffetti^[16]发明了蒸汽扩散溶胶凝胶法, 在 $25\sim 115^\circ\text{C}$ 下钙钛矿晶体于有机金属溶胶中成核和生长, 不需要经过高温焙烧阶段, 可直接制备纳米级 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ 晶体, 该方法在制备纳米级钙钛矿 MIEC 方面具有良好的应用前景。

1.4 水热合成法

水热合成法最初用于合成分子筛, 近年来, 该方法已被广泛用于纳米或多孔钙钛矿型 MIEC 的制备。该方法在 $120\sim 260^\circ\text{C}$ 、反应体系自身水蒸气产生压力条件下, 利用水溶液中化学作用经结晶合成钙钛矿类化合物^[17]。由于水热反应的均相成核及非均相成核机理与固相反应的扩散机制不同, 该方法在控制晶粒尺寸、形状和化学配比方面具有较好的优势^[18, 19], 水热合成流程如图 7 所示。张悦^[20]采用水热法成功制备了单晶相类钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, 其对甲烷氧化反应具有良好的催化活性,

且其表面吸附氧量、三价铜含量以及单晶性质是其催化活性的主要影响因素。Basavalingu 等^[21]报道了在 100~200 MPa 下由超临界流体水热合成法制备稀土元素 (Nd, Eu, Er) 掺杂的正交晶相 YAlO_3 。Wang 等^[22]在 260°C 制备了立方晶相的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ 。为了提高产品的性能, 在水热合成体系中, 与其他方法结合起来, 已陆续开发出了直接法、籽晶法、导向剂法、模板剂法、络合剂法、有机溶剂法、微波法以及超声法等^[23~25]。

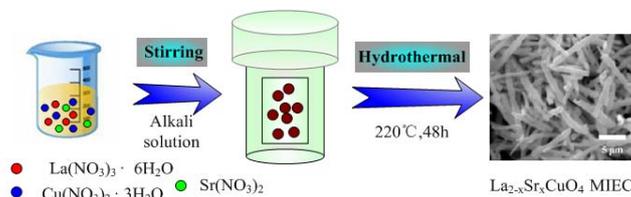
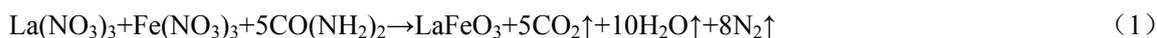


图 7 水热合成法流程图

Fig.7 Flow diagram of hydrothermal synthesis method

1.5 自燃烧法

自燃烧法是按化学计量比配制小分子有机物 (如尿素) 与硝酸盐混合水溶液, 加热蒸发至粘稠状, 进一步加热使之自燃并迅速燃烧, 后通过低温热处理可制得钙钛矿型 MIEC。该方法是以小分子有机物为燃料、硝酸盐为氧化剂的自燃烧法, 其基本化学反应式为 (以 LaFeO_3 为例):



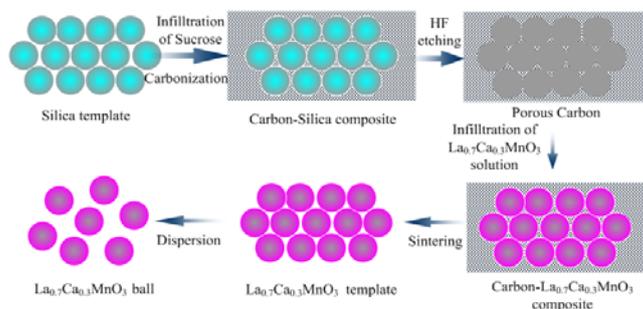
整个反应实际由两步构成:



反应中小分子有机物尿素既是燃料, 又是络合剂。它的氨基可与过渡金属或稀土金属离子络合。这种络合作用既可防止燃烧前驱体中可能出现的成分偏析, 又可保证产物为均质、单相的钙钛矿 MIEC。Specchia 等^[26]以自燃烧法制备了多孔 LaMnO_3 钙钛矿型氧化物, 其比表面积达到 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。Magraso 等^[27]使用丙烯酸胺燃烧合成法制备了具有多孔结构的钙钛矿型氧化物 $\text{BaPr}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_3$, 扫描电镜照片结果显示所得样品具有球团状形态和多孔结构。

1.6 模板法

模板剂分为硬模板剂和软模板剂, 模板法可以合成多孔性的钙钛矿 MIEC。使用不同模板剂会得到不同组织结构的钙钛矿 MIEC。辅助模板剂法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 微球原理如图 8 所示。

图 8 模板剂法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 原理图^[28]Fig.8 Principle diagram of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ prepared by template method^[28]

多孔 SiO_2 , 因其多样的结构, 是一种典型的硬模板剂。Wang 等^[29]以乙烯基 SBA-15 作为模板剂,

将得到的样品经 2mol/L NaOH 处理后去除 SiO₂ 骨架, 从而得到多孔的 LaCoO₃。以聚合物材料作为软模板剂制备钙钛矿 MIEC 是目前的研究热点。Xu 等^[30]先制备互相连接、单分散的 PMMA 微球, 其扫描电镜照片如图 9A; 以 PMMA 微球作为模板剂, 加入所需金属硝酸盐的乙二醇-甲醇溶液, 将得到的混合物经干燥、焙烧制得大孔的 LaCo_xFe_{1-x}O₃, 其透射电镜照片如图 9B。

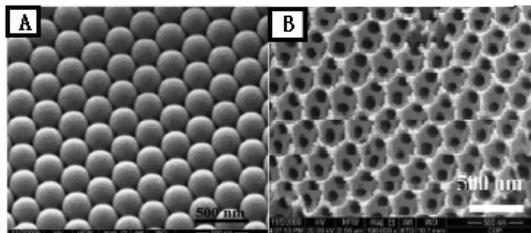


图 9 SEM(A)和 TEM(B)图像^[30]
Fig.9 SEM(A) and TEM(B) images^[30]
(A) PMMA 微球; (B) 大孔 LaCo_xFe_{1-x}O₃

2 钙钛矿型 MIEC 在能源转化中的应用

钙钛矿型 MIEC 在能源转化领域应用广泛, 主要包括: 化学循环燃烧、氧气的分离、制备 H₂、太阳能转化利用等。欧美发达国家科研工作者进行了大量的研究, 并取得很多成果, 部分成果正在放大中试, 不久可能将会应用于工业生产。

2.1 化学循环燃烧

化学循环燃烧(Chemical Looping Combustion, CLC)是一种低能耗的 CO₂ 零排放燃烧技术, 该技术通过组合式反应器的设计, 将燃料直接在无焰“燃烧”过程氧化转化, 既能获得较高的能量转化效率, 同时还可实现 CO₂ 分离和封存, 降低 CO₂ 的温室效应。CLC 原理如图 10 所示。陈彦广等^[31]研究以 Fe₂O₃·CaTi_{0.85}Fe_{0.15}O₃ 为复合催化剂, 其中 CaTi_{0.85}Fe_{0.15}O₃ 是 MIEC 载体, 由于其具有良好的电子和 O²⁻ 传导性能, 可提高氧载体催化剂的反应活性; 同时由于 CaTi_{0.85}Fe_{0.15}O₃ 具有良好的热稳定性, 可防止氧化还原过程中氧载体 Fe₂O₃ 的烧结, 提高了催化剂的稳定性。固定床模拟实验结果表明, 900℃时, 氧载体催化剂中晶格氧的转化率可达 100%, 氧化还原 50 个循环的实验结果表明该催化剂具有良好的稳定性。CLC 系统减小了燃料与空气直接接触的传统燃烧过程的不可逆损失, 实现了能量的梯级利用。由于燃料和空气没有直接接触, 且反应器的温度比传统燃烧方式下低, 因而在燃料氧化过程中没有热力型和快速型 NO_x 的生成; 在低价金属氧化物氧化过程中, 由于燃料没有与空气接触, 进行的是无焰“燃烧”, 因而可抑制燃料型 NO_x 的生成。因此, 从根本上实现了燃料燃烧过程 NO_x 污染物零排放, 将成为发展前景良好的新型清洁燃烧技术。



图 10 化学循环燃烧原理示意图
Fig.10 Principle diagram of chemical looping combustion

2.2 氧气的分离

氧气不仅是医药、化工、能源、冶金、交通、航天等行业不可缺少的原料，同时也是生命过程中的基本物质之一。目前，大规模的氧气生产主要采用空气低温分馏工艺，该工艺设备投资大、能耗高，利用钙钛矿型混合离子电子导体致密陶瓷透氧膜进行空气分离获得氧气具有良好的工业应用前景^[32]。在采用该类材料进行氧分离过程中，氧传导的驱动力是由材料两侧的氧化学势梯度提供的，其原理如图 11 所示。

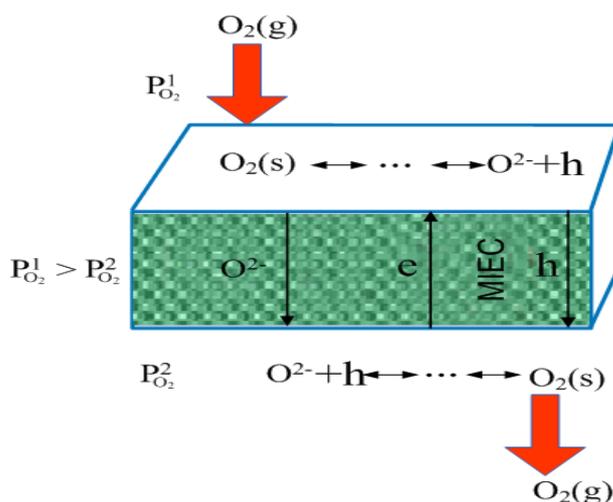


图 11 混合离子电子导体膜传氧原理图

Fig.11 Principle of oxygen transportation by mixed ionic and electronic conductor membrane

在理想情况下，通常只有氧能经传导通过而其他气体不能通过，从而实现了氧气与其他气体分离的目的。与传统的氧气生产工艺相比，钙钛矿型 MIEC 膜分离技术具有独特的优越性能：过程简单、能耗低、成本低、高分离系数、理论上氧气分离效率可达 100%。

在钙钛矿型混合离子电子导体膜方面已开展很多研究^[33~35]，各种钙钛矿 MIEC 膜的氧渗透流量如表 1 所示。钙钛矿 MIEC 膜进行实际应用则需要满足下面两个条件：（1）较高的氧气渗透率；（2）较好的相稳定性和结构的稳定性。目前，满足上述条件的材料非常少。同时，每种材料仅能在特定的温度和氧分压范围内发挥出 MIEC 的性能，因此，一种材料在某种条件下性能较高，但是在另外一种条件下性能可能会较差。目前研究已初步获得了几种氧离子传递和钙钛矿氧化物晶体结构的实用经验关系式，其中涉及金属-氧平均键能、晶格开度、A 位金属与 B 位金属形成的鞍点等，这些关系式有望为预测具有较高离子传导能力和低氧离子传递活化能的潜在钙钛矿材料提供理论指导。

表 1 钙钛矿混合离子电子导体膜的氧渗透流量

Tab. 1 Oxygen permeation fluxes of perovskite type MIEC membrane materials

Membrane	Temperature/°C	$J_{O_2} / (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	Shape	Thickness/mm	Ref.
BaBi _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.3} O _{3-δ}	800~925	$2.787 \times 10^{-7} \sim 5.589 \times 10^{-7}$	Disk	1.5	[36]
BaBi _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.4} O _{3-δ}	800~925	$3.064 \times 10^{-7} \sim 5.985 \times 10^{-7}$	Disk	1.5	[36]
BaBi _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.6} O _{3-δ}	800~925	$1.984 \times 10^{-7} \sim 5.589 \times 10^{-7}$	Disk	1.5	[36]
BaCe _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	800~950	$7.440 \times 10^{-8} \sim 1.786 \times 10^{-7}$	Disk	1~1.5	[37]
BaCe _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	800~950	$9.449 \times 10^{-8} \sim 2.902 \times 10^{-7}$	Disk	1~1.5	[37]
BaCe _{0.15} Fe _{0.85} O _{3-δ}	800~950	$1.689 \times 10^{-7} \sim 3.891 \times 10^{-7}$	Disk	1~1.5	[37]
BaCo _{0.4} Fe _{0.5} Zr _{0.1} O _{3-δ}	700~950	$1.908 \times 10^{-7} \sim 6.813 \times 10^{-7}$	Disk	1	[38]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	850~900	$8.929 \times 10^{-8} \sim 1.563 \times 10^{-6}$	Disk	1.8	[39]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Zn _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	800~975	$1.116 \times 10^{-6} \sim 2.604 \times 10^{-6}$	Disk	1.45	[40]
BaTi _{0.2} Co _{0.4} Fe _{0.4} O _{3-δ}	600~950	$0 \sim 6.696 \times 10^{-6}$	Disk	1~2	[41]

BaTi _{0.2} Co _{0.5} Fe _{0.3} O _{3-δ}	600~950	0 ~ 4.836×10 ⁻⁶	Disk	1~2	[41]
CaTi _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	800~1000	7.976×10 ⁻⁹ ~ 2.185×10 ⁻⁸	Tube	1	[42]
Gd _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	820	1.179×10 ⁻⁶	Disk	1.5	[43]
La _{0.6} Ba _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	860	1.536×10 ⁻⁶	Disk	1.5	[43]
La _{0.4} Ba _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	900	5.357×10 ⁻⁷	Disk	0.55	[44]
La _{0.2} Ba _{0.8} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	900	3.125×10 ⁻⁷	Disk	2.3~3.1	[44]
La _{0.6} Ca _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	860	1.364×10 ⁻⁶	Disk	1.5	[43]
La _{0.4} Ca _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	900	1.414×10 ⁻⁷	Disk	0.55	[44]
LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	860	1.786×10 ⁻⁸	Disk	1.5	[43]
LaCo _{0.8} Fe _{0.1} Ni _{0.1} O _{3-δ}	950	1.100×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaCo _{0.7} Fe _{0.1} Ni _{0.2} O _{3-δ}	950	3.200×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaCo _{0.6} Fe _{0.2} Ni _{0.2} O _{3-δ}	950	1.200×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaCo _{0.5} Fe _{0.2} Ni _{0.3} O _{3-δ}	950	3.100×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaCo _{0.4} Ga _{0.4} Mg _{0.2} O _{3-δ}	950	6.100×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaCo _{0.6} Ga _{0.3} Mg _{0.1} O _{3-δ}	950	6.600×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaCo _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	950	1.500×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaCo _{0.8} W _{0.2} O _{3-δ}	950	1.900×10 ⁻¹⁰	Disk	1	[45]
LaFe _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	950	4.300×10 ⁻¹⁰	Disk	1	[45]
LaFe _{0.7} Ni _{0.3} O _{3-δ}	950	2.800×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaFe _{0.6} Ni _{0.4} O _{3-δ}	950	5.700×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaFe _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	950	8.600×10 ⁻⁹	Disk	1	[45]
LaGa _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	950	3.400×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaGa _{0.7} Ni _{0.3} O _{3-δ}	950	3.500×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaGa _{0.6} Ni _{0.4} O _{3-δ}	950	6.300×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaGa _{0.5} Ni _{0.5} O _{3-δ}	950	6.600×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
LaGa _{0.4} Ni _{0.6} O _{3-δ}	950	1.900×10 ⁻⁸	Disk	1	[45]
La _{0.6} Na _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	860	2.039×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[45]
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	870	3.770×10 ⁻⁷	Disk	1	[45]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Cr _{0.2} O _{3-δ}	860	4.241×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[45]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Cu _{0.2} O _{3-δ}	860	1.417×10 ⁻⁶	Disk	1.5	[45]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	850~900	0.400×10 ⁻⁷ ~ 1.050×10 ⁻⁷	Tube	0.219	[46]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	850~1000	5.623×10 ⁻⁸ ~ 3.162×10 ⁻⁷	Disk	0.55~0.98	[47]
La _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	900	8.185×10 ⁻⁸	Disk	0.55	[44]
La _{0.2} Sr _{0.8} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	900	5.060×10 ⁻⁷	Disk	2.3~3.1	[44]
La _{0.2} Sr _{0.8} Co _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	1000~1100	1.280×10 ⁻⁷ ~ 3.720×10 ⁻⁷	Disk	1	[45]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Mn _{0.2} O _{3-δ}	860	3.720×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[43]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	860	1.076×10 ⁻⁶	Disk	1.5	[43]
La _{0.9} Sr _{0.1} FeO _{3-δ}	1000	2.153×10 ⁻⁸	Disk	1	[48]
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	1000	1.000×10 ⁻⁷	Disk	1	[48]
La _{0.7} Sr _{0.3} FeO _{3-δ}	1000	1.614×10 ⁻⁷	Disk	1	[48]
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ}	1000	2.612×10 ⁻⁷	Disk	1	[48]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.7} Co _{0.3} O _{3-δ}	700~1000	2.333×10 ⁻⁷ ~ 1.104×10 ⁻⁶	Disk	0.5	[49]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.7} Fe _{0.3} O _{3-δ}	700~1000	4.375×10 ⁻⁷ ~ 1.044×10 ⁻⁶	Disk	0.5	[49]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.7} Ni _{0.3} O _{3-δ}	700~1000	2.604×10 ⁻⁷ ~ 1.023×10 ⁻⁶	Disk	0.5	[49]
Nd _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	820	7.657×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[43]
Pr _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	820	6.890×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[43]
Sm _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ}	820	8.862×10 ⁻⁷	Disk	1.5	[43]
Sr _{0.5} Bi _{0.5} FeO _{3-δ}	825~925	1.272×10 ⁻⁷ ~ 4.040×10 ⁻⁷	Disk	1	[50]
SrCoO _{3-δ}	850~1000	0 ~ 3.35×10 ⁻⁷	Disk	1	[45]
SrCo _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	1000~1100	7.210×10 ⁻⁷ ~ 1.488×10 ⁻⁶	Disk	1	[44]
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	850	1.738×10 ⁻⁷	Disk	1	[45]
SrCo _{0.89} Fe _{0.1} Cr _{0.01} O _{3-δ}	880	4.700×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
SrCo _{0.85} Fe _{0.1} Cr _{0.05} O _{3-δ}	880	5.200×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
SrCo _{0.95} Ti _{0.05} O _{3-δ}	880	4.500×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
SrCo _{0.8} Ti _{0.2} O _{3-δ}	880	4.800×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
Sr _{0.7} Gd _{0.3} CoO _{3-δ}	880	4.100×10 ⁻⁸	Disk	1.4	[45]
Sr _{0.7} La _{0.3} CoO _{3-δ}	880	2.600×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
Sr _{0.65} La _{0.35} CoO _{3-δ}	880	2.800×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]
Sr _{0.6} La _{0.4} CoO _{3-δ}	880	2.000×10 ⁻⁷	Disk	1.4	[45]

$\text{Sr}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{CoO}_{3-\delta}$	880	1.700×10^{-7}	Disk	1.4	[45]
$\text{Sr}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{CoO}_{3-\delta}$	880	2.500×10^{-7}	Disk	1.4	[45]
$\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$	880	1.600×10^{-7}	Disk	1.4	[45]
$\text{Y}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{CoO}_{3-\delta}$	900	3.900×10^{-7}	Disk	2	[51]
$\text{Y}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{CoO}_{3-\delta}$	900	2.700×10^{-7}	Disk	2	[51]
$\text{Y}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{CoO}_{3-\delta}$	900	0.500×10^{-7}	Disk	2	[51]

2.3 制备 H_2

氢能作为一种公认的二次清洁能源, 作为零碳排放能源越来越受到人们的关注。我国在氢能方面已经做了大量的研究, 并且有望实现氢能燃料电池和氢能汽车产业化的国家。光电催化水分解以制取氢气, 是一种有工业应用前景和较为可行的氢气制备技术。早在 1976 年, 研究表明 SrTiO_3 在紫外光照射下具有较高的稳定性和可降低 H-O 键断裂反应的活化能, 可用于水光电催化分解制氢^[52]。但在低能量的可见光照射下, 实现光电转化仍具有很大的挑战。Wang 等^[53]制备了两种 Cr 掺杂的 SrTiO_3 光电催化剂, A 位替代的 $(\text{Sr}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{TiO}_3$ 和 B 位替代的 $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})\text{O}_3$, 发现可见光照下甲醇水溶液中前者的 H_2 产率比后者提高了 100 多倍。Shi 等^[54]提出了 B 位 Er 掺杂 SrTiO_3 不仅可提高其稳定性, 且可提高其可见光电催化性能制备 H_2 和 O_2 , 如图 12。Ouyang 等^[55]研究表明除了 A/B 位掺杂影响光电活性, 通过在甲醇溶液中加入 NaOH 增强碱化作用, 也能提高 SrTiO_3 基光电催化反应的 H_2 产率。

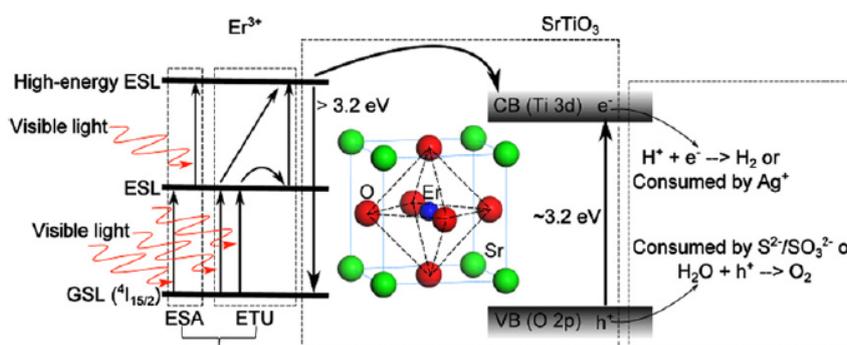


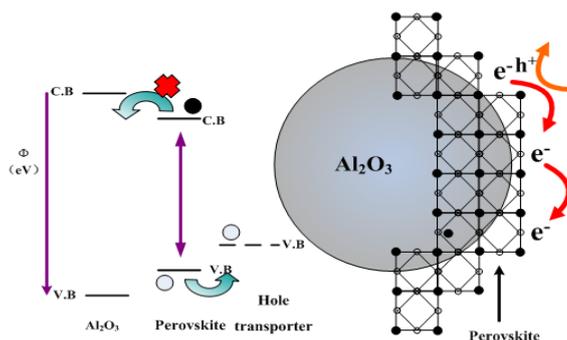
图 12 $\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{-Er}$ 样品光电催化的主要过程原理图^[56]

Fig.12 Schematic illustration of the photocatalytic processes over $\text{Sr}_x\text{Ti}_y\text{-Er}$ samples^[56]

2.4 太阳能转化

化石燃料的过度消耗将很难维持未来人们的生活和工业需求, 合理利用可再生能源, 如风能、核能、太阳能显得尤为必要。太阳能电池将太阳能转化为电能, 直接或经过二次转化, 为人们所利用。据统计, 2012 年世界光伏设备供电累计达到了 10^{12}W , 但太阳能电池能量转化效率较低, 如何提高其能量转化效率已成为其广泛应用的瓶颈问题之一。

太阳能电池结构中, 钙钛矿卤化物吸附三甲胺在纳米晶体 TiO_2 表面产生光电流, 能量转化率仅为 3%~4%; 通过钙钛矿包覆优化, 转化率可提高 1 倍; 以液相电解质替代固体多孔导电材料可得到稳定性好、寿命长和效率较高 ($\approx 10\%$) 的钙钛矿太阳能电池。Lee 等^[57]报道一种基于钙钛矿晶体类的液相太阳能电池, 在阳光充足情况下, 其能量转化率可达 10.9%, 且该电池能量损失较少, 原因是分散在惰性载体多孔氧化铝的钙钛矿具有良好的电子传导能力, 钙钛矿中始终存在电子, 且电子传输速度较快, 其原理如图 13 所示。经固相钙钛矿电解质替代后, 该类电池稳定性提高, 且效率可提升至 18%。Zhou 等^[58]通过控制钙钛矿层的生成和其他材料的选择, 制备了一种无抗反射涂层钙钛矿太阳能电池, 其能量转化率最高可达 19.3%, 且制备工艺简单, 成本较低。成为太阳能电池应用的重要技术储备。

图 13 Al_2O_3 基太阳能电池电子转移原理图Fig.13 The principle diagram of the electron transfer Al_2O_3 based solar cells

3 甲烷选择性催化氧化制甲醇新工艺

基于钙钛矿型 MIEC 具有良好的传导 O^{2-} 和电子的能力, 将钙钛矿和氧载体经过物理和化学方法制备成钙钛矿复合氧化物催化剂, 可应用于甲烷的选择性氧化过程。陈彦广等^[59]提出了利用钙钛矿型复合氧化物催化剂用于甲烷选择性催化氧化直接制甲醇的新工艺, 其原理如图 14 所示。氧载体通过钙钛矿的 O^{2-} 传导能力, 在钙钛矿表面直接将 CH_4 氧化成甲醇, 氧载体中的金属氧化物被还原成低价金属氧化物或者单质, 可通过 O_2 氧化, 实现氧载体的再生, 从而实现了氧化还原过程的循环进行。

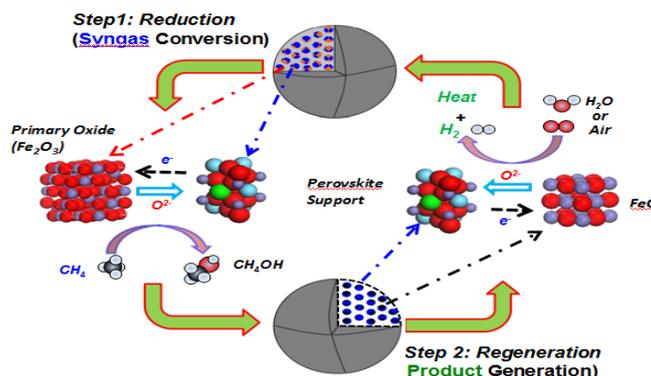


图 14 甲烷选择性催化氧化制甲醇原理图

Fig.14 Principle diagram for methanol preparation by selective catalytic oxidation of methane

4 结语

在钙钛矿型混合离子电子导体传统的制备方法中引入其他手段进行过程强化, 可实现对其晶粒尺寸、形状形貌等调控, 如蒸汽扩散-溶胶凝胶法和超声波-水热合成法将成为合成纳米级钙钛矿离子电子导体的具有前景的方法。

钙钛矿型混合离子电子导体具有较高的 O^{2-} 传导和电子传导能力, 具有较好的催化活性; 同时还具备良好的高温热稳定性和化学稳定性, 可作为催化剂载体, 使其可广泛地用于能源转化中的氧气分离、化学循环燃烧, 制氢和太阳能转化等领域。

开发钙钛矿型混合离子电子导体复合催化剂应用于甲烷直接转化制甲醇的新工艺, 为甲烷催化转化和高值化利用提供了理论支持。

钙钛矿型混合离子电子导体具有良好的离子电子传导能力和较高的化学、热稳定性, 使其可以广泛地应用于能源转化过程中, 有利于提高能源转化效率、控制污染物排放和构建能源转化新途径。

参考文献

- [1] S B Adler. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10): 4791~4844.
- [2] Y Teraoka, H M Zhang, S Furukawa et al. *Chem. Lett.*, 1985, 14(11): 1743~1746.
- [3] Z P Shao, S M Haile. *Nature*, 2004, 431(7005): 170~173.
- [4] 史兵兵. 上海交通大学学位论文, 2013: 24~26.
- [5] 杨立滨, 井立强, 李姝丹 等. *高等学校化学学报*, 2007, 28(3): 415~418.
- [6] Chronoes, R V Vovk, I L Goulatis et al. *J. Alloys Compd.*, 2010, 494(1-2): 190~195.
- [7] T Liu, X Z Zhao, W Chen. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(3): 1153~1155.
- [8] Y G Chen, N Galinsky, Z R Wang et al. *Fuel*, 2014, 134: 521~530.
- [9] M Ghasdi, H Alamdari. *Sens. Actuators B*, 2010, 148(2): 478~485.
- [10] 郑建东, 王保华, 郎雄峰 等. *应用化工*, 2014, 43, (1): 13~15.
- [11] 李倩. 华中科技大学学位论文, 2012: 56~58.
- [12] 李帅. 南昌航空大学学位论文, 2011: 57~60.
- [13] A Shafiefarhood, N Galinsky, Y Huang et al. *Chem Cat Chem.*, 2014, 6: 790~799.
- [14] 张文魁, 童希立, 黄辉 等. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 643~649.
- [15] J D G Fernandes, D M A Melo, L B Zinner. *Mater. Lett.*, 2002, 53(1): 122~125.
- [16] F A Rabuffetti, J S Lee, R L Brutchey. *Chem. Mater.*, 2012, 24(16): 3114~3116.
- [17] A M Hart, B C Peters, J H Plonka et al. *Chem. Eng. Prog.*, 1989, 85 (4): 32~43.
- [18] P Cousin, R A Ross. *Mater. Sci. Eng. A*, 1990, 130(1): 119~125.
- [19] T R N Kutty, R Vivekanandan. *Mater. Lett.*, 1987, 5(3): 79~83.
- [20] 张悦. 北京工业大学学位论文, 2009: 71~72.
- [21] B Basavalingu, M S V Kumar, H N Girish et al. *J. Alloys Compd.*, 2013, 552: 382~386.
- [22] S Wang, K K Huang, B N Zheng et al. *Mater. Lett.*, 2013, 101: 86~89.
- [23] Z Wang, Y J Zhu, W F Xu et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 135(2-3): 330~333.
- [24] X Yang, Z H Ren, G Xu et al. *Ceram. Int.*, 2014, 40(7): 9663~9670.
- [25] G F Teixeira, G Gasparotto, E C Paris et al. *J. Lumin.*, 2012, 132(1): 46~50.
- [26] S Specchia, A Civera, G Saracco. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59(22-23): 5091~5098.
- [27] A Magrasó, A Calleja, X G Capdevila et al. *Solid State Ionics*, 2004, 166(3-4): 359~364.
- [28] Y N Kim, J C Kim, E K Lee et al. *J. Appl. Phys.*, 2008, 95(11): 7088~7090.
- [29] Y G Wang, J W Ren, Y Q Wang et al. *J. Phys. Chem.*, 2008, 112(39): 15293~15298.
- [30] J F Xu, J Liu, Z Zhao et al. *Catal. Today*, 2010, 153(3-4): 136~142.
- [31] 陈彦广, 何峰, S Daga 等. *化工学报*, 2014, 65(7): 2742~2749.
- [32] T Kida, S Ninomiya, K Watanabe et al. *Appl. Mat. Interf.*, 2010, 10 (2): 2849~2853.
- [33] J A Kilner, R J Brook. *Solid State Ionics*. 1982, 6(3): 237~252.
- [34] R L Cook, A F Sammells. *Solid State Ionics*. 1991, 45(3-4): 311~321.
- [35] R L Cook, R C Macduff, A F Sammells. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(607): 3309~3310.
- [36] Z P Shao, G X Xiong, Y Cong et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 164(1-2): 167~176.
- [37] X F Zhu, H H Wang, W S Yang. *Chem. Commun.*, 2004, (9): 1130~1131.
- [38] S Xie, W Liu, K Wu et al. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1-2): 23~28.
- [39] Z P Shao, W S Yang, Y Cong et al. *J. Membr. Sci.*, 2000, 172(1-2): 177~188.
- [40] H Wang, C Tablet, A Feldhoff et al. *Adv. Mater.*, 2005, 17(14): 1785~1788.
- [41] J H Tong, W S Yang, R Cai et al. *Sep. Purif. Technol.*, 2003, 32(1-3): 288~289.
- [42] H Iwahara, T Esaka, T Mangahara. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18(2): 173~177.
- [43] Y Teraoka, T Nobunaga, Y Noboru. *Chem. Lett.*, 1988, 17(3): 503~506.
- [44] C Y Tsai, A G Dixon, Y H Ma et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81 (6) : 1437~1444.
- [45] V V Kharton, A A Yaremchenko, A V Kovalevsky et al. *J. Membr. Sci.*, 1999, 163 (2): 307~317.
- [46] K Li, X Y Tan, Y T Liu. *J. Membr. Sci.*, 2006, 272(1-2): 1~5.
- [47] J E Elshof, H J M Bouwmeester, H Verweij. *Appl. Catal. A*, 1995, 130(18): 195~212.
- [48] J E Elshof, H J M Bouwmeester, H Verweij. *Solid State Ionics*, 1995, 81(1-2): 97~109.
- [49] T Ishihara, T Yamada, H Arikawa et al. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 631~636.
- [50] S W Li, L Q Fang, W S Yang et al. *Mater. Res. Bull.*, 1998, 33(2): 183~188.
- [51] H W Brinkman, H Kruidhof, A J Burggraaf. *Solid State Ionics*, 1994, 68(3-4): 173~176.
- [52] M S Wrighton, A B Ellis, P T Wolczanski et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98(10) : 2774~2779.
- [53] D F Wang, J H Ye, T Kako et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(32): 15824~15830.
- [54] J W Shi, L J Guo. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2012, 22(6): 592~615.
- [55] S Ouyang, H Tong, N Umezawa et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(4): 1974~1977.
- [56] J W Shi, J H Ye, L J Ma et al. *Chem. Eur. J.*, 2012, 18: 7543~7551.
- [57] M M Lee, J Teuscher, T Miyasaka et al. *Science*, 2012, 338(6107): 643~646.
- [58] H P Zhou, Q Chen, G Li et al. *Science*, 2014, 345(6196): 542~545.
- [59] 陈彦广, 徐婷婷, 韩洪晶 等. CN 201410170761.1, 2014.