

低温 SOFC 复合电解质 LSGM-碳酸盐的制备及性能

王 诚¹, 吴国春^{1,2}, 谢富丞¹, 王晓敏², 王建龙¹

(1. 清华大学, 北京 100084)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 通过固相反应法、甘氨酸-硝酸盐燃烧法和聚丙烯酰胺溶胶凝胶法合成了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) 粉体, 并与二元碳酸盐复合, 制备了低温下具有高离子电导率和良好稳定性的新型 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质。研究了 LSGM 粉体制备方法和二元碳酸盐含量对复合电解质性能的影响。结果表明, LSGM-碳酸盐复合电解质存在电导跃迁温度, 且在跃迁温度以上电导率明显提高, 600 和 450 °C 时分别高达 0.122 和 0.08 S cm^{-1} 。以 LSGM-碳酸盐复合物为电解质的单电池表现了良好的性能输出, 600 和 500 °C 时最高输出功率密度可达 617 和 311 mW cm^{-2} 。同时, 电池输出功率和开路电压 (OCV) 受 LSGM 形貌、尺寸和碳酸盐含量的影响, 以碳酸盐含量为 20% (质量分数) 的复合物为电解质的单电池性能最佳。

关键词: 低温固体氧化物燃料电池; LSGM-碳酸盐复合电解质; 结构表征; 电化学特性

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0257-05

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种非常有前景的能量转换装置。由于其具有高效、清洁、适用范围广等优点而日益受到广泛关注^[1]。传统的 SOFC 在实际应用中受到诸多限制, 其在 900~1000 °C 高温下运行时, 密封问题难以解决, 且 SOFC 的使用寿命也大大缩短, 限制了它的进一步发展。因此, 低温化是固体氧化物燃料电池 (SOFC) 发展的必然趋势, 其关键在于开发适合在低温条件下运行的高性能电解质材料。近年来研究人员开发了一类新型复合电解质材料 (DCO-碳酸盐复合电解质), 在低温下具有很高的离子电导率, 被认为是非常有前景的低温 SOFC 电解质材料^[2]。DCO-碳酸盐复合电解质电导率在低温区 (400~600 °C) 可以达到 0.01~0.1 S cm^{-1} ^[3], 较传统单相电解质材料高出 1 到 2 个数量级, 这类新型电解质材料为提高 SOFC 低温性能提供了一种可能。例如在 SDC 电解质中加入质量分数 20% (Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 来提高电池的发电性能^[4], 在 390~630 °C 功率密度分别达 300~720 mW cm^{-2} ; 把价格低廉的碳酸盐加入 YDC 电解质中制备复合电解质, 并且研究其 LT-SOFC 的发电性能。碳酸盐的掺杂即能提高燃料电池的发电性能, 又能降低二氧化铈的使用量, 有效地降低了燃料电池的成本^[5]。

然而, DCO 在还原气氛中存在电子电导, 使电池的发电效率降低并产生机械性能下降等问题。与 DCO

相比, LSGM 电解质在很宽的氧分压下表现为纯的阳离子导体^[6]。但是 LSGM 电导率随温度降低下降得很快, 这也限制了其低温条件下的发展。

本实验通过固相反应法、燃烧法、聚丙烯酰胺溶胶凝胶法合成 LSGM 电解质, 分别与二元碳酸盐复合制备 LSGM-碳酸盐复合电解质, 考察 LSGM 粉体的制备方法以及二元碳酸盐的含量对复合电解质的物理和电化学性能的影响。并以 LSGM-碳酸盐复合物为电解质组成单电池, 对电池性能进行考察。

1 实 验

分别采用固相反应法^[7](SSR)、甘氨酸-硝酸盐燃烧法^[8] (GNP)、聚丙烯酰胺溶胶凝胶法^[9](AP)合成 LSGM 材料, 将 3 种不同方法制备的前驱体分别置于 1200、900、900 °C 马弗炉中煅烧 4 h, 得到 LSGM 粉体, 分别标记为 LSGM(S)、LSGM(G)、LSGM(A)。

将 Li_2CO_3 (分析纯)、 Na_2CO_3 (分析纯) 按照不同含量的碳酸盐与不同方法制备的 LSGM 混合, 充分研磨后, 680 °C 热处理 40 min, 直接从炉内取出, 再次充分研磨, 即可得到不同类型的 LSGM-碳酸盐复合电解质, 如表 1 所示。

用 XRD 分析样品物相 (德国 Bruker AXS 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描范围

收稿日期: 2015-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (U1462112, 21573122); 国际合作项目 (2013DFG41460, 2013DFG60080); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB215401)

作者简介: 王 诚, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, 电话: 010-62797595, E-mail: wangcheng@tsinghua.edu.cn

表 1 LSGM-碳酸盐复合电解质组成

Table 1 Composition of LSGM- (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes

| Material | Composition/mol% | Content of carbonate, ω/% |
|----------|--|---------------------------|
| LSGM(S) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 20 |
| LSGM(G) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 20 |
| LSGM(A) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 10 |
| LSGM(A) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 20 |
| LSGM(A) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 30 |
| LSGM(A) | 52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃ | 40 |

5°~80°)。用 SEM 观察样品形貌 (日本电子公司的 JSM-6301F、JSM-4500 扫描电子显微镜)。用 TGA/DSC1/1600LF (瑞士 Mettler Toledo 公司) 热分析仪进行 TG-DTA 分析, 测试温度范围为室温~700 °C, 升温速率 10 K/min, 测试气氛为氧气。

采用干压法, 将 LSGM-碳酸盐复合电解质粉体在 300 MPa 压力下干压成直径 13 mm, 厚度约为 1 mm 的素坯。将素坯在 600 °C 下煅烧 1 h 随炉冷却, 得到 LSGM-碳酸盐复合电解质陶瓷片。在所得陶瓷片表面均匀涂抹银浆, 600 °C 煅烧 0.5 h, 得到银电极。采用电化学阻抗 (EIS) 测定样品在不同温度下的电导率, 仪器型号 No.IM6eX (德国 Zahner 公司), 频率范围 10⁻⁶~10⁶ Hz, 振幅 10 mV, 测试温度范围 400~650 °C (降温测试)。

将 SDC 粉体与质量分数 25% 碳酸盐(52mol% Li₂CO₃:48 mol%Na₂CO₃)混合, 680 °C 热处理 40 min 得到 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质粉体。LiNiO₂ 和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 按等体积比直接混合, 充分研磨得到复合阴极粉体。将复合阳极粉体、复合电解质粉体和复合阴极粉体按一定比例依次填入不锈钢模具中, 采用共压法压制成阳极支撑的单电池素坯, 压力 300 MPa。所得素坯在 600 °C 热处理 1 h, 得到直径 13 mm、厚约 1 mm 的单电池片。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 是通过 SSR、GNP 和 AP 3 种不同方法制备的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 不同方法制备的复合电解质中只存在 LSGM 衍射峰, 而没有与 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 对应的特征峰。说明不同的制备方法并不会影响最终制得的 LSGM 的晶形。碳酸盐经热处理处于熔融状态, 在被直接取出后, 未能结晶而以无定形形态存在, 且不影响 LSGM 的晶型。

图 2 为 AP 制备的不同碳酸盐含量的 LSGM(A)-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 XRD 图谱。可以看出, 所

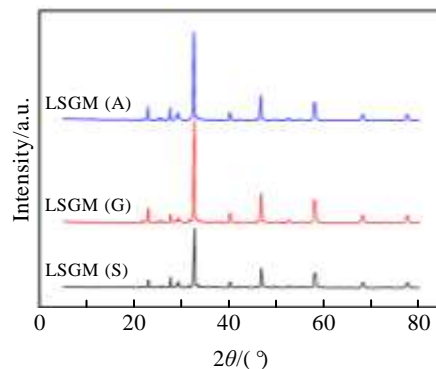


图 1 不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with different preparation methods

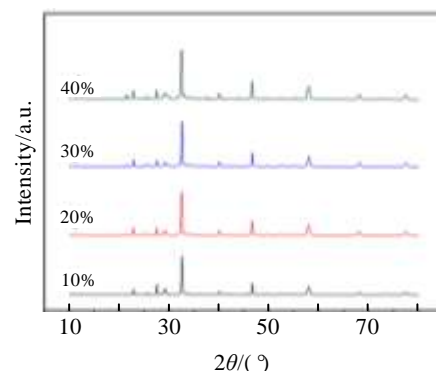


图 2 不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents

有不同碳酸盐含量的复合电解质都只有 LSGM 的衍射峰, 不存在碳酸盐的特征峰。同时, 各衍射峰的位置、相对强度及半峰宽均没有明显变化, 充分说明碳酸盐不与主相发生化学反应, 对主相 LSGM 晶体结构无影响。

2.2 形貌分析

图 3 是不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片。由图可知, 各复合电解质形貌有所不同。SSR 制备的 LSGM 粉体颗粒相对较大, 熔融碳酸盐包覆在主相上形成复合电解质; GNP 制备的 LSGM 具有疏松多孔的泡沫网状结构, 碳酸盐熔融后填充在网状结构内部, 形成均匀的复合物; AP 制备的 LSGM 粉体颗粒较小, 具有很高的表面能, 碳酸盐均匀地覆盖在主相上面, 之后形成团聚体^[10]。

图 4 为 AP 制备的不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片。从图中可以看

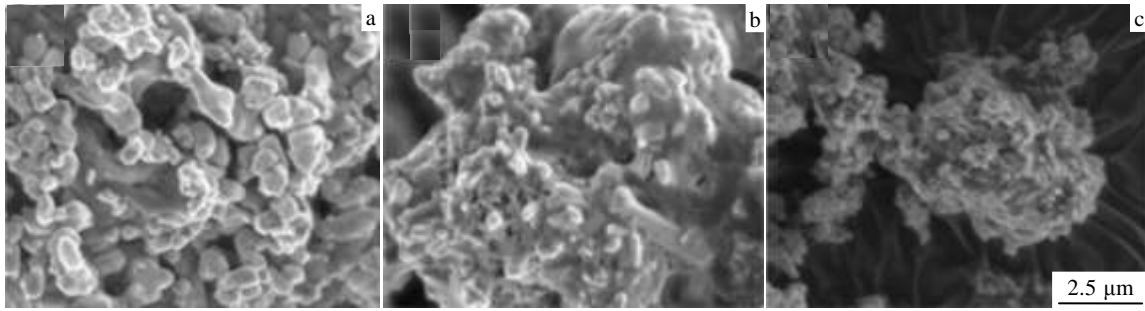


图 3 不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with different preparation methods: (a) LSGM (S), (b) LSGM (G), and (c) LSGM (A)

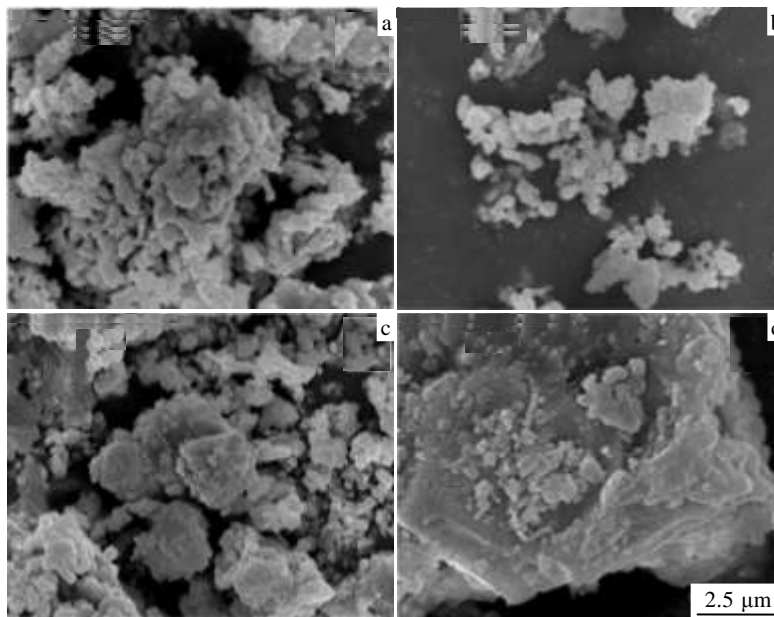


图 4 不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

出，当碳酸盐含量低于 30%时，碳酸盐不能完全覆盖在粉体表面，形成的复合电解质形貌与纯粉体类似，但是，碳酸盐的存在可以在一定程度上阻止粉体的团聚，因此显得更为松散。随着碳酸盐含量的增加，粉体表面被完全覆盖，形成更为均匀的复合电解质，从而得到更多的两相界面，但是此时团聚也变得更为严重。但碳酸盐含量并不能无限提高，其存在有一个阈值，当大于这一值时，过多的碳酸盐将主相中的离子传输通道切断，同时使得两相界面不连续，导致电导率的下降。

2.3 热分析

图 5 为不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线。从图可知，各复合电解质的 DTA 曲线基本相同。说明主相的形貌和尺寸对碳

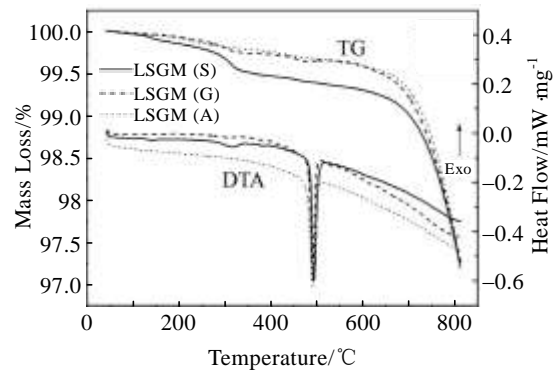


图 5 不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线

Fig.5 TG-DTA curves of LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with different preparation methods

酸盐相变过程几乎没有影响, 490 °C 左右出现碳酸盐共熔的吸热峰。从 TG 曲线可以看到, 600 °C 以下, 各复合电解质质量损失很小, LSGM(S)、LSGM(G) 和 LSGM(A) 复合电解质分别失重 0.7%、0.41% 和 0.41%。主要是低温范围内粉体本身吸附的水及其它气体挥发造成的损失。随着温度的进一步上升, 碳酸盐的挥发及分解速度加快, 失重逐渐增大。800 °C 时, 三者分别失重 2.49%、2.43% 和 2.42%。但由于本实验研究的低温范围为 400~600 °C, 在这一范围内失重造成的影响几乎可以忽略不计。

图 6 是 AP 制备的不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线。从曲线可以看出, 各复合电解质均在 490 °C 附近存在尖锐吸热峰, 且随着碳酸盐含量的提高逐渐向高温方向移动, 对应温度分别为 483、491 和 493 °C。其他研究人员在 DCO-碳酸盐复合电解质体系中也观察到了类似现象^[11,12]。说明复合效应影响了碳酸盐的相转化过程。当碳酸盐含量较低时, 碳酸盐分散在粉体中间, 不能完全覆盖粉体颗粒表面而形成连续界面, 热效应不明显, 因此吸热峰强度较低。同时, 分散的碳酸盐在高温时由于不能形成连续液相, 分子间作用力较小, 因此更容易挥发, 最终导致更多的失重。

2.4 电导率分析

图 7 为不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 Arrhenius 曲线。从图中可以看出, 3 种复合电解质在测试温度范围内都出现电导跃迁温度, 这一现象被称为“超离子导电相变”, 被认为是两相界面所致。电导跃迁温度之上, 复合电解质电导率远高于纯 LSGM。不同 LSGM 粉体组成的复合电解质电导跃迁温度有所不同, 分别为 450、440 及 425 °C 左右。说明粉体的形貌和尺寸对复合电解质的电导跃迁温度

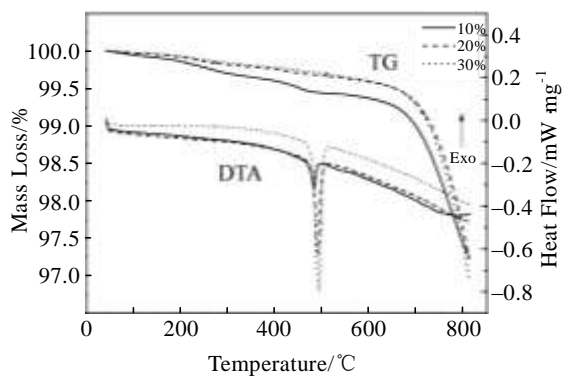


图 6 不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线

Fig.6 TG-DTA curves of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents

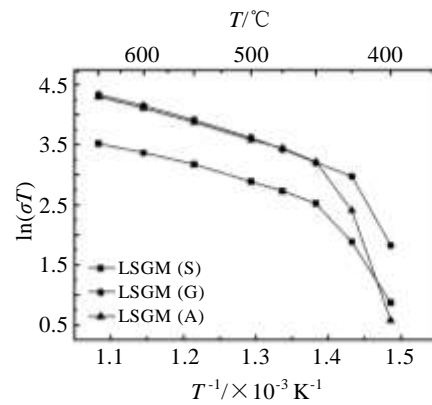


图 7 不同方法制备的 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 Arrhenius 曲线

Fig.7 Arrhenius plots of LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with different preparation methods

有一定影响。粉体颗粒越大, 对碳酸盐分散效果越差, 所能形成的有效两相界面越少, 因此对电导跃迁温度的影响也越小。

图 8 为 AP 制备的不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 Arrhenius 曲线。所有样品都存在电导跃迁现象。随着碳酸盐含量增加, 电导跃迁温度有所增加。这是由少量分散的碳酸盐容易挥发导致的, 与 TG-DTA 结果类似。电导跃迁温度时, 电导率增强明显, 600 和 450 °C 时分别达到 0.122 和 0.08 S cm⁻¹, 远高于纯相 LSGM; 在较高温度的电导率增强效果减弱, 这可能是受两相界面所能形成的离子缺陷有限所影响。

2.5 单电池性能

图 9 给出了以 LSGM(A)-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的单电池输出特性曲线和功率特性曲线。由图可以看出, 随温度的升高开路电压有微弱的下降, 在 500、

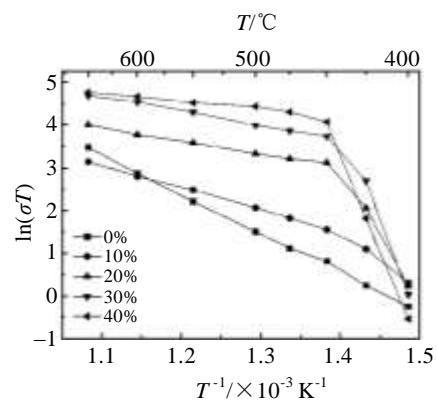


图 8 不同碳酸盐含量 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius plots of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents

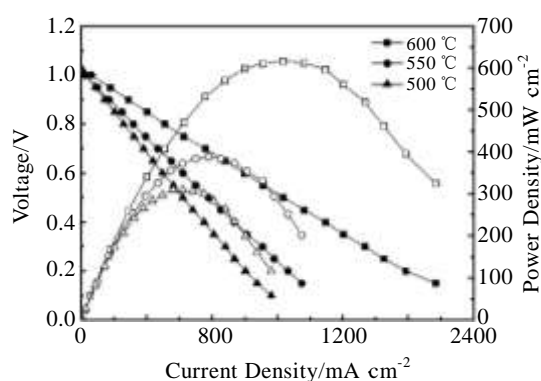


图9 以 LSGM(A)-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的燃料电池性能

Fig.9 Output performance of single fuel cell with LSGM(A)-20%(Li/Na)₂CO₃ as the electrolyte

550 和 600 °C 分别达到 1.03、1.02 和 1.01 V。如此高的 OCV 说明复合电解质中基本不存在电子电导, 也说明在燃料电池的操作条件下, 电解质足够致密。600 和 500 °C 时最高输出功率密度分别达到 617 和 311 mW cm⁻²。

3 结 论

1) 不同的制备方法并不会影响最终制得的 LSGM-碳酸盐复合电解质的晶形, 但是对复合电解质的形貌有一定的影响。

2) 在复合电解质中, 碳酸盐含量越低, 碳酸盐挥

发和分解所造成的质量损失越严重。

3) 碳酸盐的加入明显提高复合电解质的电导率, 并且能很好地提高低温(400~600 °C) 电池的输出性能。

参考文献 Reference

- [1] Minh N Q. *Ceramic Fuel Cells*[J], 1993, 76(3): 563
- [2] Gao Z, Mao Z, Wang C. *Energy Research*[J], 2009, 33: 1138
- [3] Zhu B. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 114: 1
- [4] Zhu B, Liu X R, Sun J C. *Key Engineering Materials*[J], 2007, 336: 490
- [5] Zhu B, Liu X R. *Materials Science Letters*[J], 2001, 20: 591
- [6] Ishihara T, Honda M, Shibayama T *et al. Journal of Electrochemical Society*[J], 1998, 145: 3177
- [7] Zhang C S, Chen X Y, Zhang L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 608: 272
- [8] Chang Y C, Lee M C, Kao W X *et al. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2011, 42(5): 775
- [9] Xie Fucheng, Wang Cheng, Mao Zongqiang. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2013, 38(25): 11 085
- [10] Zhu B, Yang X T, Xu J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 118: 47
- [11] Huang J, Mao Z, Liu Z *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 2601
- [12] Benamira M, Ringuedé A, Albin V *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196: 5546

Preparation and Properties of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ Composite Electrolytes for LT-SOFC

Wang Cheng¹, Wu Guochun^{1,2}, Xie Fucheng¹, Wang Xiaomin², Wang Jianlong¹

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} (LSGM) powders were synthesized by solid state reaction (SSR), glycine-nitrate process (GNP) and acrylamide polymerization (AP), separately. Novel composite electrolytes were obtained by mixing LSGM powders with binary carbonates. The effect of preparation method of LSGM powders and contents of binary carbonate on the performance of the composite electrolytes was investigated. The results show that the conductivity behavior of LSGM-carbonate composite electrolytes has a transition temperature. The conductivities of the composites are much higher than that of pure LSGM, reaching 0.122 S cm⁻¹ at 600 °C and 0.08 S cm⁻¹ at 450 °C. The maximum power densities reach 617 mW cm⁻² at 600 °C and 311 mW cm⁻² at 500 °C for SOFC with LSGM-carbonate composite electrolytes. The output performance and OCV are influenced by LSGM morphology, size and carbonate content. The composite electrolyte with 20 wt % carbonate shows the best performance.

Key words: LT-SOFC; La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes; structural characterization; electrochemical properties

Corresponding author: Wang Cheng, Ph. D., Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62797595, E-mail: wangcheng@tsinghua.edu.cn