

燃料电池用 LSGM-碳酸盐复合电解质的稳定性

谢富丞¹, 王 诚¹, 刘同乐^{1,2}, 付志强², 王建龙¹, 毛宗强¹

(1. 清华大学, 北京 100084)

(2. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要:通过聚丙烯酰胺溶胶-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, 制备了新型 LSGM-碳酸盐复合电解质, 从老化、循环和电池输出三方面考察了 LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合电解质的稳定性。结果表明, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}/650\text{ h}$ 的测试中, 复合电解质的电导率长期稳定在 $0.07\sim 0.09\text{ S cm}^{-1}$; 在室温 $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 循环中碳酸盐基本没有损失, 电导率也较稳定; 以 LSGM-20% $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 为复合电解质的单电池在 0.79 A cm^{-2} 恒流放电, 960 min 内平均功率密度为 285 mW cm^{-2} 。

关键词: 低温固体氧化物燃料电池; 复合电解质; 稳定性; LSGM

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1699-05

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是通过电化学反应将燃料中的化学能直接转化为电能, 具有高能量利用率、高功率密度等特点, 但是传统的 SOFC 仍然面对高温密封和材料老化的问题^[1]。如果降低 SOFC 的操作温度, 将有更多的材料可供选择, 因此工作温度在 $300\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的中低温燃料电池成为了一个研究热点。

近几年, 以掺杂 CeO_2 (DCO) 为主相, 结合其他相(主要是碳酸盐相)形成的新型双相复合电解质得到广泛的研究。这种复合电解质同时具有氧离子和质子导电性, 在中低温范围内的离子电导率为 $0.01\sim 1\text{ S cm}^{-1}$ ^[2], 以 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 为电解质所制备的电池, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的功率密度高达 1085 mW cm^{-2} ^[3]。导电性能的增强可能与 DCO 相和碳酸盐相之间形成的“离子高速通道”有关^[4], 但是还未提出更为严谨的传导机制。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 在高温氧化和还原气氛下都具有很好的化学稳定性, 在很宽的氧分压范围内 ($10^{-23}\sim 10^{-1}\text{ MPa}$) 都是以氧离子电导为主, 但随着温度降低, 下降很快, 限制其作为低温 SOFC 电解质材料的应用。在本课题组之前的工作中, 制备了具有高电导率的 LSGM-碳酸盐复合电解质, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电导率分别为 0.122 S cm^{-1} 和 0.08 S cm^{-1} ^[5], 这明显优于纯 LSGM 电解质在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下的

电导率 0.024 S cm^{-1} 。本研究将考察 LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合电解质的老化、循环及单电池的性能。

1 实 验

采用聚丙烯酰胺溶胶-凝胶法^[6]制备 LSGM。按照化学计量比混合标定好的硝酸盐溶液, 按与金属摩尔比为 1:1 的比例称取 EDTA (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 配制 EDTA 铵溶液, 加到硝酸盐混合溶液里, 磁力搅拌使之充分络合。再按摩尔浓度分别为 1.0 mol/L 和 0.05 mol/L 依次加入聚丙烯酰胺(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)。待完全溶解后, 升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 加入几滴 AIBN (国药集团化学试剂有限公司, 化学纯) 的丙酮溶液, 即形成凝胶。凝胶 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜, 干凝胶在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧 4 h , 得到 LSGM 粉体。将所得 LSGM 粉体与质量分数 20% 二元碳酸盐 ($52\text{ mol}\%\text{Li}_2\text{CO}_3; 48\text{ mol}\%\text{Na}_2\text{CO}_3$) 混合, 充分研磨后将混合物在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 40 min , 直接取出, 冷却后再次研磨。

LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合粉体的物相采用德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪分析, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描范围 $5\text{ }^\circ\sim 80\text{ }^\circ$; 试样的形貌采用型号为 JSM-6301F (日本电子公司) 的 SEM 分析。用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC1/1600LF 综合热

收稿日期: 2016-05-19

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: 谢富丞, 男, 1986 年生, 博士, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, 电话: 010-62797595, E-mail: xfc05@tsinghua.edu.cn

分析仪进行热分析,测试温度范围为室温~700 °C,升降温速率为10 K min⁻¹,测试气氛为氧气。

电解质粉体经单轴干压成型,压力300 MPa,得到直径13 mm、厚度约为1 mm的素坯,600 °C下煅烧1 h,样片两侧涂上银浆,600 °C下处理30 min。采用德国Zahner公司生产的No.IM6eX阻抗仪进行阻抗测试,频率范围0.1 MHz~0.1 Hz,振幅10 mV,测试温度范围400~650 °C。将通过碳酸铵共沉淀法制备的SDC粉体^[7]与质量分数25%二元碳酸盐(52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃)混合,680 °C热处理40 min得到SDC-(Li/Na)₂CO₃复合粉体;将NiO与SDC-(Li/Na)₂CO₃等质量比直接混合,充分研磨得到复合阳极粉体;将LiNiO₂粉体与SDC-(Li/Na)₂CO₃按等质量比直接混合,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依次填入不锈钢模具,采用共压法一次成型,压力300 MPa,电池素坯在600 °C热处理1 h,所得电池片的阳极、电解质、阴极厚度依次为0.6、0.2、0.1 mm,有效工作面积为0.5 cm²,电池片两侧涂上银浆作为集流体。电池在500~600 °C、0.1 MPa下运行,向阴、阳极分别通入200 mL min⁻¹的空气和50 mL min⁻¹的氢气。电池外接电路负载,通过改变负载电压记录相应电流,得到电池的*I-V*曲线。

2 结果与讨论

2.1 复合电解质老化性能分析

图1和图2分别为不同碳酸盐含量的LSGM-(Li/Na)₂CO₃复合电解质经600 °C/300 h热处理前后的XRD图谱和SEM照片。从XRD图谱可以看出,热处理前后,各复合电解质的衍射峰的位置没有明显改变,对应LSGM的钙钛矿的特征衍射峰,而未出现结晶态碳酸盐衍射峰和其它杂峰,说明热处理后,各

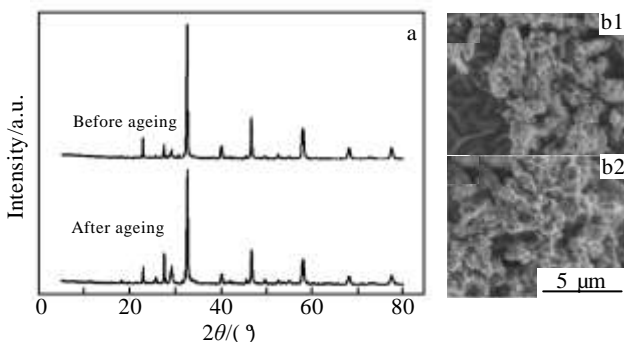


图1 LSGM-20% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) 复合电解质600 °C处理300 h前后的XRD图谱及SEM照片
Fig.1 XRD patterns (a) and SEM images (b) of LSGM-20% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) composite electrolyte

before (b1) and after (b2) ageing at 600 °C for 300 h

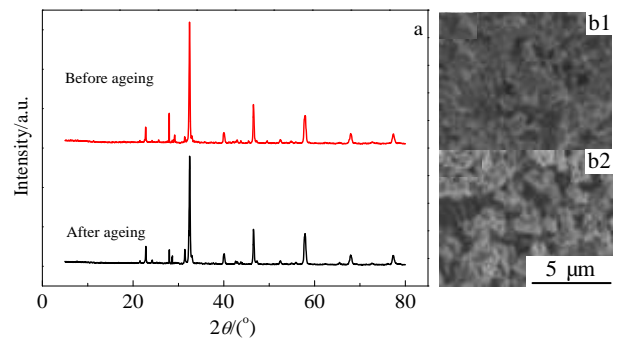


图2 LSGM-30% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) 复合电解质600 °C处理300 h前后的XRD图谱及SEM照片
Fig.2 XRD patterns (a) and SEM images (b) of LSGM-30% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) composite electrolyte before (b1) and after (b2) ageing at 600 °C for 300 h

复合电解质中的LSGM结构保持稳定,碳酸盐则以无定形态存在,两相在长时间高温环境下能稳定共存;特征衍射峰强度增强、半峰宽有所减小,说明晶粒尺寸有所增大。

从SEM照片可以看出,热处理后各复合电解质颗粒大小稍有增加,这与XRD结果相同;颗粒的形貌基本一致,均无明显团聚现象。这是因为无定形的碳酸盐覆盖在LSGM表面,能有效地降低表面能、阻止颗粒间的扩散,从而抑制颗粒的长大^[8]。

图3为LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃复合电解质长期电导率测试中不同时间的交流阻抗图谱。可以看出,复合电解质长期电导率测试过程中,欧姆阻抗随测试时间的增加而略有增大,100 h时为1.21 Ω,到500 h时为1.5 Ω。这主要是因为随测试时间的增加,颗粒逐渐团聚,使两相界面减少,同时,复合电解质中碳酸盐部分会分解,最终导致电导率下降。电极极化阻抗则随着测试的进行大大增加,说明银电极或电极/电解质界面在测试过程中微结构发生改变。在电导率的长期测试过程中也观察到银电极容易剥落,且导电银丝易断裂,因此要进行更长时间的电导率测试,需要采用更加稳定的电极材料。

图4和图5分别为不同碳酸盐含量的LSGM-(Li/Na)₂CO₃ (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃)复合电解质在空气中600 °C下,电导率随时间的变化及测试前后电解质的断面形貌。如图4所示,最初电导率为0.08 S cm⁻¹,随后由于熔融碳酸盐中的LSGM烧结合成相^[9],电导率提高至0.09 S cm⁻¹,之后基本稳定在0.07~0.09 S cm⁻¹。这说明复合电解质的电导率能在较

长时间内保持稳定。从SEM照片可以看出, 测试前后,

2 次循环中由于已排除了干扰因素的影响, 两复合电

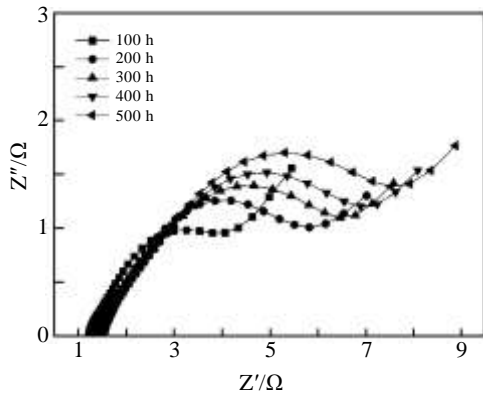


图3 LSGM-20% (52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3) 复合电解质长期电导率测试中不同时间的交流阻抗图谱

Fig.3 Impedance spectra of LSGM-20% (52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3) composite electrolyte with different time

电解质样片的截面无明显团聚现象, 但是欧姆阻抗却由 100 h 的 1.21Ω 增加到 500 h 时的 1.5Ω , 这可能是因为银电极与电解质界面的微观结构在测试期间产生变化导致。在长时间测试中也观察到银电极脱落现象。

如图 5 所示, LSGM-30% (Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质的电导率稳定性则相对要差一些。初始电导率约为 0.12 S cm^{-1} , 与碳酸盐含量为 20% 的复合电解质不同, 在前期并无电导率上升阶段。此后, 电导率逐渐降低, 750 h 时下降到 0.06 S cm^{-1} , 电导率损失近一半。说明碳酸盐含量对复合电解质电导率的长期稳定性存在影响。复合电解质的欧姆阻抗也随着测试的进行从 100 h 的 0.67Ω 增加到 600 h 的 1.2Ω , 增长速度明显较 20% 碳酸盐含量的复合电解质快。从断面 SEM 照片也可以看到, 在测试前后复合电解质形貌发生变化, 一方面是由于碳酸盐的挥发, 另一方面可能是由于 LSGM 与碳酸盐之间的离子交换加剧, 最终使得电导率稳定性受到影响。

2.2 复合电解质的循环性能分析

图 6 和图 7 分别为不同碳酸盐含量的 LSGM- (Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质连续 2 次热循环的 TG-DTA 曲线。每一次循环包括一个升温过程和一个降温过程。从 TG 曲线上可以看到, 对于每一次循环而言, 质量损失均不超过 3%, 充分说明了复合电解质中碳酸盐的良好稳定性。第 1 次循环中, 碳酸盐含量为 20% 和 30% 的复合电解质质量损失分别为 2.88% 和 1.31%, 主要是在低温范围损失的吸附水和其它气体。而在升温过程当中, 由于测试中使用的气氛为 O_2 , 排除了水和其它气体的干扰, 因此在低温范围没有质量获得。第

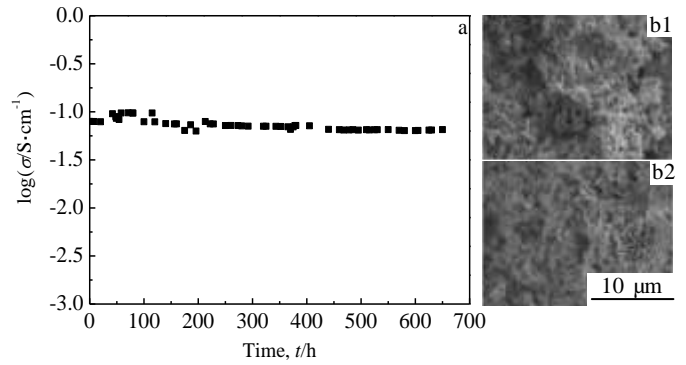


图4 LSGM-20% (52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3)复合电解质在空气中600℃下电导性能与时间的关系及测试前后样片截面的SEM照片

Fig.4 Durability test of the conductivity (a) of the LSGM-20% (52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3) composite at 600 °C in air and SEM images: (b1) before test and (b2) after test

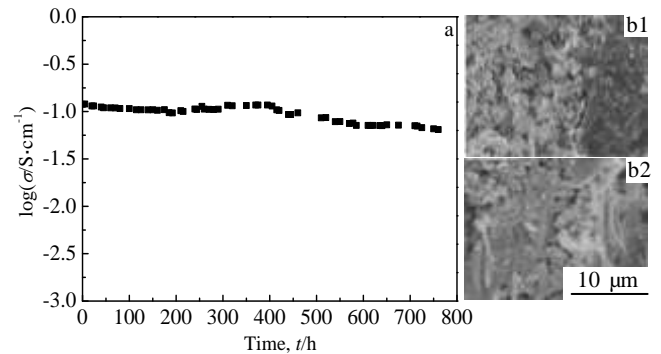


图5 LSGM-30% (52 mol% Li_2CO_3 :48mol% Na_2CO_3) 复合电解质在空气中600℃下电导性能与时间的关系及测试前后样片截面的SEM照片

Fig.5 Durability test of the conductivity (a) of the LSGM-30% (52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3) composite at 600 °C in air and SEM images: (b1) before test and (b2) after test

电解质在测试过程中质量损失很少, 仅为 0.78% 和 0.36%, 复合电解质中较低的碳酸盐含量会导致更多的失重。而在 600 °C 以下, 两复合电解质完全没有质量的变化, 更加充分地证明了碳酸盐在低温 SOFC 工作过程中的稳定性。在 DTA 曲线中, 复合电解质在升温过程中 490 °C 左右出现的尖锐吸热峰对应碳酸盐的共熔温度, 而在第 2 次循环中向低温偏移, 这与碳酸盐经过第 1 次循环后有所损失有关; 另外也与热循环后碳酸盐在电解质中分布更为均匀, 使得两相复合的

界面效应更加明显有关。在第 1 次循环中 320 °C 左右有 1 个很弱的吸热峰，这是由于干扰因素引起的，在第 2 次循环中消失。

图 8 和图 9 分别为对不同碳酸盐含量的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率进行循环测试的 Arrhenius 曲线。循环温度为室温至 700 °C 5 个循环过程，测试周期约为 5 d。测试前后，复合电解质的电导率均保持稳定，Arrhenius 曲线高度吻合，升/降温过程没有明显区别，充分说明了复合电解质电导率的循环稳定性。各次测试中电导率跃迁温度都在 440 °C 左右出现，与前面结果吻合。在此温度之上，由于碳酸盐处于熔融态，存在“超离子导电相变”现象^[10]，使得复合电解质的电导率远高于单相电解质。

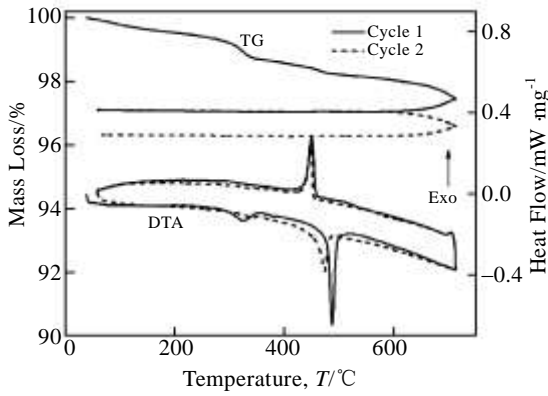


图6 LSGM-20% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) 复合电解质2次热循环的TG-DTA曲线
 Fig.6 Two successive TG-DTA curves of the LSGM-20% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) composite electrolyte

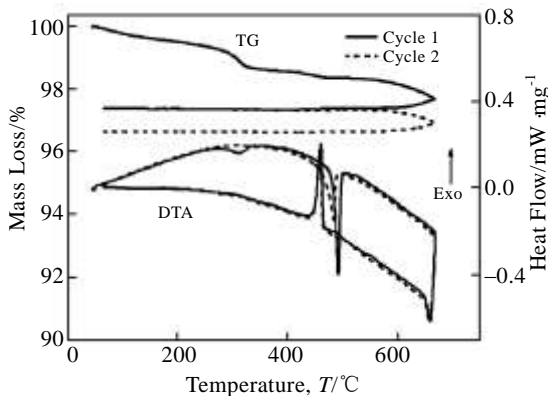


图7 LSGM-30% (52 mol% Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) 复合电解质2次热循环的TG-DTA曲线
 Fig.7 Two successive TG-DTA curves of the LSGM-30% (52 mol% Li₂CO₃: 48 mol% Na₂CO₃) composite electrolyte

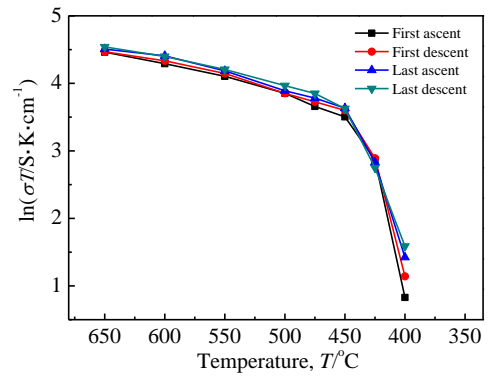


图8 LSGM-20% (52 mol%Li₂CO₃:48 mol%Na₂CO₃)复合电解质电导率循环测试的Arrhenius曲线

Fig.8 Arrhenius plots of ln(σT) vs T for the LSGM-20%(52 mol%Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃) composite in air

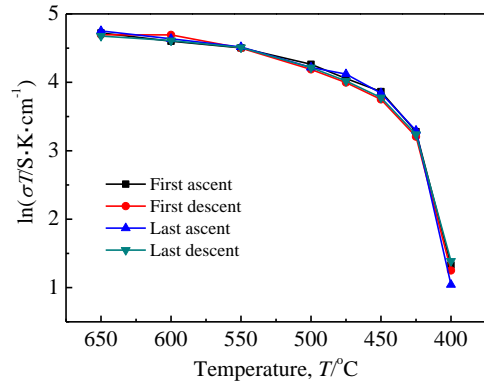


图9 LSGM-30% (52 mol%Li₂CO₃:48 mol%Na₂CO₃)复合电解质电导率循环测试的Arrhenius曲线

Fig.9 Arrhenius plots of ln(σT) vs T for the LSGM-30%(52 mol%Li₂CO₃:48 mol% Na₂CO₃)composite in air

2.3 复合电解质单电池的稳定性分析

以 LSGM-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的 SOFC 在 600 °C 时，开路电压为 1.01 V，最大功率为 617 mW cm⁻²。以 0.79 A 恒流放电，放电性能如图 10 所示，开始放电的瞬间电压为 0.71 V，功率密度为 421 mW cm⁻²。放电初期，并无因电极的活化以及电极/电解质界面的优化而引起的性能提升^[11]，反而出现降低，这主要与电极的极化有关。复合电极中的碳酸盐在 600 °C 时呈液态，反应气和生成气体在液封的作用下，传输受阻，造成浓差极化；在经过 60 min 的 300 mW cm⁻² 的稳定输出后，电池性能逐渐衰减，在 960 min 时的电压为 0.40 V，功率密度为 238 mW cm⁻²。整

个放电过程, 电池的平均输出功率为 285 mW cm^{-2} 。

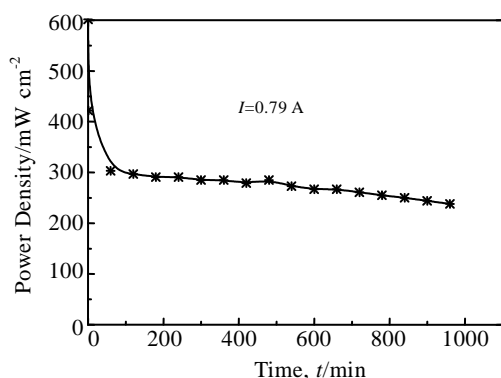


图10 以LSGM-20%(52 mol% Li_2CO_3 :48 mol% Na_2CO_3)为电解质的燃料电池放电性能

Fig.10 Discharge performance of the single cell based on LSGM-20% (52 mol% Li_2CO_3 : 48 mol% Na_2CO_3) composite electrolyte

在复合电解质单电池长期放电测试中, 性能的衰减可能受以下几方面的影响: 单电池的工艺和较低的烧结温度难以使电解质层致密; 工作温度下, 熔融态碳酸盐填充在电极的空隙中, 导致三相界面的减小。阴极材料 LiNiO_2 会缓慢地溶解于熔融的碳酸盐中, 在阴极与电解质界面形成富 NiCO_3 层, 进而导致电池性能衰减^[12]。

3 结 论

1) LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合电解质经 $600 \text{ }^\circ\text{C}/300 \text{ h}$ 热处理后, 不同碳酸盐含量的复合电解质由于碳酸盐“扩散势垒效应”的存在, 物相结构和形貌基本保持稳定。

2) LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合电解质具有良好的循环热性能, 其电导率在 $600 \text{ }^\circ\text{C}/650 \text{ h}$ 的测试中, 长期稳定

在 $0.07\sim 0.09 \text{ S cm}^{-1}$, 室温 $\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 循环碳酸盐基本没有损失, 且随其含量升高而减少, 适合低温 SOFC 操作。

3) 以 LSGM-20% $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 为复合电解质的燃料电池在 0.79 A 恒流放电, 960 min 内平均功率密度为 285 mW cm^{-2} 。

参考文献 References

- [1] Hu Zhi(胡 智), Huang Xiaowei(黄晓巍), Chen Yanghui(陈杨辉) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2013, 29: 2585
- [2] Zhu B. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 114: 1
- [3] Huang J, Yang L, Gao R *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2006, 8: 785
- [4] Zhu B, Li S, Mellander B. *Electrochemistry Communications* [J], 2008, 10: 302
- [5] Huang J B, Xie F C, Wang C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 877
- [6] Tarancon A, Dezanneau G. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 118: 256
- [7] Ding D, Liu B, Zhu Z *et al. Solid State Ionics*[J], 2008, 179: 896
- [8] Vollath D, Szabo D V, Haußelt J. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1997, 17: 1317
- [9] Li X, Xiao G, Huang K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158: 225
- [10] Schober T. *Electrochem Soild-State Lett*[J], 2005, 8(4): 199
- [11] Ma Y, Wang X, Raza R *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35: 2580
- [12] Freni S, Barone F, Puglisi M. *International Journal of Energy Research*[J], 1998, 22: 17

Thermal Stability of LSGM-Carbonates Composite Electrolytes for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Xie Fucheng¹, Wang Cheng¹, Liu Tongle^{1,2}, Fu Zhiqiang², Wang Jianlong¹, Mao Zongqiang¹

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The novel composite electrolytes were obtained by mixing LSGM ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$) powders which were synthesized by acrylamide polymerization with binary carbonates. Ageing, cycling and longtime fuel cell performance tests were used to evaluate the stability of LSGM- $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite materials. The result shows that the sample has a relatively stable conductivity of $0.07\sim 0.09 \text{ S cm}^{-1}$ during 650 h measurement at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in air. The composites keep stable weight during thermal cycling below $700 \text{ }^\circ\text{C}$, and demonstrate a good stability after 5 thermal cycles. The cell based on LSGM-20% $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite electrolyte delivers an average output of 285 mW cm^{-2} in 960 min operation corresponding to the constant current density 0.79 A cm^{-2} .

Key words: LT-SOFC; composite electrolytes; stability; $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.854}$

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