

LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的制备及导电性能

徐 舜^{1,3}, 林旭平^{1,2}, 艾德生², 彭志坚³, 葛 奔⁴

(1. 清华大学 先进核能技术协同创新中心, 北京 100084)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

(4. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 用 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) 与 Li₂CO₃/Na₂CO₃ (48/52 at%) 混合盐复合制备了新型的复合电解质材料, 并对其制备工艺以及导电特性进行了研究。采用以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为造孔剂制备多孔 LSGM 陶瓷基体, 再以与熔融碳酸盐浸润的方式制备致密的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质。分别采用排水法与压汞法对多孔 LSGM 基体的孔隙率进行测量。利用 XRD 对 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的物相进行分析。利用 SEM 对 LSGM 基体及复合电解质的形貌进行分析。采用交流阻抗法对复合电解质的电导率进行测试, 结果显示, LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率随 PMMA 加入量的增加而增大, 当 PMMA 加入量为 40%(质量分数, 下同)时, 电导率在 600 °C 达到 0.09 S/cm。电导率的阿累尼乌斯曲线在 480 °C 附近有一个明显的转折点, 主要由于碳酸盐融化后电解质的导电机制发生变化而引起。

关键词: SOFC; LSGM; 熔融碳酸盐; 复合电解质

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-169-05

燃料电池 (fuel cell, FC) 是一种清洁、高效的电化学反应能量转换装置, 在环境保护和能源利用上发挥着独特的优势。固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种全固态的燃料电池, 因结构稳定、燃料选择灵活、能量转化效率高的特点, 被认为是未来大型固定电站中最有应用前景的能量转换系统^[1-4]。但是, 现阶段的 SOFC 系统普遍存在因工作温度过高 (800 °C 以上) 而引发的各种问题, 导致它的商业化推广受到较大的阻碍。因此, 实现 SOFC 在低温 (400~600 °C) 的应用一直以来都是该领域的研究热点。

电解质属于 SOFC 的核心部件, 提高电解质的离子电导率是降低 SOFC 工作温度的有效手段。掺杂氧化铈 (doped ceria, DCO) 是低温 SOFC 中应用比较成功的一类电解质材料。比如 Sm 掺杂 CeO₂ (SDC), 在 600 °C 时电导率就能达到 0.015 S/cm^[5]。Sun 等^[6]以 SDC 作为电解质, Ni-SDC 和 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃-SDC 分别作为阳极和阴极, 电池功率密度在 600 °C 达到 608 mW/cm²。而 DCO 与碳酸盐复合后的电解质则具备更高的电导率, 在 600 °C 时就有可能达到 1 S/cm。Muhammed Ali 等^[7]制备的 SDC-碳酸盐复合电解质电导率在 550 °C 达到 0.077 S/cm。而 Zhang 等^[8]制备的

Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{1.9}-碳酸盐复合电解质在 550 °C 更是达到 0.26 S/cm, 并且运行 135 h 后, 仍有 0.21 S/cm。这类电解质的电导率通常在运行温度达到碳酸盐熔点之前发生突变, 成为快离子导体。Patakangas 等^[9]推测, 连续的熔融碳酸盐相起着氧离子传导作用, 使得碳酸盐复合电解质的电导率得到提高。也有学者认为, 熔融碳酸盐相与基体之间的界面为氧离子传输提供了快速通道, 从而大幅提高了电解质的离子电导率^[10]。

目前, 碳酸盐复合电解质的基体主要是 DCO, 但是由于 Ce⁴⁺ 在低氧分压气氛下容易被还原为 Ce³⁺, 出现电子电导, 导致电池开路电压下降, 功率损耗加大。而 La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} (LSGM) 在低温段具有比 DCO 还高的离子电导率, 并且在很大的氧分压范围内 (10⁵~10⁻¹⁵ Pa) 为纯离子导体, 相比 DCO 在抗还原性上具备更大的优势。但是, 由于 LSGM 在低温下很难与碳酸盐共烧结成致密的坯体, 从而限制了 LSGM-碳酸盐复合电解质的应用。本实验拟采取先制备多孔 LSGM 基体, 再将其与熔融碳酸盐浸润的方式制备致密的 LSGM-碳酸盐复合电解质, 并对其导电性能进行研究。

1 实 验

收稿日期: 2017-07-17

基金项目: 国家科技重大专项(2010ZX06901-020); 国家自然科学基金 (51502153, 51272127); 清华大学自主科研基金 (2013Z02-3)

作者简介: 徐 舜, 男, 1990 年生, 硕士生, 中国地质大学(北京), 北京 100083, 电话: 010-89796103, E-mail: xushun2013@163.com

采用固相法合成 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 粉体, 其原料为 La_2O_3 、 SrCO_3 、 Ga_2O_3 和 MgCO_3 (均为市售分析纯粉体)。按化学计量比称取原料, 以无水乙醇为介质球磨 24 h, 将所得混合物烘干, 置于高温炉, 在空气气氛中 1300 °C 煅烧 10 h, 得到 LSGM 粗粉。将上述粉体在玛瑙研钵中研细, 再以无水乙醇为介质球磨 24 h, 烘干、过孔径 74 μm 筛 (200 目), 得到 LSGM 细粉。

用分析天平称取一定比例的 LSGM 细粉与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 微球, 在无水乙醇介质中球磨 2 h, 再烘干, 得到混合粉体。其中 PMMA 的质量分数 (外加) 分别为 10%、20%、30% 和 40%。利用压片机将混合粉体压制成圆片, 置于高温炉中, 在空气气氛下缓慢升温至 550 °C, 保温 0.5 h, 烧除 PMMA, 再升温至 1350 °C, 保温 5 h, 冷却后得到多孔的 LSGM 基体。将多孔 LSGM 基体置于装有 48at% Li_2CO_3 -52at% Na_2CO_3 的坩埚中, 在 600 °C 浸泡 2 h, 再直接从熔体中取出, 置于空气中冷却至室温, 得到 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质。将复合电解质圆片加工为统一尺寸 ($\Phi 12\text{ mm} \times 1\text{ mm}$), 用于电化学性能测试。

利用 D8-advance X 射线衍射仪对样品进行物相分析, 设定扫描范围 15°~80°, 步长 0.02°, 扫描速度为 5°/min。利用 POREMASTER GT60 压汞仪对多孔 LSGM 基体的孔隙率进行分析。利用 Hitachi S4500 场发射扫描电镜对多孔 LSGM 基体以及 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质片的断面形貌进行观察分析。利用电化学工作站 (Solartron 1287+1260) 测量复合电解质的电导率, 并用 Zview 软件做数据分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LSGM 电解质及不同 PMMA 含量所制备的 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质的 XRD 图谱。从图中可以看到, LSGM 电解质呈单一相。并且在 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质的 XRD 图谱中也未观察到 Li_2CO_3 相、 Na_2CO_3 相或者其它杂相。说明 LSGM 与 (Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 之间没有发生明显的化学反应, 可以稳定共存。同时, 由于 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质在制备时冷却速度过快, 使得碳酸盐相来不及结晶, 在室温下呈现玻璃态, 因此无法在 XRD 图谱中观察到碳酸盐的衍射峰。

2.2 形貌分析

图 2 是不同 PMMA 含量的多孔 LSGM 基体的 SEM 照片。从图中可以看到, 孔隙在 LSGM 基体中均匀分布, 且孔隙数量随 PMMA 含量的增加而增大。同

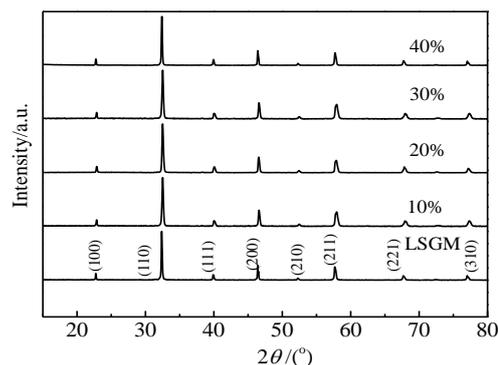


图 1 LSGM 电解质及不同 PMMA 含量所制备的 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSGM and LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ composite prepared by different amounts of PMMA

时, 可以发现当 PMMA 含量为 10% 时, 大部分孔隙处于独立状态, 孔隙之间没有相互连通。显然, 这会阻碍熔融碳酸盐的渗入。当 PMMA 含量达到 20% 以后, 孔隙的连通程度有极大的提高, 熔融碳酸盐的渗入也会比较顺利。图 3 是分别采用排水法和压汞法测量的多孔 LSGM 基体的孔隙率与 PMMA 含量的关系。从图中可以发现, 随着 PMMA 含量的增加, 基体孔隙率在一开始增加较快, 之后趋于平缓。并且排水法测量得到的基体孔隙率值均要高于压汞法。这是由于, 基于压汞法对孔隙率的测量原理, 测量结果只能表征开孔, 无法对独立的闭孔或尺寸极小的微孔进行表征。而排水法的测量值则是基体中开孔和闭孔的总和。所以, PMMA 含量为 10% 的 LSGM 基体, 其排水法测量结果孔隙率为 17.6%, 而压汞法测量结果仅为 1.9%。另一方面, 由于熔融碳酸盐只能通过基体中的连通孔从外部渗入至整个基体。所以, 压汞法的孔隙测量结果更能够反映孔隙与碳酸盐浸润量之间的关系。

图 4 是 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质 SEM 背散射像。图中, 白色区域为 LSGM 相, 暗色区域为碳酸盐相, 深黑色区域为未被碳酸盐填充的孔隙。从图 4a 可以观察到, PMMA 含量为 10% 的电解质中的大部分孔洞都呈现深黑色, 说明碳酸盐只渗入了少部分的孔洞, 这一结果与前面的分析一致。随着 PMMA 含量增加, 基体开孔的数量、比例都在增加, 因此, 碳酸盐对孔隙的填充率也增加。从图 4c、4d 可以发现, 碳酸盐几乎填充了所有孔隙。

2.3 电导率分析

图 5 是空气中 LSGM 及 LSGM-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合电解质的电导率与温度的关系曲线。从图中可见, 在

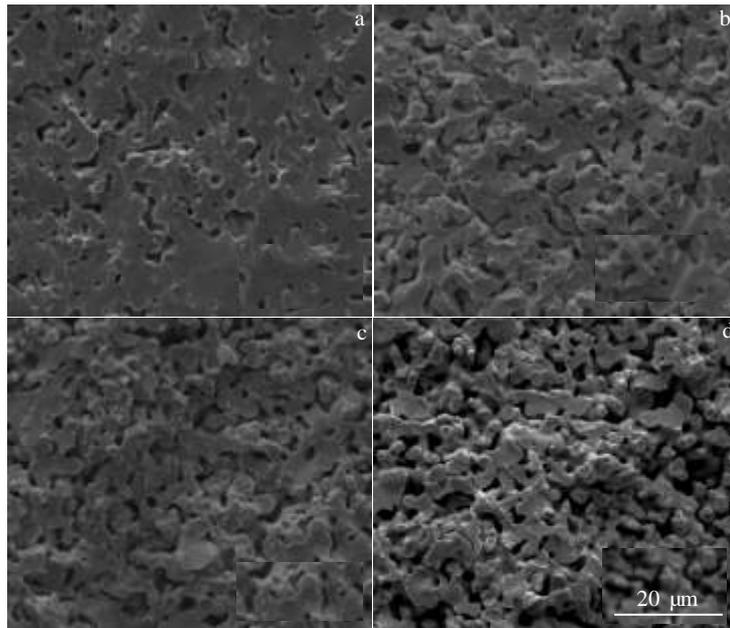


图 2 不同 PMMA 含量所制备的多孔 LSGM 基体的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of macro-porous LSGM matrixes prepared by different amounts of PMMA: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

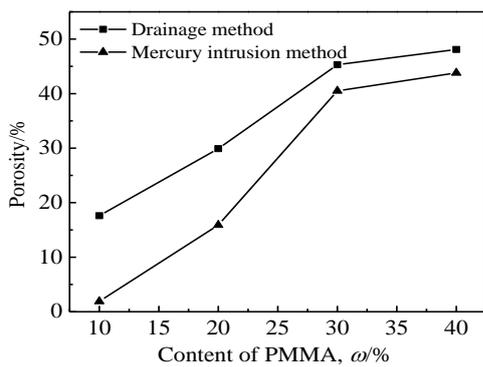


图 3 排水法和压汞法测量的多孔 LSGM 基体的孔隙率与 PMMA 含量的关系

Fig.3 Relationship between the porosity of macro-porous LSGM matrixes and the amount of PMMA tested by drainage method and mercury intrusion method

450~600 °C 范围内, 电导率随温度的升高而增大。在测试样品中, LSGM 的电导率最低, LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率随 PMMA 含量的增加而增大。当 PMMA 含量为 40% 时, LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 的电导率在 600 °C 达到 0.09 S/cm。

图 6 所示为 LSGM 及 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 的电导率的阿累尼乌斯曲线。由图中可见, PMMA 含量为 20%~40% 的复合电解质的阿累尼乌斯曲线在 480 °C 左右有一个明显的拐点, 说明其导电机制在此温度发生变化。这是由于实验中的混合碳酸盐的低共熔点为 488 °C, 在此温度之前的碳酸盐处于半熔融状态, 随着融化程度增大, 碳酸盐的活性增强, 氧离子传输能力迅速增强, 因此离子电导率也快速提高。当温度超过低共熔点后, 碳酸盐处于完全熔融状态, 离子电导率增速减缓^[11]。类似的现象也在 DCO 碳酸盐复合电

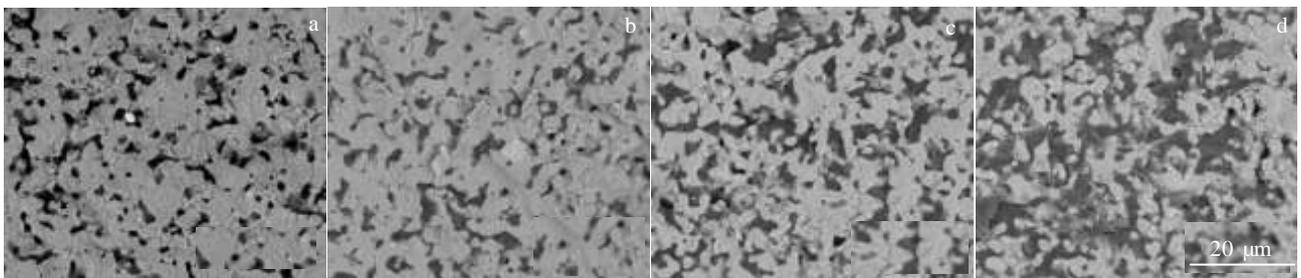


图 4 不同 PMMA 含量所制备的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 BS-SEM 像

Fig.4 BS-SEM images of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolyte prepared by different amounts of PMMA: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 40%

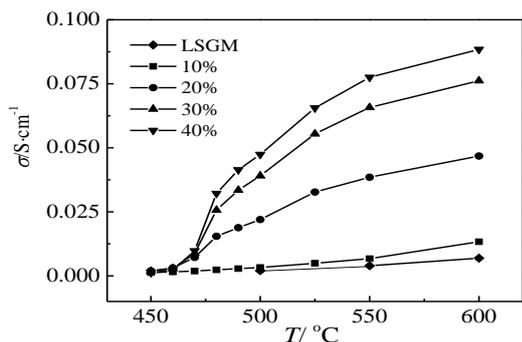


图 5 空气中 LSGM 电解质及不同 PMMA 含量制备的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率与温度关系

Fig.5 Relationship between temperature and conductivity of LSGM and LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite prepared by different amounts of PMMA in air

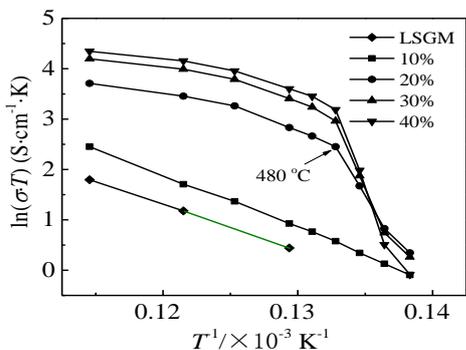


图 6 LSGM 电解质及不同 PMMA 含量制备的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的阿累尼乌斯曲线[ln(σ·T) vs T⁻¹]

Fig.6 Arrhenius plots [ln(σ·T) vs T⁻¹] of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ composite prepared by different amounts of PMMA

解质中出现^[9,11]。对于 PMMA 含量为 10% 的复合电解质而言，由于只有很少一部分的开孔填满碳酸盐，因此，其氧离子传输还是以 LSGM 基体为主导，所以阿累尼乌斯曲线的斜率并没有发生明显的突变。尽管如

此，少量碳酸盐的渗入也使得其离子电导率相比 LSGM 有较大提高。

3 结 论

1) 利用 PMMA 造孔剂可以在 LSGM 基体中引入大量贯通孔，与熔融碳酸盐浸润后可以制备致密的 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质。

2) LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率随 PMMA 含量的增加而增大。当 PMMA 含量为 40% 时，电解质的电导率在 600 °C 达到 0.09 S/cm。

3) 当温度达到 480 °C 时，碳酸盐从半熔融状态向完全熔融状态转变，致使 LSGM-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的导电机制发生变化。

参考文献 References

[1] Singhal S C. *Solid State Ionics*[J], 2002, 152: 405
 [2] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334(6058): 935
 [3] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177
 [4] Liu M, Lynch M E, Blinn K *et al. Materials Today*[J], 2011, 14(11): 534
 [5] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. *Solid State Ionics*[J], 1989, 36(1): 71
 [6] Sun H, Chen Y, Yan R *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(25): 10 907
 [7] Ali S A M, Rosli R E, Muchtar A *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 1323
 [8] Zhang L, Lan R, Petit C T G *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(13): 6934
 [9] Patakangas J, Ma Y, Jing Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 263: 315
 [10] Wu J, Zhu B, Mi Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 201: 164
 [11] Bodán A, Di J, Lagergren C *et al. Journal of Power Sources* [J], 2007, 172(2): 520

Preparation and Conductivity of LSGM-(Li/Na)₂CO₃ Composite Electrolyte

Xu Shun^{1,3}, Lin Xuping^{1,2}, Ai Desheng², Peng Zhijian³, Ge Ben⁴

(1. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

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

(4. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Composite electrolyte made of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) and a mixture of Li₂CO₃/Na₂CO₃ (48/52 at.%) was investigated with respect to their structure, morphology and ionic conductivity. Several proportions of polymethyl methacrylate (PMMA) was introduced during preparation of macro-porous LSGM matrices to create interconnected pore structures with different porosity factors that were found conducive for carbonate infiltration and integration with the membrane materials. Both mercury intrusion method and drainage method were used to investigate the porosity factor of LSGM matrixes. The structure and morphology of composite electrolyte were studied by SEM. The ac impedance method was used to test the ionic conductivity. Results show that the conductivity of the composite electrolytes increases with the increasing of proportions of PMMA after the melting point of carbonate and reaches 0.09 S/cm when the proportion of PMMA is 40 wt% at 600 °C. A watershed can be found from the Arrhenius plots [$\ln(\sigma T)$ vs T^{-1}] of composite electrolytes at about 480 °C indicating the shift of the conduction mechanism caused by the melting of carbonate.

Key words: SOFC; LSGM; melting carbonate; composite electrolyte

Corresponding author: Lin Xuping, Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796103, E-mail: xplin@mail.tsinghua.edu.cn