

燃料电池用镓酸镧基电解质的研究进展

师瑞娟 刘俊龙 崔玉民 王洪涛*

(阜阳师范学院化学与材料工程学院, 环境污染降解与监测安徽省重点实验室, 阜阳 236037)

摘 要 掺杂锶离子(Sr^{2+})、镁离子(Mg^{2+})等阳离子的镓酸镧(LaGaO_3)基电解质能广泛应用于多种电化学装置系统中。分别从结构与导电原理、制备方法、电导率及燃料电池应用 4 个方面综述了燃料电池用 LaGaO_3 基电解质的研究进展。着重阐述了高温固相法、溶胶-凝胶法、柠檬酸-硝酸盐燃烧法在制备 LaGaO_3 基电解质方面的最新研究成果, 以及 LaGaO_3 基电解质作为一种优良的中温离子导体, 在燃料电池中的应用。

关键词 LaGaO_3 , 电解质, 燃料电池, 电导率

Research progress of LaGaO_3 -based electrolyte in fuel cell

Shi Ruijuan Liu Junlong Cui Yumin Wang Hongtao

(School of Chemical and Material Engineering, Fuyang Teachers College, Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of Pollution of the Environment, Fuyang 236037)

Abstract LaGaO_3 -based electrolytes doped with divalent cations Sr^{2+} , Mg^{2+} etc. as an acceptor have been successfully developed in various electrochemical systems. The research progress of LaGaO_3 -based electrolytes including their transference mechanism, structure, preparation methods, conductivity properties and fuel cell applications were all presented. The latest achievements on the preparation method such as high-temperature solid state reaction, sol-gel and citric-nitrate autocombustion were explained in detail. Furthermore, LaGaO_3 -based electrolytes which as excellent intermediate temperature ionic conductors have been utilized in fuel cell electrochemical process was also introduced.

Key words LaGaO_3 , electrolyte, fuel cell, conductivity

固体氧化物燃料电池(SOFC)是 20 世纪 80 年代迅速发展起来的由化学燃料直接转化为电能的新型绿色能源, 具有可适应多种燃料、能量转换效率高和设计系统简洁等优点, 广泛应用于发电系统。固体电解质是 SOFC 的核心, 一般要求具有高的离子电导率($0.01\text{S}/\text{cm}$)、低的电子迁移数、与系统中其他材料的匹配性适宜和优良的机械性能等^[1-5]。

镓酸镧(LaGaO_3)基电解质因其中温范围内($400\sim 800^\circ\text{C}$)离子电导率高、化学稳定性好和结构稳定性强, 从而成为中温燃料电池中研究最深入、应用最为广泛的一类电解质材料。笔者综述了 LaGaO_3 基电解质材料的研究进展。

1 结构与导电原理

1.1 晶体结构

LaGaO_3 结构中, 锶(Sr)、镁(Mg)等低价金属

阳离子掺杂后, 形成氧空位以维持化合物的电中性。在外电场作用下, 氧空位定向迁移, 从而具有导电性。同时 Sr 、 Mg 等低价金属阳离子掺杂仅对基体结构产生相当细微的影响, 可使镓氧八面体(GaO_6)倾斜度降低, O^{2-} 迁移通道畅通, 从而具有很好的导电性能^[6-9]。尧巍华等^[9]研究了掺杂 LaGaO_3 的晶体结构, 发现镧锶镓镁($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$)和镧锶镓($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_{2.9}$)有相似的结构, 均为 LaGaO_3 菱方结构, 具有较高的对称性, 有利于获得高的离子电导率。

1.2 合成方法对结构的影响

一些科研人员研究了合成方法对单相结构形成的影响^[10-13]。张乃庆等^[10]分别研究了采用固相反应法和溶胶燃烧法制备 LaGaO_3 基电解质粉体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的晶体结构, 得出固相法制备的样品在 1250°C 条件下预烧后 LaGaO_3 相已

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51402052); 安徽省高等学校自然科学基金项目(2015KJ008); 安徽省高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2018046); 阜阳师范学院青年人才基金重点项目(rcxm201805); 阜阳市政府-阜阳师范学院横向合作科研项目(XDHX2016019)

作者简介: 师瑞娟(1979-), 女, 博士, 讲师, 主要从事物理化学和材料化学的研究。

联系人: 王洪涛(1978-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事电化学和材料化学的研究。

经形成,但有较多杂峰,1400℃煅烧 La_2O_3 相消失,1500℃煅烧 24h 杂峰全部消失。溶胶燃烧法制备的样品在 1300℃下煅烧 10h 形成 LaGaO_3 相,有少量杂峰,1400℃煅烧 10h 杂相消失。郑颖平等^[13]研究发现甘氨酸-硝酸盐燃烧法 1400℃烧结 2h 可获得单相的 LaGaO_3 ,固相反应法 1500℃烧结 6h 仍有许多杂相,表明甘氨酸-硝酸盐燃烧法有利于降低烧结温度,提高样品纯度。

1.3 价电子结构理论计算

高晓宝等^[14]从理论上系统地分析了价电子结构对掺杂 LaGaO_3 电解质离子导电性的影响。A (Ga—O)键和 B(La—O)键是骨架离子和氧离子间的最强键。键越强,则相应键的 n_A 、 n_B 越大,氧离子迁移越困难,离子电导率应越低,即二者成反比例关系。

2 制备方法

2.1 高温固相法

固相法是以氧化镁(MgO)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化锶(SrO)和氧化镧(La_2O_3)为原料,充分研磨混合后,在空气中高温煅烧并研碎压片,再次高温烧结,即得到镓酸镧基电解质粉体。众多课题组采用高温固相法合成镓酸镧基电解质^[15-18]。尧巍华等^[15]采用固相反应法,以 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、碱式碳酸镁、碳酸锶为原料合成了 SrO 和 MgO 掺杂的 LaGaO_3 电解质,将其在 1500℃烧结,得到相对密度很高的样品。汪灿等^[17]采用固相反应法,以 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、碳酸锶(SrCO_3)、 MgO 为原料,合成了 8 种不同 Sr、Mg 掺杂量的 LaGaO_3 的固体电解质材料。王世忠^[18]采用固相法,以 La_2O_3 、 SrCO_3 、 MgO 、氧化钴(CoO)、 Ga_2O_3 为原料,按照计量配合比称量并混合后用研钵研磨 0.5h,在 1000℃预烧 6h,压片并将圆片在空气中 1500℃焙烧 6h,制得镧锶镓钴($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, LSGMC, $x = 0, 0.01, 0.05, 0.07, 0.09$)电解质。

2.2 溶胶-凝胶法

与固相法相比,液相法能在分子水平上均匀分布,为科研人员广泛关注^[19-20]。邓海波等^[19]采用溶胶-凝胶法,以水合醋酸镧 [$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$]、醋酸锶 [$\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$]、水合硝酸镓 [$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、水合醋酸镁 [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]为原料,于 80℃干燥 24h 得到前驱体,900℃预处理 3h,制得 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体。汪秀萍等^[20]采用溶胶-凝胶法,以分析纯的水合硝酸

镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、硝酸锶 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]、水合硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]和高纯 Ga 为原料,分别制备了 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 和钆掺杂的氧化铈 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) (NDC) 电解质,并在 NDC 溶胶中加入 0%~15% 的 LSGM 预烧粉体制得 NDC-LSGM 复合电解质。

2.3 柠檬酸-硝酸盐燃烧法

由于固相法和溶液法在合成的电解质微观结构和性能上有差异,一些科研人员采用柠檬酸-硝酸盐燃烧法合成 LaGaO_3 基电解质,并与高温固相法进行比较^[21-22]。Wang 等^[21]由柠檬酸-硝酸盐燃烧法合成了阳极支撑的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 致密薄膜,并得到优异的燃料电池性能。尧巍华等^[22]采用低温燃烧合成工艺 (LTCS),制得目标产物 10mol SrO 和 20mol MgO 掺杂的 LaGaO_3 。

3 电导率研究

电解质材料在应用时,要求其具有长期稳定性,并且在作为燃料电池应用时,一般要求电导率 $\geq 10^{-2} \text{ S/cm}$ ^[23-26]。吴玲丽等^[24]研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 的电导率与温度和氧分压的关系,发现在 700~900℃条件下,制得的材料在中氧分压区的总电导率与氧分压无关,在高氧分压区, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 总电导率随氧分压减小而增加。王志奇等^[26]采用直流四端子法测量了镧锶镓镁铁 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2.8}$) 在 400~850℃的离子电导率,发现材料电导率随温度升高而增大,且温度高于 627℃后,电导率随温度升高而迅速增大。

4 在燃料电池领域的应用

众多科研人员从热力学、动力学和理论模型等方面提出了 LaGaO_3 基电解质在固体氧化物燃料电池中的应用^[27-30]。Hong 等^[27]引入 La 掺杂的 CeO_2 作为阻隔层,以防止镧锶镓镁 (LSGM) 与电池组件发生反应,其最大的输出功率密度在 700℃条件下约 1 W/cm^2 。Liu 等^[28]制得含活性镍阳极支撑的 LSGM 3 层结构的单电池,并应用于中温固体氧化物燃料电池。活性镍含量为 7.9% 的阳极支撑体中,极化电阻得到了明显降低,由 550℃条件下的 $0.011\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 650℃条件下的 $0.008\Omega \cdot \text{cm}^2$ (湿润氢气中)。Hwang 等^[30]采用脉冲激光沉积技术制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 膜,在 600℃条件下最大输出功率密度为 1.1 W/cm^2 。

5 结语

LaGaO₃ 基电解质是一类优良的氧离子导体,近年来被广泛用作燃料电池的电解质材料。随着对 LaGaO₃ 基固体电解质材料研究的不断深入,已取得了较大的成果。但是,LaGaO₃ 基电解质在实际应用中出现的各种问题还未找到切实可行的解决办法,因此对 LaGaO₃ 基电解质进行薄膜化,进一步提高其氧离子电导率是未来研究的热点。另外,在燃料电池应用中,以 LaGaO₃ 基电解质薄膜降低燃料电池的运行温度、延长电池的寿命,这也将是未来研究的重要方向。

参考文献

- [1] 杨学宾,戴磊,周会珠,等.新型质子导体的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(5):15-18.
- [2] Song H Z, Xia C R, Jiang Y Z, et al. Deposition of Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin films from Zr(DPM)₄ and Y(DPM)₃ by aerosol-assisted MOCVD[J]. Materials Letters, 2003, 57(24/25): 3833-3838.
- [3] 宋庆功,杜全国,郭艳蕊. LaGaO₃ 及其掺杂材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(1): 33-35.
- [4] Sun W, Zhang N Q, Mao Y H, et al. Preparation of dual-pore anode supported Sc₂O₃-stabilized-ZrO₂ electrolyte planar solid oxide fuel cell by phase-inversion and dip-coating[J]. Journal of Power Sources, 2012, 218(11): 352-356.
- [5] 周银,马桂君,刘红芹. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 13-15.
- [6] 石敏,许育东,刘宁,等. Sr, Mg 掺杂的 LaGaO₃ 的离子导电性与价电子结构判据[J]. 硅酸盐通报, 2005, 6(1): 32-36.
- [7] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(6): 3801-3807.
- [8] Feng M, Goodenough J B. A superior oxide-ion electrolyte[J]. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1994, 31(2): 663-672.
- [9] 尧巍华,唐子龙,罗绍华,等. 晶体结构对 LaGaO₃ 基固体电解质电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1): 1-4.
- [10] 张乃庆,孙克宁,吴宁宁,等. 中温固体电解质 LaGaO₃ 的制备[J]. 功能材料, 2004, 35(4): 448-449.
- [11] Wang R, Jin F, Ta L, et al. SrCo_{1-x}Mo_xO_{3-δ} perovskites as cathode materials for LaGaO₃-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2016, 288(5): 32-35.
- [12] Ma G, Zhang F, Zhu J, et al. Proton conduction in La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(9): 6006-6011.
- [13] 郑颖平,查燕,高文君,等. La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} 的甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备和表征[J]. 中国科技论文在线, 2008, 3(4): 278-282.
- [14] 高晓宝,刘宁. 氧化铝分散的 LSGM 电解质材料的相结构和力学性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2007, 30(2): 160-163.
- [15] 尧巍华,唐子龙,张中太,等. LaGaO₃ 基固体电解质相变的 Raman 光谱研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 541-544.
- [16] Ishihara T, Yan J, Shinagawa M, et al. Ni-Fe bimetallic anode as an active anode for intermediate temperature SOFC using LaGaO₃ based electrolyte film[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(4): 1645-1650.
- [17] 汪灿,刘宁,石敏,等. Sr, Mg 掺杂量对 LaGaO₃ 基电解质离子电导率的影响[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2004, 27(10): 1177-1180.
- [18] 王世忠. 高性能镓酸镧基电解质燃料电池[J]. 物理化学学报, 2004, 20(1): 43-45.
- [19] 邓海波,郭为民. Sol-gel 法合成 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} 电解质及其电池性能研究[J]. 电源技术, 2012, 136(11): 1623-1650.
- [20] 汪秀萍,周德凤,杨国程,等. Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}-La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} 固体复合电解质的结构和电性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(1): 95-101.
- [21] Wang W B, Cao X B, Gao W J, et al. Ammonia synthesis at atmospheric pressure using a reactor with thin solid electrolyte BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-α} membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 360(3): 397-403.
- [22] 尧巍华,张中太,唐子龙,等. 低温燃烧合成 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} 固体电解质粉末[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(4): 421-423.
- [23] Inoishi A, Sakai T, Ju Y W, et al. Improved cycle stability of Fe-air solid state oxide rechargeable battery using LaGaO₃-based oxide ion conductor[J]. Journal of Power Sources, 2014, 262(9): 310-315.
- [24] 吴玲丽,王世忠,梁营. La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ 与 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ 电导的对比[J]. 物理化学学报, 2006, 22(5): 574-578.
- [25] Ju Y W, Hyodo J, Inoishi A, et al. Ce(Mn, Fe)O₂ dense film deposited on LaGaO₃ electrolyte for dense anode of solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 20777-20782.
- [26] 王志奇,赵捷,包俊成,等. Sr, Mg 与 Fe 复合掺杂镓酸镧基离子导体的制备与电性能研究[J]. 陶瓷学报, 2007, 28(1): 6-10.
- [27] Hong J E, Ida S, Tatsumi I T. Decreased sintering temperature of anode-supported solid oxide fuel cells with La-doped CeO₂ and Sr- and Mg-doped LaGaO₃ films by Co addition[J]. Journal of Power Sources, 2014, 259(8): 282-288.
- [28] Liu X, Meng X, Han D, et al. Impregnated nickel anodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells based on thin electrolytes of doped LaGaO₃ [J]. Journal of Power Sources, 2013, 222(1): 92-96.
- [29] 张峰,陈成,潘博,等. La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-α} 在常压合成氨及燃料电池中的应用[J]. 苏州大学学报(自然科学版), 2007, 23(2): 85-88.
- [30] Hwang J, Lee H, Lee J H, et al. Specific considerations for obtaining appropriate La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} thin films using pulsed-laser deposition and its influence on the performance of solid-oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274(1): 41-47.

收稿日期: 2017-03-03

修稿日期: 2018-03-10