$Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$/聚苯醚复合电解质的中温电性能探索

杨森林 王洪涛* 盛良全 苗 慧

(阜阳师范学院化学与材料工程学院,安徽环境污染物降解与监测省级重点实验室,阜阳 236041)

摘 要 合成了复合电解质 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$/聚苯醚($Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$/PPO)。通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对产物进行分析,XRD 结果表明 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$ 和 PPO 复合没有发生反应生成新物质,SEM 结果表明样品致密性良好。采用电化学工作站对 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$/PPO 的中温电性能(100～350℃)进行了研究。电化学结果表明,湿润氧气气氛中 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$/PPO 在 300℃即可达到最大值 1.2×10^{-2} S/cm。其在 300℃开路条件下的电解质阻抗、极化阻抗分别为 8.69 和 0.51Ω·cm²。H_2/O_2 燃料电池性能测试表明,在 0.54V 时有最大输出功率密度 60.5mW/cm²。

关键词 焦磷酸锡,复合电解质,电导率,X 射线衍射,燃料电池

Intermediate temperature electrical property of polyphenylene/$Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$ composite electrolyte

Yang Senlin Wang Hongtao Sheng Liangquan Miao Hui

(School of Chemical and Material Engineering, Fuyang Teachers College, Anhui Provincial Key Laboratory for Degradation and Monitoring of Pollution of the Environment, Fuyang 236041)

Abstract Firstly, the new organic-inorganic composite electrolyte PPO/$Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$ was prepared. XRD showed that there were only peaks corresponding well to $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$, without any formation of other substances. SEM images showed that the electrolyte was sufficiently dense. The intermediate temperature conduction behavior was investigated by AC impedance spectroscopy in the temperature range of 100～350℃. The highest conductivity was observed to be 1.2×10^{-2} S/cm for SG15P-PPO in wet oxygen at 300℃. The ohmic resistance and interfacial polarization resistance of SG15P-PPO at 300℃ under open circuit condition was 8.69Ω·cm² and 0.51Ω·cm², correspondingly. The H_2/O_2 fuel cell generated the maximum power density of 60.5mW/cm² at 0.54V.

Key words tin pyrophosphate, composite electrolyte, conductivity, XRD, fuel cell

近 20 年来,质子导体用于高温(120～300℃)质子交换膜燃料电池(PEMFC)受到了广泛关注[1-4]。在高温下操作质子交换膜燃料电池具有众多优势:较低的活化能和更快的反应速率;更低的 Pt 负载要求,甚至使用非贵金属催化剂;提高对 CO 的耐受性,简化燃料预处理技术;高离子电导率和简单热电联产系统。传统研究质子交换膜通常集中在聚苯并咪唑(PBI)为基础的膜。因此,近些年探索在 100～400℃范围内具有高热稳定性、机械稳定性和高离子电导率的新型电解质引起越来越多的关注[5-6]。

目前,已知 100～400℃的低中温质子导电电解质材料包括杂多酸、四价金属焦磷酸盐和固体酸等物质。其中低价金属掺杂焦磷酸锡材料在 100～300℃范围显示出了高离子电导率[7-10]。较差的烧结能力再加上在较高的温度下热处理导致磷酸盐相的损失,阻碍了质子传导性,使离子电导率降低,这已成为焦磷酸锡材料被广泛用作电解质的主要障碍。

最近,采用耐高温有机聚合物、无机盐、氧化石墨烯(GO)等物质与焦磷酸锡复合逐渐成为研究热点[11-14]。Singh 等[12]合成了四价金属焦磷酸盐与无机碳酸盐复合电解质,对于 $Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$-Li_2CO_3 复合电解质在 630℃有最大离子电导率 5.5×10^{-2} S/cm。Huang 等[13]制备了 SnP_2O_7 与 GO 复合电

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51402052 和 21402029);安徽省省级研究项目(KJ2016A548、2015zy037 和 zdyj-0081);四川省重点实验室开放课题(hx2015005)

作者简介:杨森林(1961-),男,实验师,主要研究方向为应用化学。

联 系 人:王洪涛,教授,硕士研究生导师,主要研究方向为电化学和材料化学。

解质，其质子电导率在 225℃达到最大值 7.6×10^{-3} S/cm，并应用于 PEMFC。本课题组探索了 Ga^{3+} 掺杂的 SnP_2O_7-聚四氟乙烯（PTFE）的制备及性能[14]，复合电解质 PTFE/$Sn_{1-x}Ga_xP_2O_7$（$x=0.05$）在湿润氧气气氛中，225℃下的电导率达到最大值 1.9×10^{-2} S/cm。

本研究以 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$（SG15P）与聚苯醚（PPO）形成复合电解质 SG15P-PPO，通过 X 射线衍射和扫描电镜对复合电解质材料的结构和形貌进行分析，采用电化学阻抗谱（EIS）技术探索了复合电解质材料的中温电性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

首先，将 SnO_2、Ga_2O_3（99.9%）和浓磷酸（85%）在氧化铝坩埚中充分混合，350℃下不断搅拌获得高粘性的膏状物，直至形成干黄色固体。然后，在 600℃下加热 2h 得到 $Sn_{0.85}Ga_{0.15}P_2O_7$（SG15P）。将 SG15P 与已溶解的聚苯醚（PPO）按质量比 4∶1 搅拌均匀，通过超声波震荡、蒸发至黏稠状，在硅胶基板上成型，在真空干燥箱中于一定温度下处理后得到复合电解质 SG15P-PPO，最终加工成直径 15mm、厚度为 1.3mm 的电解质隔膜，测试中温电性能。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪（XRD，X'pert Pro MPD 型）测定复合电解质的结构，并与 JCPDS 卡标准谱图比较以确定样品的晶体结构；复合电解质表面和断面微观结构采用扫描电镜（SEM，S-4700 型，日本日立公司）进行观测。

1.3 电性能测试

采用电化学工作站（CHI660E 型）测量 SG15P-PPO 在 100～350℃下湿润氧气气氛中的电化学阻抗（EIS）谱图。将 SG15P-PPO 组装成燃料电池，研究其中温燃料电池性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

SG15P-PPO 的 XRD 谱图见图 1。由图可见，SG15P-PPO 在 $2\theta=19.14°$（19.28°，JCPDS 谱图值，下同）、22.18°（22.26°）、24.85°（24.92°）、27.29°（27.34°）、31.65°（31.70°）、37.32°（37.36°）、39.07°（39.10°）、51.25°（51.19°）、56.56°（56.48°）及 66.39°（66.24°）分别对应（111）、（200）、（210）、（211）、（220）、（311）、（222）、（420）、（422）及（440）晶面指数，与立方相 SnP_2O_7（JCPDS 00-029-1352）相同。另外，PPO 与 SG15P 复合后没有新的衍射峰出现，说明 PPO 与 SG15P 复合后没有发生任何化学反应，主要以无定形形态存在于晶界之间。

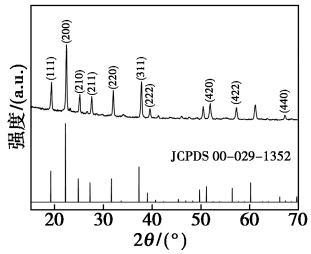

图 1 SG15P-PPO 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

SG15P-PPO 的 SEM 图见图 2。由图可知，SG15P-PPO 表面与断面都比较致密，无明显穿透性孔洞存在，粒径大小均匀，说明 SG15P 能与 PPO 在三维空间内交织连接。

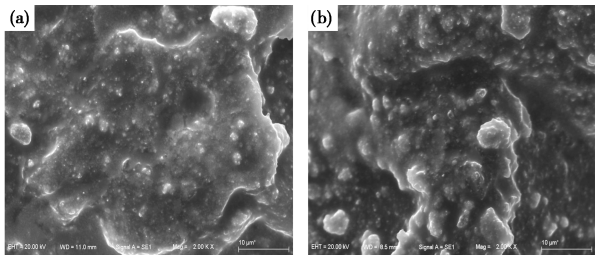

图 2 SG15P-PPO 的 SEM 图
[(a)表面；(b)断面]

2.3 电性能分析

2.3.1 导电率分析

SG15P-PPO 的电导率变化趋势见图 3。适当的 PPO 与 SG15P 配比有利于复合电解质机械性能及致密度的增加，有利于质子导电的长程有序传递。由图可知，SG15P-PPO 的导电率在 300℃时达到最大值，为 1.2×10^{-2} S/cm。

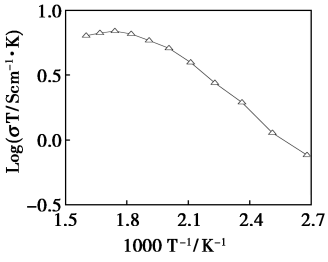

图 3 SG15P-PPO 的电导率变化趋势图

2.3.2 EIS 分析

SG15P-PPO 的 EIS 谱图见图 4。阻抗谱图由

高频(HF)的半圆和低频(LF)的弧线组成，分别对应晶粒、晶界和电解质与电极界面间的导电过程。SG15P-PPO 在 300℃开路电压下具有较小的电解质阻抗和极化阻抗。这说明复合物中由于 PPO 的存在，拓宽了传导质子的传导途径，有利于传导质子克服能垒而传导[15]。SG15P-PPO 在 300℃开路电压下的电解质阻抗、极化阻抗分别为 8.69 和 0.51Ω·cm²。

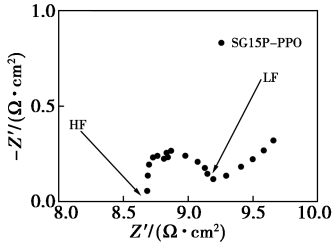

图 4　SG15P-PPO 的 EIS 谱图

2.3.3　燃料电池

以 H_2 为燃料气、O_2 为氧化剂、SG15P-PPO 为隔膜组装出 H_2/O_2 燃料电池，并测试 300℃下的电流-电压-功率(*I-V-P*)关系，结果见图 5。由图可知，开路电压为 1.1V，接近于理论值，说明合成的 SG15P-PPO 很致密。燃料电池性能测试表明，电压逐渐降低，电流密度逐渐增大，功率密度逐渐增大，SG15P-PPO 在 300℃下 0.54V 时出现最大的电流密度，为 112mA/cm²，相应最大输出功率密度为 60.5mW/cm²。通过进一步降低 SG15P-PPO 的厚度可以进一步提高最大输出功率密度。

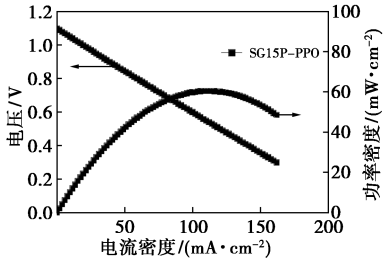

图 5　SG15P-PPO 燃料电池的 *I-V-P* 曲线图

3　结论

制备了 SG15P-PPO 新型有机-无机复合电解质。XRD 结果表明 PPO 与 SG15P 复合后没有发生任何化学反应，主要以无定形形态存在于晶界之间，SEM 结果表明 SG15P-PPO 有非常好的致密性。电导率测试表明 SG15P-PPO 在湿润 O_2 气氛中于 300℃达到最大值 1.2×10^{-2}S/cm。H_2/O_2 燃料电池测试结果表明，开路条件下的电解质阻抗、极化阻抗分别为 8.69 和 0.51Ω·cm²。燃料电池性能测试表明，0.54V 时出现最大电流密度 112mA/cm²，相应最大输出功率密度为 60.5mW/cm²。

参考文献

[1] Zhang C, Li S, Liu X, et al. Low temperature synthesis of Yb doped $SrCeO_3$ powders by gel combustion process[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(12): 12921-12926.

[2] 郭存心，王蔚国，苗鹤，等. 镱铝共掺杂氧化锆电解质材料制备与性能[J]. 化工新型材料，2016，44(2)：64-66.

[3] Liu C, Huang J J, Fu Y P, et al. Effect of potassium substituted for a-site of $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_3$ on microstructure, conductivity and chemical stability[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 2948-2954.

[4] 刘洋，张国祥，黄金，等. $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$-$BaCe_{0.86}Y_{0.1}Zn_{0.04}O_{2.91}$ 复相电解质的制备、结构和导电性能[J]. 化工新型材料，2016，44(4)：57-59.

[5] 梅花，王冉，任文坛，等. 纳米复合型固体聚合物电解质材料的研究进展[J]. 化工新型材料，2017，45(1)：25-27.

[6] Haile S M, Boysen D A, Chisholm C R I, et al. Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. Nature, 2001, 410(5): 910-913.

[7] Nalini V, Sorby M H, Amezawa K, et al. Structure, water uptake, and electrical conductivity of TiP_2O_7[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(4): 1514-1522.

[8] Singh B, Im H N, Park J Y, et al. Studies on ionic conductivity of Sr^{2+}-doped CeP_2O_7 electrolyte in humid atmosphere[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(2): 2653-2661.

[9] Sato Y, Shen Y B, Nishida M, et al. Proton conduction in non-doped and acceptor-doped metal pyrophosphate (MP_2O_7) composite ceramics at intermediate temperatures[J]. J Mater Chem, 2012, 22(4): 3973-3981.

[10] Zhang H, Xiao J, Yang Z, et al. Ionic conduction in Zn^{2+}-doped ZrP_2O_7 ceramics at intermediate temperatures[J]. Solid State Ionics, 2012, 218(1): 1-6.

[11] Huang X, Deng Y, Xu C, et al. Graphite oxide-incorporated CeP_2O_7/BPO_4 solid composite electrolyte for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Fuel, 2016, 179(2): 299-304.

[12] Singh B, Bhardwaj A, Gautam S K, et al. Fast ionic conduction in tetravalent metal pyrophosphate-alkali carbonate composites: new potential electrolytes for intermediate-temperature fuel cells[J]. J Power Sources, 2017, 345(2): 176-181.

[13] Huang M, Huang X, Deng Y, et al. Graphite oxide-incorporated SnP_2O_7 solid composite electrolyte for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2017, 42(3): 1113-1119.

[14] Wang H, Miao H. Electrical conduction in Ga^{3+}-doped SnP_2O_7/polytetrafluoroethylene inorganic-organic composite electrolytes[J]. J Iran Chem Soc, 2017, 14(1): 503-507.

[15] Zhu B, Li S, Mellander B E. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300～600℃) solid oxide fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2008, 10(12): 302-305.

收稿日期：2017-04-24
修稿日期：2017-06-12