

电解质材料 Sr-和 Mg-掺杂 LaGaO₃ 的制备及性能研究

闫瑞强 李 灵 刘杏芹* 孟广耀

(中国科技大学固体化学与无机膜研究所, 合肥 230026)

关键词: SOFC; LSGM; 电解质材料

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0542-04

Synthesis and Properties of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ Materials

YAN Rui-Qiang LI Ling LIU Xing-Qin* MENG Guang-Yao

(Lab for Solid State and Chemistry and Inorganic Membrane, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: A dense La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} electrolyte in pure perovskite phase was prepared by a polyacrylic acid assisted solid state reaction method, and the effects of La source on the structure and electrochemical performance were also studied. By means of XRD and SEM, the structure of this material was characterized, and the electrochemical properties were studied through AC impedance diagram. The results show that the sample presents a single perovskite-type phase after sintering at 1450 °C and the relative density is 94%. The specimen has the lower activate energy and higher electrical conductivity at 600 °C. There are two different activation energy at the turning point of 650 °C, which are 74.6 and 42.4 kJ·mol⁻¹, respectively. The electrical conductivity is 0.057 S·cm⁻¹ and 0.017 S·cm⁻¹ at the temperature of 800 °C and 600 °C, respectively.

Key words: SOFC; LSGM; electrolyte

固体氧化物燃料电池(SOFC)要求电解质在工作温度下必须要有足够高的氧离子导电性,并且在氧化和还原气氛下仍然保持着离子导电性。传统的氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)电解质要求电池工作温度高,这就相应地对电池其它各部件提出了更高要求。为了降低 SOFC 的操作温度,实现中温化,使其在 600~800 °C 下还能保持足够高的电导率,通常采取两条途径,即寻求在中温条件下具有足够高电导率的新型电解质材料和减小固体电解质的厚度。近几年来研究较为集中的新型中温电解质材料主要为萤石结构的掺杂 CeO₂ (如钐和钆掺杂的 CeO₂, 简称 SDC 和 GDC)以及钙钛矿结构的掺杂 LaGaO₃ (如, Sr-

和 Mg-掺杂的 LaGaO₃, 简称 LSGM)^[1,2]。镓酸镧在很宽的氧分压范围内具有纯离子导电性能,700 °C 有优异的离子电导性,并且其离子迁移数恒定接近于 1.0。用 LSGM 制备的电池在 800 °C 功率密度达到 0.44 W·cm⁻², 700 °C 功率密度尚可达到 0.2 W·cm⁻², 且稳定性较好^[3-5]。这种材料最初是利用传统的固相反应法制备的,在制备过程中需要高温煅烧,并且在 1470~1500 °C 保温 15~35 h 才能完全烧结,这是因为粉体中存在硬团聚粒子,需要长时间保温才能获得较高的相对密度。近年来,人们尝试利用了化学共沉淀和 sol-gel 技术等软化学方法来制备,虽然使烧结温度和烧结时间都不同程度的降低,但是由于制备

收稿日期:2005-09-05。收修改稿日期:2005-12-19。

国家自然科学基金资助项目(No.50572099),教育部博士点基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xqliu@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3606249

第一作者: 闫瑞强, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 材料学。

方法的原因而不利用工业化生产。

我们采用本实验室发明的一种新型的高分子聚合物辅助的固相反应法,并在制备粉体过程中以新鲜制备的 La(OH)₃ 替代 La₂O₃ 为 La 源,在 1450 °C 成功地获得纯钙钛矿相的 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} 致密电解质材料,对其结构和电学性能进行表征和研究。同时发现这种材料在 600 °C 具有较高的电导率和较低的氧离子传输活化能,本文将详细报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:氧化镧,硝酸铈,氧化镓,硝酸镁,聚丙烯酸(PAA),银电极浆料,水为去离子水

仪器:日本 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪,日本日立 H-800 型扫描电镜,CHI604A 型交流阻抗谱分析仪,ZK-82A 型真空干燥箱,马福炉,球磨机。

1.2 粉体合成与样品制备

将氧化镧,硝酸铈,氧化镓和硝酸镁按照化学计量比混合,加入适量(固体含量的 5%)的 PAA 与水球磨 12 h。值得注意的是本工作以新鲜制备的 La(OH)₃ 替代 La₂O₃ 为 La 源。所得的均匀分散的浆料在 ZK-82A 型真空干燥箱中,80 °C 下干燥。然后将干燥后的粉末研磨,700 °C 下预烧,降温后再研磨,压片(315 MPa),分别在 1200、1280、1400、1450、1500 °C 下空气气氛中烧结 5 h。

1.3 性能表征

以转靶 X 射线衍射仪 (D/MAX-RA 型,日本理学)分析鉴定 LSGM 粉体的物相组成,测试条件:电压 30 kV,Cu 靶($\lambda=0.15418$ nm),扫描速率 $0.06^\circ(2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$,范围(2θ): $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

采用阿基米德排水法测量烧结样片的体积密度,并计算它们的相对密度。

样品薄片采用 SEM(日立 H-800)进行微结构观测。烧成样片两端涂上中温银浆,并在 600 °C 烧成,以交流阻抗谱分析仪(CHI604A)对样品阻抗和电导率进行测定,并根据电导率和温度关系计算不同工作温度下的离子传输的活化能。

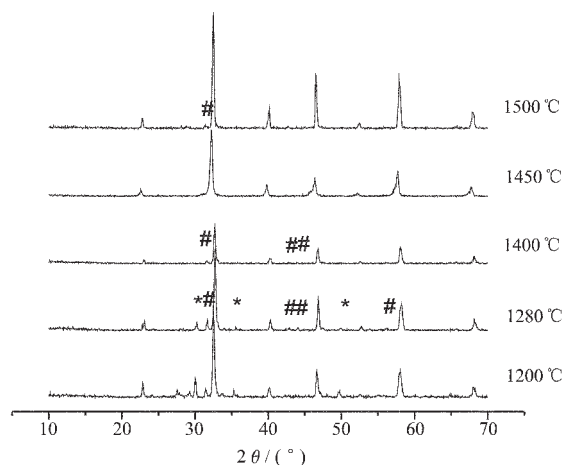
2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} 材料成相温度的影响

图 1 所示的分别是在 1200、1280、1400、1450 和 1500 °C 下烧结得到 LSGM 体系的 XRD 图。从图

中可以看出,在 1280 °C 下还含有少量 LaSrGa₃O₇ 和 LaSrGaO₄ 的杂相,随着温度的升高,LaSrGa₃O₇ 杂相逐渐消失,到 1400 °C 时,只剩 LaSrGaO₄ 杂相,1450 °C 时没有任何的杂相峰,说明 LSGM 纯相体系的成相温度应该在 1450 °C。而且随着温度升高衍射峰的宽化程度逐渐降低,主峰的强度逐渐增大,这表明粉体晶粒尺寸逐渐增大。从图中还可以看到,在 1500 °C 烧结后,又有少量 LaSrGaO₄ 杂峰出现。这和 Djurado 和 Labeau 所报道^[9]的当 LSGM 在 1500 °C 烧结 6 h 以上就会有第二相的生成相一致。

在本方法中,以高分子聚合物(PAA)为分散剂对各种前驱物的混合分散,起到关键的作用。相对于传统的固相反应,固体颗粒表面吸附了一层带电的 PAA([CH₂CHCOOH]_n)层,带电层所带电荷和 PAA 自身的位阻效应,使固体颗粒均匀分散在浆料中,提高了反应体系的均匀性,球磨作用使得原料得到充分粉碎和均匀混合,加快了高温反应过程中的物质扩散和传输,降低了成相温度。



for LaSrGaO₄, * for LaSrGa₃O₇

图 1 LSGM 在不同温度烧结下的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LSGM sintered at different temperatures

2.2 粉体的烧结性能和烧结密度

从图 1 中可以看出,在 1450 °C 时,材料为立方结构,由 1450 °C 的 XRD 图,可以得到它的最高衍射峰对应着标准图的(101)面,这时候对应的晶面间距 d 为 2.7758×10^{-10} m,由几何结晶学知识,可计算出其晶胞参数 a 为 3.9256×10^{-10} m。

因此,我们可算出 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.815} 的理论密度 ρ 为 $6.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

用阿基米德法测出样品的体积密度,根据公式

求算出样品的相对密度。计算得出在 1450 °C 下烧成的样品,其相对密度大于 94%,样品基本上是致密的,证明此方法制备的粉体具有很好的烧结活性。这与 Huang^[7]等通过 sol-gel 技术合成 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 粉体在真空烧结(1370 °C,36 h)得到 93% 的相对密度的结果相当。

图 2 是在 1450 °C 烧成的样品的表面和断面,可以看出 LSGM 的表面已经非常致密,没有任何的孔洞。从断面可以清晰的看到在样品的体相内只存在少量的闭孔,并不存在开孔。

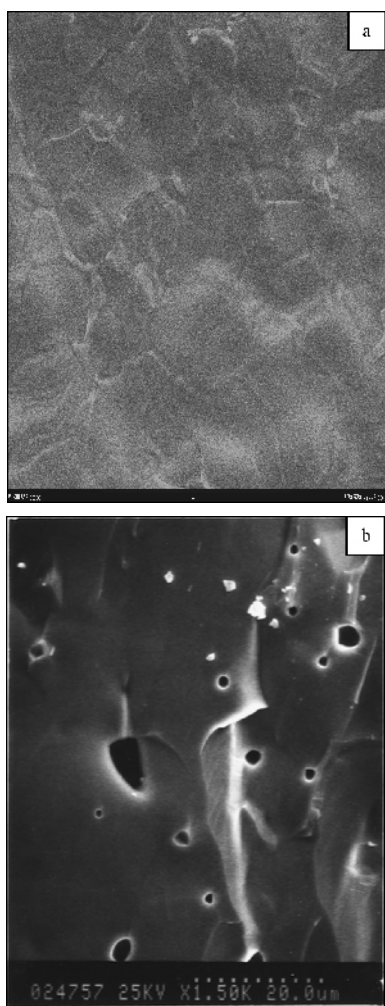


图 2 LSGM 在 1450 °C 的 SEM

Fig.2 Plan (a) and cross-sectional (b) view of SEM images for LSGM

2.3 La 源对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ 材料结构和相成分的影响

图 3 反映了用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 代替 La_2O_3 在相同温度 1400 °C 下的 2 个 XRD 图的差别,从图中不难看出,以 La_2O_3 为原料时有明显 LaSrGaO_4 和 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 杂

峰出现,而用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 做原料时,只有微弱的 LaSrGaO_4 杂峰,没有 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 杂峰。这是因为, La_2O_3 称量前需要在 1000 °C 煅烧,以除去所吸附的水分和二氧化碳,由于高温煅烧使 La_2O_3 失去了反应活性,这必然造成成相温度升高。而 $\text{La}(\text{OH})_3$ 为原料时,新分解出来的 La_2O_3 活性高,粒子小,烧结性能好,降低了其成相温度和烧结温度。

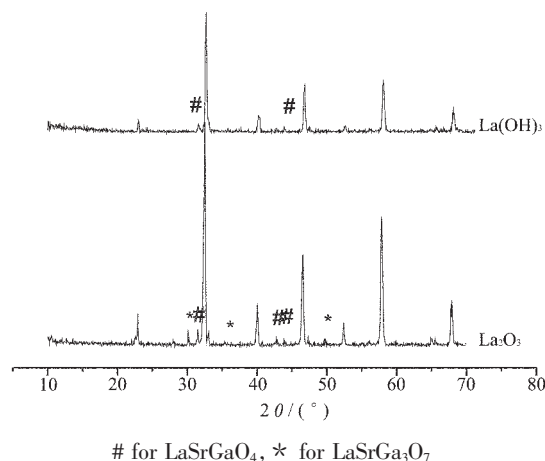


图 3 在 1400 °C 下用 $\text{La}(\text{OH})_3$ 代替 La_2O_3 的 XRD 图的比较

Fig.3 XRD patterns of LSGM using $\text{La}(\text{OH})_3$ compared with La_2O_3 sintered at 1400 °C

2.4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ 材料的电学性能

将在 1450 °C 下烧结得到的片子两端都涂上中温银浆在不同温度下进行交流阻抗谱的测定,得到如表 1 所示的电导率。

表 1 LSGM 在不同温度下的电导率

Table 1 Conductivity of LSGM at different temperatures

$T / ^\circ\text{C}$	800	700	600
$\sigma / (\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	0.057	0.039	0.017

Huang^[8]与我们相同的体系在 600 °C 时得到的结果为 $0.03 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Goodenough^[4]测得在 571 °C 下的电导率为 $0.011 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Stevenson 等^[9]测得在 (LSGM2020)600 °C 时为 $0.018 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Thangadurai 等^[10]的在 600 °C 时为 $0.013 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而我们 600 °C 时的电导率达到了 $0.017 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 可以看出, 表 1 结果与文献接近。

一般来说, 电导率与温度的关系可分为 3 个区域: 在很高的温度下, 电导率取决于晶体的本征缺陷, 包括 Schottky 或 Frankel 缺陷; 在较高的温度下, 电导率由带电荷的缺陷数量决定, 而缺陷是由于异价掺杂物的掺杂引起的; 在低温下, 带电缺陷的数量

取决于自由缺陷和缔合对的热力学平衡,此时由于电导的活化能增大,因而斜率变得陡峭。根据固体电解质的电导率表达式:

$$\sigma = (nq^2d^2\nu/kT) \exp[-(U+\varepsilon)/kT]$$

式中, n 为载流子浓度, q 为载流子电荷, ν 为跃迁频率, U 为氧空位脱离周围阳离子气氛的离解能, ε 为迁移能。该式可写为 Arrhenius 方程:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/kT)$$

利用 $\ln(\sigma T)$ 对 $1000/T$ 作图,得到图 4,由图中直线斜率可计算得到其高温段活化能为

$$E_1 = 5.0984 \times 8.314 \times 1000 = 42.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

低温段活化能为

$$E_2 = 8.9773 \times 8.314 \times 1000 = 74.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从计算所得的活化能远远低于 Huang 在 800 °C 得到的电导率活化能 111 kJ·mol⁻¹[7]。由于从统计热力学的角度来看,每个氧空位的周围环境都是一样,因此,当掺杂离子的电荷相同时,可以认为氧空位的离解能都是一样,即 $E_a = U + \varepsilon$ 中 U 是恒定的。在 ABO₃ 钙钛矿结构中,氧空位的跃迁是沿氧八面体的棱边,经过一个 B 原子,到与 2 个 A 原子构成的三角形的中间,以一条曲线进行跃迁^[11]。由于 Sr²⁺离子半径(0.144 nm)比 La³⁺大,使得氧空位更容易通过,另一方面用有机物辅助固相反应法得到的粉体粒径分布较宽,粒子堆积形成的晶界较少,氧空位迁移所克服的晶界能小,所以实验得到的活化能小。

图 4 表明在 650 °C 的上下两个温度区域具有明显不同的斜率,即对应有两个不同的高低温活化能 E_1 和 E_2 。掺杂离子如 Sr(La)和 Mg(Ga)不仅能够捕获孤立的氧空位,而且也扮演成核中心的角色,形成有

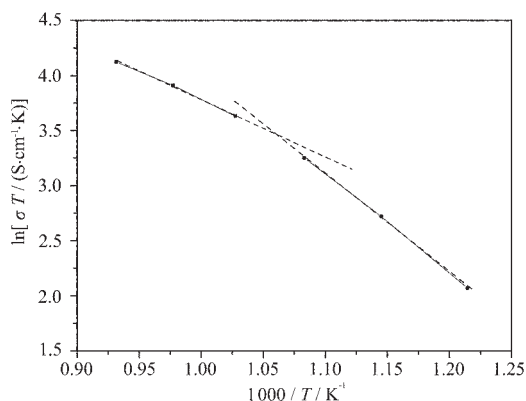


图 4 样品在空气中的电导率与温度的关系

Fig.4 Arrhenius plots of conductivity as a function of temperature for LSGM

序化的空位团簇。当温度小于临界温度时,随着温度的下降,氧空位逐渐被捕获形成团簇 $\{M_X''Vo\cdot\}$ 这里 M 代表 Sr 或 Mg, X 代表 La 或 Ga),而温度高于此温度时,空位被释放出来重新进入氧空位的阵列中,两个温段的斜率之差即为 $\{M_X''Vo\cdot\}$ 的缔合焓。

3 结 论

(1) 用高分子聚合物辅助的改进固相反应法制备微粉操作简单易行,无须特殊设备和特殊制备条件,成本低,适用于广泛的多组分复合氧化物粉体的制备;

(2) 采用高分子聚合物辅助的改进固相反应法所制备的钙钛矿型 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ 粉体压片烧结,在 1450 °C 时即为纯相,其相对密度大于 94%。样品在 800 °C 时的电导率为 0.057 S·cm⁻¹,在 600 °C 下的电导率为 0.017 S·cm⁻¹,在 650 °C 转折温度存在两个不同的活化能分别为 74.6 和 42.4 kJ·mol⁻¹。

(3) LSGM 在中温具有理想的电导率和较低的活化能,对降低 SOFC 的工作温度具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Yaremachenko A A, Kharton V V, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**120**:65~74
- [2] Huang K Q, Tichy R S, Goodenough J B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**,**81**(10):2565~2575
- [3] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. *Solid State Ionics*, **1995**, **79**:147~151
- [4] Huang K Q, Feng M, Goodenough J B. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**,**79**(4):1100~1104
- [5] Nomura K, Tanase S. *Solid State Ionics*, **1997**,**98**:229~236
- [6] Djurado E, Labeau M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1998**,**18**:1397~1404
- [7] Huang P, A Petric, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:1644~1648
- [8] Huang K, Goodenough J B. *J. Alloys Compd.*, **2000**,**303**~**304**:454~464
- [9] Stevenson J W, Armstrong T R, et al. *Solid State Ionic*, **1998**,**113**~**115**:571~583
- [10] Thangadurai V, Weppner W. *Electrochemical Acta*, **2005**, **50**:1871~1877
- [11] Cherry M, Islam M S, Catlow C R A. *J. Solid State Chemistry*, **1995**,**118**:125~132