

# Li<sub>2</sub>O 烧结助剂对固体氧化物燃料电池 LSGM 电解质 烧结特性及离子电导率的影响

樊帅<sup>1</sup>, 金天<sup>1</sup>, 张山林<sup>2</sup>, 雒晓涛<sup>1</sup>, 李成新<sup>1</sup>, 李长久<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049; 2. 中山大学 化学工程与技术学院, 珠海 519082)

**摘要:** 本工作研究了 Li<sub>2</sub>O 作为烧结助剂对固体氧化物燃料电池 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) 电解质烧结行为的影响规律, 系统表征了烧结助剂含量和烧结温度对 LSGM 烧结体的致密度、微观组织结构、相组成以及离子电导率的影响。研究表明, Li<sub>2</sub>O 烧结助剂不仅可显著降低 LSGM 电解质的完全致密化烧结温度, 还可以消除电解质粉体中原有的 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 杂相, 并且抑制常规烧结过程中易于产生的 MgO 杂相, 从而获得较高离子电导率的 LSGM 块体。当 Li 元素添加量为摩尔分数 1% 时, 在 1400 °C 烧结 4 h 获得的 LSGM 烧结体, 其体密度达到理论密度的 99% 且为单一的钙钛矿结构。烧结体的离子电导率在 800 °C 测试温度下达到最大值 0.17 S/cm, 相比未添加烧结助剂的试样提升 20% 以上。上述结果表明, 通过添加适量的 Li<sub>2</sub>O 作为烧结助剂对制备用于中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFCs) 高离子电导率的电解质具有重要意义。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; LSGM 电解质; 烧结助剂; 烧结特性; 离子电导率

中图分类号: TM911 文献标志码: A

## Effect of Li<sub>2</sub>O Sintering Aid on Sintering Characteristics and Electrical Conductivity of LSGM Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell

FAN Shuai<sup>1</sup>, JIN Tian<sup>1</sup>, ZHANG Shanlin<sup>2</sup>, LUO Xiaotao<sup>1</sup>, LI Chengxin<sup>1</sup>, LI Changjiu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Mechanical Behavior for Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-Sen University, Zhuhai 519082, China)

**Abstract:** This work investigated the influence of Li<sub>2</sub>O as a sintering aid on the sintering behavior of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) electrolytes in solid oxide fuel cells, which systematically presented the effects of sintering aid content and sintering temperature on the density, microstructure, phase composition, and the ionic conductivity of sintered LSGM bulk. The results show that addition of Li<sub>2</sub>O sintering aid not only reduces the sintering temperature, but also eliminates the LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> impurity phase in the sintered LSGM and suppresses the formation of MgO impurity phase which is easily generated during the conventional sintering process. Moreover, the addition of Li<sub>2</sub>O increases the ionic conductivity of sintered LSGM electrolytes. When 1% (molar percentage) Li<sub>2</sub>O is added, the LSGM bulk sintered at 1400 °C for 4 h reaches 99% of the theoretical density and presents a single perovskite

收稿日期: 2022-02-23; 收到修改稿日期: 2022-04-08; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFE0105900) National Key R&D Program of China (2017YFE0105900)

作者简介: 樊帅(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: f674352798@163.com

FAN Shuai (1996-), male, Master candidate. E-mail: f674352798@163.com

通信作者: 李长久, 教授. E-mail: licj@mail.xjtu.edu.cn

LI Changjiu, professor. E-mail: licj@mail.xjtu.edu.cn

structure. When tested at 800 °C, the ionic conductivity of the sintered bulk reaches 0.17 S/cm, which is 20% higher than that of the sample without sintering aid. All results demonstrate that adding an appropriate amount of Li<sub>2</sub>O as sintering aid is of great significance for the application of high ionic conductivity electrolyte in intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs).

**Key words:** solid oxide fuel cell; LSGM electrolyte; sintering aid; sintering characteristics; ionic conductivity

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)作为一种新型能量转换装置,可以将燃料的化学能直接转化为电能,具有发电效率高、清洁无污染、全静态无噪音等优点,受到了广泛关注<sup>[1-4]</sup>。近年来,为了延长电池服役寿命、提升电池可靠性、降低系统成本,SOFC 不断向 600~800 °C 运行的中温固体氧化物燃料电池(Intermediate-temperature solid oxide fuel cells, IT-SOFCs)方向发展。作为 SOFC 的关键核心部件,电解质的离子电导率通常随温度降低而显著降低。以最常用的传统 8%(摩尔分数)氧化钇稳定氧化锆(8YSZ)电解质为例,在 1000 °C 离子电导率可达 0.16 S/cm,而随着工作温度的降低出现大幅衰减<sup>[5-6]</sup>。电解质离子电导率降低使电池欧姆阻抗显著增加,从而难以获得高的输出性能。因此,采用在中低温条件下具有高离子电导率的电解质对 IT-SOFCs 的应用具有重要意义。迄今为止,在众多电解质材料中,具有钙钛矿结构的 Sr/Mg 掺杂 LaGaO<sub>3</sub>(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, LSGM)陶瓷有望应用于 IT-SOFC 电解质材料<sup>[7]</sup>。800 °C, LSGM 的离子电导率最高可达 0.17 S/cm,与 1000 °C 下 8YSZ 电解质相当,且在氧化、还原气氛下(氧分压为 1.01×10<sup>-15</sup> Pa)几乎不产生电子导电,在高温氧化-还原气氛中具有优异的稳定性<sup>[8]</sup>。因此,LSGM 作为高性能 IT-SOFCs 电解质材料极具潜力。

然而,LSGM 电解质迄今尚未获得大面积应用,主要因为以下两个重要问题。首先,难以在较低的温度下获得致密的 LSGM 电解质薄膜。大量研究表明,致密的 LSGM 电解质块体或薄膜烧结温度通常超过 1450 °C。烧结温度过高不仅易产生如 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、LaSrGaO<sub>4</sub>、MgO 等低离子电导率杂相,而且容易导致电解质晶粒粗大,影响电解质的力学性能和结构完整性<sup>[9]</sup>。在过高的烧结温度下,大量元素 Ga 优先被蒸发,导致电解质成分偏离原始最优化学计量比,使 LSGM 电解质离子电导率难以达到最优值<sup>[10]</sup>。其次,LSGM 原料合成窗口较窄,无论采用液相法还是固相法获得单一钙钛矿结构的粉体原料都比较困难。在商业化规模生产的粉体原料中通常含有 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 等杂相,使得电解质难以发挥高离子电导率的优势。因此,如何降低 LSGM 电解质

的烧结温度,消除粉体的杂相并抑制其在烧结过程产生,获得高致密度及高离子电导率的烧结体是 LSGM 电解质应用的另一关键问题。

添加烧结助剂有望为解决上述问题提供重要方法与思路。前期研究结果表明,添加烧结助剂改善 LSGM 烧结特性及性能主要有两种方式。一种方式是降低烧结温度,通过添加低熔点的烧结助剂形成液相组分从而加速物质传递,在较低的烧结温度下获得致密的 LSGM 烧结体。由于烧结温度低,LSGM 的相结构基本不受影响。另一种方式是通过掺入熔点较高的烧结助剂稳定 LSGM 的相结构。尽管在烧结过程未形成液相,但是添加元素进入 LSGM 晶格的方式可以稳定 LSGM 相结构,抑制杂相以提高烧结体的离子电导率。Sang 等<sup>[11]</sup>通过添加 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 烧结助剂,在烧结过程中低熔点的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形成液相烧结从而促进物质传递,在摩尔分数 1%的 V 元素的作用下,LSGM 在 1250 °C 烧结即可获得致密烧结体。Wang 等<sup>[12]</sup>在 LSGM 中掺入摩尔分数 2%的 MoO<sub>3</sub>,不仅获得了更高相纯度的 LSGM 烧结体,而且在测试温度 450 °C 下离子电导率达到 3.91×10<sup>-4</sup> S/cm,约为不添加烧结助剂试样的 3 倍。Jin 等<sup>[13]</sup>尝试在富 Sr 的 LSGM 中添加 Fe 元素,得到高离子电导率的 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>,且使原本容易出现杂相的富 Sr 的 LSGM 的相结构变得更加稳定,测试温度 800 °C 的离子电导率较未添加烧结助剂试样提高了约 20%。Ha 等<sup>[14]</sup>综合研究了 14 种金属氧化物烧结助剂对 LSGM 离子电导率、相结构的影响,得到了若干对 LSGM 离子电导率有促进作用的金属氧化物烧结助剂体系,如 Li<sub>2</sub>O、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等。上述研究结果表明,添加烧结助剂不仅可降低 LSGM 电解质的烧结温度,而且有望改善烧结体的相纯度,从而获得高离子电导率的电解质。

然而上述研究工作采用的原料均为高纯 LSGM 粉体。在规模化生产的市售 LSGM 粉体中,通常会含有少量 LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、LaSrGaO<sub>4</sub> 等杂相。采用第二类烧结助剂可以在抑制烧结过程中产生新的杂相,但是能否去除粉体原料中的原有杂相,进而改善电解质的性能尚未可知。本研究针对该问题,选择含有少量杂相的商业化 LSGM 粉体原料作为研究对象,

以  $\text{Li}_2\text{O}$  作为第二类烧结助剂, 系统研究烧结助剂含量、烧结温度等参数对 LSGM 烧结体的致密度、相结构与相纯度, 以及烧结体离子电导率的影响规律, 为基于烧结助剂改善 LSGM 相纯度及离子电导率提供重要参考, 对促进 LSGM 电解质用于高性能 IT-SOFCs 具有重要意义。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

本研究采用的原始粉末为商用  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM-8282, 无锡凯天星电光材料有限公司), 粉末粒径为 1~5  $\mu\text{m}$ 。通过加入 0.1 mol/L 标准醋酸锂溶液至 LSGM 粉末中引入 Li 元素。在烧结过程中, 随着温度升高, 醋酸锂首先在 ~120  $^{\circ}\text{C}$  脱去结合水, 然后逐步分解, 在 ~520  $^{\circ}\text{C}$  分解为碳酸锂, 在 ~730  $^{\circ}\text{C}$  分解为氧化锂。将 0.1 mol/L 标准醋酸锂溶液添至 LSGM 粉末中, 球磨 10 h 使醋酸锂与 LSGM 亚微米粉末均匀混合。为了消除球磨过程对烧结的影响, 不添加烧结助剂的对照组粉末同样在上述条件下球磨 10 h。将球磨得到的浆料在 150  $^{\circ}\text{C}$  蒸发干燥后得到复合粉体。采用干压法在 15 MPa 下压制获得  $\phi 18\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$  的生坯。在烧结过程中, 首先以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 800  $^{\circ}\text{C}$  并保温 30 min, 使醋酸锂分解为  $\text{Li}_2\text{O}$ , 再以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 1300~1500  $^{\circ}\text{C}$  进行烧结, 保温 4 h 后自然降至室温即获得所需的样品 LSGM- $x\text{Li}$ - $T$ , 其中  $x$  为添加  $\text{Li}_2\text{O}$  摩尔分数,  $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ;  $T$  为试样烧结温度,  $T=1300, 1350, 1400, 1450, 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2 烧结体性能表征

采用 Archimedes 排水法测定样品的体密度。用精密电子天平称量样品在空气中的质量  $M_0$ , 样品在蒸馏水中的质量  $M_1$ , 样品吸水后在空气中的质量  $M_2$ 。其中蒸馏水的密度取  $\rho=1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ , 利用阿基米德排水法公式  $\rho M_0/(M_2-M_1)$ , 即可以求得电解质的体密度。与 LSGM 块体的理论密度 ( $6.45\text{ g}/\text{cm}^3$ ) 进行对比, 获得相对致密度。采用 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD;  $\chi'$ pert Pro, Panalytical, 荷兰) 分析烧结样品的相结构。使用场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM; TESCAN MIRA 3 LMH, 捷克) 观察样品的微观组织结构, 并利用 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS; Oxford, 英国) 测定样品选定区域的元素含量。为了了解烧结过程中元素的优先蒸发现象, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (Inductively

Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES; Thermo Fisher IRIS Advantage, 美国) 精准定量分析样品硝酸溶液的各元素含量。采用电化学工作站 (Solartron SI 1260/1287 impedance analyzer) 测试烧结体的阻抗。根据下式计算测试阶段内样品的离子电导率:

$$\delta = \frac{l}{S \times R} \quad (1)$$

式中,  $R$ —阻抗,  $\Omega$ ;  $l$ —电解质厚度,  $\text{cm}$ ;  $S$ —电极横截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\delta$ —离子电导率,  $\text{S}/\text{cm}$ 。测试前, 试样两侧对称刮涂 Ag 浆作为电极, 面积为  $0.5\text{ cm}^2$ 。测试过程中交流偏压振幅为 20 mV, 频率范围为  $10 \sim 10^6\text{ Hz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结助剂添加量对烧结体致密度的影响规律

图 1 为 LSGM- $x\text{Li}$ - $T$  的相对致密度随烧结温度的变化曲线。结果表明, 所有添加  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂试样的相对致密度在烧结温度低于 1400  $^{\circ}\text{C}$  时均随烧结温度升高而增大并在 1400  $^{\circ}\text{C}$  达到最大值, 此时所有烧结体的相对致密度均大于 97%。但当烧结温度超过 1450  $^{\circ}\text{C}$  时, 试样的相对致密度均有一定程度降低。相比之下, 未添加烧结助剂的试样在 1450  $^{\circ}\text{C}$  达到最大值 (98.3%), 且随烧结温度进一步升高, 相对致密度减小。同样, 由曲线可以发现 LSGM-2Li-1350 试样的相对致密度为 96.9%, 而 LSGM-0Li-1350 试样只有 92.9%。进一步提高烧结温度到 1400  $^{\circ}\text{C}$  时, LSGM-0Li-1400 试样相对致密度达到 97.1%, 与 LSGM-2Li-1350 试样相当。上述结果表明, 引入  $\text{Li}^+$  可使 LSGM 的烧结致密化温度降低约 50  $^{\circ}\text{C}$ 。这主要可能是由于  $\text{Li}^+$  进入晶格内部形成了固溶体, 而  $\text{Li}^+$  具有一定挥发性致使离子空位浓度增大<sup>[15]</sup>, 更易于晶内扩散, 促使烧结速度加快及致密化烧结温度降低。图 1 同样表明, 当烧结助剂添加量小于摩尔分数 1.5% 时, 在测试偏差范围内未发现烧结助剂含量对试样相对致密度具有明显影响。这是由于  $\text{Li}_2\text{O}$  作为一种高熔点 (1567  $^{\circ}\text{C}$ ) 烧结助剂, 在烧结过程中不产生液相, 不具备液相烧结过程中颗粒旋转、重排、重新分布及孔隙填充对烧结过程的促进作用。结果表明 LSGM-1Li-1400 相对致密度达到 99%, 满足高性能 LSGM 电解质烧结体对致密化程度的要求。然而当  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量增加至摩尔分数 2% 时, 在 1300~1500  $^{\circ}\text{C}$  烧结温度范围内试样相

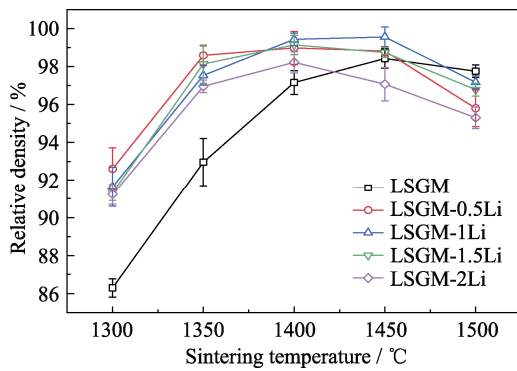


图 1 LSGM-xLi-T 的相对致密度随烧结温度的变化曲线  
Fig. 1 Relative density of LSGM-xLi-T as a function of sintering temperature

对致密度均略低于其他添加量试样。而且,当烧结温度超过 1450 °C, LSGM-xLi 的相对致密度均出现明显下降,可能有以下两点原因导致了上述现象:

(1)对于 LSGM-2Li,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  含量增大使高温分解产生的  $\text{CO}_2$  增加,由此所形成的气孔影响了烧结试样的体密度。(2)当烧结温度高于 1450 °C时,热效应对 LSGM 钙钛矿晶体结构的影响加剧,特别是高温烧结过程中,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  发生分解,出现少量  $\text{Ga}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  挥发或汽化现象<sup>[16]</sup>。  $\text{Ga}_2\text{O}$  挥发使掺杂镓酸镧 A 位和 B 位阳离子摩尔比偏离化学计量比,导致一定量晶格膨胀。同时,气体使烧结体出现少量气孔,导致体密度降低,这与微观组织结构分析相符。

## 2.2 烧结助剂对 LSGM 烧结体成分、微观组织结构及相结构的影响

本研究采用 ICP-OES 对 LSGM-xLi-1400 试样进行元素含量测试,以研究烧结过程中各元素的蒸发现象。因添加烧结助剂的试样在 1400 °C 烧结温度下获得了最高致密度,故选择该烧结温度下的试样为研究对象。结果表明, Sr 元素含量在不同烧结试样中均处于恒定值,所以选择 Sr 元素作为参考标准。如图 2 所示,对于不同添加量的试样, La 与 Mg 元素含量均接近标准值(图中虚线标注),而 Ga 元素含量略微低于标准值。表明在烧结过程中存在微量 Ga 优先蒸发的现象。上述结果表明,在 1400 °C 烧结条件下,添加烧结助剂并未影响 Ga 元素优先蒸发,但烧结温度降低至 1400 °C 使得 Ga 蒸发量并不明显。

图 3 为 LSGM-xLi-1400 试样的抛光断面 SEM 照片。不同  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量的烧结体中均存在不同程度的孔隙分布,因而无法达到 LSGM 烧结块体的理论密度。 LSGM-0Li-1400 试样(图 3(a))中有大量与 LSGM 相对比度不一致的深灰色及浅灰色区域。为了确定该区域的具体组成成分,对较高放大倍数下

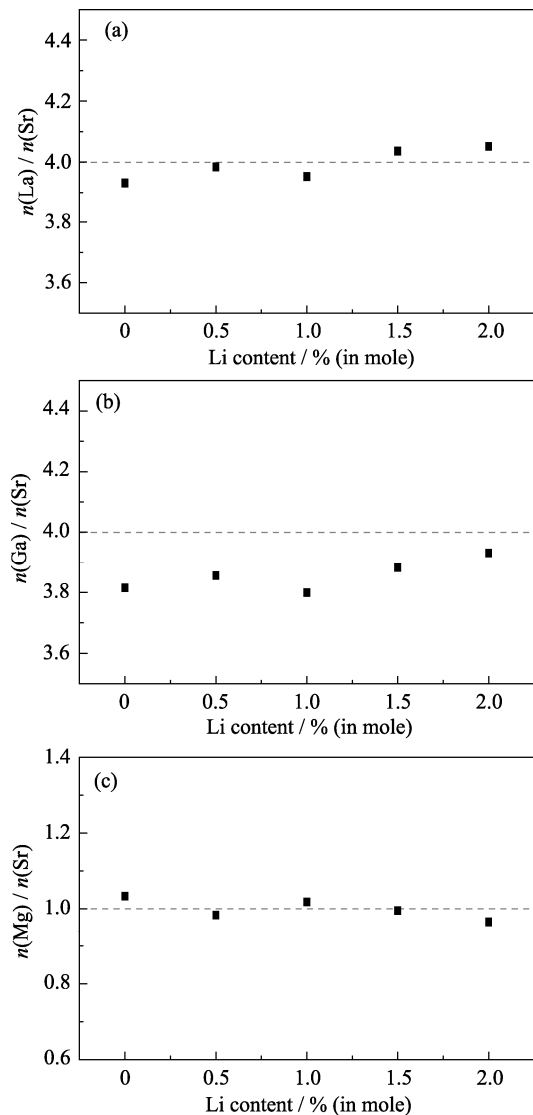


图 2 LSGM-xLi-1400 试样的 ICP 测试结果  
Fig. 2 ICP test results of LSGM-xLi-1400

的 A、B、C 区域(图 3(b))进行 EDS 能谱分析,各区域元素含量如表 1 所示。其中,浅灰色的 A 区域中 Ga 元素含量较高,约为 La 和 Sr 的 3 倍,并且几乎不含 Mg 元素,可判断该相为  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 。深灰色的 B 区域中 Mg 和 O 元素含量较高,摩尔比约为 1:1,而 La、Sr、Ga 元素在该区域中处于较低水平,由此可判断 B 区域为 MgO 相。该结果与前期报道<sup>[17]</sup>的 LSGM 在烧结过程中易于形成 MgO 杂相的结论一致。经金相法统计多张组织照片中深灰色和浅灰色区域面积可得到未添加烧结助剂的试样中 MgO 的体积分数约为 3.12%,  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  的体积分数为 8.76%。  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  相不仅来源于粉末原料,在烧结过程中同样会生成。因其不含 Mg 元素,故而 Mg 以 MgO 形式析出。从图 3 看出,随着  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量增大,低离子电导率杂相  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  和 MgO 含量逐渐降低, LSGM-1Li-1400 试样中已难以观察到杂相。随

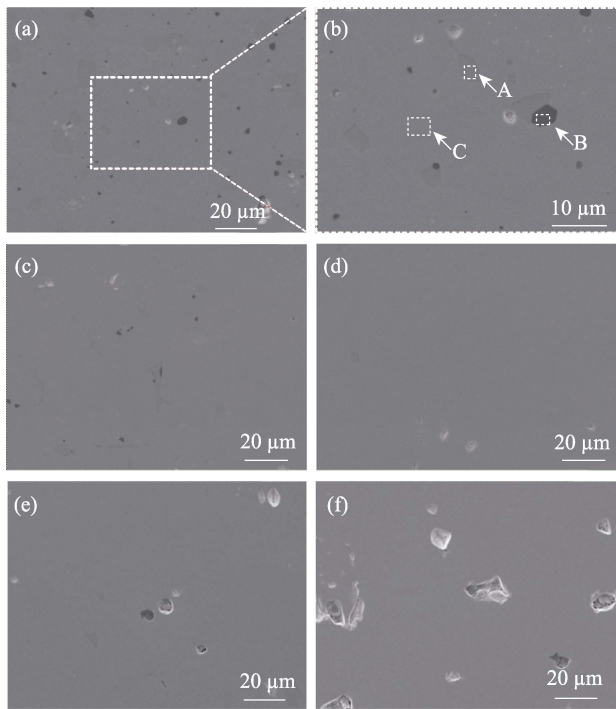


图 3 LSGM-xLi-1400 试样的抛光断面 SEM 照片  
Fig. 3 Cross sectional SEM images of LSGM-xLi-1400 samples (a, b)  $x=0$ ; (c)  $x=0.5$ ; (d)  $x=1$ ; (e)  $x=1.5$ ; (f)  $x=2$

表 1 图 3(b)选中区域的元素组成

Table 1 Element contents of the selected areas in Fig. 3(b)

Area	Mole fraction/%				
	La	Sr	Ga	Mg	O
A	7.83	7.26	23.65	0.00	61.26
B	0.75	0.57	0.55	47.31	50.82
C	17.85	4.73	16.40	4.32	56.70

随着烧结助剂添加量进一步增大(摩尔分数 $>1\%$ ), 电解质烧结体的微孔逐渐增加, 进而影响电解质的体密度, 该结果与图 1 的相对致密度变化规律一致。这是由于醋酸锂在  $730\text{ }^\circ\text{C}$  分解形成  $\text{CO}_2$ , 当添加量较大时, 较多  $\text{CO}_2$  形成的孔隙在烧结过程中难以迁移至表面, 被封闭在烧结块体内部形成孔隙缺陷, 导致 LSGM 的孔隙增加。

为了进一步研究烧结助剂对 LSGM 相结构的影响, 测试了原始市售粉末的 XRD 图谱(图 4), 显示其中含有少量  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相。

对 LSGM-xLi-1400 试样进行 XRD 分析。如图 4 所示, 未添加烧结助剂的试样仍存在  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相, 通过添加  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂后可显著改善 LSGM 的相纯度。LSGM-0.5Li-1400 的 XRD 图谱中已观察不到  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相, 即可消除原有粉末中的  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相, 并且抑制烧结过程中产生的杂相。LSGM 的标准数据(JCPDS 72-8229)主峰的(110)晶面在  $2\theta=32.314^\circ$ , 添加  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂后主峰位置向

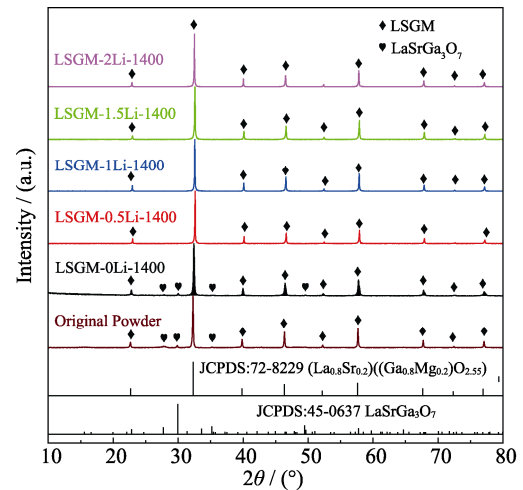


图 4 LSGM-xLi-1400 试样和原始粉末的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of LSGM-xLi-1400 and original powder

右偏移且偏移量逐渐增大, LSGM-xLi-1400( $x=1.5, 2$ ) 的衍射峰位移达到最大值( $32.380^\circ$ )。结合布拉格方程, 衍射峰位移增大反映烧结后的 LSGM 晶格常数变小。 $\text{Li}^+$ ( $0.076\text{ nm}$ )和  $\text{Sr}^{2+}$ ( $0.118\text{ nm}$ )共同取代  $\text{La}^{3+}$ ( $0.1032\text{ nm}$ ), 由于  $\text{Li}^+$  的半径比  $\text{Sr}^{2+}$  更小,  $\text{Li}^+$  取代使得晶胞参数变小并且释放了晶格内的局部压力, 对  $\text{SrO}$  含量较高的 LSGM 结构有稳定作用, 或者增大了  $\text{SrO}$  在  $\text{LaGaO}_3$  中的溶解度。由于  $\text{Li}_2\text{O}$  在 LSGM 中的溶解度较小, 少量添加即可达到溶解饱和, 这可能是 LSGM-xLi-1400( $x=0.5\sim 1.5$ )衍射角度偏移量基本相当且不进一步增大的原因。掺杂  $\text{Li}$  后初始粉末中  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  消除的主要原因可能是  $\text{Li}$  溶解于晶格后, 空位浓度增加, 促进了  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  与  $\text{MgO}$  反应而生成结构更稳定的 LSGM 相, 详细的机理需要后续更深入的分析研究。

综上所述, 金相分析及 XRD 结果均表明添加  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂后在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结过程中不仅可显著抑制  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相的生成, 而且还可以消除原有粉末的杂相, 显著提升 LSGM 烧结体的相纯度, 从而有望提高电解质的电导性能。

### 2.3 $\text{Li}_2\text{O}$ 烧结助剂对 LSGM 烧结体离子电导率的影响

鉴于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结试样具有较高的致密度以及较好的相纯度, 本研究针对 LSGM-xLi-1400 试样在  $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  测试温度区进行离子电导率测试(图 5)。结果表明, LSGM 烧结体离子电导率随温度升高呈现显著上升趋势, 且添加  $\text{Li}_2\text{O}$  后试样离子电导率明显增大。通过计算各个样品的活化能, 发现引入  $\text{Li}_2\text{O}$  不仅可以增大离子电导率, 还降低了 LSGM 的活化能, LSGM-0Li-1400 的活化能为  $1.08\text{ eV}$ , 而 LSGM-1Li-1400 为  $1.01\text{ eV}$ 。LSGM-0Li-1400 试样在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  测试温度下的离子电导率约为  $0.14\text{ S/cm}$ 。



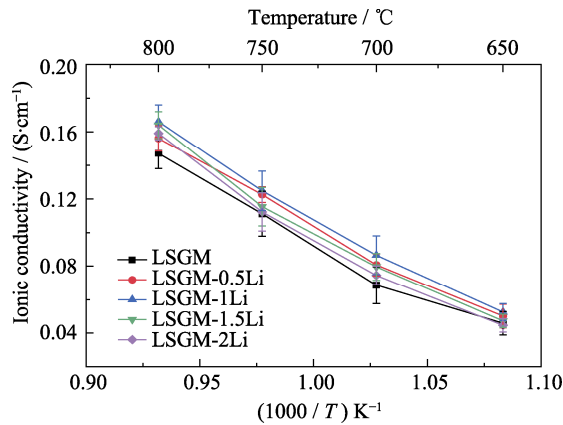


图5 LSGM-xLi-1400 试样在不同测试温度下的离子电导率  
Fig. 5 Change of ionic conductivity of LSGM-xLi-1400 tested under different temperatures

随着  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂增加, LSGM 离子电导率显著增大, LSGM-1Li-1400 的离子电导率达到最高值 (0.17 S/cm), 相比 LSGM-0Li-1400 提升 20% 以上, 与 Huang 等<sup>[18]</sup> 报道的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  在 800 °C 测试温度下的最大离子电导率 (0.17 S/cm) 相当。而随着  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量进一步增加至摩尔分数 0.15% 以上时, 试样的离子电导率略微下降, LSGM-02Li-1400 降低至 0.16 S/cm。这是因为在高温烧结过程中, 低价的  $\text{Li}^+$  对  $\text{La}^{3+}$  部分取代后, 为了保持体系的电中性, 材料产生了氧空位, 氧离子通过氧空位进行迁移。因此, 随着  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量增大, 氧空位浓度增大, 离子电导率增大。但添加量超过一定程度, 氧空位发生团聚、簇合, 导致 LSGM 烧结块体的离子电导率降低。

### 3 结论

本研究详细对比了  $\text{Li}_2\text{O}$  烧结助剂的添加量以及烧结温度对 LSGM 电解质的烧结行为、晶体结构、显微组织及离子电导率的影响规律。研究发现, 添加  $\text{Li}_2\text{O}$  可以降低 LSGM 烧结体致密化温度, 从而明显抑制烧结过程中 Ga 蒸发, 并且消除电解质粉体中原有的  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  杂相, 抑制烧结过程中  $\text{MgO}$  杂相, 降低烧结体活化能, 从而提高 LSGM 相纯度与离子电导率。当  $\text{Li}_2\text{O}$  添加量为摩尔分数 1% 时, LSGM 烧结温度可降低至 1400 °C, 烧结体的体密度达到最大值, 为理论密度的 99% 以上。此时烧结体的离子电导率在 800 °C 测试温度下也达到迄今报道的最高值 (0.17 S/cm), 相比未添加烧结助剂的试样提高了 20% 以上。然而随着添加量进一步增大, LSGM 烧结体致密度和离子电导率均出现了略微下降。研究结果表明通过添加摩尔分数 1%  $\text{Li}_2\text{O}$  作为 LSGM 烧结助剂可以显著优化烧结体性能, 对 LSGM 电解

质应用于高性能 IT-SOFCs 具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, **32**: 810–853.
- [2] LI G, GOU Y, QIAO J, *et al.* Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: from materials to applications. *Journal of Power Sources*, 2020, **477**: 228693.
- [3] ZHOU Y C, YE X F, WANG S R. All symmetrical metal supported solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(7)**: 769–772.
- [4] YANG Y, TIAN D, DING Y Z, *et al.* Improved performance of symmetrical solid oxide fuel cells with redox-reversible  $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(3)**: 235–240.
- [5] LIM D K, GUK J G, CHOI H S, *et al.* Measurement of partial conductivity of 8YSZ by Hebb-Wagner polarization method. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2015, **52(5)**: 299–303.
- [6] MOMENZADEH L, BELOVA I V, MURCH G E. Analysis of thermotransport and thermal and ionic conductivity in doped lanthanum gallate (LSGM) using molecular dynamics. *Solid State Ionics*, 2022, **377**: 115881.
- [7] GARCIA-GARCIA F J, TANG Y, GOTOR F J, *et al.* Development by mechanochemistry of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$  electrolyte for SOFCs. *Materials*, 2020, **13(6)**: 1366.
- [8] GESTEL T V, SEBOLD D, BUCHKREMER H P. Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(5)**: 1505–1515.
- [9] ZHANG L, CHEN G, DAI R, *et al.* A review of the chemical compatibility between oxide electrodes and electrolytes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2021, **492**: 229630.
- [10] MORALES M, ROA J J, TARTAJ J, *et al.* A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: from materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(1)**: 1–16.
- [11] SANG B H, CHO Y H, JI H I, *et al.* Low-temperature sintering and electrical properties of strontium-and magnesium-doped lanthanum gallate with  $\text{V}_2\text{O}_5$  additive. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(6)**: 2971–2978.
- [12] WANG Y, ZHOU D F, CHEN L, *et al.* Improvement in the sintering and electrical properties of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate by  $\text{MoO}_3$  dopant. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **710**: 748–755.
- [13] JIN S Y, LEE S, JI H Y, *et al.* Fe doping effects on phase stability and conductivity of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *Journal of Power Sources*, 2009, **193(2)**: 593–597.
- [14] HA S B, CHO Y H, KANG Y C, *et al.* Effect of oxide additives on the sintering behavior and electrical properties of strontium- and magnesium-doped lanthanum gallate. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(12)**: 2593–2601.
- [15] ZHU T, LIN Y, YANG Z, *et al.* Evaluation of  $\text{Li}_2\text{O}$  as an efficient sintering aid for gadolinia-doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **261(1)**: 255–263.
- [16] SARIBOĞA V, ÖZDEMİR H, FARUK ÖKSÜZÖMER M A. Cellulose templating method for the preparation of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  (LSGM) solid oxide electrolyte. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(8)**: 1435–1446.
- [17] ZHANG Q, LIU W J, WANG J, *et al.* Processing of perovskite  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte by glycine-nitrate combustion method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(61)**: 31362–31369.
- [18] HUANG K, GOODENOUGH J B. A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer. *Journal of Alloys & Compounds*, 2000, **303**: 454–464.