

Ce_{0.8}Sm_{0.1}Nd_{0.1}O_{2-δ}/La₁₀Si₆O₂₇ 复合电解质材料的电学性能研究

苑亚杰, 张梦霏, 李天君, 潘伟, 龚江宏, 汪敏, 赵晓慧

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 分别采用自蔓延燃烧法和溶胶凝胶法制备了 Ce_{0.8}Sm_{0.1}Nd_{0.1}O_{2-δ} (SNDC) 与 La₁₀Si₆O₂₇ (LSO) 粉体, 按照不同的比例制备了 SNDC/LSO 复合材料。粉体进行模压成型、冷等静压处理, 生坯在不同温度 (1500, 1550, 1600 °C) 下烧结 10 h, 获得致密的块体电解质材料。对样品进行物相、微观形貌、电导率测试并分析, 结果表明: SNDC/LSO 复合材料仍保持磷灰石相和萤石相, 没有其他相生成, 添加 LSO 使复合材料的晶粒尺寸减小。烧结温度升高有利于 30% LSO 样品电导率的提高, 对于 1500 °C 烧结的样品而言, LSO 的添加降低了复合材料的电导率。

关键词: 复合材料; 电解质; 电导率

中图分类号: TQ174.75⁺8.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-339-05

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 可以不经剧烈的氧化还原反应, 直接将燃料的化学能转化为电能, 具有绿色环保、可持续等优点, 是有前途的高效发电装置。仍然有一些问题限制了它的发展, 比如电解质的电导率低、工作温度高、电极与电解质不匹配等^[1]。YSZ (Yttria-stabilized zirconia) 作为电解质材料具有易烧结性、较高的韧性、良好的机械加工性能而被广泛应用。然而, YSZ 材料需要在很高的工作温度 (约 800 °C) 下才能表现出符合要求的电导率, 较高的工作温度会造成电池寿命缩短、电极与电解质间的热应力、化学反应等一系列的问题^[2]。因此, 寻找适用于中低温 SOFC 的固体电解质是目前研究的趋势。

氧化铈基电解质是最有前景的中低温固体电解质材料, 它在中温 (500~700 °C) 条件下表现出比 YSZ 更高的电导率^[3,4]。这种材料的缺点是在还原环境或者高温条件下 Ce⁴⁺ 容易被还原成 Ce³⁺ 而出现电子导电, 同时, 较差的机械性能也是限制其应用的因素之一。研究者们致力于提高氧化铈基材料电导率和机械性能的研究, 通过 Gd³⁺、Sm³⁺、Nd³⁺ 单掺杂或共掺杂得到高电导率的材料, 研究发现 Sm³⁺、Nd³⁺ 共掺杂的氧化铈材料具有最高的电导率^[4,5]。也有人通过制备 CeO₂/ZrO₂ 多层膜材料、氧化铈基与碳酸盐复合材料、不导电的 Al₂O₃、MgO 与氧化铈复合来抑制电子电导的产生, 以期获得较好的性能, 但是氧化铝等不导电

的第二相会阻碍材料中氧离子的传导^[6-8]。硅酸镧材料即使在很低的氧分压下也具有较高的氧离子电导率, 因此得到研究者的广泛关注。在镧系硅酸盐中, 硅酸镧具有最高的电导率^[9]。容易出现杂相、烧结性差、低温时电导率低等不足限制了硅酸镧材料的应用。研究者们通过离子掺杂、改善粉体制备方法来改进硅酸镧材料的性能^[10-12]。

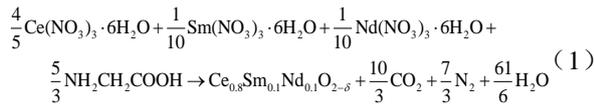
为了研究第二相对氧化铈基电解质材料电导率的影响, 作者尝试将具有氧离子电导的 La₁₀Si₆O₂₇ 作为第二相加入到 Ce_{0.8}Sm_{0.1}Nd_{0.1}O_{2-δ} 基体材料中。制备不同 LSO 含量的 SNDC/LSO 复合材料, 并研究烧结温度及 LSO 含量对复合材料电导率的影响, 以期获得综合性能更好的中温 SOFC 固体电解质材料。

1 实验

以 Ce(NO₃)₃·6H₂O, Sm(NO₃)₃·6H₂O, Nd(NO₃)₃·nH₂O, NH₂CH₂COOH 为原料, 采用自蔓延燃烧法制备 Sm³⁺ 与 Nd³⁺ 共掺杂的氧化铈 (Ce_{0.8}Sm_{0.1}Nd_{0.1}O_{2-δ}, SNDC)。将硝酸钐、硝酸钐、硝酸铈按照一定的比例加入去离子水中, 使溶液中总的金属离子浓度为 0.2 mol/L。根据氧化还原反应方程式 (1) 加入适量的甘氨酸作为还原剂, 在室温下搅拌 1 h, 得到澄清的透明溶液。

收稿日期: 2017-07-30

作者简介: 苑亚杰, 女, 1992 年生, 硕士, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: yuanyj15@mails.tsinghua.edu.cn



将溶液放到加热台上加热，随着温度升高，溶剂逐渐蒸发，达到临界点时，溶液发生剧烈的氧化还原反应，生成 SNDC 粉末。将初步收集的 SNDC 粉末于 600 °C 煅烧 2 h，除去由于燃烧不充分而残留的有机物，即可得到 SNDC 粉体。

以硝酸镧 (La(NO₃)₃·6H₂O, 99.0%, 国药) 正硅酸四乙酯 (Si(OC₂H₅)₄, 密度 (20 °C)/0.932~0.936 g/mL, 国药), 冰乙酸(CH₃COOH, 99.5%, 京纯试剂), 无水乙醇为原料, 采用溶胶凝胶法制备硅酸镧粉体。将一定量的硝酸镧加入无水乙醇与冰乙酸体积比为 1:1 的混合溶液中, 使 La³⁺浓度为 1.7 mol/L, 搅拌 1 h, 待硝酸镧完全溶解后, 按照化学计量比加入正硅酸四乙酯。将溶液置于磁力加热搅拌器上, 于 80 °C 边加热边搅拌, 直到溶液变成透明凝胶。900 °C 煅烧干凝胶 2 h, 得到含有 La₂O₃ 相的硅酸镧粉体。向粉体中加入适量的去离子水, 使用稀盐酸调节 pH 约为 4~5, 抽滤, 用去离子水和无水乙醇各洗 3 遍, 放到 110 °C 烘箱中烘干, 即可得到 LSO 粉体。

复合材料中 LSO 的质量分数分别为 5%、7%、10%、20%、30%、40%、50%。将混合后的粉体球磨 6 h, 过筛取粒径小于 75 μm, 压片, 并在 220 MPa 条件下做冷等静压, 然后放到高温炉中于 1500、1550、1600 °C 条件下烧结 10 h 得到致密块体。

对样品进行 XRD (D/max-2500, Rigaku, Japan) 测试, 分析样品的物相分布情况; 采用阿基米德法 (SD-200L, ALFA MIRAGE, Japan) 测试样品的密度; 维氏硬度 (MicroMet5103, BUEHLER, USA) 也被用来表征材料的性能; 通过 SEM (MERLIN Compact, ZEISS, Germany)、EBSD 观察样品微观形貌的变化及相的分布情况; 采用交流阻抗法 (IM 6, ZAHNER, Germany) 测试样品的电导率并分析 LSO 掺杂量及烧结温度对 SNDC/LSO 复合材料电导率的影响。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1a 是 LSO 粉体酸洗前后的 XRD 图谱, 可以看出, 酸洗之前粉体含有磷灰石相和 La₂O₃ 相, 酸洗处理之后, 粉体物相为纯磷灰石相。图 1b 是不同比例的混合粉体的 XRD 图谱, 由图可知, 混合粉体只含有 LSO 的磷灰石相和 SNDC 的萤石相, 没有其他物相的存在, 且随着复合粉体中硅酸镧含量的增加, LSO 相应的特征峰强度也增加。

2.2 硬度及密度测试

图 2 是 1550 °C 烧结的复合材料的硬度与 LSO 含量的关系曲线, 可以看出, SNDC 具有最高的硬度 (8.3 ± 0.1) GPa, 随着 LSO 的加入, 复合材料的硬度逐渐减小, 介于 SNDC 和 LSO 材料的硬度值之间。这是因为 LSO 材料的硬度低, 加入之后使复合材料硬度减小。其他温度烧结的样品也符合这一规律, 此处不再赘述。

表 1 是 1550 °C 烧结的样品致密度数据。由表可知, 样品的致密度达到 92% 以上。

2.3 形貌表征

图 3 是 1600 °C 烧结样品的 SEM 照片。从图中可

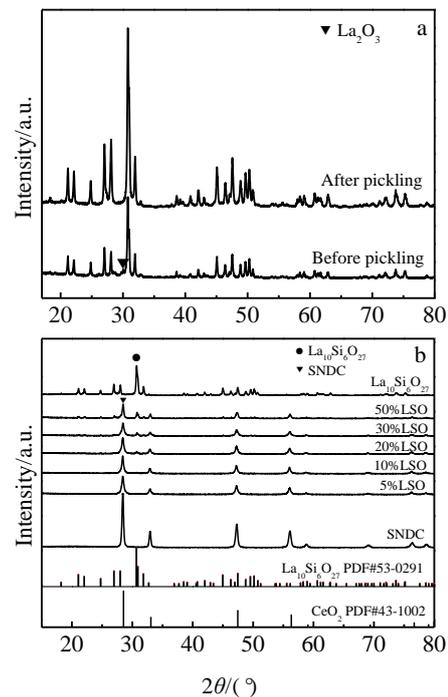


图 1 酸洗前后 LSO 及复合材料粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSO before and after pickling (a) and the composite powders (b)

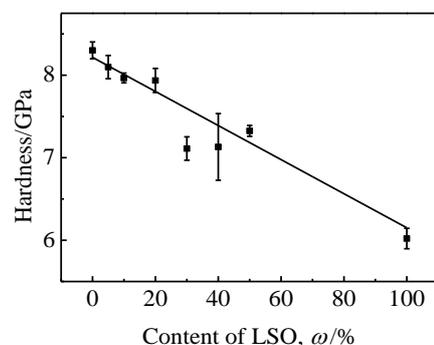


图 2 1550 °C 烧结样品的硬度

Fig.2 Hardness of composite samples sintered at 1550 °C

表 1 1550 °C 烧结样品的致密度

Table 1 Relative density of composite electrolytes sintered at 1550 °C

Content of LSO, $\omega/\%$	0	5	10	20	30	40	50
Relative density/%	94.5	93.2	94.2	92.8	93.6	93.8	92.2

可以看出, SNDC 样品的晶粒尺寸较大, 约为 5 μm , 随着 LSO 掺入量的增加, SNDC/LSO 复合材料的晶粒尺寸显著减小, 当 LSO 含量为 30% 时, 晶粒尺寸约为 1

μm 。且随着 LSO 含量的增加, 样品晶粒尺寸更加均匀。说明硅酸镧的加入对晶粒长大起到了一定的抑制作用。另外, 放大倍数为 100 万倍时, 在图上没有任何孔洞出现, 说明样品是致密的。

图 4 是不同 LSO 含量样品的 EBSD (electron back-scattered diffraction) 图谱。由图可知, LSO 颗粒 (暗) 均匀地分布在 SNDC (亮) 基体中, 且都分布在基体的晶界处, 说明第二相 LSO 均匀地分散在基体中, 没

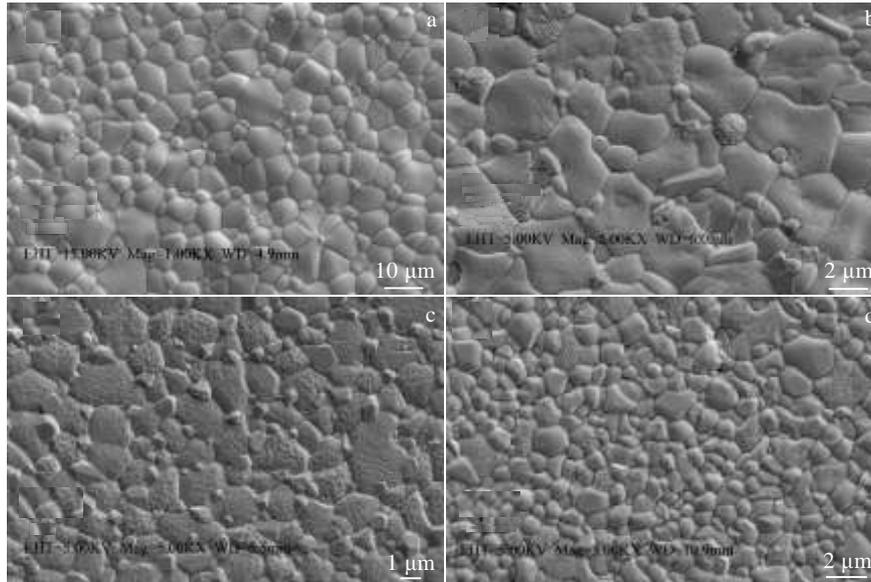


图 3 LSO 掺杂量为 0%, 5%, 10%, 30% 的样品在 1600 °C 烧结后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of SNDC (a), 5%LSO (b), 10%LSO (c), and 30%LSO (d) samples sintered at 1600 °C

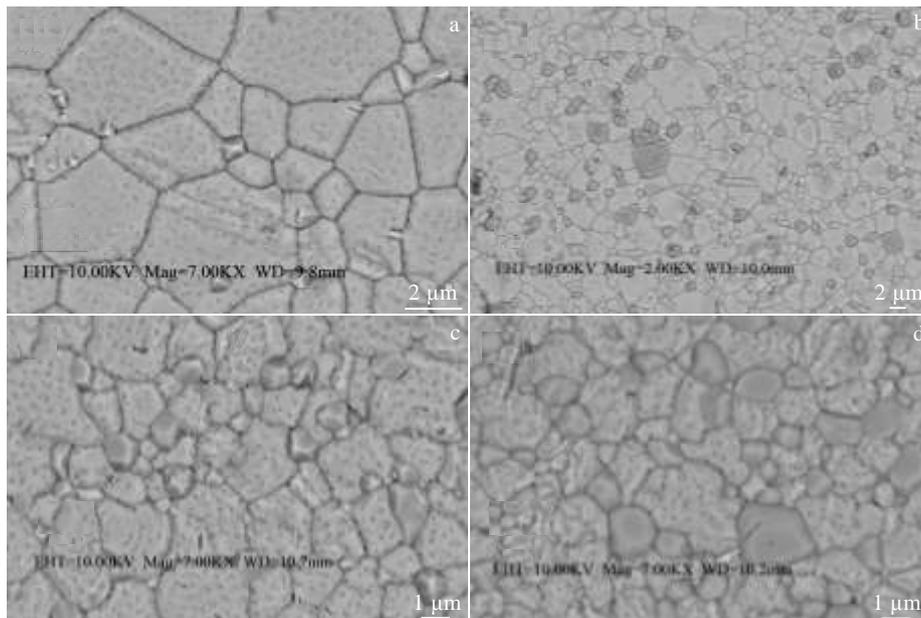


图 4 LSO 掺杂量为 0%, 5%, 7%, 20% 的样品在 1600 °C 烧结后的 EBSD 照片

Fig.4 EBSD images of SNDC (a), 5%LSO (b), 7%LSO (c), and 20%LSO (d) samples sintered at 1600 °C

有团聚现象。由以上分析可知，通过上述方法制得了纯净、致密且成分均匀的样品。

2.4 电导率分析

图 5a 和 5b 分别是 1500 °C 烧结的 SNDC 样品在 200、400 °C 条件下测试所得的交流阻抗谱。谱图中与高频对应的半圆直径代表晶粒电阻，与低频对应的半圆直径代表晶界电阻，更低频率对应一条接近 45° 的直线代表电极电阻。由图可知，随着测试温度升高，代表晶粒电阻的半圆逐渐消失，代表晶界电阻的半圆也向高频移动，所以采用不同的拟合电路对不同的交流阻抗谱进行拟合，如图 5a, 5b 所示。

使用 Zview 软件拟合得到电阻值，根据公式 (2) 计算可以得到电导率。

$$\sigma = \frac{l}{RS} \quad (2)$$

其中 σ 是电导率， l 是上下电极之间的厚度， R 是拟合电阻值， S 是电极面积。图 5c 是在不同温度下烧结的 30%LSO 含量的样品的电导率，可以看出，随着烧结温度升高，30%LSO 样品的电导率逐渐增大。这可能是因为烧结温度较低时，晶界处的微气孔阻碍氧离子的迁移，使电导率较低，烧结温度升高使样品更加致密，晶界处微气孔被消除，从而电导率有所提高。

图 5d 是 1500 °C 烧结的样品的电导率，随着 LSO 含量的增加，SNDC/LSO 复合材料的电导率呈下降趋势。由图 3 可知，晶粒尺寸随着 LSO 含量的增大而减小。由于弹性应变和库仑力的作用，掺杂离子在晶界处富集，形成空间电荷层，使得晶界电导率降低。因此，随着 LSO 含量的增加，晶粒减小，晶界增多，电导率降低。

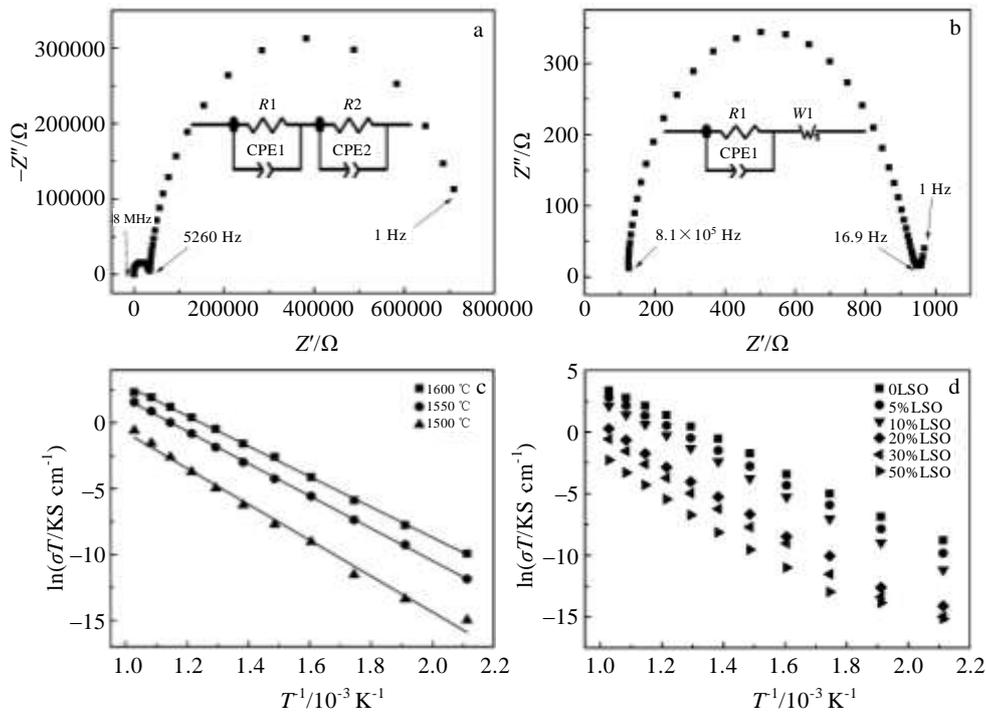


图 5 1500 °C 烧结 SNDC 样品在 200, 400 °C 测试条件下的交流阻抗谱及 30%LSO、各个含量 1500 °C 烧结样品的电导率
Fig.5 AC impedance spectroscopy of SNDC samples sintered at 1500 °C, which were tested at 200 °C (a) and 400 °C (b); conductivity of SNDC samples of 30%LSO sintered at different temperatures (c) and samples of different LSO contents sintered at 1500 °C(d)

3 结 论

- 1) SNDC/LSO 复合材料的硬度随着 LSO 含量的增大而减小。
- 2) 复合材料晶粒尺寸随 LSO 含量的增加而减小。
- 3) 对于 30%LSO 含量样品来说，1600 °C 烧结时具有最高的电导率；第二相的加入对复合材料电导率

有影响，1500 °C 烧结的复合材料的电导率随着 LSO 含量的增加而降低。

参考文献 References

[1] Allan J J. *Chem Mater*[J], 2010, 22: 660
 [2] Han Minfang, Tang Xiuling, Yin Huiyan et al. *J Power Sources*[J], 2007, 165: 757

- [3] Liu Yanyi, Li Bin, Wei Xi *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91(12): 3926
- [4] Kossoy Anna, Frenkel Anatoly I, Wang Qi. *Adv Mater*[J], 2010, 22: 1659
- [5] Omar Shobit, Wachsmann Eric D, Nino Juan C. *Solid State Ionics* [J], 2008, 178: 1890
- [6] Liu Wei, Liu Yanyi, Li Bin *et al.* *Compos Sci Technol*[J], 2010, 70: 181
- [7] Guo Xiangxin, Joachim Maier. *Adv Mater*[J], 2009, 21: 2619
- [8] Yang Qingqing, Meng Bin, Lin Zuoling *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2017, 100: 686
- [9] Nakayama Susumu, Kageyama Tatsuya, Aono Hiromichi *et al.* *J Mater Chem*[J], 1995, 5(11): 1801
- [10] Ding Xifeng, Hua Guixiang, Ding Dong *et al.* *J Power Sources* [J], 2016, 306: 630
- [11] Yamagata Chieko, Elias Daniel R, Paiva Mayara R S *et al.* *Mater Res Bull*[J], 2013, 48: 2227
- [12] Li Bin, Liu Wei, Pan Wei. *J Power Sources*[J], 2010, 195: 2196

Electrical Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ Composite Electrolytes

Yuan Yajie, Zhang Mengfei, Li Tianjun, Pan Wei, Gong Jianghong, Wang Min, Zhao Xiaohui
(State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Samarium and neodymium co-doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ or SNDC) and apatite-type lanthanum silicate ($\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ or LSO) powders were prepared by citric-nitrate self-combustion and sol-gel methods, respectively. SNDC/LSO composite materials were obtained by mixing the two powders in different proportions. Powders were molded and cold isostatic pressed and then sintered at different temperatures (1500, 1550, 1600 °C) for 10 h to obtain a bulk electrolyte material. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrical conductivity measurement. The results show that there is no impurity phase in SNDC/LSO composites, and the grain size decreases with the addition of LSO. The high sintering temperature can help to increase the conductivity of 30%LSO sample, and with the addition of LSO, the conductivity of the composite electrolytes sintered at 1500 °C decreases.

Key words: composite materials; electrolytes; conductivity

Corresponding author: Pan Wei, Professor, State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-60772859, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn