[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201311141

www.whxb.pku.edu.cn

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

汪秀萍 周德凤* 杨国程 孙世成 李朝辉

(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘要: 采用溶胶-凝胶法分别制备 La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} (LSGM) 和 Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} (NDC) 电解质, 并在 NDC 溶胶中加入 0–15% (w, 质量分数) 的 LSGM 预烧粉体制得 NDC-LSGM 复合电解质, 研究不同质量比复合电解质的结构和电性能. 采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 X 能量色散谱仪(EDS)对样品进行结构表征, 交流(AC)阻抗谱测试样品导电性能. 结果表明: NDC-LSGM 复合体系主要由立方萤石结构相、钙钛矿结构相和杂质相组成; LSGM 的添加可促进晶粒的生长, 产生大量相界面, 清除或降低 SiO₂ 有害影响, 明显提高晶界导电性; LSGM 质量分数为 10% 的样品 NL10 具有最高晶界电导率和总电导率, 400 °C 时 NL10 的晶界电导率 σ_{gb} 和总电导率 σ_t 分别为 12.15×10^{-4} 和 3.49×10^{-4} S·cm⁻¹, 与 NDC 的 σ_{gb} (1.41×10^{-4} S·cm⁻¹) 和 σ_t (1.20×10^{-4} S·cm⁻¹) 相比分别提高了 7.62 和 1.91 倍, 总电导率的提高主要归因于晶界电导率的影响.

关键词: 复合电解质; 掺钕氧化铈; 交流阻抗谱; 晶界电导率; 镓酸镧

中图分类号: O649

**Structure and Electrical Properties of
Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}-La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} Solid Composite Electrolytes**

WANG Xiu-Ping ZHOU De-Feng* YANG Guo-Cheng SUN Shi-Cheng LI Zhao-Hui

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China)

Abstract: Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9} (NDC) and La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ} (LSGM) electrolytes were each prepared using a sol-gel method. NDC-LSGM composite electrolytes were then prepared by adding 0–15% (w, mass fraction) precalcined LSGM powders to NDC sols. The microstructure and phase composition of the pellets were characterized using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The electrical conductivities of the pellets were measured using alternative current (AC) impedance spectroscopy. The results showed that all the composites were composed of the cubic fluorite structure, perovskite structure, and secondary phases. The LSGM additive significantly promoted grain growth. The grain boundary conduction increased greatly as a result of the presence of phase interfaces and mitigation of the harmful effects of SiO₂ impurities. NL10 was found to have the highest conductivities ($\sigma_{gb}=12.15 \times 10^{-4}$ S·cm⁻¹, $\sigma_t=3.49 \times 10^{-4}$ S·cm⁻¹ at 400 °C); these values are 7.62 and 1.91 times higher than those of NDC ($\sigma_{gb}=1.41 \times 10^{-4}$ S·cm⁻¹, $\sigma_t=1.2 \times 10^{-4}$ S·cm⁻¹). The enhancement of the total conductivity of NL10 is mainly attributed to the large increase in grain boundary conductivity.

Key Words: Composite electrolyte; Neodymium-doped ceria; AC impedance spectroscopy; Grain boundary conductivity; Lanthanum gallate

Received: August 11, 2013; Revised: November 11, 2013; Published on Web: November 14, 2013.

*Corresponding author. Email: defengzhou65@126.com; Tel: +86-431-85717276.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20871023) and Science Research Foundation of Jilin Province, China (20101549, 20130102001JC).

国家自然科学基金(20871023)和吉林省科技发展计划(20101549, 20130102001JC)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

CeO₂基立方萤石材料由于在高温具有较高的离子导电性,与阴极材料间有较好的兼容性,被认为是最有希望的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)电解质.¹⁻³在CeO₂中掺杂二价碱土金属氧化物或三价稀土金属氧化物,由于电荷补偿而使氧空位浓度增加,从而提高其离子导电性.^{4,5}然而,CeO₂基材料在还原性气氛中($p_{O_2} \leq 10^{-10}$ Pa),Ce⁴⁺容易被部分还原为Ce³⁺产生电子导电,因抵消部分离子导电而降低电池的输出功率密度.^{6,7}

设计复合电解质或双层电解质可以抑制或克服电子电导的产生.⁸⁻¹³如功能复合电解质CeO₂基-Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃中,熔融的碳酸盐高度分布在CeO₂基晶粒周边,形成特殊的界面结构,可为离子传输提供“超离子高速公路”,因而具有较高的离子导电性.⁸⁻¹⁰如在掺杂CeO₂基材料与阳极材料之间加入掺杂ZrO₂基薄膜,形成掺杂的CeO₂/ZrO₂双层电解质可以抑制Ce⁴⁺的还原,¹¹Y₂O₃掺杂的ZrO₂(YSZ)薄膜充当Gd₂O₃掺杂的CeO₂(GDC)中电子导电的阻碍层,能有效提高YSZ/GDC双层电解质电池的开路电压(OCV).^{12,13}然而双层电解质电池在长期的工作过程中,因界面发生内部扩散而降低其电导率.¹⁴SrO和MgO共掺杂的LaGaO₃(LSGM)具有较好的离子导电性,¹⁵⁻¹⁷但LSGM电解质与常用的阳极材料(NiO₃、Co₂O₃、Fe₂O₃)之间兼容性较差,易发生扩散生成低导电相LaNiO₃、LaFeO₃、LaCoO₃.¹⁸由于LSGM在宽氧分压范围内电子电导率可忽略不计,因此可充当电子阻塞相能有效抑制CeO₂中的电子导电.¹⁹Liu等²⁰制备Sm₂O₃掺杂的CeO₂(SDC)-LSGM复合电解质,SDC-LSGM质量比为9:1时导电性明显高于单相SDC电解质,750 °C时其功率密度是SDC的两倍.Kim等²¹研究GDC-LSGM复合电解质,GDC与LSGM质量比为50:50和80:20时,电子电导率随着氧分压的降低而增加的幅度明显较纯GDC电解质小,GDC与LSGM质量比为90:10时拥有最大离子电导率.最近,Liu等²²将不同质量比的SDC-LSGM复合电解质制成单电池,SDC-LSGM质量比为95:5时其电流密度和开路电压均明显高于SDC单相电解质和SDC-LSGM质量比为90:10的复合电解质.由此可见,在CeO₂基电解质的基础上掺入LSGM第二相进行复合改性研究,可综合发挥各组分电解质材料的优点,克服单一组分电解质的缺点,而获得高性能的复合电解质材料.而有关Nd₂O₃

掺杂的CeO₂(NDC)与LSGM复合电解质研究的报道还很少见.因此,本文采用溶胶-凝胶法合成La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} (LSGM)粉体,将LSGM粉体加入到Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}(NDC)溶胶中,制备不同质量比的NDC-LSGM复合电解质;讨论不同质量比的LSGM对复合电解质结构和电性能的影响.

2 实验部分

2.1 材料的制备

以分析纯的La(NO₃)₃·6H₂O(99.5%(w,下同)),Sr(NO₃)₂(99.5%),Mg(NO₃)₂·6H₂O(99.0%)和高纯Ga(99.999%,Aladdin)为起始原料,按化学计量比La_{0.95}Sr_{0.05}Ga_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} 精确称量以上原料,Ga用硝酸溶解后加入反应体系中,然后加入金属离子物质的量1.5倍的柠檬酸和少量的聚乙二醇(PEG)20000,加热搅拌形成透明溶胶后转移到陶瓷蒸发皿中,70–80 °C水浴蒸发约12 h形成干凝胶,在1000 °C预烧10 h除去残留有机物.然后将上述粉体在玛瑙研钵中研磨成更细粉末.

以分析纯的Ce(NO₃)₃·6H₂O(99.5%)和高纯Nd₂O₃(99.99%,上海国药集团)为原料,按化学计量比Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{1.9}精确称量以上原料.Nd₂O₃用硝酸溶解后加入柠檬酸和聚乙二醇,搅拌2–3 h待形成透明溶胶后,按NDC:LSGM的质量比95:05、90:10和85:15的比例加入预烧的LSGM粉末(样品分别标记为NL05、NL10和NL15),磁力搅拌器上搅拌均匀.制得的干凝胶在550 °C预烧10 h,然后将上述复合粉体在玛瑙研钵中研磨并于10 MPa下压成直径约13 mm、厚度约1.3 mm的圆片,于程序控制高温炉中1400 °C烧结10 h后自然冷却至室温.上述样片经抛光清洗后在两面涂上银胶,经550 °C加热1 h用于电化学性能测试.

2.2 材料的结构表征与电性能测试

采用日本理学D/MAX2000/PC型X射线衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.15405$ nm)测定样品的XRD图谱,工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描速率为1 (°)·min⁻¹;使用德国赛斯公司的SUPPA40场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和美国EDAX-Falcon型X能量色散谱仪(EDS)观测样品微观形貌及分析相组成;利用美国PARSTAT2273频响分析仪测定样品在300–800 °C升温程序下的阻抗谱(温度间隔为50 °C),频率范围0.1 Hz–1.0 MHz,交流微扰电压为10 mV,温度由UGB2805型自控温度仪控制;用

ZSimpWin 软件分析待测样品的电阻(R), 模拟阻抗谱图, 根据样品厚度(D)和表面积(S)计算电导率, 计算公式为 $\sigma = D/(R \cdot S)$.

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是 LSGM 预烧粉体以及 NDC、NL05、NL10、NL15 和 LSGM 烧结样片的 XRD 谱图. 由图可知, LSGM 预烧粉体与 LSGM 烧结样片一样均为钙钛矿结构, 用 Jade 软件计算 LSGM 粉体在(112)晶面的粒径约为 30 nm. 复合样品中主要出现 8 条立方萤石结构的衍射峰, 说明复合体系主要由 NDC 组成. 图 1 中插图放大 XRD 谱图. 由图中可知, NL15 样品在衍射角为 $2\theta=32^\circ$ 和 40° 附近均出现了钙钛矿结构的特征峰, 而 NL10 和 NL05 样品也在 $2\theta=40^\circ$ 附近出现钙钛矿结构的特征峰, 由此说明复合体系均存在 LSGM 钙钛矿结构相. 另外, 插图中还出现了未知杂质相的衍射峰, 由杂质相衍射峰强度变化可知, 杂质相含量随着 LSGM 含量的增加而增加. 杂质相的存在将会影响复合体系的电导率. 图 1 中复合电解质的衍射峰与单纯的 NDC 相比明显增强, 说明复合体系中 NDC 的结晶度明显增加. 由图 2 给出的 NDC 晶胞参数与 LSGM 含量的关系图可知, 复合电解质的晶胞参数随 LSGM 含量的增加而略微增加, 可能是由于在 LSGM 钙钛矿相与 NDC 萤石相中离子存

图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the samples

(a) LSGM powder, (b) LSGM, (c) NL15, (d) NL10, (e) NL05, (f) NDC; ◇ LSGM, ○ NDC, ◆ unknown phase; LSGM: $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, NDC: $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$; the composite electrolytes with NDC to LSGM mass ratios of 95:5, 90:10, and 85:15 are referred to as NL05, NL10, and NL15, respectively.

图 2 NDC 晶胞参数与 LSGM 质量分数(w)的关系

Fig.2 Lattice parameter of NDC as a function of LSGM mass fraction (w)

在不同的化学势而发生了离子扩散.²³ 由于六配位 La^{3+} 离子的半径(0.116 nm)略大于六配位 Ce^{4+} 离子的半径(0.097 nm), La^{3+} 离子进入 NDC 晶格会引起晶胞体积增加. 且随着 LSGM 含量的增加, 可能会有更多的 La^{3+} 离子固溶到 NDC 体系中, 所以晶胞参数也随之增加.²⁴

3.2 样品的微观形貌分析

图 3 是 1400°C 烧结 10 h 的 FE-SEM 图和 EDS 图. 在复合体系中均出现微小黑色颗粒, 如图中三角形标记区域, 由 EDS 图(如图 3)可知, 黑色颗粒为 Ga 丰富相, 这可能是由于 La^{3+} 离子发生扩散, 破坏了 LSGM 钙钛矿结构而生成含 Ga 丰富相. 由于黑色颗粒太小且低于 EDS 检测限度, 因而无法确定其组成. 且由图 3 可知, Ga 丰富相随着 LSGM 含量的增加而增加, 与图 1 XRD 分析结果一致, 由此可推测 XRD 图中出现的未知杂质相可能是 Ga 丰富相. 除了黑色颗粒外, 复合体系中的白色微小颗粒如圆形标记区域, 可能是 LSGM 相, 且随着设计的 LSGM 含量的增加而增加. 另外, 复合体系晶粒均大于 NDC 纯体系, 且随着 LSGM 含量的增加晶粒尺寸增大(图 3(c)的 NL10), 但是当 LSGM 质量分数达 15% 时, 晶粒尺寸略微减小, 并有较多气孔存在(如图 3(d)的 NL15). 晶粒生长主要与晶格畸变有关.^{25,26} 由于 La^{3+} 离子的半径(0.116 nm)大于 Ce^{4+} 离子的半径(0.097 nm), 烧结过程中容易引起晶格畸变, 有利于缺陷的迁移, 从而促进晶界移动及晶粒生长. 而 NL10 中较多的 LSGM 相、Ga 丰富相和气孔可抑制晶界的迁移, 因此晶粒尺寸相对较小. 由此可知, 少量 LSGM 的添加有利于晶粒的生长, 即促进烧结; 而 LSGM 含量较多时, 晶粒生长反而受到抑制, 不利于致密性的提高.

Figure 3 shows four FE-SEM images (a, b, c, d) of samples sintered at 1400 °C for 10 h. Below the images is an EDS spectrum analysis table. The table lists the weight percentage (w/%), atom percentage (A/%), and element (La, Sr, Ga, Mg, Ce, Nd, O) for the samples. The legend indicates that 'A' represents the atom fraction.

Figure 3 shows four FE-SEM images (a, b, c, d) of samples sintered at 1400 °C for 10 h. Below the images is an EDS spectrum analysis table. The table lists the weight percentage (w/%), atom percentage (A/%), and element (La, Sr, Ga, Mg, Ce, Nd, O) for the samples. The legend indicates that 'A' represents the atom fraction.

Figure 3 shows four FE-SEM images (a, b, c, d) of samples sintered at 1400 °C for 10 h. Below the images is an EDS spectrum analysis table. The table lists the weight percentage (w/%), atom percentage (A/%), and element (La, Sr, Ga, Mg, Ce, Nd, O) for the samples. The legend indicates that 'A' represents the atom fraction.

3.3 交流阻抗谱图分析

标准的交流阻抗谱图通常由三段半圆弧组成, 从高频到低频分别对应于晶粒、晶界和电极界面响应三个连续的过程. 实际上由于仪器有限的频率范围以及晶粒、晶界电阻随温度变化不同, 导致测量中出现不同的谱图. 图4为经1400 °C烧结的所有样品于400 °C空气中测试模拟的交流阻抗谱图及等效电路图. 所有阻抗谱图都由一个半圆和一小段射线弧组成, 等效于2个并联RC电路串联构成. 图中半圆的高频端与实轴的交点代表晶粒电阻(R_{gi}), 半圆弧在实轴的截距为晶界电阻(R_{gb}), 半圆低频端与实轴的交点坐标为总电阻(R_t) ($R_t=R_{gi}+R_{gb}$). 结合图4

和表1中1400 °C烧结样品在测试温度400 °C时的电阻、电导率和活化能数据可知, NL05、NL10和NL15复合电解质的晶粒电阻分别为566.3、305.6和794.0 Ω , 均比单相NDC的晶粒电阻(184.9 Ω)大, 原因是少量离子半径较大的 La^{3+} 离子进入NDC体系中引起晶格扭曲,²⁷从而增加了晶粒电阻. 复合电解质的晶界电阻分别为330.7、123.2和502.0 Ω , 均明显小于NDC晶界电阻(1084.1 Ω). 同时从表1中可知, 虽然NL10的晶粒电阻(305.6 Ω)比NDC的晶粒电阻(184.9 Ω)大, 但是由于其晶界电阻(123.2 Ω)远远小于NDC的晶界电阻(1084.1 Ω), 总的变化结果是NDC与LSGM的质量比为90:10时的NL10具有最小的总电阻. 因此样品NL10可望具有最好的导电性.

3.4 电性能分析

图5给出晶粒电导率、晶界电导率和总电导率与温度的阿仑尼乌斯关系. 从图5(a)可知, 在300–600 °C纯NDC的晶粒电导率明显高于复合体系晶粒电导率. 400 °C时NDC的晶粒电导率($8.25 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot$

Figure 4 shows the equivalent circuit and complex impedance spectra of NDC and NDC-LSGM samples measured at 400 °C in air. The top part shows the equivalent circuit diagram with resistors R_{gi} , R_{gb} , and R_{el} , and constant phase elements CPE_{gb} and CPE_{el} . The bottom part shows the complex impedance spectra (Z''/Ω vs Z'/Ω) for NDC (red squares), NL05 (black triangles), NL10 (blue circles), and NL15 (green inverted triangles). The spectra show two overlapping semicircles, with the high-frequency semicircle representing the grain resistance (R_{gi}) and the low-frequency semicircle representing the grain boundary resistance (R_{gb}).

Figure 4 shows the equivalent circuit and complex impedance spectra of NDC and NDC-LSGM samples measured at 400 °C in air. The top part shows the equivalent circuit diagram with resistors R_{gi} , R_{gb} , and R_{el} , and constant phase elements CPE_{gb} and CPE_{el} . The bottom part shows the complex impedance spectra (Z''/Ω vs Z'/Ω) for NDC (red squares), NL05 (black triangles), NL10 (blue circles), and NL15 (green inverted triangles). The spectra show two overlapping semicircles, with the high-frequency semicircle representing the grain resistance (R_{gi}) and the low-frequency semicircle representing the grain boundary resistance (R_{gb}).

R_{gi} : grain resistance; R_{gb} : grain boundary resistance; R_{el} : electrode resistance; CPE_{gb} : constant phase element of the grain boundary; CPE_{el} : constant phase element of the electrode

Table 1 Resistances, electrical conductivities, and activation energies of NDC and NDC-LSGM sintered samples measured at 400 °C

Table 1 Resistances, electrical conductivities, and activation energies of NDC and NDC-LSGM sintered samples measured at 400 °C

Sample	R_{gi}/Ω	R_{gb}/Ω	R_t/Ω	$10^4 \sigma_{gi}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$10^4 \sigma_{gb}/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$10^4 \sigma_t/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	E_{gb}/eV	E_t/eV
NDC	184.9	1084.1	1269.0	8.25	1.41	1.20	1.086	1.016
NL05	566.3	330.7	897.0	2.45	4.19	1.55	1.057	0.912
NL10	305.6	123.2	428.8	4.90	12.15	3.49	1.036	0.898
NL15	794.0	502.0	1296.0	1.80	2.85	1.10	1.131	0.926

σ_{gi} , σ_{gb} , σ_t indicate grain, grain boundary, and total conductivities, respectively. E_{gb} , E_t indicate grain boundary and total activation energies, respectively.

cm^{-1})是NL10晶粒电导率($4.90 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)的1.68倍,说明添加少量LSGM于NDC体系对材料的晶粒电导产生不利的影响.这可能与 La^{3+} 离子进入NDC体系引起晶胞参数的改变有关. La^{3+} 离子进入NDC体系中可能会产生两种影响.其一是少量离子半径较大的 La^{3+} 离子(0.116 nm)进入晶格,引起晶格扭曲而阻碍氧离子的迁移,²⁷因而晶粒电导率降低;其二是 La^{3+} 与 Nd^{3+} 均为+3价,少量 La^{3+} 离子进入晶格取代 Ce^{4+} ,产生氧空位($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$)而使导电性提高,²⁸同时 La^{3+} 离子(0.116 nm)与 Ce^{4+} (0.097 nm)的半径不匹配程度大于 Nd^{3+} 离子(0.111 nm)与 Ce^{4+} 离子(0.097 nm)的半径不匹配程度,因此 La^{3+} 离子取代的 Ce^{4+} 离子(La'_{Ce})与 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 之间的电荷作用小于 Nd^{3+} 离子取代的 Ce^{4+} 离子(Nd'_{Ce})与 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 之间的电荷作用,所以 La'_{Ce} 与 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 不易结合成缺陷缔合体 $[\text{La}'_{\text{Ce}} \cdot V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$,则自由 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 增多,导电性提高.我们研究的复合体系NDC-LSGM的晶粒导电性的降低可能是第一种因素起主要作用.从图5(a)可知,NL10的晶粒电导率($4.90 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)要明显高于NL05($2.45 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和NL15($1.80 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)的晶粒电导率,可能是与其较大的晶粒尺寸有关.晶粒长大,相应的晶界区域减小,²⁹从而晶粒电导率增加.³⁰

从图5(b)可知,复合体系的晶界导电性高于NDC体系.如测试温度为400 °C时,NL05、NL10和NL15的晶界电导率分别为 4.19×10^{-4} 、 12.15×10^{-4} 和 $2.85 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,与NDC的晶界电导率($1.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)相比分别提高了1.97、7.62和1.04倍,其中NL10晶界导电性提高最为明显,且具有最小晶界活化能(1.036 eV).NDC-LSGM复合体系的晶界导

电性大大提高可能与界面导电机理有关.³¹ NDC为立方萤石结构,LSGM为钙钛矿结构,两相之间的晶体结构和晶胞参数之间存在较大差异,在两相界面处可能会产生较大的晶格畸变,进而产生大量位错等晶体缺陷,而离子的迁移率在富位错区域或者高缺陷浓度区域要远远高于理想晶体,³²因此NDC和LSGM两相界面的存在有利于晶界导电性的提高.另外,对于 CeO_2 或 ZrO_2 固体电解质而言, SiO_2 杂质相在制备和烧结过程中很容易引入体系而增大晶界电阻,导致晶界电导率下降.电感耦合等离子体(ICP)测量预烧NDC粉体在玛瑙研钵中研磨1 h后,其中主要杂质 SiO_2 的含量约为0.003%(ω)($<0.05\%$ (ω)),³³属于高纯体系. SiO_2 的存在是阻碍晶界氧离子传导的一个重要的因素.³⁴氧离子只能通过“干净的晶粒-晶粒”接触穿过晶界来传输,³⁵ SiO_2 杂质相的存在减小了这种“干净的晶粒-晶粒”接触的区域,阻碍氧离子的传输.本文中添加LSGM后晶界电阻大大减少,可能是由于LSGM能够促进 SiO_2 在晶界相的析出,增强了晶粒与晶粒之间的接触,³⁶相应的阻碍氧空位传输的晶界区域会减少,产生了比较好的晶界电导率;也可能是由于其中含有碱土金属离子 Sr^{2+} 和 Mg^{2+} ,与酸性 SiO_2 有较好的化学亲和力生成导电性好的 Mg_2SiO_4 或含Sr相而达到清除 SiO_2 的作用.^{37,38}在整个测试温度范围内,NL15晶界导电性提高幅度最小,总电导率最低,可能与其较多的杂质和气孔有关(图3(d)).杂质和气孔增加了氧离子在晶界迁移的能垒,因此NL15具有最大晶界活化能(1.131 eV),晶界电导率降低.综上所述,NDC与LSGM的质量比为90:10时能大大改善其晶界导电性.

图5 经1400 °C烧结后NDC和NDC-LSGM样品的阿伦里乌斯曲线
Fig.5 Arrhenius plots of NDC and NDC-LSGM samples sintered at 1400 °C

分析图 5(c)和表 1 可知, 随着 LSGM 含量的增加, 体系总电导率逐渐增加, 总活化能(E_t)减小. LSGM 质量分数为 10% 的 NL10 具有最大的总电导率和最小总活化能, 随着 LSGM 含量增加到 15% (w) 时, 总电导率明显降低, 总活化能增加. 如测试温度 400 °C 时 NL10 的 σ_t 为 $3.49 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比于 NDC 的 σ_t ($1.20 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 提高了 1.91 倍, NL10 的 E_t 为 0.898 eV, 相比于 NDC 的 E_t (1.016 eV) 明显减小, 而与 90:10 (w) 的复合体系 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ 的 E_t (0.900 eV) 相比差别不大;²¹ 750 °C 时 NL10 的 σ_t 为 $0.041 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 明显高于 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ($0.020 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和 90:10 (质量比) 的复合体系 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}\text{-La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ ($0.026 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).²¹ 说明在 NDC 中加入 LSGM 的最适质量比为 90:10. 多晶材料中总电导率由晶粒电导率和晶界电导率共同组成. 结合图 5(a)和 5(b)可知, NL10 晶界电导率的提高幅度(7.62 倍)明显大于晶粒电导率的减小幅度(0.41 倍), 因此晶界电导率大大提高是 NL10 样品拥有最高电导率的主要原因.

4 结 论

采用溶胶-凝胶法分别制备了 NDC 和 LSGM 电解质, 在 NDC 溶胶中掺入 LSGM 预烧粉体制得不同质量比(NDC 与 LSGM 的质量比分别为 95:05、90:10 和 85:15)的复合电解质材料. NDC-LSGM 复合体系主要由立方萤石结构相和钙钛矿结构相和杂质相组成, 随着 LSGM 加入量的增加其复合体系中 NDC 的晶胞参数增大; LSGM 的添加均可明显促进晶粒的生长, 引入大量相界面, 清除或降低 SiO_2 有害影响, 提高晶界导电性. 400 °C 时 NL05、NL10 和 NL15 的晶界电导率分别为 4.19×10^{-4} 、 12.15×10^{-4} 和 $2.85 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与 NDC 晶界电导率($1.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 相比分别提高了 1.97、7.62 和 1.04 倍; NL10 具有最高总电导率, 其晶界电导率的提高幅度(7.62 倍)明显大于晶粒电导率的减小幅度(0.41 倍), 是其总电导率提高的主要原因.

References

- (1) M-Hernandez, A.; V-Castillo, J.; Mogni, L.; Caneiro, A. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36* (24), 15704.
- (2) Hart, N. T.; Brandon, N. P.; Day, M. J.; Lapeña-Rey, N. *J. Power Sources* **2002**, *106* (1–2), 42. doi: 10.1016/S0378-7753(01)01035-7
- (3) Steele, B. C. H. *Solid State Ionics* **2000**, *129* (1–4), 95. doi: 10.1016/S0167-2738(99)00319-7
- (4) Yan, D. Y.; Liu, X. M.; Bai, X. Y.; Pei, L.; Zheng, M. Z.; Zhu, C. J.; Su, W. H. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6488.
- (5) Molenda, J.; Świerczek, K.; Zaj c, W. *J. Power Sources* **2007**, *173* (2), 660.
- (6) Badwal, S. P. S.; Ciacchi, F. T.; Drennan, J. *Solid State Ionics* **1999**, *121* (1–4), 253. doi: 10.1016/S0167-2738(99)00044-2
- (7) Abrantes, J. C. C.; Pérez-Coll, D.; Núñez, P.; Frade, J. R. *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (19), 2761. doi: 10.1016/S0013-4686(03)00395-5
- (8) Xia, Y. J.; Bai, Y. J.; Wu, X. J.; Zhou, D. F.; Liu, X. J.; Meng, J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 6840. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.118
- (9) Zhao, Y. C.; Xu, Z. R.; Xia, C.; Li, Y. D. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 1553. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.004
- (10) Fan, L. D.; Wang, C. Y.; Chen, M. M.; Zhu, B. *J. Power Sources* **2013**, *234*, 154. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.138
- (11) Kwon, T. H.; Lee, T.; Yoo, H. I. *Solid State Ionics* **2011**, *195* (1), 25. doi: 10.1016/j.ssi.2011.05.002
- (12) Cho, S.; Kim, Y. N.; Kim, J. H.; Manthiram, A.; Wang, H. Y. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (16), 5472. doi: 10.1016/j.electacta.2011.03.039
- (13) Jang, W. S.; Hyun, S. H.; Kim, S. G. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37* (12), 2535. doi: 10.1023/A:1015451910081
- (14) Inoue, T.; Setoguchi, T.; Eguchi, K.; Arai, H. *Solid State Ionics* **1989**, *35* (3–4), 285. doi: 10.1016/0167-2738(89)90310-X
- (15) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3801. doi: 10.1021/ja00088a016
- (16) Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2565. doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02662.x
- (17) Kharton, V. V.; Marques, F. M. B.; Atkinson, A. *Solid State Ionics* **2004**, *174* (1–4), 135. doi: 10.1016/j.ssi.2004.06.015
- (18) Zhang, X. G.; Ohara, S.; Okawa, H.; Maric, R.; Fukui, T. *Solid State Ionics* **2001**, *139* (1–2), 145. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00833-X
- (19) Xu, D.; Liu, X. M.; Zhu, C. J.; Wang, D. J.; Yan, D. T.; Wang, D. Y.; Su, W. H. *J. Rare Earth* **2008**, *26*, 241. doi: 10.1016/S1002-0721(08)60073-3
- (20) Xu, D.; Liu, X. M.; Wang, D. J.; Yi, G. Y.; Gao, Y.; Zhang, D. S.; Su, W. H. *J. Alloy. Compd.* **2007**, *429*, 292. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.04.009
- (21) Jo, S. H.; Muralidharan, P.; Kim, D. K. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *491*, 416. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.10.207
- (22) Hao, G. Y.; Liu, X. M.; Wang, H. P.; Be, H. L.; Pei, L.; Su, W. H. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 81. doi: 10.1016/j.ssi.2012.03.005
- (23) Medvedev, D.; Maragou, V.; Pikalova, E.; Demin, A.; Tsiakaras, P. *J. Power Sources* **2013**, *221*, 217. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.120
- (24) Xu, D.; Liu, X. M.; Wang, D. J.; Zhu, C. J.; Yan, D. T.; Pei, L.; Su, W. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 1523. [徐 丹, 刘晓

- 梅, 王德军, 朱成军, 严端廷, 裴力, 苏文辉. 高等学校化学学报, **2008**, 29, 1523.]
- (25) Zhang, T. S.; Hing, P.; Huang, H. T.; Kilner, J. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2002**, 22, 27. doi: 10.1016/S0955-2219(01)00240-0
- (26) Li, J. G.; Ikegami, T.; Mori, T. *Acta Materialia* **2004**, 52 (8), 2221. doi: 10.1016/j.actamat.2004.01.014
- (27) Pikalova, E. Yu. Murashkina, A. A.; Maragou, V. I.; Demin, A. K.; Strekalovsky, V. N.; Tsiakaras, P. E. *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, 36 (10), 6175. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.132
- (28) Kahlauoi, M.; Inoubli, A.; Chef, S.; Kouki, A.; Madani, A.; Chef, C. *Ceram. Int.* **2013**, 39 (6), 6175. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.036
- (29) Zhou, D. F.; Zhu, J. X.; Xia, Y. J.; Zhao, G. C.; Meng, J. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, 26 (1), 91. [周德凤, 朱建新, 夏燕杰, 赵桂春, 孟健. 无机化学学报, **2010**, 26 (1), 91.]
- (30) Guo, X.; Waser, R. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, 51 (2), 151. doi: 10.1016/j.pmatsci.2005.07.001
- (31) Wang, X. D.; Mab, Y.; Raza, R.; Muhammed, M.; Zhu, B. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1617. doi: 10.1016/j.elecom.2008.08.023
- (32) Zhang, Z.; Zhang, H.; Liu, C. F.; Liu, Y. L.; Li, Z. C. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* **2011**, 16 (5), 682. [张哲, 张鸿, 刘超峰, 刘玉龙, 李志成. 粉末冶金材料科学与工程, **2011**, 16 (5), 682.]
- (33) Guo, X.; Sigle, W.; Maier, J. J. *Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 77. doi: 10.1111/jace.2003.86.issue-1
- (34) Zhang, T. S.; Ma, J.; Chan, S. H.; Kilner, J. A. *Solid State Ionics* **2005**, 176 (3-4), 377. doi: 10.1016/j.ssi.2004.07.022
- (35) Schouler, E.; Giroud, G.; Kleitz, M. *J. Chem. Phys.* **1973**, 70, 1309.
- (36) Rahmawati, F.; Prijamboedi, B.; Soepriyanto, S.; Ismunandar. *Int. J. Min. Met. Mater.* **2012**, 19 (9), 863. doi: 10.1007/s12613-012-0640-0
- (37) Cho, Y. H.; Cho, P. S.; Auchterlonie, G.; Kim, D. K.; Lee, J. H.; Kim, D. Y.; Park, H. M.; Drennan, J. *Acta Materialia* **2007**, 55 (14), 4807. doi: 10.1016/j.actamat.2007.05.001
- (38) Kim, D. K.; Cho, P. S.; Lee, J. H.; Kim, D. Y.; Park, H. M.; Auchterlonie, G.; Drennan, J. *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, 10 (5), 91. doi: 10.1149/1.2710959