

摘 要

利用低温燃烧法合成了固体电解质 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 材料, 添加氧化铋 (0.5, 1, 2, 3, 4, 5wt%) 作助剂烧结并对其电导性能进行了研究。通过热膨胀曲线确定了 Bi-SDC 粉体的预处理温度以及烧结温度, 结果表明: 合理的预处理温度为 800°C , 烧结温度为 1250°C 。利用 X 射线衍射对 Bi-SDC 材料进行了物相分析, 表明该材料为单一立方萤石结构。使用交流阻抗技术测试、分析了 Bi-SDC 的电性能, 研究表明: 添加量大于 2% 时 1250°C 下保温 3 小时的 Bi-SDC 电导率优于 1600°C 下烧结的 SDC 电解质电导率。研究了低温燃烧合成法制备的 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{1.9}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的电性能。研究表明: Bi^{3+} 对电解质的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更显著, 对电解质电导率的改善主要是通过改善电解质的晶界电导过程起作用, Bi^{3+} 的加入改变了电解质的空间电荷层结构, 使晶界电导活化能下降, 晶界电导率提高。

关键词: 固体电解质; SDC; 低温燃烧合成法; 电导率

Abstract

Doped ceria-based ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, SDC) solid electrolyte was prepared by low-temperature combustion method. The synthesis technology and the electrical conductivity of the electrolyte were studied. The effect of bismuth oxide content (0.5; 1; 2; 3; 4; 5 wt%) on the sintering characteristics and electrochemical property of SDC ($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) was investigated. The pretreatment temperature of Bi-SDC at 800°C and sintering temperature at 1250°C were determined from the thermal expansion curves. The phase structure was analyzed by the X-ray diffraction (XRD). The cubic fluorite structure and no new phase were found after doping bismuth oxide. AC conductivity was measured on bulk materials and the conductivity of SDC doping bismuth oxide below 5 wt% was higher than that of SDC sintered at 1600°C . The impact on the electrolyte conductivity was mainly by improving the grain-boundary electrical conductivity. $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{1.9}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) were synthesized by low temperature combustion method. The electrical properties were studied. Bi^{3+} had a notably significant effect on the grain boundaries electrolyte conductivity than grain. The impact on the electrolyte conductivity is mainly by improving the grain-boundary conductivity. After the addition of Bi^{3+} , the structure of space-charge layer for the electrolyte, so that the activation energy of grain boundary conductivity decreased and grain boundary conductivity increased.

Key words: solid electrolyte; SDC; low-temperature combustion synthesis; conductivity

独创性说明

本人郑重声明：所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得内蒙古科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名：马良 日期：2009.6.6

关于论文使用授权的说明

本人完全了解内蒙古科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵循此规定）

签名：马良 导师签名：安胜利 日期：2009.6.6

1 绪论

1.1 燃料电池简介

燃料电池(fuel cell)是一种将持续供给的燃料和氧化剂中的化学能连续不断地转化成电能^[1]的电化学装置。自 20 世纪 80 年代以来,由于环保问题的日益严重,世界各国在能源政策上不得不对污染严重的燃油动力装置,特别是火力发电有所限制,从而使传统的发电技术受到极大挑战。在各种新型电源中,太阳能发电占用面积过大,风力发电受地域限制,地热发电受资源限制,都不能和传统发电技术相抗衡。然而,60 年代崛起的燃料电池,以其高效率、低污染、建厂时间短、选址条件宽等优势,已被誉为是继水力发电、火力发电、核电之后的第四代发电技术^[2-4]。燃料电池之所以受世人瞩目,是因为它具有其它能量发生装置不可比拟的优越性,主要表现在高效率、高安全性、高可靠性、高清洁度、良好的操作性能、灵活性及未来发展潜力等方面^[5]。燃料电池的分类方法很多,常用的分类方法是按照所采用电解质类型的不同来划分,燃料电池通常分为 5 种类型:

- (1) 碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell, 简称 AFC);
- (2) 磷酸燃料电池 (Phosphorous Acid Fuel Cell, 简称 PAFC);
- (3) 熔融碳酸盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, 简称 MCFC);
- (4) 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, 简称 SOFC);
- (5) 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 简称 PEMFC)^[6]。

虽然不同类型的燃料电池的电极反应各有不同,但都是由阴极、阳极、电解质这几个基本单元构成,其工作原理是一致的。燃料气(氢气、甲烷等)在阳极催化剂的作用下发生氧化反应,生成阳离子并给出自由电子;氧化剂(通常为氧气)在阴极催化剂的作用下发生还原反应,得到电子并产生阴离子。阳极产生的阳离子或者阴极产生的阴离子通过电解质运动到相对应的另外一个电极上,生成反应产物并随未反应完全的反应物一起排到电池外。与此同时,电子通过外电路由阳极运动到阴极,使整个反应过程达到物质的平衡与电荷的平衡,外部用电器就获得了燃料电池所提供的电能^[7]。

1.2 固体氧化物燃料电池工作原理及特点

1.2.1 固体氧化物燃料电池工作原理

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)中电解质起传递 O^{2-} 和分离空气、燃料的双重作用。这类氧化物由于掺杂了不同价态的金属离子,为保持整体的电中性,晶格内产生大量的氧空位。在高温下($>750^{\circ}C$),这类掺杂氧化物具有足够高的 O^{2-} 导电性能^[8]。SOFC 工作时,电子由阳极经外电路流向阴极,氧离子经电解质由阴极流向阳极。图 1.1 为 SOFC 工作原理示意图^[9]。

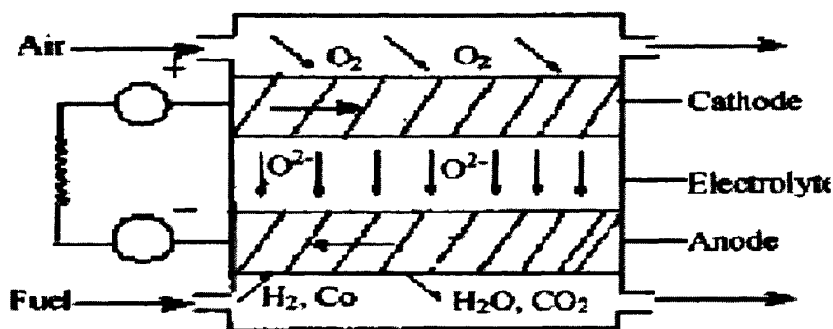
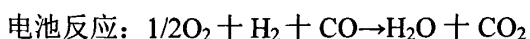


图 1.1 SOFC 工作原理示意图

以重整气体(H_2 和 CO 混合物)为燃料时, 电池反应为:



1.2.2 固体氧化物燃料电池的特点

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFC), 又称陶瓷膜燃料电池(Ceramic Membrane Fuel Cells, CMFC)是 20 世纪 80 年代迅速发展起来的。SOFC 系统是一种直接将燃料气体和氧化剂中的化学能转换成电能的全固体能量装置。由于采用高温电解质, 使得 SOFC 具有许多显著特点^[10-11]:

(1) 全固态的电池结构, 避免了使用液态电解质所带来的腐蚀和电解液流失等问题;

(2) 对燃料的适应性强, 可直接用天然气、煤气和其他碳氢化合物作为燃料;

(3) 能量转换效率高;

- (4) 不需要使用贵金属催化剂;
- (5) 机动性强, 规模和安装地点灵活;
- (6) 低排放、低噪声, 反应产物是水和二氧化碳, 向大气排放的有害物质如 NO_x 、 SO_x 和粉尘等比传统的火力发电厂少得多。它运行时不需要运动部件, 因此工作时非常安静, 几乎没有噪声^[12];

SOFC 自身的特点决定了它在许多领域有着广泛的应用前景:

- (1) 固定式大型电站;
- (2) 中小型分散型电站或备用电源;
- (3) 移动式辅助电源、便携式电源;
- (4) 军事、航空航天应用等。

1.2.3 固体氧化物燃料电池发展历程

SOFC 的开发研究早在 20 世纪 40 年代就开始了, 当时受到材料加工手段和技术复杂性的限制, 并没有得到很大的发展。但是到了 20 世纪 80 年代以后, 由于能源的紧缺, 很多国家为了开辟新的能源, 对 SOFC 的开发和研究都非常的重视, 日本、美国和欧盟等都纷纷进行了大量的投资。1960 年以美国西屋公司 (Westinghouse Electric Company) 为代表, 研制了圆筒式结构的 SOFC。1987 年, 该公司与日本东京煤气公司、大阪煤气公司合作, 开发出 3kw 电池模块。1997 年 12 月, Siemens Westinghouse Electric Company 在荷兰的 Wertervoort 安装了第一组 100kw 的管状 SOFC 系统。2000 年 5 月, 该公司与加州大学合作, 安装了第一套 25kw 的 SOFC 与气体涡轮机联动的发电系统, 能量转化效率为 58%。在平板式 SOFC 的研究方面, 加拿大的 Global Thermoelectric Inc、美国的 GE 公司、Z-tek 等公司对 1kw 模块进行了开发, Global Thermoelectric Inc. 获得了很高的功率密度, 在 700℃ 运行时, 达到 0.723w/cm², 2000 年 6 月, 完成了 1.35kw 电池系统运行 1100h 的试验^[13]。1999 年 5 月 BMW(德国汽车公司)和美国 DELPHI(世界最大的自动化公司)宣布联合研制 SOFC 的电动车技术。1999 年 9 月, 美国国家能源部和四大公司启动 2.4 亿美元致力于低成本的 SOFC 的研制, 以实现 SOFC 的商品化; 2005 年美国能源部又制定 SECA 计划, 该计划将耗资 5 亿美元进行为期 10 年的研究, 旨在开发通用型的 SOFC 模块, 主要用于移动辅助电源(APU), 实现规模生产和低制作成本。欧共体在第五次燃料电池研究计划中, 也把如何研制低成本 SOFC 做为推向市场的关键和主攻目标。这些均表明 SOFC 技术发展势在必行, 因为它在固定式和移动式能源中均显示特有的优势。表 1.1 列出了国际间几个重要的 SOFC 制造商目前生产能力和今后的发展。图 1.2

是它们研制和产业化进程时间表。我们可以清楚地看到，这些公司都进入了 SOFC 的中试阶段，在几年内 SOFC 装置就会大量出现于市场。

在国外快速发展的态势下，我国国内技术水平则明显落后。科技部与中科院将燃料电池技术列入“九五”科技攻关计划，推动了我国在燃料电池技术领域的研究。近几年来，国内上海硅酸盐研究所、大连化学物理研究所、上海交通大学等分别开展板式 SOFC 的相关材料、单电池组装及测试方面的研究工作。上海硅酸盐研究所在电极材料和 SOFC 单电池制备研究方面开展了大量的工作，掌握了湿化学法制备稳定的氧化物纳米粉和致密陶瓷的技术，2001 年 3 月成功地进行了 800W 的发电试验。2004 年中国科学院上海硅酸盐研究所 500W SOFC 平板式电堆发电成功，2006 年中国科学院上海硅酸盐研究所制得的大面积、所需厚度且平整的阳极支撑电解质多层复合膜具有多种功能，可以保证较好的固体氧化物燃料电池的性能，因此特别适用于平板型固体氧化物燃料电池制备，具有良好的产

表 1.1 目前国际间几个重要的 SOFC 制造商及产品技术指标^[13]

制造商	技术	产品发电容量	市场
Siemens Westinghouse	管型 (1000℃)	250kW~5MW	共生发电机组、分散型发电站
SOFCo (McDermott International+Ceramatec+Advanced Refractory Technologies)	平板式 (700℃~800℃, 1000℃)	10~50kW	商业用 HVAC
Sulzer Hexis	圆盘形	1kW	偏远、住宅电源
Ztek	圆盘形 (1000℃)	25~50kW	偏远、住宅电源
Honeywell/Allied Signal	平板式与圆盘形 (600℃~800℃)	500W	便携式电源
Ceramic Fuel Cells(CFCL)	平板式	50~300kW	偏远、住宅、商用电源
Mitsubishi Heavy Industry	管型、波浪板形	2~10kW	便携式电源
Global Thermoelectric	平板式 (600℃~750℃)	20~100kW	偏远、住宅、商用电源
Technology Management(TMI)	圆盘形 (700~800℃, 1000℃)	20~100kW	商业用 HVAC

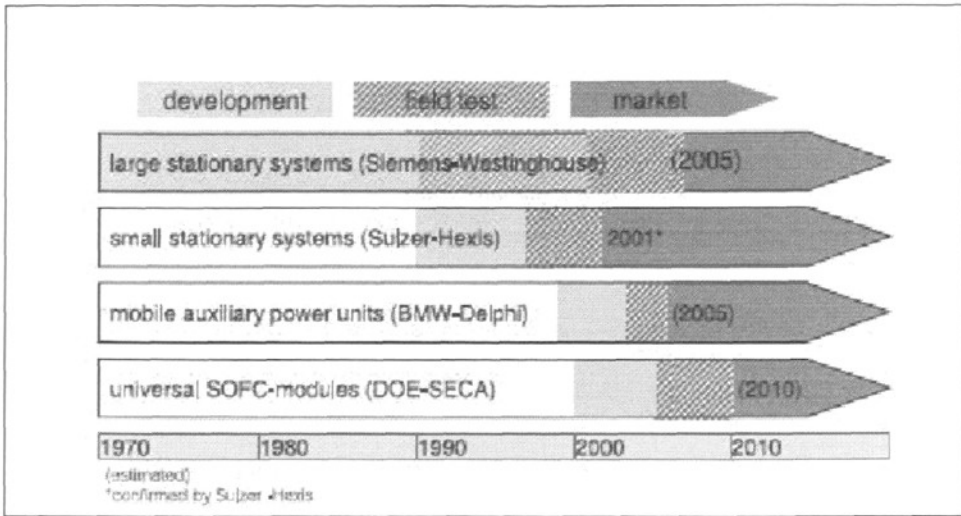


图 1.2 主要的几个公司 SOFC 研制方向和产业化进程^[13]

业化前景^[16]。目前正在进行 5kW 级 SOFC 电池堆研究工作。大连化物所 90 年代初开始 SOFC 研究，对 Pt-YSZ, LSM-YSZ, Ni-YSZ 等电极制备、性能优化以及电极上电化学反应进行了大量深入的研究，研制出平板式单电池，用 H₂ 作燃料，800℃ 时功率密度达到 0.15W/cm²。2001 年中国科学院大连化学物理研究所制备出的阳极负载型 LSGM 薄膜基平板型中温固体氧化物燃料电池，薄膜厚度为 5~100 微米，800℃ 的最大输出功率密度达 850mW/cm²（H₂ 为燃料，空气为氧化剂）^[14]。吉林大学，中国科学技术大学主要进行了基本材料的合成研究，电化学气相沉积制备薄膜工艺研究，采用注浆成型工艺制备管状结构的燃料电池并取得了较大进展^[13-18]。2005 年清华大学采用锌掺杂的氧化铈—无机盐复合电解质材料的燃料电池输出性能良好，在 600℃ 电池的开路电压达到 1.02V，输出功率达到 600mWcm⁻² 以上^[15]。

1.3 固体氧化物燃料电池的组件及性能要求

SOFC 的关键材料包括组成单电池的电解质、阴极和阳极材料，将单电池组装成电池堆的连接材料和密封材料，其中电解质最主要的功能是传导离子或质子，电极主要的功能是传导电子，并提供电化学反应场所，连接材料主要是用来连接阴阳极，并构成电池堆。

1.3.1 电解质

固体电解质是 SOFC 最核心的部件,主要作用是在阴极与阳极之间传递氧离子和对燃料及氧化剂的有效隔离。对电解质材料的具体要求如下^[18-21]:

(1) 稳定性: 在氧化性和还原性气氛中以及从室温到工作温度范围内,电解质必须具有足够的化学稳定性、形貌稳定性和尺寸稳定性;

(2) 电导率: 在氧化性和还原性气氛中,电解质都要有足够高的离子电导率和低得可以忽略的电子电导率,并且必须能够在足够长的时间内保持稳定;

(3) 相容性: 在操作温度和制备温度下,电解质都必须与其他电池组件具有良好的化学相容性;

(4) 热膨胀性: 电解质的热膨胀系数必须与其他电池材料在室温至操作温度和制备温度的范围内相匹配,以避免开裂、变形和脱落;

(5) 致密性: 电解质材料必须致密,以有效地隔离燃料和氧化剂;

(6) 其他: 电解质材料还应具有高强度、高韧性、易加工、低成本等特点。

从结构上分,固体氧化物电解质分为两类。一类为萤石结构的固体氧化物电解质,如三氧化二钇(Y_2O_3)和氧化钙(CaO)等掺杂的氧化锆(ZrO_2)、氧化钍(ThO_2)、氧化铈、三氧化二铋(Bi_2O_3)等。另一类是近年研究取得突破的钙钛矿结构(ABO_3)固体氧化物电解质,如掺杂的镓酸镧($LaGaO_3$)。图 1.3 和图 1.4 分别是这两种结构的示意图:

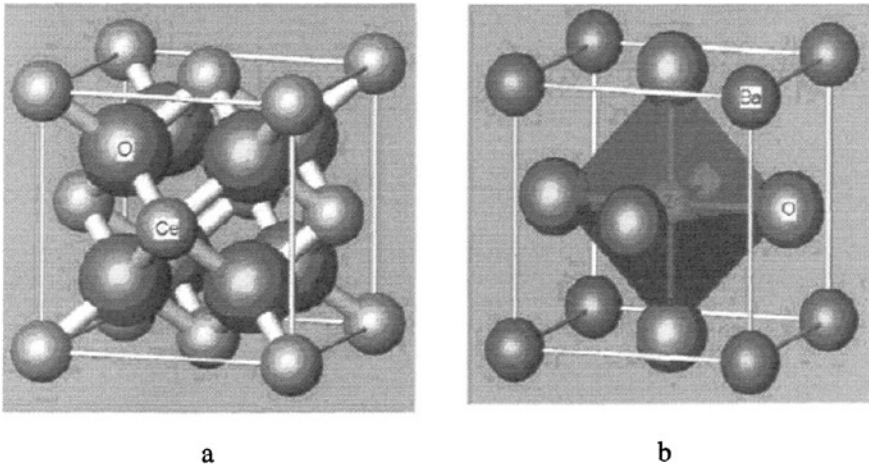


图 1.3 a 立方萤石结构 b 钙钛矿结构

钙钛矿型氧化物 AB_3 的晶体结构中(以 $BaZrO_3$ 为例), A 离子占据立方晶胞的顶点,氧负离子在六个面的面心位置,而 B 离子位于 6 个氧离子构成的八面体中心,正离子/负离子偏离化学计量,或是在基本结构中掺杂第三种正离子,

都会引起氧空位数量及其可动性变化,进而改变其离子导电特性;萤石结构是典型的具有氧离子导电的晶体结构(以 CeO_2 为例),在这种结构中,阳离子位于氧离子构成的简单立方点阵的中心,配位数通常是 8,氧离子处于阳离子构成的四面体的中心,配位数通常为 4,这类化合物的离子导电同样与非化学计量导致的氧空位有关,而且在工作过程中结构较为稳定^[18-21]。

1.3.2 阳极

SOFC 中通过阳极提供燃料气体,阳极又称为燃料极。在燃料电池中,阳极材料必须满足以下基本要求:^[18-21]

(1)稳定性:在燃料气体流动环境中阳极材料必须性能稳定,化学稳定。从室温到工作环境中,晶型稳定和外形尺寸稳定。

(2)电导率:在还原气氛中和工作温度,阳极材料都要有足够高的电导率,能将反应中得到的电子传到连接体,并且在氧分压很低时,较长时间内稳定。

(3)相容性:在操作温度和制作温度下,阳极材料都应该与其他组元化学相容,而不与临近组元发生反应,从而避免第二相生成,稳定剂还原,热膨胀系数变化或在电解质中引起第二相变化。

(4)热膨胀性:从室温到操作温度和制作温度范围内,阳极材料都应该与其他组元热膨胀系数相匹配,以避免开裂,变形和脱落。

(5)多孔性:为了使燃料气体能够渗透到电极处参与反应,将产生的水汽移走,从室温到操作温度,阳极材料应该具有多孔结构。从传质方面考虑材料空隙率的下限,从材料力学强度考虑确定其空隙率的上限。

(6)催化性能:良好的催化性能,可以提供一个催化了的活性表面,在这个表面上燃料气可以与通过阴极扩散来的氧离子反应,降低燃料电化学氧化时的极化。

(7)其他:较高的强度和韧性,易加工性和低费用。

固体氧化物燃料电池阳极主要完成三个功能:一是燃料的电化学催化氧化;二是把燃料氧化释放出的电子转移到外电路中去;三是导入和排出气体。其工作过程为:

- (1) 燃料气体在阳极上的吸附;
- (2) 阴极产生的氧离子通过电解质的氧空位迁移到阳极;
- (3) 燃料的氧化反应,即氢气与氧离子反应生成水同时向外电路释放电子;
- (4) 阳极把燃料氧化释放出的电子转移到外电路中去。

阳极 Ni-YSZ 结构如图 1.4 所示,其中有连续和不连续的金属 Ni 相、YSZ 相,

还包括大量的气孔(40 vol%)。由其工作过程可以推知,只有在各相连通的三相(金属,电解质,气体)界面处才能发生电化学反应。分析图 1.4 可发现 b(一个孤立的 Ni 颗粒)由于氧化反应产生的电子不能通过连续的 Ni 骨架导出,使得电子的电迁移过程无法完成,所以没有活性。a(一个孤立的 YSZ 颗粒)由于不能接受到电解质扩散来的 O^{2-} ,使得离子的电迁移过程无法完成,因此也没有活性。

1.3.3 阴极

阴极又称空气电极,主要暴露在氧气气氛中,氧分子在阴极结合电子和氧空位,被还原成氧离子,氧离子在化学位梯度作用下传输到阳极与燃料反应。因而阴极必须同时具有氧离子、电子和气体的传输能力。在 SOFC 中,对阴极材料具体要求如下^[18-22]:

(1) 稳定性:在氧化气氛中,阴极材料具有足够的化学稳定性,且其形貌、微观结构、尺寸等在电池长期运行过程中不能发生明显变化;

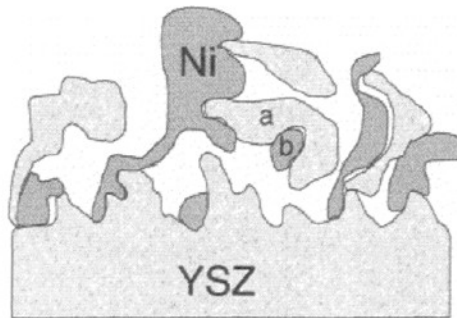


图 1.4 Ni-YSZ 阳极的结构

(2) 电导率:阴极材料必须具有足够高的电子电导率,以降低在 SOFC 操作过程中阴极的欧姆极化,一般要求不低于 100s/cm;此外,阴极还必须具有一定的离子导电能力,以提高离子扩散和表面反应反应动力学;

(3) 催化活性:阴极材料必须在 SOFC 操作温度下,对氧电化学还原反应具有足够高的催化活性,以降低阴极上电化学活化极化过电位,提高电池的输出性能;

(4) 相容性:阴极材料必须在 SOFC 制备与操作温度下与电解质材料、连接材料与密封材料化学上相容,即在不同的材料间不能发生元素的相互扩散与化学反应;

(5) 热膨胀系数:阴极必须在室温至 SOFC 操作温度,乃至更高的制备温

度范围内与其他电池材料，特别是与电解质材料的热膨胀系数相匹配，以避免在电池操作及热循环过程中发生碎裂或剥离现象；

(6) 多孔性：阴极必须具有足够的孔隙率和合理的孔径分布，以利于提高阴极反应气体扩散速度和消除浓差极化，同时也有利于提高阴极反应比表面和催化活性，孔隙率一般在 20%-40 vol% 之间。除了以上基本要求外，SOFC 的阴极材料还必须满足强度高、易加工、低成本的要求。

1.4 固体电解质材料简介

在SOFC中，是以陶瓷材料（固体氧化物）为电解质，氢或经处理过的天然气为燃料，以空气为氧化剂。电解质材料的主要作用是在阴极和阳极之间传递氧离子，并对燃料和氧化剂有效隔离。为此，要求固体氧化物电解质材料在氧化性气氛和还原性气氛都具有足够的稳定性，并且能够制备出具有足够致密性的电解质隔膜及在操作温度下具有足够高的离子电导率。

下面叙述目前常用的几种固体电解质材料：氧化铈（ CeO_2 ）基电解质、氧化锆（ ZrO_2 ）基电解质、氧化铋（ Bi_2O_3 ）基电解质及 LaGaO_3 基电解质等。

1.4.1 ZrO_2 基固体电解质

作为固体电解质材料使用的 ZrO_2 一般要求其在室温到熔点这一很宽的温度范围内均稳定的立方萤石型结构。而在纯 ZrO_2 中添加一定量的其他金属氧化物，可以满足上述要求。因此通常所说的 ZrO_2 固体电解质材料，实际上绝大多数情况下都是指掺杂 ZrO_2 立方萤石型固溶体。纯的 ZrO_2 自身的离子电导率很低，并不是一种理想的固体电解质材料，而当 ZrO_2 结构中掺入了一定量二价或三价金属阳离子后，由于电中性的要求，结构中将产生大量的氧空位，有助于氧离子的运动，使固溶体的离子电导率得到提高。因此在 ZrO_2 中掺入一定量的其他金属氧化物的另一个更有意义的效果是使得 ZrO_2 的离子电导率得到较大的改善^[25-28]。

1.4.2 LaGaO_3 基固体电解质

自从发现具有钙钛矿型结构的氧化物（ ABO_3 ）见图1.3可以作为SOFC的电解质后，它便成为新型氧离子导体的重要研究对象之一。它不仅具有稳定的晶体结构，而且对位A和B位离子半径变化有着较强的容忍性，并可通过低价金属离子掺杂，在结构中引入大量的氧空位。近来证明具有钙钛矿结构的 LaGaO_3 基材料

在较大的氧分压范围 ($1.013 \times 10^{-12} \sim 1.013 \times 10^{-8} \text{Pa}$) 内具有良好的离子导电性, 电子电导可以忽略不计。但它主要有以下问题: 材料制备和低温烧结, 薄膜化难度大, SOFC 条件下的长期稳定性有待进一步研究, 适宜的电极材料仍需探索等^[28]。

1.4.3 Bi₂O₃ 基固体电解质

Bi₂O₃ 基电解质材料具有很高的氧离子电导率, 合成温度低、易烧结、成本低也是 Bi₂O₃ 基电解质材料的优点。纯 Bi₂O₃ 存在两种热力学稳定晶体结构: α -Bi₂O₃ 和 δ -Bi₂O₃。 α -Bi₂O₃ 在 730℃ 以下稳定存在, 具有单斜结构, 但离子电导率低^[31]; δ -Bi₂O₃ 在 730~825℃ 稳定存在, 具有立方萤石结构的。另外, 在 650℃ 以下, 还会出现具有四方结构(β -Bi₂O₃)和体心立方结构(γ -Bi₂O₃)的亚稳态相^[32]。萤石结构的 δ -Bi₂O₃中含 25% 的氧离子空位, 离子电导率高, 在接近熔点 825℃ 时离子电导率可达 $1.0 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 CeO₂ 系列电解质高一个数量级。高离子电导率 δ -Bi₂O₃ 仅存在于很窄温度范围 (730~825℃), 低温时易出现由 δ 到 α 的相变并产生体积变化, 会导致材料开裂和严重的性能恶化, 为应用 Bi₂O₃, 必需将高温的 δ 相稳定到低温区。通过掺杂不同价态金属 (Ca, Sr, Y, La, Te, Nb, W, Mo) 的氧化物可使 Bi₂O₃ 结构稳定提高^[33]。Bi₂O₃ 在低氧分压和还原气氛易被还原。针对 Bi₂O₃ 基电解质材料易被还原的缺点, 研究者提出在 Bi₂O₃ 电解质薄膜燃料极一侧涂敷一薄层其他电解质如 YSZ^[34, 35]或掺杂 CeO₂, 以防止 Bi₂O₃ 直接与燃料气体接触还原, 但包裹工艺复杂, 难于在实际生产中应用。铋和钒组成的 Bi₄V₂O₁₁ 适量掺杂后得到的 Bi₄V_{2(1-x)}Me_{2x}O_{11-3x} (Me 代表 Cu, Co, Bi, Mn, Ni, , Bi₄V_{2(1-x)}Me_{2x}O_{11-3x} 缩写为 BMEVOX) 具有纯离子电导, 在中低温时它们的离子电导率比 GDC 和 YSZ 高, 因而作为一种新的 Bi₂O₃ 基电解质材料正在引起人们的兴趣^[36]。BMEVOX 对氧气的催化分解能力不强, 对氧离子在其表面的交换能力低^[37]。目前对用 BMEVOX 做固体氧化燃料电池电解质材料的研究刚刚起步, 其热化学稳定性及与电池其它部件材料的相容性还须进一步研究。当前及今后的一段时间内寻找新的掺杂体系来提高 Bi₂O₃ 的稳定性和抑制 Bi³⁺ 的易还原性将是 Bi₂O₃ 基电解质材料的研究重点。由于对 BMEVOX 的研究还不充分, 在今后的很长时间内 Bi₂O₃ 基电解质材料仍很难在 SOFC 中得到广泛的应用。

1.4.4 CeO₂ 基固体电解质材料

目前, 达到最新发展水平的固体氧化物燃料电池最常用的电解质陶瓷材料是

Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)。由于YSZ在高温(约 1000°C)才具有较高的离子电导率,但燃料电池在高温运行会带来一系列问题,如电极——电解质界面反应、阳极烧结等,因此迫切需要开发在中低温范围内具有较高的离子电导率的电解质材料以降低电池的工作温度^[23]。实验研究表明,降低SOFC工作温度的关键在于找到低温下离子电导率高、电阻小的电解质材料。人们在寻找这类材料的过程中发现,稀土或碱土氧化物掺杂的基氧化物在较低的温度下具有比其他材料都要高的电导率。目前,掺杂的 CeO_2 已被认为最适合于作中低温SOFC的电解质。 CeO_2 有利于成为SOFC的电解质材料的优点是:

- (1) CeO_2 本身就具有稳定的萤石结构^[24], 不像 ZrO_2 需要加稳定剂;
- (2) CeO_2 的工作温度为 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$;
- (3) CeO_2 本身就有比YSZ更高的离子电导率和较低的电导活化能^[25]。

在很长一段时间内,人们认为掺杂的 CeO_2 基氧化物不适合作电解质使用,这是因为高温时这些氧化物在与电池阳极相连的低氧分压情况下, Ce^{4+} 会部分地被还原成 Ce^{3+} 而具有电子——离子混合导电性,此时的电子导电会大大地影响电池的性能,输出电压和输出功率比理论值低很多。但是这种情况不是绝对的,而且也有办法避免电子导电的出现。研究表明,当温度低于 800°C ,氧分压高于 1Pa 时,可认为掺杂的 CeO_2 基氧化物是纯的氧离子导体。另外,加入掺杂剂可使 CeO_2 基电解质材料的离子电导范围扩大,还原气氛下降低电子电导,使其具有比YSZ高得多的离子导电性。虽然在氧分压较低、温度较高的时候会出现离子和电子的混合导电,但是在燃料电池的工作条件下,它可以高效率、高性能地工作,满足SOFC对固体电解质的要求^[26]。

CeO_2 基材料主要有两种掺杂类型:一是以碱土金属氧化物和稀土金属氧化物为代表的单掺杂体系。对于碱土金属氧化物掺杂的 CeO_2 材料,研究表明: CaO 和 SrO 掺杂的 CeO_2 电导率提高较多,而 MgO 、 BaO 掺杂则无明显变化^[27]。对于稀土氧化物掺杂的 CeO_2 材料来说,当三价的稀土离子取代铈离子时,其萤石结构不变,通过对其电性能的研究发现,因 Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子半径与 Ce^{4+} 的接近,使掺杂离子与氧空位间的结合焓最小而效果最佳。

二是以双稀土氧化物或者碱土金属氧化物与稀土氧化物混合掺杂为代表的双掺杂或多掺杂体系如 $(\text{CeO}_2)_{0.7-x}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.3}$ 中掺入 M (Mg 、 Ca 、 Sr),产生更多氧空位,从而提高氧离子电导率。

因此可以说在 CeO_2 基电解质中要获得高的电导率,减小晶格缺陷有序化,掺杂适当的二价或三价离子是目前较有效的方法。 CeO_2 基电解质电导的高低及在还原气氛下的稳定性与掺杂元素及含量有关,对于稀土氧化物浓度在 $x=20\%\sim 30\%$,对碱土金属氧化物应在 $x=10\%$ 左右,即比较理想的氧缺陷浓度应维

持在5%（均为摩尔分数）左右。掺杂物种的改变是增加电解质中离子电导和稳定性，减小电子电导的一种有效方法^[28]。

对于掺杂的CeO₂基固体电解质来说，存在的另一问题就是低于1600℃很难烧结致密化^[29-30]。烧结体致密化程度对固体电解质的电性能有着十分重要的影响。烧结温度较高为发展更为廉价和大规模生产的电池制造工艺带来很大困难。例如，对于将电极，电解质层一次烧成的共烧结工艺，它要求共烧温度要小于1300℃，否则，多孔电极层会因为烧结而孔隙率降低，微结构改变，从而失去电极催化活性。而CeO₂基固体电解质烧成温度较高，这就带来了问题。因此如何在较低的烧结温度下得到较高的致密度，对于CeO₂基固体电解质的广泛应用是至关重要的。

要获得符合SOFC要求的电解质材料，对氧化铈基电解质掺杂稀土元素或碱土元素，形成二元或多元复合氧化物是提高氧离子导电率的有效的方法之一^[30]。纯的CeO₂从室温至熔点具有与YSZ相同的萤石结构，不需进行稳定化。掺杂的CeO₂具有比YSZ高的离子电导率和低的活化能，极有希望成为SOFC的电解质材料^[31]。但CeO₂基电解质材料的离子导电性范围较窄，在还原气氛下部分Ce⁴⁺将被还原为Ce³⁺，而产生电子电导率，降低电池能量转换效率。因此必须把CeO₂基电解质材料的离子电导范围扩大，在还原气氛下尽量降低电子电导，这样它才能作为SOFC电解质材料，这方面的工作主要集中在加入掺杂剂的研究上^[38]。CeO₂固溶体中的掺杂金属氧化物大体可以分为两类：一类是以Sm₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃为代表的稀土金属氧化物；一类是以CaO、BaO、MgO为代表的碱金属氧化物。在碱土金属掺杂中，CaO和SrO可以增加离子电导率、降低活化能；而加入MgO、BaO对CeO₂的电导率增加不显著。C.Peng等用低温燃烧合成工艺制备了Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}固溶体，在600℃测得Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9}的离子电导率为 $\sigma_{600^\circ\text{C}}=2.2\times 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ ，而Feng-Yun Wang等^[40]测得Ce_{0.9}Mg_{0.1}O_{1.9}在700℃的离子电导率只有 $\sigma_{700^\circ\text{C}}=1.4\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。总体来说，稀土金属离子掺杂的离子电导率要大于碱金属掺杂的离子电导率，在稀土掺杂的CeO₂中，Sm³⁺掺杂的CeO₂基电解质显示出最高的离子电导率^[41]。有关掺杂离子的种类对电解质的离子电导率的影响，早期研究者认为是与掺杂离子的半径相联系，以晶格的球型应变为基础，有两种解释：一种解释认为掺杂离子半径与Ce⁴⁺离子半径之间的不匹配程度越小，则电解质的离子电导率就越大；另一种解释是以掺杂离子的临界半径（r_c）为基础，它是使CeO₂晶格不产生畸变的理想掺杂离子半径，三价离子在CeO₂晶格中的临界半径为0.1038nm。这两种解释都能对一些实验结果进行合理的解释，但都存在不足^[42]。电解质的离子电导率不仅仅与掺杂离子的半径有关，还与掺杂离子本身的特性及掺杂离子在电解质中的微观分布有关。

Hiroyuki Yoshida 等利用密度函数理论计算了掺杂 CeO_2 的局部微观结构对离子电导率的影响,结果表明局部微观结构与晶格畸变一样对离子电导率有重要的影响。Hiroaki Nitani 等^[43, 44],也证实离子的掺杂种类及在晶格中的分布对电解质的局部微观结构有重要的影响,进而对电解质的离子电导率产生影响。在二元掺杂体系中,掺杂 CeO_2 基固体电解质的离子电导率不仅与掺杂离子的种类有关,还与掺杂离子的浓度有关。掺杂 CeO_2 的离子电导率与掺杂浓度之间的关系比较复杂,在低掺杂浓度时,离子电导率随掺杂浓度的增加而增大,在高掺杂浓度时,离子电导率随掺杂浓度的增加而减小。在 CeO_2 基固体电解质中,一般认为使 CeO_2 晶格产生5%的氧空位时总的离子电导率为最大,碱金属离子掺杂时,最佳掺杂浓度约为10mol%,稀土离子掺杂时,最佳离子掺杂浓度约为20mol%,不过随制备工艺、所用原料及操作温度的不同,研究结果之间有一定的偏差。多掺杂可以使掺杂离子的平均半径更接近掺杂离子的临界半径,减小晶格畸变;且多掺杂可以提高系统的混合熵,降低活化能,因而可以改善电解质的离子电导率。F Y Wang 等^[45]利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.9}$,并对其离子电导率进行了研究,发现双掺杂电解质具有更高离子电导率,利用此电解质制备的单电池比用单掺杂电解质制备的单电池具有更高的开路电压。F Y Wang 等^[46]研究了 $\text{Ce}_{1-a}(\text{Gd}_{a-y}\text{Sm}_y)\text{O}_{2-0.5a}$ ($a=0.15, 0.2$) 的双掺杂效应, $\text{Ce}_{0.85}(\text{Gd}_{0.15-y}\text{Sm}_y)\text{O}_{1.925}$ 的离子电导率高于单掺杂时的离子电导率, $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.2-y}\text{Sm}_y)\text{O}_{1.9}$ 在温度 $T \leq 773\text{K}$ 时的离子电导率高于单掺杂的离子电导率, $T > 773\text{K}$ 的离子电导率处于 Gd^{3+} 、 Sm^{3+} 单掺杂时的离子电导率之间。

F Y Wang 等认为双掺杂增加了电解质的系统熵,因而增加了电解质的离子电导率,电解质的离子电导率主要由掺杂离子的性能决定的。Namjin Kim等^[47]研究了 $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.2-x}\text{Ln}_x)\text{O}_{1.9}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}; x=1,3,5\text{mol}\%$)的电性能,并用此电解质组装成单电池,测量了其开路电压(OCV),只有Y、Sm增加了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的电导率,Nd、La几乎对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的电导率不起作用。从以上研究结果可以看出,多掺杂与固体电解质电导率之间的关系与很多因素有关,目前的研究结果还没有较完整的解释,还需要从微观结构对多掺杂固体电解质进行更深入的研究。另一类基本出发点是材料的晶界。在多晶材料中,晶间相的存在对材料的性能有很大的影响。研究者认为固体电解质的晶界电阻通常比晶粒电阻大是因为电解质中的杂质(主要是 SiO_2)主要集中在晶界,阻塞了氧离子的迁移,降低了电解质的离子电导率^[48]。为了改善 CeO_2 基固体电解质的晶界电导率,研究者进行的大量的研究,希望通过在电解质中加入金属氧化物,使其和 SiO_2 等杂质反应来达到对晶界清洁的作用,提高晶界电导率。常用的添加剂主要有 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 、 CoO 、 MnO 等过渡金属氧化物。T.S. Zhang 等^[49]。在

$Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ 中加入 0.5mol% 的 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 主要分布在电解质的晶界处。 Fe_2O_3 的加入改变了 SiO_2 对晶界的润湿性, 提高了晶界电导率。但同时也使晶粒电导率下降, 烧结温度越高, 电导率下降越多。T.S. Zhang 等认为是 Fe^{3+} 置换了 Ce^{4+} 使得氧空位的结合焓增大。但 Fe_2O_3 对晶界的作用大于对晶粒的作用, 因而使电解质的离子电导率增加。但在对对 CoO 、 MnO 等^[50]。过度金属研究时发现, 过度金属的掺杂并没有清洁晶界的作用, 反而促进了 SiO_2 在晶界的分布, 阻碍了氧离子的迁移, 降低了晶界的电导率。再一类三元体系的设计思想是通过加入具有变价离子的金属氧化物来抑制 CeO_2 基材料的电子电导, 扩大电解质的氧分压使用范围。

1.5 固体电解质粉体的制备方法

除了利用化学和物理方法制备电解质薄膜不需要预先制备电解质粉体外, 其他方式制备电解质材料都需要经过粉体的制备、粉体的成型、高温下坯体的烧结等步骤。以上几个步骤对电解质的性能有着重要的影响, 而制备优质的粉体材料是获得优质电解质材料的前提条件, 因为粉体的性能直接影响后续的成型及烧结步骤。粉体的性能是由制备方法及工艺条件决定的, 因此粉体的制备工艺直接决定了电解质成型、烧结及电性能。

1.5.1 固相法

固相法是一种传统的陶瓷粉体制备方法, 制备的反应物料以固相的形式存在, 经机械混合、磨碎至一定细度, 在较高的温度下发生反应获得所需产物的合成方法。该方法具有工艺简单, 成本低、易于工业化生产的特点。但传统的固相烧结工艺必须经过一次或若干次机械粉磨过程, 容易引入杂质, 并且这种方法制备的电解质粉体成分分布不均匀, 颗粒尺寸大、颗粒尺寸分布范围宽, 使得产物活性低, 需要很高的烧结温度才能致密化。因此这种方法在 SOFC 制备工艺中基本上被淘汰^[51]。

1.5.2 液相法

液相反应法又叫湿化学合成法, 液相法是将原料溶解在含大量配合物的溶液中, 通过形成溶胶-凝胶、共沉淀、金属盐水解、溶剂蒸发热解等方法制备粉末或前驱体, 然后经煅烧、烧结等后续处理得到电解质产物。液相反应法可以精确控制各组分含量, 使不同组分之间实现分子/原子水平的均匀混合; 通过工艺调整,

可严格控制颗粒尺寸、形态和结构,可以获得粒度分布均匀的超细粉体,是合成电解质粉体较为理想的方法。具体有水热法 (Hydrothermal synthesis)、沉淀法 (Chemical coprecipitation)、溶胶凝胶法 (Sol-gel method) 及低温燃烧法 (Low-temperature combustion synthesis) 等。

1.5.3 水热法 (Hydrothermal synthesis)

水热法又称热液法,是在密封压力容器中,以水或其他溶剂(也可以是固相成分之一)作为溶媒,在高温($>100^{\circ}\text{C}$)、高压($>9.81\text{MPa}$)条件下研究、加工的过程。水热法为各种前驱物提供了一个在常压条件下无法得到的物理、化学环境。粉体的形成经历了一个溶解-结晶的过程。相对于其它制备方法,水热法制备的粉体晶粒发育完整、粒度小、分布均匀、团聚较轻。尤其是水热法制备的陶瓷粉体无需高温煅烧处理,避免了煅烧过程中造成的晶粒长大、缺陷生成和杂质的引入。但是水热法所需高压条件对实验设备提出很高的要求,且生产效率不高,不适合工业化生产。

1.5.4 化学沉淀法 (Chemical coprecipitation)

化学沉淀法是制备金属氧化物的常见方法。它根据溶度积原理,在水溶性金属盐中加入沉淀剂(如 OH^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 等)后,在一定温度下水解,生成不溶性的氢氧化物、草酸盐、碳酸盐等沉淀,再将这些沉淀过滤、洗涤、干燥和煅烧,除去溶剂和溶液中原有的阴离子,最后得到所需的氧化物粉末。沉淀法虽然所需的实验设备简单,但反应的工序较多,沉淀产物需要反复地洗涤过滤,造成产物离子的流失,提高了生产成本,而且沉淀剂对离子具有选择性,使得产物的成分配比产生偏离。在粉体的制备过程中,沉淀剂的选择、沉淀的洗涤、干燥气氛和煅烧温度对粉体的性能都有很大的影响,如果控制不好,容易使粉体产生硬团聚。电解质的沉淀法合成过程中,如果沉淀表面的水不能有效的去除,在沉淀随后的干燥和煅烧过程中由于水分子的表面张力容易使颗粒之间形成硬团聚,将严重影响粉体的烧结。为了将少粉体的团聚,利用甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇等表面张力小的有机溶剂洗去沉淀表面的水分子,并以烷基取代颗粒表面的羟基,可得到较轻团聚的纳米颗粒。

1.5.5 溶胶-凝胶法 (Sol-gel method)

溶胶-凝胶法通常被应用于超细粉末的制备,溶胶-凝胶工艺是 20 世纪 60

年代发展起来的一种材料制备方法,其基本过程是:一些易水解的金属化合物(金属醇盐)在某种溶剂中与水发生反应,经过水解与缩聚过程而先生成溶胶,逐渐凝胶化,再经过干燥、烧结等后处理工序。最后制得所需的材料。该法操作简单,不需要昂贵设备,可在低温下制备成分分布均匀、纯度高、粒径分布均匀、化学活性高的单、多组分混合物。但金属醇盐价格昂贵、毒性大,为了克服 sol-gel 法的缺点,在此基础上发展了溶胶法和凝胶法,溶胶法和凝胶法可以不使用金属醇盐,成本和毒性比 sol-gel 法小。在低的烧结温度获得了成分均匀的致密烧结体,和固态反应法相比,溶胶-凝胶法可以减小或消除电解质的晶界电阻。但溶胶-凝胶合成法需要较高的热处理温度才能获得所需要的粉体,容易使粉体之间形成硬团聚。近年来发展了微乳液-溶胶-凝胶法、高分子网络凝胶法,使合成的粉末分散均匀,大大减小了粉体之间的团聚。

1.5.6 低温燃烧法 (Low-temperature combustion synthesis)

自蔓延高温燃烧合成(SHS)是一种利用化学反应自身放热使反应持续进行,最终合成所需材料或制品的新技术。SHS 最大的特点是自发热维持合成过程,在合成过程中不需要外部能源供给。但 SHS 的缺点是工艺可控性差,而且燃烧温度一般高于 2000℃,合成的粉末粒度较粗。自蔓延低温燃烧合成(LTCS)是 SHS 和湿化学法相结合发展起来的一种主要用于合成简单及复合氧化物粉体的新工艺,它主要是利用氧化剂(硝酸盐)和燃料(柠檬酸、甘氨酸、尿素等有机物)之间的氧化-还原反应来推动反应的进行。它既保持了湿化学法中成分原子水平均匀混合的优势,又利用反应体系自身的氧化还原反应燃烧这一自蔓延特性,在数分钟内结束反应,直接得到所需的氧化物粉体。低温燃烧合成是利用燃料和氧化剂之间的氧化-还原反应放出的热量来推动反应的进行,因此氧化剂与燃料之间的摩尔比对粉体的性能有很大的影响。低温燃烧合成有以下优越性:

(1) 低的点火分解温度 120-350℃; (2) 一旦点燃,分解或燃烧自动进行; (3) 形成大量的气体如 NH_3 、 H_2O 、 CO_2 和 N_2 , 这样合成的粉体疏松易于粉碎,可形成比表面积高的超细氧化物粉; (4) 化学计量比准确,均匀度高,对多组分体系其均匀度可达到分子或原子级,可以合成含多种掺杂元素的新型氧化物以及金属传统方法很难制备的金属陶瓷等。由于 LTCS 合成粉体质量受燃烧火焰温度、燃烧过程中的加热速率、化学计量比、燃烧物质类型以及质量大小、容器的容积等因素的影响。因此可以通过控制原材料种类、燃料加入量、点火温度^[52-55]以及通过添加燃烧助剂等来控制粉体的粒度等特性。然而,由于 LTCS 研究时间不长,这一领域的很多问题,如燃烧反应机理粉体综合特性以及燃烧参数性能之间

的关系尚待深入研究。

1.6 选题的目的和意义

固体氧化物燃料电池(SOFC)的核心部件之一是电解质,如果 SOFC 的工作温度降至 800°C ,其寿命可望延长 3 倍^[61],且极大地降低制作和材料的成本。因此寻找中低温下具有高电导率的固体电解质具有重要意义。由于掺杂的 CeO_2 在中温范围内($500\text{-}700^{\circ}\text{C}$)的离子电导率较高^[62],因此掺杂的 CeO_2 被认为是适合于作中低温 SOFC 的电解质。但是在中温条件下,对于复合掺杂的 CeO_2 基固体电解质材料的制备和性能研究并不深入,还有待于做进一步的探讨。而且氧化铈基电解质材料存在以下不足:

1.氧化铈基电解质材料难以致密化,用通常的固态反应方法制备的电解质粉体需要在 1600°C 以上才能达到致密化^[63],而掺杂的 CeO_2 基固体电解质烧结温度较高,在此条件下烧结多孔电极层会因为高温烧结而使得孔隙率降低,微结构改变,从而失去电极催化活性。

2.氧化铈基电解质材料脆性较大,容易在电池组装过程中破裂,而且由于和电池的其它部件热膨胀系数不一致,在电池的操作及冷热循环过程中由于热膨胀系数不匹配而产生裂纹,使电池失效;

3.氧化铈基电解质在燃料极一侧存在还原反应,引入电子电导降低电池的输出电压和输出功率。

因此必须寻找适当的方法去降低烧结温度,提高致密度^[56-64],提高电解质电导率。

1.7 研究内容

1.本课题以具有萤石型结构的 CeO_2 基体系为研究对象,采用低温燃烧法来制备纳米粉末,用其作为中温固体氧化物燃料电池的电解质材料。

2.掺杂 Bi_2O_3 作为烧结助剂以降低烧结温度,提高电解质的致密度。

3.研究 Bi_2O_3 助剂对 Sm^{3+} 掺杂的 CeO_2 基固体电解质的物相组成的影响。

4.研究 Bi_2O_3 助剂对 Sm^{3+} 掺杂的 CeO_2 基固体电解质的电导性能的影响。

5.研究 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{1.9}$ ($x=0,0.05,0.1,0.15,0.2$)的低温燃烧法制备及 Bi^{3+} 对烧结致密化的影响。

6.对 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{1.9}$ 的电性能进行了研究,以期找提高 CeO_2 基固体电解质性能的新方法、新途径。

2 样品的制备与测试

2.1 样品的制备

2.1.1 粉末制备:

实验所用原料为:

碳酸铈 $Ce_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$: 纯度 $\geq 99.9\%$; 氧化钐 Sm_2O_3 : 纯度 $\geq 99.99\%$; 氧化铋 Bi_2O_3 : 纯度 $\geq 99.99\%$; 氨水 NH_4OH : 25~28%; 硝酸 HNO_3 : 65~68%; 聚乙二醇 6000: 纯度 $\geq 99.7\%$ 。

2.1.2 实验设备

本试验采用的是低温燃烧合成法制备粉体,此种方法工艺简单,原料成本低,制备过程对环境污染小。粉体制备流程见图 2.1。

2.2 样品的测试

2.2.1 BET 测试

比表面积用 SA-3500 型 BET 比表面仪氮气吸附法(液氮温度下)测定。根据下列公式计算平均粒径:

$$d = 6 / (S \cdot \rho)$$

式中, d 为平均粒径, S 为测得的比表面积, ρ 为样品密度。若把制得的粉体当作球形颗粒,利用上式可计算出粉体的当量直径 d_{BET} 。

2.2.2 X 射线衍射

采用荷兰 PHILIPS 公司生产的 APD-10 型自动粉末 X 射线衍射仪表征粉体的物象组成,衍射靶为 Cu 靶, $K\alpha_1$ 为 0.15405nm, $K\alpha_2$ 为 0.15434nm, 加速电压为 40kV, 工作电流为 40mA, 扫描速度为 0.02°/s, 衍射角范围是为 20-80°。

(2)晶胞常数的计算方法

根据 XRD 分析可知本实验中样品为立方相晶体结构,立方相晶胞常数 a 的计算:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{式 2.1})$$

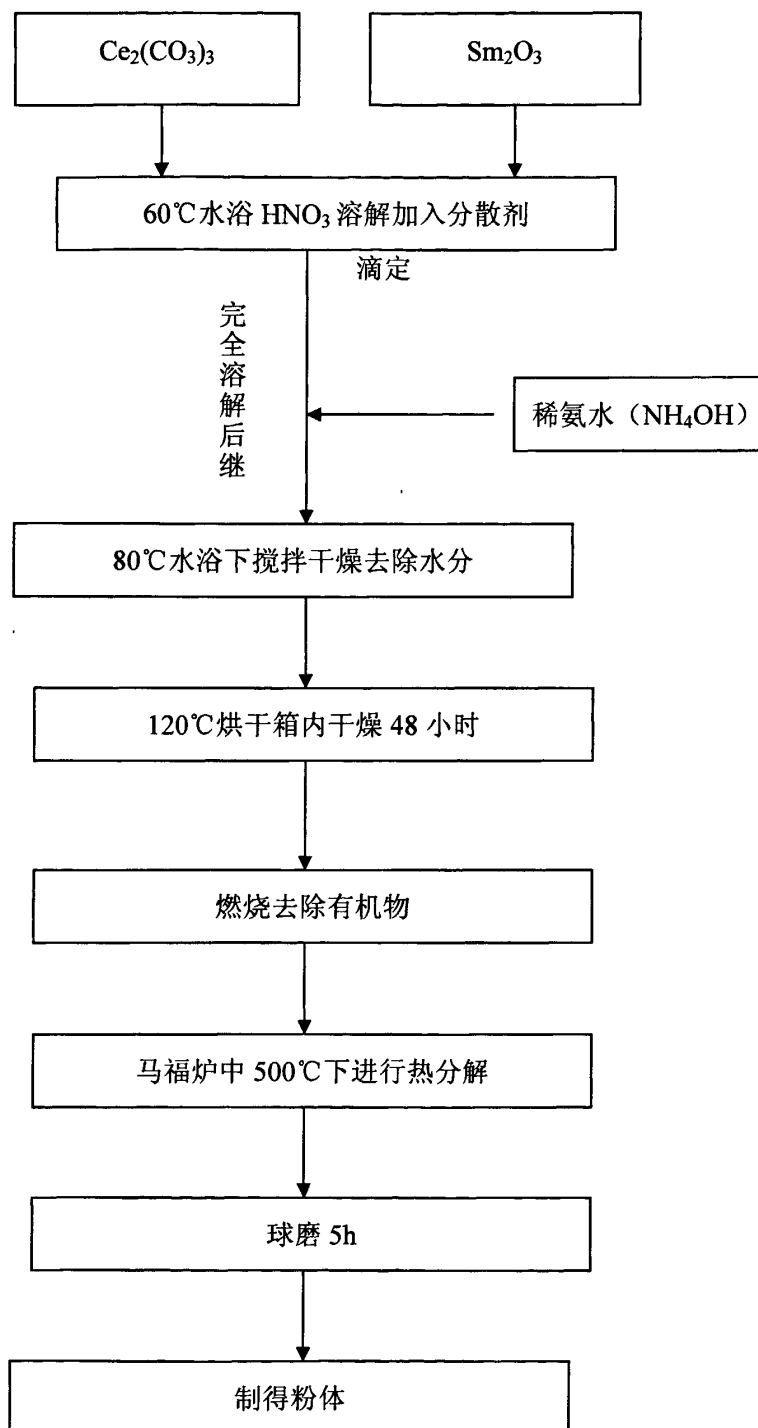


图 2.1 粉体制备过程流程图

其中 d_{hkl} 为面指数(h、k、l)的晶面间距。对立方萤石结构 XRD 谱第 1, 2, 3, 4 峰, 面指数(h、k、l)分别为(1, 1, 1)、(2, 0, 0)、(2, 2, 0)和 (3, 1, 1)计算时可将几个衍射峰计算出的 a 取平均。

2.2.3 样品形貌观察

采用 QUANTA-400 环境扫描电镜观察样品形貌。工作电压为 15kV。

2.2.4 粉体的烧结性能测试

膨胀曲线:

将 25×6×6 的条状试样, 两端磨平。采用德国 NETZSCH DIL402C 型热膨胀仪在空气气氛下测定烧结曲线。升温速率为 5℃/min。

密度与气孔率的测定:

试样的密度和气孔率采用比重瓶法进行测量。称量试样的质量 m_1 , 浸润后试样的质量 m_1' , 将比重瓶装满水后称其质量 m_2 , 将试样放入盛满水的比重瓶后称得质量 m_3 。由于加入试样后排出水的体积 V_{water} 等于试样得体积 $V_{specimen}$, 故

$$V_{specimen} = V_{water} = \frac{m_1' + m_2 - m_3}{\rho_{water}} \quad (\text{式 2.2})$$

试样的体积密度为:

$$\rho_{specimen} = \frac{m_1}{V_{specimen}} \quad (\text{式 2.3})$$

2.2.5 交流阻抗谱分析

仪器: 英国 Solartron SI—1260 阻抗分析仪; 测试条件: 样品涂以 Pt 电极, 扫描频率为: 0.1Hz~10⁶Hz ; 气氛: 空气气氛; 交流幅值: 80mV; 测温范围: 400℃~800℃; 方法: 两电极法;

AC 阻抗谱是分析半导体陶瓷电性能特征的重要手段, 运用该方法不仅可以分析和归纳出半导体陶瓷的等效电路, 区分晶粒、晶界及电极界面电学性能的不同影响, 而且可以就晶粒、晶界及电极界面对材料整体电性能的具体贡献进行定量解析。因而, 交流阻抗谱技术在研究固体电解质研究方面将会有很好的发展前景。

阻抗谱分析原理:

复阻抗分析法又叫复平面分析法, 通常是在较宽的频率范围内测试样品的复

阻抗(包括实部电阻和虚部电抗), 然后作出复阻抗与频率的关系曲线以及复阻抗平面图, 由此分析计算等效电路的各个参数, 分离出材料中晶粒及晶界的贡献, 来了解材料的体性质和界面性质, 了解材料的不均匀性以及电性能变化, 因此是研究多晶陶瓷材料晶粒和晶界电学性质的有效方法。这种方法基于测量不同电子过程对正弦信号的响应, 根据复阻抗谱, 研究同时发生的几种电子过程各自的机理与特征, 而多子输运过程是分析元件敏感机理的基础。应用复阻抗谱技术分析元件特性与微结界面发生的电子过程的关系, 在元件设计和制备中加强某些关键效应的作用, 从而提高元件的灵敏度, 因而也是研究多晶材料导电机制的有效方法。

交流阻抗谱在材料和器件研究方面有广泛的应用, 尤其在多晶材料如陶瓷材料, 但由于体系的复杂性, 很多研究还仅仅停留在经验的水平上。为了便于形容人们常用由电阻、电容等元件组成的电路系统来进行电模拟(electric analog), 只要能符合材料的特性, 就可以了解材料的性能。交流阻抗谱是研究陶瓷结构的有力工具, 已被世界公认。它能很好地提示陶瓷的微结构特征。对于多晶, 存在晶粒间界, 在多晶固体中, 交流阻抗谱与固体的微结构密切相关, 对于陶瓷来说, 如能了解阻抗是由于晶粒引起的或是由晶粒间界引起的, 就有助于研究和掌握陶瓷生产的工艺过程。早在 1969 年, Bauerle 就开始从事这方面的研究工作。这方面的工作包括研究晶粒与晶粒间界的结构, 一个分散相分散在一个连续相中等。交流阻抗谱工作的特点是往往要根据被研究系统的特点首先提出模型的相应的等效电路。

一般说来, 阻抗分成电阻和电抗互相独立的两部分, 就像一个矢量具有两独立的分量一样。但实际上, 两者之间存在深刻的内在联系。只要知道全部频率范围内的电阻曲线, 就可以精确地得到该体系的电抗, 反之亦然。下列就在本文中需要的电路, 推导其阻抗值, 给出其 Bode 图和复阻抗平面图。

R 和 C 并联的电路及阻抗谱图:

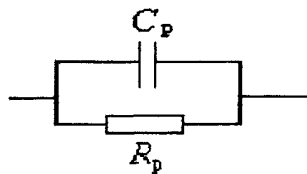


图 2.2 R_p 和 C_p 并联电路

RC 并联电路由 R_p 和 C_p 并联而成。并联电路阻抗为

$$Z = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (\text{式 2.4})$$

阻抗的实部和虚部分别为

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (\text{式 2.5})$$

$$Z'' = \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (\text{式 2.6})$$

因此

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (\text{式 2.7})$$

$$\text{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} = \omega R_p C_p \quad (\text{式 2.8})$$

从以上两式可以看到，对于 R 和 C 的并联电路来说：

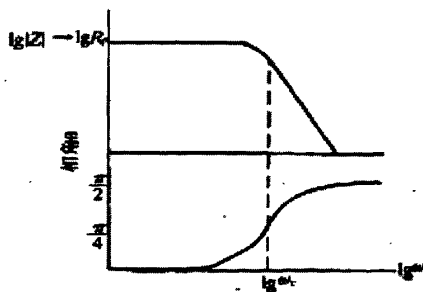
1. 在很低频率， $R_p C_p \omega \ll 1$ ，于是 $|Z| \approx R_p$ ， $\log|Z| \approx \log R_p$ ，与频率无关。此时 $\theta \rightarrow 0$ ，电路的阻抗相当于电阻 R_p 的阻抗。

2. 在很高频率， $R_p C_p \omega \gg 1$ ， $|Z| \approx 1/(\omega C_p)$ ， $\log|Z| \approx -\log \omega - \log C_p$ ，在 Bode 模图中是一条斜率为 -1 的直线，在 $\omega \rightarrow \infty$ 时， $|Z| \rightarrow 0$ ， $\theta \rightarrow \pi/2$ 。电路的阻抗相当于一个电容 C_p 的阻抗。

在高频与低频之间的特征频率 ω_c 处， $R_p C_p \omega = 1$ ， $\theta = \frac{\pi}{4}$ 。时间常数 $\tau = \omega_c^{-1} = R_p C_p$ 。在 $\omega = \omega_c$ 时

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{2}} \quad (\text{式 2.9})$$

RC 并联电路 Bode 图及复阻抗平面图如图 2.3 所示。



a

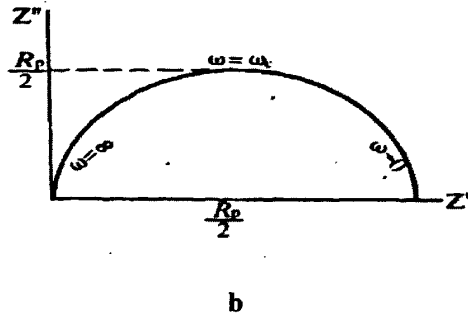


图 2.3RC 并联电路图(a)及复阻抗图(b)

将式 2.8 代入式 2.5 和式 2.6, 得:

$$Z'^2 - Z'R_p + Z''^2 = 0 \quad (式 2.10)$$

在上式两边各加上 $(\frac{R_p}{2})^2$, 上式成为:

$$(Z' - \frac{R_p}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (式 2.11)$$

这是一个圆的方程式, 其圆心在实轴上, 坐标为 $(\frac{R_p}{2}, 0)$, 半径为 $\frac{R_p}{2}$ 。

由于 $Z'' > 0$, 式 2.11 实际上只代表第一象限的一个半圆。在 $\omega \rightarrow 0$ 时, 半圆与实轴相交于原点。在半圆的最高点, $Z' = Z''$, $tg\theta = 1, \theta = \frac{\pi}{4}$, 该点相应于 $\omega = \omega_c$ 。从半圆确定了 R_p 与 ω_c 后即可根据关系式:

$$C_p = \frac{1}{\omega_c R_p} \quad (式 2.12)$$

求出 C_p 。图中原点为高频极限时半圆与实轴的交点, 在低频处, Z' 渐大直到低频极限 $\omega \rightarrow 0$ 时, Z' 为最大, 交实轴于 R_p 处。

R_p 和 C_p 的并联电路再串联一个电阻 R_s

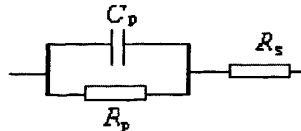


图 2.4 R_p 和 C_p 的并联电路再串联一个电阻 R_s

其电路的阻抗为:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \quad (\text{式 2.13})$$

其 Bode 图如图 2.5 所示。

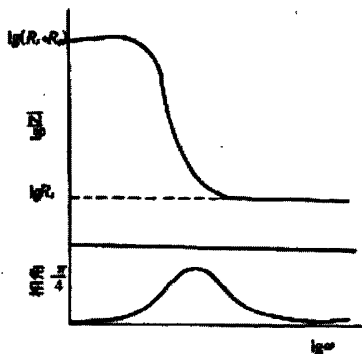


图 2.5 R_p 和 C_p 的并联电路再串联一个电阻 R_s 的 Bode 图

其模图相当于图 2.2 向上平移了 R_s 。式 3.11 应改写为：

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (\text{式 2.14})$$

其复阻抗平面图仍为以 $\frac{R_p}{2}$ 为半径的半圆，圆心坐标为 $\left(R_s + \frac{R_p}{2}, 0 \right)$ 。

R 和 L 并联电路：

对于 R 和 L 并联的电路可得与式 2.11 形式上相同的圆的方程，

$$\left(Z' - \frac{R_p}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (\text{式 2.15})$$

但其复阻抗平面图与式 2.8 的图不同：

1. 对于 R_p 和 L_p 并联电路， $Z' > 0$ ， $Z'' < 0$ ，故式 2.12 的圆为第四象限的半圆。
2. 对于 R_p 和 L_p 并联电路，原点为低频极限时半圆与实轴的交点，在高频极限再次相交于 R_p 处。

两个时间常数的电路

与 Bode 图相比，复阻抗平面图的优点是能以半圆形式形象地显示电路的各组成部分或电路所代表的实际过程的时间常数。对于实际存在的更复杂的电路或者更复杂的过程，这一优点就更明显了。如果电路中的两个组成部分或它所代表的两个过程的时间常数相差很大，在复阻抗平面图中就会在不同频区出现两个半径不同圆心不同的半圆，它们可能是相切或相割的。

复合的阻容并联电路如图 2.6 所示。

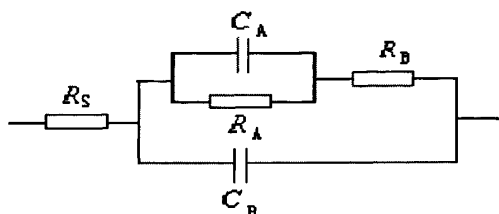


图 2.6 复合的阻容并联电路图

令 Z_F 表示由 C_A 和 R_A 并联后再与 R_B 串联组成的复合元件，则：

$$Z_F = R_B + \frac{R_A}{1 + j\omega R_A C_A} \quad (\text{式 2.16})$$

整个电路总的 Z 为：

$$Z = R_S + \frac{Z_F}{1 + j\omega Z_F C_B} \quad (\text{式 2.17})$$

将式 2.16 代入式 2.17 得：

$$Z = R_S + \frac{R_A + R_B + j\omega R_A R_B C_A}{1 + j\omega R_A (C_A + C_B) + j\omega R_B C_B + (j\omega)^2 R_A R_B C_A C_B} \quad (\text{式 2.18})$$

令 $\tau_A = R_A C_A$ ， $\tau_B = R_B C_B$ ，若 $C_A \gg C_B$ ，即 $R_A C_A \gg R_B C_B$ ，则式 2.18 可简化为：

$$Z = R_S + \frac{R_A + R_B + j\omega R_A R_B C_A}{1 + j\omega R_A C_A + (j\omega)^2 R_A R_B C_A C_B} \quad (\text{式 2.19})$$

在高频下， ω 很大，忽略不含 ω 的项，可得到：

$$Z_{\text{高频}} \approx R_S + \frac{R_B}{1 + j\omega R_B C_B} \quad (\text{式 2.20})$$

在低频下， ω 很小，忽略不含 ω^2 的项，可得到：

$$Z_{\text{低频}} \approx R_S + R_B + \frac{R_A}{1 + j\omega R_A C_A} \quad (\text{式 2.21})$$

因此，在两个时间常数相差很大的情况下，复阻抗平面图由两个表示容抗的半圆组成，第一个半圆的圆在实轴上 $R_S + \frac{R_B}{2}$ ，半径为 $\frac{R_B}{2}$ ，第二个半圆的半径为 $\frac{R_A}{2}$ ，圆心在实轴上 $R_S + R_B + \frac{R_A}{2}$ ，如图 2.7 所示：

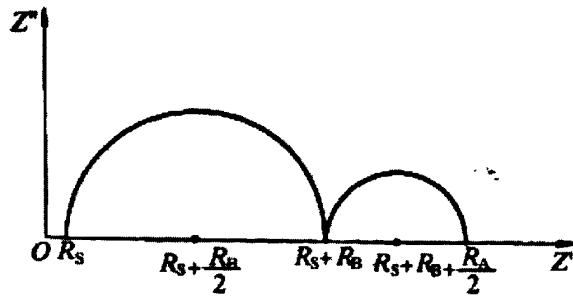


图 2.7 复合的阻容并联电路的复阻抗平面图

交流阻抗谱在研究 Sm_2O_3 掺杂 CeO_2 固体电解质的应用:

由上面的讨论可以知道, 交流阻抗谱仪在一定的频率范围内, 测定陶瓷氧化物烧结样品两级间的复电导率。这种复平面的分析方法可以有效的区分晶粒和晶界各自对电导率的贡献。图 2.8 为一个理想的具有两相(晶粒和晶界)结构陶瓷材料电解质的等效电路, 其中, R_b , R_g , R_e , C_b , C_g , C_e 分别是晶粒、晶界和电解质与电极界面产生的电阻和电容, 分别对应于高频、中频和低频 3 个半圆的直径。

材料的电导率 σ 可以这样求得: 首先求得样品的电阻值 R , 测出样品的高度 h 和面积 S , 然后根据公式 $\sigma = \frac{h}{S} \cdot \frac{1}{R}$ 求出电导率 σ 。在紊乱跃迁理论中, 认为离子的扩散过程是借助于缺陷(例如离子空位或间隙离子)的跃迁而实现的, 从而得到电导率和温度的关系如下:

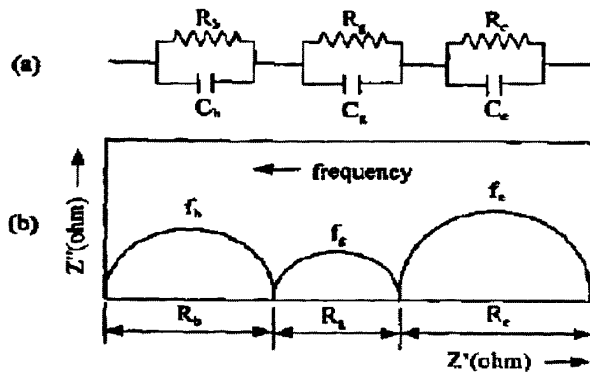


图 2.8 理想的具有两相(晶粒和晶界)结构陶瓷电解质的等效电路(a.陶瓷结构, b.等效电路)

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{式 2.22})$$

式 2.22 是表征电导率对温度依赖性的 Arrhenius 方程式, σ 为样品的电导率, T 为绝对温度, R 为普适气体常数, E_a 称为导电活化能。根据式 2.22 进而可以得到以下关系式:

$$\ln(\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{式 2.23})$$

这样就可以作出 $\ln(\sigma T) \sim 1/T$ 曲线图(通常称为 Arrhenius 图), 斜率为 $-E_a/R$, 可以用来计算导电活化能, 活化能是指反应分子参加反应时必须逾越的能峰, 反应物的分子必须处于活化状态才能参加反应, 即必须先具有一个最低限度的能量。此最低限度的能量通常远小于分子的平均能量, 而平均能量与这个最低限度的能量之差即为“活化能”, 它是化学动力学的重要概念。

仪器: 英国 Solartron SI—1260 阻抗分析仪; 测试条件: 样品涂以 Pt 电极, 扫描频率为: $0.1\text{Hz} \sim 10^6\text{Hz}$; 气氛: 空气气氛; 交流幅值: 80mV ; 测温范围: $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$; 方法: 两电极法。

3 添加助剂 Bi_2O_3 的固体电解质 SDC 的制备与表征

3.1 SDC 粉体的制备

以 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 Sm_2O_3 为原料, 按 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的化学计量比进行称量, 通过低温燃烧法制备 SDC 粉体。

BET 测试粉体的当量直径 d_{BET} , 计算结果:

表 3.1 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体的当量直径

比表面积/ m^2/g	d_{BET}/nm
23.057	36.14

(其中 $\rho=7.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。)

Bi-SDC 粉体的制备:

试验原料: 碳酸铈 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (纯度 ≥ 99.9); 氧化钐 Sm_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$); 氧化铋 Bi_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$); 氨水 NH_4OH (25~28%); 硝酸 HNO_3 (65~68%); 聚乙二醇 (纯度 $\geq 99.7\%$),

粉体制备: 本文利用低温燃烧法制备氧化铈基电解质 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)。将 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sm_2O_3 , 按化学计量比称取, 溶于稀硝酸中, 加入适量聚乙二醇, 搅拌均匀后用稀氨水调节 PH 值, 在不断搅拌的条件下 80°C 蒸发水分, 然后置于马弗炉中进行燃烧, 得到蓬松状粉体。以无水乙醇为研磨介质, 球磨 4 小时后, 将粉体于 500°C 焙烧 2 小时, 制成 SDC 粉体。将不同质量比的 Bi_2O_3 (0.5, 1, 2, 3, 4, 5wt%) 和 SDC 粉末以无水乙醇为研磨介质, 球磨 4 小时后, 将粉体于 800°C 焙烧 2 小时。制备的后的电解质简称 Bi-SDC。

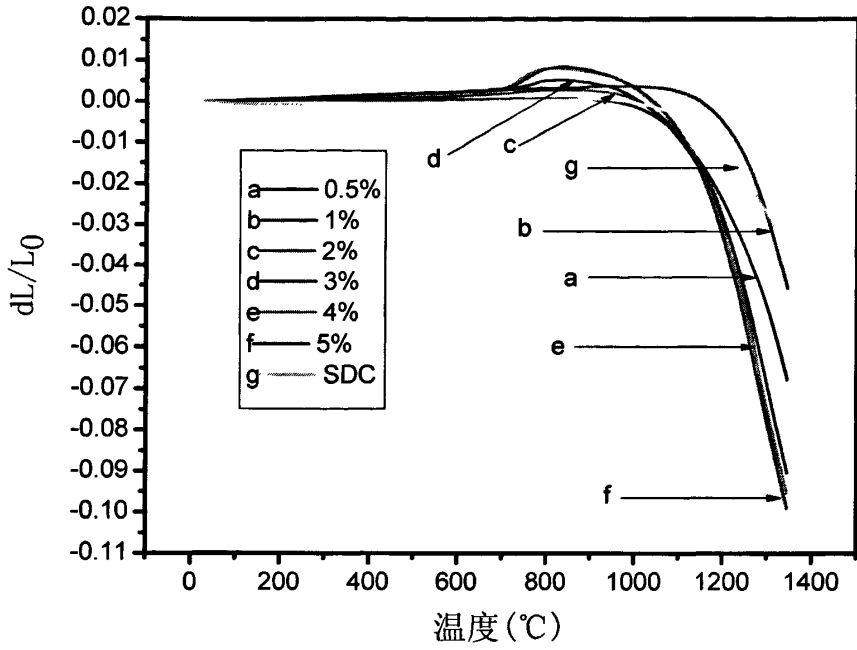
样品制备: 将粉体制成尺寸为 $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 40\text{mm}$ 和 $\phi 10\text{mm}$ 圆片。将圆片试样在空气气氛下于 1250°C 烧结 3 小时得到所需样品。

3.2 Bi-SDC 固体电解质的性能研究

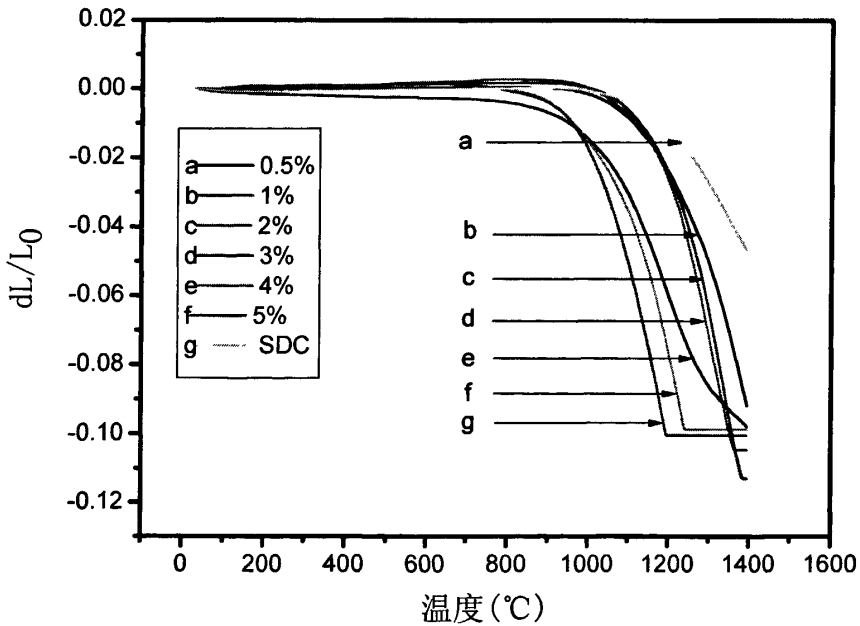
3.2.1 粉体预处理温度的确定

从图 3.1 和图 3.2 中可以看出, 500°C 处理的 Bi-SDC 固体电解质的烧结曲线中可以发现, 当助剂的添加量超过 2wt% 时, 在 700°C — 1000°C 范围内出现一个明显的膨胀峰, 当粉体在 800°C 处理 3 小时后的烧结曲线中, 这种膨胀消失, 这可能是因为在 700°C — 1000°C , 氧化铋发生晶型转变并与 SDC 形成固溶体时晶胞体积变大, 导致宏观膨胀, 当粉体在 800°C 处理后, 由于固溶体已经形成, 在

烧结的过程中 700℃—1000℃温度段膨胀峰消失。所以粉体预烧温度定为 800℃。



a



b

图 3.1 Bi-SDC 固体电解质的膨胀曲线 a: 500℃处理 b:800℃处理

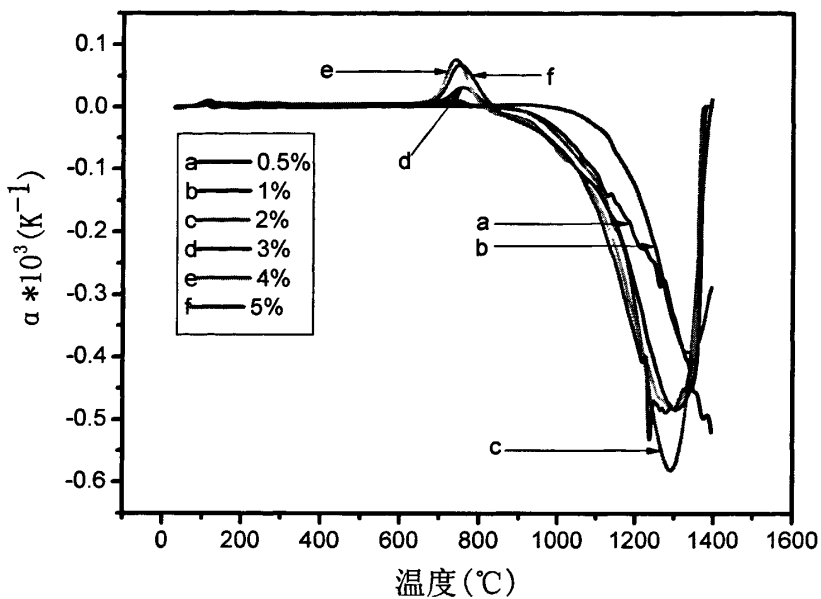


图 3.2 500°C处理的 Bi-SDC 固体电解质的线膨胀系数曲线图

3.2.2 烧结温度的确定

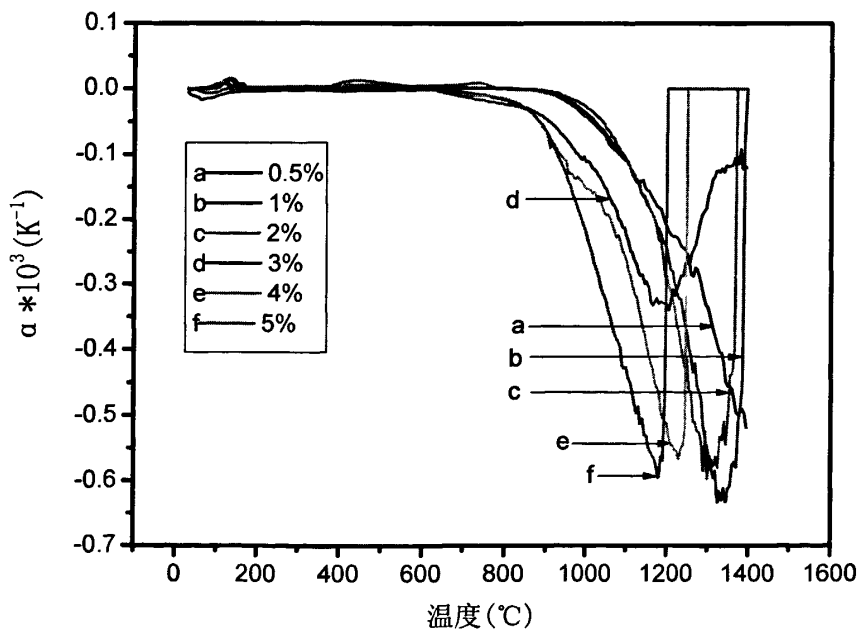


图 3.3 800°C处理的 Bi-SDC 固体电解质的线膨胀系数曲线图

由图 3.2 及图 3.3 可见掺杂 Bi_2O_3 助剂可使 SDC 固体电解质烧结温度显著降低, 随着 Bi_2O_3 助剂量的增加, 烧结温度下降, 原因是粘性流动机理发生, 使晶粒重排加快, 加速了烧结过程, 使烧结温度降低。将图 3.3 中 $T_{[(dL/(dT*L0))]min}$ 与对应成分作图:

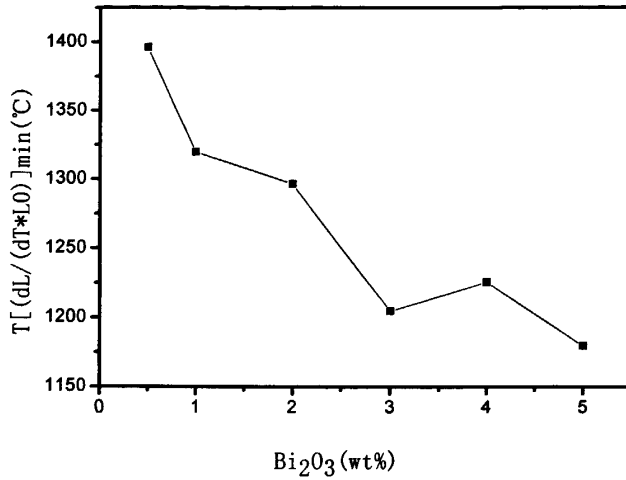
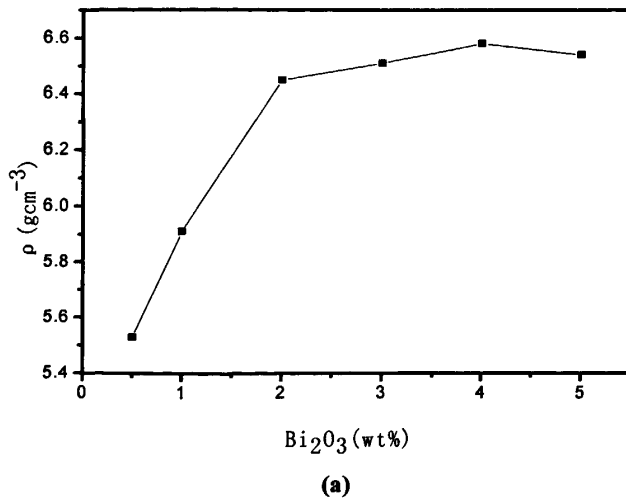


图 3.4 不同成分对应 $T_{[(dL/(dT*L0))]min}$ 图

由图 3.4 可见随着 Bi_2O_3 量的增加 $T_{(dL/L0)max}$ 所对应的温度降低。本实验将烧结温度定在 1250°C , 对 1250°C 烧结 3 小时后的样品采用比重瓶法测量其密度得到体密度与助剂添加量的关系:



(a)

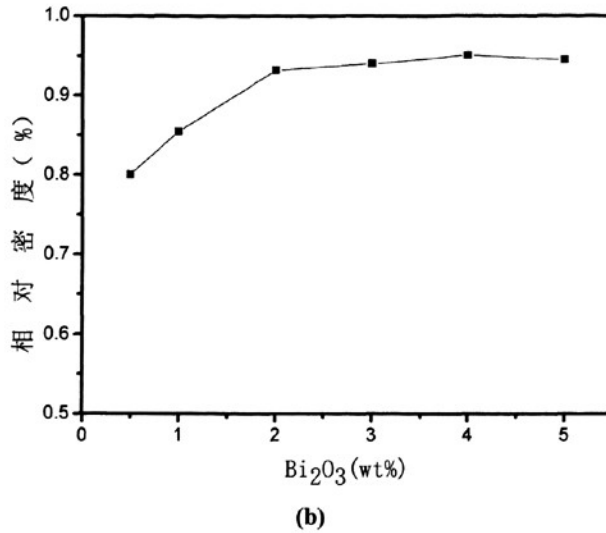


图 3.5 1250℃保温 3 小时后不同助剂量的 a 体密度 b 相对密度

由图 3.5 可见 1250℃烧结 3 小时后的样品体密度随助剂添加量的增加而增加。各样品的相对密度随 Bi₂O₃ 加入量的升高而增大，最后出现一个平台，可见 Bi₂O₃ 的加入，促进了样品的烧结致密。

图 3.6 为加入 2wt%Bi₂O₃ 和 4wt%Bi₂O₃ 的 SDC，800℃预烧 2 小时粉体在 200Mpa 压制成 ϕ 10mm 的圆片在 1250℃下保温 3h 后烧结体的 SEM 形貌图。从图中可以看出，样品已烧结达到了较高的烧结致密度。

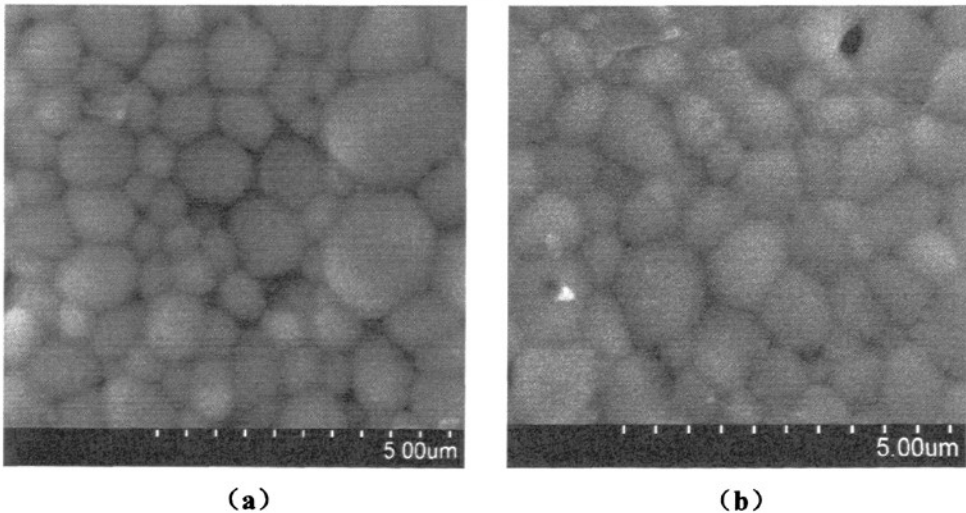


图3.6 Bi-SDC1250℃保温3小时的SEM形貌图 (a) 2wt%Bi₂O₃; (b) 4wt%Bi₂O₃

由于 Bi_2O_3 的特殊性质（熔点 820°C ），在较低温度下 Bi_2O_3 可很容易扩散到晶粒表面形成一层无定形薄膜，而晶粒重排的程度取决于粒间摩擦， Bi_2O_3 形成的无定形薄膜大大减少了粒间摩擦，致使粘性流动机理发生，使晶粒重排加快，加速了烧结过程，使烧结温度降低。另外，粘性流动烧结的发生增加了晶粒表面间的接触，促进了晶粒间的扩散，在接下来的烧结中进一步提高致密化程度，烧结过程除了要有推动力（表面能过剩及高温）外，还必须有物质的传递过程，这样才能使气孔逐渐得到填充，使坯体由疏松变得致密。粘性流动烧结的发生增加了晶粒表面间的接触，促进了晶粒间的扩散，从而进一步提高了材料致密化程度。

3.2.3 X 射线衍射分析

图 3.7是加入 Bi_2O_3 助剂（0.5, 1, 2, 3, 4, 5wt%）的SDC固体电解质粉末 800°C 处理， 1250°C 下保温3小时的X 射线衍射图，从图中可以看出，只有与单一的 CeO_2 立方萤石结构对应的衍射峰存在，随助剂浓度的增大，衍射峰的位置

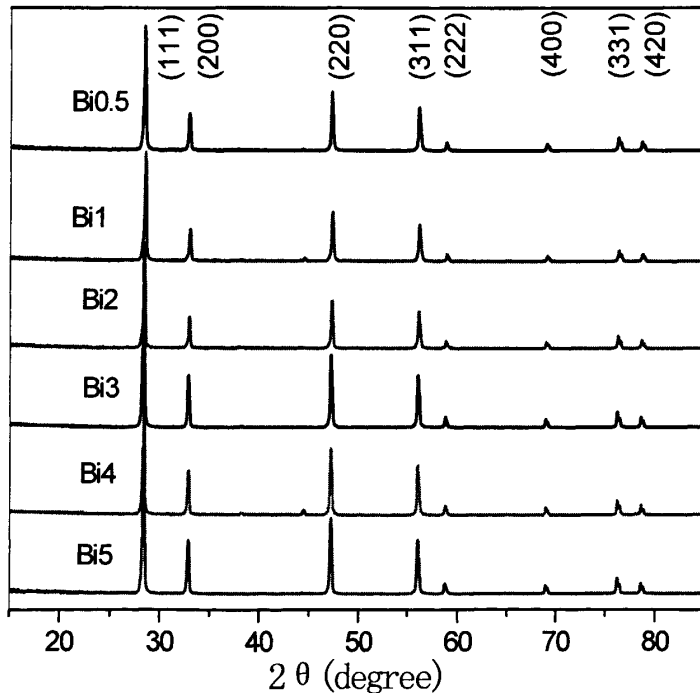


图 3.7 Bi-SDC 的 X 射线衍射图谱

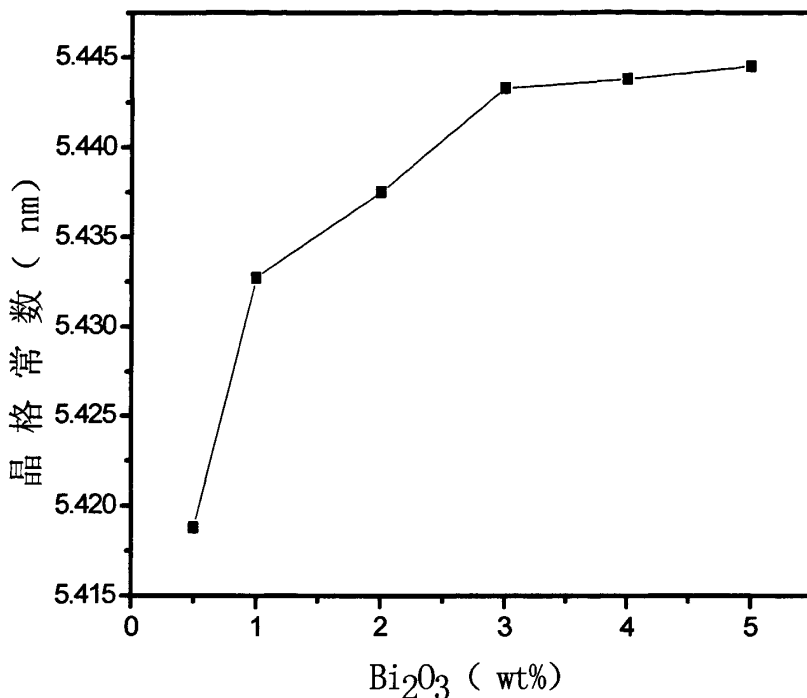


图 3.8 晶格常数随 Bi_2O_3 加入量的关系图

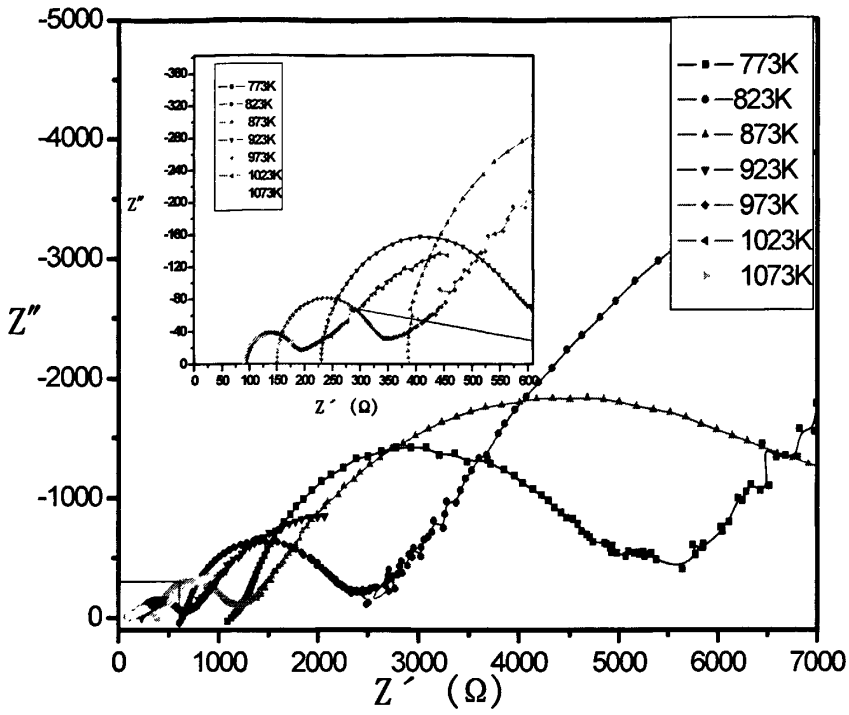
置向低角度方向移动，这是因为在晶格中 Bi^{3+} 离子逐渐取代 Ce^{4+} 离子的位置，配位数为 8 时， Bi^{3+} 的离子半径 (0.119nm) 大于 Ce^{4+} 的离子半径 (0.105nm)，使晶格扩大，晶面间距变大，因而衍射峰的位置向低角度方向偏移。

同时,结合布拉格(Bragg)公式和图 7 衍射谱，计算得到试样的晶格常数，见图 3.8，可以看出，由于 Bi^{3+} 的离子半径大于 Ce^{4+} 离子半径， Bi^{3+} 取代 Ce^{4+} 使晶格扩大，随着 Bi^{3+} 的增加，晶格常数增大。

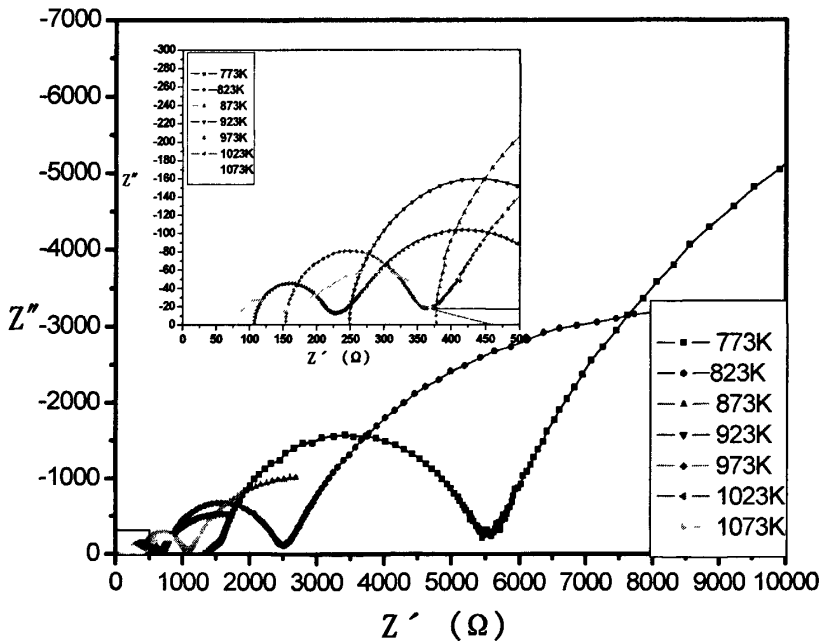
3.2.4 电性能分析

将 Bi-SDC 粉末在 200Mpa 压力下，压成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆片，1250℃下保温 3h。将烧结样品的表面打磨光滑，在正反面均匀涂铂膏，850℃下热处理 3h 制得测试电导率所用的样品，采用两电极交流阻抗测试方法。为了比较，制备了在 1600℃下烧结的 SDC 试样，并用相同的方法测定了交流阻抗。

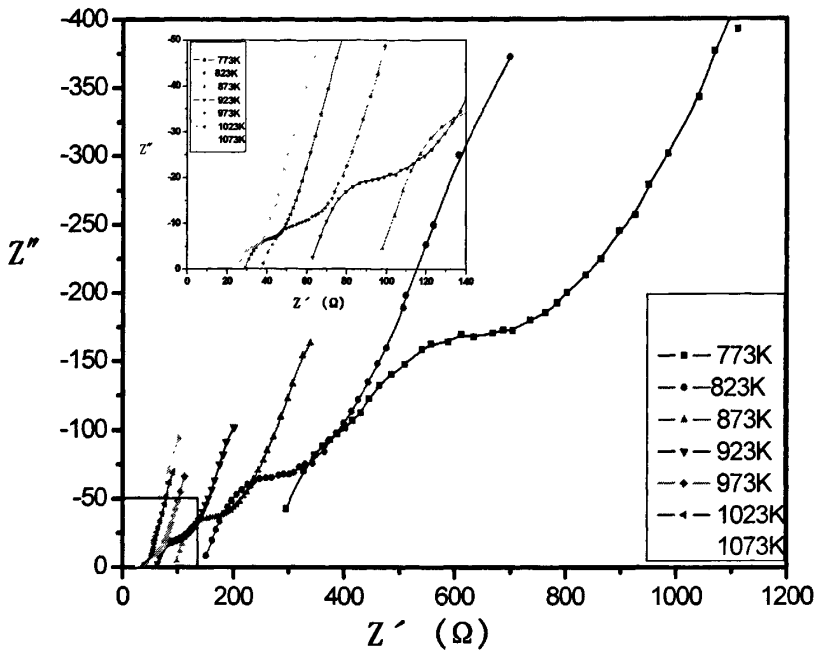
测量仪器为英国 Solartron1260 电化学界面，频率范围 0.1-10⁶Hz,测试温度范围为 500~800℃，每隔 50℃测一次。测试在空气气氛中进行。



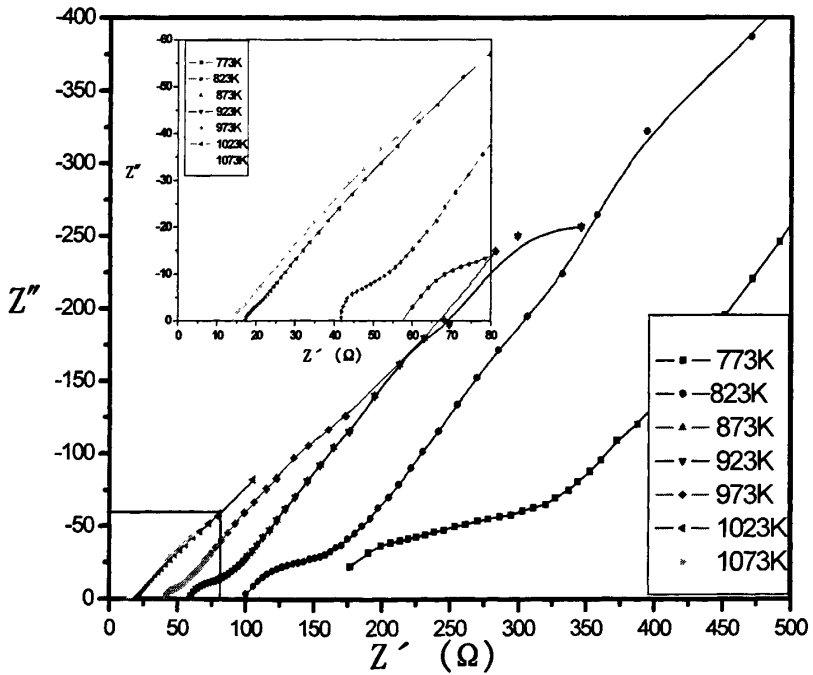
a



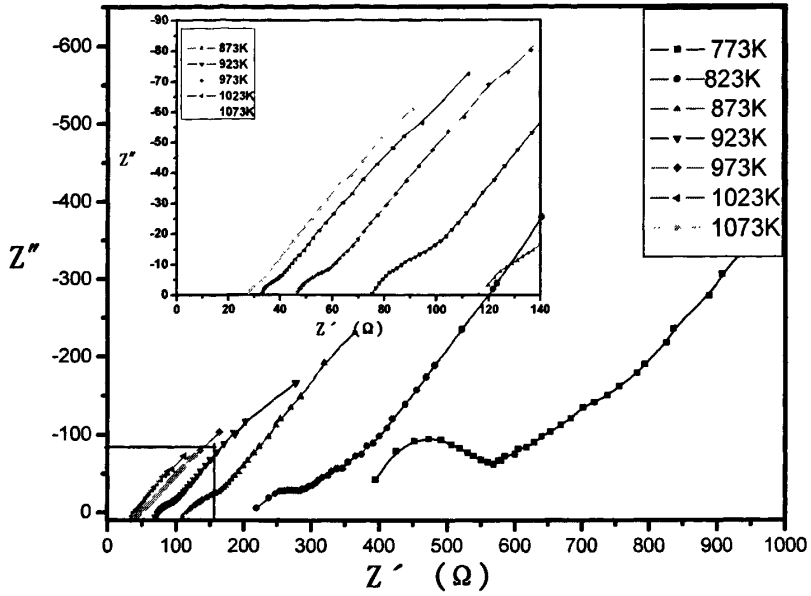
b



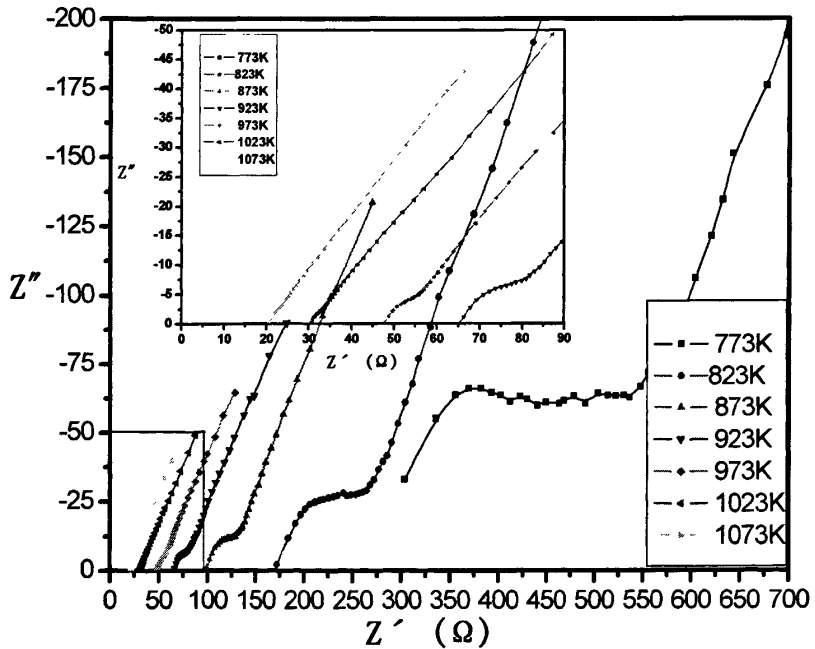
c



d



e



f

图3.9 Bi-SDC固体电解质的交流阻抗谱图(a)0.5wt%Bi₂O₃; (b)1wt%Bi₂O₃; (c)2wt%Bi₂O₃; (d) 3wt%Bi₂O₃; (e) 4wt%Bi₂O₃; (f) 5wt%Bi₂O₃

将图 3.9 中各阻抗谱按照图 2.7 中理想的具有两相（晶粒和晶界）结构陶瓷电解质的等效电路分析阻抗谱，计算得出电导率的阿雷尼乌斯关系图。

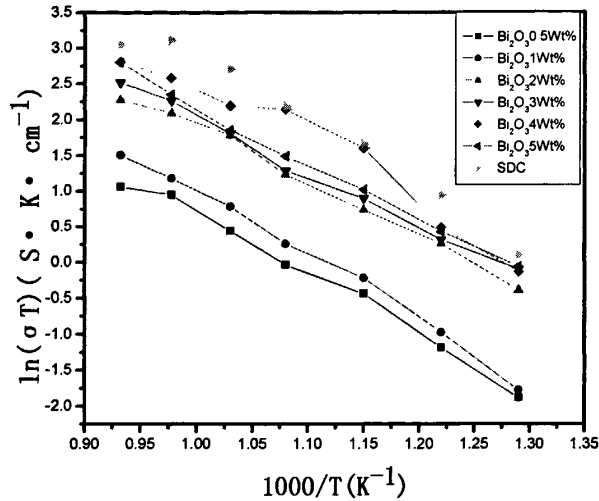


图 3.10 Bi-SDC 固体电解质晶粒电导率的阿雷尼乌斯关系图

从图 3.10 可以看出，样品的晶粒电导率随温度的升高而增大，表明样品的晶粒电导是以离子导电为主；在中温范围内电导行为满足 Arrhenius 关系式：

$$\ln(\sigma T) = -E/kT + B$$

式中 k —波尔兹曼常数； $k = 1.3806505(24) \times 10^{-23}$ J/K； E —电导活化； T —绝对温度。

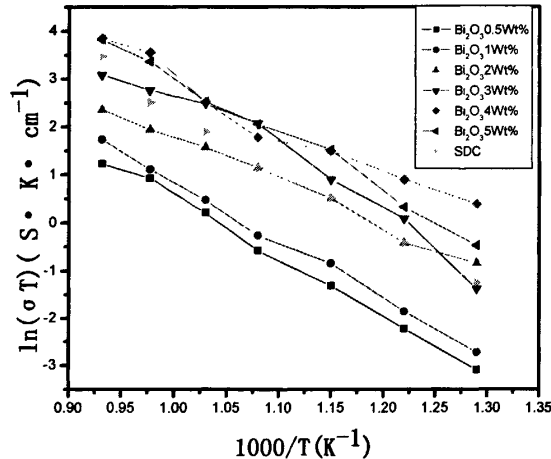


图 3.11 Bi-SDC 固体电解质晶界电导率的阿雷尼乌斯关系图

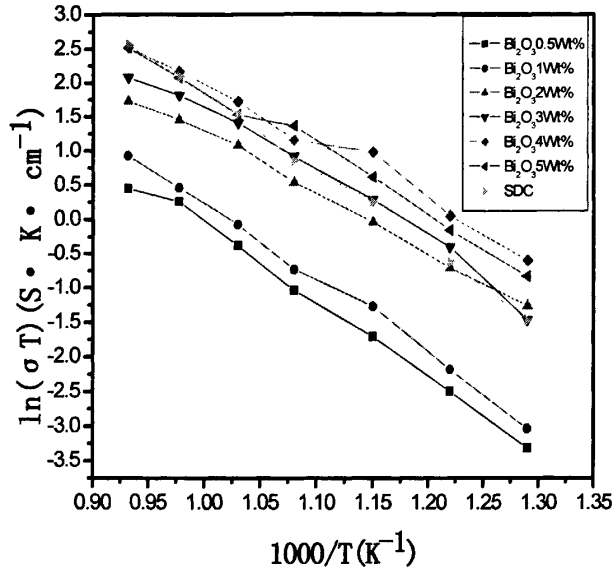


图 3.12 Bi-SDC 固体电解质总电导率的阿雷尼乌斯关系图

图 3.9 阻抗谱反映的是在交变电场作用下，复杂非均匀相样品中电荷不断重新分布的特征谱。样品的晶粒电导率、晶界电导率随 Bi_2O_3 添加量增加而增大。添加 Bi_2O_3 小于 2wt% 时，晶粒电导，晶界电导较低，这主要是致密度低时，样品中的孔洞、裂隙阻碍了氧空位的迁移，导致电导率降低；当致密度较高时，孔洞、裂隙减少，氧空位的迁移率升高，电导率自然也就较高。另一方面，对电解质的电导率的改善主要是通过改善电解质的晶界电导过程起作用，随 Bi_2O_3 添加量的增加，参与跃迁的氧空位增多，使得电解质电导率增大。由图 3.10 和图 3.11 可以看出添加 Bi_2O_3 大于 2wt% 时晶粒电导率小于 1600°C 下烧结的 SDC 的晶粒电导率，晶界电导率则大于 1600°C 下烧结的 SDC 的晶界电导率，可见添加 Bi_2O_3 助剂对电解质的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更显著。 Bi_2O_3 的加入改变了电解质的空间电荷层结构，使晶界电导活化能下降，晶界电导率升高，掺入 Bi_2O_3 后降低了 Bi-SDC 的晶界电导活化能，电导活化能包括氧空位的解缔合能和迁移能^[16]，电导活化能的降低使得氧空位的解缔合和迁移能力加强，晶界电导率增加， Bi_2O_3 的掺入不仅可以产生氧空位，同时还产生了新的阳离子缺陷 (Bi_{Ce}):



随着 Bi_2O_3 含量的增加，提高了晶粒边界空间电荷层中可动 V_{O} 的浓度，解缔合能力得到进一步加强，使得晶粒边界偏聚程度减弱，导致材料的晶界电导活化能

进一步降低，晶界电导率得到了提高。

3.3 本章小结

1. 在 SDC 中掺入 Bi_2O_3 作为烧结助剂, 有助于样品的烧结致密。样品的最大线收缩率所对应的温度随 Bi_2O_3 加入量的增加而降低, 原因是粘性流动机理发生, 使晶粒重排加快, 加速了烧结过程, 使烧结温度降低。

2. Bi-SDC 样品 1250°C 下保温 3 小时的 X 射线衍射图中只有与单一的 CeO_2 立方萤石结构对应的衍射峰存在, 随助剂浓度的增加, 衍射峰的位置逐渐向低角度方向移动, 这是因为在晶格中 Bi^{3+} 离子逐渐取代 Ce^{4+} 离子的位置, 配位数为 8 时, Bi^{3+} 的离子半径 (0.119nm) 大于 Ce^{4+} 的离子半径 (0.105nm), 使晶格扩大, 晶面间距变大, 因而衍射峰的位置向低角度方向偏移。 Bi^{3+} 取代 Ce^{4+} 使晶格扩大, 晶格常数增大。

3. Bi-SDC 固体电解质阻抗谱反映的是在交变电场作用下, 复杂非均匀相样品中电荷不断重新分布的特征谱。样品的晶粒电导率, 晶界电导率随 Bi_2O_3 添加量增加而增大。添加 Bi_2O_3 小于 2wt% 时, 晶粒电导率, 晶界电导率较低, 这主要是致密度低时, 样品中的孔洞、裂隙阻碍了氧空位的迁移, 导致电导率降低; 当致密度较高时, 孔洞、裂隙减少, 氧空位的迁移率升高, 电导率自然也就较高。 Bi_2O_3 加入量超过 2wt% 时 1250°C 保温 3 小时的样品, 其电导率要优于 1600°C 烧结的 SDC, Bi_2O_3 的加入有效地改善了电解质的晶界电导, 提高了电解质的晶界电导率。

4 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的制备和性能研究

4.1 粉体的制备

试验原料：碳酸铈 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.9\%$)；氧化钐 Sm_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$)；氧化铋 Bi_2O_3 (纯度 $\geq 99.99\%$)；氨水 NH_4OH (25~28%)；硝酸 HNO_3 (65~68%)；聚乙二醇 (纯度 $\geq 99.7\%$)。

粉体制备：本文利用低温燃烧法制备氧化铈基固体电解质 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)。将 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sm_2O_3 , 按化学计量比称取, 溶于稀硝酸中, 加入适量聚乙二醇, 搅拌均匀后用稀氨水调节 PH 值, 在不断搅拌的条件下 80°C 蒸发水分, 然后置于马弗炉中 300°C 进行燃烧, 得到蓬松状粉体。以无水乙醇为研磨介质, 球磨 4 小时后, 将粉体于 500°C 焙烧 2 小时, 制成电解质粉体。

样品制备：将粉体制成尺寸为 $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 40\text{mm}$ 和 $\phi 10\text{mm}$ 圆片。将圆片试样在空气气氛下于 1250°C 烧结 3 小时得到所需样品。

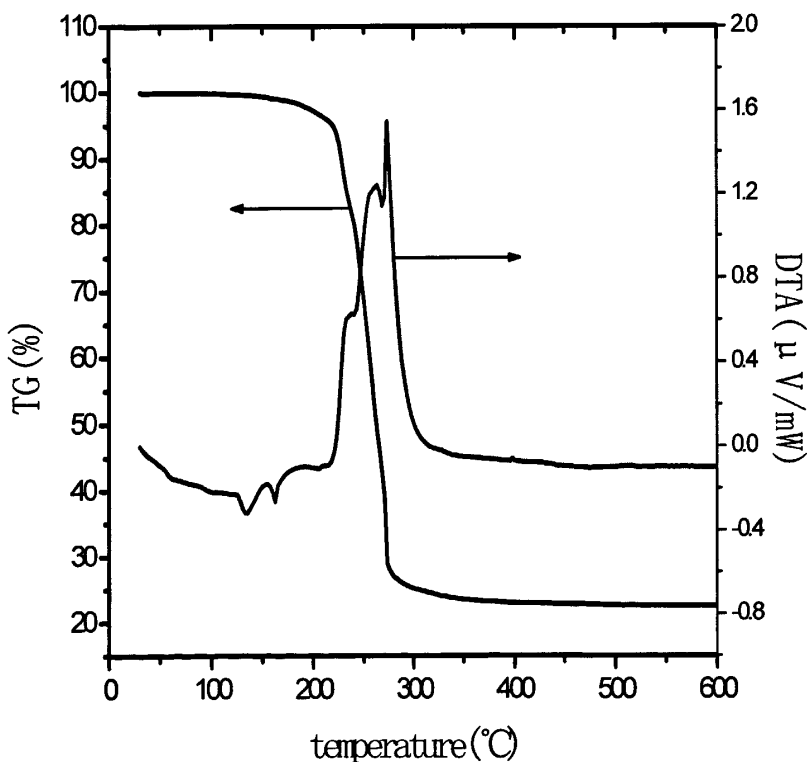


图 4.1 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 干凝胶 DTA/TG 热分析曲线

为了确定干凝胶的点火温度,用德国 NETZSCH 公司产 STA-449C 型综合热分析仪进行 DTA/TG 热分析,实验气氛为空气,升温速率为 10K/min。图 4.1 是对试样 $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ 的热分析结果。

由图 4.1 可看出干凝胶在 130℃-180℃存在脱水峰,在 230℃-300℃存在强烈的放热峰,同时出现较大的失重,表明干凝胶在此温度段可被点燃,350℃左右燃烧结束。因此,本实验采用 300℃在马弗炉中点火,燃烧开始后从炉中取出让其自行燃烧结束。

4.2 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的性能研究

4.2.1 粉体预处理温度的确定

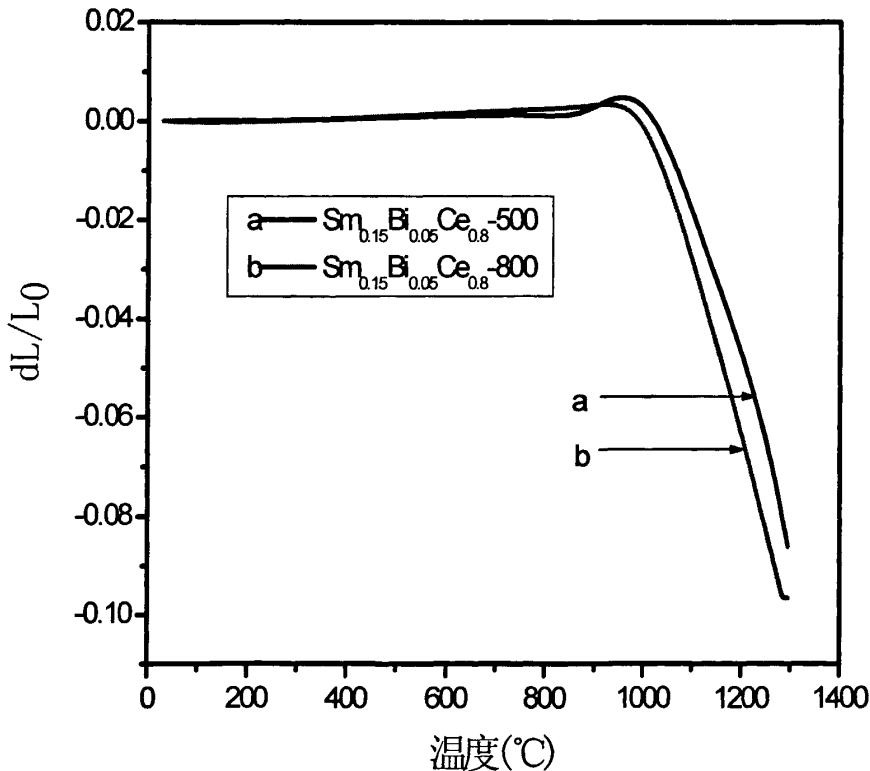


图 4.2 500℃和 800℃处理的 $\text{Sm}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的热膨胀曲线

从图 4.2 中可以看出,500℃处理的 $\text{Sm}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的热膨胀曲线可以发现,在 900℃—1000℃范围内出现一个明显的膨胀峰,当粉体在 800℃

处理 3 小时后的烧结曲线中，这种膨胀峰消失，这是因为在此温度段，氧化铋发生晶型转变并与 SDC 形成固溶体时晶胞体积变大，导致宏观膨胀，当粉体在 800℃ 处理后，由于固溶体已经形成，在烧结的过程中 900℃—1000℃ 温度段膨胀峰消失。所以粉体预烧温度定为 800℃。

4.2.2 样品烧结温度的确定

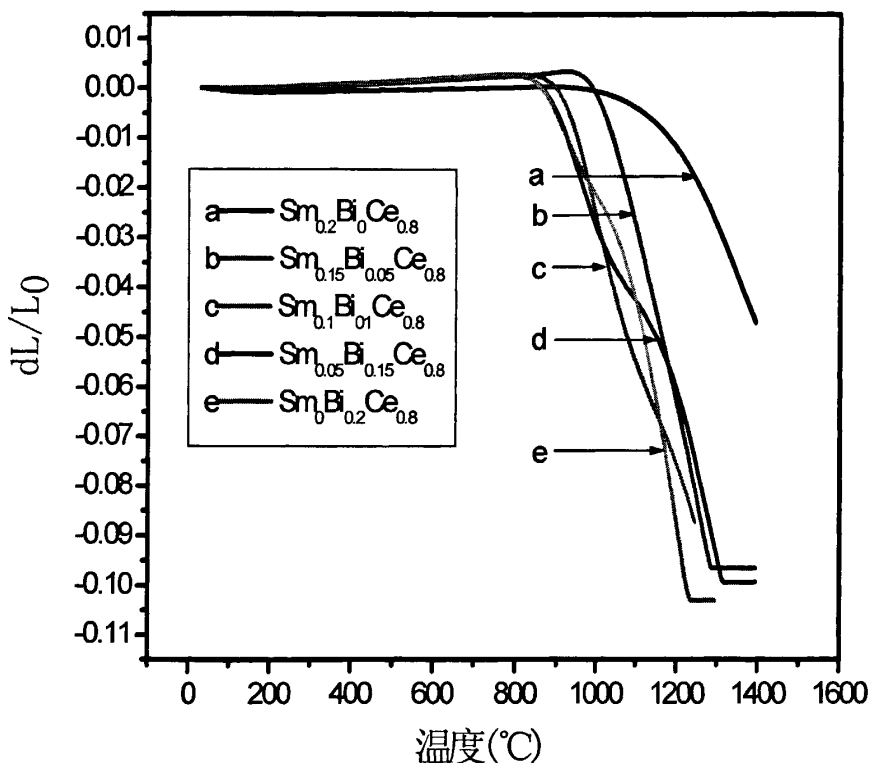


图 4.3 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的热膨胀曲线

从图 4.3 中可以看出 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 时烧结温度显著降低， Bi^{3+} 的不断增加，烧结温度下降，原因是粘性流动机理发生，使晶粒重排加快，加速了烧结过程，使烧结温度降低。根据膨胀曲线，计算出样品的热膨胀系数，见图 4.4。

分析图 4.4 可以发现当 $x=0.1, 0.15, 0.2$ 时 α 值出现双峰，这里取 $T_{[(dL/(dT \cdot L_0))\text{min}]}$ 的小值。将图 4.4 中线收缩率最大值所对应的温度 $T_{[(dL/(dT \cdot L_0))\text{min}]}$ 与其对应成分作图：

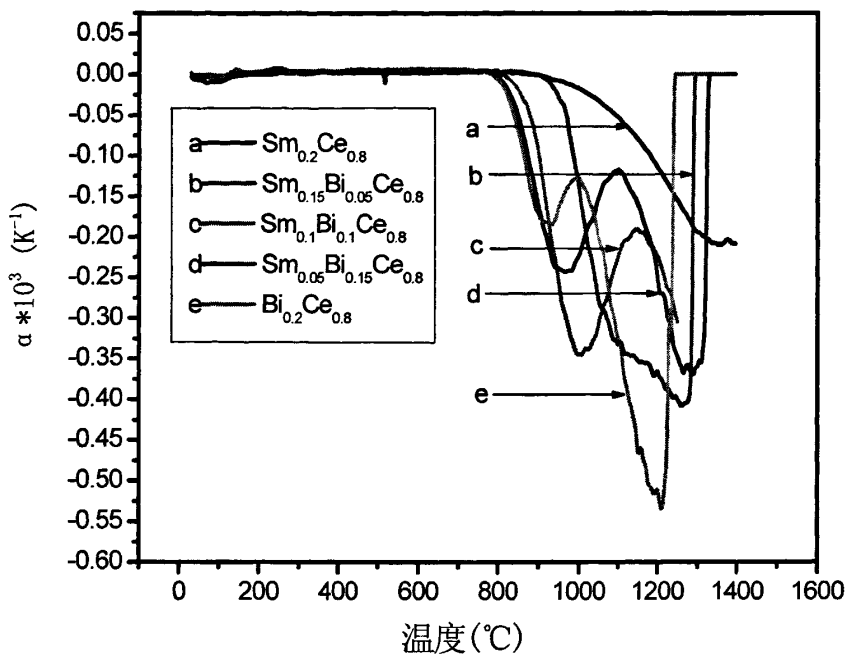


图 4.4 800℃处理 3 小时的固体电解质的线性膨胀系数

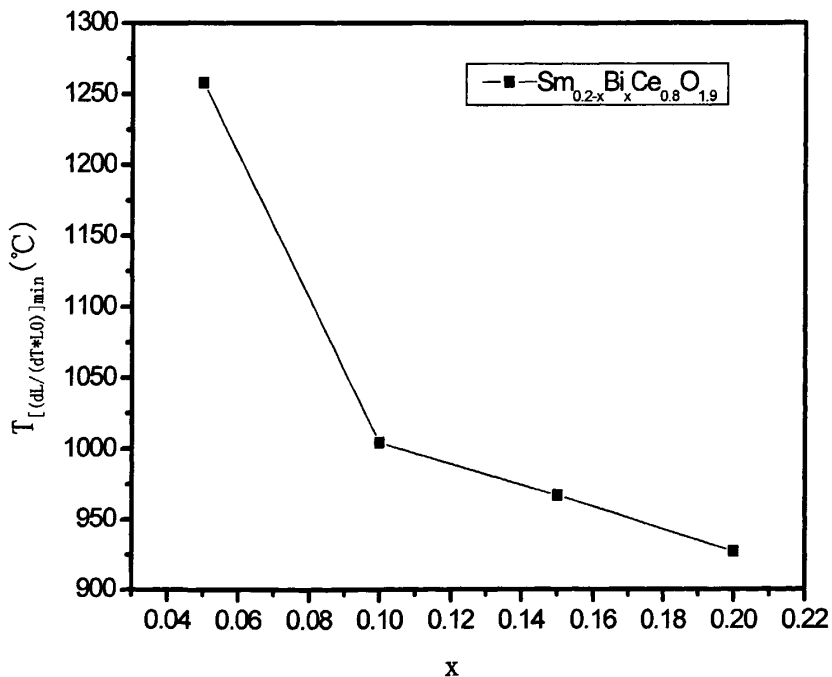


图 4.5 不同成分对应的 $T_{[(dL/(dT+L0)]min}$ 图

由图 4.5 可见，随着 x 的增大， $T_{[(dL/(dT \cdot L_0))]_{\min}}$ 下降，对应烧结温度下降，原因是粘性流动机理发生，使晶粒重排加快，加速了烧结过程，使烧结温度降低。本实验取烧结温度为 1200 °C。

4.2.3 X 射线衍射分析

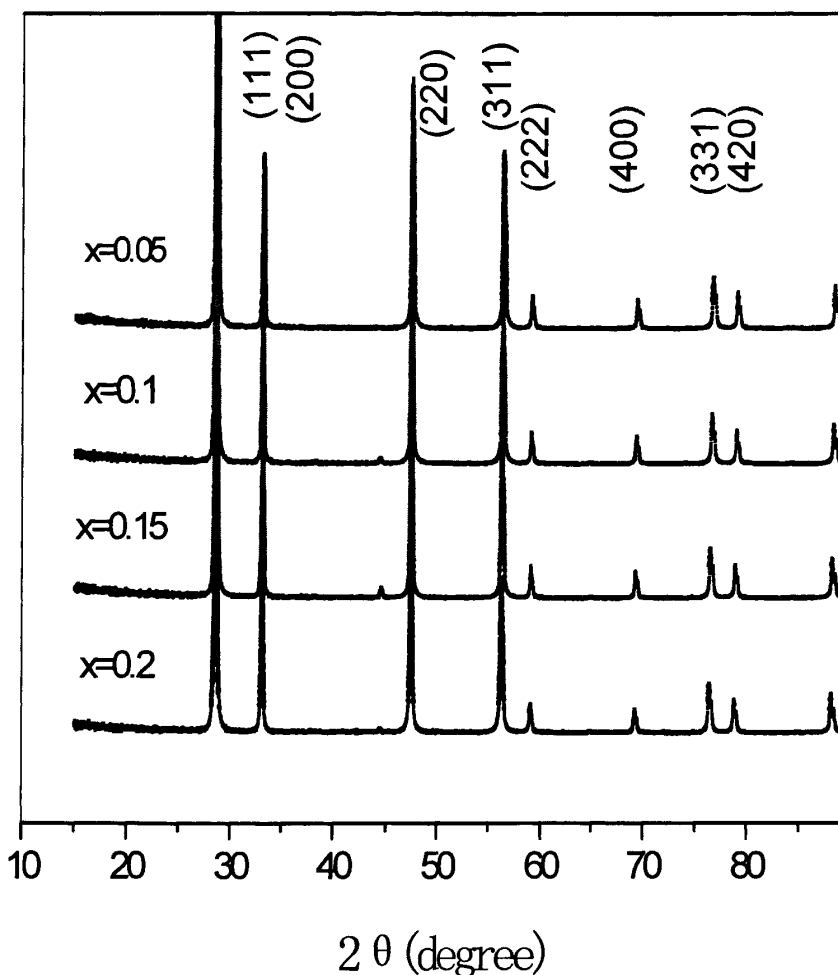


图 4.6 1200°C下保温 3 小时 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的 X 射线衍射图谱

图 4.6 是 1200°C 下保温 3 小时的 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质 ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 X 射线衍射图，从图中可以看出，只有与单一的 CeO_2 立方萤石结构对应的衍射峰存在，随 x 的增大，衍射峰的位置向低角度方向移动，晶格常数增大，见图 4.7，这是因为在晶格中 Bi^{3+} 离子逐渐增加 Sm^{3+} 逐渐减少，配位数为 8 时， Bi^{3+} 的离子半径 (0.119nm) 大于 Sm^{3+} 的离子半径 (0.117nm)，

而 Bi^{3+} 与 Sm^{3+} 总和为 20mol%，最终使晶格略微扩大，晶格常数略微变大。

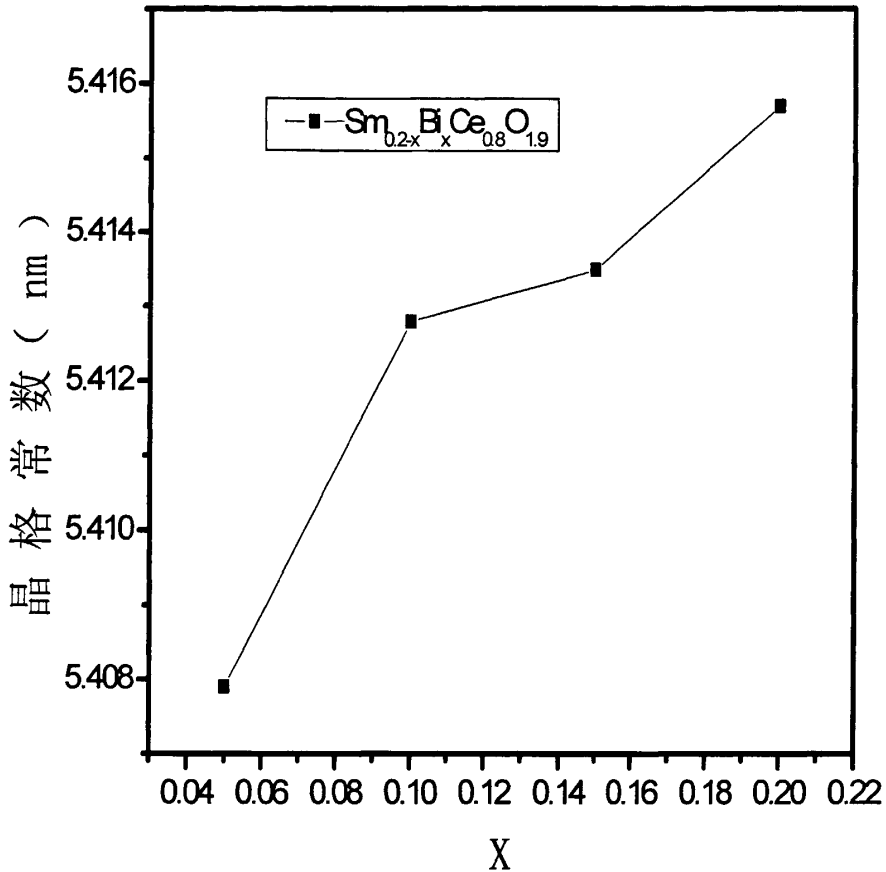
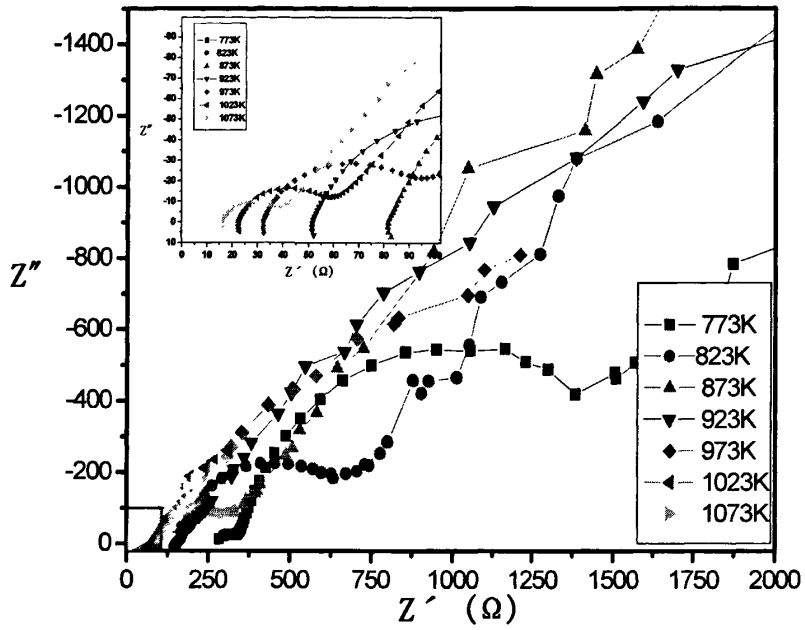


图 4.7 晶格常数与 X 值的的关系图

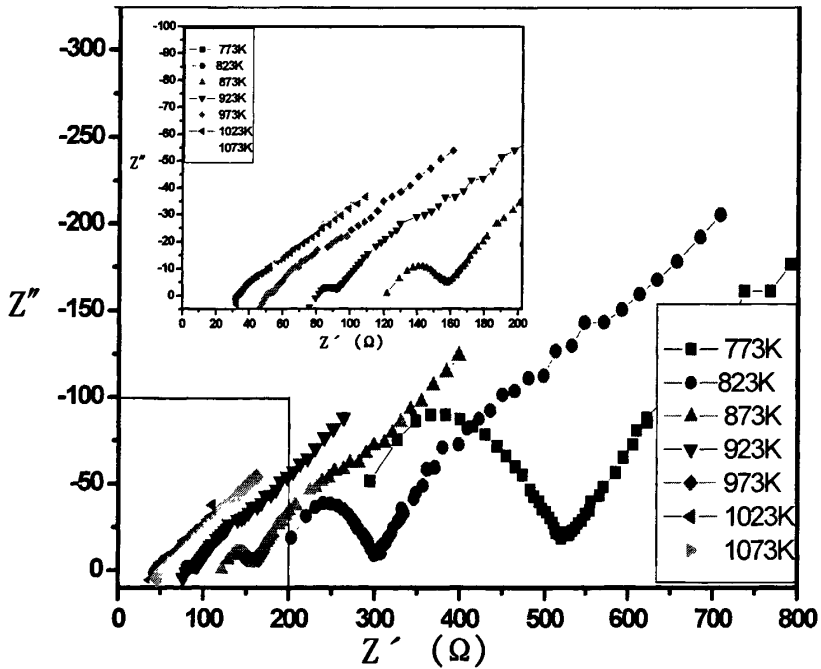
4.2.4 电性能分析

将 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 粉末在 200Mpa 压力下，压成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆片， 1200°C 下保温 3h。将烧结样品的表面打磨光滑，在正反面均匀涂铂膏， 800°C 下热处理 3h 制得测试电导率所用的样品，采用两电极交流阻抗测试方法。为了比较，制备了在 1600°C 下烧结的 SDC 试样，并用相同的方法测定了交流阻抗。

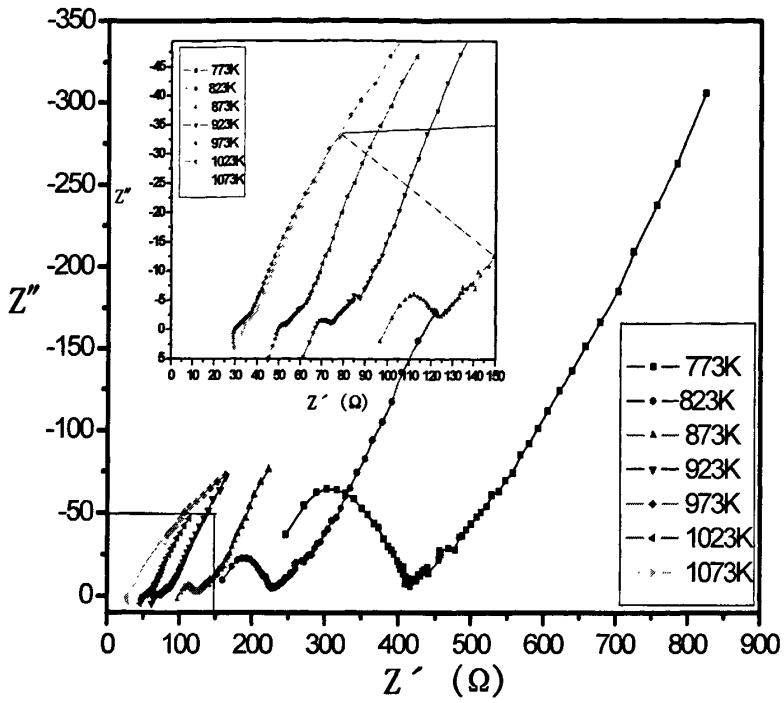
测量仪器为英国 Solartron1260 电化学界面仪，频率范围 $0.1\text{-}10^6\text{Hz}$ ，测试温度范围为 $500\sim 800^\circ\text{C}$ ，每隔 50°C 测一次。测试在空气气氛中进行。



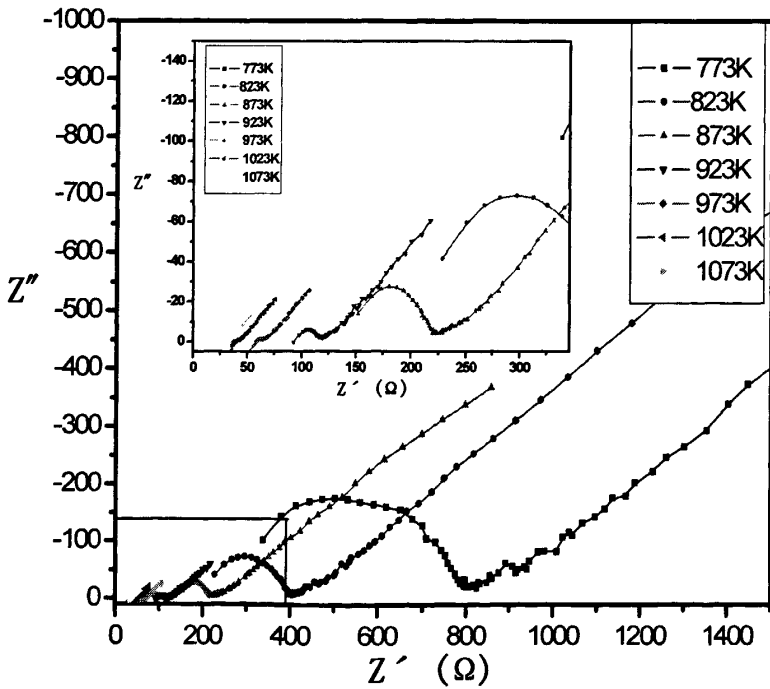
a



b



c



d

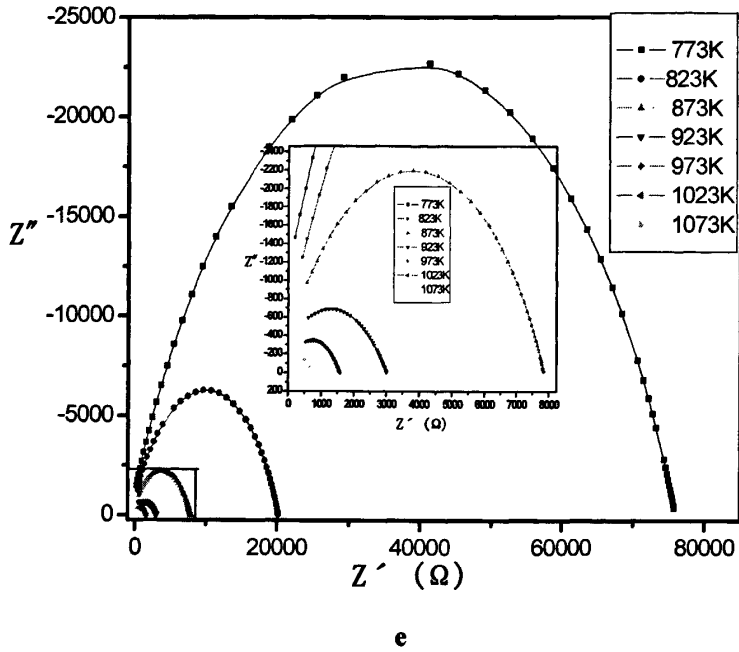


图 4.8 电解质的交流阻抗谱图 (a) $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (b) $\text{Sm}_{0.15}\text{Bi}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$;
(c) $\text{Sm}_{0.10}\text{Bi}_{0.10}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$; (d) $\text{Sm}_{0.05}\text{Bi}_{0.15}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$; (e) $\text{Bi}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$

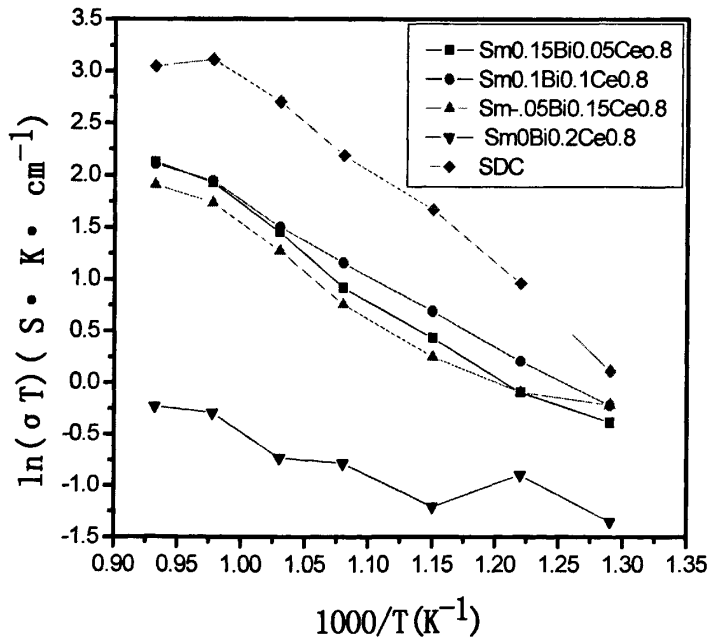


图 4.9 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 晶粒电导率的阿雷尼乌斯关系图

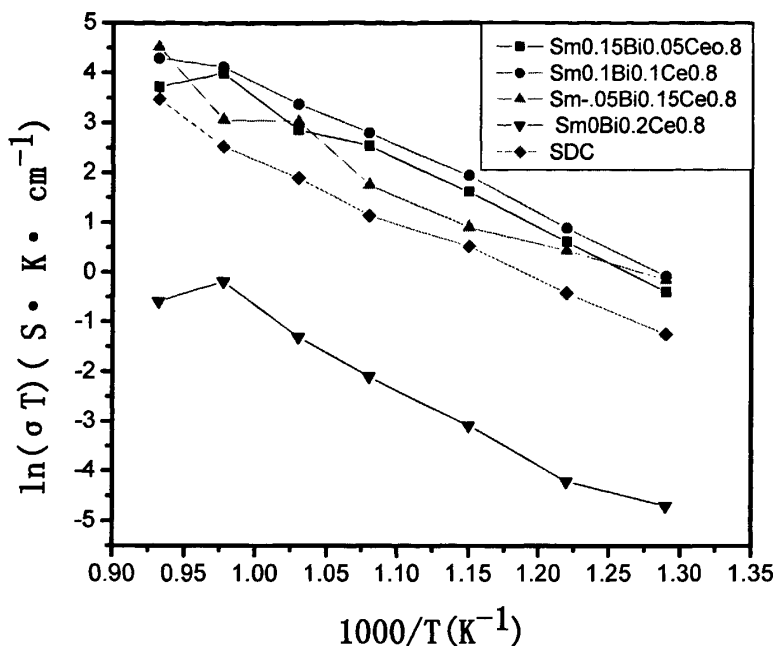


图 4.10 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 晶界电导率的阿雷尼乌斯关系图

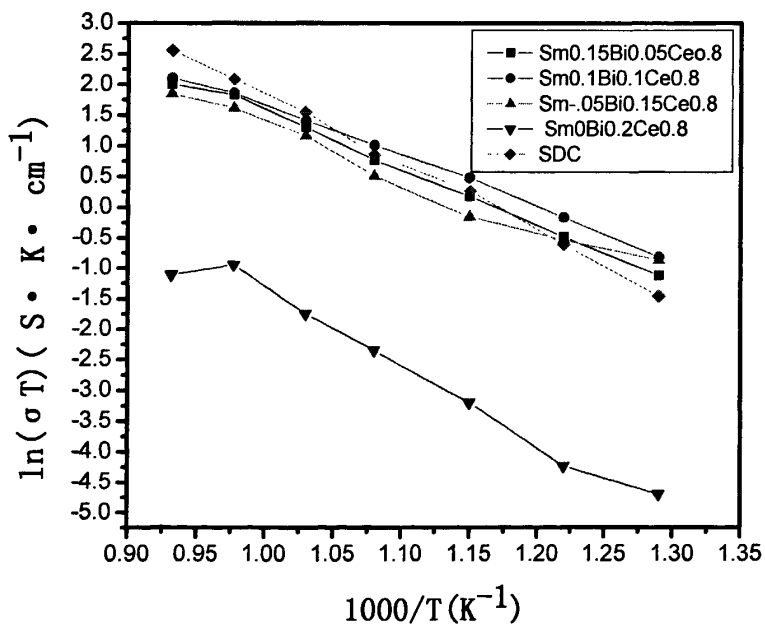


图 4.11 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 总电导率的阿雷尼乌斯关系图

由图 4.9—图 4.11 可见, 1250℃下保温 3 小时的 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, 当 $x=0.05$,

0.1, 0.15 时晶粒电导, 晶界电导, 总电导随 Bi^{3+} 的增加而增大, 表明样品的是以离子导电为主; 在中温范围内电导行为满足 Arrhenius 关系式, 当 $x=0.2$ 时晶粒电导率、晶界电导率和总电导率均远小于 1600°C 下烧结的 SDC。可见单掺杂氧化铋在此浓度下对氧化铈的电导率提高较小。当 $x=0.05, 0.1, 0.15$ 时总电导率与 1600°C 下烧结的 SDC 的总电导率相当, 晶粒电导率小于 1600°C 下烧结的 SDC 的晶粒电导率, 可能是因为多掺杂和单掺杂相比, 改变了电解质的结构熵^[65], 使电解质的晶粒电导活化能增大, 因而使晶粒电导率减小, 晶界电导率则大于 1600°C 下烧结的 SDC 的晶界电导率, 可见 Bi^{3+} 对电解质的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更显著, 对电解质的电导率的改善主要是通过改善电解质的晶界电导过程起作用, Bi_2O_3 的加入改变了电解质的空间电荷层结构, 使晶界电导活化能下降, 晶界电导率升高。

晶界微观结构模型^[66]

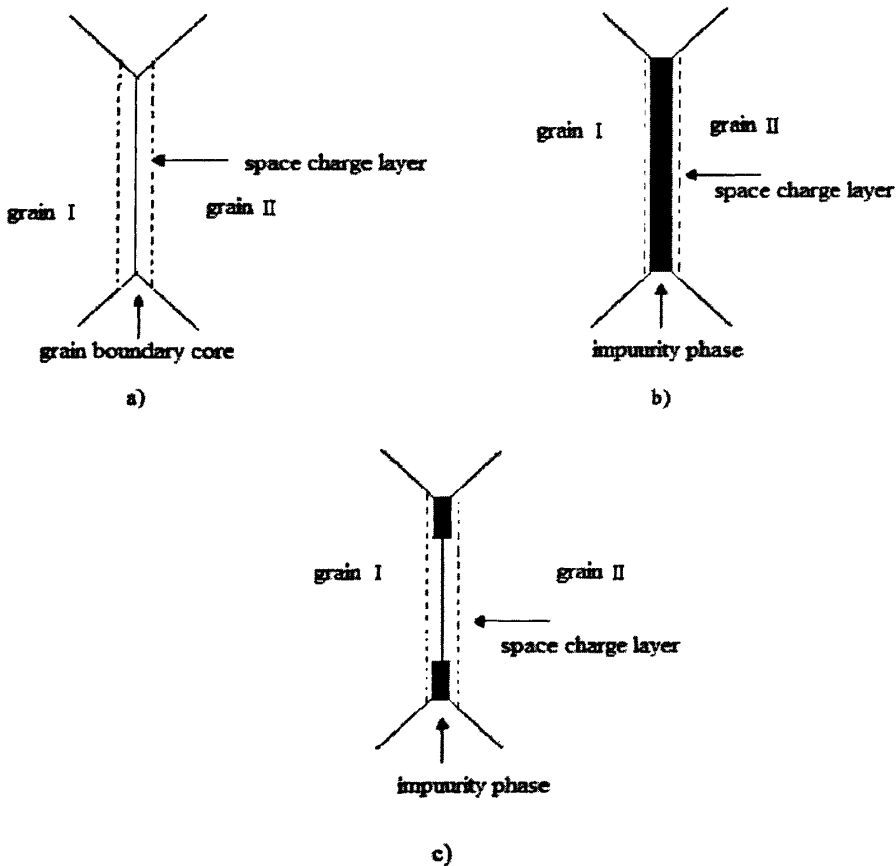


图 4.12 晶界的微观结构的模型, a) 高纯晶界结构模型; b) 完全阻塞晶界结构模型; c) 部分阻塞晶界结构模型

多晶材料的晶粒间交界区为晶界，过去认为其是具有相当厚度的无定形层，现在已知它有少数几层原子混乱排列，而两侧的其他原子是按照晶格排列的。Frenke 认为在离子晶体达到热力学平衡时，其晶界具有过剩的同号离子而具有一定的电位，该电位又被邻近晶界的反号的空间电荷层电位所抵消，整个晶体呈电中性。晶格不连续处存在空间电荷层，晶界被认为是点缺陷的源和阱。由于带电点电荷在晶界的积聚，因而晶界带有一定的电荷。过剩的电荷是由不同点缺陷的吉布斯生成自由能，即各点缺陷的浓度所决定的。通常，晶界是由晶界核和晶界核附近的空间电荷层组成，实际上晶界核可看成是原子排列混乱区域。因此多晶材料的晶界电阻包括晶界核电阻和空间电荷层的电阻。高纯试样中，杂质含量很低，晶界相数量极少，因此晶界相电阻可以忽略，总电阻几乎完全取决于由空间电荷层的本征电阻。有关晶界的微观结构模型，主要有三种情况^[67]高纯晶界结构模型、部分阻塞晶界结构模型、完全阻塞晶界结构模型。图 4.12a 为高纯样品的晶界模型，晶界只受空间电荷层效应的影响，晶界电导率及电导活化能主要由空间电荷层效应决定；图 4.12b 为完全阻塞晶界结构模型，晶界被杂质相完全包裹，氧空位要从一个晶粒进入另一个晶粒，必须通过电导率很低的杂质相，晶界电导率及电导活化能主要由杂质相决定；图 4.12c 为部分阻塞晶界结构模型，晶界被杂质相部分覆盖，不连续的杂质相主要聚集在三叉晶界处，氧空位从不被杂质覆盖的晶界处通过，晶界的电导率由空间电荷层效应和晶界杂质相共同决定。杂质的含量多少不会改变晶界的电导活化能，只改变晶界电导率的大小，所以多掺杂可以改变电解质的空间电荷层结构，使晶界电导活化能下降。

4.2.5 膨胀系数的测定

测试成分为 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 1250℃保温 3 小时样品的膨胀曲线，采用德国 NETZSCH DIL402C 型热膨胀仪在空气气氛下测定膨胀系数，升温速率为 5℃/min，升温区间 30℃-1000℃。

由图 4.12 可以计算升温过程和降温过程的热膨胀系数：

表 4.1 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 升温过程和降温过程的热膨胀系数

	α (1/K)		
	200℃-500℃	500℃-800℃	200℃-800℃
升温过程	5.3717×10^{-6}	6.0981×10^{-6}	5.7349×10^{-6}
降温过程	5.5771×10^{-6}	6.7309×10^{-6}	6.1540×10^{-6}

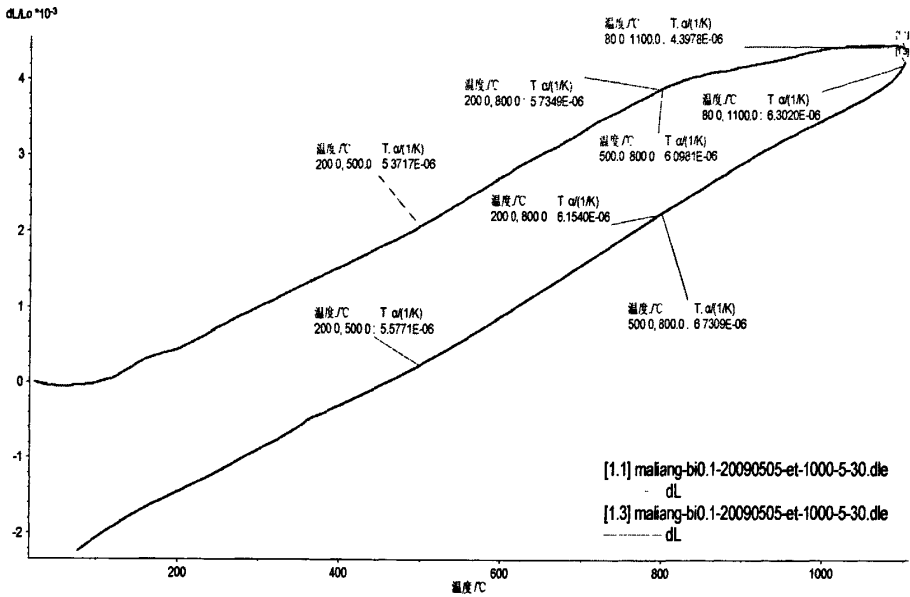


图 4.13 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的热膨胀曲线

电解质的膨胀性能也是一个很重要的指标。由图 4.13 可以看出 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的变形量随温度呈现线性增加，平均热膨胀系数见表 4.1。这一实验结果为此电解质与其他电池材料匹配提供参考。

4.3 本章小结:

1. $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ 时烧结温度显著降低, Bi_2O_3 的加入, 使烧结温度下降, 原因是粘性流动机理发生, 使晶粒重排加快, 加速了烧结过程, 使烧结温度降低。

2. $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质 ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的 X 射线衍射图谱中, 只有与单一的 CeO_2 立方萤石结构对应的衍射峰存在, 没有其他衍射峰存在, 随 x 的增大, 衍射峰的位置略微向低角度方向移动, 晶格常数增大, 这是因为随着 Bi^{3+} 离子逐渐增加 Sm^{3+} 逐渐减少, Bi^{3+} 的离子半径 (0.119nm) 大于 Sm^{3+} 的离子半径 (0.117nm), 而 Bi^{3+} 与 Sm^{3+} 总和为 20mol%, 最终使晶格扩大, 晶格常数增大。

3. 1200℃下保温 3 小时的 $\text{Sm}_{0.2-x}\text{Bi}_x\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, 当 $x=0.05, 0.1, 0.15$ 时电导率优于 1600℃下烧结的 SDC 的电导率, 晶粒电导率小于 1600℃下烧结的 SDC 的晶粒电导, 晶界电导则大于 1600℃下烧结的 SDC 的晶界电导, 可见 Bi^{3+} 对电解质的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更显著。

4. 1250℃下保温 3 小时的 $\text{Sm}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, 500℃-800℃升温过程热膨胀系数 6.0981×10^{-6} (1/K) 降温过程热膨胀系数为 6.7309×10^{-6} (1/K)。

结 论

1. 对于 Bi-SDC 粉体, 合理的预处理温度为 800℃, 烧结温度为 1250℃。利用 X 射线衍射对 Bi-SDC 材料进行了物相分析, 表明该材料为单一立方萤石结构。添加量大于 2% 时 1250℃ 下保温 3 小时的 Bi-SDC 电导率优于 1600℃ 下烧结的 SDC 电解质电导率, 且添加 Bi₂O₃ 助剂对 SDC 的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更为显著。

2. 对于 Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9} (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 电解质材料。Bi₂O₃ 的加入, 使烧结温度显著下降, 合理的预处理温度为 800℃, 烧结温度为 1200℃。利用 X 射线衍射对该材料进行了物相分析, 表明只有与单一的 CeO₂ 立方萤石结构对应的衍射峰存在, 没有其他衍射峰存在, 随 x 的增大, 衍射峰的位置略微向低角度方向移动, 晶格常数增大。分析了 Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9} 的电性能, 表明 1200℃ 下保温 3 小时的 Sm_{0.2-x}Bi_xCe_{0.8}O_{1.9}, 当 x=0.05, 0.1, 0.15 时电导率优于 1600℃ 下烧结的 SDC 的电导率, 晶粒电导率小于 1600℃ 下烧结的 SDC 的晶粒电导, 晶界电导则大于 1600℃ 下烧结的 SDC 的晶界电导, 可见 Bi³⁺ 对电解质的晶界电导率的影响比对晶粒电导率的影响更显著。

参 考 文 献

- [1] 毛宗强.燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1.
- [2] 吴浠.燃料电池及其发展概况[J].动力工程, 2001, 21 (2): 1172-1175.
- [3] 姚如志,刘治中,刘晓.燃料电池技术进展[J].能源技术, 2001, 22 (3): 99-101.
- [4] 彭茂公.加快我国燃料电池的研究进展[J].云南冶金, 2000, 29 (4): 46-51.
- [5] 隋智通.燃料电池及其应用[J]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 13-14.
- [6] 韩敏芳.固体氧化物燃料电池材料及制备[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 4.
- [7] D. Hotza, J.C. Diniz da Costa.Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil[J]. Hydrogen Energy,2008, 33 (19): 4915-4935.
- [8] 李艳华.Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} 电解质及 NiO/SDC 复合阳极的制备及性能研究[D].吉林: 吉林大学, 2004: 4.
- [9] 易光宇.中温固体氧化物燃料电池 CeO₂ 基复合电解质材料的制备及性能研究 [D].吉林: 吉林大学, 2006: 8.
- [10] 林维明.燃料电池系统[M].北京: 化学工业出版社, 1996.
- [11] J.H.Hirschenhofer,D.B.Stauffer,R.R.Engleman. A Hand Book Dept. of Energy, West Virginia,1995, (5): 1-26.
- [12] 黄镇江,刘凤君.燃料电池及其应用[M]. 北京: 电子工业出版社,2005.
- [13] AndréWeber, Ellen Ivers-Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs)in stationary and mobile applications[J].Journal of Power Sources 127(2004): 273-283.
- [14] Wang S,Jiang Y,Zhang Y.Solid state ionics,1999,120:75-84.
- [15] Wang S,Jiang Y,Zhang Y.Solid state ionics,1998,113-115:291-303.
- [16] Liu J,Liu Z,S u W.Solid state ionics,1999,118:67-72.
- [17] Zhu B,Meng G,Mellander B.Non-conventional fuel cellsystems:new concepts and development.J of PowerSources,1999,79:30-36.
- [18] 衣宝廉, 燃料电池—原理技术应用[M].北京: 化学工业出版社, 2003: 428..
- [19] A.Demin, P.Tsiakaras, E.Gorbova.Hramova. A SOFC based on a co-ionic electrolyte [J].Power Sources , 2004, 131:231-236.
- [20] A.BoudgheneStambouliE.Traversa. Solid oxide fuel cells(SOFCs): are view of an environmentally clean and effieients ource of energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002 (6) :433 — 455.
- [21] SINGHAL S C . Advances in solid oxide fuel cell technology [J].Solid State

Ionics,2000,135:305—313.

- [22] 吴辉煌著, 电化学[M].北京: 化学工业出版社, 2004: 266—278.
- [23] CHOY, BAI W, CHAROJROCHKUL S. The development of inter mediate-temperature fuel cells for the next millennium[J]. Power Sources, 1998, 71(1~2):361—369.
- [24] 江义, 李文钊, 王世忠. 高温固体氧化物燃料电池(SOFC)进展[J]. 化学进展, 1997, 9(4): 387—396.
- [25] 张德新, 岳慧敏. 固体氧化物燃料电池与电解质材料[J]. 武汉理工大学学报 2003, 27(3): 408—411.
- [26] 刘莉, 唐超群. CeO₂基中低温固体电解质材料研究进展[J]. 电源技术, 2001, 25(6):425—431.
- [27] Etsell T H, FLengas S N. Electrical Properties of solid oxide electrolytes[J]. Chemical Reviews, 1970, 70(3):339.
- [28] 蒋凯, 张秀英, 郭崇峰. 固体氧化物燃料电池中的电解质[J]. 稀有金属, 2001, 25(2):121—124.
- [29] T. Kudo , H. Obayashi. Oxygen Ion Conduction of the Fluorite-Type Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} (Ln=Lanthanoid Element) [J]. Electrochem. Soc. 122(1975) 142.
- [30] H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure[J]. Electrochem Soc. 135(1988) 2077.
- [31] Monnereau O, Toetet L, Llewellyn P, et al. Synthesis of Bi₂O₃ by controlletransformation rate thermal analysis a new route for this oxide[J], Solid State Ionics, 2003, 157: 163-169.
- [32] Azad A M, Larose S, Akbar S A. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells[J], Journal of Materials Science, 1994, 29(16): 4135-4151.
- [33] 梁广川, 刘文西, 陈玉如, 等. Bi₂O₃ 基固体电解质材料研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23 (1): 67-71.
- [34] 魏丽, 陈涌英, 王琴. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27 (2): 286-298.
- [35] 何岚鹰, 陈广玉, 刘 江等. 用于燃料电池的 Bi₂O₃ 基稀土电解质的研制[J]. 中国稀土学报, 1995, 13(4): 371.
- [36] 魏丽, 陈涌英, 王琴. 中温固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2003, 27 (2): 286-298.
- [37] Gullodo M, Bassat J M, Foulerr J, et al. Oxygen diffusion

- coefficient and oxygen exchange coefficient of BMEVOX(ME= Cu, Co) ceramic membranes[J].Solid State Ionics, 2003, 164: 87-96.
- [38] Ralph J M, Schoeler A C, Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. Journal of materials science, 2001, 36 : 1161—1172.
- [39] Peng C, Liu Y N, Zheng Y X. Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ solid solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82:509-514.
- [40] Wang F Y, Chen S Y, Wang Q. Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Catalysis Today, 2004, 97 189-194.
- [41] Yoshida Hiroyuki, Deguchi Hiroshi, Miura Kazuhiro, Horiuchi Masaki, Toru Inagaki. Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement [J]. Solid State Ionics, 2001, 140: 191-199.
- [42] Toshiyuki, Drennan J, Lee J H et al. Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO_2 -based systems[J]. Solid State Ionics, 2002,154-155: 461-466.
- [43] Yoshida H, Inagaki T, Miura K, Inaba M, Ogumi Z. Density functional theory calculation on the effect of local structure of doped ceria on ionic conductivity [J].Solid State Ionics, 2003, 160: 109-116.
- [44] Nitani H, Nakagawa T, Yamanouchi M, Osuki T, Yuya M, Yamamoto T A. XAFS and XRD study of ceria doped with Pr, Nd or Sm [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2076-2081.
- [45] Wang F Y, Chen S Y, Wang Q. Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Catalysis Today, 2004, 97:189-194.
- [46] Wang F Y, Chen S Y, Cheng S. Gd^{3+} and Sm^{3+} co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 743-746.
- [47] Kin N J, Kim B H, Lee D. Effect of Co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte[J].Journal of Power Sources, 2000, 90: 139-143.
- [48] Guo X. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors

- Acceptor-doped zirconia and ceria[J], *Progress in Materials Science*, 2006,51: 151-210.
- [49] Zhang T S, Ma J, Kong LB, Chan S H, et al. Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 203-207.
- [50] Zhang T S, Ma J, Kong L B, Chan S H, et al. Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ powders treated via a high-energy ball-milling process[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124: 26-33.
- [51] XIA C R, LIU M L. Low-temperature SOFCs based on $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ fabricated by dry pressing[J].*Solid State Ionics*, 2001, 144(3/4):249-250.
- [52] Peng R R, Xia C R, Fu Q X, Meng G Y, Peng D K. Sintering and electrical properties of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm})_{0.1}$ powders prepared by glycine-nitrate process[J], *Materials Letters*, 2002, 56 (2002) 1043-1047.
- [53] 汤根土, 骆仲泱, 余春江等. 溶胶-凝胶低温燃烧合成法制备 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 纳米粉体[J].*硅酸盐学报*, 2004, 32(9): 1121—1127.
- [54] 宋稀文, 彭军, 赵永旺等.低温燃烧合成氧化钆掺杂氧化铈粉体[J].*硅酸盐学报*, 2005, 33(3): 309—313.
- [55] Peng C, Zhang Y, Cheng Z W. Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, 13: 757-762.
- [56] SINGHAL S C . Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. *Solid State Ionics*,2000,135:305—313.
- [57] YAMAMOTO. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects[J]. *Electrochimical Acta*,2000,45:2 423—2 435.
- [58] D. Hotza, J.C. Diniz da Costa.Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (19): 4915-4935.
- [59] Sneh L. Jain, Yuta Nabae, Barry J. Lakeman, Kevin D. Pointon, John T.S. Irvine .Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells *Fuel Cells Bulletin*, 2008, 2008 (10): 10-13.
- [60] MILL IKEN C , GURUSWAMY S. Properties and performance of cation-doped ceria electrolyte material in solid oxide fuel cell application [J] . *J Am Ceram Soc* , 2002 , 85 (10) :2 479 —2 486.
- [61] Shiqiang (Rob) Hui, Justin Roller, Sing Yick, Xinge Zhang, Cyrille Decès-Petit,

- Yongsong Xie, Radenka Maric, Dave Ghosh. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(2), :493-502.
- [62] E.C.C. Souza, E.N.S. Muccillo. Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1-2):560-566.
- [63] Min Chen, Bok Hee Kim, Qing Xu, Byeong Kuk Ahn, Woo Jin Kang, Duan ping Huang. Synthesis and electrical properties of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(4): 1335-1343.
- [64] Haibin Li, Changrong Xia, Minhui Zhu, Zuoxing Zhou, Guangyao Meng. Reactive $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(3):721-727.
- [65] Yamamura H, Katoh E, Ichikawa M, Kakinuma K, Mori T, Haneda H. Multiple doping effect on the electrical conductivity in the $(Ce_{1-x-y}La_xMy)O_{2-\delta}$ (M=Ca, Sr) system[J]. *Electrochemistry*, 2000, 68: 455-459.
- [66] 徐红梅. CeO_2 基固体电解质的低温燃烧合成及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007: 3.
- [67] Zhang T S, Ma J, Chen Y.Z, Luo L.H, Kong L.B, Chan S H. Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO_2 -containing 8YSZ and CGO20 electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1227-1235.

在学研究成果

一、 在学期间发表的论文

马良, 赵文广, 宋希文, 安胜利. 添加氧化铋对 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 电性能的影响 (待审)

致 谢

本论文是在导师安胜利教授、指导教师宋希文教授的悉心指导下完成的。老师们兢兢业业的科研精神和严谨的治学态度以及广博的知识让我钦佩，所给予我的教诲、关心和帮助将使我一生受益。两位老师不仅在学术方面知识渊博，而且在为人处事方面教会了我很多东西。从论文选题、实验方案的制定到实验结果的分析讨论，从论文的修改到最终稿的完成这整个过程中得到老师们的指导和帮助，无不浸透着老师们的心血。在此，向我的导师们致以崇高的敬意和真挚的感谢。

在研究生学习生活期间，感谢赵文广老师、张建旗老师、周芬老师、谢敏老师、郭巍老师、郝喜红老师、郜健全博士、李培忠、支歆、仲崇英、靳磊、郭晓燕、赵珉、马跃、李玉柱、王永光、赵晓敏、牛晓庆、王艳华、任香玉、王丽丽、马越等课题组老师和同学在科研工作中的帮助和生活中带来的快乐。

感谢王玉峰老师、韩丽老师、杜艳华老师在学习和实验过程中给予的指导与帮助，在此向他们表示衷心的感谢。

感谢父亲母亲的养育之恩，感谢父母对我经济的大力支持和精神上的无私关怀，感谢家人对我的关心和帮助，是你们的理解、支持、鼓励和无微不至的关怀才使我顺利完成学业。

感谢妻子薛艳春长久以来对我学习和生活上的无限支持、鼓励和关心，永远爱你。

再次感谢所有关心和帮助过我的人。谢谢你们！

2009年5月于包头。