

# Sm<sub>0.1</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>/La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 复合 电解质材料的制备及性能表征

李天君, 张梦霏, 苑亚杰, Muhammad Shahid, 潘伟

(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:** 采用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 和溶胶凝胶法分别合成了 Sm<sub>0.1</sub>Nd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (SNDC) 和 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (LAMOX) 粉末, 并用常压烧结的方法制备了不同比例的 SNDC 和 LAMOX 复合材料, 通过 XRD 和 SEM 等手段表征了不同复合比例样品的物相和表面形貌并测试了烧结样品的电导率。结果表明, 复合样品的电导率在相变点前后随着复合量增加变化趋势相反, 其中 LAMOX 含量为 20mol% 的样品在 550 °C 时的电导率能达到 0.01 S/cm, 高于同温度下 SNDC 电导率。

**关键词:** SNDC; La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; 复合材料; 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)S1-344-04

固态氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cells) 是一种直接将化学能转化为电能的装置, 因其能量转换效率高, 燃料选择范围广, 对环境友好等优点而广受重视<sup>[1-3]</sup>。尽管高温固态氧化物燃料电池 (SOFCs) 在单电池水平上已经持续发展了许多年, 但是仍然有许多问题遗留, 包括高费用, 材料的不相容性, 较高的欧姆损失以及由电极附近水蒸气导致较差的燃料利用率等<sup>[4-6]</sup>。降低 SOFCs 的工作温度到 500~800 °C 范围能够提高其长时间工作的稳定性, 拓宽材料选择范围, 减少成本以及缩短启动时间。为降低 SOFC 的工作温度, 其关键点之一在于提高电解质材料的电导率。目前各种不同的电解质材料当中, 不等价掺杂的氧化铈材料因其在低温段的高电导率而受到广泛关注<sup>[7-9]</sup>。但是氧化铈基电解质在低氧分压下 Ce<sup>4+</sup> 容易被还原成 Ce<sup>3+</sup>, 从而引入电子电导, 限制了它的应用。

La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 是一种新型的电解质材料, 2000 年由 P. Lacorre 等<sup>[10]</sup>首次报道, 其高电导率和结构受到了广泛关注<sup>[11]</sup>。但是 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 在 580 °C 附近有相变转化点<sup>[10,11]</sup>, 从高温 β 相向低温 α 相转变的过程中, 伴随着接近两个数量级的电导率下降。为了稳定高温相, 提高电解质材料在低温段的电导率, 在 La 位和 Mo 位进行掺杂取代是一种较为有效的方式<sup>[12]</sup>。但往往通过掺杂稳定高温相的同时, 会伴随着高温相的电导率的降低。

本实验的主要目的是制备 Sm, Nd 共掺的氧化铈 (SNDC) 和 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的复合电解质材料, 希望通过

加入 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 提高复合材料在高温段的电导率, 又能够在低温段保持基体材料的电导率, 满足材料在主要工作温度区域的使用需求。

## 1 实验

按化学计量比准确称取 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, 99.9%), Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, 99.9%), Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, 99.9%)。加入去离子水搅拌溶解, 再加入适量的甘氨酸继续搅拌 2 h, 得到淡紫色前驱体溶液。甘氨酸的加入量以充分发生氧化还原反应为准。随后加热溶液, 溶液粘度不断增加, 逐渐变为褐色粘稠状凝胶, 最后发生自燃, 结束后得到淡黄色 SNDC 粉末。

采用溶胶凝胶法制备 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 粉末。按照化学计量比称取一定量的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, 99.9%), (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (分析纯, 99.9%), 加入去离子水搅拌溶解, 再加入适量柠檬酸继续搅拌形成溶胶, 柠檬酸的加入量为溶液中金属离子浓度的 2 倍。将溶胶置于 70 °C 水浴中加热凝胶化, 得到黄色凝胶。然后放入 100 °C 烘箱中 12 h 形成干凝胶, 750 °C 煅烧 2 h 得到白色 La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 粉末。

将得到的 2 种粉末按一定比例混合 (LAMOX 含量分别为 10 mol%, 15 mol%, 20 mol%), 用高能球磨机球磨 6 h 充分混合, 所得浆料旋转蒸发, 干燥过筛得到混合粉体。粉体采用干压成型, 经 200 MPa 冷等静

收稿日期: 2017-07-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 李天君, 男, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772859

压后于 1200 °C 无压烧结 6 h 得到陶瓷样品。

利用 X 射线衍射 (D/max-2500V) 仪表征粉末的和陶瓷样品的物相, 采用扫描电镜 (FE-SEM Carl Zeiss) 观察烧结后陶瓷样品的形貌, 采用德国 ZAHNER IM6 电化学工作站分析样品的电学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为烧结后不同复合比例样品的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出, 复合材料中同时存在  $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的特征峰, 并且不同复合比例的样品均无杂相, 表明两种材料在烧结过程中不发生反应。 $\text{CeO}_2$  和  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  对应的峰较为尖锐, 说明样品的结晶性良好。可以发现随着  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  复合量的增加,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  特征峰强度逐渐增大。

### 2.2 显微形貌分析

图 2 给出 1200 °C 不同  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  含量样品的 SEM 照片。从图中可以发现样品包含一大一小 2 种晶粒, 大晶粒的尺寸约为 3  $\mu\text{m}$ , 小晶粒尺寸约为 0.5  $\mu\text{m}$ 。从电子能谱的分析结果看, 大晶粒为  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  而小晶粒主要为 SNDC 及少部分  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 。这是由于  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的熔点较低, 在升温过程中首先发生烧结, 相较于 SNDC 其晶粒有充分的能量和时间长大。所有

样品比较均匀比较致密, 由阿基米德排水法测得致密度高于 95%, SEM 照片同时印证了这点。随着  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  加入比例的增加, 大晶粒所占比例也逐渐增大。

### 2.3 电导率

图 3 为不同  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  含量复合材料的电导率随温度变化关系, 其中插图 of 高温段图形的放大。从图中可以发现, 复合材料的电导率在 550 °C 附近具有转折, 在高于这个温度范围内, 随着 LAMOX 含量的提高, 电导率随之增大, 其中 20 mol%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的样品在 550 °C 时电导率达到 0.01 S/cm; 反之, 低于这个温

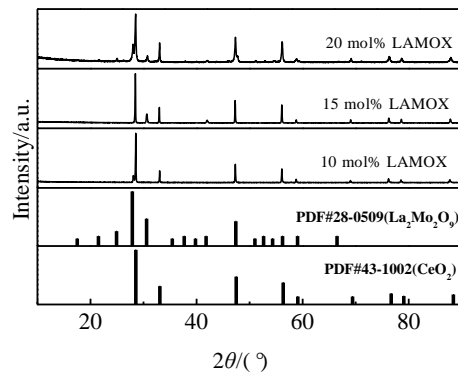


图 1 不同 LAMOX 含量样品 1200 °C 烧结后 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of sintered samples with different amounts of LAMOX

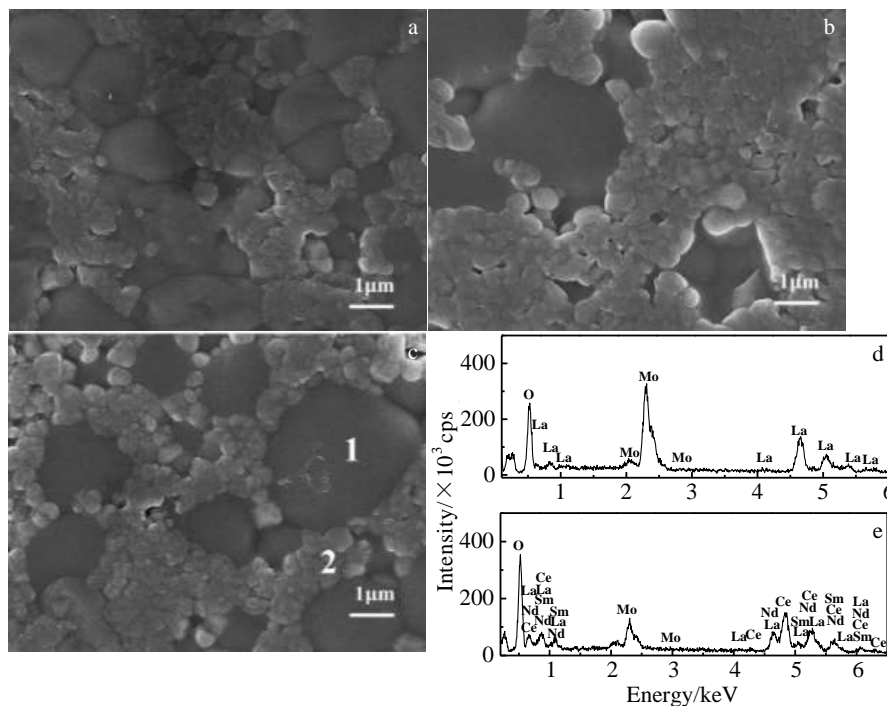


图 2 1200 °C 烧结后样品 SEM 照片及位置 1, 2 的 EDS 分析

Fig.2 SEM images and EDS spectra of ceramic samples sintered at 1200 °C: (a) 10 mol% LAMOX, (b) 15 mol% LAMOX, (c) 20 mol% LAMOX, and (d, e) EDS result of position 1, 2 in Fig.2c

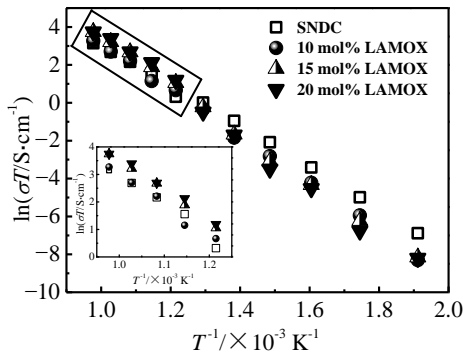


图 3 不同 LAMOX 含量样品在不同温度下的电导率

Fig.3 Conductivity at different temperatures of samples with different amounts of LAMOX

度，电导率随着 LAMOX 含量的增大而减小。这是由  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在  $580\text{ }^\circ\text{C}$  附近的相变导致其电导率剧烈变化引起的，低温相的电导率低于 SNDC 基体，高温相的电导率高于基体材料，导致复合材料的电导率在相变温度点附近也呈现变化，同之前的报道一致<sup>[13]</sup>。但复合之后，整体电导率的变化幅度变小，即使含 20 mol%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的样品在低温段电导率也保持在一个较高值，能够满足材料在工作温度范围内的使用需求。

为了分析电导率变化的主要影响因素，图 4 给出

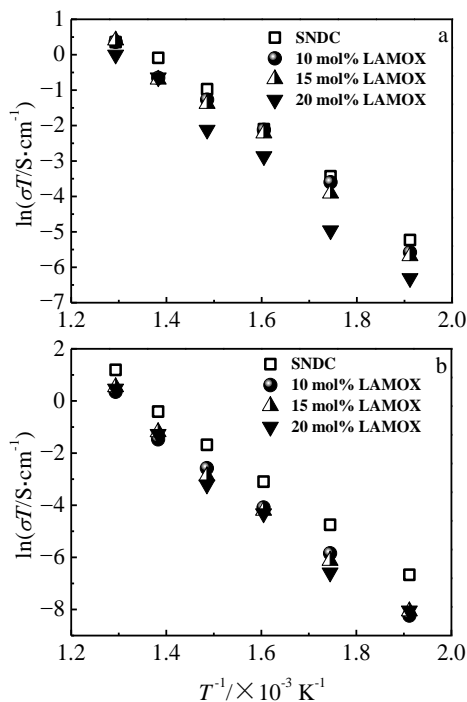


图 4 不同 LAMOX 含量样品的晶粒电导率和晶界电导率变化

Fig.4 Change of grain conductivity (a) and grain boundary conductivity (b) with different amounts of LAMOX

了随着温度变化晶粒电导率和晶界电导率的变化关系。可以发现，复合材料的晶粒电导率变化关系同总电导率一致，即以  $550\text{ }^\circ\text{C}$  为转折点，前后复合量与电导率关系相反；而晶界电导率随着温度的变化则较为单一，SNDC 的晶界电导率最高，而复合材料的晶界电导率较为接近且略低于 SNDC 材料。这是由于  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的相变发生在晶粒内部，相变前后结构的改变影响了晶粒内部氧离子的迁移能力，导致了晶粒电导率的剧烈变化；而晶界电导率主要受晶界区域的杂质富集情况以及晶格缺陷等影响，复合材料在两相界面处的无序程度高于单相的 SNDC，因而晶界电导率略低于 SNDC。

### 3 结 论

1) 采用溶胶凝胶制得的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉末和用自蔓延燃烧法制得的 SNDC 粉末，两种材料不同比例复合烧结后的陶瓷样品致密度较高，且无杂相。

2) 复合材料的电导率在相变点附近有所突变，高温区电导率随复合量增加而升高，在  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ，20 mol%  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的样品的电导率为  $0.01\text{ S/cm}$ 。低温区呈现相反的趋势，但仍保持了 SNDC 基体较高的电导率。

### 参考文献 References

[1] Minh N Q. *J Am Ceram Soc*[J], 1993, 76(3): 563  
 [2] Singh P, Minh N Q. *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2004, 1(1): 5  
 [3] Brett D J, Atkinson A, Brandon N P *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2008, 37(8): 1568  
 [4] Zhang L M, Yang W S. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(10): 8635  
 [5] Tietz F, Haanappel V A C, Mai A *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 156(1): 20  
 [6] Huang J B, Zhang L, Wang C *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(17): 13044  
 [7] Andersson D A, Simak S I, Skorodumova N V *et al.* *Proc Natl Acad Sci USA*[J], 2006, 103(10): 3518  
 [8] Omar S, Wachsman E D, Nino J C. *Appl Phys Lett* [J], 2007, 91: 144 106  
 [9] Liu W, Liu Y Y, Li B *et al.* *Compos Sci Technol*[J], 2010, 70(1): 181  
 [10] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O *et al.* *Nature*[J], 2000, 404: 856  
 [11] David M L, Jesús C V, Zhou W Z *et al.* *J Solid State Chem*[J], 2006, 179(1): 278  
 [12] Zhuang Z, Wang X P, Li D *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2009,

92(4): 839

177(17-18): 1437

[13] Wang J, Wang X, Liang F *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2006,

## Fabrication and Characterization of $\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}/\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Composite Materials

Li Tianjun, Zhang Mengfei, Yuan Yajie, Muhammad Shahid, Pan Wei

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Glycine-nitrate process (GNP) and sol-gel method were used to synthesize  $\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SNDC) and  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOX) powders, respectively. Different ratios of SNDC/LAMOX composites were fabricated through pressureless sintering. XRD and SEM were used to characterize the phase and morphology of the samples with different composition. The conductivity of samples were tested. The result shows an reverse trend with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  amount near the phase transformation point. The conductivity of the sample with 20mol% LAMOX reaches 0.01 S/cm at 550 °C, higher than that of SNDC at the same temperature.

**Key words:** SNDC;  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ; composite; conductivity

---

Corresponding author: Pan Wei, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772858, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn