

文章编号: 1000-324X(2007)06-1041-05

团聚对中温固体氧化物燃料电池电解质 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 致密化的影响

罗 丹, 骆仲泱, 余春江

(浙江大学 热能工程研究所 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 采用乙二胺四乙酸 (EDTA)-硝酸盐-溶胶-凝胶低温自蔓延燃烧法合成了 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SGDC) 纳米粉体, 研究了以不同分散方式和分散时间制备的 SGDC 在各种烧结温度下的致密化行为. 为更好地考察团聚对 SGDC 致密化的影响, 本实验引入团聚体系数 (Coagulation factor) 来具体表征和量化纳米 SGDC 的团聚程度. 结果表明: 团聚在烧结过程中, 严重阻碍和抑制了 SGDC 的致密化; 在同一烧结温度下, 团聚体系数较低的固溶体具有更高的烧结致密度. 通过高剪切乳化分散后, SGDC 的团聚体系数为 1.04 时, 烧结致密化温度可降低至 1300°C . 这个温度比以前文献中所报道的 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度要低得多. 通过对团聚的控制, 显著改善了 SGDC 电解质的烧结性能.

关 键 词: 固体氧化物燃料电池; $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$; 团聚; 烧结致密度

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Effect of Agglomeration on the Densification Properties of $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

LUO Dan, LUO Zhong-Yang, YU Chun-Jiang

(Institute for Thermal Power Engineering, State key laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: By synthesizing reactive powders *via* a self-sustaining combustion synthesis, the EDTA-nitrate process, $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ was prepared. The resultant powders were dispersed with the terpineol as the dispersant by different methods such as ball milling and high-shear dispersing. Coagulation factor (CF) was adopted to denote the agglomeration degree of nano-scale SGDC in this work. The effect of agglomeration on the densification behaviors at different sintering temperatures was investigated. The studies indicate that agglomeration retards densification in the stage of sintering. The powders with better dispersion exhibit a higher sintered density at the same temperature. After effective dispersion measures taken, SGDC can fully densified at the sintering temperature of 1300°C . The densification temperature is significantly lower than those reported previously.

Key words: SOFC; $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$; agglomeration; densification

1 引言

固体氧化物燃料电池具有高效、与环境友好的特点, 是未来最有发展前景的发电装置之一^[1,2]. 但燃料电池在高温运行会引起阳极烧结、电极-电解质界面反应、密封困难等一系列问题. 因此需

要寻找在中低温范围内具有较高离子电导率和稳定性的电解质材料以降低固体氧化物燃料电池的工作温度^[3,4]. 掺杂氧化铈基固溶体由于其稳定的萤石型结构和晶格内存在的大量氧离子空位, 作为一种较有前景的中温固体氧化物燃料电池电解质材料, 而引起人们越来越多的关注. 随着低价

收稿日期: 2006-11-02, 收到修改稿日期: 2006-12-21

作者简介: 罗 丹 (1977-), 男, 博士研究生. E-mail: ld930@163.com

金属离子的掺杂,氧空位数目和氧离子传导率也相应增加^[5-8]. 在众多的掺杂氧化铈基固溶体中, $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 有着很高的离子电导率和化学稳定性. 因此, 本工作选取 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 作为实验对象来进行研究.

作为固体氧化物燃料电池, 其电解质必须形成致密的隔离层, 以阻隔燃料气和空气. 针对 SOFC 的气密性要求, 固体电解质应该具有很高的致密度. 在以往的报道中, 通过固相反应所得的掺杂 CeO_2 基电解质陶瓷粉体, 烧结温度高达 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 烧结密度仅达到 95%; Reiss 等在空气中用 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 烧结致密度为理论值的 95%~98%^[9]; Huang 等采用溶胶-凝胶法制成的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, 在 $1585\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 密度可达理论值的 99%^[10]; K. Yamashita 热液合成的 $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$), 在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结, 烧结致密度可达 98%^[11]. 之所以需要如此高的烧结温度, 是因为纳米粉体的制备方法不同及粉体团聚所引起的. 这也是阻碍 SOFC 纳米材料发展和应用的瓶颈问题之一.

迄今为止, 尚缺乏团聚与 SGDC 烧结性能、致密化行为关系的系统性研究. 因此, 本工作制备了四种不同的 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, 分别计算出它们的团聚体系数, 以具体量化它们的团聚程度, 考察与详细研究了团聚对于 SGDC 烧结和致密化行为的影响.

2 实验部分

2.1 纳米粉体的制备

按 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 中摩尔比称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 , Sm_2O_3 和 Gd_2O_3 用稀硝酸溶解, 用蒸馏水溶解 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 并与其他溶液混合, 加入一定量的乙二醇四乙酸, 用少量氨水调节 pH 值, 混合均匀后倒入石英烧

杯, 加热混合溶液直至自燃 (各组分的化学反应式参见表 1), 产生泡沫疏松状或块状粉末^[12,13], 然后收集粉末, 得到复合氧化物 SGDC 的前驱粉体.

2.2 SGDC 粉体的分散

将所得粉体置于乙醇中, 添加适量的松油醇作为分散剂, 分别进行球磨和高剪切乳化分散.

2.2.1 球磨分散

将配好的悬浮液移入玛瑙球磨罐内, $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的玛瑙球以 6:1 的数量比放入溶液中^[14], 开动变频行星式球磨机 (型号 XQM, 南京科析实验仪器研究所) 进行球磨分散. 球磨转速设为 250r/min , 运行时间分别为 2h 和 6h.

2.2.2 高剪切乳化分散

将配好的悬浮液采用高剪切分散乳化机 (型号 FA25 model, 上海弗鲁克 FLUKO 流体机械制造有限公司) 进行分散处理, 转速分别设为 10000 和 28000r/min , 运行时间均为 30min.

上述几种方法分散后经过干燥所得到的固溶体样品分别命名为 SGDC-a(球磨 2h)、SGDC-b(球磨 6h)、SGDC-c(剪切分散 10000r/min) 和 SGDC-d(剪切分散 28000r/min). 将四种样品放入马弗炉中以 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度焙烧 2h, 升降温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$.

2.3 电解质膜的涂覆与烧结

将焙烧后的 SGDC 粉体加入一定质量的乙基纤维素、增塑剂邻苯二甲酸二丁酯, 并加入适量松油醇调节粘度. 将所得浆状物滴在阳极基板 (Ni-GDC) 上, 用匀胶机 (KW-4A 型, 中国科学院微电子中心) 制膜, 经过多层镀膜后使其厚度达到 $10\mu\text{m}$, 自然干燥 12h 后, 在马弗炉中 $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2h, 自然降至室温. 再涂一层电解质膜分别以 800 、 1000 、 1300 、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度烧结 4h, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$, 降温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$.

2.4 测量技术与方法

2.4.1 纳米粉体 SGDC 的表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-rA 转靶

表 1 乙二醇四乙酸 (EDTA)-硝酸盐、溶胶-凝胶低温自蔓延燃烧合成法化学反应式

Table 1 Stoichiometric reactions of EDTA-nitrate and sol-gel low temperature self-propagating combustion

Oxidant	Stoichiometric reactions
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$7\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 + 20\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 20\text{CeO}_2 + 56\text{H}_2\text{O} + 10\text{N}_2 + 70\text{CO}_2$
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	$3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 + 8\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 4\text{Sm}_2\text{O}_3 + 24\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2 + 30\text{CO}_2$
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	$3\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 + 8\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 4\text{Gd}_2\text{O}_3 + 24\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2 + 30\text{CO}_2$
O_2	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 + 10\text{O}_2 \rightarrow 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2 + \text{N}_2$

多晶 X 射线衍射仪测定所得粉体的晶粒大小和相结构; 利用荷兰 FEI 公司生产的 SIRION 场发射扫描电镜观察微粒形貌; 利用美国康塔公司生产的 QUANTACHROME AUTOSORB-1 氮吸附仪来进行比表面积的测定。

2.4.2 纳米 SGDC 团聚程度的表征和计算

采用团聚体系数 (CF) 来表征 SGDC 的团聚程度:

$$CF = d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}} \quad (1)$$

d_{XRD} 是通过 XRD 得到的样品晶粒尺寸; d_{BET} 是通过等式 (2) 计算出的晶粒平均粒径。

$$d_{\text{BET}} = 6 \times 10^3 / \rho_{\text{TH}} S_{\text{BET}} \quad (2)$$

S_{BET} 为样品的比表面积, 单位 m^2/g ; ρ_{TH} 为固溶体的理论密度, 单位 g/cm^3 。

$$\rho_{\text{TH}} = \frac{4(0.8M_{\text{Ce}} + 0.05M_{\text{Gd}} + 0.15M_{\text{Sm}} + 1.9M_{\text{O}})}{a^3 N_{\text{A}}} \quad (3)$$

a 是室温下 SGDC 的晶格常数, 可通过 XRD 测知; N_{A} 为阿佛加德罗常数; M 为原子量。

2.4.3 SGDC 膜片烧结致密度的表征和计算

用烧结致密度 (ρ_{R}) 来表征电解质膜片的致密化程度, 它的计算公式为:

$$\rho_{\text{R}} = \frac{\rho_{\text{S}}}{\rho_{\text{TH}}} \quad (4)$$

ρ_{S} 为膜片的实测密度; ρ_{TH} 为 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的理论密度。

SGDC 的实测密度通过阿基米德法来进行测定, 用蒸馏水作为浸润介质。

$$\rho_{\text{S}} = \frac{m_{\text{S}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{W}} - w_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

m_{S} 为 SGDC 电解质膜片样品的质量; w_{W} 浸泡水后样品的重量; $w_{\text{H}_2\text{O}}$ 为样品浸在水中称得的重量; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 为实验温度、大气压下 H_2O 的密度。

3 结果和讨论

3.1 样品物理特性的表征

对 SGDC 纳米粉体进行 XRD 分析 (见图 1), 可知在 700°C 焙烧后粉体均已形成立方晶相。所有对应着立方相萤石型二氧化铈的特征峰均已出现 (衍射角为 $28.2^\circ, 32.9^\circ, 47.2^\circ, 56.1^\circ, 58.8^\circ, 69.1^\circ, 76.3^\circ, 78.7^\circ$), 在图中找不到 Gd_2O_3 与 Sm_2O_3 所对应的衍射峰, 说明 SGDC 固溶体的形成状况良好。燃烧后合成出的样品经 700°C 焙烧后各 XRD 衍射峰对应一致, 说明均已形成固溶体。

通过 XRD 测定可知, 各粉体的晶胞参数 ($a=5.42509\text{\AA}$) 都比纯 CeO_2 的晶胞参数 ($a=5.41111\text{\AA}$) 要大, Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子半径分别为 1.08\AA 和 1.05\AA , 比 Ce^{4+} 的离子半径 (0.97\AA , 8 配位数) 要大一些, Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 掺杂进 CeO_2 晶格中时引起晶格膨胀, 使晶格参数增大。现制备出的粉末晶胞参数比 CeO_2 的晶胞参数大, 说明 Sm^{3+} 和 Gd^{3+} 均已进入 CeO_2 的晶格中形成固溶体。

表 2 列出了 SGDC 纳米粉体的 5 种物性参数。从表 2 可知, 经 700°C 焙烧 2h 后, 四种 SGDC 纳米粉体的平均粒径大都在 20nm 左右。对于每一种样品, 通过 XRD 测知的晶粒尺寸和由 BET 计算所得的平均晶粒大小都是基本吻合的。相互印证了两种粒径测量方法均是有效可行的, 同时也说明这些粉体实际上并不是硬团聚。而两种测量粒径数值之间的细微差别, 正是由于粉体团聚所造成的 (公式 1)。

四种 SGDC 样品的团聚体系数见表 2。可以看出由不同分散条件下所得到的 SGDC 具有各异的团聚体系数 (CF)。其中, SGDC-d 的 CF 最低。显然, 采用 $28000\text{r}/\text{min}$ 的高剪切乳化分散显著改善

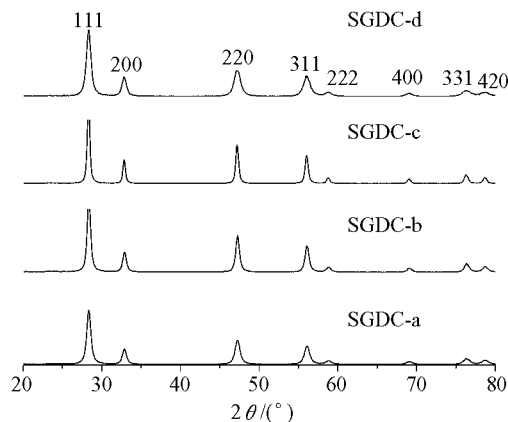


图 1 SGDC 纳米粉体 700°C 焙烧 2h 后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of SGDC powders calcined at 700°C for 2h

表 2 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 纳米固溶体的物性参数
Table 2 Properties of the $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ solid solution oxides dispersion by different methods calcined at 700°C for 2h

	SGDC-a	SGDC-b	SGDC-c	SGDC-d
CF	1.19	1.12	1.07	1.04
$\rho_{\text{TH}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.205	7.178	7.166	7.158
d_{XRD}/nm	25.2	24.1	17.5	17.1
d_{BET}/nm	29.9	26.9	18.7	17.8
$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	27.9	31.1	44.8	47.1

了纳米粉体的团聚状况. 通过球磨分散所得的样品 SGDC-a、SGDC-b, 球磨时间自 2h 增加到 6h 后, 其团聚系数由 1.19 降至 1.12. 从固溶体 SGDC-a 到 SGDC-d CF 的逐渐减小表明, 样品的团聚程度在不断降低, 分散性越来越好.

3.2 SGDC 电解质膜片的致密化行为

图 2 给出了在烧结温度分别为 800、1000、1300、1400°C 时, 通过阿基米德法、公式 (4) 和 (5) 计算所得的 SGDC 电解质膜片的烧结致密度. 在 700°C 的起始温度下, 各样品呈现出相似的压坯密度. 在烧结温度为 1400°C 时, SGDC-a、SGDC-b、SGDC-c、SGDC-d 的实测密度均能达到理论密度的 99%, 已经致密化. 这表明采用低温自蔓延燃烧、EDTA-硝酸盐法合成的 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 烧结性能是良好的.

从图 2 可以看出, SGDC 固溶体在 800 和 1000°C 呈现出较低的致密度. SGDC-d 在 1000°C 时的烧结致密度为 64%, 当烧结温度上升到 1300°C 时, 其致密度迅速提高到 98% 以上; 相比之下, 在同样的温度提升过程中, SGDC-a 的致密化率却很低, 只有缓慢地增大. 在同一烧结温度下, 团聚系数越低的样品烧结致密度就越高. 因此可以得出结论, 团聚阻碍了 SGDC 的致密化. 这种现象产生的原因是团聚抑制了 SGDC 固溶体纳米特性的有效应用.

图 3 给出了在不同的温度下烧结 4h 后 SGDC 电解质的烧结致密度随团聚体系数的变化情况. 团聚对于致密化的抑制影响同样从图中反映出来. 在每一个确定的烧结温度 (800、1000、1300、1400°C) 下, 随着团聚体系数的增大, SGDC 的烧结致密度均有不同程度的下降.

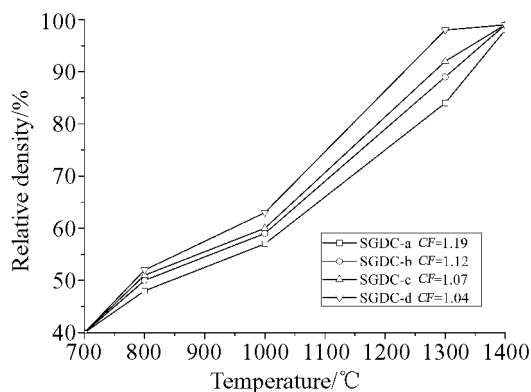


图 2 SGDC 的致密度与烧结温度的关系曲线

Fig. 2 Relative densities of the SGDC ceramics, as a function of sintering temperatures, with coagulation factors indicated

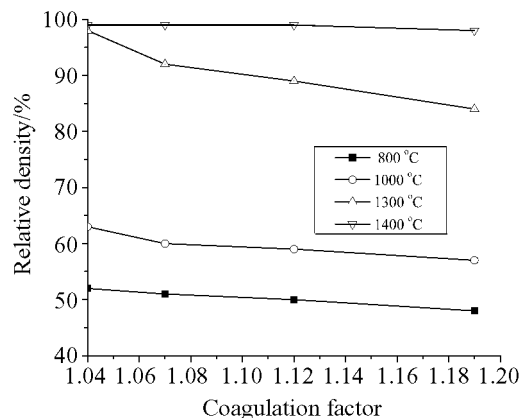


图 3 SGDC 烧结致密度与团聚体系数的关系曲线

Fig. 3 Relative densities of the SGDC ceramics, as a function of coagulation factors

在 1300°C 时, CF 为 1.19 的 SGDC 具有较低的烧结致密度, 当改用更为有效的分散措施后, 烧结致密度的数值急剧增大. 通过高剪切乳化分散的 SGDC 样品 (CF=1.04), 随着温度的升高, 显示出极快的致密化率, 在温度为 1300°C 时, 已达到充分致密化.

四种类型的 SGDC 电解质膜片的微结构如图 4 所示. 所有的样品在 1400°C 的烧结温度下均已致密化. 烧结后的晶粒成相良好, 生长完全, 几乎没有气孔产生.

从图 4 中还可以看到, SGDC-d 在烧结温度为 1300°C 时, 同样已经很好地致密化. 这个致密化温度比以前报道的温度 (1400~1600°C) 要低得多. SGDC-d 获得的低致密化温度主要得益于高的比表面积和低的团聚 (表 2). 它使得纳米粉体烧结性能得到明显改善.

4 结论

1. 采用 EDTA-硝酸盐、溶胶-凝胶低温自蔓延燃烧法制备了 $\text{Sm}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 纳米粉体, 焙烧温度为 700°C 时晶粒成相和生长情况良好, 已形成完全的 SGDC 固溶体.

2. 在烧结过程中, 团聚严重抑制了 SGDC 的致密化; 在同样的烧结温度下, 团聚系数较低的起始粉体显示出更高的烧结致密度.

3. 采用高剪切乳化分散 (转速 28000r/min) 后, SGDC 的团聚系数为 1.04 时, 烧结致密化温度可降低至 1300°C. 此温度比以前文献中所报道的 1400~1600°C 的烧结温度要低得多. 通过对团聚的控制, 显著改善了 SGDC 电解质的烧结性能.

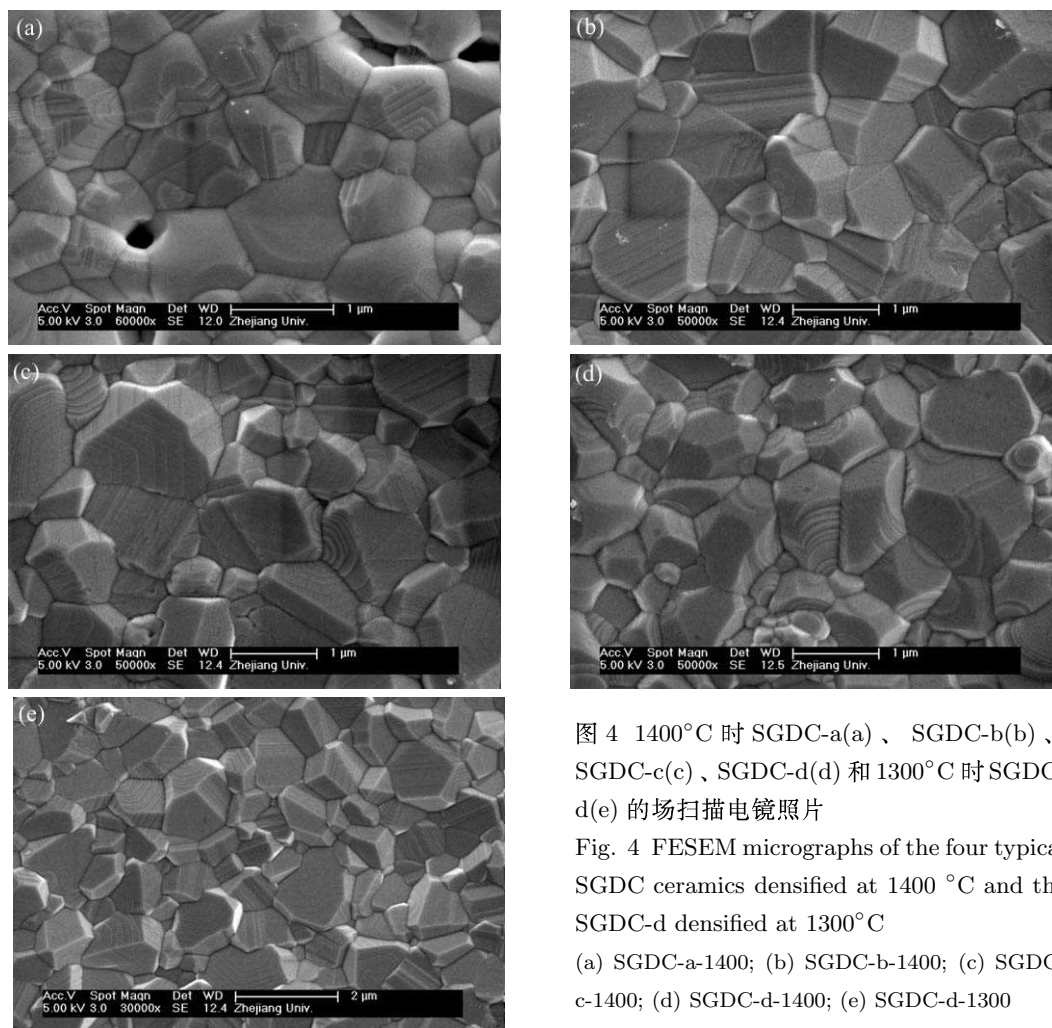


图 4 1400°C 时 SGDC-a(a)、SGDC-b(b)、SGDC-c(c)、SGDC-d(d) 和 1300°C 时 SGDC-d(e) 的场扫描电镜照片

Fig. 4 FESEM micrographs of the four typical SGDC ceramics densified at 1400 °C and the SGDC-d densified at 1300°C

(a) SGDC-a-1400; (b) SGDC-b-1400; (c) SGDC-c-1400; (d) SGDC-d-1400; (e) SGDC-d-1300

参考文献

- [1] 李松丽, 王绍荣, 聂怀文, 等 (LI Song-Li, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1121–1126.
- [2] 杨乃涛, 孟秀霞, 谭小耀, 等 (YANG Nai-Tao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (2): 409–414.
- [3] Nguyen Q. *Solid State Ionics*, 2004, **174**: 271–277.
- [4] Tietz F, Buchkremer H.-P, Stöver D, *et al.* *Solid State Ionics*, 2002, **152**: 373–381.
- [5] Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Toshiyuki Mori, *et al.* *Acta Materialia*, 2004, **52**: 2221–2228.
- [6] Alexander Alexandrovich Gromov, Ulrich Forter-Barth, Ulrich Teipel, *et al.* *Powder Technology*, 2006, **164**: 111–

115.

- [7] Van herle, Horita T, Kawada T, *et al.* *Solid State Ionics*, 1996, **86**: 1255–1258.
- [8] Xia C, Liu M, *et al.* *Solid State Ionics*, 2002, **152-153**: 423–430.
- [9] Reiss I, Brounshitein D, Tannhauser D S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **64**: 479–486.
- [10] Huang K, Feng M, Goodenough J B, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (2): 357–362.
- [11] Yamashita K, Ramanujachary K V, Hreenblattm, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **181** (2): 53–60.
- [12] Mather G C, Figueiredo F M, Jurado J R, *et al.* *Solid State Ionics*, 2003, **162**: 115–120.
- [13] Ringuede A, Labrincha J A, Frade J R. *Solid State Ionics*, 2001, **141-142**: 549–557.
- [14] Ruiz F, Perez-Robles, Gonzalez J, *et al.* *Material letters*, 2000, **42**: 25–32.