

文章编号: 1000-324X(2000)05-0833-06

## ZrO<sub>2</sub> 的加入对 (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 陶瓷性能的影响

梁广川, 刘文西, 陈玉如, 杜春生, 邱 颖

(天津大学材料学院, 天津 300130)

**摘 要:** 探讨了添加 ZrO<sub>2</sub> 对 CeO<sub>2</sub>/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系电导率和力学性能的影响, 并用 XRD、SEM 等对材料的微观性能进行了试验分析. 结果发现, 添加 ZrO<sub>2</sub> 使材料的电导率降低, 主要是因为 ZrO<sub>2</sub> 的固溶使得 CeO<sub>2</sub> 电解质材料的晶格常数减小, 活化能增加造成的; 添加 ZrO<sub>2</sub> 可提高材料的断裂强度, 使材料断裂以穿晶断裂为主, 其原因可能是 ZrO<sub>2</sub> 的固溶强化了晶界; 添加 ZrO<sub>2</sub> 促进了致密烧结, 使晶界结合紧密. 实验确定, 外加 2.5mol% ZrO<sub>2</sub> 的 CeO<sub>2</sub> 电解质具有适中的强度和电导率, 可以作为电解质材料应用.

**关 键 词:** CeO<sub>2</sub>; 电解质; 电导率; 强度

**中图分类号:** TN 304 **文献标识码:** A

### 1 引言

固体氧化物燃料电池被认为是下个世纪最有希望的绿色能源技术之一. 固体电解质是其中的关键材料. 尽管 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub>(YSZ) 是目前最广泛应用的固体电解质材料, 但由于操作温度高 (约 1000°C), 对联接材料及电极材料等提出了苛刻的性能要求<sup>[1]</sup>. 而稀土氧化物掺杂的 CeO<sub>2</sub> 基固体电解质在 800°C 时有较高的电导率, 被认为是最有希望应用的中温固体电解质 (如 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 CeO<sub>2</sub> 在 800°C 时电导率接近 0.1S·cm<sup>-1</sup>)<sup>[2~5]</sup>. 但由于其具有强度低、易被还原出现电子电导等缺点, 应用受到了很大的限制<sup>[6]</sup>.

本实验针对稀土掺杂铈基氧化物固体电解质 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 系统) 材料强度较低的问题, 利用 ZrO<sub>2</sub> 与 CeO<sub>2</sub> 可以固溶的特点, 在 CeO<sub>2</sub> 中添加适量 ZrO<sub>2</sub> 以提高其力学性能.

### 2 实验过程

本文所用的原料为: Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (纯度均为 99.99%, 由上海跃龙公司提供), CeO<sub>2</sub> (纯度为 99.9%, 由山东淄博稀土材料厂提供). 以 (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 体系 (下标表示 mol%) 为基准, 以 ZrO<sub>2</sub> 作为外加剂, 本实验共设计了五种配方: 1#: (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub>; 2#: (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 外加 2.5mol% ZrO<sub>2</sub>; 3#: (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 外加 5mol% ZrO<sub>2</sub>; 4#: (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 外加 10mol% ZrO<sub>2</sub>; 5#: (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.86</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.14</sub> 外加 15mol% ZrO<sub>2</sub>.

将配好的粉料用无水乙醇湿混 8h, 烘干后在 600°C 煅烧 0.5h. 煅烧后过 100 目筛, 造粒后用模具干压成型, 经 2000MPa 等静压后, 在硅钼棒炉内烧结成试条, 试条最终尺寸为

收稿日期: 1999-08-30, 收到修改稿日期: 1999-11-04

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (993803011)

作者简介: 梁广川 (1966-), 男, 副研究员.

4mm×5mm×42mm.

采用三点弯曲法测量试样强度  $\sigma_f$ . 载荷速度 0.368mm/min, 跨距为 20mm, 所用设备为 SJ-1A 三轴剪力仪. 强度按下式计算:

$$\sigma_f = 298P/w \cdot h^2 \quad (\text{MPa}) \quad (1)$$

$P$ —试样承受的最大载荷(千克力),  $w$ —试条宽度(mm),  $h$ —试条高度(mm).

用直流四探针法测量电导率. 用 Dmax-2000 X 射线衍射仪分析相组成; 试样表面抛光后, 在低于烧结温度 100~150°C 下保温 2h 进行热腐蚀, 在 S-500 型扫描电子显微镜上观测试样形貌.

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 添加 $\text{ZrO}_2$ 对材料电导率和活化能的影响

试验发现, 1# 样品在 1550°C 以下不能烧结, 而 2~5# 样品均可在 1510°C 烧结. 这说明  $\text{ZrO}_2$  具有良好的促进烧结作用. 本试验中, 选定的试样烧结温度为 1550°C, 保温时间分别为 0.5、1、4、8h. 烧结后的试样在 500~1000°C 测定电导率. 测量结果如图 1 所示.

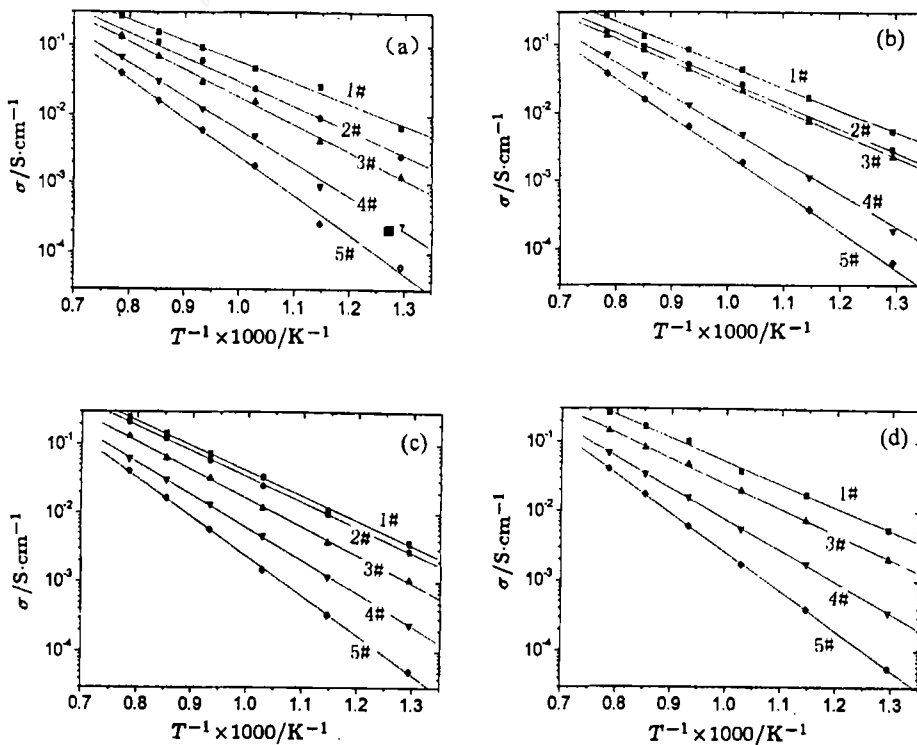


图 1 烧结样品电导率与测量温度的关系

Fig. 1 Conductivity of the samples tested at different temperatures

(a) 0.5h; (b) 1h; (c) 4h; (d) 8h

添加  $\text{ZrO}_2$  后,  $\text{CeO}_2$  基电解质材料的电导率均出现不同程度的下降.  $\text{ZrO}_2$  添加量越多, 电导率降低程度越大. 为了直观地反映添加  $\text{ZrO}_2$  对材料电导率的影响, 以  $1550^\circ\text{C}$ 、4h 烧结试样为例表示出电导率随  $\text{ZrO}_2$  添加量的变化趋势 (如图 2 所示). 由图中可以看出: 随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加, 材料的电导率单调下降. 当添加量超过 10mol% 后,  $1000^\circ\text{C}$  电导率已下降到  $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  以下.

根据缺陷迁移理论<sup>[7]</sup>, 固体材料的电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的变化关系可以用下式描述:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT) \quad (2)$$

式中  $E$  为材料电导活化能,  $k$  为波尔兹曼常数 ( $0.86 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ ),  $\sigma_0$  为电导常数. 由图 1 中各直线的斜率可计算出烧结试样的活化能, 结果如表 1 所示.

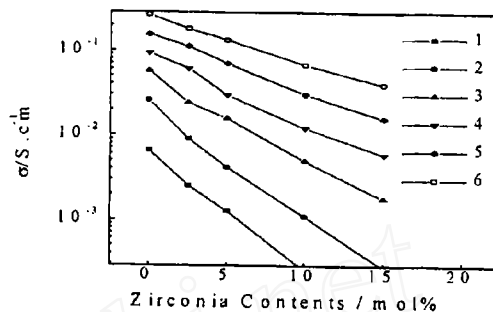


图 2 电导率  $\sigma$  随  $\text{ZrO}_2$  添加量的变化

Fig. 2 Variation of conductivity of samples against the contents of zirconia

(1)  $500^\circ\text{C}$ ; (2)  $600^\circ\text{C}$ ; (3)  $700^\circ\text{C}$ ; (4)  $800^\circ\text{C}$ ; (5)  $900^\circ\text{C}$ ; (6)  $1000^\circ\text{C}$

表 1 各试样的活化能

Table 1 Activation energy of different samples(eV)

Holding time of sintering	1#	2#	3#	4#	5#
0.5h	1.398	1.679	1.819	2.180	2.556
1h	1.486	1.505	1.708	2.327	2.381
4h	1.664	1.704	1.856	2.179	2.615
8h	1.526	1.661	2.056	2.570	—

从表中可以看出, 对于相同烧结工艺的试样, 随  $\text{ZrO}_2$  添加量的增加, 活化能明显增大, 添加 15mol%  $\text{ZrO}_2$  的试样, 比未添加  $\text{ZrO}_2$  的试样几乎增大了一倍, 由式 (2) 可知, 活化能的增大将造成材料电导率的下降. 一种样品经不同时间烧结, 电导活化能基本上一致, 说明烧结时间对活化能影响不大. 相比之下, 加入  $\text{ZrO}_2$  是造成电导活化能变化的主要原因.

从本质上讲, 氧离子电解质导电是通过氧空位的定向迁移实现的, 任何影响氧空位的因素都会造成材料电导率的改变, 在  $\text{CeO}_2$  基电解质中加入  $\text{ZrO}_2$ , 将使氧空位浓度减少. 由于  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  价态相同, 因此  $\text{ZrO}_2$  的加入将通过“稀释”  $\text{Sm}^{3+}$  来降低氧空位浓度. 设  $\text{ZrO}_2$  加入浓度为  $x$ , 则氧空位浓度变为原来的  $1/(1+x)$ , 根据电导理论, 氧离子电导率可以表示为:

$$\sigma = 2e\mu V_0 \quad (3)$$

式中  $e$  为电子电量,  $\mu$  为氧空位迁移率,  $V_0$  为氧空位浓度. 如果  $\mu$  不变, 则当  $x=5\%$  时, 电导率仅下降约 5%. 实际上电导率下降很大, 例如图 2 中  $800^\circ\text{C}$  电导率下降为原来的 44%, 因此可以断定,  $\text{ZrO}_2$  的加入主要是通过降低了氧离子的迁移率  $\mu$  使电导率下降.

图 3 为各样品的 X 射线衍射图. 可以看出,  $\text{ZrO}_2$  已完全固溶; 随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加, 衍射峰向高角度漂移. 由对应的晶面指数计算表明, 晶格常数在逐渐减小. 根据氧离子迁移

的最小势能通道理论<sup>[7]</sup>, 晶格常数减小, 会使氧离子跃迁困难, 迁移率减少, 活化能增加.

### 3.2 添加 $\text{ZrO}_2$ 对材料强度的影响

图 4 为  $1550^\circ\text{C}$  烧结各试样的强度随  $\text{ZrO}_2$  添加量变化的关系曲线. 由图中可以看出, 烧结时间对材料的强度有较大的影响; 4h 烧结的样品强度最大; 随着烧结时间的延长, 材料强度逐渐下降.

加入  $\text{ZrO}_2$  后材料的强度有所提高, 但不与  $\text{ZrO}_2$  加入量成线性关系, 材料的强度会在某个范围附近达到极大值. 尽管添加 10mol%  $\text{ZrO}_2$  的试样经 4h 烧结后, 强度能提高到 176MPa, 但由于电导率严重下降, 仍是不可取的. 结合图 2 发现, 添加 2.5mol%  $\text{ZrO}_2$  的试样经 4h 烧结后, 强度提高约 40%, 而电导率基本保持不变 ( $800^\circ\text{C}$  电导率为  $0.08\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 综合考虑, 此配方具有一定优势, 可用做燃料电池电解质.

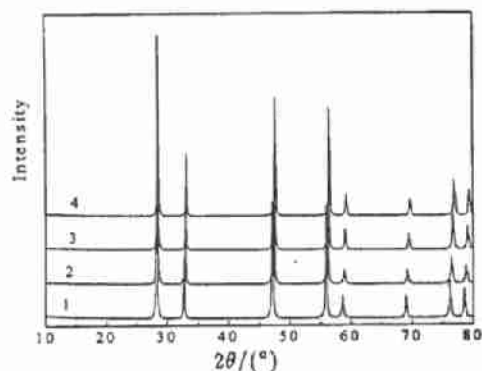


图 3  $1550^\circ\text{C}$  烧结各试样的 XRD 图 (保温时间: 4h)

Fig. 3 XRD patterns of samples sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 4h

(1) 1# sample; (2) 3# sample; (3) 4# sample; (4) 5# sample

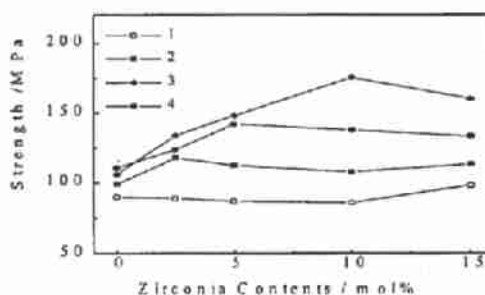


图 4 试样强度随氧化锆添加量的变化

Fig. 4 Relationship between the strength of the samples and zirconia contents

(1) 0.5h; (2) 1h; (3) 4h; (4) 8h

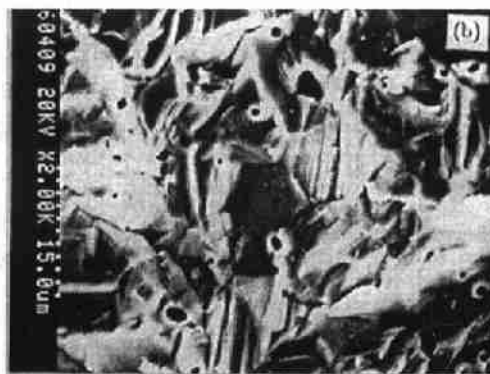


图 5  $1550^\circ\text{C}$ 、8h 烧结试样的断面形貌照片

Fig. 5 Fracture micrographs of the samples sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 8h

(a) 1# sample; (b) 3# sample

### 3.3 显微结构分析

图 5 为  $1550^\circ\text{C}$ 、8h 烧结的 1#、3# 试样的断口形貌照片, 从图中可以看出, 未添加  $\text{ZrO}_2$  的 1# 试样断裂主要为沿晶断裂, 而 3# 试样则为穿晶断裂. 鉴于材料断裂强度大幅度增加, 我们认为,  $\text{ZrO}_2$  通过固溶强化了晶界.

图 6 为  $1550^\circ\text{C}$ 、4h 烧结试样的表面显微结构照片. 从图中可以看出, 材料烧结比较致密, 显微结构均匀. 其中 5# 样品晶粒度较大, 这证实了  $\text{ZrO}_2$  确实具有促进烧结的作用.

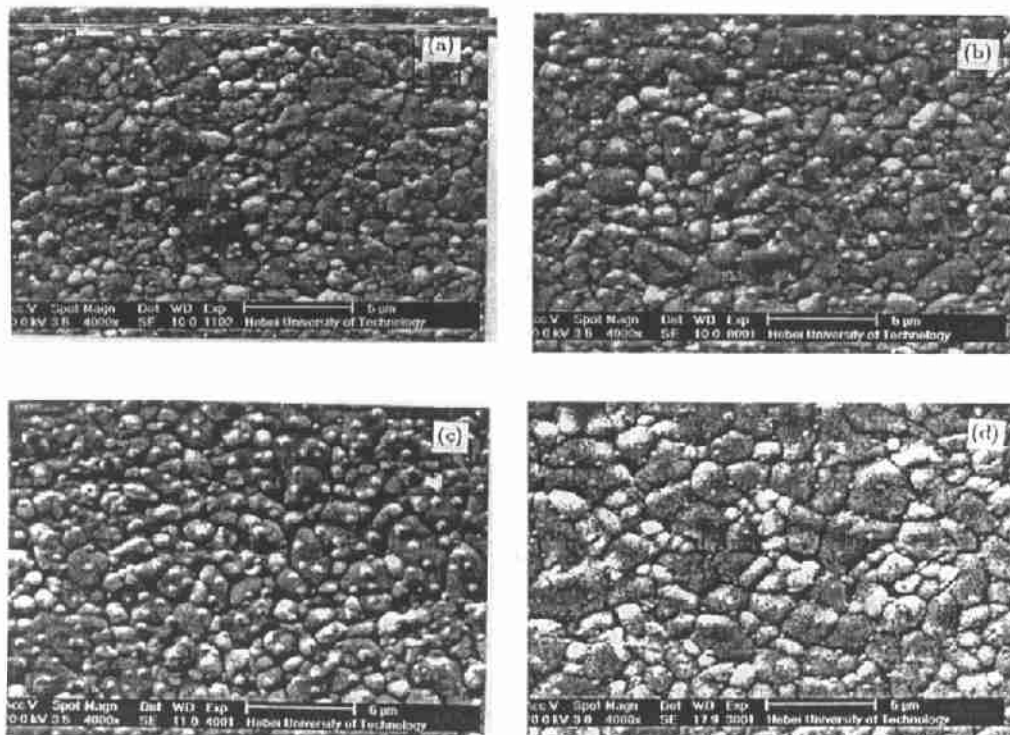


图 6  $1550^\circ\text{C}$ 、4h 烧结试样的表面显微结构照片

Fig. 6 SEM micrographs of samples sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 4h

(a) 1# sample; (b) 3# sample; (c) 4# sample; (d) 5# sample

## 4 结论

1. 添加  $\text{ZrO}_2$  可以促进  $\text{CeO}_2$  基电解质的致密烧结, 降低烧结温度.
2. 添加  $\text{ZrO}_2$  使电导活化能变大, 降低了材料的电导率, 这是由于  $\text{ZrO}_2$  的固溶使得  $\text{CeO}_2$  的晶格常数减小造成的.
3. 添加  $\text{ZrO}_2$  使材料强度有所提高, 其原因在于  $\text{ZrO}_2$  的固溶强化了晶界, 使材料断裂由沿晶断裂变为穿晶断裂, 从而提高了强度.
4. 外加 2.5mol%  $\text{ZrO}_2$  的  $\text{CeO}_2$  电解质, 经  $1550^\circ\text{C}$ 、4h 烧结后, 强度为 140MPa,  $800^\circ\text{C}$  电导率为  $0.08\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 具有较好的综合性能.

## 参考文献:

- [1] Inaba H, Nakajima T, Tagawa H. *Solid State Ionics*, 1998, **106**: 263–268.
- [2] Inaba H, Tagawa H. *Solid State Ionics*, 1996, **83**: 1–16.
- [3] Christie G M, Berkel F P, F van. *Solid State Ionics*, 1996, **83**: 17–27.
- [4] Reiss I. *Solid state Ionics*, 1992, **52**: 127–131.
- [5] Mishima Y, Mitsuyasu H, Ohtaki M, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (3): 1004–1007.
- [6] Tsai T, Perry E, Barnett S. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: L 130–L 132.
- [7] P. 哈根穆勒等著, 陈立泉等译. 固体电解质. 一般原理, 特征, 材料和应用. 北京: 科学出版社, 1984.

## Effect of Doping $\text{ZrO}_2$ on the Properties of $(\text{CeO}_2)_{0.86}(\text{SmO}_{1.5})_{0.14}$ Ceramics

LIANG Guang-Chuan, LIU Wen-Xi, CHEN Yu-Ru, DU Chun-Sheng, QIU Ying  
(College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The effect of doping  $\text{ZrO}_2$  on the electrical conductivity and strength of  $\text{CeO}_2/\text{Sm}_2\text{O}_3$  ceramics was investigated, and the microstructure of samples was studied and analyzed by means of XRD and SEM. The results showed that doping  $\text{ZrO}_2$  could decrease the electrical conductivity. It was attribute to the reason that solution of  $\text{ZrO}_2$  in ceria-based electrolyte reduced the lattice constant. Doping  $\text{ZrO}_2$  increased the fracture strength and the fracture was intergranular for the reason that  $\text{ZrO}_2$  toughened the grain-boundary. Ceramics doped with  $\text{ZrO}_2$  were dense as well.  $(\text{CeO}_2)_{0.86}(\text{SmO}_{1.5})_{0.14}$  doped with 2.5mol%  $\text{ZrO}_2$  may be a potential electrolyte material used for SOFC for its proper electrical conductivity and strength.

**Key words** ceria; electrolyte; electrical conductivity; strength