

文章编号:1674-2869(2011)01-0048-06

磷灰石型 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质的烧结及性能

胡威峰,喻 俊,曹江雄,黄志良*,池汝安,李 伟,宋吉巍

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:在燃烧法制得的磷灰石型 LSO 电解质纳米粉体基础上,研究了预处理、成型压力、烧结温度和保温时间对 LSO 烧结体致密度的影响. 烧结实验结果表明:球磨预处理和合适的成型压力,可以有效消除颗粒间的团聚、降低烧结温度和提高致密度;最佳成型压力为 225 MPa;最佳烧结温度为 1 400 °C 下保温 3 h,烧结体的致密度高达 96%. 运用交流阻抗谱法研究了 LSO 烧结体的电性能,结果表明:烧结体随温度的升高,晶界电阻逐渐减小,晶粒电阻逐渐占据主导;烧结体电导率与温度的关系符合 Arrhenius 经验公式,700 °C 时离子电导率达到 $4.38 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$.

关键词:燃烧合成;硅酸镧;固体电解质;烧结;离子电导率

中图分类号:Q611.4;Q653

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.013

0 引 言

磷灰石型 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (简写 LSO) 电解质在 SOFCs 的应用中,除需要具备良好的中低温离子导电性能和稳定性外,还需具有较高的烧结活性,以确保 LSO 固体电解质具有较高的致密度,从而阻隔电解质两边的燃料气体(H_2 、 CH_4)和氧化剂(O_2 、空气)的相互渗透. LSO 电解质致密度的高低直接影响着 SOFCs 的安全性能和中低温下的阳离子传输性能. 因此,对粉体采取合适的预处理、使用合适的成型烧结工艺提高 LSO 烧结体的致密度,对实现其在 SOFCs 中的商业化应用具有重要意义.

本研究在燃烧法制得的磷灰石型 LSO 电解质纳米粉体基础上,通过对比性试验,研究了预处理、成型压力、烧结温度和保温时间对 LSO 烧结体致密度以及电性能的影响.

燃烧法即溶胶—凝胶法是采用金属醇盐和硝酸盐为原料,通过水解、缩合反应而实现从溶液到溶胶—凝胶的转变,最后将凝胶加热煅烧得到目标产物.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

分析天平、干燥箱、行星式球磨机,泵式真空

抽滤机,手动压片机,游标卡尺,快速升温高温管式炉,智能箱式电炉,电化学工作站.

LSO 纳米粉体;无水乙醇,分析纯 AR,99.99%,国药集团;银线,直径 $\Phi=0.2 \text{ mm}$,分析纯 AR,99.99%,国药集团;导电银浆,固体质量分数 79%~83%,烧成温度 500~850 °C,昆明贵研铂业;去离子水.

1.2 实验方法

a. 预处理.称取一定量 LSO 电解质粉体,对称放入两个 50 mL 氧化锆罐中,以乙醇作为溶剂,球料比 10:1,在行星式球磨机上球磨 5 h,转速 300 r/min. 球磨后的粉体浆料过 0.15 mm(100 目)筛后真空抽滤,滤渣放入干燥箱干燥后用玛瑙研钵研磨分散.

b. 成型.称取 0.8 g 的 LSO 电解质粉体,放入压片机的模具中,先在 50 MPa 压力下进行预压,然后在一定的压力下进行二次压片,保压 2 min 后脱模,得到的素坯在 120 °C 干燥 2 h. 根据表头的显示压力值,通过压片机托盘直径与模具直径比的换算,可知实验的压力范围在 90~300 MPa. 素坯的直径为 13 mm,厚度范围在 1~2 mm.

c. 烧结.将素坯在 1 200~1 500 °C 下进行烧结,升温速率 2 °C/min. 保温 3 h 后随炉冷却,取出待用.

1.3 测试与分析方法

采用美国 Ni-comp380 激光粒度分析仪测定

收稿日期:2010-09-17

基金项目:湖北省教育厅重大项目(z20091501);国家自然科学基金项目(50874081)

作者简介:胡威峰(1986-),男,湖北黄冈人,在读硕士研究生. 研究方向:固体电解质.

指导老师:黄志良,男,教授,博士. 研究方向:无机非金属材料的功能与应用. * 通信联系人

粉末的粒度,测试结果以容重—粒径分布曲线表示;采用日本 JEOL JSM 5510LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察烧结体的结构形貌;采用阿基米德法测定陶瓷片的密度;利用电化学工作站 (CHI650C),测试交流阻抗谱;根据 LSO 固体电解质在不同温度的交流阻抗谱图,通过 ZSimpWin 3.10 阻抗分析软件计算电解质的电导率(晶粒电导率和晶界电导率之和)。

2 结果与讨论

2.1 预处理对粉体烧结的影响

如图 1 所示,为 LSO 粉体 800 °C 煅烧 12 h 后,再经过球磨预处理 5 h 后粉体的 SEM 图片和粒度分布曲线。从 SEM 图中可以看到,球磨后 LSO 纳米粉体已经比较分散,粉体团聚已经稍微有了改善,但是仍呈泡沫絮状,颗粒的界限依然不明显。这是因为纳米粉体比表面积大、活性高,极易发生团聚,虽然通过较长时间的球磨预处理后粉体中的硬团聚可以在很大程度上减少,但是依然较多软团聚,这些剩下的软团聚可以通过粉体的压片工艺压碎而消除^[1]。

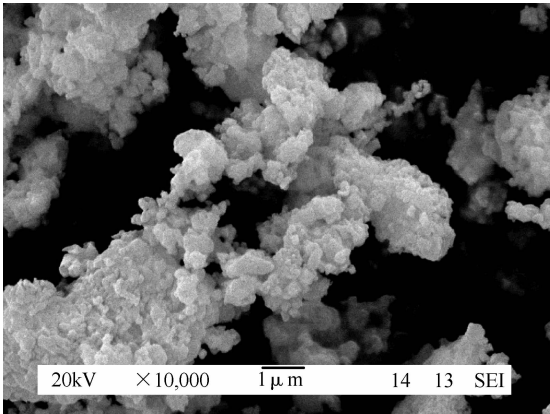


图 1 LSO 粉体球磨 5 h 后的形貌和粒度分布曲线

Fig. 1 Feature and particle size distribution curves of LSO powders with ball milling 5 h

从图 1 中 LSO 粉体的粒度分布曲线可以看到,球磨预处理后的粉体具有较窄的单峰曲线粒度分布,粒度分布范围 10~110 nm,平均粒径约为 50 nm。与球磨 3 h(图 2)的粉体粒度分布曲线相比,粉体的粒度范围有所变窄,平均粒径也有了较明显的减小。值得注意的是,在 10~60 nm 粒径范围内,颗粒所占的比例有了较明显的增加,而在 80~130 nm 粒径范围颗粒所占比例有了明显的减少,这也说明延长球磨时间在一定程度上可以消除更多电解质中的硬团聚。

图 3 为燃烧合成 LSO 粉末在 800 °C 煅烧 12 h 的 SEM 图片。从图 3(a)中可以看到,粉体呈颗粒

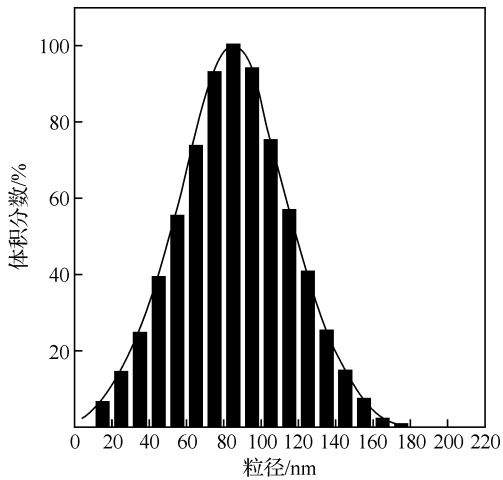
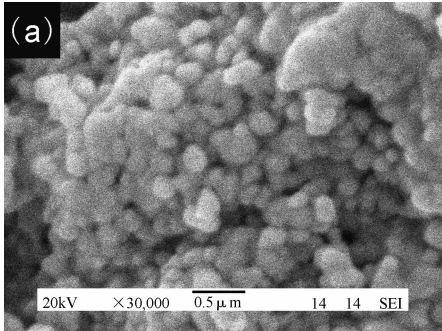
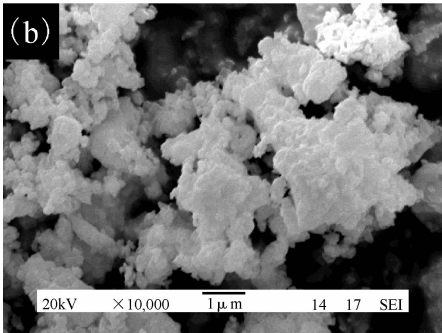


图 2 LSO 粉体球磨 3 h 后的粒度分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of LSO powders with ball milling 3 h



(a) 未径球磨



(b) 球磨 3 h

图 3 LSO 粉体的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of LSO powders

状,颗粒间的界限比较清晰,粒度比较均匀,粒径约为 0.2 μm。由于湿法合成的粉体粒径通常较小,虽然对煅烧后的粉体进行了人工研磨,但是团聚依然很严重。图 3(b)是经行星式球磨机球磨 3 h 后的 LSO 粉体的 SEM 图,可以看到经过较长时间的球磨后,粉体依然出现团聚现象,样品的团聚呈絮状。经过球磨后可以减少颗粒间的团聚,同时也使得粉体的粒径更小、粒度分布更加均匀、粉体活性更高。

图 4 是不同预处理条件下 LSO 烧结体的线收缩率与烧结温度的关系曲线。从图中可以看到,烧

结体的线收缩率随烧结温度的升高而增大. 在相同的烧结温度下, 球磨电解质粉体烧制的坯体具有更高的线收缩率. 球磨工艺能够有效提高烧结活性和较低烧结温度.

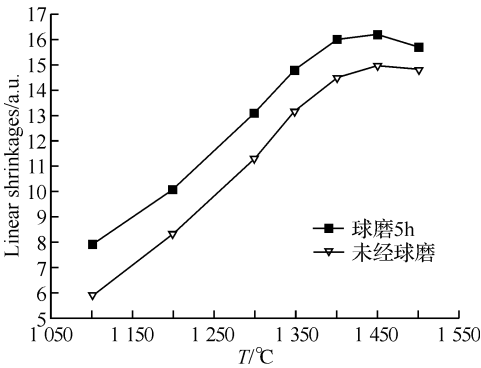
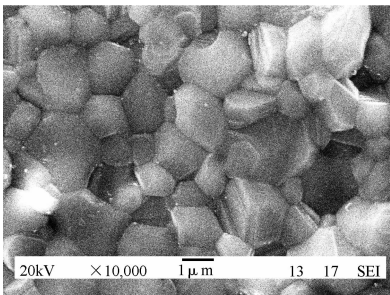


图 4 LSO 烧结体的线收缩率与温度的关系

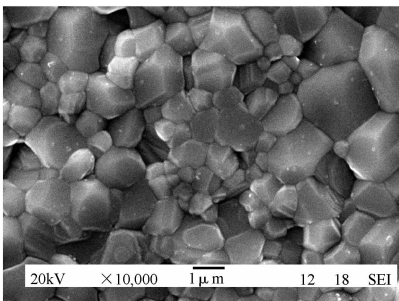
Fig. 4 Temperature variation of linear shrinkage of LSO sintered body

2.2 成型压力、烧结制度对致密度的影响

2.2.1 成型压力对致密度的影响 在粉体的压片过程中, 对粉体进行预压后分别使用不同的成型压力 ($P = 180\text{ MPa}, 225\text{ MPa}, 270\text{ MPa}, 360\text{ MPa}, 450\text{ MPa}$) 进行二次压制. 制得的素坯 (见图 5) $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h. 由于燃烧合成的 LSO 粉体已经达到纳米级, 粉体不可避免的发生了较多的团聚, 而团聚的存在会对坯体的致密化产生较大的影响. 粉体的团聚越多, 相应素坯的致密度也越低^[2]. 因此, 需要施加较大的成型压力, 以确保可以压碎素坯的软团聚.



(a) 225 MPa 压制



(b) 450 MPa 压制

图 5 素坯

Fig. 5 SEM images of LSO green body

通过观察不同压力下烧结体的微观形貌发现, 成型压力过小时 (如 80 MPa), 坯体具有较大的孔隙率, 难以获得致密的结构形貌. 反之, 当成型压力过大时 (如 450 MPa), 颗粒排列很紧密, 某些颗粒发生了脆性断裂, 而且坯体表面不平整, 颗粒的粒度分布不均匀.

从图 5 中可以看到, 在 225 MPa 下压制的烧结体的颗粒比在 450 MPa 下压制的烧结体的颗粒大小更为均匀, 排列很紧密, 孔隙率较小. 经过实际操作和形貌测试分析, 实验最终确定 LSO 粉体的成型压力为 225 MPa .

2.2.2 烧结制度对致密度的影响

图 6 是 LSO 烧结体的相对密度与烧结温度的关系曲线. 从图中可以看到烧结温度对烧结体致密化有着重要的影响. 素坯在 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后相对密度大约相当于 LSO 理论密度的一半. 这是因为烧结温度太低, 不足以保证颗粒传质顺利进行, 从而导致晶粒尺寸较小、孔隙率高, 烧结体的密度较低. 素坯在 $1\,200\sim 1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结温度范围内致密度有显著的增加. 在 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结 3 h 后, 烧结体的致密度变化不是特别明显, 说明该温度下坯体致密化过程可顺利进行. 素坯在 $1\,450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后, 烧结体致密度达到最高 96.4% . 继续升温到 $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 烧结体致密度反而有所下降, 这是因为烧结温超过临界温度后, 有可能发生过烧或者坯体的熔化, 这和温度对 LSO 烧结体线收缩率的影响得出的结论较吻合.

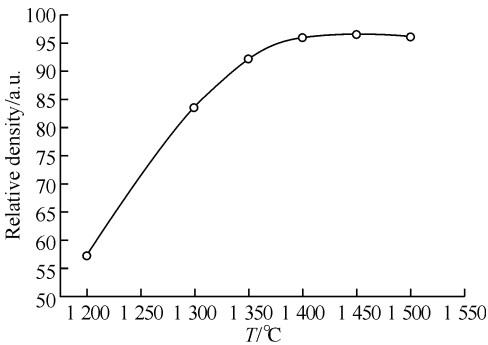


图 6 LSO 烧结体的致密度与温度的关系

Fig. 6 Temperature variation of density of LSO sintered body

图 7 是 LSO 素坯在 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温不同时间后烧结体的线收缩率和相对密度数据. 从表中数据可以看到, 在 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 3 h 后烧结体的致密度达到最大的 96.0% . 继续延长烧结时间, 烧结体的致密度不会继续增加. 这是因为, 尽管延长烧结时间在烧结前期和中期会不同程度的促使烧结的完成, 但是对烧结后期的体积扩散和表面扩散影响较小. 金志浩等人^[3]的研究表明, 烧结体的致密

化线收缩率正比于保温时间的 $2/5$ 次方,单纯的延长烧结时间对固体电解质的致密化没有特别大的作用,因为时间不是致密化的关键因素. 而且,在烧结后期不合理地延长烧结时间,有时会加剧二次再结晶,反而不利于致密化. 由上述理论和分析,实验最终确定素坯的烧结时间为 3 h.

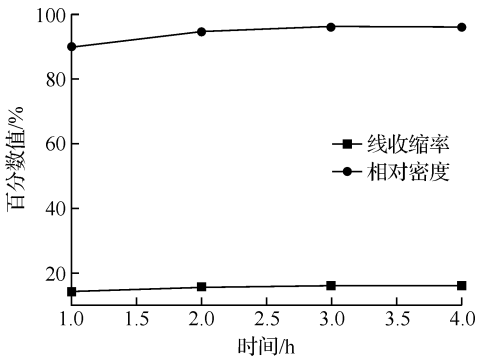


图 7 保温时间对 LSO 烧结体的线收缩率和相对密度的影响

Fig. 7 Influence of holding time on the liner shrinking and relative density of LSO sintered body

如图 8 所示,LSO 素坯在不同温度下 XRD 的特征衍射峰基本保持不变,说明在升温的过程当中 LSO 的物相组成没有变化.

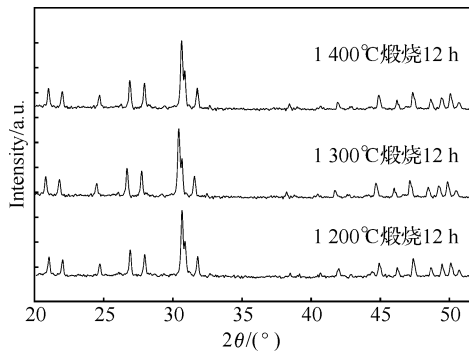


图 8 LSO 在 1 200 °C 1 300 °C 1 400 °C 下的 XRD

Fig. 8 XRD images of LSO green body sintered at 1 200 °C, 1 300 °C, 1 400 °C

图 9 为 LSO 素坯在 1 200~1 500 °C 温度范围烧结 3 h 后的 SEM 图. 从图中可以看到,素坯在 1 200 °C 烧结 3 h 时,烧结过程已经开始进行,颗粒间的界限还不明显,颗粒的粒度分布不均匀,烧结体中有较多相互连通的孔洞. 烧结温度升到 1 300 °C 时,烧结体的连通孔洞转变成相互独立的孔洞,而且气孔的尺寸缩小,颗粒排列比较紧密,晶粒的粒度分布较宽,平均粒径约为 $0.7\text{ }\mu\text{m}$. 素坯在 1 350 °C 烧结 3 h 后,晶粒继续长大,颗粒间的界限明显,烧结体的开口气孔由于晶粒的长大而减少或者转变为闭口气孔. 在经过 1 400 °C 的烧结后,晶粒排列更加紧密,晶粒的长大使得气孔完全消失,坯体已经完成了致密化过程. 晶粒的粒度分

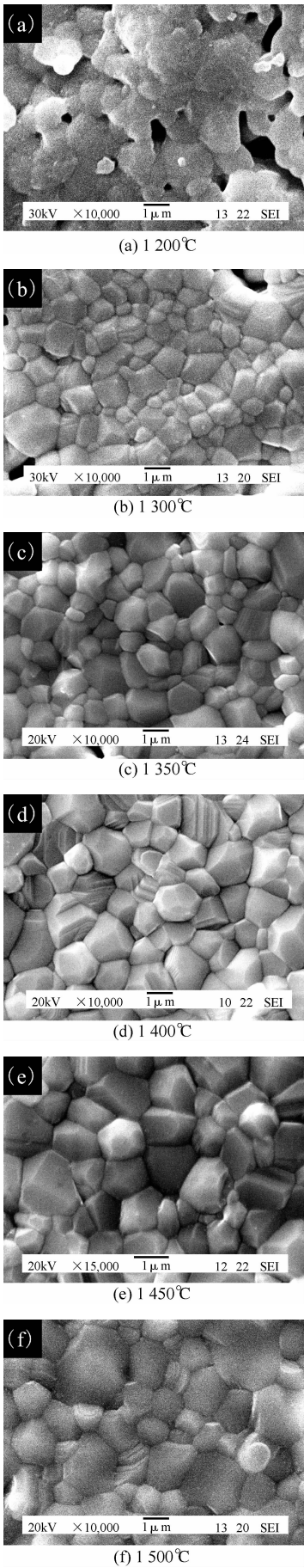


图 9 LSO 素坯在不同温度烧结后的 SEM 图
Fig. 9 SEM images of LSO green body sintered

布较窄,此时的平均粒径约为 1.6 μm. 继续升温,素坯在 1 450 ℃ 烧结 3 h 后,晶粒继续长大,颗粒的粒径约 0.4~3 μm. 可以看到有些颗粒尺寸很大,晶粒出现了异常长大现象. 而当在 1 500 ℃ 保温 3 h 后,烧结体的晶界变得有些模糊,晶粒发生了过烧和熔融现象.

通过上述系列对比试验研究,试验确定 LSO 粉体的烧结温度为 1 400 ℃,保温时间 3 h. 由此制得的 LSO 烧结体的相对密度高达 96.0%,而达到相同的致密度,固相法和普通的溶剂-凝胶法所需的温度高达 1 500~1 600 ℃^[4-5]. 这得益于尿素-硝酸盐燃烧法制备的 LSO 电解质粉体具有很高的烧结活性,以及实验采取的合适预处理工艺和烧结制度.

2.3 烧结体的交流阻抗分析

图 10 为 LSO 素坯在 1 400 ℃ 烧结 3 h 后的交流阻抗谱图. 从图中可以看到,LSO 固体电解质在不同温度的交流阻抗谱从左到右分别对应电解质的晶粒响应和晶界响应. 从拟合的结果来看,当测试温度 $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,LSO 固体电解质的交流阻抗谱是由两个下沉的半圆弧组成,晶粒电阻和晶界电阻都比较大. 随着温度升高,晶粒和晶界半圆弧向高频端移动,晶界电阻相对于晶粒电阻有所减小,这说明温度升高降低了离子运动的晶界阻力. 升温到 700 ℃ 时,LSO 电解质的体电阻(晶粒电阻与晶界电阻之和)已经比较小,而且可以观察到在低频段出现了代表银电极/LSO 烧结体极化电阻的斜线,与坐标的夹角约为 45°,这可能是传导电荷在电极的半无限扩散 Warburg 阻抗^[6]. 当温度升高到 750 ℃ 时,晶界响应半圆弧有变小,而代表晶粒响应的半圆弧有增大的趋势,这说明高温范围的电阻主要是由晶粒电阻主导,同时也说明 LSO 烧结体的致密度比较高,晶粒生长的比较好.

2.4 烧结体的电导率分析

图 11 为燃烧合成的 LSO 电解质经研磨压片后,在 1 400 ℃ 烧结 3 h 制备的烧结体的电导率与温度的关系图.

根据 Arrhenius 经验公式,固体电解质的电导率(晶粒和晶界)与温度应该呈线性关系,离子电导率与温度的关系可用下式表示:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

其中,σ、σ₀、ΔE_a、k 和 T 分别为电导率、指前因子、活化能、Boltzmann 常数和绝对温度. 从图 9 可以看到,LSO 烧结体电导率的 ln(σT) 与 1 000/T 呈现

良好的线性关系,而且烧结体具有较高的电导率 ($4.38\times10^{-3}\text{ s/cm, }700\text{ }^{\circ}\text{C}$).

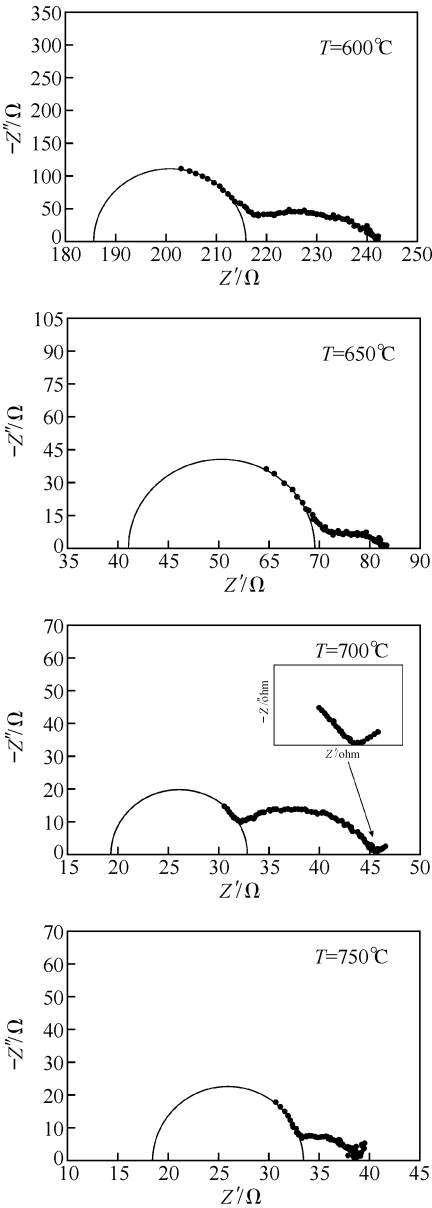


图 10 LSO 烧结体在不同温度下的交流阻抗谱图
Fig. 10 AC impedance spectra of LSO sintered body at 600 ℃, 650 ℃, 700 ℃, 750 ℃

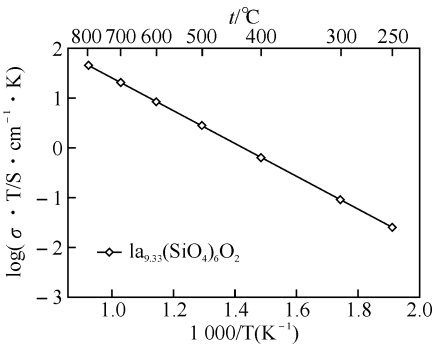


图 11 LSO 和 YSZ-8 的电导率和温度的关系曲线
Fig. 11 Temperature variation of total conductivity of La_{0.933}(SiO₄)₆O₂ and YSZ-8

3 结 语

- a. 采用常压烧结在较低温度下成功制得较高致密度的 LSO 电解质烧结体,烧结体的致密度高达 96%.
- b. 球磨对坯体烧结的影响很大. 球磨预处理不仅可以消除颗粒间的硬团聚,还可以获得粒径均匀的 LSO 纳米粒子,具有降低烧结温度和提高致密度的作用.
- c. 成型压力对 LSO 烧结体的致密化有一定的影响. 通过多次对比试验确定成型压力 225 MPa.
- d. 通过对烧结体进行多次的对比研究试验,确定了 LSO 电解质的最佳烧结工艺为 1 400 °C 下保温 3 h.
- e. 运用交流阻抗谱法研究了 LSO 烧结体的电性能. 随着测试温度的升高,晶界电阻逐渐减小,晶粒电阻逐渐占据主导.
- f. 通过电导率的分析研究得出,LSO 烧结体的电导率与温度的关系符合 Arrhenius 经验公式,且具有良好的中低温导电性能,700 °C 时离子电导率达到 $4.38 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$.

参考文献:

[1] Célérier S, Laberty C, Ansart F, et al. New

chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [J]. *Ceram Int*,2006,32:271 – 276.

[2] Heintz J M, Weill F, Bernier J C. Characterization of agglomerates by ceramic powder compaction[J]. *Mater Sci Eng,A*,1989,109:271 – 277.

[3] 金志浩,高积强,乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安:西安交通大学出版社,2000.

[4] Slater P R, Sansom J E H, Tolchard J R. Development of apatite-type Oxide ion conductors [J]. *The chemical record*,2004,4:373 – 384.

[5] Shaula A L, Kharton V V, Waerenborgh J C, et al. Oxygen ionic and electronic transport in apatite ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*,2005,25:2583 – 2586.

[6] Irvine J T S, Sinclair D C, West A R. Electroceramics: character-ization by impedance spectroscopy[J]. *Adv Mater*,1990,2(3):132 – 138.

[7] Nakayama S, Aono H, Sadaoka Y. Ionic conductivity of $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La},\text{Nd},\text{Sm},\text{Gd}$ and Dy) [J]. *Chem Lett*,1995,24:431.

[8] Nakayama S,Higuchi Y, Kondo Y, et al. Effects of cation-or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics[J]. *Solid State Ionics*, 2004,170:219 – 223.

Research of sintering and property of lanthanum silicate oxyapatite electrolyte materials

HU Wei-feng , YU Jun , CAO Jiang-xiong , HUANG Zhi-liang , LI Wei , SONG Ji-wei
(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: On the basic of use combustion to prepare the LSO,batch experiment revealed the density of LSO sintered body was influenced by the pretreatment, forming pressure, sintering temperature and holding temperature. The results showed that attrition pretreatment and fitting forming pressure could eliminate inter-agglomerate, lower sinter point and improve density of the sample efficiently. The fitting forming pressure is 225 MPa. The best sintering temperature is 1 400 °C for 3 hours. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was utilized to study the electrical property of the sinter body. The results demonstrated that along with the test temperature rose, grain boundary resistance decreased and grain resistance increased. The relationship between sample’s conductivity and temperature was in accord with empirical formula of Arrhenius. The sintered body shows high ionic conductivity ($4.38 \times 10^{-3} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C).

Key words: combustion;lanthanum silicate;solid electrolyte; sintering; ionic conductivity

本文编辑: 龚晓宁