

氧化铟稳定氧化铋纳米纤维的制备及性能

张梦霏, 李天君, 姚 蕾, 苑亚杰, 赵晓慧, 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: 采用电纺丝法制备了 20% 氧化铟稳定氧化铋 (ESB) 纳米纤维电解质材料, 并利用 XRD, SEM, 电化学工作站表征了其晶体结构, 微观形貌和电导率等性能。研究表明, 当不掺杂稀土离子时, 只能得到单斜相 (α - Bi_2O_3) 与四方相 (β - Bi_2O_3) 共存的 Bi_2O_3 ; 而掺杂 20mol% Er^{3+} 时, 可以在室温得到稳定的立方相 δ - Bi_2O_3 纳米纤维。通过扫描电镜结果可知, 500, 600 $^\circ\text{C}$ 煅烧后的 ESB 纳米纤维长径比高、直径均匀、表面光滑。500 $^\circ\text{C}$ 煅烧的 ESB 纳米纤维在 500 $^\circ\text{C}$ 时电导率约为 $0.031\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

关键词: Bi_2O_3 ; 纳米纤维; 电导率; 电纺丝

中图分类号: TQ342 $^{+}$.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-348-04

固态氧离子导体作为电解质材料被广泛用于氧传感器、氧泵和固体氧化物燃料电池(SOFC)等电化学器件中^[1]。氧化铟稳定氧化铋电解质材料由于其较高的电导率和优异的机械性能目前被广泛商业应用, 但这种材料仅在高温 (>800 $^\circ\text{C}$) 下具有较高的氧离子电导率, 而高的使用温度会带来一系列问题, 如电极与电解质之间相互扩散、热膨胀系数不同带来的影响和长时间运行中的稳定性等^[2]。

为了降低 SOFC 的使用温度, 研究人员一直致力于寻找中低温下高氧离子电导率的电解质材料。氧化铋是人类目前发现的具有很高氧离子电导率的电解质材料。研究发现, 纯氧化铋具有 4 种晶型, 分别为 α 、 β 、 γ 和 δ 相, 其中单斜相 (α - Bi_2O_3) 是室温相, 当温度升至 730 $^\circ\text{C}$ 左右时发生相变, 向面心立方相 (δ - Bi_2O_3) 氧化铋转变。而 δ - Bi_2O_3 降温时存在四方相 (β - Bi_2O_3) 和体心立方相 (γ - Bi_2O_3) 2 种亚稳相。

其中, δ - Bi_2O_3 属于缺陷萤石型结构, 其晶格中存在 1/4 的氧离子空位, 所以其氧离子电导率高, 比同温度下氧化铈系电解质材料要高出 1~2 个数量级。 δ - Bi_2O_3 具有高氧离子电导率的原因主要有以下两方面, 第一, 由于 Bi^{3+} 中 $6s^2$ 孤对电子的存在使其具有很强的极化能力, 从而有助于增大氧离子通道瓶颈, 使离子电导率增大^[3,4], 第二, 由于 Bi 和 O 之间的键能较低, 因此提高了晶格中氧空位的迁移率^[5]。并且与氧化铈基电解质相比, Bi_2O_3 与电极之间的界面电阻更小^[6], 氧的吸附和扩散直接发生在电解质表面, 而

不是像氧化铈基电解质那样发生在电极表面, 其结果不仅降低界面电阻, 而且减弱对电极材料的依赖性。但 Bi_2O_3 基电解质材料之所以未被普遍应用于 SOFC, 主要是因为 δ - Bi_2O_3 只在较小的温度区间 (730~825 $^\circ\text{C}$) 稳定存在, 并且 α 相向 δ 相转变时会引起强烈的体积效应, 容易在材料内部产生微裂纹, 导致材料各方面的性能下降。为了实现应用, 必须将高温的 δ 相稳定到低温区域。大量的研究表明, δ - Bi_2O_3 可以通过掺杂稳定到低温区域^[7-9], 但这种改进方法会降低材料的氧离子电导率, 并且这方面的研究主要集中在块体材料的制备^[10]。

为实现中低温的 SOFC, 一种常见的方法是优化材料结构。目前报道的 Bi_2O_3 基固体电解质多为块体和薄膜材料, 研究人员主要通过降低晶粒尺寸、调控晶界比例以及提高致密度等方法来提高材料的电性能^[11,12], 而将 Bi_2O_3 基纳米纤维用于固体氧化物燃料电池电解质的报道几乎没有。静电纺丝技术作为制备微纳米超细纤维的方法, 已经被广泛应用于无机材料的制备中^[13,14]。静电纺丝制备的纳米纤维材料有望用作微型固体氧化物燃料电池 (μ -SOFCs) 电解质。

本研究探索利用静电纺丝法制备 Er^{3+} 掺 Bi_2O_3 ($\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$, ESB) 纳米纤维的工艺和性能, 并研究掺杂对晶体结构与微观形貌的影响, 分析掺杂后电解质材料的电学性能。

1 实 验

收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 张梦霏, 男, 1989 年生, 博士生, 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084, 电话: 010-62782283, E-mail: zhangmf15@mails.tsinghua.edu.cn

选用五水硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 五水硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 聚丙烯腈(PAN), 氮氮二甲基甲酰胺(DMF)为初始原料, 采用静电纺丝法制备 $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$ 纳米纤维。具体步骤如下: 首先, 将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比加入 DMF 的溶液中搅拌 5 h 直至澄清, 再加入适量的 PAN 搅拌 2 h 得到电纺丝前驱体溶液。把溶液置入注射器中, 将不锈钢针头连接到高压电源正极, 在其下方放置铝箔或者特制平行电极作为阴极收集电纺丝纤维, 其中特制平行电极用于收集同向均一排列的纳米纤维, 以便后续电导率的测试。静电纺丝采用的电压和工作距离分别为 15 kV 和 15 cm。收集的纤维用马弗炉(KSL 1100X, 合肥科晶)进行热处理除去有机物, 其过程为在空气气氛中随炉缓慢升温至 500 °C, 保温 2 h 后随炉冷却。升温速率为 5 °C/min, 最终得到 $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$ 纳米纤维。

采用 X 射线衍射仪(D8-Advance, Bruker, 德国)对样品的物相组成进行表征, 测试角度范围为 10°~90°, 步长 0.02°, 每步计数时间 0.1 s。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7001F, JEOL Corp., Japan)对样品进行形貌观察。采用输力强公司(SII260, Solartron, 英国)电化学工作站测量样品在不同温度空气气氛下的电导率, 并用 Zview 软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 为未掺杂铒离子样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 当煅烧温度为 500 °C 时, 得到的 Bi_2O_3 样品中同时存在单斜相(α)与四方相(β), 这与之之前文献报道中的结果相一致^[15,16]。在未掺杂的样品并没有发现立方相 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的存在^[7,9,17]。

图 2 为不同煅烧温度下氧化铈掺杂氧化铋纳米纤维的 XRD 图谱。从图中可以看到, 400~600 °C 煅烧

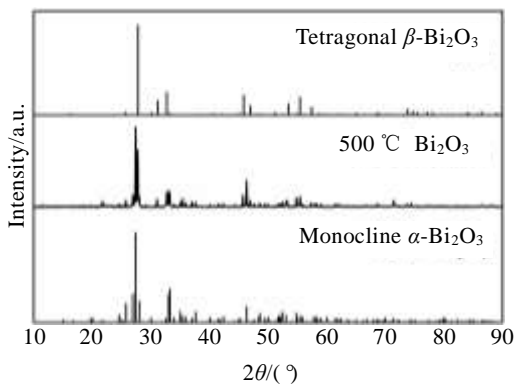


图 1 未掺杂稀土离子时 Bi_2O_3 纳米纤维的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of undoped Bi_2O_3 nanofiber

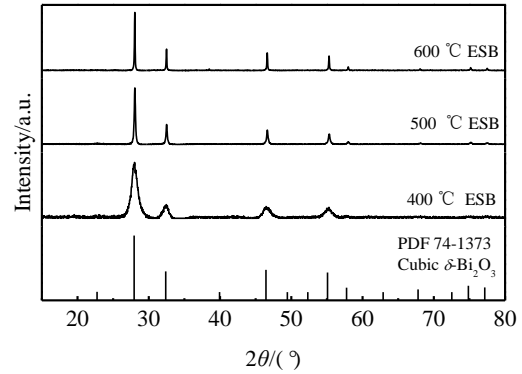


图 2 ESB 纳米纤维不同烧结温度下的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ESB nanofiber sintered at different temperatures

的 ESB 为立方相, 并且没有出现其他的杂峰。这说明掺杂 20 mol% Er^{3+} 能够将 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 稳定到室温, 这与块体材料中的现象一致^[12,18,19]。当煅烧温度为 400 °C 时, 可以观察到明显的衍射峰宽化现象, 这可能与此时 ESB 结晶度较低, 晶粒较小有关; 而提高烧结温度后, 衍射峰强度增强并且宽化现象消失, 这可能是因为在 500、600 °C 时, ESB 结晶性提高, 晶粒发生长大。

2.2 热分析

为了确定前驱体纳米纤维中有机物的分解温度, 对其进行了 DSC/TG 综合热分析。如图 3 所示, 在 DSC 曲线上, 145 °C 左右有一个较小的放热峰, 同时在 TG 曲线上有约 10% 的质量损失, 这归因于前驱体纳米纤维中残余溶剂的挥发; 在 450 °C 附近有一个剧烈的放热峰出现, 同时伴随着较大的质量损失, 这是由纤维中有机物的分解引起的。在 500 °C 以后没有明显的吸热或者放热峰出现, 同时质量几乎没有发生变化, 表明此时前驱体纳米纤维已经转化成氧化物陶瓷纤维。因此, 本实验

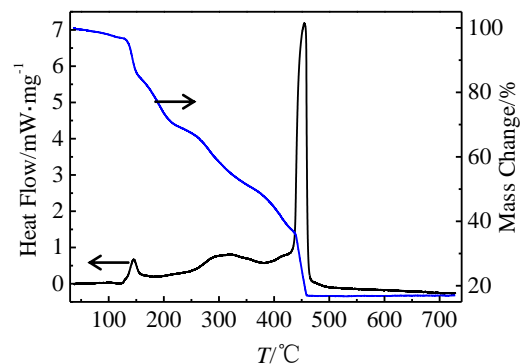


图 3 ESB 纳米纤维前驱体的 DSC/TG 曲线

Fig.3 DSC/TG curves of ESB nanofiber precursor

测试电学性能的 ESB 纳米纤维均在 500 °C 以上煅烧。

2.3 显微结构分析

图 4 给出了 Bi₂O₃ 与不同煅烧温度制备的 ESB 纳米纤维的微观形貌。其中图 4a 是未掺杂稀土离子的 Bi₂O₃ 样品的 SEM 照片，从图中可以看出得到未掺杂的 Bi₂O₃ 的纤维在 500 °C 下煅烧后呈不连续状态。这可能是样品在烧结过程中发生相变，生成 α-Bi₂O₃ 与 β-Bi₂O₃，同时伴随剧烈体积变化，导致纤维断裂。而对比图 4b~4d 可知，ESB 均呈现连续纤维状。由于在 400 °C 下有机物并没有分解完全，所以在此温度下得到的纤维较粗，并为带状纤维分布，这与前面的 DSC 测试结果吻合。当温度升高到 500 °C 时，有机物分解完全，纤维直径减小；而当煅烧温度为 600 °C 时，制

备的纤维直径均匀，表面光滑，拥有很高的长径比。

2.4 电导率

为了测试 ESB 纳米纤维的电导率，首先采用静电纺丝法在石英基底上收集平行排列的纳米纤维，在 500 °C 下煅烧后，利用电化学工作站测试交流阻抗谱。图 5 为 ESB 样品电导率与温度的阿伦尼乌斯关系图。随着煅烧温度的升高，纳米纤维的电导率呈现出单调递增的趋势，500 °C 时 ESB 纳米纤维电导率为 0.031 S·cm⁻¹，电导率相对于块体 ESB 电解质提高 2.2 倍^[18]，这体现了纳米纤维材料相比于块体材料的优势。根据文献报道，由于纳米纤维中晶粒较小，晶界所占的分数增加，并且晶界形成了连续的网络结构，有利于氧离子在晶界处的传导，所以电导率得到了提高。

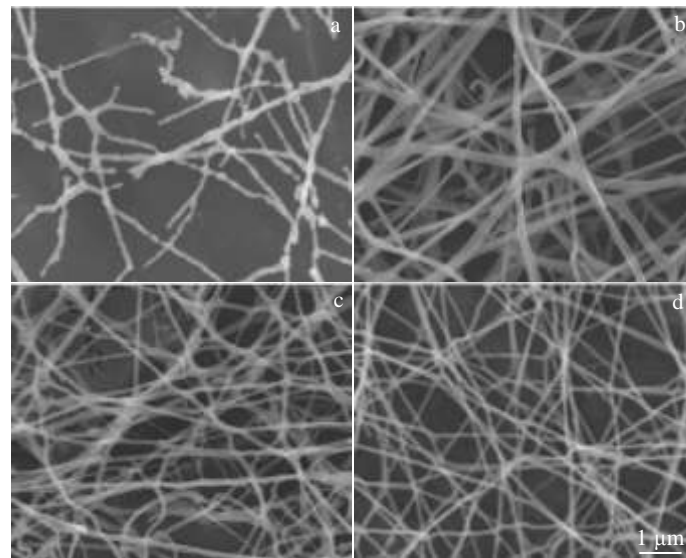


图 4 Bi₂O₃ 与不同烧结温度下 ESB 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Bi₂O₃ (a) and ESB sintered at different temperatures: (b) 400 °C, (c) 500 °C, and (d) 600 °C

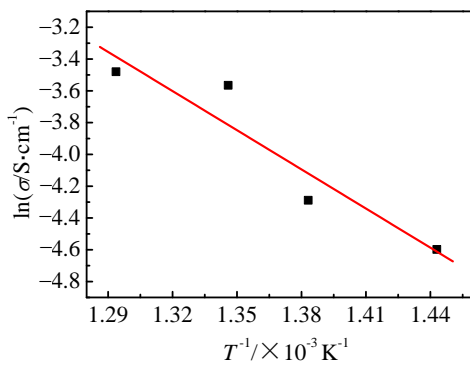


图 5 不同煅烧温度下 ESB 纳米纤维的 Arrhenius 曲线

Fig.5 Arrhenius plots of ESB nanofibers calcined at different temperatures

3 结 论

1) 利用静电纺丝制备了氧化铟稳定氧化铋纳米纤维电解质。未掺杂的 Bi₂O₃ 纳米纤维为单斜相(α)与四方相(β)的混合相，而掺杂 20mol% Er³⁺ 后的 ESB 为高电导率的立方相。

2) 煅烧温度为 400 °C 时，有机物并未完全分解，纤维结构为带状分布；煅烧温度 500、600 °C 时，ESB 纳米纤维直径均匀、表面光滑，拥有高长径比，500 °C 时 ESB 纳米纤维电导率达到 0.031 S·cm⁻¹，相较于块体 ESB 电解质提高 2.2 倍。

参考文献 References

[1] Gao Z, Mogni L V, Miller E C *et al.* *Energy Environ Sci*[J],

- 2016, 9: 1602
- [2] Ou Gang(欧刚), Li Bin(李彬), Liu Wei(刘巍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 339
- [3] Battle P D, Catlow C R A, Heap J W *et al. J Solid State Chem* [J], 1986, 63(1): 8
- [4] Sanna S, Esposito V, Andreasen J W *et al. Nat Mater*[J], 2015, 14(5): 500
- [5] Drache M, Roussel P, Wignacourt J P. *Chem Rev*[J], 2007, 107(1): 80
- [6] Wang L S, Barnett S A. *J Electrochem Soc*[J], 1992, 139(10): L89
- [7] Dapčević A, Poleti D, Rogan J *et al. Solid State Ionics*[J], 2015, 280: 18
- [8] Joh D W Park J H, Kim D Y *et al. J Power Sources*[J], 2016, 320: 267
- [9] Hou J, Bi L, Qian J *et al. J Mater Chem A*[J], 2015, 3(19): 10219
- [10] Punn Rita, Feteira Antonio M, Sinclair Derek C *et al. J Am Chem Soc*[J], 2006, 128(48): 15386
- [11] Park J Y, Yoon H, Wachsman E D. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(9): 2402
- [12] Shuk P, Wiemhöfer H D, Guth U *et al. Solid State Ionics*[J], 1996, 89(3-4): 179
- [13] Liu W, Pan W, Luo J *et al. Nat Commun*[J], 2015, 6: 8354
- [14] Ma Y, Wang X, Li S *et al. Adv Mater*[J], 2010, 22(14): 1640
- [15] Wang C H, Shao C L, Liu Y H *et al. Scr Mater*[J], 2008, 59(3): 332
- [16] Wang C H, Shao C L, Wang L J *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2009, 333(1): 242
- [17] Aidhy D S, Sinnott S B, Wachsman E D *et al. Ionics*[J], 2010, 16(4): 297
- [18] Verkerk M J, Keizer K, Burggraaf A J. *J Appl Electrochem*[J], 1980, 10(1): 81
- [19] Iwahara H, Esaka T, Sato T *et al. J Solid State Chem*[J], 1981, 39(2): 173

Preparation and Properties of Er₂O₃-Stabilized Bi₂O₃ Nanofiber

Zhang Mengfei, Li Tianjun, Yao Lei, Yuan Yajie, Zhao Xiaohui, Pan Wei

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

Abstract: 20% Er₂O₃-stabilized Bi₂O₃ (ESB) nanofibers were prepared by electrospinning followed by calcination. The crystal structure, morphology and electrical conductivity of the nanofibers were investigated by XRD, SEM and electrochemical workstation, respectively. The results show that the monoclinic phase (α) and tetragonal phase (β) coexist in the undoped Bi₂O₃ nanofibers; however, the cubic (c) phase δ -Bi₂O₃ could be stabilized in Bi₂O₃ nanofibers when 20 mol% Er₂O₃ is doped in the sample. What's more, ESB nanofibers calcined at 500 and 600 °C have a high length-diameter ratio, uniform morphology and relatively smooth surfaces. The conductivity of the nanofibers sintered at 500 °C is about 0.031 S·cm⁻¹ observed at 500 °C.

Key words: Bi₂O₃; nanofiber; conductivity; electrospinning

Corresponding author: Zhang Mengfei, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62782283, E-mail: zhangmf15@mails.tsinghua.edu.cn