

# Preparation of $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ Nanocrystalline Solid Electrolyte by SPS

Qiang Zhen<sup>1,3</sup>, Rong Li<sup>1,2</sup>, Qiang Yuan<sup>3</sup>, Michel Drache<sup>2</sup>

Rose-Noelle Vannier<sup>2</sup>, Xionggang LU<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering,

Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. UCCS: Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR CNRS 8181,

Villeneuve d'Ascq Cedex 59652, France;

3. Nano-science and Nano-technology Research Center,

Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Using analytically pure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  as raw materials, the precursor of Bi and Er can be precipitated by reverse titration co-precipitation method, and the adequate pH value for co-precipitation was also analyzed.  $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  nano-powder was obtained after calcining this precursor at 500°C for 3h. High temperature XRD results showed that this nanopowder was mainly in  $\beta$  form, with an average grain size of 10nm calculated by Scherrer Equation, which transformed into  $\delta$  form completely at 650°C. According to the thermodynamic calculation, the suitable temperature and partial pressure of oxygen was chose. Finally, dense  $\delta\text{-Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  solid electrolyte was sintered at 500°C (measured temperature) for 1min, with a relative density of 96% and an average grain size of 18nm.

**Keywords:** reverse titration co-precipitation; nanocrystalline  $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ ; SPS; phase transformation; predominance diagram

## SPS制备纳米晶 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ 固体电解质的反应机理\*

甄强<sup>1,3</sup>, 李榕<sup>1,2</sup>, 袁强<sup>3</sup>, Michel Drache<sup>2</sup>, Rose-Noelle Vannier<sup>2</sup>, 鲁雄刚<sup>1</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444

2. 法国里尔科技大学 固体化学与催化国家实验室, 法国 里尔 59652

3. 上海大学 纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

**摘要:** 以分析纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Dy}$ ) 为原料, 采用反向滴定共沉淀法合成 Bi 和 Ln 的氢氧化物前驱体, 并对共沉淀的 pH 值条件进行了分析。将该前驱体在 500°C 烧结 3h 后得到  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  的纳米粉体, 高温 XRD 结果表明该粉体主要为  $\beta$  相, 并且随温度升高在 650°C 左右转变为  $\delta$  相。通过热力学计算, 确定了 SPS 下烧结  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  陶瓷适宜的温度和氧分压条件, 最后在测试温度为 500°C 保温 1min 得到了相对密度达到 96% 的  $\delta$  相纳米晶的  $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  陶瓷, 平均晶粒尺寸为均小于 20nm。

**关键词:** 反向滴定共沉淀; 纳米晶  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ; SPS; 相转变; 优势区图

## 1 前言

$\delta$  相氧化铋具有很高的氧离子电导率, 在 800°C 时的电导率比目前常用的氧化锆基快离子导体高出 1~2 个数量级以上。但是  $\delta$  相氧化铋只在高温下稳定 (730°C~830°C), 通过掺杂其他氧化物, 可以在室温

下获得此高温相。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  作为常见的掺杂体系, 表现出良好的性能, 其中报道的比较多的是  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系<sup>[1~5]</sup>。研究表明掺杂量在一定范围内可以在室温下获得稳定的  $\delta$  相, 并表现出较高的氧离子电导率。其中以  $\text{Bi}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_{1.5}$  表现出最高的电导率, 在 773K 时达到  $0.023\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 973K 时达到  $0.37\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。

随着纳米技术的发展, 研究发现当晶粒细化到纳米尺寸将使陶瓷材料的强度、韧性和塑性大为提高,

\*基金项目: 教育部重点项目(208043), 上海市教委重点项目(07zz10), 白玉兰科技人才基金(2008B049), 上海市教育委员会重点学科建设项目资助(J50102)

并对陶瓷材料的电学、热学、磁学、光学性质产生重要影响，因此纳米晶固体电解质的制备与性能研究引起了广泛的关注，而目前对于纳米晶  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  的研究未见报道。

烧结过程是纳米晶固体电解质的制备的一个重要环节，传统的烧结方法如无压烧结，由于需在较高的温度保温较长的时间，容易造成晶粒的长大。因此诸多新的烧结方式被用于纳米晶固体电解质的制备。SPS 做为一种新的烧结技术，可以在较低的温度、极短的时间内实现样品的致密化，目前广泛应用于纳米晶材料的制备。

本文将通过反向滴定共沉淀法来制备 Bi 和 Ln 的前驱体，并对沉淀反应的 pH 值条件和 SPS 烧结的温度和氧分压条件进行了热力学分析。最后以焙烧后获得的  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  纳米粉体为原料，通过 SPS 获得了  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  纳米晶固体电解质材料，为进一步研究晶粒细化对氧离子导电性能的影响创造了条件。

## 2 实验过程

分别以分析纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  为原料，采用反向滴定共沉淀法控制溶液  $\text{pH}=11.5$  获得  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  的前驱体沉淀，具体实验步骤见文献<sup>[5]</sup>。将此沉淀经多次洗涤，抽滤，干燥等处理后在  $500^\circ\text{C}$  焙烧 3h 获得  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  的纳米粉体。

用 XRF1800 (SHIMADZU CORPORATION) 对焙烧后粉体的元素成分和含量进行检测。通过配备了 Anton Paar HTK 1200N 高温室的 Bruker AXS 型 X-Ray 衍射仪 (XRD) 用来分析粉体以及烧结后样品的物相和结构。光源为 CuKa，扫描范围  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ，步长为  $0.0148^\circ$ 。粉体的高温 XRD 从  $50^\circ\text{C}$  到  $1000^\circ\text{C}$ ，每隔  $25^\circ\text{C}$  采集一次数据。样品的晶粒尺寸通过谢乐公式  $D=0.89\lambda/B\cos\theta$  来计算，式中 D 为晶粒尺寸， $\lambda$  为 x 射线波长，B 为衍射峰半高宽， $\theta$  为衍射角。

通过 SPS 制备  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  纳米晶的固体电解质。

烧结实验在法国 Toulouse CIRIMAT 的国家平台实验室进行，使用的设备是日本 SPS syntex Inc. 设计制造的 Dr. Sinter 2080 放电等离子体快速烧结系统。实验中，将约  $0.8\text{g}$  的  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  纳米粉体倒入内径为  $8\text{mm}$  的石墨模具中，模具的内壁和上下表面都以石墨箔覆盖来保护。烧结过程在真空中进行，升温速度为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度为  $500^\circ\text{C}$ 。SPS 的温度测量是在通过放置在石墨模具侧面小孔中的 K 型热电偶测量。

烧结后样品的密度通过比重瓶法测量：

$\rho_s = m_2 \rho_0 / (m_1 + m_2 + m_3)$ 。式中  $\rho_s$  为样品密度， $m_1$  为（水+瓶）的重量， $m_2$  为样品重量， $m_3$  为（样品+水+瓶）的重量， $\rho_0$  为水的密度。

粉体的微观形貌用 TEM (HITACHI H-800 ELECTRON MICROSCOPE) 观察；烧结后试样经过磨平抛光后，用 SEM (JSM-6700F) 扫描电子显微镜进行微观形貌观察。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ 纳米粉体的制备

在采用共沉淀法制备纳米复合粉体的过程中，不同类型金属离子沉淀的 pH 值范围不同，因此沉淀过程条件的选择将会影响到复合粉体的微观均匀性。研究表明  $\text{Bi}^{3+}$  的沉淀过程中随 pH 值的变化会产生一系列沉淀产物： $\text{BiONO}_3$ 、 $\text{BiOOH}$ 、 $\text{Bi(OH)}_3$ <sup>[6]</sup>。由于  $\text{BiONO}_3$  的分解温度较高，不利于获得纳米级的粉体，因此在沉淀中需尽量避免生成  $\text{BiONO}_3$ 。和  $\text{Bi}^{3+}$  相比较， $\text{Ln}^{3+}$  的沉淀过程较为简单，在 pH 值适合的条件下即可获得  $\text{Ln(OH)}_3$ 。表 1 中给出了在试验开始以及最终平衡状态下的  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  浓度对应  $\text{Bi(OH)}_3$ 、 $\text{BiOOH}$  和  $\text{Ln(OH)}_3$  沉淀的 pH 值范围。

根据表 1 给出的 pH 范围，沉淀过程中氨水的 pH 应该大于 7.8，才能保证两种离子同时沉淀。通过反向滴定将含有  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  的硝酸盐溶液添加到氨水溶液中，避免了中间产物的生成，如  $\text{BiONO}_3$ <sup>[7]</sup>。如果 pH >

表 1 25°C 时可能产生的沉淀物的溶度积常数 ( $K_{sp}$ ) [8] 以及生成沉淀的 pH 值  
Table 1 The solubility product constant ( $K_{sp}$ ) [8] of the possible precipitates  
and the pH value of precipitation at 25°C

溶度积常数 ( $K_{sp}$ )	开始沉淀的 pH 值		沉淀结束时的 pH 值 $C_{Bi^{3+}}, C_{Er^{3+}} \leq 10^{-5} mol / L$
	$C_{Bi^{3+}} = 0.075 mol / L, C_{Er^{3+}} = 0.025 mol / L$	$C_{Bi^{3+}}, C_{Er^{3+}} = 0.0125 mol / L$	
Bi(OH) <sub>3</sub>	$4.0 \times 10^{-31}$	4.24	5.53
BiOOH	$4.0 \times 10^{-10}$	5.73	9.60
Dy(OH) <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-22}$	7.25 6.73	8.38
Er(OH) <sub>3</sub>	$4.1 \times 10^{-24}$	6.8 ( $C_{Er^{3+}} = 0.0125 mol / L$ )	7.87
Y(OH) <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-25}$	6.47 ( $C_{Y^{3+}} = 0.0125 mol / L$ )	7.50

9.60, 理论上  $Bi^{3+}$  应该沉淀为 BiOOH。何伟明<sup>[7]</sup>等的研究也表明当溶液中 pH 值较大时  $Bi^{3+}$  可以沉淀为 BiOOH。实际试验中氨水的 pH 始终维持在 11.5, 满足了这一条件, 因此实际获得的沉淀产物应为 BiOOH 和  $Ln(OH)_3$  的混合物。

### 3.2 $Bi_2O_3-Ln_2O_3$ 纳米粉体的表征

图 1 以  $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$  为例, 给出了焙烧后的  $Bi_2O_3-Ln_2O_3$  纳米粉体的高温 XRD 图谱,  $Bi_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Y, Er, Dy$ ) 几种粉体的高温 XRD 图谱的结果类似。由图中可以看出, 焙烧后的纳米粉体室温下主要表现为  $\beta-Bi_2O_3$  的特征峰, 通过谢乐公式计算得到的平均晶

粒尺寸是 10nm; 同时粉体中还发现有少量的  $Bi_2O_2CO_3$ 。这是由于纳米  $Bi_2O_3$  粉体活性很大, 在室温条件下极易与空气中的水分和  $CO_2$  反应生成  $Bi_2O_2CO_3$ , 但 300°C 开始分解, 350°C 时,  $Bi_2O_2CO_3$  的特征峰完全消失, 说明  $Bi_2O_2CO_3$  已经分解完全。随着温度的升高, 在 650°C 时  $\beta-Bi_2O_3$  完全转变为  $\delta-Bi_2O_3$ , 并且在冷却到室温后此  $\delta$  相依然稳定。由谢乐公式计算得到, 几种粉体的平均晶粒尺寸分别为 17nm( $Bi_{0.75}Dy_{0.25}O_{1.5}$ )、12nm( $Bi_{0.75}Y_{0.25}O_{1.5}$ )、10nm ( $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$ ) 和 10nm ( $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$ ) 左右。

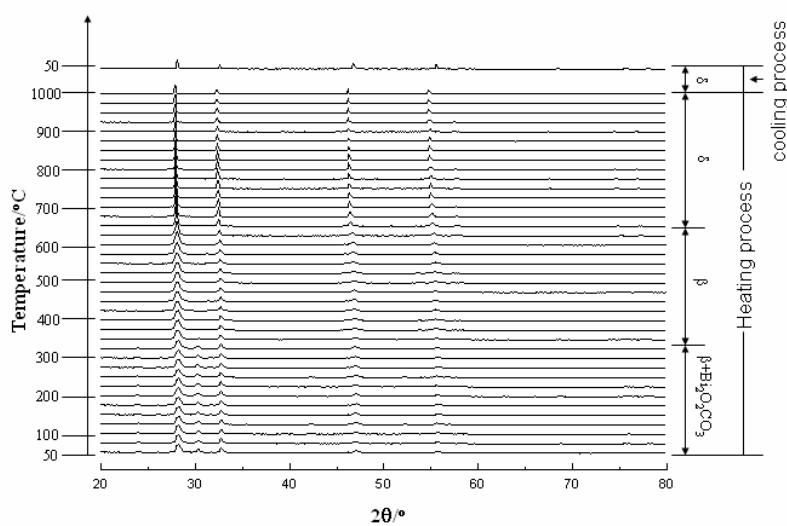


图 1 500°C 焙烧 3h 后得到的  $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$  粉体的高温 XRD 图谱  
Fig.1 HT-XRD patterns of  $Bi_{0.75}Er_{0.25}O_{1.5}$  powder after calcined at 500°C for 3h

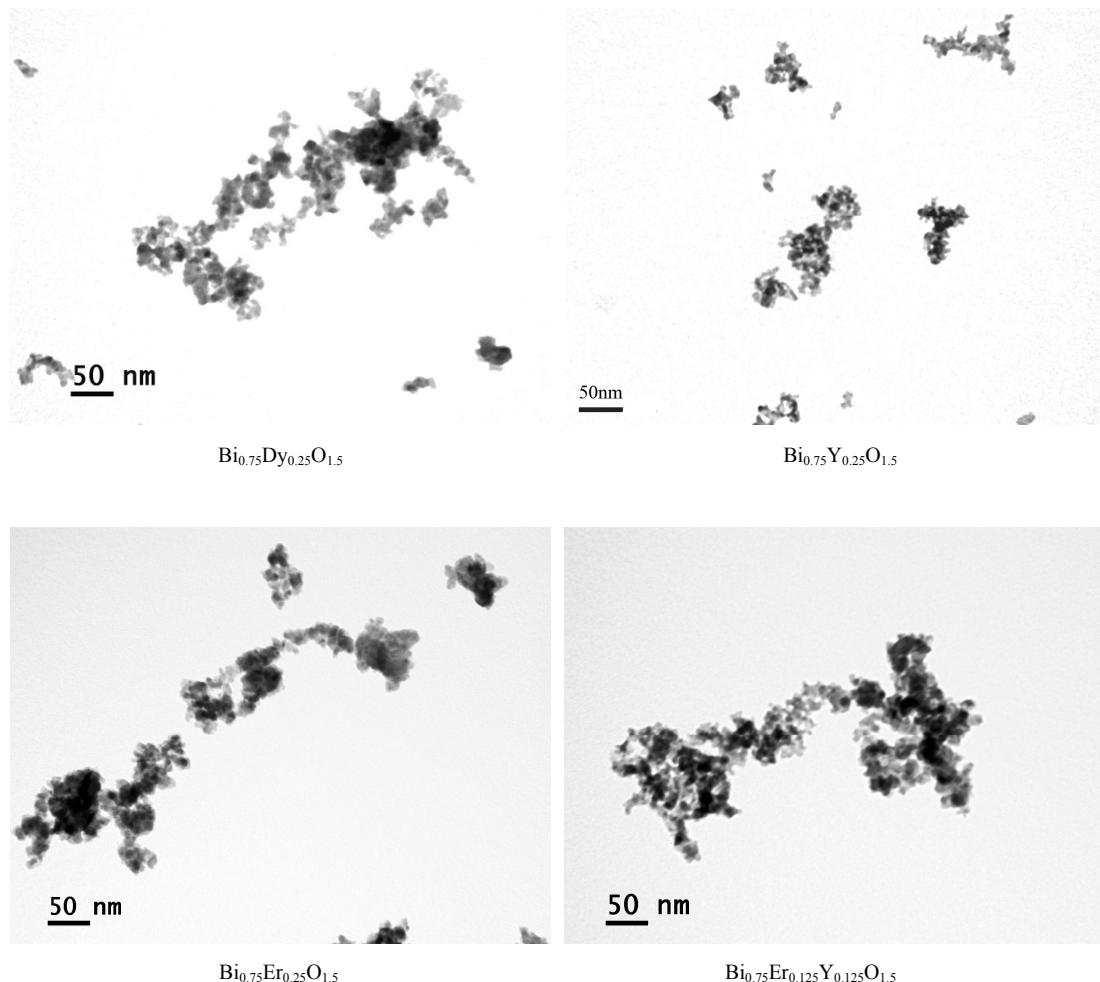


图 2 500°C 焙烧 3h 后得到的  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  纳米粉体的 TEM 照片

Fig.2 TEM photo of  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  powder after calcined at 500°C for 3h

图 2 给出了 500°C 焙烧 3h 后  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  纳米粉体的 TEM 照片，从图中可看出粉体颗粒基本为球形，大小约为十几纳米，与谢乐公式计算的结果相吻合。

### 3.3 SPS 制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ 纳米晶陶瓷

#### 3.3.1 氧化铋还原条件的热力学分析

氧化铋固体电解质在高温低氧分压条件下的稳定性较差，易还原出金属铋。而 SPS 是在真空条件下进行，烧结时的氧分压低于  $10^{-11}\text{Bar}$ ，在此条件下氧化铋有被还原为金属铋的可能。为了避免还原反应的出现，需要通过热力学计算来确定适合的 SPS 温度。

图 3(a)、(b)、(c) 分别给出了 Bi-0 和部分 Bi-Ln-0 体系的优势区图。图 3(a) 中，当氧分压为  $10^{-11}\text{bar}$  时，

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  在 570°C 附近即被还原为  $\text{Bi}0$ ，然后在 770°C 左右进一步还原成金属铋。如果氧分压继续降低，还原反应将在更低的温度出现。而在图 3(b)、(c) 中， $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  在相同的氧分压条件下，需要更高的温度才会出现还原的 Bi。这是由于形成固溶体后， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的活度降低，因而更加稳定。

#### 3.3.2 SPS 制备纳米晶 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ 固体电解质

根据热力学计算的结果，将 SPS 温度定在 500°C。同时考虑到粉体中含有少量的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  会影响最终样品的致密度，而  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  在 300°C 以上开始分解，因此首先升温到 300°C 保温 5 分钟以除去粉体吸附的水以及碳酸盐；在第 7 分钟开始加压，一分钟内压力升到

100MPa; 加载压力后再次升温到 500°C 并保温 1 分钟。整个过程前 6 分钟在空气中进行，后 5 分钟则在真空中进行烧结。最终获得的样品相对密度为 96% 以上。

图 4 给出了烧结后样品的 XRD 图谱。从图 4 的谱

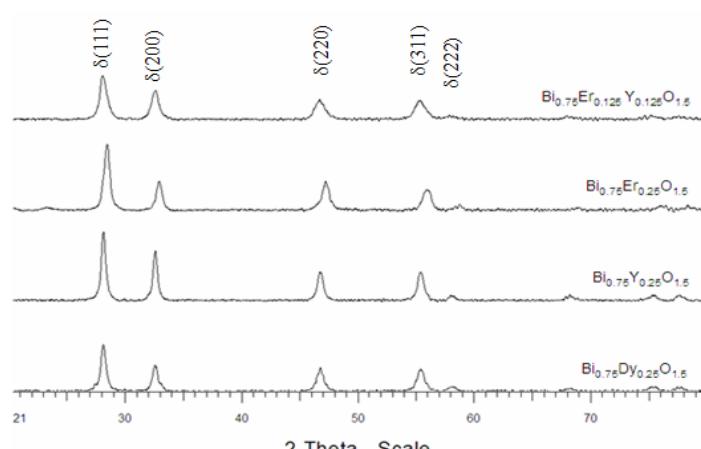
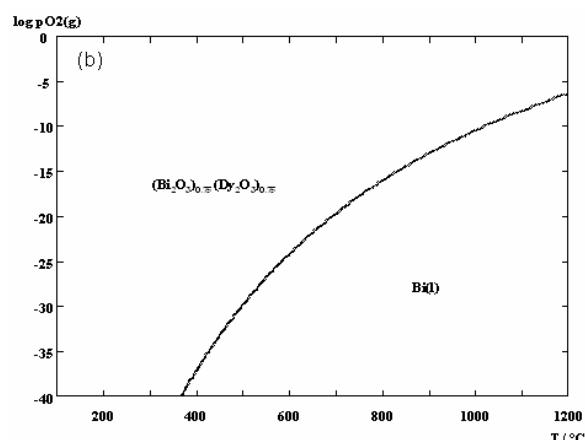
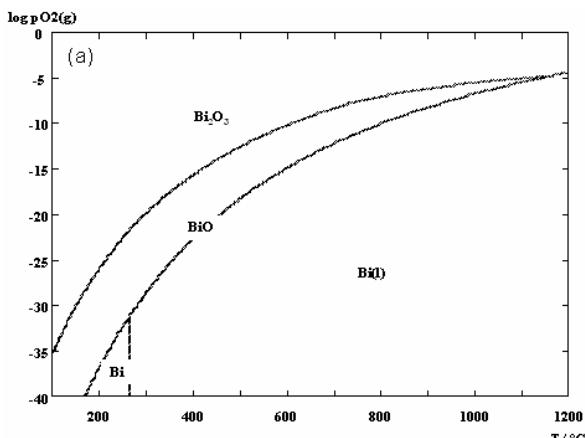


图 4 SPS 烧结后样品的 XRD 图谱  
Fig 4 XRD patterns of sample sintered by SPS

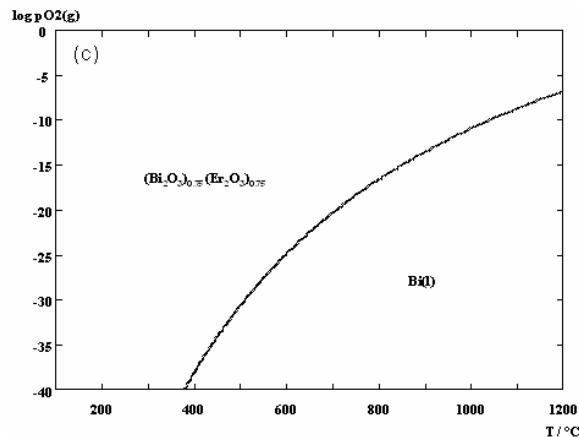


图 3 (a) Bi-0, (b) Bi-Dy-0, (c) Bi-Er-0 的优势区图  
Fig 3 Predominance diagrams of (a) Bi-0, (b) Bi-Dy-0,  
(c) Bi-Er-0 systems

峰中可以看出经过 500°C 烧结后的样品为单一的 $\delta$ 相，根据 XRD 半高峰宽数据，由谢乐公式计算得到平均晶粒尺寸约为平均晶粒尺寸分别为 20nm ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ )、22nm ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ )、15nm ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ ) 和 11nm ( $\text{Bi}_{0.75}\text{Er}_{0.125}\text{O}_{1.5}$ ) 左右。而在高温 XRD 分析过程中(见图 1)， $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  完全转变为 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的温度为 650°C。这是由于，一方面在 SPS 过程中，样品的实际烧结温度高于测量温度 500°C<sup>[9]</sup>；另一方面，在 SPS 过程中晶粒受脉冲电流产生的等离子体加热作用，不仅使离子的扩散得到加强<sup>[10]</sup>，同时也促进了相变的发生。对于 SPS 过程促进相转变的作用，在文献<sup>[11, 12]</sup> 中也报道了类似的现象。

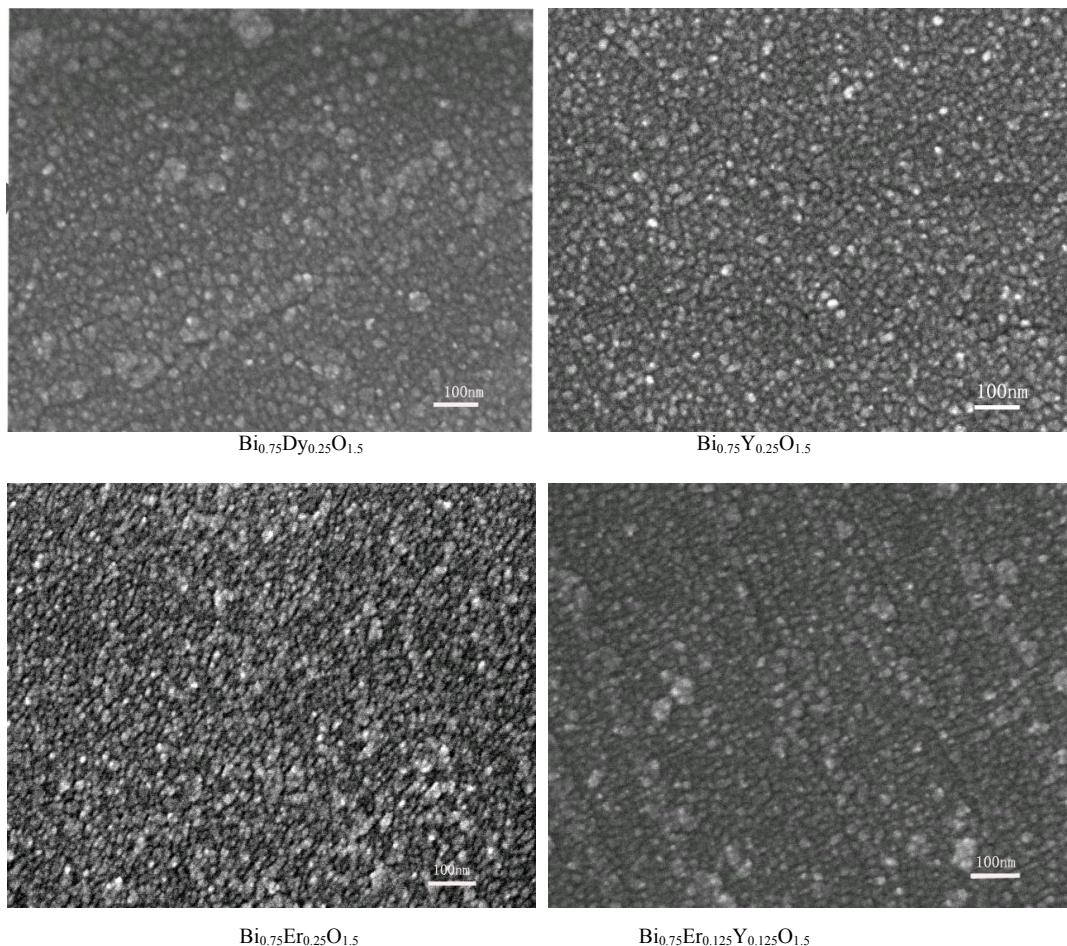


图 5 SPS 烧结后样品的微观结构  
Fig 5 Microstructure of sample sintered by SPS

图 5 的 SEM 照片中几种  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  样品晶粒大小约为 20nm 左右，和通过谢乐公式计算的结果基本相符，并且没有观察到明显的气孔，说明样品达到了较高的致密度。

#### 4 结论

以分析纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  为原料，通过反向滴定法合成了  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ln}^{3+}$  的前驱体，热力学分析表明控制溶液的 pH 值在 11.5 时得到的前驱体为  $\text{BiOOH}$  和  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ，前驱体中存在少量的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。该前驱体在 500°C 焙烧 3h 后可得到  $\beta$  相的纳米  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  纳米粉体，晶粒尺寸均小于 20nm。对该纳米粉体的高温相变规律研究结果表明，在加热到 350°C 时， $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  已经

分解完全，在 650°C 时  $\beta$  相的纳米  $\text{Bi}_{0.75}\text{Ln}_{0.25}\text{O}_{1.5}$  完全转变为  $\delta$  相，并且冷却到室温后仍然稳定。

以该  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  纳米粉体为原料，通过 SPS 在 500°C 保温 1 分钟可以得到相对密度为 96% 以上的  $\delta$  相  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  固体电解质样品晶粒尺寸在 22nm 以下。在 SPS 过程中，晶粒受脉冲电流产生的等离子体的加热作用，不仅使离子的扩散得到加强，促进了  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  材料的烧结，同时也促进了  $\beta$  相向  $\delta$  相的转变。

热力学优势区图的计算结果表明，SPS 条件下当氧分压为  $10^{-11}\text{bar}$  时， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  在 570°C 时即被还原为  $\text{BiO}$ ，在 770°C 进一步还原为金属  $\text{Bi}$ ；而在  $\text{Bi}-\text{Ln}-\text{O}$  体系中，形成了  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  固溶体， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的活度降低，因而更加稳定， $\text{Bi}$  发生的还原的温度明显提高。

## References (参考文献)

- [1] Battle P D, Catlow C R A, Moroney L M. [J]. Solid State Chemistry, 1987, 67: 42-50.
- [2] Fung K, Virkar A. [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(8): 1970-1980.
- [3] Jurado J R, Moura C, Duran P, et al. [J]. Solid State Ionics, 1988, 28-30: 518-523.
- [4] Nakayama S. [J]. Ceramic International, 2002, 28: 907-910.
- [5] Zhen Q, Kale G M, Shi G. [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 2727-2733.
- [6] Wang Y Y, Peng W J, Chai L Y. [J]. J.Cent.Southuniv.Technol, 2004, 11(4): 410-413.
- [7] He Weiming, Zhen Qiang, Pan Qingyi [J]Journal of Functional Materials, 2003, 34: 702-703.
- [8] Stephen H, Stephen T. Solubilities of Inorganic Equilibria in Aqueous Solutions [M]. Oxford: Pergamon Pr, 1963. Vol. 1.
- [9] Wada S, Suganuma M, Kitagawa Y, et al. [J]. J. Ceram. Soc. Jpn., 1999, 107(10): 887-890.
- [10] Gao Lian, Gong Ben DS. [J]Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(2): 129-133.
- [11] 高濂, 宫本大树. [J].无机材料学报, 1997, 12(2): 129-133.
- [12] Ye F, Liu J M, Zhang J X, et al. [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 1073-1079.
- [13] Luan W L, Gao L, Kawaoka H, et al. [J]. Ceramic International, 2004, 30: 405-410.