

## NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合电解质的溶胶凝胶法制备和导电性能

彭小波<sup>1,2</sup> 陈西林<sup>2</sup> 郑海波<sup>2</sup> 程继贵<sup>1</sup> 夏长荣<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup> 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(<sup>2</sup> 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:** 用溶胶凝胶法制备了复合固体电解质  $x\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  ( $x=1,2,4$ ), 并研究了该电解质在 125~250 °C 范围内的导电性能。复合电解质的相结构分析表明,  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  在溶胶凝胶法制备过程中没有发生化学反应; 复合电解质的电导率随着  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  含量增大而提高, 并与  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  的形态相关。电导活化能随  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  含量的上升而下降, 表明在 sol-gel 法制备的复合电解质中, 起导电作用的主要是  $\text{NH}_4\text{PO}_3$ , 而  $\text{SiO}_2$  主要起支撑作用; 另外  $\text{SiO}_2$  比表面积对电导率的影响不大, 表明在这种复合质子导体中, 基本上不存在电导的界面增强效应; 电导率随着环境气氛中含水量的提高而提高, 说明水在传导过程中起着重要作用。最后, 根据上述现象提出了复合电解质的导电机理。

**关键词:** 复合电解质;  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$ ; 质子导体; 溶胶凝胶; 中温燃料电池

中图分类号: O613.62; O613.72 文献标识号: A 文章编号: 1001-4861(2007)09-1567-05

## Electrical Performance of NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Electrolytes Prepared by a Sol-gel Method

PENG Xiao-Bo<sup>1,2</sup> CHEN Xi-Lin<sup>2</sup> ZHENG Hai-Bo<sup>2</sup> CHENG Ji-Gui<sup>1</sup> XIA Chang-Rong<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

(<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract:** Proton-conductive composite electrolytes consisting of  $x\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  ( $x=1,2,4$ ) were synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction investigation showed that  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  was chemically stable in the process of sol-gel preparation. The conductivity of the resulted composites was measured with impedance spectroscopy. The conductivity was improved by increasing the molar ratio of  $\text{NH}_4\text{PO}_3$ . Meanwhile the activation energy for conductivity decreased with  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  content. This indicates that  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  is responsible for the high conductivity and  $\text{SiO}_2$  serves as a supporting matrix, although the conductivity was slightly affected by the size of  $\text{SiO}_2$  particles. The proton conductivity was dramatically enhanced by increasing the water content, indicating that the effect of water is significant.

**Key words:** composite electrolyte;  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$ ; proton conductor; sol-gel; intermediate temperature fuel cell

燃料电池是一种直接将燃料气体的化学能转变成电能电化学装置。与传统的热机相比, 燃料电池具有能量转换效率高、环境污染小等优点。工作温度低于 150 °C 的低温燃料电池如质子交换膜燃料电池和高于 400 °C 的高温燃料电池如固体氧化物燃料电池

池<sup>[1-4]</sup>受到广泛重视, 而工作温度在 150~400 °C 范围内的中温固态燃料电池的研究报道则较少。在 150~400 °C 温度范围内, 尤其在 250 °C 左右工作的燃料电池具有诸多优点: (1) 金属和树脂可用作燃料电池的连接和结构材料, 大大降低了燃料电池的成本;

收稿日期: 2007-04-30。收修改稿日期: 2007-06-19。

高等学校博士学科点专项科研基金(No.20050358023)和中德科学基金(No.GZ210)资助。

\*通讯联系人。E-mail: xiaocr@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3607475

第一作者: 彭小波, 男, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

(2)能量转换效率高于质子交换膜燃料电池;(3)可抑制CO对Pt电极的毒化;(4)相对高温燃料电池而言,可快速加热启动和降温关闭等。

电解质作为燃料电池的关键材料是各种燃料电池研究的重点,目前比较成熟的有应用于低温燃料电池的Nafion聚合物电解质和应用于高温燃料电池的氧化钇稳定的氧化锆固体氧化物电解质,但在150~400℃范围内使用的电解质材料仍有待探索,有关报道也不多<sup>[5-7]</sup>。

最近研究表明,聚磷酸铵( $\text{NH}_4\text{PO}_3$ )基固体电解质在150~300℃范围内具有较高电导率,典型的例子如复合电解质 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ -( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ <sup>[8]</sup>、 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ - $\text{TiP}_2\text{O}_7$ <sup>[9]</sup>和 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ -( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ <sup>[10]</sup>等。在聚磷酸铵基复合电解质中, $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 在250℃左右热分解成 $\text{HPO}_3$ ,使 $\text{PO}_4$ 四面体阴离子相互连接,形成无限长的聚磷酸链,大大提高了电导率。然而, $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 的分解降低了电解质熔点,使其软化,所以有必要用具有高熔点、高化学稳定性的材料作为支撑体,如( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ 和( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{MnP}_4\text{O}_{12}$ 等。Stimming等<sup>[11]</sup>用固相反应法制备了II型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的复合电解质,该体系也表现出较高的电导率,其中 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的物质的量比为2:1,他们认为在 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ - $\text{SiO}_2$ 复合电解质中, $\text{SiO}_2$ 仅作为支撑体。另外,有报道指出,在一些电解质材料中加入如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等惰性氧化物材料,不但提高电解质强度,还能提高电导率<sup>[12-14]</sup>。溶胶-凝胶法作为一种材料合成方法,具有工艺和设备简单的特点,并且易实现制备多组元且掺杂均匀的材料。本文用溶胶凝胶法制备复合 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ - $\text{SiO}_2$ 电解质,并进一步研究其电导率与 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 类型(I型和II型)、 $\text{SiO}_2$ 含量、 $\text{SiO}_2$ 粒子大小、气氛中含水量等的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

商业 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ ,正硅酸甲酯(湖北武大有机硅新材料股份有限公司),无水甲醇(分析纯,上海试剂一厂),浓磷酸(分析纯,武汉化学试剂厂),浓氨水(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),去离子水。

### 1.2 样品的制备

$\text{NH}_4\text{PO}_3$ 原料(I型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ )研磨成细粉后,在氨气气氛中以3℃·min<sup>-1</sup>速率升温至280℃,保温20h,得到II型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 备用<sup>[15]</sup>。

将正硅酸甲酯、无水甲醇和去离子水按物质的

量比为1:1:10混合,再用1mol·L<sup>-1</sup>的磷酸调节pH值为3~4,然后放到40℃水浴中密封搅拌1h,得到稳定的硅溶胶。

取一部分硅溶胶与I型和II型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 混合, $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 物质的量比为1、2和4,并用0.1mol·L<sup>-1</sup>的氨水调节溶胶pH值为7~8,搅拌直到形成凝胶。 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ - $\text{SiO}_2$ 凝胶80℃干燥24h后,研磨成粉,以250MPa压力压制成直径为13mm,厚度为1.5~2mm的圆片,并在氨气气氛下300℃热处理10h。

另取一部分硅溶胶经放置干燥后形成 $\text{SiO}_2$ 凝胶。 $\text{SiO}_2$ 凝胶在80℃烘24h后,研磨成粉,分别在400、500、600、700、800℃温度下热处理4h,然后按 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 物质的量为2:1混合研磨,压制成型,最后在氨气气氛下300℃热处理10h。

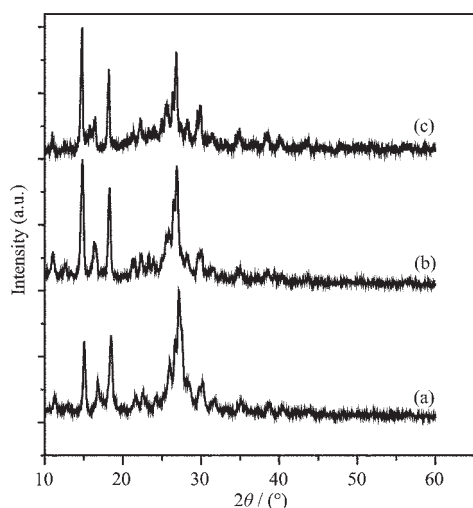
### 1.3 样品的测试

用X射线衍射仪(XRD)(Philips Xpert PROS diffractometer)对样品进行物相分析;Cu K $\alpha$ , $\lambda$ =0.15418nm,2 $\theta$ 为10°~60°。用等温氮吸附法(BECKMAN-COULTER-SA3100)测量 $\text{SiO}_2$ 粉体的比表面积,并估算粒子尺寸 $D_{\text{BET}}$ 。用扫描电镜(SEM)(JSM-6700F, JEOL)来表征复合电解质的微结构,用电化学工作站(Thales Im6e)测量样品交流阻抗谱,频率1MHz~1Hz,并计算电导率 $\sigma=L/(RA)$ , $L$ 为样品厚度, $A$ 为面积, $R$ 为由阻抗谱确定的电解质电阻。用鼓泡法通过调节水浴恒温槽中水浴温度来调节测试气氛中水蒸气含量,并且通过干燥器对气体进行干燥来获得干燥的气体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合电解质的稳定性

图1所示的是 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ - $\text{SiO}_2$ 复合物的XRD图。图1a是商业 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 粉体的XRD,表明商业粉体具有I型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 结构,衍射峰不够尖锐,显示原料结晶度不高。图1b是 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 粉体在氨气气氛中热处理20h后所得粉体的XRD图,表明热处理后,I型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 转变成了聚合度更高的II型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ <sup>[15]</sup>。图1c是用溶胶凝胶法制备的II型 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 复合电解质的XRD图,该样品在氨气气氛下,300℃温度下处理10h,因为 $\text{SiO}_2$ 在此温度处理后仍然是无定形结构,所以XRD显示的只是复合物中 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 的图。经过对照,没有发现 $\text{NH}_4\text{PO}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 有明显反应迹象,说明溶胶凝胶法制备过程



(a)commercial  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  powder, (b) $\text{NH}_4\text{PO}_3$  powder heated at 280 °C for 20 h, (c) $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  composite

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$

中, $\text{NH}_4\text{PO}_3$  化学稳定, 没有与  $\text{SiO}_2$  胶体发生反应, 且该体系在氨气中 300 °C 处理时, 具有很好的化学稳定性, 与文献报道的一致<sup>[11]</sup>。

## 2.2 复合电解质的导电性能

图 2 所示的是 I 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  复合电解质的电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线, 复合物中的  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  物质的量比为 1、2 和 4, 测试温度范围为 125~250 °C, 气氛为含 43% 水蒸气的氢气。电导率测试前, 样品在空气环境中 250 °C 处理 48 h, 使  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  分解成高导电的  $\text{HPO}_3$ <sup>[8-10]</sup>, 且在每个温度下稳定 1 h 后再进行阻抗测试。结果显示复合电

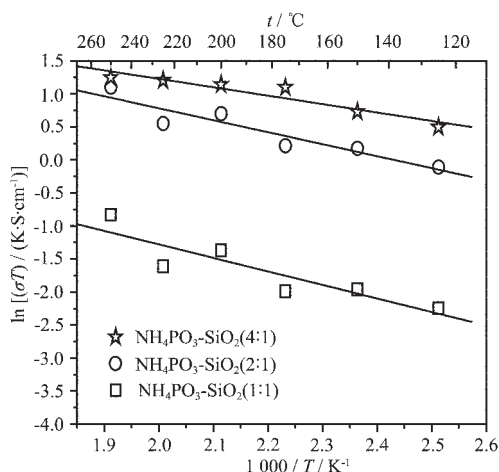


图 2 I 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  复合物在湿  $\text{H}_2$  气氛下的电导率的 Arrhenius 曲线

Fig.2 Arrhenius plots of proton conductivity for I- $\text{NH}_4\text{PO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  composites

质的电导率随  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  含量的提高而提高, 例如 250 °C 时,  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  物质的量比为 1、2 和 4 的复合电解质的电导率分别为  $0.8 \times 10^{-3}$ 、 $5.7 \times 10^{-3}$  和  $6.6 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 另外, 物质的量比为 1、2 和 4 的复合电解质的活化能分别为 0.18、0.16 和 0.11 eV, 即  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  含量越高, 活化能越低, 这些结果表明  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  是电导率的主要贡献者。所以在用 sol-gel 法制备的复合电解质中,  $\text{SiO}_2$  主要起支撑作用。Stimming 等用固相反应法制备了  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  电解质, 并认为  $\text{SiO}_2$  起支撑作用<sup>[11]</sup>。另外, 样品的电导活化能低于 0.2 eV, 表明在这种复合电解质中, 水参与了质子传导<sup>[8]</sup>。随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加, 电导活化能也增加, 表明  $\text{SiO}_2$  对质子的迁移有一定程度的影响。

图 3 所示的是 I 型和 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  复合电解质的电导率 Arrhenius 曲线, 复合物中  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  的物质的量比为 2, 气氛为含 43% 水蒸气的氢气。图 3 表明, 在相同条件下, II 型复合物的电导率比 I 型的高出约 1 个数量级。250 °C 时, II 型复合物的电导率为  $3.1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而 I 型的仅为  $5.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。I 型和 II 型复合电解质的活化能分别为 0.16 和 0.11 eV, 该结果与  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{MnPO}_4\text{O}_{12}$  复合电解质类似<sup>[10]</sup>。由于 II 型的聚合度大于 I 型, 即长链的 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  比短链的 I 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  有更高的电导率和更低活化能, 这间接表明了质子是沿着  $\text{HPO}_3$  链完成传递的。因为 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  比 I 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  有更长的链, 在复合电解质中连续性好, 使

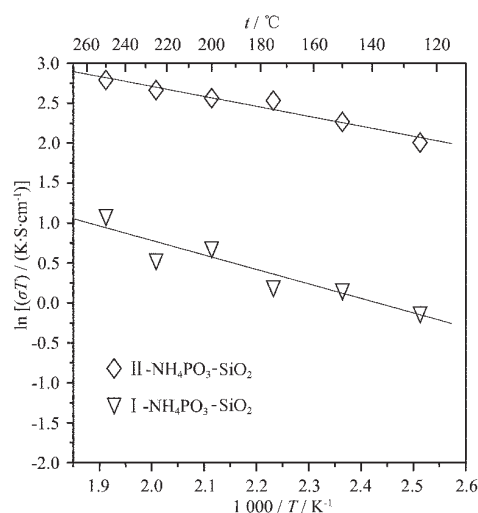


图 3 I 型和 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  复合电解质的电导率比较

Fig.3 Arrhenius plots of proton conductivity for  $\text{SiO}_2$  composite electrolytes with I- $\text{NH}_4\text{PO}_3$  and II- $\text{NH}_4\text{PO}_3$

质子通过电解质迁移时中断少,从而降低了对质子迁移的阻力。

### 2.3 水蒸气量对电导率的影响

图 4 所示的是 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  的电导率随环境相对湿度的变化曲线。 $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  物质的量比为 2,测试温度为  $250^\circ\text{C}$ ,气氛为氢气。曲线表明干氢气环境下的电导率比湿氢气环境的电导率约低了 3 个数量级,与 Stimming 等报道类似<sup>[11]</sup>,并且电导率随着气氛水蒸气含量的增大而增大。说明水分子直接参与了复合电解质的质子传导。另外,当气氛从干氢气转到含 7% 水的湿氢气时,电导率从  $1.9 \times$

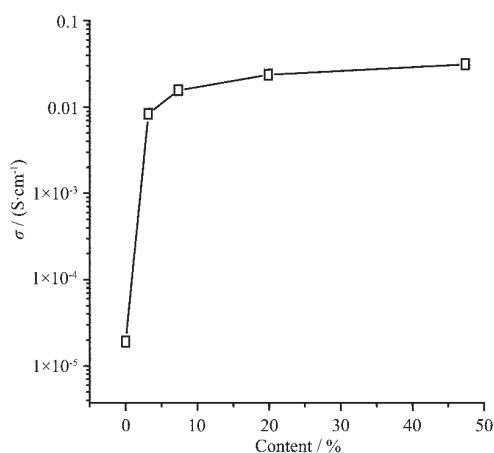


图 4 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  复合电解质的电导率与气氛含水蒸气量的关系

Fig.4 Conductivity for II- $\text{NH}_4\text{PO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  composite measured under different water vapor content

$10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  增加到  $1.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 进一步增加水汽的分压,电导率缓慢增加,并趋向一定值。表明在相对低的水蒸气含量下,水对电导率影响较大,而在相对高的水蒸气含量下,则影响较小,说明水分子直接参与了质子的传导。在低的水蒸气含量下,样品吸收的水分子有可能全部参与质子传导,而在高水蒸气含量下,由于直接参与传导的水分子达到了一定的饱和程度,所以水分压的增加对质子传导的影响不明显。

### 2.4 $\text{SiO}_2$ 比表面积对电导率的影响

表 1 所示的是溶胶凝胶法制备的  $\text{SiO}_2$  粉体的比表面积  $S_{\text{BET}}$  随热处理温度变化的数据。可见  $S_{\text{BET}}$  随着热处理温度的升高而减小,  $400^\circ\text{C}$  热处理的粉体的比表面积达  $347.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 而  $800^\circ\text{C}$  处理的仅为  $1.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。假设粉体是由致密的球形粒子组成,根据方程  $D_{\text{BET}} = 6/(\rho S_{\text{BET}})$  ( $\rho = 2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 可估算粉体平均粒径  $D_{\text{BET}}$ 。用不同温度预处理的  $\text{SiO}_2$  粉体和 II 型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  制得的复合电解质,其电导率亦列在表 1 中,  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  物质的量比为 2, 测试温度为  $250$ 、 $200$  和  $150^\circ\text{C}$ , 气氛为含 43% 水蒸气的氢气, 数据显示电导率与  $\text{SiO}_2$  粒径大小(或比表面积大小)无明显变化规律, 数据波动可能是测量误差造成的。支撑体  $\text{SiO}_2$  的比表面积对电导率贡献不大, 表明在这种复合电解质中, 不存在电导率的界面增强效应, 而界面增强效应是复合氧离子导体的一种常见现象<sup>[16-19]</sup>。

表 1 热处理温度对溶胶凝胶法制备的  $\text{SiO}_2$  粉体的比表面积的影响及复合电解质的电导率

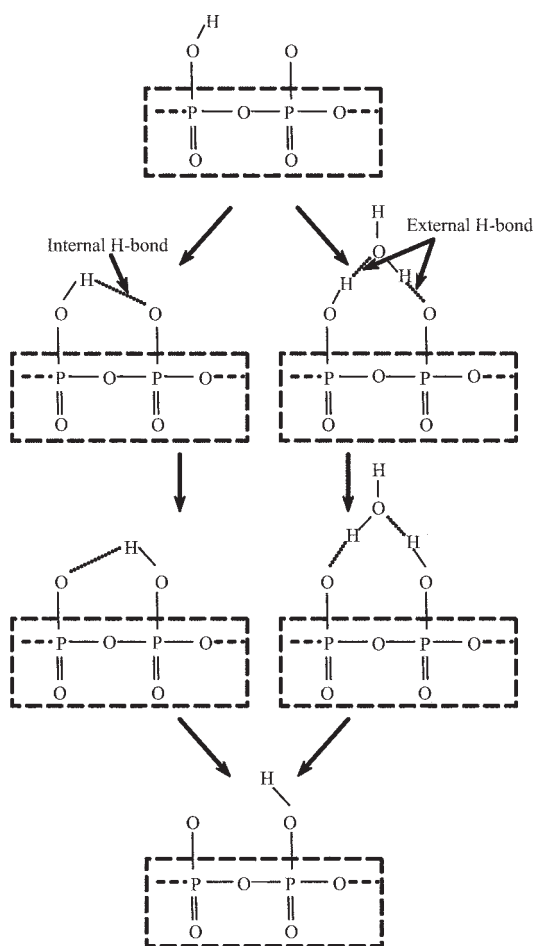
Table 1 Characteristics of sol-gel derived  $\text{SiO}_2$  powders heated at the different temperatures

| Heating temperature / $^\circ\text{C}$                                 | 400   | 500   | 600    | 700                | 800                |
|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|--------------------|--------------------|
| $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$                    | 347.9 | 212.3 | 47.537 | 1.87               | 1.40               |
| $D_{\text{BET}} / \text{nm}$                                           | 7.84  | 12.9  | 57.0   | $1.46 \times 10^3$ | $1.95 \times 10^3$ |
| $\sigma / (10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})(250^\circ\text{C})$ | 3.12  | 2.83  | 2.64   | 3.43               | 2.75               |
| $\sigma / (10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})(200^\circ\text{C})$ | 2.74  | 1.74  | 1.71   | 2.59               | 2.38               |
| $\sigma / (10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})(150^\circ\text{C})$ | 2.28  | 1.83  | 1.80   | 2.16               | 2.20               |

### 2.5 可能的传导机制

固体酸电解质的质子传送被认为在有水和无水中以 2 种不同的方式进行<sup>[20]</sup>, 当然聚磷酸铵基电解质也包括在其中。以上的分析也说明了这一点。根据以上分析并结合文献报道, 本文模拟了  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  的质子传导方式。图 5 是聚磷酸铵基电解质在有水和无水情况下的 2 种不同传导方式的示意。在无水分子参与的情况下, 质子的传输是通过内部的氢键完

成的,  $\text{POH}$  上的质子与临近的  $\text{PO}$  形成 1 个氢键, 然后通过偏振,  $\text{POH}$  上的  $-\text{H}$  与  $\text{PO}$  上的  $-\text{O}$  形成新的  $\text{O}-\text{H}$  键, 这样质子就完成了与邻近位置的一次跳跃。在有水分子参与的情况下, 水分子与  $\text{HPO}_3$  通过化学吸附形成 2 个氢键, 1 个是  $\text{POH}$  上的  $-\text{H}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{O}-$  形成的, 1 个是  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{H}$  与  $\text{PO}$  中  $-\text{O}$  形成的, 如图 5 所示。通过偏振,  $\text{POH}$  上的  $-\text{H}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{O}-$  形成  $\text{O}-\text{H}$  键, 而  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{H}$  与  $\text{PO}$  中  $-\text{O}$  形成  $\text{O}-\text{H}$  键, 这

图5  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  基复合电解质中可能的质子迁移路径Fig.5 Schematic diagram of a proton hopping in  $\text{NH}_4\text{PO}_3$ -based electrolytes

样也完成了质子与邻近位置的跳跃,在大量的水分子存在的条件下,通过水分子完成了质子迁移,大大缩短了质子的传输距离,减少了质子的传输阻力,因而有水参与的聚磷酸铵基电解质的电导率大大高于无水状态下的电导率,这与前面所分析的水对电导率贡献非常大是一致的,与前面讨论的长链Ⅱ型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  比短链的Ⅰ型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  电导率高的分析也十分相吻合。

### 3 结论

用溶胶凝胶法制备了  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  复合电解质。XRD 分析表明,作为  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  的支撑体,  $\text{SiO}_2$  在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以下与  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  不发生化学反应,具有很好的化学稳定性。 $\text{SiO}_2$  粒径的大小对电导率的影响不大,但  $\text{SiO}_2$  微粉可能有利于提高复合电解质的支撑强

度。复合电解质的电导率随着  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  含量的提高而提高,并随测试环境湿度的提高而提高。长链Ⅱ型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  比短链Ⅰ型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  的电导率高约 1 个数量级。 $250\text{ }^\circ\text{C}$  时,43% 水气氛下,Ⅱ型  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  复合电解质的电导率达到  $3.1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由于  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{-SiO}_2$  复合电解质在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  以下具有良好的化学稳定性和较高的电导率,因而该复合电解质很有希望成为新一代中温固态燃料电池的新型电解质材料。

### 参考文献:

- [1] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*, **2001**,**414**:345~352
- [2] Costamagna P, Srinivasan S. *J. Power Sources*, **2001**,**102**: 242~252
- [3] Haile S M, Boysen D A, et al. *Nature*, **2001**,**410**:910~913
- [4] Norby T. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:1~11
- [5] Tsuru T, Yagi Y, Kinoshita Y, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**158**:343~350
- [6] Otomo J, Minagawa N, Wen C, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **156**:357~369
- [7] Kenjo T, Ogawa Y. *Solid State Ionics*, **1995**,**76**:29~34
- [8] Cappadonia M, Niemzigand O, Stimming U. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:333~337
- [9] Matsui T, Takeshita S, Iriyama Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:A167~A170
- [10] Chen X L, Li X, Jiang S, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**, **51**:6542~6547
- [11] Liu L J, Tu H G, Creners C, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:2417~2419
- [12] Uvarov N F, Isupov V P, Sharma V, et al. *Solid State Ionics*, **1992**,**51**:41~52
- [13] Ponomareva V G, Lavrova G V. *Solid State Ionics*, **2001**,**145**: 197~204
- [14] Wang S Q, Otomo J, Ogura M, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:755~760
- [15] Shen C Y, Stahlheber N E, Dyroff D R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**,**91**:62~67
- [16] Li L C, Lu L Z, Xie H Q. *J. Mater. Sci. Technol.*, **1998**,**14**: 451~456
- [17] Luo X G, Zhu B, Xia C R, et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **1998**,**53**:341~347
- [18] Zhu B. *Solid State Ionics*, **1999**,**119**:305~310
- [19] Zhu B. *J. Power Sources*, **2003**,**114**:1~9
- [20] Hogarth W H J, Diniz da Costa J C, Lu G Q. *J. Power Sources*, **2005**,**142**:223~237