

纳米 Al_2O_3 掺杂对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 晶界离子电导的影响

刘 毅

(贵州大学理学院 贵阳 550003)

摘 要 研究了纳米 Al_2O_3 第 2 相掺杂对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 固体电解质晶界离子电导率的影响。结果发现, 掺杂少量纳米 Al_2O_3 可降低固体电解质的晶界电导活化能, 中低温下的晶界离子电导率显著上升。分析表明, 掺杂第 2 相在晶界处的偏聚改善了晶界的离子电导通道结构, 是导致晶界离子电导率上升的主要原因。

关键词 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 固体电解质, Al_2O_3 , 晶界离子电导率

中图分类号: O 614.3 TQ 174

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)09-0978-04

近年来, 复合第 2 相掺杂作为氧化物固体电解质电性能改性的方法被广泛应用。研究表明^[1,2], 在多晶钇稳定氧化锆 (YSZ) 中掺杂 Al_2O_3 有利于清除晶界中的 SD_2 杂质相, 从而改善晶体的离子导电性能。空间电荷层模型和“吞食效应”模型被分别用于其优化机制的解释。目前, 稀土元素掺杂的 CeO_2 基固体电解质由于具有比 YSZ 高的离子电导率和低的电导活化能而成为中温燃料电池 (IT-SOFC) 中理想的电解质材料^[3~5]。与 YSZ 相似, SD_2 杂质相的形成对该体系的晶界电导具有明显的影响^[7,11]。如研究表明^[6], 在 $\text{Ce}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ 中, 当 SD_2 的含量为 0.1% 时, 在 380 °C 测试温度下晶界阻抗对总阻抗的贡献高达 96%。同时, 最近的研究显示金属氧化物掺杂第 2 相对 CeO_2 基固体电解质的晶界电导具有优化作用, 如 Zhang 等^[7] 报道了有质量分数为 0.5% $\text{FeO}_{1.5}$ 掺杂使得 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 的晶界电导率提高了 229%, 其作用机理被认为是 $\text{FeO}_{1.5}$ 对晶界中 SD_2 的清除作用。然而目前用 Al_2O_3 作为掺杂第 2 相对 CeO_2 基固体电解质晶界电导的改性研究还较为少见。本文制备了单相多晶 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 固体电解质, 并用纳米 Al_2O_3 进行复合第 2 相掺杂, 研究了掺杂第 2 相对 CeO_2 基固体电解质晶界电性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

单相多晶 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 样品采用固相反应法制备, 为增加烧结活性, 原料均采用纳米粉料。纳米 CeO_2 和纳米 Y_2O_3 粉料采用广东惠州瑞尔化学科技有限公司产品 (平均粒度 < 50 nm, 含 SD_2 约为 0.001 5%)。纳米 Al_2O_3 采用沉淀法制备, 平均粒度 20 nm。按 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + \text{Al}_2\text{O}_3 (x\%)$ (x 为 0.1、2、5、10 以质量分数计, 下同) 配比将粉末混合后, 加入去离子水并用氨水调节混合液的 pH 值约为 10 由超声波分散 30 min 装入玛瑙球磨罐中以无水乙醇为介质, 在球磨机上球磨 20 h 烘干。用压片机把粉末样品在钢模中单轴加压成型 (约 400 MPa)。将素坯圆片 (Φ 15 mm $\times$ 2 mm) 置入箱式电阻炉, 在空气中无压烧结至 1 300 °C, 保温 2 h 随炉冷却。

1.2 样品表征

在 D max 2200 型 X 射线衍射仪 (日本理学) 上分析, 扫描速率 4 °/min; 用 JEM-2000FX II 型高分辨率扫描透射电子显微镜 (日本岛津) 观察样品晶体形貌; 在片状烧结样品两侧镀上铂电极, 用 ZL5 型智能 LCR 测试仪和 CD6 型导纳电桥测量 300 ~ 1 000 °C 温区内的交流阻抗谱和电导率, 测试频率 12 Hz ~ 1.7 MHz。

2 结果与讨论

2.1 微结构分析

由图 1a 的 XRD 谱图可以看出, 制备的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 具有单相性很好的立方萤石结构^[8]。随着

Al_2O_3 掺杂量增加, XRD 谱图中出现了第 2 相的衍射峰, 图 1b 为掺杂质量分数为 5% 样品 $1\,300\,^{\circ}\text{C}$ 烧结体的 XRD 图。图中分析表明, 新出现的少量第 2 相为 Al_2O_3 相以及部分析出的 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应后生成的 YAlO_3 相。图 2 为掺杂质量分数为 5% Al_2O_3 样品断面的 SEM 照片。从照片看出, 样品的部分晶界不明显, 可能是一部分第 2 相在晶界处偏聚, 强化了晶界, 在样品断裂时, 一些晶粒发生了穿晶断裂所致。

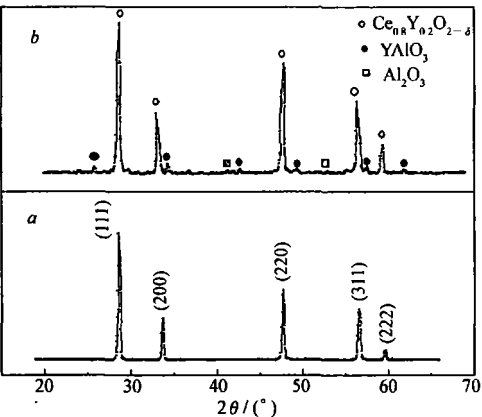


图 1 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%) \text{Al}_2\text{O}_3$ $1\,300\,^{\circ}\text{C}$ 烧结体的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns for $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%) \text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at $1\,300\,^{\circ}\text{C}$
x a. 0 b. 5

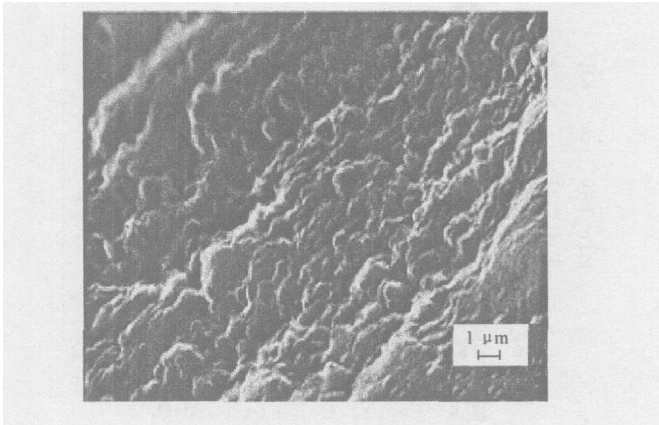


图 2 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ $1\,300\,^{\circ}\text{C}$ 烧结体的 SEM 图

Fig 2 SEM photograph for $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at $1\,300\,^{\circ}\text{C}$

2.2 晶界电性能分析

图 3 为在 $400\,^{\circ}\text{C}$ 测试温度下样品的交流阻抗谱。经分析, 谱图高频端出现的半圆对应于样品的晶界阻抗。经拟合后可得到各掺杂样品的晶界电阻值。结果表明, 随着 Al_2O_3 的掺入, 晶界电阻明显减小, 并在掺杂质量分数为 5% 处达到最小, 之后开始上升。

样品的晶界离子电导率 σ 与温度 T 的关系通过 Arrhenius 关系:

$$\sigma=\frac{\sigma_0}{T}\exp(-\frac{E}{\kappa T})$$

进行拟合, 式中, E 为电导活化能, κ 为波耳兹曼常数, σ_0 为电导常数。 Y_2O_3 和 Al_2O_3 在 CeO_2 中固溶后会产生氧空位:



反应式中, Y_{Ce}' 和 Al_{Ce}' 为 Y 和 Al 分别取代 Ce 位后形成的阳离子缺陷, V_{O} 为氧空位, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 为氧原子位。由于库仑相互作用, 氧空位易与阳离子缺陷 Y_{Ce}' 、 Al_{Ce}' 等通过静电库仑力的作用形成缔合体, 因此晶界电导活化能包括了氧空位的迁移活化能和解缔活化能。从图 4 Arrhenius 曲线可以看出, 各样品的 $\ln \sigma T \sim 1/T$ 曲线都表现出良好的线性关系, 表明 Al_2O_3 的掺杂及第 2 相的出现并未改变样品的离子导电机理。在中低温下 ($<800\,^{\circ}\text{C}$), Al_2O_3 掺杂对样品的晶界电导率影响非常明显 (表 1)。图 5 给出了 500 和 $600\,^{\circ}\text{C}$ 测试温度下的晶界电导率比率 ($\sigma(x)/\sigma(x=0)$, x 为 Al_2O_3 掺杂量) 随 Al_2O_3 掺杂量的变化关系。随着 Al_2O_3 掺杂量的增加, 电导率显著上升, 并在掺杂 Al_2O_3 质量分数为 5% 处达到最大, 同时电

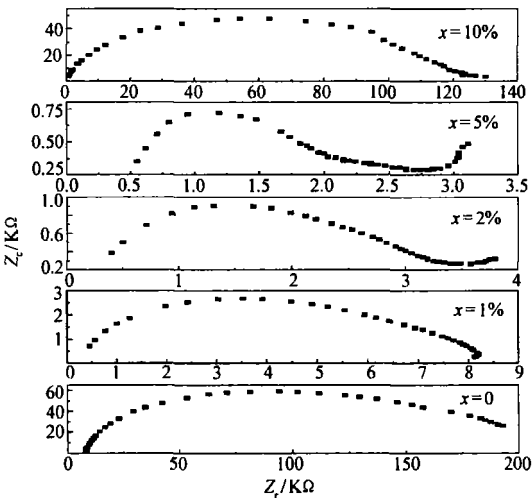


图 3 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%) \text{Al}_2\text{O}_3$ 烧结体在 $400\,^{\circ}\text{C}$ 测试温度下的交流阻抗谱图
Fig 3 AC impedance spectra for $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%) \text{Al}_2\text{O}_3$ measured at $400\,^{\circ}\text{C}$

导活化能从 1.07 eV 分别减小为 0.74、0.66 和 0.60 eV。当 Al_2O_3 掺杂量进一步增加时 (10%), 电导率急剧下降, 电导活化能上升为 0.91 eV。同时发现, Al_2O_3 掺杂对离子电导率优化作用随着测试温度的降低而变得越来越明显, 对固体电解质而言, 由于温度越低, 晶界相对材料的影响越大, 因此中低温下的测量结果表明, 掺杂对晶界电导的优化作用主要来自于 Al_2O_3 与晶界相的作用。

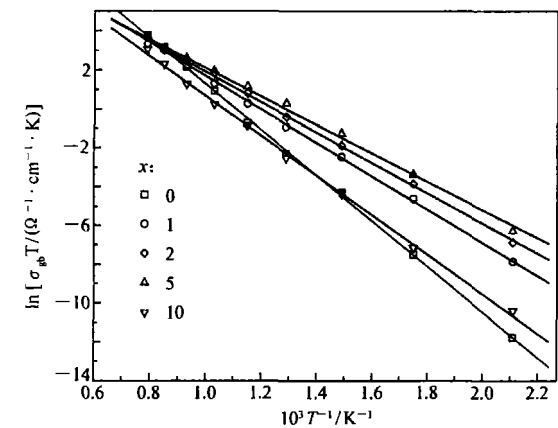


图 4 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$
1 300 °C 烧结体的 Arrhenius 图

Fig 4 Arrhenius plots for $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1 300 °C

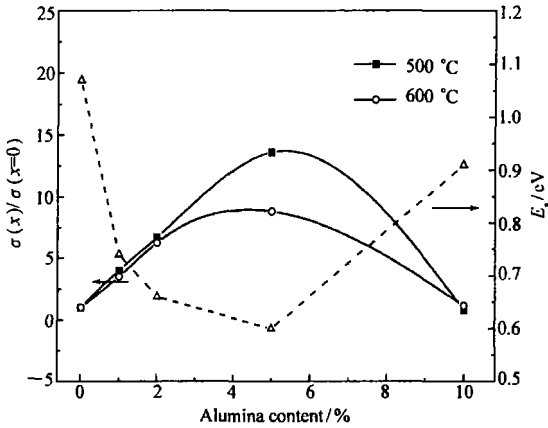


图 5 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$

1 300 °C 烧结体的晶界电导率和电导活化能

Fig 5 Grain boundary conductivities (measured at 500 and 600 °C) and activation energies of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1 300 °C

为了对晶界的微观结构和形貌有一个清楚的了解, 我们对掺杂质量分数为 5% Al_2O_3 的样品作了透射电子显微 (TEM) 观察, 从样品的 TEM 照片 (图 6) 可以观测到, 在样品的晶界位置聚集了部分掺杂的第 2 相, 第 2 相部分粘接了相邻的晶粒, 经能谱成分分析表明, 晶界区域内的主要成分为 Al 以及部分偏析出的 Ce、Y 等元素, 如图 7 为晶界区域的 EDS 谱。

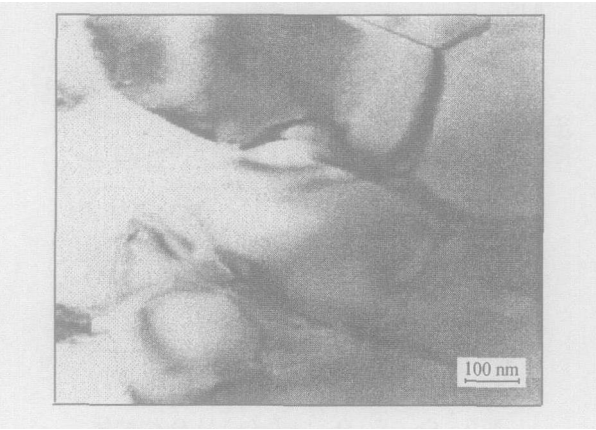


图 6 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$
1 300 °C 烧结体的 TEM 照片

Fig 6 TEM photograph for $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ sintered at 1 300 °C

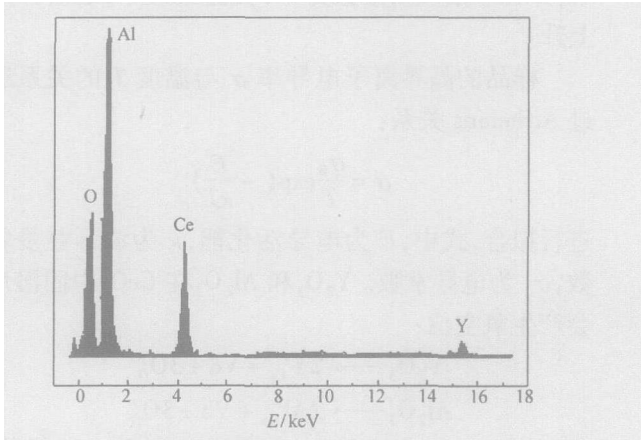


图 7 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+5\%\text{Al}_2\text{O}_3$

1 300 °C 烧结样品晶界区域的 EDS 谱

Fig 7 EDS at the region of grain boundary of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ with 5% Al_2O_3

根据等效电路模型^[9], 由于第 2 相对晶界的粘接, 使得晶界内的氧离子导电通道由单一的直接接触通道结构变成了双通道结构, 亦即整个电导由晶粒与晶粒间直接接触通道和粘接晶粒的第 2 相通道并联而成。由于晶界电导活化能的降低, 表明了氧离子在第 2 相中的传输受到的缺陷缔合减弱, 导致晶界离子电导率上升。根据晶界的空间电荷层模型^[10], 固体电解质的晶界电阻 R_{gb} 通常由 2 部分组成:

$$R_{gb}=R_{sc}+R_{gbi}$$

式中, R_{sc} 为空间电荷层电阻, R_{gbi} 为晶界相电阻。研究表明^[10], 在 CeO_2 基固体电解质陶瓷中, SD_2 等杂质主要集中在晶界处, 并形成晶界玻璃相阻碍了氧离子的传输。掺入的 Al_2O_3 对 SD_2 具有“吞食效应”, 也即处于晶界处的 Al_2O_3 与 SD_2 发生了化学反应: $3\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{SD}_2\longrightarrow\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 。从而清除了晶界内的 SD_2 , 降低了晶界相电阻 R_{gbi} , 从而提高了晶界导电率。但当 Al_2O_3 掺入较多时, 导致 Al'_{Ce} 缺陷浓度增加, 由于 Al'_{Ce} 对氧空位 V_O 具有较强的缔合能力, 使得空间电荷层中自由氧空位的浓度近一步降低, 且通常缔合体 $\{\text{Al}'_{\text{Ce}}\text{V}_\text{O}\}$ 具有较高的解缔能, 因此当掺入 Al_2O_3 较多时, 晶界电导活化能上升, 晶界离子导电率降低。

表 1 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶界电导率和电导活化能
Tab 1 Grain boundary conductivities and activation energies of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}+(x\%)\text{Al}_2\text{O}_3$

$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)\%$	$10^{-2}\sigma/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ (at 800 °C)	E/eV	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)\%$	$10^{-2}\sigma/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ (at 800 °C)	E/eV
0	0.81	1.07	5	1.26	0.60
1	0.86	0.74	10	0.33	0.91
2	1.11	0.66			

参 考 文 献

1 Butler E P, Drennan J. *J Am Ceram Soc* [J], 1982, **65**: 474
2 Rizea A, Chirlesan D, Peibit G, et al. *Solid State Ionics* [J], 2002, **146**: 341
3 Navarro L, Marques F, Frade J. *J Electrochem Soc* [J], 1997, **144**: 267
4 Godickemeier M, Sasak K, Gauckler L J. *J Electrochem Soc* [J], 1997, **144**: 1635
5 Inaba H, Tagawa H. *Solid State Ionics* [J], 1996, **83**: 1
6 Gerhardt R, Snowick A, Mochele M E, et al. *J Am Ceram Soc* [J], 1986, **69**: 641
7 Zhang T S, Ma J, Kong L B, et al. *Solid State Ionics* [J], 2004, **167**: 203
8 Cheng J G, Zha S W, Huang J, et al. *Material Chem Phys* [J], 2003, **78**: 791
9 Badwal S P S. *Solid State Ionics* [J], 1995, **76**: 67
10 Guo X. *Solid State Ionics* [J], 1997, **96**: 247
11 Zhang T S, Ma J, Kong L B, et al. *Solid State Ionics* [J], 2005, **176**: 377

Effect of Nano- Al_2O_3 Doping on Grain Boundary
Conduction of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Electrolyte

LU Yi

(College of Science, Guizhou University, Guiyang 550003)

Abstract The effect of nano- Al_2O_3 doping on the grain boundary (GB) conductivity of polycrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ was investigated. It was found that the addition of Al_2O_3 leads to a decrease in GB activation energy and an increase in the GB conductivity at low and moderate temperatures obviously. The results indicate that the effect is attributed to the improvement of oxygen ion migration structure in the grain boundary due to the doping of Al_2O_3 .

Keywords $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, Al_2O_3 , grain boundary conductivity