

研究简报

Mo 的掺杂对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 烧结温度及电性能的影响

周德凤^{*1} 夏燕杰¹ 梁 鹏³ 孟 健^{*2}

(¹ 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012)

(² 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

(³ 辽东学院化工与材料学院, 丹东 118003)

关键词: 固体电解质; 电导率; 晶界; 掺杂

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0324-05

Effects of Mo-dopant on Sintering and Grain Boundary Conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

ZHOU De-Feng^{*1} XIA Yan-Jie¹ LIANG Peng³ MENG Jian^{*2}

(¹ School of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

(² Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(³ Liao Dong University College of Chemical Engineering and Material Science, Dandong, Liaoning 118003)

Abstract: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics were synthesized by sol-gel method and the effect of MoO_3 addition on the sintering temperature, microstructure and electrical properties was examined. The structures and ionic conductivities were characterized by TG/DTA, XRD, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that Mo-doped ceramics exhibited viscous flow, which reduces friction of the particles, promotes mass diffusivity of the matrix grain boundary mobility, and thus enhances further densification during subsequent sintering. The conductivities of grain boundary and grain interior increased with the decreasing of the grain boundary resistance. With Mo-dopant, the grain interior conductivity increased from $1.27 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $5.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, and the grain boundary conductivity increased from $1.02 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $2.89 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 600 °C for $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.

Key words: solid state electrolyte; conductivity; grain boundary; doping

掺杂的 CeO_2 基固体电解质因其中低温条件下(500~700 °C)具有高氧离子电导率而成为有希望的 IT-SOFCs(intermediate temperature-solid oxide fuel cells)电解质材料^[1], 其中 Sm、Gd 掺杂的体系由于具有较高电导率而研究最多。采用固相法合成的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 经 1 700~1 800 °C 的高温烧结才能获得致密度高于 90% 的材料^[2]。改善 CeO_2 基材料的烧结性能通常有两种有效方法: 一是减小烧结粉体的颗

粒尺寸, 增加烧结驱动力; 二是掺杂烧结助剂, 提高烧结速度。如 $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$ 中掺杂 0.5mol% Fe_2O_3 ^[3] 在 1 300 °C 烧结 5 h 可达到 95% 的相对密度, 掺杂 2mol% 的 Co_3O_4 粉体在 900~1 100 °C 范围内烧结可获得 95%~99% 的致密度^[4]; 在 $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$ 中加入 $\leq 1\text{wt}\%$ Bi_2O_3 可使烧结温度降低约 200~300 °C^[5], 700 °C 电导率达 $4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。通过对 CeO_2 掺杂过渡金属氧化物 (TMOS) 的烧结机制研究表明^[6,7], 纯

收稿日期: 2007-09-24。收修改稿日期: 2007-12-15。

国家自然科学基金(No.20331030, 20671088), 吉林省科技发展规划(20070510), 吉林省教育厅科学技术研究(No.2007327)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: defengzhou65@126.com; jmeng@ciac.jl.cn

第一作者: 周德凤, 女, 42 岁, 博士, 教授; 研究方向: 无机固体电解质材料。

CeO₂是由体相扩散控制烧结,掺杂一定浓度的TMOS后,烧结过程则由滞流机制所支配。烧结过程中TMOS可以扩散到基体CeO₂颗粒表面,在其周围形成几纳米厚的非晶质薄层。这种薄层的存在可以减小颗粒间的摩擦,促进扩散的进行,从而提高烧结速度。MoO₃和WO₃作为烧结助剂添加到NiCuZn铁氧体使居里温度分别降低118℃和110℃^[8]。本工作将过渡金属氧化物MoO₃作为烧结助剂掺入到Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}中,研究MoO₃的加入对烧结温度和电性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

以分析纯Ce(NO₃)₃·6H₂O、Gd₂O₃、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·6H₂O(钼酸铵)为原料,按化学计量比Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}(CG)和(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})_{0.9}Mo_{0.1}(CGM)精确称量以上原料,Gd₂O₃用硝酸溶解后加入反应体系中,然后加入金属离子物质的量的1.5倍的柠檬酸,待完全溶解后再加入钼酸铵,最后加入适量的聚乙二醇(PEG)20000,剧烈搅拌2~3 h形成透明溶胶转移到陶瓷蒸发皿中,60~70℃水浴蒸发得凝胶,110℃干燥得干凝胶,550℃预烧除去残留有机物。电感耦合等离子体(ICP)测量其中主要杂质SiO₂的含量为~30 mg·kg⁻¹(<50 mg·kg⁻¹),属于高纯体系^[9,10]。研磨后60 MPa压片于程序控制高温炉中1400℃烧结20 h,自然冷却至室温。所得样品的致密度根据阿基米德原理用比重瓶进行测量。上述样片经砂纸磨光清洗后在两面涂上银胶,经550℃加热30 min制成银电极用于电性能测试。

1.2 材料的结构表征与电性能测试

采用SDT2960型热分析仪测定干凝胶的DTA-TG曲线,升温速度为7℃·min⁻¹,空气为载气。用日本理学D/Max-IIIB型X-射线衍射仪测定样品的XRD图,采用铜靶Kα辐射,波长0.15406 nm,管电压40 kV,管电流20 mA,扫速2°·min⁻¹;扫描角度2θ范围10°~100°。采用FEI/Philips XL-30场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)观测样品;样品表面先经过喷金处理,观察样品操作电压15 kV。利用扫描电镜所带的能量散射X射线分析(EDXA)系统对样品进行能谱分析,确定元素种类与含量。

利用SI 1287电化学接口和SI 1255频响分析仪,Zplot 2.1软件测定样品的交流阻抗谱,频率范围

0.1 Hz~1 MHz,交流微扰电压10 mV,温度由UGB2805型温度自动控制仪控制。利用Zview 2.1阻抗谱分析软件分析待测样品的电阻(R),根据样品厚

度(D)和表面积(S)计算其电导率,公式为: $\sigma = \frac{D}{R \cdot S}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

为考查Mo的掺入对材料成相温度的影响,对110℃处理的干凝胶CG和CGM进行差热-热重分析,结果如图1所示:两前驱物的最大失重峰分别出现在329和325℃,温度超过325℃后,TG/DTA曲线基本没有变化,说明样品的成相温度约为350℃左右,少量Mo的掺入对材料成相温度基本没有影响。

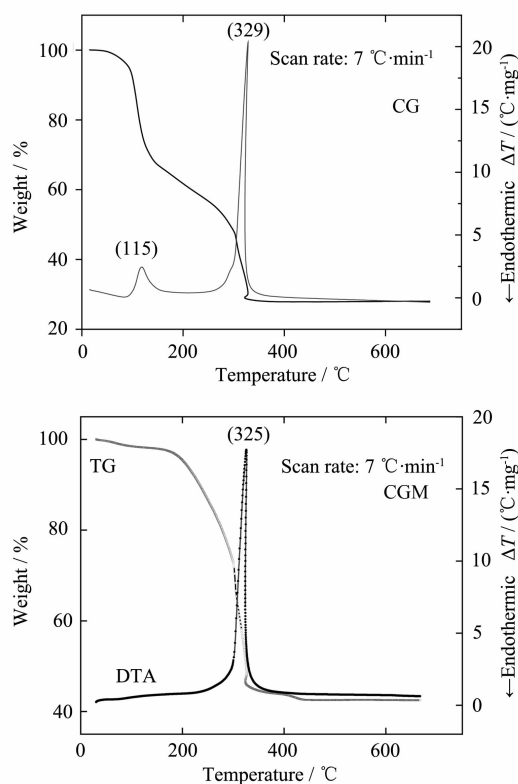


图1 样品的TG-DTA曲线

Fig.1 Simultaneous DTA-TG curves of samples

2.2 XRD 分析

图2是1400℃烧结20 h的CG和CGM的XRD图。由图可以看出:无论是否加Mo,样品都仅出现10条萤石结构的立方衍射峰,没有观察到其它结构的杂相峰。说明Mo的加入没有破坏材料的立方萤石结构。由CELL程序计算CG和CGM的晶胞

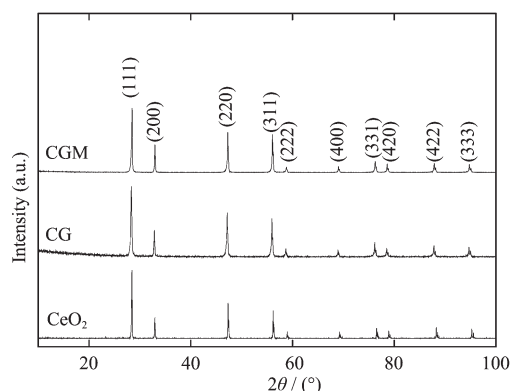
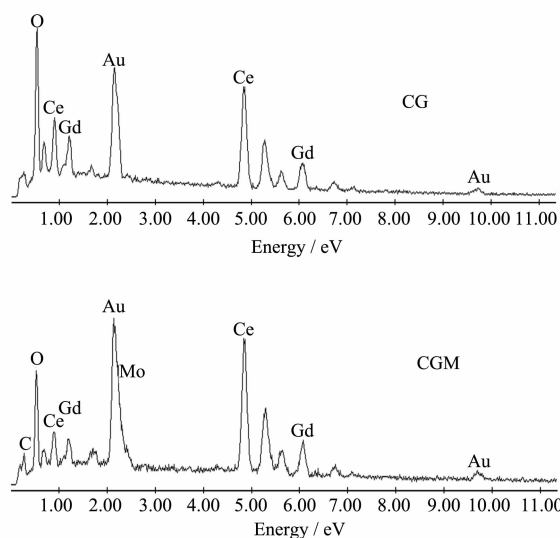
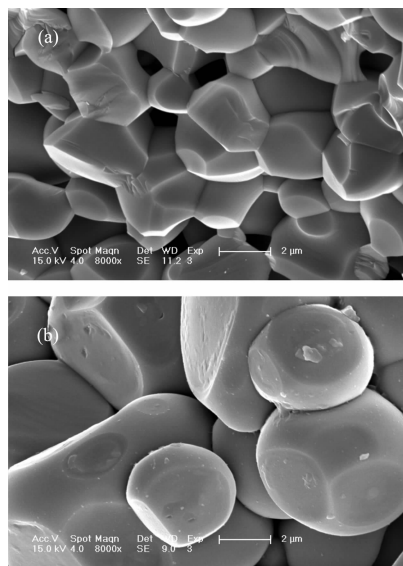


图 2 样品在 1 400 °C 烧结的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples sintered at 1 400 °C

参数分别为 $a=0.54259$ nm 和 $a=0.54292$ nm, 掺 Mo 材料的晶胞参数略有增加。Mo⁶⁺离子半径(0.062 nm)远小于 Ce⁴⁺的半径 (0.101 nm) 和 Gd³⁺的半径(0.108 nm), 如果 Mo⁶⁺取代 Ce⁴⁺或 Gd³⁺, CGM 的晶胞参数应减少, 而由 CELL 程序计算得 CGM 的晶胞参数略有增加, 由此我们推断 Mo⁶⁺进入立方萤石结构的晶胞间隙内^[11]。



(a) CG, (b) CGM

图 3 1400 °C 烧结样品的场发射扫描电镜和 EDXA 能谱图

Fig.3 FE-SEM images and EDXA spectra of samples sintered at 1400 °C

2.4 阻抗谱图分析

标准的阻抗谱图通常由 3 个半圆组成, 从高频到低频分别对应晶粒、晶界和电极界面过程。由于有限的仪器频率范围以及晶粒、晶界随温度的变化不同, 实际测量中会出现不同的谱图。图 4 为样品 CG 和 CGM 在 1 400 °C 烧结 20 h 测试所得阻抗谱图及等效电路图。阻抗谱图中半圆的起点与实轴的交点

2.3 样品的微观形貌和 EDXA 分析

1 400 °C 烧结样品的场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 及其 EDXA 能谱如图 3 所示。比较掺 Mo 前后两固溶体的 FE-SEM 图 3(a) 和图 3(b) 可知: 未掺 Mo 材料 CG 内部有大的孔隙, 且晶粒之间接触不紧密, 掺 Mo 材料 CGM 的晶粒表面光滑, 晶粒之间紧密地靠在一起致密度达到 96.2%。由于 MoO₃ 的熔点较低(795 °C), 因此, 在烧结过程中 MoO₃ 可以扩散到基体 CG 晶粒表面, 在晶粒边缘形成液相薄层, 此液相薄层的形成可以减小颗粒间的摩擦, 加快晶界移动, 从而提高烧结速度, 使掺 Mo 材料的致密度增青加^[9]。由此可知, 在 CG 体系中加入 MoO₃ 可明显降低陶瓷材料的烧结温度, 提高材料的致密度。另外, 晶界移动加快, 使晶粒变大。对烧结样品的断面经高倍放大, 选定多个晶粒和晶界区域进行 EDAX 能谱扫描, 得出晶粒内部和晶界处 Mo 元素的平均含量几乎相同, 约为 2.15mol%, 远远低于初始加入量的 10mol%, 这是由于烧结过程中低熔点 MoO₃ 的易挥发性所造成的。

即代表晶粒电阻 R_b , 半圆低频端与实轴的交点坐标即为总电阻 $R_t(R_t=R_b+R_{gb}, R_{gb}$ 为晶界电阻)。由于我们得到的阻抗谱中晶粒容抗很小, 没有出现第 1 个半圆(有时仅出现一小段弧), 因此以晶粒电阻 R_b 点取代第 1 个半圆。阻抗平面上的 1 个半圆或弧在等效电路中对 1 个并联的 RC 网络^[12]。

由图 4 可知: 样品在 450 °C 和 650 °C 的阻抗谱

图均由1个半圆和1段弧组成,等效于2个并联RC网络串联构成。相应的等效电路由实验装置的感抗 L_i 、晶粒电阻 R_b 、晶界电阻 R_{gb} 与晶界电容 CPE_{gb} 并联、电极电阻 R_e 与电极电容 CPE_e 并联4部分串联构成。等效电路模拟参数列于表1。结合图4及表1可知:CGM的 R_b 和 R_{gb} 均低于CG,说明在CG中加入Mo可降低晶粒电阻和晶界电阻。众所周知,在多晶电解质中,晶界电阻对总电阻起决定性作用,如果能够有效降低晶界电阻即可改善固体电解质的电性能。因此,在CG中掺Mo有望提高材料的导电性能。

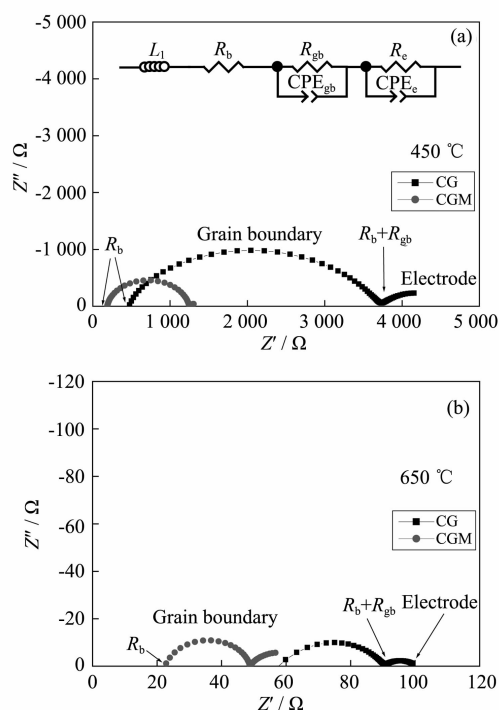


图4 样品的阻抗谱和等效电路图

Fig.4 AC impedance spectra and equivalent circuit of the CG and CGM

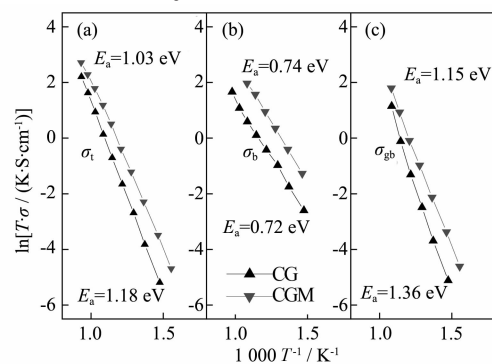
表1 样品的模拟参数

Table 1 Fitting Parameters of of the samples

Parameters	450 °C		650 °C	
	CG	CGM	CG	CGM
$L_i \times 10^{-6} / \Omega$	34.5	6.4	3.3	1.6
R_b / Ω	346.9	185.2	24.7	19.1
R_{gb} / Ω	3376	1062	65.7	29.7
$CPE_{gb} \times 10^{-7} / F$	1.27	0.95	3.74	1.79
n	0.67	0.90	0.68	0.88
R_e / Ω	913.5	159.6	9.86	18.42
CPE_e / F	0.0016	0.013	0.021	0.092
n	0.59	0.62	0.54	0.70

2.5 电性能分析

图5为CG和CGM的总电导率、晶粒电导率、晶界电导率与温度关系,通过斜率拟合得电导激活能标示于图上。多晶材料中,通常电流沿2条途径传输:一是通过晶粒并穿过晶粒间界(即晶界)传输;二是沿着晶界传输,前者的电导率为晶粒电导率 σ_b ,后者的电导率为晶界电导率 σ_{gb} 。有效降低晶界电阻是改善固体电解质导电性能的关键因素。由图5(b)和图5(c)可知:CGM的 σ_b 和 σ_{gb} 均高于CG,因而CGM的总电导率 σ_t 高于CG。这是由于烧结过程中低熔点的MoO₃可以扩散到CG颗粒表面,在晶粒边缘形成液相薄层,此液相薄层的形成可以减小颗粒间的摩擦,促进晶粒扩散的进行,使晶粒间连接更加紧密,即减少了晶界电阻;另外,晶界移动加快,使晶粒变大的同时,相应的晶界区域减少,也是晶界电阻降低的一个原因。因此,CGM材料中的载流子在两条途径中的传输均因晶界电阻的降低而加快, σ_b 、 σ_{gb} 和 σ_t 均高于CG。600 °C时CG的 σ_b 和 σ_{gb} 分别为 $1.27 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,CGM材料的 σ_b 和 σ_{gb} 增加到 $5.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.89 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, σ_b 和 σ_{gb} 共同提高的结果,使CGM的 σ_t 高于CG。CGM的总电导激活能(1.03 eV)和晶界电导激活能(1.15 eV)均低于CG的总电导激活能(1.18 eV)和晶界电导激活能(1.36 eV),也是CGM的 σ_b 和 σ_{gb} 高于CG的一个原因。



(a) total conductivity, (b) grain bulk conductivity, (c) grain boundary conductivity

图5 CG和CGM的电导率与温度的关系

Fig.5 Arrhenius Plots of CG and CGM pellets

3 结论

采用溶胶凝胶方法将过渡金属氧化物MoO₃加入到Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}中,讨论Mo的加入对烧结温度、结构及电性能的影响。Mo的加入对材料成相温度基本没有影响,使CG的晶胞参数略有增加;低熔点的

MoO₃ 在烧结过程中扩散到 CG 颗粒表面,在晶粒边缘形成液相薄层;液相薄层的形成减小了颗粒间摩擦,促进晶粒扩散进行,晶粒间连接更加紧密,减少晶界电阻;载流子在电解质中的传输因晶界电阻的降低而加快, σ_b 和 σ_{gb} 提高。600 °C 时 CG 的 σ_b 和 σ_{gb} 分别为 $1.27 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.02 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 掺 Mo 材料的 σ_b 和 σ_{gb} 增加到 $5.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.89 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Goodenough J B. *Solid State Ionics*, **1997**,**94**:17~25
- [2] Kudo T, Obayashi H J. *Electrochem. Soc.*, **1976**,**123**(3):415~419
- [3] Zhang T S, Ma J, Kong L B, et al. *Solid State Ionics*,**2004**,**167**:203~207
- [4] Fagg D P, Abrantes J C C, Pérez-coll D. et al. *Electrochimica Acta*, **2003**,**48**:1023~1029
- [5] Gil V, Tartaj J, Moure C. et al. *Ceram. Int.*, **2007**,**33**:471~475
- [6] Zhang T S, Hing P, Huang H T. *J. Mater. Sci.*, **2002**,**37**:997~1003
- [7] Kleinogel C, Gauckler L J. *J. Electroceram.*, **2000**,**5**(3):231~243
- [8] Hua S, Zhang H W, Tang X L. et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**,**102**:271~274
- [9] Guo X, Sigle W, Maier J. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**:77~87
- [10] Zhou X D, Huebner W, Kosacki I. et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**,**85**:1757~1762
- [11] Lewis G S, Atkinson A, Steele B C H. et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**152~153**:567~573
- [12] SHI Mei-Lun(史美伦). *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications* (交流阻抗谱原理及应用). Beijing: National Defence Industry Press, **2001**.265