

Sm, Pr 掺杂 CeO₂ 和 CeMoO₁₅ 基 固体电解质的结构与性能

周德凤¹, 叶俊峰¹, 李东风¹, 姜新华¹, 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)

摘要 采用溶胶凝胶法制备了 Sm 和 Pr 掺杂的 CeO₂ 和 CeMoO₁₅ 基固体电解质, 通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、场发射扫描电镜(FE-SEM)等手段对氧化物结构进行了分析, 用交流阻抗谱测试了其电性能, 并比较了不同基体及其掺杂体系的结构与电性能. 结果表明, Ce₆MoO₁₅ 基掺杂体系的导电性能高于 CeO₂ 基掺杂体系; 元素 Mo 的加入使 Ce₆MoO₁₅ 基材料的晶粒尺寸增大, 晶界相成分减少, 材料的晶界电导率增加, 600 °C 以下材料导电性能明显提高; Pr 的掺入减小了材料的晶粒尺寸, 提高了材料的晶界电导率.

关键词 固体电解质; 电导率; 晶界

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)11-2026-04

CeO₂ 基固体电解质因在 600 °C 时具有较高的电导率和较低的电导激活能而成为最有希望应用的中温固体电解质之一, 其中 Sm 和 Gd 掺杂体系研究较多^[1~3]. 相同含量的掺杂体系, 双掺杂比单掺杂体系具有更多的氧空位无序性和较小的氧离子迁移激活能, 控制其等效离子半径接近临界离子半径(0.1106 nm)可提高其离子电导率, 因而双掺杂或多掺杂固体电解质体系已成为近年来研究的热点^[4]. 通过对立方晶系氧化物 RE₆MoO₁₂ (RE = Y, Tm, Yb, Lu)^[5] 进行不同稀土离子的掺杂取代, 设计合成具有立方萤石结构的新型氧化物 Ce₆MoO₁₅^[6], 用稀土离子 Y³⁺ 和 Sm³⁺ 等^[7,8] 取代 CeMoO₁₅ 基体中的 Ce⁴⁺, 所得单掺杂材料的电导率大于母体 Ce₆MoO₁₅ 的电导率 $1.58 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[7].

本文以 CeO₂ 和 CeMoO₁₅ 为基体, 研究了元素 Sm 和 Pr 的单掺杂和双掺杂对材料结构与电性能的影响, 并讨论了过渡元素 Mo 和 Pr 的引入对材料晶界结构与电性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料的制备

按 Ce_{5.2}Sm_{0.8}MoO_{15-δ} (CSM), Ce_{5.2}Sm_{0.72}Pr_{0.08}MoO_{15-δ} (CSPM), Ce_{5.2/6}Sm_{0.8/6}O_{2-δ} (CS) 和 Ce_{5.2/6}Sm_{0.72/6}Pr_{0.08/6}O_{2-δ} (CSP) 的化学计量比精确称量分析纯的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 6H₂O (99.9%), Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Sm₂O₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃ 和 Pr₆O₁₁ 用硝酸溶解后加入反应体系中, 然后加入 2 倍于金属离子摩尔数的柠檬酸和少量的聚乙二醇(PEG-20000), 以适量氨水调节 pH ≈ 5, 剧烈搅拌 2~3 h, 转移到陶瓷蒸发皿中, 用 60~70 °C 水浴加热蒸发得透明溶胶和凝胶, 于 110 °C 干燥后, 在不同温度下进行煅烧、研磨, 重复研磨和煅烧过程 2~3 次后, 于 60 MPa 压片, 在程序控制高温炉中于 1400 °C 烧结 24 h, 自然冷却至室温. 上述样片经磨光清洗后在两面涂上银胶, 于 550 °C 加热 20 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

采用日本理学 D/Max-B 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱, Cu Kα₁ 为射线 (λ = 0.15405 nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA, 扫描速度为 2°/min; 拉曼光谱在 SPEX1403 型

激光拉曼光谱仪上测量,用 Ar 激光器的 514.5 nm 线激发,激光功率为 100 mW;采用 FEI/Philips XL-30 场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)观测样品形貌;利用 SI 1287 电化学接口和 SI 1255 频响分析仪, Zplot 2.1 软件测定样品在不同温度下的阻抗谱,频率范围为 10⁶ ~ 10⁻¹ Hz,交流微扰电压为 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.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 1400 °C 烧结样品的 XRD 谱图,所有样品均出现 10 条萤石结构的立方衍射峰,没有原材料及其它杂质的衍射峰,说明 Sm³⁺ 和 Pr³⁺ 的掺杂没有改变基体的结构.

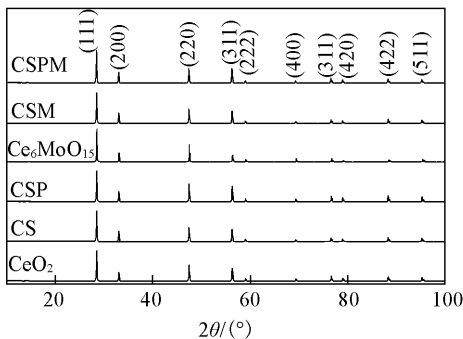


Fig. 1 XRD patterns of samples sintered at 1400 °C

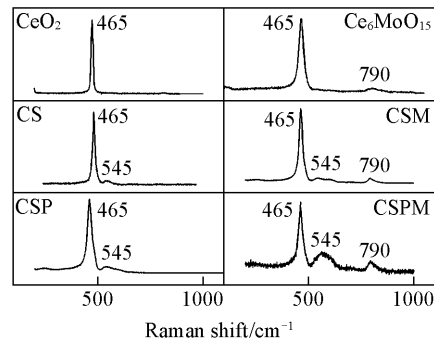
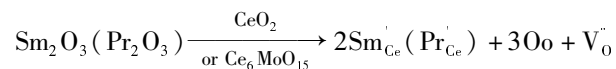


Fig. 2 Raman spectra of samples

2.2 Raman 分析

由各样品的室温 Raman 光谱(图 2)可知,样品在 465 cm⁻¹处均有一个形状稍不对称的峰,此峰对应于立方萤石结构的 F_{2g} 振动模式,由金属-氧键振动产生^[9]; Ce₆MoO₁₅ 基样品于 790 cm⁻¹处的吸收峰归属为 ν_{as}(M—O—Mo)(M = Ce, Sm, Pr, Mo) 桥氧键吸收振动峰的叠加^[10]. CeO₂ 和 Ce₆MoO₁₅ 基体中掺杂 Sm³⁺ 和 Pr³⁺ 后,当 2 个 Ce⁴⁺ 被 2 个 Sm³⁺ 或 Pr³⁺ 取代时,因电荷补偿在晶格中产生一个氧空位,因而掺杂样品在 545 cm⁻¹处产生氧空穴的吸收峰^[9]. Pr³⁺ 取代 CS 和 CSM 中的 Sm³⁺ 后,545 cm⁻¹处的 Raman 谱峰略有加强,说明 Pr³⁺ 的掺杂使 CSP 和 CSPM 的缺陷程度略有增加^[11,12];缺陷方程采用 Kröger-Vink 符号表示为:



2.3 样品的微观形貌分析

图 3 为 1400 °C 烧结样品的 FE-SEM 照片.比较图 3(A)和(B)可知,CSP 晶粒大小均匀且表面光滑,晶粒表面和晶界处无坑痕或孔隙,晶粒之间紧密地靠在一起,使陶瓷体更加致密.比较图 3(C)和(D)可知,CSM 的晶界平直,晶粒发育良好;CSPM 晶界处出现许多小的坑痕或孔隙,颗粒变小,即 Pr 的掺入使 CSPM 材料的晶粒尺寸略有减小,材料晶界区域的缺陷程度增加.比较 CS 和 CSM 及 CSP 和 CSPM 两组图可知,CS 和 CSP 中引入过渡元素 Mo 可使固溶体 CSM 和 CSPM 的晶粒尺寸增大.

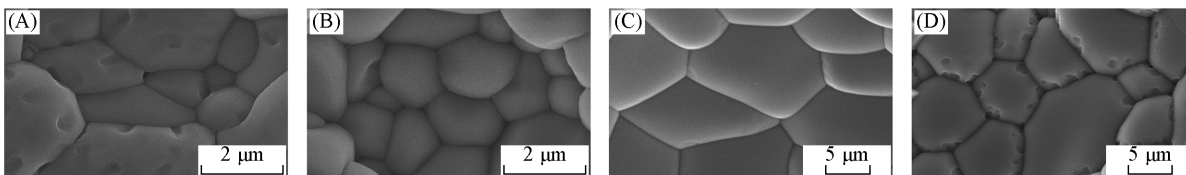


Fig. 3 FE-SEM images of different pellets sintered at 1400 °C

(A) CS; (B) CSP; (C) CSM; (D) CSPM.

2.4 阻抗谱图分析

标准的阻抗谱图通常由 3 个半圆组成,高频端第一个半圆对应固体电解质的晶粒阻抗,其一端通

过实轴的原点, 另一端与实轴的交点为晶粒电阻. 随着频率的减小, 依次出现第二、第三个半圆, 分别对应晶界阻抗和电极/电解质界面阻抗. 由于高频端晶粒电容 C_b 的容抗很小, 相应的阻抗谱中不出现第一个半圆, 而以晶粒电阻 R_b 点取代第一个半圆. 实际测量中通常只能得到代表晶界阻抗和电极/界面阻抗的两个半圆或弧. 阻抗平面上的一个半圆或弧在等效电路中对应一个并联的 RC 网络^[13].

于 550 °C 测试的交流阻抗谱及等效电路如图 4 所示. 阻抗谱图均由一个半圆和一段弧组成, 等效电路由电感 L_1 、晶粒电阻 R_b 、晶界电阻 R_{gb} 与晶界电容 C_{PEgb} 并联、电极电阻 R_e 与电极电容 C_{PEe} 并联 4 部分串联构成. 550 °C 时的阻抗谱图的等效电路模拟参数列于表 1. 结合图 4 及表 1 可知, R_{gb} 由大到小的顺序是: CS > CSP > CSM > CSPM, 这说明:
(1) Ce_6MoO_{15} 基晶界电阻小于 CeO_2 基晶界电阻;
(2) CS 和 CSM 中加入少量 Pr 可降低晶界电阻;
(3) CSPM 因同时加入 Mo 和 Pr 两种元素, 晶界电阻最小, 不加入 Mo 和 Pr 元素的 CS 晶界电阻最大.

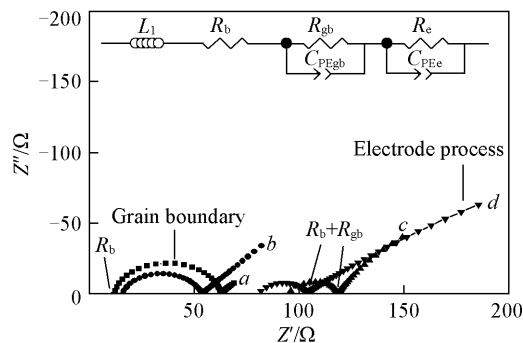


Fig. 4 Impedance spectra and equivalent circuits of the samples at 550 °C

a. CS; b. CSP; c. CSM; d. CSPM.

Table 1 Fitting parameters of the samples

Parameter	CS	CSP	CSM	CSPM	Parameter	CS	CSP	CSM	CSPM
$10^{-6} L_1/H$	1.46	1.81	5.11	4.46	n	0.89	0.79	0.87	0.81
R_b/Ω	9.58	10.37	80.19	67.13	R_e/Ω	1.0×10^7	4.8×10^{10}	239.6	700.5
R_{gb}/Ω	53.27	43.37	38.54	35.97	C_{PEe}/F	0.14	0.029	0.024	0.01
$10^{-7} C_{PEgb}/F$	1.63	5.08	9.08	2.22	n	0.58	0.56	0.70	0.48

2.5 电性能分析

由总电导率与温度的关系曲线(图 5)可知, 掺入 Pr 使 Ce_6MoO_{15} 基和 CeO_2 基材料的电导率均有一定的提高, 在高温时更为明显; 比较图 5(A) 和 5(C) 可知, Ce_6MoO_{15} 基材料的导电性能高于 CeO_2 基材料, 在低温时更明显, 说明元素 Mo 的加入可改善材料的低温导电性能.

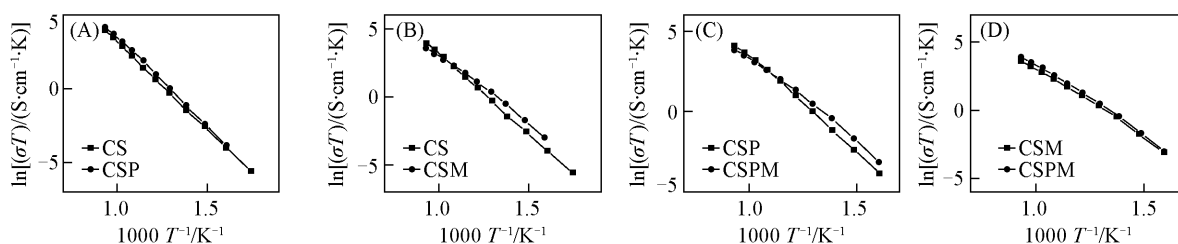


Fig. 5 Arrhenius plots of total conductivity

为了进一步讨论 Mo 和 Pr 的掺杂对材料晶粒/晶界电导率的影响, 比较了样品的晶粒/晶界电导率与温度的变化关系, 结果如图 6(A) 和 (B) 所示. 通过斜率拟合得样品的电导激活能列于表 2. 由图 6 可知, Ce_6MoO_{15} 基材料的晶粒电导率低于 CeO_2 , 而晶界电导率高于 CeO_2 . 前者是由于 Mo 的掺入使 Ce_6MoO_{15} 基材料的晶粒尺寸增大, 离子沿晶粒扩散的距离增加, 致使 Ce_6MoO_{15} 基材料的晶粒电导率低于 CeO_2 ; 掺入 Mo 增大晶粒尺寸的同时, 晶界相成分减少, 晶界电阻降低, 因而 Ce_6MoO_{15} 基材料的晶界电导率增加. 由于 Pr 的引入在 CSPM 的晶界处产生许多坑痕或孔隙, 晶界和内表面积增大, 提供了更多的离子扩散通道, 晶界处电导激活能由 CSM 的 1.55 eV 降低至 CSPM 的 1.18 eV, 因而 CSPM 的晶界电导率明显高于 CSM.

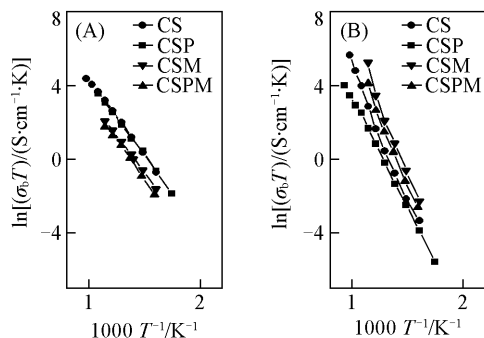


Fig. 6 Temperature dependence of grain/grain boundary conductivity

(A) Grain; (B) grain boundary.

Table 2 Activation energy of the samples

Activation energy	CS	CSP	CSM	CSPM	Activation energy	CS	CSP	CSM	CSPM
$(E_i \pm 0.05)/\text{eV}$	1.02	1.09	1.40	0.84	$(E_{gb} \pm 0.05)/\text{eV}$	1.20	1.37	1.55	1.18
$(E_b \pm 0.05)/\text{eV}$	0.65	0.67	0.62	0.71					

3 结 论

采用溶胶-凝胶方法合成 Sm 单掺杂、Sm 和 Pr 双掺杂的 CeO₂ 和 Ce₆MoO₁₅ 基氧化物。CeO₂ 和 Ce₆MoO₁₅ 及其掺杂物均呈现立方萤石结构; 元素 Mo 的加入使材料的晶粒尺寸增大, 晶界相成分减少, 改善了材料的低温导电性能; Ce₆MoO₁₅ 基材料的总电导率和晶界电导率高于 CeO₂ 基材料; 掺入 Pr 可减少材料的晶粒尺寸, 降低晶界电阻。

参 考 文 献

- [1] Gaetano C., Lorenzo M., Vincenzo M., *et al.*. Solid State Ionics[J], 2005, **176**: 1505—1512
- [2] Peng R. R., Xia C. R., Peng D. K., *et al.*. Mater. Lett. [J], 2004, **58**: 604—608
- [3] Wang F. Y., Chen S. Y., Cheng S. F. Electrochem. Commun. [J], 2004, **6**: 743—746
- [4] Sha X. Q., Lv Z., Huang X. Q., *et al.*. J. Alloys Compounds[J], 2007, **428**: 59—64
- [5] Aitken E. A., Bartram S. F., Juenke E. F. Inorg. Chem. [J], 1964, **3**: 949—954
- [6] Bo Q. B., Feng J., Che P., *et al.*. J. Phys.: Condensed Matter[J], 2003, **15**: 5181—5189
- [7] Bo Q. B., Sun G. X., Meng J. J. Physics and Chemistry of Solids[J], 2006, **67**: 732—737
- [8] ZHOU De-Feng(周德凤), BO Qi-Bing(薄其兵), WANG Qiu-Yan(王秋艳), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1791—1794
- [9] McBride J. R., Hass K. C., Poindexter B. D., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 1994, **76**: 2435—2441
- [10] Haro-Poniatowski E., Jouanne M., Morhange J. F., *et al.*. Applied Surface Science[J], 1998, **127—129**: 674—678
- [11] Ji Y., Liu J., He T. M., *et al.*. J. Alloys Compounds[J], 2005, **389**: 317—322
- [12] Kharton V. V., Viskup A. P., Figueiredo F. M., *et al.*. Electrochim. Acta[J], 2001, **46**: 2879—2889
- [13] SHI Mei-Lun(史美伦). AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications(交流阻抗谱原理及应用)[M], Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 265

Structure and Electrical Properties of Pr and Sm Doped CeO₂ and Ce₆MoO₁₅ Based Solid Electrolytes

ZHOU De-Feng^{1*}, YE Jun-Feng¹, LI Dong-Feng¹, JIANG Xin-Hua¹, MENG Jian²

(1. School of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Sm and Pr doped CeO₂ and Ce₆MoO₁₅ based materials were synthesized by sol-gel method. The structure of the powders were characterized by X-ray diffraction(XRD), Raman spectra, field emission scanning electron microscopy(FE-SEM) and the electrical conductivity of the samples was investigated by AC impedance spectroscopy. By comparing the structure and electrical properties of different systems, it could be concluded that the electrical property of Ce₆MoO₁₅ based system is better than that of CeO₂ system. The added Mo element resulted in the increase of grain size and improved the grain boundary conductivity notably below 600 °C, while the Pr dopant induced the smaller grain size and improved the grain boundary conductivity of the materials.

Keywords Solid electrolyte; Conductivity; Grain boundary

(Ed.: M, G)