

新型固体电解质 $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 的合成及电性质

周德凤^{1,2}, 郭微², 葛志敏², 郝险峰¹, 柴平¹, 曹学强¹, 邢献然³, 孟健¹

(1. 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;

2. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012; 3. 北京科技大学物理化学系, 北京 100083)

摘要 采用溶胶-凝胶方法合成了系列新型氧化物 $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). 通过 XRD, Raman 和 XPS 等手段对氧化物的结构进行了表征, 采用交流阻抗谱测试其导电性能. 研究表明, RE^{3+} 的掺杂可增加氧离子的空位浓度, 改善母体电导率, 晶胞参数随 RE^{3+} 半径的增大而增大. 掺杂离子 Dy^{3+} 的半径 (0.0908 nm) 与母体基质离子 Ce^{4+} 的半径 (0.0920 nm) 相近, 形成的掺杂氧化物晶格弹性应变最小, RE^{3+} 与氧空位间的缔合焓 (ΔH_A) 最小, 因而氧化物 $\text{Ce}_{5.2}\text{Dy}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 具有相对较高的电导率 ($7.02 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) 和较低的激活能 (1.056 eV).

关键词 固体电解质; 电导率; 溶胶-凝胶法; 固体氧化物燃料电池

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)02-0220-04

固体氧化物燃料电池(SOFC)常用 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 作电解质材料, 由于 YSZ 的工作温度要求高达 1000 °C, 因此降低 SOFC 的工作温度, 开发在中低温范围内具有较高离子电导率的电解质材料, 已成为研究的热点问题^[1,2]. 高温固相合成方法不仅能耗高、烧结致密度低, 而且在高温烧结条件下具有高迁移率的 Ce^{4+} 离子容易从母体结晶中迁移出来而损失掉^[3]. 溶胶-凝胶合成法能使各组分在分子水平上均匀混合, 合成温度低, 产品纯度高, 晶界电阻减小或消除, 是研究固体电解质常用的方法之一^[4,5]. Bo 等^[6] 用溶胶-凝胶方法设计合成了新型氧化物 $\text{Ce}_6\text{MoO}_{15}$, 该氧化物具有立方萤石结构. 用不同掺杂量(x)的元素 Sm 取代母体 $\text{Ce}_6\text{MoO}_{15}$ 中的 Ce, 在 $x = 0.8$ 时氧化物 $\text{Ce}_{5.2}\text{Sm}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 的电导率最高 ($6.67 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 远远大于母体氧化物 $\text{Ce}_6\text{MoO}_{15}$ 的电导率 $1.58 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[7]. 掺杂元素离子半径与母体基质离子半径的不同会影响氧化物的结构与电性能^[8].

本文研究了掺杂量 $x = 0.8$ 时离子半径不同的稀土元素离子的掺杂对母体结构及电导率的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 的合成

按化学计量比精确称量稀土氧化物, 并溶于硝酸中, 然后加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液、柠檬酸(加入量为金属离子摩尔数的 1.5 ~ 2 倍), 最后加入少量聚乙二醇(PEG)20000, 用适量的氨水调节 pH 值, 剧烈搅拌 2 ~ 3 h 后转移到蒸发皿中, 于 60 ~ 70 °C 水浴中蒸发, 得到透明溶胶、凝胶, 于 110 °C 下干燥后在不同的温度下进行烧结.

1.2 $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 的结构表征

采用日本理学(Rigaku)DMax 2500 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图谱, $\text{Cu K}\alpha$ 为射线源 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$); 利用英国 VG 公司 ESCALAB-MKII 型电子能谱仪测定样品的 XPS 谱, 以 C_{1s} (284.6 eV) 为校正标准, $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) 为射线源, 真空度为 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, 工作电压为 12 kV, 电流为 20 mA, 步长为 0.10 eV.

收稿日期: 2006-03-23.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20271049, 20331030)资助.

联系人简介: 孟健(1956 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事无机固体材料研究. E-mail: jmeng@ciac.jl.cn

1.3 $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 电性能测试

高温烧结所得样品片经打磨、清洗后于两侧涂银膏作电极. 利用 SI1287 电化学接口、SI1255 频率分析仪和 Zplot 2.1 软件测定不同温度下样品的交流阻抗谱. 频率范围为 $0.1 \sim 10^6$ Hz, 交流微扰电压为 10 mV, 温度由 UGÜ-805 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 和面积 S 计算其电导率 σ , 计算公式为 $\sigma = D/(RS)$.

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

用 CELL 程序计算, 所得结果表明, 晶胞参数随着掺杂稀土离子半径的增大而增大 (表 1).

Table 1 Lattice parameters, activation energy and electron binding energy of $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ solid solutions

Sample composition	Lattice parameter [*] /nm	Radius/nm	Activation energy E_a /eV (± 0.005)	$E_{Ce_{3d_{5/2}}}$ /eV	$E_{Mo_{3d_{5/2}}}$ /eV	$E_{O_{1s}}$ /eV
CeO ₂	0.54113 (4)	0.0920 (Ce ⁴⁺)		882.1		529.3
Ce ₆ MoO ₁₅	0.54110 (2)	0.0620 (Mo ⁶⁺)	0.771	882.1	231.9	529.4
Ce _{5.2} Er _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54072 (2)	0.0881 (Er ³⁺)	1.362	882.3	231.8	529.5
Ce _{5.2} Y _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54096 (2)	0.0893 (Y ³⁺)	1.512	882.4	231.8	529.5
Ce _{5.2} Ho _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54164 (2)	0.0894 (Ho ³⁺)	1.124	882.4	231.8	529.6
Ce _{5.2} Dy _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54185 (2)	0.0908 (Dy ³⁺)	1.056	882.1	231.7	529.6
Ce _{5.2} Gd _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54191 (2)	0.0938 (Gd ³⁺)	1.631	882.4	232.2	530.1
Ce _{5.2} Sm _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54211 (2)	0.0964 (Sm ³⁺)	1.347	882.2	231.8	529.8
Ce _{5.2} La _{0.8} MoO _{15-δ}	0.54236 (2)	0.1060 (La ³⁺)	1.330	882.4	231.8	529.9

* Indexed by the CELL program (ref. [9]).

由 1400 °C 烧结 $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 系列样品的 XRD 谱图 (图 1) 可知, 所有样品仅出现 10 条萤石结构的立方衍射峰, RE 的掺杂没有改变母体的结构.

2.2 光电子能谱 (XPS) 分析

分析表 1 中的电子结合能数据可知, $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 和 Ce_6MoO_{15} 中 Ce 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能同 CeO_2 中 Ce 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能相近, 与文献 [10] 报道的 Ce^{4+} 的电子结合能一致; $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 和 Ce_6MoO_{15} 中 Mo 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能相近^[11]. $Ce_{6-x}RE_xMoO_{15-\delta}$ 中的 Ce 和 Mo 分别以 +4 和 +6 价形式存在, 进一步证实掺杂元素 RE 进入到母体氧化物 Ce_6MoO_{15} 中 Ce 的位置. 另外, $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 中 O_{1s} 的电子结合能比 CeO_2 和 Ce_6MoO_{15} 中 O_{1s} 的高, 说明在 Ce_6MoO_{15} 中掺杂 +3 价稀土元素 RE, 使 $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 中氧离子周围的电子密度减小, 产生氧离子空位.

2.3 Raman 光谱分析

图 2 为掺杂物 $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 的室温 Raman 光谱, 以 Ce_6MoO_{15} 和 CeO_2 作为参照. 所有掺杂物均在 465 cm^{-1} 处出现一个形状稍不对称的峰, 此峰对应于立方萤石结构中的 F_{2g} 振动模式, 是由金属氧化物中氧离子在金属阳离子周围的振动产生的^[12]. 此外, 在 $525 \sim 565\text{ cm}^{-1}$ 处出现一个较宽的肩峰, 归属为氧化物 $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ 中的氧空位缺陷产生的 (即当两个 Ce^{4+} 离子被两个 RE^{3+} 离子取代, 在晶格中

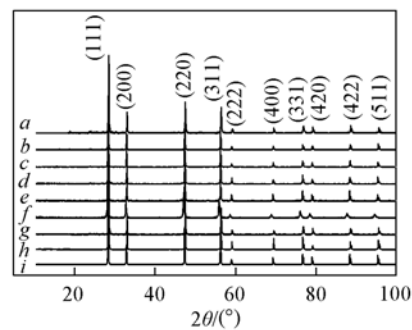


Fig. 1 The XRD diffraction patterns of $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ precursors calcined at 1400 °C

a. Er; b. Ho; c. Dy; d. Gd; e. Sm; f. La; g. Y; h. Ce; i. CeO_2 .

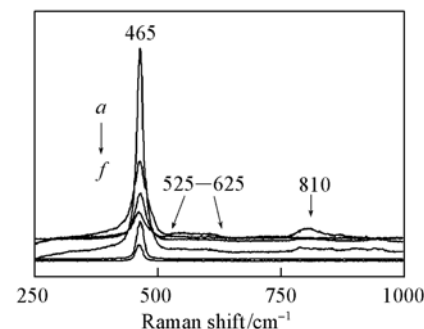


Fig. 2 Raman spectra of CeO_2 and $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$

a. Gd; b. Ho; c. Y; d. La; e. CeO_2 ; f. Ce.

产生一个电荷补偿性氧缺位). 810 cm^{-1} 处吸收峰归属为 $\nu(\text{Mo—O—Mo})$ 的特征振动频率^[13].

2.4 阻抗谱图分析

图3为不同温度下测量的 $\text{Ce}_{5.2}\text{Dy}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 阻抗谱图及等效电路图. 由图3(A)可见, 从高频到低频两个半圆分别对应于晶粒电阻(R_b)及晶粒电容(C_{PEb}), 晶界电阻(R_{gb})及晶界电容(C_{PEgb}), 线段对应于电解质/电极界面电荷迁移电阻(R_{ct})及阻抗(C_{PEct}), 高频端与实轴的交点为导线和接触电阻(R_0), $R_{\text{total}} = R_0 + R_b + R_{\text{gb}} + R_{\text{ct}}$. 随着温度的升高, 晶粒中离子扩散运动加强, 晶界过程变得越来越弱, 并且原来的射线段开始向下弯曲[见图3(B)], 温度升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时阻抗谱图仅出现两个半圆, 说明 R_{gb} 变得更小, 电极与样品的界面过程发生变化, 由不可逆电荷扩散向可逆的电荷迁移过程转变, 电解质的导电性主要由电解质/电极界面间电荷的有限传递过程控制. 图3中压扁的半圆说明在等效电路的并联电路上有一个阻抗与对应过程中的常相角元素(Constant phase angle element)有关^[14].

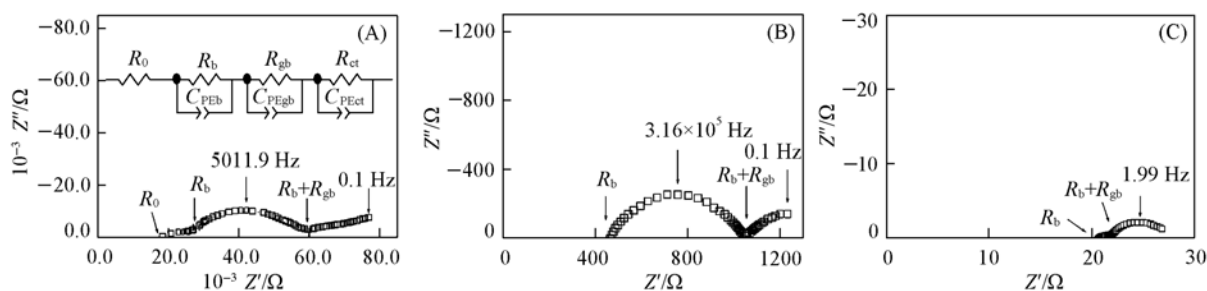


Fig. 3 AC impedance spectra of $\text{Ce}_{5.2}\text{Dy}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ at different temperatures

(A) $400\text{ }^\circ\text{C}$; (B) $500\text{ }^\circ\text{C}$; (C) $800\text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 样品的电性质

样品电导率的测试结果见图4, 按经典的 Arrhenius 理论, 电解质的电导率和温度的关系为 $\ln(\sigma T) = \ln A - E_a/(kT)$, 式中, σ 为离子电导率, A 为指数前因子, 是与结构有关与温度无关的物理量, E_a 为电荷载流子传输的激活能, T 为绝对温度, $k = 1.38 \times 10^{-23}\text{ eV/K}$.

所有样品的电导率均随温度的升高而线性增加, 这是由于在低温时热运动能较小, 空位之间相互缔合, 导致载流子的移动比较困难, 氧化物的电导率较小; 随温度的升高, 晶格热运动能量增加, 氧离子可以通过空位快速移动, 温度越高, 离子的热扩散性越强, 载流子可以大量通过空位而移动, 表现出氧化物的电导率逐渐变大. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{Ce}_{5.2}\text{Dy}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 的电导率为 $7.02 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$.

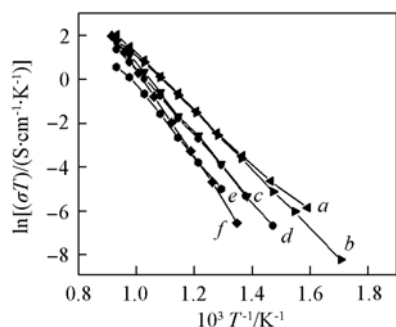


Fig. 4 Conductivity of $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ at different temperatures

a. Dy; b. Ho; c. Sm; d. Y; e. Er; f. Gd.

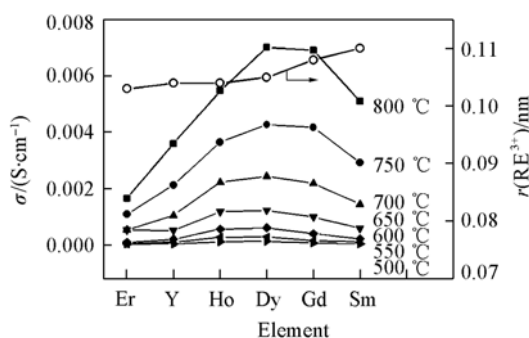


Fig. 5 Ionic conductivity of $\text{Ce}_{5.2}\text{RE}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ dependent of different radius of dopant cation at different temperatures

由图5可见, 随着稀土离子半径的增大, 氧化物的电导率逐渐增大, 激活能降低(表1); 掺杂元素 Dy 时电导率最大, 激活能最低, 然后随着掺杂稀土离子半径的减小, 电导率降低, 激活能升高. 这可以用离子大小效应进行解释, 在所研究的掺杂体系中, Dy^{3+} 的半径(0.0908 nm)与 Ce^{4+} 的半径(0.0920 nm)最为相近, 此时形成的掺杂氧化物晶格弹性应变最小, 掺杂离子与氧空位间缔合焓(ΔH_A)最小^[8]. 激活能(E_a)为缔合焓和离子迁移焓(ΔH_m)之和, 对于同一基质体系, ΔH_m 基本不变, 所以掺杂 Dy^{3+} 的氧化物 $\text{Ce}_{5.2}\text{Dy}_{0.8}\text{MoO}_{15-\delta}$ 具有最低的激活能 E_a (1.056 eV), 导电性最好.

参 考 文 献

- [1] Hee S. K. , Jong R. S. , Yun C. K. , *et al.* . J. Alloys and Compounds[J] , 2005 , **398** : 240—244
- [2] Kumar M. , Anbu M. K. , Arul I. R. , *et al.* . Materials Chemistry and Physics[J] , 2005 , **92** : 295—302
- [3] Vanherle J. , Horita T. , Kawada T. , *et al.* . Solid State Ionics[J] , 1996 , **86—88** (Part II) : 1255—1263
- [4] Marcilly C. , Courty P. , Delmon B. . J. Am. Ceram. Soc. [J] , 1970 , **53** (1) : 56—60
- [5] Yi Z. G. , Fang Q. F. , Wang X. P. , *et al.* . Solid State Ionics[J] , 2003 , **160** (1/2) : 117—124
- [6] Bo Q. B. , Feng J. , Che P. , *et al.* . J. Phys. : Condens. Matter[J] , 2003 , **15** : 5181—5190
- [7] 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
- [8] Mogens M. , Nigel M. S. , Geoff A. T. . Solid State Ionics[J] , 2000 , **129** : 63—94
- [9] Takaki Y. , Taniguchi T. , Hori K. , *et al.* . J. Ceram. Soc. Jpn. [J] , 1993 , **101** : 373—376
- [10] Galtayries A. , Sporken R. , Riga J. , *et al.* . J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena[J] , 1998 , **88—91** : 951—956
- [11] Caceres C. V. , Fierro J. L. G. , Lazaro J. , *et al.* . J. Catal. [J] , 1990 , **122** : 113—125
- [12] McBride J. R. , Hass K. C. , Poindexter B. D. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 1994 , **76** : 2435—2441
- [13] Haro E. P. , Jouanne M. , Morhange J. F. , *et al.* . Applied Surface Science, Volumes[J] , 1998 , **127—129** : 674—678
- [14] 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 : 305

Synthesis and Electrical Properties of New Solid State Electrolyte Materials $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$

ZHOU De-Feng^{1,2} , GUO Wei² , GE Zhi-Min² , HAO Xian-Feng¹ , CAI Ping¹ ,
CAO Xue-Qiang¹ , XING Xian-Yan³ , MENG Jian^{1*}

(1. Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

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

3. Department of Physical Chemistry, Beijing University of Science & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract A series of solid state electrolytes, $Ce_{5.2}RE_{0.8}MoO_{15-\delta}$ ($RE = Y, La, Sm, Gd, Dy, Ho, Er$), were synthesized by sol-gel method. Their structures and electrical conductivities were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and AC impedance spectroscopy, respectively. The results show that the concentrations of oxygen vacancy increased with increasing x and their conductivity were improved. And the cell parameters increase as the radius of RE^{3+} increases. Because the ionic radius of doped Dy^{3+} (0.0908 nm) is closed to that of Ce^{4+} (0.0920 nm), their oxide has minimal cell elastic straining between RE^{3+} and oxygen vacancy, and the system has the least association enthalpy, thus the oxide $Ce_{5.2}Dy_{0.8}MoO_{15-\delta}$ exhibits a higher conductivity (7.02×10^{-3} S/cm) and lower activation energy (1.056 eV) compared to the other doped compounds.

Keywords Solid state electrolyte; Conductivity; Sol-gel method; SOFCs

(Ed. : S, I)