

电流弛豫法测试氧化镧掺杂的氧化铈中氧离子迁移

李天君, 张梦霏, 刘广华, 潘 伟

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 合成了 $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{O}_{1.825}$ (LDC) 粉末, 在 1400 °C 下烧结 10 h 得到陶瓷试样, 用 XRD 和 SEM 表征了样品的物相和表面形貌。用直流电场测试了试样在不同温度下的电流弛豫现象, 并计算了不同温度下试样中迁移氧离子数目和材料直流电导率。结果表明, 在固态电解质材料中突然施加强电场, 可迁移离子基本都发生了位置偏移, 但极少部分可以产生长程迁移。随着温度的升高, 样品中发生迁移的氧离子数目增加, 但都远小于氧空位总量。迁移氧离子数目与温度之间满足阿累尼乌斯公式, 其迁移活化能为 0.83 eV。

关键词: 氧化镧掺杂氧化铈; 电流弛豫法; 氧离子迁移; 电导率

中图分类号: TQ174.75⁺8.11; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0505-05

固态氧化物燃料电池 (SOFCs) 因具有能量转换效率高, 对环境友好, 燃料选择范围广等优点而广受重视^[1-3]。其中固态电解质承担了传导离子, 隔绝电极等作用, 是构成 SOFCs 的一个重要组件。近年来为了降低 SOFCs 的使用温度, 提高电解质材料的电导率是一个研究重点^[4-7]。材料中可迁移离子的数目, 离子在晶格中的迁移能力等决定了材料的导电能力。研究施加电场后离子导电行为有助于了解、设计并寻找具有高电导率的潜在电解质材料。

然而电场下固体中的离子迁移是一个非常复杂的过程, 在之前的研究中, 较多是基于弱场下电解质不同区域的极化现象, 从而得到材料的电导率等信息^[8]。比如 Bazant 等人^[9]分析了电解质材料两端突然施加一个电场 (弱场) 后, 内部离子随时间的分布的变化。这类研究基本只需考虑电极附近离子浓度的分布情况。但在实际应用中, 电解质两端的电场足够牵引材料内部的离子进行迁移。对于具有晶体结构的固态电解质材料而言, 在突然施加一个较强的电场后, 其内部离子迁移既受到外界电场力的驱动, 又受到晶格缺陷 (比如空位)、晶格稳定性等影响, 则无法用现有模型来解释, 甚至在这方面的实验研究也鲜有报道。

本工作主要研究了电解质材料在强电场下内部离子的迁移情况。作者选取了广受关注^[10-13]的掺杂氧化镧的氧化铈材料作为研究对象 ($\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{O}_{1.825}$, 缩写为 LDC), 通过对电解质材料突然施加一个强电场, 同时记录样品中电流随时间的变化, 从而分析强场下

离子迁移的特点。

1 实 验

按化学计量比准确称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.9%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.9%)。加入去离子水搅拌溶解, 再加入适量的甘氨酸继续搅拌 2 h, 得到淡紫色前驱体溶液。甘氨酸的加入量以充分发生氧化还原反应为准。随后加热溶液, 溶液粘度不断增加, 逐渐变为褐色粘稠状凝胶, 最后发生自燃, 结束后得到淡黄色 LDC 粉末。

将获得的粉末用高能球磨机球磨 6 h 后旋转蒸发, 干燥过筛得到待用粉体。粉体采用干压法成型, 经 200 MPa 冷等静压后于 1400 °C 无压烧结 10 h 得到陶瓷样品。

利用 X 射线衍射仪 (D/max-2500V) 表征粉末和陶瓷样品的物相, 采用扫描电镜 (FE-SEM Carl Zeiss) 观察烧结后陶瓷样品的形貌, 采用 Keithely 4200 电流测试仪测试样品的电流-时间变化曲线。

将烧结得到的陶瓷样品切成 14 mm×4 mm×1.3 mm 的试条, 两端镀上 Ag 电极后涂覆高温玻璃粉, 经 800 °C 热处理 10 min 得到两端密封的样品, 如此可以隔绝在之后测试过程中同外界的物质交换 (形成阻断电极)。

把样品置于马弗炉中, 并将其两端导线与一电流测试仪 (Keithely 4200) 相连, 如图 1a 所示。在电场作用下, 材料中氧离子将朝着正极进行迁移, 而氧

收稿日期: 2019-02-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 李天君, 男, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: litianjun737@sina.com

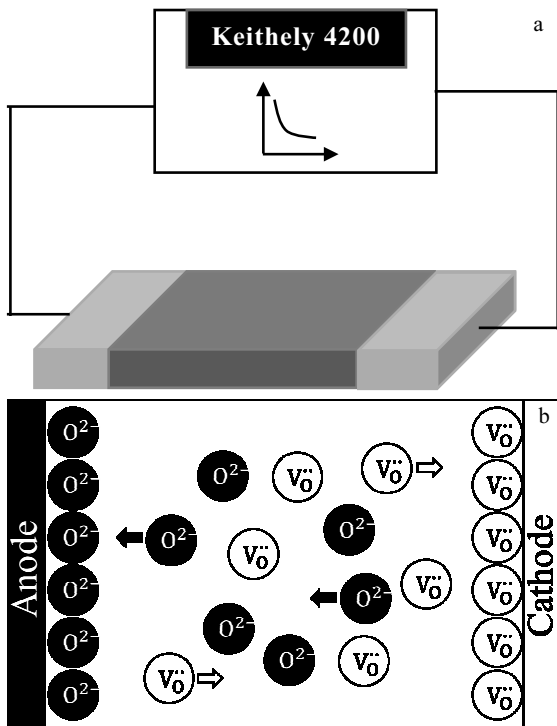


图 1 测试装置和电场下材料内部离子迁移示意图

Fig.1 Schematic figure for the experiment setup (a) and the migration of oxygen ions in specimen towards two electrodes (b)

空位则会富集在材料负极一侧，如图 1b 所示。随着离子的进一步富集，携带同种电荷的离子将形成内电场，弱化两侧电极的吸引作用，直至两者达到平衡。在这个过程中，由于离子的定向迁移会形成电流，并且电流值会随着迁移离子数目的减少逐渐减弱，直至达到稳定状态。

通过记录这一过程中的电流-时间变化曲线，则可以得出试样中发生迁移的氧离子/氧空位数目，从而获取 LDC 材料中离子迁移的信息。

2 结果与讨论

2.1 物相及显微形貌

图 2 给出了 LDC 块体材料的 XRD 图谱。图谱中各个衍射峰对应晶面已标出。通过与标准 PDF 卡片 (PDF#43-1002) 对比发现，得到的物相结构为立方萤石结构 ($Fm\bar{3}m$)，并且没有任何杂相生成。同标准卡片中的峰位相比，合成的陶瓷材料的峰位向低角度偏移，这是由于离子半径较大的 La^{3+} 取代了晶格中 Ce^{4+} 的位置，使得晶胞参数膨胀，从而引起峰位偏移。

图 3 为烧结后 LDC 的表面形貌。可以观察到，样品表面基本无气孔。由阿基米德排水法测得样品的致

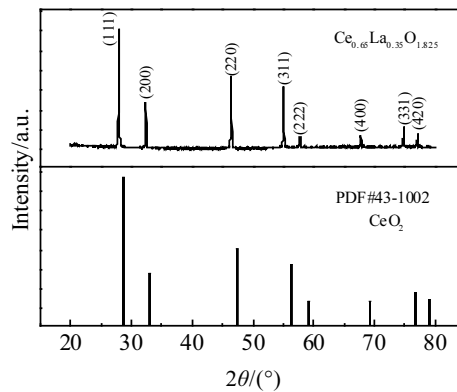


图 2 LDC 在 1400 °C 烧结 10 h 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of sintered LDC sample

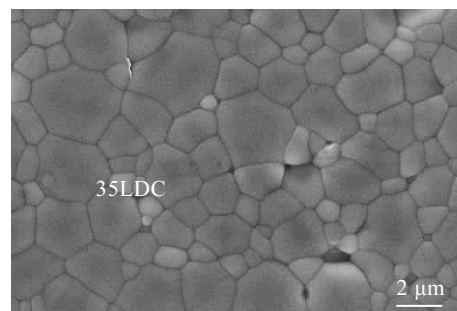


图 3 LDC 块体的扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of LDC sample

密度约为 95%，同形貌照片较为符合。可以发现，样品的晶粒尺寸不太均匀，在大晶粒之间夹杂一定量的小晶粒。小晶粒为 200 nm 左右，而大晶粒尺寸在 2 μm 上下。

2.2 电流弛豫测试

将合成的陶瓷试条按照要求制成带有阻断电极的样品，将其加热至设定温度后保温 30 min 以稳定温度。然后突然对样品施加一个直流电压，同时记录样品中通过的电流大小随时间的变化曲线。图 4 是样品在 500 °C 下施加 30 V 电压测得的电流-时间变化曲线。刚施加电压时，显示的电流数值较大，并随着时间延长迅速降低，约十几分钟后趋于平衡但并不为零。这是由于在电场作用下，试样内的氧离子向着正极进行迁移，此时受到的驱动力较大，发生迁移的氧离子数目较多，因而显现较大电流；随着迁移的进行，内电场逐渐平衡了外加电场，发生迁移的离子数目急剧下降，直至达到稳态。而达到稳态后之所以还存在电流值，则可能是由氧化铈基电解质材料的电子电导引起，这在之

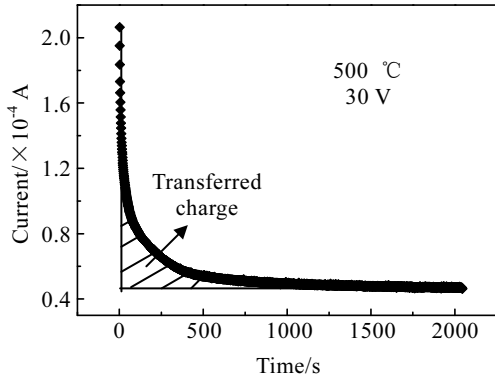


图 4 500 °C 时 30 V 电压下样品的电流-时间关系曲线

Fig.4 Change of current with time of the specimen at 500 °C with 30 V applied voltage

前的研究中也有所报道^[14,15]。在稳态下，负极附近积累了大量的氧离子空位，并且随着与负极距离的增加而减少。

为验证这一点，测试了平衡状态时样品不同位置的拉曼光谱。第 1 个测试点靠近负极位置，后 2 个点则是逐渐远离，如图 5 中插图所示。3 个位置的拉曼图谱如图 5 所示。在图中可以观察到 2 个拉曼峰。第 1 个峰位位于 450 cm⁻¹ 附近，第 2 个是在 570 cm⁻¹ 附近的鼓包。单纯的 CeO₂ 只有 1 种拉曼活性振动模式，即 Ce-O 键的拉伸振动 (F_{2g} 模式)^[16,17]。当低价原子掺杂进入 CeO₂ 晶格后，将破坏晶格的对称性，引入新的振动模式。根据文献报道，引入的氧离子空位会产生 1 个新的峰位，大概位于 570 cm⁻¹ 附近。在归一化的图谱中可以发现，随着与负极距离的增加，氧空位对应峰的峰强逐渐减弱，表明在远离负极时，由于电场作用所富集的氧离子空位浓度也逐渐减小。

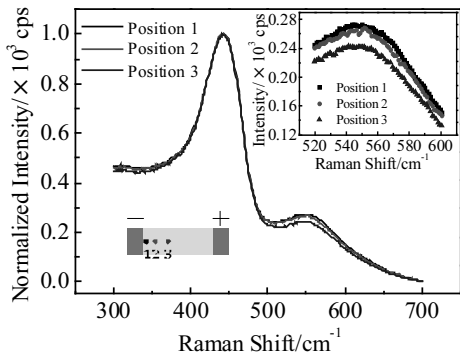


图 5 平衡状态下样品不同位置的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of different measured positions in the specimen at steady state

图 6 是在不同温度/电压下测得的电流-时间曲线。由于测试仪器对于测试电流范围的限制，低温下材料电阻较大，只能采用高电压测试，而高温下则必须选取较低电压。可以发现，各条曲线都有着相似的变化规律，并且随着测试温度的提高，无论是最大电流还是平衡电流值均呈现增大趋势。这是由于随着温度升高，晶格内的离子更容易迁移，因而在施加电压瞬间能够迁移的离子数目增多，表现为最大电流值的升高。而对于氧化铈这类宽禁带陶瓷材料，提高温度同样有利于电阻的减小，从而导致平衡电流的增大。

在刚施加直流电场瞬间，材料内部所有可迁移氧离子会在电场作用下发生位置偏移，从而产生电流。尽管此时每个离子迁移的距离很微小，但同时发生迁移的离子数目则是最多的。因此可以根据此刻测得的电流值计算出材料的直流电导率。

$$I = \frac{\sigma SV}{L} \tag{1}$$

式中，*I* 是施加电场时的瞬时电流值，*V* 是样品两端所加电压， σ 是材料电导率，*S* 和 *L* 是样品的横截面积和长度。

图 7 中比较了利用电流弛豫法测得的直流电导率和用交流阻抗谱测得的交流电导率之间的差异。两者在数值上非常接近，说明在施加电场的一瞬间，能够发生迁移的离子基本在此时发生了位置的偏移。用线性拟合可以得到材料的活化能，两者均约为 1.0 eV，与之前测试结果基本一致^[18]。交流电导率在数值上略高于直流电导率，这归结于不同频率下发生电极化的粒子更多，从而使得电导率略高。

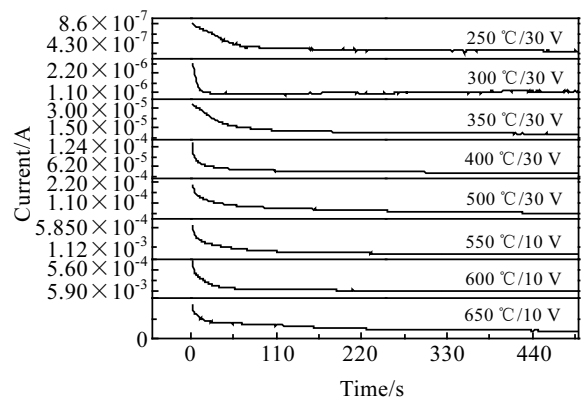


图 6 不同温度下样品的电流-时间曲线(其中 250~500 °C 时所加电压为 30 V, 550~650 °C 时所加电压为 10 V)

Fig.6 Time dependence of current of specimens tested at different temperatures (the applied voltage is 30 V at 250~500 °C while 10 V at 550~650 °C)

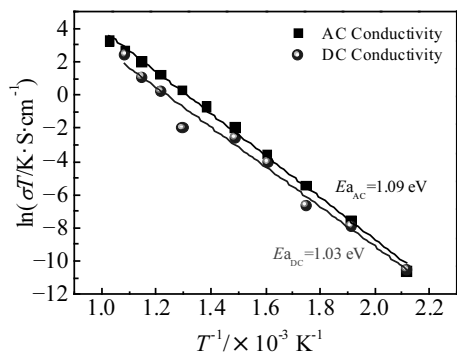


图 7 不同温度下样品的直流电导率和交流电导率

Fig.7 DC and AC conductivity of the specimen at different measured temperatures

对电流-时间曲线进行积分即得测试期间通过的电荷数，扣除因电子导电通过的电荷部分，剩下的则为试样中氧离子迁移导致的电荷转移（即图 4 中阴影所围部分的面积）。图 8 给出了不同温度下测试过程中所转移的电荷量。发现随着测试温度的升高，迁移的电荷量逐渐增大，即发生迁移的氧离子数目逐渐增多。从图中可以发现，发生迁移的电量同温度之间符合阿累尼乌斯关系，即

$$Q = Q_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中， Q_0 为指前因子， k_B 是玻尔兹曼常数， T 为测试温度， E_a 是迁移活化能。

由于每个氧离子携带 $2e$ 电荷量，由此可以得出不同温度下迁移的氧离子数目。通常认为，在掺杂氧化铈中氧离子是通过其近邻方向的氧空位进行迁移，从而实现离子导电^[19]。因此可以认为，在一定时间内，

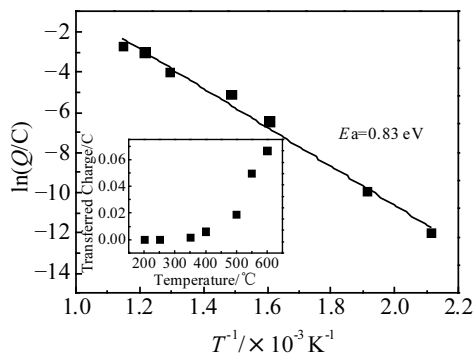


图 8 不同温度下由氧离子迁移引起的转移电荷量

Fig.8 Transferred charge caused by migration of oxygen ions at different temperatures

发生迁移的氧离子量同迁移的氧空位量一致。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时，发生迁移的氧空位数目约为 10^{-7} mol ，而在试样中氧空位的总数目约为 10^{-4} mol ，由此得出发生迁移的比例大约只占 0.1% 。材料中的氧离子在施加电场后发生迁移，氧离子和氧空位分别富集在正极和负极两侧。然而在固体材料中除了由于离子富集产生的浓度梯度会弱化外电场的牵引作用之外，还受到材料晶格稳定性的限制。因而在这个过程中发生迁移的氧空位浓度远低于材料中的空位浓度。

虽然在刚施加电场的瞬间，材料中可迁移离子基本发生位置的偏移，但这种偏移可以认为是在晶格附近的振动。在持续强场作用下，一部分氧离子通过氧空位富集在正极一侧，这种迁移则反映了转移电荷的产生。由此可见，即便是在强场下，能够发生远程（多个晶胞距离）迁移的氧离子数目是极少的，这同非晶或者胶体化学中所得出的结论差异较大。

从图 8 中得出的活化能代表氧离子脱离晶格发生迁移所需能量，数值上约为 0.83 eV ，略小于从电导率测试得到的数值。这可能是由于在进行电流弛豫测试时，在一定温度下发生迁移的离子数目还同施加电场大小有一定关系。更强的电场所造成的驱动力更大，使更多的离子能够克服晶格的束缚发生迁移。这也说明了强场下固体材料中的离子分布除了受到电场力和化学势梯度的作用外，很大程度取决于材料抵抗晶格畸变的能力。

3 结 论

1) 采用自蔓延燃烧法可以合成 $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{O}_{1.825}$ (LDC) 粉末，用常压 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 得到的样品致密且无杂相。

2) 电解质两端施加直流电场后，刚开始电流较大，随着时间增长迅速衰减，之后保持基本不变。达到平衡时不同位置处氧空位浓度不一致。

3) 利用电流弛豫法测得的直流电导率与交流阻抗谱测得的交流电导率基本一致，活化能约为 1.0 eV 。在直流电场下，发生长程迁移的氧空位只占总数的极小部分 (0.1%)，迁移活化能为 0.83 eV 。随着温度升高，迁移比例随之增大。

参考文献 References

[1] Singh P, Minh N Q. *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2004, 1(1): 5
 [2] Laguna-Bercero M A. *J Power Sources*[J], 2012, 203: 4
 [3] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177

- [4] Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J *et al. Adv Mater*[J], 2017, 29(48): 1 700 132
- [5] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334 (6058): 935
- [6] Brett D J, Atkinson A, Brandon N P *et al Chem Soc Rev*[J], 2008, 37(8): 1568
- [7] Liu Yanyi(刘燕祎), Pan Wei(潘 伟), Li Bin(李 彬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(S2): 609
- [8] Jeppe C D, Philipp M, Bernhard R *et al. Rep Prog Phys*[J], 2009, 72(4): 46 501
- [9] Bazant M Z, Thornton K, Ajdari A. *Physical Review E*[J], 2004, 70(2): 21 506
- [10] Boivin J, Mairesse G. *Chem Mater*[J], 1998, 10(10): 2870
- [11] Bhabu K A, Theerthagiri J, Madhavan J *et al. J Mater Sci-Mater El*[J], 2016, 27(2): 1566
- [12] Fan L, Wang C, Chen M *et al. J Power Sources*[J], 2013, 234 154
- [13] Singh B, Ghosh S, Aich S *et al. J Power Sources*[J], 2017, 339: 103
- [14] Sumi H, Suda E, Mori M. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(7): 4449
- [15] Mishima Y, Mitsuyasu H, Ohtaki M *et al. J Electrochem Soc* [J], 1998, 145(3): 1004
- [16] McBride J R, Hass K C, Poindexter B D *et al. J Appl Phys*[J], 1994, 76(4): 2435
- [17] Keramidas V G, White W B. *J Chem Phys*[J], 1973, 59(3): 1561
- [18] Li Tianjun(李天君), Zhang Mengfei(张梦霏), Yuan Yajie(苑亚杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(S1): 344
- [19] Genreith-Schriever A R, Hebbeker P, Hinterberg J *et al. J Phys Chem C*[J], 2015, 119(51): 28 269

Investigation of Migration of Oxygen Ions in Lanthana Doped Ceria Using Current Relaxation Method

Li Tianjun, Zhang Mengfei, Liu Guanghua, Pan Wei

(State Key Laboratory of Advance Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Glycine-nitrate process (GNP) was used to synthesize $\text{Ce}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{O}_{1.825}$ (LDC) powders. The samples were obtained by sintering at 1400 °C for 10 h. The phase composition and morphology were characterized by XRD and SEM. We measured the current change with time of specimen at different temperatures and thus calculated the transferred number of ions and the DC conductivity. Result shows that almost all the mobile ions will shift around their positions, but only tiny portion can migrate for a few lattice length. The number of transferred ions increases with increasing temperature, but it is smaller than the total number of oxygen vacancies. The transferred ion number and temperature follows the Arrhenius relationship with the activation energy of 0.83 eV.

Key words: lanthana doped ceria; current relaxation; migration of oxygen ions; conductivity

Corresponding author: Pan Wei, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772858, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn