

Gd₂O₃ 掺杂量对 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 电解质导电性能的影响

Influence of Gd₂O₃ doping contents on conductivity of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} electrolyte

刘媛媛^{1,2,3}, 李舒婷^{1,2}, 彭 军^{1,2}, 安胜利^{1,2}

(1 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

2 内蒙古先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010;

3 内蒙古科技大学 化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

LIU Yuan-yuan^{1,2,3}, LI Shu-ting^{1,2}, PENG Jun^{1,2}, AN Sheng-li^{1,2}

(1 School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of

Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2 Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials

and Devices, Baotou 014010, Inner Mongolia, China; 3 College of

Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University

of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

摘要: 在 500~700 ℃ 时, Gd₂O₃ 掺杂 CeO₂ 具有较高的离子电导率, 从而被广泛应用于中温固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 中。但在 SOFC 运行时, 在电池的阳极侧 Ce⁴⁺ 会被还原成 Ce³⁺, 产生电子泄露现象, 从而造成 SOFC 电池性能的衰减。采用溶胶-凝胶法成功制备 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$, 摩尔分数) 固体电解质, 研究不同 Gd³⁺ 掺杂量对 GDC 电解质总电导率和电子电导率的影响, 同时对总电导率、电子电导率与温度、氧分压之间的关系进行分析。结果表明: 测试温度为 750 ℃、Gd³⁺ 掺杂量为 0.20 时, GDC 电解质的总电导率最大, 达到 $8.59 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 电子电导率随着 Gd³⁺ 掺杂量的增大而降低, 当 Gd³⁺ 掺杂量为 0.10、测试温度为 750 ℃ 时, GDC 电解质的电子电导率最大, 为 $6.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Gd₂O₃ 掺杂量为 0.20 的 GDC 电解质具有最高的总电导率和较小的电子电导率, 从而突显出最高的离子电导率。

关键词: 固体氧化物燃料电池; Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 电解质; 电导率; Hebb-Wagner 极化法

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000322

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0118-07

Abstract: Gd₂O₃ doped CeO₂ (GDC) was widely used in solid oxide fuel cell (SOFC) because of its high ionic conductivity at 500-700 ℃. However, during the SOFC operation, Ce⁴⁺ was reduced to Ce³⁺ at the anode side of the battery, resulting in electronic leakage, which led to the degradation of SOFC battery performance. The Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$, mole fraction) solid electrolyte was prepared by sol-gel method. The effects of different Gd³⁺ doping amount on the total conductivity and electronic conductivity of GDC electrolyte were studied, and the relationships between the total conductivity, electronic conductivity, and temperature, oxygen partial pressure were analyzed. The results show that, when the Gd₂O₃ doping content is 0.20, the total conductivity of GDC reaches the highest $8.59 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 750 ℃. The electronic conductivity decreases with the increase of Gd³⁺ doping amount, and reaches the highest $6.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 750 ℃ when Gd³⁺ doping amount is 0.10. The GDC with doping amount of 0.20 highlights the highest ionic conductivity because of its highest total conductivity and smaller electronic conductivity.

Key words: solid oxide fuel cell; Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} electrolyte; electrical conductivity; Hebb-Wagner polarization method

SOFC 作为一种新型洁净的能量转换装置,以其能量转换效率高、环境友好、燃料适应性强(可直接利用生物质气)等突出优点,而受到广泛关注^[1-3]。固体电解质作为 SOFC 的核心组分,是其能够以不受卡诺循环限制的非热机方式直接高效发电的根源^[4-5]。在 SOFC 中,电解质层主要起隔断阴阳极之间的气体扩散和电子传导,以及将生成于阴极侧的氧离子在氧分压的驱动下传输到阳极的作用。目前研究和使用的比较多的电解质材料包括掺杂氧化锆、掺杂氧化铈、铈和锰掺杂的镓酸镧以及一些新型材料^[6-7]。其中,掺杂 CeO₂ 被认为是最有前景的中低温 SOFC 电解质材料^[8-10],当掺杂离子半径与主离子半径(Ce⁴⁺)最为接近时,获得最高的氧离子电导率^[11-14]。对于 Ce⁴⁺ 而言,Gd³⁺ 及 Sm³⁺ 与其具有较为相近的离子半径,在各种 Gd 及 Sm 掺杂浓度下,在 500~700 °C 具有较高的离子电导率^[15-16]。在低于 700 °C 时,掺杂 CeO₂ 的电导率约高于 YSZ 电解质材料 1~2 个数量级,一定程度上和 Ce⁴⁺ 半径(0.087 nm)大于 Zr⁴⁺ 半径(0.082 nm)有关,大的离子半径会导致氧离子在较为开放的空间结构中更容易迁移^[17]。然而,CeO₂ 基电解质材料也存在稳定性问题,在低氧分压下(当氧分压小于 10⁻¹⁴ Pa)Ce⁴⁺ 会被还原成 Ce³⁺,产生电子泄露现象,且影响 SOFC 电解质体积,这种现象主要产生 3 种结果:(1)还原过程造成点阵体积膨胀,影响电解质力学性能;(2)电子电导的引入导致阴阳极之间的电子泄露,降低 SOFC 电化学性能;(3)混合离子电子导体特性降低 CeO₂ 基材料中的离子迁移数及 SOFC 电池的开路电压(OCV),最终减小 CeO₂ 基材料应用于 SOFC 电解质的效率^[18-20]。

本工作以不同含量 Gd₂O₃ 的 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 为研究对象,应用交流阻抗谱法(AC impedance)和 Hebb-Wagner 极化法,分析在空气气氛下,不同 Gd₂O₃ 掺杂量对 GDC 固体电解质总电导率及电子电导率的影响,研究总电导率、电子电导率与 Gd₂O₃ 掺杂量、温度、氧分压之间的变化规律,为固体电解质组装的 SOFC 提供实验基础。

1 实验

1.1 GDC 粉体的合成

采用溶胶-凝胶法合成了不同掺杂比例的 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$, 摩尔分数)固体电解质粉体^[21]。按照化学计量比称取适量的 Gd₂O₃ 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O,其中 Gd₂O₃ 溶于适量的稀硝酸中,Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于去离子水中。将两

种溶液完全溶解后混合,并向其中加入柠檬酸、EDTA 氨水溶液和硝酸铵,金属氧化物(阳离子): EDTA: 柠檬酸: 硝酸铵的摩尔比为 1:1:1.2:1.5。待溶液充分混合后置于水浴锅中,用氨水调节溶液 pH 值至中性,80 °C 水浴加热至形成白色凝胶,将凝胶置于电阻炉上加热,生成浅黄色前驱体。将该前驱体置于马弗炉中 800 °C 焙烧,得到实验所需粉体。将所得粉体置于 φ16 mm 模具中,利用台式电动压片机压制成片。在 1450 °C 下烧结 5 h,得到致密性良好的 GDC 电解质片。

1.2 样品物相和微观组织表征

采用 PW1700 型 X 射线衍射仪对 GDC 粉体进行物相分析,衍射靶为 Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速率 2 (°)/min,衍射角 10°~90°;采用 JSM6510 型 SEM 电镜表征 GDC 电解质片的表面和断面微观组织。

1.3 GDC 电解质电导率测定

采用 IVIUMSTAT 电化学工作站测试 5 种不同掺杂量 GDC 的交流阻抗谱图和极化曲线,实验在空气中进行,测试频率 0.1~10⁶ Hz,测量温度 450~750 °C,温度间隔 50 °C。根据得到的交流阻抗谱,由式(1)计算 GDC 电解质的总电导率值。

$$\sigma = \frac{4d}{R \cdot \pi \cdot D^2} \quad (1)$$

式中: σ 为电解质总电导率, S·cm⁻¹; R 为对应温度下的阻抗, Ω; D 为电解质片的直径, cm; d 为电解质片的厚度, cm。

1.4 离子阻塞电极的制备及电子电导率测定

在 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 电解质片表面涂铂浆,焙烧形成铂电极,用高温密封材料将粘有银丝的一侧密封于 φ16 mm×3 mm 的刚玉坩埚中,组装成阻塞电极测量电池:(-) O₂(阻塞电极), Pt | Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}(GDC) | Pt, O₂(air) (+)。待测量电池的两个电极分别通过银丝连接到电化学测试仪器上,采用 Hebb-Wagner 极化法测量 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 电解质的电子电导率。

2 结果与讨论

2.1 GDC 粉体物相分析

图 1 为不同掺杂量 GDC 的 XRD 谱图及特征峰衍射角。采用溶胶-凝胶法制备的 5 种不同 Gd³⁺ 掺杂量的 GDC 粉体在 800 °C 烧结 2 h,去除未完全反应的有机物之后测得的 XRD 谱图如图 1(a)所示,可以看出,5 种不同 Gd³⁺ 掺杂量的 GDC 衍射峰相对强度与角度均与立方萤石结构的 CeO₂ 的标准卡 JCPDS 89-

8436 相一致,XRD 谱图中没有新的衍射峰出现,说明已经形成了具有单一立方萤石结构的 GDC。图 1(b) 为 GDC 粉体(111)晶面衍射峰位置随 Gd^{3+} 掺杂量的变化,可以看到,随着 Gd_2O_3 含量的增加,GDC 的衍

射峰向低角度偏移,说明晶格常数增大,这是因为 Gd^{3+} 的半径比 Ce^{4+} 的半径大, Gd^{3+} 进入晶格中取代部分 Ce^{4+} ,导致晶格膨胀,这之前报道的研究结果一致^[22]。

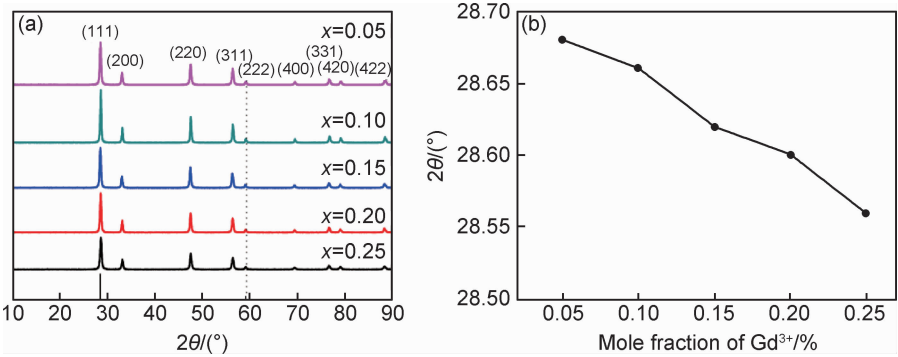


图 1 不同掺杂量 GDC 的 XRD 谱图(a)及特征峰衍射角变化(b)
Fig. 1 XRD patterns of different doping amounts GDC(a) and the variation of characteristic peak diffraction angle(b)

2.2 GDC 固体电解质的显微组织分析

通过形貌的表征可以判断电解质片晶体的生长情况,便于考察不同成分 GDC 晶体的生长差异。5 种不同 Gd^{3+} 掺杂量 ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) GDC 电解质烧结体的表面和断面形貌如图 2 所示。可知,GDC 固体电解质的表面晶粒生长较好,分布均匀,且致密性较佳;断面晶粒度相对比较均匀、致密,虽有微孔,但均为闭口。

2.3 GDC 总电导率

空气气氛下,450~750 $^\circ C$ 时 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ 固体电解质的交流阻抗谱图如图 3 所示。

对氧离子固体电解质,理想的阻抗图谱均由晶粒、晶界、极化 3 个半圆构成,这是因为晶粒过程、晶界过程和电极反应过程具有的时间常数不同,因此在不同的频率范围内阻抗谱中出现不同的圆弧^[15-16]。从图 3 中可以看出,在高温时,仅有一个完整的圆弧,对应于晶界电阻,高频端与实轴的交点即为晶粒电阻,在低于 700 $^\circ C$ 时,交流阻抗谱上出现 2 个明显的半圆弧,是因为低温下极化反应速率较慢,极化电阻较大,而高温下,该反应的过程迅速,极化电阻很小,因而在交流阻抗谱上无对应的圆弧出现^[23]。根据 GDC 的交流阻抗谱可知,掺杂量为 0.20 的总电导率最大,用 Z-view 进行数据拟合,其等效电路为 $R_1(R_2C_1)(R_3Q_1)$ (图 4),其中 R_1, R_2, R_3 分别代表晶粒电阻、晶界电阻和极化电阻, Q 代表一个常相位角元件(CPE),分析得到待测样品的总电阻值,根据式(1)计算得到总电导率。

图 5 为不同 Gd_2O_3 含量 GDC 电解质的总电导率和温度关系曲线。对比 5 种不同 Gd_2O_3 含量的 GDC 总电导率可以发现,掺杂量为 0.20 时,总电导率最大,

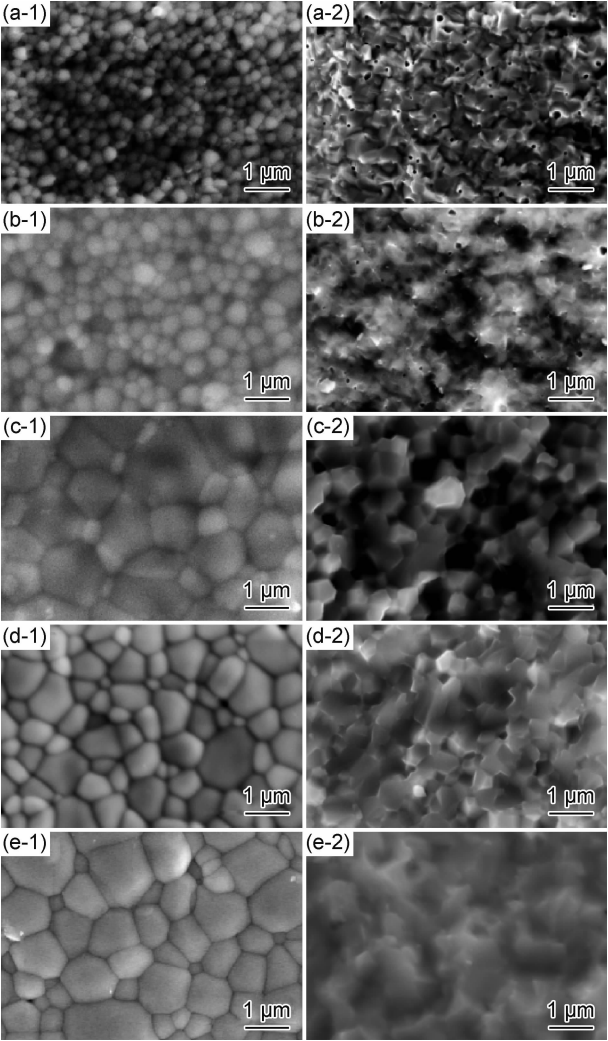


图 2 不同 Gd^{3+} 掺杂量 GDC 固体电解质的表面(1)和断面(2)SEM 图
(a) $x=0.05$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.25$
Fig. 2 SEM images of surface(1) and cross section(2) for different Gd^{3+} doping GDC electrolytes
(a) $x=0.05$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.20$; (e) $x=0.25$

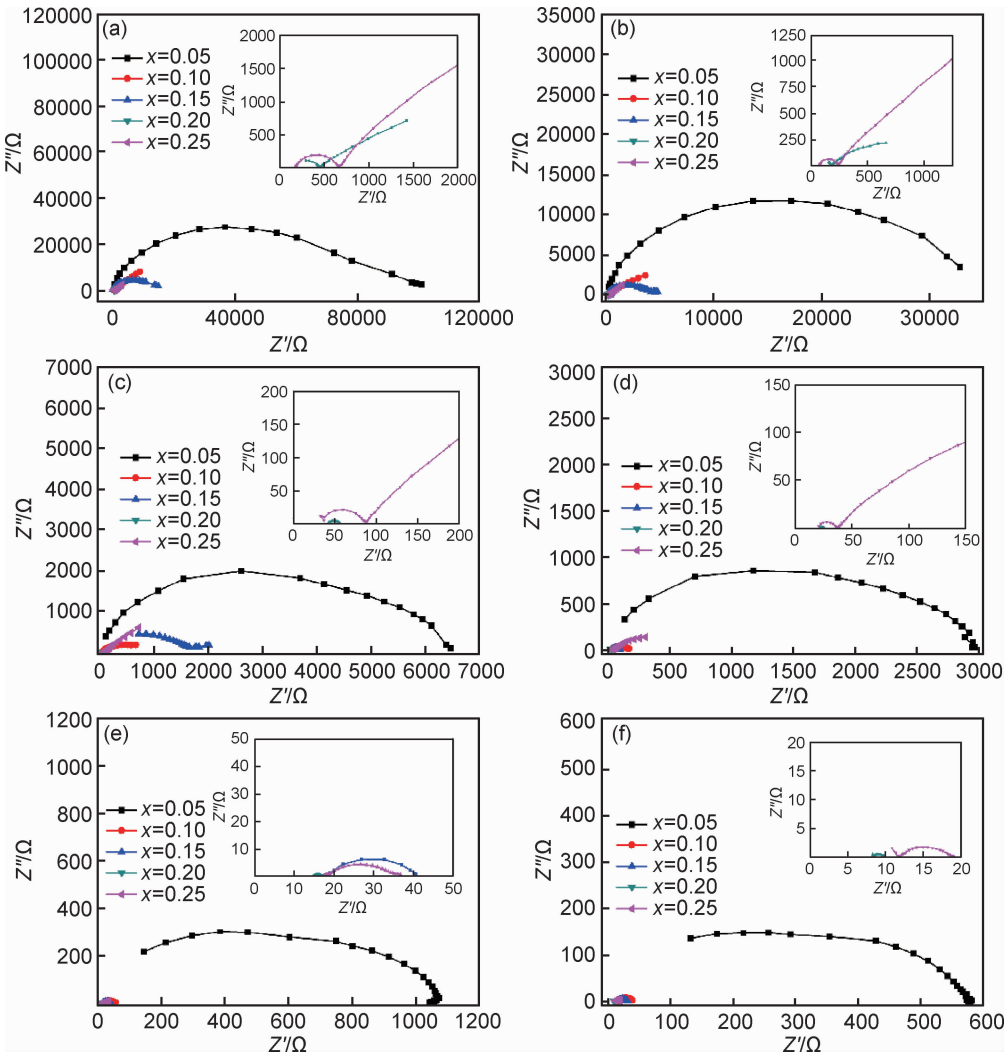


图 3 空气气氛下不同测试温度时 GDC 电解质的交流阻抗谱
(a)500 °C;(b)550 °C;(c)600 °C;(d)650 °C;(e)700 °C;(f)750 °C
Fig. 3 Impedance spectra of GDC electrolytes at different text temperatures in air
(a)500 °C;(b)550 °C;(c)600 °C;(d)650 °C;(e)700 °C;(f)750 °C

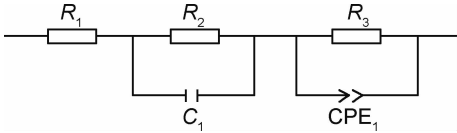


图 4 固体电解质的等效电路图
Fig. 4 Equivalent circuit of solid electrolytes

为 $8.59 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (750 °C)。这是因为,随着 Gd₂O₃ 掺杂量增加,GDC 中氧空位浓度越来越高,氧离子迁移能力不断增强,同时氧空位间的库仑作用也不断增大。当 Gd 的掺杂量为 0.20 时,氧离子总电导率最大,是由于当 Gd 掺杂量继续增加时,晶格内氧空位浓度过高,各种缺陷间的相互作用成为主导因素,氧空位移动受到束缚,所以更大的掺杂量反而使离子导电能力下降^[18]。

纯的 CeO₂ 离子总电导率很低($\sigma_{600 \text{ °C}}$ 约为 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),掺杂 Gd³⁺ 之后电解质 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 的离子总

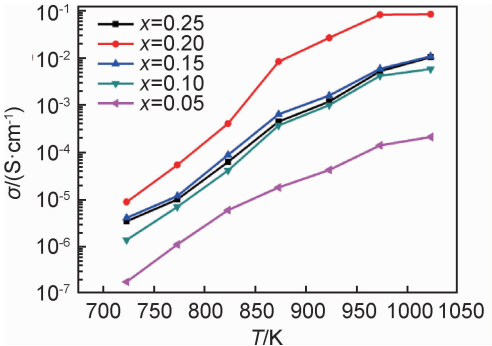


图 5 不同掺杂量 GDC 电解质的总电导率与温度的关系
Fig. 5 Relationship between total conductivity of different doping GDC electrolytes and temperature

电导率有非常明显的提升,因为三价离子 Gd³⁺ 的掺杂增加了氧空位^[20]: $\text{CeO}_{2-\delta} \xrightarrow{x\text{GdO}_{1.5}} x\text{Gd}'_{\text{Ce}} + \text{O}_\text{O}^\times +$

$\frac{x}{2}V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, 其中 Gd'_{Ce} 是晶格中的一个 Gd^{3+} 取代了一个 Ce^{4+} 。可以看出,氧空位浓度是由掺杂量决定的。在 GDC 晶格内,氧空位被视为离子运动的载体,而 Gd_2O_3 的掺杂导致了氧空位浓度的增加,从而改变了总电导率。从图 5 可以看出, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ 电解质的总电导率随 Gd^{3+} 掺杂量的增加而增加,并在掺杂量为 0.20 时达到最大。这是因为,随着 Gd_2O_3 掺杂量的增加,GDC 中氧空位浓度越来越高,氧离子迁移能力不断增强,同时氧空位间的库仑作用也不断增大,当 Gd 的掺杂量大于 0.20 时,氧离子总电导率降低,这是由于当 Gd^{3+} 掺杂量继续增加时,晶格内氧空位浓度过高,由于掺杂阳离子 Gd^{3+} 与较高浓度的氧空位 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 之间相互作用,氧空位移动受到束缚,导致总电导率下降,所以更大的掺杂量反而使离子导电能力下降^[24]。总电导率与掺杂量的关系曲线中显示出的最大值就是缺陷相互作用或者“缔合”开始的点^[17]。对于 GDC 而言,此点在掺杂量为 0.20 时达到。

图 6 为 450~750 °C 下不同掺杂量 GDC 总电导率与温度的 Arrhenius 线性关系。可以看出,GDC 电解质的总电导率 σ 与温度 T 的关系符合 Arrhenius 方程。

$$\ln(\sigma T) = \ln A - \frac{E_a}{kT} \tag{2}$$

式中: k 为玻尔兹曼常数, $k=8.617 \times 10^{-5}$ eV/K; A 为指前因子,是与结构有关而与温度无关的物理量; E_a 为活化能,eV。

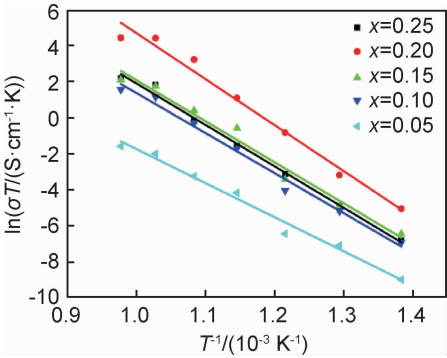


图 6 不同掺杂量 GDC 总电导率与温度的 Arrhenius 线性关系
Fig. 6 Arrhenius linear relationship between total conductivity of different doping GDC and temperature

根据式(2),由图 6 中直线斜率可求得活化能 E_a 的值。从图 6 可知,GDC 固体电解质的总电导率与温度呈现出良好的线性关系,并且随着温度的升高而增大。表 1 列出了 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ 总电导率的活化能,可以看到, $x=0.05$ 的活化能最低,而 $x=0.20$ 的活化能最高,说明 Gd^{3+} 的掺杂量会直接影响氧空位的产生数量,所以迁移速率会随着氧空位的增多(即掺杂量的增

加)而增大,但随着掺杂量增大,过多的氧空位会缔合,且 GDC 的晶格常数增大,导致晶体弹性应变加强,使得氧空位缔合能力增加,减少了自由氧空位的数量,从而增大了 GDC 的活化能^[12]。

表 1 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ 的总电导率活化能
Table 1 Total conductivity activation energy of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$

x	E_a/eV
0.05	0.8263
0.10	0.9112
0.15	0.9591
0.20	0.9945
0.25	0.9242

从表 1 的活化能数据可以看出,5 个组分 GDC 电解质的活化能均小于 1 eV,都属于快离子导体, $x=0.20$ 组分的 GDC 活化能相对较大,说明在该成分下氧离子通道最多,导电所需经过能垒增大。活化能越高,温度升高时反应速率增加得越快,反应速率对温度越敏感^[14]。

2.4 GDC 电子电导率

2.4.1 极化电压的选择

选取掺杂量为 0.20 的 GDC 阻塞电极电池为样品,对其施加外电压。极化电压的范围为 0.2~0.7 V,以 0.1 V 为间隔,在 450~750 °C 范围内测试电池在每个电压点的输出电流,得到不同温度下 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ 的 Hebb-Wagner 极化曲线,如图 7 所示。

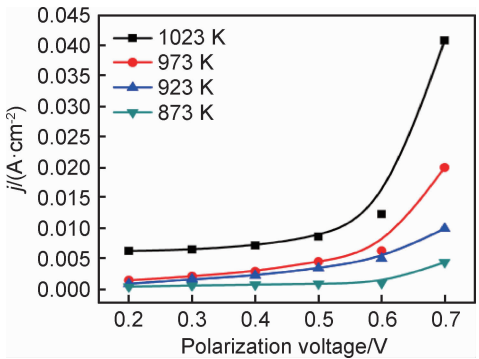


图 7 不同温度下 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ 的 Hebb-Wagner 极化曲线
Fig. 7 Hebb-Wagner polarization curves of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ at different temperatures

从图 7 可以看出,当电压在 0.2~0.6 V 时,电流随电压增长缓慢,说明离子阻塞电极中密封的氧气都可以被抽出。而当极化电压大于 0.6 V 时,电流增大迅速,此时样品不稳定。所以,极化电压为 0.6 V 是外加电压的最佳选择。

2.4.2 电子电导率分析

Hebb-Wagner 极化法的原理采用不对称电池设计,一端是离子阻塞电极,另一端为可逆电极。当对其施加合适的外加电压时,氧离子将在外电压的作用下迁移至外侧,阻塞电极侧氧气变为氧原子。若要 2p 轨道电子全充满,需不断从外电路获得电子生成 O²⁻,进入电解质中的氧空位。其缺陷反应方程式为 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_\text{O}^{2-}$ 。随着反应的进行,密封侧氧分压将不断降低。由于阻塞电极阻断了氧离子的供应,导致氧离子浓度迅速降低,电池达到动态平衡,最终电流达到稳态。

当由电位梯度产生的离子流和由浓度梯度产生的化学扩散离子流相等时,离子流降为 0,此时电流只由电子或电子空穴产生^[19]。电子电导率 σ_e 为:

$$\sigma_e(L) = \frac{L}{A} \cdot \frac{\partial I}{\partial E(L)} \tag{3}$$

式中: L, A, I 和 E 分别为电解质的厚度,截面面积,稳态电流和极化电压。

图 8 为不同 Gd₂O₃ 掺杂量的 GDC 电解质的电子电导率和氧分压的关系曲线。可以看出,不论哪个组分,随着氧分压的降低,电子电导率也随之下降低,在 5 个组分中,掺杂量为 0.10 的 GDC 的电子电导率在所取氧分压范围内,电子电导率均最大,为 $6.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (750 °C),相比于其他组分,掺杂量为 0.25 的 GDC 的电子电导率最小。实验结果说明, Gd³⁺ 的掺杂量抑制了电子电导的产生,在组装 SOFC 时常用的掺杂量 0.20 的 GDC 电解质也具有较小的电子电导率,这使得氧离子导电能力更强。

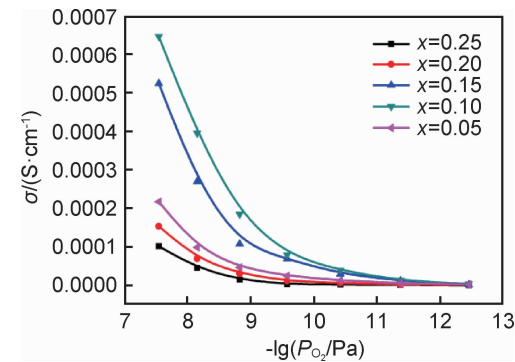


图 8 不同掺杂量 GDC 的电子电导率与氧分压的关系
Fig. 8 Relationship between P_{O_2} of different doping GDC and electronic conductivity

图 9 为 450~750 °C 下不同掺杂量 GDC 电子电导率与温度的 Arrhenius 关系图。可以看出,GDC 固体电解质的电子电导率随掺杂量的增加而降低,这是因为 Gd³⁺ 的掺杂限制了 Ce⁴⁺ 的还原过程。但掺杂量为

0.05 时的电子电导率并不是最大的,这是因为 Gd³⁺ 的掺杂限制了电子电导的产生,同时因为掺杂量太低没有产生足够的氧空位。GDC 固体电解质中电子电导的产生是由于发生 Ce⁴⁺ 向 Ce³⁺ 的转变,其电子电导率随温度的升高而增大,升温过程导致电子动能增加,热运动增强,能量增大,移动速率增加所导致。

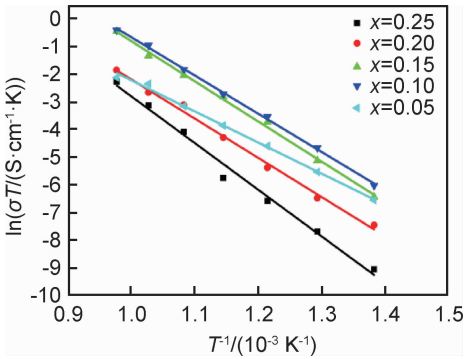


图 9 不同掺杂量 GDC 电子电导率与温度的 Arrhenius 线性关系
Fig. 9 Arrhenius linear relationship between electronic conductivity of different doping GDC and temperature

通过图 9 中的 Arrhenius 曲线,计算得出 450~750 °C 时 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 的电子电导率活化能,见表 2。可以看出活化能值较大,表明在此温度范围内 GDC 电解质的电子导电能力不强。

表 2 Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} 的电子电导率活化能
Table 2 Electronic conductivity activation energy of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ}

<i>x</i>	<i>E_a</i> /eV
0.05	1.453
0.10	1.221
0.15	1.250
0.20	1.190
0.25	0.9687

3 结论

(1)应用溶胶-凝胶法合成了 GDC 粉体,XRD 表征其晶体结构为立方萤石结构。在 1450 °C 下烧结 5 h 后,获得致密的 GDC 固体电解质。

(2)利用交流阻抗方法测量了 GDC 电解质在 450~750 °C 的总电导率,750 °C 时总电导率为 $\sigma(x=0.20) > \sigma(x=0.25) > \sigma(x=0.15) > \sigma(x=0.10) > \sigma(x=0.05)$ 。 $x=0.20$ 、温度为 750 °C 时,总电导率最大,可达 $8.59 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(3)设计的离子阻塞电极可以成功阻塞氧离子。在 450~750 °C 下,GDC 固体电解质的电子电导率为 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $x=0.10$ 、温度为 750 °C 时,电子电导率最大,达 $6.47 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(4)掺杂量为 0.20 时,GDC 电解质具有最高的总电导率和相对较小的电子电导率。

参考文献

- [1] MINH N Q. Ceramic fuel-cells[J]. Journal of the American Ceramic Society,1993,76:563-588.
- [2] 石井弘毅. 图说燃料电池的原理与应用[M]. 白彦华,杨晓辉,译. 北京:科学出版社,2003.
ISHII H. Illustrated the principle and application of fuel cell[M]. Translated by BAI Y H, YANG X H. Beijing: Science Press, 2003.
- [3] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
MAO Z Q. Fuel cell[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005.
- [4] STEELE B C, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature,2001,414(6861):345-352.
- [5] MINH N Q, TAKAHASHI T. Science and technology of ceramic fuel cells[M]. Amsterdam: Elsevier,1990. 140.
- [6] 韩敏芳,张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报,2017(45):1548-1554.
HAN M F, ZHANG Y L. Ceramic materials for solid oxide fuel cell[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2017(45):1548-1554.
- [7] LAKSHMI V V, BAURI R, GANDHI A S, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline ScSZ electrolyte for SOFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(22): 14936-14942.
- [8] 薛守庆. 纳米二氧化铈的化学制备方法及应用研究[J]. 化工技术与开发,2014(8):38-40.
XUE S Q. Study progress of chemical preparation of nanometer CeO_2 [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014(8): 38-40.
- [9] 郭瑞华,张捷宇,周国治,等. 固体氧化物燃料电池电解质 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_{2-\delta}$ 的制备及性能分析研究[J]. 化工新型材料,2017, 45(7):120-122.
GUO R H, ZHANG J Y, ZHOU G Z, et al. Preparation and performance analysis of solid oxide fuel cell electrolyte $\text{Gd}_{0.1}\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9-x}\text{O}_{2-\delta}$ [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(7): 120-122.
- [10] WUT W, JIA G X, WANG X X, et al. Transitional area of Ce^{4+} to Ce^{3+} in $\text{Sm}_x\text{Ca}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ with various doping and oxygen vacancy concentrations: a GGA+U study [J]. Chinese J Struct Chem, 2018, 37(2): 198-209.
- [11] 吴铜伟,贾桂霄,包金小,等. CaO 或 BaO 与 Sm_2O_3 共掺杂 CeO_2 体系电子结构和氧离子迁移的 DFT+U 研究[J]. 无机化学学报, 2016, 32(8): 1363-1369.
WU T W, JIA G X, BAO J X, et al. Electronic structure and oxygen ion migration of the CaO or BaO and Sm_2O_3 Co-doped CeO_2 system: a DFT + U study [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(8): 1363-1369.
- [12] YAHIRO H, EGUCHI Y, EGUCHI K, et al. Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(4): 527-531.
- [13] 苑亚杰,张梦霏,李天君,等. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 复合电解质材料的电学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(1): 339-343.
- [14] YUAN Y J, ZHANG M F, LI T J, et al. Electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}/\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ composite electrolyte [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(1): 339-343.
- [15] ZHANG T S, MA J, CHENG H, et al. Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(3): 563-568.
- [16] MOGENSEN M, SAMMES N M, TOMPSETT G A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 63-94.
- [17] STEELE B C H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 95-110.
- [18] LEE K T, YOON H S, WACHSMAN E D. The evolution of low temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Research, 2012, 27: 2063-2078.
- [19] SHIMONOSONO T, HIRATA Y, EHARA Y, et al. Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb-Wagner method [J]. Journal of Solid State Ionics, 2004, 174(1/4): 27-33.
- [20] WANG S R, TAKEHISA K, MASAYUKI D, et al. Electrical and ionic conductivity of Gd-doped ceria [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(10): 3606-3609.
- [21] QIAN J, TAO Z, XIAO J, et al. Performance improvement of ceria-based solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia as an electronic blocking layer by pulsed laser deposition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 2407-2412.
- [22] 程亮,罗凌虹,徐序,等. 燃烧法制备不同钆含量的 GDC 纳米粉体及其电导性 [J]. 硅酸盐学报, 2018(3): 354-360.
CHENG L, LUO L H, XU X, et al. Preparation of GDC nanopowder with different gadolinium contents by combustion method and its electrical conductivity [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018(3): 354-360.
- [23] 宋希文,赵永旺,彭军,等. Gd_2O_3 掺杂 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 固体电解质的电学性能研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(增刊 1): 988-990.
SONG X W, ZHAO Y W, PENG J, et al. Electrochemical performance of Gd_2O_3 doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ electrolyte [J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(Suppl 1): 988-990.
- [24] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用 [M]. 北京:国防工业出版社, 2001.
SHE M L. AC impedance spectroscopy principles and applications [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001.
- [25] 王立帆,刘媛媛,彭军,等. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的电子电导性研究 [J]. 中国稀土学报, 2018, 36(1): 107-113.
WANG L F, LIU Y Y, PENG J, et al. Study on the electronic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2018, 36(1): 107-113.

基金项目:国家自然科学基金项目(51474133,51974167);内蒙古自然科学基金项目(2017MS0221,2017BS0504)

收稿日期:2019-04-06;修订日期:2020-01-16

通讯作者:安胜利(1961—),男,教授,博士生导师,研究方向:离子与混合导体及器件,联系地址:内蒙古自治区包头市昆都仑区阿尔丁大街7号内蒙古科技大学材料与冶金学院(014010),E-mail:san@imust.edu.cn

(本文责编:王 晶)