中图分类号: TB33 文献标识码: A 文献编号: DOI: 1005-1198 (2017) 06-0458-09 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.04.001

研究论文

# 过渡金属离子对 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质 离子导电性的影响

乐红志<sup>1</sup>,王 昕<sup>2</sup>,毕建波<sup>1</sup>,杨赞中<sup>1</sup>,魏春城<sup>1</sup> <sup>1</sup>山东理工大学 材料科学与工程学院,山东 淄博 255049 <sup>2</sup>中国海洋大学 材料科学与工程研究院,山东 青岛 266100

摘 要:本文研究了掺杂过渡金属离子 (Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、V<sup>5+</sup>、Mn<sup>2+</sup>) 对 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC) 材 料离子导电性的影响。用电化学阻抗谱、SEM、XEDS 等检测手段对样品的离子导电性、显微 结构和微区元素进行了检测分析,并对影响机理进行了探讨。结果表明:掺杂过渡金属离子对 SDC 电解质材料的离子电导率有不同程度的影响,且主要是对晶界离子电导率产生较为显著的 影响。Ni、Cu 对 SDC 晶界离子电导率的提高相对较为显著,从而导致其对宏观离子电导率的 提高也较为显著;其它过渡金属离子和铝离子对 SDC 电解质晶界离子电导率提高作用相对较 小,故而对其宏观离子电导率的提高作用也较小。

关键词:过渡金属;掺杂氧化铈;固体氧化物电解质

具有立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> 基材料由于在中温范围内有较高的氧离子电导率而受到广泛的关注。 它可以使固体氧化物燃料电池的运行温度降低到 500°C 左右,极大地降低了电池的工作温度,成为 中温固体氧化物燃料电池 (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) 电解质的主要 候选材料<sup>[1-4]</sup>。

纯 CeO<sub>2</sub> 晶体缺陷少,氧离子电导能力极低,几乎不能作为电解质材料使用。异价金属离子掺 杂后可显著提高其氧离子导电能力。目前对 CeO<sub>2</sub>基电解质掺杂方面的研究较多,但大多集中在 Sm<sup>3+</sup>、 Gd<sup>3+</sup> 等稀土离子对 CeO<sub>2</sub>掺杂,得到 Sm 或 Gd 掺杂 CeO<sub>2</sub> (即 SDC、GDC)<sup>[5-12]</sup>。对过度金属离子对 SDC 再掺杂方面的文献尚未见到。

本研究拟采用低温燃烧合成工艺 (Low Temperature Combustion Synthesis, LTCS) 制备过渡金属 离子 (Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、V<sup>5+</sup>、Mn<sup>2+</sup>) 再掺杂的 SDC 电解质材料,利用层理论模型<sup>[13-16]</sup>分别研究过渡金属

收稿日期: 2017-04-01 收到修改稿日期: 2017-08-22

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2014EL005); 山东省科技发展计划项目 (2014GZX201008)。

通讯作者: 乐红志 (1977-), 男, 湖北黄冈人, 副教授。E-mail: yhz@sdut.edu.cn。

离子以及电解质材料制备过程中容易引入的 Al<sup>3+</sup>离子对 SDC 材料离子导电能力影响。

## 2 实 验

#### 2.1 试剂原料

本研究所使用的试剂及原料包括: Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (纯度  $\geq$  99.9%, 淄博康瑞博稀土有限公司); Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度 99.99%, 淄博康瑞博稀土有限公司); HNO<sub>3</sub> (分析纯, 浓度 63%, 长沙试剂化工厂); 甘 氨酸 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (分析纯, 上海惠世生化试剂有限公司); Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、V(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 均为分析纯级, 其中硝酸亚锰为 50%水溶液, 生产厂家均为天津市福晨化学试剂厂。

硝酸钐用 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于硝酸获得。

#### 2.2 样品制备

用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成掺杂有一定计量比过渡金属离子 (Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、V<sup>5+</sup>、Mn<sup>2+</sup>) 或 Al<sup>3+</sup> 的 Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>粉末,将制得的粉末在 15 MPa 压力下制成 Φ10 mm × 1 mm 的圆片,压好的圆片放 入硅钼棒高温炉中,在空气气氛下、1250°C 保温 6 h,自然冷却后取出。

用 1000<sup>#</sup> 细砂纸将烧好的小圆片的两个表面打磨平整,用无水乙醇清洁表面,晾干后两个表面 均匀涂抹一薄层导电银膏,并粘上 Φ0.2 mm 的银丝 (纯度 4N) 作为引线。粘好银丝后,将试片在 120°C 固化 2 h,得到阻抗谱测试用样品。

#### 2.3 表 征

用德国 Zahner 公司的 IMe6 型电化学工作站测试样品在不同温度下的交流阻抗谱,测试温度范围 500°C~700°C,间隔 50°C,测试频率范围为 0.01 Hz~1 MHz。测得试样的交流阻抗谱后,用 Zview 软件拟合出各试样晶粒电阻  $R_{bulk}$ 和晶界电阻  $R_{gb}$ ,再根据  $\sigma = L/(AR)$  (其中 L 为样品厚度, A 为样品 底面积, R 为样品的电阻值) 计算出相应的离子电导率  $\sigma_{bulk}$ 和  $\sigma_{gb}$ ,以此表征试样的离子导电性能。

用美国 FEI 公司的 Siron 型场发射扫描电镜 (SEM)观察了烧结后电解质晶体显微结构;用英国 Oxford 公司的 INCA Energy 型能谱仪 (XEDS)分析了电解质材料晶界处元素分布变化。

#### 3结果与讨论

#### 3.1 过渡金属对 SDC 电解质离子电导率的影响

图 1 为根据交流阻抗谱拟合计算得到的各个 SDC 样品总离子电导率和 ln oT ~ 1/T 关系图。

根据离子晶体导电的砖层模型理论,SDC 电解质材料中氧离子完成迁移过程,分为在晶粒中的 迁移和晶界中的迁移,这两个迁移过程对应着晶粒离子电导率和晶界离子电导率。其宏观离子导电 能力可以用这两个过程的离子电导率关联起来<sup>[17-19]</sup>:材料总离子电导率  $\sigma_t$ 与晶界离子电导率 $\sigma_{gb}$ 、 晶粒离子电导率 $\sigma_{bulk}$ 以及晶界数量  $x_{gb}$ 相关。晶界数量一定的情况下,当晶界离子电导率较小时,晶 界离子电导率的大小成为制约电解质总离子电导率大小的关键。

对于具有典型离子导电特征的晶体,其离子电导率  $\sigma$ 和电导活化能  $E_a$ 之间存在如下关系 $^{[20]}$ :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{a}}{k_{b}T}\right) \tag{1}$$

式中的  $k_b$ 为 Boltzmann 常数, A 为电导率常数。式 (1) 表明, 离子晶体的电导率  $\sigma$  与温度 T 成指





Figure 1 (a)  $\sigma_i - T$  and  $\ln \sigma_i T - 1/T$  plots for different SDC samples

#### 数关系。将该关系变换后可得到

$$\ln \sigma T = K \left(\frac{1}{T}\right) \tag{2}$$

即 lnoT 与 1/T 之间呈线性关系。

由图 1 (a) 可知,本研究中制备的 SDC 电解质材料的宏观离子电导率 σ<sub>i</sub>与温度 *T* 之间表现出典型的指数关系,不同样品的指数曲线间存在明显差异。在 500°C 时,温度较低,各样品的离子电导能力均非常低,差异不明显;随着温度的升高,各样品离子电导率的差异逐渐加大。在 600°C 以上时,除了掺杂 V 的 SDC 试样离子电导率较未掺杂样品有所降低,掺杂其他过渡金属样品的离子电导率均较未掺杂过渡金属样品显著提高,其中掺杂 Ni 的 SDC 样品离子电导率明显高于其他所有样品。这说明掺杂 Ni 能显著改善 SDC 材料的宏观离子电导能力。

从图 1 (b) 可知, SDC 电解质材料的  $\ln \sigma_t T - 1/T$  之间呈现出较为显著的线性关系,说明本研究制备的 SDC 电解质材料具有较为典型的离子导电特征。几种掺杂过渡金属的 SDC 材料的  $\ln \sigma_t T - 1/T$  关系图也呈现较好的线性关系,这表明掺杂不同过渡金属后 SDC 的离子导电特性没有改变。 $\ln \sigma_t T - 1/T$  直线斜率的差异代表着各样品总导电活化能的差异。注意到式 (2) 中的 K 与指前因子 A、Boltzmann 常数  $k_b$  以及晶格缺陷活化能  $E_a$  有关。一般斜率绝对值越大,意味着活化能越高,样品的电导率越低。理论上  $\ln \sigma_t T - 1/T$  关系的斜率可以反映出不同离子晶体的缺陷形成活化能,从而反映出其离子电导能力的大小。

由交流阻抗谱拟合得到的各 SDC 样品晶粒离子电导率 σ<sub>bulk</sub>-T 和 ln σ<sub>bulk</sub>T-1/T 关系如图 2 所示。 由图 2 (a) 可以看出,各 SDC 电解质的 σ<sub>bulk</sub>-T 基本呈指数关系。在 500°C 时,各样品的晶粒电导 率差异较小,随着温度升高,从 550°C 开始,各样品晶粒电导率的差异显著增大。掺杂 Cu 的 SDC 样品的晶粒电导率明显高于其它样品,其次是掺杂 Ni 的 SDC 样品。

图 2 (b) 表明,所有样品的 ln σ<sub>bulk</sub>T-1/T 之间基本成线性关系,但部分 SDC 样品的线性关系线存 在波动。这主要由于在阻抗谱测试中,晶粒弧数据处于是高频段,需要采用较高的频率 (≥3 MHz) 才 能测得完整的数据;而本研究采用的最高频率仅为1 MHz,对所测得的晶粒电导率的数据精度会有 较大影响。但总体趋势上仍能看出大部分实验样品的这一关系基本符合线性关系。

图 3 为根据交流阻抗谱拟合得到的各 SDC 样品晶界离子电导率σ<sub>gb</sub>-T 和 lnσ<sub>gb</sub>T-1/T 关系图。由 图 4 (a) 可以看出,各 SDC 电解质的 σ<sub>gb</sub>-T 成典型指数关系,在 500°C 时,各样品的晶粒电导率差 异较小,随着温度升高,从 600°C 开始,各样品晶界电导率的差异显著增大。与未掺杂过渡金属的







图 5 不同 SDC 件 邮 的 (a)  $\sigma_{gb}-I$  天 尔 图 个(b)  $\ln(\sigma_{gb}I)-1/I$  天 尔 图 Figure 3 (a)  $\sigma_{gb}-T$  and  $\ln(\sigma_{gb}I)-1/I$  plots for different SDC samples

SDC 相比,掺杂 Ni、Cu、Mn、Al 的 SDC 样品的晶界电导率均有显著提高,只有掺杂 V 的样品晶 界电导率略为降低,其中掺杂 Ni 的 SDC 样品的晶界电导率获得提高效果最为明显。这表明掺杂进 去的过渡金属对提高 SDC 电解质晶界电导率有显著作用。

图 3 (b) 显示,所有样品的  $\ln \sigma_{gb}T - 1/T$  完全符合 Arrhenius 线性关系,表面各样品的晶界电导呈现典型离子电导的特征。

从图 1~ 图 3 可知,各 SDC 电解质材料的晶粒离子电导率较晶界离子电导率高约 1 个数量级, 晶界离子电导率与宏观离子电导率大小近似,且宏观离子电导率的  $\sigma_r$ -T 关系与晶界的  $\sigma_{gb}$ -T 关系 几乎一致。这表明 SDC 电解质材料的宏观总离子电导率主要受晶界电导率制约,晶体中的氧离子迁 移的瓶颈主要在于晶界处。这与砖层模型所描述的离子晶体的总电导率与晶粒电导和晶界电导的关 系相一致。

#### 3.2 过渡金属对 SDC 电解质材料晶界显微结构影响

图 4 是经 1250°C 烧结的各 SDC 样品的 SEM 图片。可以看出,各 SDC 样品的显微结构存在较 大差异。未掺杂的 SDC 样品中存在较多气孔,烧结不充分。掺杂不同金属离子后,SDC 烧结程度显 著改善,只存在少量气孔或没有气孔。各样品的致密程度、晶粒大小、晶粒尺寸均匀程度和晶界形 貌均存在显著差异。 从图 4 中高倍 SEM 照片可以肉眼分辩出照片视野内各样品的晶粒尺寸的大致尺寸和均匀程度。 表 1 列出了根据 SEM 照片得到晶粒尺寸的范围值。

未掺杂的 SDC 样品晶粒大小在 0.2~4 μm 之间,晶粒发育不完全,尺寸不均匀,晶界间残留较 多气孔。气孔对应氧离子迁移来说是不能通过的区域,晶界气孔会使晶界电阻增加,降低电解质材 料的整体离子导电性能。这就是未掺杂的 SDC 样品的离子导电能力相对较低的原因之一。

Cu-SDC 和 SDC 样品晶粒尺寸范围虽然相近,但从前者的均匀程度明显改善,平均颗粒尺寸较 SDC 样品也有更大,晶界处仍有少量析出物。Ni-SDC 样品的晶粒尺寸较 Cu-SDC 样品发育更为完全, 平均晶粒尺寸显著增加,晶粒较为均匀,多数在1~2µm之间,晶界十分干净,无夹杂物和析出物。 Al-SDC、V-SDC 和 Mn-SDC 样品的平均晶粒尺寸相近,均匀程度也近似,但晶粒发育不充分,晶 粒尺寸多数集中在 0.5~1µm 之间,这三种样品的晶界处不同程度地存在有夹杂物或析出物。

对于 SDC 电解质材料来说,晶界是氧离子迁移过程中阻力比较大的部分,是离子导电能力的决定性因素。晶界数量越多, SDC 电解质材料内对氧离子迁移产生的阻力就越大,其离子电导能力就



图 4 不同 SDC 样品的 SEM 显微结构照片: (a) SDC; (b) Cu-SDC; (c) Ni-SDC Figure 4 SEM micrographs of different SDC samples: (a) SDC; (b) Cu-SDC; (c) Ni-SDC



图 4 (续) 不同 SDC 样品的 SEM 显微结构照片: (d) Al-SDC; (e) V-SDC; (f) Mn-SDC Figure 4 (Continued) SEM micrographs of different SDC samples: (d) Al-SDC; (e) V-SDC; (f) Mn-SDC

表	1 不同	SDC 柏	品的晶	1粒尺下	†范围	
Table 1	The gra	in sizes	of diffe	rent SI	<b>DC</b> samples	,

Sample	SDC	Cu-SDC	Ni-SDC	Al-SDC	V-SDC	Mn-SDC
$d_{ m bulk}$ / $\mu$ m	$0.2 \sim 4$	0.3 ~ 4	$0.5 \sim 2$	0.2 ~ 1	0.5 ~ 1	0.5 ~ 1

会降低。晶界越厚,氧离子通过晶界的阻力会越大,因而其离子电导率也就越低。晶界厚度目前尚 无法准确测定,因此对这一影响因素的讨论,目前尚停留在理论推导阶段。

SDC 材料晶粒细小、均匀程度低会显著增加晶界数量,从而增加晶界电阻,削弱电解质氧离子 导电能力;晶界处析出的杂质相或夹杂物会对晶界的厚度和晶界成份等产生较为复杂的影响,从而 对氧离子迁移也会产生较大影响。

对晶界夹杂物和析出物对晶界离子电导率的影响需要特殊的检测设备检测分析,受检测条件限制,现有的文献中对这一问题的研究极少。通过各 SDC 样品的 SEM 照片,比较其晶粒和晶界处的显微结构特征,可以大致分析其离子导电性能产生差异的原因。

### 3.3 各 SDC 样品的 XEDS 能谱分析

· 464 ·

为进一步分析比较各 SDC 样品离子电导率产生显著差异的原因,本研究还对所制备的各种 SDC 材料样品进行了 XEDS 能谱分析。能谱分析主要采用线扫描模式,沿两相邻晶粒中心连线进行线扫描,观察沿着这一线度上的元素分布变化情况,特别是晶界附近区域和晶粒内部区域的元素成份变化。因为本研究中掺杂进入 CeO2 晶格的离子均是异价离子,而对于 CeO2 基电解质材料来说,导致氧离子迁移的氧空位正是由于这种异价掺杂而产生的离子晶体缺陷,也就是说,在某一区域内的异价离子含量的变化对应于该区域因掺杂而产生的氧空位数量的变化。本研究分别对未掺杂 SDC、Ni-SDC 和 Al-SDC 三个样品进行 XEDS 检测,分别得到了如图 5 所示的线扫描元素分布谱线以及在此区域进行半定量分析的元素含量扫描峰图。

为便于比较,表2列出了本实验研究中的样品 SDC、Ni-SDC 和 Al-SDC 中各元素的理论含量。



图 5 不同 SDC 样品的 XEDS 谱图: (a) SDC; (b) Ni-SDC; (c) Al-SDC Figure 5 XEDS spectrums of different SDC samples: (a) SDC; (b) Ni-SDC; (c) Al-SDC

Table 2 Theoretical values of the element contents for same SDC samples (wt%)							
Sample	Formula	Ce	Sm	0	Ni	Al	
SDC	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$	64.95	17.43	17.62	_	_	
Ni-SDC	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}Ni_{0.005}O_{1.905}$	64.92	17.42	17.66	0.16	_	
Al-SDC	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}Al_{0.005}O_{1.9075}$	64.91	17.41	17.67	-	0.08	

表 2 几种 SDC 样品中各元素的理论含量 (wt%) Table 2 Theoretical values of the element contents for same SDC samples

从图 5 可以看出,掺杂进去的过渡金属元素的含量与理论计算值相差较大。这主要是由于掺杂 元素含量较低,XEDS 能谱检测精度尚难精确测出掺杂元素浓度。但比较 Ni-SDC、Al-SDC 和 SDC 试样中 Ce、Sm、O 等元素的谱峰波动情况仍可定性得知,SDC 晶格中掺杂进 Ni<sup>2+</sup>和 Al<sup>3+</sup>后,Ce、 Sm、O 三元素含量在两晶粒间的分布情况发生了波动。这说明掺杂这两种离子后,SDC 晶格内的氧 空位浓度也会被影响,从而对晶粒内、晶界处的离子电导能力产生影响。特别是掺杂 Ni 的 SDC 样 品,其 Ni 元素沿两晶粒中心连线分布的特征为,在靠近两晶粒的晶界区域,Ni 元素分布峰的强度 略高于晶粒中心,说明在靠近晶界区域附近 Ni 元素富集区域,该区域内发生 Ni-Ce 替代掺杂的几率 更多,产生氧空位浓度也会更高,从而使得氧离子迁移通过这一区域更为容易,也就是说,掺杂 Ni 后,Ni<sup>2+</sup>易于富集在晶界附近,从而提高晶界的离子电导率却比 SDC 样品显著提高的原因。其它掺杂 过渡金属氧化物样品的晶界离子电导率较未掺杂的 SDC 样品均有所提高的原因也大体如此。

#### 4结 论

用低温燃烧合成工艺制备了掺杂过渡金属的 SDC 材料。研究表明,掺杂过渡金属离子对 SDC 晶粒尺寸及形貌产生了显著影响,其中掺杂 Ni 的 SDC 材料晶粒约为1~2 μm,晶界清晰结净,结 合紧密。这样的显微结构对提高 SDC 材料的离子电导能力有利。

掺杂过渡金属离子对 SDC 电解质材料的离子电导率有不同程度影响。Ni、Cu 对 SDC 宏观离子 电导率的提高相对较为显著,其它过渡金属离子和铝离子对 SDC 电解质离子电导率提高作用相对较 小。过渡金属离子对 SDC 电解质离子电导率的影响主要从晶界和晶粒电导率的影响两个方面进行。 其中对晶界离子电导率的影响较为明显。这主要是因为过渡金属离子掺进 SDC 晶格后,影响缺陷缔 合焓,引起氧空位自由迁移能力的差异,也就导致晶界空间电荷层处的氧空位浓度不同,从而使得 各种晶界电导率显著不同。气孔、杂质等主要以对载流子产生阻塞作用来对晶界电导产生影响。

# 参考文献

- [1] 任玉敏, 杜泽学, 宁坤. 固体氧化物燃料电池电解质材料的研究进展 [J]. 电源技术, 2015, 39 (4): 852-854.
- [2] 黄金, 王延忠, 刘玮. 中低温固体氧化物燃料电池复相固体电解质的研究进展 [J]. 电池, 2013, 43 (3): 178-181.
- [3] MEKHILED S, SAIDUR R, SAFARI A. Comparative study of different fuel cell technologies [J]. Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica Y Vidrio, 2013, 52 (3): 105–117.
- [4] AFIF A, RADENAHMAD N, CHEOK Q, et al. Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 60 (7): 822–835.
- [5] 吴翔, 周贞, 简家文. Gd 掺杂 CeO<sub>2</sub>固体电解质的电化学特性研究 [R]. 第一届中国硅酸盐学会固态 离子学分会理事会暨固态离子学青年学术交流会, 2011.

- [6] 田长安, 季必发, 吴凡. 溶胶凝胶法制备 Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-8</sub> 电解质材料及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42 (1): 45-50.
- [7] 宋希文, 彭军, 赵永旺, 等. 低温燃烧合成氧化钆掺杂氧化铈粉体 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33 (3): 309-313.
- [8] ISHIDA Y, IGUCHI F, SATO K. Fracture properties of  $(CeO_2)_{1-x}(RO_{1.5})_x$  (R = Y, Gd, and Sm; x = 0.02 ~ 0.20) ceramics [J]. Solid State Ionics, 2005, 176 (31): 2417–2421.
- [9] BAEK SS, LEE N, KIM BK. Addition effects of erbia-stabilized bismuth oxide on ceria-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (9): 16823 –16834.
- [10] 詹海林,程继贵,孙文周,等. Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共掺杂 CeO<sub>2</sub>基电解质的电导率和还原稳定性 [J]. 硅酸盐 学报, 2015, 43 (2): 184–188.
- [11] ANDERSSON DA, SIMAK SI. Redox properties of CeO<sub>2</sub>-MO<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Hf, Th) solid solutions from first principles calculations [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (6): 201901–201903.
- [12] OKKAY H, BAYRAMOGLU M, FARUK M. Ultrasound assisted synthesis of Gd and Nd doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2013, 39 (12): 5219–5225.
- [13] 乐红志, 王昕, 王晓燕, 等. 还原剂对低温燃烧合成 Ce<sub>0.85</sub>Sm<sub>0.15</sub>O<sub>1.925</sub> 粉体性能的影响 [J]. 中国稀土 学报, 2015, 33 (5): 588-593.
- [14] 乐红志, 王昕, 魏春成, 等. 溶胶凝胶法制备 CeO<sub>2</sub> 基固体电解质材料及性能表征 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34 (10): 2990-2996.
- [15] 乐红志, 王昕, 杨赞中, 等. 过渡金属氧化物对 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 晶体结构的影响 [J]. 2014, 35 (2): 238-244.
- [16] 乐红志, 王昕, 杨赞中, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂方式对 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.21.9</sub> 电解质结构和性能的影响 [J]. 现代技术陶 瓷. 2016, 37 (5): 340-347.
- [17] 郭新. 稳定化氧化锆的晶界导电模型 [J]. 物理学报, 1998, 47 (8): 1332-13337.
- [18] SUN Y, WANG C, CHRN YJ. Molecular dynamic s simulations of the deformation behavior of gadoliniadopedceria solid electrolytes under tensile loading [J]. Journal of Power Sources, 2013, 233 (1): 131–138.
- [19] ORAZEM ME, TRIBOLLET B. 电化学阻抗谱 [M]. 雍文跃, 张学元, 译. 北京: 化学工业出版 社, 2014.
- [20] 黄昆. 固体物理学 [M]. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 2014.

# Effect of Transition Metals on the Ionic Conductivity of Doped Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Electrolytes

YUE Hong-Zhi<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>2</sup>, BI Jian-Bo<sup>1</sup>, YANG Zan-Zhong<sup>1</sup>, WEI Chun-Cheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China

<sup>2</sup> Institute of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

**Abstract:** Effect of transition metals (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) on the ionic conductivity of SDC materials was investigated. The ionic conductivity, microstructure and micro area of the samples were examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), SEM and XEDS. The results indicated that transition metals could markedly affect the ionic conductivity of SDC materials by impacting the grain boundary conductivity. Especially Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions improved relatively significantly the grain boundary conductivity, which also resulted in the increase of the total ionic conductivity. The improvements to SDC grain boundary conductivity by other transition metal ions and aluminum ion were relatively small and, as a result, the improvement to the total ionic conductivity is not remarkable.

Key words: Transition metal; Doped ceria; Solid oxide electrolyte