



## 考虑空间电荷层效应的氧离子导体电解质内载流子传输特性

徐晗 张璐

Charge carrier transport in oxygen-ion conducting electrolytes with considering space charge layer effect

Xu Han Zhang Lu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 068801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201651

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201651>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

掺杂含量对环氧纳米复合电介质陷阱与空间电荷的影响

Influence of filler content on trap and space charge properties of epoxy resin nanocomposites

物理学报. 2017, 66(9): 097701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.097701>

CdZnTe晶体中深能级缺陷对空间电荷分布特性的影响

Effect of deep level defects on space charge distribution in CdZnTe crystals

物理学报. 2020, 69(22): 226103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200553>

浅析电解质中离子运输的微观物理图像

Brief overview of microscopic physical image of ion transport in electrolytes

物理学报. 2020, 69(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201519>

氧空位迁移造成的氧化物介质层时变击穿的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of time-dependent dielectric breakdown of oxide caused by migration of oxygen vacancies

物理学报. 2017, 66(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217701>

同轴结构中压力波法测量空间电荷分布的物理模型研究

Physical model for space charge distribution measured by pressure wave propagation method in coaxial geometry

物理学报. 2017, 66(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.127701>

电场和温度对聚合物空间电荷陷阱性能的影响

Simulations of the effects of electric field and temperature on space charge traps in polymer

物理学报. 2017, 66(8): 087201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.087201>

# 考虑空间电荷层效应的氧离子导体 电解质内载流子传输特性\*

徐晗<sup>†</sup> 张璐

(西安交通大学建筑环境与能源应用工程系, 西安 710049)

(2020年10月6日收到; 2020年10月25日收到修改稿)

晶界或异质界面诱发的空间电荷层 (space charge layer, SCL) 效应, 被认为是氧离子导体电解质内界面附近区域载流子传输特性显著区别于体相区域的关键原因之一. 现有研究多采用 Poisson-Boltzmann (PB) 方程预测 SCL 效应的影响规律, 但其基于载流子电化学平衡假设, 无法用于载流子存在宏观运动的工况, 极大限制了相关传输机理研究. 本文耦合 Poisson 方程和载流子质量守恒方程, 建立了适用于载流子具有宏观运动时氧离子导体内载流子传输过程的模型, 推导了控制 SCL 效应的关键无量纲参数. 聚焦固体氧化物燃料电池中常用的  $AO_2-M_2O_3$  氧离子导体电解质, 对比研究了传统 PB 方程和本文建立的 Poisson-载流子质量守恒耦合方程的预测结果可靠性. 进一步采用耦合模型深入分析了考虑 SCL 效应时氧离子导体内部氧空位传输机理, 发现导体界面电流密度增大导致 SCL 电阻先减小后增大. 增大无量纲 Debye 长度 (表征空间电荷层厚度与导体厚度的比值) 可显著增大 SCL 电阻. 当驱动氧空位移动的过电势与热势数量级相当时, 增大无量纲电势 (表征过电势与热势的比值) 导致 SCL 电阻增大; 当过电势远小于热势时, 改变无量纲电势对氧空位传输过程几乎无影响. 本文研究结论可为通过合理设计晶界或异质界面以改善氧离子导体内载流子传输能力及最终提高相关电化学器件性能提供理论依据.

**关键词:** 氧离子导体, 空间电荷层, 氧空位传输, 电势**PACS:** 88.30.pn, 66.10.Ed, 66.30.Dn, 79.60.Jv**DOI:** 10.7498/aps.70.20201651

## 1 引言

氧离子导体作为一种关键电解质材料, 广泛应用于化学传感器、氧泵、燃料电池等能量转换与储存器件<sup>[1,2]</sup>. 例如固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 常将  $ZrO_2$  基 ( $ZrO_2-M_2O_3$ ),  $CeO_2$  基 ( $CeO_2-M_2O_3$ ) 等萤石结构氧化物陶瓷作为电解质材料. 氧离子导体内部存在多种界面, 包括同相材料晶粒与晶粒之间形成的晶界 (grain boundary, GB)、不同相材料接触形成的异质界面等<sup>[3]</sup>. 已有研究表明, 上述界面附近区域载流子传输特性显著

区别于体相区域, 表现出差异极大的导电性能, 例如, GB 电导率比体相低几个数量级<sup>[4]</sup>, 薄膜电解质内异质界面电导率可比体相高几个数量级<sup>[5]</sup>. 尤其涉及近些年得到广泛关注的纳米导体材料时, 界面的体积占比明显提高, 导致其对导体内载流子传输的影响显著增加, 而通过调控界面来提升材料电化学性能与稳定性也成为了当前相关领域的前沿研究热点之一<sup>[6,7]</sup>.

早期研究指出晶粒间存在杂质相会阻碍离子传输, 影响导体导电性能, 例如  $ZrO_2$  基氧离子导体中存在具有高电阻率的  $SiO_2$  是 GB 区域电导率降低的原因<sup>[8]</sup>. 然而后续研究发现即使去除杂质相,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51606151) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2020M673392) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xuhanxh@xjtu.edu.cn

GB 电导率仍然很低<sup>[9]</sup>, 由此指出该现象理应是 GB 的固有特性, 而空间电荷层 (space charge layer, SCL) 效应是产生这种现象的根源<sup>[10]</sup>: 导体中带电点缺陷 (例如氧离子导体中的氧空位) 被分离到 GB, 使得 GB 带有正电荷, 同时在 GB 附近的体相形成带负电的空间电荷层, 以保持整个导体电中性. 带电点缺陷的重新分布可能会使 GB 附近局部点缺陷浓度产生高达几个数量级的变化, 导致 GB 区域的导电性更强或者电阻更大. 同时也有研究表明空间电荷层效应也是异质界面改善材料性能的重要因素之一<sup>[11,12]</sup>, 例如 SOFC 纳米复合电极及薄膜电解质等的发展就是得益于上述异质界面效应<sup>[13]</sup>. 因此, 考虑界面与体相之间的空间电荷层对局部载流子浓度与电势的影响, 阐明导体内的载流子传输机理, 对理解相关物理现象、发展界面调控技术极为重要.

目前多采用 Poisson-Boltzmann (PB) 模型描述导体中 SCL 效应<sup>[14–17]</sup>. 该模型采用 Poisson 方程描述电势分布, 基于 Boltzmann 假设刻画 SCL 内的载流子浓度分布. 据此, 已有文献发展了两种简化模型<sup>[15]</sup>: 1) Gouy-Chapman (GC) 模型, 考虑阳离子受体和氧空位都可移动; 2) Mott-Schottky (MS) 模型, 假设阳离子受体浓度在整个导体内不变, 仅氧空位移动. 有学者基于上述研究, 忽略 SCL 内被消耗的载流子对电荷密度的贡献或者假设 SCL 内电势线性分布, 获得了基于 GC 模型和 MS 模型的 SCL 内电势分布解析解. 也有学者采用数值方法求解 PB 模型, 并比较了 GC 模型与 MS 模型等的预测结果与数值求解结果的差异<sup>[18]</sup>. 然而, 上述模型假设载流子在整个导体区域内处于电化学平衡状态, 据此推导出载流子浓度在 SCL 呈现 Boltzmann 分布, 因此无需求解载流子质量守恒方程<sup>[19]</sup>, 但是该假设并不适用于载流子电化学势梯度不为零的情况. 然而, 在燃料电池等能量转换器件中, 氧离子导体内载流子均具有电化学势梯度驱动的宏观运动, 因此需要耦合 Poisson 方程和载流子质量守恒方程构建工况适用范围更广的数学模型. 由于 Poisson 方程具有关于载流子浓度的巨大源项 (可达  $10^{15}$  数量级), 与质量守恒方程耦合数值求解的困难大, 因此即使导体内载流子具有明显的宏观运动, 现有文献大多仍采用 PB 模型进行 SCL 效应分析<sup>[20]</sup>. 另外, 现有研究多基于有量纲参数分析 SCL 内载流子传输特性, 而引入无量纲分

析不仅能够减少求解变量参数以简化求解过程, 更有助于深刻理解物理问题本质<sup>[21,22]</sup>.

鉴于上述研究现状, 本文针对 GB 或者异质界面附近的离子导体区域, 建立 Poisson 方程与载流子质量守恒方程结合的耦合数学模型; 借助无量纲分析方法, 推导控制传输过程的关键无量纲参数, 深入研究考虑空间电荷层效应的氧离子导体内载流子传输机理.

## 2 数学模型

如图 1 所示, 计算区域包括 SCL 区域与体相 (bulk) 区域. 左边界 ( $x = 0$ ) 为不同晶粒间的晶界核或两相材料组成的异质界面 (后文统称为界面), 考虑真实物理过程 (例如 SOFC 复合电极中异质界面处载流子宏观运动导致的电流), 左边界给定电流密度; 右边界 ( $x = x_0$ ) 位于体相区域, 载流子浓度为体相浓度  $c_{\text{bulk}}$  (可由导体体相电中性假设获取), 取该处电势为参考电势  $\phi_{\text{ref}}$ . 由于本文主要关注垂直于界面方向的载流子传输特性, 该问题可简化为沿  $x$  方向的一维载流子扩散-迁移问题.

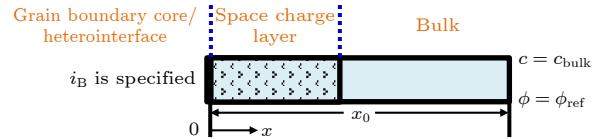


图 1 本文计算区域与边界条件, 其中计算区域包括空间电荷层与体相区域

Fig. 1. Computational domain including the space charge layer and bulk area, and boundary conditions used in the present study.

### 2.1 Poisson-Boltzmann 方程

首先介绍广泛应用于低掺杂浓度下离子导体空间电荷层内载流子传输特性模拟的 PB 方程. 该方程采用 Poisson 方程描述电势分布:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{F \sum_i c_i z_i}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (1)$$

式中,  $\phi$  为电势,  $\rho$  为电荷密度,  $\epsilon_0$  与  $\epsilon_r$  分别为真空与相对介电常数,  $z$  为携带电荷数,  $F$  为法拉第常数,  $c$  为载流子浓度, 下标  $i$  表示不同种类载流子. 采用标准 Maxwell-Boltzmann 方程描述载流子电化学势:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + z_i F \phi, \quad (2)$$

式中,  $\bar{\mu}$  为电化学势,  $\mu^0$  为标准化学势,  $R$  为通用气体常数,  $T$  为温度. 假设载流子处于电化学平衡状态 ( $\nabla \bar{\mu}_i = 0$ )<sup>[3]</sup>, SCL 内载流子平衡浓度分布可表示为

$$c_i = c_i^b \exp \left[ -\frac{z_i F (\phi - \phi^b)}{RT} \right], \quad (3)$$

其中, 上标 b 表示体相. (3) 式也被称之为 Boltzmann 分布, 将 (3) 式代入 (1) 式, 即可得到如下 PB 方程:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} F \sum_i z_i c_i^b \exp \left[ -\frac{z_i F (\phi - \phi^b)}{RT} \right]. \quad (4)$$

可见, PB 方程只求解电势, 浓度是关于电势的函数, 极大简化了数值求解过程.

## 2.2 Poisson-载流子质量守恒耦合方程

PB 方程假设  $\nabla \bar{\mu}_i = 0$  以推导得出载流子浓度的 Boltzmann 分布, 但由于载流子在电化学势梯度驱动下移动形成电流, 该假设导致 PB 方程无法适用于导体净电流密度不为零的情况 (即载流子具有宏观运动). 下面采用载流子质量守恒方程替代 PB 方程中的浓度 Boltzmann 分布, 构建适用范围更广的 Poisson-载流子质量守恒耦合方程. 根据质量守恒定律可得

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + S_i, \quad (5)$$

式中,  $S$  为化学反应导致的源项 (在本文中为零);  $\mathbf{N}$  为载流子摩尔通量密度, 可表示为

$$\mathbf{N}_i = -\frac{c_i D_i}{RT} \nabla \bar{\mu}_i, \quad (6)$$

其中,  $D$  为扩散系数. 结合方程 (5) 和方程 (6), 可以得到载流子质量守恒控制方程为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i + \frac{z_i F D_i}{RT} \nabla \cdot (c_i \nabla \phi). \quad (7)$$

联立方程 (1) 与方程 (7) 即可得到 Poisson-载流子质量守恒耦合方程. 载流子移动产生的电流密度可表示为

$$\mathbf{i}_i = -F z_i D_i \nabla c_i - \frac{F^2 z_i^2 c_i D_i}{RT} \nabla \phi, \quad (8)$$

式中, 等号右边第一项为浓度梯度导致的扩散电流密度  $\mathbf{i}_{\text{dif}}$ , 第二项为电势梯度导致的迁移电流密度  $\mathbf{i}_{\text{mig}}$ . 导体净电流密度可表示为

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i. \quad (9)$$

本文研究对象为  $M_2O_3$  掺杂的  $AO_2$  氧化物, 其缺陷反应方程式为



式中,  $M$  与  $A$  分别代表 SOFC 电解质材料中常采用的 Y 与 Gd 等正三价金属、Ce 与 Zr 等正四价金属,  $V_{\dot{O}}$  表示氧空位,  $O_{\dot{O}}^x$  表示晶格氧. 掺杂  $M_2O_3$  后的  $AO_2$  内部载流子包括阳离子受体与氧空位 (分别用下标 a 与 V 表示), 已有文献指出阳离子受体仅在烧结温度下才会移动<sup>[18]</sup>, 而本文主要关注运行工况下 (温度远低于烧结温度) 离子导体内的载流子传输特性, 因此忽略阳离子受体浓度变化 ( $\nabla c_a = 0$ ), 只考虑氧空位移动. 基于导体体相中性假设可得:  $c_a(x) = c_a^b = 2c_v^b$ .

SCL 电阻可采用下式计算<sup>[18]</sup>:

$$R_{\text{SCL}} = \frac{1}{A_{\text{cross}}} \left[ \int_0^{x_0} \frac{1}{\sigma_V(x)} dx - \int_0^{x_0} \frac{1}{\sigma_V^b} dx \right], \quad (11)$$

式中,  $A_{\text{cross}}$  为导体横截面积,  $\sigma_V$  为电导率且  $\sigma_V = z_V^2 F^2 c_V D_V / (RT)$ .

## 2.3 无量纲分析

本文基于相同特征变量, 对 PB 模型和 Poisson-载流子质量守恒耦合模型均进行了无量纲化处理, 并给出了控制载流子传输过程的关键无量纲参数. 选取导体长度  $x_0$ 、体相浓度  $c_{V0}$ 、界面处 ( $x = 0$ ) 电流密度  $i_0$ 、时间步长  $t_0$  分别为特征长度、特征浓度、特征电流密度以及特征时间, 取  $\phi_0 = i_0 x_0 RT / (z_V^2 F^2 c_{V0} D_V)$  为特征电势. 可得以下无量纲 PB 方程:

$$\nabla^2 \phi^* = \frac{1}{(\lambda_D^*)^2 Q^*} [1 - \exp(-Q^* \phi^*)], \quad (12)$$

式中, 上标\*表示无量纲数,  $\lambda_D^*$  为无量纲 Debye 长度,  $Q^*$  为无量纲电势.

无量纲 Poisson-载流子质量守恒耦合方程为

$$\nabla^2 \phi^* = \frac{1}{(\lambda_D^*)^2 Q^*} (1 - c_V^*), \quad (13)$$

$$\frac{\partial c_V^*}{\partial t^*} = D^* \nabla^2 c_V^* + D^* Q^* \nabla \cdot (c_V^* \nabla \phi^*). \quad (14)$$

无量纲电流密度为

$$\mathbf{i}^* = -\frac{1}{Q^*} \nabla c_V^* - c_V^* \nabla \phi^*. \quad (15)$$

无量纲 SCL 电阻为

$$R^* = \frac{R_{\text{scl}}}{R_{\text{bulk}}} = \int_0^1 \left[ \frac{1}{c_V^*(x^*)} - 1 \right] dx^*. \quad (16)$$

由于本文研究离子导体内载流子稳态传输特性, (14) 式可进一步简化为

$$\nabla^2 c_V^* + Q^* \nabla \cdot (c_V^* \nabla \phi^*) = 0. \quad (17)$$

此时, SCL 内氧空位传输过程受以下两个无量纲参数控制:

$$\lambda_D^* = \frac{\lambda_D}{x_0}, \quad Q^* = \frac{z_V F \phi_0}{RT}, \quad (18)$$

式中  $\lambda_D$  为 Debye 长度, 可表示为

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}{z_V^2 F^2 c_{V0}}}. \quad (19)$$

无量纲 Debye 长度 ( $\lambda_D^* = \lambda_D/x_0$ ) 表征 SCL 厚度与离子导体厚度相对大小, 无量纲电势 ( $Q^* = z_V F \phi_0 / (RT)$ ) 表征驱动氧空位传输的过电势与热势的相对重要性. 由于氧空位浓度在体相恒定不变, 在 SCL 内会有明显变化, 而由 (8) 式与 (15) 式可知扩散电流由氧空位浓度梯度驱动, 所以本文

以  $x$  方向扩散电流密度变化至 0 的位置作为区分体相和 SCL 的边界以确定 SCL 厚度.

## 2.4 数值方法

已有研究表明格子 Boltzmann (LB) 方法可以很好地预测微通道内的电渗流过程<sup>[23,24]</sup>, 鉴于导体内载流子传输过程与电渗流过程遵循相似的控制方程, 本文采用 LB 方法求解数学模型. (20) 式为求解 Poisson 和载流子质量守恒方程所采用的 LB 演化方程:

$$\begin{aligned} & f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \delta_t, t + \delta_t) - f_\alpha(\mathbf{x}, t) \\ &= -\frac{1}{\tau} (f_\alpha(\mathbf{x}, t) - f_\alpha^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)) + w_\alpha R_g \delta_t, \end{aligned} \quad (20)$$

式中,  $f_\alpha$  为  $t$  时刻位置  $\mathbf{x}$  处速度为  $\mathbf{c}_\alpha$  的分布函数,  $\delta_t$  为时间步长,  $w_\alpha$  为权函数,  $\tau$  为碰撞时间,  $R_g$  为原控制方程中的源项. 为了后期便于将本文模型拓展到导体不规则异质界面, 采用二维 LB 模型求解图 1 所示物理问题, 并对计算区域上下边界采用周期性边界条件. 采用应用最为广泛的 D2Q9 模型描述演化方程 (20) 中的粒子迁移速度:

$$c_\alpha = \begin{cases} (0, 0), & \alpha = 0 \\ (\cos \theta_\alpha, \sin \theta_\alpha) c, & \theta_\alpha = (\alpha - 1) \pi / 2, \quad \alpha = 1-4, \\ \sqrt{2} (\cos \theta_\alpha, \sin \theta_\alpha) c, & \theta_\alpha = (\alpha - 5) \pi / 2 + \pi / 4, \quad \alpha = 5-9 \end{cases} \quad (21)$$

权函数  $w_\alpha$  可表示为

$$w_\alpha = \begin{cases} 4/9, & \alpha = 0 \\ 1/9, & \alpha = 1-4. \\ 1/36, & \alpha = 5-9 \end{cases} \quad (22)$$

对演化方程 (20) 在不同的源项、平衡分布函数与求解变量表达式下 (如表 1 所列) 进行 Chapman-Enskog 多尺度展开, 在稳态下可分别还原为无量纲 PB 方程、无量纲 Poisson 方程与无量纲载

流子质量守恒方程. 本文仅以无量纲载流子质量守恒方程为例详细描述 Chapman-Enskog 展开技术还原控制方程过程. 首先对 (20) 式中的时间、空间、分布函数及源项引入以下多尺度展开:

$$\partial_t = \kappa \partial_{t1} + \kappa^2 \partial_{t2}, \quad (23)$$

$$\nabla = \kappa \nabla_1, \quad (24)$$

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + \kappa f_\alpha^{(1)} + \kappa^2 f_\alpha^{(2)} + \dots, \quad (25)$$

表 1 演化方程 (20) 还原不同控制方程时所涉及的平衡分布函数、源项和求解变量表达式

Table 1. Equilibrium distribution function, source term and variable expression in the evolution Eq. (20) for obtaining different governing equations.

	无量纲 PB 方程((12)式)	无量纲 Poisson 方程((13)式)	无量纲载流子质量守恒方程((14)式)
平衡分布函数( $f_\alpha^{\text{eq}}$ )	$w_\alpha \phi^*$	$w_\alpha \phi^*$	$w_\alpha c_V^*$
源项( $R_g$ )	$-\frac{D^*}{(\lambda_D^*)^2 Q^*} [1 - \exp(-Q^* \phi^*)]$	$-\frac{D^*}{(\lambda_D^*)^2 Q^*} (1 - c_V^*)$	$D^* Q^* \nabla \cdot (c_V^* \nabla \phi^*)$
求解变量	$\phi^* = \sum_\alpha f_\alpha$	$\phi^* = \sum_\alpha f_\alpha$	$c_V^* = \sum_\alpha f_\alpha$

$$R_g = \kappa R_{g1}, \quad (26)$$

式中,  $\kappa$  为任意小量,  $t1$  与  $t2$  为连续时间尺度,  $R_{g1}$  为多尺度展开变量. 将上述多尺度展开表达式代入 (20) 式, 并比较  $\kappa$  的各阶系数可得

$$\kappa^0 : f_\alpha^{(0)} = f_\alpha^{\text{eq}}, \quad (27)$$

$$\kappa^1 : f_\alpha^{(1)} = -\tau \delta_t (\mathbf{c}_\alpha \cdot \nabla_1 + \partial_{t1}) f_\alpha^{(0)} + \tau w_\alpha R_{g1} \delta_t, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \kappa^2 : f_\alpha^{(2)} = & -\tau \delta_t \partial_{t2} f_\alpha^{(0)} \\ & -\tau \delta_t \left(1 - \frac{1}{2\tau}\right) (\mathbf{c}_\alpha \cdot \nabla_1 + \partial_{t1}) f_\alpha^{(1)} \\ & -\frac{\tau \delta_t^2}{2} (\mathbf{c}_\alpha \cdot \nabla_1 + \partial_{t1}) w_\alpha R_{g1}. \end{aligned} \quad (29)$$

对 (28) 式与 (29) 式分别求零阶矩, 并求和后整理变换可得

$$\frac{\partial c_V^*}{\partial t^*} = \frac{1}{3} \tau \delta_t \left(1 - \frac{1}{2\tau}\right) \nabla^2 c_V^* + R_g. \quad (30)$$

令  $D^* = \delta_t(\tau - 0.5)/3$ , (30) 式可以还原为 (14) 式所示的无量纲载流子质量守恒方程. 基于演化方程 (20) 还原无量纲 PB 方程与无量纲 Poisson 方程的思路与上述过程相同, 只需按表 1 代入不同的源项、平衡分布函数与求解变量表达式即可.

### 3 计算结果与讨论

在 LB 模拟中, 可基于实际单位或者格子单位 (lattice unit, lu) 进行计算, 只要保证在两个单位体系中控制物理过程的无量纲量相同即可 [25]. 为了便于程序编写与扩展, 本文采用标准格子单位进行计算 (网格步长与时间步长均为 1 lu [25]), 计算中长度、时间、电势、氧空位浓度等可在保证无量纲 Debye 长度与无量纲电势相等的前提下, 在格子单位和实际单位中进行转换. 同时进行网格无关性分析发现,  $x$  方向网格数分别取 50 与 300 时计算结果差别为 0.56%, 分别取 400 与 300 时计算结果差别为 0.008%. 由于网格数取 300 时计算时间尚可接受, 且考虑到其他工况下可能存在更为剧烈的物理场变化, 本文计算中  $x$  方向网格数取为 300.

#### 3.1 PB 方程与 Poisson-载流子质量守恒耦合方程对比

如前文所述, PB 方程是载流子电化学势梯度为零时 Poisson-载流子质量守恒耦合方程的一个

特解. 由于电化学势梯度是载流子移动从而产生电流的驱动力, 本文分别在离子导体净电流密度为零与不为零的工况下, 对 PB 方程和 Poisson-载流子质量守恒耦合方程 (若无特殊说明, 下文分别用耦合模型和 Present model 在正文和图中进行指代) 的计算结果进行比较. 对于导体净电流密度为零的工况, 为了进一步和文献结果进行对比验证, 采用 Mott-Schottky 长度  $l_{MS}$  作为特征长度, 计算和边界条件与文献 [18] 相同. 如图 2(a) 所示, 本文发展的 PB 方程 LB 模型和耦合方程 LB 模型的计算结果与文献 [18] 求解 PB 方程的计算结果几乎完全重合, 验证了本文数学模型和数值方法的准确性, 同时说明净电流密度为零时, PB 方程与耦合方程具有相同的计算结果. 需要说明的是, 由于采用相同的控制方程和数值方法, 图 2(a) 同样能够说明本文发展的模型在导体净电流密度不为零时的较好可靠性.

图 2(b) 与图 2(c) 为导体净电流密度不为零时, PB 方程与耦合方程的计算结果比较. 计算工况中控制载流子传输过程的无量纲参数为  $z_V F \phi_0 / (RT) = 2$ ,  $\lambda_D / x_0 = 0.1763$ . 计算边界条件为:  $x/x_0 = 0$  时,  $i_B / i_0 = -0.1$ ;  $x/x_0 = 1$  时,  $c_V / c_{V0} = 1$ ,  $\phi / \phi_0 = 0$ . 与耦合模型相比, PB 方程计算出趋势相反的电势分布和氧空位浓度分布, 并导致不同的电荷密度以及电流密度分布. 同时, PB 模型计算所得 SCL 电阻与厚度分别为 -0.173 与 0.715, 显著区别于耦合模型的计算结果 (SCL 电阻与厚度分别为 1.670 与 0.485). 需要说明的是, 在确定 SCL 厚度时, 考虑到计算和数值精度等影响, 取扩散电流密度  $i_{\text{diff}} / i_0$  变化至小于  $10^{-3}$  量级的位置作为区分体相和 SCL 的边界以确定 SCL 厚度, 可见文中 SCL 厚度为一个近似值, 与采用的误差等级相关联 (本文取为  $10^{-3}$ ), 但是本文重点研究无量纲参数对 SCL 厚度的影响规律, 因此只要采用统一的误差等级, 就有比较意义. 注意到两种模型计算的 SCL 电阻具有不同符号, 是因为 PB 模型计算所得氧空位浓度大于等于 1 (图 2(b)), 而耦合模型计算所得氧空位浓度小于等于 1 (图 2(c)), 由 (16) 式可以得出, PB 模型与耦合模型计算的 SCL 电阻分别小于零与大于零. 同时分析 PB 模型计算的电流密度分布发现 (图 2(b)), 仅在界面 ( $x/x_0 = 0$ ) 及其附近区域存在变化的净电流密度, 其他区域导体净电流密度恒为零, 该结果显然违背了电荷守恒定律, 且不符

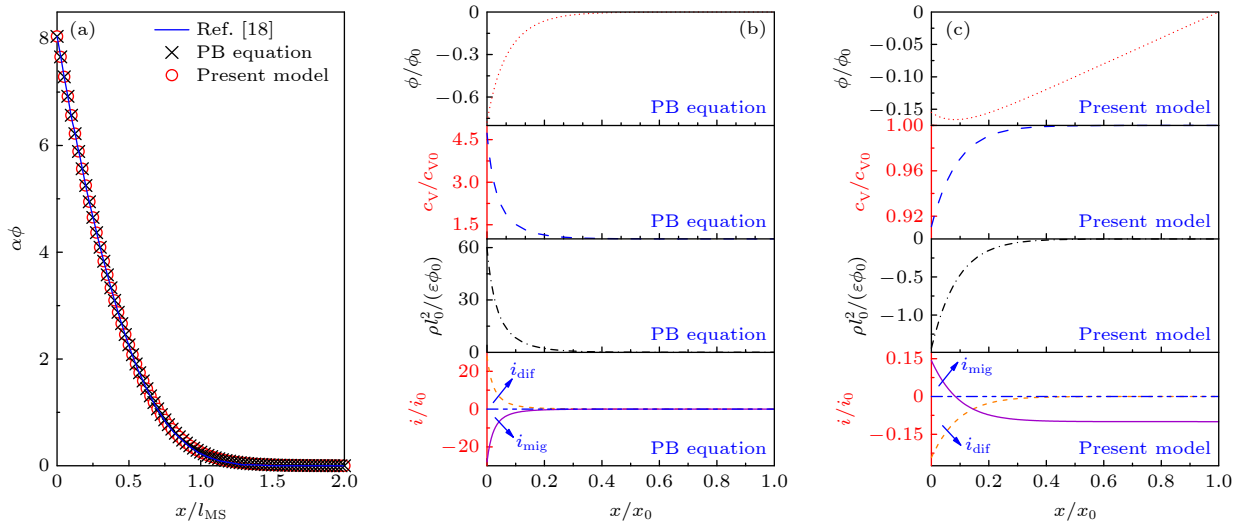


图 2 Poisson-载流子质量守恒耦合方程 (Present model) 与 PB 方程 (PB equation) 的计算结果比较 (a) 导体净电流密度为 0 时, 本文发展的 PB 方程 LB 模型与耦合方程 LB 模型的计算结果与文献 [18] 求解 PB 方程获得的计算结果比较, 其中  $\alpha = F/(RT)$ ,  $l_{MS} = [\phi(0)\epsilon_0\epsilon_r/(F c_{V0})]^{0.5}$ ; (b), (c) 导体净电流密度不为 0 时的计算结果

Fig. 2. Comparison of the results predicted by the coupled Poisson and charge carrier mass conservation equation (Present model) and the PB equation. (a) The net current density is 0. Results predicted by the PB equation from Ref. [18] is also presented for the comparison purpose. Here,  $\alpha = F/(RT)$  and  $l_{MS} = [\phi(0)\epsilon_0\epsilon_r/(F c_{V0})]^{0.5}$ . (b), (c) Results of the case that the net current density is not 0.

合  $i_B/i_0 = -0.1$  的电流密度边界条件. 上述计算结果比较直观地证明了 PB 方程只适用于净电流密度为零的工况.

分析图 2(c) 所示的耦合模型计算结果, 沿着导体厚度方向, 氧空位浓度逐渐增大至体相保持不变, 且增大的速率不断减小, 因此  $\nabla(c_V/c_{V0})$  大于零且不断减小至零, 导致扩散电流密度  $i_{dif}/i_0$  小于零且逐渐增大至体相为零. 电势在体相线性增大, 在 SCL 呈现下凹的非线性变化规律, 数值在  $x/x_0 = 0.085$  时达到最小值, 因此当  $0 \leq x/x_0 \leq 0.085$  时,  $\nabla(\phi/\phi_0) < 0$ , 导致迁移电流密度  $i_{mig}/i_0 > 0$ ; 当  $0.085 < x/x_0 \leq 1$  时,  $\nabla(\phi/\phi_0) > 0$ , 导致  $i_{mig}/i_0 < 0$ . 由于在体相区域氧空位浓度不变, 且电势线性变化, 所以  $i_{mig}/i_0$  在体相区域稳定不变; 越靠近界面区域, 虽然氧空位浓度不断减小, 从而导致导体电导率降低, 但电势梯度不断增大, 且增大的程度远大于氧空位浓度减小的程度, 由 (8) 式与 (15) 式可知, 迁移电流密度  $i_{mig}/i_0$  是由氧空位浓度与电势梯度共同决定的, 所以  $i_{mig}/i_0$  的绝对值不断增大. 同时在整个导体区域净电流密度  $i/i_0 = i_{dif}/i_0 + i_{mig}/i_0$  数值恒定为  $-0.1$ , 不仅说明电流密度边界条件实施的正确性, 也证明耦合模型可以在净电流密度不为零的工况下准确预测载流子传输特性. 整理方程 (1) 的源项得到无量纲电荷密度  $\rho_0^2/(\epsilon_0\epsilon_r\phi_0) = z_V F l_0^2 c_{V0}(c_V/c_{V0} - 1)/(\epsilon_0\epsilon_r\phi_0)$ , 由于

$F/(\epsilon_0\epsilon_r) \sim 10^{15}$ , SCL 内极小的氧空位浓度变化都会导致显著的电势场变化. 由于 SCL 内  $c_V/c_{V0} < 1$ , 导致无量纲电荷密度小于零且沿着厚度方向不断增大至体相为零. 另外, 除电势分布外, 氧空位、电荷密度和电流密度都呈现指数变化规律.

### 3.2 无量纲界面电流密度 ( $i_B/i_0$ ) 的影响

下面研究控制导体内载流子传输过程的关键无量纲参数的影响规律. 基准工况为:  $\frac{z_V F \phi_0}{RT} = 1.37 \times 10^{-3}$ ,  $\lambda_D/x_0 = 4.3 \times 10^{-2}$ ,  $i_B/i_0 = -1$ . 图 3 描述了无量纲界面电流密度 ( $i_B/i_0$ ) 对氧空位传输过程的影响. 随着  $i_B/i_0$  的增大, 入口界面 ( $x/x_0 = 0$ )  $\phi/\phi_0$  呈现减小的变化趋势 (图 3(a)), 且沿着导体厚度方向, 靠近界面处  $\phi/\phi_0$  的下凹程度越发显著, 但最小值均位于  $x/x_0 = 0.05$  处 (图 3(c)), 导致迁移电流密度  $i_{mig}/i_0$  为零的位置不变, 但界面处的绝对值一直增大 (图 3(f)). 随着  $i_B/i_0$  的增大, 界面处氧空位浓度  $c_V/c_{V0}$  呈现先增大后减小的变化规律 (图 3(a)), 且沿着导体厚度方向, 靠近界面处  $c_V/c_{V0}$  的变化幅度不断增大 (图 3(d)), 导致无量纲电荷密度呈现类似分布 (图 3(e)), 扩散电流密度  $i_{dif}/i_0$  的绝对值逐渐增大 (图 3(f)). 同时发现导体内净电流密度逐渐增大 (图 3(f)), 说明不同  $i_B/i_0$  边界条件实施的正确性. 如图 3(b) 所示, 随着

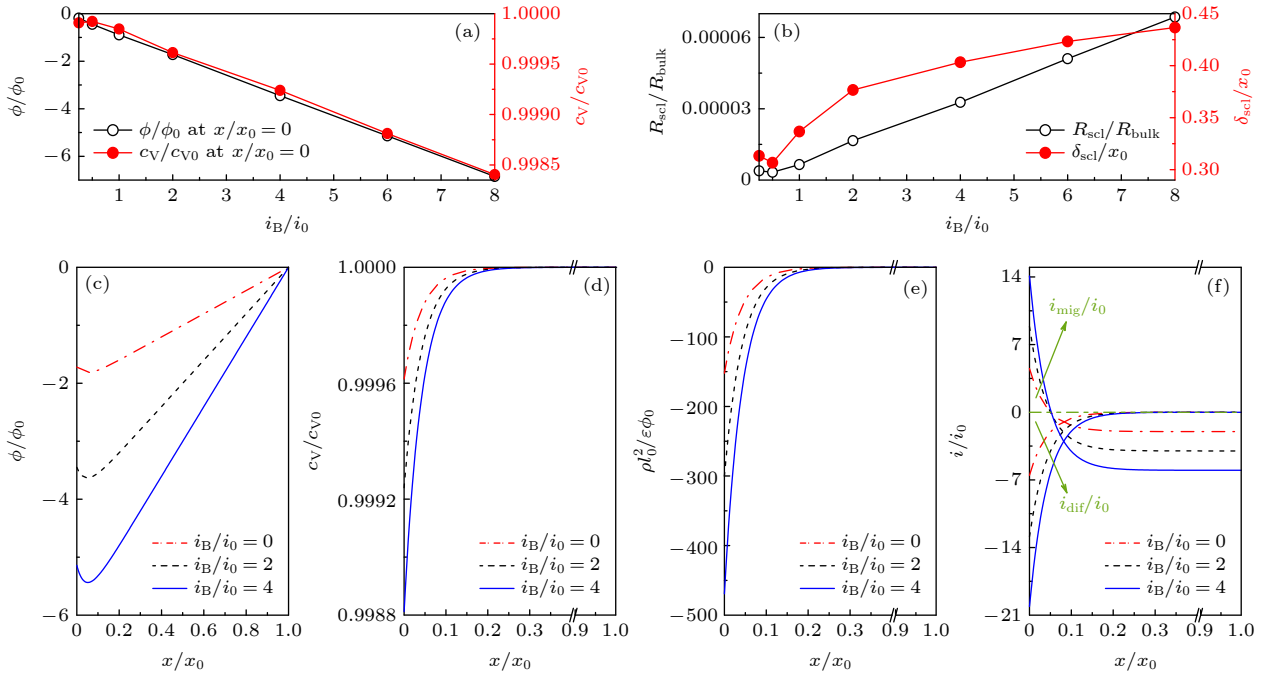


图 3 无量纲界面电流密度 ( $i_B/i_0$ ) 对 (a) 界面处电势与氧空位浓度及 (b) 空间电荷层电阻与厚度的影响; 当  $i_B/i_0 = 2, 4, 6$  时, (c) 导体内电势、(d) 氧空位浓度、(e) 电荷密度及 (f) 电流密度分布

Fig. 3. Effects of dimensionless current density at the interface ( $i_B/i_0$ ) on (a) the potential and oxygen vacancy concentration at the interface, and (b) the resistance and thickness of SCL. Distributions of (c) potential, (d) oxygen vacancy concentration, (e) charge density and (f) current density within the conductor when  $i_B/i_0 = 2, 4$  and  $6$ , respectively.

$i_B/i_0$  的增大, SCL 电阻和厚度均呈现先减小后增大的变化趋势, 说明在较小电流密度条件下, 适当增大电流密度可促进 SCL 内氧空位传输; 电流密度较大时, 增大电流密度会使得 SCL 内的传输阻力增大。

### 3.3 无量纲 Debye 长度 ( $\lambda_D/x_0$ ) 的影响

对于  $AO_2-M_2O_3$  氧离子导体电解质, 不同金属氧化物和掺杂浓度会导致不同的氧空位浓度  $c_{V0}$  以及介电常数  $\epsilon_0\epsilon_r$ , 形成具有不同 Debye 长度  $\lambda_D$  ( $\lambda_D = [(\epsilon_0\epsilon_r RT)/(z_V^2 F^2 c_{V0})]^{0.5}$ ) 的氧离子导体. 因此, 金属氧化物类型和掺杂浓度的影响可通过  $\lambda_D$  表征. 图 4 描述了无量纲 Debye 长度 ( $\lambda_D/x_0$ ) 对氧空位传输过程的影响规律.  $\lambda_D/x_0$  表征 SCL 厚度与离子导体厚度的比值, 该无量纲量可综合考虑运行温度  $T$ 、导体长度  $x_0$ 、不同金属氧化物和掺杂浓度引起的不同介电常数  $\epsilon_0\epsilon_r$  与氧空位浓度  $c_{V0}$  等参数对载流子传输过程的影响. 如图 4 所示, 由于入口界面电流密度相等且导体整体电中性, 所以随着  $\lambda_D/x_0$  增大, 沿着  $x$  轴反方向, 电荷密度会在较大厚度内由 0 更为缓和地减小, 导致入口界面电荷密度绝对值更小 (图 4(e)), 由 Poisson 方程可得,

电势分布曲率更小 (图 4(c)), 因此入口电势不断增大 (图 4(a)), 由于电势梯度更小, 迁移电流密度绝对值也会减小 (图 4(f)). 同时, 由电荷密度公式可得, 随着  $\lambda_D/x_0$  增大, 入口界面氧空位浓度不断减小 (图 4(a)), 导致浓度在更大厚度内由 1 更缓慢地减小 (图 4(e)), 呈现更小的浓度梯度, 引起更小的扩散电流密度绝对值 (图 4(f)). 如图 4(b) 所示, SCL 电阻和厚度均随着  $\lambda_D/x_0$  的增大而增大, 且 SCL 厚度大于 Debye 厚度. 另外, 当  $\lambda_D/x_0 = 0.1$  时,  $\delta_{scl}/x_0$  已经接近 0.8, 由于 SCL 厚度  $\delta_{scl}$  不会超过导体厚度  $x_0$ , 即  $\delta_{scl}/x_0 < 1$ , 因此本文不再探讨  $\lambda_D/x_0 > 0.1$  时其对 SCL 内氧空位传输过程的影响规律. 在氧离子导体界面调控技术中, 可通过合理地选择金属氧化物和调整掺杂浓度以获得不同导体材料 (体现为改变介电常数  $\epsilon_0\epsilon_r$  与氧空位体相浓度  $c_{V0}$  等)、改变运行温度 (体现为改变  $T$ ) 和几何结构 (体现为改变  $x_0$ ) 等, 以有效地改变界面电阻, 从而调控整个导体的导电性能。

### 3.4 无量纲电势 ( $z_V F \phi_0 / (RT)$ ) 的影响

图 5 描述了不同无量纲电势 ( $z_V F \phi_0 / (RT)$ ) 下的氧空位传输特性.  $z_V F \phi_0 / (RT)$  反映了驱动氧空

位移动的电势和热势之比. 增大  $z_V F\phi_0/(RT)$  意味着导体两端的电势差更大, 因此入口电势呈现

减小的变化趋势 (图 5(a)); 同时从图 5(c) 可得, 沿着导体厚度方向, 入口处电势分布更为平缓, 意味

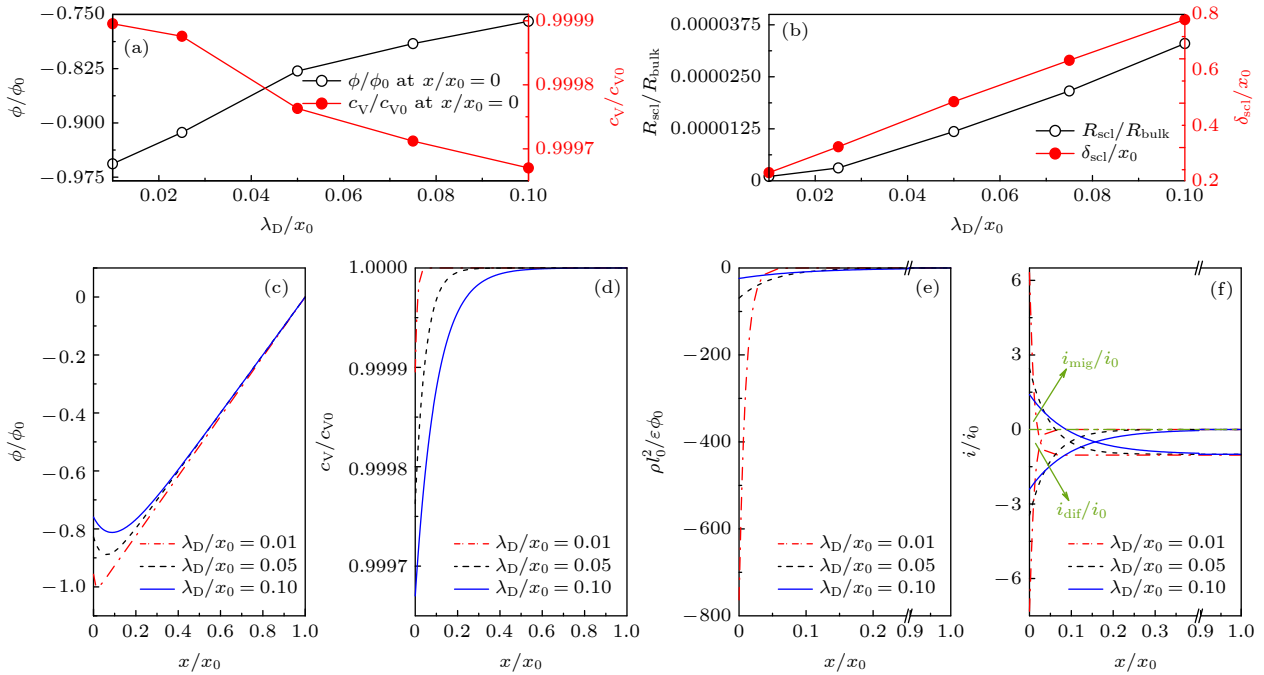


图 4 无量纲 Debye 长度 ( $\lambda_D/x_0$ ) 对 (a) 界面处电势和氧空位浓度及 (b) 空间电荷层电阻与厚度的影响; 当  $\lambda_D/x_0 = 0.01, 0.05, 0.1$  时, (c) 导体内电势、(d) 氧空位浓度、(e) 电荷密度及 (f) 电流密度分布

Fig. 4. Effects of dimensionless Debye length ( $\lambda_D/x_0$ ) on the (a) potential and oxygen vacancy concentration at the interface, and (b) the resistance and thickness of SCL. Distributions of (c) potential, (d) oxygen vacancy concentration, (e) charge density and (f) current density within the conductor when  $\lambda_D/x_0 = 0.01, 0.05$  and  $0.1$ , respectively.

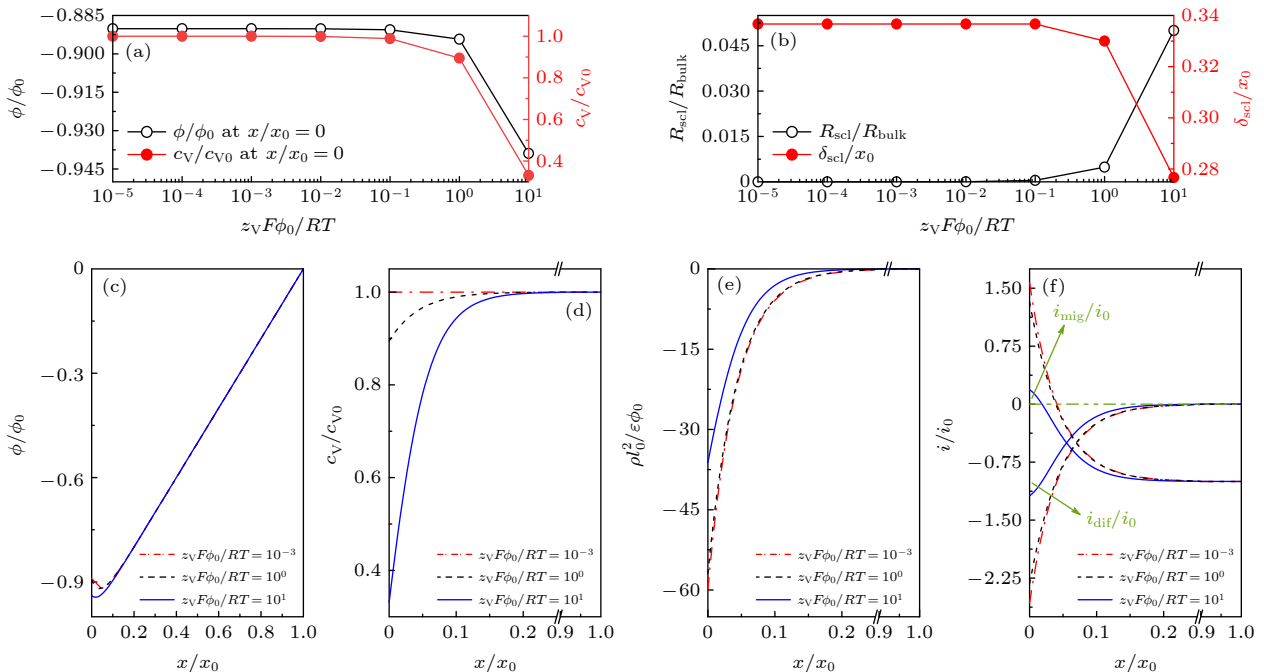


图 5 无量纲电势 ( $z_V F\phi_0/(RT)$ ) 对 (a) 界面处电势和氧空位浓度及 (b) 空间电荷层电阻和厚度的影响; 当  $z_V F\phi_0/(RT) = 10^{-3}, 1$  与  $10$  时, (c) 导体内电势、(d) 氧空位浓度、(e) 电荷密度及 (f) 电流密度分布

Fig. 5. Effects of dimensionless potential ( $z_V F\phi_0/(RT)$ ) on the (a) the potential and oxygen vacancy concentration at the interface, and (b) the resistance and thickness of SCL. Distributions of (c) potential, (d) oxygen vacancy concentration, (e) charge density and (f) current density within the conductor when  $z_V F\phi_0/(RT) = 10^{-3}, 1$  and  $10$ , respectively.

着电势分布曲率更小, 由 Poisson 方程可得, 对应的电荷密度绝对值也会更小 (图 5(e)), 且入口氧空位浓度也会降低 (图 5(a) 与图 5(d)). 由于随着  $z_V F \phi_0 / (RT)$  的增大, 入口界面区域电势分布的梯度减小 (图 5(c)), 导致迁移电流密度绝对值减小 (图 5(f)); 氧空位浓度梯度大于零且不断增大, 但是其增大幅度小于  $z_V F \phi_0 / (RT)$  增大幅度, 导致扩散电流密度绝对值不断减小 (图 5(f)). SCL 电阻呈现和氧空位浓度相反的变化趋势, 且 SCL 厚度随着  $z_V F \phi_0 / (RT)$  的增大而减小 (图 5(b)). 同时, 从图 5 可以发现, 当  $z_V F \phi_0 / (RT) \leq 0.1$  时,  $z_V F \phi_0 / (RT)$  对导体内氧空位迁移与扩散过程的影响几乎可忽略;  $z_V F \phi_0 / (RT) > 0.1$  时, 其对载流子传输特性影响显著. 因此, 当过电势大于热势时,  $z_V F \phi_0 / (RT)$  增大会显著增大界面传输阻力, 当利用界面空间电荷层效应来调控材料性能时, 需谨慎选择材料、制备和运行条件, 使得  $z_V F \phi_0 / (RT)$  位于显著改变 SCL 传输特性区域.

## 4 结 论

晶界与异质界面等导致的空间电荷层效应, 被证明可显著改变离子导体内氧空位传输能力. 尤其对于广受关注的纳米导体材料, 通过引入界面产生空间电荷层效应来控制材料性能, 是目前公认的行之有效的技术手段之一. PB 方程是现阶段应用最为广泛的描述 SCL 内载流子传输过程的数学模型, 但其受限于载流子电化学平衡 (即电势梯度为零) 的基本假设, 无法准确捕捉广泛应用于电化学器件的离子导体在运行工况下 (即电势梯度不为零且存在净电流密度) 的传输能力. 本文着重研究了考虑空间电荷层效应时, 具有净电流密度的氧离子导体内载流子传输特性.

首先建立了 Poisson 方程与载流子质量守恒方程耦合的数学模型, 推导了控制氧离子导体 SCL 内氧空位迁移与扩散过程的无量纲参数. 通过与该耦合模型对比, 定量证明了在氧离子导体具有净电流密度时, PB 模型无法合理预测导体内载流子传输过程. 进一步基于耦合模型, 获取了关键无量纲参数的影响规律: 1) 增大界面电流密度, 导体两端电势差增大, 界面氧空位浓度先增大后减小, SCL 电阻和厚度先减小后增大. 2) 当无量纲 Debye 长度 ( $\lambda_D / x_0$ ) 取值使得 SCL 厚度小于导体厚度时, 增大  $\lambda_D / x_0$ , 导体两端电势差、界面氧空位

浓度显著减小, 而 SCL 电阻与厚度则呈现增大的变化趋势. 3) 对于无量纲电势 ( $z_V F \phi_0 / (RT)$ ), 当过电势与热势数量级相差不大时 (本文中大于 0.1), 增大  $z_V F \phi_0 / (RT)$ , 导体两端电势差与 SCL 电阻增大, 而界面氧空位浓度与 SCL 厚度减小; 当过电势远小于热势时, 改变  $z_V F \phi_0 / (RT)$  对氧空位传输过程影响可忽略. 以上结论可为有效地通过界面设计以改善氧离子导体性能提供理论支撑.

## 参考文献

- [1] Goodenough J B 1992 *Mater. Sci. Eng. B* **12** 357
- [2] Chen Y Y, Hou C J, Kong X S, Liu C S, Wang X P, Fang Q F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046603 (in Chinese) [陈跃云, 侯春菊, 孔祥山, 刘长松, 王先平, 方前锋 2011 物理学报 **60** 046603]
- [3] Maier J 1995 *Prog. Solid State Chem.* **23** 171
- [4] Guo X, Mi S B, Waser R 2005 *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** J1
- [5] Michael S, Eklund P, Pryds N, Johnson E, Helmersson U, Bottiger J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2071
- [6] Fan L D, Zhu B, Su P C, He C X 2018 *Nano Energy* **45** 148
- [7] Zhao C H, Li Y F, Zhang W Q, Zheng Y, Lou X M, Yu B, Chen J, Chen Y, Liu M L, Wang J C 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 53
- [8] Beekmans N M, Heyne L 1976 *Electrochim. Acta* **21** 303
- [9] Guo X, Sigle W, Maier J 2003 *J. Am. Ceram. Soc.* **86** 77
- [10] Mebane D S, De Souza R A 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2935
- [11] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [12] Dagotto E 2007 *Science* **318** 1076
- [13] Connor P A, Yue X L, Savaniu C D, Price R, Triantafyllou G, Cassidy M, Kerherve G, Payne D, Maher R C, Cohen L F, Tomov R I, Glowacki B A, Kumar R V, Irvine John T S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800120
- [14] Gao S H, Wang Y X, Wang H W, Yuan S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 086601 (in Chinese) [高韶华, 王玉霞, 王宏伟, 袁帅 2011 物理学报 **60** 086601]
- [15] Gregori G, Merkle R, Maier J 2017 *Prog. Mater. Sci.* **89** 252
- [16] Parras J P, De Souza R A 2020 *Acta Mater.* **195** 383
- [17] Kharton V V 2011 *Solid State Electrochemistry II: Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA) p33
- [18] Tong X, Mebane D S, De Souza R A 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 5
- [19] Newman J, Thomas-Alyea K E 2004 *Electrochemical Systems* (3rd Ed.) (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.) p186
- [20] Nelson G J, Cassenti B N, Peracchio A A, Chiu Wilson K S 2012 *J. Power Sources* **205** 48
- [21] Xu H, Zhang L, Dang Z 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 098801 (in Chinese) [徐晗, 张璐, 党政 2020 物理学报 **69** 098801]
- [22] Xu H, Chen Y, Kim J H, Dang Z, Liu M L 2019 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 30293
- [23] Zhang L, Wang M R 2017 *J. Colloid Interface Sci.* **486** 219
- [24] Kamali R, Soloklou M N, Hadidi H 2018 *Chem. Phys.* **507** 1
- [25] He Y L, Wang Y, Li Q 2009 *Lattice Boltzmann Method: Theory and Applications* (Beijing: Science Press) pp214, 215 (in Chinese) [何雅玲, 王勇, 李庆 2009 格子 Boltzmann 方法的理论及应用 (北京: 科学出版社) 第214, 215页]

# Charge carrier transport in oxygen-ion conducting electrolytes with considering space charge layer effect\*

Xu Han<sup>†</sup> Zhang Lu*(Department of Building Environment and Energy Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)*

( Received 6 October 2020; revised manuscript received 25 October 2020 )

## Abstract

Space charge layer (SCL) effect induced by interfaces, e.g., grain boundaries in the polycrystals or heterointerfaces in the composites, may make the characteristics of the charge carrier transport near the interfaces significantly different from those in the bulk area. In previous studies, the Poisson-Boltzmann (PB) equation was widely used to model the SCL effect, in which all the charge carriers were assumed to be in electrochemical equilibrium. However, the assumption of the electrochemical equilibrium is no longer valid when the charge carriers exhibit macroscopic motion. In this paper, we develop a model to simulate the charge carrier transport within the oxygen-ion conductor, particularly in the SCL, in which the charge carrier mass conservation equation is coupled to the Poisson equation. Our present coupled model, in which the assumption of the electrochemical equilibrium is not employed, is therefore able to simulate charge carrier transport with macroscopic motion. Two key dimensionless parameters governing the SCL effect are deduced, i.e. the dimensionless Debye length characterizing the ratio of Debye length to the thickness of oxygen-ion conductor, and the dimensionless potential representing the relative importance of the overpotential to the thermal potential. Taking  $AO_2-M_2O_3$  oxide for example, the conventional model with using PB equation and our present coupled model are compared for predicting the SCL effect. Furthermore, the mechanism of the oxygen vacancy transport in the oxygen-ion conductor with considering the SCL effect is thoroughly discussed. In a brief summary, with increasing the current density at the interface, the SCL resistance shows a non-monotonical tendency, i.e., it firstly decreases and then increases. Besides, enlarging the dimensionless Debye length significantly increases the SCL resistance. The influence of increasing the dimensionless potential on the oxygen vacancy transport is obvious when the overpotential is comparable to the thermal potential, but it becomes negligible when the overpotential is far less than the thermal potential. These results may offer helpful guidance for enhancing the performance of oxygen-ion conductors by rationally designing the grain boundaries and heterointerfaces.

**Keywords:** oxygen-ion conductor, space charge layer, oxygen vacancy transport, potential**PACS:** 88.30.pn, 66.10.Ed, 66.30.Dn, 79.60.Jv**DOI:** [10.7498/aps.70.20201651](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201651)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51606151) and the National Science Foundation for Postdoctoral Scientists of China (Grant No. 2020M673392).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xuhanxh@xjtu.edu.cn](mailto:xuhanxh@xjtu.edu.cn)