

# 基于阻抗模型解析的氧化锆固体电解质 组织结构演变模型

胡永刚<sup>†</sup> 夏风 肖建中 雷超 李向东

(华中科技大学材料科学与工程系, 武汉 430074)

(2011年8月30日收到; 2011年9月20日收到修改稿)

晶界对多元多晶电解质材料电导率的影响, 已成为制约高温固体电解质材料发展的瓶颈. 传统的晶界观察方法难以将高温下材料的组织结构与电导性能相对应. 鉴于此, 本文研究了部分稳定氧化锆 (PSZ) 固体电解质材料的变温交流阻抗特性, 并对交流阻抗谱进行了拟合分析, 发现等效拟合电路随温度的上升而发生变化. 通过对不同等效电路模型的物理解析, 得出 PSZ 电解质材料显微结构在高温下的演变模型. 经进一步分析, 演绎出一种‘短程有序’的‘晶界桥接’组织模型, 为改善 PSZ 电解质材料的晶界电导提供了参考.

**关键词:** ZrO<sub>2</sub> 固体电解质, 交流阻抗, 等效电路, 组织结构

**PACS:** 81.05.Je, 84.37.+q, 81.30.Hd, 61.72.Mm

## 1 引言

近年来, 对高温固体氧化物电解质材料的研究已不局限于萤石型二元体系. 而多元体系虽然能够大幅改善材料电导率, 但晶界对多元多晶固体电解质电导率的影响, 已成为制约多元固体电解质材料发展的瓶颈. 主要是由于晶界电导基本上为空间电荷层电导, 晶界电阻率源于空间电荷层的低氧空位浓度<sup>[1]</sup>. 而且, 多元固体电解质材料界面并非光滑而均匀的, 其在微观水平上包含了大量的缺陷、非均质电荷、两相或三相界面、偏析杂质等等, 从而引起晶界处氧空位的缔合, 不利于晶界电导活化能的降低<sup>[2]</sup>. 稳定剂离子 (Ca<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> 等) 的偏析使稳定剂阳离子和氧离子空穴生成缔合缺陷的概率大大增加, 使浓度原本就很低的晶界自由氧离子空穴浓度进一步降低. 前人对‘缺陷缔合’已进行了较多的研究<sup>[3-7]</sup>, 这里不一一详述. 而电解质使用过程中的热激发引起的电解质失稳, 造成稳定剂进一步在晶界聚集, 亦增加了晶界电导活化能 (电导活化能分为解缔能与迁移能<sup>[3,8]</sup>, 对应着缔合缺陷理论和氧空位浓度理论、势垒理论<sup>[9]</sup>). 随着温度的升高, 缔合缺陷开始解缔并释放自由氧

空位, 只有同时满足热力学和动力学条件的自由氧空位才能够自由迁移, 但仅平行于晶粒面的晶界才是氧离子空位在晶粒之间迁移的主要路径<sup>[10]</sup>, 而此处形成的玻璃相同样会阻碍氧离子空位的迁移. 这种迁移路径中的 O<sup>2-</sup> 迁移通道尺寸  $R_f$  也影响着晶界电导<sup>[11]</sup>. 然而, 即便是高纯晶界结构, 由于离子迁移的择优路径不在一个晶格面内, 其对晶界电导率的改善也是有限度的. 因此, 考虑采用优化晶界迁移路径<sup>[12]</sup>的方式来改善高温多元固体电解质材料的晶界电导.

但对于部分稳定氧化锆 (PSZ) 固体电解质材料来讲, 其内部组织界面的性质及界面两侧的相有较大差别, 特别是不同相界之间和晶粒内部晶畴、孪晶界等对晶界电导的影响难以辨别, 用传统的界面结构研究手段难以将材料的微观组织结构与电性能一一对应, 而交流阻抗技术为研究两者的动态相关性提供了可能.

因此, 本文拟通过对 PSZ 电解质交流阻抗谱的拟合分析, 结合材料本身随温度的微观结构变化过程, 探讨 PSZ 电解质材料电性能与显微结构演变模型之间的相关性. 并在现有电导活化能理论的基础上, 结合晶界理论, 进一步探讨改善晶界电导的结

<sup>†</sup> E-mail: hygdyt2002@126.com

构优化机理.

## 2 研究方法

实验原料采用中径分别为 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  的 3 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -TZP(增韧氧化锆), 10 mol%CaO- $\text{ZrO}_2$ , 10 mol%(3.5 wt%) MgO- $\text{ZrO}_2$  粉(宜兴三赛). 将三种微粉以 10 vol% PVA 水溶液做黏结剂, 按比例与 7 vol%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1  $\mu\text{m}$ ) 粉人工精细研磨 3 h. 烘干后用干压法制备  $\text{ZrO}_2$ -MgO- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  素坯, 在空气气氛下以 3  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率至 1600  $^\circ\text{C}$  保温 2 h, 随后于 1150  $^\circ\text{C}$  下热处理 2 h, 得到所需 PSZ 样品.

采用 X'Pert PRO (PANalytical BV) X 射线衍射仪对样品进行相组成分析. 测试参数为 40 kV, 20 mA, Cu- $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 靶, 扫描范围  $2\theta = 20^\circ$ — $80^\circ$ , 步长  $0.02^\circ$ , 扫描速度  $0.2^\circ/\text{min}$ ,  $m$  相含量按下式计算得出 [13]:

$$X_m = \frac{I_{111m} + I_{11\bar{1}m}}{I_{111m} + I_{11\bar{1}m} + I_{111t,c}}, \quad (1)$$

其中  $I_{111m}$ ,  $I_{11\bar{1}m}$ ,  $I_{111t,c}$  分别为  $28.355^\circ$ ,  $31.624^\circ$ ,  $30.409^\circ$  对应的衍射峰积分强度.

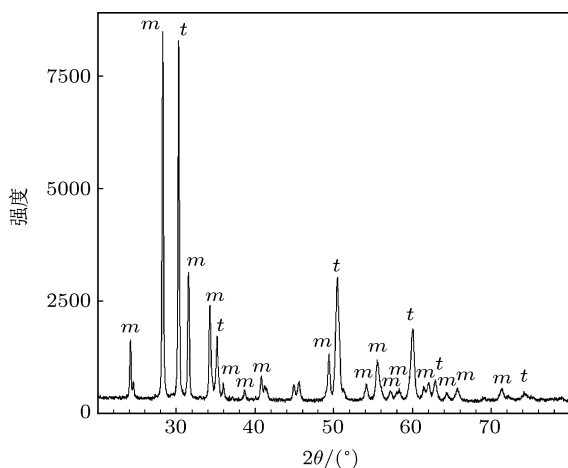


图 1  $\text{ZrO}_2$ -MgO- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体电解质的相组成

将烧结样品打磨成  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的方形薄片, 双面均匀涂覆 Pt 电极, 并于 900  $^\circ\text{C}$  烧结后, 利用 Solartron 1260 阻抗仪在空气气氛中测试 450—950  $^\circ\text{C}$  下的交流阻抗, 频率范围为 0.01 Hz—10 MHz, 施加交流信号电压  $V_A = 50 \text{ mV}$ , 对得到的阻抗谱采用 Zsimpwin 软件进行拟合分析.

## 3 结果

XRD 物相分析结果表明 (如图 1 所示), 烧制的 PSZ 固体电解质在室温下呈单斜 + 四方两相 ( $m + t$ ) 或多相 ( $m + t/c$ ) 组织, 其中  $m$  相体积分占 52.27%.

试样在 450—950  $^\circ\text{C}$  下测得的交流阻抗谱如图 2 所示. 可以看出, 交流阻抗谱主要由晶粒和晶界阻抗圆弧组成, 随着测试温度的升高, 试样表观电阻逐步减小, 电导率逐渐增大. 800  $^\circ\text{C}$  以下的表观晶界电阻很大, 到 900  $^\circ\text{C}$  时迅速减小. 分别对各阻抗谱进行拟合后发现, 拟合谱线与实测谱基本重合 (图 2 中空心圆组成的曲线为实测谱, 三角形符号组成的曲线为拟合谱), 仅低频处的密集点部分稍有差异.

根据阻抗谱拟合结果, 计算各温度下的电导率值, 得到电导率随温度变化的关系图 (如图 3 中实心点所示), 可以看出低温与高温段呈现明显转折. 分段数值拟合后, 得到图 3(a), (b), (c) 中的总电导率、晶界电导率、晶粒电导率与温度的线性关系. 从图 3(a) 可以看出: 700  $^\circ\text{C}$  以前总电导率较低, 750  $^\circ\text{C}$  以后发生明显的突变; 至 950  $^\circ\text{C}$  时又出现了比较明显的转折. 相应的电导活化能采用下式进行计算:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

其中  $\sigma$  为电导率,  $T$  为热力学温度,  $E_a$  为电导活化能,  $\sigma_0$  为指前常数,  $k$  由玻尔兹曼常数转化而来 ( $0.86 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ ). 低温时的总电导活化能为 0.82 eV, 中高温时的总电导活化能为 3.06 eV, 活化能在中温时迅速增大. 但晶粒电导活化能、晶界电导活化能、总电导活化能在 900  $^\circ\text{C}$  以下相差不大 (对比图 3(a), (b), (c)). 而且晶界电导活化能随温度的变化趋势与总电导活化能的基本一致, 这说明晶界电导是影响 PSZ 电解质中高温电性能的主导因素.

对各温度下阻抗谱拟合时采用的等效电路如图 4 所示. 可以看出, 不同温度段的等效电路皆有变化, 这说明各温度段下电解质材料的导电方式略有差异, 即材料内部组织结构随着温度的变化发生了改变. 结合图 2 的拟合结果, 可以看出, 图 4 中的等效电路, 能够较好的反映组织结构与阻抗的对应关系.

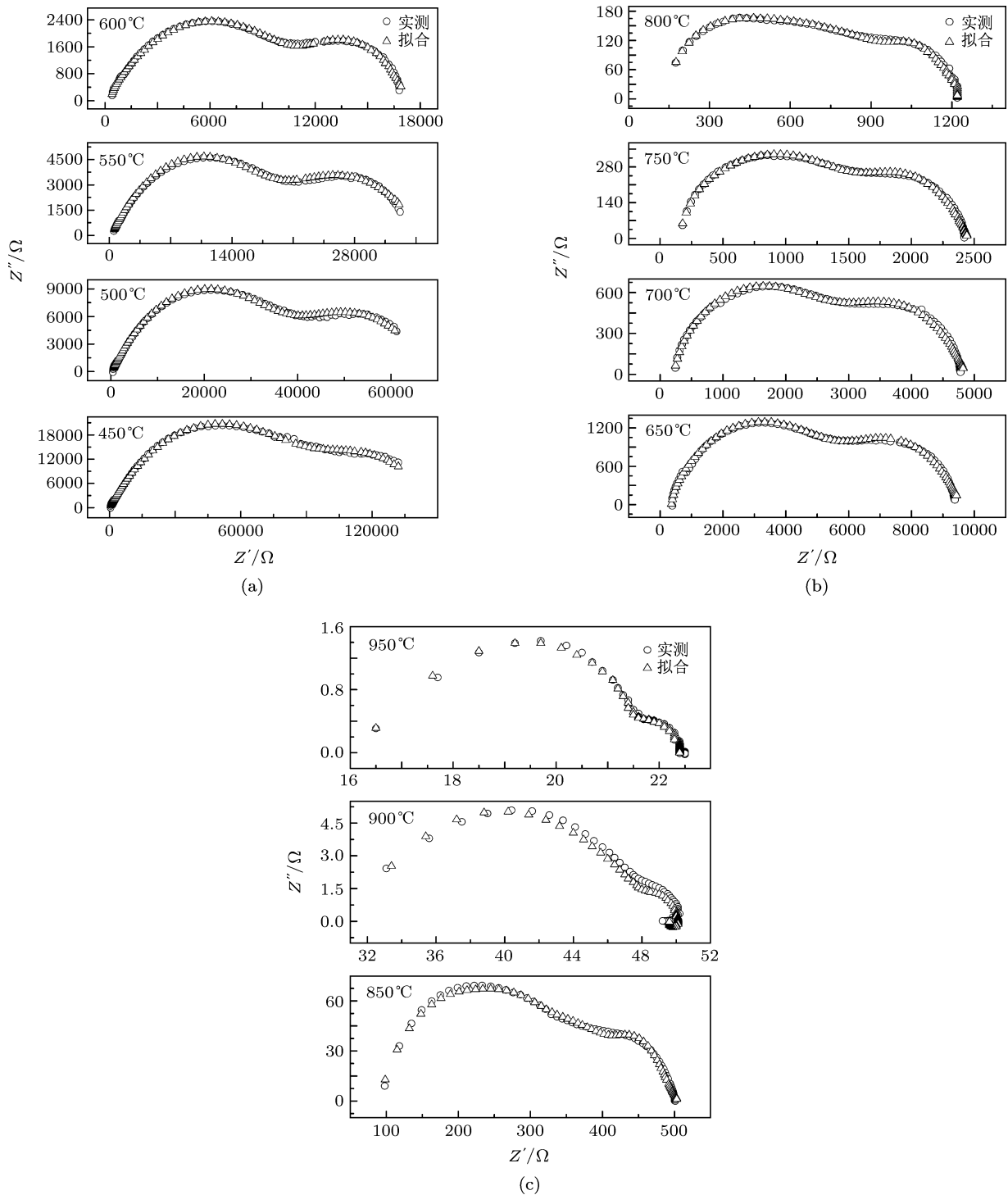


图2  $ZrO_2-MgO-Y_2O_3-CaO-Al_2O_3$  固体电解质在 450—950 °C 的交流阻抗谱 (空心圆组成的曲线为实测谱, 三角形符号组成的曲线为拟合谱)

## 4 讨论

### 4.1 PSZ 固体电解质阻抗谱的等效电路变化与微观结构演变的相关性

通过对 PSZ 电解质交流阻抗谱的拟合分析, 可以看出, 不同温度段的等效电路皆有变化 (如图 4

所示), 说明材料内部组织结构随着温度的变化发生了改变, 从而导致各温度段下电解质材料的导电方式略有差异. 对固体电解质的经典等效电路分析时采用的相应微观结构模型一般包括三类: 砖层模型 (brick layer model)<sup>[14]</sup>, 并联模型 (parallel model)<sup>[15]</sup> 及择优路径模型 (Bauerle model's easy

path)<sup>[16]</sup>. 而 Fleig<sup>[17]</sup> 通过有限元计算, 认为砖层模型实际上是一种理想态, 实际材料中的晶界将复杂的多, 具有多形性, 甚至背离了砖层模型. 从本文的研究结果图 4 可以看出, 测试温度不同, 阻抗谱的等效电路模型也不是唯一的, 这是由于材料本身随温度升高发生了微观组织结构的变化. 750 °C 时出现 Warburg 阻抗后又消失, 主要是由于组织中较多

*m* 相的存在 (见图 1), 阻碍了空位离子的迁移. 750 °C 以下, 材料的 *m* 相作为不导电态, 可看作是导电粒子的 ‘伪’ 晶界结构<sup>[18]</sup>, 因而可以采用经典串联电路进行拟合. 而随着温度的升高, *m* 相开始发生转变, *m* 相体积分数的每一次重要变化, 都意味着等效电路模型的改变. 电路外围产生的 *L* 电感, 可能源于 600 °C 时试样体积收缩引起的电极接触的微妙变化. 从阻抗谱图 (见图 2) 可以看出, 中温下的圆弧压低且包含两个不完整圆弧, 两圆弧交界呈圆弧过渡, 这可能是由慢弛豫局部电能存储引起<sup>[19]</sup>; 实晶界与 ‘伪’ 晶界共同形成晶界阻抗弧, 并且两者均随温度升高而减小. 但 ‘伪’ 晶界由于温度升高而相变为导电颗粒, 阻抗的减小程度远大于实晶界, 从而加速了晶界阻抗弧的减小. 高频圆弧起点与原点的距离增大意味着迁移通道 (导电相) 的增多, 而圆弧的过渡, 也可能是由于缔合态氧空位满足热力学条件后处于激发态, 聚集在晶壳、晶界的边缘处形成导电层.

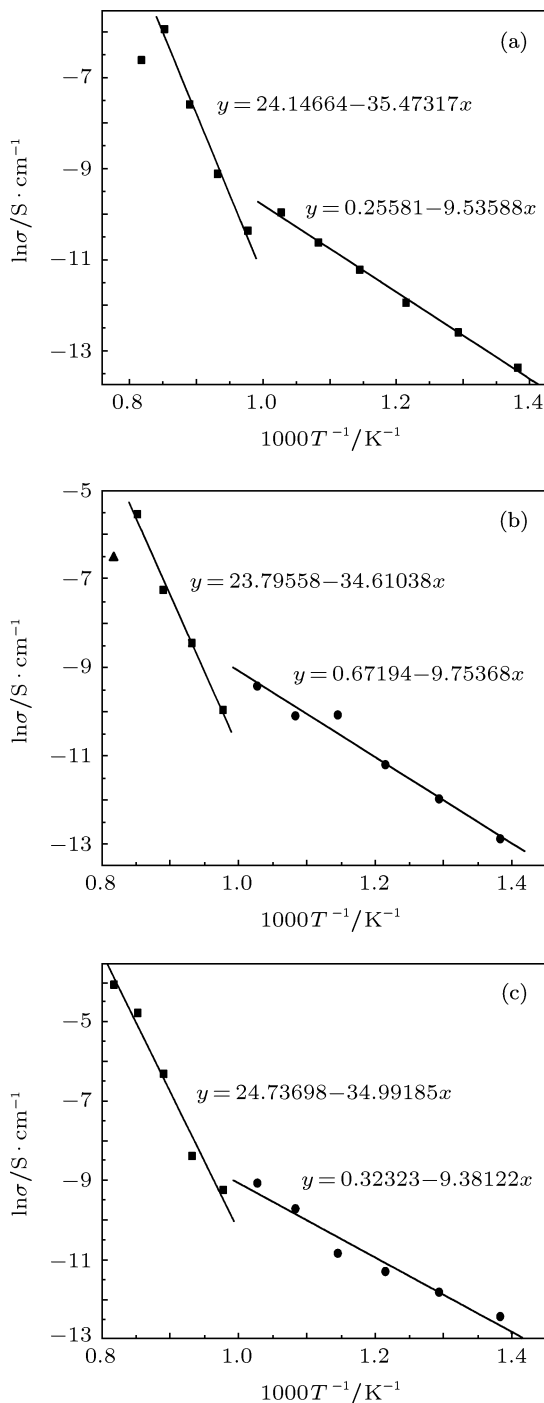


图 3 ZrO<sub>2</sub>-MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体电解质电导率与温度的关系 (a) 为总电导率与温度的关系图; (b) 为晶界电导率与温度的关系图; (c) 为晶粒电导率与温度的关系图

图 4(a) 中的  $R_1, R_2, R_3$  电阻元件, 分别代表电极接触电阻 (图 4 中的  $R_1$  如无特殊说明, 均为电极接触电阻)、实晶界阻抗与不导电粒子阻抗 (*m* 相, 低温下等效为 ‘伪晶界’ 电阻). 图 4(b) 中的电路发生了微妙的变化,  $R_2, R_3$  电阻由独立非平衡电容 (*Q*) 的串联关系演变为整体电容的局部电阻串联关系. 也就是说, 不导电粒子在实晶界的局部区域形成了比较连续的 ‘包裹’ 态, 类似于周围形成一圈壳层结构. 这可能是由于晶界处的偏析稳定剂促使 *m* 相外围先转变为导电层, 起到了模糊 ‘伪’ 晶界的作用. 图 4(c) 又重新变为串联结构, 说明偏析稳定剂开始扩散, 壳结构扩展形成新的晶格界面. 图 4(d), 4(e), 4(f) 均可看成是并联结构, 说明导电路径发生了明显改变, 即从低温态的晶界阻抗占优, 演变为以晶粒阻抗为主的并行晶界多通道导电模式. 图 4(d) 中的  $R_2, R_3, R_4$  分别代表导电晶粒、晶界导电层、整个电解质表面层电阻. 图 4(e) 中的  $R_2, R_3, R_4, R_5$  分别代表 *t* 相晶粒、*c/t* 两相晶粒、尖晶石电感粒子/板条状 *t* 相电感以及 *c/t* 两相颗粒内部的双电层结构. 950 °C 时, 微观结构进一步发生变化, 导电路径迅速增多, 从而表现为如图 4(f) 的并联电路模型. 对比图 4(f) 与图 4(e) 中的电路元件, 基本没有多大变化, 只是随温度的升高, 导电途径和方式发生了显著变化, 且开始出现晶粒离子扩散导电迹象 (如图 2(c) 所示). 可以预见的是,

温度继续升高, 离子导电会更加明显, 电导率也将继续增大 (由于实验设备的局限性, 无法继续提高温度).

通过以上分析可以看出, 低温下由于导电相不连续使得阻抗较大; 而中高温时, 导电机理不再是简单的“砖层模型”, 而是根据材料内部组织的演变发生电导制约步的改变, 属“择优路径”导电. 掺杂、相变位错、孪晶界、不完全转变的颗粒等在中温下都成为了障碍层, 电导能垒不仅仅局限于晶界势垒, 因而活化能更高 (见图 3). 这与李英<sup>[20]</sup>的研究结果类似, 但转折点有所不同, 可能是由于 600—800 °C 之间材料收缩而使导电通道变小引起的, 导电路径的畅通与否也是决定电导率的重要原因. Bauerle<sup>[21]</sup>在研究多晶电解质烧结体时, 认为这种活化能转变其一是由于氧空位缔合与游离的转变; 其二是在晶粒晶界处存在电导性质不同的第二相. 而对于 PSZ 电解质材料, 活化能与电导率不能直接线性推演, 主要是因为某一温度下电导率随相变而发生跳跃突变<sup>[22]</sup>. 由于氧空位的缔解能只取决于热力学条件, 氧空位缔合向自由形态的转变难易, 只影响活化能的大小; 而电导率的大小, 不仅仅与两种形态的多少有关, 更关键的是迁移路径的微观组织分布状态. 即动力学条件除了包括迁移能外,

还包含迁移路径的形态学. 因为导电路径的不连续分布意味着“游离态”氧空位无法顺利迁移, 从而形成“亚”缔合态. 也就是说, 当两种空位形态同时满足热力学和动力学条件时, 才能形成导电. 所以, 只有在理想状态下的均匀良导体中, 活化能与电导率才严格符合线性关系, 而高温下动力学路径的优选在 PSZ 电解质材料中才是影响电导率的最终决定因素.

### 4.2 PSZ 固体电解质的组织结构演变模型

陶瓷固体电解质多为多晶材料, 其阻抗主要由晶粒与晶界阻抗组成. 晶粒阻抗可通过调整晶粒大小及分布得到控制, 而多晶晶界结构很难通过工艺来实现控制, 大部分研究者采取的是所见即所得的被动研究策略. 并将其微观结构分为三种情况<sup>[23]</sup>: 高纯晶界结构、部分阻塞晶界结构 (晶界被不导电杂质相部分覆盖, 不连续的杂质相主要聚集在三叉晶界处, 氧空位从不被杂质覆盖的晶界处通过)、完全阻塞晶界结构 (晶界被不导电杂质相包裹). 对于晶界存在第二玻璃相的, 空位迁移晶界则需穿越玻璃相. 即便是高纯晶界结构, 由于离子迁移的择优路径不在一个晶格面内, 其对晶界电导率的改善也是有限的.

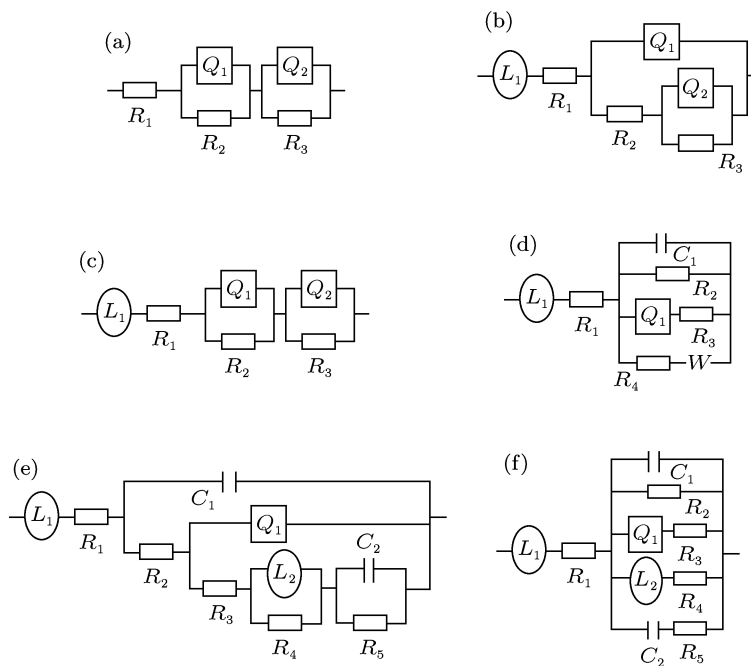


图 4  $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  固体电解质不同温度阻抗谱对应的等效拟合电路 (a) 为 450—550 °C; (b) 为 600 °C; (c) 为 650—700 °C; (d) 为 750 °C; (e) 为 800—900 °C; (f) 为 950 °C

由于 PSZ 中  $m$  相较多, 低温时的导电模型与 Hsieh 等<sup>[24]</sup> 在研究 YSZ/YSZ 界面时类似, 即 PSZ 中的大量  $m$  相在低温时相当于以‘第二相’的‘伪晶界’形式存在. 可以分三种情况讨论: 类玻璃相和类杂质相或两者兼有. 假设晶界处分布连续  $m$  相 (如图 5(a) 所示), 或者是以间隔晶粒相的形式出现 (如图 5(c) 所示). 而随着温度的升高, ‘第二相’逐步转变为良导体; 前者, 经历从图 5(a)—(b)—(d) 的组织演变过程, 后者则从图 5(c) 演变为图 5(d) 的组织状态, 而两者的混合组织形态似乎更能反映实际材料的组织形态. 由图 3 可知, 晶界电导在中高温下高于晶粒电导, 而低温下晶界电导低于晶粒电导. 且图 3(b) 中的中温部分似乎存在一个晶界电导平台, 但是晶粒电导在此温度范围受到的影响较小, 此现象难以用现有的电导活化能理论进行解释, 极可能是由于 650—800 °C 之间的  $m$ - $t$  相变引起体积收缩 (限于本文的主旨, 测试结果将在另一报道中提供), 使材料内部晶界产生巨大的拉应力而在晶界附近区域产生晶格重排及畸变, 引起动力学导电路径发生了较大变化, 进而影响了晶界电导.

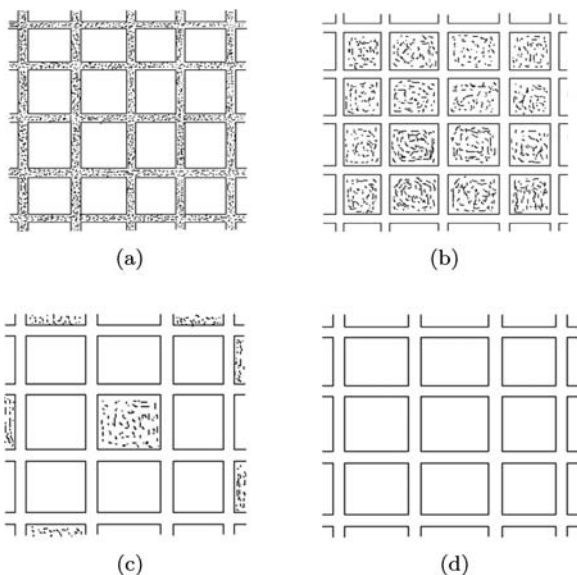


图 5 PSZ 固体电解质随温度变化的组织演变方式示意图 (a) 为  $m$  相分布在晶界处的组织结构; (b) 为  $m$  相晶界粒子转变成中温  $t$  相后的组织结构; (c) 为  $m$  相以晶粒形式间隔分布、晶界处为  $t/c$  相包覆的组织结构; (d) 分两种情况: 一是由 (a) 经组织转变后的晶界处为高温  $t/c$  相且晶粒也同为高温  $t/c$  相的组织结构, 另一是由 (c) 演变而来

经过详细分析可以发现, 图 5(a) 与 (c) 中两种组织形态混合后的组织在经历高温转变后, 晶界  $m$  相转化为优良离子导体 (如图 5b 所示); 同时晶粒

内部组织发生相变, 晶粒相开始均化, 板条状/粒状  $t$  相析出逐步转变为连续  $c$  相. 达到足够高温时, 形成具有优良导电晶界相、良导电晶粒的单相双结构组织 (如图 5(d) 所示). 此时, 组织结构模型扩展为立方相壳核结构, 晶界处形成富氧空位层. 晶粒内压应力与晶界处拉应力的综合作用使得晶界附近局部区域形成“外喇叭”形晶面结构, 且晶界处具有相同的连续导电结构, 晶界附近区域晶格重排对原始烧结体晶粒之间的晶格失配起到了很好的修复作用. 氧空位在跨越这些晶界面时, 更容易‘优选’路径, 通过合适的方位跃入相邻晶粒, 从而避免了晶格失配引起的晶界处‘各向异性’电导. 这种晶界附近的局部“晶格桥接”将相变前的‘短程无序’离子迁移转变为‘短程有序’的迁移, 其对晶界电导的改善, 理论上高纯晶界无法比拟的. 虽然晶粒内部离子依然要跨越晶界, 但这种局部“桥接”可以为晶界迁移通道提供足够的跃迁晶面和氧空位浓度, 而且晶格重排可以吸收部分偏析离子, 从而减小晶界缔合的概率, 有可能成为提高 PSZ 电解质晶界电导的有效途径.

## 5 结论

研究发现, 大部分研究者对多晶晶界结构采取的是所见即所得的被动研究策略. 而即便是高纯晶界结构, 由于离子迁移的择优路径不在一个晶格面内, 其对晶界电导率的改善也是很有限的. 本文通过对 PSZ 固体电解质不同温度交流阻抗谱的拟合, 发现晶界电导活化能与总电导活化能的走势一致, 说明晶界电导的强弱对 PSZ 电解质电导率的影响占主要地位. 而高温下离子跃迁晶界时, 动力学路径的优选是影响晶界电导的最终决定因素, 导电路径的畅通与否也是决定晶界电导性能的重要原因.

根据等效电路与微观组织结构的相关性, 能够动态反映出晶界结构在升温过程中对晶界电导的影响. 由于部分  $m$  相的存在, 在升温过程中不仅可以吸收部分偏析离子、形成晶界富氧空位层, 并能减小晶界缺陷缔合的概率, 相变后的晶格重排对原始烧结体晶粒之间的晶格失配也能够起到很好的修复作用. 因此, 通过组织结构演变模型的建立与分析, 进一步演绎出的“晶格桥接”组织结构模型, 为改善氧化锆固体电解质材料的晶界电导提供了可能.

感谢华中科技大学分析测试中心提供的 XRD 物相检测; 感谢中科院宁波材料技术与工程研究所燃料电池事业

部提供的阻抗性能测试, 特别感谢孙珊珊, 李宇芳两位测试工作人员的无私帮助.

- 
- [1] Guo X, Waser R 2006 *Prog. Mater. Sci.* **51** 151
- [2] Guo X 1998 *Acta. Phys. Sin.* **47** 1331 (in Chinese) [郭新 1998 物理学报 **47** 1331]
- [3] Kilner J A, Steele B C H 1981 *Non stoichiometric Oxides* (New York: Academic Press) p233—269
- [4] Abraham M M, Weeks R A, Clark G W, Finch C B 1966 *Phys. Rev.* **148** 350
- [5] Nakamura A, Wagner J B 1986 *J. Electrochem. Soc.* **133** 1542
- [6] Mackrodt W C, Woodrow P W 1986 *J. Am. Ceram. Soc.* **69** 277
- [7] Butler V, Catlow C R A, Fender B E F 1981 *Solid State Ionics* **5** 539
- [8] Murch G E, Nowick A S 1984 *Diffusion in crystalline solids* (Orlando: Academic) p143—188
- [9] Orliukas A, Bohac P, Sasaki K, Gauckler L J 1994 *Solid State Ionics* **72** 35
- [10] Maier J 1995 *Prog. Solid St. Chem.* **23** 171
- [11] Etsell T H, Flengas S N 1970 *Chem. Rev.* **70** 339
- [12] Cui W Q, Shen Z Q, Zhou D B 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1101 (in Chinese) [崔万秋, 沈志奇, 周德保 1991 物理学报 **40** 1101]
- [13] Tsubakino H, Sonoda K, Nozato R 1993 *J. Mater. Sci. Lett.* **12** 196
- [14] Van Dijk T, Burggraaf A J 1981 *Phys. Status Solidi A* **63** 229
- [15] Schouler E, Giroud G, Kleitz M 1973 *J. Chem. Phys.* **70** 1309
- [16] Bauerle J E 1969 *J. Phys. Chem. Solids* **30** 2657
- [17] Fleig J, Maier J 1999 *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** 693
- [18] Muccillo E N S, Kleitz M 1996 *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** 453
- [19] Jonscher A K 1977 *Nature* **267** 673
- [20] Li Y, Gong J H, Xie Y S, Tang Z L, Chen Y F, Zhang Z T 2002 *J. Inorg. Mater.* **17** 811 (in Chinese) [李英, 龚江宏, 谢裕生, 唐子龙, 陈运法, 张中太 2002 无机材料学报 **17** 811]
- [21] Bauerle J E, Hrizo J 1969 *J. Phys. Chem. Solids* **30** 565
- [22] Hu Y G, Xiao J Z, Xia F, Wu X W, Yan S Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7447 (in Chinese) [胡永刚, 肖建中, 夏风, 武玺旺, 闫双志 2010 物理学报 **59** 7447]
- [23] Zhang T S, Ma J, Chen Y Z, Luo L H, Kong L B, Chan S H 2006 *Solid State Ionics* **177** 1227
- [24] Hsieh G, Ford S J, Mason T O, Pederson L R 1997 *Solid State Ionics* **100** 297

# Microstructure evolution model of zirconia solid electrolyte based on AC impedance model analysis

Hu Yong-Gang<sup>†</sup> Xia Feng Xiao Jian-Zhong Lei Chao Li Xiang-Dong

(Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 30 August 2011; revised manuscript received 20 September 2011)

## Abstract

The effect of grain boundary on conductivity in multicomponent polycrystalline solid electrolyte has become a bottleneck for the development of high temperature solid electrolyte materials. The corresponding relationship between the microstructure and conductivity at high temperature is difficult to obtain based on the traditional methods of grain boundaries observation. In view of this, the variable temperature AC impedance characteristics of partially stabilized zirconia (PSZ) solid electrolyte material are investigated, and their fitting to AC impedance spectrum is analyzed. It is found that the fitting equivalent circuits varies with temperature increasing. By analyzing the physical meanings of different equivalent circuits, the microstructure evolution model of PSZ electrolyte material at elevated temperature is obtained. A microstructure model of 'short-range ordered' with the structure of 'boundary bridge' is deduced after further analysis, which could provide the reference for improving the grain boundary conductivity in PSZ electrolyte materials.

**Keywords:** zirconia solid electrolyte, AC impedance, equivalent circuit, microstructure

**PACS:** 81.05.Je, 84.37.+q, 81.30.Hd, 61.72.Mm

---

<sup>†</sup> E-mail: hygdyt2002@126.com