

(Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}/Y₂O₃:ZrO₂)_N 超晶格电解质薄膜的制备及表征

刘华艳 范悦 康振锋 许彦彬 薄青瑞 丁铁柱

Preparation and characterization of the superlattice (Sm-doped ceria/yttria-stabilized zirconia)_N electrolyte film

Liu Hua-Yan Fan Yue Kang Zhen-Feng Xu Yan-Bin Bo Qing-Rui Ding Tie-Zhu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 236801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.236801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.236801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶体相场法研究应力状态及晶体取向对微裂纹尖端扩展行为的影响

Study on the effect of stress state and crystal orientation on micro-crack tip propagation behavior in phase field crystal method

物理学报.2015, 64(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178102>

软模板纳米压印技术及其对共轭高分子的取向控制研究

Pattern transfer and molecular chain orientation modulation by soft template during the nanoimprint lithography

物理学报.2014, 63(22): 228104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228104>

基于分形理论的超音速等离子喷涂层界面结合行为研究

Investigation on the bonding behavior of the interface within the supersonic plasma sprayed coating system based on the fractal theory

物理学报.2014, 63(15): 156801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156801>

高温高压方法合成碳包覆 γ -Fe₂O₃纳米棒及其磁学性能

HPHT synthesis and magnetic property of γ -Fe₂O₃@C core-shell nanorods

物理学报.2014, 63(10): 108101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.108101>

FePc与TiO₂(110)及C₆₀界面电子结构研究

The interfacial electronic structures at FePc/TiO₂(110) and FePc/C₆₀ interface

物理学报.2012, 61(18): 186801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186801>

$(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2)_N$ 超晶格电解质薄膜的制备及表征*

刘华艳 范悦 康振锋 许彦彬 薄青瑞 丁铁柱†

(内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021)

(2015年7月28日收到; 2015年10月15日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术(PLD), 在MgO单晶基底上, 依次沉积氧化钐掺杂的氧化铈($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, SDC)和钇稳定氧化锆(8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$, YSZ)制备了五种 $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ ($N = 3, 5, 10, 20, 30$)超晶格电解质薄膜. 利用X射线衍射(XRD)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)和交流阻抗对其形貌、相结构和电学性能进行了表征. 结果显示, $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格电解质薄膜之间形成了明显的界面和较好的超晶格结构; 薄膜表面颗粒生长均匀、致密、平滑, 在薄膜的界面处没有元素相互扩散也未出现裂纹, 外延生长良好; 电导率随着 $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格电解质界面数的增加而增加, 而活化能则随之减少, 是较为理想的低温固体氧化物燃料电池电解质.

关键词: 固体氧化物燃料电池, 超晶格电解质薄膜, 界面, 双分子层

PACS: 68.35.-p, 81.07.-b, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.64.236801

1 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是将化学能直接转化为电能的优质能源. SOFC具有能量转换效率较高, 零污染, 全固态, 寿命长等特点, 使其得到广泛的开发和应用^[1].

传统的钇稳定氧化锆(YSZ), 化学性质稳定, 是一种比较常见的氧离子导体. 通过掺杂Y, 三价的 Y^{3+} 取代四价的 Zr^{4+} , 从而产生较多的氧空位, 使YSZ在较大的氧分压范围内, 具有高的离子电导率以及可以忽略的电子电导, 因此其被广泛应用于SOFC. 但是YSZ作为电解质时, 燃料电池的工作温度需达到1000°C左右, 才能有较好的性能^[2], 限制了燃料电池的推广, 因此需要开发低温下离子电导率较高的新型电解质材料. 如果将电池的工作温度降至600—800°C(所谓中温), 或者更低温度300—500°C(低温), 或者室温, 就可避免

电池组件间的相互作用及电极的烧结退化, 电池寿命也可望延长几十倍, 可以大大提高电池的效率 and 降低生产成本. 掺杂三价或四价阳离子的 CeO_2 具有萤石结构, 是较为理想的低温SOFC电解质材料^[3]. Yahiro等^[4]和Steele等^[5]通过研究掺杂碱土金属氧化物和稀土氧化物对 CeO_2 电导率的影响, 发现掺杂 Sm_2O_3 的 CeO_2 (SDC)具有较高电导率, 在800°C以下, 其电导率比YSZ高几倍到一个数量级^[6]. CeO_2 基电解质材料在还原气氛或较低氧分压条件下, 释放出氧气, 产生大量的氧空位, 从而形成更多的氧离子通道, 而且在高温下铈离子容易由四价(Ce^{4+})变为三价(Ce^{3+})使其电子电导增大, 从而导致电池内部短路, 电池性能急剧衰减, 电池的开路电压降低, 电池的功率输出减小^[7].

YSZ和SDC都属于立方萤石结构, 且晶格参数相差不大, 有着兼容的晶体特性和氧离子电导率, 同时由于YSZ是纯氧离子导体, 通过结合纯离子电导率的YSZ和离子电子混合电导的SDC形成

* 国家自然科学基金(批准号: 11264025)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pytzding@imu.edu.cn

双层电解质结构, 实现优势互补, 使SDC的电子电导降低^[8]. 多层薄膜具有令人兴奋的性质, 多层薄膜的界面强度或者周期性极大的影响薄膜的性质^[9]. 本文制备了SDC和YSZ, 交替形成具有不同界面数的超晶格电解质结构. 由于多层膜在界面处的应变效应, 提高氧离子迁移率, 从而提高离子导电率, 使其能够应用于低温SOFC电解质.

2 实验

将YSZ, SDC靶和MgO单晶片固定在相应样品架上, 衬底与靶材间距为5 cm, 制备(SDC/YSZ)_N超晶格电解质薄膜. PLD作为一种沉积薄膜的方法被使用^[10]. 在保持薄膜的厚度不变的情况下, 通过控制溅射次数来调节不同层数的薄膜. 当真空腔内的真空度为6.0 × 10⁻⁵ Pa时开始加热, 保持衬底温度为700°时进行溅射. 激光器采用恒压模式(27 kV), 频率为5 Hz. 溅射完成后把样品放入退火炉重结晶, 保持温度为850 °C, 在空气气氛中退火1 h.

为讨论问题方便起见, 将不同周期的(SDC/YSZ)_N超晶格电解质薄膜列表1. 表1中超晶格电解质薄膜总厚度不变(300 nm), SDC/YSZ双分子层厚度随调制周期数N变化.

表1 五种不同层数的(SDC/YSZ)_N多层电解质薄膜
Table. 1. Electrolyte thin film of (SDC/YSZ)_N multilayer with five different layers.

样品编号	调制周期 N (双分子层的数量)	双分子层 厚度/nm	界面数
A	3	100	6
B	5	60	10
C	10	30	20
D	20	15	40
E	30	10	60

利用X射线衍射仪(D8-ADVANCE型, 德国BRUKDR)进行物相结构分析, 辐射源为Cu K_α线(λ = 0.15418 nm), 电压40.0 kV, 电流50 mA, 扫描范围2θ: 10°—80°, 扫描速率10°/min; 利用扫描电子显微镜和Tecnai G2 F20场发射透射电子显微镜对薄膜进行测试, 通过薄膜表面和高分辨率形貌图(HRTEM), 可以观察到薄膜的结晶情况; 利用Agilent 4291B型射频阻抗/材料分析仪(日本)测

试交流阻抗和电导率. 扫描类型LOG FREQ, 频率40—10 MHz. 将两个银丝用银膏平行的黏在薄膜的表面, 并在500 °C条件下加热30 min用来加固电极. 测试温度450—700 °C, 步长50 °C, 在升温过程和降温过程中各测试一次, 然后取平均, 测试数据采用ZSimpWin软件进行拟合分析.

3 结果与讨论

3.1 (SDC/YSZ)_N超晶格电解质薄膜XRD

图1是样品归一化后的XRD图谱. 在SDC和YSZ的(111)衍射峰之间, 各个单层衍射的权重平均效应构成超晶格薄膜的零级衍射峰(最高峰). 五个样品中薄膜的总厚度保持不变, 随着双分子层数的增加, 零级衍射峰的位置小角度方向移动. 同时可以看出, 零级衍射峰两侧都出现了伴峰, 薄膜之间形成了明显的界面和较好的超晶格结构. 此外, 从图中可以看出, 样品A到样品E, 其卫星峰与(111)零级衍射峰的间距逐渐增大, 说明构成超晶格膜的每个双分子层的厚度逐渐减小, 与我们的设定周期变化相一致.

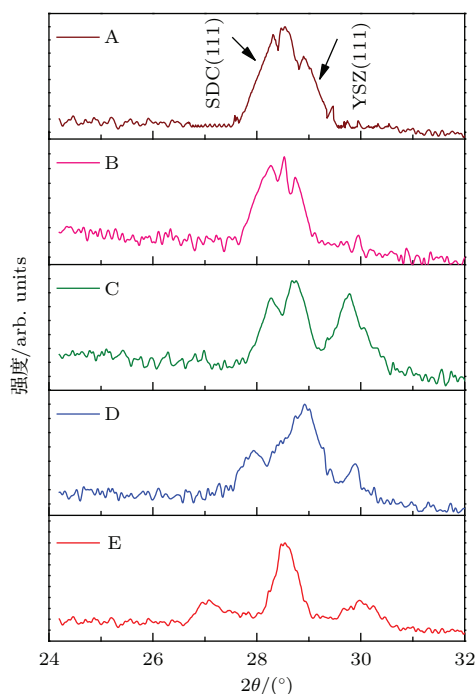


图1 五种不同调制周期的(SDC/YSZ)_N超晶格薄膜归一化XRD
Fig. 1. Normalized XRD Patterns of (SDC/YSZ)_N multilayer with five different modulation Periods.

3.2 超晶格薄膜表面SEM和截面TEM

图2是(SDC/YSZ)_{N=20}的表面SEM图谱. 从图中可以看出超晶格表面颗粒生长均匀, 薄膜比较平整致密.

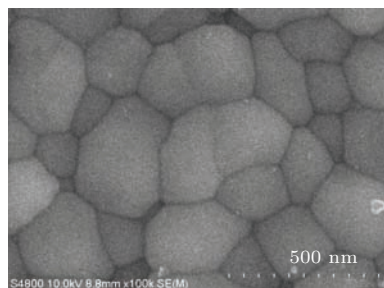


图2 (SDC/YSZ)_{N=20} 薄膜表面SEM图

Fig. 2. The surface SEM image of (SDC/YSZ)_{N=20} film.

图3是样品C和D在透射电子显微下所观察到的截面TEM图谱. 从图中可以明显看到超晶格膜结构, 层与层之间结合紧密, 每层膜的厚度都比较均匀, 界面清晰. 薄膜总厚度大约为300 nm, 每一层薄膜的厚度基本都保持在一定的范围内, 薄膜由YSZ层和SDC层交替序列构成. 在SDC, YSZ和MgO基底之间的界面很明显, 表明界面处没有发生化学反应, 而且薄膜比较致密、平滑, 且在薄膜的界面处没有元素相互扩散也未出现裂纹.

图4是在高分辨率透射电子显微镜下观察到的样品C的截面HAADF图, 从图中可以清晰的看到薄膜由两种材料交替构成, 层与层之间的界面比较明显, 每层膜的厚度都很均匀. 超晶格膜形成了界面清晰的周期性层状结构.

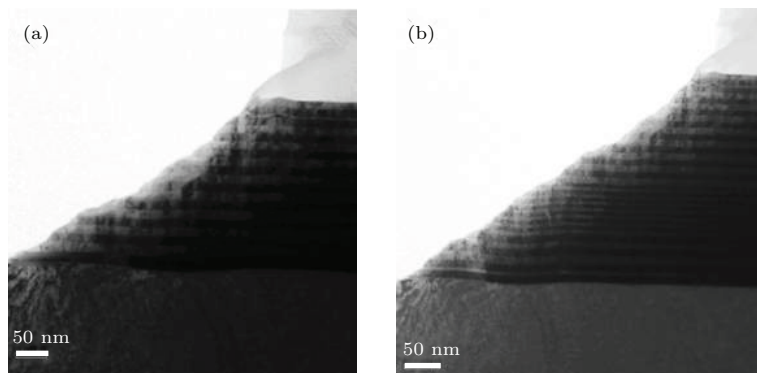


图3 样品C和D的超晶格膜结构截面TEM

Fig. 3. TEM image showing a cross-sectional view of the micro-structural features of sample C and sample D.

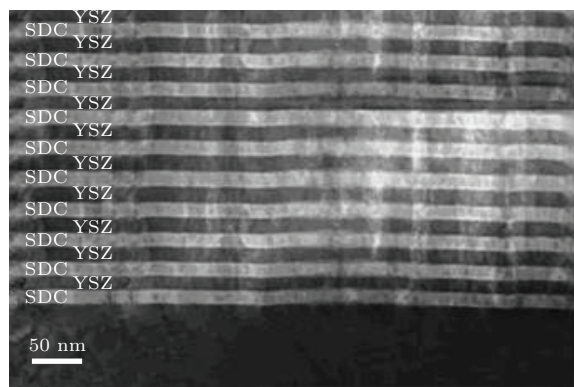


图4 样品C的截面HAADF照片

Fig. 4. Cross section high-resolution scanning transmission electron microscopy (HAADF) of sample C.

3.3 超晶格薄膜的电学性能

图5为不同样品的Nyquist图, 测试温度450—700 °C, 步长50 °C (图中从外到里), 测试

频率范围为40 Hz到110 MHz. 从图中可以看出, 不同样品在不同测试温度下测得的数据都为非对称半圆形. 采用ZsimpWin软件对数据进行拟合, 拟合电路为R(QR), 其中R为电阻, Q为相位角元件CPE.

由交流阻抗谱图拟合所得的电阻值r计算出电导率, 进一步作出log(σT)随10000/T变化的曲线. 如图6是在450—700 °C所测得的(SDC/YSZ)_N超晶格电解质膜的Arrhenius曲线, 薄膜的总厚度保持不变, 从样品A到样品E, 薄膜厚度保持不变, 随着薄膜的双分子层层数逐渐增加, 可以看出随着超晶格膜的双分子层层数的增加, 界面数也在增加, 每层膜的厚度逐渐减小, 总的电导率也逐渐增加.

对Arrhenius曲线进行拟合, 根据公式 $E_a = -m \cdot R \cdot 2.303 \text{ kJ/mol}$ 可计算出样品的活化能, 其中 $R=8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 为气体常数, m为直线斜

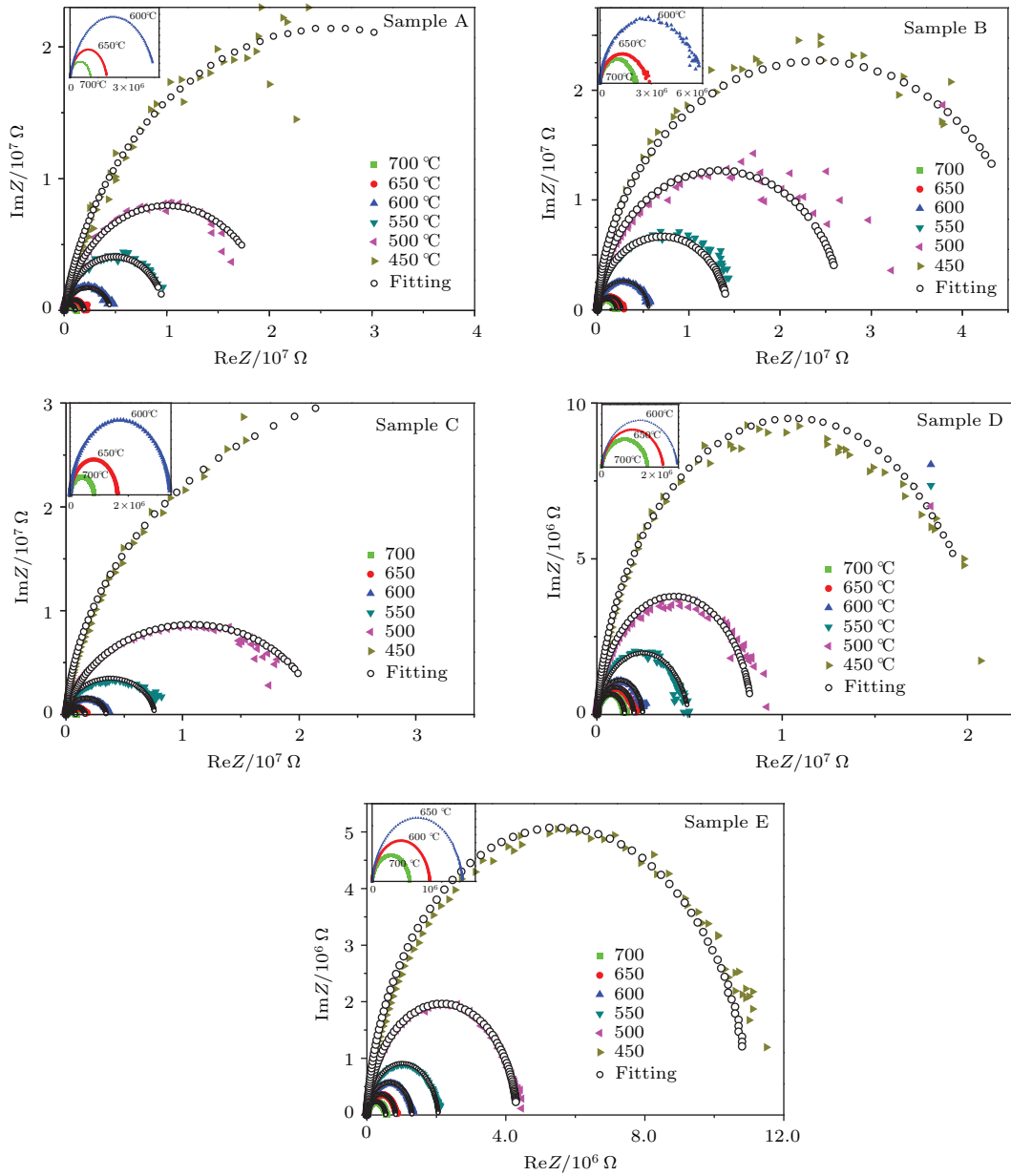


图5 不同样品交流阻抗 Nyquist

Fig. 5. The Nyquist plot of different samples.

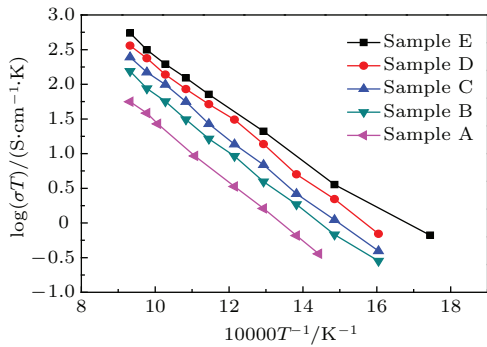


图6 经热处理后 SDC/YSZ 样品的 400—750 °C 范围的 Arrhenius 曲线

Fig. 6. The Arrhenius plot in the 400—750°C temperature range measured for annealed SDC/YSZ films in air.

表2 Arrhenius 拟合所得直线斜率及样品活化能
Table 2. Arrhenius fitting straight line slope and the activation energy of samples.

样品	拟合后所得斜率 m	活化能 E_a /eV
A	-4.3001	0.82335
B	-4.198	0.80379
C	-4.0901	0.7831
D	-4.0157	0.76889
E	-3.5972	0.68876
Bulk YSZ [4]	-7.0512	1.35
YSZ Film	-5.8455	1.119
SDC Film	-5.157	0.9874

率, $1 \text{ kJ/mol} \approx 0.01 \text{ eV}$. 表 2 列出了不同调制周期超晶格电解质薄膜的活化能值, 从表中可以看出, 当双分子层层数逐渐增加时, 薄膜的电导率也逐渐增加, 活化能相应减小. 离子电导率的提高可能是由于晶格错配使界面发生应变, 晶格共格生长, 使氧空位浓度增加, 促进离子扩散^[11,12].

4 结 论

本文利用脉冲激光沉积技术 (PLD) 制备了 $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格电解质薄膜, 由于 YSZ 与 SDC 有着兼容的晶体特性和氧离子电导率, 同时 YSZ 与 SDC 有较大的匹配缺陷, 导致晶格错配使界面发生应变, 晶格共格生长, 使氧空位浓度增加, 促进离子扩散, 离子电导率增加, 因此 $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格电解质薄膜电导率 (氧离子迁移率) 的提高可以被认为是, 由界面应变效应和晶格失配导致的扩展缺陷造成的. 通过对薄膜微观结构及性能表征, 我们可以得出: 在薄膜总厚度保持不变的情况下, 随着薄膜层数的增加, 零级衍射峰两侧都出现了伴峰说明薄膜之间形成较好的超晶格结构; 而且薄膜生长均匀, 颗粒大, 层与层之间界面明显, 没有元素的扩散说明薄膜外延生长良好; 随着界面数的增加每层膜的厚度不断减小, 电

导率也随之增加; $(\text{SDC}/\text{YSZ})_N$ 超晶格膜结构电解质, 可以应用到中低温固体氧化物燃料电池.

参考文献

- [1] Nesaraj A S 2010 *J. Sci. Ind. Res.* **69** 169
- [2] Yamamoto O 2000 *Electrochim. Acta* **45** 2423
- [3] Doshi, Rajiv, Richards V L, Carter J D, Wang Xiaoping, Krumpelt, Michael 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1273
- [4] Yahiro H, Eguchi Y, Eguchi K, Arai, Hiromichi 1988 *J. Appl. Electrochem.* **18** 527
- [5] Steele B C H, Heinzl A 2001 *Nature* **414** 345
- [6] Shimonosono T, Hirata Y, Ehira Y, Sameshima, Soichiro, Horita T, Yokokawa, Harumi 2004 *Solid State Ionics* **174** 27
- [7] Sun C W, Li H, Chen L Q 2012 *Energ. Environ. Sci.* **44** 8475
- [8] Yahiro H, Baba Y, Eguchi K, Arai H 1988 *J. Electrochem. Soc.* **135** 2077
- [9] Li X D, Liu H, Wu J G, Liu G, Xiao D Q, Zhu J G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 107701
- [10] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys. B* **15** 199
- [11] Azad S, Marina O A, Wang C M, Saraf L, Shutthanandan V, Mccready D E, El-Azab A, Jaffe J E, Engelhard M H, Peden C H F, Thevuthasan S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 131906
- [12] Burbano M, Marrocchelli D, Watson G W 2014 *J. Electroceram* **32** 28

Preparation and characterization of the superlattice (Sm-doped ceria/yttria-stabilized zirconia)_N electrolyte film*

Liu Hua-Yan Fan Yue Kang Zhen-Feng Xu Yan-Bin Bo Qing-Rui Ding Tie-Zhu[†]

(School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

(Received 28 July 2015; revised manuscript received 15 October 2015)

Abstract

As is well known, a solid oxide fuel cell(SOFC) is a device that can convert chemical energy directly into electrical energy. The possibility to grow thin films of oxide materials is of great importance in the development of SOFC. Recently, it is expected that oxide heterostructures, with almost ideal interfaces, should lead to the interesting artificial materials with some novel properties. So we have prepared superlattice electrolyte thin films.

On the MgO single-crystal substrates, multilayer epitaxial thin-film heterostructures of 20 mol% samarium-oxide-doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, SDC) and 8 mol% yttria-stabilized zirconia (Y_2O_3 : ZrO_2 YSZ) have been deposited in turn, using the pulsed laser deposition (PLD) technique. Five different superlattices (SDC/YSZ)_N ($N = 3, 5, 10, 20, 30$) films are fabricated, keeping the total thickness constant (300 nm), but with a different number of hetero-interfaces. The choice of coupling SDC and YSZ aims to have both layers in the superlattices made of oxygen-ion conductors with compatible crystallographic features. On one hand, we have to remove any potential contribution of the deposition substrate to the total conductivity, and the superlattices may be grown on $\langle 110 \rangle$ -oriented MgO single-crystalline wafers. On the other hand, the YSZ electrolyte film requires that the temperature should be higher, and SDC as the electrolyte leakage; both should be combined with each other, so as to have complementary advantages. In this way, not only the temperature of SOFCs is reduced, but also the leakage avoided. Because YSZ and SDC both belong to cubic fluorite structure and have similar lattice parameters, the lattice constant of YSZ is 5.14 Å, and the lattice constant of SDC is 5.44 Å. Compatible crystal properties, oxygen ion conductivity, and great matching defects can lead to a semi-coherent interface between the ZrO_2 and CeO_2 layers. The interface effect is obvious. X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and AC impedance measurements are used to characterize the surface morphology, phase structure and electrical properties of the electrolyte film. Results show that the superlattice (SDC/YSZ)_N electrolyte films will form obviously interface and better superlattice structure. This kind of thin films do not show crack, with no element diffusion at the interfaces, growing uniformly, densely and smoothly. Electrochemical measurements show a sizable increase in conductivity with increasing number of SDC/YSZ interfaces. So it is an ideal low-temperature fuel cell electrolyte materials.

Keywords: SOFC, superlattice (SDC/YSZ)_N, interface, bilayer

PACS: 68.35.-p, 81.07.-b, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.64.236801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264025).

[†] Corresponding author. E-mail: pytzding@imu.edu.cn