

文章编号: 1000-324X(2002)04-0811-06

## Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 材料的电导活化能

李 英<sup>1</sup>, 龚江宏<sup>2</sup>, 谢裕生<sup>1</sup>, 唐子龙<sup>2</sup>, 陈运法<sup>1</sup>, 张中太<sup>2</sup>

(1. 中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 在 313~473K 温度范围内测定了一种 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 材料 (YSZ) 的交流电导率谱, 进而导出了材料的直流电导率并分析了其随温度的变化关系. 研究发现: 在低温下材料的电导活化能随温度的升高而增大. 这一实验现象与在高温下所观察到的活化能随温度升高而降低的规律截然相反. 通过分析材料中氧空位的解缔及迁移机制, 对 YSZ 材料中电导活化能随温度的变化关系作出了一个合理的解释.

**关 键 词:** 离子电导率; 电导活化能; 缺陷缔合; ZrO<sub>2</sub> 基固体电解质

**中图分类号:** O 482, TM 28 **文献标识码:** A

### 1 引言

在关于 ZrO<sub>2</sub> 基固体电解质材料电性能的研究中, 经典的 Arrhenius 经验公式得到了普遍的应用. 这一经验公式指出: 对于一种给定的电解质材料, 其离子电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的变化关系可以描述为<sup>[1]</sup>:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

式中,  $E$  为电导活化能,  $A$  为电导常数,  $k = 0.86 \times 10^4 \text{ eV/K}$  为 Boltzmann 常数.

式 (1) 指出: 采用  $\ln(\sigma T)$  对温度的倒数  $1/T$  作图可以得到一条直线, 由该直线的斜率即可很方便地确定材料的电导活化能  $E$ . 然而, 从 20 世纪 80 年代中期开始, 越来越多的研究却表明式 (1) 并不能很好地描述 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定 ZrO<sub>2</sub> 材料 (YSZ) 的电导率 - 温度关系. 对大量实验数据进行的分析发现,  $\ln(\sigma T) - (1/T)$  关系曲线的斜率随温度的升高呈逐渐降低的趋势, 即材料的电导率 - 温度关系呈现出显著的非线性行为<sup>[2~6]</sup>.

对 YSZ 材料电导率的非线性 Arrhenius 行为的一种较为普遍的解释是<sup>[2~6]</sup>: 在 YSZ 材料中, 载流子 — 氧空位  $V_O^{\bullet\bullet}$  有两种不同的存在方式, 即自由状态和缔合状态. 在较低的温度下, 氧空位与掺杂阳离子  $Y_{Zr}'$  之间存在很强的库仑力作用 (即形成了缔合), 氧空位只有在克服了这种库仑力的作用 (即解缔) 之后才能参与导电过程, 相应地, 材料的电导活化能包括了氧空位的解缔能和迁移能两部分. 在较高的温度下, 氧空位基本处于自由状态, 相应地材料的电导活化能则主要表现为氧空位的迁移能. 对这一解释的一个直接支持是: 在高温和低温区域分别对实验测得的  $\ln(\sigma T) - (1/T)$  关系按式 (1) 进行线性拟合, 所得到的电导活化能通常分别为约 0.9eV 和约 1.2eV<sup>[3~5]</sup>; 而理论计算给出的 YSZ 材料中氧空位的迁移能为 0.8eV<sup>[7]</sup>, 解缔能为 0.26eV<sup>[8]</sup>. 两组数据之间吻合得很好.

收稿日期: 2001-07-13, 收到修改稿日期: 2001-08-28

作者简介: 李 英 (1968-), 博士后. 通讯联系人: 龚江宏.

注意到上述实验现象是在温度高于 200°C 的条件下得到的. 在更低的温度范围内, 这些现象及其解释是否仍然有效则是本文研究的主要内容. 本文将指出, 在更低的温度范围内, 由于晶格热振动急剧减弱, 离子运动更为困难, YSZ 材料的电导活化能随温度的变化关系将表现出迥然不同的规律.

## 2 实验

使用的材料为 8.0mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定的 ZrO<sub>2</sub>. 将高纯 ZrO<sub>2</sub> 粉和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉按比例球磨混合、烘干、过筛后在 200MPa 压力下干压成型, 在 1600°C 下烧结 2h 即获得实验所需的样品. XRD 分析表明, 所获得的实验制品为单一立方萤石型固溶体, 没有发现其它晶相的存在. 采用排水法测定的烧结制品密度达到了材料理论密度的 96%.

实验用试样的厚度约为 1mm, 直径约为 12mm 的圆片状. 在试样的两个相对表面上直径约为 10mm 的区域内分别涂敷 Pt 浆, 并在 1000°C 烧渗 1h. 然后再从该区域内引出 Pt 丝电极. 在 HP4284A 型频谱仪上测定了试样的复阻抗, 测试温度范围为 313~473K, 所用频率范围为 10<sup>1</sup> ~ 10<sup>6</sup>Hz. 阻抗的测试精度为 0.01Ω, 能测得的最大阻抗为 10<sup>8</sup>Ω.

## 3 实验数据分析

交流复阻抗技术用于研究多晶材料离子电导行为最早是由 Bauerle<sup>[9]</sup> 于 1969 年提出的. 研究证实<sup>[1,10]</sup>, 固体氧化物电解质材料理想的复阻抗谱图 (Cole-Cole 图) 应该由三个依次排

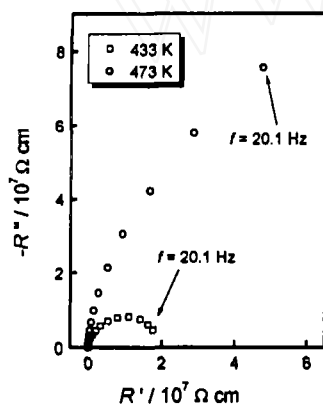


图 1 433K 和 473K 下的 Cole-Cole 图

Fig. 1 Cole-Cole plots measured at 433 and 473K

列的半圆构成. 这三个半圆从左到右依次对应于晶粒、晶界、电极与试样接触表面的贡献. 因此, 从理论上说, 应用复阻抗分析技术可以将晶界、电极等对测试结果的影响分离出去, 从而得到一个较为精确的晶粒电阻率  $\rho$  (或电导率  $\sigma$ ) 值. 但是对于本研究来说, 从 Cole-Cole 图上确定材料的晶粒电阻率存在一些困难. 当测试温度低于 433K 时, 由于材料的特征弛豫时间  $\tau$  很大, 相应的特征弛豫频率  $\omega_R$  很低, 因而所得到的 Cole-Cole 图只给出了晶粒半圆的一小部分 (图 1 中的  $R'$  和  $R''$  分别为复阻抗的实部和虚部). 由于晶粒电阻率值必须通过对实验数据按圆的方程进行回归分析得到, 低温下数据的不完整性无疑将影响回归分析的精度. 因此, 本研究改由通过分析交流电导率谱来确定材料的直流电导率.

根据理论分析, 如果将材料的复阻抗  $R^*$  和复电导率  $\sigma^*$  分别写成以下形式:

$$R^* = R' + iR'' \quad (2a)$$

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (2b)$$

(式中的  $i$  为虚数单位) 则复电导率的实部  $\sigma'$  (通常称为交流电导率) 与  $R'$  和  $R''$  之间存在如下关系:

$$\sigma' = \frac{R'}{R'^2 + R''^2} \quad (3)$$

图 2 示出了根据复阻抗测试结果由式 (3) 计算得到的在不同温度下材料交流电导率  $\sigma'$  随测

试频率  $f$  的变化关系曲线.

大量研究表明, 固体电解质材料的交流电导率  $\sigma'$  随频率  $f$  的变化关系可以用下式加以描述<sup>[11~14]</sup>:

$$\sigma' = \sigma \left[ 1 + \left( \frac{f}{f_p} \right)^s \right] \quad (4)$$

式中,  $f_p$  为材料的特征弛豫频率,  $s$  是一个与温度有关的参数, 描述了材料内部缺陷之间库仑作用的相对强弱. 注意到当  $f \rightarrow 0$  时,  $\sigma' \rightarrow \sigma$ , 因此,  $\sigma$  相当于频率为零时材料的电导率, 即直流电导率.

对交流电导率谱按式 (4) 进行回归分析所得到的材料直流电导率  $\sigma$  随温度的变化关系曲线示于图 3. 同时示于图 3 的还有在较高温度 ( $T \geq 433\text{K}$ ) 下由复阻抗谱图直接确定的材料的直流电导率值 (图中的实心符号所示). 可以看出, 两套数据之间吻合得很好.

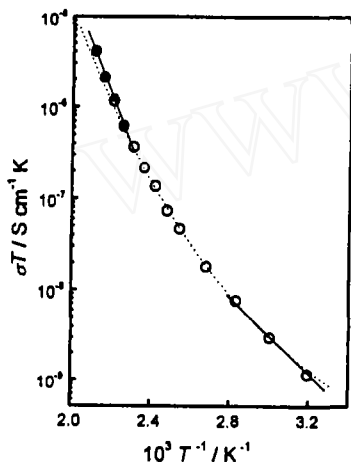


图 3 电导率随温度的变化关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of the conductivity

Open circles: data deduced from AC conductivity spectra; solid circles: data deduced from complex impedance plots

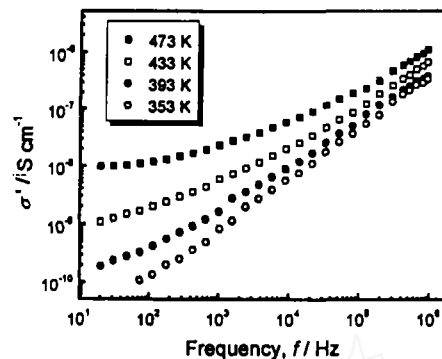


图 2 试样在不同温度下的交流电导率谱

Fig. 2 AC conductivity spectra measured at different temperatures

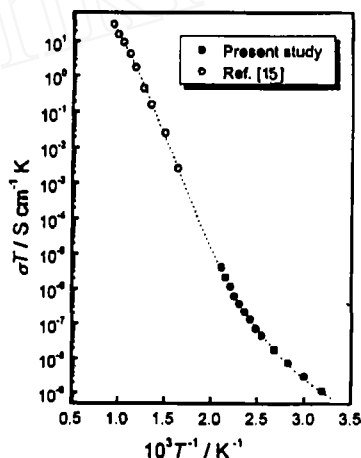


图 4 更宽温度范围内的电导率 - 温度关系

Fig. 4 Arrhenius plot for the conductivity measured for the same material over a wide temperature range

图 3 所示结果的一个显著特征是: 所获得的 Arrhenius 曲线呈现出了明显的非线性行为; 与以往文献报道不同的是, 在本研究所考虑的温度范围内, Arrhenius 曲线的斜率随温度的升高呈现出了增大趋势. 对温度低于 360K 的三个实验点所对应的数据按式 (1) 进行拟合分析得到的电导活化能为 0.45eV, 而对温度高于 430K 的四个实验点所对应的数据按式 (1) 进行拟合分析得到的电导活化能则为 1.16eV. 作者曾经在 600~1100K 温度范围对本文所用试样进行过交流复阻抗测试<sup>[15]</sup>, 所获得的电导率 - 温度关系曲线与文献报道规律相似, 即 Arrhenius 曲线的斜率随温度的升高呈逐渐降低趋势. 将这些早期的实验结果与本研究所得到的结果同时绘于图 4 则可以看出, YSZ 材料的电导率 - 温度关系曲线大致可以分为三段: 在低温区, 电导活化能随温度的升高逐渐增大; 在高温区, 电导活化能随温度的升高逐渐减小; 在这两个温度区域之间存在一个过渡区域, 在此区域中, 材料的电导活化能变化

很小, 可以近似视为恒定.

#### 4 讨论

在前面对实验数据的整理分析中发现了一个有趣的现象: 在相对较低的温度 ( $T < 473\text{K}$ ) 下, YSZ 材料的电导活化能随温度的升高逐渐增大. 这一实验现象在以往关于 YSZ 材料电性能的研究中从未见诸报道. 事实上, 如本文引言部分所述, 以往的研究中所考虑的最低温度一般都在 473K 以上, 因而无法观察到这一实验现象 (极少数的一些研究虽然将所考察的温度降低到了 423K<sup>[16]</sup>, 但是由图 4 可以看出, 在这一温度以上的一个较宽的区域内, 也仍然可以将所测得的 Arrhenius 曲线近似处理为线性). 在其他类型的固体电解质材料中, 电导活化能随温度升高而增大的现象偶尔有所报道. 例如 Almond 等人<sup>[17]</sup> 对  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3$  玻璃进行的研究发现, 在温度低于和高于 333K 时, 材料的电导活化能分别为 103kJ/mol 和 328kJ/mol. 但是, Almond 等人并没有就这一现象展开更进一步的理论分析. 因此, 本文试图就导致这一实验现象的原因进行简要的分析.

首先考虑一种普遍的情况: 在 YSZ 材料中, 作为载流子的氧空位以两种方式存在, 一是自由氧空位, 二是与掺杂离子之间存在较强库仑作用的缔合氧空位. 假设在一个给定的温度下, 材料中自由氧空位的数量为  $n_F$ , 缔合氧空位的数量为  $n_A$ , 氧空位的迁移能为  $E_m$ , 缔合氧空位的解缔能为  $E_a$ , 则材料的电导活化能  $E$  可以写成如下形式:

$$E = \left( \frac{n_F}{n_F + n_A} \right) E_m + \left( \frac{n_A}{n_F + n_A} \right) (E_a + E_m) = E_m + \left( \frac{n_A}{n_F + n_A} \right) E_a \quad (5)$$

理论计算已经给出, 对于 YSZ 材料,  $E_m = 0.8\text{eV}$ <sup>[7]</sup>,  $E_a = 0.26\text{eV}$ <sup>[8]</sup>. 在温度较高的情况下, 较强的晶格热振动将使得几乎所有的氧空位都脱离掺杂阳离子的束缚, 成为自由氧空位<sup>[1,10]</sup>, 即  $n_A \approx 0$ . 此时, 由式 (5) 得到:

$$(E)_{\text{H.T.}} \approx E_m = 0.8\text{eV} \quad (6)$$

而在较低的温度下, 实验已经证实<sup>[1,10]</sup>, 绝大多数氧空位都处于缔合状态,  $n_F \approx 0$ . 因而有,

$$(E)_{\text{L.T.}} \approx E_m + E_a = 1.06\text{eV} \quad (7)$$

这就是以往文献中对 YSZ 材料电导率所表现出来的非线性 Arrhenius 行为的解释. 注意到实验给出的高温电导活化能 ( $\sim 0.90\text{eV}$ <sup>[3~5]</sup>) 略大于式 (6) 所给出的分析结果, 这是因为  $n_A \approx 0$  只是一个近似, 即使在 1600K 的高温下, 也还存在有一定浓度的缔合氧空位<sup>[13]</sup>. 另一方面, 上述分析中假定了所有的缔合缺陷均以  $[\text{V}_\text{O}\text{Y}_{\text{Zr}}]^\bullet$  的形式存在, 这一类型的缺陷的解缔能为 0.26eV. 事实上在实际材料中并不能完全排除存在有更复杂的缔合缺陷 (如  $[\text{Y}_{\text{Zr}}\text{V}_\text{O}\text{Y}_{\text{Zr}}]^\times$ ) 的可能性. 更复杂的缔合缺陷的解缔能更高. 因此, 实验给出的低温电导活化能 ( $\sim 1.2\text{eV}$ <sup>[3~5]</sup>) 高于式 (7) 所预测的结果也就可以理解了.

注意到上述分析中有一个基本的假定, 即<sup>[1]</sup> 材料中存在的所有氧空位都参与了导电过程. 严格地说, 这一假定在温度很低的情况下是不成立的. 一个极端的例子就是在绝对零度时, 所有的氧空位所具有的能量均为零, 均不可能参与导电过程; 相应地, 材料的电导率为零. 随着温度从绝对零度开始逐渐升高, 晶格热振动逐渐加剧, 氧空位所具有的能量逐渐增大. 从统计热物理考虑,  $E_a = 0.26\text{eV}$  这一解缔能的理论计算值本质上应该是一个统计量, 在实际材料中不同氧空位的解缔能应该是不一样的. 因此可以预期, 随着温度的升高, 一部分解缔能较低的氧空位将发生解缔, 从而使得材料中出现一定浓度的自由氧空位. 进而,  $E_m = 0.8\text{eV}$  这一氧空位迁移能的理论计算值也应该是一个统计量, 不同自由氧空位的

迁移能之间也是有差别, 在较低的温度下, 只有迁移能较小的氧空位才能发生迁移, 从而使材料表现出导电性能. 基于这一分析, 可以认为: 在温度不太高的情况下, 式 (7) 中的  $E_m$  和  $E_a$  都将表现为温度的增函数, 直至二者分别达到其最大值, 0.8eV 和 0.26eV (存在更复杂的缔合缺陷时这一数值将更大). 这就解释了图 3 所示的在温度不高于 473K 的情况下所观察到的电导率 - 温度关系.

对上述分析的一个重要支持来自对缺陷浓度的估测. 根据 Orliukas 等人<sup>[18]</sup> 的推导, 固体电解质材料中的有效载流子 (即实际参与了导电过程的载流子) 的浓度  $n$  可由下式给出:

$$n = \frac{6k}{z^2 e^2 d^2 \gamma} \left( \frac{\sigma T}{\omega_p} \right) \quad (8)$$

式中,  $z(=2)$  为载流子的电荷数,  $e(=1.6 \times 10^{19} \text{ A}\cdot\text{s})$  为电子电量,  $d$  为载流子的平均跃迁距离,  $\omega_p = 2\pi f_p$  为材料特征弛豫频率,  $\gamma$  是一个修正因子. 对于 YSZ 材料, Abélard 和 Baumard 给出<sup>[3]</sup>:

$$d^2 \gamma = 0.35 a^2 \quad (9)$$

式中  $a=0.516\text{nm}$  为 YSZ 材料的晶格常数.

采用由分析如图 2 所示的交流电导率谱所得到的  $\sigma$  和  $f_p$  值, 由式 (8) 即可计算出不同温度下 YSZ 材料中的有效载流子的浓度  $n$ . 计算结果如图 5 所示. 可以看出, 在温度不高于 473K 的区域内,  $n$  随着温度的升高先是呈急剧增大趋势, 而后逐渐趋于一个平台值. 这说明在较低的温度下, 确实只有一部分氧空位参与了导电过程, 从而很好地支持了前面所进行的分析. 注意到当温度从 313K 增大到 473K 这一过程中, 有效载流子浓度  $n$  增大了约两个数量级, 说明具有较低解缔能和 (或) 较低迁移能的氧空位的数量只占有氧空位中的很少的一部分, 基本符合经典的 Boltzmann 分布理论. 随着温度的升高, 具有较高解缔能的缔合缺陷开始解缔, 具有较高迁移能的自由氧空位也参与了导电, 这就使得有效载流子浓度  $n$  迅速增大 (图 5), 相应地, 材料的电导活化能  $E$  也迅速增大 (图 3、4). 在温度略高于 473K 时,  $n$  和  $E$  将分别达到最大值, 使得 Arrhenius 曲线在这一温度以上的一个有限区域内基本表现为一条直线. 此后, 随着温度的进一步升高, 缺陷的逐渐解缔将使得式 (5) 中的  $n_A$  开始逐渐减小, 从而导致  $E$  逐渐减小.

## 5 结论

通过对交流电导率谱的分析, 测定了在以往研究未能涉及的较低温度区域 (313~473K) 内 YSZ 材料电导率随温度的变化关系, 估计了材料中实际参与导电过程的氧空位浓度, 得到了以下主要结论.

1. 低温下 YSZ 材料的电导活化能  $E$  随温度的变化关系与高温下的情况截然相反. 在低温下,  $E$  随温度的升高呈增大趋势; 在高温下,  $E$  随温度的升高则呈降低趋势.
2. 低温下晶格热振动减弱, 离子运动更为困难, 只有少数一部分具有较低解缔能和 (或) 迁移能的氧空位在低温下可以参与导电. 随着温度的逐渐升高, 具有较高解缔能和 (或) 迁移能的氧空位才有可能开始逐渐参与导电. 这是导致低温下电导活化能随温度升高而增大

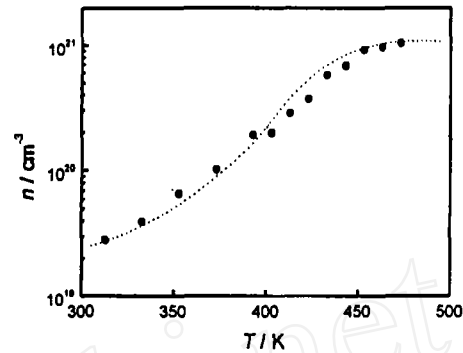


图 5 有效载流子浓度  $n$  随温度的变化关系  
Fig. 5 Variation of the effective carrier concentration with temperature

的主要原因。

**致谢** 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室资助课题。本文第一作者李英的工作还得到了中国科学院王宽诚博士后奖励基金和中国博士后研究基金的资助, 特此致谢。

### 参考文献

- [1] Kilner J A, Steel B C H. In: *Nonstoichiometric Oxides*. New York: Academic Press, 1981. 233-269.
- [2] Bauerle J E, Hrizo J. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**: 565-570.
- [3] Abélard P, Baumard J F. *Phys. Rev.*, 1982, **B26**: 1005-1017.
- [4] Badwal S P S. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 1767-1776.
- [5] Solier J D, Pérez-Jubindo M A, Dominguez-Rodriguez A, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**: 1500-1502.
- [6] Badwal S P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**: 3718-3719.
- [7] Mackrodt W C, Woodrow P M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**: 277-280.
- [8] Butler V, Catlow C R A, Fender B E F. *Solid State Ionics*, 1984, **5**: 539-542.
- [9] Bauerle J E. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**: 2657-2670.
- [10] Nowick A S. In: *Diffusion in Crystalline Solids*. Orlando: Academic, 1984. 143-188.
- [11] Ngai K L, León C. *Solid State Ionics*, 1999, **125**: 81-90.
- [12] Henn F E G, Buchanan R M, Jiang N, *et al.* *Appl. Phys.*, 1995, **A60**: 515-519.
- [13] Pimenov A, Ullrich J, Lunkenheimer P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1998, **109**: 111-118.
- [14] Luo J, Hairetdinov E F, Almond D P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **122**: 205-210.
- [15] Gong J, Li Y, Tang Z L, *et al.* *Accepted for Publication in Mater. Chem. Phys.*
- [16] Solier J D, Cachadina I, Dominguez-Rodriguez A. *Phys. Rev.*, 1993, **B48**: 3704-3712.
- [17] Almond D P, Duncan G K, West A R. *Solid State Ionics*, 1983, **8**: 159-164.
- [18] Orliukas A, Bohac P, Sasaki K, *et al.* *Solid State Ionics*, 1994, **72**: 35-38.

### Activation Energy for Conduction in $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized Zirconia

LI Ying<sup>1</sup>, GONG Jiang-Hong<sup>2</sup>, XIE Yu-Sheng<sup>1</sup>, TANG Zi-Long<sup>2</sup>,  
CHEN Yun-Fa<sup>1</sup>, ZHANG Zhong-Tai<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The ac conductivity spectra were measured in the temperature range from 313 to 473K for a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  (YSZ). Then the dc conductivity was deduced and its temperature dependence analyzed. It was shown that, at low temperatures, the activation energy for conduction in YSZ increases with increasing temperature. This experimental phenomenon is rather different with those observed previously in the high temperature range in which the activation energy was found to decrease with increasing temperature. Based on the analyses of the mechanisms for disassociation and migration of oxygen vacancies in the materials, a reasonable explanation for the temperature dependence of the activation energy for conduction in YSZ was proposed.

**Key words** ionic conductivity; activation energy for conduction; defect association;  $\text{ZrO}_2$ -based solid electrolytes