

Ca、Zn 双掺杂的 SmAlO_3 基氧离子导体的合成及电性能

向 军, 胥青华, 王晓晖

(江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003)

摘 要: 采用固相反应法合成一系列样品 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.05$)。利用 X 射线衍射和扫描电镜研究样品的结构、微观形貌和烧结性能, 用交流阻抗谱测量 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 在 500~1 000 °C 的电导性能。结果表明: 在 1 650 °C 烧结 24 h 可以获得单相样品, Zn^{2+} 在 B 位的固溶度为 3%~5%, 样品的相对密度为 92.3%。Ca、Zn 双掺杂能大大提高样品的电导性能, 800 °C 时总电导率为 0.39 S/m, $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 关系曲线呈一折线, 高温电导活化能小于低温电导活化能, 710 °C 以上的电导活化能为 0.66 eV, 710 °C 以下的电导活化能为 1.18 eV。

关键词: 氧离子导电性; 双掺杂铝酸钐; 交流阻抗谱; 电导率

中图分类号: O 614.33; TM 911.4

文献标识码: A

Synthesis and electrical properties of Ca and Zn doped SmAlO_3 -based oxygen ionic conductor

XIANG Jun, XU Qing-hua, WANG Xiao-hui

(School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: A series of samples $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.03, 0.05$) were synthesized by solid state reaction method. The microstructure, morphology and sinterability of the samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. And the alternating current impedance measurements were performed at 500–1 000 °C. The results show that the single phase samples can be obtained when the samples are sintered at 1 650 °C for 24 h, and the solid solubility of Zn^{2+} on B site should be in the range of 3%–5%, and the relative density of $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ is 92.3%. The doubly doping of Ca and Zn can improve consumedly the electrical properties of SmAlO_3 , and the total conductivity of $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ is 0.39 S/m at 800 °C. The curves of $\ln(\sigma T)$ against $1/T$ reveal two straight lines intersecting at 710 °C. The activation energy of oxygen-vacancy motion above 710 °C is lower than that below 710 °C.

Key words: oxygen ionic conduction; doubly doped SmAlO_3 ; alternating current impedance spectrum; conductivity

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种清洁、高效、低污染的全固态的陶瓷结构电化学发电装置, 被公认为“21 世纪的绿色能源”, 现在正受到人们越来越多的关注^[1-3]。电解质材料是 SOFC 中的核心部件。目前研究较多的电解质材料主要集中在两种晶体结构类型上, 一种是萤石结构氧化物, 如 ZrO_2 、 CeO_2 等^[3-6]; 另外一种就是钙钛矿结构氧化物^[7]。掺杂的 LaGaO_3 基材料的离子电导率比传统固体电解质 YSZ 的离子

电导率高, 是目前中低温燃料电池电解质材料的研究热点^[8-10]。然而, 由于 Ga 的价格高、力学性能差等缺点也限制了该材料在 SOFC 中的应用。相对而言, 铝酸盐具有价廉、热膨胀适中、稳定性较高等优点。Takahashi 等^[11]将铝酸盐基固体电解质应用到固体氧化物燃料电池中, 获得了较好的输出性能。近年来, 人们对铝酸盐基导电材料的电化学性能进行广泛的探讨^[12-19]。Tsuji 等^[17]和 Yamamura 等^[18]分别用碱土或

过渡族金属对 SmAlO_3 的 A 、 B 位进行了掺杂, 研究发现, 由该体系能够获得性能良好的氧离子导电材料, 其最大电导率与 YSZ 的相当。鉴于对该体系的双掺杂研究还未见有文献报道, 在此, 本文作者采用固相反应法对 SmAlO_3 中 A 、 B 位同时用 Ca 和 Zn 进行掺杂, 期望得到电导率较高的氧离子导体, 使用 XRD、SEM 和交流复阻抗技术对合成样品的微观结构、烧结性能及电性能进行研究, 分析样品的电导率随温度的变化特性。

1 实验

1.1 样品制备

用高纯 Sm_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 和 CaCO_3 作为原料, 按照化学计量比称量, 混合, 加入无水乙醇, 在玛瑙研钵研磨 1 h, 烘干后置于电炉中 1000°C 下预烧 5 h, 预烧后的粉末原料重新湿磨 1 h, 并用 FW-4A 型压片机在 80 kN 压力下压制成直径 13 mm、厚为 1~2 mm 左右的圆片, 最后将压制好的圆片在高温箱式炉中于 1600°C 和 1650°C 分别烧结 24 h。

1.2 物相与形貌分析

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 谱, 与 JCPDS 卡标准图谱比较确定其物相结构, 用 Cell 程序计算晶格参数。X 射线源为 Cu 靶 ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 70^\circ$ 。

采用日本 JSM-6480 扫描电镜对陶瓷样品断面微观结构进行观测, 断面经喷金处理, 在 25 kV 下拍摄照片。

1.3 电导率测量

将烧结好的圆片两面打磨、抛光, 清洗并烘干后在两面均匀涂上 Pt 浆(贵研铂业: PE-Pt-7840)制备 Pt 电极, 在 1000°C 下加热 1 h 除掉有机物。采用 Pt 丝做电极引线。电导率测量装置如图 1 所示。在 IM6ex 电化学工作站上测量烧结体的交流阻抗谱。交流电压 5 mV, 频率范围为 $1\sim 3\times 10^6\text{ Hz}$, 测量温度范围为 $500\sim 1000^\circ\text{C}$, 温度间隔 50°C 。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷样品的 XRD 分析

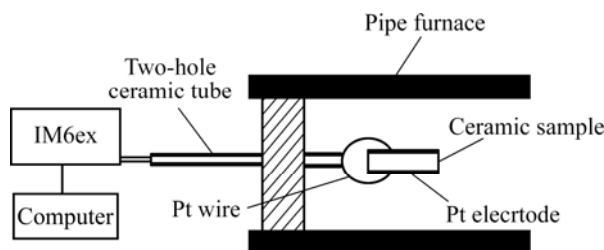


图 1 电导率测量装置示意图

Fig.1 Device diagram of conductivity measurement

图 2 所示为不同温度下烧结的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 样品的 X 射线衍射谱。由图可见, 1600°C 烧结的样品的 XRD 谱还存在一些不属于 SmAlO_3 四方晶的衍射峰, 说明掺杂离子 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 未完全固溶到 SmAlO_3 的晶格中; 而 1650°C 烧结的样品没有发现原始氧化物的衍射峰和其他杂质相, 与 JCPDS 46-0394 标准卡记录的 XRD 谱一致, 这表明烧结体已完全晶化为四方相钙钛矿结构。利用 Cell 程序计算得到的晶胞参数为: $a=b=0.5277\text{ nm}$ 、 $c=0.7461\text{ nm}$ 、 $V=0.2078\text{ nm}^3$, 略微小于未掺杂的 SmAlO_3 的晶胞参数($a=b=0.5288\text{ nm}$, $c=0.7486\text{ nm}$, $V=0.2093\text{ nm}^3$)。由于低价阳离子掺杂, 样品中出现了大量的氧空位, 为继续保持稳定的钙钛矿结构, 其晶胞会出现一定程度的收缩。

图 3 所示为 1650°C 下烧结的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列样品的 XRD 谱。从图中可以看出, 掺杂量 $x=0.05$ 的样品含有 $\text{CaSmAl}_3\text{O}_7$ 、 CaSmAlO_4 和一些未知杂相的衍射峰, 没有形成单相结构。这表明 Zn 在

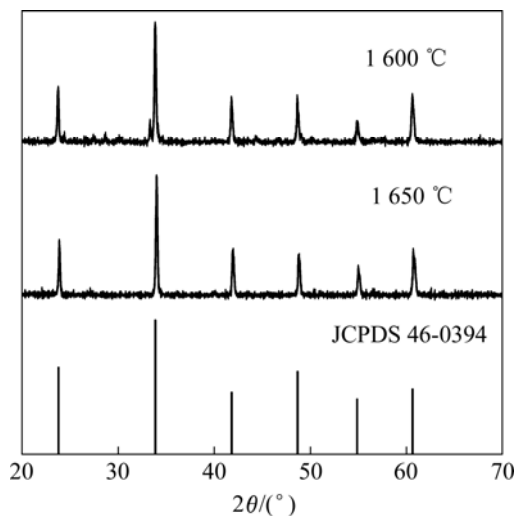


图 2 不同温度下烧结 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ sintered at difference temperatures

SmAlO₃ 中 B 位的固溶度为 3%~5%。样品的相对密度为实测的体积密度与理论密度之比。采用 Archimedes 排水法测得的体积密度为 6.32 g/cm³, 由样品的晶胞参数计算得到的理论密度为 6.85 g/cm³, 则相对密度为 92.3%。

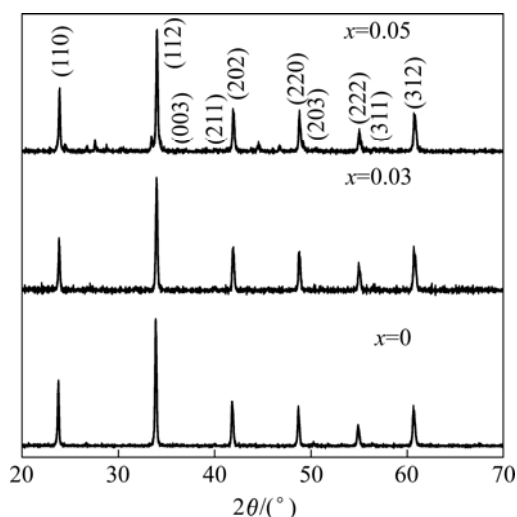


图 3 1 650 °C 烧结的 Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Zn_xO_{3-δ} 系列样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{1-x}Zn_xO_{3-δ} sintered at 1 650 °C

2.2 陶瓷样品的 SEM 分析

图 4 所示为 Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ} 烧结体断面的扫描电镜照片。从图中可见, 晶粒形状、大小不太一致, 这可能与原料粒径不均匀以及掺杂剂固溶不均匀有一定关系。另外烧结体内部有一些孔洞存在, 晶粒之间接触也不够紧密, 表明整个样品还不够致密, 这与相对密度的测量结果是一致的。样品的烧结性能还有待进一步改善。

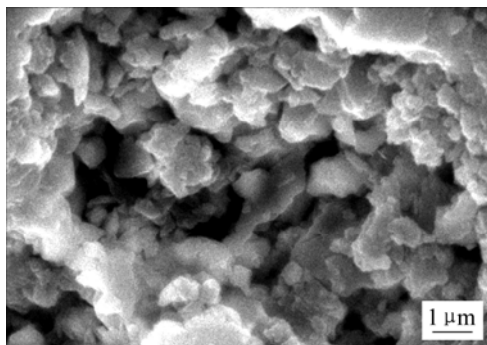


图 4 Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ} 烧结体的 SEM 照片

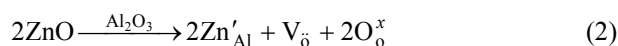
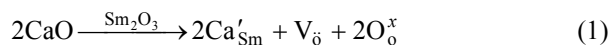
Fig.4 SEM photograph of Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ}

2.3 陶瓷样品的电导率

阻抗谱技术现已成为研究固体电解质最有效的方法之一。固体电解质的电极过程、晶粒和晶界过程分别有不同的时间常数, 因而在不同的频率区弛豫, 所以电解质的阻抗谱在复平面内通常显示为一系列连续相接的半圆弧。其中高频半圆对应于电解质的晶粒响应过程, 中频对应于晶界响应过程, 低频对应于电解质和电极的界面极化响应过程。由于随温度的升高, 与过程有关的时间常数减小, 因而各响应过程向高频方向移动^[6]。

图 5 所示为 Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ} 在不同温度下的典型阻抗谱。从图中可以看出, 500 °C 时交流阻抗谱由 2 个半圆弧组成, 高频端半圆对应于晶粒电阻, 中频半圆对应于晶界电阻, 中频半圆在低频侧与横轴的交点为样品的总电阻。而在 600 °C 时, 晶粒半圆弧消失, 对应电解质和电极之间的极化过程的低频半圆弧开始出现。随着温度的升高, 由于晶界阻抗的弛豫时间逐渐变短, 特征弛豫频率增加, 晶界半圆弧逐渐变小。另外从图中还可见, 在低温范围, 样品的晶界电阻比晶粒电阻要大, 晶界效应比较显著。但随温度的升高, 由于晶界处的缔合缺陷逐渐解缔, 自由氧空位浓度增加, 离子迁移能力也逐渐增强, 极化过程加快, 使得晶界电阻减小的幅度大于晶粒电阻, 晶界效应逐渐减弱, 约在 700 °C 后, 晶界电阻小于晶粒电阻, 电导率主要取决于晶粒电导。

阻抗谱数据分析结果表明, Ca、Zn 双掺杂大幅度提高母体的电导率, 800 °C 时, Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ} 的电导率为 0.39 S/m, 比未掺杂的 SmAlO₃ 的电导率(3.4×10⁻⁵ S/m)^[17]高 4 个数量级左右。当低价阳离子 Ca²⁺和 Zn²⁺分别对 A、B 位的 Sm³⁺和 Al³⁺离子进行部分取代时, 为了保持电中性, 将发生以下的缺陷反应产生氧空位:



式中 采用 Kröger-Vink 符号, V_O 和 O_O^x 分别表示氧空位和正常晶格格位上的氧离子。大量氧空位的出现为氧离子的迁移提供了通道, 这使得掺杂样品的电导性能得到了显著改善。但与同温度下 Sm_{0.9}Ca_{0.1}AlO_{3-δ} 的电导率^[18]相比, Sm_{0.9}Ca_{0.1}Al_{0.97}Zn_{0.03}O_{3-δ} 的电导率只是其 30% 左右, 其电导率不高的主要原因有 2 个方面: 一方面是烧结致密度不够, 孔洞的存在阻碍了氧离子在导体中的迁移, 使迁移路径变长; 另一方面是晶胞

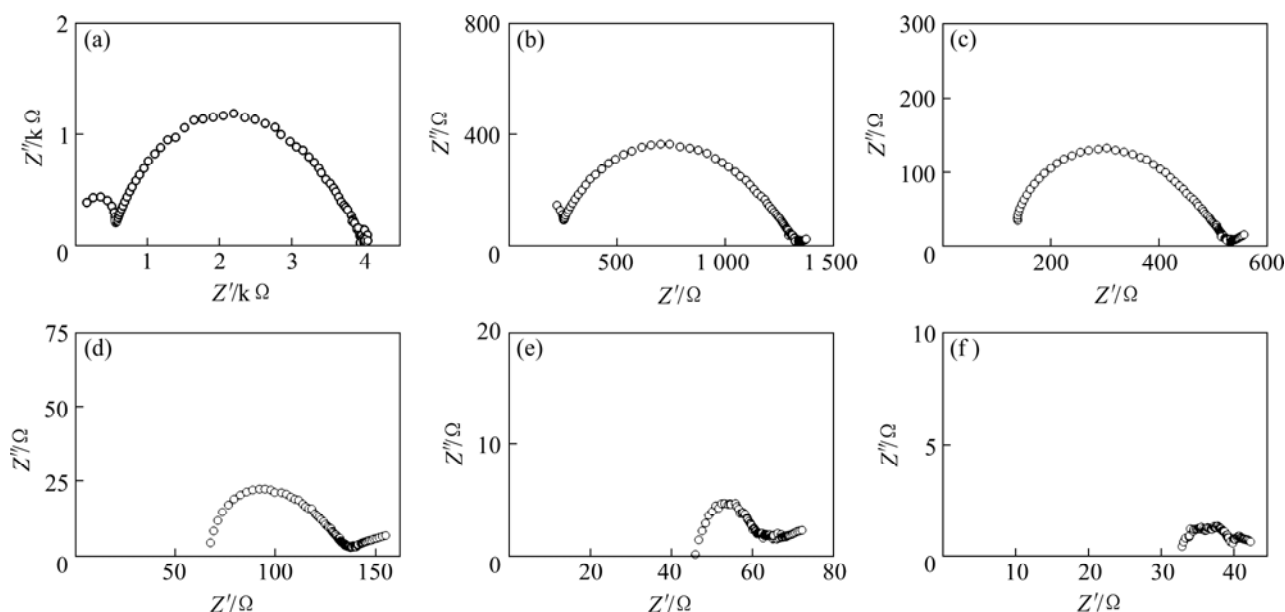


图 5 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 在不同温度下的典型阻抗谱图

Fig.5 Typical impedance spectra of $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ at different temperatures: (a) 500 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C; (d) 700 °C; (e) 800 °C; (f) 900 °C

体积收缩使得晶格自由体积也相应减小, 导致离子迁移通道变窄, 离子迁移率下降。

图 6 所示为 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 的总电导率随温度的变化关系。由图可见, $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 之间呈一折线, 这表明电导率(σ)与绝对温度(T)的关系分段符合 Arrhenius 定律:

$$\sigma T = A \exp[-E_a / (kT)] \quad (3)$$

式中 E_a 为电导活化能, 可由图中直线的斜率确定; A 为电导常数; k 为 Boltzmann 常数。710 °C 以下, 电导活化能为 1.18 eV, 710 °C 以上, 电导活化能为 0.66 eV, 活化能的不同反映出 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 在不同温度区间呈现出不同的导电机理。在其他氧离子导体中也观察到类似的现象, 一般认为, 高、低温段电导活化能的差异主要是缺陷缔合所致^[6, 19-20]。在低温范围, 氧空位易与阳离子缺陷 Ca'_{Sm} 、 Zn'_{Al} 发生库仑相互作用, 分别形成缔合缺陷 ($\text{V}_\text{O} \cdot \text{Ca}'_{\text{Sm}}$) 和 ($\text{V}_\text{O} \cdot \text{Zn}'_{\text{Al}}$), 因而使得自由氧空位的浓度减少, 氧离子的迁移受阻, 电导活化能增大。随着温度的升高, 离子的热运动加剧, 大量的缔合缺陷发生分解, 缔合氧空位转变为自由氧空位, 使体系中可供迁移的自由氧空位浓度增大, 氧离子的迁移通道增多, 而且温度升高氧离子的迁移能力也增强, 使得电导活化能降低,

电导率升高。此外, 在较高的温度下, 氧空位处于无序状态, 随着温度的下降, 将发生氧空位的有序-无序转变, 氧空位的有序化也将使得体系的低温电导活化能大于高温电导活化能。

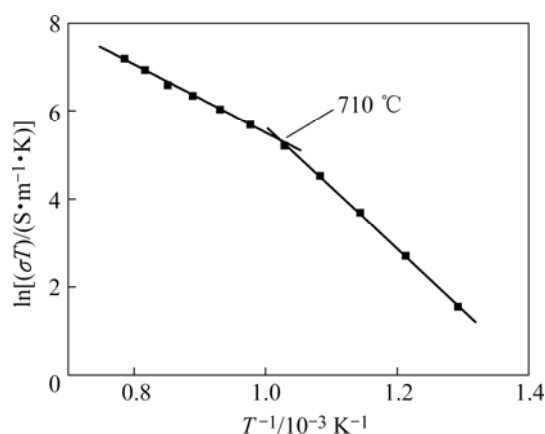


图 6 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 的 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius plot of $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$

3 结论

1) 采用固相反应法在 1 650 °C 合成单相的具有四方钙钛矿结构的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 氧离子导

体, 其相对密度为 92.3%。

2) Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 双掺杂显著提高了样品的电导率, $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 在 800 °C 时电导率为 0.39 S/m, 比未掺杂的 SmAlO_3 的电导率高 4 个数量级。

3) $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 在低温区的电导率主要取决于晶界电导, 而在高温区的电导率则主要取决于晶粒电导。高温电导活化能(0.66 eV)小于低温电导活化能(1.18 eV)。

REFERENCES

- [1] Minh N Q, Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells[M]. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [2] Blum L, Meulenberg W A, Nabielek H, Wilckers R S. Worldwide SOFC technology overview and benchmark [J]. Int J Appl Ceram Technol, 2005, 2(6): 482–492.
- [3] Chan S H, Chen X J, Khor K A. A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2003, 158: 29–43.
- [4] Dollen P V, Barnett S. A study of screen printed yttria-stabilized zirconia layers for solid oxide full cells[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(12): 3361–3368.
- [5] Toshiaki M, Minoru I, Atsushi M, Iempachi O. Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 647–654.
- [6] 徐红梅, 严红革, 陈振华. $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的低温燃烧合成及性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 909–913.
XU Hong-mei, YAN Hong-ge, CHEN Zhen-hua. Low-temperature synthesis and properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 909–913.
- [7] Ishihara T, Matduda H, Takita Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 3801–3803.
- [8] Shi M, Liu N, Xu Y D, Yuan Y P, Majewski P, Aldinger F. Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 by using glycine-nitrate combustion method[J]. J Alloys Comp, 2006, 425(1/2): 348–352.
- [9] Enoki M, Yan J W, Matsumoto H, Ishihara T. High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped LaGaO_3 as the electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(19/25): 2053–2057.
- [10] Pelesato R, Natali Sora I, Ferrari V, Dotelli G, Mari C M. Preparation and characterization of supported $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.83}$ thick films for application in IT-SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1/4): 87–92.
- [11] Takahashi T, Iwahara H. Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell [J]. Energy Convers, 1971, 11: 105–111.
- [12] Lybye D, Poulsen F W, Mogensen M. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO_3 , LaGaO_3 , LaScO_3 and LaInO_3 perovskites[J]. Solid State Ionics, 2000, 128: 91–103.
- [13] Nguyen T L, Dokiya M, Wang S, Hiroaki T. The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO_3 -based oxides[J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 229–241.
- [14] Chen T Y, Fung K Z. Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped LaGaO_3 and LaAlO_3 [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132: 1–10.
- [15] 向 军. Sr 和 Mg 掺杂的 LaAlO_3 的合成及其离子导电性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(1): 153–157.
XIANG Jun. Synthesis and ionic conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(1): 153–157.
- [16] Ishihara T, Matsuda H, Mizuhara Y, Takita Y. Improved oxygen ion conductivity of NdAlO_3 perovskite-type oxide by doping with Ga[J]. Solid State Ionics, 1994, 70/71: 234–238.
- [17] Tsuji T, Ohashi Y, Yamamura Y. Effect of ionic radius on electrical conductivity of doped SmAlO_3 perovskite oxide[J]. Solid State Ionics, 2002, 154: 541–546.
- [18] Yamamure Y, Ihara C, Kawasaki S, Sakai H, Suzuki K, Takami S. Materials design of perovskite-based oxygen ion conductor by molecular dynamics method[J]. Solid State Ionics, 2003, 160: 93–101.
- [19] Huang K Q, Ticky R S, Goodenough J B. Superior perovskite oxide-ion conductor: strontium- and magnesium- doped LaGaO_3 : II. Ac impedance spectroscopy[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(10): 2576–2580.
- [20] 张乃庆, 吴宁宁, 孙克宁, 周德瑞. 中温 SOFC 用 LaGaO_3 基固体电解质的制备[J]. 电源技术, 2004, 28(7): 416–418.
ZHANG Nai-qing, WU Ning-ning, SUN Ke-ning, ZHOU De-rui. Preparation of LaGaO_3 based electrolyte for intermediate temperature SOFC[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2004, 28(7): 416–418.

(编辑 杨幼平)