

文章编号: 1004-0609(2006)01-0153-05

Sr 和 Mg 掺杂的 LaAlO_3 的合成及其离子导电性能^①

向 军

(江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003)

摘 要: 采用固相反应法合成了具有菱方钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ (LSAM9191), 并使用直流四极法对其电导率与温度(600~1 000 °C)和氧分压($10^{-1} \sim 10^5$ Pa)的关系进行了测量。通过掺杂, 样品的离子电导率得到了显著提高, 在 900 °C 时 LSAM9191 的氧离子电导率为 8.6×10^{-3} S/cm, 离子电导活化能为 1.04 eV。从电导率随温度和氧分压的变化关系分析可知, LSAM9191 在低氧分压($< 10^{-4}$ Pa)下是一个纯氧离子导体, 而在高氧分压($> 10^{-4}$ Pa)下则是一个混合离子导体。随着温度的升高, 其氧离子迁移数和离子导电区域都轻微增大。LSAM9191 在高温和低氧分压环境下是一个性能优良的氧离子导电材料。

关键词: 混合离子导体; 氧离子导体; 电导率; 铝酸镧

中图分类号: O 614.33; TB 303

文献标识码: A

Synthesis and ionic conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_3

XIANG Jun

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

Abstract: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ (LSAM9191) was synthesized by using a standard solid state reaction method. The electrical property of LSAM9191 was measured using the DC four-probe method as a function of temperature (600~1 000 °C) and oxygen partial pressure($10^{-1} \sim 10^5$ Pa). XRD results show that LSAM9191 is rhombohedral perovskite structure. Doping of Sr and Mg increases the ionic conductivity significantly. Oxide ion conductivity of LSAM9191 is 8.6×10^{-3} S/cm at 900 °C, the activation energy is 1.04 eV. The analysis of the oxygen partial pressure ($p(\text{O}_2)$) and temperature dependence of electrical conductivity shows that LSAM9191 is an oxygen ion conductor below 10^{-4} Pa and a mixed conductor above 10^{-4} Pa at 900 °C. With increasing temperature, the ionic transfer number and the ionic conduction region slightly increase. Thus, LSAM9191 is a promising material as an oxygen ion conductor at high temperature in low $p(\text{O}_2)$, it may possibly be used for monitoring oxygen activities in molten steel.

Key words: mixed conductor; oxygen ion conductor; electrical conductivity; LaAlO_3

自从钙钛矿型离子导电材料作为电解质或电极在固体氧化物固体燃料电池(SOFC)、氧传感器和氧分离器件等高温电化学装置中获得成功应用后^[1~4], 钙钛矿结构氧化物便成为新型固体电解质的重要研究对象之一, 也一直是国际上材料科学领域的一个研究热点。钙钛矿型氧化物由于具有比较稳定的晶体结构, 而且对 A 位和 B 位离子半径变

化有着较强的容忍性, 并可通过在 A、B 位进行低价阳离子掺杂, 在结构中引入大量的氧空位, 从而为氧离子迁移提供传输通道, 提高材料的离子导电性能。早在 1994 年, Ishihara^[5] 和 Feng、Goode-nough 等^[6] 几乎同时报道了用 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO_3 钙钛矿氧化物表现出相当高的离子电导率, 大概是目前燃料电池中普遍使用的固体电解质

① 收稿日期: 2005-04-27; 修订日期: 2005-09-08

作者简介: 向 军(1974-), 男, 讲师, 硕士

通讯作者: 向 军; 电话: 0511-5874996; E-mail: junx93@sina.com

YSZ 的电导率的 4 倍, 而且它在较宽的氧分压范围内 (10^{-20} ~ 10^5 Pa) 氧离子迁移数都接近于 1, 有着稳定的氧离子电导率, 被认为是中温燃料电池领域最具发展潜力的固体电解质之一。但由于镱化合物比较昂贵, 另外就是 LaGaO_3 基材料在高温下化学稳定性能比较差, 这些都成为其在 SOFC 中广泛应用的主要障碍。于是人们就把目光转向了价格相对低廉、结构和化学稳定性较好的 LaAlO_3 基化合物。研究发现通过在其 A 位或 B 位进行低价的碱土金属 (Mg、Ca、Sr) 掺杂可以大大提高样品的离子电导率^[7-16]。最近 Nguyen 等^[14] 采用柠檬酸-硝酸盐法对 LaAlO_3 的 La 和 Al 位进行了 Sr 和 Mg 的单掺和双掺研究, 并较为全面地讨论了氧空位浓度对氧离子电导率和迁移率的影响, 在所有掺杂得到的铝酸镧基氧化物中, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ 表现出最高的离子电导率, 在 900 °C 时约为 0.013 S/cm。

本文作者采用固相反应法对 LaAlO_3 的 A、B 位进行了 Sr 和 Mg 的双掺研究, 合成了具有菱方钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ (LSAM9191)。测量了样品在不同温度和氧分压环境下的电导率, 并讨论了在不同温度和氧分压环境下离子电导和电子电导对总电导的相对贡献。

1 实验

1.1 样品的制备

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ (LSAM9191) 采用传统的固相反应法来制备, 利用高纯的 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 SrCO_3 和 MgO 为原料, 先将 La_2O_3 在 1 000 °C 预烧以除去杂质 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, 然后将各种试剂按 LSAM9191 所要求的化学计量比进行称量。粉末原料经混合后加入酒精湿磨, 干燥后装入坩锅中于 1 300 °C 处理 4 h, 预烧后的混合粉末再在玛瑙研钵内经充分研磨 2 h 后于 200 MPa 压力下压制直径为 6 mm、长为 10 mm 左右的圆柱体, 最后在 1 650 °C 高温下烧结 5 h 制得所需样品。

1.2 样品的性能测试

采用日本理学 D/Max - rA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪测定 LSAM9191 的物相结构, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ = 0.154 18 nm, 步长 0.02°, 停留时间 0.4 s, 扫描范围 20~70°, 单晶硅作内标, 晶格参数采用最小二乘法确定。样品的真密度采用阿基米德排水

法测量, 相对密度为真密度与理论密度的比值。LSAM9191 的电导率与温度 (600~1 000 °C) 和氧分压 (10^{-1} ~ 10^5 Pa) 的变化关系采用传统的直流四极法测定, 每 50 °C 为一个间隔, 电极使用直径为 0.2 mm 的铂线, 直流电流由恒电流源提供。为了避免样品中晶格极化的影响, 在实验中通过样品的电流密度始终控制在几个 mA/cm^2 范围; 电压采用数字万用表来测量; 氧分压通过氧气、空气和氩气的混合来进行控制, 并在炉内放置一个 ZrO_2 氧传感器用以监测氧分压。

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

图 1 所示为 LSAM9191 的 X 射线衍射谱, 与 JCPDS 数据库中记录的 LaAlO_3 菱方晶的 XRD 谱一致, 没有发现原始氧化物和其它杂相峰。用最小二乘法拟合得到的晶胞参数分别为: a = 0.540 nm, c = 1.313 nm, V = 0.331 nm^3 , 比未掺杂的 LaAlO_3 的晶胞参数 (a = 0.536 nm, c = 1.311 nm, V = 0.326 nm^3) 大, 这主要是由于掺杂离子 Mg^{2+} 的六配位离子半径 (0.72 nm) 和 Sr^{2+} 的十二配位离子半径 (1.58 nm) 都大于所替代的 Al^{3+} (0.68 nm) 和 La^{3+} (1.5 nm) 的有效离子半径所致。用阿基米德排水法测得 LSAM9191 的相对密度大约为 98.3%。

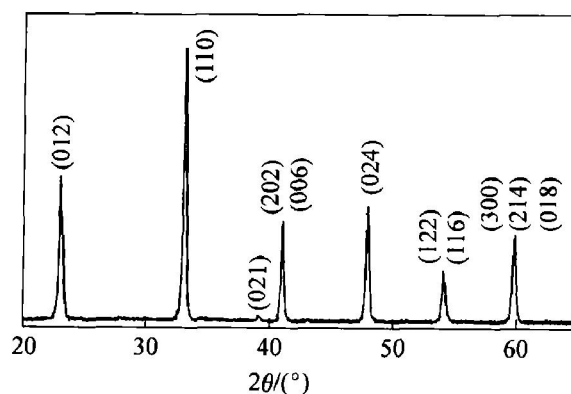


图 1 LSAM9191 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of LSAM9191

2.2 样品的电学性能

LSAM9191 的电导率随温度的变化采用直流四极法来测定。图 2 所示为掺杂样品的电导率与温度的关系。由图可见, 其电导率很好地满足 Arrhenius 关系: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, 其中, E_a 为电导活化能。通过图 2 中直线的斜率可求得样品的电导活化能为 1.1 eV。LSAM9191 在 900 °C 时的电导率

约为 $1.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 比同温度下未掺杂的 LaAlO₃ 的电导率 ($1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$) 提高了约一个数量级。对于离子导电材料, 电导率和氧空位的浓度密切相关, 在未掺杂的样品中, 氧空位主要来源于热缺陷, 其浓度很低并依赖于温度, 并满足下面的方程:

$$0 = V'''_{\text{La}} + V'''_{\text{Al}} + 3V\ddot{\text{O}} \quad (1)$$

当掺杂离子 Sr²⁺ 和 Mg²⁺ 同时替代 A 位的 La³⁺ 和 B 位的 Al³⁺ 时, 为了保持电中性, 必然会产生大量的氧空位, 从而提高样品的电导率。



式中 采用 Kröger-Vink 符号, V $\ddot{\text{O}}$ 和 O $^{\ddot{\text{O}}}$ 分别表示氧离子空位和正常晶格位置上的氧离子。

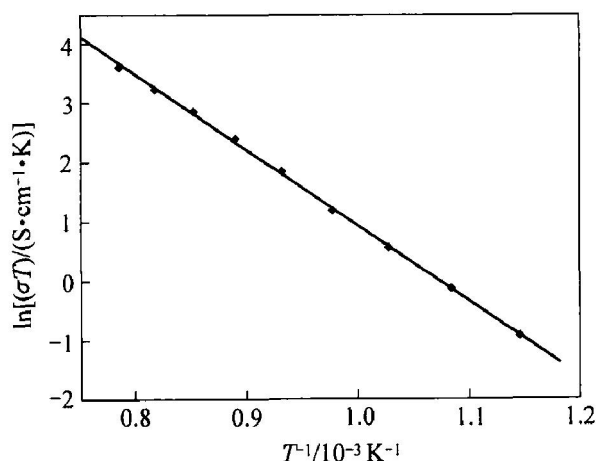
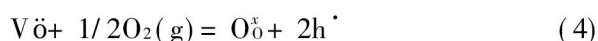


图2 LSM9191 的电导率与温度的关系

Fig. 2 Electrical conductivity of LSM9191 measured in air as function of temperature

由于在图2中给出的电导率为离子电导和电子电导两部分的总和。为了进一步研究 LSM9191 的离子导电性能和区分离子电导和电子电导在不同温度和氧分压下对总电导的相对贡献, 本文作者又测量了 LSM9191 的电导率在不同温度下随氧分压的变化(见图3)。可以看出, 在每个测量温度下, LSM9191 的总电导率 σ 与 $p(\text{O}_2)^{1/4}$ 呈线性关系, 并且随着氧分压的增加其电导率逐渐增大, 这说明在 LSM9191 中存在着 p 型电子电导, 在所测氧分压范围内它是一个氧离子和电子空穴(h $^{\cdot}$)的混合导体。电子空穴的形成与掺杂所产生的氧空位密切相关, 在高氧分压下电极表面将发生如下的化学反应:



该方程的平衡常数为

$$K_1 = [\text{O}^{\ddot{\text{O}}}] [\text{h}^{\cdot}]^2 [\text{V}\ddot{\text{O}}]^{-1} p(\text{O}_2)^{-1/2} \quad (5)$$

式中 $[\text{h}^{\cdot}]$ 、 $[\text{V}\ddot{\text{O}}]$ 和 $[\text{O}^{\ddot{\text{O}}}]$ 分别表示电子空穴、氧空位和晶格氧离子的浓度。平衡常数方程表明电子空穴的浓度随 $p(\text{O}_2)^{1/4}$ 而变化, 则随着氧分压的升高, 电子空穴的浓度也相应的增大, 从而导致样品中的 P 型电导增强, 使得样品的总电导率随氧分压的增加而增大。以上的分析表明, LSM9191 的总电导率(σ)是由独立于氧分压的离子电导和正比于 $p(\text{O}_2)^{1/4}$ 的电子电导两部分组成, 可用下面的公式来表示^[14]:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_h = \sigma_i + \sigma_p p(\text{O}_2)^{1/4} \quad (6)$$

式中 σ_i 和 σ_h 分别为氧离子和电子空穴的电导率, σ_p 表示样品在氧分压为 10^5 Pa 时的电子电导率。样品在各个温度下的氧离子电导率 σ_i 可由图3中各直线的截距来确定。

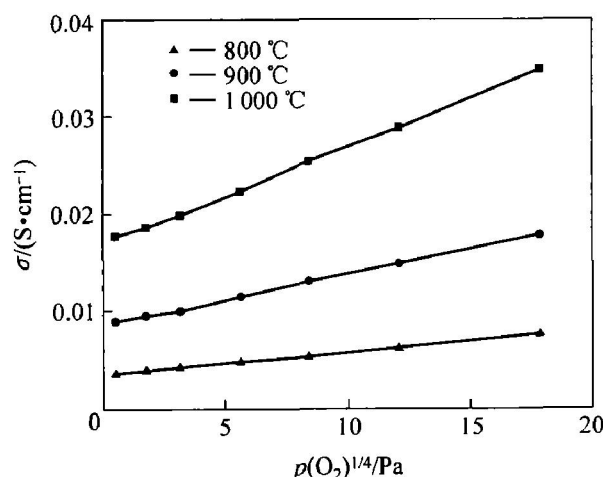


图3 LSM9191 在不同温度下电导率与氧分压的关系

Fig. 3 Plots of electrical conductivity of LSM9191 as function of $p(\text{O}_2)^{1/4}$ at different temperatures

图4所示为 LSM9191 的氧离子电导率(σ_i)与温度的关系。可以看出, 在测量温度范围内氧离子电导率与温度的关系也是很好地符合 Arrhenius 定律, 通过斜率可求得样品的离子电导活化能约为 1.04 eV 。900 °C 时 LSM9191 的氧离子电导率为 $8.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 与文献[14]中用湿化学法制备的同类样品的离子电导率基本相当, 但比同温度下 YSZ 电解质的电导率要低一个数量级左右。

采用式(6)对图3中给出的实验数据进行了拟合, 并用公式 $t_i = \sigma_i / \sigma$ 计算得到了样品在各个氧分压下的离子迁移数。图5所示为 LSM9191 在 900 °C 时离子迁移数与氧分压的关系。向低氧分压外推

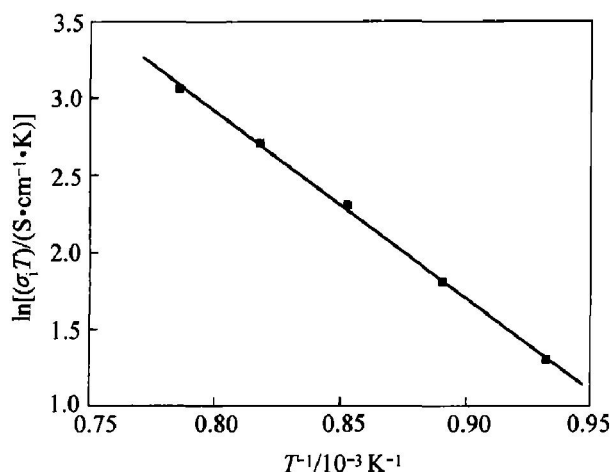


图4 LSAM9191的氧离子电导率与温度的关系

Fig. 4 Oxide ion conductivity of LSAM9191 as function of temperature

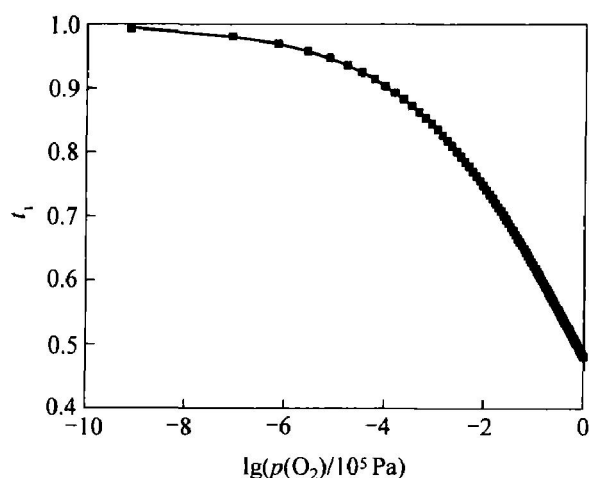


图5 LSAM9191的离子迁移数与氧分压的关系

Fig. 5 Ionic transference number of LSAM9191 as function of oxygen partial pressure at 900 °C

表明, LSAM9191在氧分压低于 10^{-4} Pa时基本上为一个纯氧离子导体,而在 10^{-4} Pa以上则为一个氧离子和电子空穴的混合导体。

图6所示为LSAM9191在空气中的离子迁移数与温度的关系。由图可见,样品的氧离子迁移数随温度的升高轻微增大,这是由于高温更有利于氧离子的传输,氧离子电导增大超过电子电导增大的程度所致。离子迁移数随温度的这种变化趋势也说明样品中离子电导活化能要比电子电导的活化能大,但它们之间的差别比较小;另外这也预示着随着温度的升高,离子导电区域将会扩大,并向高氧分压端逐渐延伸。从本文的研究结果来看,LSAM9191在高温还原性气氛中是一个性能优良的氧离子导体,再加上它又具有比较好的结构和化

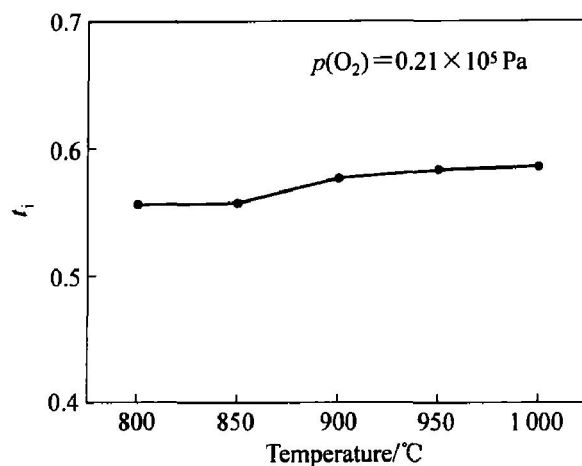


图6 LSAM9191的离子迁移数与温度的关系

Fig. 6 Ionic transference number of LSAM9191 as function of temperature

学稳定性能,因此它在高温低氧环境下的氧监测如钢液中氧活度的测量等方面具有一定的潜在应用价值。

3 结论

1) 采用固相反应法在1650 °C合成了单相的具有菱方钙钛矿结构的氧化物 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-y}$,其相对密度达到98.3%。

2) Mg^{2+} 和 Sr^{2+} 双掺杂提高了样品的离子电导率,LSAM9191在900 °C时的氧离子电导率为 8.6×10^{-3} S/cm,离子导电活化能为1.04 eV。

3) 从电导率随温度和氧分压的变化关系分析可知,LSAM9191在低氧分压下几乎是一个纯氧离子导体,而在高氧分压下是一个混合离子导体。随着温度的升高,其氧离子迁移数和离子导电区域都逐渐增大。在高温和低氧分压环境下,LSAM9191是一个性能优良,具有一定应用前景的氧离子导体。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] Seungdoo P, John M V, Raymond J G. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell[J]. Nature, 2000, 404: 265 - 267.
- [3] Fray D J. The use of solid electrolytes as sensors for

- applications in molten metals[J]. Solid State Ionics, 1996, 86 - 88: 1045 - 1054.
- [4] Badwal S P S, Ciacchi F T. Ceramic membrane technologies for oxygen separation[J]. Adv Mater, 2001, 13: 993 - 996.
- [5] 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.
- [6] Feng M, Goodenough J B. A superior oxide ion electrolyte[J]. Eur J Solid State Inorg Chem, 1994, 31: 663 - 667.
- [7] Alcock C B, Fergus J W, Wang L. The electrolytic properties of LaYO_3 and LaAlO_3 doped with alkaline earth oxides[J]. Solid State Ionics, 1992, 51: 291 - 295.
- [8] Mizusaki J, Yasuda I, Shimoyama J I, et al. Electrical conductivity, defect equilibrium and oxygen vacancy diffusion coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ single crystals [J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 467 - 471.
- [9] Ksucer D, Hrovat M, Holc J, et al. Electrical and microstructural characteristics of materials in the $\text{LaMnO}_3 \pm \delta$ - LaAlO_3 - $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ system[J]. J Power Sources, 1998, 71: 195 - 198.
- [10] Nomura K, Tanase S. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Sc, In, and Lu}$) perovskites[J]. Solid State Ionics, 1997, 98: 229 - 236.
- [11] 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.
- [12] Hayashi H, Inaba H, Matsuyama M, et al. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite type oxides[J]. Solid State Ionics, 1999, 122: 1 - 15.
- [13] Anderson P S, Marques F M B, Sinclair D C, et al. Ionic and electronic conduction in $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{GaO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$ and $\text{Y}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{AlO}_{3-\delta}$ [J]. Solid State Ionics, 1999, 118: 229 - 239.
- [14] Nguyen T L, Dokiya M, Wang S, et al. The effect of oxygen vacancy on the oxide ion mobility in LaAlO_3 -based oxides[J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 229 - 241.
- [15] Park J Y, Choi G M. Electrical conductivity of Sr and Mg doped LaAlO_2 [J]. Solid State Ionics, 2002, 154 - 155: 535 - 540.
- [16] 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]. J Power Sources, 2004, 132: 1 - 10.

(编辑 何学锋)