

# 新型混合导电陶瓷 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及电性能

向 军, 褚艳秋, 彭加福

(江苏科技大学 数理学院, 镇江 212003)

**摘 要:** 采用有机凝胶法结合固相烧结技术制备  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (SSAF,  $x = 0.10\sim 0.20$ ,  $y = 0.10\sim 0.70$ ) 系列新型混合导电陶瓷。利用 TG—DTA、XRD、FTIR、Archimedes 法和直流四线法分别对凝胶前驱体的热分解及相转化过程、烧结体的相结构、相对密度和电导率进行表征, 研究烧结温度及 Sr 和 Fe 掺杂量对样品的结构、电性能及运输机制的影响。结果表明: 凝胶前驱体在 900 ℃ 焙烧 5 h 可以形成结晶良好的四方钙钛矿相纳米粉体; 随着烧结温度的升高,  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (SSAF9155) 陶瓷的电导率和相对密度都先增大后减小, 1 450 ℃ 烧结 5 h 制得的 SSAF9155 陶瓷具有最高的电导率和相对密度; SSAF 陶瓷的电导率主要取决于 p 型电导, 且随 Sr 和 Fe 掺杂量的增加而增大, 在中低温段电导率随着温度的升高而增大, 遵从 Arrhenius 关系, 导电行为符合 p 型小极化子跳跃导电机理; 样品的表观活化能随着 Fe 掺杂量的增加而减小, 随着 Sr 掺杂量的增加而增大。

**关键词:** 导电陶瓷; Sr; Fe; 掺杂;  $\text{SmAlO}_3$ ; 有机凝胶法; 电性能

中图分类号: TB 303; O 482.4

文献标志码: A

## Preparation and electrical properties of new mixed conducting ceramics $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

XIANG Jun, CHU Yan-qiu, PENG Jia-fu

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

**Abstract:** A series of new perovskite-type mixed conducting ceramics  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (SSAF) were prepared by the organic gel method combined with solid state sintering technique. The thermal decomposition and phase inversion processes of the gel precursors and phase structure of the sinters were analyzed by means of TG—DTA, XRD and FTIR. The relative density of the ceramics was measured by Archimedes method, and the electrical conductivity of the samples in air was studied by the direct current four-wire method. The effects of sintering temperature and concentrations of Sr and Fe on the structures, electrical properties and transport mechanism of the samples were investigated. The results show that the well-crystallized nanopowders with tetragonal perovskite structure can be obtained by calcining the gel precursors at 900 ℃ for 5 h. With increasing the sintering temperature, both the electrical conductivity and relative density of SSAF9155 ceramics become large initially and then decrease, and the sample sintered at 1 450 ℃ for 5 h has the highest relative density and electrical conductivity. The electrical conductivities of SSAF ceramics are dominated by p-type electronic conduction and increase with increasing Sr and Fe doping content. Besides, the electrical conductivities of these samples increase with increasing temperature in medium-low temperature region and obey the Arrhenius relationship, indicating that the mechanism of electronic transport is the hopping of p-type small polaron. The apparent activation energies for SSAF ceramics decrease with increasing Fe doping content, but increase with increasing Sr doping content.

**Key words:** conducting ceramics; Sr; Fe; doping;  $\text{SmAlO}_3$ ; organic gel method; electrical property

钙钛矿结构( $ABO_3$ )氧化物由于具有优良的离子或离子-电子混合导电性能以及催化活性,在固体氧化物燃料电池(SOFC)、氧分离和氧传感器等中高温电化学装置中有着广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>,一直是国内外材料科学领域的研究热点。目前,在钙钛矿体系中,关于 $LaGaO_3$ 、 $LaMnO_3$ 和 $LaCo(Fe)O_3$ 系氧化物的制备、性能及应用方面的研究报道比较多<sup>[3-7]</sup>。但发现它们各自的某些缺点在一定程度上也制约这些材料的广泛应用<sup>[8-9]</sup>。比如 $LaGaO_3$ 系材料中Ga的价格高昂,且力学性能差; $LaMnO_3$ 系材料的极化电阻随操作温度的降低急剧上升,500℃时达到 $2\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ;  $LaCoO_3$ 系材料虽然有可观的离子-电子导电性,但其热膨胀系数较大,且在氧化环境下不够稳定等。相对而言,铝酸盐具有价格低廉、热膨胀适中及稳定性较高等优点,但不足之处是铝酸盐基陶瓷材料的电导率偏低。因此,对铝酸盐基钙钛矿氧化物进行掺杂改性以大幅提高其导电性能将具有重要的科学价值。对 $LaAlO_3$ 系导电材料的研究表明,在La或Al位掺杂低价碱土金属的同时,再在Al位引入过渡金属(Mn、Fe、Co等)可大幅提高材料的电导率,改善其电性能<sup>[10-14]</sup>。这些材料的电导率之所以能够被大幅度提高,主要是由于过渡金属元素具有易变价特性。当低价阳离子进入钙钛矿晶格中时,为了保持体系的电中性,除了产生氧空位进行离子补偿外,其中的过渡金属离子还将以变价的形式进行电子补偿,从而形成大量的电子缺陷,进一步提高体系的电导率。

由于碱土金属(Ca, Sr)掺杂的 $SmAlO_3$ 基钙钛矿氧化物陶瓷具有比 $(La, Sr)AlO_3$ 体系更高的氧离子电导率<sup>[15-16]</sup>,向军等<sup>[17]</sup>利用碱土金属Ca和过渡金属Mn对 $SmAlO_3$ 的Sm和Al位进行了双掺杂,结果表明Mn的引入显著提高了基质材料的电导率,在850℃时达到 $7.30\ \text{S/cm}$ 。在前期研究工作的基础上,本文作者采用有机凝胶法结合固相烧结技术制备Sr和Fe双掺杂的 $Sm_{1-x}Sr_xAl_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (SSAF)系列导电陶瓷,研究烧结温度以及Sr和Fe掺杂量对SSAF样品的结构、电性能及其输运机制的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

$Sm_{1-x}Sr_xAl_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  ( $x = 0.10, 0.15, 0.20$ ;  $y = 0.10, 0.30, 0.50, 0.70$ )系列钙钛矿氧化物陶瓷采用有机凝胶法结合固相烧结技术进行制备。按所需化学计量比称取 $Sm(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,

$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 和柠檬酸。首先,将柠檬酸与金属盐以一定的比(物质的量比为1.5:1)混合溶解于去离子水中,用氨水调节溶液的pH值至1.5左右,在室温下磁力搅拌反应20~24 h后置于旋转蒸发器中,于65℃真空脱水得到一定黏度的凝胶,放入烘箱干燥后将干凝胶在不同温度下热处理5 h,以探讨凝胶的热分解及相转化过程。将在900℃焙烧5 h制得的结晶良好的SSAF粉体用PVA进行造粒,经仔细研磨后在200 kN下压制成直径为20 mm,厚度为3 mm左右的圆片。排胶后放入程控高温箱式电炉中,在1 300~1 500℃烧结,升、降温速率为2℃/min。

### 1.2 样品表征

热重-差热分析(TG-DTA)用美国PE公司生产的Pyris Diamond型热分析仪进行,温度范围为50~900℃,升温速率为10℃/min,空气气氛。采用美国Nicolet公司生产的Nexu670傅里叶变换红外光谱仪,KBr压片法测定试样的红外吸收光谱。使用日本理学D/max 2500 PC型X射线衍射仪测量凝胶前驱体及其焙烧产物和SSAF烧结体的XRD谱,X射线源为Cu靶( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),扫描速度为4(°)/min,扫描范围为 $20^\circ\sim 70^\circ$ ,通过与JCPDS标准谱的比较来确定样品的相结构,并采用最小二乘法拟合计算其晶胞参数。烧结体的体积密度用Archimedes排水法测定。利用美国Keithley公司生产的2400数字源表测量陶瓷样品在空气气氛中的电导率,测量温度范围为300~900℃,温度间隔50℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶的热分解及TG-DTA分析

图1所示为 $Sm_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (SSAF9155)凝胶前驱体的TG-DTA曲线。从图1可以看出,DTA曲线在50~150℃有一宽化的吸热峰,TG曲线出现约3.6%的质量损失,这对应干凝胶中吸附的少量自由水和结晶水的释放。在150~250℃,DTA曲线出现一尖锐的放热峰,对应的质量损失达73.8%,这主要是干凝胶中的柠檬酸根离子与硝酸根离子以及硝酸铵在该温度范围内发生了氧化还原反应,引发低温自蔓延燃烧释放大量的热和气体所致。此外,在250~700℃还观察到一个宽化的放热效应,并伴随一个约3.2%的缓慢质量损失过程,这可能是残余有机物和碱的氧化以及产物晶化所致。在700℃以后,TG曲线趋于平稳,没有明显的质量损失现象存在,说明凝胶的分解

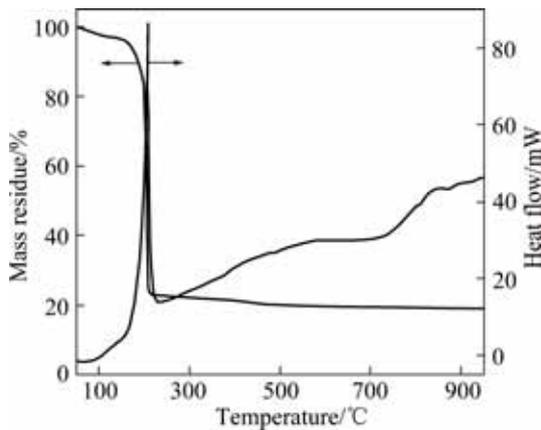


图 1 SSAF9155 凝胶前驱体的 TG—DTA 曲线  
Fig.1 TG—DTA curves of gel precursor for SSAF9155

过程趋于完全, 结晶良好的钙钛矿结构基本形成。

### 2.2 凝胶的相转化过程

图 2 所示为 SSAF9155 凝胶前驱体及其在不同温度下焙烧产物的 FTIR 谱。由图 2 可见, 对于凝胶前驱体, 在  $3440\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较强的吸收带, 可归属于试样中吸附水分子的—OH—基团的伸缩振动; 在  $1618$  和  $1385\text{ cm}^{-1}$  附近的两个较强的吸收峰可分别归属于络合物凝胶中—COO<sup>-</sup> 的反对称和对称伸缩振动特征吸收峰;  $1721\text{ cm}^{-1}$  处为游离羧基的 C=O 伸缩振动特征吸收峰。随着热处理温度的升高, 羧酸盐的特征吸收峰逐渐减弱, 在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时已基本消失, 同时, 在  $628$  和  $435\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收带, 它们可归属为  $\text{FeO}_6$  八面体的特征吸收峰, 分别对应于 Fe—O 伸

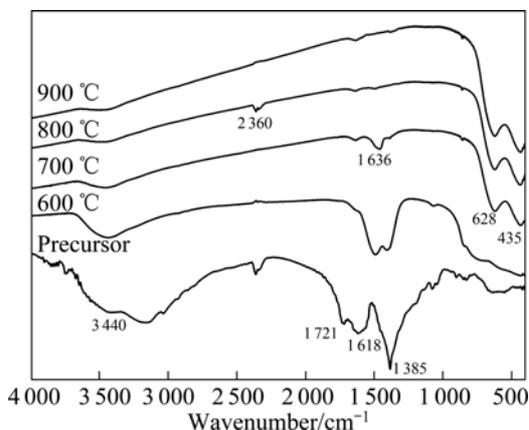


图 2 SSAF9155 凝胶前驱体及其在不同温度下焙烧产物的 FTIR 谱  
Fig.2 FTIR spectra of gel precursor and calcined products at different temperatures

缩振动和 O—Fe—O 弯曲振动<sup>[18]</sup>。这表明在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时, 凝胶前驱体的热分解过程已基本结束, 钙钛矿结构开始形成。随着焙烧温度的进一步升高, 金属与氧 (M—O) 键的特征吸收峰强度有所增加, 说明产物的结晶度在提高。另外, 所有焙烧产物基本上在  $3440$ 、 $2360$  和  $1636\text{ cm}^{-1}$  附近仍存在吸收峰, 这是由于纳米颗粒具有较高的表面活性, 对空气中的水和二氧化碳等气体具有较强的吸附作用所致。

图 3 所示为 SSAF9155 凝胶前驱体及焙烧产物的 XRD 谱。由图 3 可见, 干凝胶及  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧产物的 XRD 谱中都没有明显的衍射峰, 只是在  $30^\circ$  附近有一弥散峰, 基本上呈无定形态。这可能是由于络合凝胶在自蔓延燃烧和分解的过程中短时间释放出的大量热量致使各组分迅速形成了无定形粉体。当焙烧温度升高到  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{SmAlO}_3$  四方晶体 (JCPDS—0394) 的一些主要特征峰都已出现, SSAF9155 钙钛矿氧化物初步形成, 这与 FTIR 的分析结果基本一致; 但各衍射峰强度相对较弱, 且峰形较宽, 说明此时产物的晶化程度不高。随着焙烧温度的继续升高, 衍射峰的强度增大, 产物的结晶度也提高了, 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧可以形成结晶良好且晶粒细小的四方钙钛矿相粉体。

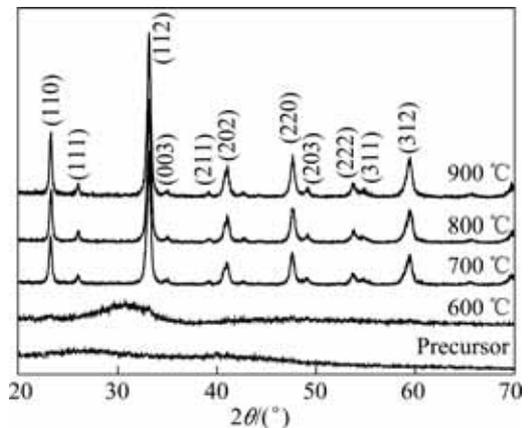


图 3 SSAF9155 凝胶前驱体及其在不同温度下焙烧 5 h 后产物的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of gel precursor and calcined products at different temperatures for 5 h

### 2.3 烧结温度以及 Sr 和 Fe 掺杂量对样品结构的影响

#### 2.3.1 烧结温度对结构的影响

图 4 所示为不同温度下烧结 5 h 后 SSAF9155 陶瓷粉末的 XRD 谱。对应样品的平均晶粒尺寸与相对密度列于表 1 中。由图 4 和表 1 可以看出, 随烧结温度的升高, 衍射峰逐渐变窄, 表明晶粒尺寸在变大。同时, 由于晶粒的生长, 导致气孔减小, 相对密度逐

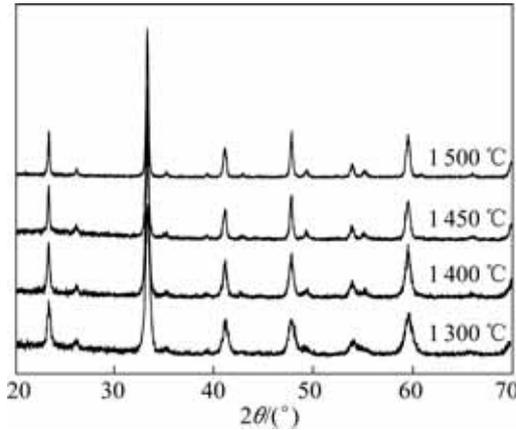


图4 不同温度烧结5 h制得的SSAF9155陶瓷粉末的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of SSAF9155 ceramics powders sintered at different temperatures for 5 h

表1 不同温度烧结5 h制得的SSAF9155陶瓷的平均晶粒粒径(D)和相对密度

Table 1 Average grain sizes and relative densities of SSAF9155 ceramics sintered at different temperatures for 5 h

Sintering temperature/	D/nm	Relative density/%
1 300	18.1	77.8
1 400	23.9	93.0
1 450	29.8	95.6
1 500	37.9	91.9

渐提高, 结构趋于紧密。但当烧结温度达到1 500 时, 样品的相对密度下降, 这可能是晶粒的进一步长大又导致气孔增多所致。考虑到材料的电导率与其致密度有着密切的关系, 因此本试验选定经1 450 烧结SSAF系列导电陶瓷。

2.3.2 Sr 和 Fe 掺杂量对结构的影响

图5所示为1 450 烧结5 h制得两种陶瓷粉末 $Sm_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 和 $Sm_{1-x}Sr_xAl_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 的XRD谱。由图5可见, 不管是随Sr掺杂量还是Fe掺杂量的增加, 样品的衍射峰都向低衍射角方向发生了不同程度的偏移, 这表明随着Sr或Fe掺杂量的增加, 样品的晶格参数增大。根据所测的XRD谱的数据计算各样品的晶格参数, 其结果列于表2中。晶格参数的增大主要是由于 $Sr^{2+}$  (0.158 nm)和 $Fe^{3+}$  (0.079 nm)的离子半径都大于所取代的 $Sm^{3+}$  (0.138 nm)和 $Al^{3+}$  (0.068 nm)的离子半径。此外还可发现, 当 $y = 0.70$  ( $x = 0.10$ ) 或 $x = 0.20$  ( $y = 0.50$ )时, 对应样品中分别出现了可归

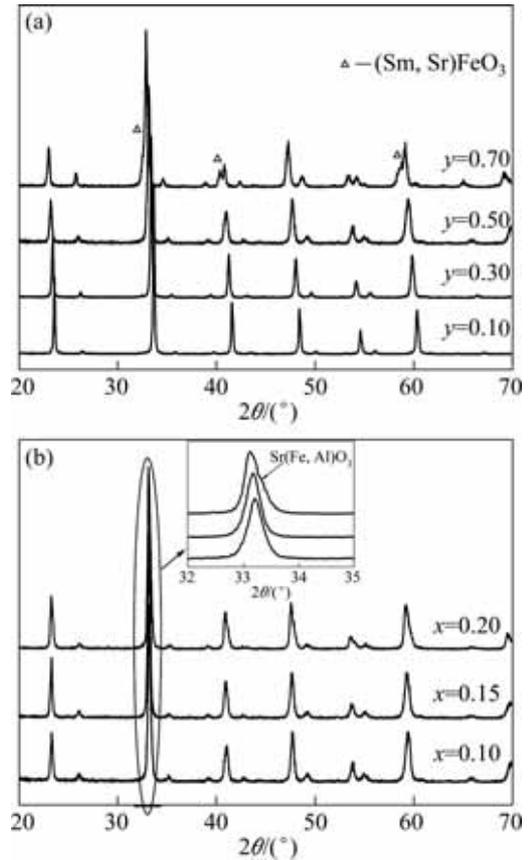


图5 在1 450 烧结5 h制得的 $Sm_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 和 $Sm_{1-x}Sr_xAl_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 陶瓷粉末的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of  $Sm_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (a) and  $Sm_{1-x}Sr_xAl_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  (b) ceramics powders sintered at 1 450 for 5 h

表2 在1 450 烧结5 h制得的 $Sm_{1-x}Sr_xAl_{1-y}Fe_yO_3$ 系列陶瓷的晶格参数和中低温段表观活化能( $E_a$ )

Table 2 Lattice parameters and activation energies ( $E_a$ ) in medium-low temperature region for  $Sm_{1-x}Sr_xAl_{1-y}Fe_yO_3$  ceramics sintered at 1450 for 5 h

x	y	$E_a/eV$	Lattice parameter		
			a, b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
0.10	0.10	0.312(<700 )	0.531 7	0.750 8	0.212 2
0.10	0.30	0.236(<700 )	0.535 4	0.757 1	0.217 0
0.10	0.50	0.195(<700 )	0.538 6	0.762 2	0.221 1
0.10	0.70	0.200(<700 )	0.542 6	0.771 7	0.227 2
0.15	0.50	0.209(<600 )	0.539 1	0.765 1	0.222 3
0.20	0.50	0.234(<450 )	0.540 1	0.764 5	0.223 0

属于 $(Sm, Sr)FeO_3$ 和 $Sr(Fe, Al)O_3$ 的衍射峰, 暗示Sr或Fe掺杂量相对较高时有杂相生成。

## 2.4 烧结体的电性能

### 2.4.1 烧结温度对电导率的影响

图 6 所示为不同温度下烧结 5 h 制得的 SSAF9155 陶瓷在空气中电导率的 Arrhenius 图。从图 6 可以看出, 随着烧结温度的升高, 烧结体的电率先增大后减小, 在 1450 °C 烧结时, 烧结体的电导率达到最大值, 所获样品在 850 °C 时的电导率为 8.21 S/cm, 与试样的相对密度随烧结温度的变化规律一致。这也充分说明材料的电导率和相对密度之间有着密切的联系。在烧结温度较低时, 晶粒之间接触不紧密, 还有较多的气孔, 样品的相对密度较低, 大量气孔的存在会使载流子迁移阻力增大, 因此电导率相对较低。烧结温度的升高有利于晶粒长大和晶粒间接触面积的改善。晶粒长大将使其表面原子所占比例下降, 对电子的散射作用减弱, 同时, 气孔的减少及相对密度的提高又将使得载流子的迁移路径缩短, 减小晶界内部电阻, 从而导致电导率大幅度增加。但烧结温度过高, 又会由于晶粒的过度生长导致气孔增多, 反而损害材料的致密度而使导电性能下降。

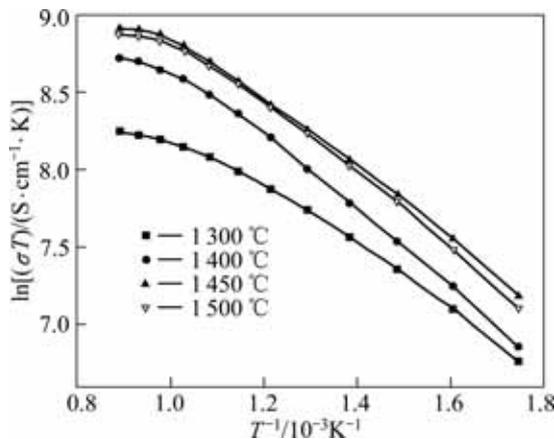


图 6 不同温度烧结 5 h 制得的 SSAF9155 陶瓷的电导率的 Arrhenius 图

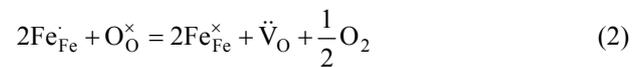
Fig.6 Arrhenius plots of conductivities for SSAF9155 ceramics sintered at different temperatures for 5 h

另外, 由图 6 可见, 在中低温段, 所有样品的  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  之间都近似呈线性关系, 电导率随温度的升高而增大, 其电导行为符合 p 型小极化子跳跃导电机制<sup>[19]</sup>:

$$\sigma T = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

式中:  $\sigma$  为电导率;  $A$  为指数前因子, 是一个与结构有关的常数;  $E_a$  为表观活化能, 可通过线性区间内直线的斜率进行计算;  $T$  为绝对温度;  $k_B$  为 Boltzmann 常数。

当  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子分别对  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子进行取代时, 为了保持体系的电中性, 将产生 2 种电荷补偿方式: 一是通过形成氧空位进行离子补偿; 二是通过  $\text{Fe}^{3+}$  离子的变价即  $\text{Fe}^{3+}$  氧化成  $\text{Fe}^{4+}$  产生电子空穴进行电子补偿,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{4+}$  离子之间的电子跳跃输运将产生 p 型电导, 即形成  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$  小极化子。由于电子的质量和尺寸都远比离子的小, 导致其迁移率远大于离子的迁移率, 因此可以推测 SSAF 系列陶瓷是一个 p 型电导占主导地位的离子-电子混合导电陶瓷。但在高温段,  $\ln(\sigma T)$  随温度的升高逐渐偏离原直线关系而趋于下降, 这可从电荷补偿机制的变化来进行解释。在高温下, 由于晶格热振动加剧, 体系中的晶格氧容易溢出而导致部分  $\text{Fe}^{4+}$  离子被还原并生成氧空位<sup>[20]</sup>。该过程对应的缺陷反应可表述为



由于体系中掺杂  $\text{Sr}^{2+}$  离子浓度  $[\text{Sr}'_{\text{Sm}}]$ 、电子空穴浓度即  $\text{Fe}^{4+}$  离子浓度  $[\text{Fe}'_{\text{Fe}}]$  与氧空位的浓度  $[\ddot{\text{V}}_{\text{O}}]$  始终满足以下关系:

$$[\text{Sr}'_{\text{Sm}}] = [\text{Fe}'_{\text{Fe}}] + 2[\ddot{\text{V}}_{\text{O}}] \quad (3)$$

因此, 在高温下伴随着  $\text{Fe}^{4+}$  离子的部分还原, 体系中小极化子的数目减少, 氧空位浓度增大, 离子补偿作用加强, 从而削弱小极化子导电对电导率的贡献, 导致材料的电导率下降。同时, 体系中氧空位的增多会增强对电子的散射作用, 这可能也在一定程度上降低材料的电导率。

### 2.4.2 掺杂量对电导率及活化能的影响

图 7 所示为 1450 °C 烧结 5 h 制得两种陶瓷粉末  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  的电导率的 Arrhenius 图, 各样品中低温段的表观活化能列于表 2 中。从图 7(a) 可以看出, 随着 Fe 掺杂量的增加,  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷样品的电导率逐渐提高, 这主要是由于体系中 Fe 含量的增加, 使得  $\text{Fe}^{4+}$  离子及其形成的小极化子数目逐渐增多所致。但样品电导率的增长幅度随着 Fe 掺杂量的增加而下降, 这说明, 随着 Fe 含量的提高, 体系中小极化子数量的增加逐步趋缓。对于 Fe 掺杂量为  $y = 0.70$  的样品, 其结构中出现的少量杂相可能也是其电导率增加幅度较小的一个因素。另外, 有研究<sup>[12, 21]</sup>表明, B 位掺杂过渡金属元素 Fe 的钙钛矿氧化物陶瓷的导电行为除了上述的电荷补偿机制外, 在热激发作用下,  $\text{Fe}^{3+}$  离子还有可能发生歧化反应:



这将进一步提高体系中电子缺陷的浓度,从而有利于掺杂样品电导率的提高。从活化能的计算结果来看, $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷样品在中低温段( $<700^\circ\text{C}$ )的表观活化能随着 Fe 掺杂量的增加基本上呈下降趋势。由于在 SSAF 样品中,电子电导始终占支配地位,因此,表观活化能主要就是电子的跳跃能,其电子输运可以看成是电荷在小极化子  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$  之间的迁移过程。随着 Fe 对 Al 的取代,样品的电导率提高,小极化子即  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Fe}^{4+}$  链的数目逐渐增多,从而使得电荷的平均输运距离缩短,相应的跳跃能即表观活化能减小。

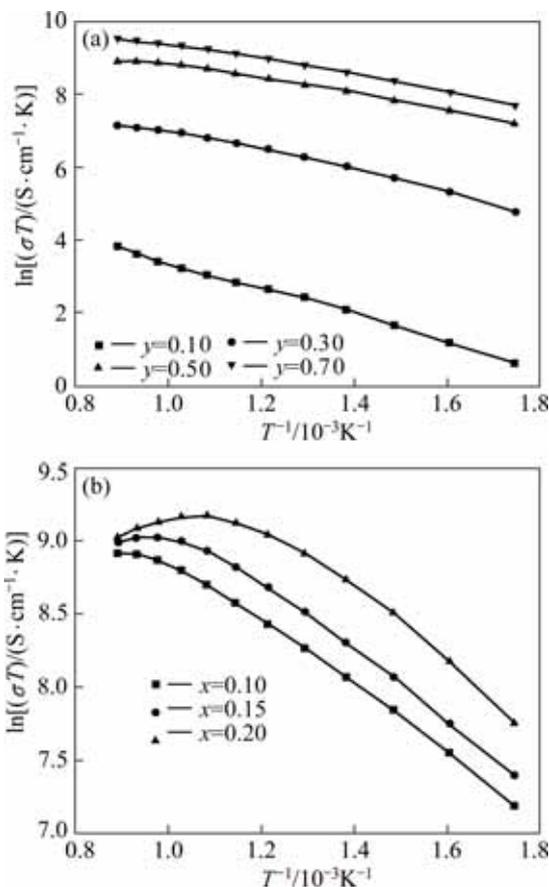


图7 在  $1450^\circ\text{C}$  烧结 5 h 制得的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷的电导率的 Arrhenius 图

**Fig.7** Arrhenius plots of conductivity for  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (a) and  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (b) ceramics sintered at  $1450^\circ\text{C}$  for 5 h

由图 7(b)可见,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷样品的电导率随着 Sr 掺杂量的增加而增大。根据电荷补偿机制及公式(3),随着体系中  $\text{Sr}^{2+}$  离子含量的增加,  $\text{Fe}^{4+}$  离子和氧空位的浓度也都相应地增加,从而导致样品电导率提高。但在 Sr 掺杂量较小时,体系中氧空位数较

少,不能形成畅通的氧离子传输通道,因而表现出来的离子导电性较差,主要是以电子导电为主。而随着 Sr 掺杂量的增加,氧空位数也相应增多,氧离子传输通道增加,离子导电性加强,从而使得离子电导对电导率的贡献随着 Sr 掺杂量的增加而有所增大。由于氧离子输运所需活化能远高于电子的,因此氧离子电导贡献的提高可能是导致  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷的表观活化能随着 Sr 掺杂量的增加而小幅上升的原因。同时,由于氧空位浓度的升高,离子补偿作用增强,也导致电导率随着温度的升高而偏离 Arrhenius 关系,起始温度随 Sr 掺杂量的增加而逐渐下降。

### 3 结论

1) 采用有机凝胶法结合固相烧结技术成功制备了 Sr 和 Fe 双掺杂的  $\text{SmAlO}_3$  基新型混合导电陶瓷。经  $900^\circ\text{C}$  热处理制得的结晶良好的精细粉体可在  $1450^\circ\text{C}$  烧结形成较为致密的陶瓷块体,当 Sr 或 Fe 掺杂量相对较高时,样品中有少量杂相生成。

2) SSAF9155 陶瓷的电导率和相对密度均随烧结温度的升高先增大后减小,在  $1450^\circ\text{C}$  烧结时达到最大值,此时所获样品在  $850^\circ\text{C}$  时的电导率达到  $8.21\text{ S/cm}$ ,相对密度为  $95.6\%$ 。

3) SSAF 系列混合导电陶瓷的电导率主要取决于 p 型电导。在中低温区域,电导率随温度的变化呈线性关系,其导电行为符合 p 型小极化子跳跃机制。在掺杂范围内,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷的电导率及表观活化能均随 Sr 含量的增加而增大;对于  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  陶瓷,电导率随着 Fe 含量的增大而增大,而表观活化能则呈下降趋势。

### REFERENCES

- [1] ITO W, NAGAI T, SAKON T. Oxygen separation from compressed air using a mixed conducting perovskite-type oxide membrane[J]. Solid State Ionics. 2007, 178: 809-816.
- [2] NERI G, MICALI G, BONAVITA A, LICHERI R, ORRÙ R, CAO G, MARZORATI D, MERLONE BORLA E, RONCARI E, SANSON A. FeSrTiO<sub>3</sub>-based resistive oxygen sensors for application in diesel engines[J]. Sensors and Actuators B, 2008, 134: 647-653.
- [3] ISHIHARA T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells[M]. Boston: Springer, 2009.
- [4] KUMAR M, SRIKANTH S, RAVIKUMAR B, ALEX T C, DAS S K. Synthesis of pure and Sr-doped LaGaO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub> and

- LaCoO<sub>3</sub> and Sr, Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> for ITSOFC application using different wet chemical routes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113: 803–815.
- [5] DUTTA A, MUKHOPADHYAY J, BASU R N. Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 2003–2011.
- [6] FAN B A, LIU X L. A deficit LSCF for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 973–977.
- [7] 孟秀霞, 庞兆宝, 谭小耀, 孟波, 杨乃涛.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ 超细粉体的喷雾热分解法合成与电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(12): 2077–2082.
- MENG Xiu-xia, PANG Zhao-bao, TAN Xiao-yao, MENG Bo, YANG Nai-tao. Preparation of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$  ultra fine powder by spray pyrolysis method and its electrical property[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(12): 2077–2082.
- [8] 向军, 胥青华, 王晓晖. Ca, Zn双掺杂的  $\text{SmAlO}_3$ 基氧离子导体的合成及电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 958–962.
- XIANG Jun, XU Qing-hua, WANG Xiao-hui. Synthesis and electrical properties of Ca and Zn doped  $\text{SmAlO}_3$ -based oxygen ionic conductor[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(6): 958–962.
- [9] 王亚楠, 周和平.  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 和  $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 系阴极材料的制备和性能[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(10): 1558–1563.
- WANG Ya-nan, ZHOU He-ping. Preparation and characterization of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 24(10): 1558–1563.
- [10] FU Q X, TIETZ F, STOVER D. Synthesis and electrical conductivity of Sr- and Mn-substituted  $\text{LaAlO}_3$  as a possible SOFC anode material[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1819–1822.
- [11] FU Q X, TIETZ F, LERSCH P, STÖVER D. Evaluation of Sr- and Mn-substituted  $\text{LaAlO}_3$  as a potential SOFC anode material[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1059–1069.
- [12] TSIPIS E V, KHARTON V V, WAERENBORGH J C, ROJAS D P, NAUMOVICH E N, FRADE J R. Redox behavior of acceptor-doped  $\text{La}(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 413: 244–250.
- [13] TSIPIS E V, WAERENBORGH J C, KHARTON V V, NAUMOVICH E N, FRADE J R. Defect formation and transport in mixed-conducting  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85-x}\text{Fe}_x\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67: 1882–1887.
- [14] PARK J Y, CHOI G M. The effect of Co addition on the electrical conductivity of Sr- and Mg-doped  $\text{LaAlO}_3$ [J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 17: 787–791.
- [15] YAMAMURE Y, IHARA C, KAWASAKI S, SAKAI H, SUZUKI K, TAKAMI S, KUBO M, MIYAMOTO A. Materials design of perovskite-based oxygen ion conductor by molecular dynamics method[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 160: 93–101.
- [16] 向军, 王晓晖.  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ 钙钛矿氧化物的固相反应合成和电学性能[J]. *物理学报*, 2008, 57(7): 4417–4423.
- XIANG Jun, WANG Xiao-hui. Solid-state reaction synthesis and electrical properties of  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  perovskite oxide[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(7): 4417–4423.
- [17] 向军, 卫婷, 彭田贵, 张誉, 娄可行, 沈湘黔. 新型混合离子-电子导体  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及其电性能研究[J]. *物理学报*, 2009, 58(5): 3402–3408.
- XIANG Jun, WEI Ting, PENG Tian-gui, ZHANG Yu, LOU Ke-xing, SHEN Xiang-qian. Preparation and electrical properties of the novel mixed ionic-electronic conductors  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(5): 3402–3408.
- [18] 陈永红, 徐俊, 魏亦军, 刘杏芹, 孟广耀.  $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 电极材料的光谱及性能研究[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(11): 1941–1946.
- CHEN Yong-hong, XU Jun, WEI Yi-jun, LIU Xing-qin, MENG Guang-yao. Spectrum and performance of  $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  cathode[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(11): 1941–1946.
- [19] 江金国, 崔崇.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料的导电机理研究[J]. *材料科学与工艺*, 2007, 15(4): 575–578.
- JIANG Jin-guo, CUI Chong. Research in the electrical conduction mechanism of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode materials[J]. *Materials Science and Technology*, 2007, 15(4): 575–578.
- [20] ANIKINA P V, MARKOV A A, PATRAKKEEV M V, LEONIDOV I A, KOZHEVNIKOV V L. High-temperature transport and stability of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 178: 1–7.
- [21] MARKOV A A, LEONIDOV I A. Structural stability and electrical transport in  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1050–1053.

(编辑 杨华)