

# Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 钙钛矿氧化物的 固相反应合成和电学性能

向 军<sup>1</sup>† 王 晓 晖<sup>1</sup>

1) (江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

2) (江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2007 年 8 月 6 日收到, 2007 年 11 月 27 日收到修改稿)

用固相反应法制备了 Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 钙钛矿氧化物陶瓷. 通过 XRD、SEM 和交流复阻抗谱以及氧浓差电池方法研究了样品的物相结构、微观形貌、电学性能及运输机理. 结果表明, 在 1650℃ 烧结时, 可以制备出单相的具有四方钙钛矿结构的氧化物 Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub>. 1650℃ 烧结 16 h 时的 Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 样品具有最高的相对密度和电导率, 其值分别为 96.7% 和  $1.3 \times 10^{-2}$  S/cm (900℃). 比未掺杂的 SmAlO<sub>3</sub> 的电导率大 4 个数量级左右. 高温区电导活化能 ( $T > 670^\circ\text{C}$ ) 小于低温区电导活化能 ( $T < 670^\circ\text{C}$ ). Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 在空气气氛中是一个氧离子和电子空穴的混合导体, 氧离子迁移数在 0.7 左右, 并随温度升高逐渐增加, 氧离子电导活化能 (0.95 eV) 大于空穴电导活化能 (0.84 eV), 900℃ 时氧离子电导率为  $9.65 \times 10^{-3}$  S/cm.

关键词: SmAlO<sub>3</sub>, 氧离子导电性, 混合导体, 活化能

PACC: 6630H, 8110J, 8280F, 8120L

## 1. 引 言

钙钛矿型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有着广泛的应用<sup>[1-5]</sup>, 一直是国际上材料科学领域的一个研究热点. 目前研究较多的导电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<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 等<sup>[5-8]</sup>; 另外一种就是钙钛矿结构氧化物<sup>[9-23]</sup>. 目前在钙钛矿体系中, 电性能最好的是掺杂的 LaGaO<sub>3</sub> 基氧化物, 其离子电导率是萤石结构的 YSZ 的 3—4 倍<sup>[10-12]</sup>. 然而, 由于镱的价格高, 机械性能差等缺点也限制了它们在 SOFC 中的深入应用. 相对而言, 铝酸盐具有价廉、热膨胀适中、稳定性较高等优点, 但不足之处就是电导率偏低. 于是近年来人们在对 LaGaO<sub>3</sub> 基固体电解质进行深入研究的同时, 也对铝酸盐基钙钛矿氧化物进行了广泛的掺杂改性研究<sup>[13-22]</sup>, 以提高其电导性能. Tsuji<sup>[20]</sup>和 Yamamura<sup>[21]</sup>等分别用碱

土或过渡族金属对 SmAlO<sub>3</sub> 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, 其最大电导率能达到 YSZ 的水平. 在前期研究工作的基础上<sup>[22-23]</sup>, 本文采用碱土金属 Sr 对 A 位 Sm 进行部分取代, 以期能够改善基质的电导性能, 提高其电导率. 使用 XRD、SEM、交流复阻抗谱技术和氧浓差电池方法对合成样品的结构、微观形貌、烧结性能以及电学性能进行了表征, 研究了制备条件对材料的结构和性能的影响规律, 并探讨了样品的电输运行为和氧离子导电特性.

## 2. 实 验

Sm<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>AlO<sub>3-δ</sub> 钙钛矿氧化物陶瓷采用固相反应法制备. 用纯度为 99.99% 的 SrCO<sub>3</sub>, 99.99% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 99.9% 的 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作原料, 按化学计量比称量的混合粉末原料经过两次球磨 (球料比约 3:1, 转速 120 r/min, 球磨时间 24 h) 和中间的一次预烧 (1200℃, 6 h) 处理后, 在 80 kN 压力下压制成直径为

† 通讯联系人. E-mail: junx93@sina.com

13 mm、厚度为 1—2 mm 的圆片,最后放入程控高温箱式电炉中,在 1600—1680℃ 范围内,分别烧结 6—24 h.

烧结体的物相组成由粉末 X 射线衍射法确定,微观形貌用 JSM-6480 扫描电镜进行观测,体密度用 Archimedes 方法测定.电导率用交流阻抗谱方法测定,在 IM6ex 电化学工作站上进行,Ag 作电极,交流电压 5 mV,频率范围 1—3 × 10<sup>6</sup> Hz,测量温度范围 400—900℃,温度间隔 50℃.离子迁移数采用氧浓差电池方法测定,根据公式  $t_i = \frac{E_{\text{exp}}}{E_{\text{cal}}}$  来进行计算,式中  $E_{\text{cal}}$  为氧浓差电池电动势的理论值,  $E_{\text{exp}}$  为氧浓差电池电动势的实测值.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. XRD 谱分析及物相结构

图 1 为不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品的 X 射线衍射谱.由图可见,1600℃ 烧结的样品,其主相为四方钙钛矿结构,但还含有少量的第二相  $\text{SrSmAlO}_4$  的衍射峰,说明掺杂离子  $\text{Sr}^{2+}$  未完全固溶到  $\text{SmAlO}_3$  的晶格中,而 1650℃ 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  $\text{SmAlO}_3$  四方晶 XRD 谱一致,表明烧结体已完全晶化为单一的四方相钙钛矿结构.因此提高烧结温度、增加保温时间可以促进晶粒的生长,形成单一的物相结构.但温度过高,又将导致样品部分熔化,析出一些新的杂相(如  $\text{SrSm}_2\text{O}_4$  和  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  等).

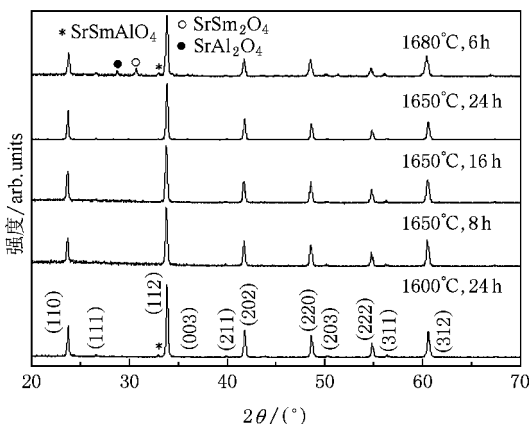


图 1 不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的 XRD 谱

利用最小二乘法计算了不同条件下烧结的样品的晶胞常数,结果如表 1 所示.未掺杂的  $\text{SmAlO}_3$  的晶胞常数为  $a = b = 0.5288 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7486 \text{ nm}$ ,  $V = 0.2093 \text{ nm}^3$ .可以看出,  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂引起晶胞体积的增大,这是由于  $\text{Sr}^{2+}$  的十二配位离子半径大于  $\text{Sm}^{3+}$  的十二配位离子所致,它们离子半径分别为 0.158 nm 和 0.138 nm<sup>[24]</sup>.

表 1 不同条件下烧结的样品的晶格常数

烧结条件(℃ h)	晶格常数 a/nm	晶格常数 c/nm	晶胞体积 V/nm <sup>3</sup>
1600 24	0.5296	0.7489	0.2100
1650 8	0.5303	0.7498	0.2108
1650 16	0.5298	0.7498	0.2105
1650 24	0.5296	0.7490	0.2101

#### 3.2. 微观形貌和相对密度

表 2 所示为不同条件下烧结的样品的相对密度.随着烧结温度的提高和保温时间的延长,相对密度增大,在 1650℃ 保温 16 h 时达到最大值,当保温时间延长至 24 h 后,试样的相对密度下降.

表 2 不同条件下烧结的样品的相对密度

烧结条件(℃ h)	相对密度/%
1600 24	89.5
1650 8	94.8
1650 16	96.7
1650 24	92.9

图 2 为不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  试样断面的 SEM 照片.从图中可以看出,1600℃ 烧结 24 h 时(图 2(a)),颗粒之间接触不够紧密,形成连续的网络状结构,烧结体空隙大,分布不均匀,相对密度为 89.5%.随着烧结温度的升高,离子扩散系数增大,加快了扩散和固相传质的进行,颗粒界面进一步发育扩大,连通的气孔通道变窄且逐步分解为封闭气孔,孔隙率明显减小,烧结密度显著增加,在 1650℃ 烧结 8 h 时(图 2(b)),相对密度已达到 94.8%,可以很明显地看出致密化行为已经开始,此时主要是一些分布在晶界的封闭气孔.随着保温时间的延长,气孔继续收缩并逐渐消失,晶粒间接触更为紧密,烧结密度继续增加,当烧结时间为 16 h 时(图 2(c))相对密度达到 96.7%.但当烧结时间延长到 24 h 时(图 2(d)),由于晶粒过度长大,气孔数反而增多、增大,导致试样的致密度下降.

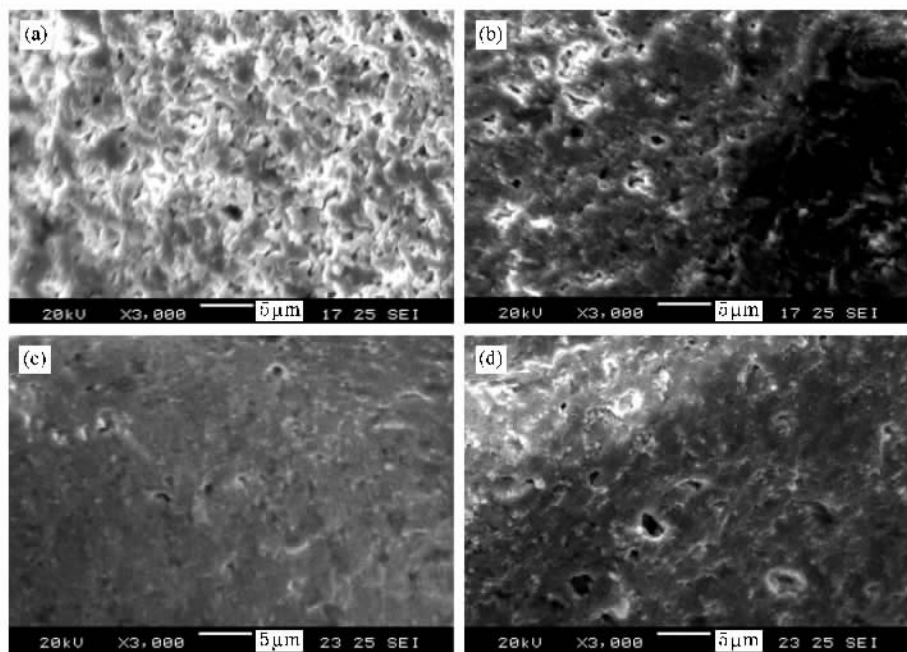


图2 不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  断面的 SEM 照片 (a)  $1600^{\circ}\text{C}$ , 24 h (b)  $1650^{\circ}\text{C}$ , 8 h (c)  $1650^{\circ}\text{C}$ , 16 h (d)  $1650^{\circ}\text{C}$ , 24 h

### 3.3. 电学性能研究

#### 3.3.1. 交流阻抗谱分析

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.

图3所示为  $1650^{\circ}\text{C}$  烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品的典型阻抗谱.从图中可以看出,  $400^{\circ}\text{C}$  时交流阻抗谱由两个半圆弧组成,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.随着温度的升高,离子迁移能力增强,极化过程加快,极化弛豫时间变短,样品的晶粒电阻和晶界电阻都在减小.在  $550^{\circ}\text{C}$  以后,晶粒半圆弧逐渐消失.随着温度的继续升高,由于晶界阻抗的弛豫时间逐渐变短,特征弛豫频率增加,晶界半圆弧也逐渐变小并消失,大约在  $900^{\circ}\text{C}$  时只有电解质与电极之间的极化响应半圆弧存在.另外对  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的阻抗谱分析还反映出,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,大概在  $600^{\circ}\text{C}$  以后,晶界电阻小于晶粒电阻,电导率主要取决于晶粒电导.

#### 3.3.2. 烧结条件对电导率的影响

图4所示为不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品在不同测试温度下的电导率.由图可见,随着烧结温度的提高或保温时间的延长,电导率先是增加,达到最大值后,电导率又开始下降.结合表2可以看出,烧结条件对样品的电导率和相对密度的影响呈现出相同的规律.这表明材料的电导率与相对密度之间有着直接的关系.在烧结温度较低或时间较短时,晶粒之间接触不紧密,有较多的气孔,样品的相对密度较低,大量气孔的存在,会使得氧空位迁移的阻力增大,因此电导率较低.烧结温度的提高和保温时间的延长,有利于晶粒长大和晶粒间接触面积的改善,气孔的减少或消失以及相对密度的提高,将使得氧离子的迁移通道更为通畅,迁移路径缩短,从而导致电导率增大.但一般烧结温度过高或保温时间过长,又会导致气孔的增加或低电导的杂相的产生,损害材料的致密度和电学性能.

与未掺杂的  $\text{SmAlO}_3$  的电导率<sup>[21]</sup>相比,  $1650^{\circ}\text{C}$  烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品的电导率提高了约 4 个数量级,在  $900^{\circ}\text{C}$  时,其电导率为  $1.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ .

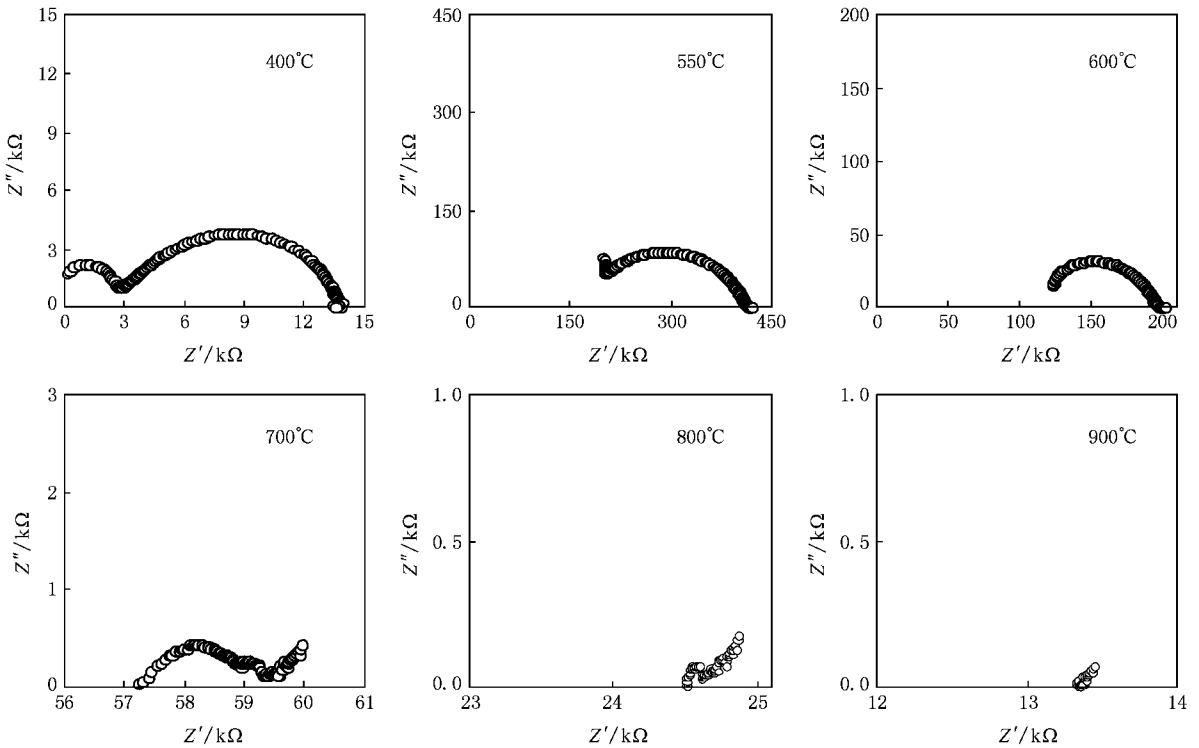


图 3 1650℃ 烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品在不同温度下的阻抗谱

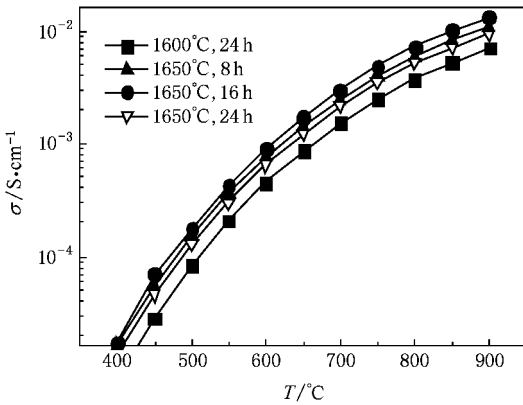
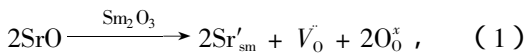


图 4 不同条件下烧结的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品的电导率

电导率的提高源于氧空位的产生,当低价阳离子  $\text{Sr}^{2+}$  对 A 位的  $\text{Sm}^{3+}$  离子进行部分取代时,为了保持电中性,将发生如下的缺陷反应产生氧空位:



式中,采用 Kröger-Vink 符号,  $V_{\text{O}}$  和  $\text{O}_0^x$  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,氧离子空位的定向迁移使材料具有离子导电性,并使掺杂样品的导电性能得到显著改善.

### 3.3.3. 总电导率的温度特性

图 5 为 1650℃ 烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品的总电导率 Arrhenius 图.由图可见,  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  之间呈一折线,这表明电导率( $\sigma$ )与温度( $T$ )的关系分段符合 Arrhenius 定律,即

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

式中,  $E_a$  表示电导活化能,可由图中直线的斜率确定,  $A$  为电导常数,  $k$  为 Boltzmann 常数.该折线的转折点约在 670℃,670℃ 以下,电导活化能为 1.04 eV,670℃ 以上,电导活化能为 0.81 eV.高低温区电导活化能的不同反映出  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{2.95}$  在不同温度区间

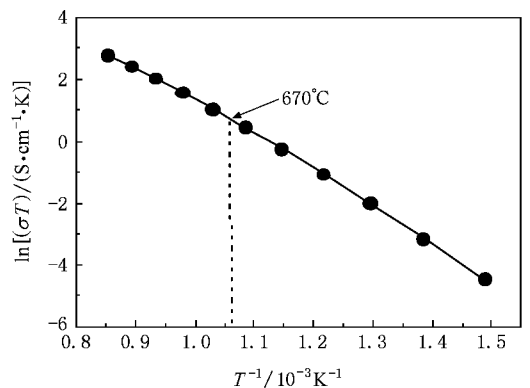


图 5  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品总电导的 Arrhenius 图

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<sup>[25-26]</sup>. 由于在低温下氧空位与掺杂阳离子  $\text{Sr}'_{\text{sm}}$  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, 因此需要较大的电导活化能 (包括氧空位的解缔能和迁移能两部分). 而在较高温度下, 氧空位基本上处于自由状态, 活性和迁移能力增强, 材料的电导活化能则主要表现为氧空位的迁移能<sup>[27]</sup>. 此外, 在较高的温度下氧空位常处于无序状态, 随着温度的下降, 将发生氧空位的有序—无序转变, 氧空位的有序化也有可能使得体系在低温下的电导活化能增大<sup>[28-30]</sup>.

### 3.3.4. 离子迁移数及氧离子导电特性

鉴于 1650 °C 烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样品具有最高的电导率, 下面采用氧浓差电池方法来研究它的氧离子导电特性. 氧浓差电池的电动势测量结果表示在图 6 中, 图中虚线是假设样品为纯氧离子导体时根据 Nernst 方程

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{II})}{P_{\text{O}_2}(\text{I})} \quad (3)$$

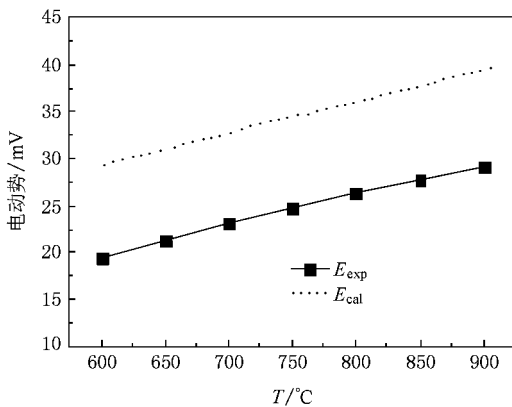


图 6 氧浓差电池的电动势

求得的电动势的理论值  $E_{\text{cal}}$ , 式中  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $F$  为法拉第常数,  $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ ,  $P_{\text{O}_2}(\text{I})$  为正、负极气室中的氧气分压,  $P_{\text{O}_2}(\text{II}) > P_{\text{O}_2}(\text{I})$ ,  $E_{\text{exp}}$  为电动势的实测值.

由氧浓差电池电动势的实测值与理论值之比求得  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的氧离子迁移数随温度的变化如图 7 所示. 由图可见, 在测量温度范围内  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的离子迁移数在 0.7 附近, 并随温度升高逐渐

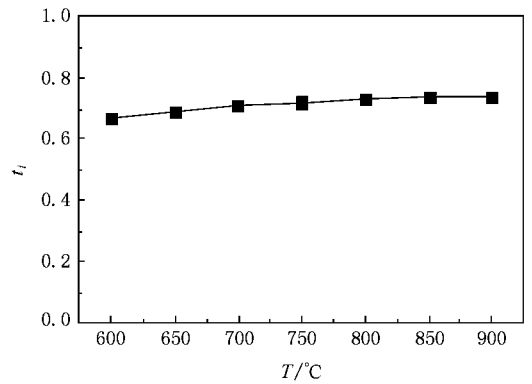
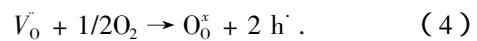


图 7  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的氧离子迁移数

增大. 这表明  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  在空气气氛中是一个氧离子和电子空穴的混合导体, 但以氧离子导电为主. 在高氧分压下出现的这种 p 型电导主要是来自如下的缺陷反应所产生的电子空穴所致:



在空气气氛下的总电导率  $\sigma_t$  包括氧离子电导率  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  和空穴电导率  $\sigma_{\text{h}}$  两部分的贡献:  $\sigma_t = \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{h}}$ , 结合  $\sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_t \times t_i$  可求得  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  和  $\sigma_{\text{h}}$ . 结果表示在图 8 中. 可用经典的 Arrhenius 理论来解释氧离子和空穴电导率与温度之间的关系, 并计算它们的电导活化能. 它们与温度之间的关系可分别用下列公式来描述:

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \cdot T = A \exp(-E_{\text{O}^{2-}}/kT), \quad (5)$$

$$\sigma_{\text{h}} = A \exp(-E_{\text{h}}/kT). \quad (6)$$

由图 8 中相应直线的斜率可求得氧离子和空穴电导活化能分别为 0.95 eV 和 0.84 eV. 由于氧离子电导活化能大于空穴电导活化能, 随温度升高, 氧离子电导增大的程度将超过空穴电导, 同时高温也有利于氧离子获得更高的能量, 从而有利于氧离子克

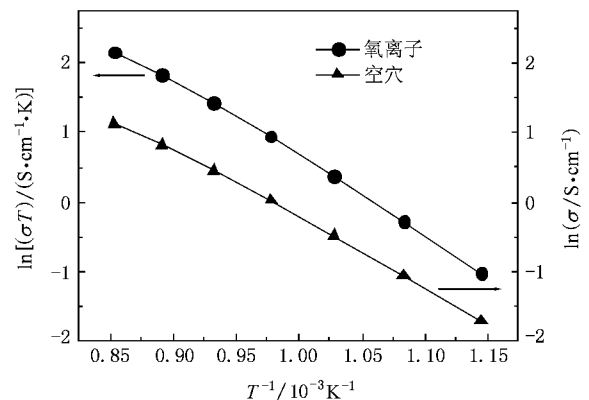


图 8  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的氧离子电导率和空穴电导率的 Arrhenius 图

服势垒而传导,其结果将使得氧离子迁移数随温度升高而增大,这与通过氧浓差电池方法所观测到的实验结果是一致的.在 900℃时, $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ 的氧离子电导率为  $9.65 \times 10^{-3}$  S/cm.

## 4. 结 论

采用固相反应法在 1650℃制备出了具有纯四方相的钙钛矿氧化物  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ . 烧结条件对  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的电导率和相对密度的影响呈现出相同的规律.1650℃烧结 16 h 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  样

品的具有最高的相对密度和电导率,分别为 96.7% 和  $1.3 \times 10^{-2}$  S/cm(900℃).  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  的  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  关系曲线呈现两条不同斜率的直线,高温区的电导活化能小于低温区的电导活化能,670℃以下电导活化能为 1.04 eV,670℃以上电导活化能为 0.81 eV.在空气气氛中,  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  是一个氧离子和电子空穴的混合导体.在 600—900℃范围内,氧离子迁移数在 0.7 左右,并随温度升高逐渐增大.氧离子电导活化能和空穴电导活化能分别为 0.95 eV 和 0.84 eV,900℃时氧离子电导率为  $9.65 \times 10^{-3}$  S/cm.

- [ 1 ] Ishihara T, Matduda H, Takita Y 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **16** 3801
- [ 2 ] Shao Z, Haile S M 2004 *Nature* **431** 170
- [ 3 ] Fray D J 1996 *Solid State Ionics* **86-88** 1045
- [ 4 ] Badwal S P S, Ciacchi F T 2001 *Adv. Mater.* **13** 993
- [ 5 ] Wang H, Tablet C, Feldhoff A, Caro J 2005 *Adv. Mater.* **17** 1785
- [ 6 ] Chan S H, Chen X J, Khor K A 2003 *Solid State Ionics* **158** 29
- [ 7 ] Dollen P V, Barnett S 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 3361
- [ 8 ] Toshiaki M, Minoru I, Atsushi M, Iempachi O 2005 *Solid State Ionics* **176** 647
- [ 9 ] Xiang J, Li L P, Su W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1474 ( in Chinese ) [ 向 军、李莉萍、苏文辉 2003 物理学报 **52** 1474 ]
- [ 10 ] Enoki M, Yan J, Matsumoto H, Ishihara T 2006 *Solid State Ionics* **177** 2053
- [ 11 ] Shi M, Liu N, Xu Y D, Yuan Y P, Majewski P, Aldinger F 2006 *J. Alloys Comp.* **425** 348
- [ 12 ] Pelesato R, Natali Sora I, Ferrari V, Dotelli G, Mari C M 2004 *Solid State Ionics* **175** 87
- [ 13 ] Lybye D, Poulsen F W, Mogensen M 2000 *Solid State Ionics* **128** 91
- [ 14 ] Nguyen T L, Dokiya M, Wang S, Hiroaki T 2000 *Solid State Ionics* **130** 229
- [ 15 ] Chen T Y, Fung K Z 2004 *J. Power Sources* **132** 1
- [ 16 ] Ishihara T, Matsuda H, Mizuhara Y, Takita Y 1994 *Solid State Ionics* **70-71** 234
- [ 17 ] Tsiapis E V, Waerenborgh J C, Kharton V V, Naumovich E N, Frade J R 2006 *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1882
- [ 18 ] Basu S, Chakraborty A, Devi P S, Maiti H S 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2110
- [ 19 ] Fu Q, Tietz F, Stöver D 2006 *Solid State Ionics* **177** 1819
- [ 20 ] Tsuji T, Ohashi Y, Yamamura Y 2002 *Solid State Ionics* **154** 541
- [ 21 ] Yamamura Y, Ihara C, Kawasaki S, Sakai H, Suzuki K, Takami S 2003 *Solid State Ionics* **160** 93
- [ 22 ] Xiang J 2006 *J. Mater. Sci. Eng.* **24** 114 ( in Chinese ) [ 向 军 2006 材料科学与工程学报 **24** 114 ]
- [ 23 ] Xiang J, Xu Q H, Wang X H 2007 *Chin. J. Nonfer. Met.* **17** 958 ( in Chinese ) [ 向 军、胥清华、王晓晖 2007 中国有色金属学报 **17** 958 ]
- [ 24 ] Shannon R D 1976 *Acta Cryst.* **A32** 751
- [ 25 ] Huang K Q, Ticky R S, Goodenough J B 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2576
- [ 26 ] Xu H M, Yan H G, Chen Z H 2006 *Chin. J. Nonfer. Met.* **16** 909 ( in Chinese ) [ 徐红梅、严红革、陈振华 2006 中国有色金属学报 **16** 909 ]
- [ 27 ] Li Y, Gong J H, Xie Y S, Tang Z L, Chen Y F, Zhang Z T 2002 *J. Inor. Mater.* **17** 811 ( in Chinese ) [ 李 英、龚江宏、谢裕生、唐子龙、陈运法、张中太 2002 无机材料学报 **17** 811 ]
- [ 28 ] Irvine J T S, Gibson I R, Fagg D P 1995 *Ionics* **1** 279
- [ 29 ] Gibson I R, Irvine J T S 1996 *J. Mater. Chem.* **6** 895
- [ 30 ] Yao W H, Tang Z L, Zhang Z T, Tan Q Q, Luo S H 2002 *J. Chin. Ceram. Soc.* **30** 347 ( in Chinese ) [ 尧巍华、唐子龙、张中太、谭强强、罗绍华 2002 硅酸盐学报 **30** 347 ]

# Solid-state reaction synthesis and electrical properties of $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ perovskite oxide

Xiang Jun<sup>1,2)†</sup> Wang Xiao-Hui<sup>1)</sup>

1) *College of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*

2) *College of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*

( Received 6 August 2007 ; revised manuscript received 27 November 2007 )

## Abstract

The  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  samples were prepared by solid-state reaction. Their microstructure, morphology, electrical properties and transport mechanism were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), alternating current impedance technology and oxygen concentration cell method, respectively. The relationship between sintering technology, relative density and conductivity was studied. The experimental results show that the  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  perovskite oxides with single tetragonal phase can be obtained when they are sintered at  $1650^\circ\text{C}$ . Among all the samples,  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  sample sintered at  $1650^\circ\text{C}$  for 16 h has the highest relative density of 96.7% and electrical conductivity of  $1.3 \times 10^{-2}$  S/cm at  $900^\circ\text{C}$ . The curves of  $\ln(\sigma T)$  against  $1000/T$  reveal two straight lines intersecting at  $670^\circ\text{C}$ , showing the activation energy of conduction in the high temperature range ( $T > 670^\circ\text{C}$ ) is lower than that in the low temperature range ( $T < 670^\circ\text{C}$ ).  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  is a mixed conductor of oxygen ion and hole in air. Its oxygen ionic transference number is around 0.7 in the measuring temperature region, and slightly increases with increasing temperature. By means of oxygen ionic transference numbers measured in air, the relative contributions of ionic and electronic conduction are separated, and the results reveal that activation energy for oxygen ionic conduction of 0.95 eV is larger than that for hole conduction of 0.84 eV, and  $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$  has an oxygen ionic conductivity of  $9.65 \times 10^{-3}$  S/cm at  $900^\circ\text{C}$ .

**Keywords** :  $\text{SmAlO}_3$ , oxygen ionic conduction, mixed oxide ionic and electrical conductor, activation energy

**PACC** : 6630H, 8110J, 8280F, 8120L

† Corresponding author. E-mail: junx93@sina.com