

双掺杂的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿结构 导电陶瓷的制备及其电性能*

向 军[†] 郭银涛 褚艳秋 周广振

(江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(2010 年 4 月 2 日收到; 2010 年 5 月 21 日收到修改稿)

采用有机凝胶法结合高温烧结制备了 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SSAC, $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$) 系列钙钛矿结构混合导电陶瓷, 并详细讨论了烧结温度和 Co 掺杂量对其晶体结构、相组成和电性能的影响. X 射线衍射结果显示, 过高的烧结温度或 Co 掺杂量都会导致杂相 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 生成, Co 在该体系的固溶限位于 50 mol%—60 mol% 之间, Co 对 Al 的部分取代使晶格体积增大. 电性能测量结果表明, SSAC 陶瓷的电导率主要取决于 p 型电导, 其导电行为符合小极化子跳跃导电机制; 随着烧结温度的升高, 材料的电导率逐渐增大; 在固溶限内随 Co 含量的增加, SSAC 陶瓷的电导率增大, 表观活化能减小; 1200 °C 烧结 10 h 制得的单相 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷体在 800 °C 的电导率达 63.4 S/cm, 表观活化能为 0.14 eV. 具有良好电性能的 SSAC 导电陶瓷有望应用于高温电化学领域.

关键词: 导电陶瓷, Sr 和 Co 掺杂的 SmAlO_3 , 有机凝胶法, 电性能

PACS: 72.60.+g, 66.30.Dn, 81.20.-n

1. 引言

钙钛矿型 (ABO_3) 复合氧化物由于具有较高的离子或离子-电子混合导电能力, 可以用于固体氧化物燃料电池、氧离子分离膜、气体传感器等, 同时在水蒸气电解、膜反应器、氢泵等方面也有潜在的用途^[1-5]. SmCoO_3 系钙钛矿氧化物由于在中温时具有较高的电导率和电极催化活性以及较低的极化电阻^[6,7], 而成为中温固体氧化物燃料电池的一种新型阴极材料. 单纯的 SmCoO_3 钙钛矿氧化物的电学性质主要来源于 Co 具有未满的 3d 电子, 随温度升高产生 Mott 相变 (温度诱导的电子态转变), 使材料在低温时是绝缘体, 而在高温时转变为金属导体^[8,9]. 由于掺杂通常能带来新的结构缺陷或晶格缺陷, 因此在 SmCoO_3 的 A 位或 B 位引入新的金属离子可进一步提高或改善体系的性能. 如用低价阳离子 Sr^{2+} 对 SmCoO_3 中 A 位的 Sm^{3+} 离子进行取代, 为了电荷补偿, 除了产生氧空位外, 同时还可能使 Co^{3+} 离子产生变价 ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$) 形成电子缺陷, 从

而使得掺杂体系 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 的电导率和催化活性都有所提高. 此外, 人们对 SmCoO_3 体系的 B 位也进行了较多的掺杂研究, 如在 B 位引入过渡金属 Fe, 虽然使材料在电导率上有一定程度的下降, 但却提高了材料的电极催化活性, 更为重要的是可有效降低和调控体系的热膨胀系数, 使之与电解质相匹配^[10-12]. 鉴于过渡金属 Co 的电子结构以及多价态的特性, 它也常被引入到一些导电陶瓷材料如 $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{Al}(\text{Mg})\text{O}_3$ 和 $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ 等体系中. 研究发现, Co 的掺杂可以进一步提高和改善这些材料的导电能力和催化活性^[13-17], 如对于 $\text{La}(\text{Sr})\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_3$ 即 LSCF 体系, 其电子电导率和氧离子电导率都随着 Co/Fe 比例即 Co 含量的增加而增大.

铝酸盐导电陶瓷因具有成本低廉和机械强度、热及化学稳定性高等特点, 已引起人们越来越多的关注, 但不足之处是电导率有些偏低. 近年来有研究表明碱土金属 (Ca, Sr) 掺杂的 SmAlO_3 基钙钛矿氧化物陶瓷具有较高的氧离子电导率^[18,19], 在此基础上, 我们又将过渡金属 Mn 引入到该体系中部分取代其 B 位的 Al, 结果发现能大幅提高材料的

* 江苏省高校自然科学基金研究计划 (批准号: 2008SL061J) 资助的课题.

[†] E-mail: junx93@sina.com

电子电导率,获得了一系列新的混合导电陶瓷,并有望用作 SOFC 的阳极材料^[20,21]. 本文在前期研究工作的基础上,采用有机凝胶法先合成出前驱体粉体,然后再经高温烧结制得 Sr, Co 双掺杂的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SSAC, $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$) 系列氧化物导电陶瓷,着重研究了烧结温度和 Co 掺杂量对 SSAC 材料的结构和电性能的影响.

2. 实 验

2.1. 样品制备

SSAC 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适量的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸. 首先将柠檬酸和金属盐(摩尔比为 1.5:1)混合溶解于去离子水中,并用氨水调节溶液的 pH 值至 1.5 左右,再在室温下磁力搅拌反应 20—24 h 后置于旋转蒸发器中,于 65 °C 真空脱水得到一定黏度的凝胶,放入烘箱干燥后将其在不同的温度下热处理 5 h,以探讨凝胶的热分解及结构演化过程. 将在 900 °C 焙烧 5 h 制得的结晶良好的 SSAC 前驱体粉体仔细研磨后用聚乙烯醇(PVA)进行造粒,然后在 200 kN 压力下压制成直径为 20 mm,厚度在 3 mm 左右的圆片. 排胶后放入程控高温箱式电炉中,分别在 1100, 1200 和 1300 °C 烧结 10 h 以制得较为致密的 SSAC 陶瓷,升温速率均为 2 °C/min.

2.2. 样品表征

热重-差示扫描量热(TG-DSC)曲线采用德国耐驰 STA 449C 综合热分析仪测定,温度范围为室温至 950 °C,升温速率为 10 °C/min,空气气氛. 使用日本理学 D/max 2500PC 型 X 射线衍射仪测量前驱体及其热处理产物和 SSAC 烧结体的 X 射线衍射(XRD)谱, X 射线源为 Cu 靶($\lambda = 0.15406$ nm),扫描速度为 4°/min,扫描范围为 20°—70°(2 θ),与 JCPDS 标准图谱比较来确定样品的物相结构,用 Unitcell 程序计算晶胞参数. 采用美国吉时利 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 °C,温度间隔为 50 °C.

3. 结果与讨论

3.1. 凝胶的热分解及 TG-DSC 分析

图 1 所示为 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SSAC9155)凝胶前驱体的 TG-DSC 曲线. 从图中可以看出,DSC 曲线在 50—180 °C 之间有一宽化的吸热峰,TG 曲线出现约 2.5% 的失重,这对应于干凝胶中吸附的少量自由水和结晶水的释放. 在 180—285 °C 之间 DSC 曲线出现了一个尖锐的放热峰,对应的质量损失达 67.0%,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出大量的热和气体所致. 此外,在 285—700 °C 之间还观察到一个明显宽化的放热过程,并伴随有约 14.0% 的失重,这可能是残余有机物和碳的氧化燃烧以及产物晶化所致. 在 700 °C 以后,TG 曲线基本趋于平稳,没有明显的失重现象存在,说明凝胶的热分解过程趋于完全,钙钛矿结构已基本形成.

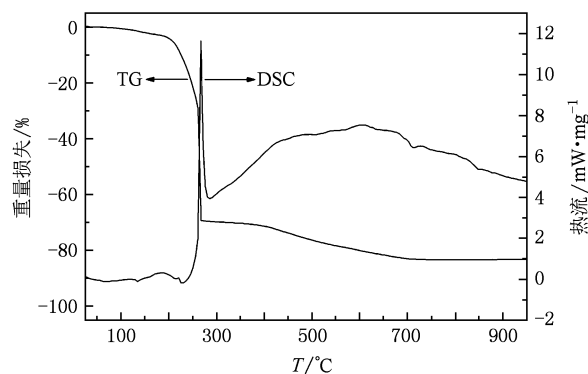


图1 SSAC9155 凝胶前驱体的 TG-DSC 曲线

3.2. 凝胶的结构演化过程

图 2 是 SSAC9155 凝胶前驱体及焙烧产物的 XRD 谱. 从图中可以看出,干凝胶及 500 °C 焙烧产物都没有明显的衍射峰出现,只是在 30°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释放出大量的热量,致使各组分迅速形成无定形粉体. 当焙烧温度升高到 700 °C 时, SmAlO_3 四方晶体(JCPDS No. 46-0394)的一些主要特征峰都已出现,SSAC9155 钙钛矿氧化物初步形成,但此时衍射峰强度还相对较

弱,产物的晶化程度不高.随着焙烧温度继续升高,衍射峰变得更为尖锐,说明产物的晶化程度在逐渐提高,且晶粒尺寸也在增大.由此可见,干凝胶经 900 °C 焙烧处理完全可以形成结晶良好的单相前驱体粉体.

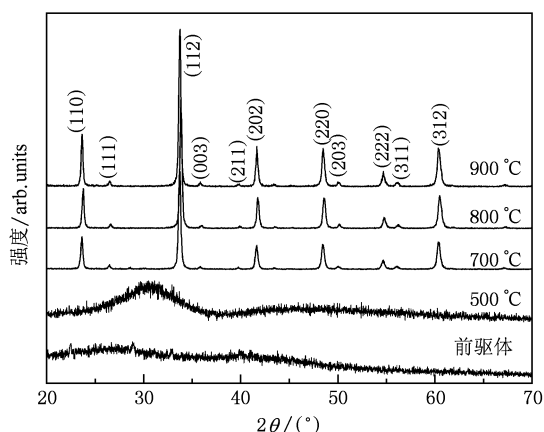


图2 SSAC9155 凝胶前驱体及其在不同温度下焙烧产物的 XRD 谱

3.3. SSAC 陶瓷的结构

图 3 给出了不同温度下烧结 10 h 制得的 SSAC9155 陶瓷的粉末 XRD 谱.可以看出,随着烧结温度的升高,衍射峰的强度逐渐增加,峰形也变得更加尖锐,表明其晶粒尺寸在增大.但当烧结温度提高到 1300 °C 时,除了主相外,还观察到一些强度较弱可归属于 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 的衍射峰,这说明烧结温度相对较高时该陶瓷样品将会发生部分分解,从而析出少量的杂相.伴随着晶粒的生长,陶瓷体内的气孔也相应减小,相对密度逐渐提高,微观结构变得更为紧密,在 1100, 1200 和 1300 °C 烧结的 SSAC9155 陶瓷的相对密度分别为 85.5%, 91.7% 和 98.1%.

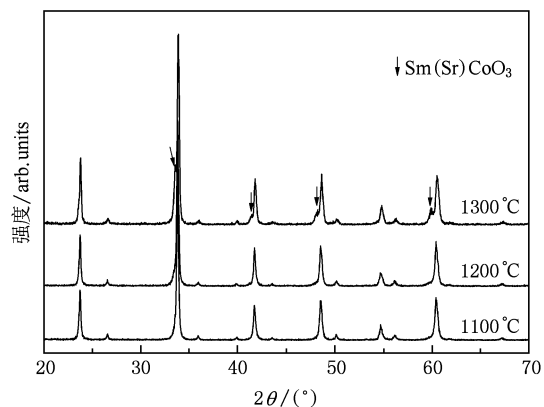


图3 不同温度下烧结 10 h 制得的 SSAC9155 陶瓷的粉末 XRD 谱

图 4 给出了 1200 °C 烧结 10 h 制得的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列陶瓷的粉末 XRD 谱.由图可见,随着 Co 掺杂量的增加,样品的衍射峰向低角度方向发生了不同程度的偏移,表明 SSAC 陶瓷的晶格参数随 Co 含量的增加呈逐渐增大趋势(见表 1).这主要是由于 Co^{3+} 的离子半径(低自旋时为 0.545 Å (1 Å = 0.1 nm),高自旋时为 0.61 Å^[22])大于所取代的 Al^{3+} 的离子半径(0.535 Å)^[23].另外从图 4 还可看出,当 Co 的掺杂量提高到 0.6,即 $x = 0.6$ 时,样品中也出现了一些强度相对较弱可归属于 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 的衍射峰,这说明 Co 在该体系中的固溶限在 0.5—0.6 之间.

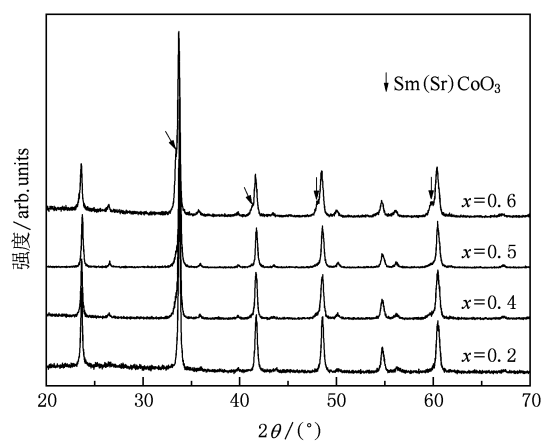


图4 1200 °C 烧结 10 h 制得的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的粉末 XRD 谱

表1 1200 °C 烧结 10 h 制得的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的晶格参数和表观活化能(E_a)

Co 掺杂量, x	E_a/eV	晶格参数		
		a/nm	c/nm	V/nm^3
0.2	0.19	0.5304	0.7475	0.2103
0.4	0.15	0.5304	0.7496	0.2109
0.5	0.14	0.5315	0.7521	0.2124
0.6	0.17	0.5313	0.7542	0.2129

3.4. SSAC 陶瓷的电性能

3.4.1. 烧结温度对电导率的影响

图 5 所示为不同温度下烧结 10 h 制得的 SSAC9155 陶瓷在空气中电导率的 Arrhenius 图,其中 σ 为电导率, T 为测量温度.从图中可以看出,随着烧结温度的升高,陶瓷体的电导率逐渐增大,在相同测试温度下,1300 °C 烧结的陶瓷样品具有最高的电导率,与其相对密度随烧结温度的变化规律一致.这说明材料的电导率与其致密度之间有着密切的关系.烧结温度的提高,有利于晶粒的长大和晶

粒间接触面积的改善,晶粒的长大又将使晶粒表面原子所占比例减小,对电子的散射作用减弱;同时气孔的减少即致密度的提高,将使得载流子的迁移路径缩短,减少晶界内部电阻,从而导致电导率随致密度的提高而增大.虽然 1300 °C 烧结的陶瓷样品中出现了少量的杂相 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$,但由于该杂相属于高电导相^[24,25],因此并没影响到 SSAC9155 陶瓷电导随烧结温度的总体变化趋势.

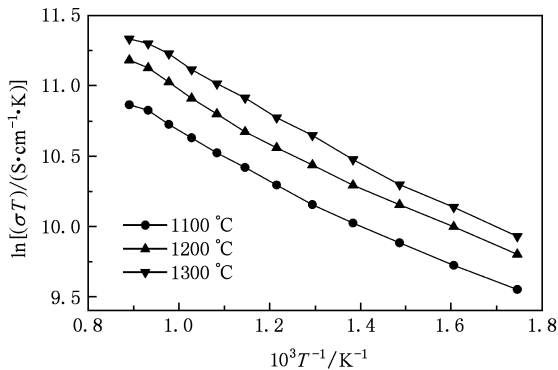
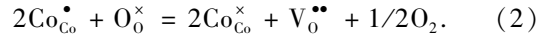


图5 不同温度烧结 10 h 制得的 SSAC9155 陶瓷的电导率的 Arrhenius 图

另外,由图 5 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,电导率随测量温度的升高而增大,其导电行为符合 p 型小极化子跳跃导电机制^[26,27]

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

式中 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,可以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 Sr^{2+} 和 Co^{3+} 离子对 Sm^{3+} 和 Al^{3+} 离子进行取代时,为了保持体系的电中性,将产生两种电荷补偿方式:一是通过形成氧空位进行离子补偿;二是通过 Co^{3+} 离子的变价即 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} 产生电子空穴进行电子补偿^[28], Co^{3+} 和 Co^{4+} 离子之间的电子跳跃运输将产生 p 型电导,即形成所谓 $\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{4+}$ 小极化子^[11].由于电子的质量和尺寸都远比离子小,导致其迁移率远大于离子的迁移率,因此可以推测 SSAC 系列陶瓷是一个 p 型电导占主导地位的离子-电子混合导体.但在高温段, $\ln(\sigma T)$ 随温度的升高逐渐偏离原直线关系,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 Co^{4+} 离子被还原并同时生成氧空位^[11,29],该过程对应的缺陷反应可表述为



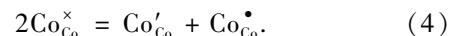
由于体系中掺杂 Sr^{2+} 离子浓度 $[\text{Sr}'_{\text{Sm}}]$ 、电子空穴浓度即 Co^{4+} 离子浓度 $[\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}]$ 与氧空位的浓度 $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 始终满足以下关系:

$$[\text{Sr}'_{\text{Sm}}] = [\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], \quad (3)$$

因此,在高温下伴随着 Co^{4+} 离子的部分还原,体系中小极化子的数目减少,而氧空位浓度升高,离子补偿作用加强,从而削弱了小极化子电导对总电导率的贡献,导致材料的电导率增幅减小甚至趋于下降.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加剧了电导率的这种变化行为.

3.4.2. Co 掺杂对电性能的影响

图 6 所示为 1200 °C 烧结 10 h 制得的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列陶瓷电导率的 Arrhenius 图,各掺杂样品在中低温段的表观活化能列于表 1 中.从图中可以看出,随着 Co 的掺杂量的增加, $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的电导率逐渐提高,这主要是由于体系中 Co 含量的增加,使得电子补偿作用增强, Co^{4+} 离子及其形成的小极化子数目增多所致.但其电导率的增长幅度却随 Co 掺杂量的增加而下降,这说明体系中小极化子数量的增加随 Co 含量的提高逐步趋缓并达到稳定.除了上述的导电机制外,另外有研究表明^[27],在热激发作用下, Co^{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.虽然 $x = 0.6$ 的 SSAC 陶瓷样品出现了部分杂相,但其电导率并没有出现下降,这可能还是与该杂相具有良好的电性能有关.

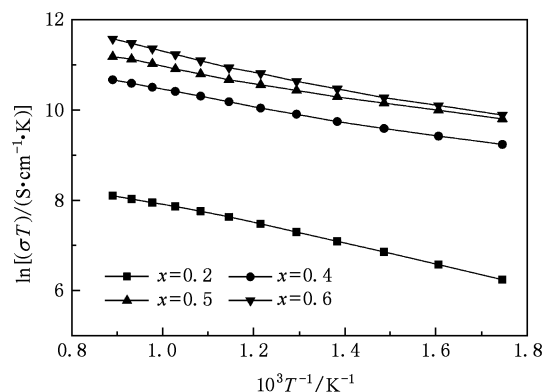


图6 1200 °C 烧结 10 h 制得的 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷电导率的 Arrhenius 图

由表 1 可见, $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的表观活化能随 Co 掺杂量 (x) 的增加先减小后增大, 在 $x = 0.5$ 时达到最小值. 从前面的分析可以看出, 该系列混合导电陶瓷电子电导始终占支配地位, 并且电子电导对总电导的贡献随 Co 掺杂量的提高逐渐增大, 由于电子电导活化能低于离子电导活化能^[30], 因此导致其表观活化能随 Co 掺杂量的增加而逐渐减小. 对于 $x = 0.6$ 的掺杂陶瓷样品, 其表观活化能的增大可归结于体系中杂相的生成, $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 在该温度范围内具有相对较高的电导活化能, 约在 0.28 eV 以上^[31].

4. 结 论

采用有机凝胶法结合高温烧结成功制备了

Sr, Co 双掺杂的 SmAlO_3 基新型混合导电陶瓷. Co 在该体系中的固溶限约在 50 mol%—60 mol% 之间. 随着烧结温度的升高, SSAC9155 陶瓷的相对密度和电导率都增大, 但当烧结温度提高到 1300 °C 时, 样品中有杂相 $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 生成. SSAC 系列混合导电陶瓷的电导率主要取决于 p 型电导, 在中低温区的电导行为符合小极化子跳跃传输机制. 在高温区由于晶格失氧, 电子补偿作用减弱, 电导率的增幅下降, 使电导率随温度的升高逐渐偏离原直线. 在固溶限内, 随 Co 掺杂量的增加, 所制备的 SSAC 陶瓷的电导率逐渐增大, 表观活化能减小. 1200 °C 烧结 10 h 制得的单相 $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷在 800 °C 的电导率可达 63.4 S/cm, 在高温电化学领域具有潜在的应用价值.

- [1] Marques F M B, Kharton V V, Naumovich E N, Shaula A L, Kovalevsky A V, Yaremchenko A A 2006 *Solid State Ionics* **177** 1697
- [2] Liu X M, Yang M, Lü Z, Pei L, Liu J, Sun W H 1999 *Chin. Phys.* **8** 690
- [3] Shao Z P, Haile S M 2004 *Nature* **431** 170
- [4] Wang H, Tablet C, Feldhoff A, Caro J 2005 *Adv. Mater.* **17** 1785
- [5] Alberti G, Casciola M 2001 *Solid State Ionics* **145** 3
- [6] Xia C R, Rauch W, Chen F L, Liu M L 2002 *Solid State Ionics* **149** 11
- [7] Koyama M, Wen C, Masuyama T, Otomo J, Fukunaga H, Yamada K, Eguchi K, Takahashi H 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A795
- [8] Martiniz-Juarez A, Sanchez L, Chinarro E, Recio P, Pascual C, Jurado J R 2000 *Solid State Ionics* **135** 525
- [9] Senaris-Rodriguez M A, Goodenough J B 1995 *J. Solid State Chem.* **116** 224
- [10] Lv H, Wu Y J, Huang B, Zhao B Y, Hu K A 2006 *Solid State Ionics* **177** 901
- [11] Lü H, Zhao B Y, Sun G, Chen G, Hu K A 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1999
- [12] Asamoto M, Harada N, Iwamoto Y, Yamaura H, Sadaoka Y, Yahiro H 2009 *Top. Catal.* **52** 823
- [13] Ishihara T, Tabuchi J, Ishikawa S, Yan J W, Enoki M, Matsumoto H 2006 *Solid State Ionics* **177** 1949
- [14] Polini R, Falsetti A, Traversa E, Schöf O, Kanuth P 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 4291
- [15] Basu S, Chakraborty A, Devi P S, Maiti H S 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2110
- [16] Ji Y P, Gyeong M C 2006 *J. Electroceram.* **17** 787
- [17] Li S, Bergman B, Zhao Z 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1133
- [18] Yamamure Y, Ihara C, Kawasakis S, Sakai H, Suzuki K, Takami S, Kubo M, Miyamoto A 2003 *Solid State Ionics* **160** 93
- [19] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4417 (in Chinese) [向 军、王晓辉 2008 物理学报 **57** 4417]
- [20] Xiang J, Wei T, Peng T G, Zhang Y, Lou K X, Shen X Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3402 (in Chinese) [向 军、卫 婷、彭田贵、张 誉、娄可行、沈湘黔 2009 物理学报 **58** 3402]
- [21] Xiang J, Wei T, Peng T G, Zhang Y, Lou K X, Shen X Q 2009 *Acta Chim. Sin.* **67** 2450 (in Chinese) [向 军、卫 婷、彭田贵、张 誉、娄可行、沈湘黔 2009 化学学报 **67** 2450]
- [22] Shannon R D, Prewitt C T 1969 *Acta Crystallogr. Sect. B* **25** 925
- [23] Fu Q X, Tietz F, Lersch P, Stöver D 2006 *Solid State Ionics* **177** 1059
- [24] Song H S, Min J H, Kim J, Moon J 2009 *J. Power Sources* **191** 269
- [25] Yang S, He T M, He Q 2008 *J. Alloys Compd.* **450** 400
- [26] Huang C Y, Huang T J 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 4581
- [27] Zhang K, Ran R, Ge L, Shao Z P, Jin W Q, Xu N P 2008 *J. Membr. Sci.* **323** 436
- [28] Nagai T, Ito W, Sakon T 2007 *Solid State Ionics* **177** 3433
- [29] Khrokovnov B A, Näfa H, Aldinger F 2006 *J. Solid State Electrochem.* **10** 479
- [30] Fu Q X, Xu Z Y, Peng D K, Liu X Q, Meng G Y 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 2901
- [31] Liu R R, Xu D P, Li S, Lü Z, Xue Y F, Wang D Y, Su W H 2005 *J. Jilin Univ. (Sci. Ed.)* **43** 658 (in Chinese) [刘润茹、许大鹏、李 霜、吕 喆、薛燕峰、王德涌、苏文辉 2005 吉林大学学报 (理学版) **43** 658]

Preparation and electrical properties of double-doped perovskite structured conducting ceramics $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ *

Xiang Jun[†] Guo Yin-Tao Chu Yan-Qiu Zhou Guang-Zhen

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

(Received 2 April 2010; revised manuscript received 21 May 2010)

Abstract

A series of new mixed-conducting ceramics $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SSAC, $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6$) with perovskite structure were prepared by sintering the precursor powders derived from organic gel process. The effects of sintering temperature and Co doping concentration on the crystal structure, phase composition and electrical properties were also discussed in detail. The X-ray diffraction results show that the over-high sintering temperature or Co doping content will lead to the formation of impure phase with a chemical formula of $\text{Sm}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ in sinters, and the solid solubility limit of Co in this system lies in the range of 50 mol%—60 mol%. The partial substitution of Co for Al in $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ results in an increase in lattice volume. The measurement results of electrical properties reveal that the conductivities of SSAC ceramics are dominated by p-type conduction, and the conduction behavior conforms to the small polaron hopping transport mechanism. With the increasing sintering temperature, the conductivities of as-prepared samples gradually increase. For the SSAC ceramics with Co content lower than the solid solubility limit, it is observed that their conductivities increase with the increase of Co content while the corresponding apparent activation energies decrease. The prepared single-phase $\text{Sm}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic body by sintering at 1200 °C for 10 h has a conductivity of 63.4 S/cm and an apparent activation energy of 0.14 eV. These novel SSAC mixed-conducting ceramics with good electrical properties can potentially be used in the field of high temperature electrochemistry.

Keywords: conducting ceramics, Sr- and Co-doped SmAlO_3 , organic gel method, electrical properties

PACS: 72.60.+g, 66.30.Dn, 81.20.-n

* Project supported by the Natural Science Research Program of Universities of Jiangsu Province, China (Grant No. 2008SL061J).

[†] E-mail: junx93@sina.com