

碱土和过渡金属掺杂 NdAlO_3 导电陶瓷的 制备、结构与电性能研究*

向军[†] 郭银涛 周广振 褚艳秋

(江苏科技大学数理学院, 镇江 212003)

(2012年4月5日收到; 2012年6月5日收到修改稿)

采用有机凝胶法结合后期高温烧结制备了较为致密的六方钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}; x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$) 系列陶瓷, 详细研究了过渡金属元素及掺杂量对其结构特征和电性能的影响. 结果表明, 凝胶前驱体在 900°C 焙烧 5 h 可制得结晶良好且粒径较为细小的钙钛矿结构精细粉体, 陶瓷体的晶格参数随过渡金属含量 x 的增加而增大, 且按 $\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$ 顺序递增; 所有陶瓷样品在空气气氛中都是氧离子与电子空穴的混合导体, 碱土金属 Sr 单掺杂 NdAlO_3 的氧离子迁移数由 500°C 时的 0.32 单调增加到 850°C 时的 0.63, 其电导率随温度的升高由以电子电导为主逐渐转变为以离子电导为主; 而 Sr 与过渡金属共掺杂样品的氧离子迁移数均在 0.001 以下, 其电导率主要取决于 p 型电导, 且随 x 的增加而增大, 并按 $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 顺序递增, 相应活化能的变化刚好与之相反, 在所制备的样品中 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 具有最高的电导率 (800°C 时达到 100.8 S/cm) 和最低的表现活化能 (0.135 eV). 在结构和电性能上所观察到的这些变化行为可根据掺杂过渡金属 $\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 的离子半径及其金属-氧 ($M-\text{O}$) 键的键能和共价性的不同来进行解释.

关键词: NdAlO_3 , 碱土和过渡金属掺杂, 混合导体, 电性能

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

1 引言

钙钛矿 ABO_3 型过渡金属氧化物如 LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , SrTiO_3 等体系的电、磁及催化性能, 使其可应用于多种材料体系, 如烃类的氧化及机动车尾气排放的催化剂材料、固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的电极及连接体材料、气体分离膜材料、还原性气体 (如 CO 、乙醇等) 的传感器材料和热电材料等 [1]. 其中, $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ (A 为碱土金属或稀土金属, B 为过渡金属 $\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 或其混合) 系列材料由于具有高的电导率、催化活性、热及化学稳定性和离子-电子混合导电性等特征以及在 SOFC 阴极材料方面的良好应用前景而受到较为广

泛的关注 [2-14]. 研究发现, 相对于关注度较高的 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ 体系, A 位为离子半径相对较小的稀土金属 Nd 的 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ 系材料具有与 SOFC 常用固体电解质氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 更为匹配的热膨胀系数 [3,4,11,13], 同时由于 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有更低的热稳定性, 可抑制 $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ 与 YSZ 的界面反应, 使得该体系与固体电解质之间有着更好的化学兼容性 [5,6,9]. 此外, $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y\text{O}_{3-\delta}$ 材料还表现出较为优良的电学性能, 如 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的电导率较传统的 SOFC 阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 高约 1 个数量级 [6]; $\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在 $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 系列材料中具有最高的电导率和氧还原催化活性 [7].

* 江苏省青蓝工程和江苏省普通高校研究生科研创新计划 (批准号: CXLX11-0293) 资助的课题.

[†] E-mail: junx93@sina.com

钙钛矿型铝酸盐基导电陶瓷具有价格相对低廉、热膨胀适中、机械强度、热及化学稳定性高等优点,但不足之处就是电导率有些偏低,于是在过去十多年来人们对此类材料进行了较多的掺杂改性研究,以期提高其电导性能^[15-22].其中,A位受主掺杂的(Nd,Ca)AlO₃陶瓷表现出了较高的氧离子电导率,其值虽然低于YSZ,但却明显优于A位为其他稀土金属的铝酸盐导电陶瓷如(La,Ca)AlO₃和(Sm,Ca)AlO₃^[18].近年来在对LaAlO₃和SmAlO₃体系的掺杂研究中发现,在A位引入稀土金属的同时,在B位引入多价态的过渡金属Co,Fe,Mn等可以较大幅度地提高材料的电导率及催化活性,从而使这些材料有望用作SOFC、氧分离等高温电化学器件的关键材料^[19-22].本文以钙钛矿结构NdAlO₃为掺杂基质,采用有机凝胶法先合成出结晶良好的精细粉体,然后再经高温烧结制备出碱土和过渡金属掺杂的Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}M_xO_{3-δ}(M=Co,Fe,Mn;x=0,0.15,0.3,0.5)系列陶瓷,使用热重、X射线衍射、X射线光电子能谱、直流四引线法和氧浓差电池等技术对凝胶前驱体的热分解以及陶瓷体的物相结构和电学性能进行了表征,着重研究了掺杂过渡金属元素以及掺杂量对材料结构和电性能的影响.

2 实验

2.1 样品制备

Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}M_xO_{3-δ}(M=Co,Fe,Mn;x=0,0.15,0.3,0.5)系列钙钛矿氧化物陶瓷采用有机凝胶法结合后期高温致密化烧结过程进行制备.先称取适量的纯度为99.9%的Nd₂O₃溶于稀硝酸中制成粉红色透明溶液,然后再根据化学计量比称取一定量的分析纯Al(NO₃)₃·9H₂O,Sr(NO₃)₂和Co(NO₃)₃·6H₂O(Fe(NO₃)₃·9H₂O或Mn(CH₃COO)₂·4H₂O)溶于适量去离子水中,将上述两种溶液混合后按柠檬酸与金属离子的摩尔比为1.5:1加入柠檬酸,待其完全溶解后使用NH₃·H₂O调节溶液的pH值至3左右,继续在室温下搅拌20—24h后置于旋转蒸发仪中,于65℃真空水浴脱水得到一定粘度的湿凝胶,将其放入真空干燥箱充分干燥后在900℃热处理5h制得结晶良好的前驱体精细粉体.所合成的粉体

经仔细研磨后加入适量的聚乙烯醇(PVA)进行造粒,并在200kN压力下压制成直径为25mm,厚度约为3mm的圆片状坯体.然后将所制坯体放入程控高温箱式电炉中,先以0.5℃/min升温到400℃进行排胶,保温1h后再以1℃/min的升温速率加热到所需温度进行烧结,保温6h后以2°/min的速率降温到400℃最后随炉自然冷却至室温制备出较为致密的目标陶瓷样品.其中,掺杂过渡金属的Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}Co_xO_{3-δ}(NSAC),Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}Fe_xO_{3-δ}(NSAF)和Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}Mn_xO_{3-δ}(NSAM)陶瓷的烧结温度分别为1250,1450和1500℃,未掺杂的Nd_{0.9}Sr_{0.1}AlO_{3-δ}(NSA)陶瓷的烧结温度为1500℃.

2.2 样品表征

使用日本岛津公司的DTG-60H型热分析仪测量凝胶前驱体的热重(TG)曲线,研究其热分解过程,温度范围为室温至1000℃,升温速率5℃/min,空气气氛.利用美国赛默飞世尔科技公司的Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪测试凝胶前驱体及热处理产物的红外光谱,KBr压片,波数范围为400—4000cm⁻¹,分辨率2cm⁻¹.采用日本理学D/max-2500PC型X射线衍射(XRD)仪分析热处理粉体和烧结陶瓷体的物相结构,X射线源为Cu靶(λ=0.15406nm),扫描速度为4°/min,扫描范围为20°—70°(2θ),用最小二乘法拟合计算晶胞参数.利用日本ULVAC-PHI公司的PHI Quantera II型X射线光电子能谱仪(XPS)研究材料中过渡金属Mn,Fe和Co的化学价态.基于直流四引线法,采用美国吉时利2400数字源表测量陶瓷样品在空气中的电导率,测量温度范围为300—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 $t_1 = \frac{E_{\text{exp}}}{E_{\text{cal}}}$ 进行计算,式中E_{exp}为氧浓差电池电动势的实测值,E_{cal}为氧浓差电池电动势的理论值,根据Nernst方程进行计算

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{II})}{P_{\text{O}_2}(\text{I})}, \quad (1)$$

式中R为普适气体常数,T为绝对温度,F为法拉第常数,P_{O₂}(II)和P_{O₂}(I)分别为浓差电池正、负极气室的氧分压,本试验正极为高纯氧气,负极为空气.

3 结果与讨论

3.1 凝胶前驱体的热分解及 TG 分析

图 1 为 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 凝胶前驱体的 TG 曲线. 可以看出, 这些凝胶前驱体的热失重行为基本相似. 在室温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, NSAC9155, NSAF9155 和 NSAM9155 凝胶前驱体的分别有约 9.1%, 1.7% 和 4.5% 的失重, 系凝胶中所含水分挥发所致. 在 $150\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 三者的 TG 曲线都出现了一个较大的失重台阶, 对应的质量损失分别达到 70.4%, 66.6% 和 62.5%, 这主要是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段发生了氧化还原反应, 引发低温自蔓延释放大量的气体造成的. 在 $330\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, TG 曲线都还存在一个明显的质量损失过程, 失重率分别约为 14.2%, 15.5% 和 17.2%, 这可能是样品中残余有机物、碳和硝酸盐的进一步氧化分解所致. 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, TG 曲线趋于平稳, 说明此时凝胶前驱体的热分解过程趋于完全, 剩余的为纯的无机氧化物. 为了获得粒径相对较小且结晶度高的精细粉体, 本试验对凝胶前驱体的热处理温度定为 $900\text{ }^\circ\text{C}$.

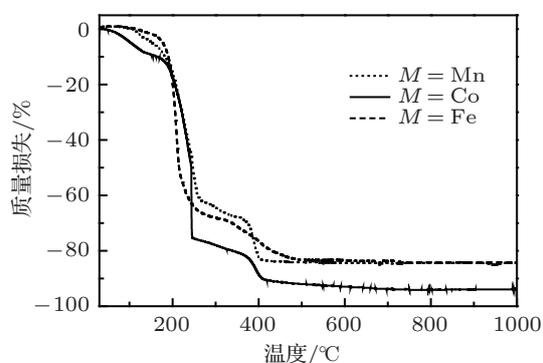


图 1 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 凝胶前驱体的 TG 曲线

3.2 凝胶前驱体及焙烧产物的 FTIR 分析

图 2 为 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 凝胶前驱体及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧产物的 FTIR 谱. 由图可见, 所有凝胶前驱体的红外光谱特征基本一致, 3150 cm^{-1} 附近宽化的吸收带可归属为凝胶中游离水、结晶水、吸附水以及柠檬酸不同分子间形成氢键时的羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动, 1590 和 1385 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别对应于络合凝胶中已配位的羧基 ($-\text{COO}-$) 的反对称和对称伸缩振动, 1730 cm^{-1}

处为游离羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征吸收峰, 827 cm^{-1} 处为 NO_3^- 的弯曲振动吸收峰 [23]. 经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后, 上述基团的吸收峰基本消失, 同时在 $579\text{--}679$ 和 $430\text{--}462\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了新的吸收带, 它们为钙钛矿结构 BO_6 八面体的特征吸收峰, 分别对应于 $\text{B}-\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 弯曲振动, 这预示着钙钛矿结构目标产物的形成. 对于焙烧产物 NSAC9155 粉体 (曲线 *f*), 679 cm^{-1} 处的吸收峰可能与材料中 Co^{4+} 离子的形成有关, 对应离子与氧键的伸缩振动 [24]. 从不同焙烧产物的红外吸收峰位置可发现, *B* 位金属离子与氧 ($\text{B}-\text{O}$) 键的伸缩振动吸收峰频率按掺杂过渡金属 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co}$ 的顺序递减, 这与它们的键能 ($\text{M}-\text{O}$) 的变化趋势一致 [13,25]. 键能减小意味着相应的化学键力常数也减小, 同时又由于掺杂离子的质量按 $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 的顺序增加, 使得 $\text{B}-\text{O}$ 键的折合质量相应增大, 从而导致了相应的 $\text{B}-\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰向低频方向移动 (即红移). 此外从图中还可看出, 所有的焙烧产物在 3450 和 1636 cm^{-1} 附近仍存在较强的吸收峰, 分别对应于吸收水 $-\text{OH}$ 基的伸缩振动和弯曲振动, 这是由于合成的粉体粒径较小, 表面活性高, 对空气中的水分具有较强的吸附作用所致 [24].

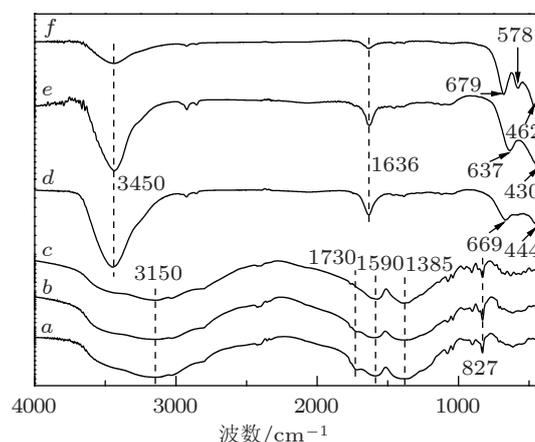


图 2 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 凝胶前驱体及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧产物的 FTIR 谱 (a) NSAM9155 凝胶前驱体; (b) NSAF9155 凝胶前驱体; (c) NSAC9155 凝胶前驱体; (d) NSAM9155 焙烧粉体; (e) NSAF9155 焙烧粉体; (f) NSAC9155 焙烧粉体

3.3 相结构及 XRD 分析

图 3 是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 制得的 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ (NSA) 和 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 粉

体的 XRD 谱. 与母体 NdAlO_3 的标准图谱 (JCPDS 39-0487) 比较发现, 所有样品的 XRD 谱都可按六方钙钛矿结构进行指标化, 未出现任何杂相及原料的衍射峰, 说明碱土金属 Sr 和过渡金属 Mn, Fe 或 Co 都已完全进入到母体 NdAlO_3 的晶格中. 衍射峰的相对宽化意味着此时合成的粉体的粒径较为细小, 利用 Scherrer 公式 ($d = 0.89\lambda/\beta \cos \theta$, 式中 λ 为入射 X 射线的波长, θ 为布拉格角, β 为衍射峰的半高宽) 估算了所得 NSA, NSAC9155, NSAM9155 和 NSAF9155 粉体的平均晶粒尺寸, 其值分别为 26.8, 26.6, 20.6 和 18.4 nm. 较小的粒径将有利于提高烧结驱动力, 获得较高致密度的陶瓷体.

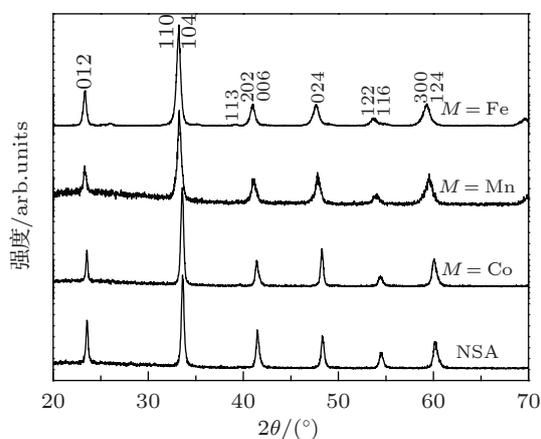


图 3 900 °C 焙烧 5 h 合成的 NSA 和 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的 XRD 谱

表 1 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的晶格参数及活化能

陶瓷样品	活化能/eV(≤ 973 K)	晶格参数		
		a/nm	c/nm	V/nm ³
$x = 0$	1.116	0.5312	1.2950	0.3164
$M = \text{Co}, x = 0.15$	0.143	0.5318	1.2971	0.3177
$M = \text{Co}, x = 0.30$	0.139	0.5318	1.2991	0.3182
$M = \text{Co}, x = 0.50$	0.135	0.5329	1.2967	0.3190
$M = \text{Mn}, x = 0.15$	0.492	0.5332	1.2973	0.3194
$M = \text{Mn}, x = 0.30$	0.325	0.5354	1.3014	0.3231
$M = \text{Mn}, x = 0.50$	0.224	0.5361	1.3116	0.3264
$M = \text{Fe}, x = 0.15$	0.364	0.5343	1.3014	0.3217
$M = \text{Fe}, x = 0.30$	0.254	0.5371	1.3034	0.3256
$M = \text{Fe}, x = 0.50$	0.187	0.5402	1.3128	0.3318

图 4 为所制得的 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列陶瓷的粉末 XRD 谱. 可以看出, 所有样品仍保持单相六方钙钛矿结构, 但相对烧结前的粉体, 衍射峰

明显变得尖锐, 晶粒尺寸增大, 发育更为完全. 随着过渡金属离子掺杂量的增加, 衍射峰都不同程度的往小角度方向偏移, 表明各体系的晶格参数随掺杂量的增加在增大 (见表 1), 这主要是由于具有相同配位数的 Co^{3+} (0.61 Å), Fe^{3+} (0.645 Å) 和 Mn^{3+} (0.645 Å) 的离子半径大于所取代的 Al^{3+} 的离子半径 (0.535 Å)^[26]. 另外由图 4 可见, 当掺杂量相同时,

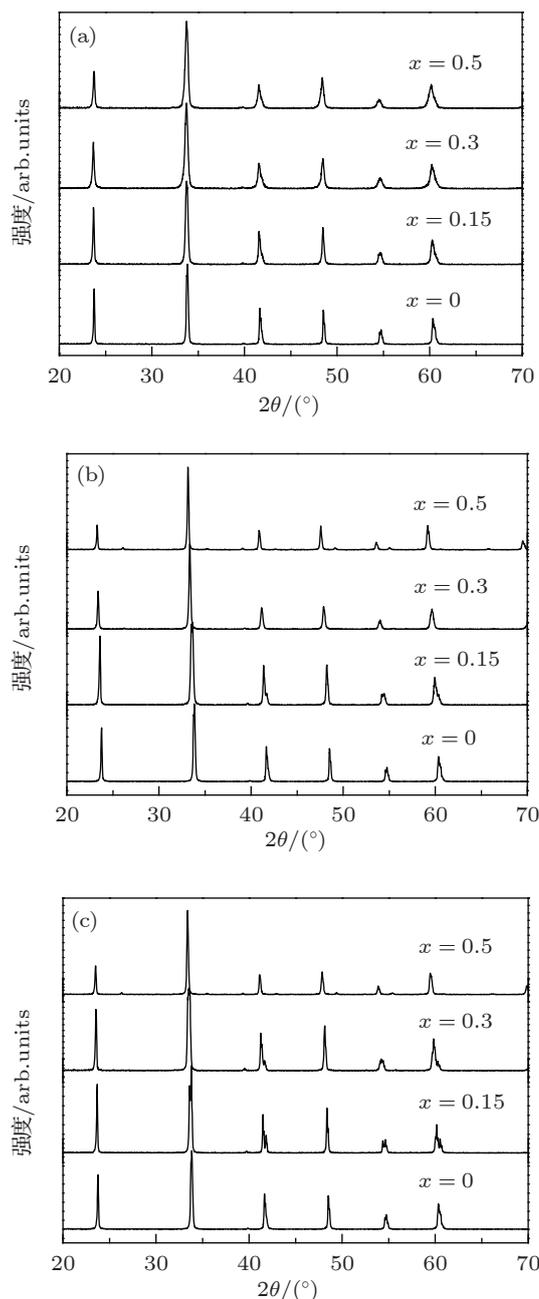


图 4 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的粉末 XRD 谱 (a) NSAC; (b) NSAF; (c) NSAM

晶格参数按 $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Fe}$ 顺序递增, 与它们离子半径的变化趋势基本一致. 虽然 Mn 和 Fe 的三价离

子半径相同,但实验结果反映出 Mn 掺杂体系的晶胞参数较 Fe 掺杂体系小,我们认为这主要是由于 A 位 Sr^{2+} 对 Nd^{3+} 的取代引起了 B 位 $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$ 的变价,而 Mn^{4+} 的离子半径 (0.53 \AA) 小于 Fe^{4+} 离子半径 (0.585 \AA)^[11,13]. 此外, Mn—O 键的键能大于 Fe—O 键的键能可能也是其晶胞参数相对较小的一个原因^[25].

3.4 XPS 分析

为了考察材料中掺杂过渡金属 Mn, Fe, Co 三种元素的化学价态,我们对部分陶瓷样品进行了 XPS 分析,其 $2p_{3/2}$ 窄区谱和拟合分峰结果如图 5 所示. 由图可见,所有样品的 $2p_{3/2}$ 窄区 XPS

谱图都由两个峰叠加组成,预示着样品中的 Mn, Fe 或 Co 都有两种化学价态,根据结合能可以判定这两个峰分别对应于相应的三价 (M^{3+}) 和四价 (M^{4+}) 离子^[27,28]. 这说明在材料的合成过程中,为了维持体系的电荷平衡, B 位一部分 M^{3+} 离子将向高价态发生转变,即 $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$. 对于 Co 掺杂样品,根据拟合出的三价和四价两个峰所对应的面积,我们进一步计算了 Co^{4+} 离子在总的 Co 离子中的比例. 掺杂量为 0.15, 0.3 和 0.5 时,其值分别为 53.2%, 36.7% 和 48.6%,则相应化学式中 B 位可表示为 $\text{Al}_{0.85}^{3+}\text{Co}_{0.070}^{3+}\text{Co}_{0.080}^{4+}$, $\text{Al}_{0.7}^{3+}\text{Co}_{0.190}^{3+}\text{Co}_{0.110}^{4+}$ 和 $\text{Al}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.257}^{3+}\text{Co}_{0.243}^{4+}$. 可以看出,随着掺杂量的增加,四价离子在材料中的含量在逐渐增大.

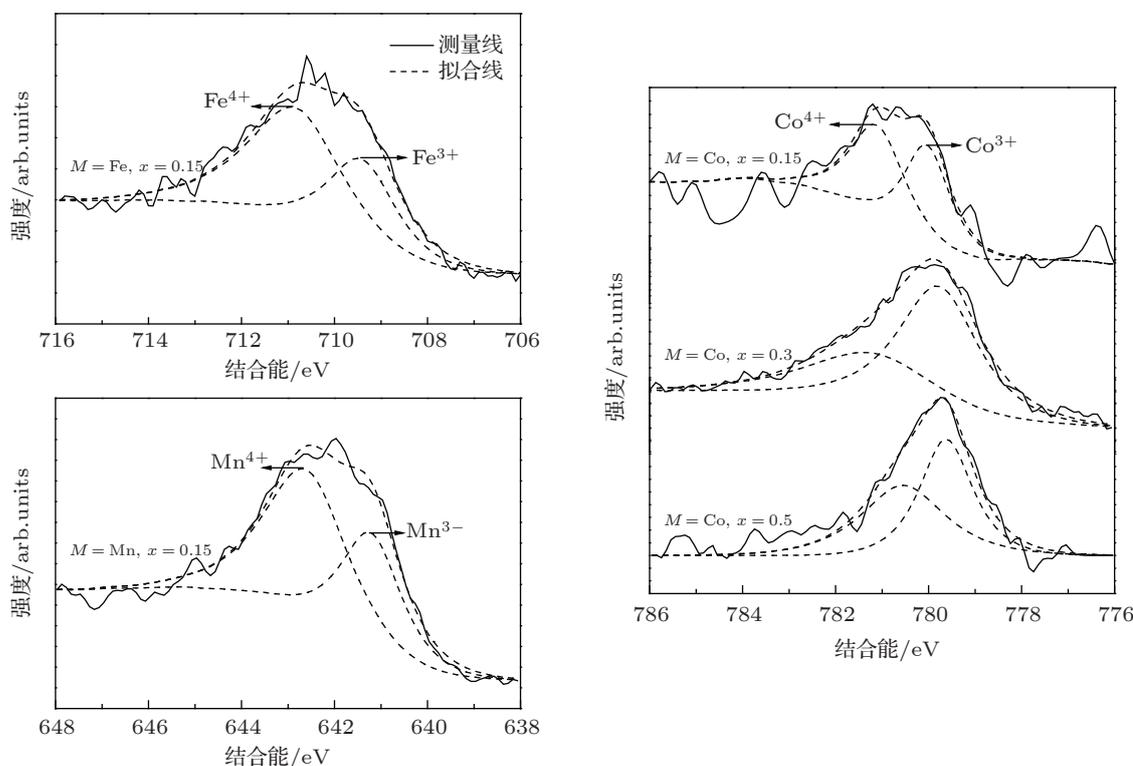


图 5 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中掺杂过渡金属的 XPS 谱及其拟合结果

3.5 电性能分析

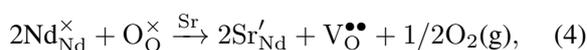
图 6 所示为 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列陶瓷的 $\ln(\sigma T) - 1000/T$ 的关系曲线,其中 σ 为电导率, T 为测量温度. 由图可见, NSA 和 NSAM 陶瓷在整个测量温度范围内, NSAC 和 NSAF 陶瓷在中低温段 ($T \leq 973 \text{ K}$) 的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 之间都近似成线性关系,表现出 p 型半导体特性,电导率随温度

的升高而增大,其导电行为较好地符合小极化子绝热跃迁模型^[5,7,13]:

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

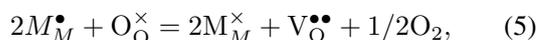
式中 A 为指数前因子,是一个与结构有关的常数; k_B 为 Boltzmann 常数; E_a 为电导活化能,可以通过线性区间内直线的斜率进行计算. 当碱土金属离子 Sr^{2+} 和过渡金属离子 M^{3+} 分别对 Nd^{3+} 和 Al^{3+}

进行取代时,为保持体系的电中性,将通过两种方式来进进行电荷补偿:一是通过形成氧空位进行离子补偿;二是通过 B 位过渡金属离子的变价即 M^{3+} 氧化成 M^{4+} ($M^{3+} \rightarrow M^{4+}$) 产生电子空穴进行电子补偿,相应的缺陷反应如下:



在发生 $M^{3+} \rightarrow M^{4+}$ 变价时, M^{3+} 离子的 d 带释放出一个电子,则在 d 带相应留下一个 d 电子空穴.通过热激发, d 电子空穴从 M^{4+} 离子跳跃到 M^{3+} 离子位置,而相应的电子(从 d 带放出的电子)从 M^{3+} 离子跃入 M^{4+} 离子^[29],它们之间的电子交换产生 p 型电导,形成所谓的 $M^{3+}-\text{O}-M^{4+}$ 小极化子.由于电子的质量和尺寸都远比氧离子小,于是相应的迁移率要远比氧离子的大,从而使得 p 型电导对总电导率的贡献通常占据主导地位.对于各个掺杂体系,电导率随掺杂量 x 的增加都逐渐增大,这主要是由于 B 位过渡金属离子含量的增加使得体系中电子补偿作用增强, M^{4+} 离子及其所形成的小极化子的数量增多所致.但它们电导率的增幅随 x 从 0.15 提高到 0.5 均有不同程度的下降,说明体系中小极化子数量的增幅随掺杂过渡金属含量的提高逐步减小.

此外还可观察到,对于 NSAC 和 NSAF 陶瓷, $\ln(\sigma T)$ 在 973 K 以上随温度的升高逐渐偏离原直线而趋于下降,这可从电荷补偿机理的变化来进行解释.在高温下,由于晶格热振动加剧,材料中的晶格氧容易溢出而导致部分 M^{4+} 离子被还原并同时生成氧空位,该过程对应的缺陷反应可表示为



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

$$[\text{Sr}'_{\text{Nd}}] = [\text{M}_{\text{M}}^{\bullet}] + 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]. \quad (6)$$

于是氧空位浓度的升高,将使得 M^{4+} 离子及小极化子数目相应减少,离子补偿作用加强,从而削弱了小极化子跳跃导电的贡献,导致电导率增幅减小甚至出现下降^[11-13,29];同时氧空位增多会引起电子散射加剧或形成电子捕获陷阱,也会在一定程度上加剧体系的这种行为^[25].由于 $\text{Mn}-\text{O}$ 键的

键能相对比较高,使得晶格氧在高温时不容易脱离,因此 NSAM 体系没有出现这种现象,在整个测量温度范围内 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 之间都保持较好的线性关系.另外,虽然 $\text{Co}-\text{O}$ 键的键能比 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的小,但 NSAC 陶瓷的这种偏离行为相对于 NSAF 要明显弱一些,我们认为这可能主要还是与 NSAC 的总电导率比较高,氧离子电导所占的比重更小有关,而且随 Co 含量的增加,偏离程度也在明显减小.

从线性区间内直线的斜率计算得到的表观活化能(见表 1)来看, B 位过渡金属的引入使材料的表观活化能大幅减小,而且随着掺杂量 x 的增加,其值进一步降低.这主要是由于电子电导活化能远低于氧离子电导活化能,再加上 M^{4+} 离子的含量随 x 增大而提高,使小极化子跳跃运输的平均距离减小所致.较低的表观活化能及变化趋势也进一步说明了过渡金属掺杂的陶瓷样品的电导率主要取决于电子电导,且电子电导对总电导的贡献即比重随掺杂量的增加在逐渐提高.

另外从图 6 和表 1 还可看出,当掺杂量相同时,样品的电导率按 $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co}$ 的顺序增大,而对应的表观活化能刚好相反即按 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co}$ 的顺序减小, $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷具有最高的电导率(800 °C 时达到 100.8 S/cm)和最低的活化能 0.135 eV. d 电子空穴在 B 位过渡金属离子 M^{4+} 与 M^{3+} 之间的跳跃传导与其 3d 轨道与氧离子的 2p 轨道之间的重叠程度有关.由于所掺杂的过渡金属-氧键的共价性按 $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co}$ 的顺序增强,更大的共价性将使得过渡金属离子 M : 3d 轨道与 O : 2p 轨道的电子云交叠更多,电子的定域性降低,从而使载流子迁移更容易,导致电导率增大,活化能相应减小^[11,12,30].

为了进一步考察所制备陶瓷样品的导电特性,我们采用氧浓差电池方法测量了它们的氧离子迁移数.图 7 给出了 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_{3-\delta}$ 陶瓷的氧离子迁移数随温度的变化曲线.由图可见,当测量温度由 500 °C 升高到 850 °C 时,相应的氧离子迁移数从 0.32 逐渐增加到 0.63.这反映出 NSA 陶瓷在空气气氛中是一个氧离子与电子空穴的混合导体,在约 700 °C 以下,对电导率的贡献以 p 型电导为主,该温度以上则以氧离子电导为主. NSA 在空气中出现的这种混合导电性主要是来自如下的缺陷反应所产生的电子空穴所致:

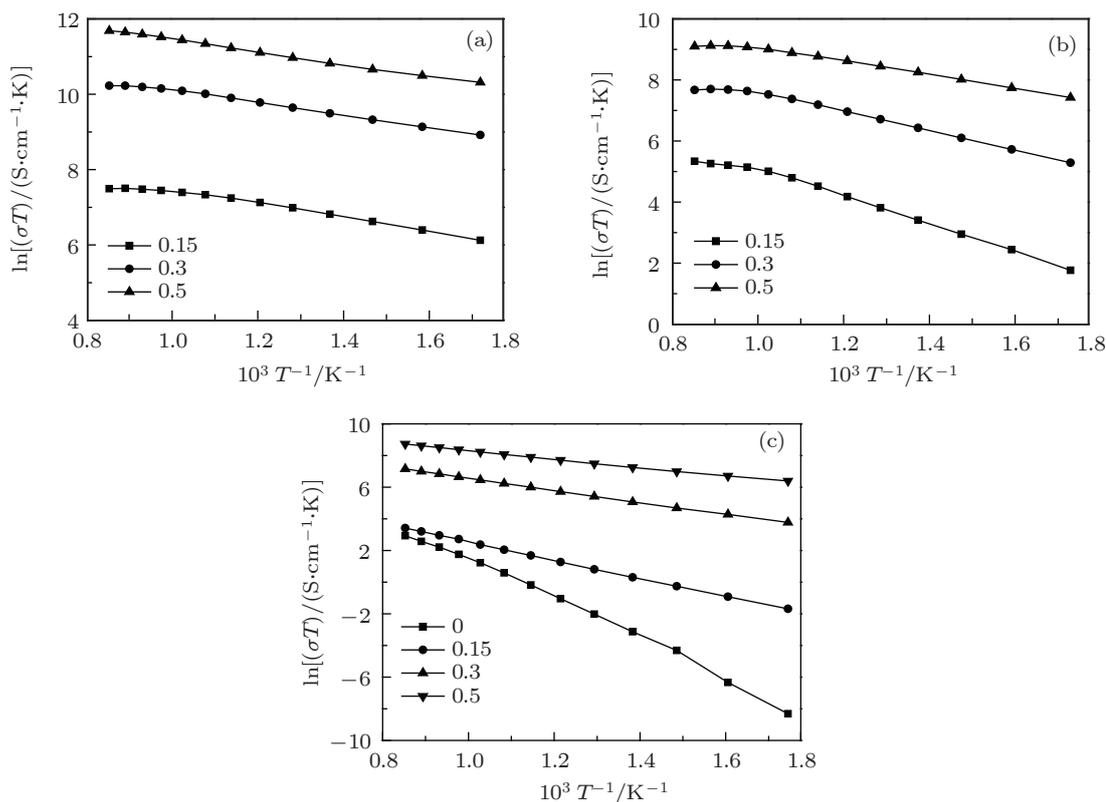


图6 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷的 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 的关系曲线 (a) NSAC; (b) NSAF; (c) NSAM

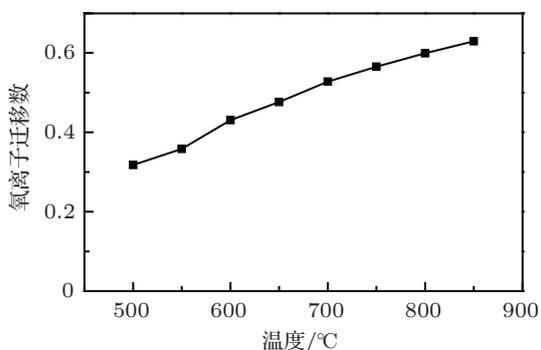
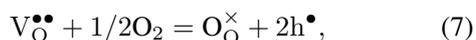


图7 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{AlO}_3$ 的氧离子迁移数随温度的变化



由于氧离子电导活化能大于空穴电导活化能, 于是随测量温度的升高, 氧离子电导增大的幅度要大于电子空穴电导, 同时温度升高也使得一些晶格氧逐渐溢出形成氧空位, 提高了体系的氧空位浓度, 从而导致氧离子迁移数随温度升高而增大. 对碱土和过渡金属共掺杂陶瓷样品的测量发现, 它们的氧离子迁移数在整个测量温度范围内都在 0.001 以下, 这说明 p 型电导对其电导率的贡献占绝对主导地位.

4 结论

先采用有机凝胶法合成出结晶良好的钙钛矿结构陶瓷超细粉体, 然后通过高温致密化烧结成功制备了碱土和过渡金属共掺杂的 NdAlO_3 基系列新型混合导电陶瓷. 过渡金属的引入对材料的结构和电性能产生了显著的影响. 晶格参数随过渡金属掺杂量 x 的增加而增大, 且按 $\text{Co} < \text{Mn} < \text{Fe}$ 的顺序递增. 碱土金属 Sr 单掺杂 NdAlO_3 陶瓷在空气气氛中是一个氧离子与电子空穴的混合导体, 当测量温度从 500°C 升高到 850°C 时, 对应的氧离子迁移数由 0.32 单调增大到 0.63, 在 700°C 附近其电导率由以电子空穴电导为主转变为氧离子电导为主; 碱土和过渡金属共掺杂陶瓷样品的氧离子迁移数在整个测量温度范围内均在 0.001 以下, 其电导率则主要取决于 p 型电导, 且随 x 的增加而增大, 并按 $\text{Mn} < \text{Fe} < \text{Co}$ 的顺序递增, 而对应活化能的变化行为刚好与之相反. 1250°C 烧结 6 h 制得的 $\text{Nd}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 陶瓷在 800°C 的电导率可达 100.8 S/cm , 表观活化能为 0.135 eV . 所制备的 NdAlO_3 基新型混合导电陶瓷在高温电化学领域具有良好的潜在应用价值.

- [1] Ngamou P H T, Bahlawane N 2009 *J. Solid State Chem.* **182** 849
- [2] Lee K T, Manthiram A 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A197
- [3] Lee K T, Manthiram A 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** A794
- [4] Eciija A, Vidal K, Larrañaga A, Martínez-Amesti A, Ortega-San-Martín L, Arriortua M I 2011 *Solid State Ionics* **201** 35
- [5] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, Imanishi N, Yamamoto O, Hattori M, Iio M, Esaki Y 1999 *Solid State Ionics* **118** 187
- [6] Wen T L, Tu H Y, Xu Z H, Yamamoto O 1999 *Solid State Ionics* **121** 25
- [7] Tu H Y, Takeda Y, Imanishi N, Yamamoto O 1999 *Solid State Ionics* **117** 277
- [8] Skinner S J 2001 *Int. J. Inorg. Mater.* **3** 113
- [9] Qiu L, Ichikawa T, Hirano A, Imanishi N, Takeda Y 2003 *Solid State Ionics* **158** 55
- [10] Kostoglouidis G C, Ftikos C 2007 *J. Europ. Ceram. Soc.* **27** 273
- [11] Lee K T, Manthiram A 2006 *J. Power Sour.* **158** 1202
- [12] Lee K T, Manthiram A 2007 *Solid State Ionics* **178** 995
- [13] Torres-Garibay C, Kovar D, Manthiram A 2009 *J. Power Sour.* **187** 480
- [14] Dutta a, Mukhopadhyay H, Basu R N 2009 *J. Europ. Ceram. Soc.* **29** 2003
- [15] Hariharan R, Venkatasubramanian A, Gopalan P 2010 *J. Solid State Electrochem.* **14** 1657
- [16] Kharton V V, Maruques F M, B Atkinson A 2004 *Solid State Ionics* **174** 134
- [17] Chen T Y, Fung K Z 2004 *J. Power Sour.* **132** 1
- [18] Ishihara T 2008 *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells* (London: Springer) p69
- [19] Fu Q X, Tietz F, Lersch P, Stöver D 2006 *Solid State Ionics* **177** 1059
- [20] Tsipis E V, Kharton V V, Waerenborgh J C, Rojas D P, Naumovich E N, Frade J R 2006 *J. Alloys Comp.* **413** 244
- [21] 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]
- [22] Xiang J, Guo Y T, Chu Y Q, Zhou G Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027203 (in Chinese) [向军, 郭银涛, 褚艳秋, 周广振 2011 物理学报 **60** 027203]
- [23] Zhu C F, Xue J H, Wang L 2011 *Chinese. J. Inorg. Chem.* **27** 2377 (in Chinese) [朱承飞, 薛金花, 王李 2011 无机化学学报 **27** 2377]
- [24] Pecchi G, Campos C, Pena O 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 846
- [25] Zhu C F, Wang G, Xue J H, Wang X J 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25** 1179 (in Chinese) [朱承飞, 王刚, 薛金花, 王晓钧 2009 物理化学学报 **25** 1179]
- [26] Shannon R D 1976 *Acta Cryst. A* **32** 751
- [27] Jiang J G, Cui C, Chen G 2005 *J. Mater. Sci. Engin.* **23** 902 (in Chinese) [江金国, 崔崇, 陈光 2005 材料科学与工程学报 **23** 902]
- [28] Mei Y, Chen L, Cao Y Z, Liu B Q, He J H, Zhu Z W, Xu Z A 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2795 (in Chinese) [梅焯, 陈亮, 曹永珍, 刘宝琴, 何军辉, 朱增伟, 许祝安 2010 物理学报 **59** 2795]
- [29] Xia Z C, Tang C Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1518 (in Chinese) [夏正才, 唐超群 1999 物理学报 **25** 1518]
- [30] Kang J S, Lee H J, Kim G, Kim G H, Dabrowski B, Kolesnik S, Lee Hangil, Kim J Y, Min B I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054434

Preparation, structures and electrical properties of alkaline earth and transition metal-doped NdAlO₃ conducting ceramics*

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

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

(Received 5 April 2012; revised manuscript received 5 June 2012)

Abstract

Novel Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}M_xO_{3-δ} ($M = \text{Co, Fe, Mn}; x = 0, 0.15, 0.3, 0.5$) conducting ceramics each with a hexagonal perovskite structure are prepared using organic-gel method combined with subsequent high temperature sintering. The influences of transition elements (Co, Fe, and Mn) and their dosages on the structure characteristics and electrical properties are investigated in detail. The experimental results reveal that well-crystallized Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{1-x}M_xO_{3-δ} perovskite oxide ultrafine powders can be obtained by calcining the gel precursors at 900 °C for 5 h. The lattice parameters of sintered ceramics increase with the increase of transition metal content (x), and they increase according to the order of Co, Mn, and Fe. All the samples are mixed conductors of oxygen ions and holes in air, and the oxygen ion transport number is enhanced monotonically from 0.32 at 500 °C to 0.63 at 850 °C for NdAlO_{3-δ} ceramic single-doped with alkaline earth metal Sr, indicating that this material has an electronic-to-ionic dominant transition in electrical conductivity with measurement temperature increasing. Whereas the oxygen ion transport numbers are all below 0.001 for the samples co-doped with Sr and transition metals (Co, Fe, and Mn), and their electrical conductivities are absolutely dominated by p-type conduction. It is found that the conductivity values increase with the increase of x value, and they increase according to the order of Mn, Fe, and Co, while the change of corresponding apparent activation energies is just the opposite. Nd_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} ceramic has the highest electrical conductivity, ~ 100.8 S/cm at 800 °C, and the lowest apparent activation energy (0.135 eV) in all the synthesized samples. The observed changes in structure and electrical property in this study can be explained on the basis of the difference in ionic radii among the doped transition metals as well as the differences in bond energies and covalencies among the M -O bonds.

Keywords: NdAlO₃, alkaline earth and transition metal doping, mixed conductor, electrical property

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

* Project supported by the Qinglan Project of Jiangsu Province, China, and the Program for Postgraduates Research Innovation in University of Jiangsu Province, China (Grant No. CXLX11-0293).

[†] E-mail: junx93@sina.com