

# 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\*

向 军<sup>1)†</sup> 卫 婷<sup>1)</sup> 彭田贵<sup>1)</sup> 张 誉<sup>1)</sup> 娄可行<sup>1)</sup> 沈湘黔<sup>2)</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)

(2008 年 9 月 1 日收到, 2008 年 11 月 1 日收到修改稿)

采用有机凝胶法结合固相烧结技术制备了单相的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  (SCAM,  $x = 0.1-0.5$ ) 新型混合离子-电子导体. 通过 TG-DTA, XRD 和直流四引线法研究了凝胶前驱体的热分解和相转化过程、烧结体的结构、相稳定性、导电性能及其电输运机理. 结果表明, 凝胶前驱体在 900 °C 焙烧 5 h 可以形成完全晶化的四方钙钛矿相纳米粉体. SCAM 陶瓷样品在还原气氛下的相稳定性随 Mn 含量的升高而降低. 经高温烧结制得的 SCAM 陶瓷的总电导率取决于 p 型电导, 其值随 Mn 含量和温度的升高而增大, 导电行为符合 p 型小极化子跳跃机理. 随烧结温度的升高或保温时间的延长, SCAM9155 的电导率和相对密度先增大后减小, 1600 °C 烧结 10 h 的 SCAM9155 样品具有最高的电导率和相对密度 (98.2%), 该样品在空气和 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中 850 °C 时的电导率分别为 7.30 和 1.91 S/cm, 活化能分别为 0.273 和 0.371 eV. 具有较高电导率的 Ca, Mn 掺杂的  $\text{SmAlO}_3$  有望成为一种新型的 SOFC 阳极材料.

关键词: 混合离子-电子导体,  $\text{SmAlO}_3$ , 有机凝胶法, 电导率

PACC: 7260, 8270G, 8120E, 8630G

## 1. 引 言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是上世纪 80 年代迅速发展起来的绿色发电技术, 可以将燃料的化学能直接转变成电能. SOFC 不仅能量利用率高、环境友好, 而且具有其他燃料电池无法比拟的优点, 在目前的能源系统中更具竞争力. 要实现这一优势, 一个高性能的阳极尤其重要. 近年来, 人们对金红石、萤石、烧绿石、钨青铜、钙钛矿以及双钙钛矿等不同晶体结构的新型阳极材料进行了大量研究<sup>[1-7]</sup>. 一些具有良好混合离子-电子导电能力的钙钛矿氧化物 (如  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  等系列化合物) 不但对燃料的氧化反应具有一定的催化作用, 而且还具有较高的结构和化学稳定性, 因此逐渐成为 SOFC 阳极材料研究领域的热点<sup>[8]</sup>. Tao 和 Irvine<sup>[9]</sup> 于 2003 年报道了经固相反应和甘氨酸燃烧两种方法制备的 B 位高 Mn 掺杂的  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LSCM) 新材料, 在实际

测试中表现出了良好的氧化-还原稳定性, 在 5%  $\text{H}_2/3\% \text{H}_2\text{O}/92\% \text{Ar}$  气氛中 900 °C 时可以稳定 120 h 以上, 同时在 1300 °C 以下不与常用的固体电解质 YSZ 发生化学反应. Fu 等<sup>[10]</sup> 在 La 掺杂的  $\text{SrTiO}_3$  中引入 Mn 制备了  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  阳极材料, 发现该材料在空气中的电子电导率随 Mn 含量的增加而增大, 而在还原性气氛中变化不大, 性能最好的  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$  在空气和 4%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中 810 °C 时的电导率分别为 22.6 和 1.5 S/cm. 最近, Fu 和其合作者<sup>[11, 12]</sup> 还用 Pechini 法制备了 Sr, Mn 双掺杂的  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$  钙钛矿氧化物, Mn 对 B 位 Al 的大量取代显著提高了材料的电子电导率, 并运用多种先进手段对其作为 SOFC 阳极材料的性能进行了评估.

羧酸盐有机凝胶法源于 Pechini 工艺, 其过程包括有机羧酸在水溶液中与金属离子的络合, 低温脱水聚合和热处理, 这种方法可以方便地用来制备化学成分和物理性能均一的多元金属氧化物粉体材

\* 国家自然科学基金 (批准号 50674048) 和江苏省高校自然科学研究计划项目 (批准号 2008SL061J) 资助的课题.

† E-mail: junx93@sina.com

料、薄膜及陶瓷纤维等<sup>[13-15]</sup>。考虑到 Mn 的引入可以提高钙钛矿氧化物的电学性能和催化活性,本文在前期研究工作<sup>[15-17]</sup>的基础上,以柠檬酸、金属盐为原料,采用有机凝胶法并结合固相烧结技术制备 Ca、Mn 双掺杂  $\text{SmAlO}_3$  基钙钛矿氧化物陶瓷,使用 TG-DTA、XRD 和直流四引线法等技术对凝胶的热分解和相转化过程、烧结体的结构、相稳定性及其电学性能进行了表征,着重研究了 Mn 含量、烧结条件和测量气氛对目标产物的电学性能的影响,并对其电输运机理进行了初步探讨。

## 2. 实 验

$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  (SCAM,  $x = 0.1-0.5$ ) 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,其工艺流程如图 1。以分析纯硝酸钆 ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸钙 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、乙酸锰 ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 为主要原料。将柠檬酸与金属盐以一定摩尔比混合溶解在去离子水中,用氨水调节溶液的 pH 值至 7 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 60—70 °C 真空脱水得到一定黏度的凝胶,放入烘箱干燥后在不同温度下热处理 5 h,以探讨凝胶的热分解和相转化过程。将 900 °C 焙烧 5 h 后获得的 SCAM 粉体研磨并加入 PVA 进行造粒,然后在 200 kN 压力下压制成直径为 20 mm,厚度为 4 mm 左右的圆片,排胶之后放入程控高温箱式电炉中,在 1450—1600 °C 范围内进行烧结,升降温速率均为 2 °C/min。

采用美国 PE 公司的 Pyris Diamond 热分析仪记录干凝胶的 TG-DTA 曲线,温度范围为室温至 900 °C,升温速率 10 °C/min,空气气氛。使用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测量凝胶先驱体及其热处理产物和烧结体的 XRD 谱,X 射线源为 Cu 靶 ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 2 °/min,扫描范围 20°—70°,与 JCPDS 卡标准图谱比较来确定样品的结构及物相组成,用最小二乘法拟合计算晶格常数,烧结体的体密度用 Archimedes 排水法测定。将 SCAM 烧结体加工成条状,并焙烧 Ag 电极,以 Ag 丝作引线,通过直流四引线法用 KEITHLEY 2400 数字源表测量 SCAM 陶瓷样品在空气和 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛下的电导率,测量温度为 400—900 °C,温度间隔 50 °C。

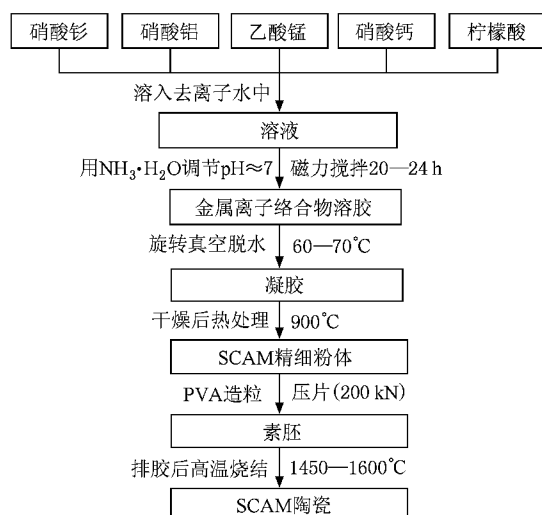


图 1 SCAM 的制备流程图

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 凝胶的热分解及 TG-DTA 分析

图 2 所示为  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (SCAM9191) 凝胶先驱体的 TG-DTA 曲线。从图中可以看出,在室温至 200 °C 之间有一宽化的吸热峰,同时出现约 10% 的失重,这对应于凝胶中的吸附水和部分结晶水的释放过程。在 255 °C (峰温) 附近出现了一尖锐的放热峰,质量损失约 55%,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附近发生了氧化还原反应,引发低温自蔓延燃烧放热所致,同时还伴随有大量的二氧化碳、氮氧化物等气体释放。在 300—500 °C 范围内,DTA 曲线相继出现了两个强而宽的放热峰,2 次热失重之和约为 18%,这对应着剩余部分有机物和硝酸盐的氧化和分解。在 620 °C 附近还观察到一个小的放热峰,并对应少量的失重,这可能是残余有机质及碳的氧化所致。在 650 °C 以后,TG 曲线趋于平稳,重量基本保持恒定,说明凝胶的分解过程趋于完全。由于凝胶在自蔓延燃烧和分解的过程中释放出大量的热量,致使各组份迅速形成了无定形粉体,这个结果与 500—600 °C 时的热处理产物的 XRD 图谱没有出现衍射峰相符合。此外,在 750—900 °C 之间出现的宽化吸热峰则对应于前驱体的晶化以及晶粒生长过程。

其他化学组成的凝胶先驱体的 TG-DTA 曲线与此基本类似,只是热效应的强度和峰的位置稍有

差别.

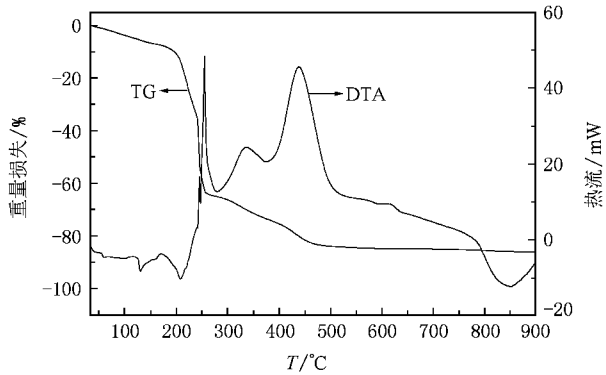


图2 SCAM9191的TG-DTA曲线

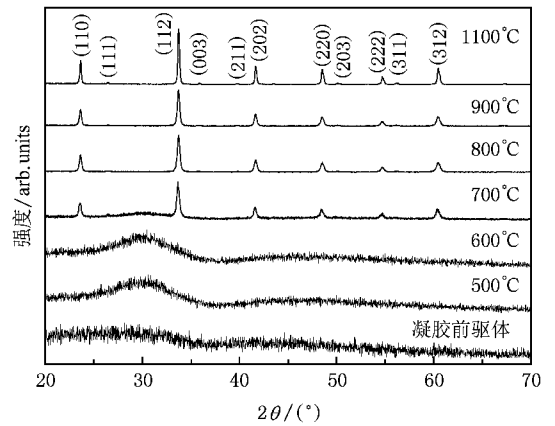


图3 SCAM9191凝胶前驱体及其热处理产物的XRD谱

### 3.2. 凝胶的相转化过程及XRD分析

图3为SCAM9191的凝胶前驱体及热处理产物的XRD谱.由图可见,干凝胶及500,600℃时的热处理产物都没有出现明显的衍射峰,只是在30°附近有一弥散峰,基本上呈无定形态.当热处理温度升高到700℃时, $\text{SmAlO}_3$ 四方晶(JCPDS 46-0394)的一些主要特征峰都已出现,SCAM9191钙钛矿氧化物开始形成,但在30°附近仍能观察到一强度较小的弥散峰,而且各衍射峰强度都较弱,峰形较宽,这些都说明产物的晶化程度不高,晶粒尺寸还比较小.但随着热处理温度继续升高,弥散峰消失,各衍射峰强度逐渐增大且峰形相对变窄,这反映出产物的晶化程度在提高,晶粒尺寸在增大,晶体结构也越趋完整.900℃时可形成单一的四方钙钛矿相SCAM9191精细粉体.

其他化学组成的SCAM凝胶前驱体及其热处理产物的相转化过程基本上与SCAM9191类似,只是随着Mn掺杂量的增加,钙钛矿相开始形成的温度有增大的趋势.根据(112)晶面的衍射峰数据,由谢乐公式计算了900℃焙烧5h所制得的SCAM精细粉体的平均晶粒尺寸,大约在25—40nm之间.

### 3.3. 烧结体的结构及相稳定性

图4所示为1450℃烧结10h制得的SCAM陶瓷样品的XRD谱.由图可见,所有样品均为单方的四方钙钛矿结构,且随Mn含量的增加,衍射峰略微向低角度方向移动,表明样品的晶格常数在增大.利用最小二乘法拟合计算了SCAM系列样品的晶格常数,列于表1中.未掺杂的 $\text{SmAlO}_3$ 的晶格常数为

$a = b = 0.5288 \text{ nm}$ ,  $c = 0.7486 \text{ nm}$ ,  $V = 0.2093 \text{ nm}^3$ . SCAM样品的晶格常数随Mn含量的增加而增大,这主要是因为具有相同配位数的 $\text{Mn}^{3+}$ 离子的半径(低自旋时为 $0.58 \text{ \AA}$ ,高自旋为 $0.645 \text{ \AA}$ )大于所取代的 $\text{Al}^{3+}$ 离子的半径( $0.535 \text{ \AA}$ )<sup>[11]</sup>.

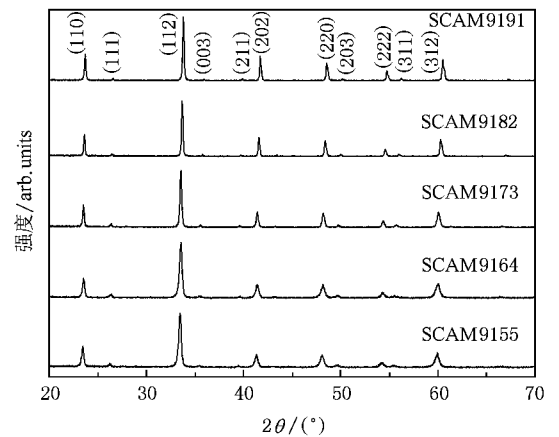


图4 1450℃烧结10h制得的SCAM陶瓷的XRD谱

为了考察SCAM陶瓷在还原气氛下的相稳定性,我们将1450℃烧结10h制得的SCAM单相样品在5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 中950℃焙烧了15h.图5给出了经还原处理之后的各样品的粉末XRD谱.可以看出,在5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 气氛中950℃还原15h后,Mn含量在30mol%及以下的陶瓷样品仍保持单相钙钛矿结构,而Mn含量为40mol%的SCAM9164样品已开始出现分解的迹象,能够观察到一些强度很强的 $\text{MnO}$ 和 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 的衍射峰;当Mn含量达到50mol%时,样品中出现的杂相衍射峰的数目和强度都在增加,其分解程度加剧.上述结果表明,SCAM陶瓷在还原气氛中的相稳定性将随Mn含量的升高而降低.这与

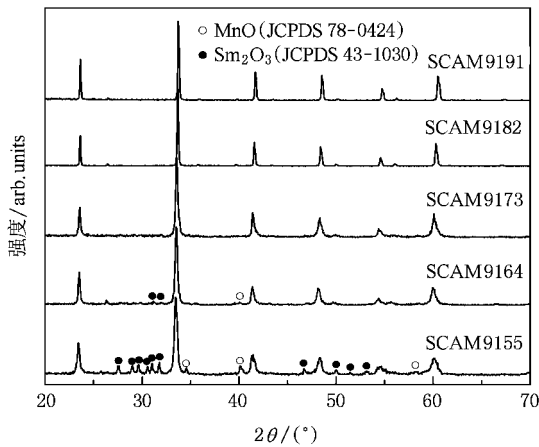


图5 在 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中 950 °C 还原 15 h 后的 SCAM 陶瓷的 XRD 谱

( $\text{La}, \text{Sr}$ ) $(\text{Al}, \text{Mn})\text{O}_3$  体系所观察到的结果<sup>[11]</sup>基本一致.

### 3.4. SCAM 陶瓷的电性能

#### 3.4.1. Mn 含量对电导率的影响

图 6 所示为 1450 °C 烧结 10 h 制得的 SCAM 陶瓷样品在空气中的电导率的 Arrhenius 图. 从图 6 可以看出, 随 Mn 含量的增加, SCAM 样品的电导率显著增大, 这主要与掺杂使样品中的点缺陷浓度大幅增加有关. 当 Ca 和 Mn 同时对  $\text{SmAlO}_3$  的 A, B 位进行部分取代时, 为保持晶体的电中性, 可能同时存在两种电荷补偿方式: (1) 形成氧空位; (2) 通过离子变价 ( $\text{Mn}^{3+}$  氧化成  $\text{Mn}^{4+}$ ) 产生电子空穴. 大量研究表明<sup>[10-12]</sup>, 在高氧分压 (如空气) 气氛中, 含 Mn 的钙钛矿型混合导体的电荷不平衡主要还是通过 Mn 离子的变价来进行补偿的.  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子之间的电子交换产生电导, 即形成所谓的  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  小极

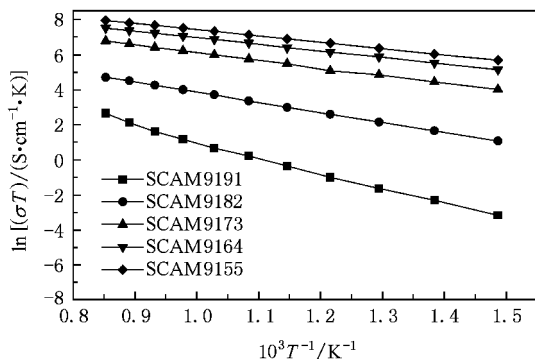


图6 1450 °C 烧结 10 h 制得的 SCAM 样品在空气中的电导率的 Arrhenius 图

化子, 而且随着 Mn 含量的增加, 形成的小极化子的数量也逐渐增多, 导致电导率提高. 不含 Mn 的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$  主要是一个氧离子导体<sup>[18]</sup>, 而含 Mn 的 SCAM 样品则是一个 p 型电导占主导地位的混合离子-电子导体, 其电导率的提高主要还是源于材料中电子空穴浓度的增加<sup>[19]</sup>.

表 1 SCAM 样品的晶格常数

样品	晶格常数		
	a/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
SCAM9191	0.5297	0.7489	0.2101
SCAM9182	0.5315	0.7514	0.2123
SCAM9173	0.5333	0.7554	0.2148
SCAM9164	0.5337	0.7574	0.2158
SCAM9155	0.5349	0.7548	0.2167

另外由图 6 可见, 所有样品的  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  之间都近似呈一直线, 电导率随温度升高而增大, 电导率随温度的变化符合 p 型小极化子导电机理

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

式中,  $A$  为指数前因子, 一个与结构有关而与温度无关的常数;  $E_a$  为活化能;  $T$  为绝对温度;  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 由图 6 中各直线的斜率可计算出 SCAM 系列样品的活化能 (见表 2). 结果表明, 随着 Mn 含量的增加, 活化能呈下降趋势. 由于在 SCAM 样品中电子电导占支配地位, 因此表观活化能主要就是电子的跳跃能. SCAM 样品中的电子输运可以看成是电荷在小极化子  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  之间的迁移过程, 随着 Mn 对 Al 的取代, p 型电导增强, 小极化子即  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  链的数目逐渐增加, 从而使得电荷的平均运输距离缩短, 跳跃能即表观活化能减小.

表 2 SCAM 样品的表观活化能

样品	$E_a/\text{eV}$
SCAM9191	0.776
SCAM9182	0.499
SCAM9173	0.380
SCAM9164	0.324
SCAM9155	0.312

#### 3.4.2. 烧结条件对电导率的影响

图 7 所示为不同条件下烧结的 SCAM9155 陶瓷样品在空气气氛中的电导率, 另外在表 3 中还给出了对应的相对密度. 可以看出, 随着烧结温度的提高或保温时间的延长, 样品的电导率和相对密度的变

化呈现出相同的规律,都是先增大后减小,并都在 1600 °C 烧结 10 h 时达到最大值.这表明材料的电导率和相对密度之间有着密切的关系.在烧结温度较低或保温时间较短时,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载流子迁移的阻力增大,因此电导率相对较低.烧结温度的提高或保温时间的延长,有利于晶粒长大和晶粒间接触面积的改善.晶粒长大将使晶粒表面原子所占比例减小,对电子的散射作用减弱,同时气孔的减少及相对密度的提高,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增加.但一般烧结温度过高或保温时间过长,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和电导性能<sup>[16]</sup>.

空位浓度增大,离子电导的贡献将有所提高,但 SCAM9155 样品的总电导率主要还是取决于 p 型电子电导.在上述缺陷反应的作用下,部分  $Mn^{4+}$  离子被还原成了低价离子,使材料中的电子空穴浓度降低,小极化子数目减少,从而导致电子电导率出现大幅下降.

表 3 不同条件下烧结的 SCAM9155 样品的相对密度

烧结条件/(°C, h)	相对密度/%
1450, 10	89.6
1500, 10	93.1
1550, 10	95.0
1550, 18	95.3
1600, 10	98.2
1600, 18	96.7

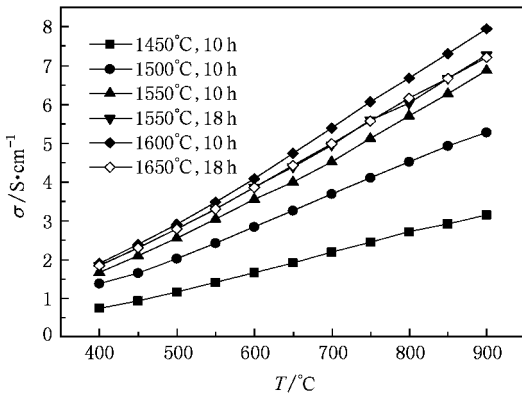
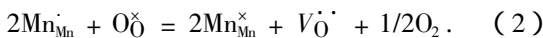


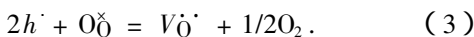
图 7 不同条件下烧结的 SCAM9155 样品的电导率

### 3.4.3. 气氛对电导率的影响

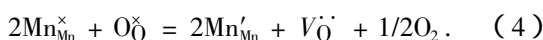
图 8 所示为 1600 °C 烧结 10 h 的 SCAM9155 样品在空气和 5%  $H_2/Ar$  中的电导率的 Arrhenius 图.可以看出,样品在 5%  $H_2/Ar$  气氛中的电导率明显比在空气中的低得多,在 850 °C 时分别为 1.91 和 7.30 S/cm.当氧分压下降时,样品中的点缺陷将会发生如下的准化学反应<sup>[11]</sup>:



由于 p 型电荷载体的浓度等效于  $Mn^{4+}$  离子的含量,根据文献<sup>[20]</sup>上式又可表示为



在更具还原性的气氛(如 5%  $H_2/Ar$ )中,还有可能发生如下的还原反应,导致二价锰离子( $Mn^{2+}$ )和氧空位的进一步生成:



在 5%  $H_2/Ar$  还原性气氛中,由于晶格失氧,氧

由图 8 中直线的斜率可计算出 1600 °C 烧结 10 h 制得的 SCAM9155 样品在空气和 5%  $H_2/Ar$  中的表观活化能分别为 0.273 和 0.371 eV,在还原性气氛中,样品的表观活化能有所增大. Kuo 等<sup>[21]</sup>报道了 5, 10 和 20 mol% Sr 掺杂的  $LaMnO_3$  的跳跃能各自为 0.19, 0.16 和 0.09 eV;Fu 等<sup>[12]</sup>报道了不同 Mn 含量的  $(La, Sr)(Al, Mn)O_3$  钙钛矿氧化物的跳跃能在 0.25—0.45 eV 之间.所有的研究结果都表明,跳跃能依赖于样品中  $Mn^{4+}$  离子的浓度,高的  $Mn^{4+}$  离子浓度将导致低的跳跃能.当 SCAM9155 处于 5%  $H_2/Ar$  气氛中时,由于还原作用,  $Mn^{4+}$  含量将会减小.随着  $Mn^{4+}$  含量的下降,两个相邻  $Mn^{4+}$  离子之间的平均距离将会增大,从而使小极化子的跳跃输运变得更加困难,活化能相应增大.另外,由于  $Mn^{2+}$  的离子半径比  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  大,在还原气氛中出现的  $Mn^{2+}$  将会导致 Mn-O-Mn 链的距离变长,这在一定程度上

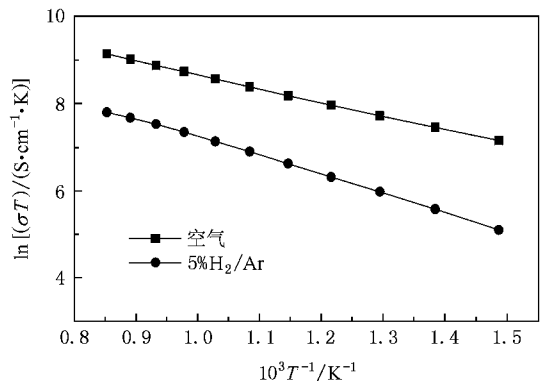


图 8 1600 °C 烧结 10 h 制得的 SCAM9155 在空气和 5%  $H_2/Ar$  中的电导率的 Arrhenius 图

也有可能使跳跃能升高<sup>[22]</sup>。

具有较高电导率的  $\text{Ca}_x\text{Mn}$  掺杂的  $\text{SmAlO}_3$  混合离子-电子导体有望成为 SOFC 阳极的候选材料,但有关其作为 SOFC 阳极材料的电化学性能和在还原气氛下的长期稳定性以及与电解质的化学相容性等方面还需做进一步的研究。

## 4. 结 论

采用有机凝胶法结合固相烧结技术成功制备了具有纯四方钙钛矿结构的  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1—0.5$ ) 混合离子-电子导体。凝胶前驱体在 900 °C 焙烧 5 h 可形成粒径细小(25—40 nm) 完全晶

化的 SCAM 粉体。高温烧结制得的 SCAM 陶瓷是一个 p 型电导占主导地位的混合离子-电子导体。导电行为符合 p 型小极化子的跳跃机理。随 Mn 含量的增加,材料的电导率增大,活化能减小,相稳定性下降。SCAM 陶瓷的电导率与相对密度以及烧结制度之间有着密切关系,在不同条件下烧结的样品中,1600 °C 保温 10 h 制得的 SCAM9155 具有最高的电导率(850 °C 时,在空气中为 7.30 S/cm)和相对密度(98.2%)。在 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  还原性气氛中,由于部分  $\text{Mn}^{4+}$  离子被还原成低价离子,导致活化能增大,电导率大幅减小,850 °C 时为 1.91 S/cm。该样品在空气和 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  气氛中的表观活化能分别为 0.273 eV 和 0.371 eV。

- [ 1 ] Holtappels P, Bradley J, Irvine J T S, Kaiser A, Mogensen M 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A923
- [ 2 ] Boukamp B A 2003 *Nat. Mater.* **2** 294
- [ 3 ] Reich C M, Kaiser A, Irvine J T S 2001 *Fuel Cells* **1** 249
- [ 4 ] Liu J, Madsen B D, Ji Z Q, Barnett S A 2002 *Solid State Lett.* **5** A122
- [ 5 ] Tao S W, Irvine J T S, Kilner J A 2005 *Adv. Mater.* **17** 1734
- [ 6 ] Plint S M, Connor P A, Tao S W, Irvine J T S 2006 *Solid State Ionics* **177** 2005
- [ 7 ] Huang Y H, Dass R I, Xing Z L, Goodenough J B 2006 *Science* **312** 254
- [ 8 ] Zheng Y, Zhou W, Ran R, Shao Z P 2008 *Prog. Chem.* **20** 413 (in Chinese) [ 郑 尧、周 嵬、冉 然、邵宗平 2008 化学进展 **20** 413 ]
- [ 9 ] Tao S W, Irvine J T S 2003 *Nat. Mater.* **2** 320
- [ 10 ] Fu Q X, Tietz F, Stöver D J 2006 *J. Electrochem. Soc.* **153** D74
- [ 11 ] Fu Q X, Tietz F, Lersch P, Stöver D 2006 *Solid State Ionics* **177** 1059
- [ 12 ] Fu Q X, Tietz F, Stöver D 2006 *Solid State Ionics* **177** 1819
- [ 13 ] Wang J Z, Fang Q Q. 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3186 (in Chinese) [ 汪金芝、方庆清 2004 物理学报 **53** 3186 ]
- [ 14 ] Jiang K, Li H F, Gong S K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1435 (in Chinese) [ 江 阔、李合非、宫声凯 2006 物理学报 **55** 1435 ]
- [ 15 ] Xiang J, Shen X Q, Zhu Y W 2008 *J. Inor. Mater.* **23** 1005 (in Chinese) [ 向 军、沈湘黔、朱永伟 2008 无机材料学报 **23** 1005 ]
- [ 16 ] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4417 (in Chinese) [ 向 军、王晓晖 2008 物理学报 **57** 4417 ]
- [ 17 ] Xiang J, Wei T, Liu D M, Zhang M, Wang G Y, Wu X Q 2008 *Chin. J. Nonfer. Met.* **18** 1117 (in Chinese) [ 向 军、卫 婷、刘道明、张 森、王冠洋、伍兴权 2008 中国有色金属学报 **18** 1117 ]
- [ 18 ] Yamamura Y, Ihara C, Kawasaki S, Sakai H, Suzuki K, Takami S 2003 *Solid State Ionics* **160** 93
- [ 19 ] Jena H, Govindan Kuttly K V, Kuttly T R N 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **113** 30
- [ 20 ] Fu Q X, Xu X Y, Peng D K, Liu X Q, Meng G Y. 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 2901
- [ 21 ] Kuo J H, Anderson H U, Sparlin D M 1990 *J. Solid State Chem.* **87** 55
- [ 22 ] Mizusaki J, Yonemura Y, Kamata H, Ohyama K, Mori N, Takai H, Tagawa H, Dokiya M, Naraya K, Sasamoto T, Inaba H, Hashimoto T 2000 *Solid State Ionics* **132** 167

# Preparation and electrical properties of the novel mixed ionic-electronic conductors $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ \*

Xiang Jun<sup>1,2†</sup> Wei Ting<sup>1)</sup> Peng Tian-Gui<sup>1)</sup> Zhang Yu<sup>1)</sup> Lou Ke-Xing<sup>1)</sup> Shen Xiang-Qian<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> *School of Mathematics and Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*

<sup>2</sup> *School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*

(Received 1 September 2008; revised manuscript received 1 November 2008)

## Abstract

The novel mixed ionic-electronic conductors  $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (SCAM,  $x = 0.1-0.5$ ) were prepared by the organic gel method combined with solid state sintering technology. The thermal decomposition and phase inversion process of the gel precursors, crystal structures and phase stability of the sinters were studied by using thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) and X-ray diffraction. The electrical conductivities of sintered ceramics in both air and 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  were measured by the direct current four-wire method. The experimental results show that the well-crystallized nanopowders with tetragonal perovskite structure can be obtained after calcining the gel precursors at 900 °C for 5 h, the phase stability of SCAM ceramics decreases with increasing Mn content under reduction atmosphere. The electrical conductivity of SCAM ceramics is dominated by p-type electronic conduction and increases with Mn content and temperature. The mechanism of electronic transport is the hopping of p-type small polaron. With increasing calcination temperature and prolonging holding time, both the electrical conductivity and relative density of SCAM9155 become large initially and then decrease. The SCAM9155 sample sintered at 1600 °C for 10h has the highest relative density of 98.2% and electrical conductivity reaching 7.30 S/cm in air and 1.91 S/cm in 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  at 850 °C. The apparent activation energies for SCAM9155 in air and in 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  were calculated to be 0.273 and 0.371 eV, respectively. The Ca- and Mn-substituted  $\text{SmAlO}_3$  with relatively high conductivity may be used as a potential anode material for solid oxide fuel cells (SOFCs).

**Keywords** : mixed ionic-electronic conductor,  $\text{SmAlO}_3$ , organic gel method, electrical conductivity

**PACC** : 7260 8270G 8120E 8630G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50674048) and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No.2008SL061J).

† E-mail : junx93@sina.com