

文章编号: 1000-324X(2006)03-0605-07

Sr、Mg 掺杂 LaGaO₃ 固体电解质材料的离子导电性研究

石敏¹, 许育东¹, 刘宁¹, 汪灿¹, MAJEWSKI P²

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 马普金属所, 德国斯图加特 70569)

摘要: 采用固态反应法制备了 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO₃ 固体电解质材料, 研究了不同 Sr、Mg 掺杂量对 LSGM 材料的导电性的影响。结果表明, 随 Sr、Mg 掺杂量的增加, LSGM 材料的电导率开始增加, 达到最大值后, 逐步降低, LSGM1520 和 LSGM2015 具有最高电导率, 此时材料由单一的立方相组成; LSGM 材料的离子电导率随测试温度的升高而增加, $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 关系曲线呈现两段不同斜率的直线, 交点温度为 T^* , 当测试温度低于 T^* 时, 氧离子迁移激活能大于温度高于 T^* 的激活能。

关键词: Sr、Mg 掺杂 LaGaO₃; 固体电解质; 相对密度; 离子导电性

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 直接将燃料气体的化学能转化为电能, 因其具有较高的电流密度、较高的转换效率、无泄漏不污染环境的特点, 而得到了广泛的应用^[1~5]。

固体氧化物燃料电池一般由四部分组成, 即固体电解质、阴极、阳极和连结体材料。固体电解质是直接决定电池性能的关键材料。作为固体电解质材料应具有高的离子导电性、低的电子导电性、较好的气密性及在氧化还原介质中的稳定性^[6]。

目前钇稳定化氧化锆 (简记为 YSZ) 作为固体电解质材料, 因其仅在高温下具有高的离子电导率, 和在氧化还原气氛中的稳定性, 因而被广泛用于高温环境^[3]。但在高温条件下, 易产生固体电解质材料离子电导率的衰退和连接材料的被氧化或被还原现象^[7,8], 因而有必要降低固体氧化物燃料电池的使用温度^[9]。由 Ishihara 首先合成^[10] 的 Sr、Mg 掺杂 LaGaO₃ (化学式: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-0.5(x+y)}$, x 代表 Sr 掺杂摩尔数, y 代表 Mg 掺杂摩尔数, 简记为 LSGM100 x 100 y 或 LSGM) 有望成为中低温条件下使用的固体电解质^[11], 其 800°C 时的电导率约为 0.1S/cm, 相当于 YSZ1000°C 时的电导率。它在中低温下具有高的离子电导、可忽略的电子导电性, 使其有可能成为 800°C 以下使用的 SOFC 燃料电池的固体电解质材料^[12,13]。但 Sr、Mg 掺杂 LaGaO₃ 作为 SOFC 电解质材料的应用, 还存在以下一些问题: (1) 材料的制备问题。Sr、Mg 掺杂的 LaGaO₃ 有四种金属阳离子, 制备过程中易产生 LaSrGaO₄ 和 LaSrGa₃O₇ 等低电导杂相, 影响了该材料的离子导电性, 另外, 在烧结的过程中 Ga 易挥发, 难以得到高致密度的材料; (2) 不同 Sr、Mg 掺杂量对 LaGaO₃ 基电解质材料的氧离子传导能力影响也很大, 有必要进一步寻找合理 Sr、Mg 掺杂量的 LaGaO₃

收稿日期: 2004-12-22, 收到修改稿日期: 2005-10-31

基金项目: 国家留学回国人员基金 (教外司留 [2003]14 号); 合肥工业大学科学研究发展基金 (050302F)

作者简介: 石敏 (1965-), 男, 博士研究生, 讲师。E-mail: shimin@mail.hf.ah.cn

基固体电解质材料, 从而进一步提高该材料在中低温下的离子导电性. 鉴于以上原因, 目前得到具有较高离子电导率且具有较高致密度 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO₃ 相当困难^[13].

本文研究了不同 Sr、Mg 掺杂的 LSGM 材料的离子导电性, 并研究了测试温度变化对 LSGM 材料离子导电性的影响, 目的是为获得在较低温度下具有较高离子导电性的 LSGM 材料, 从而降低 SOFC 的使用温度.

2 实验

试验原料采用 La₂O₃(纯度 >99.99%)、SrCO₃(纯度 >99%)、Ga₂O₃(纯度 >99.95%) 和 MgO(纯度 >99.99%). 按化学计量比准确称量各种原料放入尼龙罐中, 加入适量的无水乙醇和 ZrO₂ 陶瓷球(球料比 3:1), 然后在行星式球磨机上球磨 15h, 转速为 120r/min, 将浆料放入

表 1 La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} 试样的成分

Table 1 Dopant content in La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-0.5(x+y)}

Specimen	Dopant content		Specimen	Dopant content		Specimen	Dopant content	
	Sr/mol	Mg/mol		Sr/mol	Mg/mol		Sr/mol	Mg/mol
1# (LSGM0505)	0.05	0.05	10# (LSGM1020)	0.10	0.20	19# (LSGM2005)	0.20	0.05
2# (LSGM0510)	0.05	0.10	11# (LSGM1025)	0.10	0.25	20# (LSGM2010)	0.20	0.10
3# (LSGM0515)	0.05	0.15	12# (LSGM1030)	0.10	0.30	21# (LSGM2015)	0.20	0.15
4# (LSGM0520)	0.05	0.20	13# (LSGM1505)	0.15	0.05	22# (LSGM2020)	0.20	0.20
5# (LSGM0525)	0.05	0.25	14# (LSGM1510)	0.15	0.10	23# (LSGM2025)	0.20	0.25
6# (LSGM0530)	0.05	0.30	15# (LSGM1515)	0.15	0.15	24# (LSGM2510)	0.25	0.10
7# (LSGM1005)	0.10	0.05	16# (LSGM1520)	0.15	0.20	25# (LSGM2515)	0.25	0.15
8# (LSGM1010)	0.10	0.10	17# (LSGM1525)	0.15	0.25	26# (LSGM2520)	0.25	0.20
9# (LSGM1015)	0.10	0.15	18# (LSGM1530)	0.15	0.30	27# (LSGM2525)	0.25	0.25

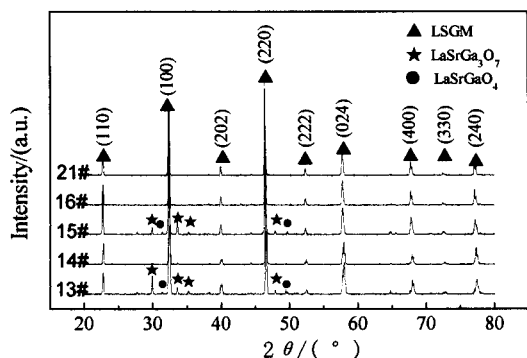


图 1 在 1500°C 烧结 24h 不同成分 LSGM 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LSGM sintered at 1500°C for 24h

干燥箱中烘干, 再放入陶瓷舟中煅烧, 加热到 1200°C 后保温 24h 后炉冷; 初次煅烧后的粉体再经过研磨、煅烧, 即得到所需的粉体, 粉体中加入成型剂, 然后经过过筛、成形、脱脂和烧结, 即得到所需的试样, 试样的烧结温度为 1500°C, 选择不同的升温速度和保温时间. 制备的不同 Sr、Mg 掺杂量的 LaGaO₃ 试样的成分见表 1.

采用阿基米德法测定试样的密度, 用 D/Max-Rb 型 X 射线衍射仪 (CuKα 靶, 40kV, 80mA, 4°/min) 进行试样的相结构组成分析; 采用 XL30-ESEM 型扫描电镜观察试样的显微组织; 并用 CHI604A 交流阻抗谱仪测定了试样的离子电导率.

3 结果和讨论

3.1 单相 LSGM 材料的晶体结构

图 1 为不同成分 Sr、Mg 掺杂的 LaGaO₃ 的 X 射线衍射图谱, 其中 16# 对应 LSGM1520 试样, 21# 对应 LSGM2015 试样, 可见这两种成分的试样全部由单一的立方相 LSGM 组成, 其晶体结构仍然和未掺杂的 LaGaO₃ 一样具有典型的钙钛矿结构, 属立方晶系. 因此, 对于 LSGM1520 和 LSGM2015, 采用固态反应法可以获得纯度很高的单一的立方相.

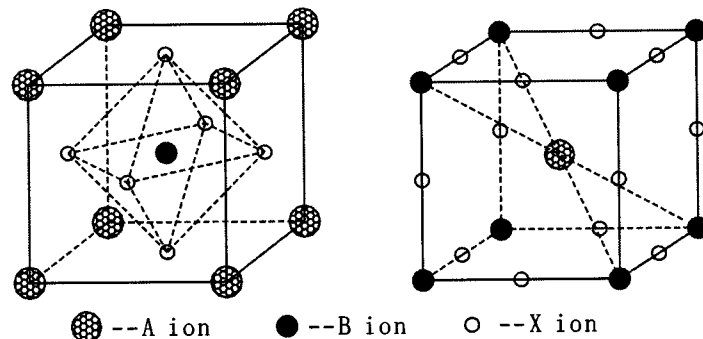


图 2 ABO_3 的晶体结构示意图

Fig. 2 Diagram of crystal structure of ABO_3

表 2 不同 Sr、Mg 含量的 LaGaO₃ 试样的晶格常数

Table 2 Lattice parameter of Sr and Mg-doped LaGaO₃

Specimen	Lattice parameter a/nm	Specimen	Lattice parameter a/nm	Specimen	Lattice parameter a/nm
1#	39.00	10#	39.17	19#	39.03
2#	39.06	11#	39.21	20#	39.07
3#	39.11	12#	39.18	21#	39.12
4#	39.22	13#	39.02	22#	39.20
5#	39.20	14#	39.07	23#	39.20
6#	39.25	15#	39.10	24#	39.10
7#	38.96	16#	39.13	25#	39.13
8#	39.07	17#	39.20	26#	39.20
9#	39.12	18#	39.22	27#	39.22

图 2 为典型的钙钛矿晶体结构示意图, 其化学式是 ABO_3 , 为立方型. 在 LaGaO₃ 结构中, La 占据 LaGaO₃ 结构的 A 位置, Ga 占据 LaGaO₃ 结构的 B 位置, 而 LaGaO₃ 经掺杂 SrCO₃、MgO 后, Sr 部分取代 La 的位置, 而 Mg 部分取代 Ga 的位置, 其晶体结构和纯 LaGaO₃ 相同. 不同含量的 Sr、Mg 掺杂后会引起晶格常数 a 的变化, 见表 2.

图 1 中 13#、14#、15# 对应 LSGM1505、LSGM1510、LSGM1515 成分的试样, 可见这三种成分的试样除了有立方相外, 还有第二相如 LaSrGrO₄ 或 LaSrGr₃O₇.

表 3 LSGM1520 试样烧结时间对相对密度的影响

Table 3 Impact of sintering time on relative density of LSGM1520

Sintering technology	Relative density/%
1500×6h	93.3
1500×12h	95.6
1500×24h	97.5
1500×36h	95.4

研究表明^[16], LSGM 由高纯度的单一的立方相组成时才具有高的氧离子电导率, 当存在第二相时电导率显著降低, 无法满足固体氧化物燃料电池对电解质的要求.

3.2 相对密度

表 3 显示了 LSGM1520 试样在 1500°C 烧结时保温时间对相对密度的影响. 当保温时间由 6h 延长到 24h 时, 相对密度增大, 但保温时间超过 24h 后试样的相对密度将降低.

图 3 为 LSGM1520 试样在 1500°C 烧结不同时间的 SEM 照片, 可见当烧结时间超过 24h, 晶粒将过度长大, 在基体和第二相界面处的气孔数增多, 因而试样的相对密度降低^[11,17].

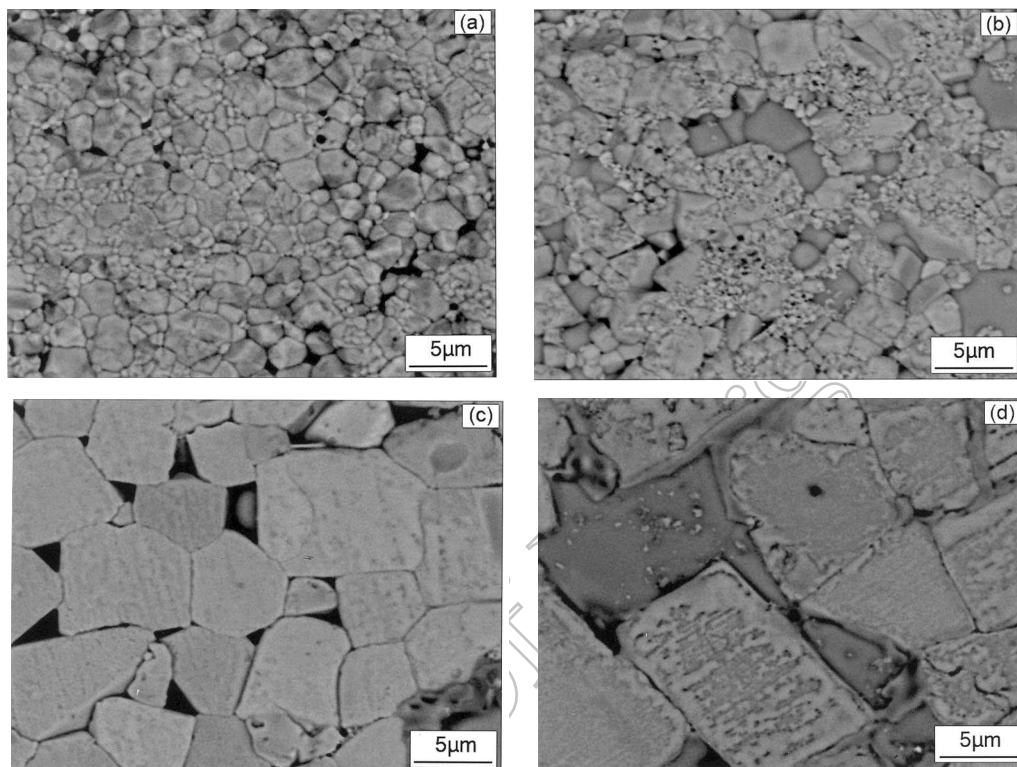


图 3 不同烧结条件下 LSGM1520 试样的背散射扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of LSGM1520 under different sintering conditions

(a) 1500°C×6h; (b) 1500°C×12h; (c) 1500°C×24h; (d) 1500°C×36h

提高相对密度对材料的制备具有相当重要的意义. 因为在固体氧化物燃料电池中, 电解质在工作时需将阴阳极的气体隔开, 这就要求固体电解质具有很好的气密性, 其孔隙率应较低, 因而其相对密度应较高.

研究表明^[16], 固体电解质材料的相对密度 >95% 才可作为固体氧化物燃料电池的电解质材料. 此外, 固体电解质材料的致密度也直接影响材料的氧离子电导率. 因为其中的气孔会成为氧离子空位扩散的障碍, 增加氧空位迁移的能垒, 因而降低材料的氧离子电导率.

3.3 离子导电性

LaGaO₃ 中掺杂 Sr、Mg 的具有离子导电性的原因是由于 Sr²⁺ 部分取代图 2 中 A 位 La³⁺ 的位置而 Mg²⁺ 取代图 2 中 B 位 Ga³⁺ 的位置, La、Ga 化合价为 +3 价, 而 Sr、Mg 的化合价为 +2 价, 因此掺入 Sr²⁺、Mg²⁺ 后为保持材料的电中性会形成氧离子空位, 氧离子空位的定向迁移使材料具有离子导电性.

3.3.1 相对密度

由表 3 可知当烧结时间从 6~36h, 相对密度开始增加, 达到最大值后, 随着时间的延长相对密度减少. 图 4 显示了在 1500°C 烧结的 LSGM 试样在不同的测试温度下得到的离子电导率, 可见, 当烧结时间从 6~24h, 在不同的测试温度下, 都有同样的规律, 即离子导电性开始增加, 达到最大值后, 随着时间的延长离子导电性减小. 这表明离子电导率与相对密度之间存在直接的关系. 可以认为随着相对密度的减小, 离子电导率降低. 这主要是由于随着相对密度的减小, 气孔数目增加, 使氧空位迁移的阻力增加, 因此离子电导率将减小.

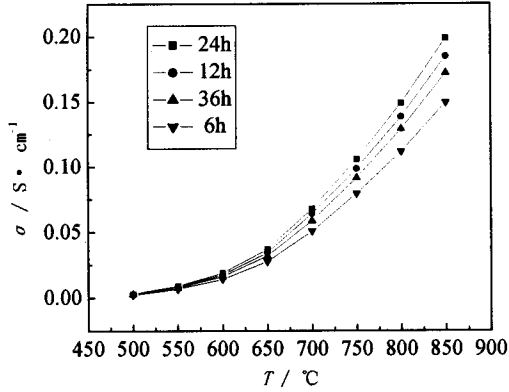


图 4 LSGM1520 在 1500°C 烧结不同时间的离子电导率

Fig. 4 Ionic conductivities of LSGM1520 sintered at 1500°C for different time

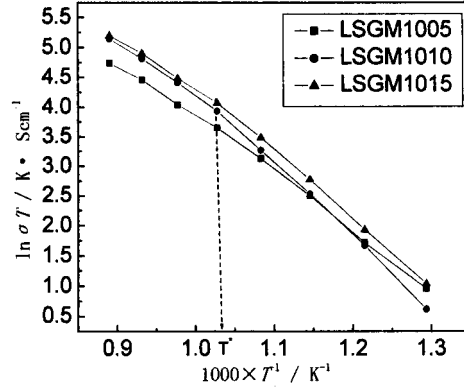


图 5 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 的关系图

Fig. 5 Relationship between $\ln(\sigma T)$ and $1000/T$

3.3.2 温度

由图 4 可见, 随测试温度的升高, 离子电导率增大, 这是因为温度的升高使氧空位的迁移速度提高.

图 5 为不同测试温度下, Sr-Mg 掺杂 LaGaO₃ 的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的关系. 电导率可表示为^[18]:

$$\ln(\sigma T) = \ln C - E_a/kT \text{ 或 } \sigma T = C \exp(-E_a/kT)$$

式中 E_a 为氧空位迁移激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为测试温度.

表 4 LSGM 材料的氧空位迁移激活能 E_1 和 E_2 与 Huang 等报道的结果 (E'_1 和 E'_2)^[19]
Table 4 Activation energies of oxygen-vacancy motion of LSGM for this work (E_1 and E_2) and Huang's results (E'_1 and E'_2)^[19]

Specimen	E_1/eV	E_2/eV	E'_1/eV	E'_2/eV
LSGM1005	0.648	0.851	0.642	0.783
LSGM1010	0.767	1.114	0.733	0.993
LSGM1015	0.654	1.028	0.790	1.050

由图 5 可见对于每一条曲线均由两段斜率不同的直线组成, 斜率代表氧空位迁移激活能. 两段直线交点对应转折温度 T^* , 对三条曲线均相同, 约 670°C. 表 4 列出了由图 5 中两段直线的斜率求出的激活能. E_1 对应 $T > T^*$ 时氧空位迁移激活能, E_2 对应 $T < T^*$ 时氧空位迁移激活能. 由表 4 可知, 测试温度低于 T^* 时的试样大于温度高于 T^* 的氧空位迁移激活能. 原因是当温度低于 T^* 时, 随着温度的降低, 氧空位逐渐被捕获而形成团簇; 而当温度高于 T^* 时, 空位逐渐被释放出来而重新进入氧空位的阵列中^[19]. Huang 等^[19] 研究结

果也列于表 4 中. 比较可见, 本论文中求出的氧空位迁移激活能和 Huang 等^[19]报道的结果非常接近.

3.3.3 成分变化

图 6 为 LSGM 不同的 Sr、Mg 掺杂量对 800°C 时的离子电导率的影响. 可见随着 Sr、Mg 掺杂量的增加, 离子电导率开始增加, 达到最大值后, 逐步减小. 这是由于随 Sr、Mg 掺杂量的增加, 氧空位的浓度相应增加, 因而离子导电性增大, 但 Sr、Mg 掺杂量过大会由于氧空位复合而消失^[17], 因而离子电导率逐步减少. 图 6 可见, 在 800°C 时 LSGM1520 和 LSGM2015 具有最高电导率 $\sigma=0.148\text{S/cm}$, 与 Huang 等^[19]报道的 $\sigma=0.150\text{S/cm}$ 接近, 相当于 YSZ 在 1000°C 时的离子电导率, 因此使用 LSGM1520 或 LSGM2015 作为固体氧化物燃料电池的固体电解质, 和用 YSZ 作固体电解质相比, 其使用温度可降低约 200°C. 由图 1 中 16# 试样 (即 LSGM1520) 和 21# 试样 (即 LSGM2015) 的 XRD 图谱可见, 此时 LSGM1520 和 LSGM2015 具有单一的立方相 LaGaO_3 , 而由图 6 可见, LSGM1505 离子电导率约为 0.12S/cm , 和 Huang 等^[19]报道的 0.126S/cm 也较接近, 低于 LSGM1520 的离子电导率. 而由图 1 中 13# 试样 (即 LSGM1505) 的 XRD 图谱可见, 此时 LSGM1505 除了有立方相 LaGaO_3 , 还有第二相如 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 和 LaSrGaO_4 存在. 离子电导率的降低可能与低电导率的第二相的存在有关^[20].

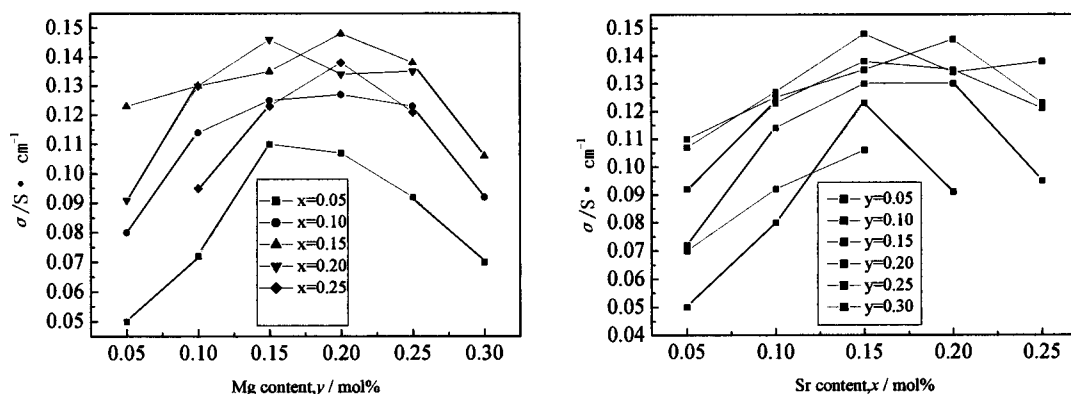


图 6 800°C 的离子电导率随 Sr、Mg 掺杂量的变化曲线

Fig. 6 Relationship between ionic conductivities at 800°C and Sr, Mg dopant content of LSGM

4 结论

1. 在 1500°C 烧结时, 试样的相对密度取决于烧结时间, 随着烧结时间的延长, 试样的相对密度开始增大, 达到最大值后, 逐渐减小.

2. 随着试样相对密度的增大, 离子电导率增加; 随着 Sr、Mg 掺杂量的增加, LSGM 材料离子电导率开始增大, 达到最大值后, 逐渐减小. 800°C 时 LSGM1520 和 LSGM2015 具有最高的离子电导率 (800°C 时 $\sigma=0.148\text{S/cm}$), 相当于 YSZ 材料在 1000°C 时的电导率, 因而降低固体电解质材料的使用温度, 此时 LSGM 材料由单一的立方相 LaGaO_3 组成; 而当存在第二相时, 其离子电导率将降低.

3. 离子电导率随测试温度的升高而增大, $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 曲线呈现两段不同斜率的直线, 交点温度 T^* 约为 670°C, 当测试温度低于 T^* 时, 氧离子迁移激活能大于温度高于 T^* 时的激活能.

参考文献

- [1] Sammers N M, Tompsett G A, Phillips R J, *et al. Solid State Ionics*, 1998, **111 (1-2)**: 1-7.
- [2] Dotelli G, Sora I N, Schmid C, *et al. Solid State Ionics*, 2002, **152-153**: 509-515.
- [3] Chen X J, Khor K A, Chan S H, *et al. Materials Science and Engineering A*, 2002, **335 (1-2)**: 246-252.
- [4] Horita T, Yamaji K, Sakai N, *et al. Electrochim. Acta*, 2001, **46 (12)**: 1837-1845.
- [5] Ishihara T, Shibayama T, Nishiguchi H, *et al. J. Mater. Sci.*, 2001, **36 (5)**: 1125-1131.
- [6] 汪 灿, 刘 宁, 石 敏, 等. 合肥工业大学学报, 2004, **19 (6)**: 1176-1180.
- [7] Stambouli A B, Traversa E. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2002, **6 (5)**: 433-455.
- [8] Huang K, Wan J, Goodenough J B. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36 (5)**: 1093-1098.
- [9] Choy K, Bai W, Charojrochkul S, *et al. Journal of Power Sources*, 1998, **71 (1-2)**: 361-369.
- [10] Djurado E, Labeau M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18 (10)**: 1397-1404.
- [11] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. *Solid State Ionics*, 1996, **86-88 (1)**: 197-201.
- [12] Mathews T, Sellar J R, Muddle B C, *et al. Chem. Mater.*, 2000, **12 (4)**: 917-922.
- [13] Mathews T, Sellar J R. *Solid State Ionics*, 2000, **135 (1-4)**: 411-417.
- [14] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116 (9)**: 3801-3803.
- [15] Choi S M, Lee K T, Kim S, *et al. Solid State Ionics*, 2000, **131 (3-4)**: 221-228.
- [16] 刘世友, 李京萍. 新能源, 1999, **21 (2)**: 39-41.
- [17] Yamaji K, Negishi H, Horita T, *et al. Solid State Ionics*, 2000, **135 (1-4)**: 389-396.
- [18] Karim D P, Aldred A T. *Phys. Rev., B*, 1979, **20 (6)**: 2255-2263.
- [19] Huang K, Robin S, John B, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81 (10)**: 2565-2575.
- [20] Huang K, Feng M, Goodenough J B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79 (4)**: 1100-1104.

Ionic Conductivity and Microstructure of Sr- and Mg-doped LaGaO₃SHI Min¹, XU Yu-Dong¹, LIU Ning¹, WANG Can¹, MAJEWSKI P²

(1. School of Materials Science & Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Max-Planck-Institute for Metals Research, Stuttgart 70569, Germany)

Abstract: Samples of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ (LSGM) were prepared by using a solid state reaction method. The conductivities of LSGM with various additions of Sr and Mg were dealt with. The results show that the ionic conductivities of LSGM increase with the increase of x or y at first, and after reaching a maximum, the ionic conductivities of LSGM decrease with the further increase of x or y . It can be seen that Sr- and Mg-doped LaGaO₃ materials with the highest conductivity, $\sigma=0.148\text{S/cm}$ at 800°C , are LSGM1520 and LSGM2015. For the two compositions, LSGM materials are composed of single phase-LaGaO₃ without secondary phases. It can also be seen that ionic conductivities of LSGM increase with the increase of testing temperature and the curves of $\ln(\sigma T)$ with $1/T$ reveal two straight lines intersecting at T^* (T^* is about 670°C) and activation energy of oxygen-vacancy motion at lower temperatures ($T < T^*$) is greater than that at higher temperatures ($T > T^*$).

Key words Sr- and Mg-doped LaGaO₃; solid electrolyte; relative densities; ionic conductivity