

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ 与 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ 电导的对比

吴玲丽 王世忠* 梁 营

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要 采用固相合成法制备了 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃(LSGM8282)和 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ (LSGMC5), 利用四电极交流阻抗法和 Hebb-Wagner 极化法对比研究了两种材料的总电导率和电子电导率. 实验结果表明, LSGM8282 的总电导率与氧分压无明显依赖关系, 而 LSGMC5 的总电导率在高氧分压区随氧分压降低而增加, 在中等氧分压区域基本保持不变. 在 973-1173 K 的温度范围内, LSGM8282 的自由电子电导率以及电子空穴电导率的氧分压级数分别为 -1/4 和 1/4. 在 1073-1173 K 的温度范围内, LSGMC5 的自由电子电导率以及电子空穴电导率的氧分压级数分别为 -1/4 和约为 1/8, 表明 LSGMC5 的空穴产生机制可能与 LSGM8282 不同. LSGM8282 的氧离子电导率与氧分压无关, 而 LSGMC5 的氧离子电导率在高氧分压区随氧分压的减小而增加.

关键词: 镓酸镧, 总电导率, 电子电导率, 氧离子电导率, Hebb-Wagner 极化

中图分类号: O646.21

Comparison between the Electrical Conductivities of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃

WU, Ling-Li WANG, Shi-Zhong* LIANG, Ying

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃(LSGM8282) and La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃ (LSGMC5) are two kinds of excellent electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs). LSGM8282 and LSGMC5 were prepared using solid state reaction in this study. Total electrical conductivities and electronic conductivities of LSGM8282 and LSGMC5 were comparatively studied using four-probe AC impedance spectrometry and Hebb-Wagner polarization. The results showed that the total electrical conductivity of LSGM8282 had no dependency on oxygen partial pressures. However, the total electrical conductivity of LSGMC5 increased with the decrease in oxygen partial pressures under high oxygen partial pressures. Within the temperature range of 973-1173 K, the orders of dependency of the electron conduction and hole conduction of LSGM8282 on the oxygen partial pressure was -1/4 and 1/4, respectively. Within the temperature range of 1073-1173 K, the orders of dependency of the electron conduction and hole conduction of LSGMC5 on the oxygen partial pressure was -1/4 and about 1/8, respectively. The oxygen ion conductivity of LSGM8282 had no dependency on oxygen partial pressures, while that of LSGMC5 increased with the decrease in oxygen partial pressures under high oxygen partial pressures.

Keywords: Lanthanum gallate, Total electrical conductivity, Electronic conductivity, Oxygen ion conductivity, Hebb-Wagner polarization

LaGaO₃ 基钙钛矿氧化物是近来研究较多的一种中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)电解质^[1-7], 该

类材料在低温下具有高氧离子电导率, 且稳定性较好. La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃(LSGM8282)是锶、镁双掺杂

Received: October 24, 2005; Revised: December 20, 2005. * Correspondent, E-mail: shizwang@sohu.com; Tel/Fax: 0592-2184968

福建省科技攻关计划重点项目(NO. 2003H046)和留学回国人员基金资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的 LaGaO_3 中电导率最高的电解质材料,利用钴取代LSGM8282中的Mg可以进一步提高电解质的氧离子电导率,其中 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5)是一种性能较好并得到一定应用的材料。

文献^[1-7]中对镱酸镧体系材料的电导特性进行了初步研究。Jang等^[2]测试了不同锶、镁掺杂量的镱酸镧电解质的电子电导特性。Ishihara等^[3-7]研究了钴掺杂的LSGM8282的电导特性,考察了LSGMC5电子电导特性与钴价态的关系,发现随着氧分压的降低,LSGMC5中钴的价态显著降低,氧空位的数量增加。理论上,氧离子空位数量的变化应该引起氧离子电导率的变化,然而目前文献中尚未有关于氧分压对LSGMC5氧离子电导率影响的详细报道。氧分压和温度对二者电导率具体影响的报道亦很少,并且对LSGMC5中传荷物种产生机制的分析存在一定的分歧^[3-7]。

由于氧离子电导率与氧迁移数是考察电解质材料性能的重要指标,同时由于LSGM8282是与LSGMC5密切相关并得到一定研究与应用的IT-SOFC电解质材料,因此,有必要进一步详细研究LSGMC5的电导特性。本文利用四电极交流阻抗法和Hebb-Wagner极化法对比研究了LSGM8282和LSGMC5在四个不同温度下的电导特性,报道了二者电子电导率、氧离子电导率与温度、氧分压的依赖关系。

1 实验

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ 电解质均采用固相合成法制备^[9]。

电解质总电导率采用四电极交流阻抗法测定^[9]。将磨抛均匀的致密电解质片切割为条状,典型尺寸为2 mm × 1 mm × 15 mm。在条状样品的两端印刷上Pt导电胶并在1273 K焙烧30 min,分别作为工作电极和对电极。在样品两端工作电极和对电极的内侧分别缠绕细铂丝作为参比电极,参比电极与Pt电极的距离约为1 mm。四个电极分别通过Pt丝连接到电化学测试仪器。总电导率的测定在不同的氧分压下进行,氧分压用氧、氮,以及氮、室温下含饱和水蒸气的氢进行配制,混合气的氧分压采用钨稳定的氧化锆氧传感器检测。混合气的流速为100 mL · min⁻¹。

测试样品的电子电导率采用Hebb-Wagner极化法^[6](或称离子阻塞极化法)测定。样品采用厚度为1 mm,直径为15 mm的致密圆片。样品两侧的表面

对称涂有直径为10 mm的Pt导电胶,并在1223 K焙烧0.5 h,分别作为可逆电极以及阻塞电极。测试电池的结构可以描述如下:

致密氧化铝片, Pt(阻塞电极)| 测试样品 | Pt(可逆电极), 空气

涂有电极测试样品的一个表面采用Pyrex玻璃环以及玻璃粉密封于一个致密氧化铝片上,形成阻塞电极;样品的另一面暴露于流动的空气中,形成可逆电极。空气的流速为100 mL · min⁻¹。为了避免在极化条件下氧气自发地由可逆电极一侧渗透到阻塞电极一侧,测试样品表面没有涂电极的部分用玻璃胶覆盖。极化采用恒电位方式进行。测试用的电化学仪器为:VMP2/Z-40电化学工作站(AMETECH)。

2 结果与讨论

2.1 总电导率

图1为LSGM8282和LSGMC5在973~1173K时不同氧分压下的总电导率。实验结果表明,在图1所示的氧分压范围内,LSGM8282的总电导率近似地与氧分压无关。LSGMC5的总电导率明显高于LSGM8282,并且LSGMC5总电导率在高氧分压区随氧分压的减小而增加,在中等氧分压区随氧分压无明显变化。总电导率包含式(1)所示的氧离子电导率与电子电导率两部分

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e \quad (1)$$

其中 σ_t 为总电导率, σ_i 为氧离子电导率, σ_e 为电子电导率。通常认为图1中等氧分压区域与氧分压近似无关的电导率主要是氧离子电导率,而随氧分压变化的高氧分压下的电导率是由依赖于氧分压的电子空穴电导率同与氧分压无关的氧离子电导率

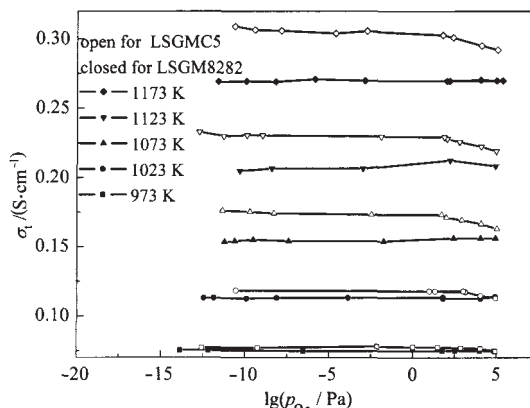


图1 LSGM8282和LSGMC5总电导率与氧分压的关系
Fig.1 p_{O_2} dependency of the total electrical conductivities of LSGM8282 and LSGMC5

迭加引起的. 然而图 1 中 LSGMC5 的总电导率在高氧分压下随着氧分压的减小而增加, 对应于自由电子导电的特性, 与文献^[3-7]结果相矛盾. 显然, LSGMC5 总电导率随氧分压的变化不是由于电子电导率的变化造成的.

2.2 电子电导率

为了进一步研究 LSGM8282 与 LSGMC5 电解质的电子电导特性, 利用 Hebb-Wagner 极化法测试了二者在 973、1073、1123、1173 K 四个不同温度下的电流-电压(I-E)关系.

实验发现 LSGM8282 的 I-E 曲线在上述四个温度下均可以用 Hebb-Wagner 公式(式 2)进行模拟.

$$\frac{I_e L}{A} = \frac{RT}{F} \left\{ \sigma_p^* \left[1 - \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right) \right] + \sigma_n^* \left[\exp\left(\frac{FE}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式(2)中 σ_p^* 、 σ_n^* 分别指可逆电极处的电解质材料的电子空穴和自由电子电导率, A 是电极的面积, L 指样品的厚度, R 为气体常数, T 是绝对温度, F 为法拉第常数, E 是实验所加的极化电压, I_e 是电流响应.

公式(2)可以很容易地由 LSGM8282 产生氧空位的缺陷平衡(式 3)、氧化还原平衡(式 4)、和自由电子-电子空穴平衡(式 5)得到^[1].

$$2[V_o] = [Sr_{La}] + [Mg_{Ga}] \quad (3)$$

$$O_o^* = \frac{1}{2} O_2 + V_o + 2e \quad (4)$$

$$0 = e + h \quad (5)$$

满足式(3-5)平衡的条件下, 材料的自由电子电导率 σ_n 以及电子空穴电导率 σ_p 与氧活度的关系可以分别用式(6-7)描述:

$$\sigma_n = \sigma_n^* \left(\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^*} \right)^{-1/4} \quad (6)$$

$$\sigma_p = \sigma_p^* \left(\frac{a_{O_2}}{a_{O_2}^*} \right)^{1/4} \quad (7)$$

式中 a_{O_2} 、 $a_{O_2}^*$ 分别为材料的氧活度和可逆电极处的氧活度. 本实验的参比气氛为空气. 在高温条件下, 氧活度与氧分压近似相等^[1], 为 2.1×10^4 Pa. a_{O_2} 可以用式(8)进行计算.

$$a_{O_2} = 2.1 \times 10^4 \exp\left(-\frac{4EF}{RT}\right) \quad (8)$$

图 2 为 LSGM8282 与 LSGMC5 不同温度下的 Hebb-Wagner 极化实验结果, 图中实线为利用式(2)模拟实验点所得到的结果. 从图 2 可以发现, LS-

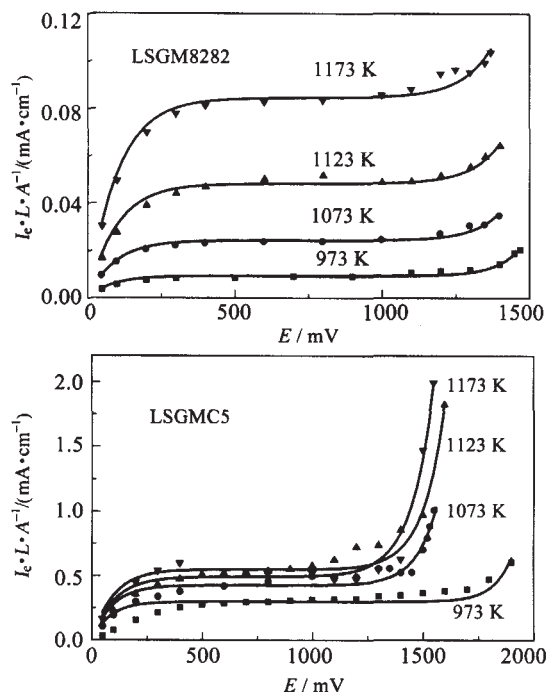


图 2 不同温度下 LSGM8282 和 LSGMC5 的 Hebb-Wagner 极化曲线

Fig.2 Hebb-Wagner polarization curves of LSGM8282 and LSGMC5 at various temperatures

L, the thickness of the specimen;
A, the area of the electrode;
 I_e , the residual current

GM8282 不同温度下的实验值与拟和值非常吻合, 而 LSGMC5 在不同温度下的实验值与式(2)的模拟结果偏离较大, 尤其在低温、低电位的条件下, 实验点与模拟曲线发生明显偏离.

为了进一步研究二者电子电导率的特性, 利用图 2 的结果计算了不同温度下电子电导率与氧分压的关系. LSGM8282 的电子电导率利用式(2)、(6)及(7)计算得到, 而 LSGMC5 的电子电导率利用式(9)计算得到^[3], 结果示于图 3.

$$\sigma_e = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right) \quad (9)$$

式中 L 指样品的厚度, A 是电极面积. 由图 3 可见, 两种材料的电子电导率与氧分压关系图均可分为高氧分压、低氧分压两个区域. 在高氧分压区, 电子电导率随着氧分压的减小而减小, 为电子空穴导电; 在低氧分压区, 电子电导率随着氧分压的减小而增加, 为自由电子导电. LSGM8282 的电子电导率明显

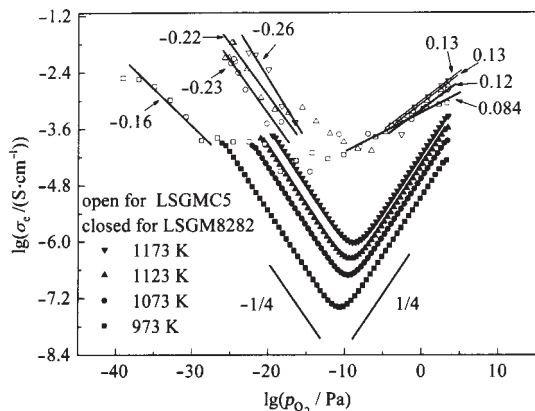


图3 LSGM 8282 和 LSGM C5 的电子电导率与氧分压关系

Fig.3 p_{O_2} dependency of the electronic conductivity of LSGM 8282 and LSGM C5

小于 LSGMC5, 并且两种材料电子电导率的氧分压级数明显不同. LSGM8282 不同温度下的电子空穴电导率以及自由电子电导率的氧分压级数分别为 1/4 和 -1/4. 在 1073 ~1173 K 区间, LSGMC5 的电子空穴电导率的氧分压级数均为 1/8 左右, 而自由电子电导率的氧分压级数为 -1/4 左右. 973 K 下电子空穴电导率以及自由电子电导率的氧分压级数进一步减小, 分别约为 0.084, -0.16.

由于图 3 中 LSGMC5 在 973 K 下电子电导率的氧分压级数明显与 1073 K 以上不同, 可能存在导电机制的区别, 故进一步考察了在 1073 ~1173 K 温度区间内典型的高氧分压 ($p_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa) 及低氧分压 ($p_{\text{O}_2}=10^{-20}$ Pa) LSGMC5 的电子电导率与温度的关系, 示于图 4. 图 4 中同时示出了 LSGM8282 在相同氧分压、不同温度下的电子电导率与温度的关系. 由图 4 中曲线斜率计算出的 LSGM8282、LSGMC5 在 1.01×10^5 Pa 氧分压下的活化能分别为 96、45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1.01×10^{-20} Pa 氧分压下的活化能分别为 197、180 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 两种样品高氧分压区电子空穴电导率的活化能均低于低氧分压区自由电子电导率的活化能, 同时 LSGM8282 在高氧分压区与低氧分压区的电子电导的活化能均高于 LSGMC5. 掺杂镱酸镧电解质的电子电导率活化能在文献中存在很大的分歧, Kim 等^[1]报道的 LSGM9182 的电子空穴电导率与自由电子电导率的活化能分别为 1.12、4.14 eV, 而 Jang 等^[2]报道的活化能分别为 0.88、2.03 eV. Jang 等^[2]

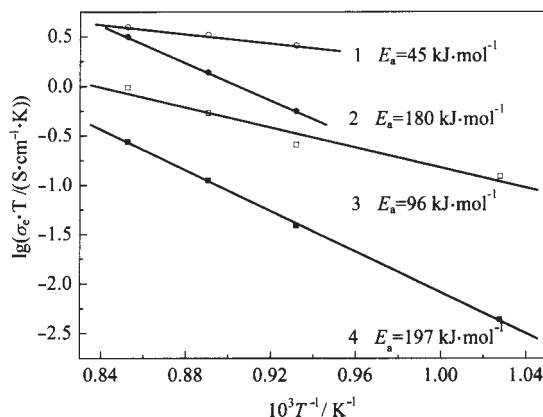


图4 LSGM 8282 和 LSGM C5 的电子电导率与温度关系

Fig.4 Temperature dependence of the electrical conductivity of LSGM 8282 and LSGM C5

1) LSGMC5 $p_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa 2) LSGMC5 $p_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^{-20}$ Pa

3) LSGM8282 $p_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^5$ Pa 4) LSGM8282 $p_{\text{O}_2}=1.01 \times 10^{-20}$ Pa

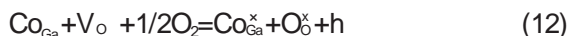
还报道了 LSGM8282 的电子空穴电导率与自由电子电导率的活化能分别为 0.97、3.31 eV, 然而从 Jang 的原始数据可以看到, 电子电导率的活化能数据线性较差. 从文献中的结果至少可以肯定, 电子空穴电导率的活化能远小于自由电子电导率的活化能, 与本文的结果一致.

LSGM8282 的自由电子和电子空穴电导率的氧分压级数分别为 -1/4 和 1/4, 因此传荷物种的产生机制可表示如下^[3]:



高温时 (1073 ~1173 K) LSGMC5 在低氧分压区自由电子电导率的氧分压级数约为 -1/4, 而在高氧分压区电子空穴电导率的氧分压级数仅为约 1/8, 表明高氧分压区空穴的产生机制可能明显偏离式 (11).

Ishihara 等^[3]最近研究了 LSGMC5 中钴离子不同氧分压下的价态, 发现高温下 (1073 ~1173 K) 钴离子在高氧分压区 (10^5 ~1 Pa) 的价态随着氧分压的降低, 从 +3 价减小至 +2 价 (式 12), 因此由于掺杂的钴价态改变所产生的外来电荷载体越来越占优势, 并将对高氧分压区电子电导率起决定作用.



传荷物种产生机制的改变导致电子空穴电导的活化能以及氧分压级数发生明显改变, 但具体的影响机制目前尚无定论^[3,7]. 高温下低氧分压区钴的价态没有发生明显的变化, 因此 LSGMC5 的电子电导性

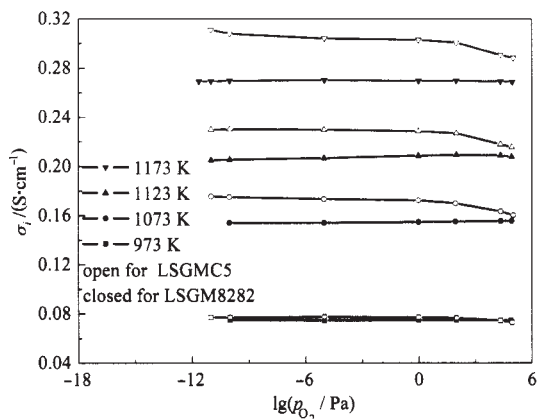


图5 LSGM8282和LSGMC5氧离子电导率与氧分压的关系

Fig.5 p_{O_2} dependency of the oxygen ion conductivity of LSGM8282 and LSGMC5

能与LSGM8282的相近。

2.3 氧离子电导率

图5为用LSGM8282、LSGMC5不同温度下总电导率减去电子电导率得到的氧离子电导率与氧分压的关系,从图中可以看出LSGM8282的氧离子电导率与氧分压无关,而LSGMC5的氧离子电导率在高氧分压区随氧分压减小而增加,在中等分压区随氧分压基本不变.利用 $\ln(\sigma_i \cdot T)$ 对 $1/T$ 作图所得直线的斜率可以得到氧离子电导率的活化能^[6].结果表明,LSGM8282不同氧分压下的氧离子电导率活化能均为 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而LSGMC5的氧离子电导率活化能在 0.21×10^5 、 $1.01 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 下分别为 73 和 $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,均与文献^[6]中的结果相近。

LSGMC5氧离子电导率随氧分压的变化同样可以用式(12)进行初步的解释:随着氧分压的减小,LSGMC5在电子空穴减少的同时增加了氧空位的数量,氧空位的增加可能是促使氧离子电导率增加

的重要因素。

3 结论

1) LSGM8282的总电导率与氧分压无关,而LSGMC5的总电导率在高氧分压下随氧分压的减小而增加,中等氧分压区基本不变。

2) LSGM8282在 $1073 \sim 1173 \text{ K}$ 温度范围内电子空穴与自由电子电导率的氧分压级数分别为 $1/4$ 、 $-1/4$,而LSGMC5的相应值分别约为 $1/8$ 、 $-1/4$,表明两种材料空穴载流子的产生机制存在区别。

3) LSGM8282的氧离子电导率与氧分压无关,而LSGMC5的氧离子电导率在高氧分压下随氧分压的减小而增加,在中等氧分压区基本不变。

References

- Kim, J. H.; Yoo, H. I. *Solid State Ionics*, 2001, 140: 105
- Jang, J. H.; Choi, G. M. *Solid State Ionics*, 2002, 154-155: 481
- Ishihara, T.; Ishikawa, S.; Ando, M.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. *Solid State Ionics*, 2004, 173: 9
- Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 3801
- Ishihara, T.; Furutani, H.; Honda, M.; Yamada, T.; Shibayama, T.; Akbay, T.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Takita, Y. *Chem. Mater.*, 1999, 11: 2081
- Ishihara, T.; Ishikawa, S.; Yu, Ch.; Akbay, T.; Hosoi, K.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5: 2257
- Ishihara, T.; Shibayama, T.; Honda, M.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. *Chem. Commun.*, 1999: 1227
- Trofimenko, N.; Ullmann, H. *Solid State Ionics*, 1999, 124: 263
- Wang, S. Z.; Liu, X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2004, 20(4): 391
[王世忠, 刘旋. *物理化学学报*(*Wuli Huaxue Xuebao*), 2004, 20(4): 391]