

引用格式:王伟国,李杰,刘晓. 氧离子导体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 的制备与性能[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(11): 156-159

Wang Weiguo, Li Jie, Liu Xiao. The preparation and performance of oxide ion conductor $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ [J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(11): 156-159

氧离子导体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 的制备与性能

王伟国 李杰 刘晓

(延安大学物理与电子信息学院,延安 716000)

摘要 氧离子导体电导率对于固体氧化物燃料电池的性能起着决定性的作用。采用传统固相反应法合成单一钙钛矿结构的 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 氧离子导体,利用交流阻抗谱来研究 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料的氧离子导电性能,氧离子电导率会随温度的升高而增大,电导率的对数与温度的倒数近似于呈线性关系,在 748 K 温度时,其氧离子电导率为 $1.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$,进而根据 Arrhenius 关系计算得到氧离子的扩散激活能为 0.92 eV。通过与结构类似的 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料性能的比较分析,较大的 Zr^{4+} 半径和较强的 Zr—O 键直接导致在相同氧空位浓度 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中较高的氧离子扩散激活能和较低的氧离子电导率。

关键词 氧离子导体 电导率 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 交流阻抗

中图分类号 TM911; **文献标志码** B

氧离子导体因其在固体氧化物燃料电池、氧传感器、氧泵及增透膜等方面的应用而受到广泛的关注。氧离子要在有序排列的氧离子导体刚性晶格中快速迁移扩散,需要在较高的工作温度和一些较为开放的晶体结构中才能实现,譬如目前主要研究的氧离子导体的晶体结构类型主要有:萤石结构,如掺杂的 ZrO_2 、 CeO_2 及 Bi_2O_3 基氧离子导体^[1-3]; 焦绿石结构,如掺杂的 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基氧离子导体^[4]; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基氧离子导体^[5]; 钙钛矿结构,如掺杂的 LaGaO_3 及 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 氧离子导体^[6,7]。 ZrO_2 和 $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基氧离子导体面临的主要问题是运行温度过高,容易造成器件不同部件之间的热失配等问题; Bi_2O_3 基氧离子导体在其熔点附近其电导率可以达到 0.1 S/cm ,但是其(相存在的温度范围比较窄($1\ 003 \sim 1\ 123 \text{ K}$),在低氧分压下也极易被还原,造成其离子导电性能的恶化; CeO_2 及 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基氧离子导体在还原气氛下容易出现电子电导,同样限制了其在氧化物燃料电池等电化学设备中的应用,因此寻求在比较低的温度范围内具有高氧离子电导率及电化学稳定性的氧离子导体材料是提高燃料电池的综合性能的关键问题。

最近报道的钠镁共掺 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 氧离子导体在 873 K 其氧离子电导率高达 14.3 mS/cm ,是 $8\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ 稳定的 ZrO_2 氧离子导体在同温度下电导率的 3.4 倍^[8,9],但是其中 Ti^{4+} 在还原气氛中容易被还原为 Ti^{3+} 离子,产生比较大的电子电导,进而影响器件的电化学性能。因此,采用 Zr^{4+} 离子取代 Ti^{4+} 离子、 Na^+ 离子部分取代 Bi^{3+} 离子来合成制备氧离子导体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料,并采用交流阻抗谱来研究材料的电学性质和氧离子在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中的扩散机制。

1 实验材料与方法

采用高纯的碳酸钠、氧化铋、氧化锆作为原材料,采用固相反应法合成 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 陶瓷试样。在称量之前,将原材料在 573 K 温度处理 20 h,然后按照化学计量比称取原料,以无水乙醇作为分散剂球磨 12 h,自然风干后在 1 000 K 温度下预烧 12 h;将预烧后的粉体再次球磨 12 h,风干后加入黏合剂-聚四氟乙烯(PVA),用大约 350 MPa 的压力在模具中压制成圆片状试样(直径约为 13 mm,厚度约为 2 mm);将压制好的生胚用同样组分的粉体包裹,在 1 373 K 下保温烧结 12 h 得到待测试样。将所得试样双面抛光,均匀刷涂银浆,在 973 K 下保温 30 min 得到测试电学性能的样品。物相结构分析采用 Philips PW—1700 全自动 X 衍射仪,X 射线光源采用的是 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线,波长为 0.154 nm , 2θ 扫描范围为 $30^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° ;电学性能测试 LCR

2018 年 12 月 13 日收到 国家自然科学基金青年基金
(11604286)、陕西省教育厅自然科学专项(15JK1833)、
延安大学自然科学基金(YD2015-07)和
延安大学大学生创新项目(D2017143, D2017163)资助
第一作者简介:王伟国(1981—),河南洛阳人,博士,副教授。研究
方向:固体电解质和高阻尼复合材料。E-mail: wwgissp@126.com。

表(IM3536),测试频率范围为 10 Hz ~ 1 MHz,利用 ZView 软件对实验数据进行处理和分析。

2 实验结果与讨论

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料和 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样在室温下的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 1 所示。从图中可以看出,固溶体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 衍射峰的位置几乎和材料 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 衍射峰的位置相对应,并没有出现其他的衍射峰,表明在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 样品中没有杂质相的存在,同时表明钠离子部分取代三价的铋离子成功进入到晶格中,形成了固溶体。

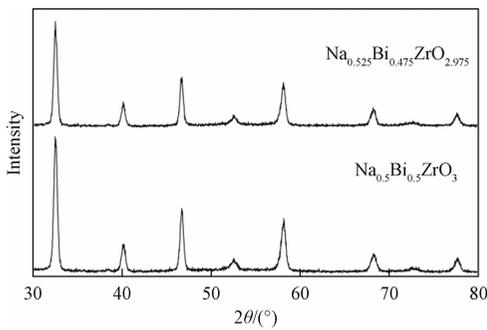


图 1 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 和 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ and $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ samples

图 1 给出了 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样在 648 K 温度下的交流阻抗谱,可以看出,在测量频率范围内, $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样的阻抗谱中有两段不同的圆弧组成,利用两个 $R//CPE$ (CPE 为常相位角元件)串联组成的等效电路(见图 2)进行拟合,拟合曲线几乎穿过了每一个测试数据点,拟合结果见表 1,拟合电容 C_1 和 C_2 的数值依次为 1.30×10^{-10} F 和 2.13×10^{-7} F,从拟合电容的数量级可以判断出,从高频到低频的两段弧分别对应的是氧离子扩散在晶粒和晶界处的响应^[10]。根据电导率的计算公式 $\sigma = L/RS$ (L 和 S 分别表示的是样品的厚度和电极的面积), $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 在 648 K 温度时,其晶粒电导率约为 1.3×10^{-7} S/cm,比母体 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料在同温度下的电导率高接近一个数量级 (2.9×10^{-7} S/cm, 648 K)^[11]。但是远低于与结构类似的 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料在同温度下的氧离子电导率 (1.12×10^{-3} S/cm)^[12]。

图 3 为 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样和 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料的晶粒电导率对数随测试温度倒数的变化关系曲线(Arrhenius 曲线), $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样的氧离子电导率随温度的升高而增大。根据 Arrhenius 关系:

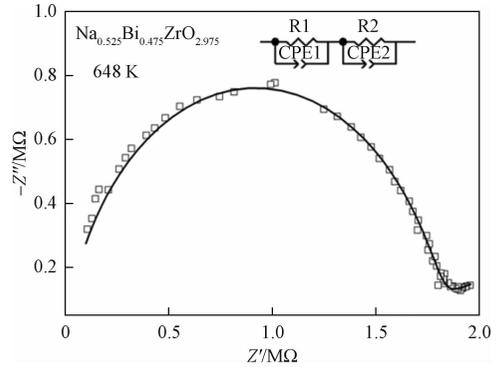


图 2 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 试样的交流阻抗以及等效拟合图谱(测试温度为 648 K)

Fig. 2 AC impedance spectra and the fitting lines of $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ sample at 648 K

表 1 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 试样的交流阻抗等效电路拟合结果
Table 1 AC impedance spectra and fitting results of

$\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ sample				
温度/K	$R_1/\text{M}\Omega$	C_1/F	$R_2/\text{M}\Omega$	C_2/F
648	1.77	1.30×10^{-10}	0.455	2.13×10^{-7}

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (1)$$

式(1)中, K_B 指的是玻尔兹曼常数, E_a 为扩散激活能。对式(1)两边取自然对数可得

$$\ln(\sigma T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{K_B T} \quad (2)$$

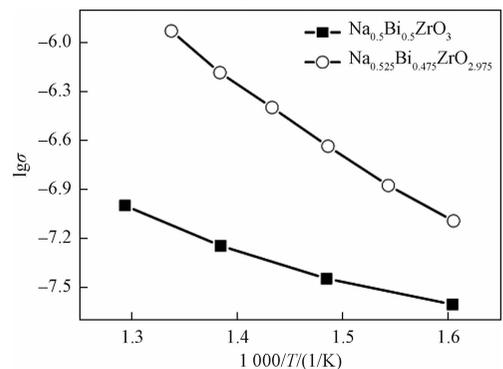


图 3 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 和 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料的晶粒电导率随温度的变化曲线

Fig. 3 The curves of the grain conductivity of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ and $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ samples changing with measuring temperature

根据式(2)可得,电导率与温度乘积的对数与温度的倒数呈线性关系,通过其斜率可以得到扩散的激活能。图 4 中给出了 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样晶粒电导率与温度乘积的对数 $\ln(\sigma T)$ 与温度倒数 $1/T$ 之间的关系曲线,通过线性拟合可以得到在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样中氧离子扩散的激活能为 0.92 eV,其氧离子扩散激活能和氧离子在钙钛矿结

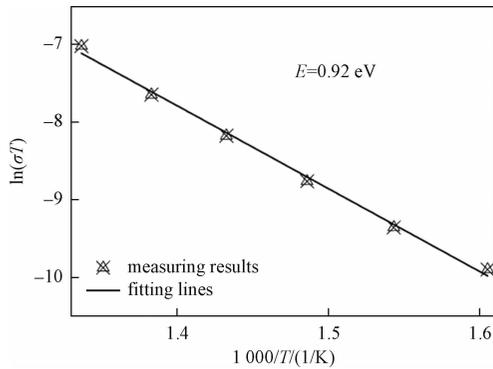
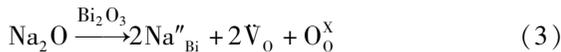


图4 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样的 Arrhenius 关系

Fig. 4 The Arrhenius plot and the linear fitting results of $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ sample

构经氧空位扩散的激活能的范围是一致的,但是高于在结构类似的氧离子导体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 中氧离子扩散的激活能,0.82 eV^[12]。

氧离子导体的电学性能与其中的氧空位数量密切相关。当单价的钠离子部分取代三价的铋离子时,在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 试样中必然出现氧空位。根据 Kroger-Vink 方程:



根据式(3),当0.025 mol的三价 Bi^{3+} 离子被相同物质的量的一价的 Na^+ 离子取代时,在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料中将引入0.025 mol的氧空位,形成固溶体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 。与母相材料 NBZO 相比, $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中存在更高的氧空位浓度,较高的氧空位浓度使得 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料较 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料有更高的氧离子电导率。

除了氧空位浓度以外,钙钛矿结构中 B 位上金属离子和氧离子之间的键能也同样影响着材料的氧离子电导率^[12]。众所周知,在钙钛矿结构中氧离子经空位的扩散主要由两个 A 位离子和一个 B 位离子所组成的三角面的尺寸来决定的。在钙钛矿结构的 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料中,根据计算机模拟和实验测试的结果^[11],氧离子主要经由 A 位上的 Na^+ 、 Bi^{3+} 离子与 B 位上的 Ti^{4+} 离子组成的 Na-Bi-Ti 三角形通道来进行扩散。在与其结构相似的 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料,用 Zr^{4+} 离子等价完全取代 Ti^{4+} 离子所形成的氧离子扩散通道 Na-Bi-Zr 三角面。与 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料中氧离子的扩散通道 Na-Bi-Ti 三角面相比,在 6 配位下 Zr^{4+} 离子的离子半径为 0.72 Å 大于同配位数下 Ti^{4+} 离子的离子半径为 0.605 Å,另外尤其重要的是 Zr—O 键能达到了 801 kJ/mol,远高于 Ti—O 键的键能 672 kJ/mol^[13],较大的离子半径和较强的 Zr—O 键能,导致了氧离

子在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中扩散需要较高的激活能 0.92 eV,同时也造成在了在相同氧空位浓度的情况下, $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料的氧离子电导率远低于 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 材料。

3 结论

采用传统固相反应法,通过在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料中利用钠离子部分取代铋离子得到了氧离子导体 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料,利用交流阻抗谱对其电学性能进行了表征,氧离子电导率会随温度的升高而增大,晶粒电导率的对数与温度的倒数近似呈线性关系,在 648 K 温度时,电导率为 1.3×10^{-7} S/cm; 在 748 K 温度时,电导率为 1.2×10^{-6} S/cm,远高于同温度下 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{ZrO}_3$ 材料的晶粒电导率。利用 Arrhenius 关系曲线得到氧离子在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中扩散的激活能为 0.92 eV。通过与相同氧空位浓度的钙钛矿结构 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$ 比较发现,在 $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ 材料中较大的 Zr^{4+} 半径和较强的 Zr—O 键直接导致了其中较大的氧离子扩散激活能和较低的氧离子电导率。

参 考 文 献

- Lakki A, Herzog R, Weller M, et al. Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 polycrystals [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(30): 285-296
- Deshpande A S, Pinna N, Beato P, Antonietti M, et al. Synthesis and characterization of stable and crystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ nanoparticle soles [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(13): 2599-2604
- Jiang N X, Wachisman E D, Jung S H. A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2002, 150(3-4): 347-353
- Kramer S A, Tuller H L. A novel titanate-based ion conductor; $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. Solid State Ionics 1995, 82: 15-23
- Wang Xianping, Fang Qianfeng. Mechanical and dielectric relaxation studies on the mechanism of oxygen ion diffusion in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [J], Physical Review B, 2002, 65(6), 064304
- Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116: 3801-3803
- 王伟国,李先雨,刘婷,等. $\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{2.94}$ 氧离子导体的制备与性能 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(18): 55-59
Wang Weiguo, Li Xianyu, Liu Ting, et al. The preparation and performance of oxide ion conductor $\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{2.94}$ [J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(18): 55-59
- Bhattacharyya R, Das S, Omar S. High ionic conductivity of Mg^{2+} -doped non-stoichiometric sodium bismuth titanate [J]. Acta Materialia, 2018, 159: 8-15
- Wang Weiguo, Li Xianyu, Liu Ting, Mechanical and impedance spectroscopy studies on the fast oxide ion conductor $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ti}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{2.94}$ [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2017, 28(20): 15263-15269

- 10 Wang Weiguo, Li Xianyu, Liu Ting, et al. Mechanical and dielectric relaxation studies on the fast oxide ion conductor $\text{Na}_{0.54}\text{Bi}_{0.46}\text{TiO}_{2.96}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 290:6-11
- 11 Li M, Pietrowski J, De souza R A, et al. A family of oxide ion conductors based on the ferroelectric perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(1): 31-35
- 12 Wang Weiguo, Li Xianyu, Liu Ting, et al. Influence of Bi-site non-stoichiometry on grain conductivity and oxygen relaxation behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 327:117-122
- 13 Fang F, Wu P, Sinclair D C. Electrical conductivity and conduction mechanisms in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_{1-x}(\text{BiScO}_3)_x$ ($0.00 \leq x \leq 0.25$) solid solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, (6): 11598-11607

The Preparation and Performance of Oxide Ion Conductor $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$

WANG Wei-guo, LI Jie, LIU Xiao

(College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

[Abstract] Oxide-ion conductivity plays an important role in the performances of solid oxide fuel cell. Solid state reaction method was used to synthesize the perovskite structure $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ sample. The alternative current (AC) impedance spectroscopy was employed to study the electrical properties of $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ sample. The grain conductivity increases with the raise of measuring temperature. The logarithm of the grain conductivity is inversely proportional to the measuring temperature. At 748 K, the grain conductivity can reach 1.2×10^{-6} S/cm. According to the Arrhenius law, the activation energy of oxygen ion diffusion in the $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ sample can be calculated as 0.92 eV. Compared with the similar structure $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{TiO}_{2.975}$, there is the larger Zr^{4+} ionic radius and the stronger Zr-O bonds, which causes the higher activation energy and lower oxide-ion conductivity in the $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ compound.

[Key words] oxide ionic conductor conductivity $\text{Na}_{0.525}\text{Bi}_{0.475}\text{ZrO}_{2.975}$ alternative current impedance spectroscopy