

文章编号: 1000-5773(2001)04-0297-07

KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 的高温高压 合成及输运性质研究

向 军¹, 李莉萍²

(1. 华东船舶工业学院基础学科系, 江苏镇江 212003;

2. 吉林大学物理系, 吉林长春 130023)

摘要: 采用高温高压法制备了 KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ} ($x = 0.0 \sim 0.3$) 氧离子导电材料, 使用 XRD、TG-
DTA 及交流复阻抗谱对样品的结构和离子导电性进行了表征。实验结果表明, 高压降低了合成
温度, 合成的 KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 系列固溶体与其母体 KNbO₃ 一样都为正交钙钛矿结构, 晶胞参数随
掺杂量的增加而略微增大。固溶体 KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 具有离子导电特征, 通过拟合阻抗谱数据获得
了该材料晶粒电导、晶界电导和体电导率与温度的关系。样品的晶界电阻较高, 晶界效应十分显
明, 离子跳跃传导可能在其输运机制中占据主导地位。在 $x = 0.1$ 附近, 电导率达到最大值, 700℃
时为 $1.2 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词: KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ}; 高温高压; 交流阻抗谱; 离子电导

中图分类号: O614.22; TB303 **文献标识码:** A

1 引 言

由于氧离子导体在燃料电池和氧泵方面的成功应用, 又掀起了寻找高氧离子导电率固
体氧化物材料的热潮。以前利用适当的化学替代获得氧缺位这一方法产生了两大系列的氧离
子导电材料, 一种基于 Ba₂In₂O₅^[1], 另外一种建立在 Bi₂VO_{5.5} 的 Aurivillins 相上, 其氧离子导电
率都不是很高。在 1996 年, Thangadurai 等人^[2]用传统的高温陶瓷方法在 KNbO₃ 晶格中掺入
Al³⁺ 离子, 产生了氧缺位, 获得了新的氧离子导电材料 KNb_{1-x}Al_xO_{3-δ} 系列氧化物, 在 900℃ 时
电导率达到 $2.0 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 最近文献也报道了利用高温高压法成功地合成了有 Mg 掺杂的
钙钛矿型氧离子导电材料 LaTi_{1-x}Mg_xO_{3-δ}^[3]。

开始我们也利用传统的固态反应法在 KNbO₃ 晶格中进行了其它离子的掺杂, 但只得到
KNbO₃ 和一些原料的混相产物, 没有获得单相样品。因此必须选择特殊的合成路线, 考虑到高
温高压的特点和优点, 在研究中我们采用了高温高压法, 用低价离子 Mg²⁺ 对 B 位的 Nb⁵⁺ 离子
进行替代, 合成了单相 KNb_{1-x}Mg_xO_{3-δ} 系列固溶体, 使用粉末 XRD、TG-DTA 和交流阻抗谱等对
样品的结构、稳定性和离子导电性进行了表征, 并着重研究了其输运性质。

2 实 验

2.1 样品的制备

收稿日期: 2001-03-26; 修回日期: 2001-06-18

作者简介: 向 军(1974—), 男, 硕士。

以 KHCO_3 、 MgO 和 Nb_2O_5 等分析纯试剂为初始原料,按分子式 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 名义配比称量后,充分研磨 30min 使之混合均匀,将混合粉末原料在 700°C 下预烧 10h,使 KHCO_3 分解除去其所含的水分和气体,以避免碳酸氢盐原料在高温高压合成中产生大量的气体。淬火至室温后,再充分研磨。高温高压合成在 HSY2 型 500t 环带式对顶砧压力机上进行,粉末样品用 FW3 型压片机压制直径 6mm、高 8mm 的圆柱体,放入 BN 高压室内。合成时先缓慢加压,使压力达到 4.0GPa 后,再以 200K/min 左右的升温速率升至预定温度(870°C),保压保温 40min 后,以 100K/s 的冷却速率淬火至室温卸压。

2.2 样品性质的测试

样品的物相结构采用日本理学 D/max-rA、12kW 转靶 X 射线衍射仪(CuK_α 辐射, $\lambda = 0.15418\text{nm}$)测定,步宽 0.02° ,滞留时间 0.4s,扫描范围 $20^\circ \sim 60^\circ$ 。用硅粉(纯度为 99.99%)作内标,晶格参数采用最小二乘法确定。在 Thermal-Analyzer DT-30 型热分析仪上记录 DTA-TG 曲线,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,空气气氛。离子电导用 Solartron 1260 型交流阻抗谱仪来测量,频率范围 10Hz ~ 6MHz,交流振幅为 50mV,Ag 电极,测试温度为 $350 \sim 800^\circ\text{C}$,在降温过程中采集阻抗谱数据。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1 给出了高温高压合成的 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) 系列钙钛矿氧化物的 XRD 谱和正交 KNbO_3 的标准谱。对于常压下通过固熔法得到的样品,在 2θ 大约为 28° 处存在很弱的衍射峰,分析表明这个衍射峰来自 MgO 的贡献,这说明使用传统的常压高温陶瓷方法很难将 Mg^{2+} 离子掺进 KNbO_3 的晶格中。而从图 1 可以看出,高压样品已固熔成正交钙钛矿结构,未出现任何 MgO 和 Nb_2O_5 的衍射峰,这表明高温高压可以获得 Mg 掺杂的单相钙钛矿氧化物。用最小二乘法拟合得到了晶胞参数,算得的晶胞体积随掺杂量的变化曲线如图 2 所示。 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体的晶胞体积随掺杂量的增加而增大, $x = 0.3$ 时晶胞体积为 0.1302nm^3 ,比未掺杂的 KNbO_3 的晶胞体积(0.1295nm^3)略大,这与 Mg^{2+} 离子的六配位有效离子半

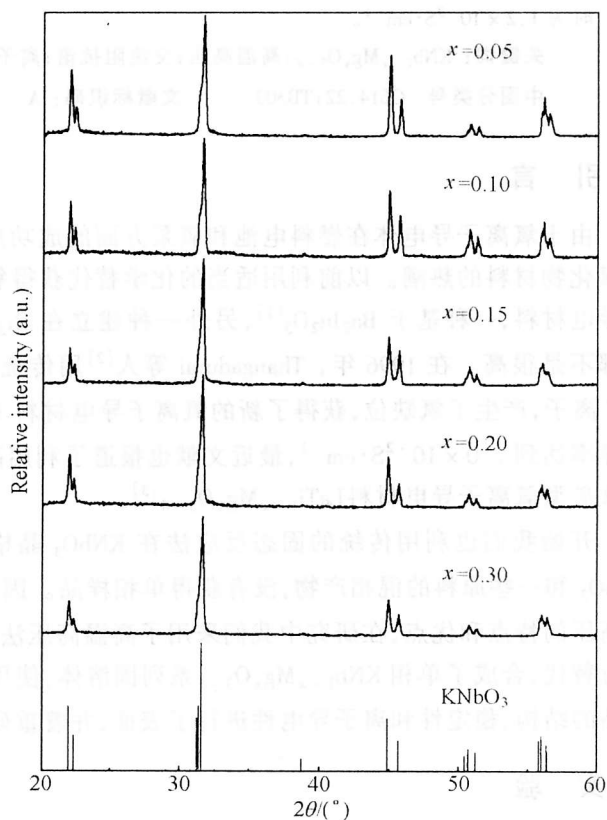


图 1 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) 系列固溶体的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$
($x = 0.0 \sim 0.3$) solid solutions

径(0.072nm)略大于 Nb^{5+} 离子(0.064nm)相一致。另外 Nb^{5+} 离子在化合物中比较稳定,不易产生变价, Mg^{2+} 离子掺杂到 B 位上,为维持电中性则要形成氧缺位,中心离子的配位数将低于 6,随着掺杂量 x 的增加,氧缺位的浓度也将逐渐增加,也导致晶格畸变增大。还有就是 Mg^{2+} 与 Nb^{5+} 离子所带的电荷不同, Mg^{2+} 的替代将降低了 B—O 键强度,使得 B—O 键键长增加。由此可见,晶胞体积的增长与 Mg^{2+} 离子的掺杂和氧缺位的产生密切相关。掺杂量增大,晶格畸变也随之增大。但同时又由于 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体是在高温高压条件下合成的,在高压下 A 位中心离子将增强对其 12 配位氧的吸附作用,缩短原子间距,有效地抑制了由于 Mg^{2+} 离子的掺入而引起的晶格膨胀,晶格畸变减小,从而又使得晶胞体积只产生一个小的增长幅度。

另外从拟合得到的实验数据还反映出晶格的 a 、 b 轴长随掺杂量呈现无规变化,掺杂引起的晶格畸变各向异性并不十分明显。这可能与氧缺位的无序分布以及掺杂环境的影响有关。

3.2 热稳定性分析

为了分析掺杂固溶体的热效应,对合成的单相 $\text{KNb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.775}$ 固溶体在室温至 1200°C 范围内进行了 TG-DTA 测试(空气气氛)。图 3 为该样品的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线可看出样品从室温到 1000°C 的温度范围内重量基本上保持不变,这表明样品在此温度区间内化学性质比较稳定,随着温度的升高没有出现格位上离子的氧化或还原。在 DTA 曲线上约 205°C 和 392°C 处存在两个较小的吸热峰,没有失重,类似的现象在对 B-S-N 的铁电相变的 DTA 研究中也观察到^[4]。我们认为这两个吸热峰也与该材料的热致铁电相变有关,这将放在其相变研究中深入讨论。在温度区($400 \sim 800^\circ\text{C}$)内没有观察到明显的热效应, $\text{KNb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.775}$ 固溶体在该温度范围内热稳定性较高,另外在 DTA 曲线的高温部分($T > 1000^\circ\text{C}$)还观察到三个较大的吸热峰,这是样品熔化并分解所致,相应的在 TG 曲线上伴随有小的热失重。其它含量样品的 TG-DTA 曲线也与此基本类似。

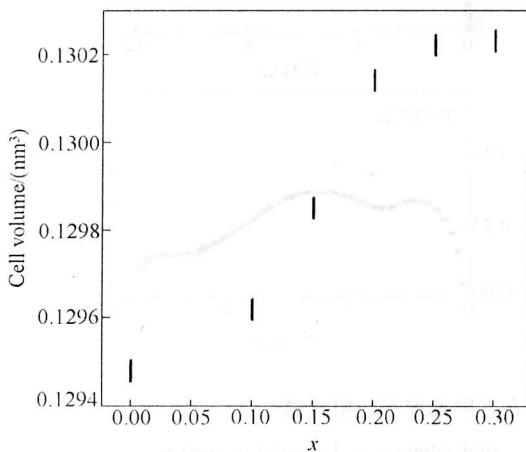


图2 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体的晶胞体积与掺杂量的关系

Fig.2 Effect doping amount on cell volume for $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) solid solutions

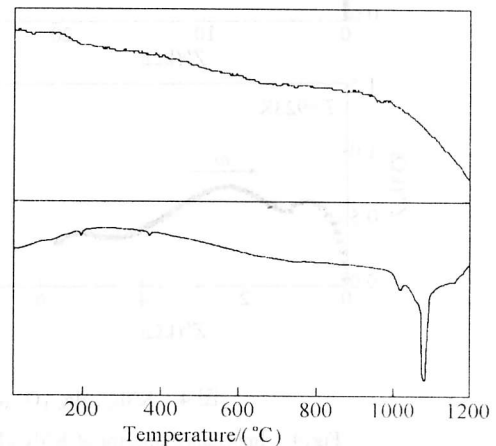


图3 $\text{KNb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.775}$ 固溶体的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of $\text{KNb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.775}$ solid solution

3.3 导电性能和输运性质分析

固溶体的离子导电性能及其输运行为可通过交流阻抗谱来进行研究。图 4 给出了样品 $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 的几个典型阻抗谱,可以看出在测量温度范围内都能清楚地将其阻抗谱分割成两个圆弧,分别对应于体电阻中的晶粒和晶界电阻,高频处的圆弧属于晶粒电导的贡献,低频段的圆弧归于晶界电导的贡献。随着温度的升高,两个圆弧所对应的半径都在减小,这说明晶粒和晶界的电阻都在变小。另外从图中还可看出晶界的电阻要比晶粒电阻大许多,晶界效应非常明显,在其它电解质如 Y_2O_3 或 CaO 掺杂的 CeO_2 固溶体、 β -Alumina 和 LISICON 中也观察到同样的阻抗谱^[5-7]。从我们的阻抗谱测量反映出样品的晶界效应非常复杂,并不完全适合于用晶界的多孔性模型来进行解释。在高温高压下合成的 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体中由于 MgO 的掺杂替代和 Mg 离子在晶格中的扩散而产生大量的晶格缺陷,大量非饱和、非游离的配位离子和杂质聚集在晶界上。随掺杂量的提高,逐渐在其晶界附近产生一个高阻抗的连续界面相,为了克服界面相形成的势垒,氧离子在晶界上只能通过热助单离子跳跃模式进行输运,以促进晶粒的氧离子导电。这与固相法合成的 $\text{KNb}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 系列固溶体不一样,对于后者在其晶界上存在高的氧离子交换率,没有观察到明显的晶界电导贡献,这说明不同离子的掺杂对微观结构有较大的影响。另外在样品阻抗谱的低频处还观察到一个穗状信号,这反映在电极与电解质之间存在着明显的氧交换过程,电极的银离子也可能参与了晶界的输运过程并成为总电导的一部分。

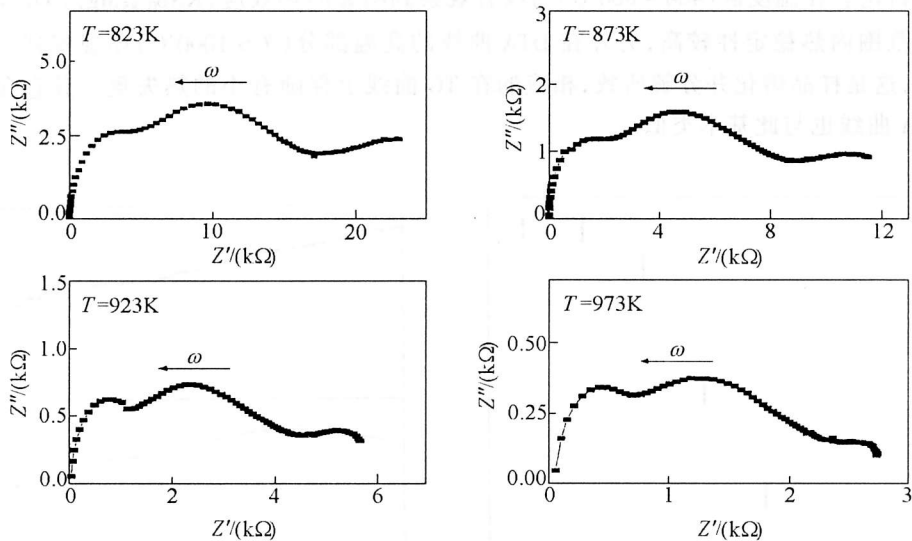


图 4 $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 固溶体在不同温度下的阻抗谱

Fig.4 Impedance spectra of $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ solid solutions at different temperature

电导率可通过各个圆弧在阻抗谱实轴上的截距计算获得。图 5 是 $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 固溶体的晶界和晶粒电导的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 关系图;图 6 给出了 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列固溶体体电导的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的关系。阻抗谱数据的记录是在电极稳定后的降温过程中进行的,基本上能够反映该固溶体的真实电导行为。550℃时固溶体 $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 的体电导率为 $1.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比 $\text{KNb}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 固溶体同温下测得的电导率要小一些,这说明晶界效应将导致总电导

率的下降。在测量温度范围内, $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 成直线, 没有出现电导率的不连续现象。这一方面说明晶界、晶粒和体电导都满足 Arrheniu 关系: $\sigma T = A \exp(E_a/kT)$ (E_a 为活化能), 是离子导电; 另一方面也反映出固溶体在该温度范围内具有较高的热稳定性, 这与样品的 TG-DTA 曲线相符。由图 5 可见, 样品的晶粒电导大于晶界电导, 并通过斜率得到晶粒活化能为 0.87eV, 比晶界的活化能(0.94eV)要小, 晶粒更利于导电, 活化能的不同说明它们各自存在着不同的运输机制。

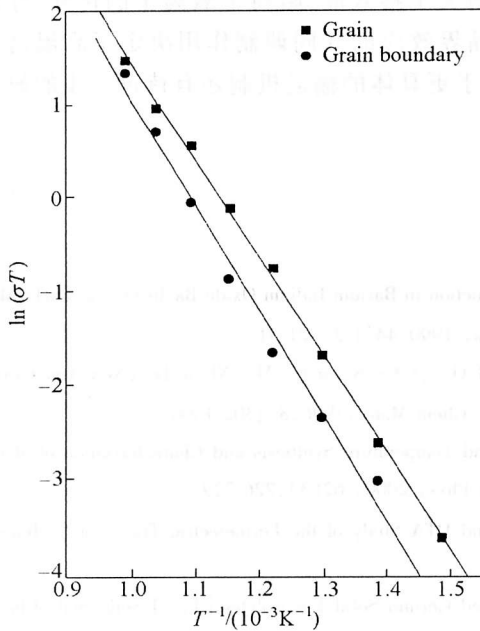


图 5 $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ 固溶体的体电导和晶界电导的 $\ln(\sigma T)$ - $1/T$ 关系图

Fig.5 The temperature dependence of the bulk and grain boundary conductivities of $\text{KNb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ solid solutions

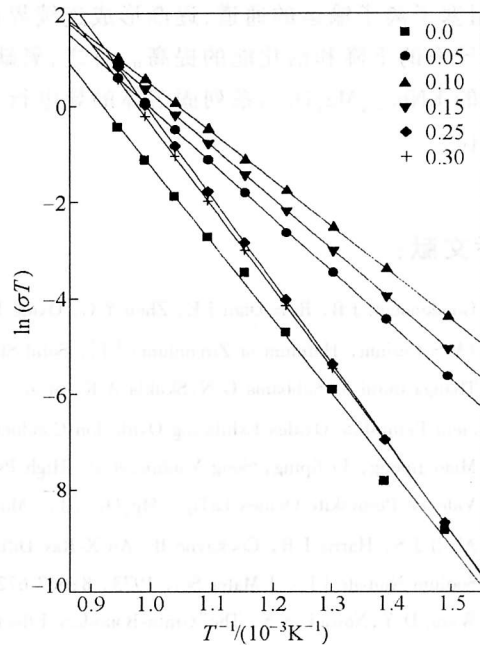


图 6 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) 系列固溶体体电导的 $\ln(\sigma T)$ - $1/T$ 关系图

Fig.6 The temperature dependence of the bulk conductivities of $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) solid solutions

表 1 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) 系列固溶体的活化能和在 700℃ 下的体电导率

Table 1 Activation energy and bulk conductivity of $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0 \sim 0.3$) solid solutions(700℃)

Doping amount(x)	0.0	0.05	0.10	0.15	0.25	0.30
Conductivity/ $(10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	1.645	6.713	12.0	9.11	4.74	3.83
Activation energy/ (eV)	1.30	0.96	0.83	0.91	1.47	1.43

表 1 列出了 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列固溶体的体电导率和活化能。可以看出少量 Mg 掺杂的固溶体的活化能比未掺杂的 KNbO_3 要低, Mg 离子对 B 位的 Nb 离子的替代在不同程度上降低了氧离子跳跃所需的能量, 提高了基体的导电性能。随着掺杂量 x 的增加, 电导率逐渐增大, 在 $x = 0.1$ 左右达到最大值, 活化能的变化却与之相反, 在 $x = 0.1$ 处显示出一个极小值。这种

结果不同于固相法合成的 $\text{KNb}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 系列固溶体, 它的电导率随着掺杂量 x 的增加而增大。为了更好地理解高温高压条件下合成 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体出现的这种现象, 我们应当考虑其缺陷的特征以及掺杂的环境。在掺杂量 $x < 0.1$ 时虽晶界比晶粒的电阻大, 但它们的活化能相近, 其输运行为可以用所谓的限制阻抗模型来进行解释, 在晶界上仍存在一些类似孔状的畅通的离子输运通道, 界面上有较高的氧离子交换, 因此随氧缺位的浓度增加电导率增大, 活化能降低; 但随着掺杂量的进一步提高, 非饱和、非巡游的缺陷离子和杂质逐渐转移、聚集到晶界上, 阻塞了离子输运的通道, 逐渐形成连续界面相, 增大了移入能, 阻碍了氧离子的传导, 导致电导率的下降和活化能的提高。总之, 氧缺位和晶界效应的共同调制作用决定了高温高压合成的 $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列固溶体的导电行为。对于更具体的输运机制还有待进一步的研究和探讨。

参考文献:

- [1] Goodenough J B, Ruiz-Dian J E, Zhen Y C. Oxide-Ion Conduction in Barium Indium Oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M = Cerium, Hafnium or Zirconium) [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 44(1-2): 21-31.
- [2] Thanga durai V, Subbama G N, Skukla A K, et al. $\text{AM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x}$ (A = Na or K; M = Nb or Ta): New Anion-Deficient Perovskite Oxides Exhibiting Oxide Ion Conduction [J]. *Chem Mater*, 1996, 8: 1302-1306.
- [3] Miao Jipeng, Li liping, Song Yanbin, et al. High-Pressure and-Temperature Synthesis and Characterization of Mixed Valence Perovskite Oxides $\text{LaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ [J]. *Mater Chem Phys*, 2000, 62(3): 226-229.
- [4] Abell J S, Harris I R, Cockayne B. An X-Ray Diffraction and DTA Study of the Ferroelectric Transition in Barium Sodium Niobate [J]. *J Mater Sci*, 1973, 8: 667-672.
- [5] Wang D Y, Nowick A S. The "Grain-Boundary Effect" in Doped Cerium Solid Electrolytes [J]. *J Solid State Chem*, 1980, 35(3): 325-333.
- [6] Levinson L M. *Advances in Ceramics (Vol. 1): Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics* [M]. Columbus OH: American Ceramic Society, 1981.
- [7] Bruce P G, West A R. The A-C Conductivity of Polycrystalline LISICON, $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, and a Model for Intergranular Constriction Resistances [J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130: 662-669.

TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ SYNTHESIZED UNDER HIGH-TEMPERATURE AND HIGH-PRESSURE

XIANG Jun¹, LI Li-ping²

(1. Department of Basic Courses East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang 212003, China;

2. Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: Single-phase $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \sim 0.3$) ion conductors were prepared using high temperature and high pressure method. The structural characteristics and ionic conductivities of $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions were investigated by XRD, TG-DTA and A-C impedance spectra measurements. The XRD results show that all the products crystallized in a single orthorhombic perovskite structure. High pressure promotes the process of solid state reactions and the temperature for forming $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions decreases under high pressure. With the increasing of doping amount, cell volume increases, which is related with substitution of Mg ion and existence of oxygen vacancies. Ionic conductivities measured by impedance spectroscopy showed that there is relatively high-resistance along grain boundaries. The grain-boundary effect is very obvious. By imitating the impedance data, the conductivities of grain, grain boundary and bulk were obtained, the temperature dependence of the conductivities of all the solid solutions is linear. The bulk conductivities of $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions don't increase with the increasing of doping amount but achieve maximum at around $x = 0.1$ ($\sigma = 1.2 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700°C).

Key words: $\text{KNb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$; high-temperature and high-pressure; A-C impedance spectrum; ionic conductivity