

$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的制备和性能表征

张亚梅^{*1} 吴小山² 刘家欢¹ 韩汝取¹

(¹ 江苏科技大学物理系, 镇江 212003)

(² 南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 利用固相反应法合成了层状钙钛矿钴氧化物 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 材料, 系统研究了材料的氧吸附性能和电输运性质。XRD 结果表明 Ca^{2+} 掺杂的样品具有母相 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 层状钙钛矿结构, 随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 样品的晶格参数增大。TG 结果显示, 从室温到 1 273 K, 所有样品经历了两次吸氧和脱氧的过程, Ca^{2+} 掺杂增强了样品的氧脱附性能。在中低温下, 约 650 K 附近, 吸氧量达到最大, 同时, 样品发生了半导体金属转变。 Ca^{2+} 掺杂量的增加, 半导体金属转变温度增大, 电导率下降。半导体金属转变与氧变化量 δ 有关而电导率下降与 Ca^{2+} 掺杂引起 Co^{3+} 离子的增加有关。

关键词: 层状钙钛矿; 半导体金属转变; 氧吸附; 电导率

中图分类号: O469 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)12-2362-05

Fabrication and Characterization of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$

ZHANG Ya-Mei^{*1} WU Xiao-Shan² LIU Jia-Huan¹ HAN Ru-Qu¹

(¹ Department of Physics, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China)

(² Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Layered perovskite cobalt oxide $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) materials were synthesized by solid state reaction. Oxygen absorption and electrical transport properties of all the samples have been investigated. XRD results indicate that the structure of Ca^{2+} doped samples has the same Layered perovskite structure of parent phase $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and their lattice constants increase with Ca^{2+} doping content increase. TG results present that all the samples experience two oxygen absorption and desorption processes from room temperature to 1 273 K and Ca^{2+} doping can enhance oxygen desorption property. At medium and low temperature (about 650 K), all the samples have the maximal oxygen absorption capability and have the semiconductor-metal transition at the same time. The increase of Ca^{2+} doping content increases the semiconductor-metal transition temperature and depresses the conductivity. It is argued that the semiconductor-metal transition is related to the oxygen variance δ and while the depression of conductivity is related to the increasing of Co^{3+} induced by Ca^{2+} doping.

Key words: layered perovskite; semiconductor-metal transition; oxygen absorption; conductivity

0 引 言

近来, 人们合成的 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R =稀土元素, $0 \leq \delta \leq 1$) 层状钙钛矿材料由于高的氧渗透通量可作为氧分离膜材料应用于氧的分离和纯化^[1]。同时由于

这种材料具有较高的电子导电性有望作为中温固体氧化物燃料电池的阴极材料得到广泛的应用^[2-4]。广泛报道的“112”相 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 材料的结构是 YBaCuFeO_5 结构派生出来的一种层状结构, 是由 $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{BaO}]$ - $[\text{CoO}_2]$ - $[\text{RO}_\delta]$ 在 c 轴方向依次排列而成

收稿日期: 2011-08-14。收修改稿日期: 2011-09-15。

江苏科技大学博士科研启动基金; 江苏科技大学校管基金(No.2009SL153J)资助项目。

^{*}通讯联系人。E-mail: hysyzhangyamei@163.com, Tel: 0511-88783175

的双层钙钛矿结构^[5-6]。RO 稀土层的氧空位在 a 和 b 方向可能形成有序分布,使得 $RBaCo_2O_{5+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$) 形成典型的 $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ 和 $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ 超晶格结构^[7]。其中 a_p 代表立方钙钛矿晶胞的晶格参数,约为 0.39 nm。CoO₂ 层中 Co 通常以 Co²⁺和 Co³⁺的形式与邻近的氧形成 CoO₆ 八面体和 CoO₅ 金字塔。

YBaCo₂O_{5+ δ} 就是一类双层钙钛矿型氧化物,具有高的氧吸附与脱附速率常数,可以在不同温度下吸收和释放氧,可通过固相 YBaCo₂O_{5+ δ} 与氧气之间的交换速率来提高透氧量^[8]。正是由于特殊的结构为高的透氧量提供通道以及中低温条件下具有较高的导电性能得到广泛的研究^[9]。

目前,普遍研究 YBaCo₂O_{5+ δ} 母相材料的结构和物理性质与氧含量的变化关系,但对 Y 位掺杂改性的研究很少。本文采用 Ca²⁺离子部分替代 Y³⁺离子,改变 Co 离子的价态,研究 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 材料的制备,氧吸附性能和电输运性质。

1 实验部分

1.1 材料制备

用纯度高于 99.9% 的 Y₂O₃, CaCO₃, BaCO₃, Co₃O₄ 为试剂,按 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 化学计量比称量出原料,放入玛瑙研钵中充分混合研磨 2 h,然后将混合粉末放入空气烧结炉中缓慢加热到 1 173 K 保温 12 h 并自然降温至室温。重复以上预烧过程 2 次。取出烧结后的粉末重新研磨,用压片机压制直径为 25 mm 的圆片,放入炉中缓慢升温至 1 353 K 并保温 20 h。这样就制备出了 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 材料。

1.2 材料表征

样品的 XRD 物相分析采用日本岛津 XRD-6000 衍射仪对样品进行检测。测试条件:Cu K α 作为辐射源,波长为 0.154 056 nm,管流 30 mA,管压 40 kV,扫描范围为 20°~80°,步长 2°·min⁻¹。采用带能谱仪的扫描电子显微镜(JSM-6480)对样品的形貌和成分进行了表征和分析。利用热重分析仪(DTG-60H)研究样品的氧吸附和脱附性能:实验前将样品砸碎研磨成粉末,在 N₂ 气氛中于 573 K 保温 10 h,消除湿气。然后取出 30 mg 粉末分别放入氧化铝坩埚中,通入氧气流量为 30 mL·min⁻¹,并以 5 K·min⁻¹ 的升温速率从室温加热到 1 273 K,实验过程采用程序控制记录。采用四线法测试样品电导率,实验中将样品切成条状,银线作为引线,从室温加热到 973 K。

2 结果与讨论

图 1 为经过 1 353 K 热处理后得到的 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 一系列样品的 XRD 图。如图 1 所示,经过煅烧,不同浓度 Ca²⁺掺杂的粉末已经转化为双层钙钛矿结构,与 YBaCo₂O_{5+ δ} 的衍射峰完全一致^[8,10],表明 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品中的氧变化量 δ 在 0.25~0.44 范围内变化。随着 Ca²⁺掺杂量的增加,X 射线衍射峰左移,间接表明离子半径较大的 Ca²⁺离子进入晶格,影响晶胞结构。

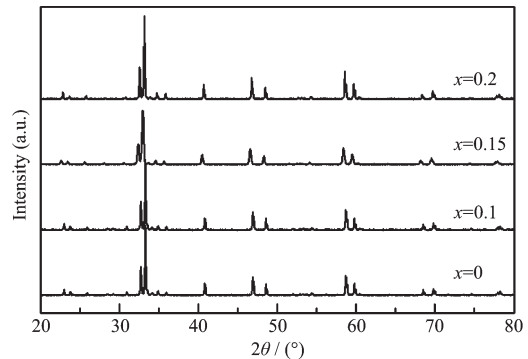


图 1 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$

Maignan 等^[9]研究表明,对于较小的稀土离子 Y/Ho/DyBaCo₂O_{5+ δ} 体系,氧变化量 δ 在 0.25~0.44 范围内,体系形成 $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ 超结构。按照正交晶体结构, $Pmmm$ 空间群,用 Jade5.0 软件计算出了 3 种样品的结构参数。表 1 给出了 Ca²⁺掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 样品的晶格参数。

表 1 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$

Items	a / nm	b / nm	c / nm
YBaCo ₂ O _{5+δ}	3×0.382 3	3×0.386 7	2×0.386 5
Y _{0.9} Ca _{0.1} BaCo ₂ O _{5+δ}	3×0.384 0	3×0.389 7	2×0.387 1
Y _{0.85} Ca _{0.15} BaCo ₂ O _{5+δ}	3×0.384 3	3×0.389 3	2×0.388 3
Y _{0.8} Ca _{0.2} BaCo ₂ O _{5+δ}	3×0.385 0	3×0.390 0	2×0.389 5

由表 1 可知,随 Ca²⁺掺杂量的增加,晶格参数 a 、 b 和 c 增加明显。可见,样品晶胞参数随 Ca²⁺离子掺杂量的增加而增大表明 Ca²⁺离子进入晶格的量逐渐增加。

为确定样品的生长情况以及样品的成分,对所有的样品进行形貌和成分分析。图 2 为典型的 Y_{0.85}Ca_{0.15}BaCo₂O_{5+ δ} 样品的形貌和能谱图。由图 2 可知,Ca 掺杂的 YBaCo₂O_{5+ δ} 样品晶粒生长较为致密,晶粒边界非常清晰,但有少量的气孔和空洞存在。

样品中晶粒大小不一,大到几个微米,小到几百纳米,呈不规则的多边形状。

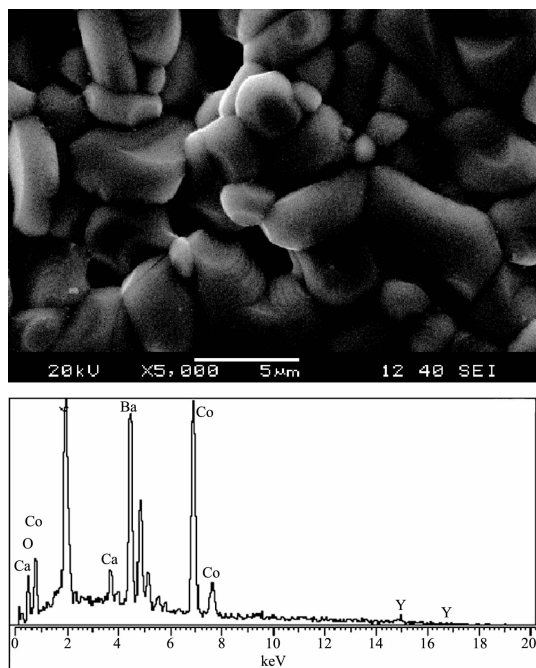


图 2 $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 的形貌和能谱图

Fig.2 SEM image and EDS spectra of $\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$

由能谱图可知,样品中只有 Ca, Ba, Co, Y, O 5 种元素,这说明样品中含有 Ca 元素。通过测试结果得出样品中阳离子 $(\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{3+}) : \text{Ba}^{2+} : (\text{Co}^{2+} + \text{Co}^{3+}) = 17 : 18.56 : 37.41$ 基本符合 1:1:2 的比例,表明了 Ca^{2+} 掺杂的样品中阳离子基本符合理想的化学配比。以上 SEM 和 EDS 结果表明 Ca 掺杂的样品生长较好,符合理想的化学配比。

图 3 为 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品在氧气气氛中重量随温度的变化曲线。可以看到,纯的 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 具有奇异的氧吸附和脱附性能。从室温开始到约

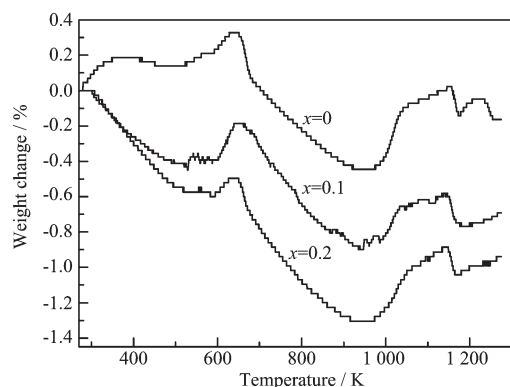


图 3 氧气中 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 重量随温度变化关系

Fig.3 Weight change of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ with temperature in oxygen

650 K,样品重量增加约为 0.33%。随着温度的降低, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品的重量开始减小,到约 700 K,重量回到初始重量,表明 650 K 前吸收的氧完全释放出来。在 700~970 K 温区, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品重量低于初始重量并随温度的升高而继续减少。到 970 K 时,样品重量比初始重量减少了 0.45%。在 970~1100 K 温区,随着温度的升高,样品重量又增加到初始重量。总之, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 从室温到 1270 K,经历了 2 次吸氧和 2 次脱附氧的过程。与初始样品重量相比,最大吸氧量发生在低温 650 K 附近,最大脱氧量发生在高温 970 K 附近。由图可见,从室温到 1270 K, Ca^{2+} 掺杂的 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品的重量温度变化曲线整体下移。随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加,曲线下移程度增加。分析比较不同浓度 Ca^{2+} 掺杂的样品对应的重量温度变化关系发现, Ca^{2+} 的掺入使得样品从室温开始就呈下降趋势,尽管随着温度的升高,也有氧的吸附行为,但与初始重量相比, $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 最大脱氧量达到 1.2%。这表明 Ca^{2+} 掺杂量的增加能够增强氧的脱附性能。

由文献^[8]可知, $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 晶胞中 YO 层为双层钙钛矿的氧吸附和脱附提供了氧离子进出的通道。吸氧温区,氧气气氛中的氧通过扩散进入晶格,气相氧与晶格氧之间的化学反应可表示为



其中 O_2 表示气相中的氧分子, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 表示晶格中的氧空位 (假定氧空位完全电离,带有两个有效电荷), $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ 表示晶格氧, $\text{h}^{\cdot}$ 表示电子空穴。氧气气氛中,气相氧进入晶格占据 YO 层相应的位置,导致重量不断增加,产生电子空穴,为保持电中性,部分的 Co^{2+} 离子转变为 Co^{3+} 离子。

脱氧温区,晶格中的氧发生以下反应^[11]:



同时,部分 Co^{3+} 离子转变为 Co^{2+} 离子来拟补体系的电中性^[12]。对于纯的 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品,当 $\delta=0$ 时,Co 的平均价态为 +2.5 (相当于 50% 的 Co^{2+} 和 50% 的 Co^{3+} 离子);当 $\delta=0.5$,Co 以 +3 价形式存在^[6]。 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子处在 CoO_5 金字塔和 CoO_6 八面体中^[5]。 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 样品中存在着 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子,随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, Co^{3+} 离子含量增加。因此,在 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5.6}$ 重量温度变化曲线上,从室温到 650 K,随着温度的升高,即使在氧的气氛中加热,重量

损失随着 Ca^{2+} 离子掺杂量的增加而增大。即 CoO_6 八面体和 CoO_5 金字塔中的部分 Co^{3+} 离子转变为 Co^{2+} 离子,发生了公式(2)的反应。尽管 Ca^{2+} 掺杂的 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品中有吸氧的现象,即发生公式(1)的反应,但吸收的氧总是低于脱附的氧,这是 Ca^{2+} 掺杂增强的氧脱附与 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 自身的吸氧现象竞争的结果。温度超过 650 K,随着温度的升高,YO 层中的部分氧离子继续发生公式(2)的反应,因此, Ca^{2+} 掺杂能够增强氧脱附性。

图 4 为 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品的电导率随温度的变化关系。结果表明所有样品的电导率在 290~600 K 温区随着温度的上升而逐渐增加,表现为半导体行为;600~700 K 左右均发生了金属-半导体转变,转变温度随 Ca^{2+} 掺杂量的增加而增加。 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品的转变温度为 600 K, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_2O_{5+\delta}$ 样品的转变温度为 700 K。超过样品的转变温度呈金属的导电行为。在整个测试温区内,随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加,样品的最高电导率下降, $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 最高电导率为 $550 S \cdot cm^{-1}$, $Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo_2O_{5+\delta}$ 最高电导率为 $350 S \cdot cm^{-1}$ 。由此可见, Ca^{2+} 的掺入减少了 $YBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率。

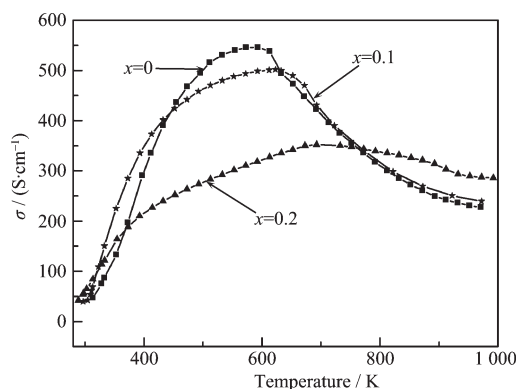


图 4 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电导率与温度的关系

Fig.4 Conductivity of $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ with temperature

图 5 是选取 $x=0, x=0.1, x=0.2$ 样品,在 290~600 K 时电导率 $\ln(\sigma T)$ 和 $1/T$ 的关系图(即图 4 电导率达到最大值前)。从图中可以看出, $x=0$ 的样品仅在 510~600 K 温区符合 $\ln(\sigma T)$ 和 $1/T$ 的线性关系。随着 Ca^{2+} 掺杂浓度的增加,这种线性关系范围增大。 $x=0.2$ 的样品在 290~510 K 温区, $\ln(\sigma T)$ 和 $1/T$ 符合线性关系。由此可见, $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 在一定温区, $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 近似呈线性关系,与小极化子的导电机制非常吻合^[8]。

在 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品中, Ca^{2+} 离子部分取代

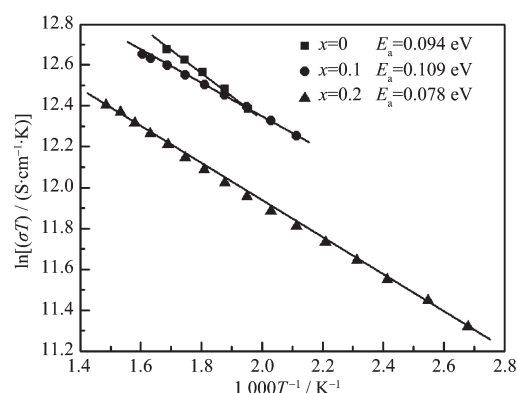


图 5 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 电导率 $\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 关系

Fig.5 $\ln(\sigma T)$ versus $1000/T$ of $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$

Y^{3+} 离子时,为了保持电中性,部分 Co^{2+} 离子转变为 Co^{3+} 离子。温度升高,从 520 K 开始, $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品出现不同程度的吸氧现象,使氧的变化量 $\delta(0 \sim 0.5)$ 逐渐增大,引起了电荷不平衡,因此少量的 Co^{2+} 离子转变成 Co^{3+} 离子,电子在 Co^{2+} 和 Co^{3+} 之间跃迁导电,形成了 $Co^{2+}-O^{2-}-Co^{3+}$ 的小极化子导电机制。到 650 K 温度左右,所有样品吸氧量达到最大,相对含量较多的 Co^{3+} 离子在该温度前大都处在低自旋态^[13]。超过此温度,样品开始脱附氧, Co^{3+} 离子转变为 Co^{2+} 离子,半导体导电行为转变为金属导电行为。因此, $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品的半导体金属行为与氧变化量 δ 有关。随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加, Co^{3+} 离子的含量增加,半导体金属转变温度增大,电导率下降。

3 结 论

采用固相反应法制备了双层钙钛矿结构的钴氧化物材料 $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 样品。用不同含量的 Ca 元素在 Y 位进行替代,系统研究了该材料的氧吸附性能和电输运性质。研究发现,随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加,氧脱附性能得到增强。在 290~600 K 温区条件下, $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ 的电输运机制符合小极化子机制。高于 600 K,样品发生半导体金属转变且转变温度随掺杂量的增加而增大。转变温度附近,电导率随 Ca 掺杂了量的增加而减小。

参考文献:

- [1] HAO Hao-Shan(郝好山), ZHENG Lu(郑路), WANG Ying-Fang(王颖芳), et al. *J. Rare Earths(Xitu Xuebao)*, **2007**, **25**: 275-281
- [2] Tarancón A, Pea-Martínez J, Marrero-López D, et al. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**: 2372-2378

- [3] LIU Yi(刘毅). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2009**,**37**:373-377
- [4] Abul K A, Jung H K, John T S I. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:7333-7337
- [5] Conder K, Podlesnyak A, Pomjakushina E, et al. *Acta Physica Polonica A*, **2007**,**111**:7-13
- [6] Bobrovskii V, Kazantsev V, Mirmelstein A, et al. *J. Magn. Mater.*, **2009**,**321**:429-437
- [7] Akahoshi D, Ueda Y. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**156**:355-363
- [8] HAO Hao-Shan(郝好山). *Thesis for the Doctorate of Zhengzhou University*(郑州大学博士论文). **2007**.
- [9] QU Li-Na(曲丽娜), LIU Yi(刘毅), MO Run-Wei(莫润伟). *Guizhou Chem. Ind. (Guizhou Huagong)*, **2009**,**34**:4-7
- [10] Maignan A, Martin C, Pelloquin D, et al. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**142**:247-260
- [11] Liu J, Liu M, Collins G, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**:799-802
- [12] Anderson P S, Kirk C A, Knudsen J, et al. *Solid State Sci.*, **2005**,**7**:1147-1156
- [13] Asai K, Yoneda A, Yokoura O, et al. *J. Phys. Soc. Jap.*, **1998**,**67**:290-296