

文章编号: 1000-324X(2006)06-1423-06

# $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ 氧离子导体的烧结行为、微结构与输运性能研究

吴修胜, 方曙民, 江国顺, 陈初升, 刘 卫

(中国科学技术大学材料科学与工程系先进功能材料与器件实验室, 合肥 230026)

**摘 要:** 采用固相反应法合成了  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) 系列化合物. X-ray 粉末衍射分析表明所制样品均是四方  $\gamma$  相. 实验研究表明: Sn 的掺入未能进一步改善体系的电学性质, 但掺 Sn 有利于优化材料的微结构及材料力学性能的提高; 氧渗透测量数据分析得到  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  陶瓷致密膜中氧的渗透运输过程主要是由表面氧交换控制的.

**关 键 词:**  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ; 氧离子导体; 微结构; 氧输运性能

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## 1 引言

稳定化的  $\text{ZrO}_2$  作为固态氧化物燃料电池的电解质材料以及氧传感器材料已得到广泛的研究, 然而它的工作温度一般较高 ( $800^\circ\text{C}$ ), 这一方面需要材料本身具有足够的化学、机械稳定性; 另一方面对与之配套的附件也提出了苛刻的要求, 从而增加了器件的成本. 为了寻找能够在中低温下使用的固态电解质材料, 以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为基的固态电解质材料得到广泛的关注. 在这些化合物当中又以  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  体系表现最好, 使它成为人们关注的焦点<sup>[1~4]</sup>. 然而研究发现导电性能较好的高温  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  相在降温过程中会发生  $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$  转变, 使材料的电导率迅速下降<sup>[1]</sup>. 为了稳定高温  $\gamma$  相, 研究工作者先后尝试过用少量的 Cu、Co、Ni、Zr 等元素替代 V, 由此导致了通式为  $\text{BiMeVO}_x$  这一系列化合物出现 ( $\text{Me}$  指掺杂元素,  $x$  为替代元素的含量)<sup>[2~4]</sup>. 尽管该体系不适合作为燃料电池的电解质材料 (还原气氛下不稳定), 但作为中低温氧分离膜材料仍具有潜在的应用价值<sup>[5]</sup>.

$\text{BiMeVO}_x$  的性能与掺杂元素  $\text{Me}$  密切相关<sup>[4]</sup>. 目前人们在各种元素掺杂中, 发现以 Cu 部分替代 V 形成  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  的电学性能较好. 但文献 [6] 研究报道  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  样品在  $450^\circ\text{C}$  长时间退火会形成氧空位有序的物相 ( $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), 从而导致电导率有较大下降. 这反映  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  的高温稳定性还不够好. M.C.Steil 等研究了  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  不同元素掺杂后体系的热稳定性, 发现高价态元素的掺杂有利于改善材料的稳定性<sup>[7]</sup>. 本文对电学性能较好的  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  体系进行了 Sn 掺杂研究, 详细讨论了材料掺杂后的烧结行为、微结构变化及它们对电学性能的影响. 文中还对综合性能较好的  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  样品进行了氧渗透测量, 并分析讨论了其传输机制.

收稿日期: 2005-12-26, 收到修改稿日期: 2006-03-31

基金项目: 国家自然科学基金 (20371045, 50332040)

作者简介: 吴修胜 (1979-), 男, 博士. 通讯联系人: 刘 卫. E-mail:wliu@ustc.edu.cn

## 2 实验

$\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  粉体的制备采用固相反应. 按化学计量比准确称取分析纯的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , 混合球磨后在  $650\sim 800^\circ\text{C}$  多次预烧, 直至为纯相. 预烧后的粉料再次球磨后经激光散射颗粒分析仪确定其平均粒径 ( $d_{50}$ ) 为  $0.80\mu\text{m}$ . 坯体先在单轴压片机初成型再经等静压 (300MPa) 获得. 为了得到较佳的烧结温度, 我们对坯体进行了热膨胀分析 (以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温, 空气中). 样品的密度根据阿基米德原理在水银中测量得到.

样品的晶体结构表征使用粉末 X 射线衍射 (Cu  $\text{K}\alpha$  源, philips x'pert.pro). 晶胞参数使用 powderx 软件处理并用最小二乘法加以拟合获得. 样品的表面微结构形貌观察采用扫描电镜 SEM (Hitachi/X-650).

样品的电学性质测量是在电化学分析仪 (CHI604B) 上进行的, 采用的是两电极交流阻抗谱技术. 样品抛光后涂上铂浆在  $700^\circ\text{C}$  退火 1h, 之后装入自制的夹具中进行测量, 温度范围为  $300\sim 700^\circ\text{C}$ , 每  $50^\circ\text{C}$  取一测量点. 样品升温至  $700^\circ\text{C}$  保温一段时间后, 进行降温测量, 然后再升温测量, 构成一个热循环.

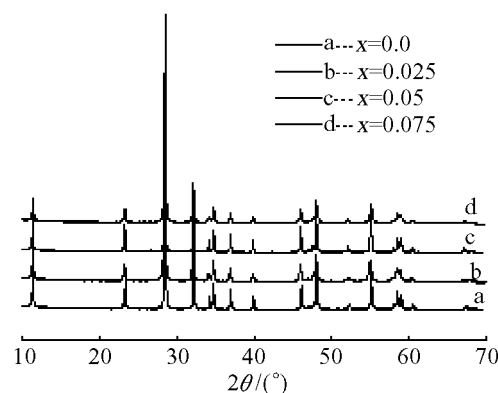


图 1  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) 系列样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ )

氧渗透测量在本实验室自建的装置上进行, 测量温度范围  $550\sim 750^\circ\text{C}$ , 测量原理与装置参见文献 [8].

## 3 结果和讨论

### 3.1 掺杂与晶格参数

固相反应合成的  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  系列样品室温粉末 X 射线衍射结果见图 1 所示. 可看出不同组分样品的衍射峰没有明显不同, 且所有的衍射峰与文献报道的  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  的衍射峰形吻合 [9], 都可以拟合为四方相. 这表明 Cu 和 Sn 在影响  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  的长程有序以及稳定高温  $\gamma$  相的能力是相同的.

表 1  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) 系列样品的晶体结构、晶胞参数  $a$ 、 $c$  以及晶胞体积  $V$   
Table 1 Crystal structure, lattice parameter  $a$  and  $c$ , and cell volume  $V$  for  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ )

Composite ( $x$ )	Crystal structure	Lattice parameter $a/\text{\AA}$	Lattice parameter $c/\text{\AA}$	Cell volume $V/\text{\AA}^3$
0.0	$\gamma$	3.9228	15.4515	237.7732
0.025	$\gamma$	3.9242	15.4475	237.8814
0.05	$\gamma$	3.9297	15.4403	238.4374
0.075	$\gamma$	3.9324	15.434	238.6678

晶胞参数随组分的变化数据见表 1. 由表 1 可知, 随着 Sn 含量 ( $x$ ) 的增加, 晶胞体积随之增加. 而晶胞参数  $a$  和  $c$  变化趋势则不同,  $a$  随  $x$  增加而增大,  $c$  却相反, 随  $x$  增加而减小.

少. 文献 [3] 报道在用 Zr、Sn、Ti 部分替代  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  中的 V 来稳定它的  $\gamma$  相时, 发现随 Zr 或者 Sn 掺杂量增加, 晶胞参数  $a, c$  均增加, 晶胞体积也随着增加; 而随 Ti 含量增加时, 晶胞参数  $a$  减小,  $c$  增加, 晶胞体积减小. 他们认为 Zr、Sn 掺杂导致晶格参数  $a, c$  均增加是由于  $\text{Zr}^{4+}$  或  $\text{Sn}^{4+}$  相比于  $\text{V}^{5+}$  离子来说半径更大引起的; 而 Ti 掺杂时, 由于产生的氧空位相对 Zr、Sn 来说更集中在  $\gamma$  相结构的  $ab$  平面, 较多的氧空位引起晶胞参数  $a$  减小, 而晶胞参数  $c$  的增大仍然是由于  $\text{Ti}^{4+}$  离子半径大于  $\text{V}^{5+}$  引起的 ( $r_{\text{Zr}^{4+}}=0.72\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Sn}^{4+}}=0.69\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Ti}^{4+}}=0.605\text{\AA}$ ,  $r_{\text{V}^{5+}}=0.54\text{\AA}$ ). 这里晶胞参数  $a$  的减小占主导作用, 导致晶胞体积随掺 Ti 含量的增加而增加. 我们的实验结果也可以用类似的原理加以解释. 在 Cu 和 Sn 的总量不变的情况下, 随着 Sn 含量的增加, 由于 Sn 的价态 (4+) 高于 Cu (2+), 体系为了保持电中性势必会引起氧空位浓度的下降, 这导致了晶胞参数  $a$  的增加, 同时由于  $\text{Sn}^{4+}$  离子半径小于  $\text{Cu}^{2+}$ , 从而引起晶胞参数  $c$  的减小 ( $r_{\text{Cu}^{2+}}=0.77\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Sn}^{4+}}=0.69\text{\AA}$ ). 晶胞参数  $a$  的增减引起体积的增减作用要大于晶胞参数  $c$  的影响, 故掺 Sn 后晶胞体积还是增大的.

### 3.2 微结构与烧结行为

$\text{BiMeVO}_x$  的性能不仅与掺杂元素  $\text{Me}$  相关, 也与材料的微结构有密切联系, 而材料的烧结行为显然对微结构有很大影响 [9~11]. 热膨胀分析是一种研究材料烧结行为较好的手段.

图 2 是  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $x=0$ 、0.025) 样品典型的线收缩及收缩率随温度的变化曲线. 两种样品开始收缩的温度 ( $t_s$ ) 相差不多, 而达最大收缩率时前者的温度 ( $t_m$ ) 约在  $760^\circ\text{C}$ , 后者温度约在  $790^\circ\text{C}$ . 可见随 Sn 含量的增加,  $t_m$  也随之升高, 这样相应的烧结温度也要提高, 据此确定样品最后的烧结温度. 为了更好地了解烧结温度对样品微结构的影响, 我们对  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  ( $x=0$ ) 样品做了不同烧结温度 ( $700$ 、 $770$ 、 $800^\circ\text{C}$ ) 的比较试验, 时间均为 5h. 密度测量发现  $700^\circ\text{C}$  烧结样品的相对密度 89.0%,  $770^\circ\text{C}$  烧结样品的相对密度达到 94.0%, 而  $800^\circ\text{C}$  烧结时, 样品的相对密度没有进一步提高反而有所下降, 只有 91.0%. 我们对这三种样品的微结构观察 (见图 3) 发现较高温烧结反而使样品密度下降的原因与材料的微结构变化有关. 在  $700^\circ\text{C}$  烧结, 样品中含有很多小孔, 晶粒较小, 平均粒径为  $3\sim 5\mu\text{m}$ , 反映其烧结温度不够;  $770^\circ\text{C}$  烧结的样品, 孔隙较少, 晶界较干净, 晶粒略有长大, 平均粒径约为  $6\sim 8\mu\text{m}$ ; 而  $800^\circ\text{C}$  烧结样品的晶粒明显异常长大, 出现了较大的孔洞和微裂纹, 导致了样品相对密度及力学性能的下降.

图 4 为  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $x=0.025$ 、0.05、0.075) 系列样品 (烧结温度根据热膨胀分析得出) 的表面形貌照片. 相对于  $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  ( $x=0$ ) 掺入  $x=0.025$  样品在  $800^\circ\text{C}$  烧结时, 晶粒虽仍然有择优生长, 但尺寸已明显变小且观察不到微裂纹存在, 相对密度可达 92.8%. 对于 Sn 掺杂量  $x=0.05$  样品, 烧结温度提高到  $830^\circ\text{C}$  时, 晶粒保持细小, 约为  $6\sim 8\mu\text{m}$  左右;  $x=0.075$  的样品烧结温度提高到  $850^\circ\text{C}$  晶粒仍较小, 约为  $4\sim 6\mu\text{m}$ . 以上反映体系掺

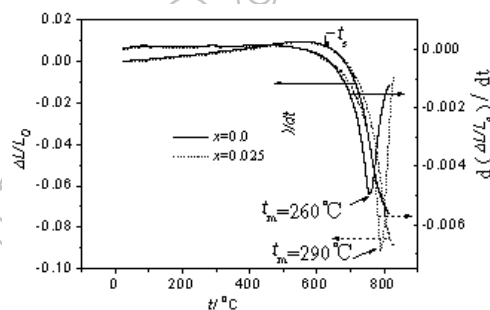


图 2  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $x=0$ 、0.025) 的线形收缩及收缩率随温度的变化关系曲线

Fig. 2 Linear shrinkage and linear shrinkage rate of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $x=0$ , 0.025) as a function of temperature

Sn 有细化晶粒的作用, 同时提高了样品的烧结温度. 由于该体系作为氧分离器以及传感器材料使用, 一般应用温度在  $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ , 烧结温度的提高有利于材料的抗蠕变性, 便于高温长期使用; 而细化晶粒, 减少微裂纹, 则有利于提高材料的强度.

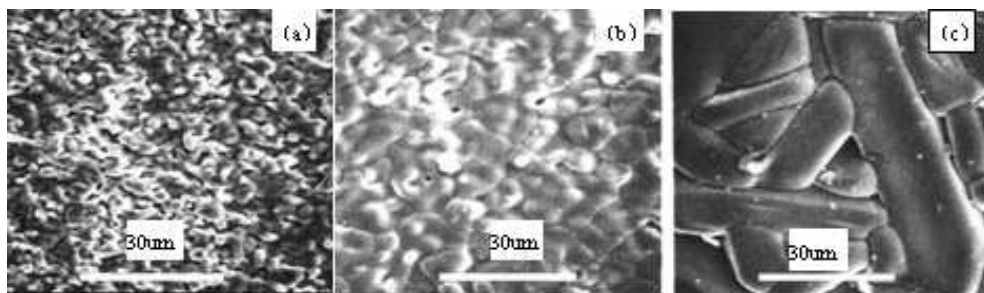


图 3  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  在 (a)  $700^{\circ}\text{C}$ , (b)  $770^{\circ}\text{C}$ , (c)  $800^{\circ}\text{C}$  烧结 5h 的表面形貌

Fig. 3 SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  sintered at  $700$ ,  $770$  and  $800^{\circ}\text{C}$  for 5h

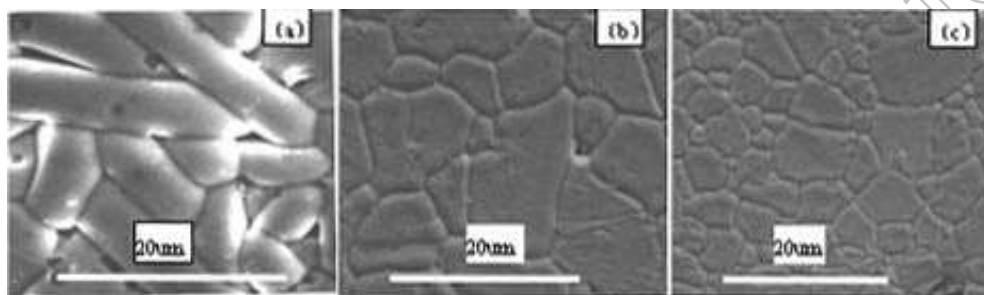


图 4  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  不同组分的表面形貌

Fig. 4 SEM micrographs of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.35-\delta}$

(a)  $x=0.025$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ , 5h; (b)  $x=0.05$ ,  $830^{\circ}\text{C}$ , 5h; (c)  $x=0.075$ ,  $850^{\circ}\text{C}$ , 5h

### 3.3 $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ 的电学性能

图 5 为  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  系列样品的电导率与温度的关系曲线 (样品烧结条件同图 4), 为清楚起见, 在这里只给出了降温测量的结果. 在 Cu 和 Sn 总量不变的情况下, 增加 Sn 含量, 样品电导率除  $\text{Sn}=0.025$  时下降较大外, 其余样品略呈下降趋势. 另要指出的是掺 Sn 为 0.025 的样品在接下来的升温测量有一滞后, 而其余组分在热循环测量过程中电导率均重合很好. 我们知道体系中 Sn 的价态要高于 Cu, Sn 含量的增加意味着体系中的氧空位浓度逐渐减少, 前面 XRD 给出的晶胞参数  $a$  随 Sn 的增加而增大也与此吻合. 氧空位浓度的减少导致电导率也跟着下降, 这说明该体系中氧离子的导电是借助氧空位跃迁实现的. 此外还可看出曲线在  $500^{\circ}\text{C}$  左右有一缓慢的转变, 反映了活化能的变化. 文献报道<sup>[6,9~11]</sup> 这转变源于  $\gamma-\gamma'$  相变, 低温  $\gamma'$  相对应的是氧空位部分有序的相, 氧空位的部分有序导致电导率下降以及活化能增加.  $\text{Sn}=0.025$  样品电导率的异常下降可认为是不同的微结构导致的 (见图 3). 为了更好地说明材料的微结构对材料电性能的影响, 我们对图 3(b) 与 (c) 不同形貌微结构的  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  样品还进行了电学性能测量. 结果显示  $770^{\circ}\text{C}$  烧结样品在热循环过程中重合的很好;  $800^{\circ}\text{C}$  烧结的样品相对于  $770^{\circ}\text{C}$  烧结样品不仅电导率下降很多, 而且在相转变区域升降温电导测量有明显回滞现象. 这一回滞现象也被其他研究者<sup>[10,12]</sup> 观察到. 文献<sup>[11]</sup> 还报道较小晶粒的样品似乎能够抑制或者减缓这种  $\gamma-\gamma'$  转变. 我们对晶粒尺寸不同的微结构样品的电导测量也证实了这点. 可见, 要想获得较好的电学性能材料, 材

料的微结构控制也是至关重要的.

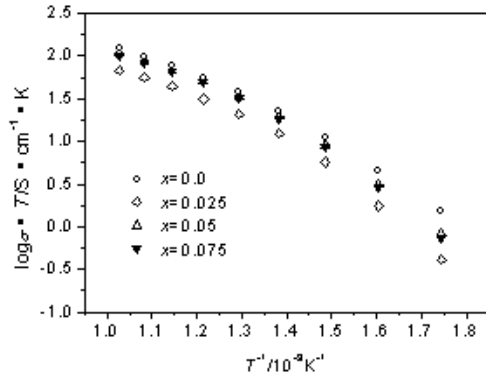


图 5  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) 系列样品电导率的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Arrhenius plot of electrical conductivity for  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ )

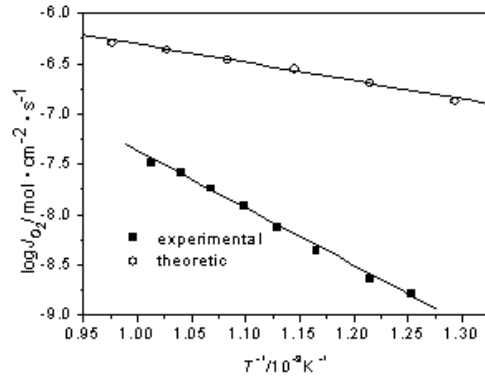


图 6  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  陶瓷膜的氧渗透速率随温度的变化曲线

Fig. 6 Oxygen permeation rate of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  ceramic membrane as a function of temperature

### 3.4 氧渗透性能

无机透氧膜材料要实现持续从空气中分离氧的目的,一方面既需要可供氧离子传输的通道,又要求材料能够传输电子以便维持材料的电中性.对混合电子导体  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ <sup>[13]</sup>,很容易满足这两点,而对于象  $\text{BiMeVO}_x$  这一类纯氧离子电导的材料,要实现持续分离氧的目的,一般通过加入电子导电相构成双相复合透氧膜材料或通过外短路来实现.本文采用后一种方法,即在  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  样品的表面涂上铂浆使之成为外短路,这样在氧传输的过程中电子从样品表面传输以保持电中性.图 6 为  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  的氧通量与温度的关系图.从图中可以看出在我们测试的温度范围内,其氧通量相对于钙钛矿结构的材料,如  $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  要小得多<sup>[14]</sup>.这事实似乎与  $\text{BiMeVO}_x$  具有较高的离子电导率相矛盾.以下我们采用电导数据从理论上估算相应的氧通量.在体扩散的情况下,体系的透氧量可由 Wagner 方程 (1) 计算得到.由于我们采用的是外短路,有  $\sigma_e \gg \sigma_i$ ,上式可改写成 (2) 式.

$$j_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \times \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \times \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

$$j_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16F^2L} \times \sigma_i \times \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

此外该体系基本是纯氧离子导体,所以交流阻抗谱仪测量得到的总电导率 ( $\sigma_{\text{tol}}$ ) 主要是离子电导率的贡献,即  $\sigma_{\text{tol}} \approx \sigma_i$ . 这样由 (2) 式可计算得到在实验测试的氧分压条件下  $j_{\text{O}_2}$  的理论值.对比图 6 中氧通量计算值和测量值,可见理论计算值要比实际测量结果大 1~2 个数量级,这说明计算基于该体系是由体扩散控制的前提是不正确的.换句话说,此材料氧的传输过程中表面氧交换步骤是主要控制因素.这样,对该体系如何进行表面修饰来提高表面氧交换速率就成为应用这一材料的关键.

## 4 结论

$\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) 体系的掺杂研究表明: (1) 该材料的制备工艺对材料的微结构影响较大, 进而影响到材料的电学性能, 如样品过烧会导致  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35-\delta}$  晶粒异常长大, 使材料电导率降低及电导热循环测量出现严重回滞; (2) 体系中 V 位 Sn 的掺入虽未能进一步增加体系的离子电导, 但它有利于改善材料的微结构及提高材料的力学性能; (3) 氧渗透测量数据分析表明  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_{5.5-\delta}$  体系中的氧渗透过程主要是由表面氧交换控制的。

## 参考文献

- [1] Abraham F, Debreuille-Gresse, Mairesse M F, *et al. Solid State Ionics*, 1988, **28-30**: 529-532.
- [2] Abraham F, Bovin J C, Mairesse G, *et al. Solid State Ionics*, 1990, **40-41**: 934-937.
- [3] Yan J, Greenblatt M. *Solid State Ionics*, 1995, **81**: 225-233.
- [4] Boivin J C, Pirovano C, Nowogrocki G, *et al. Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2870-2888.
- [5] Boivin J C, Pirovano C, Nowogrocki G, *et al. Solid State Ionics*, 1998, **113-115**: 639-651.
- [6] Watanabe A, Das K. *J Solid State Chem*, 2002, **163**: 224-230.
- [7] Steil M C, Ratajczk F, Capoen E, *et al. Solid State Ionics*, 2005, **176**: 2305-2312.
- [8] Chen C S, Zhang Z P, Jiang G S, *et al. Chem. Mater.*, 2001, **13**: 2797-2800.
- [9] Simner S P, Suarez Sandoval, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80 (10)**: 2563-2568.
- [10] Steil M C, Fouletier J, Kleitza M, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 815-818.
- [11] Pirovano C, Steil M C, Capoen E, *et al. Solid State Ionics*, 2005, **176**: 2079-2083.
- [12] Dygas R, Kurek P, Breiter M W. *Electrochimica Acta*, 1995, **40**: 1545-1550.
- [13] 黄端平, 徐庆, 陈文, 等 (HUANG Duan-Ping, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (1)**: 133-138.
- [14] 樊传刚, 刘卫, 江国顺, 等 (FAN Chuan-Gang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19 (1)**: 121-126.

## Sintering Behavior, Microstructure and Transport Properties of $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ Oxygen-ion Conductor

WU Xiu-Sheng, FANG Shu-Min, JIANG Guo-Shun, CHEN Chu-Sheng, LIU Wei

(Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The samples of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) were prepared by solid-state reaction. Room temperature powder X-ray diffraction (XRD) indicates that the synthesized compounds present the tetragonal  $\gamma$ -phase structure. The measurement results show that doped-Sn benefits to the control of microstructure of the sample and favor its mechanic property though it doesn't further improve the electrical conductivity of the system. The oxygen permeation measurement result indicates oxygen transport in  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$  system is controlled mainly by the process of surface oxygen exchange.

**Key words**  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ; electrical conductivity; microstructure; oxygen permeation