

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷的合成及电性能研究

刘宝信¹ 杨 青¹ 郭颖欣¹ 陈 成¹ 马桂林^{*,1} 王洪涛^{1,2}

(¹ 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏省有机合成重点实验室, 苏州 215123)

(² 阜阳师范学院化学化工学院, 阜阳 236041)

摘要: 本文采用高温固相法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$) 系列陶瓷样品, 用 XRD、SEM 对样品进行了表征, 并用交流阻抗谱、氢泵、氢浓差电池、氧浓差电池等系统地研究了该系列样品的电性能。结果表明, 该系列陶瓷样品均为钙钛矿型单斜晶相结构; 样品的氢浓差电池电动势的实测值和理论值吻合得很好, 表明样品在氢气气氛中为纯离子导体; 氢泵测试结果证实了样品在氢气气氛中基本上是质子导体; 氧分压与电导率的关系表明样品在高氧分压气氛中是离子(质子+氧离子)和空穴的混合导体, 在低氧分压气氛中是离子(质子+氧离子)导体; 氧浓差电池测试结果表明样品在干燥的氧化性气氛中是氧离子和空穴的混合导体。

关键词: LaYO_3 ; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$; 质子导电性; 阻抗谱; 气体浓差电池

中图分类号: O614.33⁺1; O614.23⁺2; O61432⁺2; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0278-07

Synthesis and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ Ceramics

LIU Bao-Xin¹ YANG Qing¹ GUO Ying-Xin¹ CHEN Cheng¹ MA Gui-Lin^{*,1} WANG Hong-Tao^{1,2}

(¹College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Key Laboratory of Organic
Synthesis of Jiangsu Province, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123)

(²College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Teachers College, Fuyang, Anhui 236041)

Abstract: The ceramic samples of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$) were prepared using a conventional solid state reaction method and characterized by XRD, SEM. The electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ceramics were investigated by means of various electrochemical methods, e.g. ac impedance spectroscopy, hydrogen pumping, gas concentration cells including hydrogen concentration cell and oxygen concentration cell etc. X-ray powder diffraction pattern showed that the structures were all monoclinic perovskite. The observed values of hydrogen concentration cell coincided with theoretical ones perfectly, indicating that the ceramics were pure ionic conductors under hydrogen atmosphere. The results of hydrogen pumping confirmed that the ceramics mainly were proton conductors under hydrogen atmosphere. The dependence of conductivity on oxygen partial pressure revealed that the samples were mixed conductors of ions ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) and hole at high oxygen partial pressure, but were pure ionic ($\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$) conductors at low oxygen partial pressure. The results of oxygen concentration cell exhibited that the samples were mixed conductors of oxide-ion and hole in dry oxidizing atmospheres.

Key words: LaYO_3 ; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$; proton conduction; impedance spectroscopy; gas concentration cell

收稿日期: 2008-09-16。收修改稿日期: 2008-11-26。

国家自然科学基金(No.20771079)、安徽省青年教师“资助计划”(No.2007jq1142)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 32uumagl@suda.edu.cn

第一作者: 刘宝信, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能无机材料。

高温质子导体是一种重要的功能材料,已经受到了人们的广泛关注。1981年,Iwahara首次发现掺Yb的 SrCeO_3 ^[1]固体氧化物陶瓷在高温(600~1 000℃)下含氢气或水蒸气气氛中具有良好的质子导电性,其后,又报道了掺杂的 BaCeO_3 ^[2], AZrO_3 (A=Ca,Sr和Ba)^[3,4]等固体电解质在上述条件下也具有质子导电性。此外, LaYO_3 ^[5], LaErO_3 ^[6], LaScO_3 ^[7], LaGaO_3 ^[8]等也被报道具有质子导电性。这一类质子导电性陶瓷可广泛应用于中、高温燃料电池,氢传感器,氢的电解制备、分离和提纯,氢分子泵,有机合成的催化加氢和脱氢,常压合成氨等多种电化学装置及膜反应器方面^[9]。

至今,关于掺杂的 LaYO_3 导电性有少量报道。Iwahara等报道了掺Ca的 LaYO_3 陶瓷在600~1 000℃下含氢气及水蒸气气氛中具有质子导电性^[5]。Gunasekaran等报道了掺Sr的 LaYO_3 陶瓷可用于甲烷的催化氧化^[10]。Alcock等报道了掺Sr的 LaYO_3 陶瓷在400~1 000℃下,低氧分压中是纯的氧离子导体,在高的氧分压中是p-型半导体,但没有质子导电性^[11]。Ruiz-Trejo等报道了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 在低于550℃时具有质子导电性^[12]。此外,Yamamura等报道了 $\text{LaY}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 系列固体电解质的导电性质^[13]。但是,至今对于掺Sr的 LaYO_3 陶瓷在600~1 000℃范围内的质子导电性尚未见报道,而对于其在600℃以下的质子导电性尚未得到充分的证实。

本文用高温固相法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$)系列陶瓷样品,采用多种电化学方法着重研究了该系列样品在400~1 000℃下、不同气氛中的导电性及其变化规律。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按所需物质的量比分别称取系列陶瓷样品所需的原料 La_2O_3 ($w=99.99\%$, 上海国药集团), SrCO_3 ($w=99.0\%$, 上海科昌精细化学品公司), Y_2O_3 ($w=99.99\%$, 上海国药集团),以无水乙醇为介质湿式混合研磨2 h后烘干,置于高温箱式控温电炉(上海实验电炉厂)中,于1 250℃下初烧10 h。将初烧后的产物湿法球磨3 h,烘干、过筛(150 μm)后,在不锈钢模具中压制成直径为18 mm、厚度约为2 mm的圆形薄片,以200 MPa等静水压力压制成型后置于电炉中,在1 300~1 400℃下烧结12 h,自然退火到室温后得到所需的系列陶瓷样品。将陶瓷样品加工成

直径为15 mm、厚度为0.6 mm的薄片,用于测试电性能。

1.2 样品的表征

采用X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司 型号:X'Pert-pro MPD)测定陶瓷样品粉末的XRD,并与PDF卡标准谱图比较以确定系列样品的晶体结构。管电流为30 mA,管电压为40 kV,X射线源为Cu靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$),扫描速率为 $1.000\sim 2.000^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。用冷场发射扫描电镜(日本日立公司型号:S-4700)观测陶瓷样品表面和断面的显微结构。

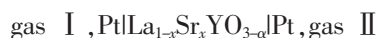
1.3 电导率的测定

用电化学工作站(德国ZAHNER IM6ex)测量系列陶瓷样品在300~1 000℃下,不同气氛中的阻抗,频率范围为1~3 MHz,电压为50 mV。测量气氛为空气、湿润空气和氢气,气体流速均为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

测定了不同氧分压 p_{O_2} 与电导率 σ 的关系。气氛中的不同氧分压通过改变氧气、空气、氩气、氢气的混合比进行调节,并用YSZ氧传感器定量。

1.4 电池电动势(EMF)的测定

按照文献^[14~16]方法,将制得的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$)作为电解质隔膜,组成如下电池,并测定它们的电动势 E_{obs} :



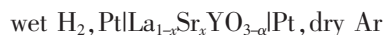
湿润氢气、湿润空气与氩气的混合气分别被用作氢浓差电池中的气体gas I及gas II;干燥空气、干燥氧气分别被用作干燥氧浓差电池中的气体gas I及gas II。其中湿润气体是通过饱和一定温度下的水蒸气得到,干燥气体是通过 P_2O_5 干燥后得到。用下式求得不同气氛下的各离子迁移数 t :

$$t = \frac{E_{\text{obs}}}{E_{\text{cal}}} \quad (1)$$

式中 E_{obs} 为气体浓差电池电动势的实测值, E_{cal} 为气体浓差电池电动势的理论值。

1.5 电化学氢分子透过(氢泵)速率的测定

为证实系列陶瓷样品的质子导电性,以陶瓷样品为固体电解质,组成如下的氢泵^[8,14]:



湿润的氢气及干燥的氩气(载气)采用实验1.4的方法处理。向氢泵通入直流电(南京桑力电子设备厂WLS数字恒流电源),若陶瓷样品具有质子导电性,则氢分子在阳极失去电子,以质子形态通过电解质,在阴极放电成为氢原子,再结合为氢分子。在阴极(dry Ar)生成的氢气与氩气混合并通入氢气传

感器 (上海佳福利传感器系统有限公司 型号: SG33A)测定其中的氢气浓度。

氢气产生的实际速率 V (单位: $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 用下式计算^[8]:

$$V = \frac{273.15 V_{\text{Ar}} x}{(273.15 + T) S} \quad (2)$$

式中 V_{Ar} , x , T 和 S 分别为氩气流速 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 氩气-氢气混合气体中的氢气浓度, 测定时的室温和电极面积。

氢气产生的理论速率 V_{th} (单位: $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 用下式计算:

$$V_{\text{th}} = \frac{60 \times I \times 22.4}{2 \times F \times S} \quad (3)$$

式中 I , F , S 分别为电流, 法拉第常数, 电极面积。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷样品的结晶相分析

图 1 是系列陶瓷样品的粉末 XRD 谱图。样品 XRD 主要的衍射峰位置和强度与钙钛矿型单斜晶 LaYO_3 (PDF No.00-053-0649) 基本一致, 未见到 Y_2O_3 、

La_2O_3 或其他杂质衍射峰, 这表明系列陶瓷样品均已形成钙钛矿型单斜晶固溶体。选取高角度范围 ($2\theta=80^\circ \sim 130^\circ$) 主要的衍射峰用晶胞参数软件计算得到该系列陶瓷样品的晶胞参数列于表 1。由实际密度和理论密度之比求得系列样品的相对密度, 均大于 93% (表 1)。

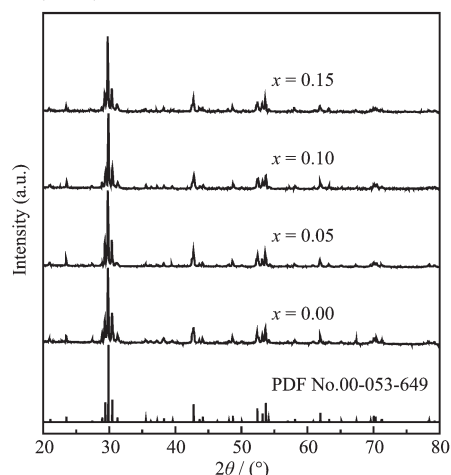


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of specimens

表 1 样品的晶胞参数以及密度

Table 1 Cell parameters and density of specimens

Compounds	Cell parameters				V / nm^3	Theoretical density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Actual density / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
	a / nm	b / nm	c / nm	$\beta / (^\circ)$			
$x=0.00$	1.692 7	1.688 2	1.687 9	91.96 5	4.820 5	6.079 7	5.707 0
$x=0.05$	1.693 5	1.688 6	1.688 1	91.97 1	4.824 6	6.009 3	5.607 3
$x=0.10$	1.693 9	1.689 6	1.688 5	91.97 7	4.829 5	5.937 9	5.595 9
$x=0.15$	1.694 5	1.689 8	1.688 8	91.97 8	4.832 6	5.869 0	5.493 9

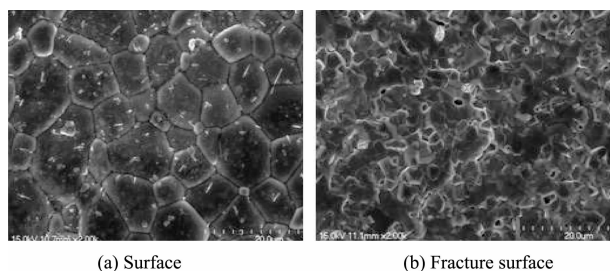
2.2 陶瓷样品的 SEM 分析

图 2 为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷样品的表面和断面的扫描电镜照片。由图可清楚地看到样品较致密, 这与其较高的相对密度相一致, 表明样品具有良好的烧结性能。表面分布着一些细碎颗粒, 是为防止高温烧结过程中样品组分的挥发, 用 LaYO_3 母体的烧结体粉末掩埋造成的。细碎颗粒中的元素含量经

X 射线能谱 (EDS) 分析, 结果为: $n_{\text{La}}:n_{\text{Y}}:n_{\text{O}}=1:0.88:2.8$, 这与掩盖物 LaYO_3 母体的 $n_{\text{La}}:n_{\text{Y}}:n_{\text{O}}=1:1:3$ 基本一致, 可见细碎颗粒为 LaYO_3 母体的烧结体粉末。由断面可以看出, 样品内部仅有极少量的小气孔, 气密性测试表明这些小气孔为闭合气孔, 气体分子不能自然穿透样品薄片, 可满足电性能测试要求。其它样品情况类似。

2.3 交流阻抗谱图

典型的交流阻抗谱图表示在图 3 中。如图 3 所示, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{YO}_{3-\alpha}$ 样品在 400°C 时的阻抗谱图由高频部分的小半圆、中频部分的大半圆和低频部分的一条弧线组成, 分别对应于样品的晶粒电导、晶界电导和电解质与电极界面间的电导过程, 晶粒和晶界电容根据 $C=1/(2\pi f_{\text{char}}R)^{[17]}$ 计算得到, 分别为 $C_b=1.68 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $C_{gb}=0.290 \times 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。500、600、700、800 和 900°C 的晶界电容分别为 $0.628 \times$



(a) Surface

(b) Fracture surface

图 2 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ 烧结体的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ ceramic

10^{-7} 、 1.13×10^{-7} 、 1.64×10^{-7} 、 2.87×10^{-7} 和 $5.36 \times 10^{-7} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$, 晶界电容随温度升高逐渐增大。随着温度升高, 高频及中频部分半圆均逐渐减小, 当温度为 700°C 时, 阻抗谱图是由 1 个半圆和 1 条弧线组成, 半圆对应于晶界电导过程, 半圆左端对应于晶粒电阻, 右端对应于晶界与晶粒电阻之和, 弧线则对应于电解质与电极界面间的电导过程。随着温度继续升高, 半圆与实部的交点明显左移, 且半圆逐渐缩小, 1000°C 时, 阻抗谱只有 1 条弧线, 对应于电解质与电极界面间的电导过程, 弧线与实部的交点对应于晶粒电阻。其它样品在氢气气氛中的交流阻抗谱图变化趋势大致相同。

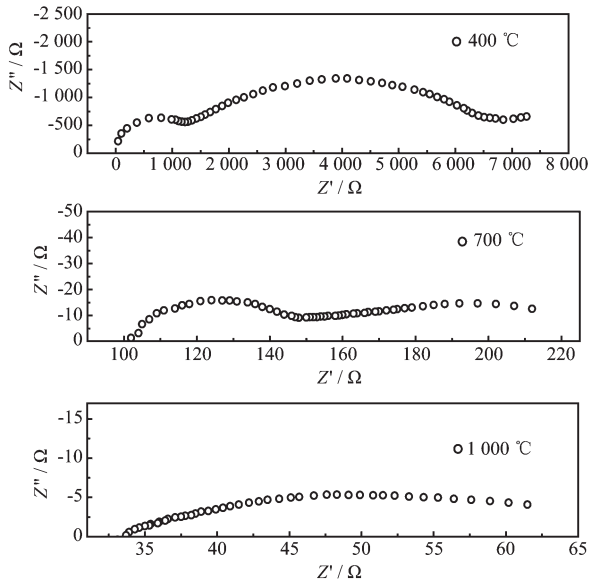


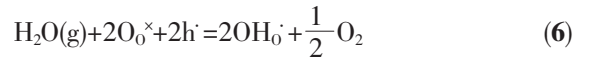
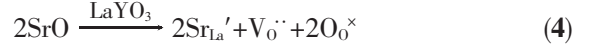
图3 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{YO}_{3-\alpha}$ 样品在氢气气氛中的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectra of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{YO}_{3-\alpha}$ ceramic in hydrogen atmosphere

2.4 电导率

陶瓷样品的晶粒电阻可由对应的阻抗谱图与

实轴的交点测得, 进而可求得电导率 σ 。图 4(a)、(b) 和 (c) 分别是各陶瓷样品在空气、湿润空气和氢气气氛中电导率的测试结果。由图 4 可见, 每个陶瓷样品在不同的气氛中的电导率 σ 的大小次序为: $\sigma(\text{空气中}) > \sigma(\text{湿润空气中}) > \sigma(\text{氢气中})$ 。类似于 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ ^[15]。这可从以下的缺陷反应得到解释:



在上述各式中, Sr_{La}' , $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$, $\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$, $\text{h}^{\cdot}$ 和 e' 分别表示 La^{3+} 位的 Sr^{2+} 离子, 氧空位, 晶格氧离子, 质子 (与晶格氧离子之间以氢键形式存在), 空穴和电子。由式 (4) 可知, 在 LaYO_3 中掺入 SrO 后, 部分 La^{3+} 离子被 Sr^{2+} 离子取代, 为保持电中性而产生一定量的 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 。在空气中, 因发生反应 (5) 而产生氧离子及空穴导电, 当有水蒸气或氢气存在时, 就会发生反应 (6)~(8), 从而减小空穴导电, 产生质子导电。图 4 中湿润空气和氢气气氛中的电导率低于空气气氛中的电导率就是由于这个原因^[15], 加之反应 (8) 更难进行^[17], 从而使样品在氢气气氛中的电导率最低。由图 4 还可见, 掺杂量对样品的电导率有着显著影响, 掺杂样品的电导率均远高于母体的电导率, 在各种气氛中, 电导率的大小次序为: $\sigma_{x=0.05} > \sigma_{x=0.10} > \sigma_{x=0.15} > \sigma_{x=0.00}$ 。这是由于随着掺杂量的增大氧空位浓度也增大, 有利于电导率的增大, 但同时随着氧空位浓度的增大, 点缺陷 Sr_{La}' 与 $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ 之间的静电引力增大, 促使点缺陷对 $(\text{Sr}_{\text{La}}'\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}\text{Sr}_{\text{La}}')$ 及 $(\text{Sr}_{\text{La}}'\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot})$ 的形成和氧空位有

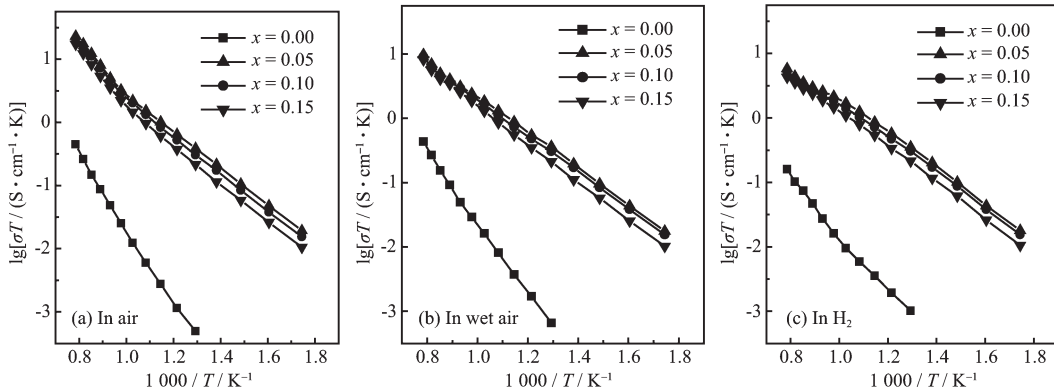


图4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 系列陶瓷样品在不同气氛中的电导率

Fig.4 Arrhenius curves of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ conductivity in different gas atmospheres

效浓度的降低,导致电导率反而降低。其中 $x=0.05$ 的样品具有最高的电导率,在 1000 °C 下空气、湿润空气和氢气气氛中的电导率分别为:0.018、0.0077 和 $0.00455 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 4(a)空气气氛中电导率曲线的斜率约在 720 °C 时发生了变化,这与文献^[5]掺 Ca 的 LaYO_3 有着相似的变化。由图 4(a)可求得电导活化能在 720 °C 以下约为 $56.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,720 °C 以上约为 $86.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这可能是由于随着温度的升高,更有利于反应(5)的进行及空穴的产生和空穴电导的增大,从而使曲线的斜率增大。图 4(b)为湿润空气气氛中的电导率曲线,总电导率 σ 与温度 T 乘积的对数 $\lg(\sigma T)$ 与温度的倒数 $1/T$ 几乎成直线关系。这可能是由于在湿润空气中,反应(6)和(7)的发生降低了空穴及氧空位的浓度,同时增大了 $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ 的浓度,使空穴及氧空位电导率降低及质子电导率增大,从而使 $\lg(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的变化基本成直线关系。图 4(c)为氢气气氛中的电导率曲线,在 750 °C 以下,电导率随着温度的升高而逐渐增大,750 °C 以上,电导率的增加幅度变小,这可能是由于高温时溶于样品中的质子向陶瓷表面扩散并以氢分子形式逸出,从而降低了陶瓷中的质子浓度和电导率。各样品在氢气气氛中的电导率曲线类似于 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{LuO}_{3-\alpha}$ ^[18]。

图 5 为 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷样品在 400、500、600、700、900 °C 下的氧分压与电导率的关系曲线。一般来说,一定的氧分压范围内,若 $\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ 呈水平直线关系,则在此氧分压范围内陶瓷样品表现为离子导电性;若 $\lg\sigma - \lg p_{\text{O}_2}$ 为非水平直线关系,则在该氧分压范围内陶瓷样品为电子(或空穴)导电性、或离

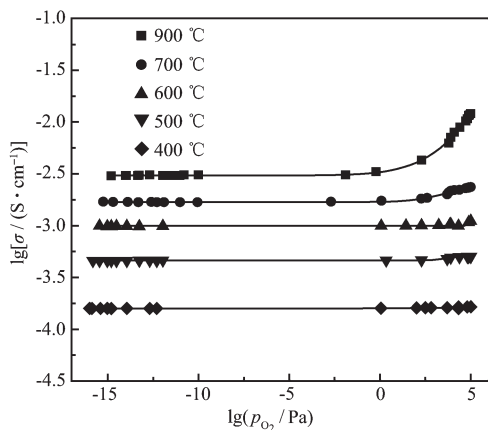


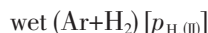
图 5 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷样品电导率与氧分压的关系

Fig.5 Dependence of electrical conductivity of $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{YO}_{3-\alpha}$ on oxygen partial pressure

子与电子(或空穴)的混合导电性^[19]。由图 5 可知,在 400 °C 的低温下,电导率不受氧分压影响,表明样品是离子导体;在高于 400 °C 的温度下,低氧分压 p_{O_2} 范围内,电导率也不受氧分压影响,样品是离子导体,这与氢浓差电池电动势的测定结果相吻合,高氧分压 p_{O_2} 范围内,电导率随着氧分压的增大而增大,表明样品是离子与空穴的混合导体,且空穴电导率随温度升高增大的程度更大。其他样品也有类似变化。

2.5 氢浓差电池的测定结果

氢浓差电池电动势方法是研究样品在氢气气氛中的离子导电性的重要方法^[14-16]。本研究以 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 为电解质,组成如下的氢浓差电池:



氢浓差电池电动势的理论值 E_{cal} 可通过下面的能斯特方程求出:

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2(\text{I})}}{p_{\text{H}_2(\text{II})}}$$

式中 R 为气体常量, T 为绝对温度, F 为法拉第常量, $p_{\text{H}_2(\text{I})}$, $p_{\text{H}_2(\text{II})}$ 分别为负极, 正极气室中氢气分压, $p_{\text{H}_2(\text{I})} > p_{\text{H}_2(\text{II})}$ 。图 6 为 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{YO}_{3-\alpha}$ 样品的氢浓差电池电动势测试结果,图中各符号表示相应实验温度下的电动势实测值 E_{obs} , 各虚线表示相应实验温度下电动势的理论值 E_{cal} 。由图 6 可见,在 400~1000 °C 下氢浓差电池电动势的实测值与理论值吻合得很好,由公式(1)可求得样品在各实验温度下的离子迁

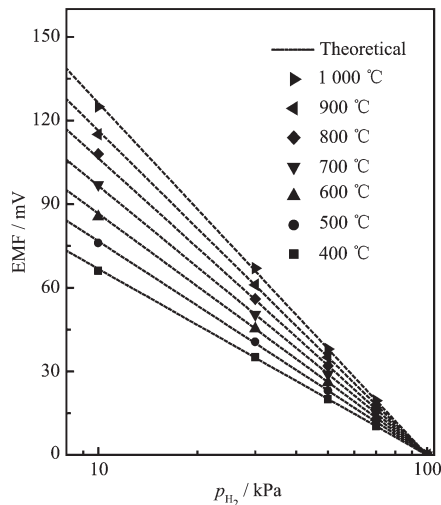


图 6 氢浓差电池的电动势

Fig.6 EMF of the hydrogen concentration cell

移数为1,这表明 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷样品在氢气气氛中为纯的离子导体,这与图5中低氧分压下 $\lg\sigma\text{-}\lg p_{\text{O}_2}$ 呈水平直线关系的测定结果是一致的。与该样品类似,其他样品在氢气气氛中该温度范围也是纯的离子导体。这说明显示在图4(c)氢气气氛中的电导率代表了纯离子电导率。

2.6 电化学氢分子透过(氢泵)的测定结果

根据氢浓差电池电动势仅能衡量离子迁移数的大小,但并不能肯定就是质子迁移数^[8,20],故本文采用电化学氢分子透过(氢泵)方法进一步证实样品在氢气气氛中的质子导电性。将氢泵阴极气室的氢气-氩气混合气体中氢气含量代入式(2)计算得到电化学氢透过实际速率,实验结果如图7。图中虚线表示电化学氢透过速率的理论值,由式(3)计算得到。由图可知,电化学氢透过实际速率随施加于氢泵的电流密度增大而增大。当电流密度小于 $3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,氢的产生速率非常小,这是由于较小的电流密度下产生的氢气量很少,且产生的部分氢气与氩气中残存的少量氧气(经氧传感器检测氧气分压约为 10 Pa) 反应生成水而被消耗的缘故。在电流密度为 $3\sim 25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,实测值基本呈线性关系。可由实测值所在直线斜率与理论值所在直线斜率之比求得样品的质子迁移数约为0.85,结合图6氢浓差电池的实验结果可知,样品在氢气气氛中主要为质子导电外,还存在少量氧离子导电。由图7还可见,当电流密度大于 $25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,实测值逐渐偏离线性关系,这是由于在较高的电流密度下电极极化作用较大而使电流效率降低的缘故^[21]。其他样品的电化学氢透过实验结果与 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{YO}_{3-\alpha}$ 样品相类似。

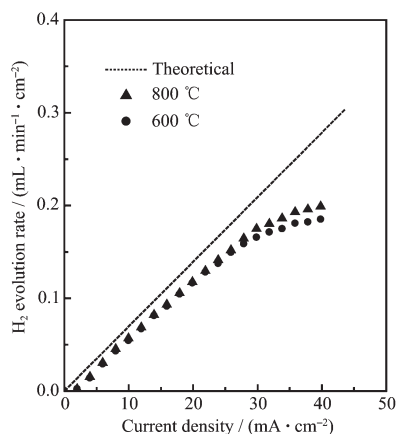
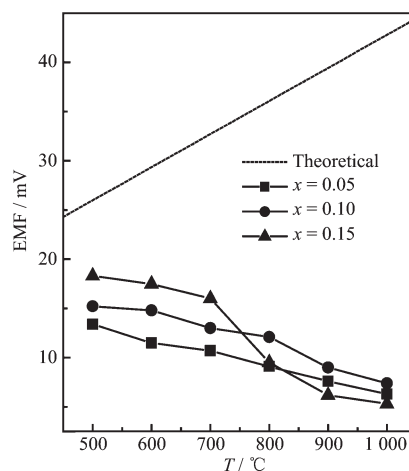


图7 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{YO}_{3-\alpha}$ 样品氢的电化学透过速率

Fig.7 Electrochemical permeability rate of H_2 using $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{YO}_{3-\alpha}$

2.7 氧浓差电池的测定结果

图8为系列陶瓷样品干燥的氧浓差电池电动势测试结果,图中虚线代表电池电动势理论值 E_{cal} ,各符号代表电池电动势实测值 E_{obs} 。由图8可见,各陶瓷样品在干燥的氧化性气氛中具有一定程度的氧离子导电性,但电池电动势的实测值比理论值低得多,表明样品在干燥的氧化性气氛中还有着相当程度的空穴导电,是氧离子与空穴的混合导体^[19],这与图5中高氧分压下测试结果基本一致。由式(1)可求得各样品在 $500\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的氧离子迁移数为 $0.12\sim 0.70$ 。此外,随着温度的升高,氧离子导电性逐渐变小,空穴导电性逐渐增大,这可能是由于高温条件下更有利于空穴的导电。



dry air, $\text{Pt/La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}/\text{Pt}$, dry O_2

图8 氧浓差电池的电动势

Fig.8 EMF of the oxygen concentration cell

3 结论

通过高温固相法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$) 系列陶瓷样品,XRD测试表明样品均为钙钛矿型单斜晶相结构;掺杂量对样品的电导率有着显著影响,随着掺杂量的增大,电导率先增大后降低,电导率的大小次序为: $\sigma_{x=0.05} > \sigma_{x=0.10} > \sigma_{x=0.15} > \sigma_{x=0.00}$,其中, $x=0.05$ 的样品具有最大的电导率,它在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气、湿润空气和氢气气氛中的电导率分别为: $0.018, 0.0077$ 和 $0.00455\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$;氧分压与电导率的关系表明样品在高氧分压气氛中是离子(质子+氧离子)和空穴的混合导体,在低氧分压气氛中是纯离子(质子+氧离子)导体;样品的氢浓差电池电动势的实测值和理论值吻合得很好,表明样品在氢气气氛中为纯离子导体;氢泵测试结果表明样品

在氢气气氛中质子导电占主导,但也存在少量的氧离子导电;氧浓差电池测试表明各样品在干燥的氧化性气氛中是氧离子和空穴的混合导体。根据 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 系列陶瓷样品在氢气气氛中良好的质子导电性及在氧气气氛中的离子与空穴的混合导电性,该系列陶瓷样品可作为氢传感器、氢泵、固体氧化物燃料电池的候选电解质材料,也可作为固体氧化物燃料电池的候选阴极材料。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al. *Solid State Ionics*, **1981**,**3-4**:359~363
- [2] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**,**135**:529~533
- [3] Yajima T, Kazeoka H, Yogo T, et al. *Solid State Ionics*, **1991**,**47**:271~275
- [4] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al. *Solid State Ionics*, **1993**,**61**:65~69
- [5] Takahashi T, Iwahara H. *Rev. Chim. Min.*, **1980**,**17**:243~253
- [6] Larring Y, Norby T. *Solid State Ionics*, **1994**,**70-71**:305~310
- [7] Lybye D, Bonanos N. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:339~344
- [8] Ma G L, Zhang F, Zhu J L, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**:6006~6011
- [9] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**168**:299~310
- [10] Gunasekaran N, Bakshi N, Alcock C B. et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**83**:145~150
- [11] Alcock C B, Fergus J W, Wang L. *Solid State Ionics*, **1992**, **51**:291~295
- [12] Ruiz-Trejo E, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **1997**,**97**:529~534
- [13] Yamamura H, Yamazaki K, Kakinuma K, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**150**:255~261
- [14] ZHU Jian-Li(朱剑莉), ZHANG Feng(张 峰), MA Gui-Lin(马桂林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1621~1626
- [15] Ma G L, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**:103~110
- [16] KANG Xin-Hua(康新华), YU Jie(于 玠), MA Gui-Lin(马桂林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):738~742
- [17] Potter A R, Baker R T. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:1917~1924
- [18] Nomura K, Takeuchi T, Tanase S, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**154-155**:647~652
- [19] Marques R M C, Marques F M B, Frade J R. *Solid State Ionics*, **1994**,**73**:15~25
- [20] Shimura T, Esaka K, Matsumoto H, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**149**:237~246
- [21] Fujii H, Katayama Y, Shimura T, et al. *J. Electroceram.*, **1998**,**2**(2):119~125