

BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45)的制备及性能研究

王 岭* 赵佳一 戴 磊 王 婧 李跃华 谢全安

(河北理工大学化工与生物技术学院,唐山 063009)

摘要: 采用高温固相反应法制备了质子导体 BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45)。结合 XRD、SEM、EIS 等技术对其物相、微观形貌、稳定性及电导率进行了研究。结果表明,在 1 600 ℃烧结 5 h 制备的质子导体 BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45)均能保持主相为斜方晶的钙钛矿结构。Nb 的加入可明显提高烧结样品的致密性及在 CO₂ 和水蒸气气氛下的稳定性。在湿润 H₂/Ar(0.4%, V/V)气氛中 800 ℃下, x=0.1 样品的电导率为 5.73 mS·cm⁻¹, 电导活化能为 0.35 eV, 与 x=0 的样品相当。

关键词: 质子导体; BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}; 稳定性; 电导率

中图分类号: O614.33; O614.23+3; O614.51+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0701-07

Investigation into Preparation and Properties of BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45)

WANG Ling* ZHAO Jia-Yi DAI Lei WANG Jing LI Yue-Hua XIE Quan-An

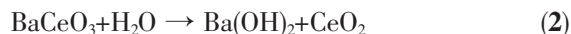
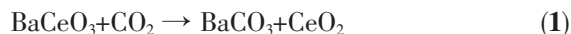
(College of Chemical Engineering and Biotechnology, Hebei Polytechnic University, Tangshan, Hebei 063009)

Abstract: The proton conductors BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45) were synthesized by high temperature solid-state reaction method and its phase, microstructure, stability and conductivity were studied by XRD, SEM and EIS. The results showed that the proton conductors BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}(0≤x≤0.45) sintered at 1 600 ℃ for 5 h was orthorhombic perovskite structure. With x value increase, the density of samples increased and stability in the presence of H₂O and CO₂ was improved. The conductivity of sample with x=0.1 is 5.73 mS·cm⁻¹ in wet H₂/Ar (0.4%, V/V) at 800 ℃ and its conduction activation energy is 0.35 eV, which corresponds to that of sample with x=0.

Key words: proton conductors; BaCe_{0.8-x}Nb_xGd_{0.2}O_{3-δ}; stability; conductivity

高温质子导体(HTPC)可用作固体氧化物燃料电池或氢气传感器等电化学装置的固体电解质。影响 HTPCs 实际应用的关键点在于其质子电导率和对工作环境的热力学和化学稳定性。在所有 HTPCs 材料中, BaCeO₃ 基质子导体展示了最高的质子电导率^[1], 但它的热力学性质在所有 HTPCs 材料中最不稳定, 这是因为它的晶格能(或吉布斯自由能)最高, 晶体结构在本质上不稳定。在粉体制备和样品的高温烧结(大约 1 400 ℃)过程中, 它会与承载样品的氧化铝或氧化锆制品发生反应^[2]。此外, BaCeO₃ 基质

导体在含有水蒸气或 CO₂ 的气氛中也是不稳定的, 极易分解^[3-4], 发生如下反应:



BaZrO₃ 基陶瓷材料在沸水和 CO₂ 气氛中具有较好的稳定性^[5-6]。研究发现 Zr⁴⁺引入可改善 BaCeO₃ 的稳定性, 但其电导率明显降低^[7-11]。根据 Kreuer 等的研究^[12], 在 ABO₃ 基高温质子导体中, 晶格酸性对化学稳定性起到至关重要的作用。晶格酸性主要取决于 B 位原子的电负性, BaZrO₃ 比 BaCeO₃ 稳定主

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2010-01-10。

国家自然科学基金项目(No.50772030, 50972038); 教育部归国人员启动基金, 唐山市科学技术研究与发展计划项目(No.04364001B-16)资助。

*通讯联系人。E-mail: tswling@126.com

第一作者: 王 岭, 男, 48 岁, 教授; 研究方向: 材料电化学。

要是因为 Zr 的电负性强于 Ce 的电负性。据此,研究者们开始尝试向 BaCeO_3 基质导体中添加电负性高的酸性金属氧化物,增强其与 Ba 离子的结合能,从而抑制其与 H_2O 或 CO_2 的反应以提高化学稳定性。Xie 等^[13-19]采用高温固相反应法,制备了 Sn^{4+} 掺杂的系列高温质子导体 $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Sn}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9x}\text{Y}_x\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.3}\text{Sn}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[13-15], Nb^{5+} 掺杂的系列高温质子导体 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9x}\text{Y}_x\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[16-18] 和 Ti^{4+} 掺杂的质子导体 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ti}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[19]。Lei 等用 Ta^{5+} 部分取代 Ce^{4+} , 制备了质子导体 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, 明显提高了铈酸钡基陶瓷材料的化学稳定性^[3,20]。Kui 等^[10]研究了 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及其在 CO_2 和水蒸汽中的稳定性, 结果表明, 掺入 Nb 明显提高其稳定性, 但并未系统研究不同量的 Nb 掺杂对电导率和稳定性的影响。

基于上述研究, 本工作采用高温固相反应法制备了系列质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$), 研究了 Nb 掺杂量对质子导体的物相、微观结构、烧结性能、化学稳定性和电导率的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

采用高温固相法合成质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$), 按化学计量比称取 BaCO_3 (天津市化学试剂三厂, 纯度 $\geq 99.0\%$)、 CeO_2 (天津市津科精细化工研究所, 纯度 $\geq 99.0\%$)、 Gd_2O_3 (天津市光复精细化工研究所, 纯度 $\geq 99.99\%$)、 Nb_2O_5 (天津市津科精细化工研究所, 纯度 $\geq 99.0\%$)。将原料、 ZrO_2 球、无水乙醇 (天津市北方天医化学试剂厂, 纯度 $\geq 99.7\%$) 按质量比 1:2:0.5 的比例混合, 在 QM-ISP04 型行星球磨机(南京大学仪器厂)中湿磨 3 h, 自然干燥后在玛瑙研钵中研磨成粉体, 空气气氛下 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 10 h, 将预烧后的粉体加入 1wt% PVB (聚乙烯醇缩丁醛) 混合, 再次湿磨 3 h。自然干燥后用玛瑙研钵把粉体研细, 称量 1 g 粉体, 以 20 MPa 的单轴压力压制圆片, 使材料初步成型, 再在 250 MPa 的压力下做等静压(四川航空工业川西机器厂, LDJ100/320-300 型), 将压好的密实圆片样品放入 SX16 型硅钼棒电阻炉(包头灵捷炉业工程有限公司)中, 空气气氛下 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h。

1.2 样品的表征及稳定性实验

将烧结圆片破碎后研磨成细粉体, 用 X'pert

Pro 型 X 射线衍射仪测定样品的 XRD 图, 并与 PDF 标准卡片相比较去确定材料的晶体结构。测定时的 X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流为 200 mA, 扫描速度为 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 90^\circ$ 。

采用 KYKY2800 型扫描电子显微镜, 对样品的表面和断面形貌进行表征。

为了研究质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 CO_2 中的稳定性, 将样品破碎后研磨成细粉, 置于含 100% 流动的 CO_2 的电阻炉中, 于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ (或 $800\text{ }^\circ\text{C}$) 处理 10 h, 然后用 XRD 分析经过 CO_2 处理后试样的物相变化。而质子导体在水蒸汽中的稳定性测定是将样品细粉放入管式炉中, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ (或 $800\text{ }^\circ\text{C}$) 下, 通入经过 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时水蒸汽饱和的氩气 10 h, 采用 XRD 分析实验后试样的物相变化。

1.3 阻抗谱的测定

用 400 目砂纸将样品圆片两表面磨平后, 超声波清洗 15 min, 干燥后在圆片两面均匀涂上一薄层 Ag 浆(有研亿金新材料股份有限公司), 自然干燥后通过机械挤压的方式与铂丝引线相连。采用 IM6e 型电化学工作站 (德国 Zahner 公司) 进行阻抗谱测定。测量时微扰电压 5 mV, 频率范围 0.1 Hz~1 MHz, 温度范围为 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 气氛为 Air、Ar 和湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V)。根据阻抗谱图, 由公式 $\sigma=L/(RS)$ 计算质子导体在不同温度和气氛下的电导率 σ (式中的 L 是质子导体圆片的厚度, R 为总电阻, S 为电极面积)。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq$

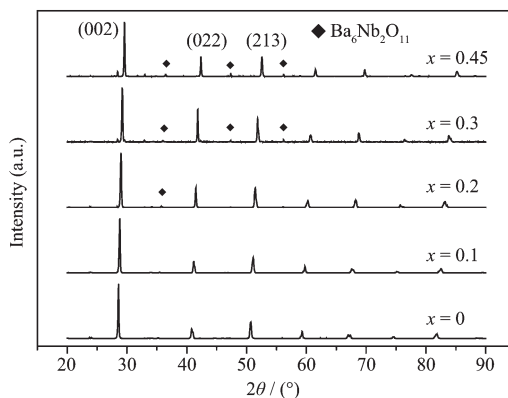


图 1 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$)

0.45) 的 XRD 图。与斜方晶钙钛矿 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (PDF 01-082-2373) 标准图比较可知: 该系列质子导体已经形成了主相为斜方晶的钙钛矿结构, 且其峰形尖锐, 说明结晶完整。 $x=0$ 和 $x=0.1$ 的样品为单相结构。当 $x>0.1$ 时, 样品开始出现立方相 $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 。随着 x 值的增大, 杂质峰增多且峰强度增大, 这说明 Nb 在 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 样品中的固溶度不大于 0.1。由布拉格方程 $\lambda=2d\sin\theta$ 和 d 与平面的

Miller 指数 (hkl) 的关系 $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$, 可求出该系列质子导体的晶胞参数 (表 1), 其中, h, k, l 值采用的是衍射峰 (002)、(022)、(213) 所对应的值。

由表 1 可知, 晶胞参数和晶胞体积均随着 x 值的增加而减小。这是由于 Nb^{5+} 的有效离子半径 (0.078 nm) 小于 Ce^{4+} 的有效离子半径为 (0.111 nm)^[17], 因此 Nb^{5+} 掺杂到 B 位导致晶胞参数减小。

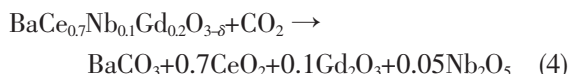
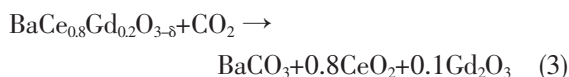
表 1 质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 的晶胞参数和晶胞体积

Table 1 Lattice parameters and unit cell volume of proton conductors $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$)

Composition	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm^3
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.881 4	0.627 4	0.621 8	0.343 8
$\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.873 1	0.621 4	0.619 1	0.335 9
$\text{BaCe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.869 1	0.613 7	0.616 2	0.328 7
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.855 9	0.610 1	0.612 4	0.319 8
$\text{BaCe}_{0.35}\text{Nb}_{0.45}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.845 2	0.603 1	0.604 2	0.308 0

2.2 稳定性分析

图 2A 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 700 °C 纯 CO_2 中处理 10 h 后的 XRD 图。正如图中所示, $x=0$ 和 $x=0.1$ 的样品发生如下反应而分解:



当 $x \geq 0.2$ 时, 样品 XRD 图均未发生变化, 因此 Nb^{5+} 的引入提高了 BaCeO_3 基质质子导体在 CO_2 气氛中的稳定性。

图 2B 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 700 °C 经过 80 °C 水蒸汽饱和的氩气处理 10 h 后的 XRD 图。由图可知, 样品 XRD 图均未发

生变化, 表明该系列质子导体在含有水蒸气的气氛下表现出良好的稳定性。

图 3 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 800 °C 经过稳定性实验后的 XRD 图。如图 3A 所示, 经过纯 CO_2 处理 10 h 后, $x \geq 0.2$ 样品表现出良好的稳定性。与 700 °C 相比, $x=0$ 和 $x=0.1$ 样品的稳定性也有所提高。通过热力学计算发现, BaCeO_3 受热分解的吉布斯自由能 ΔG 在 700 和 800 °C 时分别为 5 398.492 3 和 16 882.692 3 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而形成 BaCO_3 的吉布斯自由能 ΔG 在 700 和 800 °C 时分别为 -107 628.829 5 和 -92 921.829 5 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这说明随着温度的升高, 一方面 BaCeO_3 受热分解成 BaO 的能力减弱; 另一方面 BaO 与 CO_2 反应形成 BaCO_3 的能力也减弱, 所以材料在 800 °C 时纯 CO_2 气氛中的稳定性要比 700 °C 时较好。

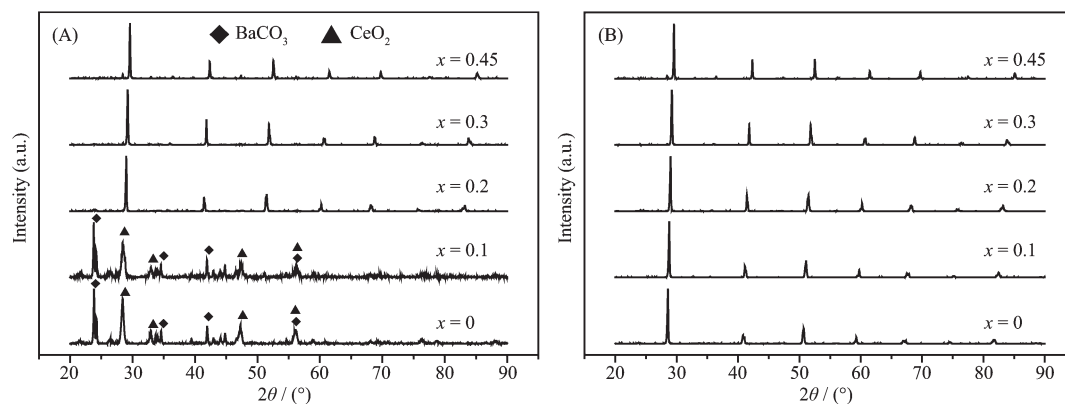


图 2 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 700 °C 稳定性实验后的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) after chemical stability text at 700 °C

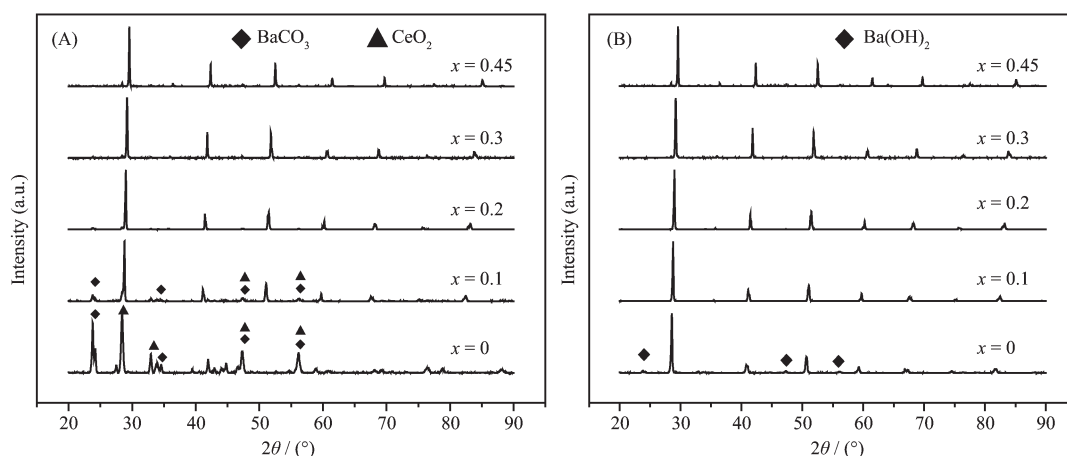
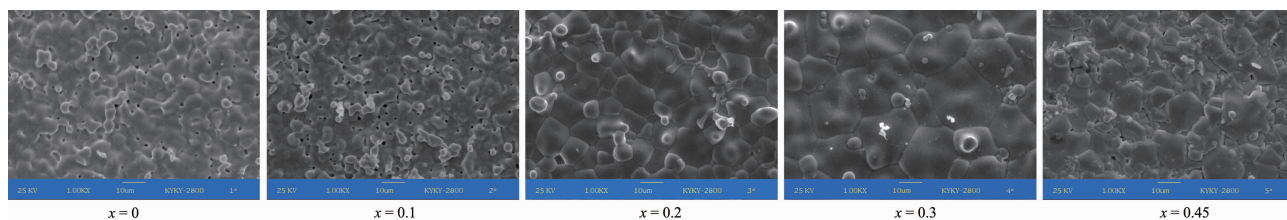
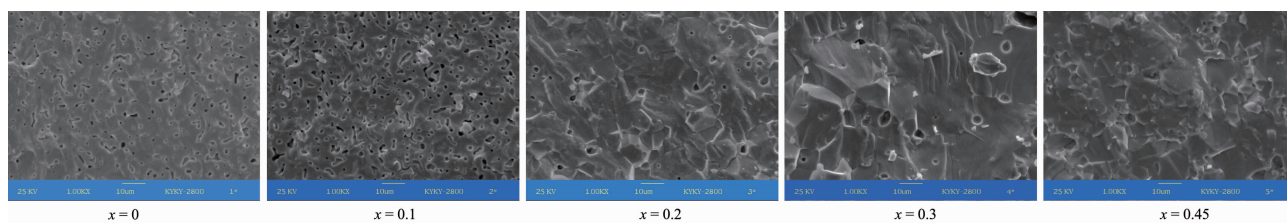
图 3 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 800 °C 稳定性实验后的 X 射线衍射图Fig.3 XRD patterns of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) after chemical stability test at 800 °C

图 3B 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 800 °C 经过 80 °C 水蒸汽饱和的氩气处理 10 h 后的 XRD 图。由图可知,除 $x=0$ 的样品有微弱的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 衍射峰外,该系列其他质子导体在含有水蒸气的气氛下表现出良好的稳定性。

2.3 SEM 分析

图 4 和 5 为在 1600 °C 烧结 5 h 制备的质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 的表面和断面 SEM 图。由图可知,随着 x 值的增加,样品的致密性逐渐提高,晶粒尺寸逐渐增大。

图 4 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 表面 SEM 图Fig.4 SEM photographs of the surface of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$)图 5 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 断面 SEM 图Fig.5 SEM photographs of the cross section of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$)

2.4 阻抗谱分析

图 6 和 7 分别为空气和湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下不同测试温度下质子导体 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的阻抗谱图。由图 6 可知,在空气中低温时图中出现晶粒阻抗半圆及部分晶界阻抗半圆。当温度升高时,晶粒阻抗半圆不断变小而晶界阻抗半圆逐渐趋于完整,界面反应阻抗半圆渐渐出现。当温度升高达到 600 °C 时,晶粒阻抗半圆完全消失,这是因为在高温时,晶体内部的弛豫频率效应变得很高,

应用一般的测量仪器是无法检测出来的^[21]。当温度达到 800 °C 时,晶界阻抗半圆与界面反应阻抗半圆完全重合。由图 7 可知,在湿润的氢气中低温时图中出现晶粒阻抗半圆及部分晶界阻抗半圆,随着温度的升高,晶粒阻抗半圆逐渐变小而晶界阻抗半圆逐渐趋于完整。当温度升高达到 600 °C 时,晶粒阻抗半圆完全消失,阻抗谱由一个代表晶界阻抗的半圆和一条代表界面反应阻抗的射线组成。不同的测试气氛存在不同的导电机理,产生了不同的阻抗谱。

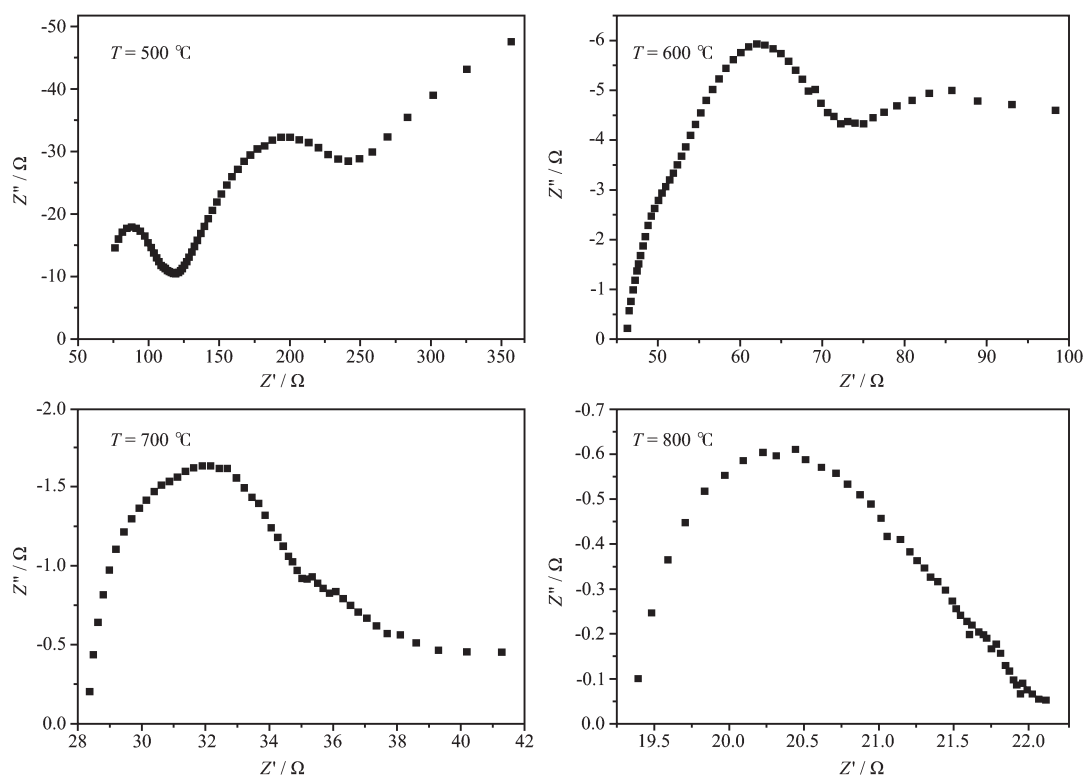
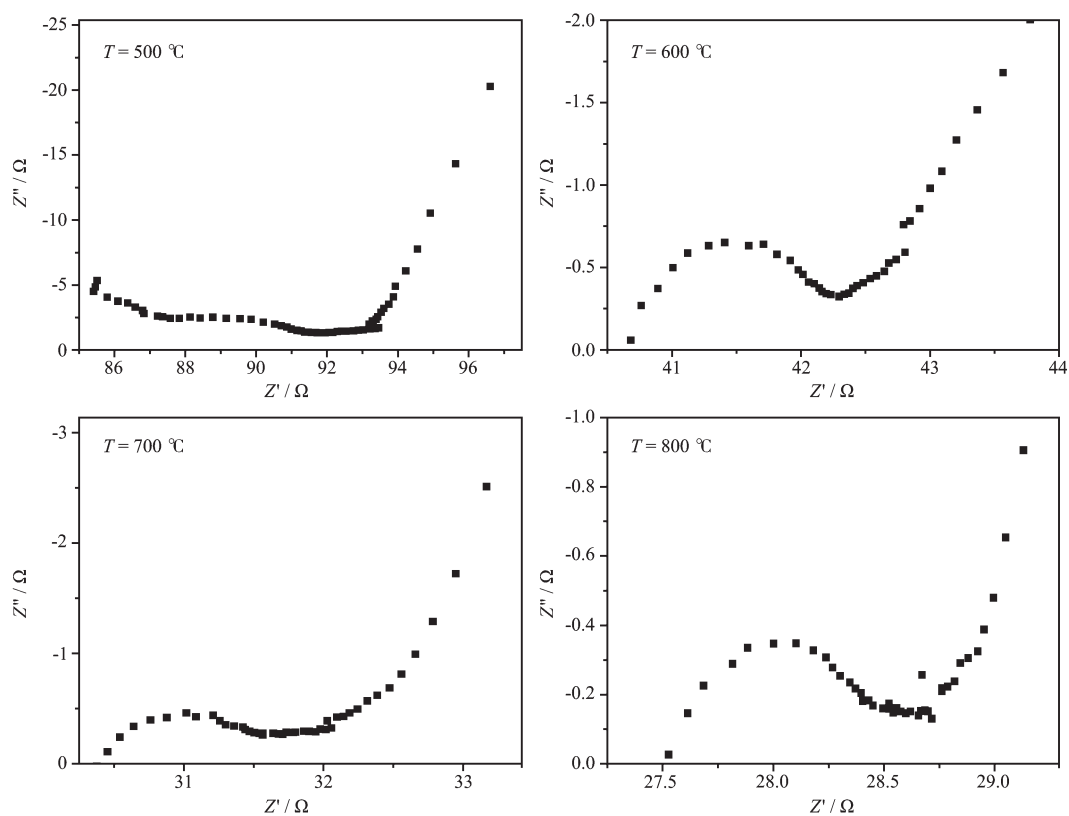
图6 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在不同温度下空气气氛中的阻抗谱Fig.6 Impedance spectra of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ at different temperature in air图7 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在不同温度下 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛中的阻抗谱Fig.7 Impedance spectra of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ at different temperature in H_2/Ar (0.4%, V/V)

图 8 和 9 为质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在空气和湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下的电导率 Arrhenius 曲线。由图可知,随着 x 值的增大,总电导率逐渐下降。这可能是由于 Nb^{5+} 的掺杂降低了由 Gd^{3+} 取代 Ce^{4+} 所产生的氧空位的浓度,从而导致电导率下降。此外,电负性高的 Nb^{5+} 进入晶格中,降低了自由 $[\text{OH}^-]$ 缺陷的稳定性,而这种自由 $[\text{OH}^-]$ 缺陷在钙钛矿结构中作为质子的载体,也很容易导致电导率的减小^[2]。空气气氛下, $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.45) 在 800°C 时的电导率分别为 $12.4, 7.43, 0.244, 0.342, 0.0117 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。假设温度

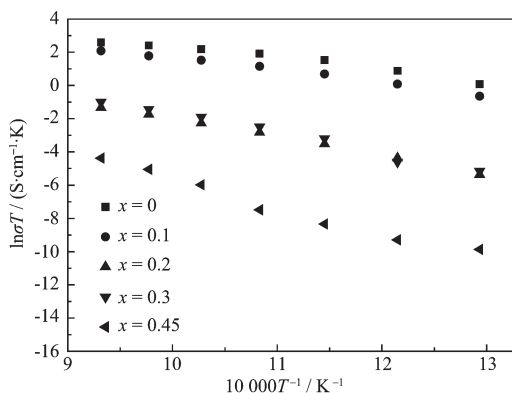


图 8 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、空气气氛下的 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius plots of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) at $500 \sim 800^\circ\text{C}$ in the air

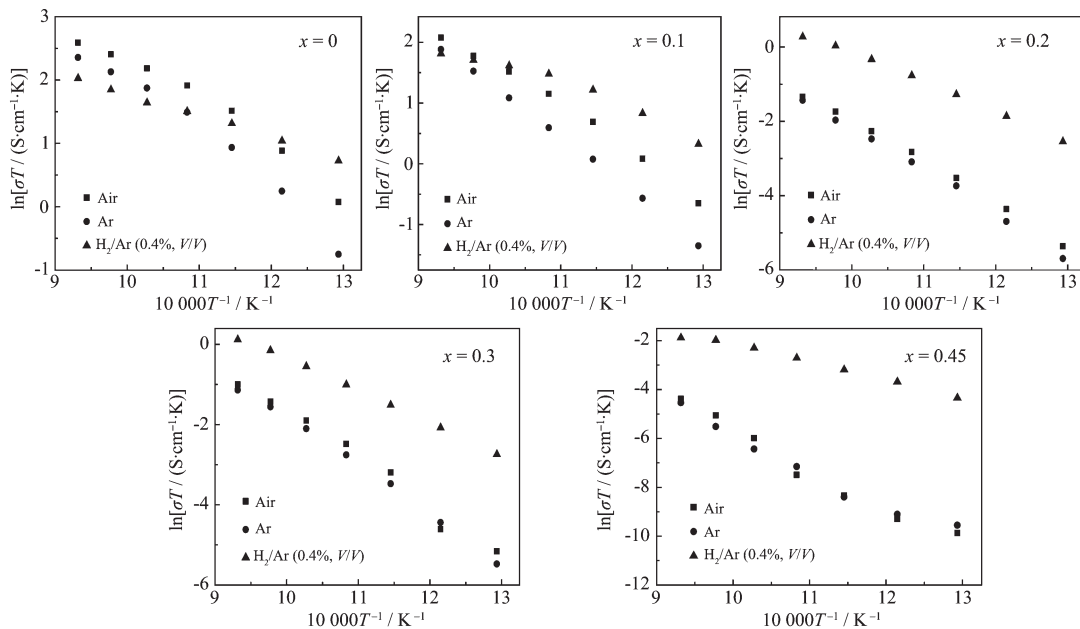


图 10 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$, Air、Ar 和湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛中的 Arrhenius 曲线

Fig.10 Arrhenius plots of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) at $500 \sim 800^\circ\text{C}$ in the atmosphere of Air, Ar and wet H_2/Ar (0.4%, V/V)

与电导率符合 Arrhenius 公式: $\sigma = \frac{A}{T} \exp(-\frac{E_a}{KT})$, 作 $\ln(\sigma T) \sim 1/T$ 关系图, 可求出电导活化能分别为 0.59、0.64、0.96、1.04、1.38 eV。湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下, $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.45) 在 800°C 时的电导率分别为 7.08、5.73、1.23、1.05、0.142 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电导活化能分别为 0.30、0.35、0.68、0.69、0.60 eV。

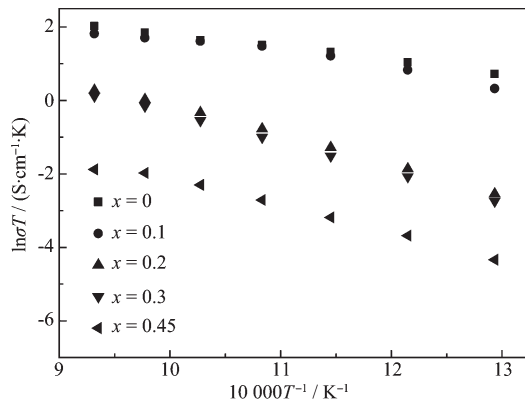


图 9 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下的 Arrhenius 曲线

Fig.9 Arrhenius plots of $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) at $500 \sim 800^\circ\text{C}$ in wet H_2/Ar (0.4%, V/V)

电导活化能的不同反映了质子导体内部不同的导电机制,这主要是由于在不同气氛中的导电介质有所不同。Air 气氛下,由于空气中含有大约 20%

的 O_2 , 在低温下氧离子导电占优势, 而在高温下 P 型电子导电占优势; 在湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛中, 则主要表现为质子导电^[22]。

质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 在 500~800 °C, 空气、Ar 和湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 3 种气氛下的 Arrhenius 曲线如图 10 所示。由图可知, 当 $x \geq 0.2$ 时, 与空气和 Ar 气氛相比, 样品在湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下的电导率明显提高。这可能是因为随着 Nb 含量的增加, Nb^{5+} 在氢气气氛下被还原成 Nb^{3+} , 从而使电子电导率增加所致, 这一点也可以从样品的颜色变化进行判断。1 600 °C 烧结 5 h 得到的质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) 圆片的颜色分 2 种, $x=0$ 和 $x=0.1$ 的烧结样品呈深灰绿色, $x \geq 0.2$ 的烧结样品呈黄色。在湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛下进行电导率测量后的样品, $x=0$ 和 $x=0.1$ 的烧结样品颜色变浅, 呈灰黄色, 而 $x \geq 0.2$ 的烧结样品颜色变深, 呈黑色。这种颜色的变化很可能是部分 Nb^{5+} 在氢气气氛下被还原成 Nb^{3+} 所致。

3 结 论

(1) 采用高温固相反应法合成了质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$)。 $x=0$ 和 $x=0.1$ 的样品保持为单相斜方晶钙钛矿结构, $x > 0.1$ 的样品除主相外, 还出现了立方相 $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 。随着 x 值的增大, 样品的致密性增加, 晶粒增大。

(2) 在 700 °C, $x < 0.2$ 的样品经 CO_2 处理后发生分解, 而 $x \geq 0.2$ 的样品表现出良好的稳定性。在 800 °C, 除 $x=0$ 的样品外, 所有样品在 CO_2 中都很稳定。在 700 和 800 °C, 80 °C 水蒸汽饱和的氩气中, 所有样品均有良好的稳定性。

(3) 质子导体 $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Nb}_x\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率随着 x 值的增大而减小。在 800 °C 湿润 H_2/Ar (0.4%, V/V) 气氛中, $x=0.1$ 样品的电导率为 $5.73 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电导活化能为 0.35 eV, 与 $x=0$ 的样品相当。

参考文献:

[1] Higuchi T, Sukamoto T, Matsumoto H, et al. *Solid State*

- Ionics*, **2005**, **176**:2967-2970
- [2] Zhong Z M. *Solid State Ionics*, **2007**, **178**(3/4):213-220
- [3] Bi L, Zhang S Q, Fang S M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**, **10**(10):1598-1601
- [4] Iwahara H, Uchida H. *J. Power Sources*, **1982**, **7**(3):293-301
- [5] LI Zhi-Jie (李志杰). *Thesis for the Master of Nanjing University* (新疆大学硕士论文). **2005**.
- [6] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al. *Solid State Ionics*, **1993**, **61**(1/2/3):65-69
- [7] Zuo C D, Lee T H, Dorris S E, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **159**(2):1291-1295
- [8] Zuo C D, Zha S W, Liu M L, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **24**(18):3317-3320
- [9] WANG Mao-Yuan (王茂元), QIU Li-Gan (仇立干), MA Gui-Lin (马桂林). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):357-362
- [10] Lv J D, Wang L, Fan L H, et al. *J. Rare Earths*, **2008**, **26**(4):505-510
- [11] LÜ Jing-De (吕敬德), WANG Ling (王 岭), ZHAO Yan-Qin (赵艳琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(5):696-700
- [12] Kreuer K D. *Solid State Ionics*, **1997**, **97**(1/2/3/4):1-15
- [13] Xie K, Yan R Q, Chen X R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **473**(1/2):323-329
- [14] Xie K, Yan R Q, Liu X Q. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **479**(1/2):L36-L39
- [15] Xie K, Yan R Q, Liu X Q. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(8):1618-1622
- [16] Xie K, Yan R Q, Xu X X, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **187**(2):403-406
- [17] Xie K, Yan R Q, Xu X X, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, **44**(7):1474-1480
- [18] Xie K, Yan R Q, Chen X R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **472**(1/2):551-555
- [19] Xie K, Yan R Q, Liu X Q. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **479**(1/2):L40-L42
- [20] Bi L, Fang S M, Tao Z T, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**, **29**(12):2567-2573
- [21] WANG Chang-Zhen (王常珍). *Solid Electrolyte and Chemical Sensors* (固体电解质和化学传感器). Beijing: Metallurgical Industry Press, **2000**.
- [22] Uksamai W, Metcalfe I S. *Solid State Ionics*, **2007**, **178**(7/8/9/10):627-634