

Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 陶瓷的化学稳定性和离子导电性

仇立干* 王茂元 曹 旭

(盐城师范学院化学化工学院, 盐城 224051)

摘要: 用高温固相反应法制备了 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 陶瓷。粉末 X-射线衍射(XRD)结果表明, 该材料为单一钙钛矿型 BaCeO₃ 斜方晶结构, 在高温下、CO₂ 或水蒸气气氛中具有较高的稳定性。在 500~900 °C 温度范围内, 分别用交流阻抗谱技术和气体浓差电池方法研究了材料在不同气体气氛中的离子导电特性, 并与 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的导电特性进行了比较。结果表明, 在 500~900 °C 温度范围内, 干燥和湿润的氢气、氮气、空气和氧气气氛中, 材料的电导率均随着温度升高和氧分压增加而增加, 且材料在湿润气氛中的电导率稍高于相应的干燥气氛中的电导率(氢气气氛中则相反)。在湿润氢气中, 材料的质子迁移数为 1, 是一个纯的质子导体; 在干燥空气中, 材料的氧离子迁移数为 0.087~0.155, 是一个氧离子与电子空穴的混合导体; 在湿润空气中, 材料的质子迁移数为 0.001~0.004, 氧离子迁移数为 0.160~0.198, 是一个质子、氧离子和电子空穴的混合导体。材料在干燥和湿润空气中的氧离子电导率均高于相同条件下 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的氧离子电导率。

关键词: Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α}; 化学稳定性; 质子导电性; 阻抗谱; 气体浓差电池

中图分类号: O611.4; O614.23⁺3; O614.33; O614.41⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0145-07

Chemical Stability and Ionic Conduction of Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} Ceramic

QIU Li-Gan* WANG Mao-Yuan CAO Xu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

Abstract: Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} ceramic was prepared by high temperature solid state reaction. X-ray powder diffraction pattern (XRD) shows that the material is of a single orthorhombic phase of perovskite-type BaCeO₃ and good stability in CO₂ or water steam atmosphere at the high temperature. Ionic conduction of the material in different gases was studied by using ac impedance spectroscopy and gas concentration cell methods in the temperature range of 500~900 °C, respectively. The results indicate that the conductivity of the material in the different gases is increased as the temperature rises and oxygen partial pressure increases. The conductivity of the material in wet nitrogen, air or oxygen is slightly higher than that in corresponding dry gas, but it is contrary in hydrogen. In wet hydrogen, the proton transport numbers are 1, and the material is a pure proton conductor. In dry air, the oxide-ionic transport numbers are 0.087~0.155, and the material is a mixed conductor of oxide-ion and electronic hole. In wet air, the protonic transport numbers are 0.001~0.004, the oxide-ionic transport numbers are 0.160~0.198, and the material is a mixed conductor of proton, oxide-ion and electronic hole. Under the same conditions, the oxide-ionic conductivity of the material in dry air or in wet air is higher than that of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}.

Key words: Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α}; chemical stability; proton conduction; impedance spectroscopy; gas concentration cell

收稿日期: 2010-06-21。收修改稿日期: 2010-09-08。

国家自然科学基金(N0.20771079)、江苏省高校青蓝工程和江苏省高校自然科学基金(N0.07KJB150126)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wmyqlg_64@hotmail.com

0 引言

某些稀土掺杂的钙钛矿型 BaCeO_3 复合氧化物陶瓷具有特殊的缺陷结构,在高温下、含氢气及水蒸气气氛中具有良好的质子导电性^[1-4],可应用于燃料电池、氢传感器以及常压中温下合成氨等能源变换和各种电化学装置^[5-7],因而一直成为功能无机材料研究的热点。研究表明,适当改变掺杂元素及其掺杂量,不仅可保持这类复合氧化物陶瓷的钙钛矿型单相结构,而且可改善其性能^[8-10]。Ryu 等^[11]用 Zr^{4+} 和 Nd^{3+} 同时掺杂 BaCeO_3 制备了 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.4$) 系列固溶体,研究了其化学稳定性以及在 $100\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内、干燥和湿润的氩气气氛中的电导率,发现 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 固溶体兼有 BaCeO_3 基陶瓷高的电导率和 BaZrO_3 陶瓷良好的化学稳定性。Yajima 等^[12]用 Ca^{2+} 和 Nd^{3+} 同时掺杂 BaCeO_3 制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=0\sim 0.10$) 系列材料,研究了其在 $600\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,空气气氛中和氢-空气燃料电池条件下的离子电导率和总电导率,发现随着钙离子含量的增加,材料的氧离子电导率和总电导率显著降低,而质子电导率降低的幅度较小。其原因主要是随着 Ca^{2+} 离子含量的增加,钙钛矿型结构变形较大,对称性降低,抑制了氧离子的迁移。本工作尝试选用 Zr^{4+} 、 Nd^{3+} 和离子半径较 Ca^{2+} 离子大的 La^{3+} (配位数为 6 的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 La^{3+} 离子的半径分别为 0.099 、 0.135 和 0.106 nm) 同时掺杂 BaCeO_3 , 用高温固相反应法制备了 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 陶瓷材料,以 X-射线衍射技术研究了该陶瓷材料在高温下、 CO_2 以及水蒸气气氛中的稳定性;用扫描电子显微镜(SEM)观察烧结体材料的表面和断面形貌;以交流阻抗谱和气体浓差电池技术研究了该陶瓷材料在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内、不同气体气氛中的电性能,并与 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的电性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按化学计量比 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{La}}:n_{\text{Ce}}:n_{\text{Zr}}:n_{\text{Nd}}=0.9:0.1:0.7:0.2:0.1$ 称量 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($w\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司), La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 和 Nd_2O_3 ($w\geq 99.9\%$, 上海化学试剂公司),以无水乙醇为介质进行湿式混合研磨 1 h 后烘干,置于高温箱式控温电炉(上海实验电炉厂)中,在空气中 $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 10 h。产物经

星式球磨机(南京大学仪器厂)研磨 5 h、烘干、100 目过筛后在不锈钢模具中以 10 MPa 等静水压力压制成直径约为 18 mm 、厚度约 2 mm 的圆形薄片,置于高温箱式控温电炉中,在空气中 $1\,550\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 20 h。将烧结体加工成直径 13 mm 、厚度 0.6 mm 薄片,用作电解质隔膜。

1.2 材料晶型及表面和断面形貌表征

烧结体的粉末用日本理学 D/MAX-IIIIC 型 X-射线衍射仪测定,并与 JCPDS 卡标准图谱比较以确定材料的晶体结构。测定过程中使用镍滤波片, X-射线源为 $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda=0.154\,05\text{ nm}$),工作电压为 40 kV ,工作电流为 40 mA ,扫描速度为 $2.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。

用 Hitachi X-570 型扫描电镜表征烧结体的表面和断面形貌。

1.3 化学稳定性测定

将放有烧结体圆片的瓷舟置于 GSL-1300X 型真空管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)中,向炉中通入 CO_2 ,并将炉温升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,冷却、研磨,测其粉末 XRD 图。通过与未经高温、 CO_2 处理的烧结体的粉末 XRD 图比较,得出其稳定性。同理,向炉中通入水蒸气,测其在高温、水蒸气气氛中的稳定性。

1.4 阻抗谱测定

用 ZL5 型智能 LCR 测量仪(频率范围为 $12\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$) 分别测定材料在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,干燥和湿润的氢气、氮气、空气和氧气气氛中的电阻,由公式

$$\sigma = \frac{L}{R \times S}$$

计算材料在不同温度和气体气氛中的电导率。式中, L 是固体电解质的厚度, R 为电阻, S 为电极面积。干燥气体是将气体通过 P_2O_5 干燥而得,湿润气体是将气体通过一定温度下蒸馏水鼓泡而得,气体流速均控制为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5 电池电动势测定

分别测定电池:



所表示的氢浓差电池、氧浓差电池以及水蒸气浓差电池在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的电动势。电池中 gas(I)和 gas(II)分别代表不同氢气分压、氧气分压或水蒸气分压的 2 种气体。其电动势的理论值可根据 Nernst 方程:

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{gas}}'}{p_{\text{gas}}}, \text{求得}^{[13]}. \text{式中 } n \text{ 为电池反应方}$$

程式中得到(或失去)的电子数, R 为气体常量, T 为绝对温度, F 为法拉第常量; $p_{\text{gas}}' > p_{\text{gas}}''$, p_{gas}' 和 p_{gas}'' 分别为两极气室中的气体分压。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷材料的 XRD 表征

图 1 为 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的粉末 XRD 图。比较烧结体材料与钙钛矿型斜方晶 BaCeO₃(PDF No.220074)粉末 XRD 图可知,各衍射峰位置、强度基本一致,未见到 CeO₂, ZrO₂ 或其它杂质的衍射峰,这表明烧结体材料已形成完全的钙钛矿型斜方晶固溶体。材料的相对密度(由实测密度与根据晶胞参数求得的理论密度的比值得到)为 93%。实验证实,氢分子和氧分子不能自然透过直径 13 mm、厚度 0.6 mm 的该陶瓷材料的薄片。

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为 1 550 °C 下 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 烧结

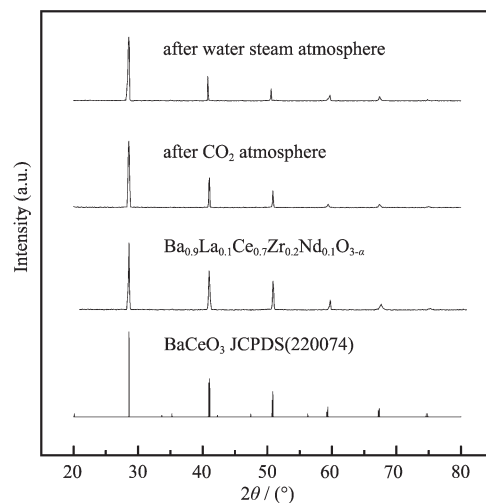


图 1 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 的粉末 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α}

体材料的表面及断面形貌。由图可知,该材料的表面及断面孔洞很少,表明该材料在空气中经 1 550 °C 烧结 20 h 致密性良好。

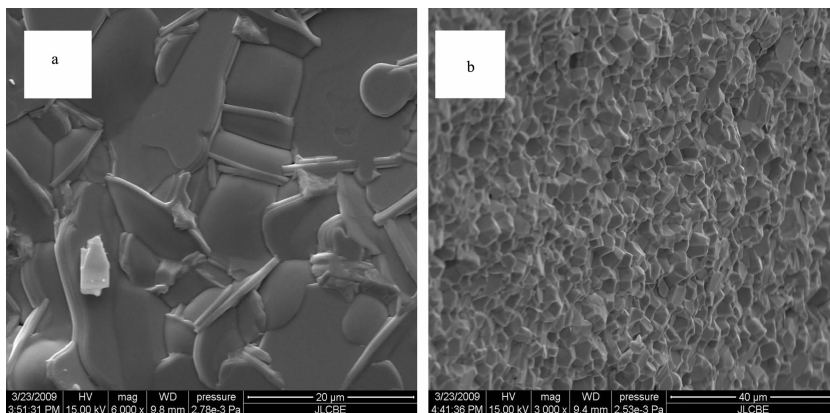


图 2 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 烧结体的表面及断面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of (a) surface and (b) fracture of Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} sinter

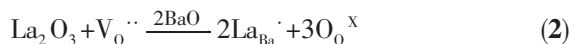
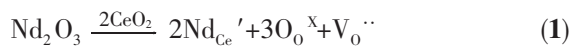
2.3 化学稳定性

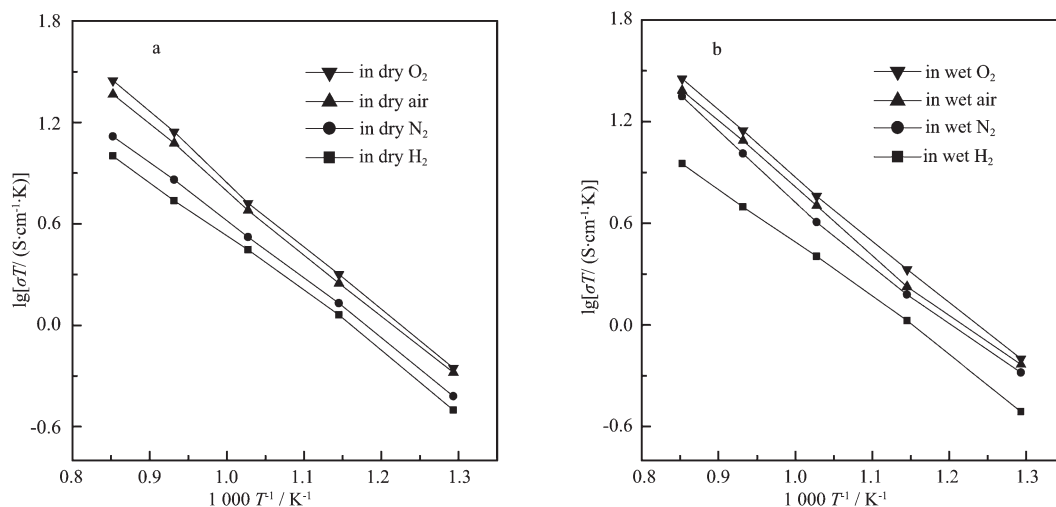
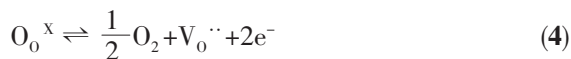
为了证实 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在高温下、CO₂ 和水蒸气气氛中的稳定性,分别将烧结体材料暴露于 900 °C 下、CO₂ 和水蒸气气氛中 2 h,分别测其粉末 XRD 图,结果示于图 1 中。由图 1 可知,经 900 °C 高温、CO₂ 或水蒸气处理 2 h 后的材料的粉末 XRD 图中的衍射峰位置、强度与未处理前的基本一致,无新物质生成,这表明 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在本实验条件下具有较好的化学稳定性^[11]。

2.4 不同气体气氛中的总电导率

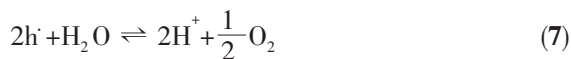
图 3 为干燥和湿润气体气氛中 Ba_{0.9}La_{0.1}Ce_{0.7}

Zr_{0.2}Nd_{0.1}O_{3-α} 陶瓷材料的 $\lg(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的关系曲线。由图可见,在 500~900 °C 下, $\lg(\sigma T)$ 随温度升高基本上成线性增大;随着氧分压增加,材料的电导率增加,这与文献^[12]中 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料电导率的变化相一致;材料在湿润气氛中的电导率稍高于相应的干燥气氛中的电导率(氢气气氛中则相反)。这可由如下的缺陷反应得到解释^[12-16]。



图 3 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在不同气体气氛中的电导率Fig.3 Conductivities of $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ in different gas atmospheres

由反应(1)可知, BaCeO_3 中部分 Ce^{4+} 被 Nd^{3+} 取代, 根据电中性原理必然产生氧空位($\text{V}_0^{\cdot\cdot}$)。三氧化二镧与氧空位发生反应(2), 生成晶格氧离子(O_0^x)。在高氧分压中, 氧气与氧空位发生反应(3), 生成晶格氧离子(O_0^x)和电子空穴($\text{h}^{\cdot}$), 因此, 在干燥的氧气和空气中, 材料表现为氧离子和电子空穴的混合导电性。在低氧分压中, 因发生反应(4)而产生电子和氧空位, 因此, 在干燥的氮气中, 材料表现为氧离子和电子的混合导电性。在氢气中, 氢气与电子空穴反应产生层间质子, 因而材料表现为质子导电。随着温度升高, 有一部分离子(质子和氧离子)克服势垒而传导, 使得材料的总电导率增大。随着氧分压增大, (3)式向右移动, 材料中的氧离子和电子空穴的浓度增大, 因而总电导率增大。与干燥气氛中电导率相比较, 材料在湿润气氛中的电导率较高(氢气气氛中则有相反的结果), 这是由于在湿润气体气氛中, 材料除发生反应(1)到(5)外, 还发生如下的反应^[12-16]



产生了附加的氧离子和质子导电的缘故。与湿润氢气中的电导率相比, 在高温、干燥的氢气中, 陶瓷表面少部分 Ce^{4+} 离子易被氢气还原, 产生了一定程度的电子导电, 从而增加了总电导率。其缺陷反应可表

示为:



比较图 3 和文献^[12]的实验结果可知, $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在湿润空气中的总电导率高于相同条件下 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的总电导率, 在 900 °C 下分别为 $2.1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $9.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这可能是由于: ①掺杂的 La^{3+} 离子的半径大于 Ca^{2+} 离子的半径, 前者与 Ba^{2+} 离子半径更接近, 当它部分取代 Ba^{2+} 离子后, 钙钛矿型结构变形性较小; ② La^{3+} 离子比 Ca^{2+} 离子多带一个单位的正电荷, 当前者取代 Ba^{2+} 离子时因发生缺陷反应(2)而产生了额外的氧离子导电的缘故^[12,14]。

2.5 湿润氢气中的离子导电性

为了测定陶瓷材料在湿润氢气中的质子电导率, 我们用氢浓差电池方法测定了材料的质子迁移数。氢浓差电池

$\text{wet H}_2(p_{\text{H}_2}'=100 \text{ kPa}), \text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|$
 $\text{Pt}, \text{wet (H}_2+\text{Ar)} (p_{\text{H}_2}''=10, 50, 70 \text{ kPa})$ 电动势的测定结果示于图 4 中。图中虚线是假设材料为纯质子导体时根据 Nernst 方程求得的电动势理论值, 标记表示实测值。

由图 4 可知, 在 500~900 °C 温度范围内, 氢浓差电池电动势的实测值与理论值相吻合, 由电动势的实测值与理论值所对应的直线斜率之比求得材料的质子迁移数为 1, 因此材料在该温度范围内、湿润氢气中是一个纯的质子导体, 其质子电导率即为湿润氢气中的总电导率。

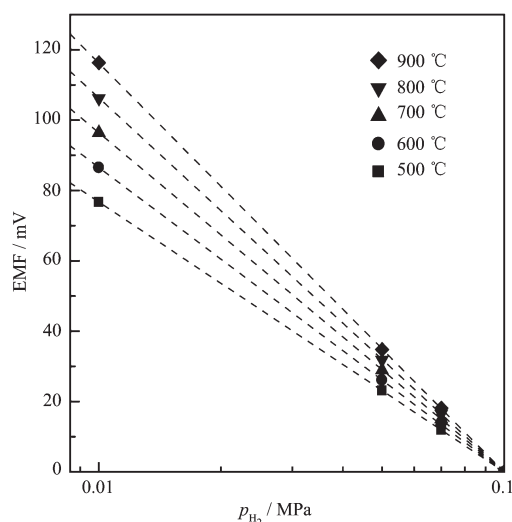


图 4 氢浓差电池的电动势

Fig.4 EMFs of the hydrogen concentration cell: wet H_2 , $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}$, wet (H_2+Ar)

2.6 干燥空气中的离子导电性

为了测定陶瓷材料在干燥空气中的氧离子电导率,我们用氧浓差电池方法测定了材料的氧离子迁移数。氧浓差电池

dry air ($p_{\text{O}_2}''=21.3 \text{ kPa}$), $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}$, dry O_2 ($p_{\text{O}_2}'=101.3 \text{ kPa}$) 电动势的测定结果示于图 5 中。图中虚线是假设材料为纯氧离子导体时根据 Nernst 方程求得的电动势理论值 E_{cal} , 带有标记的实线表示实测值 E_{obs} 。

由图 5 可见, 该材料在干燥空气中具有一定程度的氧离子导电性, 但电动势的实测值比理论值低

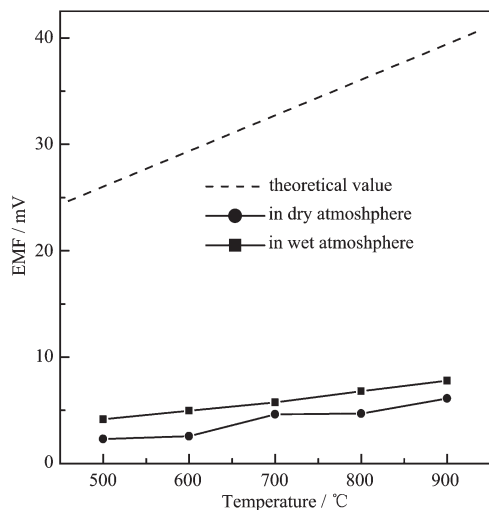


图 5 氧浓差电池的电动势

Fig.5 EMFs of the oxygen concentration cell: air, $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}$, O_2

得多,表明该陶瓷还存在相当程度的电子空穴导电,是一个氧离子与电子空穴的混合导体。由式 $t_{\text{O}^{2-}}=E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ [8,17-19] 可求得该材料在 500~900 °C 下的氧离子迁移数 $t_{\text{O}^{2-}}$ 为 0.087~0.155。干燥空气中的总电导率 σ_{t} 包括氧离子电导率 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 和电子空穴电导率 σ_{h} 两部分,由式: $\sigma_{\text{t}}=\sigma_{\text{O}^{2-}}+\sigma_{\text{h}}$ 和 $\sigma_{\text{O}^{2-}}=\sigma_{\text{t}}\times t_{\text{O}^{2-}}$ 可求得 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 和 σ_{h} , 结果表示在图 6 中。

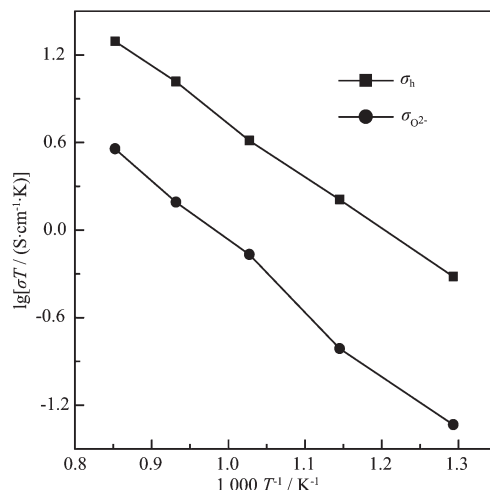
图 6 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在干燥空气中的电导率

Fig.6 Conductivities of $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ in dry air

由图 6 可见,在干燥空气中,随着温度的升高,氧离子和电子空穴电导率均增大,但电子空穴电导率始终占主导地位。按 Kosacki^[20]的缺陷模型,总电导率 σ_{t} 可以表示为:

$$\sigma_{\text{t}} = \sigma_{\text{i}} + \sigma_{\text{e}} + \sigma_{\text{h}} = A + Bp_{\text{O}_2}^{-1/4} + Cp_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

式中第 1 项表示离子电导率 $\sigma_{\text{i}} (=A)$, 第 2 和第 3 项分别对应于还原性气氛和氧化性气氛中的电子电导率 $\sigma_{\text{e}} (=Bp_{\text{O}_2}^{-1/4})$ 和电子空穴电导率 $\sigma_{\text{h}} (=Cp_{\text{O}_2}^{-1/4})$ 。干燥空气为氧化性气氛, σ_{e} 非常小可以忽略不计^[20], 氧离子电导率比电子空穴电导率低约 1 个数量级。

比较图 6 和文献^[12]实验结果可知,材料在干燥空气中的氧离子电导率高于相同条件下 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的氧离子电导率,在 900 °C 下分别为 3.1×10^{-3} 和 $9.0\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这也可由 2.4 部分所述的 La^{3+} 离子的半径和电荷效应得到解释^[12,14]。

2.7 湿润空气中的离子导电性

为了测定陶瓷材料在湿润空气中的氧离子电导率 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$, 用类似干燥空气中的方法测定了 500~900 °C 温度范围内湿润空气中氧浓差电池的电动势,结果也示于图 5 中。由图 5 可见,电池电动势的

实测值比理论值低,表明在湿润空气中,该材料具有一定程度的氧离子导电性,但还存在相当程度的电子空穴导电,这与材料在干燥空气中的测定结果相类似。

由式 $t_{O^{2-}} = E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ [8,17-19] 可求得 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在 500~900 °C 下的氧离子迁移数 $t_{O^{2-}}$ 为 0.160~0.198。由式: $\sigma_{O^{2-}} = \sigma_t \times t_{O^{2-}}$ 可求得 $\sigma_{O^{2-}}$, 式中, σ_t 为材料在湿润空气中的总电导率。

为了测定 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在湿润空气中的质子电导率,测定了 500~900 °C 温度范围内水蒸气浓差电池

air ($p_{\text{H}_2\text{O}}' = 4.2429 \text{ kPa}$), $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}$, air($p_{\text{H}_2\text{O}}'' = 0.6105 \text{ kPa}$) 的电动势,结果示于图 7 中。图中虚线表示各温度下电动势的理论值 E_{cal} , 带标记点的实线表示实测值 E_{cal} 。

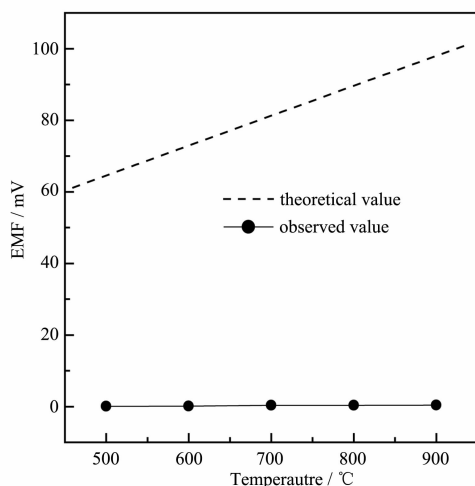


图 7 水蒸气浓差电池的电动势

Fig.7 EMFs of the cell: air ($p_{\text{H}_2\text{O}}'$), $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}$, air($p_{\text{H}_2\text{O}}''$)

由图 7 可见,材料的水蒸气浓差电池电动势的实测值比理论值低得多,表明该材料在湿润空气中具有一定程度的质子导电性。由式 $t_{\text{H}^+} = E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ [8,17-19] 可求得 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在 500~900 °C 下的质子迁移数 t_{H^+} 为 0.001~0.004, 由式: $\sigma_{\text{H}^+} = \sigma_t \times t_{\text{H}^+}$ 可求得 σ_{H^+} 。

按 Kosacki^[20] 的缺陷模型,湿润空气中材料的总电导率 σ_t 可以表示为: $\sigma_t = \sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{O^{2-}} + \sigma_e + \sigma_h$, 湿润空气为氧化性气氛, σ_e 非常小可以忽略不计^[20], 则 $\sigma_h = \sigma_t - (\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{O^{2-}})$ 。将求得的 $\sigma_{O^{2-}}$ 、 σ_{H^+} 和 σ_h 示于图 8 中。

由图 8 可见,在湿润空气中, $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}$

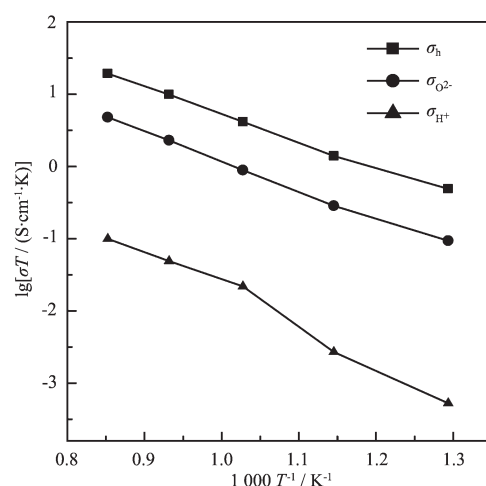


图 8 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在湿润空气中的电导率

Fig.8 Conductivities of $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ in wet air

$\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的质子、氧离子以及电子空穴电导率均随着温度的升高而增大,在 900 °C 下分别为 8.5×10^{-5} 、 4.1×10^{-3} 和 $1.6 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。其中,氧离子电导率高于文献^[12]报道的 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率(900 °C 下为 $9.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),这同样可由 2.4 部分所述的 La^{3+} 离子的半径和电荷效应得到解释^[12,14]。

3 结 论

用高温固相反应法制得了单一斜方相钙钛矿型氧化物致密陶瓷 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 。粉末 XRD 表明,该材料在 900 °C 下、 CO_2 或水蒸气气氛中具有较高的稳定性。交流阻抗谱技术和气体浓差电池方法研究表明,在 500~900 °C 下、湿润氢气中,材料表现为纯质子导电性;在干燥空气中,材料表现为氧离子与电子空穴的混合导电性;在湿润空气中,材料表现为质子、氧离子和电子空穴的混合导电性。在相同实验条件下,材料在干燥和湿润空气中的氧离子电导率均高于 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 的氧离子电导率。由于水蒸气的导入,产生额外的质子和氧离子导电,使得材料在湿润的氮气、空气和氧气气氛中的电导率稍高于相应的干燥气氛中的电导率;由于在高温、干燥氢气中,陶瓷表面有少部分 Ce^{4+} 离子能被氢气还原,产生了少量的电子导电,使得材料在干燥氢气中的电导率稍高于湿润氢气中的电导率。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, *135*:529-533

- [2] Bonanos N. *Solid State Ionics*, **1992**,**53-56**:967-974
- [3] Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1996**,**86-88**:9-15
- [4] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**:11399-11401
- [5] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**:98-100
- [6] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**168**:299-310
- [7] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De (王吉德). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(4):505-509
- [8] Ma G L, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**:103-110
- [9] Glöckner R, Islam M S, Norbg T. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:145-156
- [10] Samgin A L. *Solid State Ionics*, **2000**,**136-137**:1363-1366
- [11] Ryu K H, Hail S M. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:355-367
- [12] Yajima T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1991**,**47**:117-124
- [13] QIU Li-Gan(仇立干), WANG Mao-Yuan(王茂元). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2010**,**68**(3):276-282
- [14] Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **120**:51-60
- [15] Phillips R J, Bonanos N, Poulsen F W, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**125**:389-395
- [16] Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *Solid State Ionics*, **2004**,**166**:69-75
- [17] Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:237-247
- [18] Zhu B. *Solid State Ionics*, **2001**,**145**:371-380
- [19] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**138**:91-98
- [20] Kosacki I, Tuller H L. *Solid State Ionics*, **1995**,**80**:223-229