

Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 陶瓷的离子导电性

王茂元 仇立干* 孙玉凤

(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质子导电性陶瓷 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}。用粉末 X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对该陶瓷材料进行了表征;用交流阻抗谱技术和气体浓差电池方法研究了材料在 500~900 °C 温度范围内、不同气体气氛中的离子导电性,并与 BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 和 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的导电性进行了比较。结果表明,该陶瓷材料为单一钙钛矿型 BaCeO₃ 斜方晶结构,具有良好的致密性,在高温下、CO₂ 或水蒸气气氛中具有较高的稳定性。在湿润氢气气氛中、500~800 °C 温度范围内,材料的质子迁移数为 1,是一个纯的质子导体;在 900 °C 下,质子迁移数为 0.964,是一个质子与电子的混合导体,质子迁移数高于 BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} (在 700~900 °C 温度范围内,质子迁移数为 0.95)。在湿润空气气氛中,材料的质子迁移数为 0.019~0.032,氧离子迁移数为 0.093~0.209,是一个质子、氧离子和电子空穴的混合导体,总电导率高于 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}。在氢-空气燃料电池条件下,材料的离子迁移数为 0.957~0.903,是一个质子、氧离子和电子的混合导体,离子电导率高于 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}。

关键词: Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}; 化学稳定性; 离子导电性; 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(2012)02-0285-06

Ionic Conduction in Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} Ceramic

WANG Mao-Yuan QIU Li-Gan* SUN Yu-Feng

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

Abstract: Proton-conducting Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}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. The SEM morphologies of the surface and the fracture of Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} show that the material is compact. 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, and compared with that of BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} or Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}. The results indicate that the material is a pure proton conductor with the protonic transport number of 1 from 500 to 800 °C, and a mixed conductor of proton and electron with the protonic transport number of 0.964 at 900 °C in wet hydrogen. The protonic transport number of Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} in wet hydrogen is higher than that of BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} (0.95, from 700 to 900 °C). In wet air, the material is a mixed conductor of proton, oxide ion and electronic hole with the protonic transport numbers of 0.019~0.032 and the oxide ionic transport numbers of 0.093~0.209. In hydrogen-air fuel cell, the material is a mixed conductor of proton, oxide ion and electron with the ionic transport numbers of 0.957~0.903. Under the same conditions, Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} has higher total conductivity in wet air and ionic conductivity in hydrogen-air fuel cell than Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}.

Key words: Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}; chemical stability; ionic conduction; impedance spectroscopy; gas concentration cell

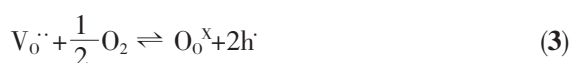
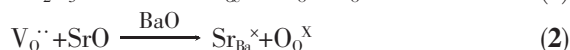
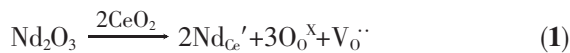
收稿日期:2011-06-23。收修改稿日期:2011-07-28。

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。

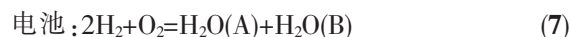
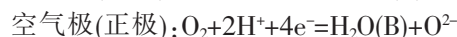
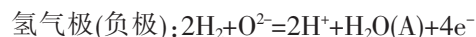
*通讯联系人。E-mail: wmyqlg_64@hotmail.com

0 引言

某些稀土掺杂的钙钛矿型 BaCeO_3 、 SrCeO_3 复合氧化物陶瓷在高温下、含氢气及水蒸气气氛中具有良好的质子导电性^[1-2],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中^[3-6],因而相关方面的研究一直倍受人们的青睐。研究表明,在相同条件下,这类 BaCeO_3 基陶瓷具有较高的质子电导率, SrCeO_3 基陶瓷具有较高的质子迁移数^[1,7]。如用适量的 Sr^{2+} 取代 BaCeO_3 基陶瓷中的 Ba^{2+} 制得 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\alpha}$ 复合氧化物(M 为三价稀土离子, α 为氧空位浓度),或许此类材料兼有 BaCeO_3 基陶瓷高的质子电导率和 SrCeO_3 基陶瓷高的质子迁移数的性质。Yajima 等^[8]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导电性。由于 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 半径相差较大,随着钙离子含量的增加,钙钛矿型结构变形增大,对称性降低,抑制了氧离子的迁移,因而导致了材料的离子电导率和总电导率降低。本工作尝试选用 Nd^{3+} 和离子半径、性质与 Ba^{2+} 相近的 Sr^{2+} (配位数为 6 的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 的半径分别为 0.100, 0.135 和 0.118 nm) 同时掺杂 BaCeO_3 , 用高温固相反应法制备了 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 陶瓷材料。由文献^[9-12]可知,该材料在不同气体气氛中的导电机理为: 由于 BaCeO_3 中部分 Ba^{2+} 被 Sr^{2+} 取代、部分 Ce^{4+} 被 Nd^{3+} 取代,根据电中性原理,材料中必然因发生反应(1)和反应(2)而产生氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$)和晶格氧离子($\text{O}_\text{O}^{\text{x}}$)。在湿润空气中,氧空位分别与气氛中的氧气和水发生(3)式和(4)式所表示的反应而产生晶格氧离子、质子(H^+)和电子空穴($\text{h}^\bullet$),从而使材料表现为这些粒子的混合导电性。在湿润氢气气氛中,材料中因发生反应(5)而显示质子导电性;在高温氢气气氛中,材料表面可能会有少部分 Ce^{4+} 被氢气还原,而表现为一定程度的电子导电性,其缺陷反应如(6)所示。式中 $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\text{x}}$ 、 $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\bullet}$ 分别为正常晶格结点上的 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 。



以 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 为固体电解质、多孔性铂为电极,组装成氢-空气燃料电池,其电极和电池反应为^[11,13-14]:



反应式中, $\text{H}_2\text{O(A)}$ 、 $\text{H}_2\text{O(B)}$ 分别为负、正极产生的水蒸气。由反应式可知,在氢-空气燃料电池条件下,材料表现为质子、氧离子和电子的混合导电性。

本文以 X-射线衍射技术研究了 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在高温下、 CO_2 以及水蒸气气氛中的稳定性;用 SEM 观察分析烧结体材料的致密性;以交流阻抗谱和气体浓差电池技术研究了材料在 $500\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,湿润氢气、湿润空气气氛中和氢-空气燃料电池条件下的电性能,并与 BaCeO_3 、 $\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 和 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的电性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按所需物质的量比 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Sr}}:n_{\text{Ce}}:n_{\text{Nd}}=0.9:0.1:0.9:0.1$ 称量 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($w \geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司), CeO_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 7 h、烘干、200 目过筛后在不锈钢模具中以 10 MPa 等静水压力压制直径约为 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 14.94 mm、厚度 0.57 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-III C 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 $2.000^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。晶胞参数测定以 Si(99.99%)为内标,扫描范围为 $2\theta=70^\circ\sim 130^\circ$,其它条件同晶体结构的测定。

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 CO₂,并将炉温升至 900 °C,保温 2 h,冷却、研磨,测其粉末 XRD 图。通过与未经高温、CO₂ 处理的烧结体的粉末 XRD 图比较,分析其稳定性。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 Hz~100 kHz) 分别测定材料在 500~900 °C 温度范围内,湿润氢气、湿润空气气氛中和氢-空气燃料电池条件下的电阻,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。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 mL·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 500~900 °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两种气体。其电动势的理论值可根据

Nernst 方程: $E_{\text{cal}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{gas}}'}{p_{\text{gas}}}$ 求得^[11]。式中 n 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。

测定氢-空气燃料电池:



在 500~900 °C 温度范围内的电动势。根据电池反应式(7),燃料电池在各温度下的理论电动势 E_{cal} 可表示为^[11,13-14]:

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{4F} \left[\ln K - \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O(A)}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O(B)}}}{p_{\text{H}_2\text{(A)}} \cdot p_{\text{O}_2\text{(B)}}} \right] \quad (8)$$

式中, $p_{\text{H}_2\text{(A)}}$ 和 $p_{\text{O}_2\text{(B)}}$ 分别为负、正极气室中氢气和氧气的分压, $p_{\text{H}_2\text{O(A)}}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O(B)}}$ 分别为负、正极气室中水蒸气的分压, K 为温度 T 时电池反应(7)的平衡常数。采

用近似处理法计算温度 T 时的理论电动势 E_{cal} , 即分别将氢气和空气通过 25 °C 的蒸馏水鼓泡后通入燃料电池的负、正极气室,式(8)中的 $p_{\text{H}_2\text{O(A)}}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O(B)}}$ 均以 25 °C 下的饱和水蒸气分压代替。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷材料的 XRD 表征

图 1 为 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}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、形状基本一致,未见到 CeO₂ 及其它杂质的衍射峰,这表明烧结体材料已形成完全的钙钛矿型斜方晶固溶体。材料的晶胞参数 $a=0.8783$ nm, $b=0.6211$ nm, $c=0.6213$ nm,晶胞体积 $V=0.3389$ nm³。晶胞参数 a 比 b 和 c 大得多, b 和 c 的数值接近。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 95.2 %。实验证实,氢分子和氧分子不能自然透过直径 14.94 mm、厚度 0.57 mm 的该陶瓷材料薄片。从图 1 中还可以看出,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、形状与未处理前的基本一致,无新物质生成,这表明 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在本实验条件下具有较高的化学稳定性^[15]。

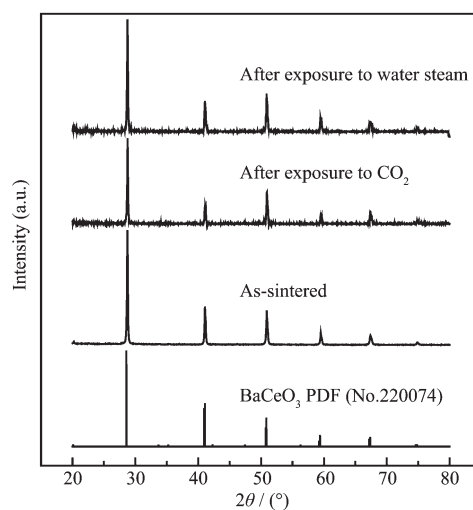


图 1 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 的粉末 XRD 图

Fig.1 Powder XRD patterns of Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为 1550 °C 下 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 烧结体材料的表面及断面形貌。由图可知,该材料的表面及断面无孔洞存在,表明用本文中实验方法制得的

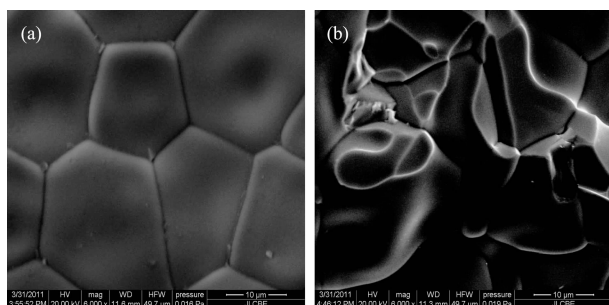


图 2 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 烧结体的表面及断面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of (a) surface and (b) fracture of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ sinter

该材料致密性良好。

2.3 湿润氢气中的质子导电性

为了研究 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在湿润氢气中的质子导电性,测定了 500~900 °C 温度范围内氢浓差电池

$\text{wet H}_2(p_{\text{H}_2}'=100 \text{ kPa}), \text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt},$
 $\text{wet}(\text{H}_2+\text{Ar})(p_{\text{H}_2}''=10, 50, 70 \text{ kPa})$

的电动势,结果示于图 3 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。

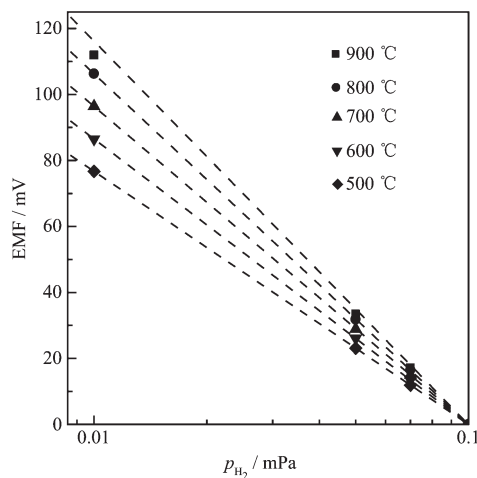


图 3 氢浓差电池的电动势

Fig.3 EMFs of the hydrogen concentration cell: wet H_2 , $\text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}, \text{wet}(\text{H}_2+\text{Ar})$

由图 3 可知,在 500~800 °C 温度范围内, $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的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(t_{H^+})为 1,表明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(如图 4 中所示)。在 900 °C 下,该电池电动势的实测值稍低于理论值, t_{H^+} 为 0.964,是一个质子与电子的混合导体。由式 $\sigma_{\text{H}^+}=\sigma_{\text{H}_2}\times t_{\text{H}^+}$ ^[9,15-16] 可求得质子电导率 σ_{H^+} , 式中 σ_{H_2} 为材料在湿润氢气中的总电导率,900 °C 下为 $1.44\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。文献^[1]报道了 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在 700~900 °C 下、湿润氢气中的质子迁移数为 0.95,显然 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料具有更高的质子迁移数,但电导率稍低于 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 。这是由于部分 Ba^{2+} 被 Sr^{2+} 取代制得的 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料兼有 BaCeO_3 基陶瓷高的质子电导率和 SrCeO_3 基陶瓷高的质子迁移数的性质的缘故。

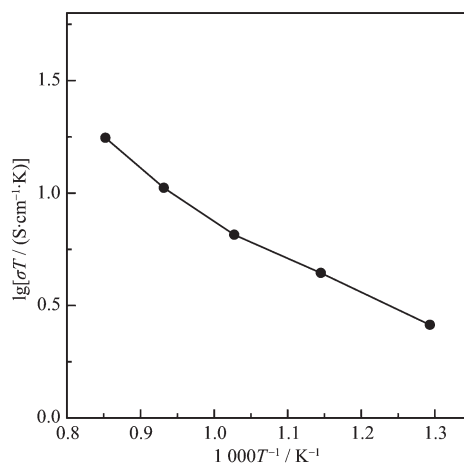


图 4 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在湿润氢气中的电导率

Fig.4 Conductivities of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ in wet hydrogen

2.4 湿润空气中的离子导电性

为了研究 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在湿润空气中的质子导电性,测定了 500~900 °C 温度范围内水蒸气浓差电池

$\text{air}(p_{\text{H}_2\text{O}}'=4.2429 \text{ kPa}), \text{Pt}|\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt},$
 $\text{air}(p_{\text{H}_2\text{O}}''=0.6105 \text{ kPa})$

的电动势,结果示于图 5 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} 。

由图 5 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 $t_{\text{H}^+}=E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ ^[9,15-16] 可求得 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在 500~900 °C 下的质子迁移数 t_{H^+} 为 0.019~0.032,由式 $\sigma_{\text{H}^+}=\sigma_{\text{air}}\times t_{\text{H}^+}$ 可求得质子电导率 σ_{H^+} , 式中, σ_{air} 为材料在湿润空气中

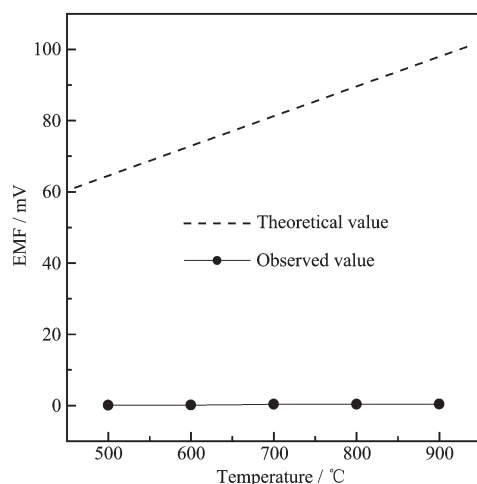


图5 水蒸气浓差电池的电动势

Fig.5 EMFs of the cell: air ($p_{\text{H}_2\text{O}}'$),Pt|Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}|Pt, air ($p_{\text{H}_2\text{O}}''$)

的总电导率。

为了研究 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在湿润空气中的氧离子导电性,测定了 500~900 °C 温度范围内氧浓差电池

wet air, Pt|Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}|Pt, wet O₂ 的电动势,结果示于图 6 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} 。

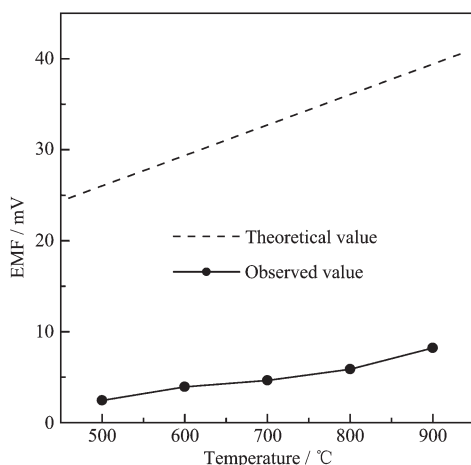


图6 氧浓差电池的电动势

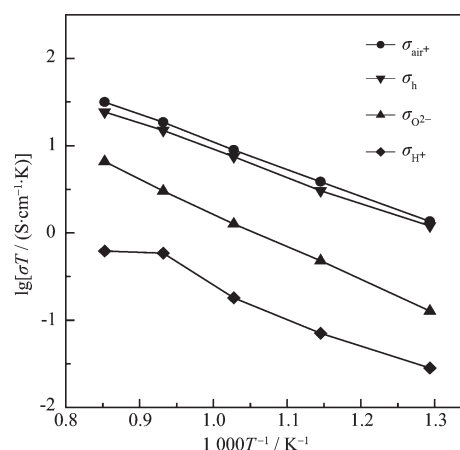
Fig.6 EMFs of the oxygen concentration cell: wet air,

Pt|Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}|Pt, wet O₂

由图 6 可见,电池电动势的实测值比理论值低得多,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。由式 $t_{\text{O}^{2-}} = E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ [9,15-16] 可求得 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在 500~900 °C 下的氧离子迁移数 $t_{\text{O}^{2-}}$ 为 0.093~

0.209。由式 $\sigma_{\text{O}^{2-}} = \sigma_{\text{air}} \times t_{\text{O}^{2-}}$ 可求得氧离子电导率 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 。

按 Kosacki^[17] 的缺陷模型,湿润空气中材料的总电导率 σ_{air} 可以表示为: $\sigma_{\text{air}} = \sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{e}} + \sigma_{\text{h}}$, 湿润空气为氧化性气氛, σ_{e} 非常小可以忽略不计, 则 $\sigma_{\text{h}} = \sigma_{\text{air}} - (\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}})$ 。将 σ_{air} 和求得的 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 、 σ_{H^+} 和 σ_{h} 示于图 7 中。

图7 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 在湿润空气中的电导率Fig.7 Conductivities of Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} in wet air

由图 7 可见,在 500~900 °C 温度范围内、湿润空气中, Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的电导率均随着温度的升高而增大,其中,总电导率高于文献^[8]报道的 Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料的电导率(900 °C 下,分别为 2.7×10^{-2} 和 $9.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这可能是由于掺杂的 Sr²⁺ 的半径大于 Ca²⁺ 的半径,前者与 Ba²⁺ 的半径更接近,当它部分取代 Ba²⁺ 后,钙钛矿型结构变形性较小的缘故^[8,18]。在 500~800 °C 温度范围内,质子电导率随着温度的升高逐渐增大;但高于 800 °C,增加很少。这是由于随着温度升高,部分水蒸气从陶瓷表面逸出,陶瓷中质子的浓度降低,导致质子电导率增加较少^[10]。

2.5 燃料电池条件下的离子导电性

为了研究 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 材料在氢-空气燃料电池条件下的离子导电性,测定了 500~900 °C 温度范围内电池

wet H₂, Pt|Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}|Pt, wet air 的电动势,结果示于表 1 中。

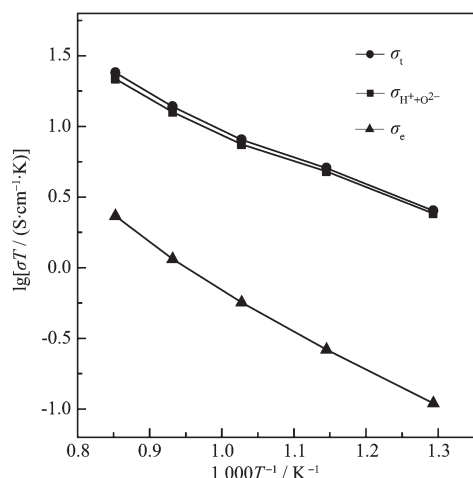
由表 1 可见,以 Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} 为固体电解质的氢-空气燃料电池电动势的实测值比理论值低,表明该材料在氢-空气燃料电池条件下既具有离子导电性,同时又具有一定程度的电子导电性,但离子导电性为主。由式 $t_{\text{i}} = E_{\text{obs}}/E_{\text{cal}}$ [8,13] 可求得材料在

表 1 燃料电池电动势的理论值、实测值和离子迁移数

Table 1 Calculated electromotive forces, observed electromotive forces and ionic transport numbers of the fuel cell

$t / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{cal}} / \text{V}$	$E_{\text{obs}} / \text{V}$	t_i
500	1.152	1.102	0.957
600	1.135	1.076	0.948
700	1.119	1.040	0.929
800	1.101	1.009	0.916
900	1.084	0.979	0.903

500~900 $^\circ\text{C}$ 下的离子迁移数 t_i 为 0.957~0.903, 由式 $\sigma_i = \sigma_t \times t_i$ 和 $\sigma_e = \sigma_t - \sigma_i$ 可分别求得离子电导率 σ_i 和电子电导率 σ_e [8,13], 式中, σ_t 为材料在氢-空气燃料电池条件下的总电导率, 结果示于图 8 中。

图 8 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 在氢-空气燃料电池条件下的电导率Fig.8 Conductivities of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ under the hydrogen-air fuel cell condition

由图 8 可知, 在 500~900 $^\circ\text{C}$ 温度范围内、氢-空气燃料电池条件下, $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料的电导率均随着温度的升高而增大, 离子电导率与总电导率相接近, 比电子电导率高 1 个数量级。与文献 [8] 报道的 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料相比, 前者具有更高的离子电导率, (900 $^\circ\text{C}$ 下, 分别为 1.9×10^{-2} 和 $8.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 这同样可由 2.4 部分所述的 Sr^{2+} 的半径效应得到解释 [8,18]。

3 结 论

致密性 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 陶瓷为单一钙钛矿型 BaCeO_3 斜方晶结构, 在 900 $^\circ\text{C}$ 下、 CO_2 或水蒸气

气氛中具有较高的稳定性。在 500~800 $^\circ\text{C}$ 下、湿润氢气中, 该陶瓷材料表现为纯质子导电性; 在 900 $^\circ\text{C}$ 下, 表现为质子与电子的混合导电性。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, 电子空穴导电占主导。在燃料电池条件下, 材料表现为质子、氧离子和电子的混合导电性, 离子导电占主导。 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料在湿润氢气中的质子迁移数高于 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$, 在湿润空气中的电导率和在氢-空气燃料电池条件下的离子电导率均高于 $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, **135**:529-533
- [2] Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1988**, **28-30**:573-578
- [3] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **168**:299-310
- [4] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**, **282**:98-100
- [5] Yuan W H, Mao L L, Li L. *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, **21**:369-372
- [6] Panagos E, Voudouris I, Stoukides M. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, **11**:3175-3180
- [7] Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1996**, **86-88**:9-15
- [8] Yajima T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1991**, **47**:117-124
- [9] Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **120**:51-60
- [10] Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *Solid State Ionics*, **2004**, **166**:69-75
- [11] QIU Li-Gan (仇立干), WANG Mao-Yuan (王茂元). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2010**, **68**(3):276-282
- [12] LIU Rui-Quan (刘瑞泉), SU Xin-Tai (宿新泰), WANG Ji-De (王吉德), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(1):57-60
- [13] MA Gui-Lin (马桂林), QIU Li-Gan (仇立干), CHEN Rong (陈蓉). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2002**, **60**(12):2135-2140
- [14] Iwahara H, Shimura T, Matsumoto H. *Electrochem.*, **2000**, **65**:154-160
- [15] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **138**:91-98
- [16] Zhu B. *Solid State Ionics*, **2001**, **145**:371-380
- [17] Kosacki I, Tuller H L. *Solid State Ionics*, **1995**, **80**:223-229
- [18] Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:237-247