

## 锶掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$ 质子导体性能的影响

王 岭\* 杨学宾 周会珠 李跃华 戴 磊

(河北联合大学化学工程学院, 唐山 063009)

**摘要:** 利用高温固相反应法制备了 Sr 掺杂  $\text{LaNbO}_4$  质子导体  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ), 并且对其性能进行了表征。XRD 分析表明, 所有的样品具有单斜结构, 晶胞体积随 Sr 掺杂量的增加而增大;  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品在沸水中和二氧化碳气氛中具有很好的化学稳定性。SEM 分析表明,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  粉体经 1 500 °C 烧结 8 h 后均得到致密的、晶粒均匀的样品; Sr 的掺杂抑制了陶瓷体裂缝的产生和晶粒的过度增长; 随 Sr 的掺杂量增加, 晶粒变小。交流阻抗谱分析表明, Sr 掺杂改变了  $\text{LaNbO}_4$  的电导率, 其中样品  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  具有最高的电导率; 样品在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛下的电导率明显高于干燥空气气氛, 在 800 °C 时,  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  电导率达到  $0.003 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电导活化能为 0.44 eV。

**关键词:**  $\text{LaNbO}_4$ ; Sr 掺杂; 质子导体; 电导率; 化学稳定性

中图分类号: TQ13 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)02-0310-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.063

## Investigation on Effect of Sr Doping on Properties of Protonic Conductor $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$

WANG Ling\* YANG Xue-Bin ZHOU Hui-Zhu LI Yue-Hua DAI Lei

(College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Hebei 063009, China)

**Abstract:** The proton conductors  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) are synthesized by solid-state reaction and their properties are characterized. XRD analysis shows that all composition samples are monoclinic structure; with an increase in Sr doped amount, cell volume becomes big;  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  samples display excellent chemical stability in boiling water and carbon dioxide atmosphere. SEM analysis shows that after the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  powders are sintered at 1 500 °C for 8 h in air, dense samples with uniform crystalline size are obtained; The Sr doping inhibits crack formation and excessive growth of crystal grain; with an increase in Sr doped amount, crystal grain size becomes small. AC impedance spectroscopy analysis indicates that conductivities of  $\text{LaNbO}_4$  are changed by Sr doping and among all samples,  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  is of the highest conductivity; the conductivities of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  samples in humid 5%  $\text{H}_2$ -Ar atmosphere are much higher than that those in dry air; conductivity of  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  is  $0.003 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  in humid 5%  $\text{H}_2$ -Ar atmosphere at 800 °C and its conducting activation energy is 0.44 eV.

**Key words:** lanthanum niobium; Sr-doping; protonic conductor; conductivity; chemical stability

高温质子导体是指在高温含氢气氛下具有质子传导能力的陶瓷材料, 是固体电解质的重要组成部分。高温质子导体在燃料电池、氢气传感器、电化学合成氨等方面具有广泛的应用前景。尤其是在固

体氧化物燃料电池的应用上, 传统的氧离子导体固体氧化物燃料电池在阴极(燃料侧)产生  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ , 这会导致燃料的稀释。相比之下, 质子导体固体氧化物染料电池则不会出现燃料的稀释现象<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2013-07-26。收修改稿日期: 2013-09-24。

国家自然科学基金(No.50772030, 50972038, 51272067)和河北省自然科学基金(No.E2011209036, E2012209018)资助项目。

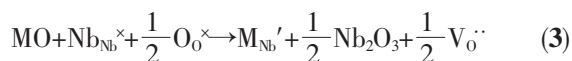
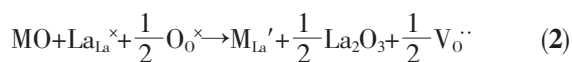
\*通讯联系人。E-mail: tswling@126.com, Tel: 0315-2592170

此外,质子导体固体氧化物燃料电池具有活化能低和能源效率高等优点<sup>[2-4]</sup>。质子导体作为燃料电池电解质已经被广泛的研究<sup>[5-6]</sup>,其中研究最为广泛的是具有钙钛矿结构的稀土掺杂的铈基和锆基材料,如稀土掺杂的  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$  和  $\text{SrZrO}_3$  等<sup>[7-10]</sup>。这些材料具有较高的质子导电性,但由于这种钙钛矿型质子导体含有碱性较强的离子,在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  气氛下不够稳定,因而限制了它们的应用。

据文献报道,掺杂  $\text{LaNbO}_4$  也具有相对较高的质子导电性,并且在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  气氛下具有相当高的化学稳定性<sup>[11]</sup>。在  $\text{LaNbO}_4$  质子导体氧化物中,质子的电荷载体根据下面的方程式形成:



质子与氧离子(氧缺陷)通过氢键结合,并且通过在氧晶格之间的跳跃实现传递。通过掺杂低价的阳离子部分取代  $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Nb}^{5+}$  来提高这些材料的质子电导率<sup>[12]</sup>:



由上述方程式可以看出:似乎掺杂量越大产生的氧空位也就越多,从而质子电导率也就越高。然而,不同元素的掺杂取代有着溶解度的限制<sup>[12-14]</sup>。为寻找具有更高电导率的  $\text{LaNbO}_4$  基材料,科学家分别研究了 Ge, Ga, Si, Al, B, P, Zr 和 Ti 取代  $\text{Nb}^{5+}$  对  $\text{LaNbO}_4$  电导率的影响,但由于这些元素在  $\text{LaNbO}_4$  中的溶解度都很低,没有达到预期效果<sup>[15]</sup>。Solis<sup>[16]</sup>等发现在  $\text{LaNbO}_4$  中用碱土金属  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  可提高其电导率,  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂的  $\text{LaNbO}_4$  在湿润的还原气氛中主要是质子导电,其在  $800^\circ\text{C}$  电导率可达到约  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Haugrud<sup>[17-18]</sup>等发现在  $\text{LaNbO}_4$  中用碱土金属  $\text{Sr}^{2+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  也可提高其电导率,并且其主要为质子传导。田莉玉<sup>[19]</sup>等采用溶胶低温燃烧法制备了铈掺杂的铌酸镧( $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NbO}_4$ )超细陶瓷粉体,制备的粉体在  $1250^\circ\text{C}$  烧结 10 h 形成致密的陶瓷片,比高温固相反应法制备的粉体烧结温度降低了  $150^\circ\text{C}$ ,致密膜具有一定的透氢作用。Brandao<sup>[20]</sup>等通过使  $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_4$  保持为白钨矿相提高了其低温电导率。Fjeld<sup>[21]</sup>采用同位素交换法研究了  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_4$  的晶界和晶粒电导率,澄清了影响其电导率的因素。

虽然  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂的  $\text{LaNbO}_4$  已有研究,但并没有关

于系统研究不同  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂量对  $\text{LaNbO}_4$  性能影响的报道。本文采用固相反应法制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ),研究了 Sr 部分取代 La 位对  $\text{LaNbO}_4$  的相结构、烧结性能、化学稳定性、电导率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

$\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%);  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%);  $\text{SrCO}_3$  (99%); 无水乙醇(天津市大茂化学试剂厂, 99.5%)。

德国 Zahner Im6ex 型电化学工作站; SX16 型硅钼棒电阻炉(包头灵捷炉业有限公司); 球磨机; FW-4 型压片机(天津天光光学仪器有限公司)。

### 1.2 材料的制备

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$ ) 系列样品的制备采用固相反应法,初始材料为  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{SrCO}_3$  粉末。由于  $\text{La}_2\text{O}_3$  在室温下易与  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽和  $\text{CO}_2$  反应<sup>[22]</sup>,因此在称重前先在  $950^\circ\text{C}$  下焙烧 4 h,进行预处理。按  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$ ) 所需物质的量比称取  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{SrCO}_3$ ,将原料、氧化锆球、无水乙醇按质量比 1:2:0.5 的比例混匀后放入聚四氟乙烯球磨罐中,球磨 10 h,磨好的浆料自然晾干后放入电阻炉中,  $1150^\circ\text{C}$  预烧 8 h,预烧后的粉体再次进行研磨 8 h,上述过程要反复 3 次保证粉体足够细并且混合均匀<sup>[23]</sup>。在反复研磨、预烧过的粉体中加入 2% 的粘结剂 PVB(聚乙烯醇缩丁醛),再次湿法球磨 10 h 后晾干。在玛瑙研钵中研磨成粉体,于  $15 \text{ MPa}$  的单轴压力下压成圆片,将其在  $1500^\circ\text{C}$  空气气氛中烧结 8 h 后即得所需的试样,升/降温速度均为  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 1.3 样品的相组成与微观结构表征

采用 D/MAX2500 型 XRD 衍射仪测定样品的 XRD 图, X 射线源为  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154056 \text{ nm}$ ),管电压  $40 \text{ kV}$ ,管电流为  $100 \text{ mA}$ ,扫描速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围  $2\theta=10^\circ \sim 90^\circ$ 。

运用配备了 X 射线能谱仪的 S-4800 型场发射扫描电镜对试样进行微观结构表征。由于试样本身不导电,对其表面进行喷金处理,喷金设备为日本日立公司生产的 E-1010 试样表面处理机。

### 1.4 化学稳定性试验

$\text{CO}_2$  中的稳定性试验是将试样磨成粉末后置于 100% 流动  $\text{CO}_2$  气氛中,  $800^\circ\text{C}$  处理 10 h,测试试样的物相变化。为了研究试样在水中的稳定性,将样品粉末置于沸水中煮 2 h 后测试试样的物相变化。

## 1.5 电导率的测定

将烧结的质子导体圆片采用 2 000 目砂纸磨平后,超声波清洗 15 min,干燥后,在圆片两面均匀涂上一薄层 Pt 浆,待自然干燥后 850 °C 焙烧 1 h,使 Pt 浆中的有机物完全分解,生成 Pt 电极。将铂丝与铂浆电极紧密接触,并与 IM6e 型电化学工作站相连。阻抗谱测量在干燥的空气、25 °C 水汽饱和的 Ar 和 25 °C 水汽饱和的 5% H<sub>2</sub>-Ar 3 种气氛中进行,测试温度为 500~850 °C,测量时频率为 0.1 Hz~1 MHz。根据阻抗谱图拟合得到样品的总电阻,根据  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品的厚度  $L$ ,截面积  $S$ ,由  $\sigma = \frac{L}{RS}$  可求出相应试样的电导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结构和稳定性分析

图 1 为不同 Sr 掺杂量  $\text{LaNbO}_4$  材料  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  在 1 500 °C 烧结 8 h 后的 XRD 图。将  $\text{LaNbO}_4$ 、 $\text{La}_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{NbO}_{4-\sigma}$ 、 $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$ 、 $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{NbO}_{4-\sigma}$  和  $\text{La}_{0.998}\text{Sr}_{0.02}\text{NbO}_{4-\sigma}$  (简称 LN、LSN0.002、LSN0.005、LSN0.01、LSN0.02) 的 XRD 图谱与标准图谱 (PDF 01-078-0157) 比较,结果对应很好,只是随着 Sr 的掺杂,整体向左偏移,说明都生成了单斜晶型结构。除了 LSN0.02 外,没有其它杂质特征峰出现,说明 Sr 已经完全进入  $\text{LaNbO}_4$  中 La 晶格位。而在 LSN0.02 的 XRD 图谱中除了  $\text{LaNbO}_4$  的特征峰外还在 29.71° 处出现了 1 个杂峰,经过比对分析其为  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  的特征峰 (PDF 00-028-1248)。这个结果表明, Sr 在  $\text{LaNbO}_4$  中 La 位的取代量在 1 mol% ~ 2 mol% 之间。

由布拉格方程  $\lambda = 2d \sin \theta$  和单斜晶型晶面间距  $d$  与平面的 Miller 指数 ( $hkl$ ) 的关系,可求出该系列质子导体的晶胞参数。表 1 给出了不同 Sr 掺杂量样品的晶胞参数和体积。Sr 掺杂样品的晶胞参数和晶胞体积均大于  $\text{LaNbO}_4$ ,其原因可能是由于离子半径较大

的  $\text{Sr}^{2+}$  部分取代了离子半径小的  $\text{La}^{3+}$  所致。

为了研究不同量 Sr 掺杂对  $\text{LaNbO}_4$  化学稳定性的影响,将样品粉末分别放置在完全  $\text{CO}_2$  气氛中 800 °C 下热处理 10 h 和在沸水中煮 2 h 后进行分析。样品在处理前后的颜色和形状上均没有变化。图 2 给出了 LSN0.005 样品在处理前后的 X 射线衍

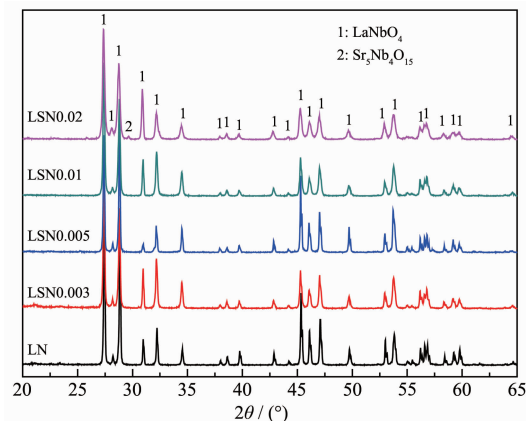


图 1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$ ) 在空气中 1 500 °C 烧结 8 h 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  sintered at 1 500 °C in air for 8 h

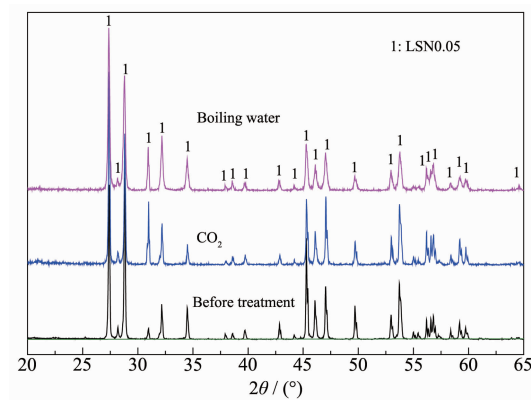


图 2 1 500 °C 烧结的  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  分别在  $\text{CO}_2$  和沸水中处理前后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  before treatment, after exposed to 100%  $\text{CO}_2$  atmosphere at 800 °C for 10 h and after treated in boiling water for 2 h

表 1 1 500 °C 烧结的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  的晶格常数数据

Table 1 Lattice constants of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  sintered at 1 500 °C

| Samples  | $a$ / nm | $b$ / nm | $c$ / nm | $V$ / nm <sup>3</sup> |
|----------|----------|----------|----------|-----------------------|
| LN       | 0.555 20 | 1.154 28 | 0.519 08 | 0.332 655 7           |
| LSN0.002 | 0.557 8  | 1.154 60 | 0.519 74 | 0.333 759 1           |
| LSN0.005 | 0.556 00 | 1.154 64 | 0.519 98 | 0.333 816 7           |
| LSN0.01  | 0.556 06 | 1.154 88 | 0.520 18 | 0.333 930 4           |
| LSN0.02  | 0.556 18 | 1.155 00 | 0.520 36 | 0.334 273             |



射图。由图可以看出,样品分别在  $\text{CO}_2$  和沸水中处理后,衍射峰没有变化,也没有新相生成,说明未掺杂与掺杂 Sr 的  $\text{LaNbO}_4$  均具有很高的化学稳定性。Norby 等<sup>[13,18]</sup>也曾报道,新型  $\text{LaNbO}_4$  基质导体比含有碱土金属的钙钛矿型质子导体具有更高的  $\text{CO}_2$  容忍度。

## 2.2 微观结构表征

图 3 和图 4 为  $1\,500\,^\circ\text{C}$  烧结的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品的表面和断面 SEM 图。从图中可以明显看出,所有样品致密、均匀,晶界清晰;随着 Sr 掺杂量的增加,晶粒平均尺寸逐渐减小。当 Sr 的掺杂量从 0 增加到 2mol% 时,晶粒的平均直径从  $25\,\mu\text{m}$  减小到  $2\,\mu\text{m}$ 。

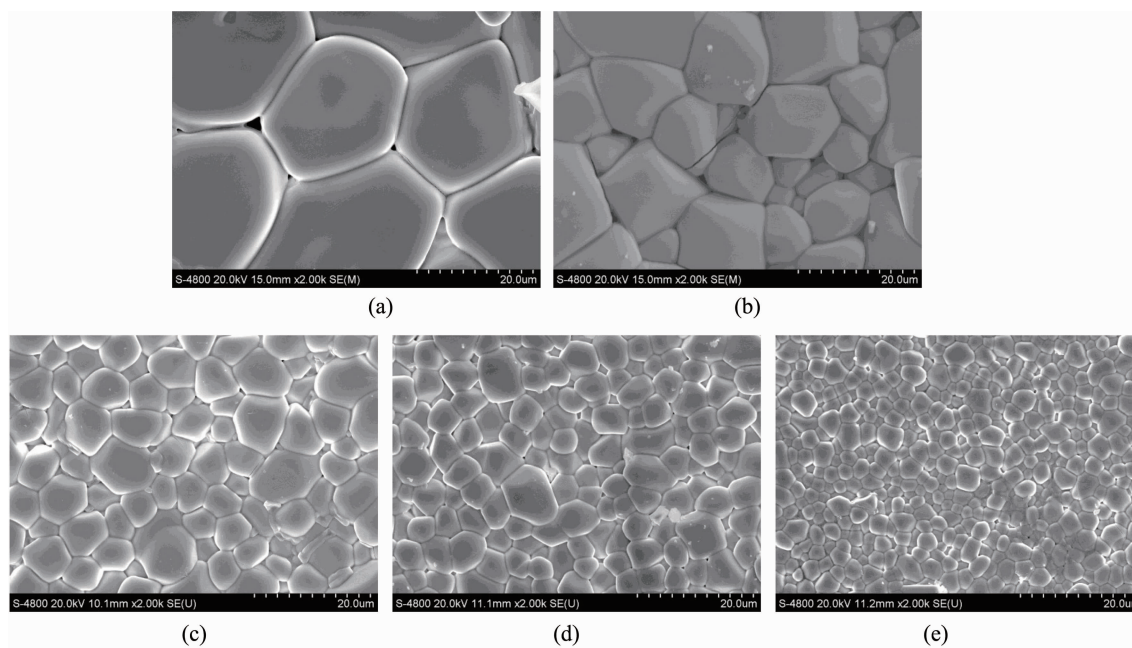


图 3 样品在  $1\,500\,^\circ\text{C}$  下烧结 8 h 后表面微观扫描电镜图片 (A) LN、(B) LSN0.002、(C) LSN0.005、(D) LSN0.01、(E) LSN0.02  
Fig.3 SEM images of surface of (A) LN, (B) LSN0.002, (C) LSN0.005, (D) LSN0.01, (E) LSN0.02 sintered for 8 h at  $1\,500\,^\circ\text{C}$

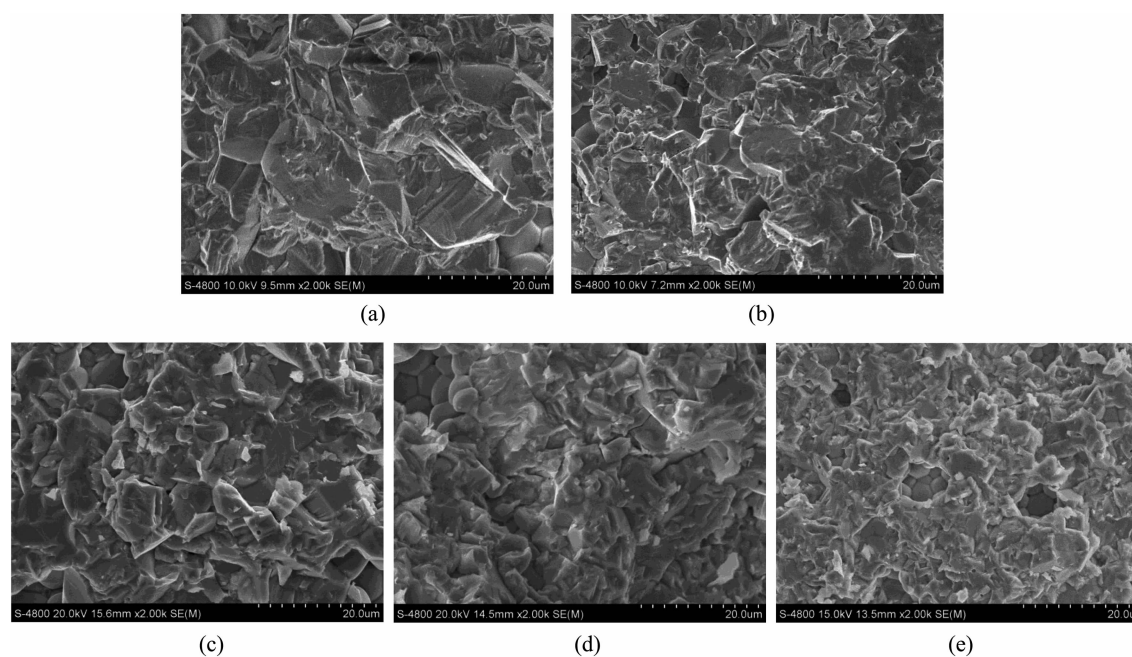


图 4 样品在  $1\,500\,^\circ\text{C}$  下烧结 8 h 后断面微观扫描电镜图片 (A) LN、(B) LSN0.002、(C) LSN0.005、(D) LSN0.01、(E) LSN0.02  
Fig.4 SEM images of cross section of (A) LN, (B) LSN0.002, (C) LSN0.005, (D) LSN0.01, (E) LSN0.02 sintered at  $1\,500\,^\circ\text{C}$  for 8 h

$\mu\text{m}$ 。表明, Sr 的掺杂可以抑制  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品晶粒的生长。这种掺杂对晶粒增长的抑制作用可以用空间电荷模型来描述<sup>[24]</sup>。空间电荷在晶界周围产生, 而掺杂阳离子往往会在晶界处富集, 以产生并补充被消耗掉的氧空位。因此掺杂阳离子在晶粒内部和晶粒边界产生浓度梯度, 阳离子扩散致使致密化和晶粒生长速率下降。

从 SEM 图还可以看出, LN 和 LSN0.002 样品表面有微小的裂缝出现, 裂缝的大小随着 Sr 掺杂量的增加而降低, 在 Sr 掺杂量达到或大于 0.5% 时裂缝消失。这一结果表明, Sr 掺杂有效抑制了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品裂纹的产生。

### 2.3 电化学特性

为了研究材料的导电性能, 分别在干燥的空气、25 °C 水汽饱和的 Ar 和 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛中测量了样品的阻抗谱。图 5 给出了 LSN0.01 样品在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛下 500~800 °C 温度范围内的复阻抗谱图。固体电解质的理想复阻抗谱图应该由 3 个依次排列的半圆构成, 这 3 个半圆从高频到低频依次对应于晶粒、晶

界、电极反应阻抗半圆。但是代表晶粒阻值的不规则半圆在高温下趋向于移向高频范围, 超出了仪器的测量范围。由图 5 中可以看出, 在每个温度下, 均只出现了晶界和电极反应阻抗半圆。随着温度的升高, 晶界半圆逐渐减小, 电极反应阻抗半圆在整个温度区间内呈现下沉的半圆, 且逐渐变大。

用 ZsimpWin 软件, 采用图 5(e) 所示的等效电路对上述阻抗谱进行拟合。在拟合时引入了 CPE 常相位角元件, 代表晶粒阻抗的常相位角元件取值范围在  $10^{-11}$ ~ $10^{-10}$  F, 代表晶界阻抗的常相位角元件取值范围在  $10^{-8}$ ~ $10^{-4}$  F, 代表界面电极反应阻抗的常相位角元件取值范围在  $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$  F。最终得到在各个温度下的总电阻值。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  电解质在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛下总电导率随温度的变化曲线如图 6 所示。由图中可以看出, 在实验温度范围内, 对于任何一个组成的样品, 电导率均随着温度的升高而增大; 在测量温度范围内电导率也随着 Sr 掺杂量的变化而发生变化, 总电率先随着 Sr 掺杂量的增加而增加, Sr 掺杂量为 0.5mol% 的样品 (LSN0.005) 具有

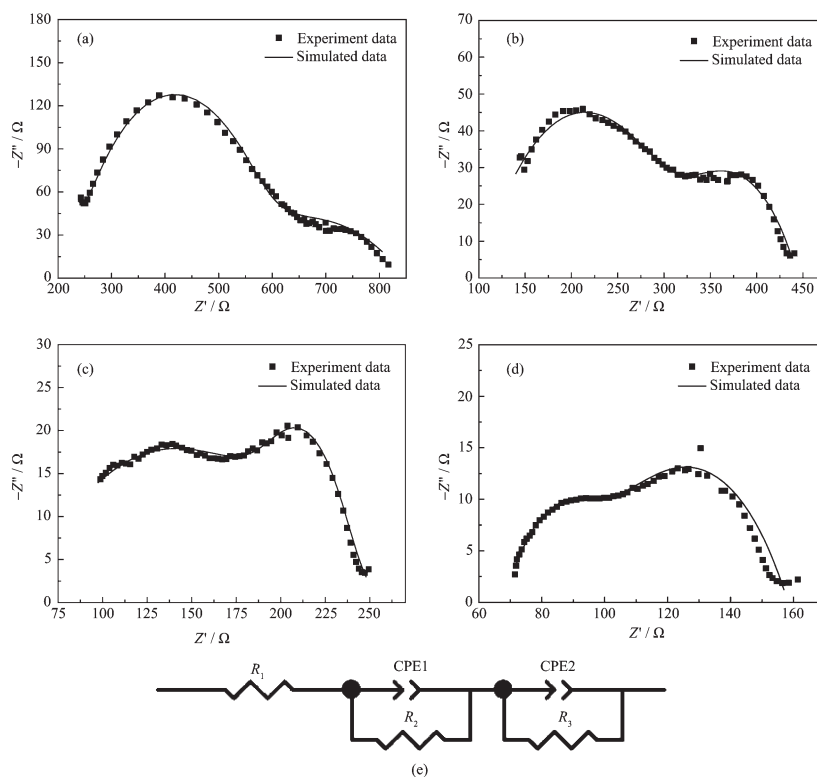


图 5 1 500 °C 烧结的 LSN0.01 在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2$ -Ar 气氛下的阻抗谱图及拟合图形,

(a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C 及其 (e) 等效电路

Fig.5 Complex impedance spectra of LSN0.01 sintered at 1 500 °C in humid 5%  $\text{H}_2$ -Ar: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C and (e) corresponding equivalent electrical circuit

最高的电导率, LSN0.005 在 800 °C 电导率达到  $0.003 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 高于文献中报道的电导率<sup>[18]</sup>。当 Sr 掺杂量高于 1mol% 时, 电导率又有所降低。可能的原因是, 当掺杂量小于 1mol% 时, 产生的氧空位增加了导电率, 然而当掺杂量进一步提高时, 过量的 Sr 聚集在晶界附近, 产生缺陷的相互作用和晶格畸变, 阻碍了质子传导, 导致电导率有所下降。同时, Sr 掺杂量为 2mol% 的样品中出现第二相也是其电导率较低的原因之一。需要指出的是, 所有 Sr 掺杂样品的电导率均高于  $\text{LaNbO}_{4-\sigma}$  的电导率。

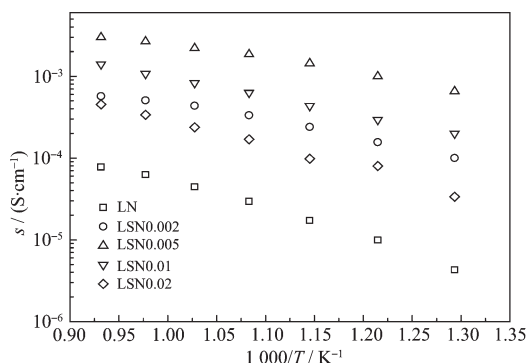


图6  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  陶瓷在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  气氛下总电导率随温度的变化曲线

Fig.6 Relationship between total conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  and temperature under humid 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$

图 7、8 给出了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  电解质在 25 °C 水汽饱和的 Ar、干燥的空气中总电导率随温度的变化曲线图。在干燥的空气和 25 °C 水汽饱和的 Ar 气氛下均是 LSN0.005 的电导率最高, 并且掺杂 Sr 的  $\text{LaNbO}_4$  电导率要高于  $\text{LaNbO}_4$ 。

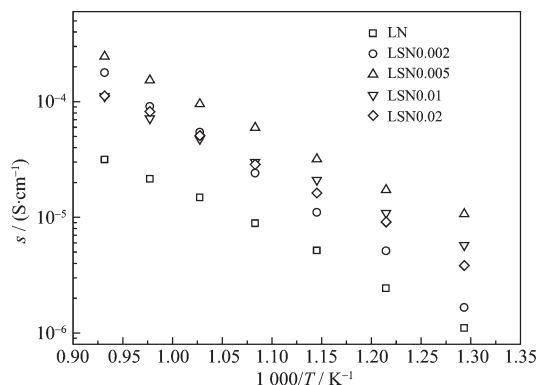


图7  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  在 25 °C 水汽饱和的 Ar 气氛下总电导率随温度的变化曲线

Fig.7 Relationship between total conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  and temperature under humid Ar atmosphere

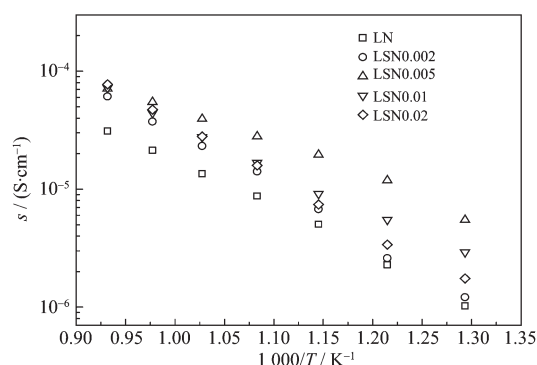
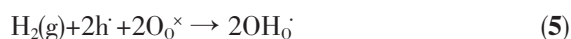


图8  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  在干燥空气气氛下总电导率随温度的变化曲线

Fig.8 Relationship between total conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  and temperature under dry air

图 9 比较了 LSN0.01 在不同气氛下总电导率随温度变化。从图中可以明显看出 LSN0.01 在不同气氛中电导率的顺序为, 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  > 25 °C 水汽饱和的 Ar > 干燥的空气。一般认为在含氢气氛下, 质子在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  中的传导方式如下:



通过上述方程式可以看出  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  电解质在含  $\text{H}_2$  气氛下质子通过与晶格氧结合以  $[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]$  形式存在于电解质中实现质子的传导, 水蒸气也可以与氧空位及晶格氧形成  $[\text{OH}_\text{O}^{\bullet}]$ , 水蒸气和氢气的混合气氛提高了质子的传导。

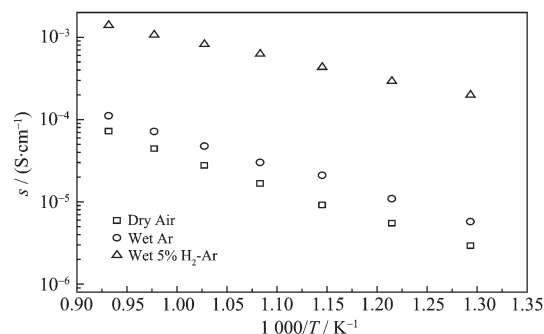


图9 LSN0.01 陶瓷在不同气氛下总电导率随温度的变化曲线

Fig.9 Relationship between total conductivity of LSN0.01 and temperature under different atmospheres

从图 6~8 可以看出样品的电导率与温度之间符合 Arrhenius 关系:  $\ln(\sigma T) = \ln A - E_a/(KT)$  (其中  $T$  为

表 2 1 500 °C 烧结的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  中的电导活化能  
Table 2 Activation energy of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  sintered at 1 500 °C under humid 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$

| Samples                                                            | LN    | LSN0.002 | LSN0.005 | LSN0.01 | LSN0.02 |
|--------------------------------------------------------------------|-------|----------|----------|---------|---------|
| Activation energy under humid 5% $\text{H}_2\text{-Ar}$ $E_a$ / eV | 0.768 | 0.503    | 0.438    | 0.544   | 0.672   |

绝对温度,  $A$  为指前因子,  $E_a$  为电导活化能,  $K$  为玻耳兹曼常数, 因此根据  $\ln(\sigma T) \sim \frac{1}{T}$  关系图, 可求出电导活化能  $E_a$  [25]。  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  电解质在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  气氛下的活化能数据列于表 2 中, 由表中数据可以看出, 在 500~800 °C 范围内, 随着 Sr 掺杂量的增加活化能呈现先减小后增大的趋势, LSN0.005 的活化能最低, 并且 Sr 掺杂样品的活化能均小于未掺杂的  $\text{LaNbO}_4$ 。

### 3 结 论

(1) 采用高温固相反应法制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) 系列质子导体, XRD 分析表明, 所有的样品具有单斜结构, 晶胞体积随 Sr 掺杂量的增加而增大。在 LSN0.02 样品中出现了第二相, 表明 Sr 在  $\text{LaNbO}_4$  材料中的溶解度在 1mol% 左右。

(2) SEM 分析表明,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  粉体经 1 500 °C 烧结 8 h 后均得到致密的、晶粒均匀的样品, Sr 的掺杂抑制了陶瓷体裂纹的产生和晶粒的过度增长; 随 Sr 的掺杂量增加, 晶粒变小。

(3)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_{4-\sigma}$  样品在二氧化碳气氛中和沸水中具有很好的化学稳定性。

(4) Sr 掺杂改变了  $\text{LaNbO}_4$  的电导率, 其中样品  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  在各种气氛中均具有最高的电导率。样品在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  气氛下的电导率明显高于干燥空气气氛。在 25 °C 水汽饱和的 5%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  气氛中 800 °C 时,  $\text{La}_{0.995}\text{Sr}_{0.005}\text{NbO}_{4-\sigma}$  电导率达到  $0.003 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电导活化能为 0.44 eV。

### 参考文献:

- [1] Magrasó A, Fontaine M L, Larring Y, et al. *Fuel Cells*, **2011**, **11**:17-25
- [2] Sammells A F, Cook R L, White J H, et al. *Solid State Ionics*, **1992**, **52**(1-3):111-123
- [3] Demin A K, Tsiakaras P E, Sobyannin V A, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **152-153**:555-560
- [4] Ranran P, Yan W, Lisia Y, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**(3-4):389-393
- [5] Orera A, Slater P R. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:675-90
- [6] Malavasi L, Fisher A J, Islam M S. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, **39**:4370-87
- [7] Gorbova E, Maragou V, Medvedev D, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **181**(2):207-213
- [8] Tao S W, Irvine J T S. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **180**(12):3493-3503
- [9] Kumar R V. *J. Alloys Compd.*, **2006**, **408-412**:463-467
- [10] Omata T, Fuke T, Otsuka-Yao-Matsuo S. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**(21/22/23/24/25/26):1116-1119
- [11] Magrasó A, Haugsrud R, Norby T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**:2650-2655
- [12] Mather G C, Fisher C A J, Islam M S. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:5912-5917
- [13] Norby T. *Solid State Ionics*, **1999**, **125**:1-11
- [14] Mokkelbost T, Kaus I, Haugsrud R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, **91**:879-886
- [15] Brandao A D, Mather G C, Kharton V V, et al. *J. Solid State Chem.*, **2011**, **184**(4):863-870
- [16] Solis C, Serra J M. *Solid State Ionics*, **2011**, **190**(1):38-45
- [17] Haugsrud R, Norby T. *Nat. Mater.*, **2006**, **5**:193-196
- [18] Haugsrud R, Norby T. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**:1129-1135
- [19] TIAN Li-Yu(田莉玉), YU De-Li(于德利), LIU Shu-Qin(刘淑芹). *Chin. Global Geol.*(世界地质), **2008**, **27**(3):323-328
- [20] Brandao A D, Antunes I, Frade J R, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**:6673-6683
- [21] Fjeld H, Kepaptsoglou D M, Haugsrud R, et al. *Solid State Ionics*, **2010**, **181**(3-4):104-109
- [22] Neumann A, Walter D. *Thermoch. Acta*, **2006**, **445**:200-204
- [23] Huse M, Norby T. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2011**, **37**(9):8004-8016
- [24] Guo X, Rainer Waser. *Prog. Mater. Sci.*, **2006**, **51**:151-210
- [25] Zhang J C, Wen Z Y, Huang S H, et al. *Ceram. Int.*, **2008**, **34**(5):1273-1278