

# SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的制备及其质子导电特性

费敬银\*, 辛文利\*, 梁国正, 朱光明, 马晓燕

(西北工业大学化工系, 西安 710072)

**摘要:** 利用固相反应法制备出固态质子导体 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>, 并使用 X 射线衍射分析法及低频阻抗测量法对其电子结构和导电特性进行了研究. X 射线分析结果表明, 该物质为钙钛矿晶体结构, 具有 p 型电子空穴和氧离子空穴. 在低温下主要为电子导电, 且电子电导率随温度的升高而增大. 在含氢气环境中, 当温度高于 550 K 时, SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 具有明显的质子导电性. 随着温度的升高, 质子导电性增强. 当温度高于 800 K 时, 质子是导体中的主要载流子, 质子电导率可达 4.5 mS/cm.

**关键词:** 质子导体; 固体电解质; 钙钛矿

中图分类号: O646, TM24 文献标识码: A

## Preparation and Protonic Conduction

### Characterization of SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>

Fei Jingyin\*, Xin Wenli\*, Liang Guozheng, Zhu Guangming, Ma Xiaoyan

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** The ytterbium doped perovskite-type strontium cerate (SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>) has been prepared by solid-state reactions and its structural and electrical characterization has been characterized using X-ray diffraction and AC impedance spectroscopy. X-ray powder diffraction analysis shows that SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> has a single phase of orthorhombic perovskite-type structure, and the results suggested that Yb<sup>3+</sup> substituted the position of Ce<sup>4+</sup> and forming oxygen vacancy. The electrical conductivity studies of SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> have been made as a function of temperature. At temperature lower than 500 K, the ytterbium doped perovskite-type strontium cerate exhibits p-type conduction and the electric conduction is increased with increasing of temperature. However, at elevated temperatures and in hydrogen-containing atmospheres, it exhibits protonic conduction. At 800 K, the total conductivity is dominated by protonic conductivity, reaching a maximum value of 4.5 mS/cm. The proton migration mechanism could be proposed as "free" migration mechanism model, in which the proton moves by jumping between stationary host oxygen ions. Membranes based on dense SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> thin films can be expect to applied in fuel cells, chemical hydrogen pumps and hydrogen sensors.

**Key words** Protonic conductor, Solid electrolyte, Perovskite

## 1 引言

人们经常把 H<sup>+</sup> 称为质子, 把在电场力作用下

参与导电的微观粒子称作载流子. 因此, 当一种导体中的载流子是质子时, 这类导体就被称为质子导体 (或氢离子导体). 根据这种定义, 只有少数物质是

\* Corresponding author. Tel: 029-3053800, 029-8474080; E-mail: JYFei@nwpu.edu.cn, wenlix@nwpu.edu.cn Received 28 September 2002; in final form 31 March 2003.

质子导体<sup>[1]</sup>,而多数公认的质子导体并不符合上述定义,如低温(200℃以下)固态质子导体、熔融态的电解质或酸性电解质的水溶液。例如,在酸性电解质水溶液中,参与导电的载流子不是裸露的质子(H<sup>+</sup>),而是水合质子(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)。因此,人们就从更广泛的观点来定义质子导体:在导体中,参与导电的载流子是可以携带和传递H<sup>+</sup>的荷电基团(或微观粒子)。根据这种定义,载流子为H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>等基团的离子导体都是质子导体。这几类质子导体在低温下(200℃以下)具有质子导电性,而在高温下,由于发生化学变化或物理变化而又失去质子导电特性<sup>[2]</sup>。

随着矿物化学、生物化学、结构化学和固体电化学等学科的迅速发展,人们发现在高温条件下,很多氧化物也具有质子导电性。Wanger 和 Shores 等人证明了在含氢气气氛中,Cu<sub>2</sub>O、CuO、NiO、ZrO<sub>2</sub>等氧化物在高温下具有质子导电性<sup>[3,4]</sup>,但其电导率很低。Lee 和 Norby 等人的研究表明<sup>[5,6]</sup>,KTaO<sub>3</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基质氧化物具有更好的质子导电特性。特别是自上个世纪90年代以来,以日本科学家Iwahara和Yamakawa先后发现了具有钙钛矿结构的金属氧化物(如SrCeO<sub>3</sub>、BaCeO<sub>3</sub>、SrZrO<sub>3</sub>等)经低价阳离子(如三价Y、Yb、In等)掺杂后,在高温(500K以上)有氢气气氛中具有明显的质子导电性<sup>[7]</sup>。从那时起,关于高温固态质子导体的理论 and 应用研究进入了一个崭新的阶段。利用固态质子导体,可以制作氢—氧燃料电池、氢气传感器,还可将其用于碳氢化合物的加氢与脱氢反应及氢气的提纯等领域<sup>[8,9]</sup>。日本一公司用In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂的CaZrO<sub>3</sub>(CaZr<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>3-α</sub>)作为固态质子导体制成了NOTORP的测氢传感器<sup>[10]</sup>,并将其应用于熔融铝中氢含量的测定。

尽管高温质子导体的研究与应用已经取得了很大的进展,但仍有很多实际问题。本工作主要利用固相反应法制备经Yb<sup>3+</sup>掺杂的SrCeO<sub>3</sub>基质子导体(SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>),并测量其质子的导电特性。

## 2 实 验

### 2.1 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>的制备

本工作的SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>制备方法与陶瓷的制备方法有相似之处。大致过程是:将分别含有Sr、Ce、Yb元素的金属氧化物或盐类,经过称量、混合、研磨、高温固相反应、相结构分析、相含量分析、产物

成分分析等步骤后,最终得到具有钙钛矿结构、主相SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>含量在95%以上的固态质子导体粉末。再将这些粉末灌在模具中高压成形,经过高温烧结制成具有确定尺寸的固态质子导体试样。具体的SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>制备工艺流程如图1所示。

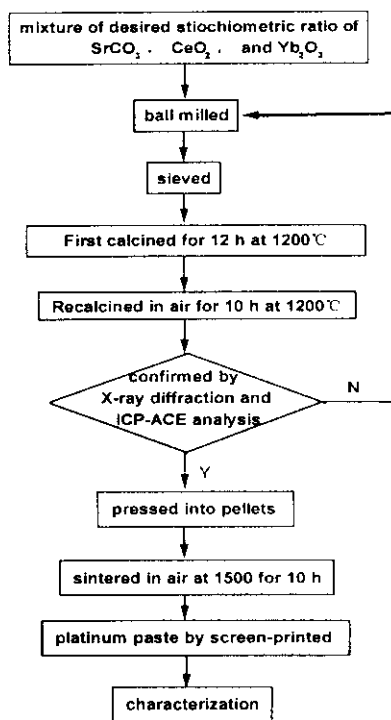
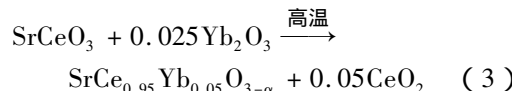
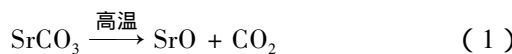


图1 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>制备工艺流程

Fig. 1 Preparation procedure of SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>

制备SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>所用的原料为分析纯的SrCO<sub>3</sub>(99%)、CeO<sub>2</sub>(99%)和Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99%),按照摩尔比为Sr:Ce:Yb=1:0.95:0.05的比例分别称取SrCO<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>和Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料,按照图1的工艺流程制备。高温下的主要化学反应为:



由于CeO<sub>2</sub>在高温下具有挥发性,所以反应(3)的最终固相反应产物为SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>。其中α是指每个钙钛矿型氧化物单位晶胞中氧离子的空位数。因为SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>是Yb<sup>3+</sup>部分取代SrCeO<sub>3</sub>中Ce<sup>4+</sup>的产物,所以,最终制得的SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>与SrCeO<sub>3</sub>具有极其相近的晶体结构。它们在结构上的一致性,为我们在物相分析中利用SrCeO<sub>3</sub>的d-I

数据组(衍射花样)来确定 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 相的存在及相组成提供了依据(因为现有的标准 d-I 数据库中并没有 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的 d-I 数据组).

### 2.2 质子导体的结构及组成分析

用日本理学 D/MAX-A 型 X 射线衍射仪, CuKα 辐射进行产物的相结构和相组成分析. 用 ICP-AES 分析法分析试样中 Ce<sup>4+</sup>、Sr<sup>2+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 的含量.

### 2.3 固态质子导体质子电导率测定

将主相含量达 99% 的 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 烧结成形后加工成 10 × 2 mm<sup>2</sup> 的圆片, 双面涂烧 Pt 层并引出 A、B 两根 Pt 丝供测量用(如图 2 所示). AB 两点间的电化学交流阻抗等效电路如图 3 所示. 当交流电的频率足够高时( $f > 1$  kHz), 双电层电容 Cd、Cd' 的容抗很小, 可以忽略不计.

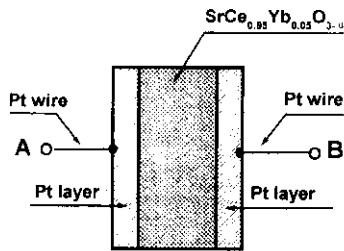


图 2 质子电导率测量示意图

Fig. 2 Schematic diagram of measuring protonic conductivity

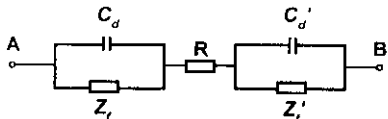
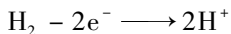


图 3 质子导体交流阻抗等效电路图

Fig. 3 Equivalent electric circuit of the electrode impedance for the protonic conductor

测量出 R 的大小, 即可知道导体导电能力的强弱. 对于固态质子导体而言, 其导电能力的强弱与导体中参与导电的载流子的种类、数量及在电场力作用下各种载流子的运动速度有关, 从本质上讲, 与各种载流子的电导率有关.

应当指出的是, 在 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 内部本身不含有可以运动的质子(H<sup>+</sup>), 只有在特殊环境(H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等)中, 通过表面化学反应或电化学反应才使其具有质子导电性. 在本研究中, 引入质子的方法是在有氢气氛围中, 对 Pt 电极 A 进行阳极极化, 使阳极上发生产生质子的电化学反应:



在电场力作用下将质子引入固态质子导体中作为可

以参与导电的载流子, 为测量 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的质子导电性创造了条件.

在实际测量和对测得的数据进行处理的过程中, 应当始终注意到, 在 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 中, 参与导电的载流子除了有质子外, 还有其它类型的载流子(如电子、空穴、氧离子等). 在不同的外部条件下, 各种载流子对导电能力的贡献也不尽相同, 因此, 有必要在给定条件下, 给出各种载流子对导体总电导率的贡献. 当一类导体的质子电导率占其总电导率的绝大部分时, 这类导体才能被称为质子导体.

在本工作利用 DDS-11A 型电导率测定仪测定有质子导电和无质子导电条件下 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的总电导率( $\sigma_T$ ).

### 3 结果与讨论

图 4 是 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的 X 射线衍射图谱. 利用与 X 射仪配套的计算机数据处理系统可以给出各相的含量. 本工作制备的产物中主相含量高达 99%, 几乎是单相. 晶格参数和 SrCO<sub>3</sub> 的晶格参数一致.

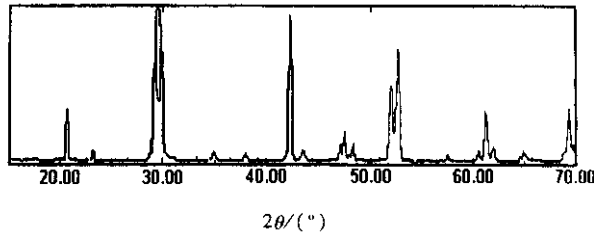


图 4 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>

ICP-AES 分析表明, 所制备的固态质子导体中 Sr、Ce、Yb 三者的质量分数比为 31.6:47.9:3.1, 折合成摩尔比为 1:0.95:0.05, 与设计相符.

根据 X 射线及 ICP-AES 分析结果可知, 所制备的物质(SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>)具有与 SrCO<sub>3</sub> 相同的结构, 其中 Sr、Ce、Yb 的相对含量符合分子式(SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>)中所表述的计量关系.

图 5 给出了 SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 有质子参与和无质子参与情况下, 总电导率( $\sigma_T$ )与温度(T)之间的关系. 从图 5 可以看出, SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的总电导率随温度的变化关系为: 在无质子参与导电的情况下, SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的总电导率随温度的增加而略有上升, 但一直处在较低的水平上, 在有质子参与导电, 温度高于 550 K 时, SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> 的总电

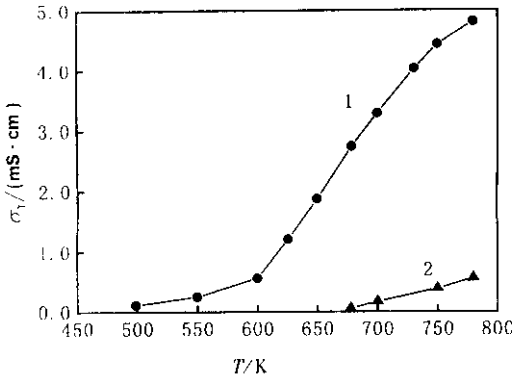


图5 固体电解质电导率随温度变化关系图

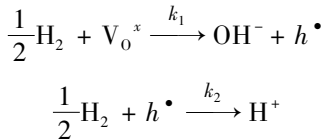
1. 有质子导电; 2. 无质子导电.

Fig. 5 Temperature dependence of the conductivity for the solid state electrolyte with temperature

1. With conducting proton; 2. Without conducting proton.

率随温度的升高迅速增大.

钙钛矿型氧化物的质子导电特性与晶体中氧离子空位和电子空位密切相关. 在晶体本征结构中没有质子, 当向其中掺杂三价的稀土离子时, 产生氧离子空位和电子空位, 因此, 表现出 n 型和 p 型电子导电特性. 在含水或有氢气环境中, 这些空位与水或氢气作用可形成质子, 产生质子导电特性. Phillips 曾对其在含水环境中的导质子机理进行了探讨<sup>[11]</sup>. 在氢气环境中, 其导质子机理可解释如下:



式中,  $\text{V}_0^x$ 、 $h^\bullet$  分别为正常晶格位置的氧离子和电子空位. 由此可见, 在氢气气氛中抑制了电子导电, 提高了质子导电. 质子的迁移是通过质子在  $\text{OH}^-$  与  $\text{O}^{2-}$  之间的扩展振动实现的.

用相对质子电导率  $\sigma_p/\sigma_T$  ( $\sigma_p$  为质子电导率,  $\sigma_T$  为总电导率) 说明质子导体的导电特性, 使之变得一目了然. 图 6 是  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  相对质子电导率 ( $\sigma_p/\sigma_T$ ) 随温度的变化关系. 从图 6 中可以明显地看出, 在 500 K 以下,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  不具备质子导电性, 当温度高于 550 K 以后, 相对质子电导率迅速增加, 并接近于 1. 这说明一旦温度升高到能在  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  中形成质子导电相后, 在有氢环境中,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  的质子导电占绝对优势, 其它载流子所提供的电导率不足总电导率的 10%. 严格地讲, 此时的  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  才真正具有质

子导电性, 才可真正称之为质子导体. 在低温区  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  不能称作质子导体, 顶多只能称之为潜在质子导体.

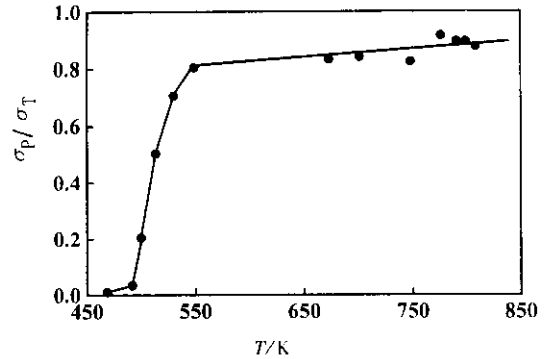


图6 相对质子电导率与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence of the relative protonic conductivity

## 4 结 论

研究表明, 利用固相反应法制备的  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  具有以下基本特征:  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  具有与  $\text{SrCO}_3$  相同的结构(钙钛矿结构); 在低温区(500 K 以下),  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  不具有质子导电性, 而在高温区(550 K 以上), 在有氢气气氛中才具有质子导电性; 在质子导电状态下,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$  中的主要载流子是质子.

## 参 考 文 献

- [1] Baranov A I, Simitsyn V V. *Solid State Ionics*, 1997, **97**: 153
- [2] Giulio Alberti, Mario Casciola. *Solid State Ionics*, 2001, **145**: 3
- [3] Wagner C, Stotz S. *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**: 781
- [4] Shores K A, Rapp R A. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**: 300
- [5] Lee W K, Boatner L A. *Solid State Ionics*, 1986, **18**: 989
- [6] Norby T, Christiansen N. *Solid State Ionics*, 1997, **97**: 299
- [7] Yamakawa K, Cherban T S. *Solid State Ionics*, 1989, **35**: 187
- [8] Norby T. *Solid State Ionics*, 1999, **125**: 1
- [9] Liu Wei (刘卫), Deng Zengqiang (邓增强), Zhang Xiao (张霄). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 599
- [10] Zheng Wenjun (郑文君), et al. *Chinese Sensor Technology* (传感器技术), 1995, **15**: 1
- [11] Phillips R J, Bonanos N, Poulsen F W, Ahlgren E O. *Solid State Ionics*, 1999, **125**: 389