

文章编号: 1004 - 0609(2004)01 - 0042 - 05

SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 的直接固相法制备及其导电性能^①

邵 玮¹, 张宏力², 方建慧^{1, 2}, 马金昌¹, 胡君蓉¹, 鲁雄刚¹, 丁伟中¹

(1. 上海大学 上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072;

2. 上海大学 理学院, 上海 200346)

摘 要: 采用改进的直接固相合成工艺, 制备了 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 固体电解质。应用 AUTOLAB PGSTAT30 型电化学工作站测定了不同温度和不同气氛下 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 的阻抗谱, 在 350~ 800 °C 内电导率为 $6.3 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-3}$ S/cm, 计算得到电导活化能分别为 0.63eV (空气气氛下), 0.46eV (水蒸气气氛下)。研究表明, 该工艺方法简单, 能避免材料制备过程中杂质的混入, 且制得的 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 高温质子导体电性能良好。

关键词: 固相合成法; 高温质子导体; 阻抗谱; 活化能

中图分类号: TB321; TB43

文献标识码: A

Preparation of direct solid-state reaction and conductivity of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} protonic conduction

SHAO Wei¹, ZHANG Hong-li², FANG Jian-hui^{1, 2}, MA Jin-chang¹,

HU Jun-rong¹, LU Xiong-gang¹, DING Wei-zhong¹

(1. Shanghai Key Laboratory for Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. School of Science, Shanghai University, Shanghai 200346, China)

Abstract: SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} was prepared by direct solid-state reaction. The AC impedance spectrums of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} were measured by AUTOLAB PGSTAT30 electrochemical measuring device at different testing temperatures and gas atmospheres. The conductivity of the electrolyte was $6.3 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-3}$ S/cm at the temperature range of 350~ 800 °C. The activation energies were 0.63eV and 0.46eV in air and water vapor, respectively. The results show that the improved technique is convenient. It can keep impurity out of the preparing procedure. The prepared high temperature protonic conduction SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} has good electric performance.

Key words: solid-state reaction; high temperature protonic conduction; AC impedance spectrums; activation energies

铝和铝合金在熔炼过程中易与气氛或耐火材料中的水分反应吸氢。氢在液态和固态合金中饱和溶解度相差近 20 倍, 从而导致熔体凝固时溶解的氢以分子形式析出, 形成针孔和疏松等缺陷, 使铸件的力学性能和内部质量明显降低^[1-6]。目前工业应用的测氢方法主要通过物理学原理进行的^[7], 存在的问题是测定时间长, 不能连续测定, 且设备复杂昂贵。

自 1981 年以来, 人们发现钙钛矿型 (perovskite-type) 烧结氧化物在高温含氢或含水蒸气气氛下具有质子导电性^[8-12]。根据电化学原理, 这类固体电解质可用于测量金属熔体中的氢。利用氢质子导体制作的传感器可以在线测定铝和铝合金熔体中的氢含量^[13], 其响应速度快, 能进行长期连续的测量, 因此成为最有发展前途的测氢方法之一。

氢质子固体电解质材料主要是一类掺杂异价元

① 基金项目: 上海市教委重点基金资助项目(01AZ01)

收稿日期: 2003 - 03 - 07; 修订日期: 2003 - 05 - 29

作者简介: 邵 玮(1977 -), 女, 硕士。

通讯作者: 丁伟中, 教授, 博士; 电话: 021 - 56331618; E-mail: wzhding@public7.sta.net.cn

素的氧化物如 SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 和 SrZrO_3 等。常规的制备工艺包括高温固相合成 → 粉碎 → 去除杂质 → 成型和高温烧结过程。由于高温固相合成后材料相当坚硬, 在其后的粉碎过程中极易带入粉碎器壁材料, 造成粉体污染。在用化学方法清洗去除杂质时, 又容易造成成分损失, 化学计量发生变化。为了避免粉碎过程中杂质的带入, 本文作者对制备 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 固体电解质材料的工艺进行了改进, 将固相合成和烧结过程在高温炉内通过控制温度及升温速率连续进行, 从而做到固相合成和烧结在炉内一次完成, 制备方法简单, 避免了制备过程中杂质的带入。对制得的材料用阻抗谱测量技术测定了不同工作条件下的电导率^[14], 考察了新制备工艺对材料高温质子导电性能的影响。

1 实验

1.1 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 固体电解质的制备和表面电极涂层

固相合成工艺流程: 配料 → 湿法球磨混合 → 干燥 → 成型 → 一次固相合成和烧结 → 样品。

按 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 化学计量比混合各组分: SrCO_3 (AR)、 CeO_2 (99.99%) 和 Yb_2O_3 (99.99%), 将料、氧化锆球、乙醇按质量比 1: 1: 0.5 混合放入尼龙球磨罐中, 湿磨 36h, 磨好的浆料在 200 °C 烘干, 加 5% 阿拉伯树胶溶液, 用 769YP-24B 粉末压片机在 24MPa 静压成型直径 20mm, 厚 1.5mm 的圆片。空气气氛下在硅钼棒高温炉中进行材料的合成和烧结, 烧结的温度制度为从室温经 6h 升温至固相合成温度 1450 °C, 保温 3h, 然后升温到 1600 °C 烧结 2h, 随炉冷却至室温后取出。烧成的 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 具有明显的陶瓷光泽。

随后将圆片抛光磨平, 将铂浆均匀涂在圆片两端, 用直径 0.2mm 的铂丝作为电极引线, 固定在铂浆涂层上。阴干后, 在空气气氛下加热至 500 °C 保温 30min, 再加热到 800 °C 保温 30min 后随炉冷却。铂浆中的有机相分解后, Pt 层呈银白色。

1.2 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 阻抗谱的测量

测量电池形式为:

Air, Pt | $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 圆片 | Pt, Air

测量装置如图 1 所示。固体电解质两端的铂丝电极与 AUTOLAB PGSTAT30 型电化学工作站连接, 测量时将样品固定在石英管内放入管式炉中,

在空气气氛或水蒸气气氛下, 测量 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 的阻抗。测量的温度范围为 350~ 800 °C, 测量间隔 50 °C。测量时使用分段频率: $2.5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}\text{Hz}$, 微扰电压 5mV; $10^{-2} \sim 2.5 \times 10^5\text{Hz}$, 微扰电压 10mV。

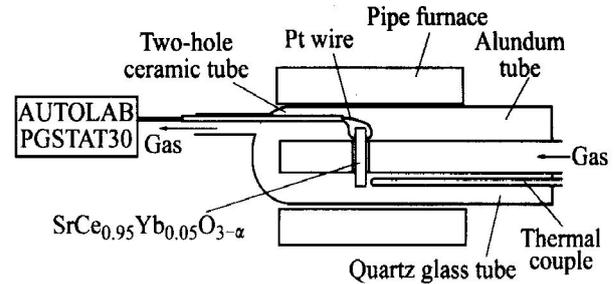


图 1 电导率测量装置示意图
Fig. 1 Device of conductance measurement

2 结果与讨论

2.1 材料合成和电极涂层

烧结后圆片表面平整, 收缩均匀。采用日本理学 D/MAX-II B 型 X 射线衍射仪测定烧结体 XRD 谱, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405\text{nm}$), 单晶硅作内标。测得的 X 射线衍射谱如图 2 所示, 与 JCPDS 数据库中 SrCeO_3 斜方晶的 XRD 谱一致, 没有发现原始氧化物和其他杂质相。说明 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 合成和烧结成功, 从而不仅使制备工艺简单, 而且避免了杂质的混入。由于粉料混合时湿法球磨所需时间较长, 使用氧化铝球磨, 容易造成氧化铝渗入到粉料中, 固体电解质陶瓷晶界氧化铝的偏析可能阻碍质子的传导。为此, 作者选择使用氧化锆球, 部分氧化锆可能混入粉料, 在烧结过程中替代氧化铈, 但仍不失为一种质子导体。

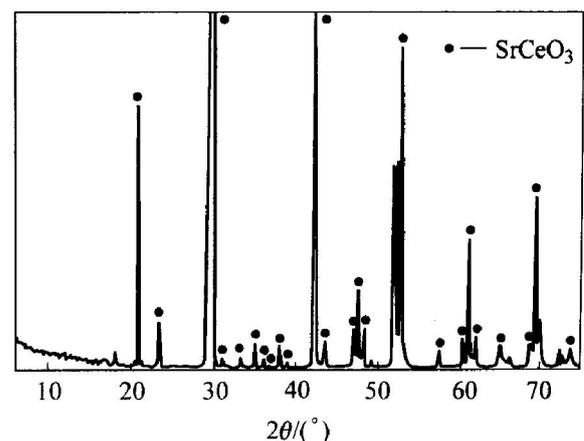


图 2 合成材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of synthetic sample

采用涂覆铂浆烧结制备的铂电极的 SEM 形貌如图 3 所示, 结果显示铂浆中的有机相分解后, 形成的多孔 Pt 电极与固体电解质及铂丝结合紧密, 导电性良好, 是一种简单、理想的电极制备方法。

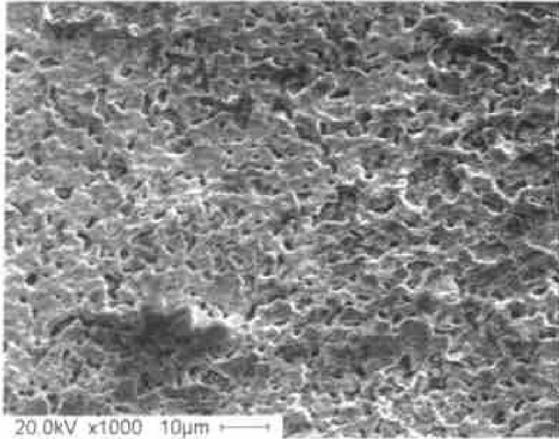


图 3 Pt 电极涂层的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of Pt porous electrode

2.2 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}的阻抗谱

干燥空气和水蒸气气氛下测得的 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}样品的阻抗谱如图 4 所示。由图 4 可见, 随着温度升高, 阻抗谱变化明显。晶界阻抗在图中形成半圆, 当温度升高后, 晶界半圆逐渐减小。阻抗谱中低频部分的半圆与所用的电极材料和制备工艺有关。

2.3 电导率和活化能的计算

根据 Bauerle 等效电路模型, SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}阻抗谱的等效电路如图 5(a) 所示, R_b 表示 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}晶粒的总电阻; R_{gb} 和 C_{gb} 分别表示晶界的总电阻和总电容; C_{dl} 表示电极界面由于电极双层引起的电容; R_{ct} 表示电极界面与迁越步骤相对应的迁越电阻。模拟的阻抗谱表现如图 5(b) 所示。

由阻抗谱中半圆弧线与横轴的交点可得出体电阻值, 测量 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}圆片的厚度 l 和截面

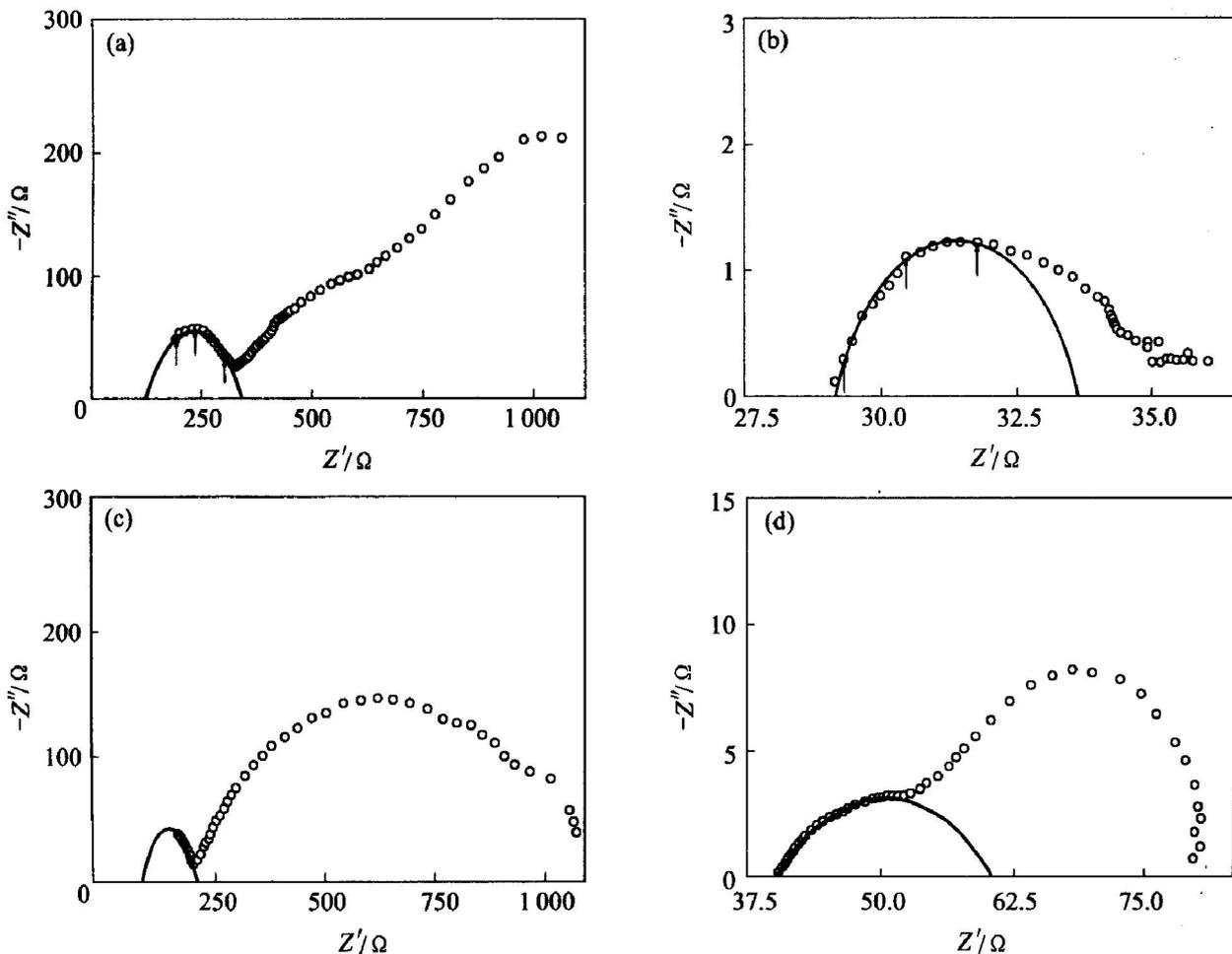


图 4 不同温度和气氛下测得的阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra in different gases and at different temperatures

- (a) —In dry air at 400 °C; (b) —In dry air at 600 °C;
- (c) —In wet air at 400 °C; (d) —In wet air at 600 °C

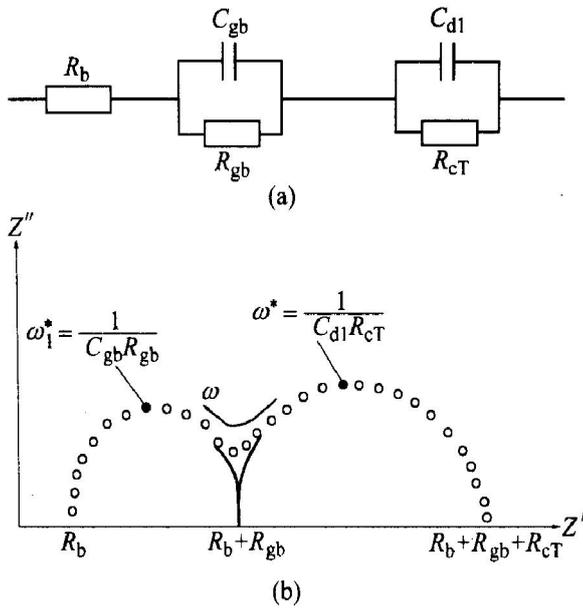


图 5 等效电路示意图(a)及其模拟阻抗谱(b)

Fig. 5 Equivalent circuit(a) and analog impedance spectrum

积 S , 由公式 $\sigma = I/RS$ 可求出 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 在不同温度和不同气氛下的电导率。测得在 350~800 °C 范围内 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 的电导率为 $6.3 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-3}$ S/cm, 如图 6 所示。而 Iwahara 等^[8-11] 采用阻抗谱法测得采用传统的固相合成工艺制备的 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 在 550~1000 °C 范围内的电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm。

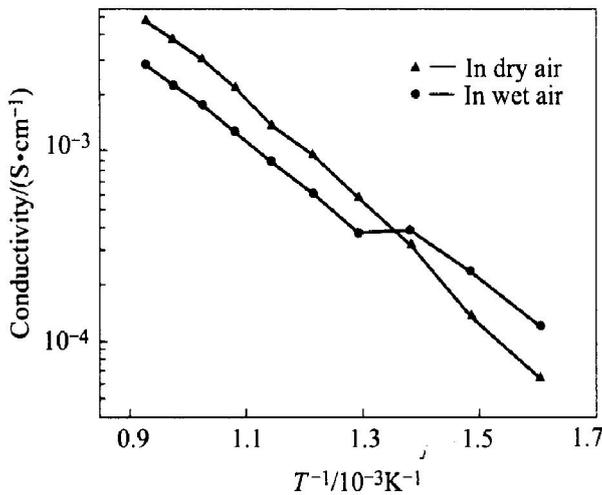
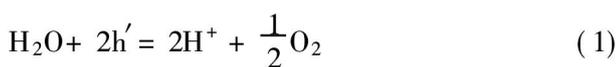


图 6 不同气氛下的电导率

Fig. 6 Conductivity in various gases

由于 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 在干燥空气中为 P 型导电(电子空穴导电)^[8], 当在高温且有水蒸气存在时, 出现了质子导电。



式中 $\text{V}_\text{o}^\bullet$ 、 O_o^\times 、 H^+ 和 h' 分别为氧离子空穴、正常晶格位置的氧离子、质子、电子空穴。由图 6 可以看出, SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 在 550~800 °C 水蒸气气氛中的电导率比干燥空气中的电导率低, 这是因为 H₂O 消耗空穴产生质子, 而空穴浓度的下降导致电导率降低。低温时材料的导电机理与高温时不同, 导致 350~550 °C 范围内电导率呈现不同规律。

假设温度与电导率符合 Arrhenius 公式

$$\sigma = A \exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

可根据 $\lg \sigma T - 1/T$ 图求出活化能。图 7 所示为不同气氛下 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 电导率与温度的关系曲线, 分别求得 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 在干燥空气下的电导活化能为 0.63eV, 水蒸气气氛下的电导活化能为 0.46eV。ZHENG 等^[15] 测得 N₂/H₂O 气氛 500~1250K 下为 0.55eV, 空气气氛 773~1173K 下为 0.57eV。Scherban 等^[16] 测得在空气气氛 298~523K 下为 0.63eV。通过比较, 可认为制得的 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 具有较好的质子导电性。结果表明, 改进 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 质子导体材料的制备工艺后, 材料的电学性能与用未改进工艺制备的材料电学性能基本一致。

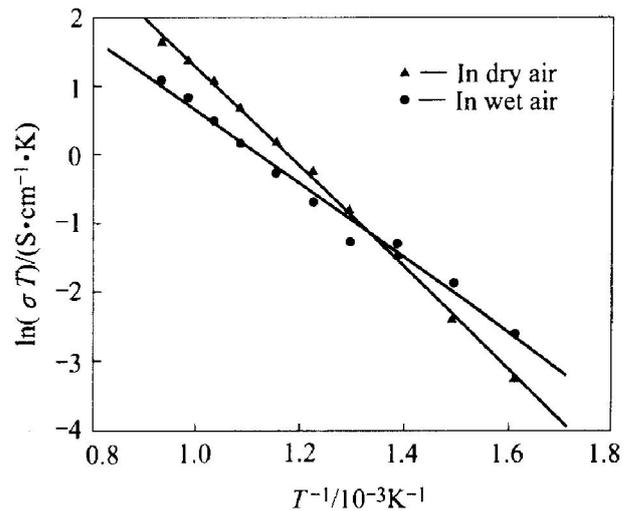


图 7 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 的 Arrhenius 曲线

Fig. 7 Arrhenius curves of conductivity of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}

3 结论

1) 探索了新的氢质子固体电解质的制备工艺, 将高温固相合成与烧结在炉内一次完成。

2) 用电化学工作站对直接固相合成法制备的 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} 高温质子导体进行了阻抗谱测量, 测得在 350~800 °C 内电导率为 $6.3 \times 10^{-5} \sim$

$4.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。求得 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导活化能在干燥空气下为 0.63eV ，水蒸气气氛下为 0.46eV 。制成的 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 高温质子导体材料适用于铝液定氢固体电解质传感器的开发与应用。

REFERENCES

- [1] Talbot D E J, Anyalebechi P N. Solubility of hydrogen in liquid aluminum[J]. *Materials Science and Technology*, 1988, 4(1): 1-4.
- [2] Ichimura M, Sasajima Y. Effect of purity on diffusivity and solubility of hydrogen in aluminum[J]. *Materials Transactions, JIM*, 1992, 33(5): 449-453.
- [3] Birnbaum H K, Buckley C. Hydrogen in aluminum[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 253-254: 260-264.
- [4] Lin R Y, Hoch M. The solubility of hydrogen in molten aluminum alloys[J]. *Metall Mater Trans A*, 1989, 20A: 1785-1791.
- [5] Anyalebechi P N. Analysis of the effects of alloying elements on hydrogen solubility in liquid aluminum alloys[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 33(8): 1209-1216.
- [6] Anyalebechi P N. Attempt to predict to hydrogen solubility limits in liquid multi-component aluminum alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1996, 34(4): 513-517.
- [7] 熊艳才, 黄志光, 王文清. 铝及铝合金含氢量直接测定的研究与进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 1995, 4(15): 12-15.
XIONG Yan-cai, HUANG Zhi-guang, WANG Wen-qin. Review and progress on direct determination of hydrogen content in aluminium and alloys[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 1995, 4(15): 12-15.
- [8] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production[J]. *Solid State Ionics*, 1981, (3-4): 358-363.
- [9] Uchida H, Maeda N, Iwahara H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11(2): 117-124.
- [10] Yajima T, Iwahara H, Uchida H, et al. Relation between proton conduction and concentration of oxide ion vacancy in SrCeO_3 based sintered oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41: 914-917.
- [11] Shin S, Huang H, Ishigame M, et al. Protonic conduction in the single crystals of SrZrO_3 and SrCeO_3 doped with Y_2O_3 [J]. *Solid State Ionics*, 1990, 40-41: 910-913.
- [12] Iwahara H, Uchida H, Ogaki K, et al. Nernstian hydrogen sensor using BaCeO_3 -based, proton conducting ceramics operative at $200\sim 900^\circ\text{C}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 1991, 138(1): 295-299.
- [13] Yajima N, Iwahara H, Fukatsu N, et al. Measurement of hydrogen content in molten aluminum using proton conducting ceramic sensor[J]. *Journal of Japan Institute of Light Metal*, 1992, 42(5): 263-267. (in Japanese)
- [14] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
TIAN Zhao-wu. *The Research Technique of Electrochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [15] ZHENG Min-hui, ZHU Bo. Proton conductivity in Yb-doped strontium cerates[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 80(1-2): 59-65.
- [16] Kosacki I, Tuller H L. Mixed conductivity in $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ protonic conductors[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 80(3-4): 223-229. (编辑 杨幼平)