

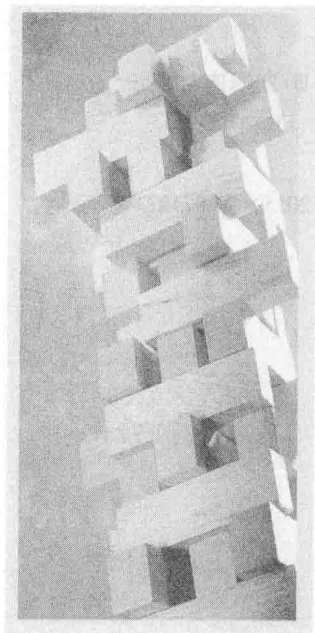
当代中国学术文库



固体电解质材料专题实验

王洪涛 张宏◎编著

 中国书籍出版社
China Book Press



固体电解质材料专题实验

王洪涛 张 宏◎编著

图书在版编目 (CIP) 数据

固体电解质材料专题实验/王洪涛, 张宏编著.

—北京: 中国书籍出版社, 2015. 4

ISBN 978 - 7 - 5068 - 4857 - 2

I. ①固… II. ①王…②张… III. ①固体电解质—
复合材料—实验 IV. ①O646. 1 - 33②TB33 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 071573 号

固体电解质材料专题实验

王洪涛 张 宏 编著

责任编辑 刘 娜

责任印制 孙马飞 马 芝

封面设计 中联华文

出版发行 中国书籍出版社

地 址 北京市丰台区三路居路 97 号 (邮编: 100073)

电 话 (010) 52257143 (总编室) (010) 52257153 (发行部)

电子邮箱 chinabp@vip. sina. com

经 销 全国新华书店

印 刷 北京天正元印务有限公司

开 本 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

字 数 179 千字

印 张 12. 5

版 次 2015 年 6 月第 1 版 2015 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5068 - 4857 - 2

定 价 38. 00 元

前 言

阜阳师范学院新批建的材料化学专业于2008年开始招生,材料化学实验的筹备工作相应提上日程。实验课程教学是高等理工科院校的一个重要实践教学环节,是提高学生动手操作能力和实践能力、巩固专业知识、强化专业素质的主要途径。由于材料化学是一个新设置的专业,其实验课程的开设就更具有探索性。鉴于材料化学专业的特点,为了让学生了解先进材料合成、制备的方法,掌握高技术材料性能的最佳测试技术,结合本校的办学经验和实际条件,在材料化学实验课程的建设中,我们几年来不断探索和总结,把教师的科研方向、科研成果与开设的实验相结合,这也是我们编写这本以固体电解质为主的新型能源材料的实验类教材的初衷。

本书共分为四个部分:第一部分为固体电解质的制备实验,主要包括传统的高温质子、氧离子固体电解质的高温固相、各种液相等的合成方法以及新型中温固体电解质的各种合成方法,共编入二十个实验。第二部分为固体电解质的性能及应用实验,主要包括固体电解质电导率、各种浓差电池、燃料电池等的基础研究实验,还涵盖固体电解质在气体传感器、常压中温合成氨等能源变换及薄膜反应器等方面的应用型实验。第三部分为固体电解质复合材料的制备实验,为克服单一材料存在的各种缺点,近些年研究者开始构筑复合电解质体系,它能按需要设计成综合性能优异的新材料。本部分主要阐述复合电解质材料的各种制备实验。第四部分主要包括固体电解质复合材料的各种仪器表征及性能测试实验。

本书是编者根据多年从事固体电解质科研和教学的经验,参考国内外该

领域的众多科研论文及图书资料编写而成的。本书既可作为高等学校相关专业本科生和研究生的教学用书,也可供科研部门相关专业的科技人员参考。

本书得到了安徽省质量工程项目—“材料化学”专业改造与新专业建设省级振兴计划及国家自然科学基金青年基金项目(批准号:51402052)经费的资助,特此表示感谢。

编者:王洪涛、张宏

2015年1月

目 录

CONTENTS

一、固体电解质的制备实验	1
实验 1 高温质子导体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的固相法合成	1
实验 2 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的微乳液法合成	3
实验 3 采用 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 组装合成氨膜反应器	5
实验 4 质子导电性陶瓷 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的高温固相法合成	8
实验 5 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的溶胶 - 凝胶法合成	9
实验 6 溶胶 - 凝胶法合成 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)	12
实验 7 共沉淀法合成稀土元素掺杂的 CeO_2 纳米晶	14
实验 8 新型氧离子导体 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9-\alpha$ 的高温固相法合成	16
实验 9 氧离子导体 $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9-\alpha$ 的溶胶 - 凝胶法合成	18
实验 10 高温固相法合成双掺杂钼酸镧 $\text{La}_{1.9}\text{M}_{0.1}(\text{Mo}_{1-y}\text{N}_y)_2\text{O}_9-\alpha$	20
实验 11 中温离子导体 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的固相法合成	22
实验 12 微乳液法合成中温固体电解质 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	24
实验 13 水热沉淀法制备 $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	27
实验 14 旋涂法制备 $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 电解质膜	30
实验 15 双掺杂钼酸镧基陶瓷的溶胶 - 凝胶法合成	32
实验 16 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 陶瓷的溶胶 - 凝胶法合成	35
实验 17 溶胶 - 凝胶法合成 $\text{Nd}_{1-x}\text{M}_x\text{AlO}_{3-\alpha}$	37

- 实验 18 新型中温离子导体焦磷酸铈的制备 39
- 实验 19 固相法合成中温固体电解质 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}_2\text{O}_7$ 43
- 实验 20 溶胶-凝胶法合成磷硅酸盐干凝胶 48

二、固体电解质的性能及应用实验 53

- 实验 1 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的氢浓差电池的测定 53
- 实验 2 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的水蒸气浓差电池的测定 56
- 实验 3 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的燃料电池测定 60
- 实验 4 交流阻抗谱技术测定 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的温度-电导率关系曲线 63
- 实验 5 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 干燥氧浓差电池的测定 67
- 实验 6 天然气直接作为燃料气体的燃料电池测定 71
- 实验 7 利用氧传感器测定钢瓶氩气中痕量氧含量 74
- 实验 8 小型便携式氧传感器的制作 76
- 实验 9 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9-\alpha$ 的氧浓差电池放电平台测定 79
- 实验 10 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_9-\alpha$ 的氧泵测定 82
- 实验 11 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的氢浓差电池放电平台测定 86
- 实验 12 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的氢泵测定 89
- 实验 13 采用 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 常压中温合成氨 92
- 实验 14 H_2/O_2 燃料电池电动势的研究实验 95
- 实验 15 中温固体电解质焦磷酸铈的温度-电导率关系曲线测定实验 99
- 实验 16 磷硅酸盐干凝胶稳定性测定实验 102

三、固体电解质复合材料的制备实验 106

- 实验 1 固相法合成 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha} - \text{NaCl}(1\text{wt}\%)$ 复合电解质 106
- 实验 2 BaCeO_3 与 BaZrO_3 基复合陶瓷电解质膜的制备 108
- 实验 3 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{SnP}_2\text{O}_7 - \text{SnO}_2$ 复合陶瓷的制备 111
- 实验 4 Al^{3+} 掺杂的 $\text{TiP}_2\text{O}_7 - \text{TiO}_2$ 复合陶瓷的制备 114

实验 5	$\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{PAM}$ 电解质复合材料的制备	119
实验 6	$\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{PTFE}$ 中温复合电解质的制备	123
实验 7	溶胶 - 凝胶法合成 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha} - \text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha}$ 复合电解质	128
实验 8	掺杂氧化铈 - 碳酸盐复合电解质的制备	131
实验 9	$\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha} - \text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的溶胶 - 凝胶法合成	134
实验 10	固相法合成 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha} - \text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 复合电解质	137
实验 11	溶胶 - 凝胶法合成 ZrO_2 基复合电解质	141
实验 12	$\text{NH}_4\text{PO}_3 - \text{SiO}_2$ 复合电解质的溶胶 - 凝胶法制备	144
四、固体电解质复合材料的表征及性能测试实验		146
实验 1	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha} - \text{NaCl}$ 的氧分压 - 电导率曲线测定	146
实验 2	$\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$ 复合陶瓷膜燃料电池测定	149
实验 3	采用 $\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$ 复合陶瓷膜常压中温合成氨	153
实验 4	$\text{SnP}_2\text{O}_7 - \text{SnO}_2$ 复合陶瓷的扫描电镜表征实验	156
实验 5	$\text{TiP}_2\text{O}_7 - \text{TiO}_2$ 复合陶瓷的 XRD 表征实验	161
实验 6	$\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{PTFE}$ 复合电解质的红外表征实验	165
实验 7	$\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\alpha} - \text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 复合电解质的温度 - 电导率 关系曲线	170
实验 8	ZrO_2 基复合电解质的离子迁移数的测定	172
附 录		176
附录 1	饱和水蒸气压力表	176
附录 2	各种气体的安全使用方法	178
附录 3	各种仪器的规范使用	179
附录 4	电化学工作站相关测试说明	182

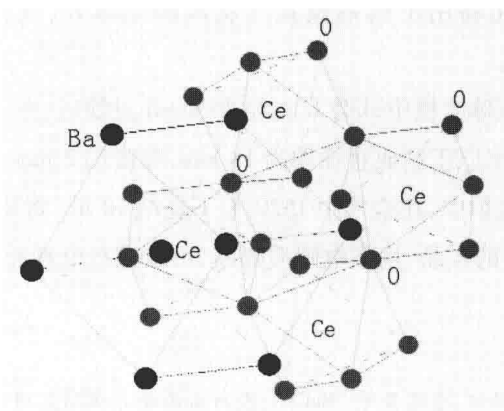
一、固体电解质的制备实验

实验 1 高温质子导体 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的固相法合成

一、实验背景

高温质子导体在固体氧化物燃料电池、气体传感器、氢泵、有机化合物膜反应器(脱氢、加氢)等方面有着十分广阔的应用前景。 BaCeO_3 基固体电解质由于其特殊的缺陷结构和良好的质子导电性能引起了人们的普遍关注。在相同条件下, BaCeO_3 基陶瓷比 SrCeO_3 基陶瓷具有更高的质子电导率。

二、实验原理



BaCeO₃基高温质子导体在气体传感器、固体氧化燃料电池及有机化合物膜反应器等方面具有重要作用。胡怀明等^[1]研究并阐述了 BaCeO₃基高温质子导体的导电机理,以及影响电导率的各种因素。其中 BaCeO₃基高温质子导体的结构如图所示。王金霞等在制备质子导体及性能研究方面采用高温固相合成方法,制备出掺杂 Y³⁺ 的 BaCeO₃基电解质,即 BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (X = 0.10 ~ 0.30)^[2]。了解到样品的质子电导率、掺杂浓度等受氧空位、固深度、缺陷缔合的影响。在 900 °C 时 BaCeO₃电导率仅为 $2.13 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,但掺杂后的 BaCeO₃基质子导体具有较高的电导率。

三、仪器和试剂

1. 仪器

精密程控高温箱式电炉 分析天平 玛瑙研钵 球磨机(2台)

2. 试剂(分析纯)

Ba(CH₃COO)₂; CeO₂; 相应金属氧化物; 无水乙醇。

四、实验步骤

1. 将 Ba(CH₃COO)₂、CeO₂、相应金属氧化物按所需摩尔比,以无水乙醇为介质进行湿式混合,烘干,在瓷坩埚内用煤气灯灼烧。

2. 将混合氧化物用不锈钢模具压制成圆形薄片,在高温箱式电炉中 1250 °C 下预烧 10h。

3. 初烧产物在球磨机中球磨 1 h,经 80 mesh 过筛后,在不锈钢模具中以 $3 \times 10^3 \text{ Kg cm}^2$ 等静水压压制成直径约为 18 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片。

4. 置于高温电炉中,在空气中 1520 °C 下烧结 10 h。将烧结体加工成直径 13 mm,厚度 1 mm 的样品,用作电解质隔膜,可以进行电性能测试。

五、参考文献

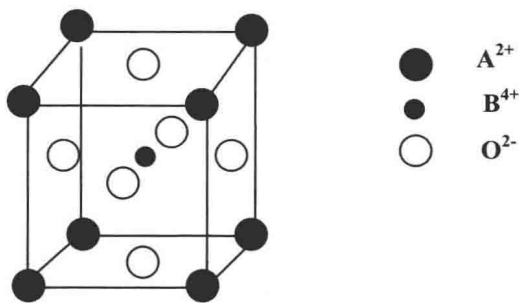
[1] 胡怀明,王记江,李东升等. BaCeO₃基高温质子导体研究进展[J]. 延安大学学报(自然科学版),2006,25(4):59-64.

[2] 王金霞,王斯婷等. $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体的制备与性能[J]. 吉林大学学报, 2005,43:666-668.

实验2 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的微乳液法合成

一、实验背景

作为固体电解质的质子导体,它的电荷载流子是质子。质子导体之所以在合成氨、固体氧化物燃料电池(SOFC)等方面有着很重要的应用价值和广泛的应用前景,是因为它具有传输质子的特殊功能。当今开发的高温质子导体主要集中在钙钛矿型固体氧化物材料^[1],其结构示意图如图。



在其他条件都相同的情况下,普通钙钛矿型固体电解质的质子电导率比掺杂的 BaCeO_3 低,在 BaCeO_3 系列化合物中, $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 是导电性最高的。刘魁等^[2] 研究表明,Ti 和 Y 双掺杂的 BaCeO_3 具有钙钛矿型结构,随着 Y 的含量的增加,质子导体 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_x\text{Ti}_{0.2-x}\text{O}_{3-\alpha}$ 的电导率越来越大,烧结性能越来越好。

二、实验原理

厉英等^[3] 研究表明钙钛矿型氧化物固体电解质有两种类型:简单钙钛矿

型 ABO_3 , 复合钙钛矿型 $A_3(BB)O_6$ 和 $A_3(BB_2)O_9$ 。

溶胶-凝胶法是一种常见的固体电解质的制备方法。溶胶-凝胶法就是将含有化学活性高的组分的化合物通过溶液、溶胶、凝胶这一系列过程然后固化,再经热处理形成固体的方法。此方法的优点是:一、可以很容易地获得均匀分子;二、可以很容易地均匀定量地掺入一些微量元素;三、需要的合成温度较低;四、可适应性强,可合成的材料种类多。

三、仪器和试剂

1. 仪器

高温箱式电炉(2台) 分析天平 玛瑙研钵 球磨机(2台)

磁力搅拌器 烘箱 DSC-TGA 热分析仪 酸度计

2. 试剂(分析纯)

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $Ba(CH_3COO)_2$; 相应金属硝酸盐;

浓 HNO_3 ; 无水乙醇; 碳酸铵; 氨水; 环己烷; 柠檬酸; PEG。

四、实验步骤

1. 微乳液 A: 根据 $BaCe_{1-x}Er_xO_{3-a}$ 的化学计量比分别称取相应的硝酸盐、醋酸盐原料, 制得相应溶液 50ml, 在上述混合金属离子的溶液中, 加入 40ml 环己烷和 15ml 无水乙醇, 再加入分散剂 PEG(0.05g/ml), 搅匀后便为微乳液 A。

2. 微乳液 B: 将无水乙醇和环己烷混合溶液加入到 $(NH_4)_2CO_3 - NH_4OH$ 缓冲体系溶液中, 再加入分散剂 PEG(0.05g/ml), 搅匀后便为微乳液 B。

3. 50℃ 水浴中搅拌下, 将微乳液 B 慢慢地滴加到微乳液 A 中, 在滴加的过程中, 白色沉淀会逐渐出现, 并越来越多, 待沉淀完全后, 停止搅拌并静置两小时, 然后过滤。

4. 经鼓风电热恒温干燥箱在 110℃ 烘干。

5. 用玛瑙研钵研磨压片, 置于高温电炉中, 在 1200℃ 预烧 5 h。

6. 初烧产物在球磨机中球磨 1 h, 经 80 mesh 过筛后, 在不锈钢模具中以 100MPa 压力压制成直径约为 18 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片。

7. 置于高温电炉中于 1500℃ 下烧结 5 h。

五、参考文献

[1] 李芳. 固体电解质质子导体的研究进展[J]. 化学研究, 2006, 17(02): 108 - 111.

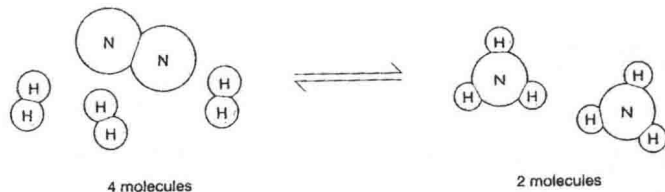
[2] 刘魁, 戴磊, 唐晓微, 等. Ti 和 Y 双掺杂的 BaCeO₃ 的制备和电性能研究[J]. 功能材料, 2010, 1(41): 51 - 54.

[3] 厉英, 丁玉石, 王常珍. 中高温质子导体的结构及性能研究进展[N]. 东北大学学报, 2012, 33(06): 853 ~ 856.

实验 3 采用 BaCe_{1-x}M_xO_{3-α} 组装合成氨膜反应器

一、实验背景

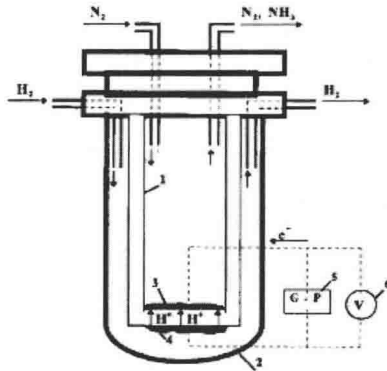
合成氨工业是工农业生产的重要支柱产业。传统合成氨的方法是 Haber - Bosch 法, 是以氮气和氢气为原料, 在大约 450 摄氏温度、15—30 MPa 高压和 Fe 或 Co 基催化剂条件下合成。



由于合成、操作温度较高、热力学的限制, 导致了氮的平衡转化率很低, 因而探索新的合成方法、实现常压合成氨成为人们梦寐以求的目标。BaCeO₃ 基固体电解质由于其特殊的缺陷结构和良好的质子导电性能引起了人们的普遍

关注。在相同条件下, BaCeO_3 基陶瓷比 SrCeO_3 基陶瓷具有更高的质子电导率。 BaCeO_3 基高温质子导体在气体传感器、固体氧化物燃料电池及有机化合物膜反应器等方面具有重要作用。

二、实验原理



1998年, Marnellos 和 Stoukides^[1]成功地实现了常压合成氨, 采用无机质子导体 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 组装反应器, 如图。电解质的薄膜化已成为当前国际研究主流, 能显著降低电解质内阻。

三、仪器和试剂

1. 仪器

高温箱式电炉(2台) 分析天平 玛瑙研钵 球磨机(2台)

磁力搅拌器 烘箱 酸度计 台式匀胶机

超声波清洗仪 循环水多用真空泵 粉末压片机

2. 试剂(分析纯)

CeO_2 ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 金属硝酸盐; NiO ; 浓 HNO_3 ; 无水乙醇; 碳酸铵;

氨水; 环己烷; 柠檬酸; PEG; 乙基纤维素; 松油醇。

四、实验步骤

1. 将乙基纤维素溶解于松油醇,保持质量百分比为6%,形成稀溶胶。
2. 将微乳液法或水热沉淀法合成得到的 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 粉末按一定化学计量比溶于稀溶胶中。其中,粉体经乙醇湿法球磨后,过500目筛以确保旋涂浆料所用粉体颗粒分布的均一性,在球磨机中球磨1h。
3. 阳极支撑体采用NiO粉体与合成得到的 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 粉末按一定化学计量比混合,为使阳极支撑体内形成足够的气孔,添加10 wt. %的淀粉作为造孔剂材料。经80 mesh 过筛后,在不锈钢模具中以100MPa压力压制成直径约为18 mm、厚度约2 mm的圆形薄片,置于高温电炉中于1000℃下烧结5h。
4. 将阳极支撑体的一面用细的SiC砂纸打磨,抛光;然后将其用无水乙醇清洗干净。
5. 将球磨后的 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 浆料,滴加到抛光的阳极支撑体的一面。先低速旋转使浆料各方向分布均匀,然后高速旋转使电解质膜均匀、平整及致密。然后将其置于100℃左右的烘箱中烘干。根据需要重复旋涂两到三次。
6. 初烧产物在球磨机中球磨1h,经80 mesh 过筛后,在不锈钢模具中以100MPa压力压制成直径约为18 mm、厚度约2 mm的圆形薄片。
7. 置于高温电炉中于1400℃下烧结5h。
8. 以似于电解质浆料制备方法制备阴极浆料,并旋涂在烧结好的电解质膜表面。置于高温电炉中于1000℃下烧结2h。
9. 装配合成氨膜反应器: wet H_2 , Pt-Pd | $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 膜反应器 | Pt-Pd, dry N_2 。将“三明治”状薄膜电池多层部件置于自组装程控电炉的两氧化铝陶瓷管间,以玻璃为密封材料,升温至900℃,使圆环熔化,保温1h,再降温固化。

五、参考文献

- [1] G. Marnellos, M. Stoukides, Science 1998, 282: 98.

实验4 质子导电性陶瓷 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的高温固相法合成

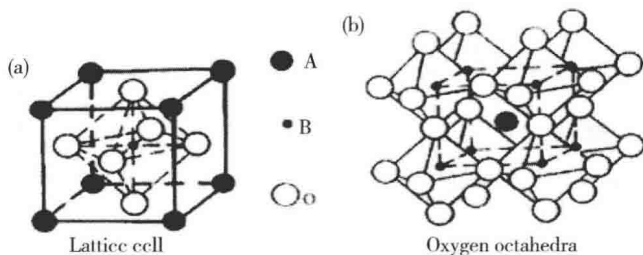
一、实验背景

固体电解质是指在固态情况下全部或主要因离子的迁移使得离子电导率与熔盐或强电解质水溶液相近的物质。在一定的温度控制范围内,温度的变化会引起电导率连续的变化。固体电解质中最为突出的研究是质子导体和氧离子导体。

目前研究中低温质子导体大部分在磷酸系列,高温质子导体的研究则主要集中在钙钛矿型固体氧化物材料。

二、实验原理

钙钛矿结构具有 ABO_3 化学式(A 可以是 +1、+2、+3 价的阳离子,B 是 +5、+4 及 +3 价的阳离子),其中 A 的位置在 4 个八面体的中心,与 O^{2-} 组成了 12 配位,B 的位置在 6 个 O^{2-} 组成的八面体中心,(见图)通过对 A 和 B 位阳离子进行掺杂,比如用 +3 价的稀土离子 M 代替 +4 价的 B 位离子,在这种情况下就会产生过剩的负电荷,为了保证材料整体保持电中性,肯定会产生带正电的氧缺陷 V_O 或电子孔穴 h,构成 $\text{AB}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{3-D}$ (X 表示掺杂元素所形成的固溶体的范围,X 小于或等于 0.2;D 表示每一个钙钛矿单元中所含氧缺陷的个数) ^[1,2]。



三、仪器和试剂

1. 仪器

高温箱式电炉 分析天平 玛瑙研钵 球磨机(2台)

2. 试剂(分析纯)

SrCO_3 ; CeO_2 ; 相应金属氧化物; 无水乙醇。

四、实验步骤

1. SrCO_3 ; CeO_2 ; 相应金属氧化物按所需摩尔计量用无水乙醇湿法混合研磨 1 h, 置于球磨机中研球磨 2 h。

2. 置于高温电炉中, 在空气中 1350 °C 预烧 10 h。

3. 初烧产物在球磨机中球磨 1 h, 经 80 mesh 过筛后, 在不锈钢模具中以 100MPa 压力压制成直径约为 18 mm、厚度约 2 mm 的圆形薄片。

4. 置于高温电炉中, 在空气中 1520 °C 下烧结 10 h。将烧结体加工成直径 13 mm, 厚度 1 mm 的样品, 用作电解质隔膜, 可以进行电性能测试。

五、参考文献

[1] Matsushita E., Solid State Ionics, 2001, 145, 445.

[2] 马桂林, 顾仁教, 石慧, 化学学报, 2001, 59, 2084.

实验 5 $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的溶胶-凝胶法合成

一、实验背景

质子导体顾名思义就是以质子为传导离子的固体电解质。至今, 人们已经发现了众多类似钙钛矿结构的质子陶瓷。结果发现, 具有单相钙钛矿结构的 $\text{SrCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ 样品, 电导率随温度升高而提高, 而致密性也随之增大^[1]。