

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系高氧离子导体的离子电导和电子电导的研究¹⁾

王 常 珍 徐 秀 光

(东 北 工 学 院)

1982年12月27日收到

提 要

用交流电桥法研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系含 22.5—30 mol% Y_2O_3 烧结试样在 p_{O_2} 值由 1 至 10^{-21} atm 范围内氧离子的电导率, 实验证明该种材料的氧离子电导率比同温度下 ZrO_2 基固体电解质高若干倍; 用这种材料作为固体电解质组成氧浓差电池, 电池电动势和理论电动势的比值 E/E_0 等于 1 或接近 1, 说明这种材料几乎为纯氧离子导体, p 型电子空穴导电性很小; 用库伦滴定抽氧法测定了含 Y_2O_3 27.5 mol% 样品的电子导电特征氧分压, 其值为 $\lg p_{\text{e}} = (-767000/T) + 655$, 电子导电性极小. 可期望为一种新型氧离子导体材料.

一、引 言

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 具有歪曲畸变的氟化钙型晶格, 其氧离子电导率比氧化锆基固体电解质高很多. 但由于其热力学性质不稳定, 所以没有实际应用的价值^[1-4]. Takahashi 及其他一些研究者往 Bi_2O_3 中添加某些氧化物^[5-14], 例如 CaO , SrO , WO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 , Dy_2O_3 等, 使生成稳定的氟化钙型固溶体相, 既具有较高的离子导电性, 又可在较宽广的温度范围使用. 实验证明 Y_2O_3 稳定的 Bi_2O_3 基固溶体是最有希望的快离子导体材料之一, 可在某些特殊情况下用作固体电解质.

Bi^{+++} 和 Y^{+++} 离子的半径分别为 $0.96\text{\AA}$ 和 $0.93\text{\AA}$, 因而在一定组成范围内, Bi_2O_3 和 Y_2O_3 可以生成稳定的置换式固溶体. Takahashi 等人^[6]研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系的几个成分在氧分压 p_{O_2} 为 $1\text{--}10^{-4.5}$ atm 范围的离子导电性. 本工作在至 10^{-21} atm 的更宽广 p_{O_2} 范围内研究 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系固溶体离子电导率随温度、组成和气相氧分压的变化关系; 用其作为固体电解质组成电池时的性能; 测定电子导电的特征氧分压. 同时对制备此快离子导体的工艺条件进行探讨.

1) 李保振、杜秋斌、谢屯良同志参加了实验工作.

二、实 验

1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系固溶体样品的制备

将分析纯 Bi_2O_3 和 99.999% Y_2O_3 按照 $N_{\text{Bi}_2\text{O}_3} : N_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 分别为 0.70:0.30; 0.725:0.275; 0.75:0.25; 0.775:0.225; 0.80:0.20 配比混合均匀, 在玛瑙乳钵中充分研磨, 于静压机上压成柱状样品, 置于刚玉坩埚中于 800°C 进行第一次固溶烧结, 将第一次固溶样品粉碎研磨后, 进行二次成型, 样品长 8—12mm, 直径为 6.5mm, 二次固溶温度稍低于该成分固溶体的熔点. 采用了自然冷却和缓冷两种冷却制度. 经 X 射线衍射分析证明形成了固溶体.

2. 离子电导率的测定

将样品的两端面磨平, 涂上铂层, 以尽量减少引线的接触电阻. 方法是: 将醇油醇与乙醇以 2:1 均匀混合, 将氯铂酸溶于其中, 搅成糊状, 涂于样品的端面上, 阴干数分钟后, 放入炉中加热到 873—973 K 进行分解, 当端面上出现金属光泽时, 说明氯铂酸已分解完毕, 然后降温. 如此反复, 直至样品端面任意两点间的电阻小于 1Ω 时为止. 将焊有铂丝的铂片分别用弹簧装置紧压在样品的两端面上作为电极引线, 置于卧式电阻丝炉中测量电导率. 炉温控制精度在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 内. 在升温 and 降温过程中, 每隔 20°C 左右进行恒温测定电导率.

测试电导率的工作炉系统见图 1.

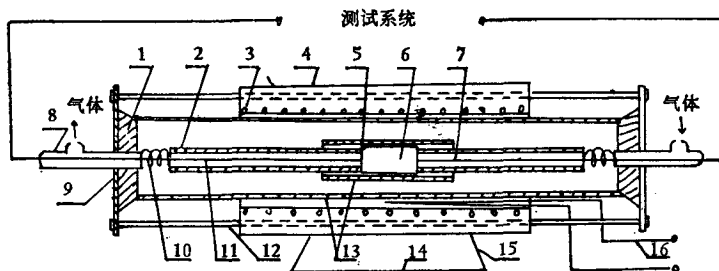


图1 1为胶塞; 2为刚玉管; 3为工作炉电热丝; 4为炉壳; 5为Pt片; 6为 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固体电解质; 7和11为Pt丝; 8为三通管; 9为Al板; 10为弹簧; 12为压紧丝杠; 13为石英管; 14和15为炉架; 16为热电偶

实验所用的交流电桥线路如图 2 所示. 采取了屏蔽和有效接地措施.

以 1kHz 和 10kHz 频率进行了预备试验, 为了避免极化作用, 用 10kHz 频率进行测定.

实验的气相氧分压范围为 $1\text{--}10^{-21}\text{ atm}$, 所用的几种气体为

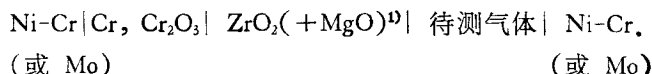
1) 纯氧: $p_{\text{O}_2} = 1\text{ atm}$; 2) 空气: $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{ atm}^{1)}$; 3) Ar 气与 O_2 气的混合气体: $p_{\text{O}_2} = 0.8\text{--}10^{-7}\text{ atm}$; 4) 未净化的 Ar 气: $p_{\text{O}_2} = 5.7 \times 10^{-13}\text{ atm}$; 5) 净化的 Ar 气: 用

1) $p_{\text{O}_2} = 0.21\text{ atm}$ 是指 0.21 和当日气压的乘积

NaOH 粒脱 CO_2 , 硅胶和 P_2O_5 脱水, Mg 屑 (500°C) 脱氧, $p_{\text{O}_2} = 10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ atm}$; 6) 未净化 Ar 气与净化 Ar 气的混合气体, $p_{\text{O}_2} = 2.4 \times 10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ atm}$; 7) $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ 混合气体: H_2 气用硅胶和 P_2O_5 脱水, 10^5 钨催化剂和 Pt 石棉催化脱氧, 用饱和 LiCl 水溶液作为水蒸汽源 (恒温水浴温度控制精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$), $p_{\text{O}_2} = 5.9 \times 10^{-21} \text{ atm}$; 8) 净化 Ar 气与 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ 混合气体: $p_{\text{O}_2} = 2.2 \times 10^{-20} \sim 9.8 \times 10^{-20} \text{ atm}$.

上述气体皆用自制的毛细管流量计控制流量, 用苯二甲酸二丁酯作为毛细管工作液体; 用同样工作液体的敞开式稳压管稳定气体流量.

对于 $p_{\text{O}_2} > 0.1 \text{ atm}$ 的气体, 用奥氏气体分析器定氧; 对于 $p_{\text{O}_2} < 0.1 \text{ atm}$ 的气体, 用固体电解质氧浓差电池法定氧. 采用的氧浓差电池形式如下:

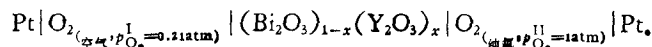


不同组成样品电导率的测定结果见第三节.

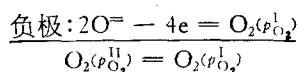
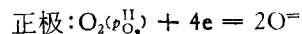
3. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系电解质电池电动势的测定

为了说明此种快离子导体离子导电程度的大小, 用其作为固体电解质组成氧浓差电池, 已知电池两侧气相氧分压, 将所测电池电动势值与理论电动势值进行比较.

电池形式为



电池反应为



在电极反应可逆的条件下, 如果固体电解质是纯氧离子导体, 则

$$E = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}}, \quad (1)$$

式中 E 为电池电动势, V; R 为气体常数; T 为绝对温度; $\mathcal{F}$ 为法拉第常数; $p_{\text{O}_2}^{\text{II}}, p_{\text{O}_2}^{\text{I}}$ 为高氧压侧和低氧压侧的氧分压.

将两端涂好铂层的固体电解质, 用高温水泥密封于刚玉管的一端. Pt 电极引线安装和压紧方法类似电导率测定所用的方法. 将电池置于炉内, 电池外侧用微型循环泵通以新鲜空气, 内侧通以纯氧 (0.5 ml/min). 用 PZ-22 型精密五位积分式数字电压表配合 UJ31 型电位差计 (0.5 级) 测定电池电动势. 电动势值测定误差 $\pm 1 \text{ mV}$. 控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$.

电动势测定装置除测量仪表外与图 2 类似.

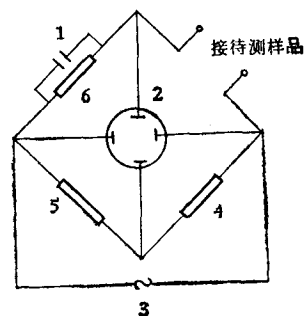


图 2

1 为电容箱; 2 为示波器, SB-10 型; 3 为音频讯号发生器, 音讯 1-甲型; 4, 5 和 6 为高周波电阻箱, ZX 32 型, 精度 0.05 级, 最小分度 0.01 Ω .

1) 北京钢铁研究总院生产的 12# 固体电解质管.

不同组成样品的电解质组成电池时的电动势值测定结果见第三节。

4. 电子导电特征氧分压的测定

在高温下, 固体电解质多少总要呈现出 n 型电子导电或 p 型电子空穴导电, 此时对电池电动势和氧分压的关系式应作相应的修正, 即

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \left[\ln \frac{(p_{O_2}^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} + p_{e'}^{\frac{1}{2}}}{(p_{O_2}^{\text{I}})^{\frac{1}{2}} + p_{e'}^{\frac{1}{2}}} + \ln \frac{(p_{O_2}^{\text{I}})^{\frac{1}{2}} + p_{e^0}^{\frac{1}{2}}}{(p_{O_2}^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} + p_{e^0}^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (2)$$

式中 $p_{e'}$ 为电子电导率和离子电导率相等时的氧分压值, 称作电子导电特征氧分压; p_{e^0} 为电子空穴电导率和离子电导率相等时的氧分压值, 称作电子空穴导电特征氧分压。其它符号意义与前述电动势和氧分压关系式的相同。

因为低氧分压时并不呈现出电子空穴导电, 因而上式可简化为

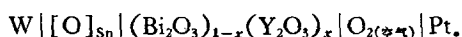
$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(p_{O_2}^{\text{II}})^{\frac{1}{2}} + p_{e'}^{\frac{1}{2}}}{(p_{O_2}^{\text{I}})^{\frac{1}{2}} + p_{e'}^{\frac{1}{2}}}. \quad (3)$$

如果能使 $p_{O_2}^{\text{II}} \gg p_{e'}$, $p_{O_2}^{\text{I}} \ll p_{e'}$, 则(3)式可简化为

$$E = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \frac{p_{O_2}^{\text{II}}}{p_{e'}}. \quad (4)$$

库伦滴定抽氧法就是根据上述原理而设计的。

本工作采用 Sn 作熔剂, 作为氧浓差电池的一极, 另一极用空气, 电池形式如下:



本工作采用 400Hz 工作电源和数字电压表进行抽氧和测定。

将 Bi_2O_3 - Y_2O_3 系固体电解质片涂上铂层, 使端面电阻值 $< 1\Omega$, 用高温水泥封接于 Al_2O_3 管端头上, 放入一定量的纯度 $> 99.999\%$ 的 Sn 及少许光谱纯石墨粒, 通入 99.99% 又经进一步充分净化后的 Ar 气作保护气体, 用 W 丝作内电极引线, 外电极固定以焊有 $\text{PtRh}_{10\%}$ 丝的 PtRh 片, 用微型气体泵将经净化的空气经毛细管流量计按一定流量经过电解质管与 PtRh 片接触的区域。

实验在小型钼丝炉内进行, 用校准过的 $\text{PtRh}_{60\%}$ - $\text{PtRh}_{30\%}$ 双铂铑热电偶测温, 恒温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用 PZ22 型积分式精密数字电压表测定电池电动势。

对于每一给定的电流, 电动势值很快即达稳定。测定每一温度不同抽氧电流时的电池电动势值, 直至其不随抽氧电流的增加而变化时为止。

因电池正负极采用了不同材料, 采用文献 [15] 中的热电势与温度的关系:

$$E_{(\text{mV})} = -18.03 + 0.0343t/^\circ\text{C} \quad (W \text{ 为正极, } \text{PtRh}_{10\%} \text{ 为负极})$$

进行了修正。

三、结果和讨论

1. 离子电导率与组成、气相氧分压和温度的关系

表 1 为烧结 36h, 自然冷却至室温, 直径为 6.5mm, 长为 8—12mm 的不同组成样品在空气气氛下离子电导率 $\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 的测定结果。

表 1

$\sigma(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ $N_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ T(K)	0.20	0.225	0.25	0.275	0.30
623	2.95×10^{-5}	2.51×10^{-4}	8.91×10^{-3}	1.47×10^{-4}	2.42×10^{-4}
673	1.55×10^{-4}	1.42×10^{-3}	5.15×10^{-4}	7.33×10^{-4}	3.81×10^{-4}
723	6.92×10^{-4}	5.55×10^{-3}	1.61×10^{-3}	2.32×10^{-3}	1.61×10^{-3}
748	1.32×10^{-3}	1.07×10^{-2}	3.39×10^{-3}	4.47×10^{-3}	3.16×10^{-3}
773	2.51×10^{-3}	1.59×10^{-2}	4.37×10^{-3}	6.89×10^{-3}	4.86×10^{-3}
798	4.47×10^{-3}	2.86×10^{-2}	8.56×10^{-3}	1.31×10^{-2}	8.91×10^{-3}
823	7.94×10^{-3}	4.90×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.87×10^{-2}	1.39×10^{-2}
848	1.32×10^{-2}	9.35×10^{-2}	2.02×10^{-2}	3.08×10^{-2}	1.91×10^{-2}
873	2.51×10^{-2}	1.31×10^{-1}	4.38×10^{-2}	4.90×10^{-2}	3.91×10^{-2}
923	5.75×10^{-2}	3.51×10^{-1}	1.10×10^{-1}	1.37×10^{-1}	8.82×10^{-2}
973	1.26×10^{-1}	7.85×10^{-1}	2.63×10^{-1}	2.02×10^{-1}	2.09×10^{-1}
1023	2.88×10^{-1}	1.59	3.98×10^{-1}	3.80×10^{-1}	3.86×10^{-1}
1073	5.50×10^{-1}	2.92	6.31×10^{-1}	6.61×10^{-1}	6.49×10^{-1}

将 $\log \sigma$ 对 $1/T$ 关系作图,并用最小二乘法进行处理得图 3(a) 和 (b) (为了使图中点、线清晰不重叠,所以分作两个图)。

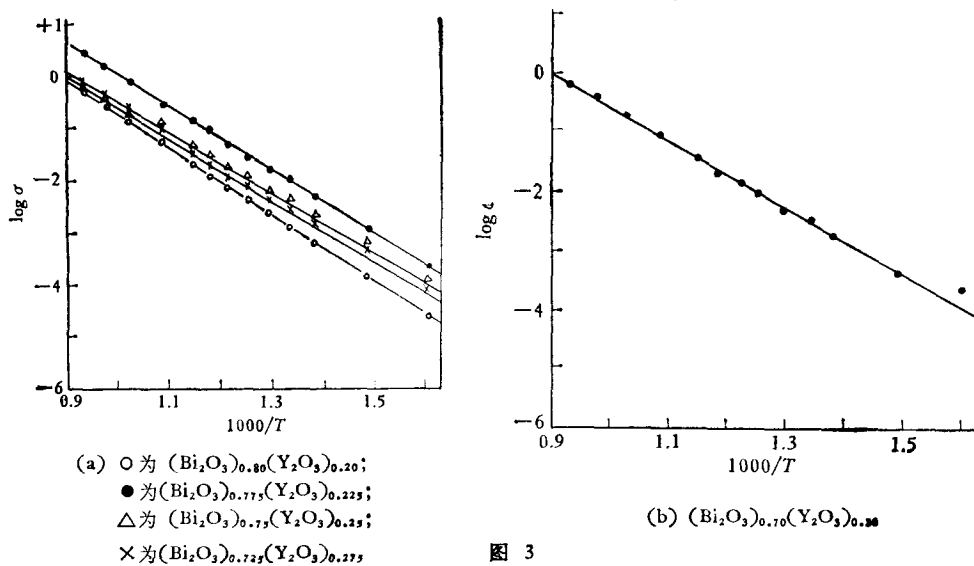


图 3

各组成样品离子电导率和温度关系式以及电导活化能 (E_a) 分别为

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}: \log \sigma = 5.75 - \frac{6490}{T}, E_a = 124200 \text{ J/mol};$$

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.775}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.225}: \log \sigma = 6.18 - \frac{6140}{T}, E_a = 117500 \text{ J/mol};$$

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}: \log \sigma = 5.37 - \frac{5920}{T}, E_a = 113400 \text{ J/mol};$$

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.725}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.275}: \log \sigma = 5.01 - \frac{5550}{T}, E_a = 106300 \text{ J/mol};$$

$$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}: \log \sigma = 4.92 - \frac{5560}{T}, E_a = 106400 \text{ J/mol}.$$

电导活化能与组成的关系见图 4

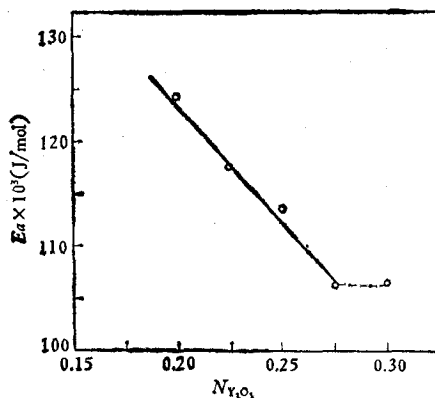


图 4

对组成为 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}$, 直径为 6.51 mm, 长为 9.70 mm 的样品在 $1-10^{-14} \text{ atm } p_{\text{O}_2}$ 不同温度下的电导率列于表 2.

为了比较在同一温度下样品的电导率与氧分压的关系, 用 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 组成的样品又进行了进一步的实验, 结果见图 5.

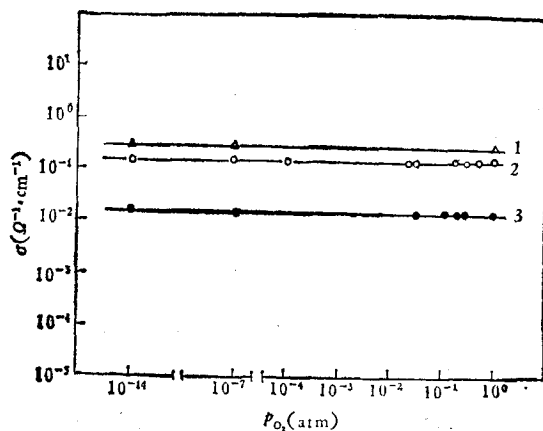


图 5 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 样品于三个温度下的电导率
1 为 1113K; 2 为 973K; 3 为 823K

组成为 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.725}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.275}$ 的样品于 1073K 在 $10^{-12}-10^{-21} \text{ atm } p_{\text{O}_2}$ 范围内的电导率见图 6.

由电导率测定结果, 可得如下结论:

1) 对 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 体系在所研究的 0.20—0.30 mol% Y_2O_3 的组成范围内氧离子电导

表 2

$p_{\text{O}_2} = 0.8\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 0.69\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 0.49\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 0.21\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 10^{-4}\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 10^{-1}\text{atm}$		$p_{\text{O}_2} = 10^{-14}\text{atm}$	
$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$T(\text{K})$	$\sigma(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
723	1.37×10^{-3}	723	1.27×10^{-3}	708	1.04×10^{-3}	716	1.32×10^{-3}	668	4.83×10^{-4}	728	1.72×10^{-3}	708	1.27×10^{-3}
771	6.35×10^{-3}	773	3.90×10^{-3}	773	4.08×10^{-3}	778	4.76×10^{-3}	723	1.22×10^{-3}	793	8.36×10^{-3}	723	2.72×10^{-3}
774	4.31×10^{-3}	823	1.23×10^{-2}	826	1.23×10^{-2}	829	1.27×10^{-2}	785	6.30×10^{-3}	830	1.55×10^{-2}	756	4.18×10^{-3}
824	1.71×10^{-2}	873	3.01×10^{-2}	876	3.15×10^{-2}	873	2.64×10^{-2}	833	1.63×10^{-2}	873	2.83×10^{-2}	773	8.79×10^{-3}
841	1.22×10^{-2}	923	6.86×10^{-2}	923	6.48×10^{-2}	888	4.51×10^{-2}	873	4.46×10^{-2}	923	6.57×10^{-2}	807	1.27×10^{-2}
873	4.63×10^{-2}	967	7.30×10^{-2}	973	1.24×10^{-1}	931	7.62×10^{-2}	877	3.94×10^{-2}	970	1.14×10^{-1}	833	2.50×10^{-2}
890	4.13×10^{-2}	973	1.18×10^{-1}	976	1.20×10^{-1}	943	7.46×10^{-2}	920	8.36×10^{-2}	973	1.33×10^{-1}	850	2.45×10^{-2}
922	7.00×10^{-2}	1001	1.56×10^{-1}	1005	1.75×10^{-1}	970	1.22×10^{-1}	930	7.80×10^{-2}	1003	1.73×10^{-1}	893	5.59×10^{-2}
941	9.03×10^{-2}	1003	1.27×10^{-1}	1006	1.56×10^{-1}	993	1.32×10^{-1}	973	1.39×10^{-1}	1043	2.36×10^{-1}	923	1.11×10^{-1}
975	1.37×10^{-1}	1043	2.02×10^{-1}	1039	2.26×10^{-1}	1013	1.93×10^{-1}	1023	2.25×10^{-1}	1073	2.82×10^{-1}	948	1.26×10^{-1}
978	1.37×10^{-1}	1073	2.79×10^{-1}	1043	2.21×10^{-1}	1030	1.80×10^{-1}	1065	3.08×10^{-1}	1093	3.18×10^{-1}	993	1.72×10^{-1}
1018	2.14×10^{-1}	1074	2.88×10^{-1}	1073	2.84×10^{-1}	1043	2.17×10^{-1}	1109	3.77×10^{-1}	1109	3.36×10^{-1}	1043	2.62×10^{-1}
1019	1.90×10^{-1}	1101	3.65×10^{-1}	1103	3.32×10^{-1}	1073	2.64×10^{-1}	1117	3.69×10^{-1}	1123	3.73×10^{-1}	1096	3.69×10^{-1}
1075	2.86×10^{-1}	1103	3.40×10^{-1}	1123	3.73×10^{-1}	1076	2.64×10^{-1}	1152	4.83×10^{-1}	1126	3.86×10^{-1}	1098	3.77×10^{-1}
1078	3.12×10^{-1}	1123	3.81×10^{-1}	1125	3.81×10^{-1}	1094	2.96×10^{-1}			1153	4.26×10^{-1}	1143	4.29×10^{-1}
1100	3.69×10^{-1}	1153	4.34×10^{-1}	1153	4.34×10^{-1}	1117	3.27×10^{-1}						
1121	3.86×10^{-1}					1133	4.50×10^{-1}						
1142	4.24×10^{-1}					1138	4.08×10^{-1}						

率皆很高,而且随着温度的升高明显地增大. 根据空气中的实验结果 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ 样品具有最高的氧离子电导率. 除 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}$ 外电导活化能随着样品中 Y_2O_3 含量增加而降低. 几种组成样品的氧离子电导率均比相同温度下 ZrO_2 基的固体电解质高数倍.

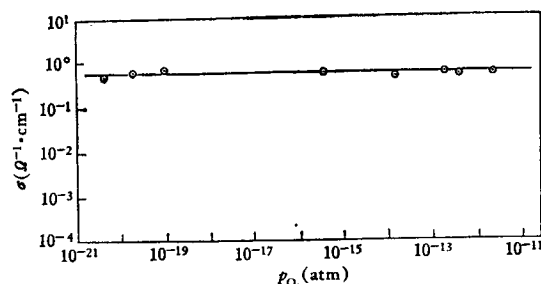


图 6 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.725}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.275}$ 样品于 1073K 在 10^{-12} — 10^{-21} atm p_{O_2} 范围内的电导率

2) 在所研究的 0.25—0.30 mol% Y_2O_3 组成范围,随着组成的变化,离子电导率没有明显的差别,电导激活能也相近.

3) 此种材料在氧分压为 1 — 10^{-21} atm 的宽广范围内,随着氧分压的降低,离子电导率有极微小的增加趋势,说明此种材料在高氧分压时呈现极微弱的 P 型电子空穴导电. Takahashi, Iwahara^[8]发现 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.95}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ 材料也有此现象. 对于其它组成未见报道;另外,他们实验的氧分压范围比较狭窄,仅至 10^{-4} atm.

2 Bi_2O_3 - Y_2O_3 体系固体电解质电池电动势的实测值和理论值比较

由不同组成的样品构成电池时所得电池电动势和理论电动势之值见表 3.

表 3

温度 (K)		773	823	873	923	973	1023	1073
$E_0(\text{mV})$ 理论值		26.0	27.7	29.3	31.0	32.7	34.4	36.1
$E(\text{mV})$ 实测值	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}$	22.1	25.4	27.6	29.7	31.6	33.3	35.4
	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.775}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.225}$	25.9	28.1	29.6	31.3	32.7	35.1	36.0
	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$	25.5	27.4	29.0	31.2	32.5	34.2	36.0
	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.725}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.275}$	26.3	28.3	29.3	31.4	32.4	32.8	32.9
	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.30}$	25.9	26.9	29.4	31.3	32.4	34.6	35.9

由表 3 所列的电池电动势的理论值和实测值可以得知,除 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.20}$ 样品外,余者 E/E_0 值等于 1 或接近于 1,考虑到电动势值测量误差 $\pm 1\text{mV}$,可以认为,含 Y_2O_3 由 22.5—30 mol% 的固体电解质,均接近纯氧离子导体.

3. 电子导电的特征氧分压

利用抽氧法测得含 Y_2O_3 27.5 mol% 的固体电解质的特征氧分压 $p_{e'}$ 与温度的关系为

$$\log p_{e'} = -\frac{767000}{T} + 655,$$

在 800°C 时 p_{O_2} 值为 2.56×10^{-6} atm.

本实验结果说明此种材料的电子导电性是极其微弱,几乎不呈现电子导电.

根据 Bi_2O_3 的标准生成自由能和温度的关系算得, Bi_2O_3 的分解压很大,但固溶体化后,甚至在很低的氧分压下也没有发现分解现象.

四、结 论

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 基固体电解质氧离子电导率很高,比同温度下的 ZrO_2 基固体电解质高数倍,但适用的氧分压范围极宽广,可期望为 $500\text{—}800^\circ\text{C}$ 的一种有希望的新型固体电解质材料.

本工作确定了较好的烧结工艺.

本实验在制备固体电解质时得到东北工学院李荣久同志的大力协助,中国科学院金属研究所的同志对样品进行了 X 射线分析,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] C. N. R. Rao, G. V. Subba Rao and S. Ramdas. *J. Phys. Chem.*, **73**(1969), 672.
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, *J. Appl. Electrochem.*, **2**(1972), 97.
- [3] R. Matsuzaki, H. Masumizu and Y. Sacki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**(11)(1975), 3397.
- [4] G. Malmros, *Acta Chem. Scand.*, **24**(1970), 384.
- [5] T. Takahashi and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **3**(1973), 65.
- [6] T. Takahashi and H. Iwahara and T. Arao, *ibid.*, **5**(1975), 187.
- [7] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, *ibid.*, **7**(1977), 299.
- [8] Idem, *ibid.*, **7**(1977), 303.
- [9] Idem, *ibid.*, **5**(1975), 197.
- [10] Idem, *J. Solid State Chem.*, **16**(1976), 317.
- [11] Idem, *J. Appl. Electrochem.*, **7**(1977), 31.
- [12] Idem, *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1977), 1563.
- [13] M. J. Verherk, K. Klizer, A. J. Burggraaf, *J. Appl. Electrochem.*, **10**(1980), 81.
- [14] M. J. Verherk and A. J. Burggraaf, Third Internatinal Meeting on Solid Electrolytes September 15—19 Tokyo, Japan.
- [15] 李福桑、刘庆国,北京钢铁学院学报, **2**(1980), 80.

IONIC CONDUCTION AND ELECTRONIC CONDUCTION IN THE HIGH IONIC CONDUCTOR OF THE SYSTEM $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

WANG CHANG-ZHEN XU XIU-GUANG

(Northeast Institute of Technology)

ABSTRACT

The ionic electrical conduction in sintered $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system for samples containing 20—30 mol% Y_2O_3 was investigated by means of measurement of ac conductivity and the emf of oxygen gas concentration cell using the specimen tablet as electrolyte. The experimental p_{O_2} range from 1 to 10^{-21} atm for ionic electrical conduction measurement. These materials showed high oxygen ionic conduction, the conductivities for samples containing 22.5—30 mol% Y_2O_3 are many times higher than those of stabilized zirconia ZrO based solid electrolyte at corresponding temperatures. When these materials are used to construct an oxygen concentration cell, the E/E_0 is equal to 1 or approaches 1. These values show that the samples containing 22.5 to 30 mol% Y_2O_3 are nearly pure ionic conductors.

The p-type hole conductivity is very small at higher p_{O_2} values, so it is negligible.

The n-type electronic conduction was investigated by means of coulomb titration technique for Y_2O_3 27.5 mol% sample. We obtained that $\lg p_{\text{e}} = -767000/T + 665$. The p_{e} is equal to 2.6×10^{-61} atm at 800°C . The n-type electronic conduction is very small, so that it is also negligible.

These materials are proved to be good high ionic conductors.