

文章编号: 1000-4734(2014)02-0277-06

# BaZrO<sub>3</sub> 基高温质子导体研究现状及在水热体系原位测氢中的应用

彭家卓<sup>1,2</sup>, 李和平<sup>1\*</sup>, 徐丽萍<sup>1</sup>, 李娟<sup>1,2</sup>, 向交<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵州 贵阳 550002;  
2. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘要:** 氢逸度是高温高压水热体系极为重要的物理化学变量之一, 其原位测定对于高温高压水热体系物理化学条件的控制具有非常重要的意义。BaZrO<sub>3</sub> 基质子导体具有良好的化学稳定性和较高的质子电导率, 适合作为固体电解质运用到电化学氢传感器上。本文介绍了 BaZrO<sub>3</sub> 基质子导体的制备方法和质子传导机理, 分析了 BaZrO<sub>3</sub> 基质子导体在水热体系原位测氢中的应用及其存在的问题和今后的发展方向。

**关键词:** BaZrO<sub>3</sub>; 高温质子导体; 固体电解质; 氢传感器; 水热体系

**中图分类号:** O59; P579

**文献标识码:** A

**作者简介:** 彭家卓, 男, 1988 年生, 硕士研究生, 从事电化学传感器的研制与应用研究. E-mail: pengjiazhuo8808@163.com

自从 Iwahara 等<sup>[1]</sup>发现 Yb 掺杂的 SrCeO<sub>3</sub> 烧结陶瓷具有质子导电性以来, 人们开始对这类材料的研究产生了浓厚的兴趣。由于在高温含氢或氢气的气氛下具有质子导电性, 上述陶瓷通常被称为高温质子导体 (High temperature proton conductor, 简称 HTPC)<sup>[2]</sup>。HTPC 在固体氧化物燃料电池、氢传感器、氢泵、电解水制氢、有机电化学加氢或脱氢、氢的分离提纯以及常压合成氨等方面有着十分广泛的应用, 是电化学领域研究的热点。通过大量研究发现, BaCeO<sub>3</sub>、BaZrO<sub>3</sub>、CaZrO<sub>3</sub> 及 SrZrO<sub>3</sub> 等复合氧化物经掺杂和烧结后也表现出一定的质子导电性<sup>[3-6]</sup>, 其中 BaCeO<sub>3</sub> 基 HTPC 的质子导电能力较强<sup>[7]</sup>, Gd 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 的质子电导率比 Gd 掺杂的其它几种复合氧化物的质子电导率甚至高出 1~4 个数量级<sup>[8]</sup>, 但由于化学稳定性和机械强度不足极大地限制了 BaCeO<sub>3</sub> 基 HTPC 的实际应用<sup>[6]</sup>。BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 的质子电导率虽然不如 BaCeO<sub>3</sub> 基 HTPC 的质子电导率高, 但在使用温度范围内, BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 基本上是纯的质子导体, 且具有良好的化学稳定性和机械性能。综合多方面性能, BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 被认为是最具应用潜力的质子导电材料<sup>[9]</sup>。

## 1 BaZrO<sub>3</sub> 的结构与掺杂

### 1.1 BaZrO<sub>3</sub> 的结构

BaZrO<sub>3</sub> 属于简单钙钛矿结构<sup>[6]</sup>, 其化学通式为 ABO<sub>3</sub>, 其中 A 代表+2 价阳离子, 如 Ba、Ca、Sr 等, B 代表+4 价阳离子, 如 Ce、Ti、Zr 等。较大的阳离子 A 和氧离子一起按立方紧密堆积, 而较小的阳离子 B 填充在 6 个氧离子所组成的八面体间隙中 (图 1)。由于 A 位离子与氧离子同在一个密堆层, 其结合具有离子键的特征, 因此 A 位离子的价态变化必然直接影响氧离子的状态, 是产生氧空位的直接原因; 而 B 位离子价态的变化也会影响周围氧离子的配位状态, 并引起多面体结构的演变, 这意味着 B 位离子价态的调整也有利于氧空位的形成<sup>[12]</sup>。

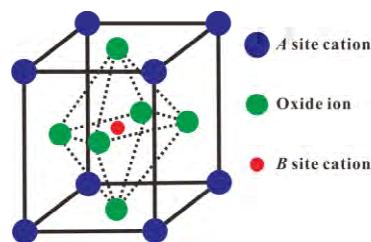


图 1 ABO<sub>3</sub> 型化合物的钙钛矿结构<sup>[10,11]</sup>  
Fig. 1. Unit cell of Perovskite structure for the compound ABO<sub>3</sub>.

收稿日期: 2013-08-11

## 1.2 BaZrO<sub>3</sub>的掺杂

Bonanos<sup>[13]</sup>认为, 氧化物基质导体应满足以下 3 个条件: ①有晶格氧缺陷, 氧缺陷可由低价元素掺杂或自身结构缺陷形成; ②在适当的水蒸汽压条件下能够吸水; ③质子一旦生成后能够快速迁移。

对于未掺杂的 BaZrO<sub>3</sub>, 氧缺陷只能由自身结构缺陷形成, 所以浓度很低, 而氧缺陷对质子的产生及传导起着极其重要的作用。为了提高材料氧缺陷的浓度, 对 BaZrO<sub>3</sub> 进行掺杂是一种简单有效的方法。BaZrO<sub>3</sub> 经低价元素  $M$  (如 Al<sup>[14]</sup>、Dy<sup>[15]</sup>、Fe<sup>[16]</sup>、Ga<sup>[17]</sup>、Gd<sup>[18]</sup>、Ho<sup>[19]</sup>、In<sup>[20]</sup>、Nd<sup>[21]</sup>、Pr<sup>[22]</sup>、Sc<sup>[23]</sup>、Y<sup>[24]</sup>、Yb<sup>[25]</sup>等) 掺杂后,  $M^{n+}$  ( $n < 4$ ) 部分取代 BaZrO<sub>3</sub> 中的 Zr<sup>4+</sup> 形成氧缺陷, 掺杂产物可表示为 BaZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ( $\delta$  代表每个 BaZr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 单元中的氧缺陷数)。

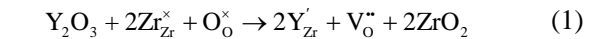
在 BaZrO<sub>3</sub> 被低价元素  $M$  掺杂的同时, 还可用等价元素 Ce 对其进行掺杂<sup>[26-28]</sup>, 生成可表示为 BaZr<sub>1-x-y</sub>Ce<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 的掺杂产物。虽然等价离子 Ce<sup>4+</sup> 取代 Zr<sup>4+</sup> 对氧缺陷的形成意义不大, 但由于 BaCeO<sub>3</sub> 基 HTPC 具有更高的质子电导率, 只要掺杂浓度恰当, 就可能使 BaZr<sub>1-x-y</sub>Ce<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 兼具 BaZrO<sub>3</sub> 基和 BaCeO<sub>3</sub> 基 HTPC 的优点, 即既有高的质子电导率, 又有良好的化学稳定性和机械性能。

对 BaZrO<sub>3</sub> 进行掺杂时, 大部分掺杂元素只取代 BaZrO<sub>3</sub> 中的  $B$  位元素 Zr, 但也有些掺杂元素会取代  $A$  位元素 Ba<sup>[29]</sup>。Han 等<sup>[30]</sup>通过研究 Dy、Eu、Sc、Sm 和 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 时的位点选择性, 发现 Dy、Sc、Y 掺杂时只取代 BaZrO<sub>3</sub> 中的  $B$  位元素 Zr, 而 Eu 和 Sm 掺杂时还可以取代 BaZrO<sub>3</sub> 中的  $A$  位元素 Ba。Shi 等<sup>[31]</sup>运用第一性原理研究  $A$  位离子对 In 掺杂 AZrO<sub>3</sub> ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) 的质子电导率的影响, 结果发现  $A$  位离子大小对晶体结构有显著影响<sup>[32,33]</sup>。随着  $A$  位离子半径的降低, 晶体结构逐渐由立方晶系转变为斜方晶系, 晶体结构的变化也会引起质子导电能力的改变<sup>[34]</sup>, In 掺杂 AZrO<sub>3</sub> 的质子电导率按下列顺序递增: CaZrO<sub>3</sub> < SrZrO<sub>3</sub> ≈ BaZrO<sub>3</sub>。

## 2 质子的产生与传导机制

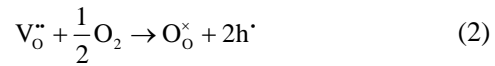
当用低价元素  $M$  对 BaZrO<sub>3</sub> 进行掺杂时,  $M^{n+}$  ( $n < 4$ ) 部分取代晶格中的 Zr<sup>4+</sup> 产生负电荷缺陷, 为了保持电中性, 便产生了氧空位。例如, 用 Y

对 BaZrO<sub>3</sub> 进行掺杂时, Y<sup>3+</sup> 取代 BaZrO<sub>3</sub> 中的 Zr<sup>4+</sup>, 发生下列反应<sup>[35]</sup>:



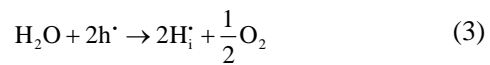
式中,  $\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\times}$  和  $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$  分别表示处于正常格点的锆离子和氧离子,  $\text{Y}'_{\text{Zr}}$  表示占据锆格点的钇离子,  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  表示氧空位。

在含 O<sub>2</sub> 的气氛中,  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  与 O<sub>2</sub> 发生下列反应<sup>[36-38]</sup>:



式中,  $\text{h}^{\cdot}$  表示电子空穴。

在含 H<sub>2</sub>O(g) 的气氛中, H<sub>2</sub>O(g) 与  $\text{h}^{\cdot}$  发生下列反应:

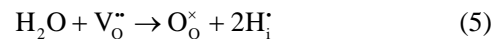


式中,  $\text{H}_i^{\cdot}$  表示间隙质子。

在含 H<sub>2</sub> 的气氛中, H<sub>2</sub> 与  $\text{h}^{\cdot}$  发生下列反应:



合并(2)和(3)式, 可得:

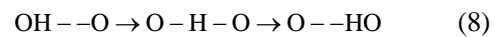


Nowick<sup>[39]</sup>发现氢在晶格中主要以 OH<sub>o</sub>' 的形式存在, 而较少以间隙质子形式存在, 所以(4)和(5)式应该写为:



式中, OH<sub>o</sub>' 表示质子与晶格氧键合所形成的氢氧根离子。

Nowick 等<sup>[40]</sup>认为质子传导是从一个 O<sup>2-</sup> 迁移到下一个相邻的 O<sup>2-</sup> 上, 质子传导过程可用下式表示:



Cherry 等<sup>[41]</sup>通过量子力学集群计算方法, 研究了质子的传导机理。他发现质子迁移的能垒远远低于氢氧键键能, 说明在质子迁移过程中并没有发生氢氧键的断裂, 这为隧道传导机制提供了有力的证据。

Saiful<sup>[42]</sup>则认为, 在钙钛矿结构氧化物中, 质子传导通过分子的定向和质子的跃迁来实现。质子的跃迁主要在八面体间进行, 八面体内的跃迁则很难发生。在传导过程中(图 2), 质子首先吸附在晶格氧上形成微弱的 O-H 键, [ZrO<sub>6</sub>] 八面体发生倾斜拉近相邻的 2 个氧离子, 质子通过 O-H 键围绕氧离子的快速旋转重新定向, 然后 O-H 键断裂, 质子旋进的同时与相邻的氧离子形成新的 O-H 键, 质子不断重复此过程即可使质子发生传导。

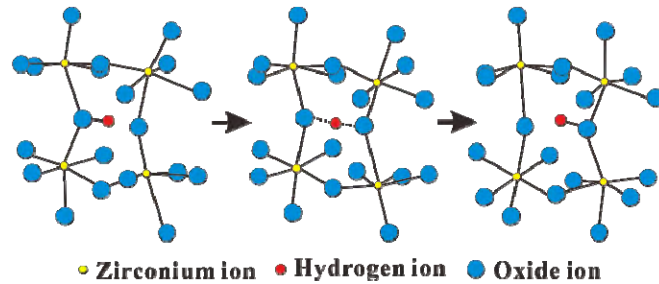


图2 质子在正交钙钛矿氧化物中传导机理示意图

Fig. 2. Schematic diagram for mechanism of proton transferring in orthorhombic perovskite oxides.

### 3 BaZrO<sub>3</sub>基 HTPC 的制备方法

HTPC 的电学性能、力学性能、热学性能与其微观晶粒大小、相组成、晶界等参数有关, 这些参数主要取决于材料的种类和制备方法<sup>[43]</sup>。下面介绍几种较为常用的制备方法。

#### 3.1 高温固相反应法

高温固相反应<sup>[44-48]</sup>是指由固体反应物出发, 在高温下经过一系列物理化学变化而生成固体产物的过程。固体物质中的质点, 在高于热力学零度温度时总是在其平衡位置附近作谐振动。当温度足够高时, 晶格中的质点就会脱离晶格平衡位置, 与周围其它质点产生换位作用, 在单元系统中表现为烧结, 在二元或多元系统则可能有新的化合物出现。

制备 HTPC 材料一般采用相关金属氧化物和碳酸盐作为反应原料, 球磨数小时使其混合均匀, 然后在 1200 °C 左右煅烧 5~24 h, 煅烧产物经再次研磨后在一定压力下静压成型, 最后在 1700 °C 左右保温 10~30 h 烧结。

高温固相反应法合成工艺简单, 原料易得, 生产成本低, 是制备 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 的传统方法。然而, 由于反应物之间的混合为固体粉料间的直接混合, 所以常存在微观上混合不够均匀、粉体易团聚等缺点; 而且, 固体质点之间作用力强, 开始扩散温度较高, 扩散速率较低, 导致反应所需温度较高, 保温时间也较长; 此外, 长时间球磨容易引入杂质, 从而降低产品纯度。

#### 3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法 (sol-gel)<sup>[49,50]</sup>是将含高化学活性组分的化合物经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理而生成氧化物或其它化合物固体的方法。

使用 sol-gel 法制备 HTPC 材料, 与高温固相

反应法最大的区别在于, sol-gel 法一般以相关金属硝酸盐作为初始反应物, 硝酸盐溶于水充分反应后烘干成半刚性凝胶, 然后再进行煅烧和烧结。把反应物溶于水中, 让前期反应在溶液中进行, 这就使得化学反应更容易进行, 而且仅需要较低的合成温度; 其次, 由于经过溶液反应步骤, 可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性, 那么就很容易均匀地掺入定量的掺杂元素, 实现分子水平上的均匀掺杂; 此外, sol-gel 法可得到高比表面积、高活性的凝胶或粉末, 其烧结温度比高温固相反应法要低数百度, 烧结时间也得到缩短。

然而, sol-gel 法也存在一些不足: 溶胶陈化成凝胶过程所需时间较长; 凝胶中存在大量微孔, 在热处理过程中又会逸出许多气体及有机物, 若烧结不够完善, 产品中可能残留细孔或碳, 后者会使产品带黑色。

#### 3.3 甘氨酸-硝酸盐燃烧法

采用相关金属硝酸盐溶解于去离子水中, 加入适量甘氨酸搅拌均匀, 加热混合溶液使其脱水形成粘稠液体, 继续加热发生自燃得到粉状产物。将得到的粉末在一定压力下静压成型, 最后在 1500 °C 左右保温 5~24 h 烧结即可得到烧结产物<sup>[51-54]</sup>。

该方法的优点是反应迅速, 不用额外点火, 当温度达到 180 °C 左右时即可发生自燃, 燃烧过程放出大量气体有利于形成比表面积高、质地疏松的超细粉体。该方法的不足之处在于前期加入甘氨酸可能引入杂质, 而且燃烧过程过于剧烈不好控制。

除以上介绍的几种方法之外, HTPC 的制备方法还包括水热合成法、化学沉淀法、气相沉积法、喷雾热解法和微波辐射合成法等。其中, 高温固相反应法制备工艺简单, 成本低廉, 但烧结温度较高并且混合不够均匀, 适用于对纯度要求

不太高而且需求量较大的材料的制备。Sol-gel 法不仅可以克服高温固相反应法的缺点，还具有反应更加充分，掺杂浓度控制方便等优点，是制备高质量陶瓷的主要方法之一。可以预计，随着生产工艺的不断改进，sol-gel 法将得到更为广泛的应用。

#### 4 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 在水热体系原位测氢中的应用

无论在自然界还是生产实践中，人们经常遇到处于一定温度和压力下的各种水热体系<sup>[55]</sup>。高温高压下水热体系的氢逸度是体系极为重要的物理化学变量之一，制约着体系的性质、状态以及过程的发生与发展。因此，原位测量水热体系的氢逸度具有非常重要的意义。

氢逸度是指有效氢分压，对理想气体而言，氢逸度等于氢分压；而对于实际气体，氢逸度是指经校正后的有效氢分压，即  $f(\text{H}_2) = \gamma p(\text{H}_2)$ ，其中  $\gamma$  为校正系数。因此，只要通过电化学氢传感器测得体系的氢分压，即可通过公式求得体系的氢逸度。

测量氢分压时，以 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 作为固体电解质，并在电解质两侧分别接上 2 根电极，其中一根电极通入分压大小已知的 H<sub>2</sub>，另一根电极通入待测 H<sub>2</sub>，接上导线和电压表后即组装成电化学氢传感器。由于电解质两侧的氢分压不一样，从而形成氢浓差电池（图 3），并在电极之间产生一个电动势，电动势  $E$  由下式<sup>[56]</sup>给出：

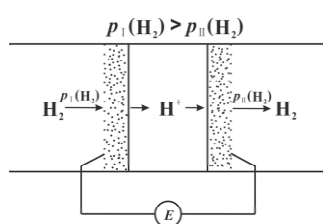


图 3 氢浓差电池的工作原理示意图

Fig. 3. Schematic diagram for working principle of hydrogen concentration cell.

#### 参 考 文 献:

- [1] 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: 359-363.
- [2] 王吉德, 宿新泰, 刘瑞泉, 等. 钙钛矿型高温质子导体研究进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(5): 829-835.
- [3] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO<sub>3</sub> [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135: 529-533.
- [4] Yajima T, Kazeoka H, Yogo T, et al. Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO<sub>3</sub> [J]. *Solid State Ionics*, 1991, 47: 271-275.

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1(\text{H}_2)}{p_2(\text{H}_2)} \quad (9)$$

其中， $E$  为电池电动势， $R$  为理想气体常数， $T$  为热力学温度， $F$  为法拉第常数， $p_1(\text{H}_2)$  为电解质一侧已知的氢分压， $p_2(\text{H}_2)$  为电解质另一侧待测的氢分压。只要测得电极之间的电动势  $E$ ，即可求出待测氢分压，最终求得体系的氢逸度。

#### 5 结 论

由于应用潜力巨大，BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 受到了国内外科学家的广泛研究，并取得了一些卓有成效的成果，但其应用研究一般局限于实验室，要实现工业化应用仍有许多问题亟待解决。

首先，虽然很多科学家对 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 的质子传导机理进行了研究和探索，但对此还没有形成统一的认识。而质子传导机理对 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 的开发和应用起着指导作用。因此，对 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 的质子传导机理进行完善是今后研究的重点。

其次，使用 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 作为固体电解质运用到电化学氢传感器中，要求材料的致密度要高，否则氢气可能通过电解质中的空隙和裂纹扩散。提高烧结温度可使材料变得更加致密，但温度升高对设备要求也更高，生产成本会相应增加，而且当烧结温度升高到一定程度后，可能使晶粒生长过快，因晶粒变粗、晶界变宽而出现反致密化现象。提高材料的致密度的另一种方法是使用烧结助剂，在烧结过程中添加烧结助剂不仅能够提高材料的致密度，还能降低烧结温度、缩短烧结时间。然而，添加烧结助剂会引起晶格畸变，改变材料的晶体结构，是否会对材料的化学稳定性和质子传导过程造成影响也不得而知。

再次，相对于其他类型的 HTPC 材料，虽然 BaZrO<sub>3</sub> 基 HTPC 具有良好的化学稳定性和机械性能，但它的不足之处在于质子电导率不够高，今后的研究应该朝着改善其质子电导率的方向进行。

- [5] Yajima T, Suzuki H, Yogo T, et al. Protonic conduction in SrZrO<sub>3</sub>-based oxides [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 51: 101-107.
- [6] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, et al. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates [J]. *Solid State Ionics*, 1993, 61: 65-69.
- [7] Hibino T, Mizutani K, Yajima T, et al. Evaluation of proton conductivity in SrCeO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> by temperature programmed desorption method [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 57: 303-306.
- [8] Zajac W, Rusinek D, Zheng K, et al. Applicability of Gd-doped BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> proton conducting perovskites as electrolytes for solid oxide fuel cells [J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2013, 11: 471-484.
- [9] Islam M S, Slater P R, Tolchard J R, et al. Doping and defect association in AZrO<sub>3</sub> (A=Ca, Ba) and LaMO<sub>3</sub> (M = Sc, Ga) perovskite-type ionic conductors [J]. *Dalton Transactions*, 2004, 7: 3061-3066.
- [10] 王东. 钙钛矿型质子导体的制备、性质表征及其在铝液脱氢和传感测氢中的应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [11] Rabe K M. Computational materials science - Think locally, act globally[J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 147-148.
- [12] 李中秋, 侯桂芹, 张文丽, 等. 钙钛矿型固体电解质材料的研究进展[J]. *山东陶瓷*, 2005, 28(4): 6-8.
- [13] Bonanos N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 265-274.
- [14] Kang S G, Sholl D S. First principles assessment of perovskite dopants for proton conductors with chemical stability and high conductivity [J]. *Rsc Advances*, 2013, 3: 3333-3341.
- [15] Gu Y J, Liu Z G, Ouyang J H, et al. Synthesis, structure and electrical conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramics [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75: 332-338.
- [16] Kim D Y, Miyoshi S, Tsuchiya T, et al. Defect chemistry and electrochemical properties of BaZrO<sub>3</sub> heavily doped with Fe [J]. *ECS Transactions*, 2012, 45: 161-170.
- [17] Gross B, Beck C, Meyer F, et al. BaZr<sub>0.85</sub>Me<sub>0.15</sub>O<sub>2.925</sub> (Me=Y, In, Ga): Crystal growth, high-resolution transmission electron microscopy, high-temperature X-ray diffraction and neutron scattering experiments [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 325-331.
- [18] Magrasó A, Kjøseth C, Haugsrud R, et al. Influence of Pr substitution on defects, transport, and grain boundary properties of acceptor-doped BaZrO<sub>3</sub> [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 7962-7969.
- [19] Gorelov V P, Balakireva V B, Kleshchev Y N, et al. Preparation and electrical conductivity of BaZr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>3-α</sub> (R=Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In) [J]. *Inorganic Materials*, 2001, 37: 535-538.
- [20] Bi L, Fabbri E, Sun Z, et al. Sinteractivity, proton conductivity and chemical stability of BaZr<sub>0.7</sub>In<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> for solid oxide fuel cells (SOFCs) [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 196: 59-64.
- [21] Sharova N V, Gorelov V P. Electroconduction and the nature of ionic transport in BaZr<sub>0.95</sub>Nd<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2005, 41: 1130-1134.
- [22] Kostol K B, Magraso A, Norby T. On the hydration of grain boundaries and bulk of proton conducting BaZr<sub>0.7</sub>Pr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 7970-7974.
- [23] Guo R, Wu L, Ren J, et al. Effects of Sc doping on electrical conductivity of BaZrO<sub>3</sub> protonic conductors [J]. *Rare Metals*, 2012, 31: 71-74.
- [24] Ricote S, Bonanos N, Wang H J, et al. Conductivity study of dense BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> obtained by spark plasma sintering [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 213: 36-41.
- [25] Park J S, Lee J H, Lee H W, et al. Estimation of the protonic concentration and mobility in Ba(Zr<sub>0.81</sub>Yb<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.04</sub>)O<sub>3-δ</sub> ceramic [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192: 88-92.
- [26] Bae K, Choi S M, Hwang J, et al. Proton conduction in highly textured Y : BaZrO<sub>3</sub> and Y : BaZrCeO<sub>3</sub> thin films fabricated by pulsed laser deposition[J]. *ECS Transactions*, 2012, 45: 129-133.
- [27] Guo Y, Ran R, Shao Z, et al. Effect of Ba nonstoichiometry on the phase structure, sintering, electrical conductivity and phase stability of Ba<sub>(1-x)</sub>Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.20) proton conductors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 8450-8460.
- [28] Shimada T, Wen C, Taniguchi N, et al. The high temperature proton conductor BaZr<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.4</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-α</sub> [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 131: 289-292.
- [29] Patnaik A S, Virkar A V. Transport properties of potassium doped BaZrO<sub>3</sub> in oxygen and water vapor containing atmospheres [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153: 1397-1405.
- [30] Han D, Nose Y, Shinoda K, et al. Site selectivity of dopants in BaZr<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Sc, Y, Sm, Eu, Dy) and measurement of their water contents and conductivities [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 213: 2-7.
- [31] Shi C, Yoshino M, Morinaga M. First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Ba) [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1091-1096.
- [32] Sugimoto T, Hashimoto T. Analysis of order of structural phase transition of Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> by temperature regulated X-ray diffraction and thermal analyses [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2011, 18: 1-4.
- [33] Sugimoto T, Hasegawa S, Hashimoto T. Phase transition behavior of proton conducting oxides, Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>ZrO<sub>3</sub> [J]. *ECS Transactions*, 2010, 28: 251-258.
- [34] Bucko M M, Dudek M. Structural and electrical properties of (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub>, M=Y, La, solid solutions [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194: 25-30.
- [35] Yamazaki Y, Babilo P, Haile S M. Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: a thermodynamic analysis of water uptake [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 6352-6357.
- [36] Uchida H, Yoshikawa H, Iwahara H. Formation of protons in SrCeO<sub>3</sub>-based proton conduction oxides: part I gas evolution and absorption in doped SrCeO<sub>3</sub> at high-temperature [J]. *Solid State Ionics*, 1989, 34: 103-110.

- [37] Uchida H, Yoshikawa H, Iwahara H. Dissolution of water-vapor (or hydrogen) and proton conduction in SrCeO<sub>3</sub>-based oxides at high-temperature [J]. *Solid State Ionics*, 1989, 35: 229-234.
- [38] Uchida H, Yoshikawa H, Esaka T, et al. Formation of protons in SrCeO<sub>3</sub>-based proton conduction oxides: Part 2 evaluation of proton concentration and mobility Yb-doped SrCeO<sub>3</sub> [J]. *Solid State Ionics*, 1989, 36: 89-95.
- [39] Nowick A S, Du Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 77: 137-146.
- [40] Nowick A S, Du Y, Liang K C. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 125: 303-311.
- [41] Cherry M, Islam M S, Gale J D, et al. Computational studies of proton migration in perovskite oxides [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 77: 207-209.
- [42] Saiful Islam M. Ionic transport in ABO<sub>3</sub> perovskite oxides: a computer modelling tour [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 1027-1038.
- [43] 高沿英. BaZrO<sub>3</sub>/BaCeO<sub>3</sub> 基复相质子导体的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学(硕士论文), 2010.
- [44] Ricote S, Bonanos N, Caboche G. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 990-997.
- [45] Schober T, Bohn H G. Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 127: 351-360.
- [46] Nomura K, Kageyama H. Transport properties of Ba(Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> perovskite [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 661-665.
- [47] Schober T. Water vapor solubility and impedance of the high temperature proton conductor SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145: 319-324.
- [48] 孙尚梅, 郑云先. 钙钛矿结构类型功能材料的制备方法概述[J]. 延边大学学报(自然科学版), 2008, 34(2): 117-120.
- [49] Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile S M. High total proton conductivity in large-grained yttrium-doped barium zirconate [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 2755-2762.
- [50] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(3): 273-277.
- [51] Babilo P, Uda T, Haile S M. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity [J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22: 1322-1330.
- [52] Pederson L R, Maupin G D, Bates J L, et al. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders [J]. *Materials Letters*, 1990, 10: 6-12.
- [53] 纪媛, 刘江, 贺天民, 等. 甘氨酸-硝酸盐法制备中温 SOFC 电解质及电极材料[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1227-1230.
- [54] 林生岭, 严彥明. 甘氨酸燃烧法合成复合氧化物及电化学研究[J]. 电源技术, 2000, 24(5): 283-287.
- [55] 徐丽萍, 李和平, 张磊, 等. YSZ 传感器用于超临界水中氧逸度原位测量的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26: 520-521.
- [56] Iwahara H, Uchida H, Maeda N. Studies on solid electrolyte gas cells with high temperature type proton conductor and oxide ion conductor [J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11: 109-115.

## BaZrO<sub>3</sub> Based High Temperature Proton Conductor and Its Application to *In Situ* Measurement of Hydrogen Fugacity in Hydrothermal Systems

PENG Jia-zhuo<sup>1,2</sup>, LI He-ping<sup>1</sup>, XU Li-ping<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1,2</sup>, XIANG Jiao<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory for High Temperature & High pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Hydrogen fugacity is one of the most important physicochemical parameters in high temperature high pressure hydrothermal systems, and it is critically important to *in situ* measure the hydrogen fugacity in hydrothermal systems. Combining with the merits of good chemical stability and high proton conductivity, BaZrO<sub>3</sub> based proton conductor is a promising candidate for solid electrolytes in hydrogen sensor. A brief review on methods of preparation and conduction mechanism of BaZrO<sub>3</sub> based proton conductor is given. This article also surveys the application to *in situ* measurement of hydrogen fugacity in hydrothermal systems, as well as shortcomings of BaZrO<sub>3</sub> based proton conductor.

**Key words:** BaZrO<sub>3</sub>; high temperature proton conductor; solid electrolyte; hydrogen sensor; hydrothermal system