

文章编号: 1004-0609(2006)06-1052-06

Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 掺杂 MCeO₃ (M= Ca、Sr、Ba) 质子导体的制备与表征^①

谭文轶, 钟 秦, 冯 凤

(南京理工大学 化工学院, 江苏 210094)

摘 要: 采用尿素燃烧法制备了 Zr 掺杂 MCeO₃ (M= Ca、Sr、Ba) 型钙钛矿质子固体电解质前驱体粉末, 经 X 射线衍射 (XRD) 和热重-差热 (TG-DTA) 分析可知, 在 600 °C 下煅烧前驱体粉末得到纳米级细小钙钛矿结构晶体, 且该晶体在 H₂S 气氛、700 °C 下保持化学稳定。粉末于 200 MPa 下等静压成型, 高温烧结 6 h 后, 固体电解质样品密度为理论密度的 92% 以上。利用恒电位仪测定 3 种电解质片 CaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃ (CCZY)、SrCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃ (SCZY) 和 BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃ (BCZY) (x= 0.1~0.3) 组成的水蒸气浓差电池, 电动势可验证固体电解质的质子导电性的强弱, 电池电动势的大小顺序为 BCZY> SCZY> CCZY; 且随着温度的升高, 电动势逐渐增大, 但达到 700 °C 后, EMF 值逐渐趋于平缓; 在中温范围 (500~750 °C) 内, BCZY 的电导率最高可达到 10⁻² S/cm 以上, SCZY 的也接近 10⁻² S/cm, 这有利于减小固体氧化物燃料电池的欧姆损失。

关键词: MCeO₃ 固体电解质; 固体氧化物燃料电池; 水浓差电池

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

Preparation and characterization of proton-conducting solid electrolyte doped by Zr⁴⁺ and Y³⁺

TAN Wenyi, ZHONG Qin, FENG Feng

(School of Chemical Engineering,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The urea combustion method was adopted to prepare proton conductor MCeO₃ (M= Ca、Sr、Ba) precursor powders doped with Zr. From the XRD patterns and thermal analysis, 600 °C is the reasonable calcination temperature for MCeO₃ to obtain fine powders with perovskite structure, which is stable in H₂S atmosphere under 700 °C. The solid electrolyte with 92% theory density are obtained after the powders were isostatically pressed at 200 MPa and then sintered for 6 h. The electromotive force (EMF) value of the steam concentration cell constructed by CaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃, SrCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃, BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O₃ (noted as CCZY、SCZY、BCZY, respectively) as solid electrolyte were measured on potentiostat. The magnitude order of EMF value is BCZY> SCZY> CCZY, EMF value increases with the increase of temperature, and keeps steady at above 700 °C. At 500~750 °C, the biggest conductivity of BCZY reaches above 10⁻² S/cm, while that of SCZY approaches 10⁻² S/cm, which demonstrates that the two material are favorable for the reducing ohmic loss in the solid oxide fuel cell.

Key words: MCeO₃ solid electrolyte; solid oxide fuel cell; steam concentration cell

20 世纪 80 年代, Iwahara 等^[1] 最早报道了掺杂 Y 或 Yb 的、具有 ABO₃ 型钙钛矿结构的 SrCeO₃,

在一定氢分压下表现出较高的质子导电性, 此后又陆续报道了 BaCeO₃^[2] 和 SrZrO₃^[3] 等质子导体的导

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50478069); 江苏省精细化工重点实验室课题资助项目 (KF0401)

收稿日期: 2005-09-15; 修订日期: 2006-01-25

通讯作者: 钟 秦, 教授, 博士; 电话: 025-84315517; E-mail: ZQ304@tom.com

电性能及其机理研究。在这些具有钙钛矿结构的质子导体晶体中, A 位通常为+4 价的碱土金属, B 位则由三价过渡金属离子(如 Y、Yb、Nd 和 In 等)部分替代。质子导体的发现使其在氢泵、传感器(湿度、氢传感器)以及燃料电池等方面具有应用潜力^[4-8]。尤其是对第四代燃料电池—固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)研究的兴起,使得包括氧离子和质子型两类固体电解质材料的制备与应用研究成为热点。与高分子聚合物质子导体导电机理不同,钙钛矿型氧化物质子导体晶格结构中并不含有质子,质子导电是间接通过周围的水蒸气或 H_2 产生氧离子空位和电子空位,一般工作温度大于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ^[9]。而 SOFC 的工作条件变化大,因此保持钙钛矿质子固体电解质的化学稳定性是有待于解决的问题。如被固体电解质分隔的一侧,阳极室通入的是强还原性气体(H_2)或者是含碳含硫的天然气(主要为 CH_4 、 H_2S);在另一侧,阴极室通入的为纯氧或空气等氧化性气体,尤其是阳极室内存有 H_2S 气体以及反应产物 CO_2 气体,它们与固体电解质会发生反应,从而生成几乎不导电的碳酸盐和硫酸盐^[10, 11]。

Shimada 等^[12]提出 Zr^{4+} 的掺入对固体电解质电解质化学稳定性具有提高作用,并将掺杂 In 的 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{In}_{0.2}\text{O}_3$ (BCZIn) 与 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ (BCG) 对比,发现 BCZIn 在富氢条件下为质子导电,耐 CO_2 的能力也得以提高,但 Zr 的掺入对电解质电导率有较大影响^[13]。根据这一结果,本文作者在 MCeO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 基固体电解质 B 位分别引入 Zr^{4+} 和 Y^{3+} , 制备了碱土金属系列 $\text{CaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0.1 \sim 0.3$) 3 种质子导电电解质。并在比较 3 种固体电解质构成的水浓差电池的电动势(EMF)的基础上,验证了固体电解质质子导电的性能,测定了它们的体电导率(Bulk conductivity)的大小,从而考察了 A 位为 Ca、Sr 和 Ba 3 种碱土金属时 MCZY 质子电解质作为 SOFC 的可能性。

1 实验

1.1 $\text{MCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ 固体电解质的制备($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

以含相应金属离子的硝酸盐为原料,尿素作燃烧助剂,采用尿素燃烧法制备 $\text{CaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (CCZY)、 $\text{SrCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (SCZY)、 $\text{BaCe}_{0.9-x}$

$\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZY) 电解质前驱体粉末($x = 0.1 \sim 0.3$)。燃烧后得到淡黄色泡沫状粉末,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将粉末在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧除去多余有机物并形成具有钙钛矿结构晶体,于 200 MPa 下等静压成直径为 30 mm 、厚度为 0.6 mm 的固体电解质,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温下烧结 6 h ,采用阿基米德排水法测定烧结电解质样品密度(为理论密度的 92% 以上)。

1.2 样品表征与电化学测试

样品粉末的物相分析采用 X 粉末衍射仪(德国 Bruker D8 ADVANCE), Cu 靶 $\text{K}\alpha$, $\lambda = 0.154\text{ nm}$, 管压 40 kV , 管流 20 mA , 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。对未烧结的粉体进行热重-差热分析(Shimadzu TG-DTA-50 型热分析仪,日本岛津),热分析的最高温度达 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛。

在电解质样品的两侧分别涂以 Ag 胶,组成如下水浓差电池: (+) 湿空气, Ag//样品电解质片//Ag, 干空气 (-)。

对该水浓差电池进行 EMF 测定,在自制的不锈钢夹具内测定了电解质片在潮湿 H_2 下的电导率,电化学测试采用 TD3691 型恒电位仪(天津中环电子)。

2 结果与讨论

2.1 粉末的 X 射线衍射

3 种质子电解质前驱体粉末的 X 射线衍射谱如图 1 所示。由图 1 可看出,3 种前驱体粉末均具有良好的峰形,符合钙钛矿的斜方晶结构。高温煅烧后,3 种粉末的峰形分布如表 1 所列,与未掺杂 Zr 的钙钛

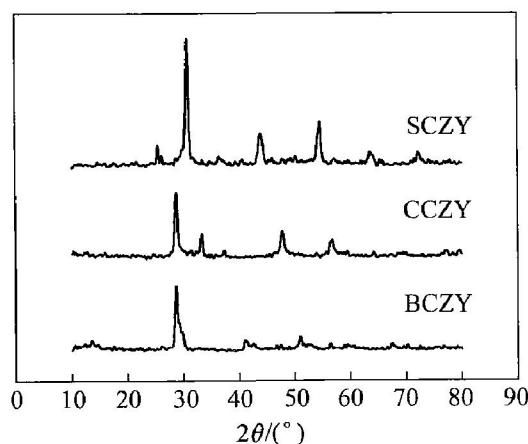


图 1 MCZY ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of MCZY ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

矿型 MCeO_3 标准谱对比可看出(其中 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\sigma}$ 、 $\text{SrCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\sigma}$ 标准 JCPDS 卡号分别为 83-1157, 81-1386), 掺杂 Zr 的 MCeO_3 峰发生偏移, 证明 Zr^{4+} 作为掺杂离子, 经高温煅烧后已溶入固相溶液中, 成为新的复合氧化物。经 Scherrer 公式计算前驱体粉末平均粒径为 30~40 nm。与孟波等^[14] 采用 Pechini 法的低温燃烧工艺制备纳米 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 粉末相比较, 尽管粒径略大, 但仍能满足要求。

表 1 MCZY 主要衍射峰的角度

Table 1 Angle of main scanned peaks for MCZY

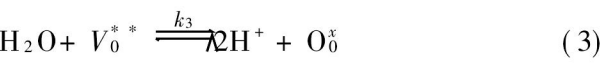
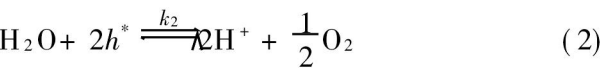
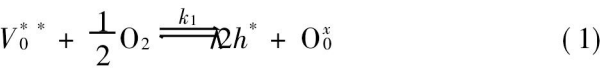
Sample	2θ/(°)				
CCZY	28.7567	47.8063	51.9025	56.7576	64.2500
BCZY	28.7567	41.0570	50.9545	56.3581	67.4513
SCZY	30.7560	43.8548	51.3265	54.6882	63.6525

2.2 热重-差热分析

前驱体粉末的晶型转变对钙钛矿复合氧化物的形成有着重要意义, 而晶型转变与粉末的煅烧温度有直接关系。温度过低难以形成钙钛矿结构, 温度过高则会导致晶粒烧结团聚。因此为了确定掺杂 Zr^{4+} 的 MCY 复合氧化物的煅烧温度, 对燃烧后制备的泡沫状前驱体粉末进行热重-差热分析, 结果如图 2 所示。从图 2 中可看出, 3 种碱土金属掺杂的前驱体粉末在 550~600 °C 发生质量损失, 且 DTA 图中伴有明显的吸热峰, 结合 X 射线衍射谱可看出, 3 种碱土金属钙钛矿结构氧化物的最佳煅烧温度应在 600 °C 较为合适。

2.3 浓差电池 EMF 测定

采用水蒸气浓差电池可以验证质子导电性。由于这些质子导体原晶格中并不含有质子, 因此质子导电性来源于周围的水蒸气或氢气气氛。经掺杂的钙钛矿结构的固体电解质中具有氧离子空位和电子空位, 在有水蒸气的条件下氧离子缺陷(V_{O}^{*}), 质子(H_i^*), 电子空位(h^*), H_2 , O_2 和 H_2O 之间存在以下式(1)~(4)的平衡关系:



式中 O_0^x , H^+ 和 K 分别代表正常晶格位置的氧离

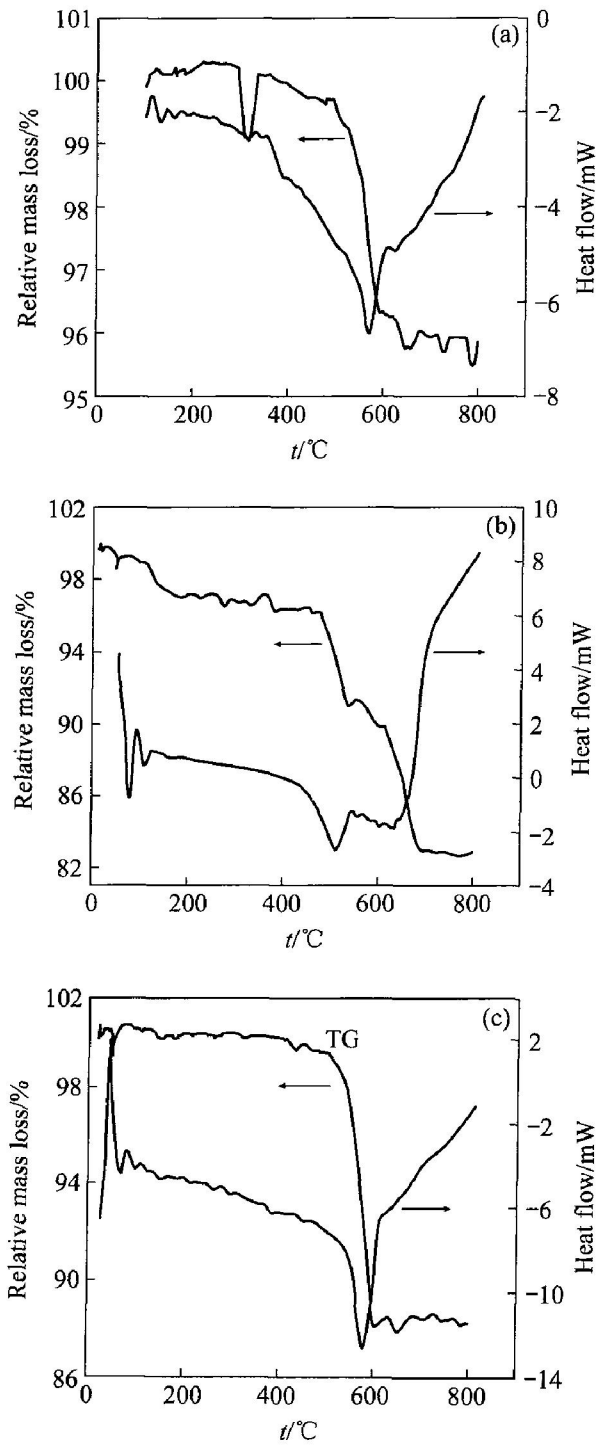


图 2 MCZY 前驱体粉末的 TG-DTA 曲线
Fig. 2 TG-DTA curves of MCZY precursor powders
(a) —BCZY; (b) —CCZY; (c) —SCZY

子、质子和平衡常数。根据式(3), 水蒸汽条件下的质子浓度是溶解于固体电解质材料水蒸汽的两倍。例如, 对于 $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 的质子导体, 在一定水蒸汽分压下的质子浓度为^[13]

$$[H^+] = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} K_3 p(\text{H}_2\text{O}) + \left[\frac{1}{4} K_3^2 p^2(\text{H}_2\text{O}) + 2K_3 p(\text{H}_2\text{O}) [\text{Yb}'] \right]^{1/2} \right] \quad (5)$$

从式(5)可以看出, 质子浓度随着水蒸气分压的增大而增大。因此通过测定水蒸气浓差电池可验证质子导体的 H^+ 导电能力和计算 H^+ 迁移数的大小。在电池两端通以相同流速的饱和湿空气和干空气。饱和湿空气的获得可采用通过 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴得到, 干空气可采用空压机鼓入空气, 并通过 P_2O_5 得到。在流速为 35 mL/min 的条件下, 测得了水蒸气浓差电池的电动势值(见图 3)。

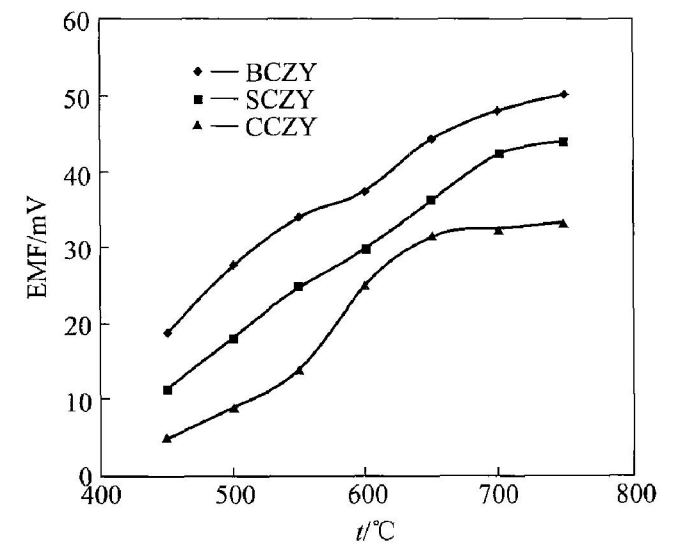


图 3 水蒸汽浓差电池 EMF 值—温度曲线

Fig. 4 Curve of EMF value vs temperature in steam concentration cell

从图 4 中可以看出, 3 种 MCZY 固体电解质在充足的水蒸气气氛下, 具有较高的电动势和质子导电能力, 且随着温度的升高, 水蒸气浓差电池的 EMF 值明显增大, 但在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, EMF 值逐渐趋于平缓。这是由于随着温度的升高, 电动势受到电子空位导电能力增大的影响, 使电池产生极化所致^[15]。

2.4 电导率测定

对于固体氧化物燃料电池来讲, 材料的电导率大小是考虑其作为 SOFC 固体电解质的重要因素。在某一温度下, 较高的电导率可减小 SOFC 的欧姆损失, 提高它的电化学输出性能。未掺杂的 ABO_3 型材料, 如 SrCeO_3 、 BaCeO_3 ^[19] 仅表现出极小的电子导电, 正是由于 B 位掺杂了 + 3 价的离子, 使其在一定温度和气氛下表现出质子导电能力, 如在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率均约为 10^{-3} S/cm ^[16, 17]。质子型固体电解质的电

导性能除了取决于掺杂离子的种类之外, 还与工作温度以及气氛环境有关。Iwahara 等^[18] 曾报道 Sm 掺杂的 BaCeO_3 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下以质子导电为主, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上则主要为氧离子导电。本文作者考虑 Zr 的掺杂对 MCY 电导率的影响, 分别测定了 CCZY、SCZY 和 BCZY 在潮湿 H_2 条件下 ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2.3\text{ kPa}$, H_2 流速为 50 mL/min) 的电导率随温度变化的关系。

电导率的测定采用直流法, 通过在电解质片上施加直流电压, 记录流出电流大小, 根据 $\sigma = \frac{L}{R \times S}$, 得到具有一定形状的固体电解质体电导率 (bulk conductivity)。其中 L 为电解质片厚度 (cm), S 为电极面积 (cm^2), R 为电解质电阻。图 4 所示为固体电解质材料在不同温度条件下的电导率随温度变化曲线。由图 4 可看出, 3 种碱土金属的 MCZY 电导率大小顺序为 Ba、Sr、Ca, 且电导率随温度变化的趋势符合 Arrhenius 关系。在所测的温度区间 ($500\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$) 内, 随着温度的升高, 电导率呈增大趋势。值得关注的是在中温范围 ($500\text{ }^\circ\text{C}\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$), BCZY 的电导率最高可达到 10^{-2} S/cm 以上, SCZY 也接近 10^{-2} S/cm 。结果表明 BCZY 和 SCZY 这两种材料在中温条件作为质子型固体电解质是合适的。

制备的 3 种 MCZY 固体电解质与中温氧离子型固体电解质 SDC^[19] 和高温 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 YSZ^[20] 相

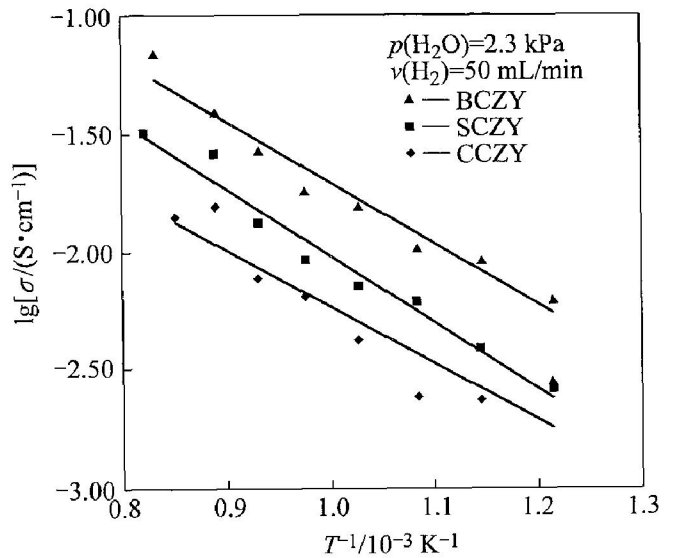


图 4 潮湿 H_2 条件下 MCZY 电导率—温度曲线

Fig. 4 Curves of conductivities vs temperature of MCZY measured in humidity H_2

比, 尽管导电机理不同(前者属于氧离子型固体电解质), 但电导率基本在同一数量级, 尤其以 BCZY 明显。这为 MCZY 作为中温固体电解质的应用提供了依据。与同类质子导体相比, BCZY 与掺杂 In 的 BCZIn 电导率相近^[12], 但高于 BaHf_{0.9}Y_{0.1}O_{3- σ} 的^[21]。因此, MCZY 系列质子导体作为固体电解质是适合的。

3 结论

1) 对于经 600 °C 煅烧后的 MCZY 前驱体粉末, Zr 作为掺杂元素已进入晶格内部, 是典型的钙钛矿结构的复合氧化物, 3 种前驱体粉末煅烧温度应以 600 °C 为宜。

2) 由 3 种 MCZY 质子固体电解质构成的水蒸汽浓差电池可验证 MCZY 的质子导电性, 经测定, 电动势(EMF 值)大小顺序为 BCZY、SCZY 和 CCZY。且随温度的升高, EMF 值逐渐增大, 在 700 °C 以上趋于一定值。

3) 在潮湿 H₂ 条件下, MCZY 电导率在 500~950 °C 内随着温度的升高, 电导率呈增大趋势。3 种碱土金属的 MCZY 质子电导率大小顺序为 Ba、Sr 和 Ca。在中温范围(500~750 °C)内, BCZY 的电导率可达到 10⁻² S/cm 以上, SCZY 也接近 10⁻² S/cm。

REFERENCES

- [1] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, et al. High temperature type protonic conductor based on SrCeO₃ and its application to the extraction of hydrogen gas[J]. Solid State Ionics, 1985, 18-19(2): 1003-1009.
- [2] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1988, 135(2): 529-533.
- [3] Shin S, Huang H H, Iwahara H, et al. Protonic conduction in the single crystals of SrZrO₃ and SrCeO₃ doped with Y₂O₃[J]. Solid State Ionics, 1990, 40-41(2): 910-913.
- [4] Matsumoto H, Hamajima S, Iwahara H. Electrochemical hydrogen pump using a high-temperature-type proton conductor: improvement of pumping capacity[J]. Solid State Ionics, 2001, 145(1-4): 25-29.
- [5] Katahira K, Matsumoto H, Iwahara H, et al. A solid electrolyte steam sensor with an electrochemically supplied hydrogen standard using proton-conducting oxides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 67(1-2): 189-193.
- [6] Yajima T, Koide K, Takai H, et al. Application of hydrogen sensor using proton conductive ceramics as a solid electrolyte to aluminum casting industries[J]. Solid State Ionics, 1995, 79(1): 333-338.
- [7] Anatoly D, Panagiotis T. Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(10): 1103-1108.
- [8] Shimada T, Wenb C, Taniguchi N, et al. The high temperature proton conductor BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3- σ} [J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): 289-292.
- [9] Nowick A S, Yang D. High-temperature proton conductors with perovskite-related structures[J]. Solid State Ionics, 1995, 77(1): 137-142.
- [10] Uchida H, Yoshikawa H, Iwahara H. Dissolution of water vapor (or hydrogen) and proton conduction in SrCeO₃-based oxides at high temperature[J]. Solid State Ionics, 1989, 35(3-4): 229-234.
- [11] David R P, Jack W. Utilization of hydrogen sulfide in an intermediate-temperature ceria-based solid oxide fuel cell[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(5): A1025-A1029.
- [12] Shimada T, Wen C, Taniguchi N, et al. The high temperature proton conductor BaZr_{0.4}Ce_{0.4}In_{0.2}O_{3- σ} [J]. Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): 289-292.
- [13] 王常珍. 固体电解质和化学传感器[M]. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 108-125.
WANG Chang-zhen. Solid Electrolyte and Chemical Sensor[M]. 1st ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 108-125.
- [14] 孟波, 谭小耀, 杨乃涛, 等. 纳米 SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3- σ} 陶瓷粉的制备与烧结[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 358-362.
MENG Bo, TAN Xiao-yao, YANG Nai-tao, et al. Preparation and sintering behavior of nanosized pure SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3- σ} powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 358-362.
- [15] Kobayashi T, Katsushi A, Yoshio U, et al. Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3- α} [J]. Solid

- State Ionics, 2001, 138(1-2): 243-251.
- [16] Snijkers F M M, Buekenhoudt A, J Cooymans, et al. Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{-Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(5): 655-659.
- [17] Kreuer K D, Adams S, Munch W, et al. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications [J]. Solid State Ionics, 2001, 145(1-4): 295-306.
- [18] Iwahara H, Yajima T, Ushida H. Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1687-1691.
- [19] 谭文轶, 钟 秦. 铈基固体电解质的燃烧法制备及其导电特性 [J]. 材料导报, 2005, 19(3): 101-103.
- TAN Wen-yi, ZHONG Qin. Conductivity of cerium basic solid electrolyte prepared by combustion process [J]. Material Review, 2005, 19(3): 101-103.
- [20] Etsell T H, Flanagan S N. The electrical properties of solid oxide electrolytes [J]. Chemical Reviews, 1970, 70: 339-342.
- [21] Snijkers F M M, Buekenhoudt A, Luyten J J, et al. Proton conductivity in Perovskite type yttrium doped barium hafnate [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(12): 1129-1134.
- (编辑 李艳红)