

$\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 固体电解质的质子导电性

马桂林*

(苏州大学理学院化学系, 苏州 215006)

本文通过高温固相反应合成了 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 固体电解质, 测定了该固体电解质高温 (600~1000 °C) 下的氢的电化学透过 (氢气泵) 速度。结果表明, 该固体电解质在本实验条件下具有良好的质子导电性, 其质子迁移数为 0.8~1, 在 600~700 °C 的较低温度下, 几乎显示纯粹的质子导电性。

关键词: 钪酸钡 固体电解质 质子导电体
分类号: O614.33

0 引言

质子导电性无机氧化物固体电解质研究是功能性材料研究的一个重要分支。七十年代和八十年代初发现了一些质子导电性无机化合物, 如: 水合物型 $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ^[1,2], 氢键型 CsHSO_4 ^[3], $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型 $\text{H}_3\text{O}^+ - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[4] 以及氢嵌入型 H_xWO_3 , H_xMoO_3 ^[5,6] 等。但这些化合物由于在高于 200~300 °C 时易脱水、脱氨、分解或电导率太低等原因, 而难以应用于高于这些温度下的氢氧燃料电池, 氢传感器等能源和电化学器件。岩原分别于 1981 年和 1988 年发现, 某些以低氧化态金属阳离子掺杂的钙钛矿型 SrCeO_3 ^[7] 和 BaCeO_3 ^[8] 烧结体, 在 600~1000 °C 下和含氢气气氛中显示良好的质子导电性。其后, 又相继发现了 BaZrO_3 ^[9], SrZrO_3 ^[10], CaZrO_3 ^[11] 等为母体的质子导电性。这一类氧化物烧结体是很有应用价值的功能性无机材料。使用这类固体电解质的测氢仪已实用于冶金工业熔融铝中氢含量的测定^[12]。目前, 关于这类无机氧化物材料离子导电性及其应用性研究已引起国内外的广泛兴趣。

我们曾研究过 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ ($x = 0.80 - 1.20$) 离子导电性和非化学计量性的关系^[13], 发现这个系列化合物中, $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 不仅具有最高的电导率 (例如 1000 °C 时, 在干燥空气、湿润空气和氢气中的电导率分别为 1.2×10^{-1} , 1.1×10^{-1} , $6.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 还具有比 $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 更高的化学稳定性。为了研究在氢气气氛中的离子导电性我们还以 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 为固体电解质, 组成氢浓淡电池, 测定了该浓淡电池的电动势和放电曲线。结果表明这个化合物在氢气气氛中显示几乎纯粹的离子导电性。

为了进一步证实 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 的质子导电性, 本文采用了氢的电化学透过 (氢气泵) 法, 测定了该化合物在高温 (600~1000 °C) 下氢的电化学透过速度和质子迁移数, 并与用氢浓

收稿日期: 1999-08-10。 收修改稿日期: 1999-10-06。

* 通讯联系人。

第一作者: 马桂林, 男, 50 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机材料。

淡电池的电动势法获得的结果进行了比较。

1 实验方法

1.1 样品制备

$\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 样品按文献^[13]类似方法制备。以 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (99.9%, 日本和光纯药株式会社), CeO_2 (99.9%, 日本稀有金属株式会社), Y_2O_3 (99.9%, 日本稀有金属株式会社) 为原料, 按所需摩尔比称重, 湿式混合, 烘干, 在瓷坩埚中灼烧。将所得混合氧化物研磨后置电炉中, 在空气中, 1250 °C、煅烧 10 小时。然后经湿式球磨、烘干、过筛(200 目), 在不锈钢模具中以 $2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 静水压压制成直径约 18 mm 圆柱体, 置电炉中, 在空气中, 1650 °C, 烧结 10 小时。烧结体的相对密度大于 95%。将烧结体切割、磨光, 使成为直径 13 mm、厚度 0.6 mm 薄片。薄片两侧中心涂以铂黑(面积为 0.5 cm^2)作为电极。

1.2 组成分析

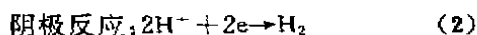
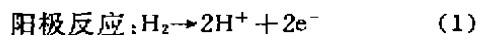
烧结体中 Ba、Ce 和 Y 含量用电感耦合高频等离子分光光度法(ICP)测定。仪器为日本岛津制作所 ICPS-8000 电感耦合高频等离子分光分析仪。烧结体样品溶于盐酸作为测定用溶液。检量线用 Kishita 化学株式会社提供的 Ba、Ce、Y 标准溶液作成。采用全元素三波长法对烧结体中的 Ba、Ce、Y 进行定量。

1.3 XRD 谱测定

用日本理学 RINT2000X 射线衍射仪测定烧结体的 XRD 谱, 结晶相通过与 JCPDS 卡标准图谱比较而归属。X 射线源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$), 管电压 100 kV, 管电流 50 mA, 扫描范围 $2\theta = 20.000 \sim 80.000^\circ$, 扫描速度 $10.000^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。晶胞参数测定以 Si (99.999%, 日本和光纯药株式会社) 为内标, 扫描范围 $2\theta = 70.000 \sim 130.000^\circ$, 扫描速度 $2.000^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 氢的电化学透过(氢泵)

实验原理如图 1 所示。以 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体的圆形薄片为电解质隔膜, 两侧分别通入湿润氢气(一定量水蒸气的存在可防止 Ce^{4+} 被氢还原^[14])和干燥氩气。通以直流电进行电解。直流电用日本日厚计测 NEPG-101 恒电流仪调节。如果电解质为质子导体, 氢分子在阳极(anode)失去电子, 以质子形态通过电解质, 在阴极(cathode)放电成为氢原子, 再成为氢分子。电极反应如下式所示。



阴极产生的氢气的量用日本日立 263-50 气相色谱仪测定。

氢气产生的理论速度(v_{th})用下式计算。

$$v_{\text{th}} = \frac{60 \cdot I \cdot 22.4}{2 \cdot F \cdot S} (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (3)$$

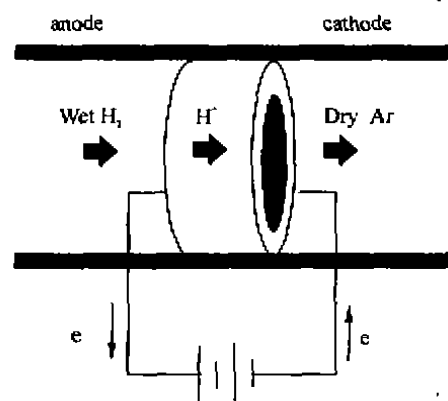


图 1 氢的电化学透过示意图
Fig. 1 Schematic of electrochemical hydrogen pumping

式中 I, F, S 分别为电流、法拉第常数和电极面积。

阴极氢气实际产生的速度(v)用下式计算。

$$v = \frac{273.15 \cdot I_{\text{H}_2} \cdot x}{(273.15 + T) \cdot S} (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (4)$$

式中, I_{H_2}, x, T, S 分别为氩气流速($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)、阴极室氩-氢混合气体中的氢气百分浓度、测定时的室温和电极面积。

2 结果和讨论

2.1 样品的组成

样品中各金属物质的量的相对比值用 ICP 法测定的结果为:

$$\text{Ba} : \text{Ce} : \text{Y} = 0.947 : 0.900 : 0.096.$$

结果表明用 ICP 法测得的组成式 $\text{Ba}_{0.947}\text{Ce}_{0.900}\text{Y}_{0.096}\text{O}_{3-x}$ 可用 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 表示。

2.2 烧结体的结晶相和密度

图 2 为 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体 XRD 谱图, 与 JCPDS 卡记录的 BaCeO_3 斜方晶的 XRD 谱图^[15]相一致。

晶胞参数的测定结果为: $a = 8.776 \text{ \AA}$, $b = 6.217 \text{ \AA}$, $c = 6.229 \text{ \AA}$, $V = 339.2 \text{ \AA}^3$ 。烧结体的相对密度由以上晶胞参数, 烧结体的体积和质量求得。该样品的各烧结体的相对密度均高于 95%。

2.3 质子导电性

我们曾以 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 为固体电解质, 组成氢浓淡电池, 测定了该浓淡电池的电动势和放电曲线。实验结果显示该化合物在氢气气氛几乎是纯离子导电性的^[13]。但尚未获得直接的质子导电性证据。

本实验进一步通过氢的电化学透过(氢泵)实验, 研究 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体的离子导电性。从图 3 可见, 在 600°C 、向电解池通入直流电时、保留时间约 0.5 min 处出现了氢的谱峰, 并且峰高随电流密度的增大而增大。本研究其他温度下的电化学透过(氢泵)实验也显示了类似的现象。这从实验上直接证实了 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体具有质子导电性。保留时间约 1 min 和 1.2 min 处的谱峰分别为氧和氮谱峰。这是用注射器向色谱柱进样时带入少量空气而造成的。

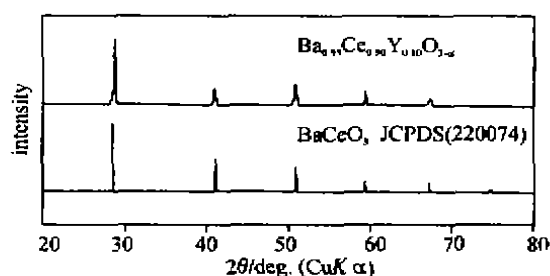


图 2 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD spectrum of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ sinter

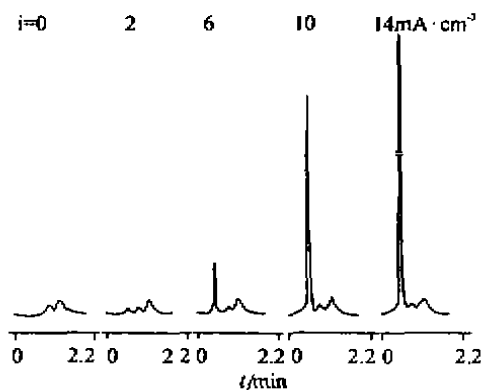


图 3 氢的气相色谱随电化学透过时电流密度的变化
Fig. 3 Development of the gas chromatogram of hydrogen with current density during the electrochemical hydrogen permeation at 600°C

根据气相色谱,测得电解池 $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x} | \text{Pt}, \text{dry Ar}$ 阴极室中氢气浓度,用(4)式计算得到电解池的阴极氢的产生速度(图4)。图中虚线表示氢的理论产生速度,由(3)式计算得到。由图4可知,氢的产生速度随施加于电解池的电流密度增大而增大。在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 范围,当电流密度小于 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,氢的产生速度几乎为零。这可能是由于较小电流密度下,产生的少量氢气与氩气中的少量氧气结合成水而被消耗的缘故。由图4可见,在高于 800°C 的温度下,随着电流密度的增大,氢的产生速度偏离理论速度的程度增大,且随温度升高,这种偏离程度更大。 1000°C 下有最大的偏离程度。这可能是由于在 800°C 以上的温度下,电子导电性也以某种程度增大,从而使电流效率降低。

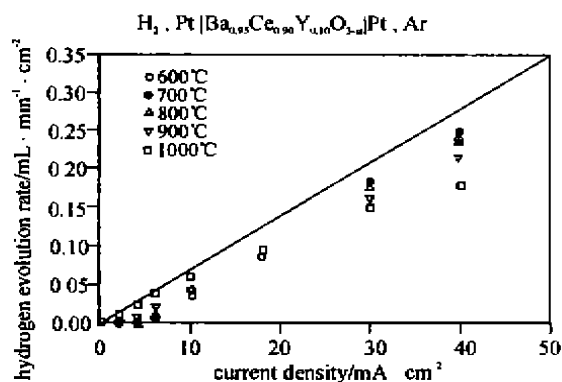


图4 使用电解池 $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x} | \text{Pt}, \text{dry Ar}$ 产生氢的速度随电流密度的变化
Fig. 4 Hydrogen evolution rate as a function of current density using the electrolytic cell, $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x} | \text{Pt}, \text{dry Ar}$

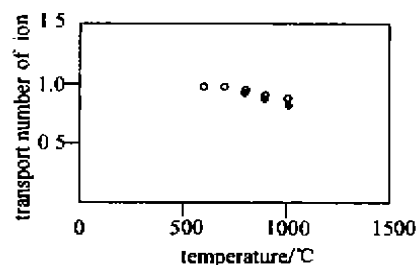


图5 氢电解池及氢浓差电池条件下的离子迁移数

Fig. 5 Transport numbers of ion under the conditions of electrolytic cell and hydrogen concentration cell
○; This research ○; From reference[13]

质子迁移数可由氢的产生速度的实验值与理论值之比求得。计算结果表示在图5中。可以看出,在低于 700°C 的温度下,质子迁移数为1,表明该样品在该温度下是纯粹的质子导电体。而高于 700°C 的温度下,质子迁移数发生降低, 1000°C 时约为0.8。如前所述,这种降低可能与较高温度下某种程度的电子导电性的产生有关。这与用氢浓差电池实验获得的离子迁移数随温度的变化是类似的。

综上所述,本文用氢的电化学透过方法证实, $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ 烧结体具有良好的质子导电性。在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度下,该氧化物烧结体是纯粹的质子导电体。它还具有好的烧结性和化学稳定性。在氢气气氛中具有较高的电导率。这些良好的性能为将它应用于氢传感器,氢氧燃料电池,电解制氢等能源和电化学器件提供了可能。

参 考 文 献

- [1] Nakamura O., Kodama T., Ogino I., Miyake Y. *Chem. Lett.*, 1979, 17.
- [2] Nakamura O., Ogino I., Kodama T. *Solid. State. Ionics*, 1981, 3/4, 347.
- [3] Mriesel M., Baranoswki B., Lunden A. *Solid. State. Ionics.*, 1989, 35, 85.
- [4] Farrington G. C., Britant J. L. *Mat. Res. Bull.*, 1978, 13, 763.
- [5] Nishimura K. *Solid State Commun.*, 1976, 20, 522.
- [6] Bond G. C., Sermon P. A. *Catal. Rev.*, 1973, 8, 211.

- [7] Iwahara H. , Esaka T. , Uchida H. , Maeda N. *Solid. State. Ionics.* , 1981, **34**, 359.
- [8] Iwahara H. , Uchida H. , Ono K. , Ogaki K. *J. Electrochem. Soc.* , 1988, **135**, 529.
- [9] Mitsui A. , Miyayama M. , Yanagida H. *Solid. State. Ionics.* , 1987, **32**, 213.
- [10] Shin S. , Huang H. H. , Ishigame M. , Iwahara H. *Solid. State. Ionics.* , 1992, **51**, 101.
- [11] Yajima T. , Kazeoka H. , Yogo T. , Iwahara H. *Solid. State. Ionics.* , 1991, **47**, 271.
- [12] Yajima T. , Koide K. , Yamamoto K. , Iwahara H. *Denki Kagaku.* , 1990, **58**, 547.
- [13] Ma G. , Shimura T. , Iwahara H. *Solid. State. Ionics.* , 1998, **97**, 103.
- [14] Iwahara H. , Uchida H. , Ogaki K. , Nagata H. *J. Electrochem. Soc.* , 1991, **138**, 295.
- [15] Jacobson A. J. , Tofield B. C. , Fender B. E. *Acta Cryst.* , 1972, **B28**, 956.

PROTON CONDUCTION IN $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ SOLID ELECTROLYTE

MA Gui-Lin

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Suzhou University, Suzhou 215006)

$\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_{3-x}$ solid electrolyte was prepared by high temperature solid-state reaction. The electrochemical hydrogen permeation (hydrogen pumping) rates in this solid electrolyte were detected in the temperature range of 600~1000℃. This electrolyte was found to exhibit appreciable proton conduction with the proton transport number of 0.8~1 under the conditions of this research. It exhibited the almost pure protonic conduction in the temperature range of 600~700℃.

Keywords: BaCeO_3 solid electrolyte proton conductor