Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a 固体电解质的合成及其离子导电性

陈 蓉 马桂林* 李宝宗 (苏州大学化学化工学院,苏州 215006)

用高温固相反应法首次合成了非化学计量组成的 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a} 固体电解质样品,对其进行了 X- 射线衍射晶体结构 测定,该样品为钙钛矿型斜方晶单相结构。分别用气体浓差电池方法和氢泵(氢的电化学透过)方法研究了它在 600~1000℃下 的质子和氧离子导电特性,并与化学计量组成的 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}固体电解质样品进行了比较。实验结果表明. Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}的质子导电性优于 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}O_{3-a}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}在 600~1000℃下氢气氛中的质子迁移数约为1.几 乎是一个纯质子导体,而 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}在氢气氛中 600~800℃下是一个纯质子导体,在高于 800℃时是一个质子与电子的 混合导体。这两个样品在氧气氛中均是氧离子与电子空穴的混合导体,具有几乎相同的氧离子迁移数。

关键词:	Ba1. 03 Ce0 8 Dy0 2 O3 -	α BaCe ₀	8Dy _{0 2} O _{3 - α}	铈酸钡	气体浓差电池	非化学计量性
分类号:	0614.23+3	0614.3	0646			

继 1981 年 Iwahara 发现掺杂的 SrCeO₃ 固体 氧化物陶瓷在高温(600~1000℃)下含氢气氛中 具有良好的质子导电性¹¹¹后,1988 年又发现掺杂的 BaCeO₃ 固体氧化物陶瓷在上述条件下亦具有良好 的质子导电性¹²¹。在相同条件下掺杂的 BaCeO₃ 比掺 杂的 SrCeO₃ 具有更高的质子电导率,例如, BaCeo.₉Y₀;O_{3-α}和 SrCeo.₉Y₀;O_{3-α}在 1000℃时氢气 氛下的质子电导率分别为 6.7×10⁻²S・cm^{-1[3]}, 1.2×10⁻²S・cm^{-1[1]},此外,掺杂的 BaCeO₃在氧气 氛中还具有较显著的氧离子导电能力^[3,4]。目前,以 掺杂的 BaCeO₃ 作为燃料电池、氢传感器、氢泵(氢的 电化学透过)、有机电化学加氢和脱氢、水蒸气电解 制氢、氢的分离提纯等电化学装置的研究已引起了 人们的极大兴趣^[4-10]。

BaCeO₃ 基氧化物陶瓷属 ABO₃ 钙钛矿型结构, 适当改变 A 与 B 离子数之比,不仅可保持其钙钛矿 型结构,还可改变其点缺陷浓度及离子导电性等性 质^[3,11],可见,研究非化学计量组成的 BaCeO₃ 基氧 化物陶瓷具有不可忽视的重要性,但至今对于非化 学计量组成的 BaCeO₃ 基氧化物陶瓷的研究报道很 少。 本文用高温固相反应法首次合成了非化学计量 组成的 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}样品,对其进行了 X-射 线晶体结构测定,分别用气体浓差电池方法和氢泵 (氢的电化学透过)方法研究了 600~1000℃下它的 质子和氧离子导电特性,并与 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}样品 进行了比较。

- 1 实验部分
- 1.1 试剂与仪器

Ba(CH₃COO)₂(99.9%)为日本和光株式会产品,CeO₂(99.9%)为日本稀有金属株式会社产品,Dy₂O₃(99.9%)由中国医药集团上海化学试剂公司提供,高纯H₂,Ar,空气均由苏州阳光气体公司供给。

精密程控高温箱式电炉为上海实验电炉总厂产 品;

恒电流仪(HC-110),电位差计(NE-1).气相色 谱(SHIMAZU)均为日本产品;

星式微粒粉碎机(FRITSCH, GMBH, P-7)为德 国产品;

烧结体样品结晶相和晶胞参数的测定在日本理 学 D/MAX-IIIC 型 X-射线衍射仪上进行。

收稿日期:2002-08-16。收修改稿日期:2002-11-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171034)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: uumagl@ sina. com

第一作者:陈 蓉,女,25岁,在读硕士生;研究方向:功能无机材料。

· 1201 ·

1.2 样品制备

Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a和 BaCe0.8Dy0.2O3-a样品用 如下高温固相反应法进行合成:按所需摩尔比称量, 湿式混合,烘干,在瓷坩埚内用煤气灯灼烧后,用不 锈钢模具压制成柱状,在高温箱式电炉中1250℃预 烧10h。产物经星式微粒粉碎机球磨5h,烘干,进一 步处理后在模具中以2×10³kg·cm⁻²静水压压制 成直径约为20mm的薄片,置于电炉内,在空气中 1650℃烧结10h,最后将烧结体加工成直径14mm, 厚度0.6mm的薄片,用作气体浓差电池和氢泵(氢 的电化学透过)的固体电解质。

1.3 XRD 谱及晶胞参数测定

烧结体的结晶相通过测定样品 XRD 谱并与 JCPDS 卡标准谱比较而确定, X-射线源为 Cu Kα₁ (λ=0.15405nm), 晶胞参数测定以 Si(99.99%) 为 内标, 扫描速率 2.000°・min⁻¹。

1.4 气体浓差电池电动势的测定

按照文献¹¹¹方法,将制得的烧结体薄片作为电 解质隔膜,两侧中心涂以铂黑(0.5cm²),经处理后作 为气体浓差电池的电极,组成如下的氢及氧浓差电 池:

H₂(wet), Pt | Ba_xCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- α} (x = 1.03, 1) | Pt, H₂-Ar(wet) Air(dry), Pt | Ba_xCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- α} (x = 1.03, 1) | Pt, O₂(dry)

测定气体浓差电池在 600~1000℃范围的电动势。

1.5 氢泵测定

为直接从实验上证实 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a 样品 的质子导电性,我们以 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a 为固体电 解质,组成如图 1 所示的氢泵:

(wet)H₂, Pt | Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a} | Pt, Ar(dry), 外加直流电源进行氢的电化学透过实验。分别向氢 泵的阳极区和阴极区通入室温下饱和水蒸气的氢气 和经 P₂O₅ 干燥的氩气,饱和水蒸气的氢气是将纯氢 气通过室温下蒸馏水鼓泡而得,干燥氩气是将氩气 通过 P₂O₅ 干燥而得,气体流速为 30mL·min⁻¹。向 氢泵通入直流电,如果陶瓷样品的电荷载流子为质 子,则在阳极氢分子失去电子成为质子,在电场作用 下透过电解质陶瓷片,在阴极得到电子成为氢分子, 电极反应如下:

阳极: $H_2 = 2H^+ + 2e$



图 1 氢泵示意图



阴极: 2H⁺ + 2e = H₂

在阴极生成的氢气体积分数用气相色谱测定. 氢泵实验温度为600~1000℃。

2 结果与讨论

2.1 样品的相对密度和晶体结构

制得的 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a 烧结体呈褐色,由烧 结体的质量、体积和晶胞参数求得其相对密度约为 94%,经气相色谱实验方法证实,氢分子不能自然穿 透烧结体薄片。结果表明,在本文实验条件下,样品 具有较好的烧结性能和较高的相对密度,适合于气 体浓差电池和氢泵实验。

图 2 为 Bai o3Ceo aDyo. 2O3-a 烧结体的粉末 XRD 谱图。谱图中未出现游离的 CeO2, Dy2O3 和 BaO 的衍 射峰。将其 XRD 谱图 与 JCPDS 卡的钙钛矿型 BaCeO3 斜方晶标准图谱相比较,各衍射峰位置、强 度基本一致,故可将烧结体样品归属于钙钛矿型 BaCeO3 斜方晶结构。样品的晶胞参数为 a = 0. 8753 nm, b = 0. 6198nm, c = 0. 6197nm,晶胞体积 V = 0. 3362nm³。样品中含有过量的 Ba²⁺离子但能保持 钙钛矿型斜方晶结构,这是由于过量的 Ba²⁺离子主 要以无定形 BaO 形式存在于晶界,无定形 BaO 的存 在有利于提高样品的质子导电性^[11,13],此外,也会有 少量 Ba²⁺离子取代 Ce⁴⁺离子^[11],过量 Ba²⁺离子的这 两种存在形式都不能改变样品的钙钛矿型斜方晶结 构。

2.2 样品的质子导电特性

图 3 为 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a} 和 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a} 样品的氢浓差电池在不同温度下的电动势。点线 表示各温度下的理论值,是假设样品为纯质子导





图 2 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}烧结体的粉末 XRD 谱图 Fig. 2 Powder XRD pattern for a_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a} agglomerate

体根据 Nernst 方程计算得到。由图 3(a) 可看出, Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α}样品在各测定温度下,电动势的 实测值与理论值吻合得很好,由电动势的实测值与 理论值所对应的直线斜率之比求得样品的质子迁移 数为 1,表明该样品在此温度下氢气氛中是一个纯 质子导体。为了比较,我们亦在相同条件下测定了 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α}样品的氢浓差电池电动势。如图 3 (b)所示,BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α}样品在氢气氛中 600~ 800℃下的质子迁移数约为 1,是一个纯质子导体, 而在高于 800℃时,电动势的实测值低于理论值,表 明该样品在此温度下是一个质子与电子的混合导 体。电子电导的产生可能与高温下氢气氛中 BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α}样品表面部分 Ce⁴⁺被还原为 Ce³⁺ 有关:

$Ce_{Ce}^{\star} + e' \rightarrow Ce_{Ce}^{\prime}$

式中Ce², Ce², Ce², 分别为正常晶格结点上的 Ce⁴⁺, Ce³⁺ 离子。对于 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}样品, 在相同实验条 件下, 表面 Ce⁴⁺被还原为 Ce³⁺的程度很小, 可忽略 不计。同样 现象在 Ba_{1.03}Ce_{0.8}M_{0.2}O_{3-a}(M = Y³⁺, Sm³⁺)陶瓷中也已经观察到(将另文报道)。这可能 是由于^[3,11,13]过量的 BaO 主要是以无定形形态存在 于晶界,这种无定形的 BaO 可有两种作用: 一是本 身具有良好的质子导电性, 二是碱性 BaO 的存在有 利于阻止 BaCeO₃ 基陶瓷中的 Ce⁴⁺被还原为 Ce³⁺。 无 定 形 BaO 的 这 两 种 作 用 均 有 利 于 提 高 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-a}样品的质子迁移数。



- 图 3 氢浓差电池 H₂, Pt | Ba_xCe₀ *Dy₀ ₂O_{3-a} | Pt, H₂-Ar 的电动势
 - Fig. 3 EMFs of the hydrogen concentration cell: H_2 , Pt | Ba₄Ce₀ ₈Dy_{0.2}O_{3- α} | Pt, H₂-Ar (a) x = 1.03; (b) x = 1

2.3 样品的氧离子导电特性

用 氧 浓 差 电 池 方 法 测 定 和 比 较 了 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a, BaCe0.8Dy0.2O3-a 这两个样品在 氧气氛中的导电特性,结果示于图 4。由图 4 可见. 两个样品的氧浓差电池电动势相差很小,表明 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a 中过量的 BaO 的存在对样品的 氧离子导电性无显著影响。这与 Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a





Fig. 4 EMFs of the oxygen concentration cell: air, Pt | Ba_xCe_{0 8}Dy_{0.2}O_{3-α} | Pt, O₂

中过量 BaO 的存在形式有关。因过量 BaO 主要是以 无定形形态存在于样品的晶界,而不是以 Ba²⁺形式 占据 Ce⁴⁺位置,虽然过量的 BaO 中仍可能有少量 Ba²⁺占据 Ce⁴⁺位置,但由于 Ba²⁺离子半径比 Ce⁴⁺离 子半径大得多,因而过量的 Ba²⁺离子中占据 Ce⁴⁺位 置的量很有限^[11],不能明显地影响样品中氧离子点 缺陷空位浓度及氧浓差电池电动势。

这两个样品的氧浓差电池的实测电动势均随着 温度的升高而增大。这是由于温度升高可增大氧离 子能量,有利于氧离子克服势垒而传导,从而增大了 氧离子的电导和氧浓差电池的电动势。由图4还可 见,这两个样品的氧浓差电池的实测电动势均比用 点线表示的理论电动势低得多,由氧浓差电池的电 动势实测值与理论值之比求得的氧离子迁移数在 0.1~0.4范围,表明这两个样品在氧气氛中均是一 个氧离子与电子空穴的混合导体。

2.4 样品的氢泵特性

氢泵(氢的电化学透过)方法^[2,11]是直接从实验 上证实陶瓷样品是否具有质子导电性的重要方法, 也是测定陶瓷样品在氢气氛中的质子迁移数的重要 方法。我们用此方法进一步证实了首次合成的 Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-。}陶瓷样品的确是一个良好的质 子导体,部分实验结果表示在图 5 中。图 5 中的点线 表示氢的理论透过速率 vth,是假定样品为纯质子导体时在外加电流强度 1 作用下根据如下 Faraday 定 律表达式求得:

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

式中, F和 S分别为 Faraday 常数和电极面积。氢气 在阴极实际产生的速率 v可表示为下式:

$$v = \frac{273.15 \cdot v_{\rm Ar} \cdot x}{(273.15 + T) \cdot S} \,({\rm mL} \cdot {\rm min}^{-1} \cdot {\rm cm}^{-2}),$$

式中 v_{Ar}, x, T 分别为氩气流速(mL·min⁻¹), 阴极产 生的氢气在氩 - 氢混合气体中的体积分数, 测定时 的室温。由图 5 可以看出, 在外电场作用下的确能够 发生表示在"实验部分"(见"1.5 氢泵测定")中的电 极反应。这直接从实验上证实了 Ba₁ 03</sub>Ceo. 8Dyo. 2O₃-。 陶瓷样品具有质子导电性。此外, 可由图中实验值 和理论值所对应的直线斜率之比求得样品在所示 温度下的质子迁移数近似为 1, 这与用氢浓差电 池方法得到的结果基本一致, 实验结果证实了 Ba₁ 03</sub>Ceo. 8Dyo. 2O₃-。陶瓷样品是一个良好的质子导 体。我们已将 Ba₁ 03</sub>Ceo. 8Dyo. 2O₃-。陶瓷用做氢 - 空气 燃料电池的电解质, 并获得了较好的电池性能(将另 文报导)。



图 5 氢的电化学透过速率 Fig. 5 Electrochemical permeability rate of H₂

3 结 论

用高温固相反应法首次合成了非化学计量组成的钙钛矿型斜方晶 Bal.03Ceo.8Dy0.2O3-a陶瓷样品.

用氢浓差电池和氢泵(氢的电化学透过)方法证 实了Ba1.03Ce0.8Dy0.2O3-a在600~1000℃下氢气 氛 中几乎是一个纯质子导体,质子导电性优于 BaCe0.8Dy0.2O3-a。这两个样品在氧气氛中均是氧离 子与电子空穴的混合导体,具有几乎相同的氧离子 迁移数。

参考文献

- [1] Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N. Solid State Ionics, 1981, 34, 359.
- [2] Iwahara H., Uchida, H., Ono K., Ogaki K. J. Electrochem. Soc., 1988, 135, 529.
- [3] Ma Guilin, Shimura T., Iwahara H. Solid State Ionics, 1998, 110, 103.
- [4] Taniguchi N., Yasumoto E., Nakagiri Y., Gamo T. J. Electrochem. Soc., 1998, 145, 1774.
- [5] Iwahara H., Ushida H., Morimoto K. J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 462.

- [6] Iwahara H., Yajima T., Hibino T., Ushida H. J. Electrochem. Soc., 1993, 140(6), 1687.
- [7] Hibino H., Hamakawa S., Iwahara H. Chem. Lett., 1992, 1715.
- [8] JIANG Kai(蒋 凯), HE Zhi-Qi(何志奇), WANG Hong-Yan(王鸿燕), LIANG Hong-Wei(梁宏伟), MENG Jian (孟 建), REN Yu-Fang(任玉芳), SU Qiang(苏 锵) Zhongguo Kexue(Sci. China. Ser. B), 1999, 29(4), 355.
- [9] MA Gui-Lin(马桂林), JIA Ding-Xian(贾定先), QIU Li-Gan(仇立干) Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica). 2000, 58(11), 1340.
- [10] MA Gui-Lin(马桂林), GU Ren-Ao(顾仁敖), SHI Hui(石慧), CHEN Ron(陈 蓉), QIU Li-Gan(仇立干), JIA Ding-Xian(贾定先) Huaxue Xuebao(Acta Chimica. Sinica), 2001, 59(12), 2089.
- [11] Ma Guilin, Matsumoto H, Iwahara H. Solid State Ionics. 1999, 122, 237.
- [12] MA Gui-Lin (马桂林) Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica), 2001, 59(11), 1878.
- [13] Kreuer K. D. Solid State Ionics, 1997, 97, 1.

Preparation of Ba1. 03 Ce0. 8 Dy0. 2 O3 - a Solid Electrolyte and its Ionic Conductivity

CHEN Rong MA Gui-Lin* LI Bao-Zong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Ba_{1 03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- $\alpha}$} solid electrolyte with nonstoichiometric composition has been synthesized for the first time by high temperature solid-state reaction. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. The sample was a single-phase structure of perovskite-type orthorhombic system. Its conduction properties of proton and oxide-ion were investigated in the temperature range of 600 ~ 1000°C by means of gas concentration cells and hydrogen pumping (electrochemical hydrogen permeation), respectively, and compared them with those of the stoichiometric composition of BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- $\alpha}$} solid electrolyte. The experimental results indicate that Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- $\alpha}$} is superior to BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3- $\alpha}} in the protonic conduction. Ba_{1.03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-<math>\alpha}} is almost a pure proton conductor$ $(proton transport number is about equal 1) over the temperature range of 600 ~ 1000°C, whereas BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-<math>\alpha}}$ is a pure proton conductor at 600 ~ 800°C, however, it becomes a mixed conductor of proton and electron above800°C under hydrogen atmosphere. Both the samples are all a mixed conductor of oxide-ion and electron hole withan almost same oxide-ionic transport number under oxygen atmosphere.</sub></sub></sub>

Keywords: Ba_{1,03}Ce_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α} BaCe_{0.8}Dy_{0.2}O_{3-α} BaCeO₃ gas concentration cell nonstoichiometry