

文章编号:1671-6833(2017)03-0030-05

Ta 掺杂对 $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质材料性能的影响

苏金瑞, 南怡晨, 何 豪, 赵莹莹

(郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用柠檬酸盐燃烧法和固相反应相结合的方法制备 $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCIY) 和掺杂 Ta 的 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCTIY) 电解质粉体, 在 200 MPa 压力下干压成型后在不同温度烧结成电解质片, 并使用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电化学工作站分别对样品的物相、微观结构和电导率进行了表征. XRD 结果显示, 1 000 °C 煅烧 5 h 的 BCIY 和 BCTIY 均表现出单一的钙钛矿相. 收缩率和 SEM 结果显示, BCIY 在 1 250 °C 下就可以烧结致密, 掺杂 Ta 的 BCTIY 在 1 350 °C 下也可以烧结致密. 在空气和湿润的 H_2 气氛下 BCTIY 的电导率比 BCIY 的略有降低. 在 CO_2 和沸水环境下, BCTIY 比 BCIY 明显表现出较好的化学稳定性. 研究结果表明: BCTIY 有望成为中低温固体氧化物燃料电池稳定的电解质材料.

关键词: 质子导体; 固体氧化物燃料电池; $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 烧结活性; 化学稳定性; 电导率

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.06.007

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)因能量转化效率高, 低污染, 可循环使用等优点引起了国内外的关注^[1]. 与氧离子导体相比, 质子导体具有更低的活化能, 这使得质子导体固体氧化物燃料电池在中低温环境下具有较高质子传导性^[2-3]. 掺杂 BaCeO_3 和掺杂 BaZrO_3 是目前研究较多的质子导体, 掺杂 BaCeO_3 具有高的质子电导率, 但在 CO_2 和沸水环境中稳定性差; 掺杂 BaZrO_3 具有较好的化学稳定性, 但 BaZrO_3 的烧结活性很差, 一般需要较高的烧结温度才能使样品烧结致密^[4-7]. 而高温很容易导致 Ba 的挥发引起样品组分的变化, 使样品的电导率降低, 同时烧结后的 BaZrO_3 的晶粒较小, 晶界电阻较大, 晶界密度非常高, 也会使样品的烧结活性和离子电导率降低^[2,4]. Bi 等^[4,8] 和 Zhao 等^[6,9] 发现用 In 掺杂 BaCeO_3 材料可以有效地提高 BaCeO_3 的烧结活性, 且不会过多地降低材料的电导率. Bi 等^[4,7,10] 和 Radojkovic 等^[11] 将 Ta 引入到 Y 掺杂的 BaCeO_3 中, 发现 Ta 的掺杂很大地提高了 BaCeO_3 基材料化学稳定性,

但 Ta 的掺杂却需要较高的温度才能烧结致密. 笔者采用柠檬酸盐燃烧法和固相反应相结合的方法合成 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCTIY) 和 $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCIY), 研究 Ta 掺杂对 BCIY 物相、烧结活性、化学稳定性及电导率的影响.

1 实验部分

1.1 实验药品

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Ta_2O_5 ; 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$); $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (天津科密欧化学试剂有限公司); 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); 无水乙醇(天津风船化学试剂科技有限公司); 浓硝酸(洛阳市化学试剂厂).

1.2 电解质制备

用柠檬酸盐燃烧法和固相反应相结合的方法合成 $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCIY) 和 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCTIY). 按化学计量比称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量的去离子水中, 混合搅拌 30 min 后加入金属离子摩尔量 1.5 倍的柠檬酸, 用氨水调节 PH 增至 7, 形成黄色溶液(合成 BCTIY 时在形成的黄色溶液中加入不溶于水和酸

收稿日期:2016-07-08; 修订日期:2016-09-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51371160, 11104253)

作者简介:苏金瑞(1974—), 女, 河南洛阳人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事氧化物陶瓷功能材料研究, E-mail: jr-su@zzu.edu.cn.

的 Ta₂O₅,得到含有不溶性 Ta₂O₅ 的黄色溶液)。然后加热搅拌,使其充分络合并除去多余的水分,等到溶液变得较少时移至蒸发皿中,并将蒸发皿置于电炉上加热,溶液逐渐变成胶状而后迅速燃烧,燃烧完全后得到灰白色粉体。而后 1 000 ℃煅烧 5 h,得到白色粉体。用 200 MPa 压力干压成直径约为 10 mm、厚度约为 1 mm 的圆形坯体,分别在 1 250 , 1 350,1 450,1 500 ℃下烧结成电解质片。

1.3 表征和电导率测量

物相采用 Philips X 型 XRD 进行表征;用螺旋测微器测得样品烧结前后的径向变化来计算收缩率;用 JSM-6700F 型 SEM 观察样品断面的微观形貌。采用上海辰华 CHI-604E 型电化学工作站,用银丝做集电网将其用导电银胶固定到涂有银浆的电解质片上,分别在空气和湿润 H₂ (质量分数约 3% H₂O)气氛下测量电导率。阻抗的频率设为 0.1 ~ 100 kHz,测试温度在 500 ~ 800 ℃之间,每隔 50 ℃测试一次。

2 结果与分析

2.1 物相

图 1 为经 1000 ℃煅烧 5 h 后 BCIY 和 BCTIY 粉体的 XRD。由图 1 知,BCIY 和 BCTIY 均呈现单一的钙钛矿相。

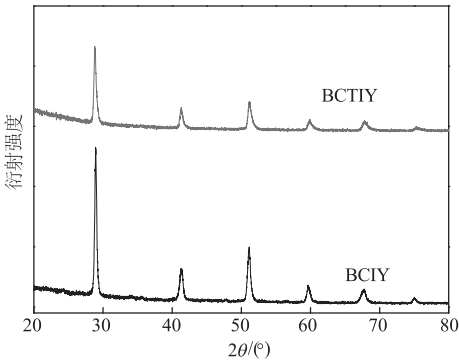


图 1 BCIY 和 BCTIY 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of BCIY and BCTIY powder

2.2 收缩率

收缩率可以反映样品的烧结活性。表 1 为两种样品在不同温度下煅烧 5 h 后的平均收缩率。从表 1 可以看出,收缩率随温度的升高而增大,BCIY 在 1 250 ℃已基本烧结致密,BCTIY 在 1 350 ℃也可烧结致密。这与 Bi 等^[4,8]和 Zhao 等^[6,9]研究的 In 的掺杂对烧结活性有很大的提高,与 Bi 等^[4,7,10]和 Radojkovic 等^[11]研究的 Ta 的掺杂反而会使样品比较难烧结的性能相一致。

表 1 不同温度烧结 5 h 后的 BCIY 和 BCTIY 样品的收缩率

Tab. 1 Shrinkage of samples BCIY and BCTIY sintered at different temperatures for 5h

温度/ ℃	BCIY 收 缩率/%	BCTIY 收 缩率/%
1 250	16.82	8.58
1 350	18.94	16.18
1 450	19.26	16.91
1 500	19.46	17.27

2.3 SEM

图 2 和图 3 为 BCIY 和 BCTIY 断面 SEM 照片。由图 2 可知,BCIY 在 1 250 ℃时已基本烧结致密,只有较少的孔隙存在。图 3 中,掺杂 Ta 的 BCTIY 在 1 250 ℃时晶粒之间没有紧密的连接在一起,存在较多的孔隙,1 350 ℃时晶粒紧密相连,无孔隙存在,烧结致密。由 SEM 分析可知,晶粒随着温度的升高而逐渐增大,晶粒之间紧密地连接在一起,在相同温度下,BCIY 的晶粒尺寸均比 BCTIY 的晶粒尺寸大,这也与表 1 收缩率的测量一致。

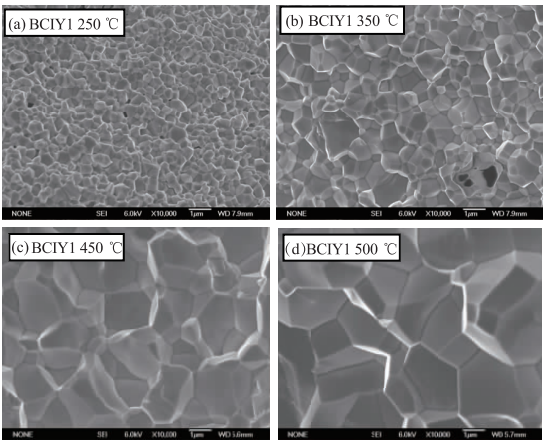


图 2 不同温度烧结 5 h 的 BCIY 断面 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of fractured surface of BCIY sintered at different temperatures for 5 h

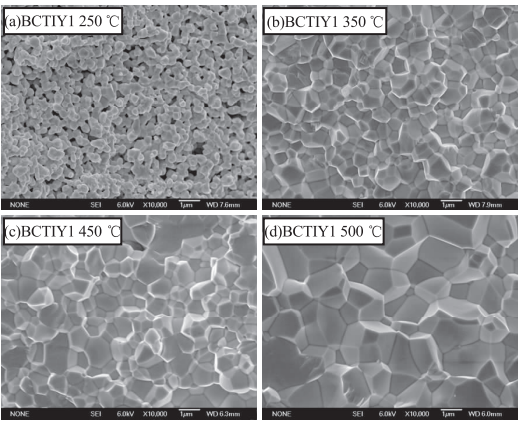


图 3 不同温度烧结 5 h 的 BCTIY 断面 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of fractured surface of BCTIY sintered at different temperatures for 5 h

2.4 化学稳定性

为了检测 BCIY 和 BCTIY 在 CO₂ 和沸水环境中的化学稳定性,将两样品分别置于 100% CO₂ (CO₂ 的流速设为 20 mL/min)环境中在 700 °C 和沸水中分别处理 3 h、6 h、12 h. 将所有处理过的电解质片研磨后,用 XRD 对物相进行分析,观察相结构的变化. 图 4 和图 5 分别为 BCTIY 和 BCIY 电解质经沸水与 100% CO₂ 处理后的 XRD 图谱.

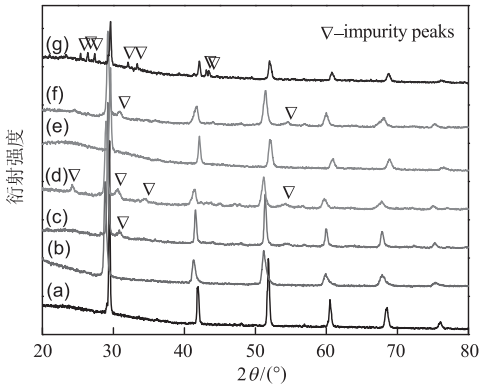


图 4 烧结后的 (a) BCTIY 电解质; (b)、(c)、(d) BCTIY 电解质经过 100% CO₂ 在 700 °C 处理 3 h、6 h、12 h 后; (e)、(f)、(g) BCTIY 电解质经沸水处理 3 h、6 h、12 h 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns for the sintering of (a) BCTIY electrolyte; (b), (c), (d) BCTIY electrolyte after exposure to 100% CO₂ at 700 °C for 3 h, 6 h, 12 h; (e), (f), (g) BCTIY electrolyte after being boiled in water for 3 h, 6 h, 12 h

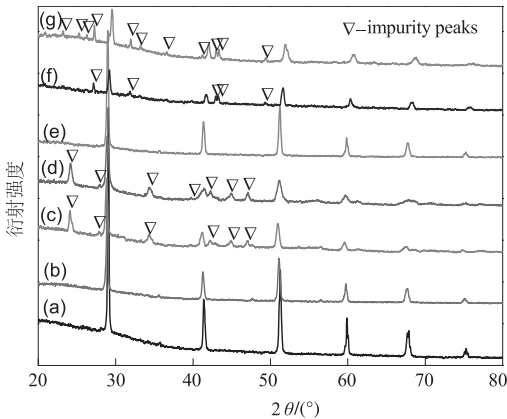


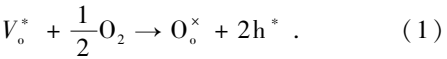
图 5 烧结后的 (a) BCIY 电解质; (b)、(c)、(d) BCIY 电解质经过 100% CO₂ 在 700 °C 处理 3 h、6 h、12 h 后; (e)、(f)、(g) BCIY 电解质经沸水处理 3 h、6 h、12 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for the sintering of (a) BCIY electrolyte; (b), (c), (d) BCIY electrolyte after exposure to 100% CO₂ at 700 °C for 3 h, 6 h, 12 h; (e), (f), (g) BCIY electrolyte after being boiled in water for 3 h, 6 h, 12 h

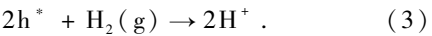
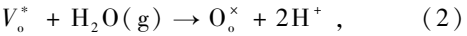
由图谱 4~5 可以看出,3 h 时两者的物相基本没有发生变化,还保持原来固有的钙钛矿相,没有杂相产生.6 h 后 BCTIY 仍保持较好的主相,有一个杂相峰出现,BCIY 经沸水与 100% CO₂ 处理后虽保持主相但有较多的杂相峰出现.12 h 后 BCTIY 的主相仍然存在,但在沸水中产生了相对较多的杂相峰;BCIY 主相也存在,但相比 BCTIY 的主相相对较弱,而且在 CO₂ 和沸水中有较多的杂相峰出现.因 Ta 具有较高的电负性,减小了化合物的碱性,从而增强了 BCTIY 的化学稳定性^[4,7,10].

2.5 电导率

图 6 和图 7 分别为 BCIY 和 BCTIY 样品在不同环境下的电导率及其 Arrhenius 曲线. 由图 6(a) 和图 7(a) 可见,BCIY 和 BCTIY 在两种气氛下的电导率随温度的升高而增大,且 BCIY 的电导率略大于 BCTIY 的电导率,这与 Zhao 等^[6] 和 Dang 等^[5] 报道的电导率相当,且 BCTIY 的电导率高于 Dang 等^[5] 报道的 BaCe_{0.7}Ta_{0.1}In_{0.2}O_{3-δ} 的电导率. 由图 6(b) 和图 7(b) 可知,在 500~800 °C 时 BCIY 和 BCTIY 样品的 ln(αT) 与 1 000/T 呈线性关系,表明电导率随温度的变化符合小极化子导电机理^[12]. BCIY 在空气和湿润的 H₂ 下的活化能分别为 0.54 eV 和 0.41 eV; BCTIY 在空气和湿润的 H₂ 下的活化能分别为 0.55 eV 和 0.42 eV. 在湿润的 H₂ 气氛下的活化能低于空气中的活化能,这是因为 BaCeO₃ 掺杂后出现了氧空位和电子空穴,如下式所示:



而当电解质样品处于湿润的 H₂ 气氛下时,由电子空穴所引起的电子电导会受到抑制,而质子传导得以促进^[13],具体反应式如下所示:



由上式可知,在空气气氛下样品主要表现为电子空穴和氧离子混合导体,而在湿润的 H₂ 气氛下则表现为质子导体^[12]. 较低的活化能同时也说明了质子导体更适合在中低温环境下使用.

3 结论

采用柠檬酸盐燃烧法和固相反应相结合的方法制备 BCIY 和 BCTIY 粉体,在 1 000 °C 煅烧 5 h 后均呈单一的钙钛矿相. BCIY 和 BCTIY 分别在 1 250 °C 和 1 350 °C 下均可烧结致密,在 1 350 °C 下都已完全致密,无孔隙存在,且晶粒尺寸随温度

升高而增大. 在空气和湿润的 H₂ 气氛下,BCIY 比 BCTIY 的电导率略高,但相差不大. 但在化学稳定性测试中,BCTIY 对 CO₂ 和 H₂O 的耐受力明

显比 BCIY 好. 这表明,BCTIY 更能满足电池的实际应用的要求,可以作为中低温稳定的质子导体电解质材料.

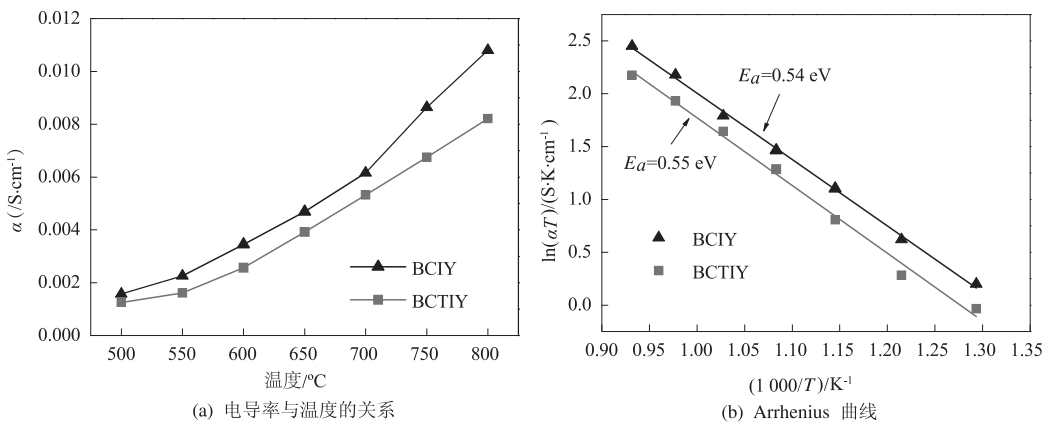


图 6 样品 BCIY 及 BCTIY 在空气气氛下电导率与温度的关系 (a) 及其 Arrhenius 曲线 (b)
Fig. 6 The relationship between conductivity and temperature (a) and Arrhenius curves (b) in air atmosphere of BCIY and BCTIY

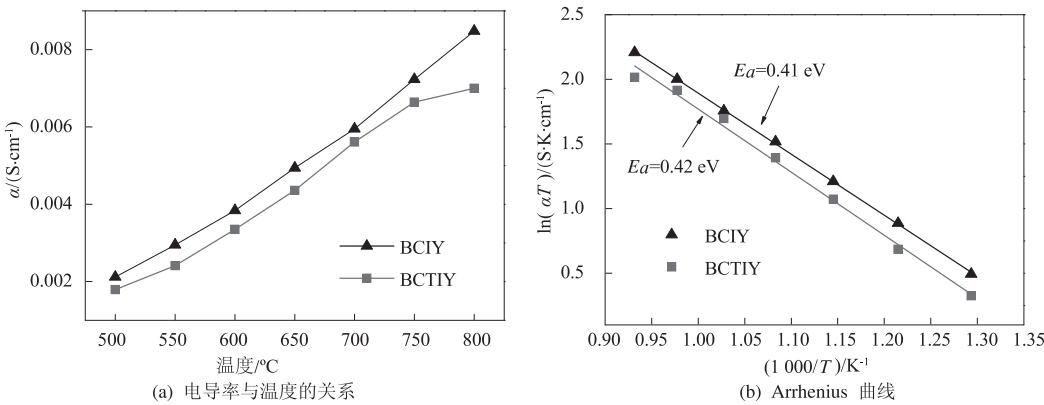


图 7 样品 BCIY 及 BCTIY 在湿润的 H₂ 气氛下电导率与温度的关系 (a) 及其 Arrhenius 曲线 (b)
Fig. 7 The relationship between conductivity and temperature (a) and Arrhenius curves (b) in wet H₂ atmosphere of BCIY and BCTIY

参考文献:

[1] HOU Jie, ZHU Zhiwen, QIAN Jing, et al. A new cobalt-free proton-blocking composite cathode La₂NiO_{4+δ}-LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} for BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}-based solid oxide fuel cells[J]. Journal of power sources, 2014, 264:67 – 75.

[2] 孙文平. 中低温固体氧化物燃料电池新材料与结构设计及电化学性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学材料科学与工程系, 2013.

[3] HOU Jie, QIAN Jing, BI Lei, et al. The effect of oxygen transfer mechanism on the cathode performance based on proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Journal of materials chemistry A, 2015 (3): 2207 – 2215.

[4] 毕磊. 质子导体固体氧化物燃料电池的制备及其电

化学研究[D]. 合肥:中国科学技术大学材料科学与工程系, 2009.

[5] DANG Junjie, ZHU Zhiwen, QIAN Jing, et al. A stable BaCe_{0.7}Ta_{0.1}In_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. Ceramics international, 2013, 39(4):4287 – 4292.

[6] ZHAO Fei, LIU Qiang, WANG Siwei, et al. Synthesis and characterization of BaIn_{0.3-x}Y_xCe_{0.7}O_{3-δ} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3) proton conductors[J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(9):258-4263.

[7] BI Lei, FANG Shumin, TAO Zetian, et al. Influence of anode pore forming additives on the densification of supported BaCe_{0.7}Ta_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membranes based on a solid state reaction[J]. Journal of the european ceramic society, 2009, 29(12):2567 – 2573.

[8] BI Lei, TAO Zetian, LIU Cong, et al. Fabrication and

- characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes [J]. Journal of membrane science, 2009, 336(1/2):1-6.
- [9] ZHAO Fei, CHEN Fanglin. Performance of solid oxide fuel cells based on proton-conducting $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.3-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte [J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(20):11194-11199.
- [10] BI Lei, ZHANG Shangquan, FANG Shumin, et al. A novel anode supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell [J]. Electrochemistry communications, 2008, 10(10):1598-1601.
- [11] RADOJKOVIĆ A, ZUNIĆ M, SAVIĆ S M, et al. Enhanced stability in CO_2 of Ta doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte for intermediate temperature SOFCs [J]. Ceramics international, 2013, 39(3):2631-2637.
- [12] 顾庆文, 王小连, 丁岩芝, 等. 用于固体氧化物燃料电池的 Zn 掺杂 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体电解质的制备与性能 [J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(12):1828-1834.
- [13] 谷肄静. 钙钛矿型 BaMO_3 及其复合电解质的掺杂改性与电学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 2009.

The Influence of Doping Ta on the Properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolyte

SU Jinrui, NAN Yichen, HE Hao, ZHAO Yingying

(School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCIY) and Ta doped $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCTIY) electrolyte powders were successfully synthesized by citrate combustion and solid phase reaction method in this paper. Under the 200 MPa pressure dry-pressing molding, the electrolyte flakes were obtained by sintered at different temperatures. The phase of samples was analysed by the x-ray diffraction (XRD); the microstructure was obtained by scanning electron microscope (SEM) and the electrochemical performance was measured by the electrochemical workstation. The characterization of XRD, SEM and electrochemical workstation demonstrated BCIY and BCTIY both with a single perovskite structure after 5 h at 1 000°C calcination. Moreover, BCIY and BCTIY Could be dense sintered under 1 250°C and 1 350°C, respectively. In addition, the conductivity of BCTIY is a little smaller than that of BCIY in the air and humid H_2 . Meanwhile, the chemical stability of BCTIY is superior to that of BCIY in CO_2 and boiling water environment. These results indicated that BCTIY could be stable electrolyte materials applied in intermediate temperature solid oxide fuel cells.

Key words: proton-conducting; solid oxide fuel cells; $\text{BaCe}_{0.8}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; sinterability; chemical stability; conductivity