



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108242554 B

(45)授权公告日 2020.07.17

(21)申请号 201810022137.5

H01M 8/1213(2016.01)

(22)申请日 2018.01.10

H01M 4/90(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108242554 A

(43)申请公布日 2018.07.03

(73)专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72)发明人 何豪 张宗镇 陈雷行 苏金瑞
蔡彬

(74)专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限公司 41125

代理人 孙诗雨

(56)对比文件

CN 106848358 A, 2017.06.13

CN 1635658 A, 2005.07.06

EP 2701227 A1, 2014.02.26

CN 106602136 A, 2017.04.26

杨晓龙 等. 铈酸钡和钇掺杂的铈酸钡复合氧化物的制备及其在钌基氨合成催化剂中的应用.《催化学报》.2010,

杨春利 等. In、Ta共掺杂对BaCeO₃烧结性能及稳定性的影响.《无机材料学报》.2016,

审查员 孙蕊

(51)Int.Cl.

H01M 8/126(2016.01)

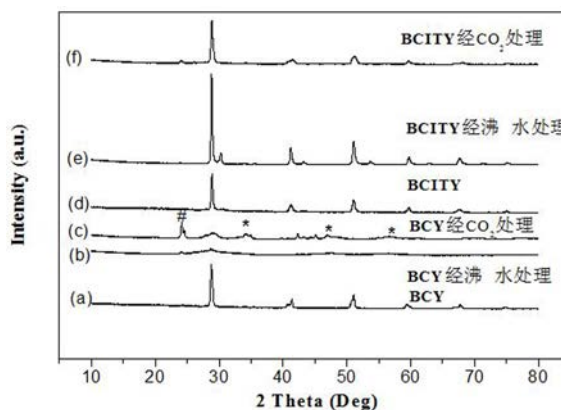
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种铈酸钡基电解质材料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种铈酸钡基电解质材料,属于固体氧化物燃料电池技术领域。该电解质材料是用钕,钽,钇元素对现有的BaCeO₃材料中的铈元素进行部分取代,形成一种新型电解质材料。该材料与原有的BaCeO₃材料相比除了具有较高电导率,还具备良好的抵抗CO₂, H₂O气氛侵蚀的能力、烧结活性及稳定性。使用该电解质材料与阳极材料、阴极材料制备的单电池与同类材料制备的单电池相比,具备更高的功率输出和长期稳定性。可用于在线高温氢传感器等技术领域。



1. 一种铈酸钡基电解质材料,其特征在于:所述铈酸钡基电解质材料的化学式为 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$,以物质的量为基准, x 为0.12-0.18, y 为0.03-0.1。

2. 如权利要求1所述的铈酸钡基电解质材料,其特征在于:以物质的量为基准, x 为0.15, y 为0.05。

3. 如权利要求1-2任一项所述的铈酸钡基电解质材料的制备方法,其特征在于,步骤为:

(1)、以 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,根据物质的量比为1: 0.7: x : y : 0.3- x - y ,分别计算出所需原料: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量,其中 x 为0.1-0.2, y 为0.01-0.2;

(2)、按照步骤(1)计算的质量,称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入100-150mL蒸馏水,于60-90℃水浴加热,在转速为25-35r/min条件下搅拌20-60min,得澄清溶液;

(3)、按照步骤(1)计算的质量,称取 Ta_2O_5 加入澄清溶液中,继续搅拌20-60min至混合均匀,得混匀液;

(4)、根据混匀液中金属离子与络合剂的比例称取络合剂,加入混匀液中,用氨水调节溶液pH至7-9,继续在60-90℃加热搅拌2-8h,得溶胶;

(5)、将制备好的溶胶加入氧化铝陶瓷坩埚中加热,用玻璃棒搅拌至溶胶变成粘稠状并发生自燃,完成后冷却收集放入刚玉坩埚中,置于箱式炉中预烧,制得 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 铈酸钡基电解质材料。

4. 如权利要求3所述的铈酸钡基电解质材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中络合剂为柠檬酸或EDTA,金属离子与络合剂的物质的量比为1: (1.3-2.0)。

5. 如权利要求3所述的铈酸钡基电解质材料的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中预烧温度为950-1100℃,预烧时间为3-6小时。

6. 如权利要求1-2任一项所述的铈酸钡基电解质材料作为制备单电池的应用,其特征在于:所述单电池包括 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 铈酸钡基电解质材料、NiO阳极材料及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料。

7. 如权利要求6所述的铈酸钡基电解质材料作为制备单电池的应用,其特征在于,步骤如下:

(1)以质量份数为基准,称取0.2-0.4份NiO阳极材料均匀铺在模具中,在200-500MPa压力下保持0.5-5min,得到阳极基层;

(2)以质量份数为基准,称取0.01-0.02份铈酸钡基电解质材料均匀铺在阳极基层上,在200-500Mpa压力下保持0.5-5min后进行压制;

(3)将经压制得到的薄片进行脱模后,置于高温炉中在1200-1400℃高温条件下煅烧4-7h,制得半电池;

(4)按质量比(5-7):(3-5)称取 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 阴极材料和 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料,加入乙基纤维素的松油醇溶液,研磨1-5h制得阴极浆料;

(5)将研磨好的阴极浆料均匀涂覆在半电池电解质面的中心,然后将涂覆好的电池置于高温炉在850-1100℃条件下,煅烧3-6h煅烧后制得单电池。

8. 如权利要求7所述的铈酸钡基电解质材料作为制备单电池的应用,其特征在于:所述

步骤(4)中乙基纤维素的松油醇溶液的质量分数为4-10wt%。

一种钕酸钡基电解质材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 固体氧化物燃料电池领域,涉及一种钕酸钡基电解质材料及其制备方法和应用,特别涉及一种铟,钽,钇掺杂的钕酸钡质子导体电解质材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近几年,环境污染和能源短缺是人们普遍关注的话题。固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种将化学能直接转换成电能的装置,其不受卡诺循环的限制,燃料实用性强,低污染,高效率受到人们的广泛关注。传统的固体氧化物燃料电池由于需要较高的工作温度,会带来一系列的问题,如电极的烧结、界面的扩散以及难以封接等。因此降低操作温度已成为固体氧化物燃料电池的主要研究方向。以质子导体为电解质的质子导体固体氧化物燃料电池是实现固体氧化物燃料电池低温化的一个重要途径。

[0003] 掺杂的 SrCeO_3 和掺杂的 BaCeO_3 在湿润的气氛中均具有可观的质子电导率。其中掺杂的 BaCeO_3 具有最高的质子电导率,据报道 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在 600°C 时质子电导率可达到 $1.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,已经达到燃料电池对于电解质材料离子电导率的要求。但该材料也存在一些问题,其在 CO_2 和 H_2O 存在的气氛下稳定性极差,发生如下反应: $\text{BaCeO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{CeO}_2$, $\text{BaCeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{CeO}_2$,当使用碳氢化合物作为燃料气体时,该材料会迅速与 CO_2 和 H_2O 发生反应而造成材料的损坏。即使使用纯氢作为燃料,空气中的 CO_2 也是不容忽视的,上述反应对于以其作为电解质的燃料电池的使用也是致命的。 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的长期稳定性差也是不能忽视的,该材料在测试环境下仅运行短短几小时即造成电池性能的明显衰减,这对于该材料体系在固体氧化物燃料电池的实际应用是远远不够的。

[0004] BaZrO_3 材料体系在 CO_2 和 H_2O 中显示出极好的化学稳定性,但其电导率过低,比掺杂的 BaCeO_3 体系低一个数量级。电导率过低不满足燃料电池对于电解质材料离子电导率的要求,使得该材料的应用面临诸多困难。此外, BaZrO_3 材料体系还存在烧结活性差、机械强度低等缺点。较差的烧结活性使得 BaZrO_3 需要在很高的温度才能烧结致密(约 1700°C),如此高的烧结温度不仅对设备要求较高,也会造成金属的挥发以及电解质薄膜支撑体的烧死,失去活性。因此 BaZrO_3 材料体系相对于掺杂的 BaCeO_3 材料体系来说面临更多的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种新型钕酸钡基电解质材料及其制备和应用,解决 BaCeO_3 材料抵抗 CO_2 和 H_2O 能力较弱,工作环境下长期稳定性较差和稳定性提高后电导率较低的问题,亦解决单电池长期稳定性差,输出功率低等问题。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 在质子导体 BaCeO_3 电解质材料的基础上,掺杂三价阳离子 Y^{3+} ,提高 BaCeO_3 的质子电导率;掺杂 In^{3+} ,提高 BaCeO_3 的质子电导率,烧结活性,长期稳定性;掺杂 Ta^{5+} ,提高 BaCeO_3 材料的长期稳定性,抵抗 CO_2 和 H_2O 气氛的能力。本发明的钕酸钡基电解质材料的化学式为 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY, x 为 $0.1-0.2$, y 为 $0.01-0.2$),具有良好抵抗 CO_2 和 H_2O 的侵蚀、

较好的长期稳定性,较高功率输出的综合性能。将本发明的铈酸钡基电解质材料与NiO阳极材料,LSF-BZCY为阴极材料制备单电池,使单电池具备长期稳定性和较高输出功率等优良性能。以上优良性能可使发明中所述电解质材料在高温氢传感器领域有较高的应用价值。

[0008] 所述的铈酸钡基电解质材料的制备方法,其特征在于,步骤为:

[0009] (1)以 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,根据物质的量比为1:0.7: x: y: 0.3-x-y,分别计算出所需原料: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 Ta_2O_5 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量,其中x为0.1-0.2,y为0.01-0.2;

[0010] (2)按照步骤(1)计算的质量,称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入100-150mL蒸馏水,于60-90℃水浴加热,在转速为25-35r/min条件下搅拌20-60min,得澄清溶液;

[0011] (3)按照步骤(1)计算的质量,称取 Ta_2O_5 加入澄清溶液中,继续搅拌20-60min至混合均匀,得混匀液;

[0012] (4)根据混匀液中金属离子与络合剂的比例称取络合剂,加入混匀液中,用氨水调节溶液pH至7-9,继续在60-90℃加热搅拌2-8h,得溶胶;

[0013] (5)将制备好的溶胶加入氧化铝陶瓷坩埚中加热,用玻璃棒搅拌至溶胶变成粘稠状并发生自燃,完成后冷却收集放入刚玉坩埚中,置于箱式炉中预烧,制得 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 铈酸钡基电解质材料。

[0014] 所述步骤(4)中络合剂为柠檬酸或EDTA,金属离子与络合剂的物质的量比为1:(1.3-2.0)。

[0015] 所述步骤(5)中预烧温度为950-1100℃,预烧时间为3-6小时,

[0016] 本发明提出的电解质材料,除了用以上方法制备外,还可用多种已有的方法制备,如溶胶凝胶法,燃烧法,固相等。

[0017] 所述的铈酸钡基电解质材料作为制备单电池的应用,所述单电池包括 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ 铈酸钡基电解质材料、NiO阳极材料及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料。

[0018] $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF)阴极材料用甘氨酸盐法制得,步骤如下:以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,按物质的量比为0.7:0.3:1称取前驱物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,将称量好的前驱物加入100-150ml蒸馏水中,混合均匀后加入与金属离子摩尔量之比为1.6:1的甘氨酸,滴加氨水调节溶液pH至7左右,在80℃温度下加热搅拌6h后转移至坩埚中自燃得到黑色初始材料,初始材料在箱式炉中850℃预烧3h制得所需的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF)阴极材料。

[0019] $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)阴极材料采用柠檬酸盐法制得,步骤如下:以 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,按物质的量比为1:0.1:0.7:0.2称取一定质量的前驱物 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,称量好的前驱物加入100-150ml蒸馏水中,混合均匀后加入与金属离子摩尔量之比为1.5:1的柠檬酸,滴加氨水调节溶液pH至7左右,在80℃温度下加热搅拌6h后转移至坩埚中自燃得到淡黄色初始材料,初始材料在箱式炉中1000℃预烧5h制得所需的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)阴极材料。

[0020] NiO阳极材料为按以下步骤制得:

[0021] $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY)采用改进的柠檬酸盐法合成:按一定比例称取Ba

(NO_3)₂, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水;混合均匀后加入总金属离子摩尔量的1.5倍的柠檬酸,充分搅拌后用氨水调节PH至7;将混合溶液在80℃水浴加热30min后加入 Ta_2O_5 ,加热络合待溶液变成凝胶状,转移至电炉加热,制得灰白色初级材料,而后在1000℃空气气氛下煅烧5h,制得 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY)电解质材料;

[0022] 按照NiO:BCITY质量比为6:4称取NiO和BCITY电解质材料溶于去离子水中,待溶液络合成凝胶状转移至电炉加热制备初级材料,初级材料经过1000℃在空气气氛下煅烧5h制得所需NiO阳极材料。

[0023] 所述的铈酸钡基电解质材料作为制备单电池的应用,步骤如下:

[0024] (1)以质量份数为基准,称取0.2-0.4份NiO阳极材料均匀铺在模具中,在200-500MPa压力下保持0.5-5min,得到阳极基层;

[0025] (2)以质量份数为基准,称取0.01-0.02份铈酸钡基电解质材料均匀铺在阳极基层上,在200-500MPa压力下保持0.5-5min后进行压制;

[0026] (3)将经压制得到的薄片进行脱模后,置于高温炉中在1200-1400℃高温条件下煅烧4-7h,制得半电池;

[0027] (4)按质量比(5-7):(3-5)称取 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 阴极材料和 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料,加入乙基纤维素的松油醇,研磨1-5h制得阴极浆料;

[0028] (5)将研磨好的阴极浆料均匀涂覆在半电池电解质面的中心,然后将涂覆好的电池置于高温炉在850-1100℃条件下,煅烧3-6h煅烧后制得单电池。

[0029] 所述步骤(4)中乙基纤维素的松油醇的质量分数为4-10wt%。

[0030] 本发明的有益效果在于:

[0031] (1)由于采用上述方案,采用In,Ta,Y共掺杂的方式,在质子导体 BaCeO_3 电解质材料的基础上,制备了 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY, x为0.1-0.2, y为0.01-0.2)。

[0032] (2)掺杂三价阳离子 Y^{3+} ,提高 BaCeO_3 的质子电导率;掺杂 In^{3+} ,提高 BaCeO_3 的质子电导率,烧结活性,长期稳定性;掺杂 Ta^{5+} ,提高 BaCeO_3 材料的长期稳定性,抵抗 CO_2 和 H_2O 气氛的能力。

[0033] (3)将 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_x\text{Ta}_y\text{Y}_{0.3-x-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY, x为0.1-0.2, y为0.01-0.2)与阳极材料,阴极材料制备单电池,优选的掺杂比例材料制备的单电池在600℃时于测试环境中可稳定工作100h以上,而未掺杂In、Ta元素材料制备的单电池工作数小时就出现输出功率的明显下降,可见该材料制备的单电池具备优良的稳定性。

[0034] (4)上述单电池在600℃时最大功率密度均大于150mW/cm²,优选比例大于200mW/cm²,而该材料体系的平均值仅为132mW/cm²,对上述掺杂比例单电池测得的阻抗谱进行拟合后惊奇地发现,在 BaCeO_3 中按优选比例掺杂In、Ta、Y元素,降低了材料的欧姆电阻,与同体系其他掺杂比例相比降低25%-65%不等,按 $\sigma=L/(R \times S)$ 求材料的电导率,可得该材料在600℃电导率约为 $2.4 \times 10^{-3}\text{S/cm}$,与其他掺杂比例材料相比提升了15%-210%不等,也证实了按优选比例掺杂In,Ta,Y元素有利于提高材料的质子电导率,质子电导率的提高也使得单电池有较高的输出功率。

[0035] (5)本发明的铈酸钡基电解质材料具备良好的抵抗 CO_2 和 H_2O 气氛侵蚀的能力,稳定性,按优选比例掺杂材料具备较高的质子电导率。使用本发明的铈酸钡基电解质材料制备的单电池具备优良的长期稳定性,优选掺杂比例制备的单电池有较高的功率输出等综合性

能。

附图说明

[0036] 图1:实施例1制备的优选掺杂比例 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCITY) 电解质材料和对比例1制备的 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) 电解质材料的XRD及材料经 CO_2 , H_2O 处理后的XRD图谱,其中(a) BCY粉体XRD, (b) BCY薄膜经沸水处理后XRD, (c) BCY薄膜经 CO_2 处理后XRD, (d) BCITY粉体XRD, (e) BCITY薄膜经沸水处理后XRD, (f) BCITY薄膜经沸水处理后XRD。

[0037] 图2:实施例1制备的以优选掺杂比例 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质的单电池的长期稳定性测试图像。

[0038] 图3:实施例1制备的以优选掺杂比例 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质制备的单电池及对比例1制备的几种较典型材料单电池用电化学工作站测试的阻抗谱经拟合后的欧姆电阻值。

具体实施方式

[0039] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 实施例1

[0041] 新型铈酸钡基电解质材料 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的合成方法及单电池的制备过程,按以下步骤完成:

[0042] 以 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,根据物质的量比为1: 0.7: 0.15: 0.05: 0.1分别计算出所需原料: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, Ta_2O_5 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量。

[0043] 称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于一干净烧杯中,加入150ml蒸馏水,放置于80℃水浴加热,转速为30r/min搅拌30min;

[0044] 称取 Ta_2O_5 加入澄清溶液中,继续搅拌30min至混合均匀;

[0045] 称取络合剂柠檬酸,络合剂比例为金属离子:柠檬酸=1:1.5,加入上一烧杯后,滴加氨水,调节溶液pH至7,继续在80℃加热搅拌6h;

[0046] 将制备好的溶胶加入氧化铝陶瓷坩埚中加热,用玻璃棒搅拌至溶胶变成粘稠状并发生自燃,完成后冷却收集放入刚玉坩埚中,置于箱式炉中预烧。预烧温度为1000℃,预烧时间为5小时,制得 $\text{BaCe}_{0.7}\text{In}_{0.15}\text{Ta}_{0.05}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质材料。

[0047] $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) 阴极材料用甘氨酸盐法制得,步骤如下:以 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的物质的量为1mol为基准,按物质的量比为0.7:0.3:1称取前驱物 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,将称量好的前驱物加入100-150ml蒸馏水中,混合均匀后加入与金属离子摩尔量之比为1.6:1的甘氨酸,滴加氨水调节溶液pH至7左右,在80℃温度下加热搅拌6h后转移至坩埚中自燃得到黑色初始材料,初始材料在箱式炉中850℃预烧3h制得所需的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) 阴极材料。

[0048] $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) 阴极材料采用柠檬酸盐法制得,步骤如下:以

BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}的物质的量为1mol为基准,按物质的量比为1:0.1:0.7:0.2称取一定质量的前驱物Ba(NO₃)₂、Zr(NO₃)₂·5H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、Y(NO₃)₃·6H₂O,称量好的前驱物加入100-150ml蒸馏水中,混合均匀后加入与金属离子摩尔量之比为1.5:1的柠檬酸,滴加氨水调节溶液pH至7左右,在80℃温度下加热搅拌6h后转移至坩埚中自燃得到淡黄色初始材料,初始材料在箱式炉中1000℃预烧5h制得所需的BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(BZCY)阴极材料。

[0049] NiO阳极材料为按以下步骤制得:

[0050] BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCITY)采用改进的柠檬酸盐法合成:按一定比例称取Ba(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃·6H₂O、In(NO₃)₃·4.5H₂O、Y(NO₃)₃·6H₂O溶于去离子水;混合均匀后加入总金属离子摩尔量的1.5倍的柠檬酸,充分搅拌后用氨水调节PH至7;将混合溶液在80℃水浴加热30min后加入Ta₂O₅,加热络合待溶液变成凝胶状,转移至电炉加热,制得灰白色初级材料,而后在1000℃空气气氛下煅烧5h,制得BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCITY)电解质材料;

[0051] 按照NiO:BCITY质量比为6:4称取NiO和BCITY电解质材料溶于去离子水中,待溶液络合成凝胶状转移至电炉加热制备初级材料,初级材料经过1000℃在空气气氛下煅烧5h制得所需NiO阳极材料。

[0052] 电解质材料BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCITY)与阳极材料NiO,阴极材料La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(LSF-BZCY)制备单电池。

[0053] 称取0.32g NiO阳极材料均匀铺在直径为15mm圆形模具中,在300MPa压力下保持2min左右,得到阳极基层。称取0.015g BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCITY)电解质材料均匀铺在阳极基层上,在400Mpa压力下保持2min左右。脱模后将压制好的薄片置于高温炉中在1350℃高温煅烧5h,制得半电池。按质量比7:3称取LSF, BZCY材料,加入6wt%乙基纤维素的松油醇,研磨2h制得阴极浆料。将研磨好的阴极浆料均匀涂覆在电解质层中心,涂覆面积为0.237cm²,然后将涂覆好的电池置于高温炉在950℃煅烧3h制得单电池。

[0054] 图1是实施例1制备的优选掺杂比例BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCITY)电解质材料在300MPa压制2min,并经1350℃高温煅烧5h制备的电解质薄膜及电解质薄膜在100%的CO₂气氛中于600℃环境下处理6h和在沸水中处理6h后的XRD图像和对比例1按相同条件制备的BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCY)经相同条件下处理后的XRD图像。通过比对可看出BCITY电解质材料经过CO₂和沸水处理6h后无明显杂相产生,而对比例1按相同条件制备的BCY电解质材料经相同条件下处理后几乎看不出主相。说明按一定比例掺杂In和Ta元素后材料具有良好的抵抗CO₂,H₂O气氛侵蚀的能力。

[0055] 图2是实施例1以优选掺杂比例BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}电解质材料与阳极材料,阴极材料制备的单电池长期稳定性测试图像。研究发现该系列单电池在测试条件下可连续工作100h以上保持开路电压、输出功率无明显变化。以上结果表明该电解质材料制备的单电池具备良好的长期稳定性,良好的长期稳定性使该材料在在线高温氢传感器领域有较大的应用价值。

[0056] 图3是实施例1以优选掺杂比例BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}电解质材料与阳极材料,阴极材料制备的单电池及对比例3制备的几种典型材料单电池通过电化学工作站测试后的阻抗谱经拟合后的欧姆电阻值,可以看出优选掺杂比例BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}电解质材料制备的单电池欧姆电阻在600,650,700℃分别为1.36,1.17,0.85Ω·cm²,在600℃时电导率为2.4×10⁻³S/cm。对比例1制备的BaCe_{0.7}Ta_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}材料制得的单电池欧姆电阻在600,

650, 700℃分别为1.86, 1.57, 1.12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 在600℃时电导率为 $2.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$; BaCe_{0.7}Ta_{0.1}In_{0.2}O_{3-δ}材料制得的单电池欧姆电阻在600, 650, 700℃分别为3.85, 3.26, 2.80 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 在600℃时电导率为 $1.12 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。上述结果可知In, Y的掺杂均可使材料的电导率有所提升, 而Y元素的掺杂使材料电导率提升更明显。

[0057] 表2

[0058]	温度/℃	BCITY 收缩率/%	BCY 收缩率/%	BCIY 收缩率/%	BCTY 收缩率/%
	1250	8.68	4.23	16.52	2.96
	1350	16.15	7.28	18.85	7.85
	1450	16.81	14.35	19.36	13.33
	1500	17.25	16.88	19.46	16.55

[0059] 如表2所示, 是实施例1制备的优选掺杂比例BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCITY) 电解质材料及按照对比例4制备的BaCe_{0.7}Ta_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCTY), BaCe_{0.7}In_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCIY) 及对比例1制备的BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY) 电解质材料在不同温度下收缩率的对比, 从图中可知BCITY在1350℃时样品收缩率为16.15%, 而该样品在1250℃和1450℃时样品收缩率分别为8.55%和16.80%。由上述数据可知该样品在1350℃时已基本烧结致密。对比发现, BCIY材料在1250-1350℃时也已基本烧结致密, 而BCY, BCTY均需至少1450℃才能烧结致密, 由此可知In的掺杂使材料烧结温度得到降低, 提升了材料的烧结活性, 烧结活性提高对降低材料的应用成本也是至关重要的。单电池电解质层厚度约为25μm。

[0060] 实施例2

[0061] 新型铈酸钡基电解质材料BaCe_{0.7}In_{0.1}Ta_{0.01}Y_{0.19}O_{3-δ}, 的合成方法及单电池的制备过程, 按以下步骤完成:

[0062] 根据物质的量比为1: 0.7: 0.1: 0.01: 0.19分别计算出所需原料: Ba(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃·6H₂O, In(NO₃)₃·4.5H₂O, Ta₂O₅, Y(NO₃)₃·6H₂O的质量。

[0063] 称取Ba(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃·6H₂O, In(NO₃)₃·4.5H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O于一干净烧杯中, 加入150ml蒸馏水, 放置于80℃水浴加热, 转速为30r/min搅拌30min;

[0064] 称取Ta₂O₅加入澄清溶液中, 继续搅拌30min至混合均匀;

[0065] 称取络合剂柠檬酸, 络合剂比例为金属离子: 柠檬酸=1:1.3, 加入上一烧杯后, 滴加氨水, 调节溶液pH至8, 继续在80℃加热搅拌6h;

[0066] 将制备好的溶胶加入氧化铝陶瓷坩埚中加热, 用玻璃棒搅拌至溶胶变成粘稠状并发生自燃, 完成后冷却收集放入刚玉坩埚中, 置于箱式炉中预烧。预烧温度为1000℃, 预烧时间为5小时, 制得BaCe_{0.7}In_{0.1}Ta_{0.01}Y_{0.19}O_{3-δ}电解质材料。

[0067] 阳极材料NiO和阴极材料La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (LSF-BZCY) 的制备方法参照实施例1。

[0068] 电解质材料BaCe_{0.7}In_{0.1}Ta_{0.01}Y_{0.19}O_{3-δ} (BCITY) 与阳极材料NiO, 阴极材料La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (LSF-BZCY) 制备单电池。称取0.32g阳极材料NiO均匀铺在直径为15mm圆形模具中, 在300MPa压力下保持2min左右, 得到阳极基层。称取0.015g电解

质材料均匀铺在阳极基层上,在400Mpa压力下保持2min左右。脱模后将压制好的薄片置于高温炉中在1350℃高温煅烧5h,制得半电池。按质量比1:1称取LSF,BZCY材料,加入6wt%乙基纤维素的松油醇,研磨2h制得阴极浆料。将研磨好的阴极浆料均匀涂覆在电解质层中心,涂覆面积为0.237cm²,然后将涂覆好的电池置于高温炉在950℃煅烧3h制得单电池。

[0069] 实施例3

[0070] 新型铈酸钡基电解质材料BaCe_{0.7}In_{0.2}Ta_{0.01}Y_{0.09}O_{3-δ},的合成方法及单电池的制备过程,按以下步骤完成:

[0071] 根据物质的量比为1: 0.7: 0.2: 0.01: 0.09分别计算出所需原料:Ba(NO₃)₂,Ce(NO₃)₃·6H₂O,In(NO₃)₃·4.5H₂O,Ta₂O₅,Y(NO₃)₃·6H₂O的质量。

[0072] 称取Ba(NO₃)₂,Ce(NO₃)₃·6H₂O,In(NO₃)₃·4.5H₂O,Y(NO₃)₃·6H₂O于一干净烧杯中,加入150ml蒸馏水,放置于80℃水浴加热,转速为30r/min搅拌30min;

[0073] 称取Ta₂O₅加入澄清溶液中,继续搅拌30min至混合均匀;

[0074] 称取络合剂柠檬酸,络合剂比例为金属离子:柠檬酸=1:2.0,加入上一烧杯后,滴加氨水,调节溶液pH至8,继续在80℃加热搅拌6h;

[0075] 将制备好的溶胶加入氧化铝陶瓷坩埚中加热,用玻璃棒搅拌至溶胶变成粘稠状并发生自燃,完成后冷却收集放入刚玉坩埚中,置于箱式炉中预烧。预烧温度为1000℃,预烧时间为5小时,制得BaCe_{0.7}In_{0.2}Ta_{0.01}Y_{0.09}O_{3-δ}电解质材料。

[0076] 阳极材料NiO和阴极材料La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(LSF-BZCY)的制备方法参照实施例1。

[0077] 电解质材料BaCe_{0.7}In_{0.2}Ta_{0.01}Y_{0.09}O_{3-δ}(BCITY)与阳极材料NiO,阴极材料La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(LSF-BZCY)制备单电池。称取0.32g阳极材料NiO均匀铺在直径为15mm圆形模具中,在300MPa压力下保持2min左右,得到阳极基层。称取0.015gBaCe_{0.7}In_{0.2}Ta_{0.01}Y_{0.09}O_{3-δ}电解质材料均匀铺在阳极基层上,在400Mpa压力下保持2min左右。脱模后将压制好的薄片置于高温炉中在1350℃高温煅烧5h,制得半电池。按质量比7:5称取LSF,BZCY材料,加入6wt%乙基纤维素的松油醇,研磨2h制得阴极浆料。将研磨好的阴极浆料均匀涂覆在电解质层中心,涂覆面积为0.237cm²,然后将涂覆好的电池置于高温炉在950℃煅烧3h制得单电池。

[0078] 对比例1

[0079] 电解质材料BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCY),按以下步骤制备:

[0080] 根据物质的量比为1:0.9:0.1称取一定质量的Ba(NO₃)₂,Ce(NO₃)₃·6H₂O,Y(NO₃)₃·6H₂O于一干净烧杯中,加入150ml蒸馏水,在80℃水浴加热,转速为30r/min搅拌30min;按与金属离子物质的量之比为1.5:1称取络合剂柠檬酸,加入烧杯中,继续搅拌均匀,滴加氨水调节pH至8,继续加热搅拌6h后将溶胶转移至坩埚中用玻璃棒搅拌直至其发生自燃,将自燃后的初始粉体冷却后转移到于刚玉坩埚中置于箱式炉中在1000℃温度下预烧5h获得电解质材料BCY。

[0081] 对比例2

[0082] 按照与实施例1相同步骤制备不同In,Ta,Y掺杂比例的质子导体电解质材料BaCe_{0.7}Ta_{0.1}In_{0.2}O_{3-δ},BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ},BaCe_{0.7}In_{0.1}Ta_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ},并将电解质材料按实施例1相同的方法制备单电池,并在相同条件下测试单电池的开路电压及输出功率。

[0083] 表1

[0084]	材料	BaCe _{0.7} Ta _{0.1} In _{0.2} O _{3-δ}			BaCe _{0.7} In _{0.15} Ta _{0.05} Y _{0.1} O _{3-δ}			BaCe _{0.7} In _{0.1} Ta _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}		
	温度(°C)	600	650	700	600	650	700	600	650	700
	开路电压(V)	1.065	1.048	1.008	1.078	1.054	1.018	1.077	1.052	1.019
	功率密度(mW·cm ²)	135	178	220	200	274	303	135	175	219

[0085] 表1是实施例1及对比例2选了几种较典型同系列电解质材料在相同条件下制备的单电池经测试在600,650,700℃时开路电压和功率密度。可以看出所选电解质材料制备的单电池在600℃时最大功率密度均大于135mW/cm²,优选比例约为200mW/cm²,而该材料体系原先平均值为132mW/cm²。由此可以得出BaCe_{0.7}In_{0.15}Ta_{0.05}Y_{0.1}O_{3-δ}在拥有良好抵抗CO₂,H₂O气氛侵蚀能力的同时,还拥有较高的输出功率,在未来有较好的应用。

[0086] 对比例3

[0087] 按照与实施例1相同步骤制备两种不同In,Ta,Y掺杂比例的BaCe_{0.7}Ta_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ},BaCe_{0.7}Ta_{0.1}In_{0.2}O_{3-δ}电解质材料,并按照与实施例1相同的方法制备单电池。

[0088] 对比例4

[0089] 按照实施例1相同步骤制备两种不同In,Ta,Y掺杂比例的BaCe_{0.7}Ta_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCTY),BaCe_{0.7}In_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCIY)电解质材料,按照对比例1相同步骤制备BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCY)电解质材料。三种电解质薄膜的制备步骤如下:

[0090] 称取0.5g电解质粉体均与铺在直径为15mm的圆柱形模具中,在300MPa压强下压制2min中,脱模后放入刚玉坩埚中置于箱式高温炉中在不同温度下烧结得到电解质薄膜。

[0091] 电解质薄膜在不同温度下的收缩率按以下公式计算得出: $S = (d_1 - d_2) / d_1 \times 100\%$

[0092] S:收缩率,d₁:烧结前样品直径,d₂:烧结后样品直径。

[0093] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

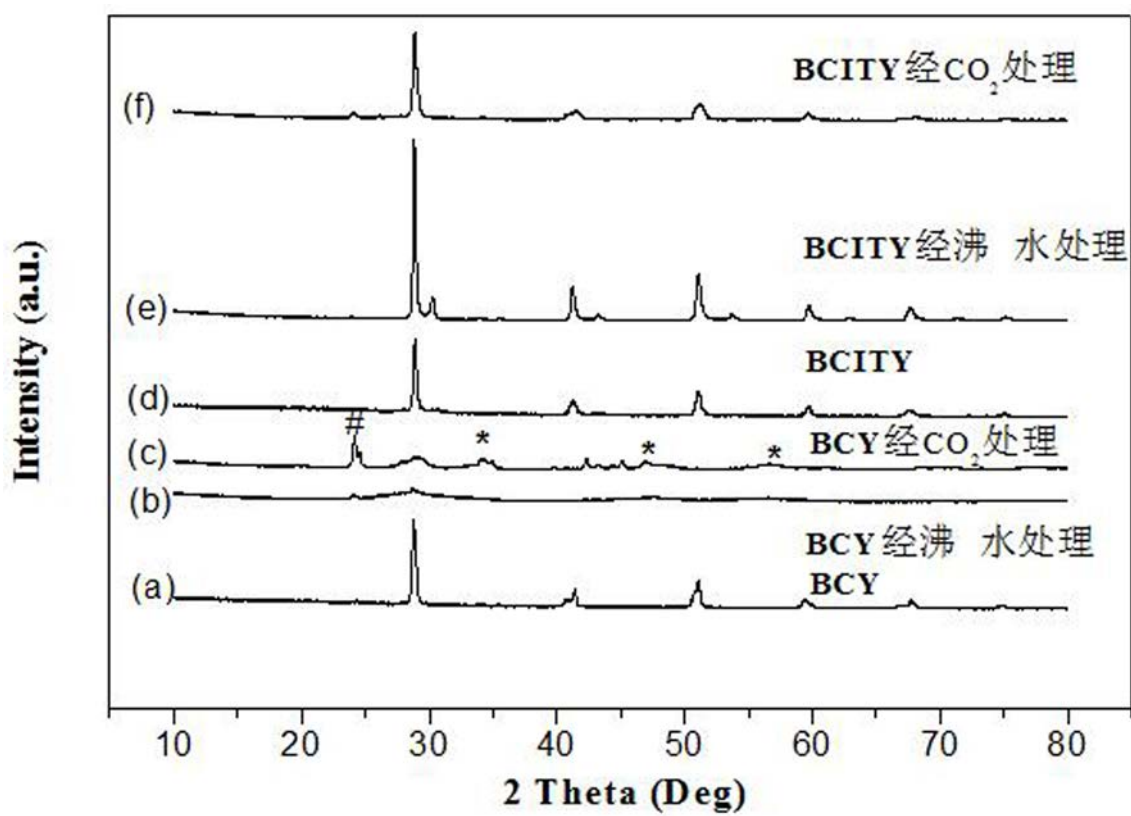


图1

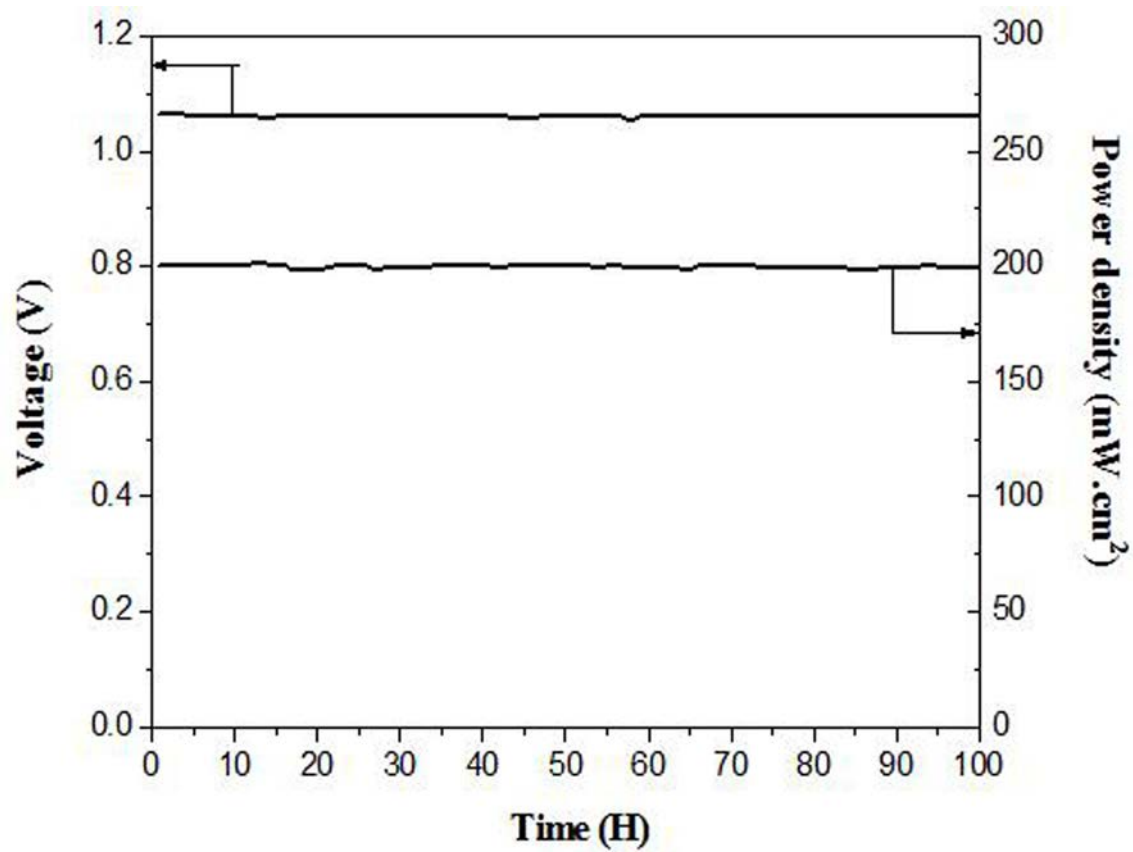


图2

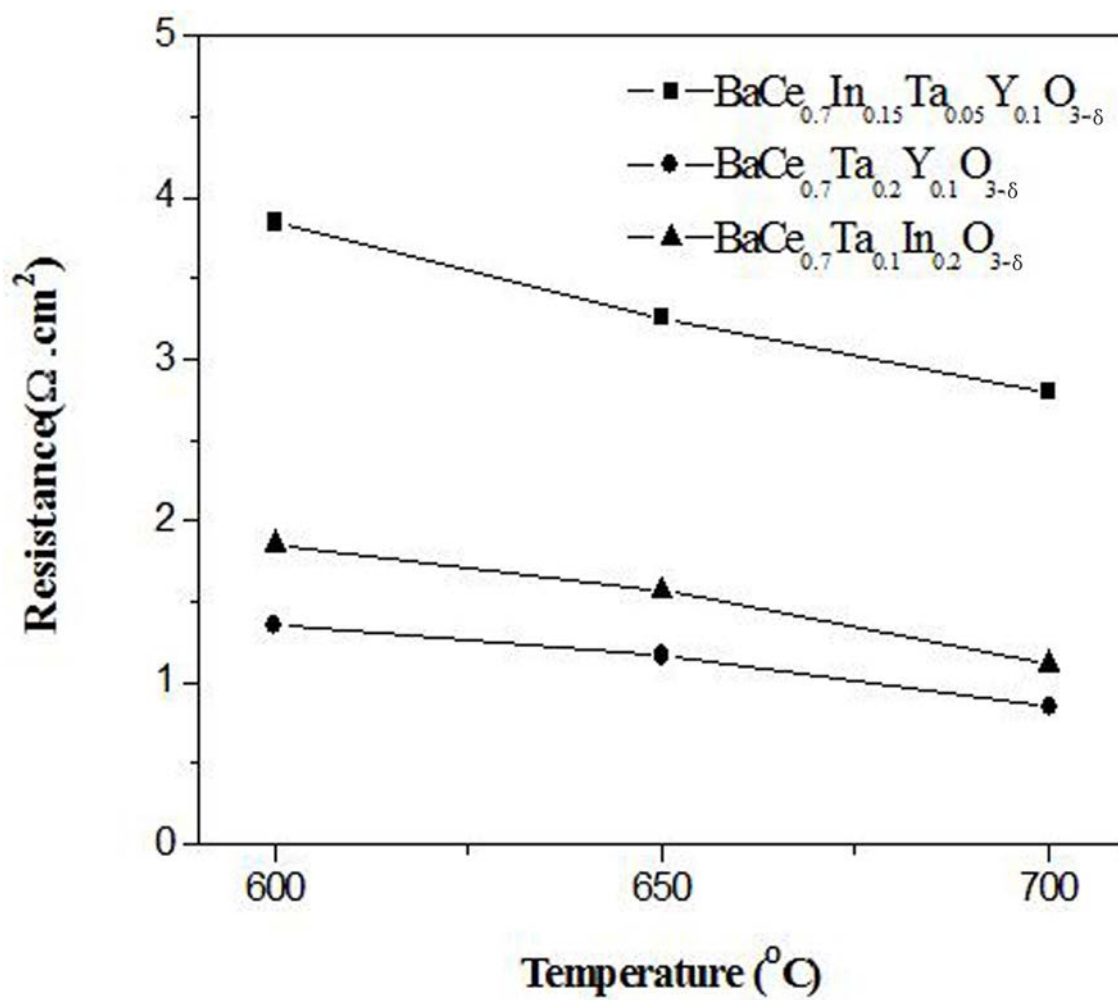


图3