

硫酸高铈对磷硅酸盐凝胶质子导体的改性处理

胡琳娜¹, 何军花¹, 彭会芬², 张跃兴^{1,3}

(1. 河北工业大学 化工学院, 天津 300130; 2. 河北工业大学 材料学院, 天津 300130; 3. 中国船舶重工业集团公司 第七一八研究院, 邯郸 056027)

摘要: 研制兼具较高化学耐久性和质子电导率的电解质是提高燃料电池效率的关键. 本研究在利用溶胶-凝胶法制备磷硅酸盐干凝胶的基础上, 发现添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 能明显提高凝胶的质子电导率, 并且 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为 0.81wt% 时达到最大值 ($\sigma_{100} = 1.25\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 2.11\text{S/m}$). 与未添加任何 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的干凝胶相比, 质子电导率提高了 70% 以上. 干燥的氩气环境使凝胶的电导率下降约 20% ($\sigma_{100} = 1.06\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 1.68\text{S/m}$). 热分析以及 NMR 谱测试结果表明: 添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 后材料的水分子保持能力增强, 形成了较多有利于质子传输的 PO_4^{3-} 孤立磷酸单元以及含有一个桥氧的 Si—O—P 和 P—O—P 结构单元.

关键词: 质子导体; 溶胶-凝胶法; 磷硅酸盐凝胶; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Modification of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ on Phosphosilicate Gels used as Proton Conductors

HU Lin-Na¹, HE Jun-Hua¹, PENG Hui-Fen², ZHANG Yue-Xing^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. School of Material Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 3. The 718th Research Institute, China Shipbuilding Industry Corporation, Handan 056027, China)

Abstract: Preparation of proton conductors with good chemical durability and high proton conductivity is prerequisite for increasing efficiency of medium temperature fuel cells. In this research, new type of proton conductors were synthesized by adding $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ to the phosphosilicate gels through sol-gel process. The results prove that adding $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ can apparently increase proton conductivity of the gels, which reaches the maximum conductivity with the $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ content of 0.81%, *i. e.* $\sigma_{100} = 1.25\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 2.11\text{S/m}$. These values are 70% higher than those without adding $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. The proton conductivity of the gels will decrease by 20% in dry argon atmosphere, that is, $\sigma_{100} = 1.06\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 1.68\text{S/m}$. Thermal analysis reveals that introduction of $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ results in an increase in water-retention ability of the gels. Furthermore, NMR spectra indicate that there forms more PO_4^{3-} isolated phosphate structure units containing no bridge-oxygen (Q^0) and Q^1 structure units containing one bridge-oxygen like Si—O—P and P—O—P in the $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -containing gels. These structure units are favorable to proton transportation, which increase the proton conductivity of the gels.

Key words: proton conductors; sol-gel method; phosphosilicate gels; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

质子交换膜燃料电池在 100 ~ 200℃ 中温低湿环境下工作, 不仅能够提高电池的能量转换效率, 降低燃气中 CO 引起的 Pt 催化剂中毒, 而且还能减轻电池的重量和加湿器体积, 从而使这种电池在运输工具中的应用具有更大优势. 这对目前以 Nafion 全氟

磺酸型高分子膜为电解质的燃料电池提出了更高要求, 其最佳工作温度为 80℃. Nafion 质子交换膜的质子传导严重依赖膜中水份, 温度超过 100℃ 时, 由于水分蒸发导致材料的质子电导率大幅度下降. 又由于 Nafion 膜中含有氟, 降解时会产生对环境有害的

物质^[1]. 当以甲醇作燃料时易发生甲醇渗漏, 引起阴极催化剂中毒, 从而使燃料电池的工作效率大大降低^[2]. 因此, 研究新型高性能质子交换膜材料, 且其质子传导性能不依赖水分十分必要.

近年来, Matsuda 等^[3-5]发现磷酸与吸附的水分子有较强的化学亲和力, 并能与热稳定好的二氧化硅结合, 致使所形成的磷酸盐凝胶在较高温度低湿环境下(130℃, 0.7% RH)具有 1.5S/m 高的质子电导率, 这为中温燃料电池用固态电解质的研究提供了参考. 然而, 在潮湿的环境下长期保存, H₃PO₄ 易从磷酸盐干凝胶中渗出, 从而导致材料的质子传导性能下降. 因此必须提高磷酸盐凝胶的化学耐久性. Al₂O₃ 或 B₂O₃ 能够提高磷酸盐凝胶的化学耐久性, 但材料的质子电导率却显著降低^[6].

Ce(SO₄)₂ 是镧系元素硫酸盐的一种, 其中 Ce 与水分子有较强的亲和力, 其常见形式为 Ce(SO₄)₂ · 4H₂O, 按照结构化学的表示方法, 这种水合物实际是由 Ce(H₂O)₄(SO₄)₂ 层构成的, 每层靠连接到 Ce 离子的四个水分子与两个硫酸根离子之间的氢键网络联结在一起^[7-8]. 鉴于 Ce(SO₄)₂ 中 Ce 与 H₂O 之间化学亲和力较强、并能保持到较高温度的缘故, 本工作将其加入到磷酸盐干凝胶中, 以期在提高材料化学耐久性的同时, 仍保持其具有较高的质子电导率. 通过测定材料的热失重以及结构单元变化, 讨论了材料质子传导性能变化的原因.

1 实验方法

1.1 样品的制备

先将 100mL 蒸馏水倒入烧杯, 将浓度为 37% 浓盐酸配成 pH = 0.3 的水溶液. 取 10mL 硅酸乙酯倒入锥形瓶中, 并加入 21mL 的无水乙醇和适量已制得的稀盐酸, 再加入一定量的 Ce(SO₄)₂ (其加入量按其占总溶液的质量百分比计), 放在磁力搅拌器上搅拌 10min, 形成均一溶液, 然后加入适量浓度为 85.0% 的磷酸, 充分搅拌 3h, 制成溶胶. 将溶胶移入坩埚, 进行 50℃ × 7d 陈化处理. 然后, 将陈化的溶胶进行 150℃ × 5h 干燥处理, 获得含有 Ce(SO₄)₂ 的磷酸盐干凝胶.

1.2 材料的性能表征

将上述制备好的样品和聚乙烯醇按 10:1 的比例在玛瑙研钵中充分混合均匀, 压制成 φ6mm × 3mm 的片状试样, 在试样两端涂抹银浆作为电极. 然后, 利用 Zahner Elektrik 公司的 IM6e 型电化学工作站测定材料的复阻抗谱, 测试频率为 1 ~ 10⁶ Hz, 测试温度为室温 (RT) ~ 150℃. 为了考察材料在不同环境下电导率的变化情况, 分别在干燥氩气和空气条件下

测定了样品的复阻抗, 并采用 ZSimpWin 软件计算出样品在不同温度下的电阻 R.

采用美国 TA 公司的 SDTQ600 型热分析仪对所制备凝胶在受热条件下的变化情况进行测定, 加热温度为 RT ~ 400℃, 升温速度 20℃/min. 为防止样品在加热状态下的氧化, 通氮气进行保护, 氮气流量为 80mL/min. 采用美国 Varian 公司的 Infinity Plus 300WB 型固体核磁共振谱仪测定所制备材料的 ³¹P NMR 谱, 标样为浓度 80% H₃PO₄, 共振频率 121.377MHz. 其中, 采用 H 通道去耦单脉冲程序, 探头 4.0mm, 样品转速 10kHz.

2 试验结果分析与讨论

图 1 是含有不同浓度 Ce(SO₄)₂ 的磷酸盐干凝胶的质子电导率随温度变化的关系曲线, 可以看出, 每个样品的电导率与温度之间的关系都很好地符合 Arrhenius 方程

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中: T 为绝对温度, K; σ 为电导率, S/m; σ₀ 为常数; E_a 为质子传导激活能, kJ/mol; R 为气体常数, J/(mol · K).

随着 Ce(SO₄)₂ 浓度的增大, 材料的质子电导率增大. 当 Ce(SO₄)₂ 含量为 0.81% 时, 材料的电导率达到最大值. 之后, 再增加 Ce(SO₄)₂ 含量, 电导率开始下降. 且 Ce(SO₄)₂ 的含量为 1.22% 的材料质子电导率几乎降到未添加 Ce(SO₄)₂ 的干凝胶水平, 说明 Ce(SO₄)₂ 对材料性能的影响存在一最佳值.

考虑到中温燃料电池的工作温度, 根据图 1 的结果计算出每种材料在 100 和 130℃ 空气中的质子电导率以及质子传导激活能 (见图 2). 为了比较凝胶

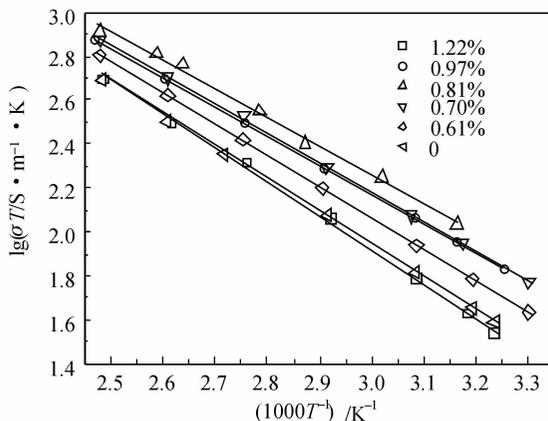


图 1 添加不同浓度 Ce(SO₄)₂ 的磷酸盐凝胶在空气中质子电导率与温度的关系曲线

Fig. 1 Temperature dependence of proton conductivity of the phosphosilicate gels with different contents of Ce(SO₄)₂ in air

在不同介质环境中质子电导率的变化情况,将测定的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为 0.81% 的材料在干燥氩气环境中的各种性能也表示在图 2. 对于每种材料,其在 130°C 的质子电导率均高于 100°C 的数值,并且这两个温度材料的质子电导率都在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为 0.81% 时达到最大值 ($\sigma_{100} = 1.25\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 2.3\text{S/m}$),同时材料的质子传导激活能则在这一浓度达到最小值 ($E_a = 25\text{kJ/mol}$). 与单纯的磷硅酸盐干凝胶相比,材料的质子电导率提高了 70% 以上,质子传导激活能降低约 10%. 但是,当工作环境由空气改为干燥的氩气时, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为 0.81% 材料的质子电导率则下降约 20%,这是由于干燥的氩气中只有很少水分子,所以材料中有部分水分子挥发进入气相以达到体系的平衡,因此使材料的质子电导率有所降低. 尽管如此,这种材料在工作温度高于 100°C 时的质子电导率仍大于 1.0S/m ,这一数值与 Matsuda 等^[3-5]报道的磷硅酸盐凝胶电导率数据 (130°C , 0.7% RH, $\sigma = 1.3\text{S/m}$) 接近,说明 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加降低了材料对周围气氛的敏感性. 然而,当 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量达到 1.22% 时,材料的质子电导率却降低到纯磷硅酸盐凝胶以下水平,这说明 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加存在一最佳范围.

图 3 是磷硅酸盐凝胶添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 前后的热分析曲线,与纯凝胶相比,虽然添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 后材料的热分析曲线形式基本相同,即 DTA 曲线存在两个吸热峰,第一个吸热峰出现在 100°C 附近,第二个吸热峰出现在 170°C 以上,前者对应材料物理吸附水的蒸发,后者则对应材料中结构水的脱出. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加使 DTA 曲线上对应于结构水的吸热峰向高温

方向移动 ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$),说明 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加使得材料对水的保持能力提高,这可能主要得益于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 中 Ce 离子与水分子化学亲和力较高的缘故.

另外,当加热温度升至 100°C 时,纯凝胶的热失重仅为 2%,至 200°C 时的热失重为 6.4%. 与此同时,添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的材料在加热温度升至 100°C 时的热失重为 8.1%, 200°C 时的热失重为 22%. 这些结果表明,添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 后材料的吸附水量是纯凝胶的 4 倍,对于结构水,前者则是后者的 3 倍之多. 这些数据又进一步证实 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 添加后材料的水分保持能力增强,也是含有 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的材料质子电导率得以提高的主要原因.

图 4 是 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 添加前后磷硅酸盐凝胶的 NMR 谱, $\delta = 0$ 处的 NMR 峰是由孤立的正磷酸单元 (PO_4^{3-}) 引起的,其中不含桥氧,故用 Q^0 表示. $\delta = -10$ 处的 NMR 峰是由含具有一个桥氧、且含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 及 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的结构单元引起,用 Q^1 表示. $\delta = -31$ 的同位素峰对应于三个桥氧的磷硅酸盐网络结构单元 (Q^3), $\delta = -44$ 处的 NMR 峰则对应于完全聚合、且具有四个桥氧的 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ 晶体中的结构单元 (Q^4)^[1,9].

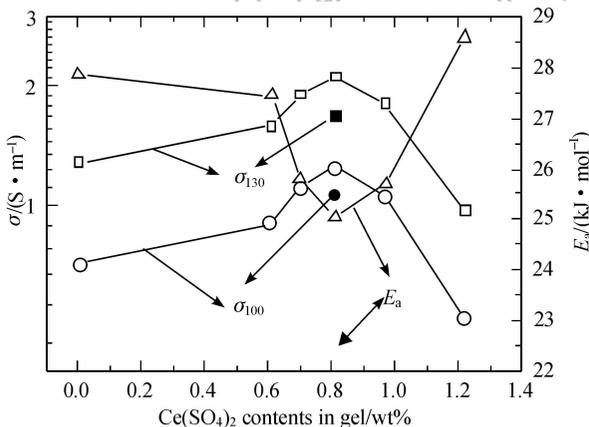


图 2 磷硅酸盐凝胶在不同温度下的质子电导率与激活能随 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 浓度变化的曲线

Fig.2 Variation of proton conductivity and activation energy of the phosphosilicate gels with $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ contents

Symbols “□”, “○” and “△” denote the σ_{130} , σ_{100} and E_a measured in air, respectively. Symbols “■”, “●” and “▲” mean σ_{130} , σ_{100} and E_a measured in dry argon, respectively

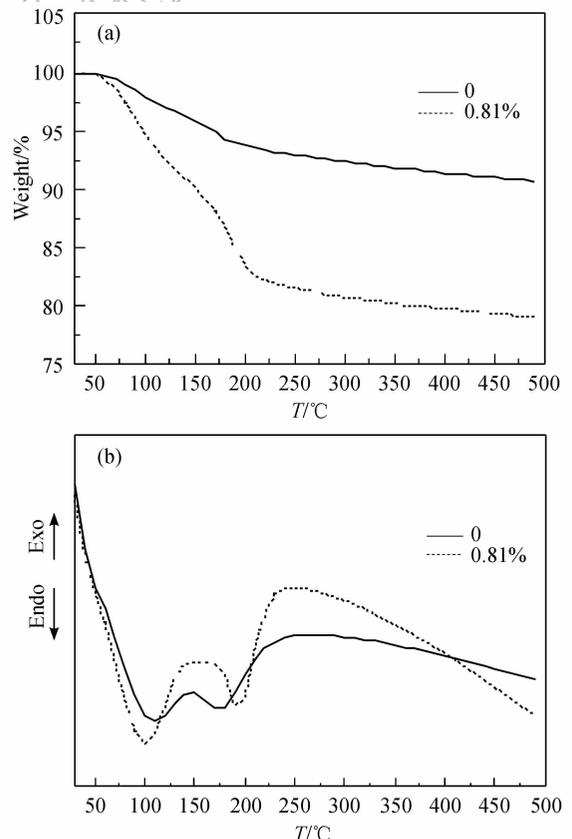


图 3 磷硅酸盐干凝胶添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 前后的 TG(a) 和 DTA (b) 热分析曲线

Fig.3 TG(a) and DTA(b) thermal analysis curves of the phosphosilicate gels without and with $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

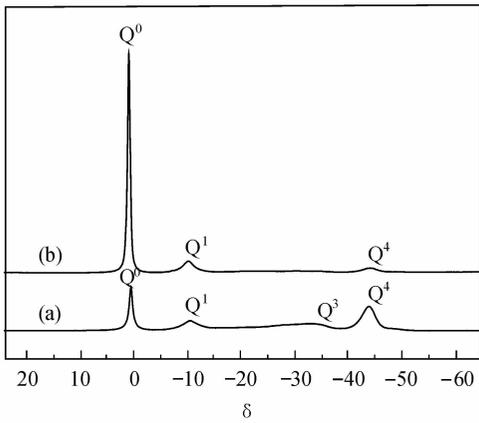


图4 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 添加前后磷硅酸盐凝胶的 ^{31}P NMR谱
Fig. 4 ^{31}P NMR spectra of the phosphosilicate gels with and without $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
(a) Without $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; (b) With 0.81% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

在质子导体中,由于自由 H^+ 离子的半径很小,难以以孤立的 H^+ 离子形式存在.另外, H^+ 离子的极化能力很强,它很容易与电负性大的元素原子以共价键形式结合,形成 NH_4^+ 、 H_3O^+ 和 OH^- 复合离子.质子在两个电负性大的原子之间靠氢键结合,氢原子在氢键中从一侧至另一侧振荡,从而实现质子的传输^[10].本研究所用材料不含有N,所以可能产生质子传输的复合离子为 H_3O^+ 和 OH^- .当材料结构单元中桥氧数量增加时,减少了其与周围离子结合的机会,不利于质子的传输.因此,制备的材料以含桥氧数量少的 Q^0 和 Q^1 结构单元多为宜.

纯凝胶的NMR谱中 Q^0 和 Q^4 峰强度很高, Q^1 和 Q^3 的强度相对较弱,这些NMR峰的强度变化顺序为 $\text{Q}^0 > \text{Q}^4 > \text{Q}^1 > \text{Q}^3$.说明单纯的磷硅酸盐凝胶除含有较多孤立的正磷酸单元外,通过磷酸和硅酸乙酯之间的化学反应生成了较多的 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ 化合物.这种化合物不太稳定,遇水很容易发生水解,这可能是导致磷硅酸盐凝胶长期保存过程中化学耐久性差的主要原因.另外,其中生成的只有四个桥氧的结构单元都是以共价键形式与周围结构单元相连接,从而不利于质子的传输.

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加使材料中 Q^0 峰进一步增强, Q^1 和 Q^4 峰显著减弱, Q^3 峰基本消失,这些NMR峰的强度变化顺序为 $\text{Q}^0 > \text{Q}^1 > \text{Q}^4 > \text{Q}^3$.产生这一变化的原因是 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 引入后,材料中水分子浓度提高,导致磷硅酸盐网络结构单元(Q^3)和 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$

晶体(Q^4)发生水解,促进孤立正磷酸单元的形成^[1].研究表明:温度超过 100°C (即物理吸附水蒸发后)时,材料的质子传导主要依赖于 Q^0 和 Q^1 结构单元^[3].本研究通过在磷硅酸盐干凝胶中添加 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 使材料的质子电导率普遍提高($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为1.22%的样品除外),正好和材料中形成较多有利于质子传导的结构单元变化相吻合.

3 结论

1) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的添加使磷硅酸盐干凝胶的质子电导率提高,并且在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为0.81wt%时达到最大值, $\sigma_{100} = 1.25\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 2.11\text{S/m}$, $E_a = 25\text{kJ/mol}$.这些数值与未添加任何 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的干凝胶相比,提高了70%以上.

2) 干燥的氩气环境使材料的电导率有所下降. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 含量为0.81wt%的样品电导率降低了约20%, $\sigma_{100} = 1.06\text{S/m}$, $\sigma_{130} = 1.68\text{S/m}$, $E_a = 22.4\text{kJ/mol}$.

3) 热分析以及NMR谱测试结果表明: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 添加后,材料中水分子(包括吸附水和结构水)的保持能力提高,形成了较多有利于质子传输的孤立磷酸单元以及含有一个桥氧的结构单元,从而使材料的质子电导率明显提高.

参考文献:

- [1] Antonucci P L, Aricò A S, Cretì P, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **125**(1-4): 431-437.
- [2] Alberti G, Casciola M. *Solid State Ionics*, 2001, **145**(1-4): 3-16.
- [3] Matsuda A, Kanzaki T, Tadanaga K, et al. *Electrochim. Acta*, 2001, **47**(6): 939-944.
- [4] Matsuda A, Kanzaki T, Tatsumisago M, et al. *Solid State Ionics*, 2001, **145**(1-4): 161-166.
- [5] Matsuda A, Kanzaki T, Tadanaga K, et al. *Solid State Ionics*, 2002, **154-155**: 687-692.
- [6] Matsuda A, Nono Y, Tadanaga K, et al. *Solid State Ionics*, 2003, **162-163**: 253-259.
- [7] Casari B M, Langer V. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180**(5): 1616-1622.
- [8] Yang Y, Yang R. *Thermochim. Acta*, 1992, **202**(8): 301-306.
- [9] Fernández-Lorenzo C, Esquivias L, Barboux P, et al. *J. Non-crystall. Solids*, 1994, **176**(2/3): 189-199.
- [10] 王常珍. 固体电解质和化学传感器. 北京:冶金工业出版社, 2000.