



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109400151 B

(45) 授权公告日 2021.01.26

(21) 申请号 201811559860.3

C04B 35/645 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.19

审查员 龚希珂

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109400151 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 李和平 彭家卓 严登峰 徐丽萍

(74) 专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所

52100

代理人 商小川

(51) Int. Cl.

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

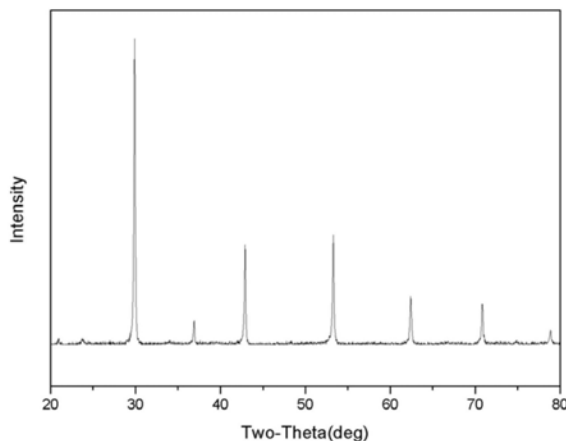
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,所述方法步骤为:一、使用BaCO₃、ZrO₂和Y₂O₃粉末按BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-ξ}化学计量比称取原料;二、将原料粉末球磨混合、烘干、研磨并过筛,得到混合物粉末;三、用压片机将粉末压成圆块并煅烧;四、将圆块研磨并过筛,得粉末;五、将粉末依次三、四重复两次,煅烧后得粉体;六、将粉体装入模具中,压制得素坯;七、将素坯装入样品架中;八、将样品架放置于大腔体压机中进行烧结,即得钇掺杂锆酸钡质子导体材料。本发明烧结过程中加热的同时对样品施加了各面均等的压力,得到化学稳定性好、致密度和机械强度高的样品,烧结得到的样品适合作为固体电解质运用在高压水热体系中。本发明采用的制备方法具有工艺简单,操作方便,反应时间短等优势,取得了很好的效果。



1. 一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,其特征在于:所述方法步骤为:

一、使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末;

二、将称好的原料粉末加无水乙醇球磨混合,球磨后放入烘箱中烘干,烘干后用玛瑙研钵研磨并过200目标准筛,得到混合物粉末;

三、使用压片机在2MPa单轴压力下将研磨过筛后的粉末压成圆块,并在硅钼棒高温炉中煅烧,煅烧温度和时间分别为1200~1400℃和6~24h;

四、将煅烧后的圆块加无水乙醇用玛瑙研钵研磨,研磨至液体全部挥发后过200目标准筛,得到煅烧后的粉末;

五、将得到的粉末依次按照步骤三和步骤四重复操作两次,煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;

六、将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后在压片机和冷等静压机上经10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制,得到初步成型的圆柱状素坯;

七、将圆柱状素坯用铂片包裹起来,装入样品架中;所述样品架包括叶蜡石块、不锈钢加热器、叶蜡石堵头、氮化硼片和氮化硼管,样品架的组装步骤为:a、选取一块立方体叶蜡石块,在其中心钻一个圆柱形通孔;b、在圆柱形通孔内装一个不锈钢加热器;c、将铂片包裹的样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;d、在不锈钢加热器中间放置经氮化硼片密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧;

八、将组装好的样品架放置于大腔体压机中,进行高温高压烧结;烧结温度、压力和时间分别为1000~1200℃、0.5~1 GPa和1~3h;

九、将烧结后的样品取出,清除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料。

2. 根据权利要求1所述的在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,其特征在于:所述步骤五中所得的钇掺杂锆酸钡粉体为掺杂均匀的单一相粉体材料。

3. 根据权利要求1所述的在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,其特征在于:所述步骤九所得的钇掺杂锆酸钡质子导体材料为没有杂质的单一相材料。

一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钇掺杂锆酸钡质子导体材料,尤其涉及一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,属于陶瓷材料技术领域。

背景技术

[0002] 自从Iwahara发现Yb掺杂的SrCeO₃烧结陶瓷具有质子导电性以来,人们开始对这类高温质子导体材料的研究产生浓厚的兴趣。高温质子导体材料在固体氧化物燃料电池、氢传感器、氢泵、电解水制氢、有机电化学加氢或脱氢、氢的分离提纯以及常压合成氨等方面有着十分广泛的应用,是电化学领域研究的热点。

[0003] 通过大量研究发现,BaCeO₃、BaZrO₃、CaZrO₃及SrZrO₃等复合氧化物经掺杂和烧结后也表现出一定的质子导电性,其中BaCeO₃基材料的质子导电能力较强,但由于化学稳定性和机械强度不足极大地限制了其实际应用。BaZrO₃基材料的质子电导率虽然不如BaCeO₃基材料的质子电导率高,但在使用温度范围内,BaZrO₃基材料基本上是纯的质子导体,且具有良好的化学稳定性和机械性能。综合多方面性能,BaZrO₃基材料被认为是最具应用潜力的质子导电材料。

[0004] 对于诸如海底热液喷口流体这样的水热体系,氢逸度被认为是最主要变量之一,因为它控制传质反应的方向、大小以及二次蚀变矿物的形成。而海底热液喷口流体的极端化学和物理条件,使任何原位测量氢逸度的方法都面临严重的技术限制,其中最难克服的障碍是缺乏具有足够机械强度和化学稳定的材料,这些材料可以用来制作适用于高温酸性喷口流体中的化学传感器。

[0005] 目前,质子导体材料一般在常压下烧结制备,常压下烧结性能差,需要在很高的温度($\geq 1500^{\circ}\text{C}$)下烧结,而当烧结温度高于 1400°C 时就会出现明显的钡蒸发现象,此外,常压烧结得到的样品致密度和机械强度不高也限制了其在高压水热等严苛环境中的应用。

[0006] 目前,质子导体材料一般通过在常压下高温烧结制备,而常压烧结材料的性能无法满足具有极端化学和物理条件的水热体系的需求。因此,探索一种制备能够运用于高压水热体系的质子导体材料的新方法刻不容缓。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是:提供一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,利用该方法解决了现有技术常压烧结制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料存在烧结温度高,制备的材料致密度、机械强度和化学稳定性差,难于运用在高压水热体系等问题。

[0008] 本发明的技术方案为:一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,所述方法步骤为:

[0009] 一、使用优级纯的BaCO₃、ZrO₂和Y₂O₃粉末作为起始原料,按BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3- ξ} 的化学计量比准确称取原料粉末;

[0010] 二、将称好的原料粉末加无水乙醇球磨混合,球磨后放入烘箱中烘干,烘干后用玛瑙研钵研磨并过200目标准筛,得到混合物粉末;

[0011] 三、使用压片机在2MPa单轴压力下将研磨过筛后的粉末压成圆块,并在硅钼棒高温炉中煅烧;

[0012] 四、将煅烧后的圆块加无水乙醇用玛瑙研钵研磨,研磨至液体全部挥发后过200目标准筛,得到煅烧后的粉末;

[0013] 五、将得到的粉末依次按照步骤三和步骤四重复操作两次,煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;

[0014] 六、将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后在压片机和冷等静压机上经10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制,得到初步成型的圆柱状素坯;

[0015] 七、将圆柱状素坯用铂片包裹起来,装入样品架中;

[0016] 八、将组装好的样品架放置于大腔体压机中,进行高温高压烧结;

[0017] 九、将烧结后的样品取出,清除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料。

[0018] 所述步骤三中的煅烧温度和时间分别为1200~1400℃和6~24h。

[0019] 所述步骤五中所得的钇掺杂锆酸钡粉体为掺杂均匀的单一相粉体材料。

[0020] 所述步骤七中的样品架包括叶蜡石块、不锈钢加热器、叶蜡石堵头、氮化硼片和氮化硼管,样品架的组装步骤为:a、选取一块立方体叶蜡石块,在其中心钻一个圆柱形通孔;b、在圆柱形通孔内装一个不锈钢加热器;c、将铂片包裹的样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;d、在不锈钢加热器中间放置经氮化硼片密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0021] 所述步骤八中的烧结温度、压力和时间分别为1000~1200℃、0.5~1GPa和1~3h。

[0022] 所述步骤九所得的钇掺杂锆酸钡质子导体材料为没有杂质的单一相材料。

[0023] 本发明的有益效果是:与现有技术相比,本发明有如下优点:

[0024] 本发明在高温高压下烧结制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料,烧结温度在1300℃以下,远低于常压下的烧结温度,有效避免了烧结过程中可能发生的钡蒸发。

[0025] 高温高压下烧结过程中加热的同时对样品施加了各面均等的压力,不添加任何烧结助剂便能得到化学稳定性好、致密度和机械强度高的样品,有效解决了高压水热环境中材料易腐蚀、难密封的难题,烧结得到的样品适合作为固体电解质运用在高压水热体系中。

[0026] 本发明采用的制备方法具有工艺简单,操作方便,反应时间短等优势。

附图说明

[0027] 图1为本发明钇掺杂锆酸钡粉体XRD谱图;

[0028] 图2为本发明高温高压烧结样品断面扫描电镜照片。

具体实施方式

[0029] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将参照本说明书附图对本发明作进一步的详细描述。

[0030] 如附图1~2所示,一种在高温高压下制备钇掺杂锆酸钡质子导体材料的方法,所述方法步骤为:

[0031] 一、使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末;

[0032] 二、将称好的原料粉末加无水乙醇球磨混合,球磨后放入烘箱中烘干,烘干后用玛瑙研钵研磨并过200目标准筛,得到混合物粉末;

[0033] 三、使用压片机在2MPa单轴压力下将研磨过筛后的粉末压成圆块,并在硅钼棒高温炉中煅烧;

[0034] 四、将煅烧后的圆块加无水乙醇用玛瑙研钵研磨,研磨至液体全部挥发后过200目标准筛,得到煅烧后的粉末;

[0035] 五、将得到的粉末依次按照步骤三和步骤四重复操作两次,煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;

[0036] 六、将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后在压片机和冷等静压机上经10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制,得到初步成型的圆柱状素坯;

[0037] 七、将圆柱状素坯用铂片包裹起来,装入由立方体叶蜡石制作的样品架中;

[0038] 八、将组装好的样品架放置于DS-6*1400t大腔体压机中,进行高温高压烧结;

[0039] 九、将烧结后的样品取出,清除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料。

[0040] 所述步骤三中的煅烧温度和时间分别为1200~1400℃和6~24h。

[0041] 所述步骤五中所得的钇掺杂锆酸钡粉体为掺杂均匀的单一相粉体材料。

[0042] 所述步骤七中的样品架包括叶蜡石块、不锈钢加热器、叶蜡石堵头、氮化硼片和氮化硼管,样品架的组装步骤为:a、选取一块立方体叶蜡石块,在其中心钻一个圆柱形通孔;b、在圆柱形通孔内装一个不锈钢加热器;c、将铂片包裹的样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;d、在不锈钢加热器中间放置经氮化硼片密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0043] 所述步骤八中的烧结温度、压力和时间分别为1000~1200℃、0.5~1GPa和1~3h。

[0044] 所述步骤九所得的钇掺杂锆酸钡质子导体材料为没有杂质的单一相材料,高温高压烧结未改变其相组成。

[0045] 实施例1:使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1200℃下煅烧24h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯($\Phi 8\text{mm} \times 7\text{mm}$);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0046] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0047] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0048] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0049] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0050] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为0.5GPa,烧结温度为1000℃,烧结时间为3h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组

成。

[0051] 实施例2:使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1300℃下煅烧12h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯($\Phi 8\text{mm} \times 7\text{mm}$);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0052] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0053] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0054] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0055] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0056] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为0.5GPa,烧结温度为1100℃,烧结时间为2h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组成。

[0057] 实施例3:使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1400℃下煅烧6h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯($\Phi 8\text{mm} \times 7\text{mm}$);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0058] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0059] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0060] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0061] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0062] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为0.5GPa,烧结温度为1200℃,烧结时间为1h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组成。

[0063] 实施例4:使用优级纯的 BaCO_3 、 ZrO_2 和 Y_2O_3 粉末作为起始原料,按 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\xi}$ 的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1200℃下煅烧24h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯($\Phi 8\text{mm} \times 7\text{mm}$);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0064] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0065] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0066] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0067] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0068] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为1GPa,烧结温度为1200℃,烧结时间为1h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组成。

[0069] 实施例5:使用优级纯的BaCO₃、ZrO₂和Y₂O₃粉末作为起始原料,按BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-ξ}的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1300℃下煅烧12h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯(Φ8mm×7mm);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0070] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0071] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0072] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0073] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0074] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为1GPa,烧结温度为1100℃,烧结时间为2h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组成。

[0075] 实施例6:使用优级纯的BaCO₃、ZrO₂和Y₂O₃粉末作为起始原料,按BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-ξ}的化学计量比准确称取原料粉末,以无水乙醇作介质球磨混合8小时,再经干燥、研磨和过筛后用压片机在2MPa压力下压成直径为20mm的圆块,然后在1400℃下煅烧6h,重复煅烧三次后得到钇掺杂锆酸钡粉体;将钇掺杂锆酸钡粉体装入模具中,先后经过10MPa单轴压力和200MPa静水压力压制成圆柱状素坯(Φ8mm×7mm);使用铂片将圆柱状素坯包裹做成样品,并装入由立方体叶蜡石块制作的传压样品架中,组装方式如下:

[0076] (1) 在边长为53mm的立方体叶蜡石块中心钻直径为12mm的圆柱形通孔;

[0077] (2) 圆柱形通孔内装三层厚度为0.1mm的不锈钢片做加热器;

[0078] (3) 将样品置于氮化硼管中,两端用氮化硼片密封;

[0079] (4) 不锈钢加热器中间放置氮化硼密封好的样品,两端用叶蜡石堵头塞紧。

[0080] 样品组装完成后,将样品架置于DS-6*1400t大腔体压机中进行高温高压烧结,设定烧结压力为1GPa,烧结温度为1000℃,烧结时间为3h;烧结完成后,将样品取出并剥除表面的铂片,即得到钇掺杂锆酸钡质子导体材料,根据XRD分析表明,通过本发明制备方法制备的钇掺杂锆酸钡质子导体材料是单一物相,无杂质相,高温高压下烧结未改变其相组成。

[0081] 本发明未详述之处,均为本技术领域技术人员的公知技术。最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

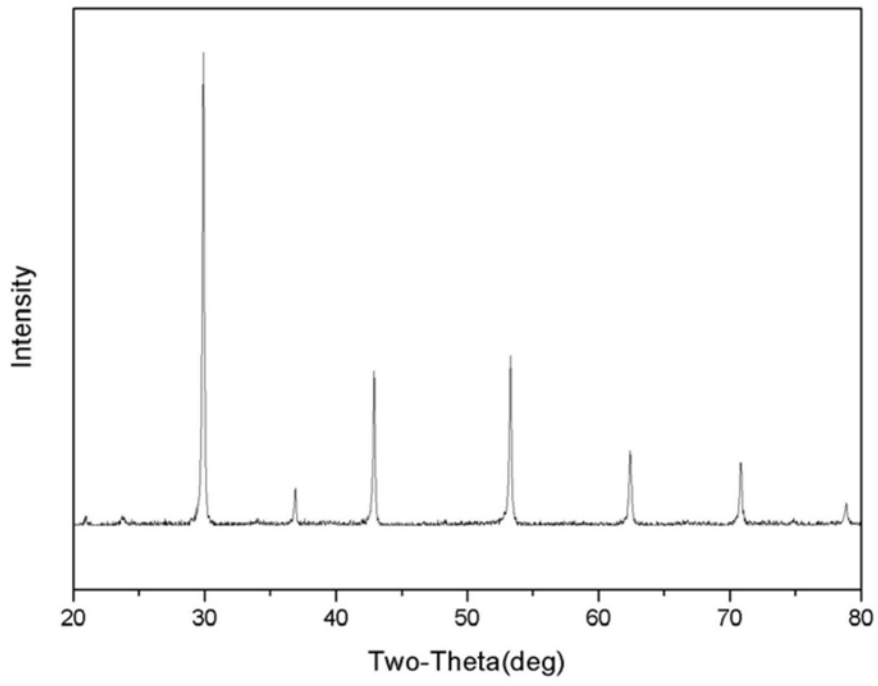


图1

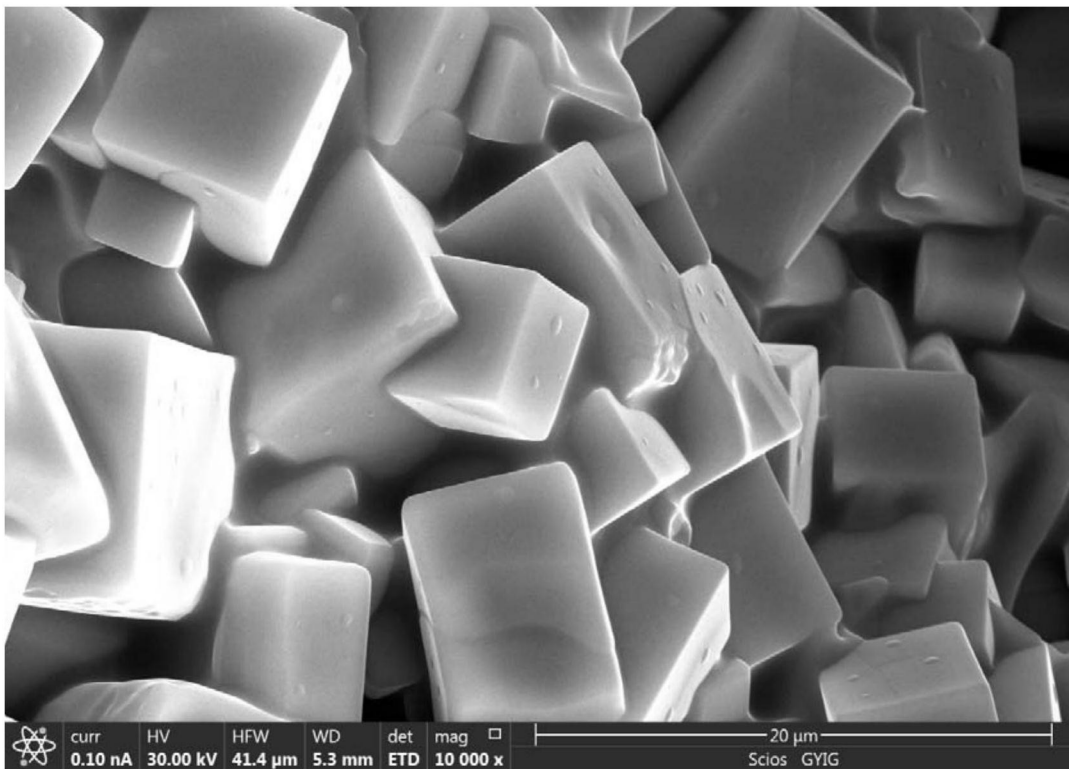


图2