

# BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>(Ln=Gd, Sm, Eu) 固体 电解质的低温制备及其燃料电池性质\*

蒋 凯 何志奇 王鸿燕 梁宏伟 孟 建\*\* 任玉芳 苏 镛

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室,长春 130022)

**摘要** 利用溶胶-凝胶法低温合成了 BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>(Ln=Gd, Sm, Eu) 固体电解质,X 射线粉末衍射表明 900 ℃即形成正交钙钛矿结构,较高温固相反应合成温度降低了约 600 ℃。测定了样品的阻抗谱和电导率,研究了其导电机理,溶胶-凝胶法合成可减小或消除固体电解质的晶界电阻,800 ℃时 BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> 的  $\sigma = 7.87 \times 10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>,以它为电解质的氢氧燃料电池开路电压接近 1 V,最大输出功率密度为 30 mW·cm<sup>-2</sup>。

**关键词** BaCeO<sub>3</sub> 固体电解质 燃料电池 阻抗谱 溶胶-凝胶法

固体氧化物燃料电池(SOFC)以发电效率高、对燃料适应性宽、无腐蚀、全固化、低污染等优良特性而引人注目<sup>[1~3]</sup>。传统的固体氧化物燃料电池的电解质采用钇稳定的氧化锆(YSZ),其工作温度必须在 1 000 ℃左右才能达到足够的离子电导率,如果 SOFC 工作温度降至 800 ℃,其寿命可望延长 3 倍,且可降低材料和制作的成本。薄膜型的 YSZ 固体电解质的制备及中、低温下具有高离子电导率的稳定的固体电解质研究开发是降低 SOFC 工作温度的主要途径。掺杂的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 体系虽然在较低的温度下具有较高的离子电导率,但电解质在低氧分压下晶格氧易被还原,出现电子导电,影响了电池的开路电压及电池性能,使其应用受到很大的限制<sup>[4, 5]</sup>。稀土掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 基固体电解质在中温下具有较高的氧离子和质子混合导电能力而备受人们的重视,在能源转换、氢及含氢化合物传感器、有机合成(加氢、脱氢)、氢气制备及氢泵等方面有着广泛的应用前景<sup>[6~10]</sup>。传统的高温固相反应合成烧结温度在 1 500 ℃以上<sup>[9]</sup>,能耗高,用溶胶-凝胶法能使各组分在分子水平上均匀混合,合成温度低,产品纯度高,粒径小,可以减小或消除晶界电阻<sup>[11]</sup>。

本文采用溶胶-凝胶法制备了 BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> 固体电解质,研究了其导电机理,以它作电解质研究了燃料电池性能。

1998-08-14 收稿, 1998-12-04 收修改稿

\* 国家重点基础研究专项经费和国家自然科学基金(批准号: 29831010)资助项目

\*\* 联系人

# 1 实验

## 1.1 样品的制备

按  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  化学计量比将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  溶液和  $\text{Ba}(\text{Ac})_2$  固体混合, 并加入两倍于金属离子总摩尔数的柠檬酸, 用氨水调节  $\text{pH} \approx 8$ , 于  $50\sim 70^\circ\text{C}$  水浴蒸发, 得到透明溶胶, 继续蒸发, 得到凝胶。于  $120^\circ\text{C}$  干燥后,  $900^\circ\text{C}$  灼烧 8 h, 压制成型后于  $1300^\circ\text{C}$  烧结 10 h 使其致密, 自然退火至室温。

## 1.2 样品表征及电性质测试

用日本理学 D/Max-IIIB 型 X 射线衍射仪的  $\text{CuK}\alpha 1$  射线测定样品的 XRD 谱, 并采用单晶硅作内标。用日产 SC-701 型 QUICK COATER 在样品两面真空辉光放电镀铂作电极, 利用 Solartron SI1287 电化学接口和 SI1255 频响分析仪测定其不同温度下的阻抗谱, 频率范围为  $10^6\sim 0.1\text{ Hz}$ , 微扰电压为  $10\text{ mV}$ , 温度由 DWT-702 型控温仪控制。

镀铂后的片以金浆焊接铂丝作导线, 组成“气体(1),  $\text{Pt}/\text{BaCe}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.9}/\text{Pt}$ , 气体(2)”电池, 测试不同气氛下的电池电动势和氢氧燃料电池工作性质。

# 2 结果与讨论

## 2.1 XRD 谱图分析

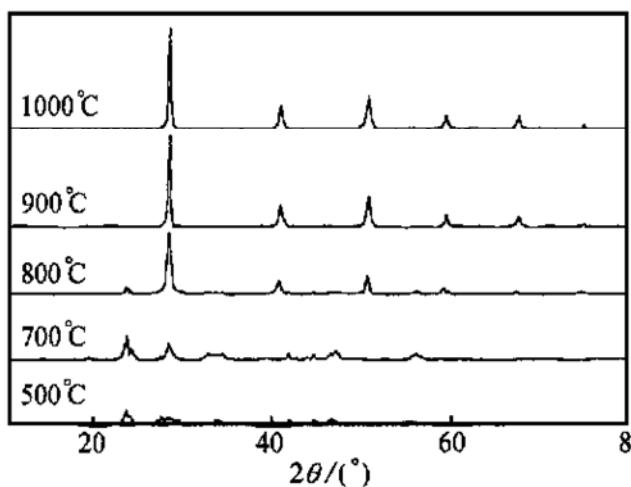


图 1 不同温度下煅烧 8 h 的  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  的 XRD 谱

图 1 为不同温度下煅烧 8 h  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  的 XRD 谱, 从图中可以看出,  $800^\circ\text{C}$  灼烧后的样品已形成较为完整的衍射峰, 表明此时  $\text{BaCeO}_3$  物相基本形成。 $900^\circ\text{C}$  以后, 衍射线不再变化, 说明物相在  $900^\circ\text{C}$  时已经彻底形成, 较传统的高温固相反应法合成温度降低了约  $600^\circ\text{C}$ 。由于 Ba 原子序数较大, O 原子的 X 射线散射很弱, 因此样品的 X 射线衍射峰只表现出阳离子的晶格衍射, 但中子衍射结果表明,  $\text{BaCeO}_3$  低温下为正交钙钛矿结构(空间群:  $\text{Pmcn}$ )<sup>[6]</sup>。晶胞参数为  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ :  $a = 0.8897\text{ nm}$ ,  $b = 0.6219\text{ nm}$ ,  $c = 0.6224\text{ nm}$ ;  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ :  $a = 0.8866\text{ nm}$ ,  $b = 0.6218\text{ nm}$ ,  $c = 0.6224\text{ nm}$ ;  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$ :  $a = 0.8855\text{ nm}$ ,  $b = 0.6219\text{ nm}$ ,  $c = 0.6225\text{ nm}$ 。 $a$  轴随稀土离子半径的减小略有减小, 但  $b$ ,  $c$  轴基本不变。

## 2.2 阻抗谱

图 2 为不同温度下  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  的复平面阻抗谱。利用 Zview 软件<sup>1)</sup> 对阻抗谱进行拟合得到其等效电路及其参数(表 1)。一般情况下, 阻抗谱高频端与实轴的交点为导线和接触电阻( $R_0$ ), 从高频至低频分别对应于体电过程、晶界过程和电解质/电极界面过程, 即  $R_{\text{总}} = R_0 + R_b + R_{\text{gb}} + R_{\text{ct}}$ ( $R_b$ ,  $R_{\text{gb}}$ ,  $R_{\text{ct}}$  分别为体电阻、晶界电阻和电解质/电极界面电荷迁移电阻)。溶

1) Zview (ver. 1.2), 阻抗/增益相位图形和分析软件, Scribner Associates, 1996

胶凝法合成的样品阻抗谱图中晶界过程较小或消失; 可能与样品纯度高, 粒径小, 颗粒均匀有关。300 ℃阻抗谱由一个下沉半圆和一条直线段组成, 晶界过程消失, 半圆对应于体电过程, 直线对应于电解质/电极界面电荷迁移过程。随着温度的升高, 体电阻逐渐减小, 高频半圆变小, 直到消失, 低频线段逐渐弯曲, 最终变为下沉半圆, 电解质/电极界面迁移的可逆性增大。

### 2.3 导电机理

纯的 BaCeO<sub>3</sub> 电导率很低, 900 ℃时仅为  $2.13 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。Ln<sup>3+</sup> 取代晶格中的 Ce<sup>4+</sup> 后, 为了保持电荷平衡, 便产生了氧空位(Vö), 氧空位与 O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 结合形成晶格氧(O<sub>0</sub>)、空穴(h<sup>•</sup>) 和质子(H<sup>+</sup>), H<sub>2</sub>O 与空穴结合产生质子和 O<sub>2</sub>, 因此 BaCe<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 是质子、氧离子(氧空位)和电子(空穴)的混合导体。随着取代量(x) 的增大, 氧空位浓度增大, 电导率增大, 当 x 增大到一定程度, 氧空位发生簇合, 电导率下降, 从图 3 可以看出以 20% 的稀土掺杂电导率最高。

表 1 BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2.92</sub>阻抗谱拟合等效电路参数<sup>a)</sup>

参数	25 ℃	300 ℃	800 ℃
$R_0/\Omega$	$3.36 \times 10^3$	$2.64 \times 10^3$	
$R_b/\Omega$	$7.57 \times 10^4$	$5.06 \times 10^3$	$R_0+R_b=18.02$
$\phi_b$	0.750	0.648	-
$T_b/\text{F}$	$1.16 \times 10^{-9}$	$2.20 \times 10^{-8}$	-
$R_{gb}/\Omega$	$3.32 \times 10^4$	-	-
$\phi_{gb}$	0.551	-	-
$T_{gb}/\text{F}$	$4.28 \times 10^{-7}$	-	-
$R_{ct}/\Omega$	$\infty$	$\infty$	5.15
$\phi_{ct}$	0.597	0.236	0.432
$T_{ct}/\text{F}$	$3.52 \times 10^{-5}$	$5.47 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-2}$

a)  $Z_{\text{CPE}} = 1/[T(i^* \omega)^\phi]$

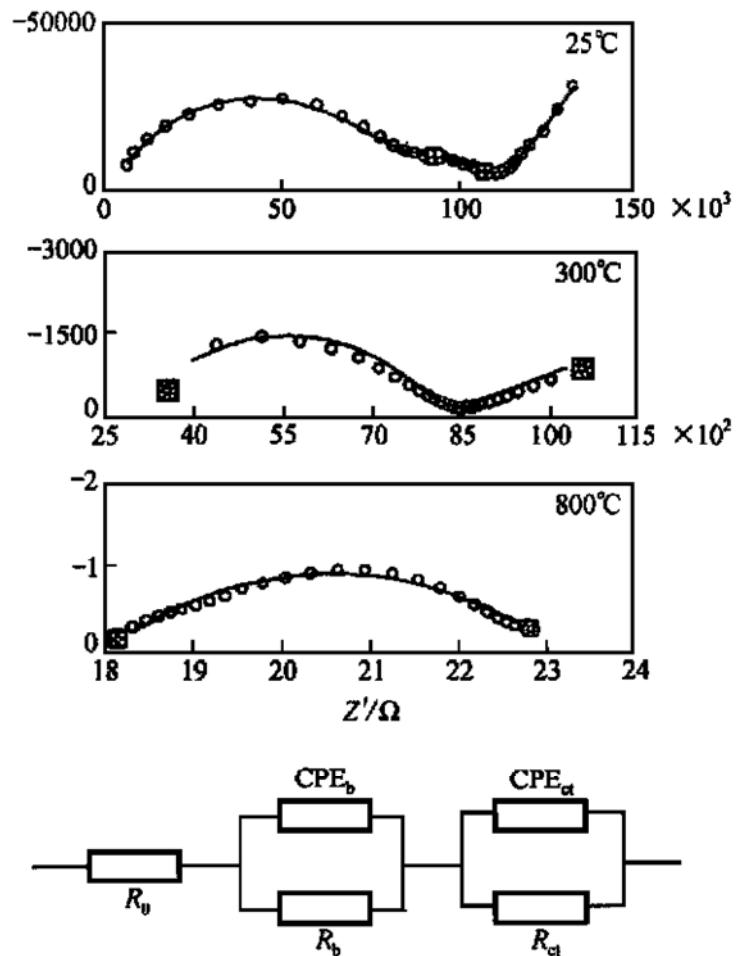
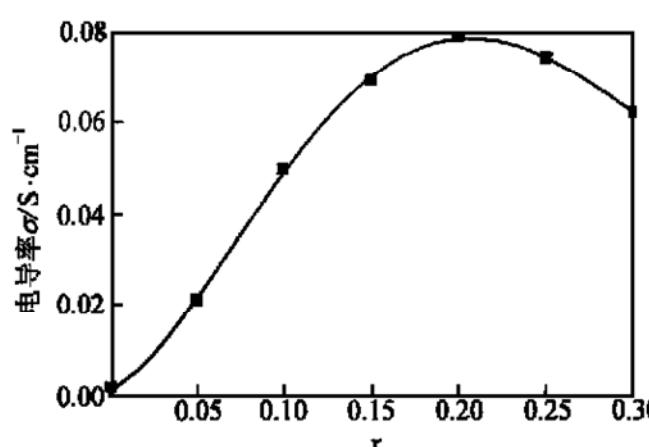


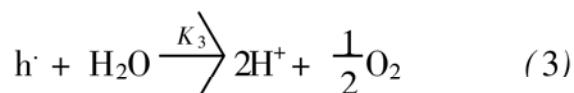
图 2 BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>的交流阻抗谱及等效电路  
○为实验点, 实线为拟合曲线



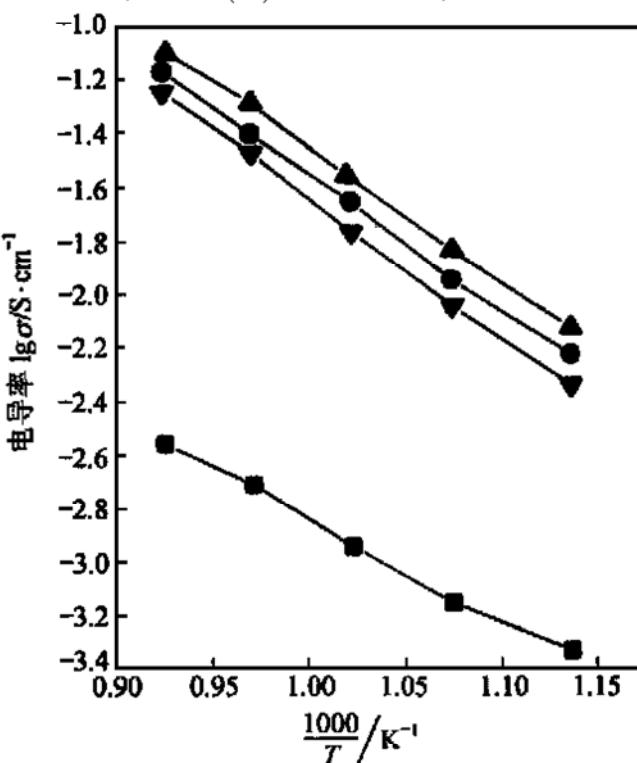
图3  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率与  $x$  的关系

小, 氧离子导电性增强, 电动势增加。尽管电池2电动势远低于理论值(600和800℃时分别为29.5和35.7 mV), 电池电动势还是稳定的, 电池两边引入水蒸气后, 反应(2)和(3)发生, 产生质子导电。氧离子和空穴导电性减弱。温度升高, 反应(2)和(3)向左移动, 质子浓度及质子迁移数减小, 电池电动势减小, 电池3为一个水蒸气浓差电池, 高湿度边的电极为负极。电池4和5中既存在氧浓差又存在水蒸气浓差, 电池4获得较高的电动势的同时, 电池5的电动势却为负值。这些电池的电动势表明, 电解质在低温下氧离子导电性较低, 空穴导电性较强, 在潮湿气氛中产生很强的质子导电性。温度升高, 氧离子导电性逐渐增强, 质子导电性减弱, 但氧离子和质子迁移数之和接近于1。

图4为  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  的 Arrhenius 曲线, 800℃时  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  的  $\sigma = 7.87 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 虽小于掺杂的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  体系, 但与 1000℃



以  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  作为固体电解质, 组成“气体(1),  $\text{Pt}/\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.9}/\text{Pt}$ , 气体(2)”电池, 不同气氛下电池电动势列于表2。在不同氧分压的干燥气体中(电池1), 假如气氛足够干时, 反应(2)和(3)不存在, 质子导电可忽略不计, 氧离子和空穴是主要的载流子, 电池1的电动势很小, 说明此时电解质中氧离子导电性很弱, 温度升高, 反应(1)向左移动, 空穴浓度减

图4  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.2$ ) 的电导率与温度的关系

■ —  $x = 0$ , ● — Eu, ▲ — Gd, ▼ — Sm

表2 不同气氛下的电池电动势

电池 气体(1) // 气体(2)	电动势/mV	
	600℃	800℃
干空气 <sup>a)</sup> // 干氧气	2.9	5.8
湿空气 <sup>b)</sup> // 湿氧气	12.3	10.4
湿空气 // 干空气	31.0	14.0
湿空气 // 干氧气	41.0	20.5
干空气 // 湿氧气	-27.1	-6.2

a) 干气通过  $\text{P}_2\text{O}_5$  干燥

b) 湿气通过  $\text{H}_2\text{O}$ , 含饱和水蒸气

左右 YSZ 的电导率相当, 可以满足燃料电池的需要.

## 2.4 燃料电池性质

以 Pt 作电极组成平面型 SOFC“H<sub>2</sub>(1 atm), Pt/BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>/Pt, Air(1 atm)”, 假设空气中按体积百分比含 3% 的水蒸气, 21% 的氧气, 即  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ , 根据 Nerst 方程:  $E = E_0 + (RT/4F) \ln([P_{\text{H}_2}]^2 [P_{\text{O}_2}] / [P_{\text{H}_2\text{O}}]^2)$  可以计算出燃料电池 800 °C 时理论电动势 ( $E_{\text{理}}$ ) 为 1.355 V. 图 5 为燃料电池的特征曲线, 电解质厚度为 1.0 mm, 800 °C 时 Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub> 为电解质的电池电动势 ( $E_{\text{实}}$ ) 分别为 0.984, 0.976, 0.970 V, 最大功率密度分别为 30, 29, 26 mW·cm<sup>-2</sup>, 表明以离子(H<sup>+</sup> + O<sup>2-</sup>) 导电为主. 由于存在导线及接触电阻, 最大输出功率较根据所测电导率计算所能达到的最佳值小得多, 可以通过制造工艺及薄膜化的进一步研究提高燃料电池的工作性能.

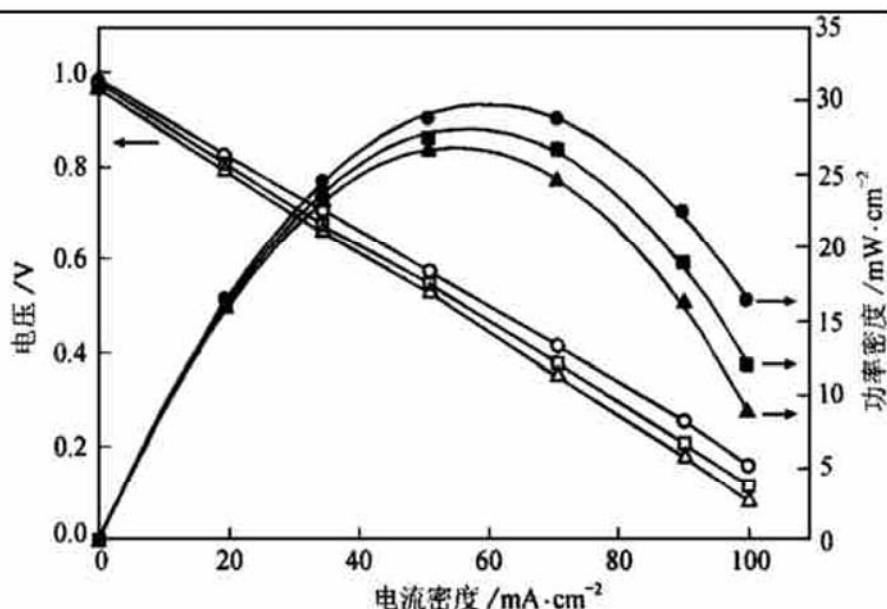


图 5 BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> 为电解质 SOFC 的特征曲线

○—Gd, □—Eu, △—Sm

## 3 结论

采用溶胶-凝胶法合成了 BaCe<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub>(Ln= Gd, Sm, Eu) 固体电解质, 较传统的高温固相反应合成温度降低了约 600 °C, 降低了样品的晶界电阻. 在水蒸气存在下, 样品为 H<sup>+</sup> + O<sup>2-</sup> 混合导体, 低温下 H<sup>+</sup> 导电占优势, 而高温时以 O<sup>2-</sup> 导电为主. 800 °C 时 BaCe<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2.9</sub> 的电导率为  $7.87 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 以它为电解质组成平面型氢氧燃料电池的开路电压为 0.984 V, 最大功率密度为 30 mW·cm<sup>-2</sup>.

## 参 考 文 献

- 1 Minh N Q. Ceramic fuel cells. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563~ 588
- 2 江 义, 李文钊, 王世中. 高温固体氧化物燃料电池(SOFC) 进展. 化学进展, 1997, 9(4): 387~ 396
- 3 Meng G Y, Liu W Y, Peng D K. New solid state fuel cells — green power source for 21st century. In: Meng G Y, Liu W Y, Peng D K, eds. 97th Xiangshan Sci Conf on New SSFCs. Hefei: Anhui Sci & Tech Press, 1998. 1~ 16

- 4 Shuk P, Wiemhofer H -D, Guth U, et al. Oxide ion conducting solid electrolytes based on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Solid State Ionics*, 1996, 89: 179~ 196
- 5 Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 1996, 83: 1~ 16
- 6 Iwahara H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. *Solid State Ionics*, 1995, 77: 289~ 298
- 7 Bonanos N, Knight K S, Ellis B. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 161~ 170
- 8 Iwahara H. Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 9~ 15
- 9 Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on  $\text{BaCeO}_3$ . *J Electrochem Soc*, 1988, 135(2): 529~ 533
- 10 Frade J R. Theoretical behavior of concentration cells based on  $\text{ABO}_3$  perovskite materials with proton and oxygen ion conduction. *Solid State Ionics*, 1995, 78: 87~ 93
- 11 Huang K, Feng M, Goodenough J B. Sol-gel synthesis of a new oxide-ion conductor Sr- and Mg-doped  $\text{LaGaO}_3$  perovskite. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(4): 1 100~ 1 104