

2002-08-28

Ionic Conduction in $\text{Ba}_{(0.95)}\text{Ce}_{(0.9)}\text{Y}_{(0.1)}\text{O}_{(3-\alpha)}$ Solid Oxide and its Performance in Fuel Cell

Gui-lin MA

Ding-xian JIA

Li-gan QIU

Hui SHI

Rong CHEN

Recommended Citation

Gui-lin MA, Ding-xian JIA, Li-gan QIU, Hui SHI, Rong CHEN. Ionic Conduction in $\text{Ba}_{(0.95)}\text{Ce}_{(0.9)}\text{Y}_{(0.1)}\text{O}_{(3-\alpha)}$ Solid Oxide and its Performance in Fuel Cell[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(3): Article 15.

DOI: 10.61558/2993-074X.3300

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)03-0321-06

Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 固体氧化物的 离子导电性及其燃料电池性能

马桂林^{1*}, 贾定先¹, 仇立干¹, 石慧², 陈蓉¹

(1. 苏州大学理学院化学化工系, 江苏苏州 215006; 2. 苏州市卫生学校, 江苏苏州 215002)

摘要: 以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 氧化物陶瓷为固体电解质, 以多孔性 Pt 为电极材料, 分别组成氢、氧浓差电池和氢-空气燃料电池, 测定了 600~1 000 °C 范围内的浓差电池电动势, 燃料电池的放电性能和电极极化性能。结果表明, Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 在氢气气氛中几乎是一个纯质子导体, 在氧气气氛中是氧离子与电子空穴的混合导体, 氧离子迁移数在 0.3~0.5 之间, 在氢-空气燃料电池条件下显示出混合离子(质子+氧离子)导电性, 总离子迁移数大于 0.9。该燃料电池性能良好, Pt 电极极化性能很小, 最大输出电流密度为 680 mA·cm⁻² (1 000 °C), 最大输出功率密度为 160 mW·cm⁻² (1 000 °C)。

关键词: Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}; 固体氧化物燃料电池; 质子导体

中图分类号: O 646.23; O614.3; O646

文献标识码: A

近 20 年以来, 掺杂的钙钛矿型 SrCeO₃, BaCeO₃, CaZrO₃, SrZrO₃, BaZrO₃, LnScO₃ (Ln = La, Nd, Sm, Gd) 等无机质子导体相续被发现。这些无机质子导体可用作中、高温燃料电池, 氢传感器, 水蒸汽电解制氢, 氢的分离和提纯, 氢分子泵、有机合成的催化加氢和脱氢等能源变换及各种电化学装置的固体电解质, 具有十分重要的应用价值及广阔的应用前景^[1,2]。

近年来还发现, 对 ABO₃ 钙钛矿型无机氧化物适当改变其 A 与 B 的金属离子数比例, 不仅可保持该无机氧化物的钙钛矿型结构, 而且还将对其化学稳定性、离子导电性等产生显著影响, 我们曾研究了 Ba_xCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (0.90 < x < 1.20) 系列化合物的缺陷结构、离子导电性、化学稳定性以及其他相关的性质, 发现 Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 具有最高的电导率。例如, 1 000 °C 时其干燥空气、湿润空气和湿润氢气中的电导率依次为 1.2 × 10⁻¹ S·cm⁻¹, 1.1 × 10⁻¹ S·cm⁻¹, 6.7 × 10⁻² S·cm⁻¹, Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 还具有比 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 更高的化学稳定性^[3]。本文进一步以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 复合氧化物陶瓷为固体电解质, 以多孔性 Pt 为电极材料, 分别组成氢、氧浓差电池和氢-空气燃料电池, 测定了 600~1 000 °C 范围内的浓差电池电动势及燃料电池放电性能和电极极化性能, 并讨论了它们之间的关系。

收稿日期: 2001-12-16, 修订日期: 2002-01-21

* 通讯联系人, Tel: (86-512) 7168032, E-mail: uumagl@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金科学基金 (No. 20171034) 资助

1 实验部分

1.1 样品制备及 XRD 和 ICP 分析

样品制备按文献[3]方法进行.用日本理学 D/MAX-IIIC 型 X 射线衍射仪对烧结体进行相分析和晶胞参数测定.用电感耦合高频等离子分光光度法(ICP)测定陶瓷样品中的 Ba、Ce、Y 含量,所用仪器为 ICPS-8000 电感耦合高频等离子分光分析仪(日本岛津).

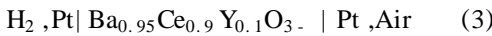
1.2 气体浓差电池电动势测定

测定装置如图 1 所示.将烧结而成的陶瓷加工成直径 13 mm、厚度 0.5 mm 的薄片,在其两面涂布铂黑,铂黑面积均为 0.5 cm^2 ,以 Pyrex 玻璃密封圈熔接陶瓷薄片与氧化铝陶瓷管.在测定前,经验测装置气密性、确认无泄漏后向正、负极两气室分别通入氢分压或氧分压不同的气体,测定下列氢浓差或氧浓差电池于 $600 \sim 1\ 000$ 时的电动势:



1.3 氢-空气燃料电池性能测定

以 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 为固体电解质,多孔性铂黑为电极,组成如下氢-空气燃料电池:



燃料电池的结构与图 1 所示气体浓差电池结构相类似,不同之点是燃料电池的陶瓷薄片两面分别连接两根铂丝,一根用于燃料电池放电时外加负荷,另一根用于与电位差计相连,以测定燃料电池放电时的端电压;此外,在陶瓷薄片圆周绕上铂丝用作电极电势和超电势测定的参比电极.在 $600 \sim 1\ 000$ 范围测定电池放电时的 $I-V$ 特性,用电流遮断法(Current interruption method)测定正、负极的超电势.

2 结果与讨论

2.1 样品结晶相和金属离子相对含量

X 射线衍射分析结果表明,在本实验条件下,制得的陶瓷样品为斜方晶,晶胞参数为: $a = 0.877\ 6 \text{ nm}$, $b = 0.621\ 7 \text{ nm}$, $c = 0.622\ 9 \text{ nm}$, $V = 0.337\ 8 \text{ nm}^3$. 烧结体的相对密度由其晶胞参数,体积和质量求得,约为 95%. 用 ICP 法测得样品中 Ba、Ce、Y 的离子数之比为 0.947 0.900 0.096,故可近似以化学式 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 表示该陶瓷的组成.

2.2 样品的导电特性

为研究陶瓷样品在氢气氛或氧气氛中的导电特性,图 2、图 3 分别示出了由式(1)及式(2)

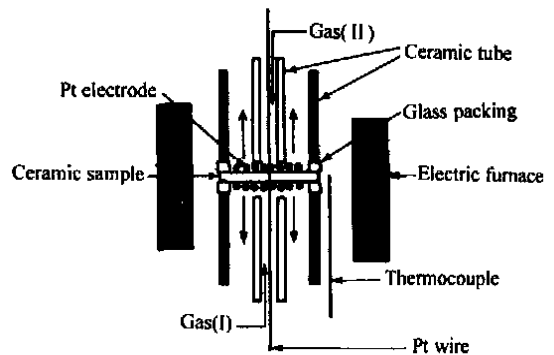


图 1 气体浓差电池示意图

Fig. 1 Schematic diagram of gas concentration cell

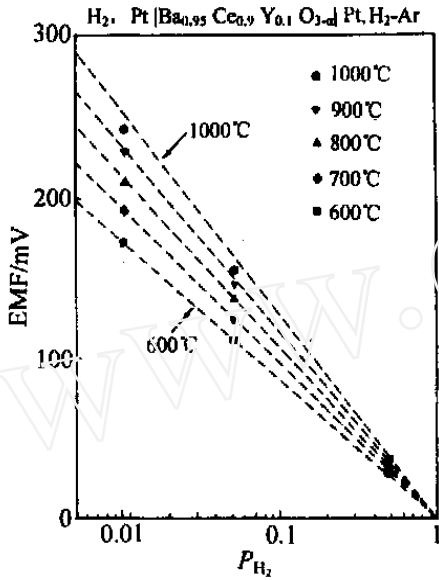


图 2 以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}O₃ 作固体电解质的氢浓差电池电动势

Fig. 2 EMFs of the hydrogen concentration cell

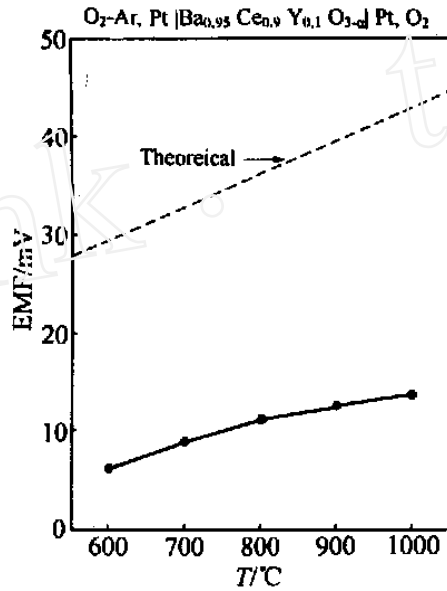


图 3 以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}O₃ 作固体电解质的氧浓差电池的电动势

Fig. 3 EMFs of the oxygen concentration cell

所表示的氢浓差电池和氧浓差电池电动势的测定结果. 图 2 中点线表示根据 Nernst 方程计算得到的氢浓差电池电动势理论值, 而质子迁移数可由电动势实测值与理论值两者直线斜率之比求得. 从图 2 可见, 在 600~900 范围内, 氢浓差电池电动势的实测值与理论值(点线)吻合很好, 质子迁移数为 1. 表明, 该陶瓷样品在此温度区是一个纯质子导体. 但当温度达到 1000 时, 电动势的实测值已较明显地偏离了理论值, 其偏离程度约在 10% 以内, 相应的质子迁移数大于 0.9. 这意味着此时样品中的电荷载流子除了质子外, 还应含有少量电子. 这种少量的电子电导乃是由于高温(1000)下少量 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺ 而产生的, 但这种还原作用甚为微弱, 可能与样品中低氧化态的 Y³⁺ 在 Ce⁴⁺ 位置的掺杂有关. 综合上述结果, 可认为在氢气气氛中, 600~1000 范围内, Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 陶瓷样品几乎是一个纯质子导体.

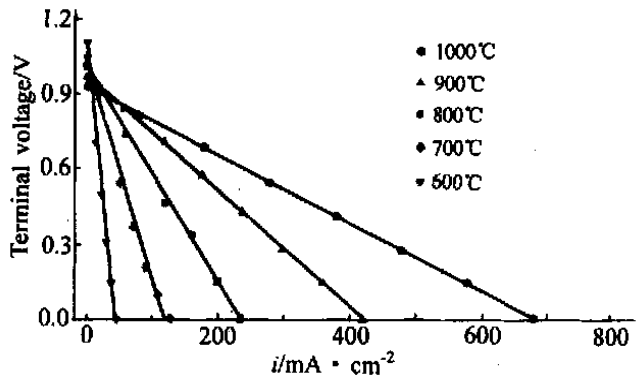
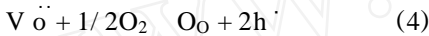


图 4 以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}O₃ 作固体解质的氢-氧

Fig. 4 Discharge characteristics of the fuel cell; electrolyte thickness = 0.7 mm

对氧浓差电池,由图 3 可见,其电动势实测值与理论值(点线)相差较大,氧离子迁移数约在 0.3 ~ 0.5 之间,这表明 $Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 在氧气气氛中是一个氧离子与电子空穴的混合导体.其中,电子空穴(h)的产生来自氧与氧空位(Vö)缺陷的反应:



2.3 燃料电池的放电性能

图 4 为燃料电池 $I-V$ 曲线.如图可见,在 600 ~ 1 000 范围内,放电电流 ~ 电压均成线性关系,表明该燃料电池放电性能良好.其开路电压(OCV),数值在 0.92 ~ 1.1 V 之间.由 OCV 与理论电动势之比可求得该燃料电池的离子迁移数,其数值大于 0.8.已经证实^[4~7], $BaCeO_3$ 基陶瓷在高温燃料电池条件下显示出质子与氧离子的混合导电性.故由本文所测得的这一燃料电池的离子迁移数当为质子与氧离子的混合离子迁移数,除此以外还应包含一定成分的电子导电.根据上述气体浓差电池的测定结果可知,电子导电性主要来自电子空穴产生的 p-型电子导电.图 4 给出,该电池输出的最大电流密度为 $680 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1000 °C),小于前文报道的 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 固体氧化物燃料电池最大输出电流密度 $980 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 000 °C)^[7].但由于在后者 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 采用的厚度为 0.5 mm,而 $Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 的厚度为 0.7 mm.根据欧姆定律进行近似换算, $Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 固体氧化物燃料电池最大输出电流密度可达 $950 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 000 °C),接近于 $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 燃料电池最大输出电流密度.

图 5 为 $Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 固体氧化物燃料电池在各温度下的功率输出密度.随温度升高,功率输出密度增大,最大功率输出密度为 $160 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 000 °C,固体电解质厚度为 0.7 mm).这不仅是由于随温度升高,离子(质子 + 氧离子)的总电导率增大(另文报道),还由于随

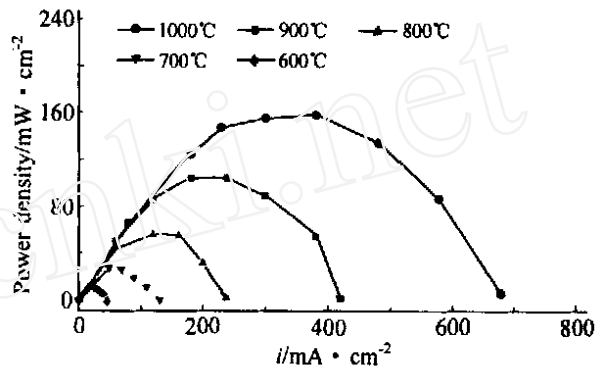


图 5 $Ba_{0.95}Ce_{0.9}O_{3-\delta}$ 固体氧化物燃料电池的功率输出密度

Fig. 5 Power output densities of the fuel cell; electrolyte thickness = 0.7 mm

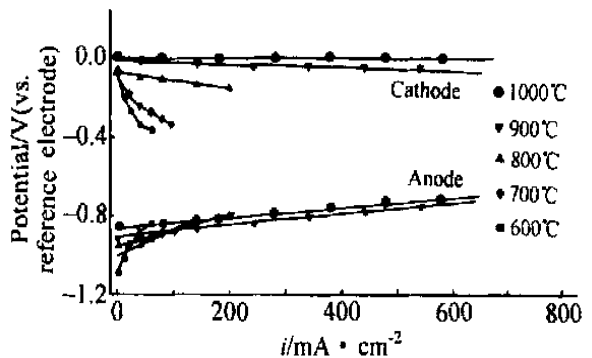


图 6 $Ba_{0.95}Ce_{0.9}O_{3-\delta}$ 固体氧化物燃料电池的电极极化特性

Fig. 6 Polarization characteristics (IR free) of the electrodes of the fuel cell

温度升高,电极极化作用变小的缘故.

图 6 为 Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- 固体氧化物燃料电池的正、负极在各温度下的极化特性. 如图可见,700 以下,正、负极的极化作用(超电势)较大,高于 800 时,电极的极化作用较小,1000 时,极化作用最小. 较小的极化作用与良好的电极性能是该燃料电池具有良好性能的重要因素.

3 结 论

以 Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- 复合氧化物陶瓷为固体电解质,以多孔性 Pt 为电极材料,分别组成氢、氧浓差电池和氢-空气燃料电池,测定了 600~1 000 范围的浓差电池电动势及燃料电池放电性能和电极极化性能. 结果表明,Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- 在氢气气氛中几乎是一个纯质子导体,在氧气气氛中是一个氧离子与电子空穴的混合导体,而在氢-空气燃料电池条件下则是一个混合离子(质子和氧离子)导体. 氢-空气燃料电池性能良好,化学性质稳定,Pt 电极极化作用很小,最大输出电流密度为 680 mA·cm⁻²(1 000),最大输出功率密度为 160 mW·cm⁻²(1 000),接近于最好的同类 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃- 固体氧化物燃料电池性能.

Ionic Conduction in Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- Solid Oxide and its Performance in Fuel Cell

MA Gui-lin^{1*}, JIA Ding-xian¹, QIU Li-gan¹, SHI Hui², CHEN Rong¹

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Science, Suzhou University, Suzhou 215006, China; 2. Suzhou Health School, Suzhou 215002, China)

Abstract: Using Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- as a solid electrolyte and porous platinum as electrodes, hydrogen and oxygen concentration cells and hydrogen-air fuel cell were constructed, respectively. Electromotive forces(MEFs) of the gas concentration cells and *I-V* characteristics of the fuel cell were determined in the temperature range of 600~1 000 . The Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- exhibited almost the pure protonic conduction under hydrogen gas, and a mixed conduction of oxide-ion and electron hole with oxide-ion transport number of 0.3~0.5 under oxygen gas. It exhibited a mixed conduction of proton and oxide-ion with the total ion transport number above 0.9 under the fuel cell condition. The fuel cell showed satisfactory performances. The polarizations at both electrodes were very small. The maximum of short-circuit current density and power-output density drawn from the cell were about 680 mA·cm⁻² and 160 mW·cm⁻² at 1000 , respectively.

Key words: Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.1}O₃- , Solid oxide fuel cell , Proton conductor

References :

- [1] Iwahara H, Shimura T, Matsumoto H. Protonic conduction in oxides at elevated temperatures and their possible application[J]. *Electrochemistry*. ,2000 ,68(3) :154.
- [2] He Zhiqi , Jiang Kai , Meng Jian , Ren Yufang , Su Qiang. Synthesis and ionic conductivity of $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-0.5x}$ prepared by sol-gel method[J]. *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)* ,1998 , 15 :22.
- [3] Guilin Ma , Shimura T , Iwahara T , Iwahara H. Ionic conduction and nonstoichiometry in $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3$ [J]. *Solid State Ionics* ,1998 ,110 :103.
- [4] Iwahara H , Yajima T , Hibino T , Ushida H. Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_3$ [J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1993 ,140 :1 687.
- [5] Iwahara H , Uchida H , Ono K , Ogaki K. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 [J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1988 ,135 :529.
- [6] Iwahara H , Ushida H , Morimoto K. High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on BaCeO_3 [J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1990 ,137 :462.
- [7] Ma G-L , Jia D-X , Qiu L-G. Performance of solid oxide fuel cell using $\text{BaCe}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_3$ as a solid electrolyte [J]. *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)* ,2000 ,58 :1 340.