

BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ 的溶胶 - 凝胶法合成及其电性能

贾定先^a 马桂林^{*, a} 石 慧^b

(^a 苏州大学理学院化学化工系 苏州 215006)

(^b 苏州卫生学校 苏州 215002)

摘要 用溶胶 - 凝胶法合成了 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ 固体电解质先驱体,并以低于通常固相反应 150 ~ 250 °C 的温度(即 1400 ~ 1500 °C)进行了烧结.以烧结体样品为固体电解质、多孔性铂为电极,组成氢及氧浓差电池、氢 - 空气燃料电池,测定了 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ 烧结体的质子和氧离子迁移数以及燃料电池的性能,并与高温固相反应法合成的样品进行了比较.结果表明,烧结温度能显著影响溶胶 - 凝胶法合成样品的质子迁移数及燃料电池性能.烧结温度 1450 °C 时,质子迁移数近似为 1,燃料电池性能亦较高,烧结温度 < 1450 °C 时,质子迁移数 < 1,燃料电池性能亦较低.在 1400 ~ 1500 °C 烧结的样品中,1450 °C 下烧结的样品具有最高的电池性能,接近于高温固相反应法合成的样品.

关键词 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃, 固体电解质, 钙钛矿型氧化物, 固体氧化物燃料电池

Synthesis and Electrical Properties of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃

JIA, Ding-Xian^a MA, Gui-Lin^{*, a} SHI, Hui^b

(^a Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Science, Suzhou University, Suzhou 215006)

(^b Suzhou Health School, Suzhou 215002)

Abstract A precursor of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ electrolyte was synthesized by the sol-gel method and sintered at 1400 ~ 1500 °C, which was 150 ~ 250 °C lower than that used by traditional high temperature solid state reaction. Using the sintered samples as solid electrolyte and porous platinum as electrodes, hydrogen and oxygen concentration cells as well as hydrogen-air fuel cells were constructed. Proton and oxide-ion transport numbers as well as fuel cell performance of the BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ sinter were compared with the corresponding values of the BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ prepared by high temperature solid state reaction. The results indicated that the proton transport number and fuel cell performance of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ synthesized by sol-gel method could be obviously affected by sintering temperature. When the sintering temperature was 1450 °C, the proton transport number was approximately 1 and the fuel cell performance was good. However, when the sintering temperature was < 1450 °C, the proton transport number was smaller than 1 and the fuel cell performance was poor. Among the samples sintered at 1400 ~ 1500 °C, the sample sintered at 1450 °C exhibited the optimal fuel cell performance, which was close to that of the sample prepared by high temperature solid state reaction.

Key words BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃, solid electrolyte, perovskite-type oxide, solid oxide fuel cell

自 1988 年发现 BaCeO₃ 基固体氧化物的高温 (600 ~ 1000 °C) 质子导电性^[1]以来,以它为固体电

解质的氢 - 空气燃料电池研究已成为新的研究热点^[2 ~ 7].这是由于 BaCeO₃ 基固体氧化物在相同条

* E-mail: uumagl@sina.com

Received April 19, 2002; accepted June 23, 2002.

国家自然科学基金(No. 20171034)资助项目.

件下具有比稳定 ZrO_2 更高的离子电导率、氢 - 空气燃料电池输出性能和更低的工作温度,还由于在氢 - 空气燃料电池条件下它能同时反向传输质子和氧离子,并在正、负极生成水,这有利于降低正、负极的极化作用^[4]. 现在通常采用高温固相反应法合成 $BaCeO_3$ 基固体电解质,烧结温度在 $1600 \sim 1670$ 范围^[2~5,7],存在着对实验设备要求高、能耗高的问题. 据最近文献报道^[6],用溶胶 - 凝胶法合成了 $BaCe_{0.8}Ln_{0.2}O_{2.9}$ ($Ln = Gd, Sm, Eu$) 复合氧化物,经 900 灼烧即形成正交钙钛矿型结构单相,以 1300 下的烧结体为固体电解质,研究了氢 - 空气燃料电池性能. 用溶胶 - 凝胶法能使各组分在分子水平上均匀混合,从而使合成温度比通常的高温固相反应法大为降低,为合成 $BaCeO_3$ 基固体电解质提供了一个有效方法. 但对于溶胶 - 凝胶法合成这一类样品,最佳烧结温度的选择仍然是一个值得研究的课题. 为此,本文用溶胶 - 凝胶法合成了 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 固体电解质前驱体,经 1200 下预烧 10 h,不同温度 ($1400 \sim 1500$) 下烧结 10 h. 以不同温度下的烧结体为固体电解质,分别组成氢、氧浓差电池及氢 - 空气燃料电池,测定了 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 烧结体在 $600 \sim 1000$ 范围的离子迁移数和燃料电池的电流 - 电压曲线,研究了不同烧结温度对 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 的离子导电性及其燃料电池性能的影响. 作为比较,本文还用高温固相反应法 (1250 下预烧 10 h, 1650 下烧结 10 h) 合成了 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 固体电解质样品,亦用上法测定了其离子导电性及燃料电池性能.

1 实验部分

1.1 样品制备

按所需摩尔计量比 $1 : 0.8 : 0.2$ 称量 $Ba(CH_3COO)_2$ (A. R.), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (A. R.) 和 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (A. R.), 溶于柠檬酸水溶液 (柠檬酸与总金属离子的摩尔比约为 $3 : 1$), 加入适量氨水, 将溶液的 pH 调至 $8 \sim 9$, 回流 2 h, 使其充分形成配合物溶液, 置于蒸发皿中蒸发成为透明溶胶, 继续蒸发成为透明凝胶. 将凝胶转移至瓷坩埚中灼烧, 得到淡黄色固体, 用玛瑙研钵湿法研磨后用不锈钢模具压成圆柱体, 置于控温电炉中, 在空气中 1200 灼烧 10 h. 将得到的复合氧化物球磨 3 h, 以红外灯烘干, 80 mesh 过筛. 用 2×10^3 kg 等静水压压制成直径 16 mm, 厚度 3 mm 的圆形薄片, 在不同温度 (1400

, 1450 , 1500) 下, 空气中烧结 10 h.

1.2 XRD 谱测定

烧结体的 XRD 谱用日本理学 D/MAX-C 型 X 射线衍射仪测定, $Cu K$ ($\lambda = 0.15405$ nm), 晶胞参数测定以 Si (99.99%) 为内标, 扫描速率 2.000 ($^\circ/\text{min}$).

1.3 样品电性质测定

将各烧结体样品加工成直径 13 mm, 厚度 0.5 mm 的圆形薄片, 上下两面涂以铂黑 (面积 0.5 cm^2), 以铂网为集电极, 在空气中 900 下处理 1 h. 用文献所示的装置^[8]测量 $600 \sim 1000$ 如下氢浓差电池 (1) 及氧浓差电池 (2) 的电动势和氢 - 空气燃料电池 (3) 的性能:



2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为溶胶 - 凝胶法 (1200 下预烧 10 h, 1450 下烧结 10 h) 及高温固相反应法 (1250 下预烧 10 h, 1650 下烧结 10 h) 合成的部分 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 样品的粉末 XRD 谱图. 如图 1 所示, 用这两种方法合成的样品均显示与 JCPDS 卡的 $BaCeO_3$ 相同的斜方晶钙钛矿型单相结构. 溶胶 - 凝胶法合成、

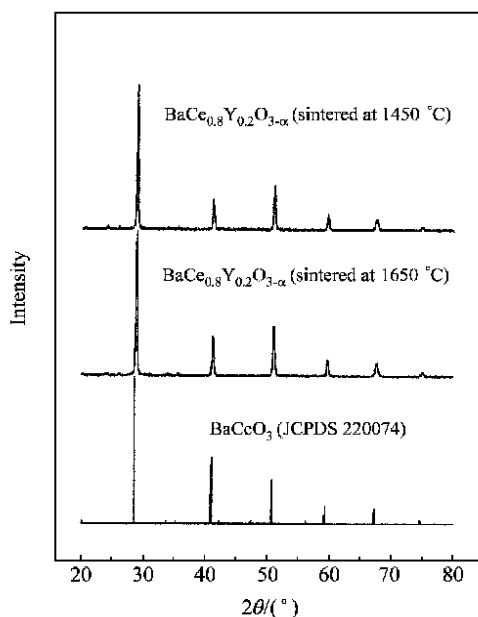


图 1 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ 烧结体的粉末 XRD 谱图

Figure 1 Powder XRD patterns of $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$.

1450 烧结样品的晶胞参数为: $a = 0.8759 \text{ nm}$, $b = 0.6206 \text{ nm}$, $c = 0.6202 \text{ nm}$, 晶胞体积 $V = 0.3372 \text{ nm}^3$, 高温固相反应法合成样品的晶胞参数为: $a = 0.8761 \text{ nm}$, $b = 0.6211 \text{ nm}$, $c = 0.6208 \text{ nm}$, 晶胞体积 $V = 0.3378 \text{ nm}^3$, 二者几乎相同。

2.2 烧结温度对样品离子迁移数的影响

图 2(a), (b) 分别为溶胶-凝胶法合成、不同温度下的烧结体氢浓差电池(1)的电动势。由图 2 可清楚地看出, 烧结温度对氢浓差电池的电动势有着显著影响。烧结温度为 1450 的样品(图 2a), 在 600 ~ 1000 范围, 氢浓差电池电动势的实测值与用点线表示的理论值吻合很好。由实测值与理论值对应的直线斜率之比可求得质子迁移数。该样品在氢气中上述温度范围的质子迁移数均为 1, 表明该样品在氢气中上述温度范围几乎是一个纯质子导体。1500 的烧结体与 1450 的烧结体相类似。这与高温固相反应法合成样品的氢浓差电池结果相一致。

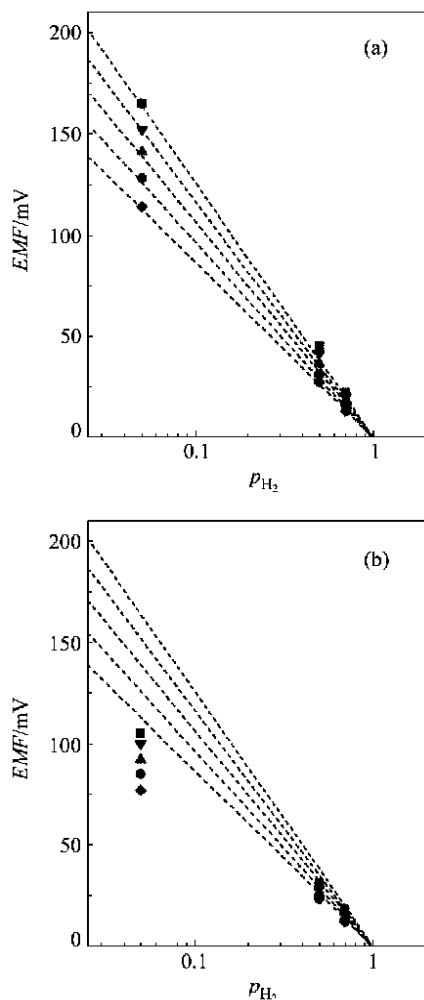


图 2 氢浓差电池的电动势

Figure 2 EMFs of the hydrogen concentration cell

600 ; 700 ; 800 ; ▼ 900 ; 1000

而对于溶胶-凝胶法合成、1400 烧结的样品(图 2b), 氢浓差电池的电动势实测值明显低于理论值, 在 600 ~ 1000 范围质子迁移数仅为 0.67 ~ 0.88, 表明该样品在氢气中上述温度范围是 1 个质子与电子的混合导体。电子电导的产生可能与烧结体的密度有关。1400 烧结的样品密度较低, 粒界面积增大, 在高温下, 氢分子易通过烧结体表面渗透到内部粒界, 增大了烧结体的晶粒与氢气的接触面积, 导致部分 4 价铈离子被还原为 3 价铈离子, 从而产生某种程度的电子电导。而溶胶-凝胶法合成、1450 或 1450 以上烧结的样品, 因其在较高温度下烧结, 密度较大, 氢分子难以渗透到烧结体内部, 由 4 价铈离子还原为 3 价铈离子而产生的电子电导可忽略不计。由上述氢浓差电池电动势的实验结果可知, 溶胶-凝胶法合成的 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 样品烧结温度需控制在 1450 或 1450 以上。

同样, 我们用式(2)所示氧浓差电池方法研究了不同样品在氧气气氛中的导电特性, 部分结果示于图 3。由图 3 可见, 溶胶-凝胶法合成、1450 烧结样品的氧浓差电池电动势高于高温固相反应法合成样品的结果, 尤其在较低测试温度下的差别更大。这可能是由于溶胶-凝胶法能使金属离子组分在原子水平上混合均匀, 可减小或消除晶界电阻^[6], 而有利于氧离子传导和提高氧浓差电池电动势, 而高温固相反应法难以使金属离子组分在原子水平上混合均匀, 晶界电阻较大, 对应于较低的氧浓差电池电动势。对于溶胶-凝胶法合成、不同温度烧结的样品, 氧浓差电池电动势相差很小, 说明烧结温度对氧离子迁移数影响不大。由图 3 还可见, 用溶胶-凝胶法

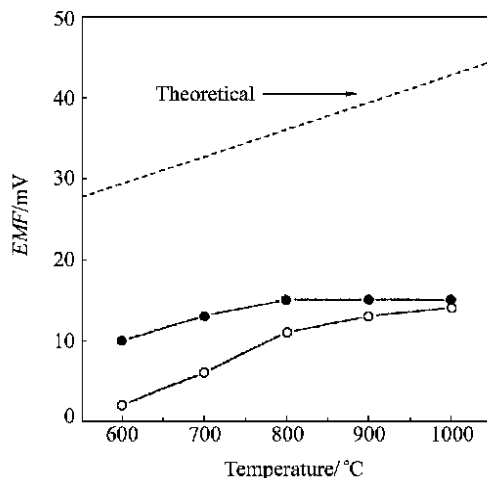


图 3 氧浓差电池的电动势

Figure 3 EMFs of the oxygen concentration cell

Sol-gel method (sintered at 1450 °C) ; high temperature solid-state reaction method (sintered at 1650 °C)

及高温固相反应法合成的样品,氧离子迁移数均在 0.3 ~ 0.5 范围,表明在氧气气氛中 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 样品是一个氧离子与电子空穴的混合导体.

2.3 烧结温度对燃料电池性能的影响

本文测定了各样品的燃料电池电流密度 - 电压曲线和电流密度 - 输出功率密度曲线,并进行了比较.图 4 表示溶胶 - 凝胶法合成、1450 °C 烧结样品的燃料电池性能.由图 4 可见,每一温度下的电流密度与电压均成直线关系,表明从该电池能稳定地输出电流.1000 °C 时的最大输出电流密度约为 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 1000 °C, 900 °C 和 800 °C 下的最大输出功率密度分别为 90, 61, 34 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.由图 4 还可见,该电池的电动势在 0.94 ~ 1.10 V 范围.由文献方法^[7]可求得各温度下的理论电动势,由电动势的实测值与理论值之比可求得 600 ~ 1000 °C 下的离子迁移数为 0.81 ~ 0.92.已经证实^[2 ~ 5,7], BaCeO_3 基陶瓷在燃料电池条件下显示质子与氧离子的混合导电性,本研究测得的燃料电池条件下的离子迁移数为质子与氧离子的混合离子迁移数.少量的电子电导主要来自空气极附近的三相界面(铂电极、电解质、空气)上的缺陷反应:

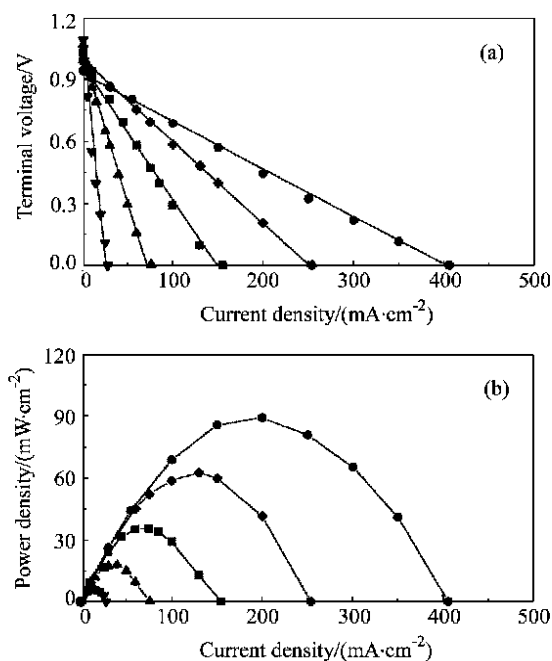
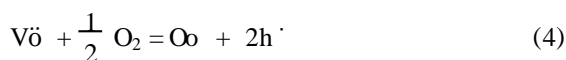


图 4 燃料电池的放电特性 (a) 和输出功率密度 (b)
电解质为溶胶 - 凝胶法合成、1450 °C 下的烧结体

Figure 4 Discharge characteristics (a) and power output density (b) of the fuel cell

Electrolyte was prepared by sol-gel method and sintered at 1450 °C; \blacktriangledown 600 °C; \bullet 700 °C; \blacktriangle 800 °C; \square 900 °C; \circ 1000 °C

式中, O_{O} , $\text{V}\ddot{\text{O}}$, h^{\cdot} 分别代表固体电解质晶格结点上的氧离子,氧离子空位,晶体中的电子空穴.

图 5 分别为溶胶 - 凝胶法和高温固相反应法合成的各样品燃料电池在不同温度下的最大输出电流密度.由图 5 可见,在低于 700 °C 的温度下,各样品的燃料电池最大输出电流密度相差较小,而在高于 700 °C 的温度下,溶胶 - 凝胶法合成、1450 °C 和 1500 °C

的烧结样品与高温固相反应法合成样品的电池输出电流密度较接近,而溶胶 - 凝胶法合成、1400 °C 烧结样品要低得多.这进一步证实,不同烧结温度能显著地影响溶胶 - 凝胶法合成样品的燃料电池性能,其中,采用 1450 °C 的烧结温度,不仅获得了接近于高温固相反应法合成样品的燃料电池性能,还使烧结温度比高温固相反应法通常采用的 1650 °C 降低了 200 °C.

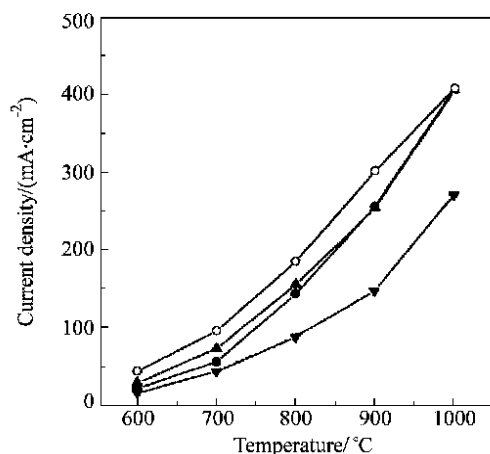


图 5 各样品的燃料电池在不同温度下的最大输出电流密度

Figure 5 Temperature dependence of short-circuit current density of the fuel cells

\blacktriangledown , \bullet , \blacktriangle : The solid electrolytes were prepared by sol-gel method and sintered at 1400 °C, 1450 °C and 1500 °C, respectively.

\square : The solid electrolyte was prepared by high temperature solid-state reaction method and sintered at 1650 °C

3 结论

(1) 用溶胶 - 凝胶法合成了 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 固体电解质前驱体,烧结温度 (1400 ~ 1500 °C) 比高温固相反应法通常采用的 1650 °C 降低了 150 ~ 250 °C.

(2) 烧结温度能显著影响溶胶 - 凝胶法合成的 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 固体电解质的导电性能.烧结温度 1450 °C 时, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 在 600 ~ 1000 °C 下的氢气中是一个纯质子导体,烧结温度 < 1450 °C 时则成为

一个质子与电子的混合导体.

(3) 烧结温度亦能显著影响溶胶 - 凝胶法合成的 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃- 固体电解质的氢 - 空气燃料电池性能. 1450 °C 烧结样品的燃料电池性能达到最大值, 相当于高温固相反应法 (1650 °C 烧结 10 h) 合成样品的燃料电池性能.

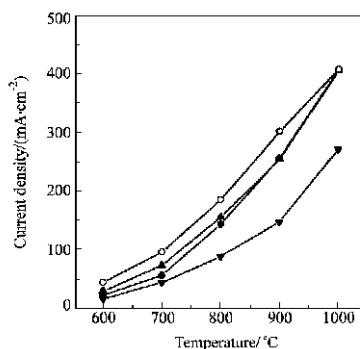
References

- 1 Iwahara, H. ; Uchida, H. ; Ono, K. ; Ogaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 529.
- 2 Iwahara, H. ; Ushida, H. ; Morimoto, K. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 462.
- 3 Bonanos, N. ; Ellis, B. ; Mahmood, M. N. *Solid State Ionics* **1991**, *44*, 305.
- 4 Iwahara, H. ; Yajima, T. ; Hibino, T. ; Ushida, H. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*(6), 1687.
- 5 Iwahara, H. ; Yajima, T. ; Ushida, H. *Solid State Ionics* **1994**, *70/ 71*, 267.
- 6 Jiang, K. ; He, Z.-Q. ; Wang, H.-Y. ; Liang, H.-W. ; Meng, J. ; Ren, Y.-F. ; Su, Q. *Sci. China, Ser. B* **1999**, *29*(4), 355 (in Chinese).
(蒋凯, 何志奇, 王鸿燕, 梁宏伟, 孟建, 任玉芳, 苏锵, 中国科学(B 辑), **1999**, *29*(4), 355.)
- 7 Ma, G.-L. ; Gu, R.-A. ; Shi, H. ; Chen, R. ; Qiu, L.-G. ; Jia, D.-X. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*(12), 2084 (in Chinese).
(马桂林, 顾仁敖, 石慧, 陈蓉, 仇立干, 贾定先, 化学学报, **2001**, *59*(12), 2084.)
- 8 Ma, G.-L. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*(11), 1878 (in Chinese).
(马桂林, 化学学报, **2001**, *59*(11), 1878.)

(A0204195 SHEN, H. ; DONG, H. Z.)

Synthesis and Electrical Properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

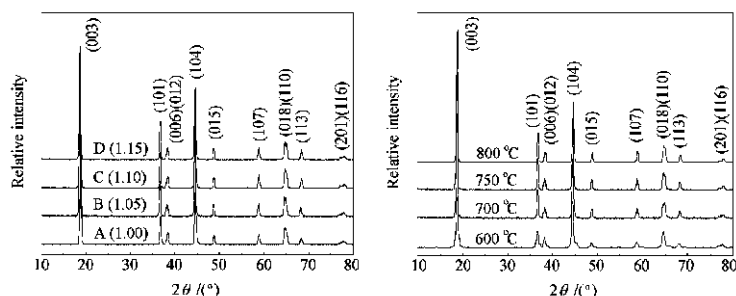
JIA, Ding-Xian; MA, Gui-Lin; SHI, Hui
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1737



The fuel cell performance of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by sol-gel method could be obviously affected by sintering temperature. Among the samples sintered at 1400 ~ 1500 °C, the sample sintered at 1450 °C exhibited the optimal fuel cell performance, which was close to that of the sample prepared by high temperature solid state reaction.

Synthesis, Structure and Electrochemical Behavior Studies of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$

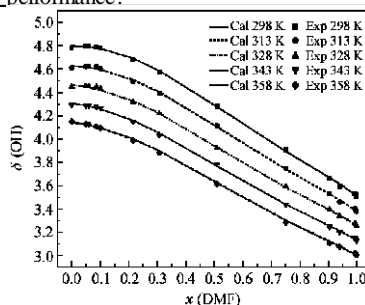
ZHU, XianJun; ZHAN, Hui; ZHOU, Yurr-Hong
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1742



As shown in the article, the structure and electrochemical performance of the product $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ is sensitive to the synthetic temperature and molar ratio of raw materials. The results indicate that the $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ sample prepared at 750 °C has a good layered, highly crystallized structure and good electrochemical performance.

^1H NMR Studies of $\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Association System

LEI, Yi; LI, Hao-Ran; ZHU, Long-Hua; HAN, Shi-Jun
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1747

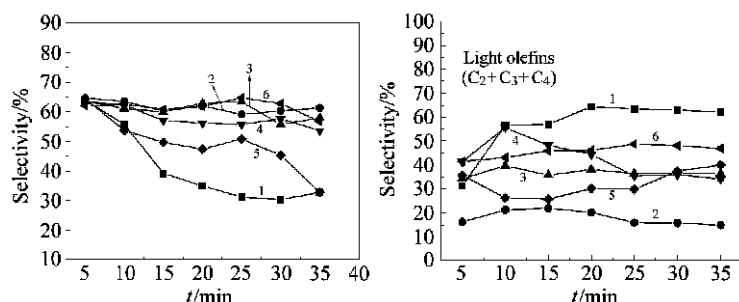


DMF aqueous solution is a kind of simple biochemical model of biological molecular aqueous solutions. In this paper, ^1H NMR of $\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ system was measured at different temperatures to discuss molecular interactions in the mixtures. The association system was modeled and calculated by nonlinear

least square fitting. Some peculiar phenomena were found and considered to be mainly caused by the hydrogen bonding interactions and the conjugate system of amide.

Study of Cracking Catalysts of Mixed Zeolites Modified by Ag and La to Endothermic Hydrocarbon Fuels

ZHANG, Bo; LIN, Rui-Sen; WANG, Birr-Cheng; XIAN, Chur-Lei
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1754



The endothermic hydrocarbon fuel NNJ-150 and the catalysts mixed with USY and ZSM-5 which have been modified by La^{3+} and Ag^+ were prepared. The cracking conversion and the selectivity of light olefins of NNJ-150 cracked on these catalysts at different time on stream and 500 °C are shown.