

固体电解质 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 的导电性及其燃料电池性能

王茂元 仇立干*

(盐城师范学院化学化工学院, 盐城 224051)

摘要: 用高温固相反应法合成了 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 系列固体电解质, 粉末 XRD 结果表明, 各材料均为钙钛矿型斜方晶单相结构。用交流阻抗谱技术研究了材料在 600~1 000 °C 下、湿润氢气和湿润空气气氛中的导电性; 研究了它们的氢-空气燃料电池性能; 讨论了材料的非化学计量组成对其电性能的影响。结果表明, 在 600~1 000 °C 温度范围内、湿润氢气和湿润空气气氛中, 该系列材料的电导率随温度和钬离子含量的变化均与以该系列材料为固体电解质的氢-空气燃料电池性能随温度和钬离子含量变化的次序一致, 即: 非化学计量组成材料 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 0.97$) 具有较化学计量组成材料 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1$) 高的电导率和氢-空气燃料电池输出功率密度, 其中 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 有最高的电导率 (1 000 °C 时、在湿润的氢气气氛中: $2.10 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在湿润的空气气氛中: $3.46 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 和最大的氢-空气燃料电池输出功率密度 (1 000 °C 时: $122 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

关键词: $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$; 固体电解质; 导电性; 燃料电池; 非化学计量组成

中图分类号: O614.23*3; O614.33*2; O614.343; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0339-06

Conductivity and the Fuel Cell Performance of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ Solid Electrolytes

WANG Mao-Yuan QIU Li-Gan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng, Jiangsu 224051)

Abstract: A series of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) solid electrolytes were synthesized by high temperature solid-state reaction. The crystal structure of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ was determined by XRD analysis. In the temperature range of 600~1 000 °C, the conduction in $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ was studied by using ac impedance spectroscopy method, the performances of hydrogen-air fuel cells were measured. The results indicated that $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ sinters are of single-phase structures of orthorhombic perovskite. In the temperature range of 600~1 000 °C, the nonstoichiometric materials ($x=1.03$ and 0.97) have higher conductivities in wet hydrogen and wet air and better performances of hydrogen-air fuel cells than the stoichiometric one ($x=1$). In this series, $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ has the highest conductivities ($2.10 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in wet hydrogen, $3.46 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in wet air, at 1 000 °C) and the maximum power output density ($122 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 1 000 °C).

Key words: $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$; solid electrolyte; conductivity; fuel cell; nonstoichiometry

稀土掺杂的 BaCeO_3 固体电解质在中、高温下, 氢气或水蒸气气氛中具有良好的质子导电性^[1-5], 氧气气氛中具有一定的氧离子导电能力^[6-8], 而在氢-空气燃料电池条件下具有同时反向传输质子和氧离子的能力^[9-11]。这类功能材料可用作中、高温燃料

电池, 氢传感器, 有机合成的催化加氢和脱氢, 氢分子泵等装置的固体电解质, 已受到了人们的普遍重视与广泛研究^[12,13]。

近年来, 对于非化学计量组成的 BaCeO_3 基陶瓷材料的研究已引起了人们的很大兴趣和重视。研

收稿日期: 2008-10-14。收修改稿日期: 2008-11-18。

国家自然科学基金(No.20771079)、江苏省“青蓝工程”和江苏省高校自然科学基金(No.07KJB150126, 08KJD150008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wmyqlg_64@hotmail.com

第一作者: 王茂元, 男, 46 岁, 副教授; 研究方向: 功能材料。

究表明,对于 ABO_3 钙钛矿型化合物来说,适当改变 A, B 离子数比例(n_A/n_B),不仅能够保持钙钛矿型结构,还能够产生新的化合物缺陷。这些缺陷结构与固体电解质的导电特性、化学稳定性等理化性能密切相关,因而可通过适当改变 n_A/n_B 的大小定向合成所需性能的材料。我们曾系统研究过 $Ba_xCe_{0.8}RE_{0.2}O_{3-\alpha}$ ($x>1, x=1, x<1$; RE=Y, Sm, Eu, 等)系列化合物的缺陷结构、离子导电性和化学稳定性及其相关性,发现适当改变钡离子含量,不仅可保持其钙钛矿型结构,而且对其缺陷结构、离子导电性及其化学稳定性均有着显著影响。研究表明,非化学计量组成的固体电解质具有比化学计量组成的固体电解质高的电导率和氢-空气燃料电池性能^[14-17]。可见,制备 $Ba_xCe_{1-x}RE_yO_{3-\alpha}$ ($x>1, x=1, x<1$) 钙钛矿型复合氧化物,研究其缺陷结构与电性能间的关系具有非常重要的意义。本文用高温固相反应法合成了 $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 系列固体电解质,用粉末 X-射线衍射法测定了材料的晶体结构和晶胞参数,用交流阻抗谱技术测定了材料在 600~1 000 °C 范围内、湿润氢气和湿润空气气氛中的电导率,以 $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ 为固体电解质,多孔性铂为电极材料,组成氢-空气燃料电池,测定了燃料电池在此温度范围内的放电性能,研究了非化学计量组成对材料的导电性和氢-空气燃料电池性能的影响^[18]。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按 $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 的计量比称量 $Ba(CH_3COO)_2$ ($w \geq 99.90\%$, 国药集团化学试剂有限公司), CeO_2 和 Ho_2O_3 ($w \geq 99.99\%$, 上海化学试剂公司), 以无水乙醇为介质进行湿式混合, 烘干, 在坩埚中灼烧。将所得氧化物经玛瑙研钵研磨后置于高温箱式控温电炉(上海实验电炉厂)中, 在空气中 1 250 °C 煅烧 10 h。产物经星式球磨机(德国 FRITSCH GMBH)研磨 5 h, 烘干、100 mesh 过筛, 然后在不锈钢模具中以 2.7×10^8 Pa 等静水压力压制成直径约为 18 mm、厚度约为 1 mm 的圆形薄片, 置于高温箱式控温电炉中, 在空气中, 1 650 °C 烧结 10 h。将烧结体加工成直径 13 mm、厚度 0.5 mm 薄片, 用作电解质隔膜。

1.2 XRD 谱测定

烧结体的粉末用日本理学 D/MAX-III C 型 X-射线衍射仪测定, 并与 PDF 卡标准图谱比较以确定材

料的晶体结构。测定过程中使用镍滤波片, X-射线源为 $Cu K\alpha_1$ ($\lambda=0.154\,05$ nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 $2.000^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 。晶胞参数测定以 Si(99.99%) 为内标, 扫描范围为 $2\theta=70^\circ \sim 130^\circ$, 其它条件同晶体结构的测定。

1.3 燃料电池性能的测定

按照文献^[18]方法, 将制得的烧结体薄片作为电解质隔膜, 两侧中心涂以铂黑(0.5 cm^2), 经处理后作为电极, 以铂网为集电极, 组成如下氢-空气燃料电池:

$H_2(\text{wet}), Pt|Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}(x=1.03, 1, 0.97)|Pt, \text{Air}(\text{wet})$ 式中, 湿润气体是将以一定流速流出的气体通过一定温度下的蒸馏水鼓泡而得, 气体流速均控制为 $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定 600~1 000 °C 下氢-空气燃料电池的电流密度电压曲线。

1.4 阻抗谱测定

用 ZL5 型智能 LCR 测量仪(频率范围为 12 Hz~100 kHz)分别测定材料在 600~1 000 °C 温度范围内, 湿润氢气和湿润空气气氛中的电阻, 由公式

$$\sigma = \frac{L}{RS}$$

计算材料在不同温度和气体气氛中的电导率(σ)。式中, L 是固体电解质的厚度, R 为电阻, S 为电极面积。

2 结果与讨论

2.1 粉末材料的 XRD 表征

图 1 为 $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ 材料的粉末 XRD 图。如图 1 所示, $x=1.03, 1, 0.97$ 材料的 XRD 衍射峰位置与强度均与钙钛矿型斜方晶的母体 $BaCeO_3$ (PDF

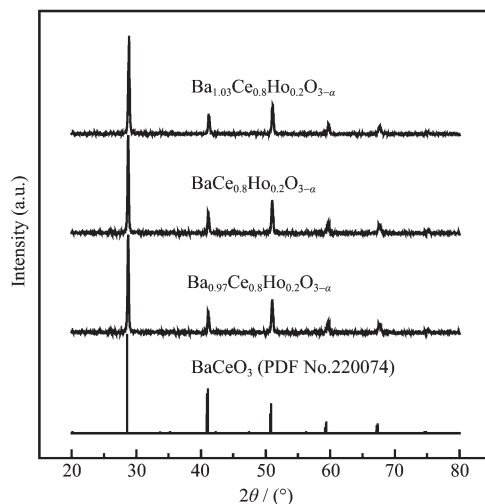


图 1 $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ 烧结体的粉末 XRD 谱图
Fig.1 Powder XRD patterns of $Ba_xCe_{0.8}Ho_{0.2}O_{3-\alpha}$ sinters

No.220074)相同,未见到 Ba^{2+} 离子过量的材料产生 BaO 或其他杂质的衍射峰,亦未见到 Ce^{4+} 离子过量的材料产生 CeO_2 或其他杂质的衍射峰,这表明各材料均已形成完全的钙钛矿型斜方晶固溶体。各材料的晶胞参数与未掺杂的钙钛矿型斜方晶 BaCeO_3 的晶胞参数^[19]均列于表1中。由表1可知,晶胞参数 a 比 b 和 c 大得多, b 和 c 的数值较接近。掺杂 BaCeO_3 比未掺杂 BaCeO_3 的晶胞体积小,而掺杂材料中,随着 Ba^{2+} 含量的增多,材料的晶胞体积增大,这在 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ^[6]及 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ^[20]系列陶瓷中也有类似变化。与未掺杂 BaCeO_3 相比,掺杂 BaCeO_3

由于它的氧离子空位浓度增大,材料的烧结性能增强,收缩率增大,从而使晶胞体积减小。在掺杂材料中, Ba^{2+} 含量多,材料的晶胞体积大,是由于过量的 Ba^{2+} 主要以无定形 BaO 形式存在于粒界,但有少量 Ba^{2+} 离子取代了 Ce^{4+} 离子,因 Ba^{2+} 离子的半径(六配位,0.135 nm)比 Ce^{4+} 离子半径(六配位,0.087 nm)大得多^[6],从而使晶胞体积发生一定程度的膨胀^[20]。材料的相对密度由实测密度与根据其晶胞参数和质量求得理论密度之比得到,均高于90%,经实验证实,氢分子、氧分子不能自然透过直径13 mm、厚度0.5 mm的该系列陶瓷材料的薄片。

表1 BaCeO_3 和 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 的晶胞参数

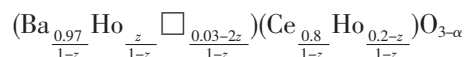
Table 1 Cell parameters of BaCeO_3 and $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$)

Compound	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm ³
BaCeO_3	0.877 7	0.623 6	0.621 6	0.340 2
$\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	0.876 3	0.619 7	0.620 1	0.336 7
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	0.876 5	0.619 1	0.619 1	0.335 9
$\text{Ba}_{0.97}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	0.875 8	0.618 9	0.619 4	0.335 7

2.2 材料在湿润氢气气氛中的导电性

图2是湿润氢气气氛中 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 材料的 $\lg(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的关系曲线。由图2可见,在600~1000℃下, $\lg(\sigma T)$ 随温度升高成线性增大,且材料在湿润氢气气氛中的电导率 σ 与材料中的钡离子含量有关。非化学计量组成($x=1.03$ 和 0.97) 材料的电导率均高于化学计量组成($x=1$) 材料的电导率,在此系列材料中, $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 具有最高的电导率,1000℃时为 $2.10 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这与文献^[14-17]报道的 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x>1, x=1, x<1$; $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Er}$) 系列材料在湿润氢气气氛中的电导率随温度和钡离子含量变化的结果相一致。这可能与它们的缺陷结构及氧化还原性有关^[14-17,20]。 Ba^{2+} 离子过量的 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 和 Ba^{2+} 离子不足的 $\text{Ba}_{0.97}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 均保持为钙钛矿型 BaCeO_3 斜方晶结构,但它们具有不同的缺陷结构,对应于不同的氧离子空位浓度 α 。对于 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料,过量的 Ba^{2+} 离子主要以碱性无定形 BaO 存在于晶界,有利于提高材料的质子导电性和抑制在氢气气氛下材料中的 Ce^{4+} 被还原。此外,也会有少量 Ba^{2+} 离子取代 Ce^{4+} 离子^[14-18],使材料中的氧离子空位浓度 α 有所增大。这既可以提高陶瓷材料的质子和氧离子电导率,从而提高材料的总电导率 σ ,又有利于提高材料的烧结性能。对于 $\text{Ba}_{0.97}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料,与 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$

系列陶瓷中 Ba^{2+} 离子不足的材料^[6,18]相类似,可能的缺陷结构是:部分 Ho^{3+} 离子从 Ce^{4+} 位置转移到 Ba^{2+} 位置,但仍保留部分 Ba^{2+} 离子空位及与之相对应的氧离子空位。样品的缺陷结构可表示为:



式中, z 是从 Ce^{4+} 位置转移至 Ba^{2+} 位置的 Ho^{3+} 离子的量, $\square$ 为 Ba^{2+} 离子空位。氧离子空位浓度决定于固溶的 Ho^{3+} 离子浓度及 Ba^{2+} 离子空位 ($\square$) 浓度,即: $x=0.97$ 材料的氧离子空位浓度应大于 $x=1$ 的材料。这

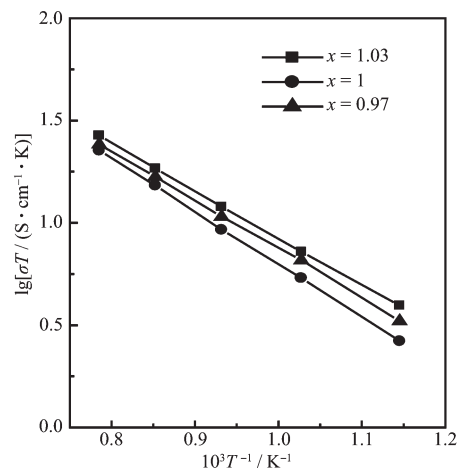
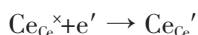


图2 湿润氢气气氛中的电导率

Fig.2 Conductivities of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ in wet hydrogen atmosphere ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2.3 \text{ kPa}$)

有利于增大质子电导率、氧离子电导率以及总电导率。如忽略水蒸气的导入所引起的氧离子空位浓度变化,对化学计量组成($x=1$)的材料, $\alpha=0.1$;对 $x=0.97$ 的材料,只有当 $z<0.0103$,才能使 $\alpha>0.1$ 。表明 Ho^{3+} 主要存在于 Ce^{4+} 位置。此外, $x=0.97$ 的材料因 BaO 量不足,碱性降低,陶瓷表面的部分 Ce^{4+} 离子在高温下氢气气氛中易被 H_2 还原产生一定程度的电子导电,从而使材料的总电导率 σ 有所增大,其缺陷反应可表示为:



式中, $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ 、 Ce_{Ce}' 分别为正常晶格结点上的 Ce^{4+} 、 Ce^{3+} 离子。

2.3 材料在湿润空气气氛中的导电性

图 3 是湿润的空气气氛中 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 材料的 $\lg(\sigma T)$ 与 $1/T$ 的关系曲线^[8]。由图 3 可见,在 600~1000 °C 下, $\lg(\sigma T)$ 随温度升高基本成线性增大,且非化学计量组成($x=1.03, 0.97$)材料的电导率高于化学计量组成($x=1$)材料的电导率,其中 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 有最高的电导率,1000 °C 时为 $3.46 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这与 2.2 部分讨论的湿润氢气气氛中 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 系列材料的电导率随温度及钕离子含量变化的结果相一致。这同样可由非化学计量组成材料特殊的缺陷结构和在不同实验气氛中发生的氧化还原反应得到解释^[14-18, 21]。

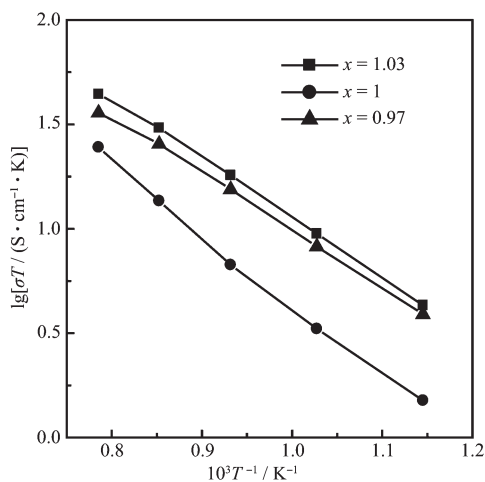


图 3 湿润空气气氛中的电导率

Fig.3 Conductivities of $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ in wet air atmosphere ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2.3 \text{ kPa}$)

2.4 材料的燃料电池性能

图 4、图 5 分别为燃料电池 $\text{H}_2(\text{wet}), \text{Pt}|\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}, \text{Air}(\text{wet})$ 的电流密度-电压曲线和 1000 °C 时的电流密度-电压-功率密度曲

线。由图 4 可知,各电池的电流密度与电压均成直线关系,表明电池在放电区间内,其放电性能由欧姆极化控制;随温度升高,电池的短路电流密度(各温度下的最大输出电流密度)增大,这是由于随着温度升高,质子和氧离子的电导率增大,总电导率也增大,正、负电极的极化作用显著减小,有利于电池放电性能的提高^[11]。由图 4 还可见,在 600~1000 °C 温度范围内,这 3 个燃料电池的短路电流密度随钕离子含量的不同而变化。非化学计量组成($x=1.03, 0.97$)材料的短路电流密度高于化学计量组成

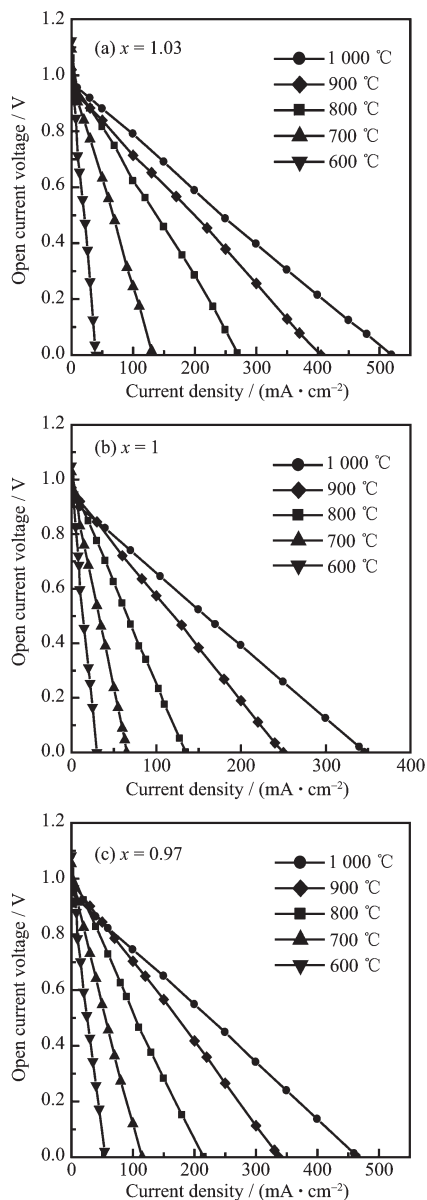


图 4 燃料电池 $\text{H}_2(\text{wet}), \text{Pt}|\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}, \text{Air}(\text{wet})$ 的电流密度-电压曲线

Fig.4 I - V curves of the fuel cells: $\text{H}_2(\text{wet}), \text{Pt}|\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}|\text{Pt}, \text{Air}(\text{wet})$

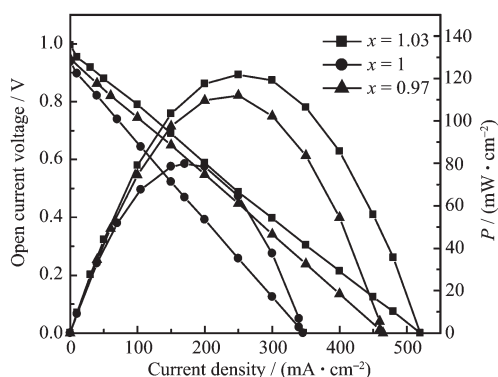
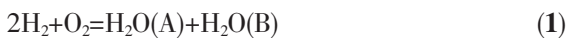


图5 燃料电池 $\text{H}_2(\text{wet})$, $\text{Pt}/\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Pt}$, $\text{Air}(\text{wet})$ 的电流密度-电压-功率密度曲线

Fig.5 I - V - P curves of the fuel cells: $\text{H}_2(\text{wet})$, $\text{Pt}/\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}/\text{Pt}$, $\text{Air}(\text{wet})$ (1000 °C)

($x=1$)材料的短路电流密度, 其中 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 有最高的短路电流密度。这与 2.2 及 2.3 部分讨论的非化学计量组成对湿润氢气和湿润空气气氛中电导率的影响结果相一致。从图 5 可以看出, 1000 °C 时, 以 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 为固体电解质的燃料电池有最大的输出功率密度, 为 $122 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这大于我们以前报道的 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{RE}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.98$; $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Y}$, 等) 系列固体氧化物燃料电池的最大输出功率密度^[14,16]。

在氢-空气燃料电池条件下, 电池反应如下:



$\text{H}_2\text{O}(\text{A})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$ 分别为负、正极产生的水蒸气。根据式(1), 燃料电池在各温度下的理论电动势 E_{cal} 可表示为:

$$E_{\text{cal}} = \frac{RT}{4F} \left\{ \ln K - \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{A})} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}(\text{B})}}{p_{\text{H}_2(\text{A})} \cdot p_{\text{O}_2(\text{B})}} \right] \right\} \quad (2)$$

表2 燃料电池电动势的理论值、实测值、离子迁移数以及电子迁移数

Table 2 Calculated electromotive forces, observed electromotive forces, ionic transport numbers and electronic transport numbers of the fuel cells

$T / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{cal}} / \text{V}$	$x=1.03$			$x=1$			$x=0.97$		
		$E_{\text{obs}} / \text{V}$	t_i	t_e	$E_{\text{obs}} / \text{V}$	t_i	t_e	$E_{\text{obs}} / \text{V}$	t_i	t_e
600	1.135	1.124	0.99	0.01	1.05	0.93	0.07	1.082	0.95	0.05
700	1.119	1.093	0.98	0.02	1.028	0.92	0.08	1.053	0.94	0.06
800	1.101	1.060	0.96	0.04	1.002	0.91	0.09	1.024	0.93	0.07
900	1.084	1.020	0.94	0.06	0.970	0.89	0.11	0.989	0.91	0.09
1 000	1.066	0.995	0.93	0.07	0.936	0.88	0.28	0.948	0.89	0.11

3 结 论

用高温固相反应法合成了 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 1, 0.97$) 系列固体电解质, 粉末 XRD 研究表明,

式中, $p_{\text{H}_2(\text{A})}$ 和 $p_{\text{O}_2(\text{B})}$ 分别为负、正极气室中氢气和氧气的分压, $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{A})}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{B})}$ 分别为负、正极气室中水蒸气的分压, R 、 T 、 F 分别为气体常数、温度和 Faraday 常数, K 为温度 T 时电池反应(1)的平衡常数。我们采用近似处理法计算了温度 T 时的理论电动势 E_{cal} , 即分别将氢气和空气通过 25 °C 的蒸馏水鼓泡后通入燃料电池的负、正极气室, 式(2)中的 $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{A})}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{B})}$ 均以 25 °C 下的饱和水蒸气分压代替, 便可计算得到温度 T 下的相应理论电动势 E_{cal} 。

电解质的离子迁移数 t_i 可由电动势的实测值 E_{obs} 与理论值 E_{cal} 的比值求得^[11]。

$$t_i = t_{\text{H}^+} + t_{\text{O}^{2-}} = E_{\text{obs}} / E_{\text{cal}}$$

t_{H^+} 、 $t_{\text{O}^{2-}}$ 分别为质子和氧离子的迁移数。燃料电池电动势的理论值(E_{cal})、实测值(E_{obs})、离子迁移数(t_i)以及电子迁移数(t_e)均列于表 2 中。

从表 2 可以看出, 在各温度下, 以这 3 种材料为固体电解质的氢-空气燃料电池电动势的实测值与理论值相接近的程度以及混合离子(质子+氧离子)迁移数的大小次序均为 $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha} > \text{Ba}_{0.97}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha} > \text{BaCe}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, 即以非化学计量组成材料 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1.03, 0.97$) 为电解质的氢-空气燃料电池电动势的实测值高于化学计量组成材料 $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ ($x=1$) 的实测值, 其中, $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 材料电动势的实测值最高。这与非化学计量组成对氢-空气燃料电池最大输出功率密度的影响结果相一致。此外, 由表 2 还可看出, 随着温度升高各材料的离子迁移数 t_i 均有所降低。这是由于电子迁移数 t_e 随温度升高而增大的缘故^[11]。

各材料均已完全形成钙钛矿型斜方晶固溶体。在 600~1000 °C 温度范围内, Ba^{2+} 离子含量对材料在湿润氢气和湿润空气气氛中的电导率以及氢-空气燃料电池性能均有较显著影响。由于非化学计量组成

材料具有特殊的缺陷结构,使得其具有较化学计量组成材料高的电导率和氢-空气燃料电池输出功率密度。在此系列材料中, $\text{Ba}_{1.03}\text{Ce}_{0.8}\text{Ho}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 具有最高的电导率(1 000 °C 时、在湿润的氢气气氛中: $2.10 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;在湿润的空气气氛中: $3.46 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和最大的氢-空气燃料电池输出功率密度 (1 000 °C 时: $122 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$)。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Uchida H. *Solid State Ionics*, **1983**,**9~10**:1021~1026
- [2] Uchida H, Kimura H, Iwahara H. *J. Appl. Electrochem.*, **1990**,**20**:390~394
- [3] Matsumoto H, Hamajima S, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **2001**,**145**(1~4):25~29
- [4] Hamakawa S, Hibino T, Iwahara H. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**,**141**(7):1720~1725
- [5] Matsumoto H, Iida Y, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **2000**, **127**(3~4):345~349
- [6] Ma G L, Shimura T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**:103~110
- [7] Ma G L, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:237~247
- [8] QIU Li-Gan(仇立干), MA Gui-Lin(马桂林). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(6):665~668
- [9] Iwahara H, Hibino T, Morimoto K. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**,**137**(2):462~465
- [10] Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1996**,**86~88**:9~15
- [11] MA Gui-Lin(马桂林), GU Ren-Ao(顾仁敖), SHI Hui(石惠), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2001**,**59**(12): 2084~2088
- [12] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**:98~100
- [13] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De(王吉德). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2003**,**61**(4): 505~509
- [14] MA Gui-Lin(马桂林), QIU Li-Gan(仇立干), CHEN Rong(陈蓉). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2002**,**60**(12): 2135~2140
- [15] MA Gui-Lin(马桂林), QIU Li-Gan(仇立干), TAO Wei-Hua(陶为华), et al. *J. Chin. Rare Earths Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2003**,**21**(2):236~240
- [16] Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *J. Rare Earths*, **2004**,**22**(5):678~682
- [17] Qiu L G, Ma G L, Wen D J. *Solid State Ionics*, **2004**,**166**: 69~75
- [18] Qiu L G. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2006**,**19**(4):347~351
- [19] Knight K S. *Solid State Ionics*, **1994**,**74**:109~117
- [20] Qiu L G, Ma G L. *Chin. J. Chem.*, **2006**,**24**(11):1564~1569
- [21] Wu J, Davies R A, Islam M S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**: 846~851