第6期 2003年6月 Vol. 19, No. 6 Jun.,2003

# 研究简报

# Ba<sub>x</sub>Ceo.<sub>8</sub>Yo.<sub>2</sub>O<sub>3-</sub> a 固体电解质的氧离子导电性

仇立干<sup>1,3</sup> 马桂林<sup>\*,2</sup>
 ('盐城师范学院化学系,盐城 224002)
 (<sup>2</sup>苏州大学化学化工学院,<sup>3</sup>材料工程学院,苏州 215006)

关键词:	BaCeO <sub>3</sub>	Ba "Ceo 8Yo 2O3 - a	固体电解质	质子导体	氧离子导体
分类号:	0614.23*3	0614.3			

固体电解质是指固体状态下具有较高电导率的 离子导体,根据其传导离子所带电荷分为阳离子导 体(如: Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>等)和阴离子导体(如: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>等)。固体电解质与液体电解质不同之处为:(1) 是固态;(2)电荷载流子通常只有一种;(3)由于晶格 能较大,通常在较高温度下离子才能迁移。具有实 用价值的固体电解质的电导率一般在 10<sup>-3</sup>S・cm<sup>-1</sup> 以上,同时要求其离子迁移数要足够大。

至今,已发现和合成了上百种固体电解质材 料。在加速研制绿色化学电源、寻找高离子电导率、 高化学稳定性、低成本的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 固体电解质的研究中, ABO3 钙钛矿型质子 及混合离子(质子和氧离子)导电性固体电解质应运 而生。Iwahara 于 1981 年发现[1]. 某些以低氧化态金 属阳离子掺杂的钙钛矿型 SrCeO₃ 烧结体, 在 600~ 1000℃下水蒸气或氢气气氛中显示良好的质子导电 性: 后又陆续发现, 掺杂的 BaCeO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, LnScO<sub>3</sub>(Ln = La, Nd, Sm, Gd) 等固体电解质 在上述条件下亦具有良好的质子导电性 [2~5]。这类 钙钛矿型氧化物陶瓷材料在中、高温燃料电池.氢传 感器,氢的电解制备、分离和提纯,氢分子泵,有机合 成的催化加氢和脱氢,常压中温下合成氨等能源变 换及各种电化学装置方面具有十分广泛的应用前 景[6~11]。

上述钙钛矿型氧化物中,掺杂的 BaCeO3 具有最

高的质子电导率,此外,在氧气气氛中,它还具有一定的氧离子导电能力,因而倍受人们的青睐。我们曾 用氧浓差电池方法研究了 Ba<sub>x</sub>Ceo<sub>0</sub> xYo<sub>2</sub>O<sub>3-a</sub>(x = 1.03, 1, 0.98)固体电解质的氧离子导电性和非化 学计量组成的关系<sup>[12]</sup>,发现在 600~1000℃下这些 样品氧离子迁移数在 0.1~0.4 之间,表明这些样品 在氧气气氛中,是氧离子与电子空穴的混合导体;还 发现样品的化学计量组成对其氧离子迁移数有一定 的影响。为了进一步证实这些样品的氧离子导电性, 本文采用电化学氧透过(氧泵)方法测定了其在 600~1000℃范围内氧的电化学透过速率和氧离子 迁移数,研究了它们的非化学计量组成与氧离子导 电性的关系,并与用氧浓差电池的电动势法获得的 结果进行了比较。

## 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(99.9%)为日本和光纯药株式会 社产品; CeO<sub>2</sub>(99.9%)和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%)为日本稀有 金属株式会社产品;其它试剂均为分析纯。

样品用程控高温箱式电炉(上海实验电炉厂)进行初烧和烧结;经初烧后的样品用星式球磨机(德国 FRITSCH GMBH)进行湿式粉碎;烧结体样品的 XRD 谱和晶胞参数用日本理学 D/MAX-IIIC 型 X 射线衍射仪测定;粉末样品用天津科器高新技术公

收稿日期:2003-01-15。收修改稿日期:2003-03-24。

国家自然科学基金资助项目(No. 20171034), 江苏省教育厅自然科学指导性课题资助(No. 01KJD150003)。

<sup>\*</sup> 通讯联系人。E-mail: uumagl@ sina. com

第一作者:仇立干,女,39岁,副教授;研究方向:功能无机材料化学。

司压片机 (FY-10) 压片;用于氧泵 (氧的电化学透 过)测试的仪器:精密控温仪 (PC-600),恒电流仪 (HC-110),电位差计 (NE-1)均为日本产品,电炉及 稳定 ZrO<sub>2</sub> 氧传感器均为自制品。

1.2 样品的制备

Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>(*x* = 1.03, 1, 0.98) 烧结体按 文献<sup>(12)</sup>方法制备。将烧结体加工成直径 13mm、厚度 0.5mm 薄片,用作氧泵的固体电解质。

#### 1.3 氧的电化学透过(氧泵)

为直接从实验上证实 Ba<sub>\*</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub> 样品的 氧离子导电性,我们以 Ba<sub>\*</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>烧结体的圆 形薄片为电解质隔膜,在隔膜两侧中心涂以铂黑(面 积 0.5cm<sup>2</sup>)作为阴、阳电极,以铂丝分别连接阴、阳 电极和直流电源,组成如图 1 所示的氧泵:

(dry)Ar, Pt | Ba <sub>\*</sub>Ce<sub>0.</sub> <sub>\*</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub> | Pt, O<sub>2</sub>(dry) 式中,干燥的氩气和氧气是用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥而得,气体 流速均为 30mL・min<sup>-1</sup>。向氧泵通入直流电,如果 固体电解质具有氧离子导电性,则在阴、阳两极会发 生如下的电极反应:

阳极:  $20^{2-} \rightarrow 0_2 + 4e^{-}$ 



图 1 氧的电化学透过(氧泵)示意图 Fig. 1 Schematic of electrochemical oxygen pumping

由电化学透过进入氧泵(电解池)阳极气室的氧 气含量用稳定化 ZrO2 氧传感器定量,即:将来自氧 泵阳极气室的 O2-Ar 混合气体导入氧传感器一端的 气室,氧传感器另一端气室通入经 P2O5 干燥的空 气,组成氧浓差电池,氧浓差电池的电动势 E 可表 示为

$$E = E^{\Theta} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(\Pi)}{p(\Pi)}$$
(1)

由于 E<sup>Θ</sup> = 0, 则式(1)可简化为

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p(I)}{p(II)}$$
(2)

式中 p(I)、p(II)分别为空气以及 O<sub>2</sub>-Ar 混合气体中 氧的分压, R、T、F 分别为摩尔气体常数、电炉温度、 法拉第常数。测定氧浓差电池的电动势 E,并按式 (2)计算出 O<sub>2</sub>-Ar 混合气体中氧气的分压。

用式(3)计算出标准状态下氧泵阳极产生氧气的速率 v:

$$v = \frac{273.\ 15 \cdot V_{\rm Ar} \cdot x}{T \cdot S} (\rm mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}) \qquad (3)$$

式中, $V_{Ar}$ 、x、T、S分别为氩气流速 (mL·min<sup>-1</sup>)、 O<sub>2</sub>-Ar 混合气体中的氧气含量(以氧气的压力分数表示)、测定时的室温(K)和电极面积(cm<sup>2</sup>)。

标准状态下氧气产生的理论速率(v<sub>h</sub>)由法拉第 定律表达式计算得到:

$$v_{\rm th} = \frac{60 \cdot I \cdot 22.4}{4 \cdot F \cdot S} (\,\rm mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}) \qquad (4)$$

式中 I 为电流强度, F 和 S 同上。

# 2 结果与讨论

### 2.1 烧结体的结晶相和密度

图 2 为 Ba<sub>x</sub>Ceo.sY<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>(x = 1.03, 1, 0.98)烧 结体的粉末 XRD 谱图,与 JCPDF 卡记录的 BaCeO<sub>3</sub> 斜方晶的 XRD 谱图相一致,未见游离稀土氧化物谱 峰,表明三种烧结体均是钙钛矿型斜方晶单相结 构。烧结体的相对密度可由其晶胞参数、体积和质量



- 图 2 Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>(x=1.03,1,0.98)烧结体 的 XRD 谱图
- Fig. 2 XRD patterns of Ba  $_{x}Ce_{0} _{8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}(x = 1.03, 1, 0.98)$  ceramics







求得<sup>[12]</sup>, 对应于 x = 1.03, 1, 0.98 的烧结体, 其相对 密度分别为 94.7%, 92.2%, 90.0%。

#### 2.2 氧离子导电性

我们曾以氧浓差电池方法研究了 Ba<sub>\*</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub> O<sub>3-a</sub>(x=1.03, 1, 0.98) 固体电解质的氧离子导电 特性<sup>[12]</sup>,但此法并不能提供直接的氧离子导电证 据。为此,本实验用电化学氧透过(氧泵)方法测定 了这些样品在 600~1000℃范围氧的电化学透过速 率和氧离子迁移数,进一步证实了它们的氧离子导 电性。实验结果表示在图 3 中,图中虚线表示氧的理 论产生速率。

由图 3 可知, 这三个氧泵在各温度下氧气产 生的速率均随施加于氧泵电流密度的增大而增大。 这表明,这些陶瓷电解质的确具有传输氧离子的能 力,这与用氧浓差电池方法得到的结果相一致<sup>[12]</sup>。 从图中还可看出,随着温度升高,氧气产生的速 率先增大, 后减小。x=1.03 的样品, 在 800℃下 氧气产生的速率最大; 而 x = 1 和 x = 0.98 的样 品在700℃时氧气产生的速率最大。这种变化与 Bao.95Ceo.9Yo.1O3-a样品氧泵的测定结果相类似<sup>[13]</sup>。 产生这种变化的原因可能与同时存在的氧的电化学 极化和浓差极化作用有关。随着温度升高,一方面, 氧在两个电极上的电化学极化作用变小,氧在阴、阳 极上的反应速度增大,这有利于阳极上氧气产生速 率的增大,但另一方面,随着氧在阴、阳极上的反应 速度增大、陶瓷电解质中氧离子的迁移速度相对滞 后,因而造成陶瓷电解质中的氧浓差极化作用增大,

这使得阳极上氧气产生速率发生降低作用。这两种 相反作用的程度随着温度的变化而不同。在低于某 一温度时,电化学极化的减小起主要作用,而高于某 一温度时,氧浓差极化作用起主要作用,不同的陶瓷 样品对应于这一不同的转变温度。当电化学极化减 小的程度小于浓差极化增大的程度时,氧气产生的 速率反而发生降低<sup>[13]</sup>。由实验值的直线斜率与理论 值的直线斜率之比可求得氧离子迁移数,计算结果 表示在图 4 中。

由图 4 可见,这些样品的氧离子迁移数都较小, 在 600~1000℃下这些样品氧离子迁移数在 0.1~



图 4 Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>(x = 1.03, 1, 0.98)的氧离子迁移数 Fig. 4 Oxide-ion transport numbers of Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub> (x = 1.03, 1, 0.98)

维普资讯 http://www.cqvip.com

第 19 卷

0.6之间,表明在氧气气氛中它们均是氧离子与电子空穴的混合导体。这与用氧浓差电池方法得到的结果基本相吻合<sup>[12]</sup>。由图4还可见,在1000℃高温下,它们的氧离子迁移数均为0.2,在低于1000℃时,氧离子迁移数随着样品中Ba<sup>2+</sup>离子含量减少而增大。x = 0.98样品具有最大的氧离子迁移数。在600~700℃的较低温度下x = 1和0.98样品的氧离子迁移数比x = 1.03样品的氧离子迁移数高3倍以上。这与这些样品氢离子迁移数随着样品中Ba<sup>2+</sup>离子含量减少而减小的变化正好相反<sup>[12]</sup>。这些变化与我们报道过的Ba<sub>x</sub>CeO<sub>3-a</sub>系列样品的变化相类似,造成这些变化的原因主要与样品的缺陷结构有关<sup>[14]</sup>。

## 3 结 论

(1) Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-a</sub>(x=1.03,1,0.98)系列烧
 结体均为钙钛矿型斜方晶单相结构。

(2) Ba xCeo. gYo. 2O3 - a(x = 1.03, 1, 0.98) 系列样 品在 600 ~ 1000℃范围内均为氧离子与电子的混合 导体。

(3) 样品中 Ba<sup>2+</sup>的含量对氧离子迁移数有一定 影响:随着样品中 Ba<sup>2+</sup>含量减少,氧离子迁移数增 大。 参考文献

- [1] Iwahara H., Esaka T., Uchida H. et al Solid State Ionics, 1981, 34, 359.
- [2] Iwahara H., Uchida H., Ono K. et al J. Electrochem. Soc., 1988, 135, 529.
- [3] Yajima T., Kazeoka H., Yogo T. et al Solid State Ionics, 1991, 34, 359.
- [4] Shin S., Huang H., Ishigame M. et al Solid State Ionics, 1992, 51, 101.
- [5] Iwahara H., Yagima T., Hibino T. et al Solid State Ionics, 1993, 61, 5.
- [6] Marnellos G., Stoukides M. Science, 1998, 282, 98.
- [7] Yajima T., Koide K., Yamamoto K. et al Denki Kagaku (Japan), 1990, 58, 547.
- [8] Iwahara H. Solid State Ionics, 1992, 52, 99.
- [9] Iwahara H. Solid State Ionics, 1995, 77, 289.
- [10] Iwahara H. Solid State Ionics, 1996, 86 ~ 88, 9.
- [11] Kreuer K. D. Solid State Ionics, 1997, 97, 1.
- [12]MA Gui-Lin(马桂林), QIU Li-Gan(仇立干), CHEN Rong
  (陈 蓉) Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica), 2002, 60 (12), 2135.
- [13]QIU Li-Gan(仇立干), MA Gui-Lin(马桂林) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 2000, 16(6), 978.
- [14] Ma Guilin, Matsumoto H., Iwahara H. Solid State Ionics, 1999, 122, 237.

## Oxygen Conduction in Ba xCe0. 8Y0. 2O3 - a Solid Electrolyte

QIU Li-Gan<sup>1.3</sup> MA Gui-Lin\*,<sup>2</sup>

(1 Department of Chemistry, Yancheng Teachers College, Yancheng 224002)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry and Chemical Engineering; <sup>3</sup> Faculty of Material and Engineering, Suzhou University, Suzhou 215002)

Ba  $_{x}Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\alpha}(x=1.03, 1, 0.98)$  solid electrolyte samples show a single phase of orthorhombic perovskite of BaCeO<sub>3</sub>. The oxide-ion conduction and transport number were detected in the temperature of 600 ~ 1000°C by electrochemical oxygen permeation (oxygen pumping), and compared with the results from the oxygen concentration cell. The relation between the ingredient of Ba and oxide-ion conduction was also researched. It was found that these electrolytes exhibited the mixed oxide-ionic and electronic hole conduction under the experimental temperature and oxygen gas. The oxide-ion transport numbers are 0.1 ~ 0.6, which are close to the results of the oxygen concentration cell. They increase as the decrease of Ba content in the samples.

Keywords: BaCeO<sub>3</sub> Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\alpha$ </sub> solid electrolyte proton conduction oxide-ionic conduction