

Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}电解质材料的制备与性能研究

崔晋峰¹, 马良^{1,2,3*}, 薛艳春²

¹河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸

³河北省稀土永磁材料与应用工程研究中心, 河北 邯郸

收稿日期: 2025年3月2日; 录用日期: 2025年3月27日; 发布日期: 2025年4月9日

摘要

采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成了Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)系列钙钛矿电解质材料, 系统探究了Sr元素掺杂对BZCYb电解质材料的物相结构、烧结活性及电化学性能的影响。X射线衍射结果可以看出不同Sr掺杂的BZCYb粉体主相均为钙钛矿结构。烧结实验表明, Sr掺杂能够提升电解质粉体烧结活性, 粉体可在1350℃烧结致密。电化学阻抗谱测试表明, 随着Sr含量增加粉体电导率先升高后降低, Ba_{0.75}Sr_{0.25}Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}电导率最高, 700℃时可达 $18.77 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 通过阿伦尼乌斯关系拟合活化能为0.59 eV。

关键词

质子导体电解质, 固体氧化物燃料电池, 烧结性能, 电导率, Sr掺杂

Synthesis and Properties of Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} Electrolyte Materials

Jinfeng Cui¹, Liang Ma^{1,2,3*}, Yanchun Xue²

¹School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

³Hebei Engineering Research Centre for Rare Earth Permanent Magnetic Materials & Applications, Handan Hebei

Received: Mar. 2nd, 2025; accepted: Mar. 27th, 2025; published: Apr. 9th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 崔晋峰, 马良, 薛艳春. Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 电解质材料的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 605-613. DOI: 10.12677/ms.2025.154065

Abstract

A series of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) perovskite-type electrolyte materials were synthesized via the glycine-nitrate combustion method. The effects of Sr doping on the phase structure, sinterability, and electrochemical performance of BZCYYb electrolytes were systematically investigated. X-ray diffraction results confirmed that all Sr-doped BZCYYb powders retained a single-phase perovskite structure. Sintering experiments demonstrated that Sr doping significantly enhanced the sintering activity of the electrolyte powders, enabling dense ceramic pellets to be obtained at 1350°C. Electrochemical impedance spectroscopy revealed that the electrical conductivity of the materials initially increased and then decreased with higher Sr content. The $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ composition exhibited the highest conductivity of $18.77 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 700°C, with an activation energy of 0.59 eV calculated from the Arrhenius relationship.

Keywords

Proton-Conducting Electrolyte, Solid Oxide Fuel Cell, Sinterability, Electrical Conductivity, Sr Doping

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种高效、清洁的能源转换技术,因其燃料灵活性和环境友好性受到广泛关注。传统氧离子导体电解质(如氧化钇稳定氧化锆, YSZ)需在高温(>800°C)下运行以实现足够的离子电导率,但高温操作易引发电极材料失活、密封失效、制造成本高等问题,严重制约了 SOFC 的商业化进程[1]。为突破这一瓶颈,发展可在中低温(500°C~800°C)下运行的高性能电解质材料成为当前研究热点。

相较于氧离子导体,质子导体电解质(如 BaCeO_3 基材料)因在中低温区具有高质子电导率与低活化能的优势,受到研究人员的广泛关注。其中, $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb)凭借其较高的化学稳定性与质子传导性能,被视为最具潜力的质子导体电解质之一[2]。近年来,针对 BZCYYb 电解质性能的优化研究主要集中在烧结方法改进、添加烧结助剂及化学元素掺杂等。Siwei Wang 等[3]采用两步烧结法,通过高温短时预烧(达到临界密度)结合低温保温工艺,成功将 BZCYYb 晶粒尺寸细化至 184 nm,在 600°C 湿空气条件下电导率为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,相比于常规烧结的 BZCYYb 电导率更高。Yong Liu 等[4]的研究则表明通过添加 1 wt% 的 NiO 烧结助剂,可以在不降低电导率的基础上提高烧结活性,1350°C 烧结 3 h 后致密度达到 96%。此外,化学元素掺杂也是一种常用的策略,通过 A 位或 B 位进行掺杂来对电解质性能进行改善。例如, Ca 掺杂 BaCeO_3 基材料, $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 可显著提升其在 CO_2 气氛中的化学稳定性,但电导率略有下降[5]。Yanhong Wan 等人[6]提出在 B 位引入 Co 元素, $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.68}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ 在烧结性和导电性之间取得了较好的平衡,在 700°C 下单电池功率密度达到了 $0.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

尽管针对 BZCYYb 材料优化已经做了大量研究,目前关于 A 位 Sr 掺杂对 BZCYYb 材料烧结行为与电化学性能的影响仍缺乏系统研究。基于此,本研究通过甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)系列材料,系统探究 Sr 掺杂对其物相结构、烧结活性及

电化学性能的影响。结合 X 射线衍射(XRD)、电化学阻抗谱(EIS)分析,揭示 Sr 掺杂对材料性能的影响规律,为开发高性能中低温 SOFC 电解质材料提供理论依据与技术支撑。

2. 实验方法

本文采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)系列钙钛矿电解质材料[7]。根据 Sr 元素掺杂量的不同,将样品分别命名为 BZCYYb, BSZCYYb25, BSZCYYb50, BSZCYYb75, SZCYYb。按化学计量比称取分析纯硝酸盐原料: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 溶于去离子水中。随后向溶液中加入充分溶解乙二胺四乙酸(EDTA)的氨水溶液。接着加入甘氨酸到上述溶液中。金属离子、甘氨酸和 EDTA 的摩尔比控制在 2:3:2。通过加入氨水调节 pH 值为 7。80℃ 条件下加热搅拌上述溶液至形成粘稠凝胶,随后将凝胶转移至电炉上加热蒸发,通过自蔓延燃烧反应获得前驱体粉末。将燃烧产物置于氧化铝坩埚中,以 5℃/min 升温至 1100℃ 煅烧 8 h 得到 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉体。将电解质粉体与 2 wt% PVB 粘结剂, 0.25 wt% NiO 烧结助剂混合,球磨 10 h 后烘干并研磨。采用单轴压片机在 100 MPa 压力下压制成直径为 16 mm 厚度为 1 mm 的生坯,最后在高温马弗炉中以 5℃/min 升温至目标温度(1300℃, 1350℃, 1400℃)保温 4 h,随炉冷却后获得致密化电解质陶瓷片。

采用 D/Max-2200 型 X 射线衍射(XRD)仪对 1100℃ 煅烧 8 h 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉体进行物相分析和表征, Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm, 2θ 扫描范围介于 10°~80°, 扫描速度为 5°/min。采用数显游标卡尺测量电解质片烧结前后的直径变化,为降低测量误差,每组实验随机选取 3 个平行样品,分别测量其生坯直径和烧结后直径,取其平均值作为最终数据,样品的径向收缩率(S)通过公式(1)计算得出。采用丝网印刷法在电解质片两面均匀涂覆银浆,并连接银丝作为集流。将样品置于电阻炉中,以 5℃/min 升温至 700℃ 焙烧 1 h,实现电极致密化并去除有机残留物。电化学阻抗谱(EIS)测试采用四电极法,在自主设计的氧化铝陶瓷夹具中固定样品,通过 CS350H 电化学工作站进行测试。每隔 50℃ 测量一次,每个测量点保温 30 min 再进行测量,测量温度范围 400℃~700℃,测量频率为 0.1 Hz~100 kHz,扰动电压为 10 mV。原始数据经 ZView2 软件进行等效电路拟合。

$$S = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中 S 为电解质试样的径向收缩率, d_1 为电解质生坯试样的直径, d_2 为烧结后电解质试样的直径。

3. 结果与讨论

3.1. 物相分析

图 1(a)为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉体在 1100℃ 煅烧 8 h 后的 XRD 谱图。从图中可以看到 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 所有特征峰均与 BaCeO_3 钙钛矿正交结构相一致(PDF#82-2425),表现出 5 个主要的衍射信号面,即(211), (022), (213), (422)和(611)面,1100℃ 煅烧后的 XRD 谱图证实了其主相为钙钛矿相[8]。BSZCYYb75 衍射角 2θ 在 20°附近出现 SrCeO_3 峰,说明 Sr 含量超出结构固溶度的最大值,从而析出 SrCeO_3 相。因此,为避免产生过多的 SrCeO_3 相, Sr 掺杂量应小于 0.5。此外, BZCYYb 的峰出现分裂现象,可能是因为钙钛矿相的结构变化[9]。为进一步研究 Sr 对 BZCYYb 晶体结构的影响,将 XRD 局部放大。从图 1(b)扫描角度为 26°~34°范围内的 XRD 局部放大图可以看出,随着 Sr 含量增加, XRD 特征峰向大角度偏移,峰向大角度方向的移动与晶格收缩相对应,这是由于掺入 Sr 的离子半径(1.44 Å)小于 Ba 的离子半径(1.61 Å),当 Sr^{2+} 取代晶格中的 Ba^{2+} 后,导致原来 Ba^{2+} 的位置晶格参数变小,晶面间距变小,由衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知,衍射峰向高角度偏移说明了 Sr^{2+} 成功掺入到了 BZCYYb 晶格中。

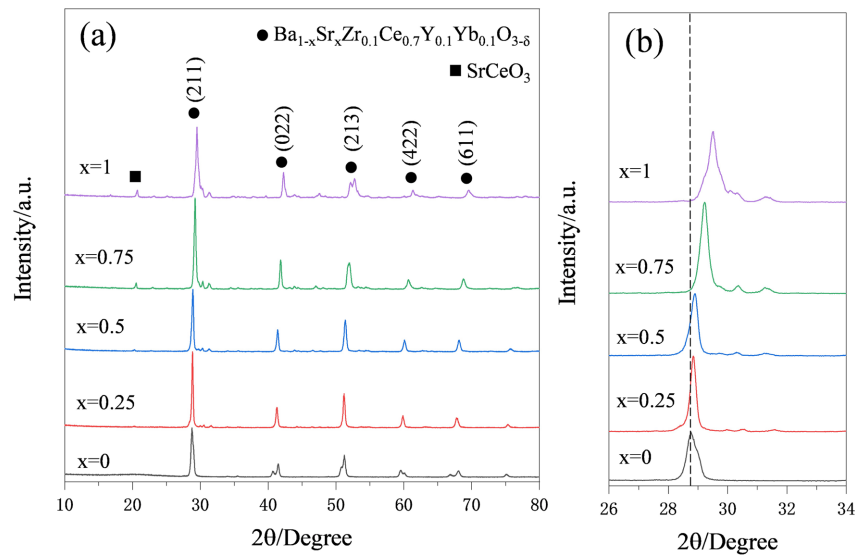


Figure 1. (a) XRD patterns of Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) electrolyte powders with different Sr contents calcined at 1100°C for 8 h, and (b) magnified XRD patterns in the 26°~34° range

图 1. (a) 1100°C 煅烧 8 h 后不同 Sr 含量 Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 电解质粉体的 XRD 谱图及 (b) 26°~34° 范围内的 XRD 局部放大图

钙钛矿型氧化物 ABO₃ 的结构稳定性一般由容差因子 t 来预测，容差因子越高，稳定性越好。当容差因子 t 在 0.8~1.0 之间时，钙钛矿型结构具有较好的稳定性[10]。 $t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2}(r_B + r_O)]$ ， $r_A = (1-x)r_{Ba^{2+}} + xr_{Sr^{2+}}$ ， $r_B = 0.7r_{Ce^{4+}} + 0.1r_{Zr^{4+}} + 0.1r_{Y^{3+}} + 0.1r_{Yb^{3+}}$ ， r_A ， r_B ， r_O 分别表示 A，B，O 的离子半径。容差因子 t 根据以下离子半径计算 Ba²⁺(1.61 Å)，Sr²⁺(1.44 Å)，Ce⁴⁺(0.87 Å)，Zr⁴⁺(0.72 Å)，Y³⁺(0.90 Å)，Yb³⁺(0.99 Å)。表 1 给出了 Sr 掺杂量对 BZCYYb 容差因子的变化规律。可以观察到，结构稳定依赖于 Sr 的掺杂含量 x 。Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 的容差因子 t 随着 Sr 含量增加而减小，这是由于 Sr 的离子半径小于 Ba 的离子半径。同时容差因子始终维持在 0.8~1.0 之间，说明 Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 钙钛矿结构稳定。

Table 1. Perovskite tolerance factor in the Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} system

表 1. Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 体系中的钙钛矿容差因子

样品	容差因子(t)
BZCYYb	0.938
BSZCYYb25	0.924
BSZCYYb50	0.911
BSZCYYb75	0.898
SZCYYb	0.885

3.2. 烧结活性

图 2 为不同温度烧结 4 h 后 Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 的径向收缩率随 Sr 掺杂量的变化规律。图 2 显示，Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 电解质的径向收缩率随 Sr 掺杂量从 0 增至 0.5 时，收缩率大幅度提升，1400°C 时 BSZCYYb50 径向收缩率达到最大为 23.28%，这一现象可归因于 Sr²⁺ 进入 BZCYYb 晶格引起较大的晶格畸变能，增强了晶界迁移驱动力，从而提高烧结活性。从图中还可以看出，Sr 掺杂量从 0 至 0.25

范围内的斜率比 0.25 到 0.5 范围内的斜率大, 说明少量 Sr 掺杂就可以较为明显的改善烧结活性, 同时 1350℃ 的 BSZCYYb25 径向收缩率为 21.13%, 致密度达到 95.7%, 此条件下的电解质已经收缩致密。然而, 当 Sr 掺杂量高于 0.5 时, 径向收缩率出现下降趋势, 这是因为 Sr^{2+} 可能存在于晶格间隙或形成 SrCeO_3 相, 阻碍致密化进程。

烧结温度对不同样品收缩率的影响呈现较大差异性。其中未掺杂的 BZCYYb 受烧结温度影响较大, 在 1300℃~1400℃ 范围内, 收缩率由 12.59% 提升至 21.60%, 说明在此温度范围下烧结温度是影响致密度的主要因素。然而, BSZCYYb50 的径向收缩率在 1300℃~1400℃ 范围内没有明显变化, 致密度均高于 95.0%, 表明材料在 1300℃ 已接近理论密度, 进一步升温对致密化贡献有限。

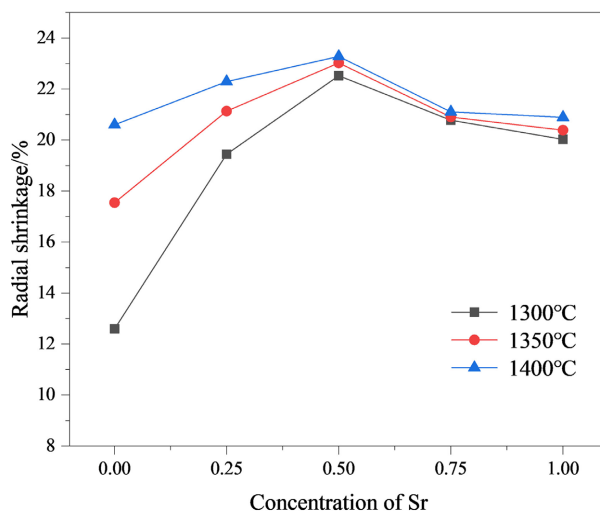


Figure 2. Radial shrinkage of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes as a function of Sr doping level after sintering at different temperatures for 4 h

图 2. 不同温度烧结 4 h 后 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质的径向收缩率随 Sr 掺杂量的变化

3.3. 电学性能

固体氧化物燃料电池的性能高度依赖电解质的离子传导特性。本研究采用电化学阻抗谱分析了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质的电学行为。典型的离子导体阻抗谱由高、中、低频三个特征弧组成, 分别对应晶粒极化, 晶界极化和电极极化过程。各过程的弛豫时间常数差异导致其响应信号分布于不同频率区间。然而, 受测试样品、测试温度及仪器频率的限制, 部分频段信号可能发生重叠或未被完整捕获, 使得三个特征弧可能不会被同时观察到[11]。为明确各过程的贡献, 选取 BSZCYYb25 的阻抗谱进行等效电路图与弛豫时间分布(DRT)联合分析。其中 CPE (恒相位元件)用于描述非理想电容行为。

图 3(a)显示, 1350℃ 烧结的 BSZCYYb25 电解质在 300℃ 湿空气中的阻抗谱呈现双圆弧特征。第一段圆弧的电容值 C_1 为 2.02×10^{-9} F, 时间常数 τ_1 为 4.99×10^{-6} S, 对应 DRT 中的 P_1 峰, 归属为晶界传导过程。晶界电阻(R_{gb})为中频端与高频端截距之差, 晶粒电阻(R_b)可以用晶界弧在高频端的截距来表示。第二段圆弧 C_2 为 8.43×10^{-7} F, 对应电极极化过程, 因研究重点为电解质本征性能, 未进一步细分电极过程贡献。图 3(b)显示, 测试温度为 400℃, 阻抗谱简化为单圆弧特征, DRT 分析显示两特征峰 $\tau_1 = 1.38 \times 10^{-5}$ S, $\tau_2 = 1.25 \times 10^{-1}$ S, 对应电容值 $C_1 = 1.36 \times 10^{-7}$ F, $C_2 = 1.22 \times 10^{-4}$ F, 均属电极过程范畴。此时, 晶界过程因弛豫时间缩短而向高频区移动, 导致晶粒与晶界电阻无法分离。电解质总电阻($R_{\text{tot}} = R_b + R_{gb}$)由电极弧高频截距直接获取。

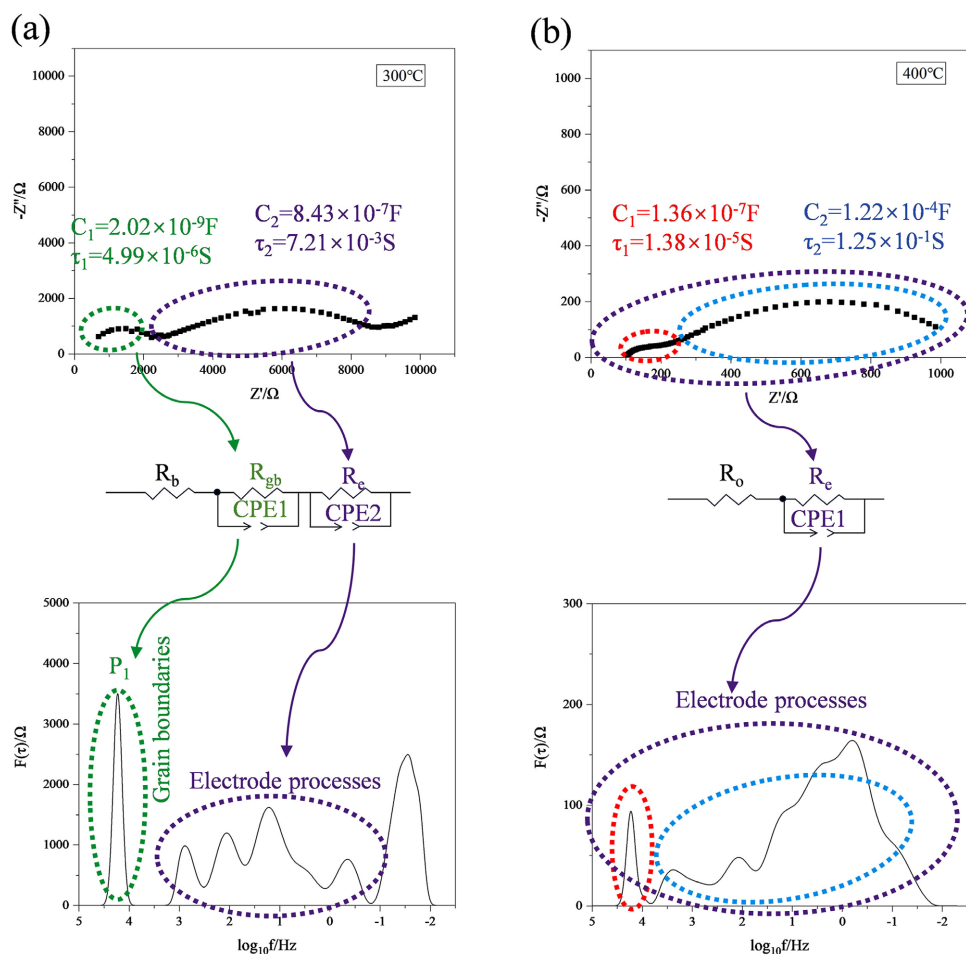


Figure 3. Typical impedance spectra, equivalent circuit diagrams, and DRT spectra of the BSZCYYb25 electrolyte at different testing temperatures: (a) 300°C, (b) 400°C

图 3. BSZCYYb25 电解质在不同测试温度下典型阻抗谱、等效电路图和 DRT 谱图(a) 300°C, (b) 400°C

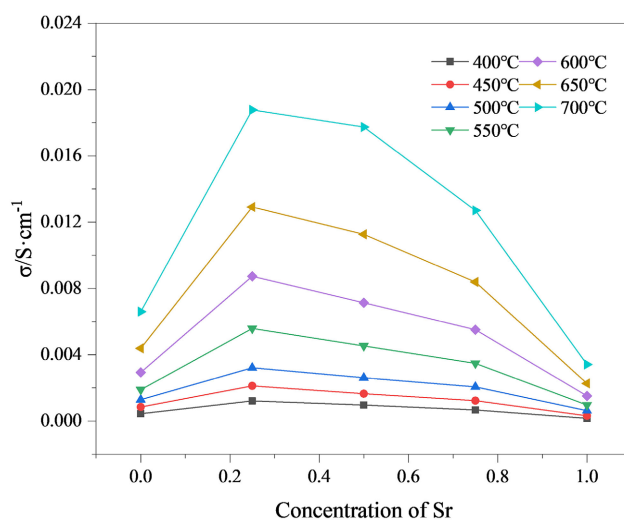


Figure 4. Variation of electrical conductivity with Sr doping content in $Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ under humidified air at different temperatures

图 4. 湿空气气氛下 $Ba_{1-x}Sr_xZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ 样品在不同测试温度中的电导率随 Sr 掺杂量的变化

图 4 显示, 经 1350℃ 烧结的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 在湿空气气氛中 400~700℃ 测试温度下表现出的电导率随 Sr 掺杂量变化的规律。当掺杂量从 0 增至 0.25 时, 700℃ 下的电导率由 $6.60 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (BZCYYb) 提升至 $18.77 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (BSZCYYb25)。此现象可归因于 Sr 掺杂导致晶格畸变, 容差因子由 0.938 降低为 0.924。Sr 取代 A 位的 Ba 导致晶格间隙增大, 有利于离子传导。同时改善电解质烧结活性, 提高致密度。然而, 当掺杂量高于 0.25 时, 电导率随 Sr 含量增加而下降。一方面, 随着 Sr 掺杂量增加, SrCeO_3 相含量越来越高, 晶格畸变能累积, 进一步加剧载流子散射效应。另一方面, 有文献报道掺杂 SrCeO_3 的电导率比掺杂 BaCeO_3 的电导率低[12], 从图中也可看出, SZCYYb 的电导率均低于 BZCYYb。上述结果表明, 少量 Sr 掺杂可以提高 BZCYYb 电导率, 继续提高 Sr 含量会导致电导率下降。

如图 5 所示, 在 400~700℃ 范围内, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的电导率遵循阿伦尼乌斯关系:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{Ea}{KT}\right) \quad (2)$$

式中, A 为指前因子, K 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, Ea 为活化能。通过线性拟合, 获得 BZCYYb, BSZCYYb25, BSZCYYb50, BSZCYYb75, SZCYYb 样品的活化能分别为 0.56, 0.59, 0.62, 0.63, 0.64 eV。材料中的导电现象可以用缺陷模型来解释, Y 与 Yb 掺杂产生氧空位($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), 在潮湿条件下, 发生水合反应生成氢氧化物缺陷(OH_O'), 质子通过 OH_O' 位点通过旋转-跳跃到临近的氧离子位点, 从而使材料表现出质子导电性[13]。随 Sr 掺杂量增加, 活化能从 0.56 eV 升至 0.64 eV, 与文献报道 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质活化能范围一致[14]。

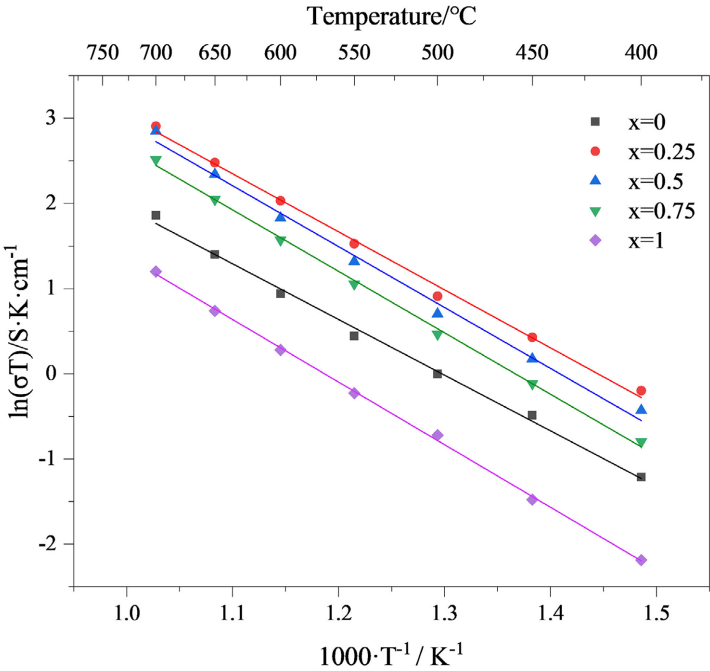


Figure 5. Arrhenius plot of the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte under humidified air atmosphere
图 5. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质在湿空气气氛下的 Arrhenius 图

4. 结论

本研究通过甘氨酸-硝酸盐燃烧法成功制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 系列钙钛矿电解质材料, 系统探究了 Sr 掺杂对其物相结构、烧结活性及电化学性能的影响。XRD 分析表

明, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质粉体主相均为钙钛矿结构。当 Sr 掺杂量大于 0.75 时, 有 SrCeO_3 相析出, 且随着 Sr 掺杂量增多, SrCeO_3 相含量同样增多。容差因子计算显示, Sr 掺杂虽降低结构稳定性, 但仍满足 $0.8 < t < 1.0$ 的结构稳定区间。少量 Sr 掺杂可以提升材料的烧结活性, 其中 BSZCYb25 在 1350°C 下收缩率达 21.13%, 致密度达到 95.7%。当掺杂量大于 0.5 时, 径向收缩率下降, 降低了电解质粉体的致密化能力。在湿空气气氛中, BSZCYb25 展现出最佳电导率(700°C 时 $18.77 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。阿伦尼乌斯拟合表明, 随 Sr 含量增加活化能从 0.56 eV 升至 0.64 eV。BSZCYb25 的综合性能最优, 其低活化能和高电导率表明其适用于中低温固体氧化物燃料电池。Sr 掺杂通过引起晶格畸变提高材料烧结活性, 实现了导电性能的提升, 但需严格控制掺杂量避免 SrCeO_3 低导电相生成。本研究为 BaCeO_3 基电解质的组分设计与性能优化提供了一定的实验基础, 未来可通过界面工程与缺陷调控进一步突破其应用瓶颈。

基金项目

本项目由河北省自然科学基金(E2015402094)、高品质电解质片工艺开发提供经费支持。

参考文献

- [1] Lai, Q., Chen, J., Chang, F., Pei, J., Liang, Y., Chen, X., *et al.* (2023) Cold Sintering Process Assisted Sintering for 8YSZ Ceramic: A Way of Achieving High Density and Electrical Conductivity at a Reduced Sintering Temperature. *Ceramics International*, **49**, 14744-14749. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.070>
- [2] Yang, L., Wang, S., Blinn, K., Liu, M., Liu, Z., Cheng, Z., *et al.* (2009) Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Science*, **326**, 126-129. <https://doi.org/10.1126/science.1174811>
- [3] Wang, S., Zhang, L., Zhang, L., Brinkman, K. and Chen, F. (2013) Two-Step Sintering of Ultrafine-Grained Barium Cerate Proton Conducting Ceramics. *Electrochimica Acta*, **87**, 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.007>
- [4] Liu, Y., Yang, L., Liu, M., Tang, Z. and Liu, M. (2011) Enhanced Sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ by Addition of Nickel Oxide. *Journal of Power Sources*, **196**, 9980-9984. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.047>
- [5] Dudek, M., Lis, B., Lach, R., Daugėla, S., Šalkus, T., Kežionis, A., *et al.* (2019) $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ as an Electrolyte for Proton-Conducting Ceramic Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, **304**, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.112>
- [6] Wan, Y., He, B., Wang, R., Ling, Y. and Zhao, L. (2017) Effect of Co Doping on Sinterability and Protonic Conductivity of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ for Protonic Ceramic Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **347**, 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.049>
- [7] Zhou, X., Liu, L., Zhen, J., Zhu, S., Li, B., Sun, K., *et al.* (2011) Ionic Conductivity, Sintering and Thermal Expansion Behaviors of Mixed Ion Conductor $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ Prepared by Ethylene Diamine Tetraacetic Acid Assisted Glycine Nitrate Process. *Journal of Power Sources*, **196**, 5000-5006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.092>
- [8] Zhang, C. and Zhao, H. (2010) Electrical Conduction Behavior of Sr Substituted Proton Conductor $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, **181**, 1478-1485. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.028>
- [9] Bonanos, N. (1995) Perovskite Solid Electrolytes: Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications. *Solid State Ionics*, **79**, 161-170. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00056-c](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00056-c)
- [10] Jaiswal, S.K. and Kumar, J. (2012) Structural and Optical Absorption Studies of Barium Substituted Strontium Ferrite Powder. *Solid State Sciences*, **14**, 1157-1168. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.011>
- [11] Arabacı, A., Altınçekiç, T.G., Der, M. and Öksüzömer, M.A.F. (2019) Preparation and Properties of Ceramic Electrolytes in the Nd and Gd Co-Doped Ceria Systems Prepared by Polyol Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **792**, 1141-1149. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.098>
- [12] Wang, S., Zhao, F., Zhang, L., Brinkman, K. and Chen, F. (2010) Stability and Electrical Property of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ High Temperature Proton Conductor. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**, 263-267. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.188>
- [13] Iwahara, H. (1996) Proton Conducting Ceramics and Their Applications. *Solid State Ionics*, **86**, 9-15. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00087-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00087-2)

-
- [14] Madhuri Sailaja, J., Vijaya Babu, K., Murali, N. and Veeraiah, V. (2017) Effect of Strontium on Nd Doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\Delta}$ Proton Conductor as an Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Advanced Research*, **8**, 169-181. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2016.12.006>