

B 位掺杂对 $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ 基质质子导体陶瓷力学特性的影响

茹 意, 周建力, 柯 金, 郭瑾洁, 张 进, 潘泽华, 仲 政

(哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 质子导体固体氧化物燃料电池中的电解质是影响其性能和稳定性的关键。通过固相反应法制备了 B 位阳离子掺杂的 $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCM, $\text{M}=\text{Sc}$ 、 Y 、 Zr 、 Nb) 质子导体陶瓷, 通过材料表征和纳米压痕测试探究了 B 位掺杂对烧结特性和力学特性的影响规律。结果表明, 三价离子掺杂会促进 BCM 烧结过程中颗粒的生长而高价离子掺杂则会抑制颗粒生长。在力学特性上, 掺杂后的 BCM 的弹性模量随着同稳定价态掺杂元素(Sc 和 Y)的离子半径的增大而减小, 随着不同稳定价态掺杂元素(Y 、 Zr 和 Nb)的价态的增加而减小。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 质子导体电解质; 力学特性; 烧结特性; 钪酸钡

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1510-09

网络出版时间: 2023-05-16



Effect of B-Site Doping on Mechanical Properties of $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ Proton Conducting Electrolyte

RU Yi, ZHOU Jianli, KE Jin, GUO Jinjie, ZHANG Jin, PAN Zehua, ZHONG Zheng

(College of Science, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: The electrolyte of the proton conducting solid oxide fuel cell is the key component affecting both the performance and the stability. In this study, B-site cation-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCM, $\text{M}=\text{Sc}$, Y , Zr , Nb) proton conducting ceramics are prepared via solid-state reaction approach. The effect of B-site doping on its sintering characteristics and mechanical properties are examined by material characterization and nanoindentation test. The results show that trivalent ion doping can promote the particle growth during sintering, while high-valent ion doping can inhibit the particle growth. In terms of mechanical properties, the Young's modulus of the doped BCM decreases with the increase of the ionic radius of the trivalent doping elements (Sc and Y), and decreases with the increase of the valence state of the different valent doping elements (Y , Zr , and Nb).

Keywords: solid oxide fuel cell; proton conducting electrolyte; mechanical properties; sintering characteristic; barium cerate

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种制造成本低、无电极毒化、工作寿命长、无腐蚀性物质外泄风险的新型清洁高效能源转换装置,同时还具有燃料来源广泛的特点,可以直接使用各种碳氢类燃料以及氢气这类清洁环保的燃料^[1-2]。近年来,质子导体 SOFC(H-SOFC)吸引了众多研究人员的注意。质子传导比氧离子传导的活化能更低,能有效降低 H-SOFC 的工作温度^[3-4]。此外, H-SOFC 的氢气通入阳极而产物水在阴极产生,避免了燃料气稀释问

题,以上特点将降低 H-SOFC 的制造和运行成本,有助于 SOFC 技术的大规模应用^[5-6]。

H-SOFC 的电解质是影响其整体性能和稳定性的关键因素之一,常用的质子传导电解质材料为掺杂的钙钛矿型氧化物(ABO_3),如 $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_3$ 等^[7]。在运行过程中,电解质需要发生水合反应产生载流子 $\text{OH}^\bullet$ 从而实现质子的传导^[8-9],较高的水合反应常数有助于电解质实现更高的电导率。然而,高水合反应常数也表明电解质材料更加易于与周围

收稿日期: 2023-02-17。 修订日期: 2023-03-04。

基金项目: 国家自然科学基金(52102226; 11932005); 广东省自然科学基金(2023A151010723)。

第一作者: 茹 意(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 潘泽华(1990—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-02-17. Revised date: 2023-03-04.

First author: RU Yi (1998—), female, Master candidate.

E-mail: ruyi_hit_1998@163.com

Correspondent author: PAN Zehua (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: panzehua@hit.edu.cn

环境相反应^[10-11],降低电解质的稳定性。为提升质子导体电解质的导电率和化学稳定性,元素掺杂是一种有效的手段^[6, 12]。如 Han 等^[13]对比了不同 B 位元素掺杂的 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Sc}$ 、 Y 、 Sm 、 Eu 、 Dy) 电解质的导电性质,发现 Sc 掺杂可以促进水合反应的进行和质子传导载体的产生。此外, Han 等^[14]还针对 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ 的成分从烧结性能和导电性 2 个角度开展了优化研究。结果表明,在严格控制 Ba 的含量的条件下, Y 的掺杂量为 20% (摩尔分数) 时, $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 达到最优性能。在提升质子导体氧化物的化学稳定性方面,至今研究者们也做了大量探索,如 A 位掺杂 Ca 元素^[15]、B 位掺杂 Hf 元素^[16]、B 位掺杂 Ni/Fe 元素^[17]等。但在实际运行时,高温条件、氧化/还原环境的变化、电流加载以及热循环等均将在 SOFC 内部造成热膨胀/收缩和化学膨胀/收缩,造成应力集中、产生机械破坏、影响整体的寿命^[18]。为了进一步提升 SOFC 的单电池面积和长期性能,SOFC 相关材料的热-弹性性质受到越来越多的关注,而各组件的曲率、热/化学膨胀系数、Yang's 模量等力学性质都将对最终的应力集中效应产生决定性作用^[19-20]。因此,在通过元素掺杂进行质子传导的性能调控时,还需要同时考虑到掺杂对其力学性质的影响,已有相关研究针对传统氧离子 SOFC(O-SOFC) 中各组成部分的力学性质开展了实验表征^[21]。He 等^[19]研究了 Al_2O_3 添加对 Ni-YSZ (氧化钇稳定的氧化锆) 阳极的杨氏模量、热膨胀系数和残余应力的影响,结果表明, Al_2O_3 的添加可以降低阳极的杨氏模量和热膨胀系数,进而降低室温下的残余应力。Wei 等^[21]对 O-SOFC 中各材料在不同温度下的弹性模量、断裂应力、亚临界裂纹敏感性和残余应力等力学特性开展了系统研究,结果证实 Ni-YSZ 电极在高温下具有良好的力学强度和长期可靠性。目前,针对 H-SOFC 相关材料的力学性质的研究还较少。Fu 等^[22]研究了不同气氛下稀土元素掺杂 ($\text{M}=\text{Gd}$ 、 Nd 、 Sm 、 Y) 对 $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ 化学稳定性、力学特性、导电性的影响,研究表明, Gd、Nd、Sm、Y 掺杂会促使 $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ 基电解质的微观硬度增长,但掺杂 Y 会使材料的临界应力强度因子 (K_{IC}) 略有降低,而 Gd、Nd、Sm 的掺杂则会增加材料的 K_{IC} 值,即提高电解质抗断裂的能力。

本研究以 $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ 基质质子传导陶瓷为研究对象,通过在 B 位进行 10% (摩尔分数) 不同价态和不同离子半径的元素 (Sc、Y、Zr 和 Nb) 进行掺

杂,研究了阳离子掺杂对其烧结特性和力学特性的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相反应法制备 $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ (BCO) 和 $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCM, $\text{M}=\text{Sc}$ 、 Y 、 Zr 和 Nb) 样品。按照化学计量比称取所需 BaCO_3 [99.8% (质量分数), 阿拉丁]、 CeO_2 [99.9% (质量分数), 麦克林] 和 B 位掺杂元素,包括 Sc_2O_3 [99.9% (质量分数), 阿拉丁]、 Y_2O_3 [99.999% (质量分数), 阿拉丁]、 ZrO_2 [99.9% (质量分数), 阿拉丁] 和 Nb_2O_5 [99.8% (质量分数), 阿拉丁], 以及 5% (摩尔分数) 的 NiO 作为助烧剂。随后,在粉体中加入无水乙醇作为介质,进行 48 h 球磨并烘干后得到混合均匀的前驱体粉末,然后干压成型并在 1 100 °C 煅烧 10 h,通过行星球磨粉碎后得到 BCO 和 BCM 粉体。将所制备的粉体通过干压成型并在 1 500 °C 煅烧 5 h 则可获得致密的样品 BCO 和 B 位掺杂的样品 BCM,用于材料表征和纳米压痕测试 (样品 BCZr 须在 1 550 °C 进行煅烧)。

1.2 样品表征

用 PANalytical Aries 型 X 射线粉末衍射仪分析经过 1 500 °C 烧结后的致密样品 BCO 和样品 BCM 的物相组成,测试条件: Cu 靶,管电压 45 kV,管电流 15 mA。用 TM4000Plus 型扫描电子显微镜表征样品 BCO 和样品 BCM 的表面形貌,电压为 15 kV,用能量色散 X 射线光谱 (EDX) 分析样品元素成分。用赛默飞 K Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析样品的元素价态。

在室温下用 KLA 纳米压痕系统 G200X 型纳米压痕测试仪测量样品的杨氏模量,压头为 Berkovich 金刚石压头,压头尖端曲率半径小于 20 nm。在测试前通过熔融石英标准样品上的压痕对压头的投影接触面积进行校准,并在每个样品的测试前后对压头尖端形状的完整性确认。在纳米压痕测试过程中,压头以 0.05 s^{-1} 的应变率逐渐加载直到达到最大载荷 40 mN,之后保载 10 s 以进行热漂移校正,最后以相同的速率卸载。对于本研究中所进行的压痕测试,其热漂移均保持在 $\pm 0.05 \text{ nm s}^{-1}$ 以下。对于每一个样品,纳米压痕测试都在不同位置至少重复 5 次,且不同测试点的间距至少为最大压痕深度的 10 倍以防止压痕应力场的影响。根据上述压痕测试所获得的载荷-位移曲线,通过 Oliver-Pharr 方法计算样品的 Yang's 模量^[23-24]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为样品BCO和样品BCM在室温下的XRD谱。由图1可见,根据与标准BCO衍射峰(JCPDS 96-101-0407)对比可知,所有样品均形成了立方相钙钛矿结构,说明Sc、Y、Zr和Nb等元素分别成功掺杂进入BCO晶格,无其他杂相生成。经过拟合后,各样品晶格常数分别为:样品BCO(4.392 Å)、样品BCSc(4.381 Å)、样品BCY(4.376 Å)、样品BCZr(4.374 Å)、样品BCNb(4.348 Å)。

2.2 SEM-EDX 分析

图2为样品BCO和样品BCM表面的SEM照片。由图2可见,纯BCO电解质和B位掺杂的BCM电解质烧结良好,表面晶界清晰,均获得充分致密的结构,有少量位于晶界的气孔,没有观察到穿晶气孔。

表1为通过EDX测试得到的元素成分分析。由表1可知,各样品成分均接近所设计的化学计量比。

对比图2中各SEM照片可发现,不同元素相同浓度的掺杂对烧结后的电解质样品颗粒尺寸具有较大影响,为定量地探究B位阳离子掺杂对烧结特性的影响规律,本研究应用统计方法对高温烧结后的样品的颗粒大小分布进行了分析。

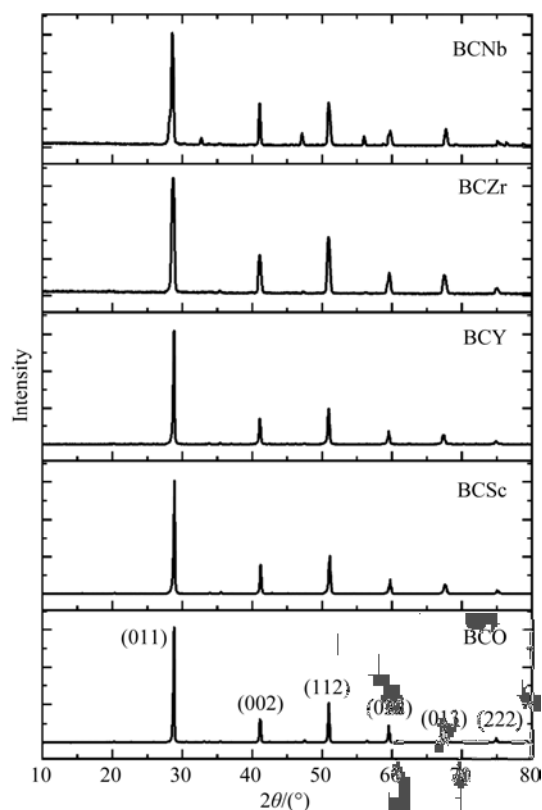


图1 样品BCO和样品BCM(M=Sc、Y、Zr和Nb)的XRD谱
Fig. 1 XRD patterns of BCO and BCM (M=Sc, Y, Zr and Nb) electrolyte

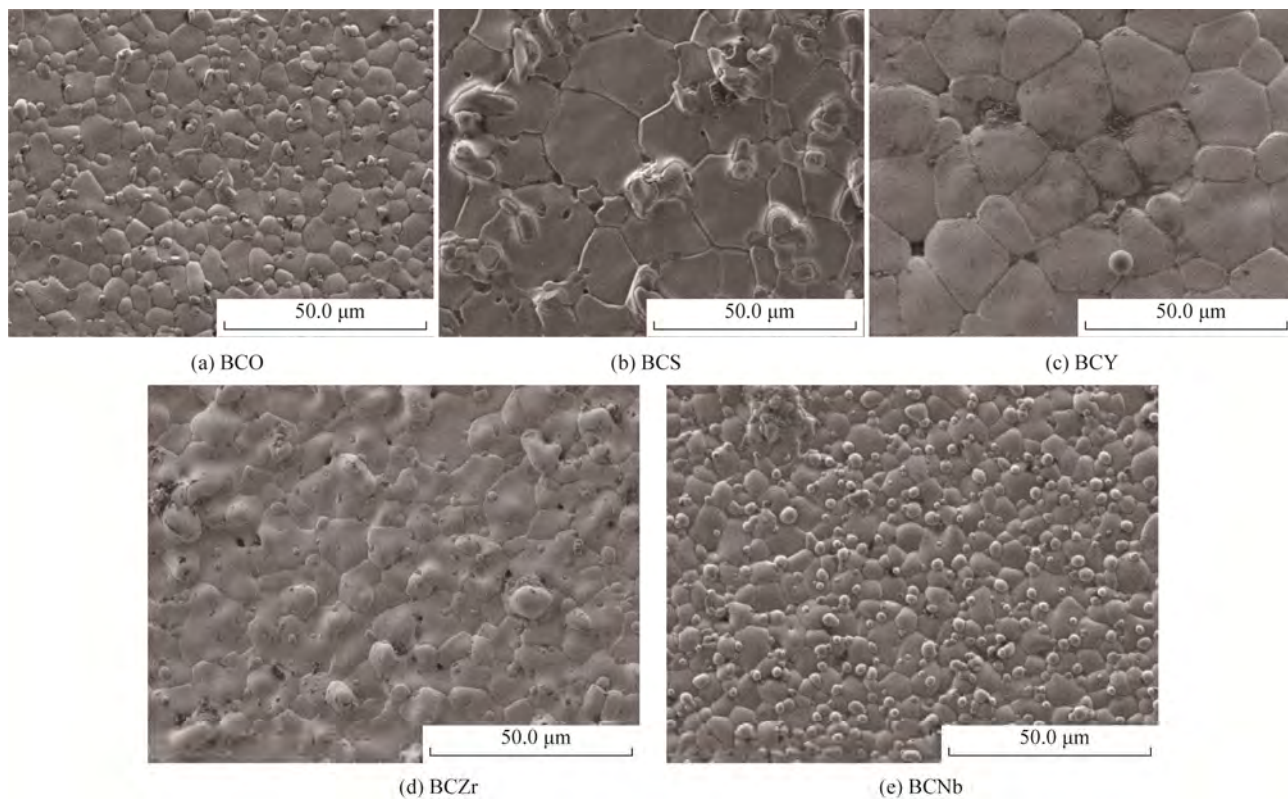


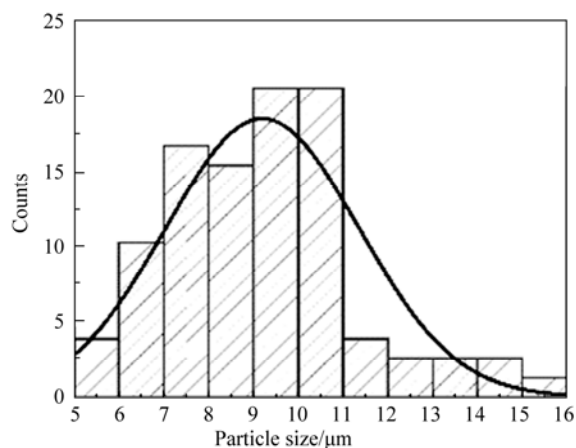
图2 不同电解质样品的SEM照片
Fig. 2 SEM images of different electrolytes

表 1 样品 BCO 和样品 BCM (M=Sc、Y、Zr 和 Nb) 的表面 EDX 成分分析结果

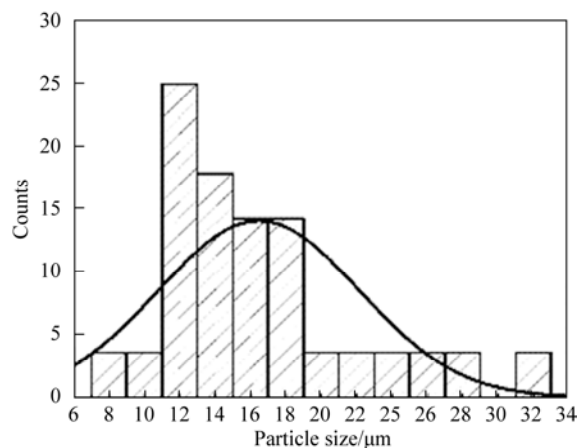
Table 1 EDX analysis of BCO and BCM (M=Sc, Y, Zr and Nb) electrolyte surface

Electrolyte	Ba	Ce	Sc	Y	Zr	Nb	O
BCO	21	20					59
BCSc	21	18	2				59
BCY	23	20		2			55
BCZr	22	19			2		57
BCNb	25	23				2	50

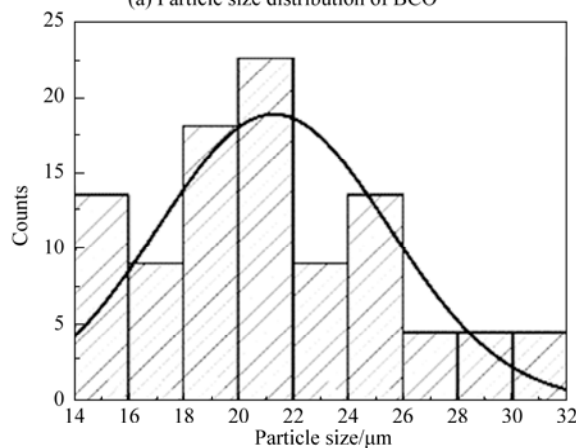
x—Mole fraction.



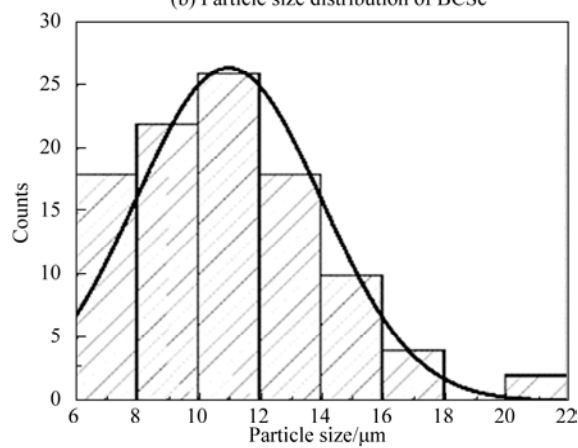
(a) Particle size distribution of BCO



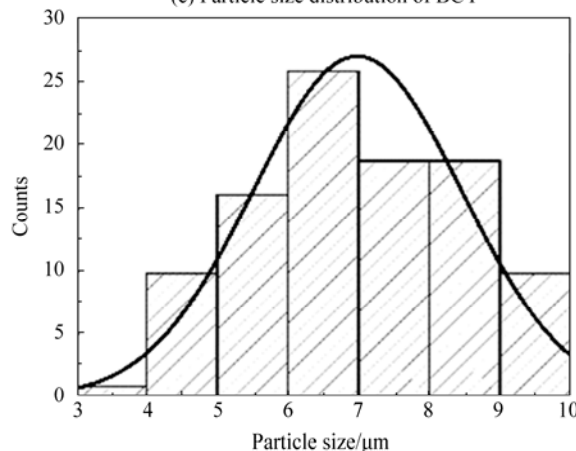
(b) Particle size distribution of BCSc



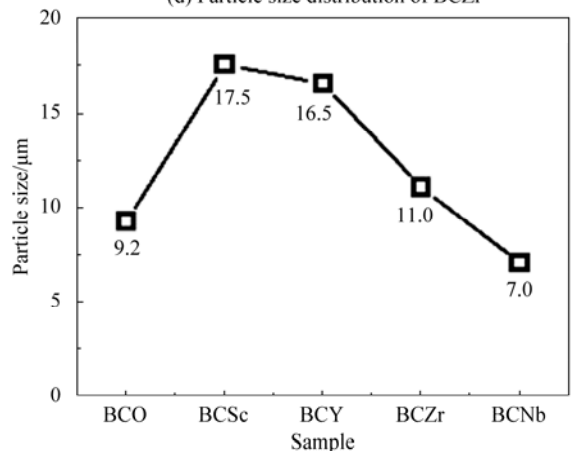
(c) Particle size distribution of BCY



(d) Particle size distribution of BCZr



(e) Particle size distribution of BCNb



(f) Particle size change of samples

图 3 为不同样品的粒度分布直方图以及平均颗粒直径随着掺杂元素的变化规律。由图 3 可见, 在样品 BCO 的 B 位掺杂 10% (摩尔分数) 的三价元素 Sc 和 Y 可以显著促进烧结过程中颗粒的生长, 颗粒尺寸从 $9.2\ \mu\text{m}$ (BCO) 增长到 $16.6\ \mu\text{m}$ (BCY) 和 $17.5\ \mu\text{m}$ (BCSc)。而高价元素 Nb 的掺杂则会抑制颗粒在烧结过程中的生长, 颗粒尺寸从 $9.2\ \mu\text{m}$ (BCO) 下降到 $7.0\ \mu\text{m}$ (BCNb)。Han 等^[14]曾针对 Y 掺杂的

图 3 样品 BCO 和样品 BCM (M=Sc、Y、Zr 和 Nb) 晶粒尺寸分布图和平均颗粒直径随着掺杂元素变化曲线

Fig. 3 Distribution of particle size of samples BCO and BCM (M=Sc, Y, Zr and Nb) electrolytes and change of average particle size with the doping element

BaZrO_{3-δ} 的烧结行为开展研究, 同样观察到 Y 的掺杂对 BaZrO_{3-δ} 的烧结过程中的颗粒生长的促进作用。Zvonareva 等^[25]观察到 BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} 中 Sc 含量的增加会促进颗粒尺寸的增长。对于高价元素掺杂, Bartolomeo 等^[26]对 Nb 掺杂的 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 材料在烧结后利用 SEM 进行了表征, 发现 Nb 对颗粒生长的抑制作用。本结果与前述文献[14, 25–26]结果一致。由于质子导体陶瓷晶内传导速率要大于晶界传导速率^[27], 具有较高的晶界传导阻力, 因此颗粒的生长有助于提升质子导体电解质的导电率, 从而提升 H-SOFC 的总体性能和效率。

在陶瓷烧结过程中, 陶瓷样品的晶粒尺寸差异在很大程度上取决于各离子的扩散速率。在假设晶界能不变的条件下, 晶粒的生长速率可近似地正比于各离子在晶界的扩散速率^[22]。对于大多数陶瓷, 在烧结过程中所有离子均将扩散, 晶粒的生长速率则取决于扩散速率最慢的离子^[28]。结果表明, 样品 BCO 中 B 位元素的扩散速率由小到大依次为 Nb、Ce、Zr、Y、Sc。除此之外, 样品中的缺陷浓度同样会影响各离子的扩散速率^[29]。

2.3 XPS 分析

BCO 中的 Ce⁴⁺ 易被还原成 Ce³⁺, 是影响电解质性能和稳定性的一大因素^[30]。图 4 为样品 BCO 和样品 BCM 的 Ce 元素的 XPS 谱以及根据文献^[31]进行的分峰拟合结果。由图 4 可见, 掺杂后的样品 BCM 中的 Ce³⁺ 含量均高于未掺杂的纯样品 BCO, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 摩尔比从小到大依次为: 样品 BCO(0.53)、样品 BCS(0.60)、样品 BCY(0.68)、样品 BCZr(0.95)、样品 BCNb(1.22), 这种 Ce³⁺ 含量的变化可能是由于 B 位离子的电负性和价态的共同作用导致的。价态的影响主要来自于电荷补偿, 假设氧空位含量不变的条件下, 高价元素如 Nb 的掺杂将导致 Ce³⁺ 含量的增加和 Ce⁴⁺ 含量的减少, 如 Zheng 等^[32]利用 Ta 元素替代 Bi_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ} 中的部分 Fe 元素, 随着 Ta 的比例的提升, Fe 的化合价逐渐从 4+ 价降低至 3+ 价。此外, 低价元素 Y 和 Sc 的掺杂同样增加了 Ce³⁺ 含量, 这是由于离子电负性的变化所导致的金属氧化物的生成焓变化。本研究所涉及元素电负性从小到大依次为: Ce(1.12)、Y(1.22)、Zr(1.33)、Sc(1.36)、Nb(1.6)、O(3.44)。对于金属氧化物, 其生成焓同时取决于金属原子和氧原子的电负性之差和氧原子的个数^[33], 当金属离子的价态相同时, 其生成焓仅仅取决于金属原子和氧原子的电负性之差。当 B 位元素的金属氧化物生成焓改变时, 将影响样品 BCM

整体的生成焓以及 Ce 的最稳定价态。

2.4 纳米压痕测试分析

图 5 为样品通过纳米压痕测试获得的力-位移曲线, 图 6 为各样品的弹性模量的变化曲线。由图 5 和图 6 可见, 对于样品 BCO, 其杨氏模量为 136 GPa, 这与文献报道的数值相接近^[34–35], 此外, 在样品 BCO 的 B 位掺杂 Sc、Y、Zr 和 Nb 元素将降低 Yang's 模量。各样品的 Yang's 模量从大到小依次为: 样品 BCO(136 GPa)、样品 BCS(131 GPa)、样品 BCY(127 GPa)、样品 BCZr(122 GPa)、样品 BCNb(108 GPa)。对比同为三价元素 Sc 和 Y 掺杂的样品 BCS 和样品 BCY, 掺杂元素离子半径越大(Sc³⁺ 半径为 74.5 pm, Y³⁺ 半径为 90 pm), Yang's 模量越小。对比同为第 5 周期不同稳定价态的 3 个元素 Y、Zr 和 Nb 所掺杂的样品, 掺杂元素稳定价态越高, Yang's 模量越小。对于阳极|电解质双层结构, 残余应力可通过 Yang's 模量、各层厚度、曲率和 Poisson's 比进行估算^[36]:

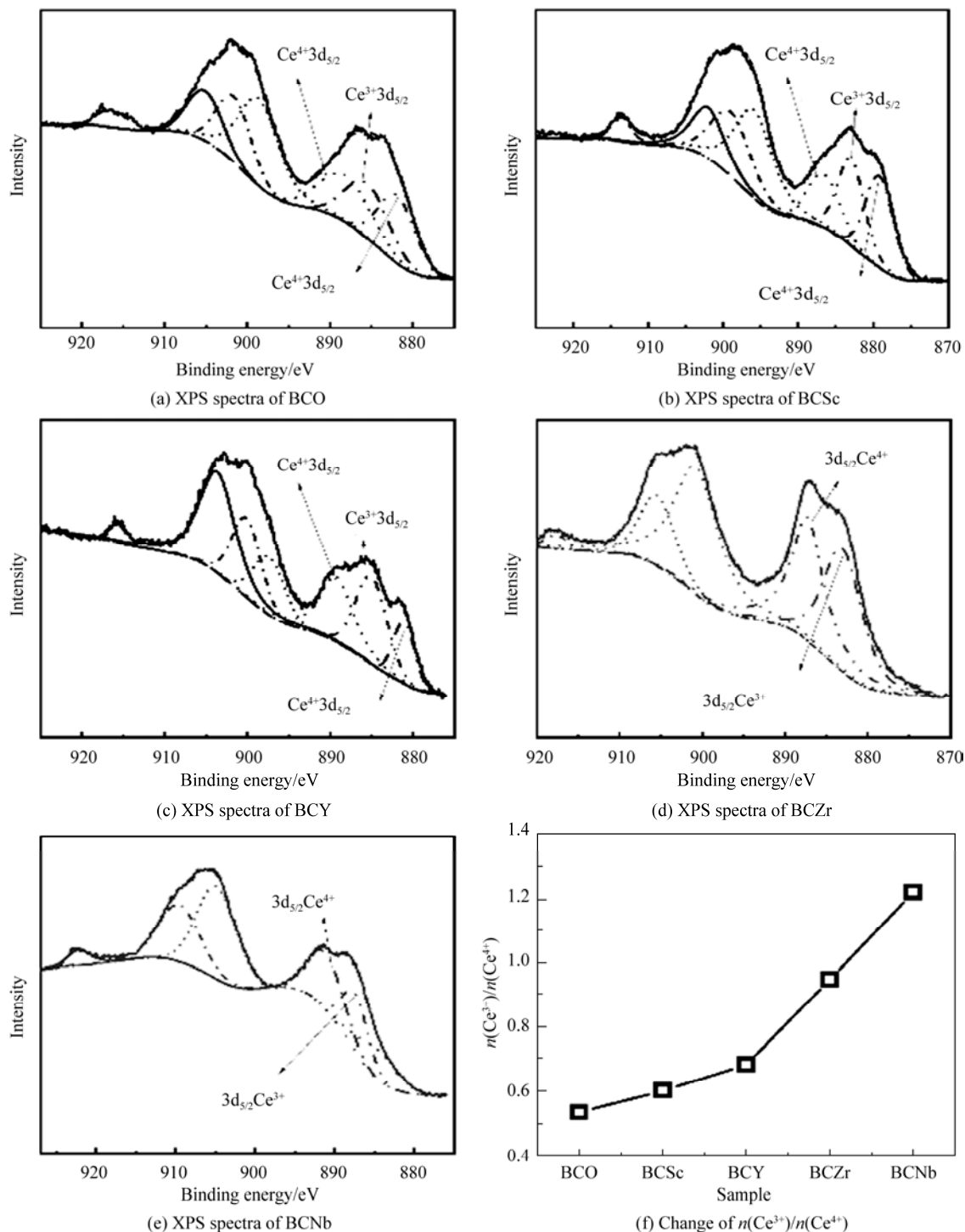
$$\sigma = \frac{E_2 h_2^2}{R 6 h_1 (1 - \nu)} \quad (1)$$

其中: E_2 为阳极的杨氏模量; R 为整体的曲率; h_1 和 h_2 分别为电解质和阳极的厚度; ν 为 Poisson's 比。由式(1)可知, 在其他参数不变的条件下, 减小 Yang's 模量有助于降低整体的残余应力。

由图 2 的 SEM 照片可知, 不同元素掺杂的 BCM 样品具有不同的晶粒尺寸。Chaim 等^[37]制备了一系列不同晶粒尺寸的 3% Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂ 致密片材, 晶粒尺寸范围为 20 nm 到 140 nm, 并应用超声反射法对样品的 Yang's 模量进行了测试, 探究了 Yang's 模量随晶粒大小变化的规律。结果表明, 在晶粒尺寸小于 60 nm 时, Yang's 模量随着晶粒的增大而增大; 而在晶粒尺寸大于 60 nm 时, Yang's 模量不随晶粒尺寸变化。Zhou 等^[38]针对纳米陶瓷材料的模拟研究结果与上述结果类似, 即 Yang's 模量会在晶粒较小时(< 30 nm)随着晶粒的增大而迅速增大, 随后基本保持不变。因为本研究中样品的晶粒尺寸范围在 5 μm 到 20 μm 之间(图 3), 根据以上研究结果, 可排除样品晶粒尺寸对 Yang's 模量的影响。由图 6 对比根据 XRD 图谱(图 1)拟合的晶格常数可以看出, Yang's 模量随着晶格常数的减小而减小。此外, 将 Yang's 模量变化趋势(图 6)和样品中的 Ce³⁺ 含量变化趋势(图 4e)进行对比可以发现, 样品中的 Ce³⁺ 含量越高, Yang's 模量越小。Cordero 等^[39]探究了氧空位浓度对 BCO 弹性特性的影响。结果表明, 在高

于 300 K 的固定温度下测得的 Yang's 模量可随着氧空位浓度变化发生 20% 以上的变化, 但这是由于正交-正交相转变以及质子和空位跳跃所致。Fu 等^[22]针对 10% 浓度 Gd、Nd、Sm 和 Y 元素掺杂的样品 BCO 的力学特性变化进行了探究。结果表明, 以上

4 种元素掺杂均可提升样品的微观硬度; Gd、Nd 和 Sm 掺杂可提升样品的临界应力强度因子, 而 Y 掺杂则会降低临界应力强度因子, 但作者并未对元素掺杂改变力学性质的机理进行深入探究。目前, 相关元素掺杂对力学性质影响的研究还较少。



n is mole.

图 4 样品 BCO 和样品 BCM ($M=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}$ 和 Nb) 中 Ce 元素的 XPS 谱和 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 摩尔比随掺杂元素变化的曲线
Fig. 4 XPS spectra of Ce in samples BCO and BCM ($M=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}$ and Nb) electrolytes and change of Ce^{3+} to Ce^{4+} mole ratio with doping element

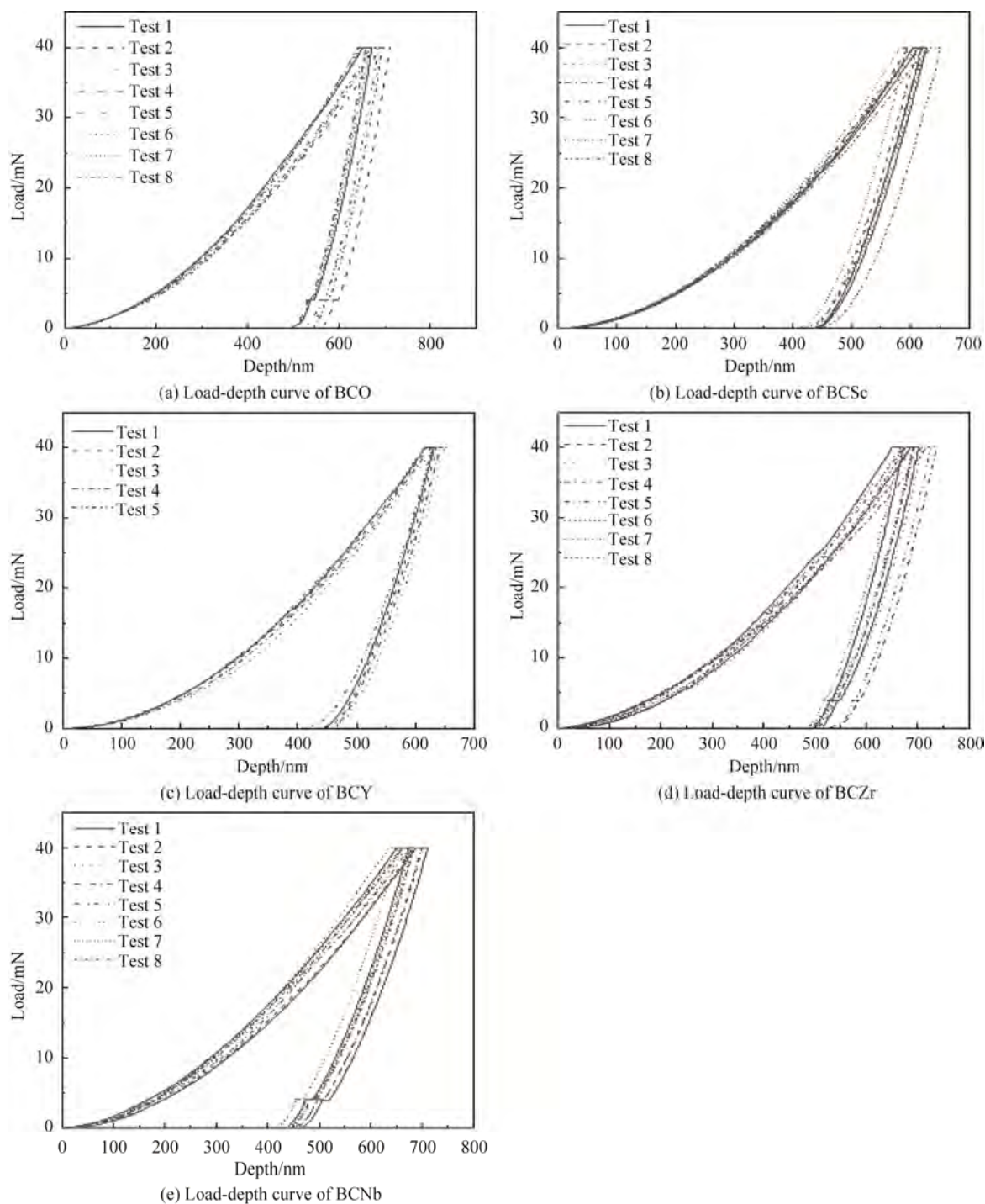


图5 样品 BCO 和样品 BCM (M=Sc、Y、Zr 和 Nb)的纳米压痕力-位移曲线

Fig. 5 Load-depth curves obtained from nanoindentation tests of samples BCO and BCM (M=Sc, Y, Zr and Nb)

除了调控力学特性以保障 H-SOFC 的机械稳定性之外, 更高的导电率有助于提升 H-SOFC 整体的性能和发电效率。Matsumoto 等^[40]针对三价元素(Y、Tm、Yb、Lu、In 和 Sc)掺杂的 $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ 的导电性变化开展了系统研究。结果表明, 在 400 °C 的导电率从小到大依次为: BCI_n、BCSc、BCLu、BCYb、BCTm、BCY。除了 In 元素之外, 三价元素的离子

半径越小, 导电率越小。该文作者认为元素的离子半径和电负性共同影响了导电率的变化。类似地, Han 等^[13]制备了一系列 $\text{BaZr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sc、Y、Sm、Eu 和 Dy) 电解质样品, 导电性测试结果表明, $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的导电性比 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的更高, 趋势与前述研究^[40]相同。对于高化合价掺杂元素, 研究表明, 在 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 B 位用 Zr^[41]和 Nb^[26, 42]

代替部分 Ce 会降低导电率。就已有研究结果, 样品 BCO 的导电率变化趋势与 Yang's 模量变化趋势的相关性还不明确。

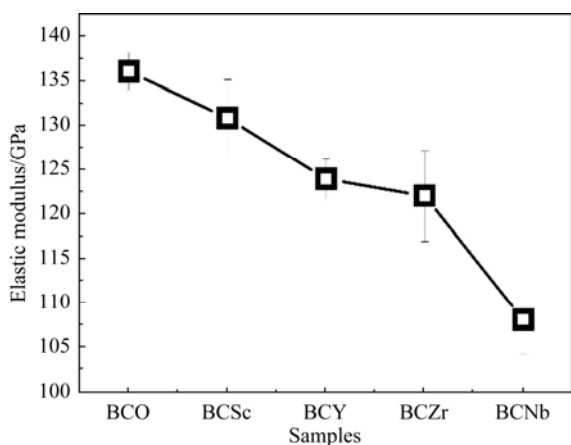


图 6 Yang's 模量随样品 BCO 和样品 BCM (M=Sc、Y、Zr 和 Nb)的变化趋势

Fig. 6 Change of Young's modulus of samples BCO and BCM (M=Sc, Y, Zr and Nb)

3 结论

1) 所有的元素均成功掺杂进入样品 BCO 晶格, 且烧结后均达到较高致密度, 且三价元素 Sc 和 Y 掺杂将促进烧结过程中晶粒的生长, 而高价元素 Nb 的掺杂则抑制了晶粒的生长, 这是元素在烧结过程中的扩散速率不同以及不同样品中氧空位的浓度不同导致的。

2) 所有掺杂的样品 BCM 均具有更高的 Ce^{3+} 含量, 这有可能是离子电负性变化和电荷平衡共同作用的结果。

3) 掺杂后的样品 BCM 相较于样品 BCO 具有更低的 Yang's 模量。弹性模量随着同稳定价态掺杂元素(Sc 和 Y)的离子半径的增大而减小, 随着不同稳定价态掺杂元素(Y、Zr 和 Nb)的价态的增加而减小, 与此同时, 掺杂样品具有更小的晶格常数和更高的 Ce^{3+} 含量。

参考文献:

[1] 韩敏芳. 固体氧化物燃料电池(SOFC)技术进展和产业前景[J]. 民主与科学, 2017(5): 25–26.
HAN Minfang. Democr Sci (in Chinese), 2017(5): 25–26.
[2] 陈建颖, 曾凡蓉, 王绍荣, 等. 固体氧化物燃料电池关键材料及电池堆技术[J]. 化学进展, 2011, 23(增刊 1): 463–469.
CHEN Jianying, ZENG Fanrong, WANG Shaorong, et al. Prog Chem, 2011, 23(Suppl 1): 463–469.
[3] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 质子导体固体氧化物燃料电池的新认识[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 83–92.
CAO Jiafeng, JI Yuexia, SHAO Zongping. J Chin Ceram Soc, 2021,

49(1): 83–92.
[4] 李婷婷, 王振华, 孙旺, 等. 质子导体固体氧化物燃料电池 $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ 阴极材料制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2636–2643.
LI Tingting, WANG Zhenhua, SUN Wang, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2636–2643.
[5] RASHID N L R M, SAMAT A A, JAIS A A, et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solidoxide fuel cell[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 6605–6615.
[6] DUAN C C, HUANG J, SULLIVAN N, et al. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage[J]. Appl Phys Rev, 2020, 7(1): 011314.
[7] MENG Y Q, GAO J, ZHAO Z Y, et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics[J]. J Mater Sci, 2019, 54(13): 9291–9312.
[8] ZHU H Y, RICOTE S, DUAN C C, et al. Defect chemistry and transport within dense $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYb) proton-conducting membranes[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(10): F845–F853.
[9] ZHU H Y, RICOTE S, DUAN C C, et al. Defect incorporation and transport within dense $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) proton-conducting membranes[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(9): F581–F588.
[10] BI L, SHAFI S P, TRAVERSA E. Y-doped BaZrO_3 as a chemically stable electrolyte for proton-conducting solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(11): 5815–5819.
[11] 何非, 彭冉冉, 杨上峰. 质子型可逆固体氧化物电池的材料与反应机理[J]. 化学进展, 2011, 23(增刊 1): 477–486.
HE Fei, PENG Ranran, YANG Shangfeng. Prog Chem (in Chinese), 2011, 23(Suppl 1): 477–486.
[12] MEDVEDEV D A. Current drawbacks of proton-conducting ceramic materials: how to overcome them for real electrochemical purposes[J]. Curr Opin Green Sustain Chem, 2021, 32: 100549.
[13] HAN D L, NOSE Y, SHINODA K, et al. Site selectivity of dopants in $\text{BaZr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Sm, Eu, Dy) and measurement of their water contents and conductivities[J]. Solid State Ion, 2012, 213: 2–7.
[14] HAN D L, UDA T. The best composition of an Y-doped BaZrO_3 electrolyte: selection criteria from transport properties, microstructure, and phase behavior[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(38): 18571–18582.
[15] Li J, Hou J, Lu Y, et al. Ca-containing $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cathode with high CO_2 -poisoning tolerance for proton-conducting solid oxide fuel cells. J Power Sources 2020, 453: 227909.
[16] MURPHY R, ZHOU Y C, ZHANG L, et al. A new family of proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells: $\text{BaHf}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(35): 2002265.
[17] LIU Z J, CHEN M L, ZHOU M Y, et al. Multiple effects of iron and nickel additives on the properties of proton conducting yttrium-doped Barium cerate-zirconate electrolytes for high-performance solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(45): 50433–50445.
[18] MAWDSLEY J R, DAVID CARTER J, JEREMY KROPF A, et al. Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34(9): 4198–4207.
[19] HE C R, WANG W G, WANG J X, et al. Effect of alumina on the curvature, Young's modulus, thermal expansion coefficient and residual stress of planar solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(18): 7639–7644.
[20] 宋明, 王文慧, 杜传胜, 等. 平板式固体氧化物燃料电池的热机械行为[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 476–482.

- SONG Ming, WANG Wenhui, DU Chuansheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 476–482.
- [21] WEI J, OSIPOVA T, MALZBENDER J, et al. Mechanical characterization of SOFC/SOEC cells[J]. Ceram Int, 2018, 44(10): 11094–11100.
- [22] FU Y P, WENG C S. Effect of rare-earth ions doped in BaCeO₃ on chemical stability, mechanical properties, and conductivity properties[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 10793–10802.
- [23] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. J Mater Res, 1992, 7(6): 1564–1583.
- [24] ZHOU W Y, MALZBENDER J, ZENG F L, et al. Mechanical properties of BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O₃⁻ proton-conducting material determined using different nanoindentation methods[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 5653–5661.
- [25] ZVONAREVA I A, MINEEV A M, TARASOVA N A, et al. High-temperature transport properties of BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-δ} ceramic materials as promising electrolytes for protonic ceramic fuel cells[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(7): 1131–1143.
- [26] DI BARTOLOMEO E, D'EPIFANIO A, PUGNALINI C, et al. Structural analysis, phase stability and electrochemical characterization of Nb doped BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} electrolyte for IT-SOFCs[J]. J Power Sources, 2012, 199: 201–206.
- [27] YUE S F, JING Y H, SUN Y, et al. Mechanistic insights into proton diffusion in $\Sigma 3$ BaZrO₃ (210)[001] tilt grain boundary[J]. Ceram Int, 2021, 48(2): 2097–2104.
- [28] RAHAMAN M N. Sintering of Ceramics[M]. Taylor & Francis, 2007
- [29] PARK D H, SON K Y, LEE J H, et al. Effect of ZnO addition in In₂O₃ ceramics: defect chemistry and sintering behavior[J]. Solid State Ion, 2004, 172(1–4): 431–434.
- [30] LIN T N, LEE M C, YANG R J, et al. Chemical state identification of Ce³⁺/Ce⁴⁺ in the Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} electrolyte for an anode-supported solid oxide fuel cell after long-term operation[J]. Mater Lett, 2012, 81: 185–188.
- [31] KUAN D, MIAO L N, JIE H, et al. A novel inhibiting water adsorption strategy to enhance the cathode electrocatalytic ability[J]. J Alloys Compd, 2021, 876: 160205.
- [32] ZHENG Y F, WANG S, PAN Z H, et al. Electrochemical CO₂ reduction to CO using solid oxide electrolysis cells with high-performance Ta-doped bismuth strontium ferrite air electrode[J]. Energy, 2021, 228: 120579.
- [33] VOŇKA P, LEITNER J. A method for the estimation of the enthalpy of formation of mixed oxides in Al₂O₃-Ln₂O₃ systems[J]. J Solid State Chem, 2009, 182(4): 744–748.
- [34] YAMANAKA S, FUJIKANE M, HAMAGUCHI T, et al. Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃[J]. J Alloys Compd, 2003, 359(1–2): 109–113.
- [35] ZHANG Z Y, KOPPENSTEINER J, SCHRANZ W, et al. Microstructure dynamics in orthorhombic perovskites[J]. Phys Rev B Condens Matter, 2010, 82(1): 014113.
- [36] MALZBENDER J, WAKUI T, STEINBRECH R W. Curvature of planar solid oxide fuel cells during sealing and cooling of stacks[J]. Fuel Cells, 2006, 6(2): 123–129.
- [37] CHAIM R, HEFETZ M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO₂-3 wt% Y₂O₃ ceramic[J]. J Mater Sci, 2004, 39(9): 3057–3061.
- [38] ZHOU J Q, LI Y L, ZHU R T, et al. The grain size and porosity dependent elastic moduli and yield strength of nanocrystalline ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 445–446: 717–724.
- [39] CORDERO F, TREQUATTRINI F, DEGANELLO F, et al. Effect of O vacancies on the young's modulus of the BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} perovskite[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(18): 181905.
- [40] MATSUMOTO H, KAWASAKI Y, ITO N, et al. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-Based proton conductors with different trivalent dopants[J]. Electrochem Solid State Lett, 2007, 10(4): B77.
- [41] KATAHIRA K, KOHCHI Y, SHIMURA T, et al. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃[J]. Solid State Ion, 2000, 138(1–2): 91–98.
- [42] RADOJKOVIĆ A, ŽUNIĆ M, SAVIĆ S, et al. Chemical stability and electrical properties of Nb doped BaCe 0.9 Y_{0.1} O₃ - δ as a high temperature proton conducting electrolyte for IT-SOFC[J]. Ceram Int, 2013, 39(1): 307–313.