

质子导体电解质钇掺杂锆酸铈钡微波烧结制备及其电化学和力学性能

秦嘉辰, 高 燕, 焦震钧, 张 进, 严资林

(哈尔滨工业大学(深圳)理学院, 广东 深圳 518055)

摘 要: 质子陶瓷燃料电池(PCFC)是新一代固体氧化物燃料电池(SOFC)技术的重要发展方向。钇掺杂锆酸铈钡 $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)是常用的质子导体电解质材料。然而, BZCY 电解质致密化通常需要在超过 1 700 °C 的高温烧结 5 h 以上, 这不仅会消耗大量能源和时间成本, 而且, 由于制备温度高, 当电解质冷却到室温时, 残余应力可能会导致试样后期力学破坏, 进而影响其力学性能。本研究探索了质子导体电解质 $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY721)的微波烧结工艺及研究了其电化学和力学性能。结果表明: 相对于传统烧结方式, 微波烧结可以将 BZCY721 烧结温度降低 100~150 °C。试样在 1 500 °C 微波烧结 40 min, 致密度可以达到 97% 以上。试样在 650 °C 测试温度下, 晶粒阻抗为 $34.81 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 晶界阻抗为 $89.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电导率为 $6.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。力学性能测试结果表明, 微波烧结的电解质具有与传统烧结结果相当的弹性模量(190.8 GPa), 以及更优的硬度(12.379 GPa)和断裂韧性($0.359 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。本研究结果为在低温下制备致密 BZCY721 电解质的进一步研究提供了重要参考。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 质子导体电解质; 微波烧结; 电化学性能; 力学性能

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2243-11

网络出版时间: 2024-06-25



质子陶瓷燃料电池(PCFC)是一种新兴的质子传导固体氧化物燃料电池(SOFC), 它相比氧离子传导 SOFC 有诸多优点。质子传导的活化能往往低于氧离子传导的活化能, 而活化能低意味着这些质子导体材料的电导率对温度的依赖性较小, 因此 PCFC 的工作温度较低, 约为 300~600 °C^[1], 这有利于延长电池的使用寿命。此外, 产物水在阴极生成, 避免了水在阳极生成造成的燃料稀释, 一定程度上提高了燃料的利用率, 并减少了阳极传质导致的电极极化^[2]。常用的质子导体电解质材料有 $\text{BaZr}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY)、 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) 等, 然而这些材料制备通常需要很高的烧结温度(1 700 °C 以上)和较长的保温时间(5 h 以上), 这不仅造成大量的能源消耗, 而且残余应力易导致后期试样的断裂失效。因此亟需对现有的质子导体电解质材料的传统烧结工艺进行优化。目前有很多研究致力于降低 BZCY 的烧结温度, 如与阴阳极叠层共烧、

添加烧结助剂和使用更先进的烧结方式^[3-5]等。

微波烧结(MS)是一种场辅助烧结方法, 利用微波的特殊波段与材料本身的微观结构耦合作用, 使材料整体加热而达到烧结效果^[6]。它比起传统烧结(CS)方式, 具有扩散过程强、升温速度快和烧结效率高的优势。此外, 它还可以抑制材料晶粒长大并提高其力学性能。由于不同介质的吸收微波能力和微波耦合方式不同, 因此需要进行实验来确定合适的微波烧结参数。近年来, 已经有很多利用微波烧结制备 SOFC 氧离子传导电解质材料的研究。这些研究发现, 相较传统烧结方法, 微波烧结可使烧结温度降低 100~150 °C^[7], 烧结时间大幅缩短, 而且还有利于提高 SOFC 电化学性能。微波烧结的电解质具有更高的总离子电导率和更低的活化能^[8-10]。此外, 微波烧结也被用来制备 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[11-12] 和 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[13] 质子导体材料, 这些微波烧结的质子导体材料表现出更好的烧结性能, 由

收稿日期: 2024-01-21。 修订日期: 2024-02-27。

基金项目: 国家自然科学基金(12172104); 深圳市自然科学基金(GXWD20231130153335002); 广东省珠江人才计划项目(2021QN02L892); 广东省基础与应用基础研究基金(2023A1515010723)。

第一作者: 秦嘉辰(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 严资林(1982—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-01-21. Revised date: 2024-02-27.

First author: QIN Jiachen (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 924057955@qq.com

Correspondent author: YAN Zilin (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yanzilin@hit.edu.cn

于烧结温降低、烧结时间缩短,减少了 Ba 元素的挥发,使 PCFC 电化学性能也得到显著的改善。这些研究主要关注材料的电化学性能及其在电池中的应用,而对其力学性能探讨较少。

本工作通过微波烧结实验研究了另一种常见的质子导体材料 BZCY721($\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$),它在中低工作温度下具有较高的质子导电性和良好的化学稳定性^[14]。主要研究微波烧结对质子导体材料 BZCY721 的烧结工艺,以及不同微波烧结工艺对其电化学性能和力学性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

首先按质量比 20:1 称取 fuelcellmaterials 公司生产的 BZCY721 粉末(比表面积 $21\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和 NiO 助烧剂粉末(比表面积 $2.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)共 105 g。然后,将适量的混合粉末倒入 100 mL 塑料瓶中,向瓶中加入氧化锆陶瓷球磨珠,锆珠和材料质量比为 2:1,其中小、中、大尺寸球的数量比为 5:3:2。将无水酒精加入到塑料瓶的 2/3 处,球磨混合 24 h 后,使用 100 目纸漏斗将粉末和酒精过滤到烧杯中,置于通风橱中,在加热台上设定 80 °C 加热 48 h,得到干燥的掺质量分数为 5% 的 NiO 的 BZCY 粉末。

将混合后的 BZCY721 粉末与 10% PVA 溶液以质量比 10:1 混合研磨后,按照每片 0.8 g 的质量放入 15 mm 直径的圆形模具中,在 350 MPa 压力下保持 30 s,得到直径 15 mm,厚约 1 mm 的圆片试样。重复上述实验,得到多组生坯试样。

将试样分为 2 组,分别进行传统烧结和微波烧结实验。传统烧结组的试样直接放入箱式马弗炉(KSL-1700X-A1,合肥科晶材料技术有限公司)中进行排胶和烧结。排胶以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 400 °C,保温 2 h,然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 1600 °C,保温 6 h,最后以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降到 500 °C,并且自然冷却至室温。微波烧结组试样首先放入箱式马弗炉中进行排胶处理,升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在 400 °C 保温 2 h,随后自然冷却至室温。将该组试样放入微波烧结炉(MKZ-M2B,青岛迈克威微波创新科技有限公司)中进行微波烧结。表 1 为微波烧结实验的升温曲线。实验设置多段加热。一方面是为了避免温度上升太快以保护微波炉;另一方面可以使试样的烧结更均匀和平稳,从而达到更好的烧结效果。为了后续进行电化学性能测试和力学性能测试,烧结试样需要

经过研磨抛光至表面平整光滑。具体地,依次使用 120、400、1200 和 2000 号砂纸对试样表面进行各 10 min 的研磨后,使用 W1 金刚石抛光膏涂在短绒的抛光布上对砂纸研磨表面抛光 10 min。对试样的另一面进行同样的研磨抛光处理,使试样的两面都平整光滑。

表 1 微波烧结实验温度程序(烧结温度 1500 °C)

Table 1 Temperature schedule for the microwave sintering (at 1500 °C) experiments

Heating program	Heating temperature/°C	Heating power/kW	Holding temperature/°C	Holding power/kW	Holding time/min
1	800	1.5	800	1.5	5
2	1100	2.1	1100	2.1	5
3	1500	2.7	1500	2.7	40

1.2 微观结构表征

在对表面研磨抛光的试样进行热腐蚀处理(3 h@1400 °C)后,使用扫描电子显微镜(TM4000Plus, HITACHI)对表面晶粒组织进行了观察。使用 Nano Measure 软件对扫描电子显微镜拍摄得到的图像进行晶粒尺寸分析,每组样品取 3 个试样,每个试样取约 200 个点进行晶粒尺寸统计分析。使用能谱仪(EDS, Oxford X-Stream-2)对试样表面进行面扫描,进行元素分布分析。通过阿基米德法对试样的密度进行测量,进而计算出相对密度(理论密度为 $6.18\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

1.3 电化学性能表征

在试样正反两面中间均匀涂抹铂浆,干燥后放入马弗炉中,在 1000 °C 烧结 2 h,使铂浆固结到试样表面。使用银浆将银丝紧密固接在试样表面并烘干,放入烘箱中在 90 °C 烘烤 24 h。

使用电化学工作站(GAMRY interface 5000E)对试样进行阻抗谱测试。使用单电极法将接好导线的试样与电化学工作站相连,选定阻抗模块,设置最高频率为 1 MHz,最低频率为 0.1 Hz,交流激励振幅为 10 mV,测试在空气氛围下进行,温度范围为 400~650 °C,每升高 50 °C 进行 1 次测试。得到阻抗谱后,使用 Zview 软件拟合得到试样的具体阻抗数据。

电解质的电导率可以描述电解质材料的传导电流的能力,电导率可以通过公式(1)计算^[15]:

$$\sigma = \frac{L}{R_0} \quad (1)$$

其中: σ 为电导率(单位: $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); L 为样品厚度(单位: cm); R_0 为拟合得到的欧姆阻抗值(单位: $\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

最后根据阿伦尼乌斯公式, 绘制出电导率与温度的关系曲线, 然后计算曲线的斜率, 从而计算激活能^[16]。

1.4 力学性能表征

使用纳米压痕及维氏压痕(Vickers)法对烧结得到的电解质材料进行力学性能表征。纳米压痕仪(KLA-Tencor Nano Indenter G200)测试, 选择玻式压头, 采取最大载荷的控制, 设置目标载荷为 20 mN, 载荷保持时间为 1 s, 目标动态位移设为 2 nm, 目标压入应变率设为 0.2。每个试样压 25~30 个点, 为了防止压痕之间相互影响, 设置点与点之间距离大约在压痕深度的 15~30 倍。获得载荷-位移曲线后, 使用 Oliver-Pharr 方法^[17], 结合加载卸载曲线计算材料的弹性模量和硬度, 弹性模量的计算公式如下:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

其中: E_i 和 ν_i 分别是压头的弹性模量和泊松比, 对于较为常用的金刚石压头, $E_i=1\ 141\ \text{GPa}$; $\nu_i=0.07$ 。 E_r 为实验可以直接计算得到的接触模量。硬度的计算公式如下:

$$H = \frac{P_m}{A} \quad (3)$$

其中: P_m 为最大压入载荷; A 为最大载荷下的投影面积。通过测量压痕实验裂纹长度, 计算 K_{IC} 来表征试样的断裂韧性。纳米压痕法是常用的一种方法, 但纳米压痕方法载荷较小, 压入深度较浅, 现有的实验条件无法得到规则的压痕几何形状和清晰的裂痕, 因此本工作使用维氏压痕法对试样 K_{IC} 进行测试和计算。实验采用维氏硬度计(WILSON VH1150), 压入载荷设置为 1 N。通过光镜观察记录压痕半长 a 和裂纹半长 c , 判断裂纹类型并使用 5 种经典的经验公式计算断裂韧性^[18-22]:

$$K_{IC-Lawn} = 13.4 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} P c^{-1.5} \quad (4)$$

$$K_{IC-Anstis} = 15.4 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} P c^{-1.5} \quad (5)$$

$$K_{IC-JISR} = 18 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} P c^{-1.5} \quad (6)$$

$$K_{IC-Evans} = 0.016 H a^2 c^{-1.5} \quad (7)$$

$$K_{IC-Niihara} = 0.00181 E^{0.4} H^{0.6} a(c-a)^{-0.5} \quad (8)$$

其中: E 为弹性模量; H 为硬度; 单位均为 GPa; P 为维氏硬度仪压入载荷, 单位为 N; c 为裂纹开裂半长, a 为对角线半长, 单位为 μm 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

图 1a 为使用传统烧结工艺 1 600 °C 烧结 6 h 获得的试样的外观。图 1b 为使用微波烧结工艺在不同烧结温度下获得的试样的外观。可以看出 2 组试样表面均较为平整。其中微波烧结试样随烧结温度升高而直径减小, 对应更高的致密度。采用阿基米德法得到的传统烧结 1 600 °C 烧结 6 h 和微波烧结 1 500 °C 烧结 40 min 的试样的密度和致密度结果如表 2 所示, 可见基于传统烧结和微波烧结工艺制备的试样的致密度均达到了 96% 以上。图 2a 和图 2b 分别为传统烧结和微波烧结试样截面晶粒组织的 SEM 照片, 可见传统烧结和微波烧结制备得到的试样非常致密, 没有明显气孔, 晶粒尺寸较为均匀, 粒度较小。图 3 为不同烧结工艺参数得到的晶粒尺寸分布统计结果。结果表明, 随着微波烧结温度的提高, 得到试样的总体晶粒尺寸减小且趋于均匀, 微波烧结 1 500 °C 试样的平均晶粒尺寸为 0.49 μm , 传统烧结试样平均晶粒尺寸为 0.53 μm 。研究指出, 晶粒尺寸越小, 晶界数量越多, 则位错密度增加, 位错彼此纠缠在一起, 使彼此的运动阻力增加, 从而使强度升高; 同时, 较细的晶粒可阻碍微裂纹的生长, 减少晶界处应力集中现象, 从而提高了试样的断裂韧性^[23]。微波烧结后的试样表面出现了较为明显的均匀分布的暗黑色异物(见图 2b), 经 EDS 分析表明该物质为 NiO (见图 4)。NiO 为绝缘相, 会劣化电解质的导电率, 因此后面对试样导电率也进行了评估。



(a) Conventional sintering



(b) Microwave sintering

图 1 两种烧结方式烧结后试样图片

Fig. 1 Photos of samples sintered by two sintering methods

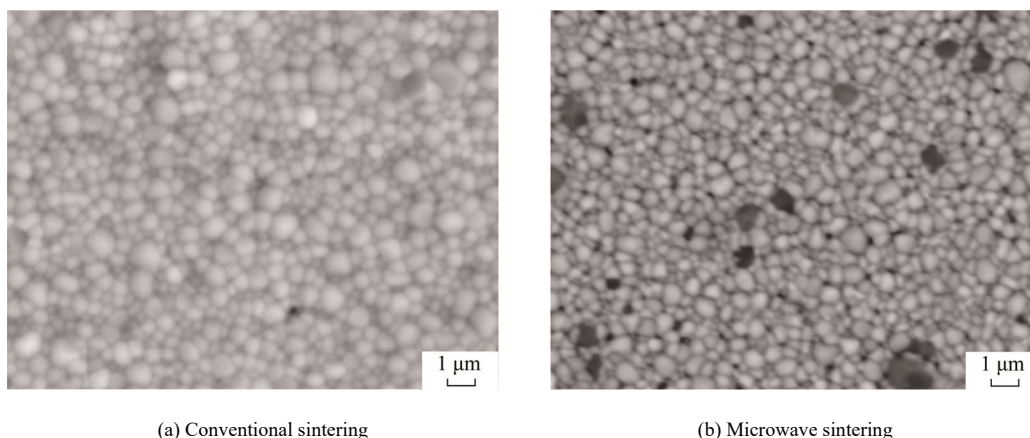
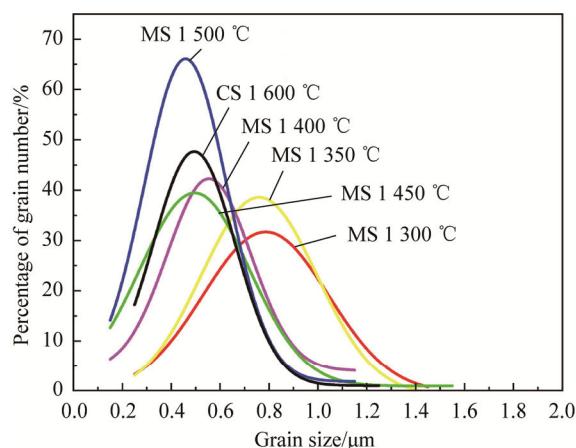


图 2 不同烧结工艺制备的试样的晶粒组织 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of grain structure of samples with different sintering processes

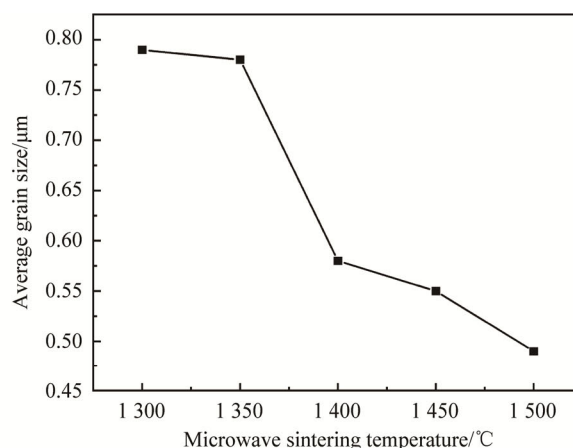
表 2 不同烧结工艺制备的试样的真实密度和相对密度

Table 2 True density and relative density of samples with different sintering methods

Sintering process	Mass/g	Volume/cm ³	Density/(g·cm ⁻³)	Relative density/%	Error of relative density/%
CS 6 h@1 600 °C	0.483	0.081	5.962	96.472	1.220
MS 40 min@1 500 °C	0.475	0.079	6.016	97.354	2.525



(a) Grain size distribution in microwave sintered samples with different sintering temperatures



(b) Average grain size at different microwave sintering temperatures

图 3 不同烧结工艺参数下得到的晶粒尺寸及分布

Fig. 3 Grain size and distribution obtained under different sintering process parameters

2.2 电化学性能

图 5a 和 5b 分别为传统烧结 1 600 °C 温度下烧结 6 h 和微波烧结 1 500 °C 烧结 40 min 的试样在 400~650 °C 电池工作温度区间的电化学阻抗谱 (EIS)。由图 5 可见, 传统烧结和微波烧结的 BZCY721 电解质阻抗随工作温度的上升而显著下降, 工作温度每上升 50 °C, 阻抗约下降到前个测试温度下阻抗的 1/3。在相对中温的工作温度测试结果中, 通常难以分辨最左侧的高频区晶粒阻抗弧, 而只能识别晶界和电极的阻抗弧, 所以仅会显现出两个阻抗弧^[24]。EIS 谱中高频部分与 x

轴截距是晶粒阻抗 R_b , 对应晶界阻抗的圆弧与 x 轴的两交点之间的距离是晶界阻抗 R_{gb} , 对应电极阻抗的圆弧与 x 轴的两交点之间的距离则是极化阻抗 R_p 。

图 6 为不同烧结方式制备的试样在同一工作温度下的 EIS 结果对比图。由图 6 可见, 工作温度在 500 °C 以下时, 两种烧结方式得到的 BZCSY721 电解质阻抗相差不大; 500 °C 以上时, 微波烧结试样的阻抗超过传统烧结试样的阻抗, 说明微波烧结试样对工作温度的变化更加敏感, 高温工作下微波烧结的试样阻抗较大。

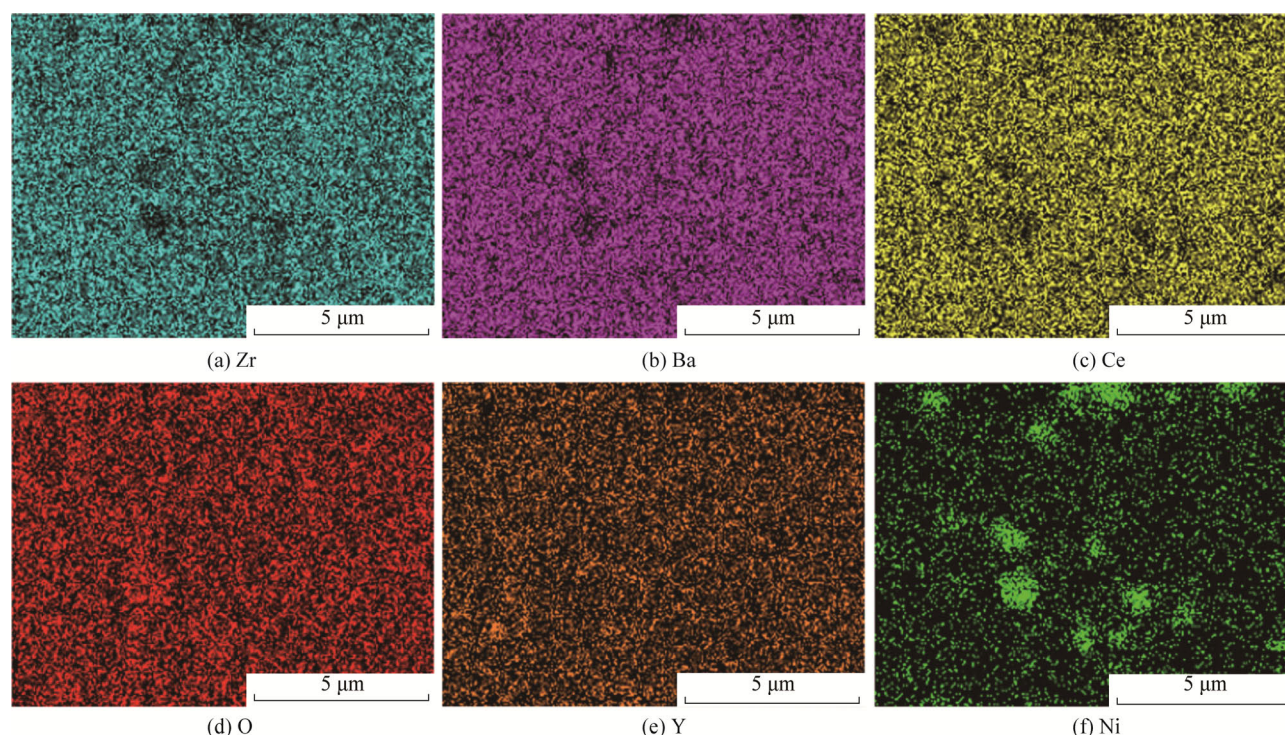


图 4 微波烧结试样 EDS 照片

Fig. 4 EDS mapping of microwave sintered sample

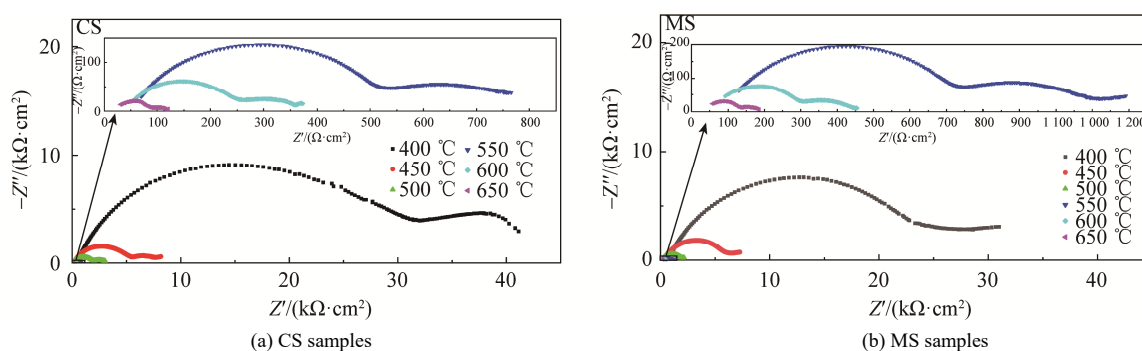


图 5 400~650 °C 区间烧结样品的 EIS 谱

Fig. 5 EIS diagrams of samples sintered in the temperature range of 400–650 °C

图 7 为使用 Zview 软件对 EIS 进行拟合的等效电路。由于在 400~650 °C 的测试温度下代表晶粒电阻的阻抗弧未显示, 仅表现为 1 个在实轴上的点, 即代表晶界的阻抗弧与实轴的高频区交点, 我们将晶粒阻抗等效为 1 个电阻元件, 用 R_1 表示。第 1 个圆形阻抗弧为晶界代表的阻抗曲线, 我们将晶界阻抗等效为 1 个电阻元件与 1 个恒相位元件(CPE)并联得到的复合元件, 电阻用 R_2 表示, 恒相位元件用 CPE_1 表示。同理, 将电极的阻抗代表的圆弧形阻抗曲线等效为 1 个电阻元件与 1 个恒相位元件并联得到的复合元件, 电阻用 R_3 表示, 恒相位元件用 CPE_2 表示。拟合误差控制在 5% 以下, 拟合得到的 2 种烧结方式制备的试样的晶粒阻抗和晶界阻抗数据如表 3 和表 4 所示。可以看出, 传统烧结和微波烧结试样的晶粒和晶界阻抗均随工作温度升高而下降。

欧姆阻抗为晶粒阻抗与晶界阻抗之和, 为研究在不同温度下每种阻抗的主导情况, 将计算晶粒阻抗在欧姆阻抗中的占比。

图 8 为计算得到的在不同工作温度下传统烧结及微波烧结试样晶粒阻抗占欧姆阻抗的比例。可以看出在该温度范围内, 传统烧结及微波烧结试样的晶粒阻抗的占比均小于晶界阻抗, 晶粒阻抗的占比随工作温度的提高而较为均匀地上升, 相对来说晶界阻抗在欧姆阻抗中的占比下降。由表 3 和表 4 来看, 这主要由于晶界阻抗受工作温度的影响较大, 随工作温度的升高下降得更快; 微波烧结的试样的晶粒阻抗占比一直高于传统烧结的试样的晶粒阻抗占比, 这可能是因为与 1 500 °C 微波烧结 40 min 试样相比, 传统烧结试样的晶粒更小, 晶粒越小, 晶界越多, 晶界阻抗受到的影响程度就越大。

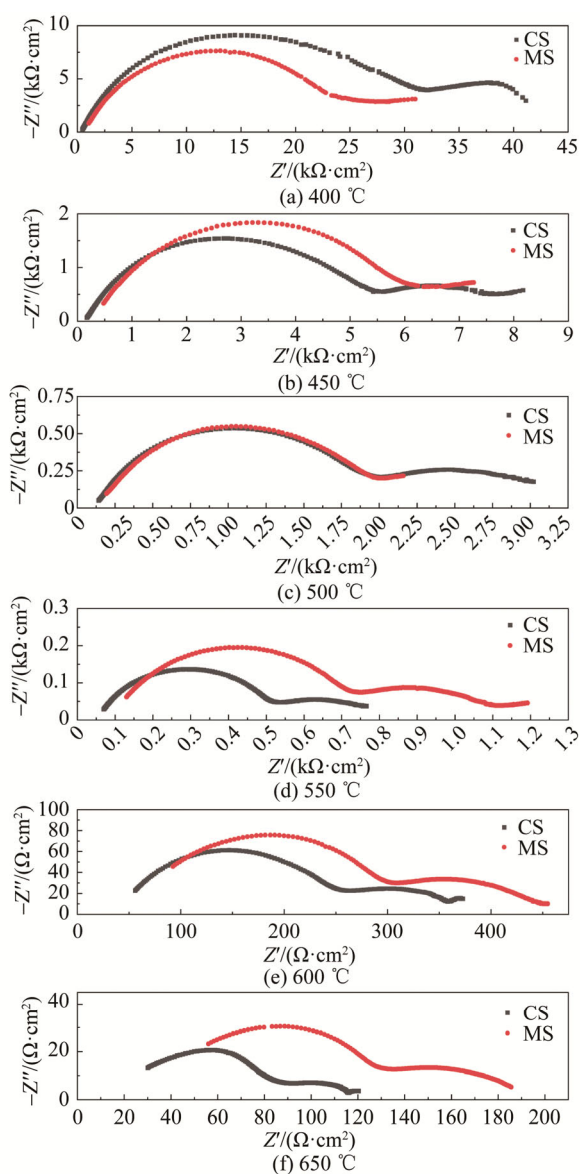


图6 传统烧结和微波烧结试样的 EIS 谱比较

Fig. 6 Comparison of the impedance spectra of samples sintered by conventional sintering and microwave sintering

如图9所示为计算得到的电导率与工作温度的关系,涉及传统烧结1600℃烧结6h和10h的试样以及微波烧结1500℃烧结40min的试样。可以看出,两种烧结工艺得到的样品的电导率都随着工作温度的上升而上升,这是因为工作温度升高会促进氧空位和质子的迁移。传统烧结1600℃烧结6h的试样的电导率最高,在650℃的工作温度下达到了 $1.01 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在研究延长传统烧结时间对电解质电导率的影响时,发现延长烧结时间会降低电导率,传统烧结1600℃烧结10h的试样在650℃工作温度下电导率为 $5.46 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。大量文献表明BZCY在制备过程中不必要的Ba元素挥发,导致晶界阻抗增加,从而导致其电导率下降^[13, 25–26]。虽然

延长烧结时间可以带来晶粒尺寸增长,但是延长烧结时间带来的Ba元素挥发导致了电导率下降。微波烧结1500℃烧结40min的试样的电导率,在650℃的工作温度下达到了 $6.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。注意到微波烧结的试样晶粒尺寸(0.49 μm)比传统烧结的试样晶粒尺寸略小(0.53 μm),但是电导率比传统试样低,可能原因是微波烧结试样(97.35%)比传统烧结试样(96.47%)具有相对高的致密度(见表2),微波烧结试样中孔相对电荷传导阻碍相对较小。而微波烧结试样电导率激活能较传统烧结试样的电导率激活能低,可能是微波烧结工艺大量缩短了烧结时间,减少了Ba元素的挥发而改善了晶界阻抗。总的来说,本研究中微波烧结与传统烧结的试样电导率相差不大。

如图10所示为传统烧结与微波烧结的试样电导率的阿伦尼乌斯图。激活能的大小与反应速率有关,激活能越小,反应速率越快。可以看出微波烧结电导率的激活能最低,仅有1.071 eV(见表5),与Yang等人的研究结果相近^[27]。传统烧结1600℃烧结6h和10h的激活能分别为1.203 eV和1.117 eV。

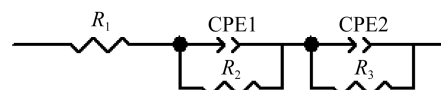


图7 基于Zview软件拟合的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit fitted by Zview

表3 传统烧结(6 h@1600℃)试样不同工作温度下拟合得到的阻抗数据

Table 3 Impedance data of conventionally sintered samples (6 h@1600℃) at different operating temperatures

Temperature/℃	Impedance/(Ω·cm²)	
	Grain impedance R_1	Grain boundary impedance R_2
400	316.70	25 524.00
450	110.60	4 418.00
500	99.67	1 522.00
550	49.29	447.50
600	37.64	201.40
650	19.31	59.94

表4 微波烧结(40 min@1500℃)试样不同工作温度下拟合得到的阻抗数据

Table 4 Impedance data of microwave sintered samples (40 min@1500℃) at different operating temperatures

Temperature/℃	Impedance/(Ω·cm²)	
	Grain impedance R_1	Grain boundary impedance R_2
400	419.90	18 742.00
450	194.10	4 819.00
500	140.60	1 804.00
550	88.23	619.10
600	54.85	234.00
650	34.81	89.98

表 5 传统烧结与微波烧结试样激活能

Table 5 Activation energy of conventionally sintered and microwave sintered samples

Sintering process	Activation energy/eV
CS 6 h @1 600 °C	1.203
CS 10 h @1 600 °C	1.117
MS 40 min @1 500 °C	1.071

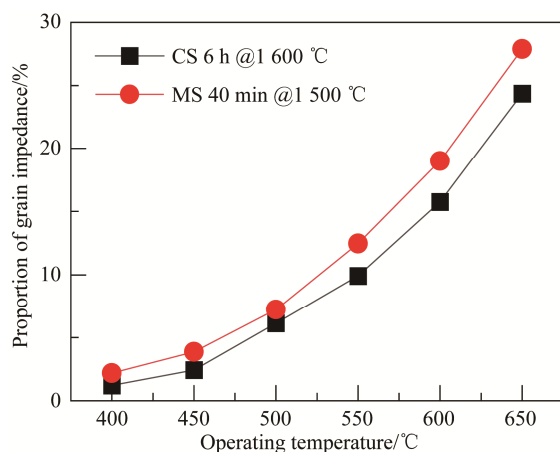
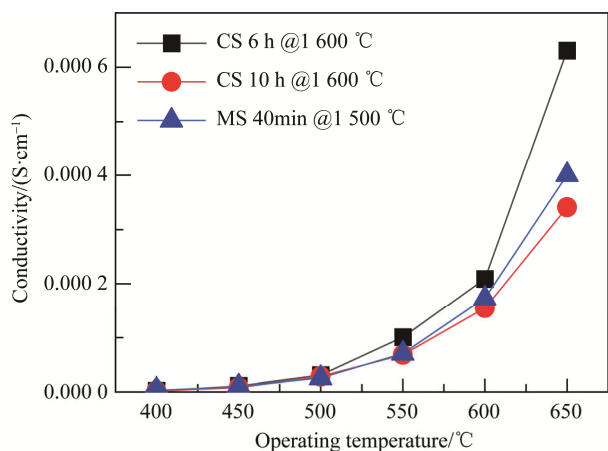


图 8 在不同工作温度下两种烧结方式制备的试样欧姆阻抗中晶粒阻抗的占比

Fig. 8 Ratio of grain impedance to ohmic impedance of samples by two sintering methods at different operating temperatures

图 9 几种不同烧结工艺制备的试样电导率和时间依赖关系
Fig. 9 Temperature-dependent electrical conductivity of samples obtained with different sintering conditions

2.3 力学性能

本节不仅讨论了传统烧结与微波烧结不同烧结工艺对试样力学性能的影响, 还讨论了微波烧结不同烧结温度对试样的力学性能的影响。图 11 为几种不同温度微波烧结与传统烧结试样的纳米压痕实验载荷-位移曲线, 从每幅图中同一试样重复测试的多组数据来看, 误差很小, 说明第 2 弥散相基本不影响电解质材料的力学性能。通过 Oliver-Pharr 方

法, 计算出几种试样的弹性模量和硬度, 计算结果如表 6 所示。在硬度方面, 微波烧结 1 500 °C 烧结 40 min 的试样的硬度最大, 平均硬度达到了 12.379 GPa, 传统烧结 1 600 °C 烧结 6 h 的试样硬度略小于微波烧结 1 500 °C 试样而略大于微波烧结 1 450 °C 试样, 平均硬度为 11.521 GPa。在弹性模量方面, 传统烧结 1 600 °C 烧结 6 h 的试样的弹性模量最大, 达到 194.68 GPa, 略高于微波烧结 1 500 °C 的试样的 190.8 GPa。

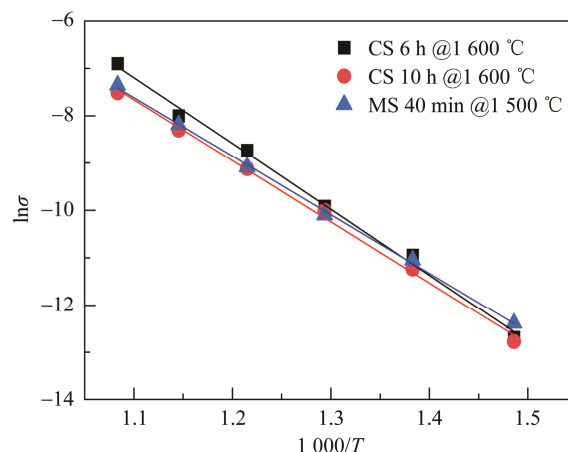
图 10 几种不同烧结工艺制备的试样电导率阿伦尼乌斯图
Fig. 10 Arrhenius diagrams of electrical conductivity of samples obtained with different sintering conditions

图 12 为维氏压痕得到的压痕和裂纹图像, 根据这些图像测量出压痕半长 a 和裂纹半长 c , 代入计算得到试样的断裂韧性。由图 12b 可见, 裂纹顺着晶粒的晶界断裂, 这种断裂形式有助于阻止裂纹扩展, 可提高试样的断裂韧性。前人研究发现裂纹开裂半长 c 与压痕对角线半长 a 之比 c/a 的数值与裂纹开裂形式有关, 表 7 为计算结果, 可以看出 c/a 值均小于 2.5, 则裂纹为径向裂纹开裂(Radial Crack), 适用于前文提到的 5 个断裂韧性经验公式(式(4)–式(8))。

经验公式中的弹性模量 E 和硬度 H 使用纳米压痕实验所得的数据, 压痕半长 a 和裂纹半长 c 是使用维氏压痕实验所得的数据。图 13 为代入计算所得的 1 300~1 500 °C 微波烧结与 1 600 °C 传统烧结试样的断裂韧性。由图 13 可见, 对于微波烧结的试样, 断裂韧性 K_{IC} 随烧结温度的上升而呈上升趋势。Lawn、Anstis 和 JISR 经验公式得出的曲线趋势一致, 这是由于这 3 种公式均是在同一基础上简化得到的。而 Evans 和 Niihara 经验公式比上述 3 种公式多考虑了压痕对角线半长 a 的影响, 理论上 K_{IC} 计算更加准确, 而 Evans 和 Niihara 虽然在公式上差别

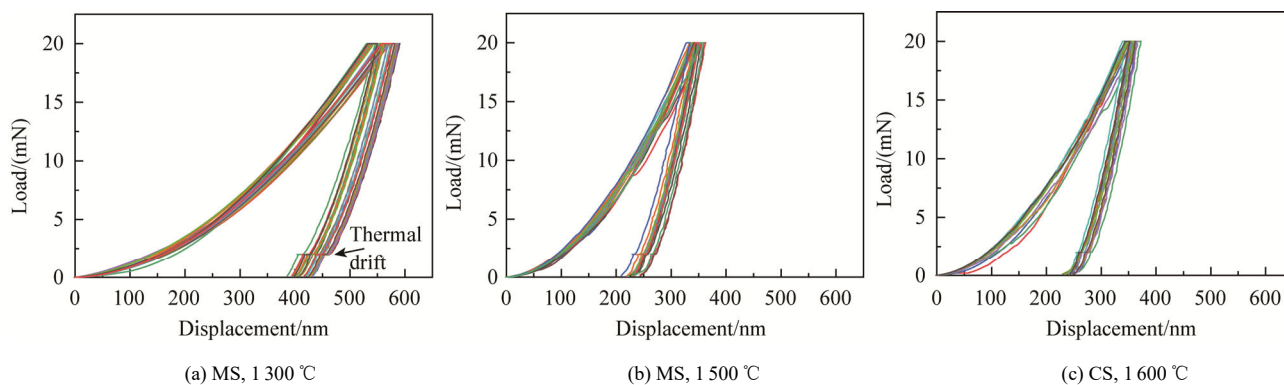


图 11 载荷-位移曲线

Fig. 11 Load-displacement curves

表 6 传统烧结与微波烧结试样弹性模量及硬度计算结果

Table 6 Calculation results of elastic modulus and hardness of conventionally and microwave sintered samples

Sintering process	Average elastic modulus E/GPa	Error/%	Average hardness H/GPa	Error/%
MS 40 min @1300 °C	82.19	3.24	4.541	5.43
MS 40 min @1350 °C	141.48	3.71	8.567	4.91
MS 40 min @1400 °C	164.93	3.11	8.952	5.62
MS 40 min @1450 °C	178.55	2.97	10.302	5.14
MS 40 min @1500 °C	190.80	2.12	12.379	5.86
CS 6 h @1600 °C	194.68	2.07	11.521	4.98

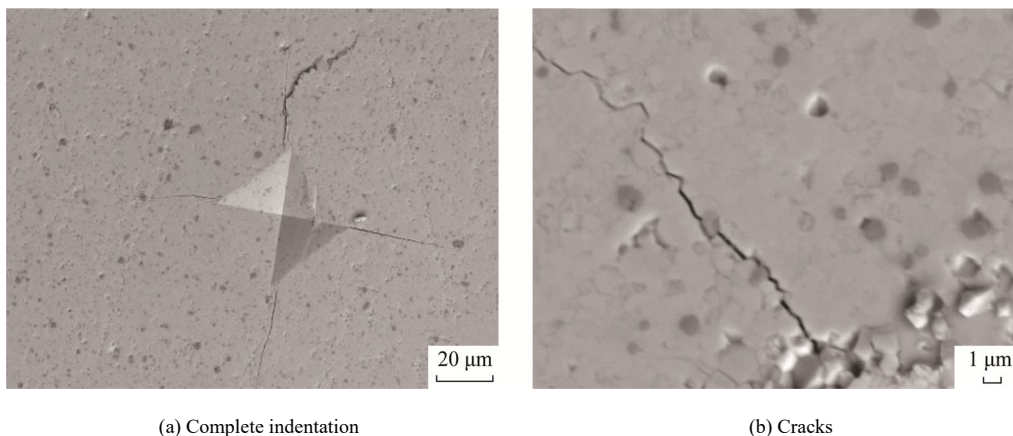


图 12 维氏压痕 SEM 照片

Fig. 12 SEM diagrams of Vickers indentation

较大，曲线却较为重合，因此也可推测两种公式的准确性。通过微波烧结与传统烧结试样断裂韧性结果对比中，发现在 Lawn、Anstis 和 JISR 经验公式下 1600 °C 传统烧结的试样的断裂韧性要显著低于 1400 °C 以上微波烧结的试样，与 1350 °C 微波烧结的试样的断裂韧性几乎持平；而在 Evans 和 Niihara 经验公式下 1600 °C 传统烧结的试样的断裂韧性分别为 0.280 和 0.305 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，在 1500 °C 微波烧结试样 (0.359 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 0.347 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 与 1450 °C 微波烧结试样 (0.236 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 0.260 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 结果之间，这种情况更符合本章纳米压痕测得的弹性模量与硬度的结果，且微波烧结试样通过这两种公式计算

出的数值与 Yang 等实验得出的 BZCY 断裂韧性值接近^[28]。因此认为 Evans 和 Niihara 经验公式更适合评估质子导体 BZCY 的断裂韧性测定，能更准确地表征这种材料的力学性能。

表 7 微波烧结与传统烧结试样的 c/a 值Table 7 c/a values of microwave and conventionally sintered samples

Sintering process	c/a values
MS1300 °C	2.0969
MS1350 °C	2.3105
MS1400 °C	2.3208
MS1450 °C	2.3672
MS1500 °C	2.0465
CS1600 °C	2.3691

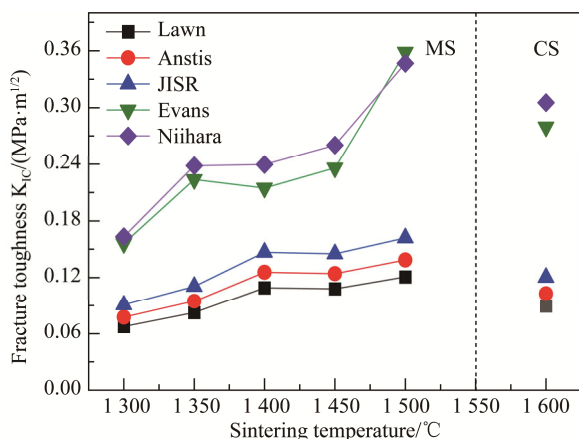


图 13 微波烧结 1300~1500 °C 与传统烧结 1600 °C 的断裂韧性
Fig. 13 Fracture toughness of materials prepared using microwave sintering at 1300–1500 °C and conventional sintering at 1600 °C

3 结论

本工作探索了 BZCY721 质子导体材料体系的微波烧结工艺, 并对制备的电解质材料的电化学和力学性能进行了评估, 初步结论如下:

1) 掺杂质量分数 5% 的 NiO 烧结助剂的 BZCY721 电解质在 1500 °C 微波烧结 40 min 的试样与 1600 °C 传统烧结 6 h 的试样的致密程度相当, 均到达 96% 以上; 微波烧结试样的晶粒尺寸更为细小。

2) 微波烧结得到的试样阻抗和电导率与传统烧结相差不大, 650 °C 测试温度下晶粒阻抗为 $34.81 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电导率为 $6.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。微波烧结试样的晶界阻抗随工作温度的升高下降得更快, 这可能与晶粒尺寸有关, 晶粒越小, 晶界就越多, 晶界阻抗受到的影响程度就越大。微波烧结的电解质试样电导率的激活能最低, 仅有 1.071 eV。

3) 1500 °C 微波烧结 40 min 的试样平均硬度达到了 12.379 GPa, 高于传统烧结得到的试样; 平均弹性模量达到 190.8 GPa, 与传统烧结试样相当。根据 SEM 图像中的压痕及裂纹长度统计, 计算得出裂纹开裂类型为径向开裂。通过 5 种经验公式计算得出了断裂韧性值, 根据 Evans 和 Niihara 公式得到的 1500 °C 微波烧结试样的断裂韧性分别为 $0.359 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $0.347 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 可以判断, 微波烧结试样的断裂韧性高于传统烧结试样。

4) 微波烧结是一种高效、节能、有前景的质子导体电解质烧结方法。而且微波烧结工艺操作如同传统烧结工艺一样简便, 使用微波烧结可降低 100 °C 的烧结温度, 并节省将近 1000 min 的烧结时间(包含排胶的整个烧结流程)。

在“双碳”背景下, 微波烧结作为低能耗的材料加工技术用来制造 BZCY 体系电解质是一种很好的方案, 目前制备小尺寸和厚电解质试样(~1 mm)表现出较好一致性。数百微米厚大尺寸的电解质片的微波烧结工艺和阳极支撑的多层结构的 PCFC 的微波烧结工艺也都有待探索, 这些也是微波烧结工艺制备 PCFC 电池的工业化需要亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] 黄建兵, 杨立寨, 彭冉冉, 等. 新型低温固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 太阳能学报, 2005, 26(1): 134–140.
HUANG Jianbing, YANG Lizhai, PENG Ranran, et al. Acta Energ Solar Sin, 2005, 26(1): 134–140.
- [2] 陈力, 张琪斐, 王丽君, 等. 质子传导型固体氧化物燃料电池材料及电化学性能研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3217–3231.
CHEN Li, ZHANG Qifei, WANG Lijun, et al. Chin J Nonferrous Met, 2021, 31(11): 3217–3231.
- [3] YANG L, ZUO C D, LIU M L. High-performance anode-supported Solid Oxide Fuel Cells based on $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) fabricated by a modified co-pressing process[J]. J Power Sources, 2010, 195(7): 1845–1848.
- [4] LIN X L, BABAR Z U D, GAO Y, et al. Influence of triple sintering additives ($\text{BaO-CuO-B}_2\text{O}_3$) on the sintering behavior and conductivity of the proton-conducting $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte sintered at 1150 °C[J]. ACS Appl Energy Mater, 2023, 6(9): 4833–4843.
- [5] KINDELMANN M, EBERT J N, SCHELD W S, et al. Cold sintering of $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics by controlling the phase composition of the starting powders[J]. Scr Mater, 2023, 224: 115147.
- [6] RYBAKOV K I, OLEVSKY E A, KRIKUN E V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(4): 1003–1020.
- [7] JIAO Z J, SHIKAZONO N, KASAGI N. Comparison of ultra-fast microwave sintering and conventional thermal sintering in manufacturing of anode support solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2010, 195(24): 8019–8027.
- [8] KIM K J, PARK J H, LEE K T. Ultra-fast fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells via microwave-assisted sintering technology[J]. Korean J Chem Eng, 2020, 37(8): 1436–1439.
- [9] JIAO Z J, SHIKAZONO N, KASAGI N. Performance of an anode support solid oxide fuel cell manufactured by microwave sintering[J]. J Power Sources, 2010, 195(1): 151–154.
- [10] VENKATARAMANA K, MADHURI C, SHANKER J, et al. Microwave-sintered Pr^{3+} , Sm^{3+} , and Gd^{3+} triple-doped ceria electrolyte material for IT-SOFC applications[J]. Ionics, 2018, 24(10): 3075–3084.
- [11] XU X, BI L, ZHAO X S. Highly-conductive proton-conducting electrolyte membranes with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells[J]. J Membr Sci, 2018, 558: 17–25.
- [12] WANG B, LIU X H, BI L, et al. Fabrication of high-performance proton-conducting electrolytes from microwave prepared ultrafine powders for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2019, 412: 664–669.
- [13] ZHONG Z Y, XU X Q, ZHANG Z H, et al. Microwave sintering of high-performance $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYb) electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(60): 25367–25377.

- [14] ZUO C, ZHA S, LIU M, et al. $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(24): 3318–3320.
- [15] 闫卫路, 丁浩, 樊震坤, 等. NiO 对 BZCY 陶瓷电解质烧结性能和电学性能的影响[J]. *山东陶瓷*, 2018, 41(6): 1–4.
YAN Weilu, DING Hao, FAN Zhenkun, et al. *Shandong Ceram*, 2018, 41(6): 1–4.
- [16] 张瑛, 邱萍, 高旻钦. 工程化学[M]. 青岛: 中国石油大学出版社, 2019.
- [17] 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.
- [18] LAWN B R, EVANS A G, MARSHALL D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system[J]. *J Am Ceram Soc*, 1980, 63(9–10): 574–581.
- [19] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(9): 533–538.
- [20] JIS R 1607 Testing Methods for Fracture Toughness of High Performance Ceramics. Japanese Standards Association, Tokyo, 1990.
- [21] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7–8): 371–372.
- [22] NIIHARA K, MORENA R, HASSELMAN D P H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios[J]. *J Mater Sci Lett*, 1982, 1(1): 13–16.
- [23] 朱振峰, 孙海礁, 杨俊, 等. 氧化焰烧成铝质高强度电瓷显微结构分析[J]. *电瓷避雷器*, 2004(1): 10–14.
ZHU Zhenfeng, SUN Haijiao, YANG Jun, et al. *Insul Surge Arresters*, 2004(1): 10–14.
- [24] 阮飞, 田震, 包金小. 电化学阻抗谱技术在质子导体中的应用[J]. *内蒙古科技大学学报*[J]. 2018, 37(4): 321–325.
RUAN Fei, TIAN Zhen, BAO Jinxiao. *J Inn Mong Univ Sci Technol*[J]. 2018, 37(4): 321–325.
- [25] SUN H B, ZHANG S L, LI C X, et al. Atmospheric plasma-sprayed $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) electrolyte membranes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 19231–19236.
- [26] ZHONG Z Y, SONG T, ZHAO S K, et al. High-performance $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) protonic ceramic fuel cell electrolytes by the Ba evaporation inhibition strategy[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(2): 3633–3640.
- [27] YANG K, WANG J X, XUE Y J, et al. Synthesis, sintering behavior and electrical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(9): 15073–15081.
- [28] YANG P F, CHEN D L, JIAN S R, et al. Mechanical properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxides by nanoindentation[J]. *Procedia Eng*, 2014, 79: 599–605.

Microwave Sintering of Proton-Conducting Electrolyte Yttrium-Doped Barium Cerium Zirconate and Its Electrochemical and Mechanical Properties

QIN Jiachen, GAO Yan, JIAO Zhenjun, ZHANG Jin, YAN Zilin

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

Extended Abstract

Introduction Solid oxide fuel cell (SOFC), as an efficient and environmentally friendly energy conversion device, has attracted much attention due to its numerous advantages, *i.e.*, high electrical efficiency, low emissions, and high fuel flexibility, compared to other power generation technologies. To address the degradation issues faced by SOFCs operating at high temperatures, developing proton-conducting electrolytes as an alternative to oxygen-conducting electrodes is recognized as an effective strategy to lower the operating temperature of SOFCs. BZCY721 ($\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), a proton-conducting electrolyte material used in protonic ceramic fuel cells (PCFCs), exhibits both high proton conductivity and excellent chemical stability at lower temperatures. However, sintering the BZCY material typically requires high temperatures exceeding 1 700 °C for over 4–5 h, resulting in significant energy consumption and residual stress induced failures of components. It is thus imperative to explore advanced sintering technology to fabricate the BZCY electrolyte materials. Microwave sintering is a field-assisted sintering technique that utilizes the heat generated by the interaction between the specific microwave band and the microstructure of the material to heat the entire material, thereby achieving the desired density. This method effectively reduces the sintering temperature and significantly shortens the sintering time.

Methods Commercial BZCY721 powder and NiO powder were mixed at a mass ratio of 20:1, and ground in a ball mill for 24 h to obtain a homogeneous mixed powder. Subsequently, the mixed NiO-BZCY721 powder was blended with a 10% PVA solution at a mass ratio of 10:1 for wet granulation. The granulated powder of 0.8 g was weighted and pressed into a die with a diameter of 15 mm at 350 MPa for 30 s. This process yielded circular specimens with the diameter of 15 mm and the thickness of approximately 1 mm. The experiment was repeated to produce several sets of green samples.

The samples were categorized into two groups for traditional sintering and microwave sintering experiments, respectively. The samples from the traditional sintering group were placed directly into a box furnace for debinding and sintering. The debinding process was carried out at a rate of 1 °C/min to 400 °C, for 2 h, then heating at 5 °C/min to 1 600 °C for 6 h, and finally cooling at 5 °C/min to 500 °C before naturally cooling to room temperature. In contrast, the samples from the microwave sintering group underwent the same debinding process in the box furnace but were then transferred to a microwave sintering furnace for sintering at different temperatures and holding time. The mechanical properties and electrochemical properties of the samples prepared using two

sintering methods were investigated.

Results and discussion Based on the results by the Archimedes method, the density of samples prepared by both traditional sintering and microwave sintering exceeds 96%. The scanning electron microscopy images reveal that the samples both exhibit a high degree of density. The grain size distribution is relatively uniform. The statistical analysis of the grain size distribution demonstrates that as the microwave sintering temperature increases, the overall grain size of the resulting sample decreases, becoming more uniform. The average grain size of the sample sintered by microwave method at 1 500 °C is 0.49 μm , whereas the average grain size of the sample sintered by traditional method is 0.53 μm .

The impedance analysis reveals that there is a minimal variance in the impedance of the BZCY electrolyte produced by both sintering techniques when the operating temperature remains below 500 °C. However, once the temperature surpasses 500 °C, the impedance of the sample sintered by microwave method exceeds that of the sample sintered traditional method. This indicates that the microwave sintered sample exhibits a greater sensitivity at different operating temperatures, resulting in higher impedance values at elevated temperatures. Among the samples, the conductivity peaked in the sample sintered by traditional method at 1 600 °C for 6 h reaches a maximum value of $1.01 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 650 °C. Meanwhile, the sample sintered at 1 500 °C for 40 min exhibits a conductivity of $6.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 650 °C. Note that the activation energy associated with microwave sintering conductivity is only 1.071 eV.

The sample sintered by microwave method at 1 500 °C for 40 min exhibits the maximum hardness (*i.e.*, an average value of 12.379 GPa). The sample sintered by traditional method at 1 600 °C for 6 h demonstrates a slightly lower hardness (*i.e.*, 11.521 GPa), which is still higher than the sample sintered at 1 450 °C. In terms of elastic modulus, the sample sintered by traditional method at 1 600 °C for 6 h displays the maximum elastic modulus (*i.e.*, 194.68 GPa), slightly surpassing that of the sample sintered by microwave method at 1 500 °C. According to the Evans and Niihara empirical formulas, the sample sintered by traditional method at 1 600 °C exhibits a fracture toughness of 0.280 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and 0.305 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. Also, the sample sintered by microwave method at 1 500 °C has a fracture toughness of 0.359 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and 0.347 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively.

Conclusions The density of the BZCY electrolyte with 5% (in mass) NiO sintering aids sintered by microwave method at 1 500 °C for 40 min was comparable to that of the sample sintered by traditional method at 1 600 °C for 6 h, achieving a density of over 96%. The grain size obtained by microwave sintering was smaller.

The impedance and conductivity of the sample produced by microwave sintering exhibited minimal differences, compared to those obtained by traditional sintering. The grain impedance at 650 °C measured was $34.81 \Omega \cdot \text{cm}^2$, and the conductivity was $6.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. The grain boundary impedance of microwave-sintered sample decreased as the operating temperature increased. This decrease could be attributed to the smaller grain size achieved by microwave sintering since a smaller grain size resulted in a greater number of grain boundaries, thereby increasing the impact on the grain boundary impedance. Furthermore, the activation energy for conductivity in microwave-sintered samples was only 1.071 eV.

The average hardness of the samples sintered by microwave sintering at 1 500 °C for 40 min reached 12.379 GPa, which was higher than that obtained by conventional sintering at 1 600 °C for 6 h. The average elastic modulus of the microwave-sintered sample reached 190.8 GPa, which was similar to that of traditional sintered samples. According to the statistics of indentation and crack length in SEM images, the crack type was radial crack. Based on the Evans and Niihara formulas, the results of microwave-sintered samples were 0.359 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and 0.347 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ respectively, which were higher than those of conventionally-sintered samples.

Keywords solid oxide fuel cells; proton-conducting electrolyte; microwave sintering; electrochemical performance; mechanical properties