

# 锆酸钡-铈酸钡基质子导体烧结助剂的研究进展

刘志军<sup>1</sup>, 陶有堃<sup>2</sup>, 王建新<sup>3</sup>, 邵静<sup>1</sup>

(1. 深圳大学, 广东 深圳 518060)

(2. 哈尔滨工业大学(深圳), 广东 深圳 518055)

(3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 质子导体氧化物在 600 °C 下具有较高的质子导电性, 在应用于开发低成本、耐用的中低温固体氧化物电池方面具有显著的优势。目前,  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  (BZY),  $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY) 和  $\text{BaCe}_{0.7-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZYYb) 等基于 Ba、Ce、Zr、Y 和 Yb 的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构的质子导体电解质材料具有最优异的电化学性能。但是这些材料的烧结性能, 电导性能和稳定性难以兼得, 从而严重限制了它们的应用。为了在较低的烧结温度下获得具有高导电率和长期稳定的致密的电解质, 最常用的方法是在质子导体氧化物中添加烧结助剂。而最近报道的研究中, 烧结助剂对质子导体导电性的影响存在较大的差异。所以, 本文综述了近年来烧结助剂改性的质子导电氧化物的研究进展, 并详细总结了不同烧结助剂对质子导电氧化物相对密度、晶粒生长、烧结行为、体电导率和晶界电导率的影响, 进而提出一些潜在的研究思路。

**关键词:** 固体氧化物电池; 质子导体; 烧结助剂; 烧结性能; 电导率

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)06-2288-14

大量化石能源的燃烧利用使得环境污染, 能源危机和气候异常等问题日益加剧。因此, 全球大力发展清洁和可再生的绿色能源, 如太阳能, 风能和潮汐能等。但是这些能源受地域性限制且存在间歇性的特点, 难以集成到现有的电网中, 而实现大规模的应用<sup>[1-5]</sup>。近年来, 能量储存与转化器件被认为是实现高效利用可再生能源的关键技术。其中固体氧化物电池 (solid oxide cell, SOC) 因具有效率高, 无需贵金属催化剂, 全固态结构且清洁无污染等优势而受到极大的关注<sup>[6-9]</sup>。SOC 包括固体氧化物电解池 (solid oxide electrolysis cell, SOEC) 和固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC)。如图 1 所示, SOEC 可通过高温电解水的方式高效利用风能和太阳能而获得氢燃料, 将不稳定的电能转化储存为化学能。SOFC 则可以直接利用氢气作为燃料, 不发生燃烧反应, 以电化学方式将燃料中的化学能清洁高效的转化为稳定的电能。所以, 发展 SOC 技术不仅有望实现可再生能源的高效转化利用, 对化石燃料进行部分替代, 而且在减少  $\text{CO}_2$  排放和缓解温室效应等方面也具有积极意义。

传统的 SOC 技术最关键的问题在于操作温度过高 ( $\geq 800$  °C), 这带来了材料成本高, 密封困难,

化学和热稳定性不足等一系列的挑战<sup>[10-12]</sup>。而实现 SOC 低温化的有效途径之一是利用掺杂的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构的质子导体氧化物作为 SOC 的电解质材料, 因为其活化能低 (0.4~0.6 eV), 在中温 (400~600 °C) 下具有较高的质子导电性, 在开发低成本和长期稳定的 SOC 方面具有显著的优势<sup>[13-15]</sup>。目前, 在质子导体中, BZY10 ( $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ )<sup>[16]</sup>, BCZY7 ( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ )<sup>[17, 18]</sup> 和 BCZYYb ( $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ )<sup>[19-21]</sup> 展现了最优的电化学性能, 但是这些电解质材料的烧结性能仍然不足。纯的 BZY 需要烧结到 1700 °C 才能达到致密性要求<sup>[22, 23]</sup>, BCY 也要 1550 °C 才能致密<sup>[24, 25]</sup>, 而  $\text{BaZrO}_3$ - $\text{BaCeO}_3$  基的质子导体要达到完全致密, 其烧结温度则需要 1550~1700 °C。随着 Zr 在其中含量的增加, 烧结性能也相应的降低, 所需的烧结温度也逐渐上升, 而在高的烧结温度下, Ba 很容易从钙钛矿结构的 A 位蒸发, 导致钙钛矿结构不稳定, 从而易引起电解质的导电性和稳定性下降。因此, 亟需提高质子导体电解质的烧结活性, 降低其烧结温度和退火时间, 同时保持或增强质子导体的导电性和电化学稳定性。因此, 研究者在质子导体的烧结性能, 质子导电性和化学稳定性上展

收稿日期: 2021-06-01

基金项目: 国家自然科学基金 (52072247); 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2018B100489); 深圳市基础研究项目 (JCYJ20170817110358231); 中国博士后科学基金 (2021M692209)

作者简介: 刘志军, 男, 1990 年生, 博士后, 深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳 518060, 电话: 0755-26777315, E-mail: zhijun.liu@szu.edu.cn

开了大量的研究工作。

目前,提高质子导体的烧结性能最有效的方法是采用金属氧化物作为质子导体电解质材料的烧结助剂。其中过渡金属氧化物  $ZnO$ <sup>[26-31]</sup>,  $NiO$ <sup>[32-39]</sup> 和  $CuO$ <sup>[40-42]</sup> 的研究最为广泛,且展现出对质子导体最好的助烧结作用。但是不同的烧结助剂的引入往往会对质子导体的电化学性能产生不同的影响。有趣的是,最近关于烧结助剂对质子导体烧结活性和电导率影响的研究存在分歧,并且关于同一种烧结助剂的研究结论都有差异甚至相互矛盾。所以非常有必要对造成这些差异性的原因进行系统且全面的分析和讨论。因此,本综述将从质子导体氧化物及其传导机制出发,详细的对比和分析  $ZnO$ 、 $NiO$  和  $CuO$  以及其他烧结助剂对质子导体氧化物致密化、晶粒生长、线性收缩行为、体电导率和晶界电导率等方面的影响。最后,将总结烧结助剂对质子导体烧结性能和电导率作用的差异性原因,期望为质子导体的制备和电化学性能的优化带来一定的启发和借鉴。

## 1 质子导体及其传导机制

在 1981 年, Iwahara 等人<sup>[43]</sup>首次报道了 5%~10% (摩尔分数)的 Yb 掺杂取代 Ce 的  $SrCeO_3$  基的钙钛矿氧化物在高温 (600~1000 °C) 湿润的氢气气氛下具有较高的质子传导性。并且他们将  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  用作 H-SOECs 电解质材料实现了高温电解水制氢。随后, Nowick 等人<sup>[44]</sup>测试对比了  $BaCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  和  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  的活化能,发现掺杂的  $BaCeO_3$  相比其他的质子导体具有更高的离子电导率和更低的活化能,并指出质子导体的活化能可能与材料晶格氧间距和晶胞参数有关,因为 Ba 具有更大的离子半径。但是  $BaCeO_3$  基的质子导体稳定性差,容易与  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  发生反应而失去质子导电性,从而限制了它的应用<sup>[45-49]</sup>。Iwahara 等人<sup>[50]</sup>又研究指出

掺杂的  $MZrO_3$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) 的化学稳定性相比  $MCeO_3$  的更高,但是质子导电率则相反。Kreuer 等人<sup>[51]</sup>也报道了  $BaZrO_3$  基的质子导体的稳定性比  $BaCeO_3$  基的高,但是总电导率差 1 个数量级。所以目前关于质子导体的研究主要集中在  $BaZrO_3$  基和  $BaZrO_3$ - $BaCeO_3$  基的质子导体。其中  $BZY$ <sup>[16]</sup>,  $BZCY$ <sup>[17]</sup> 和  $BCZYb$ <sup>[19-21]</sup> 这 3 类材料性能表现出最优异的电化学性能和化学稳定性。

关于质子导体的传导机制, Iwahara 等人<sup>[43]</sup>提出  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$  质子传导符合 P 型半导体的空穴传导机制,可能是由于三价态的阳离子  $Yb^{3+}$  部分取代四价态的  $Ce^{4+}$ , 形成了氧空位,水蒸气和氧空位作用而产生了质子传导。Nowick 等人<sup>[52, 53]</sup>进一步通过质子同位素效应探究了质子的传导机制,其反应式如下:



目前普遍认为,高温湿润的还原性条件下,质子传导机制是水蒸气的氧填充氧空位,形成一个 OH 键和一个 H 质子,质子再与晶格中的氧形成一个 OH 键,而 OH 键的质子在高温热激活机制下震荡,以跳跃的方式在晶格氧之间传导,符合 Grotthuss 机制。其原理如图 2 所示。

## 2 烧结助剂的选择及作用

陶瓷材料烧结机制是基于粉末颗粒之间的接触和键合,以表面张力为推动力,然后通过物质传递和迁移来实现材料的致密化。所以减小粉体颗粒尺寸可以提高材料表面能和烧结活性。传统固相反应法制备的陶瓷材料颗粒尺寸较大,易混入杂相,且烧结温度高,所以 Chen 等人<sup>[54]</sup>采用共沉淀法制备出尺寸小且均匀的质子导体  $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$  粉体,然后在 1300 °C 烧结 10 h,获得了 97% 的相对密度。但是  $BaZrO_3$  基质子导体具有更大的晶格能和更稳定的结构状态,颗粒很难长大。因此仅仅改善物料的粒径和分散度不

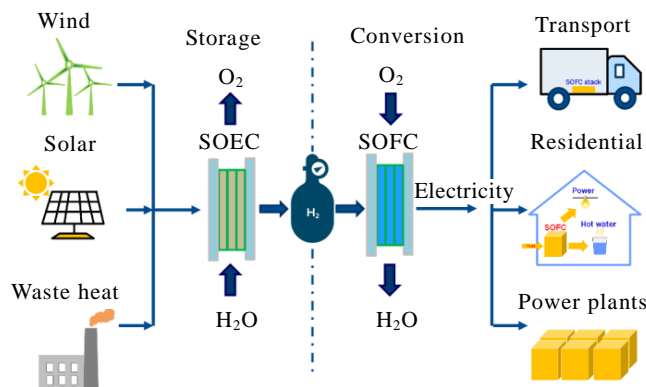


图 1 SOC 储存与转换可再生能源技术简图

Fig.1 Schematic diagram of SOC technology for conversion and storage of the sustainable energies

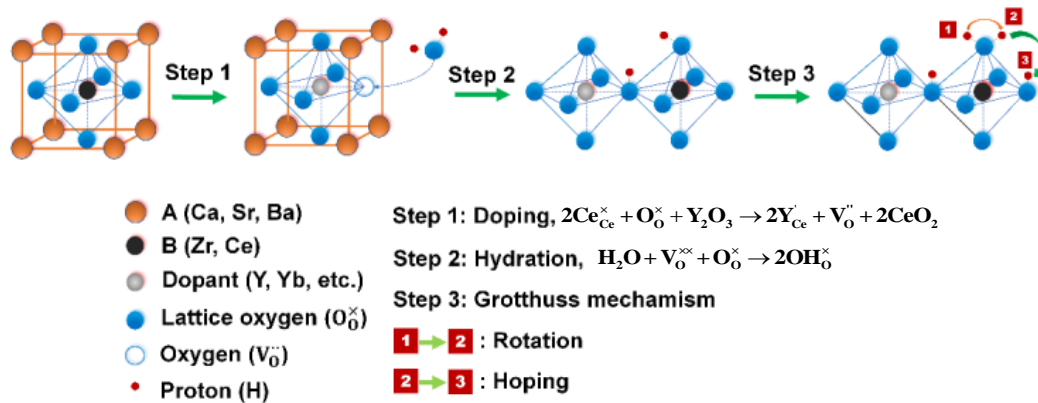


图 2 质子导体传导机制原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of proton conduction mechanism

足以获得完全致密的 BaZrO<sub>3</sub> 基的电解质材料，所以必须通过引入烧结助剂来加速烧结。Orlov 等人<sup>[40]</sup>采用 CuO 作为烧结助剂，发现 0.5% (质量分数) CuO 掺杂的 BaZrO<sub>3</sub> 能够在 1300 °C 达到 90% 以上的相对密度，但是对 BaZr<sub>0.99</sub>Y<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 几乎没有助烧结作用。而同等量 CuO 掺杂的 BaCe<sub>0.99</sub>Y<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> 则可以在 1000 °C 下烧结达到 95% 以上的相对密度，并发现烧结过程出现了液相烧结的特性，显著提高了晶体间的传质过程。当继续增加 CuO 量到 1% 时，烧结性能并没有继续增强。以上的工作虽然没有使掺杂的 BaZrO<sub>3</sub> 基质子导体的烧结性能得到明显的提高，但是提供了 2 种非常有效的增强质子导体烧结性能的研究思路：第 1，优化制备工艺减少物料颗粒度，可以提高粉体表面能和增强材料烧结作用；第 2，引入微量添加物增加物料活性，也能加强烧结速度。

而在质子导体中有效地引入过渡金属氧化物烧结助剂，一方面可以降低质子导体的起始烧结温度，加速烧结；另一方面有助于增大材料的晶粒尺寸和致密度<sup>[36]</sup>。图 3 是过渡金属氧化物对质子导体助烧结以及对质子传导作用的 3 种模型。第 1 种是，在烧结过程中烧结助剂与质子导体主相发生反应，一部分掺入材料的晶格中而生成二次杂相，另一部分则残留在晶界处，这种烧结助剂对质子导体的体相和晶界质子传导的路径和速率都会有较大的影响。第 2 种是，烧结助剂不与质子导体反应，但是会钉扎在晶界处，对晶界的质子传导性能产生影响，同时也会引入应力，从而影响材料的机械强度。第 3 种是，烧结助剂能完全溶解掺入材料的晶格中，不仅能显著增强质子导体的烧结性能，而且能增加质子导体的体相电导率，同时不影响材料晶界电导率和机械强度。但通常这种情况

在合成过程中很难获得。而正因为烧结助剂对质子导体的作用存在这些不同作用且不同程度的影响，从而导致了烧结助剂对质子导体的助烧结作用机制复杂。

### 2.1 ZnO 助烧剂

2005 年, Babilo 和 Haile<sup>[26]</sup>利用 ZnO 作为质子导体 BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>(BZY15)的助烧剂，使材料的烧结性能得到了突破性的进展，从而引起了广泛的关注。他们将 4mol% ZnO 添加到 BZY15 材料中，在 1300 °C 下烧结 4 h，得到了 93% 的相对密度。发现 ZnO 不仅能降低材料起始烧结温度，提高烧结活性，而且极大程度的促进了材料的线性收缩，使得 BZY15 电解质在较低的温度下达到致密性要求。但是 Zn 会残留在 BZY15 材料的晶界处，阻碍质子传导，导致晶界导电性下降。所以在提高质子导体烧结性能的同时需要增强材料的质子电导率。BZY15 的总电导率主要受限于材料的晶界电导率，而 BZY15-4mol% ZnO 的平均尺寸只有 1 μm，所以增强晶粒生长和减小晶界密度可以进一步提高电解质的电导率。

为了减小 ZnO 对 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 电导率的影响，Tao 和 Irvine<sup>[27, 28]</sup>提出一种新的掺杂机制，将质量分数 1% ZnO 以化学计量比掺杂，合成了 Ba<sub>0.97</sub>Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub>，同样显著提高了材料的烧结活性。线性收缩曲线如图 4a 所示，Ba<sub>0.97</sub>Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> 线性收缩为 15.17%，是 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(1.76%) 的近 9 倍。其中可能的助烧结作用机制为：第 1，ZnO 与 BaO 反应形成了低熔点的中间相，减小了质子导体的烧结温度；第 2，ZnO 掺杂进入材料晶格中降低了质子导体的熔点。ZnO 在钙钛矿结构的 B 位掺杂，不仅可以避免 ZnO 残留在晶界处，而且能提高材料的总电导率（如图 4b）。

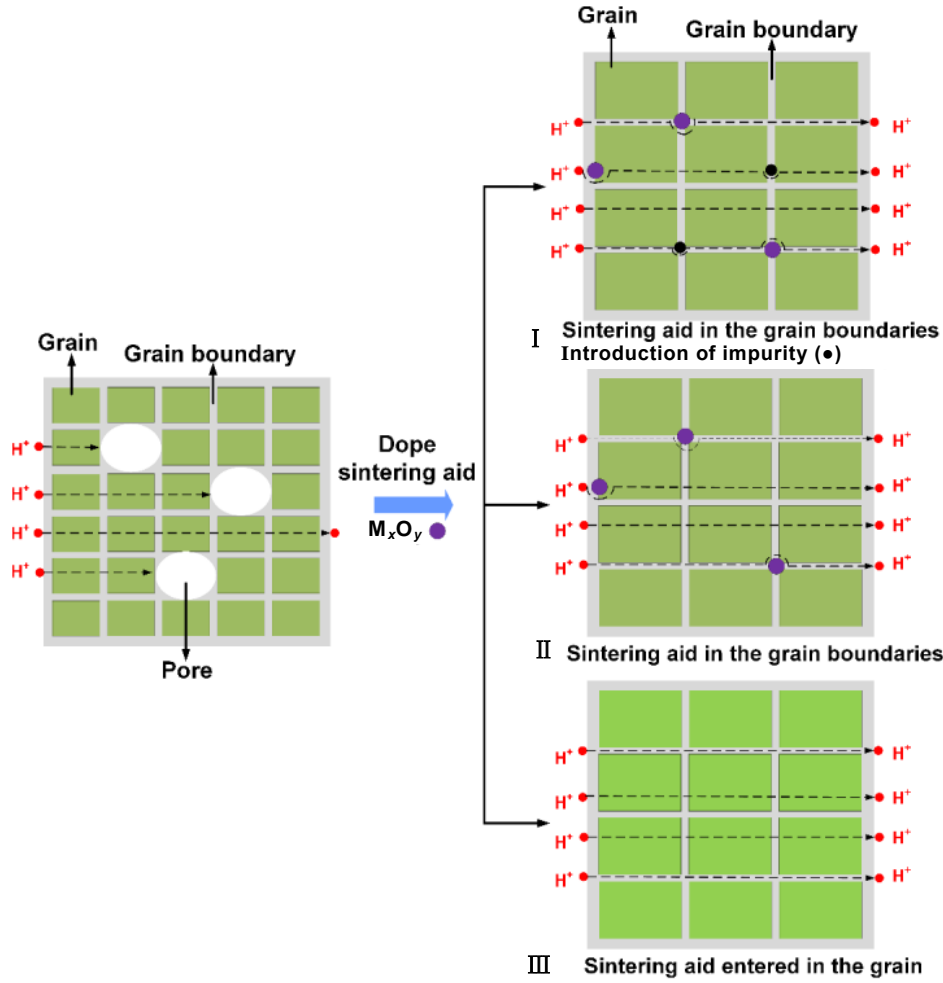


图 3 烧结助剂对质子导体助烧结及质子传导作用的模型

Fig.3 Model of the effect of sintering aids on sintering and proton conduction of proton conductor

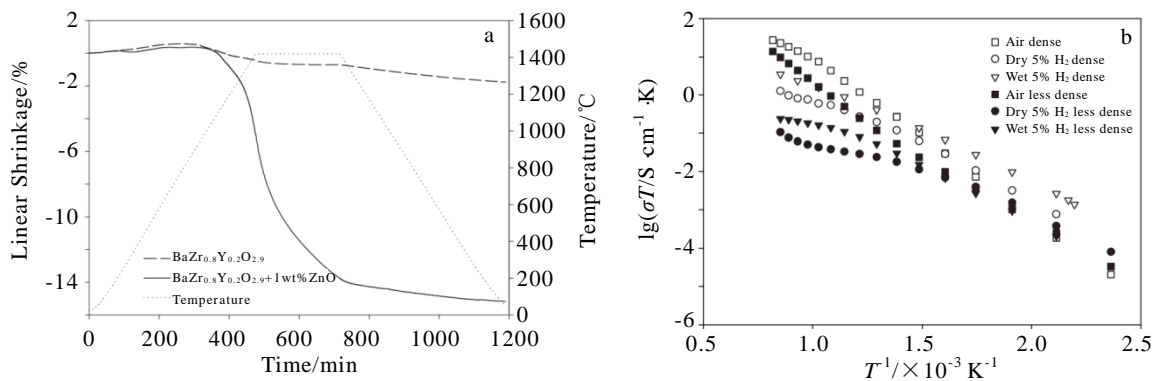
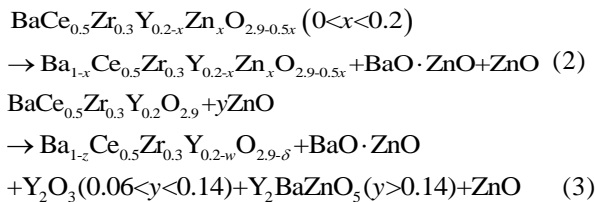


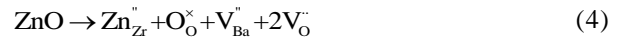
图 4  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  和  $Ba_{0.97}Zr_{0.8}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$  从室温到 1450 °C 的线性收缩行为和 1325 °C 烧结后在不同气氛下的总电导率对比 Fig.4 Linear shrinkage of  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  and  $Ba_{0.97}Zr_{0.8}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$  from room temperature to 1450 °C (a)<sup>[27]</sup> and comparison of total conductivity of  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  and  $Ba_{0.97}Zr_{0.8}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$  under different atmospheres after sintering at 1325 °C (b)<sup>[28]</sup>

Wang 和 Peng 等人<sup>[30]</sup>制备了  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2.9-0.5x}$  和  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91+y}\text{ZnO}$ , 系统研究了 ZnO 对 Y 掺杂的  $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$  固溶体的助烧结作用和电导率的影响。发现 4mol% 的 ZnO 在 B 位化学计量比掺杂和过量添加都能显著提高其烧结性能, 其主要原因是形成了  $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$  低共熔体 (熔点为 1098.7 °C), 起到了液相烧结的作用, 从而促进材料在 1300 °C 下达到 97% 以上的致密性。但是发现 ZnO 很难掺杂进入质子导体的 B 位中, 并且随着 ZnO 的量增加, 致密性反而下降, 这可能因为过量的液相增大了材料晶体颗粒之间的距离和毛细管压力, 阻碍了颗粒的长大和填隙。而当 ZnO 的量超过 8mol% 时, B 位化学计量比掺杂和过量添加 ZnO 的 BZCY 材料的烧结行为出现了差异。其化学反应式如下:

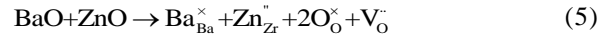


反应式(3)对应的 XRD 图谱如图 5a 所示。就电导率而言, 在这 2 种不同添加 ZnO 的方式中,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91} + 4\text{mol}\%$  ZnO 具有较高的电导率 (600 °C,  $1.35 \times 10^{-2}$  S/cm)。如图 5b 所示, 随着 ZnO 的量增加, 晶体体相电导率和晶界电导率都减小, 其中晶界电导率仍然相对比较低。其中一部分原因可能是残留在材料晶界处的 ZnO 阻碍了质子的传输。此外, Park 等人<sup>[55]</sup>认为过量添加 ZnO 会引入 A

位 Ba 的空位, 其缺陷方程如下:



为了维持化学计量数的稳定, 直接添加  $\text{BaZnO}_2$  ( $\text{BaO}\cdot\text{ZnO}$ ), 作为助烧剂可以阻止 A 位 Ba 的缺陷。相应的方程如下:



为了进一步研究不同添加 ZnO 的方式对 BZYb 质子导体烧结性能和电导率的影响, Park 等人进一步合成了  $\text{BaZr}_{0.81}\text{Yb}_{0.15}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} + 0.04\text{mol}\%$  ZnO 和  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} + 0.04\text{mol}\%$   $\text{BaZnO}_2$ , 并分别对这 3 种材料的线性收缩和电导率进行了表征和测试<sup>[55]</sup>。如图 6a 所示, 这 3 种添加 ZnO 的方式都能显著增强 BZYb 材料的线性收缩, 并且这些材料在 1300 °C 下烧结 10 h 都能达到 98% 以上的致密性。但是这 3 种方式会造成 Zn 在材料晶体内部和晶界处的含量出现差异, 而导致材料晶体和晶界电导率不同 (如图 6b)。但是这些材料的总电导率仍然低于  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  电导率。

最近, Baral 等人<sup>[56]</sup>采用弛豫时间分布函数法更准确地分析了 Zn 在 BZCY 材料晶界处对其电导率的影响, 发现富集在晶界处的 Zn 增大了 BZCY 晶界电势, 使得晶界电导率降低了 1 个数量级。而 Nasani 等人<sup>[57]</sup>对比分析了 ZnO、NiO 和 CuO 作为烧结助剂对  $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.55}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY35) 烧结性能和电导率的影响, 其结论是这 3 种助烧剂都能使得 BCZY35 在 1400 °C 达到致密, 而总的电导率和体相电导率都下降。其中 ZnO 的添加还提高了材料的晶界电导率。

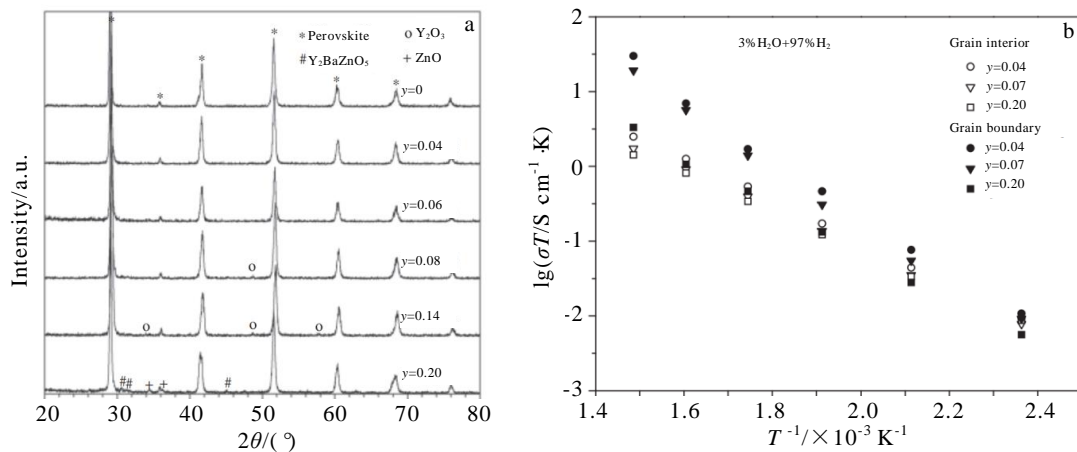


图 5  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91+y}\text{ZnO}$  的 XRD 图谱及  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91+y}\text{ZnO}$  的晶体体相电导率和晶界电导率的 Arrhenius 图  
Fig.5 XRD patterns of  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91+y}\text{ZnO}$  (a); Arrhenius plots of grain interior and grain boundary conductivity of  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.91+y}\text{ZnO}$  (b) <sup>[30]</sup>



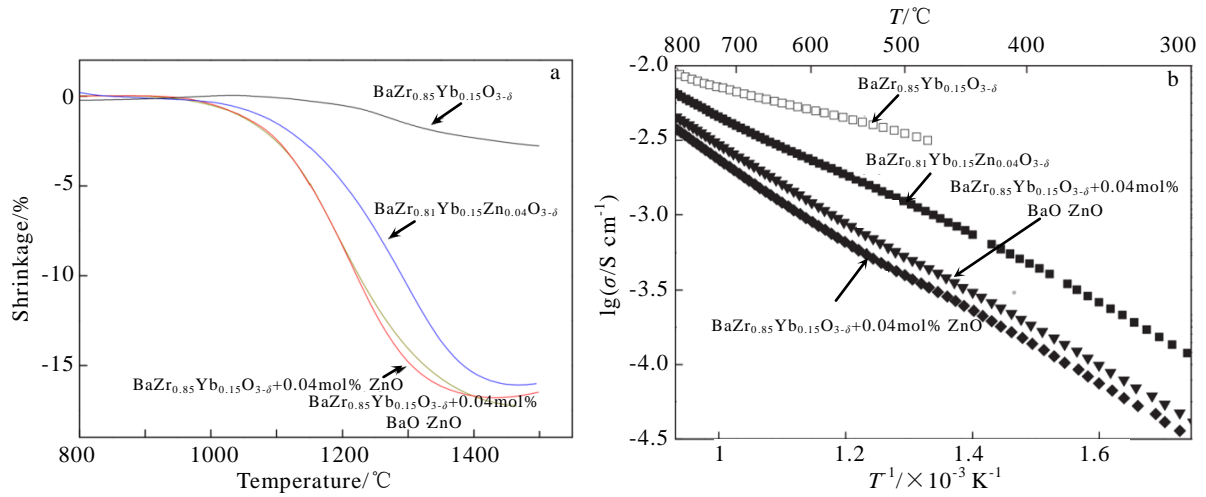


图 6 不同形式 Zn 添加的 Yb 掺杂的 BaZrO<sub>3</sub> 质子导体的烧结行为和电导率

Fig.6 Sintering behavior (a) and electrical conductivity (b) of Yb-doped BaZrO<sub>3</sub> with various types of Zn addition<sup>[55]</sup>

综上所述可以看出 ZnO 对质子导体电导率的影响都不一样，其中的原因可能是不同的制备工艺和添加方式导致 ZnO 在 ABO<sub>3</sub> 型质子导体 B 位中的溶解度不同，而过量的 Zn 会富集在质子导体的晶界处，显著降低晶界电导率。同时 ZnO 还会与 A 位的 Ba 发生反应，所以在合成过程中材料晶粒尺寸，晶界的比例，氧空位浓度以及晶界处杂相含量都会出现变化，从而最终导致质子导体电导率之间的差异。因此，在 A 位过量，饱和或者缺陷的条件下，不同合成工艺和烧结助剂添加方式对烧结助剂在质子导体中的溶解度的影响以及质子导体晶粒尺寸和晶界电导率将如何变化值得深入的研究。

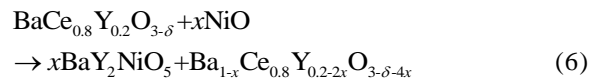
此外，为了进一步提高质子导体的晶界电导率，一些研究者提出了复合助烧剂，采用 ZnO+NaCO<sub>3</sub><sup>[58]</sup> 和 ZnO+Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[59]</sup> 作为质子导体的助烧剂，发现在晶界处的碳酸盐和磷酸盐能够增强晶界处的质子传导。但是这些复合助烧剂并没有得到广泛的应用，可能是由于合成过程和烧结机制更为复杂，所以仍然需要进一步的优化和探索。

### 2.2 NiO 助烧剂

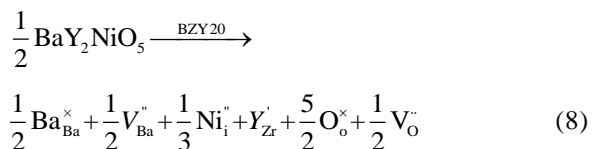
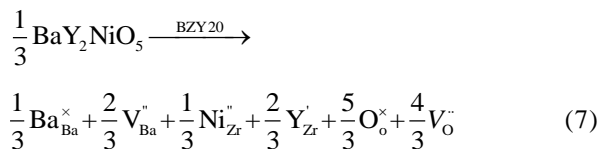
关于 NiO 作为质子导体助烧剂的研究，Tong 等人<sup>[32, 33, 42, 60-62]</sup> 的工作最为突出。他们首先设计了单步高温烧结的固相反应法 (SSRS)，简单且低成本地合成了质子导体 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY20)，然后系统地研究了 LiF、NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 对 BZY20 的烧结性能，微观形貌和电导率的影响。如图 7 所示，发现添加 1%~2% NiO (质量分数) 的助烧剂不仅能增大材料的颗粒尺寸 (约 5 μm)，降低 BZY20

的烧结温度到 1400~1500 °C (相对密度大于 95%)，而且可以获得较高的离子电导率 (3.3×10<sup>-2</sup> S/cm, 600 °C)<sup>[60]</sup>。Jarry 等人<sup>[63]</sup> 通过 3 种不同的工艺合成了不同晶粒尺寸的 BZY10，发现增大质子导体的晶粒尺寸可以增强其质子导电性，同时还能增强其表面水合作用和除碳能力，进而可以提高含碳燃料氧化的催化活性。

Tong 等人<sup>[33]</sup> 还详细分析了 NiO 对 BZY20 助烧结作用机制，发现 1 种低熔点的 BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub> 二次相 (熔点为 1450~1500 °C) 在 1000 °C 时生成，其反应式如下：



并且这个物质会首先占据晶界处，在更高的烧结温度下，部分 BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub> 以液态的形式存在材料的晶界处，起到液相烧结的作用，通过改善材料的表面能和表面扩散性能，从而显著提高质子导体烧结的致密性和晶粒尺寸。而另一部分会掺杂进入材料的晶体结构中，而引入氧空位，从而增强材料的电导率，其缺陷反应方程如下：



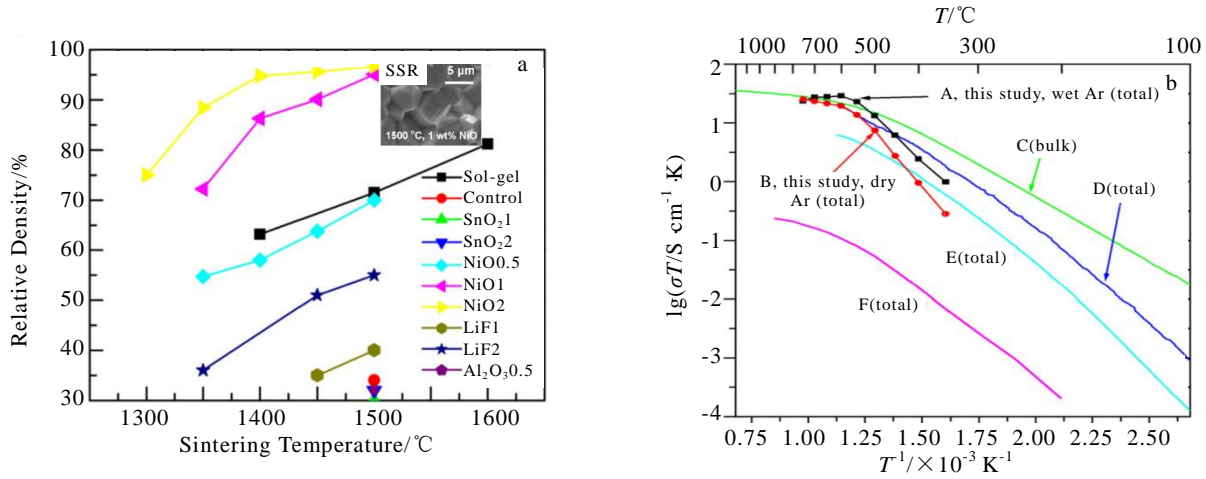


图 7 不同试验条件下的 BZY20 的相对密度及 SSRS 法合成的 BZY20-2%NiO 总电导率的 Arrhenius 曲线以及与其他文献数据对比

Fig.7 Relative density of BZY20 under different experimental conditions (a); Arrhenius of total conductivity for BZY20-2%NiO obtained by SSRS (b)<sup>[60]</sup>

随后，又继续研究了不同掺杂含量 NiO 对 BZY20 烧结性能的影响，优化了 BZY20 材料助烧剂的最佳比例以及最优烧结时间和烧结温度。发现质量分数 1%NiO 的助烧剂能够使得 BZY20 在 1400 °C 烧结 12 h 达到完全致密<sup>[32]</sup>。

Liu 等人<sup>[34]</sup>发现 NiO 对 BZCYb 的晶体颗粒生长有更加明显的促进作用。如图 8a 所示，在 1450 °C 烧结后的 BZCYb-1%NiO 晶体颗粒尺寸为 16.1 μm。但是 NiO 的添加会引入电子电导，而导致电池的开路电压下降。但是开路电压只是微量的减

小，并不影响质子导体的应用（图 8b）。最近 Liu 等人<sup>[18, 36]</sup>又进一步优化了 NiO 助烧剂对 BZCY 质子导体烧结性能和电池电化学性能的作用，并获得了较高开路电压和输出性能。此外，还更深入地研究了 NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺杂对 BZCY 质子导体稳定性的影响<sup>[64]</sup>。发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不仅能提高电解质在低温下的电化学性能，而且能显著提高 BZCY 材料在不同温度下 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 气氛下的稳定性。为进一步提高 BZCY 稳定性和扩展 BZCY 的应用提供解决方案和研究思路。

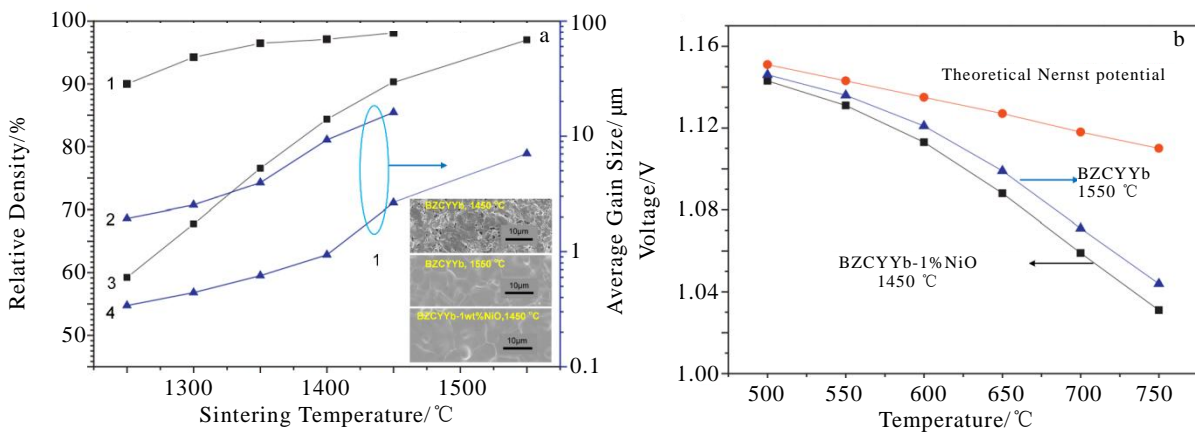


图 8 在不同温度下烧结的 BZCYb (1 和 2) 和 BZCYb-1%NiO(3 和 4) 电解质片的相对密度和平均晶粒尺寸及以 BZCYb (1550 °C) 和 BZCYb-1%NiO (1450 °C) 作为电解质和 Pt 作为电极的对称电池在湿氢气作为燃料和空气作为氧化剂下的开路电压

Fig.8 Relative density and average grain sizes of BZCYb (1 and 2) and BZCYb-1%NiO (3 and 4) pellets sintered at different temperatures (a); open circuit voltages (OCV) for cells with BZCYb (1550 °C) and BZCYb-1%NiO (1450 °C) as electrolyte and Pt as electrode under wet H<sub>2</sub> as fuel and air as oxidant (b)<sup>[34]</sup>

由于质子导体 SOFC 的阳极通常是 NiO 与电解质的复合电极，而 NiO 对质子导体烧结性能又有明显的增强作用，所以 Bi 等人<sup>[65]</sup>设计了共压共烧的工艺制备方法，在阳极支撑体 Ni-BZY 上制备一层薄膜电解质 BZY，在不添加助烧剂的条件下在 1400 °C 共烧，发现阳极中的 NiO 会扩散进入电解质中而显著提高其烧结性能，并且达到完全致密，其电解质的电导率为  $2.7 \times 10^{-3}$  S/cm，但是相比 Yamazaki 等人<sup>[66]</sup>制备的具有同样晶体颗粒尺寸（1 μm）且没有添加助烧剂的 BZY20 的电导率（ $1 \times 10^{-2}$  S/cm，450 °C）小 1 个数量级。

虽然阳极中 NiO 在质子导体中的扩散有助于提高质子导体电解质薄膜的致密性，但是似乎对质子导

体电导率有不利影响。所以 Shimada 等人<sup>[67]</sup>研究了 NiO 在质子导体 BZCYYb 中扩散对其电导率的影响，发现 NiO 扩散会降低电解质的电导率和电池的电化学性能。Lee 等人<sup>[38]</sup>在阳极支撑的 BCZY 的电池中也得到同样的结论。

但是，在 Duan 和 Tong 等人的工作中，阳极 Ni 的扩散以及使用 NiO 作为助烧剂并没有对电解质 BZY20 和 BZCYYb 的电导率和电池性能造成不良影响。Duan 和 Tong 等人<sup>[62]</sup>进一步将 SSRS 方法应用在制备阳极支撑的全电池上，并且与传统制备工艺进行了对比（见图 9a 和 9b）。他们采用 NiO 作为 BZCYYb 电解质助烧剂，在 500 °C 最大功率密度达到 455 mW/cm<sup>2</sup>，并且保持 1400 h 的长期运行。最近

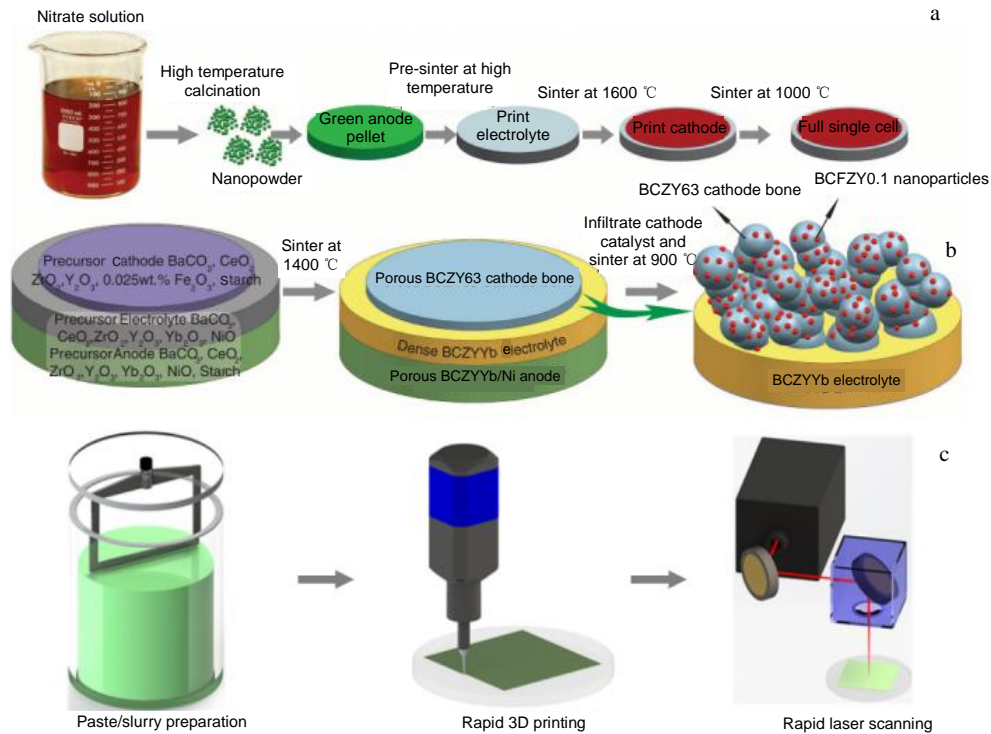


图 9 纽扣型质子导体固体氧化物燃料电池的传统工艺、复合阴极 SSRS 工艺及快速激光反应烧结技术示意图

Fig.9 Schematic diagrams of traditional process (a), composite cathode SSRS process (b)<sup>[62]</sup> and rapid laser reactive sintering process(c)<sup>[68]</sup> for button-type proton conductor solid oxide fuel cells

Mu 等人<sup>[68]</sup>又提出了快速激光反应烧结技术，能够在几秒钟内获得致密的质子导体电解质材料（图 9c）。

而在 SSRS 方法上，Duan 等人<sup>[16]</sup>制备了以 BZY20 作为电解质的阳极支撑的单电池，同样以 NiO 作为烧结助剂，在 11 种燃料下稳定运行超过 1000 h，以氢气为燃料，在 500 °C 最大功率密度也达到 420 mW/cm<sup>2</sup> 以上，是目前报道的 BZY 基质子导体 SOFC 中电化学性能最优异的，其电解质总电导率

甚至高于体相电导率。这其中的原因被解释为 SSRS 制备工艺方法促进了晶体的颗粒生长并提高了电解质的晶界电导率。而正因为工艺的优化显著改善了质子导体的烧结性能和电导率，所以最近出现了各种不同工艺方法增强质子导体的烧结性能和电导率的研究<sup>[39,63,69-75]</sup>。Ricote 等人<sup>[76]</sup>进而系统地研究了 SSRS 和不同工艺制备方法对 BZY10 的晶界电导率的影响，发现通过 SSRS 合成的质子导体的晶界处有 Ni



的纳米颗粒形成，能够将晶界的活化能从 0.84 eV 降低到 0.45 eV，从而提高了材料的晶界电导率。Loureiro 等人<sup>[77]</sup>也研究归纳了各种烧结工艺，提出 SSRS 结合液相烧结是最佳的烧结工艺。虽然烧结工艺能够提高质子导体的晶界电导率，但是晶界的活化能仍然是高于体相的活化能 (0.39~0.42 eV)，所以仍然无法解释上面关于 BZY 总电导率高于体相电导率的原因。Li 等人<sup>[78]</sup>总结并提出了 BZY 出现这么高的电导率可能是由于 NiO 的掺杂导致部分载流子的变化而引起的。至于 SSRS 增强质子导体电化学性能和稳定性的内在机制仍然值得深入的研究。

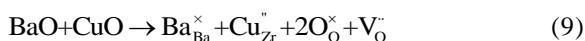
此外，Polfus 等人<sup>[79]</sup>通过第一性原理研究了过渡金属 (Zn, Ni, Cu, Fe, Pd, Pt 和 Ag) 在质子导体 BaZrO<sub>3</sub> 中的溶解度，发现钙钛矿中 B 位与面心氧配位的八面体间隙可以容纳较小的阳离子，其中 Ni<sup>2+</sup> 被发现是最稳定的，特别是在 A 位 Ba 空位的情况下。而还原之后 Ni 会分布在电解质材料的晶界处，表明掺杂进入 BaZrO<sub>3</sub> 中 Ni 在还原性条件下会发生偏析溶出现象。

基于 Ni 在 BZY 的溶解度，Bozza 等人<sup>[80]</sup>合成了 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>，同样在 1400 °C 获得完全致密，但是电导率仍然低于 BZY20。相反，Shafi 等人<sup>[81]</sup>合成的 BaZr<sub>0.76</sub>Y<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> 的电导率比 BZY20 要高。而 Nasani 等人<sup>[35]</sup>则研究不同 NiO 添加方式对质子导体的烧结性能和电导率的影响，采用 4mol% NiO, BaNiO<sub>x</sub> 和 BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub> 作为助烧剂，发现不同 NiO 添加方式都能使得质子导体在 1400 °C 达到电解质的致密化要求。但值得注意的是，他们将质子导体在还原性气氛下还原，使得 Ni 从晶格中溶出，发现质子导体体相电导率得到提高，但是还原时间过长，所以进一步提高 Ni 的溶出速率有助于提高质子导体的总电导率。

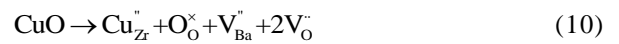
### 2.3 CuO 助烧剂

CuO 中 Cu<sup>2+</sup> 离子半径<sup>[82]</sup> (0.073 nm, 六配位氧) 与质子导体中的 Zr<sup>4+</sup> (0.072 nm) 更相近，所以更容易取代 Zr 而掺入质子导体的 B 位。此外，与 ZnO (熔点: 1975 °C) 和 NiO (熔点: 1980 °C) 相比，CuO 具有更低的熔点 (1026 °C)，所以更容易形成液相烧结。并且 CuO 也被证明能够促进质子导体的烧结<sup>[26, 40]</sup>。Park 等人<sup>[83]</sup>研究了化学计量比和过量添加 1.0mol% CuO 对 BZYb 质子导体和电导率的影响。

化学计量比添加 (BaZr<sub>0.84</sub>Yb<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub>):



过量添加 (BaZr<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>+1.0mol% CuO):



如图 10a 所示，他们通过测试这 2 种添加方式的 BZYb 在不同温度下的线性收缩曲线，发现 CuO 显著提高了 BZYb 的烧结活性，在 1500 °C 烧结 10 h 能达到完全致密，并且 2 种材料颗粒的晶体尺寸相近。但是 BaZr<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>+1.0mol% CuO 晶体的体相和晶界含有更高比例的 Cu (图 10b)。而 Cu 富集在晶界处会阻碍质子的迁移。从图 10c 可以看出，BaZr<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>+1.0mol% CuO 在湿氮气和湿空气下电导率都低于 BaZr<sub>0.84</sub>Yb<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub>。从等式 (10) 可以分析得出，其中的原因可能是过量添加的 CuO 会增加 Ba 空位而导致材料的碱度下降，从而影响材料吸收质子的能力。另外，如图 10d 所示，BaZr<sub>0.84</sub>Yb<sub>0.15</sub>Cu<sub>0.01</sub>O<sub>3-δ</sub> 比 BaZr<sub>0.81</sub>Yb<sub>0.15</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> 具有更高的电导率。测试发现晶界中 Zn 是 Cu 在材料中的含量的 3 倍，所以作者认为晶界较低含量的 Cu (1.0mol% CuO) 有助于提高质子导体的电导率。

Guo 等人<sup>[41]</sup>则进一步研究了 1mol%~2mol% CuO 改性的 BZY 的烧结性能和电导率。如图 11 所示，在相同温度下随着 CuO 的含量增加，BZY 的相对密度和线性收缩率增加，同时电解质电阻增加且电导率下降，但是 BZY-Cu1 并没有降低 BZY 的电导率。此外，他们还发现过量的 CuO 不仅会引入电子电导降低电池的开路电压，而且会取代 BZY 中 Y，导致 Y 在晶界中偏析，进一步阻碍质子传导。所以 CuO 作为 BZY 质子导体材料的烧结助剂的最佳的添加量是 1mol%。

对于 BZCY63 质子导体而言，Nikodemski 和 Tong 等人<sup>[42]</sup>研究表明采用 SSRS 工艺制备技术过量添加 5mol% CuO 作为 BZCY63 烧结助剂不会对电导率产生不良的影响，其 XRD 物相结构也显示没有任何杂相生成，并且相比未掺杂的 BZCY63 的电导率有了明显的提高。他们进一步对比了其他 5 种 (ZnO、PdO、MnO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 过渡金属氧化物助烧剂对 BZCY63 电导率的影响，发现 5mol% CuO 添加的 BZCY63 的电导率最高，认为主要的原因是 CuO 不仅可以增大质子导体的晶粒尺寸，而且能够完全掺杂进入 BZCY63 材料晶体结构中提高其体相电导率，所以具有较高的总电导率。

而这个研究结论与其他关于 CuO 作为质子导体烧结助剂的研究结果不同，其中区别在于 Tong 等人<sup>[32, 33, 60]</sup>利用了 SSRS 合成制备技术。在前面讨论的关于 SSRS 合成制备的质量分数 1% NiO 作为质子导体 BZCYb

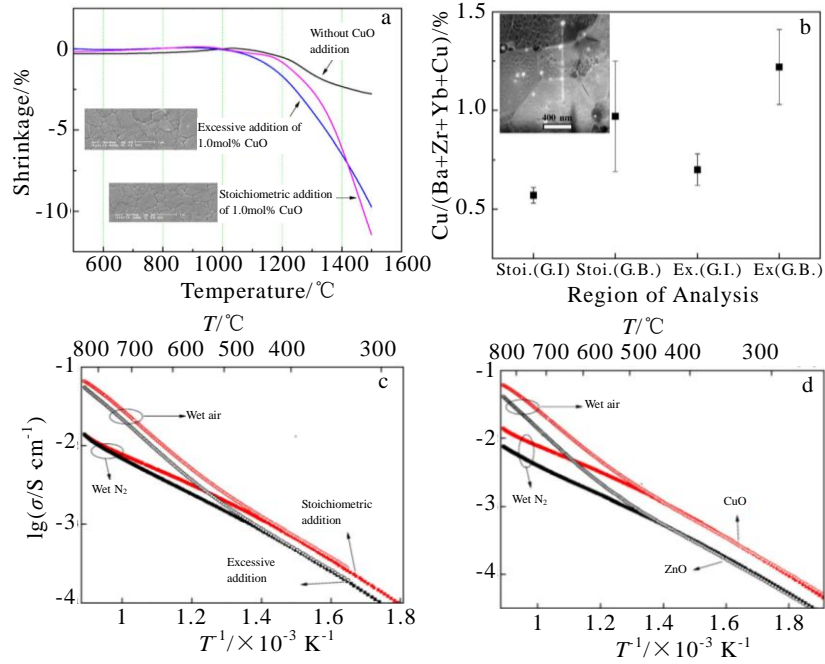


图 10 化学计量比和过量添加 1.0mol% CuO 的 BZYb 在烧结过程中的线性收缩曲线、晶界区和晶粒内 Cu 与总阳离子的比值、在氮气和湿空气中的电导率及  $BaZr_{0.84}Yb_{0.15}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  和  $BaZr_{0.81}Yb_{0.15}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$  电导率的对比

Fig.10 Linear shrinkage curves of BZYb with the stoichiometric and excessive addition of 1.0mol% CuO during sintering (a); ratio of Cu to total cation in the grain boundary region and the interior of grain (b); electrical conductivities of BZYb with the stoichiometric and excessive addition under wet nitrogen and wet air (c); comparison of electrical conductivities of  $BaZr_{0.84}Yb_{0.15}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$  and  $BaZr_{0.81}Yb_{0.15}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$  (d)<sup>[80]</sup>

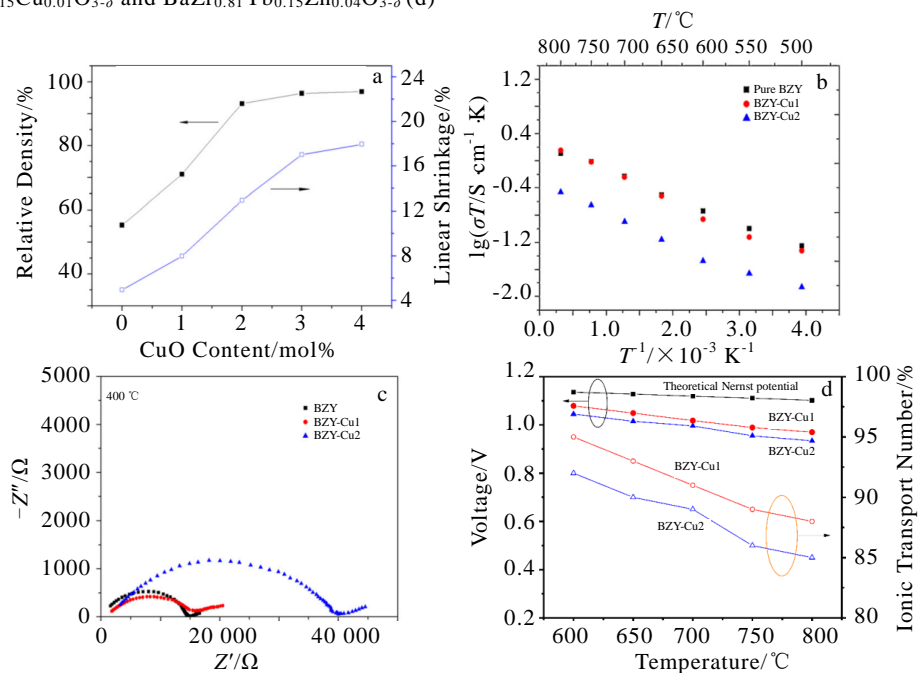


图 11 不同含量 CuO 改性的 BZY 在 1400 °C 烧结 4 h 后的相对密度和线性收缩率、在湿  $H_2$  气氛中 CuO 改性的 BZY 电导率的 Arrhenius 图、在湿  $H_2$  气氛中 BZY、BZY-Cu1 和 BZY-Cu2 在 400 °C 下的阻抗谱及在不同温度下 BZY-Cu1 和 BZY-Cu2 的开路电压和离子迁移数

Fig.11 Relative density and linear shrinkage of the BZY with different CuO contents sintered at 1400 °C for 4 h (a); Arrhenius plots of conductivity of the CuO-modified BZY tested in wet  $H_2$  atmosphere (b); impedance spectra of BZY, BZY-Cu1, and BZY-Cu2 tested at 400 °C in wet  $H_2$  atmosphere (c); OCV and ionic transport number of BZY-Cu1 and BZY-Cu2 at different temperatures (d)<sup>[41]</sup>

的烧结助剂，其阳极支撑的单电池获得了非常优异的电化学性能和长期稳定性，同时他们也对比了质量分数 1.4%CuO 和 1%NiO 添加的 BZY20 的单电池的输出生能，发现在 500 °C 下分别获得了 268 和 335 mW/cm<sup>2</sup> 的最大功率密度。从这些结论看出，SSRS 似乎可以消除 CuO 和 NiO 作为质子导体烧结助剂的不利影响，并且还能提高质子导体的电导率，而 NiO 更能促进质子导体电导率的提高。因此关于 SSRS 的作用机制非常值得深入的研究和探索。

2.4 其他助烧剂

Babilo 和 Haile<sup>[26]</sup>除了研究了 ZnO 对 BZY15 烧结性能影响之外还探索了质量分数 4% 的 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的过渡金属氧化物对其致密性的影响（如图 12a）。但是并没有深入的研究这些金属氧化物对质子导体的助烧结作用机制。Tong 等人<sup>[61]</sup>根据不同的离子半径研究了 15 种不同金属氧化物添加剂（NiO、ZnO、CuO、CoO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、NbO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Ag<sub>2</sub>O、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 PdO）对 BCZY63、

BCY20 和 BZY10 的烧结性能的影响。如图 12b 和 12c 所示，具有稳定的正二价态且金属离子半径与 Zr<sup>4+</sup> 相近的烧结助剂（如 NiO，ZnO，CuO 和 CoO）容易占据 BaZrO<sub>3</sub> 钙钛矿结构的 Zr<sup>4+</sup> 位，导致大量的缺陷形成，从而产生最佳的助烧结作用。其次，具有稳定的多价态（2<sup>+</sup>、3<sup>+</sup> 和 4<sup>+</sup> 等）且金属离子半径靠近 Zr<sup>4+</sup> 的助烧剂（MnO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>），也容易占据 BaZrO<sub>3</sub> 钙钛矿结构的 Zr<sup>4+</sup> 位，但只有少量的缺陷产生，所以其助烧结作用并不明显。而其他具有大于正三价的稳定氧化态并且金属离子半径与 Zr<sup>4+</sup> 离子半径相差较大的烧结助剂不太可能与 BaZrO<sub>3</sub> 形成固溶体，所以对其烧结行为没有促进作用。这些发现为质子导体烧结助剂的选择提供了有用的指导。而最近 Yang 等人<sup>[84]</sup>正是利用相近离子半径的 In<sup>3+</sup> 和 Sn<sup>4+</sup> 共掺杂的方式优化了新型的 BaHfO<sub>3</sub> 基质质子导体的烧结性能和电导率。此外，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO<sup>[64]</sup>，BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[85]</sup>，ZnO-CuO<sup>[86]</sup> 复合助烧剂和 Y-Yb-Gd<sup>[87]</sup> 共掺杂的方式也被用于提高质子导体的烧结活性，稳定性以及电化学性能。

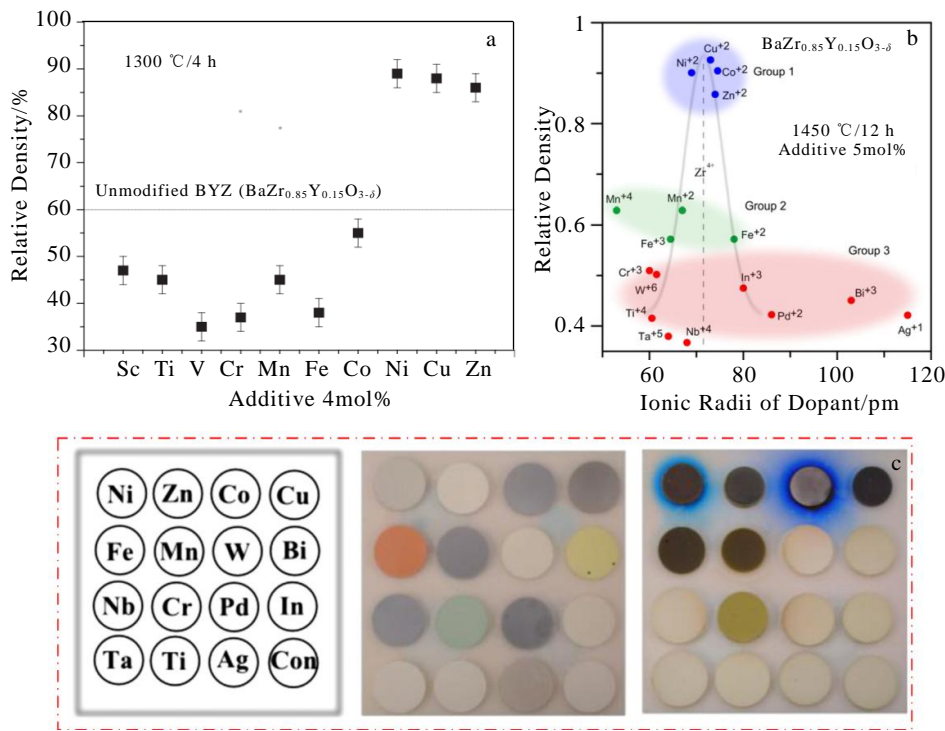


图 12 第 4 周期 4mol% 过渡金属氧化物作为助烧剂的 BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY15) 材料的相对密度、添加不同离子半径的金属氧化物的 BaCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY63) 的相对密度及对应的在 1450 °C 烧结 12 h 前后添加不同金属氧化物助烧剂的 BCZY63 的宏观图

Fig.12 Relative density of BaZr<sub>0.85</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY) with 4 mol% transition metal oxides of fourth period as sintering additives (a)<sup>[26]</sup>; relative density of BaCe<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY63) added with various different ionic radius of metal cation additives (b)<sup>[61]</sup>; corresponding macrograph of BCZY63 proton conducting ceramic pellets with different metal oxides as sintering aid before and after sintering at 1450 °C for 12 h (c)

### 3 结论与展望

烧结助剂对质子导体烧结性能和电导率影响的研究非常多, 但大部分工作集中在提高  $\text{BaZrO}_3$  和  $\text{BaZrO}_3\text{-BaCeO}_3$  基的质子导体致密性以及研究烧结助剂不同添加方式对质子导体电导率的影响。其中最常用的烧结助剂有  $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{CuO}$ 。这 3 种烧结助剂不管以化学计量比掺杂, 还是过量添加都能显著降低质子导体的烧结温度和烧结时间, 提高质子导体在较低温下的线性收缩和相对密度。其主要作用机制是烧结助剂与质子导体反应生成了低共熔物相, 形成了液相烧结, 大大提高了材料的表面能和表面扩散性能, 从而促进了晶体晶粒的生长和致密化。

但多数研究表明, 这些烧结助剂的添加都会对质子导体的电导率产生不利影响。其具体原因主要有 3 个方面: 第 1, 不同的烧结助剂在质子导体中的溶解度不一样, 甚至同一种金属氧化物在不同工艺条件下溶解度也不同, 而过量的金属氧化物烧结助剂趋向于占据质子导体的晶界而引入一些不导电的杂相, 降低材料的晶界电导率。所以研究不同的工艺制备技术以及烧结助剂在质子导体的溶解度对质子导体电导率的影响, 有助于进一步阐明烧结助剂对质子导体烧结性能和电导率的作用机制; 第 2, 金属氧化物与质子导体中的  $\text{Ba}$  反应导致了材料碱度、化学计量比、晶体结构以及材料缺陷的变化, 所以不同添加方式以及合成工艺都会造成质子导体电导率的差异; 第 3, 烧结助剂的阳离子与  $\text{Zr}$  的离子半径相近的容易掺杂进入质子导体钙钛矿结构的  $\text{B}$  位, 而导致  $\text{Y}$  的偏析, 也会降低材料的体相电导率。虽然很多文献有报道化学计量比掺杂能提高质子导体的总电导率, 但是其中的原因可能是增强了晶粒的尺寸, 从而显著降低了晶界密度, 又由于晶界电阻相比体相电阻更大, 所以总的电导率得到了提高。因此, 合理设计烧结助剂的含量和调控晶界密度能够提高质子导体总的电导率。此外, 烧结助剂对质子导体在不同温度和气氛下的稳定性和机械强度方面的研究相对较少, 尤其质子导体在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  气氛中的耐久性及其机械强度值得深入的研究。

#### 参考文献 References

- [1] Hauch A, Kungas R, Blennow P *et al.* *Science*[J], 2020, 370(6513): 6118
- [2] Duan C C, Huang J K, Sullivan N *et al.* *Appl Phys Rev*[J], 2020, 7(1): 011 314
- [3] Lei L B, Zhang J H, Yuan Z H *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2019, 29(37): 1 903 805
- [4] Bi L, Boulfrad S, Traversa E. *Chem Soc Rev*[J], 2014, 43(24): 8255
- [5] Liu M L, Lynch M E, Blinn K *et al.* *Mater Today*[J], 2011, 14(11): 534
- [6] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*[J], 2001, 414: 345
- [7] Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C *et al.* *Nat Energy*[J], 2016, 1: 15 014
- [8] Xu Na(徐娜), Sun Mengzhen(孙梦真), Zhu Tenglong(朱腾龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 995
- [9] Sun Liangliang(孙良良), Hu Zhimin(胡志敏), Luo Linghong(罗凌虹) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2322
- [10] Wachsman E D, Lee K T. *Science*[J], 2011, 334(6058): 935
- [11] Malavasi L, Fisher C A J, Islam M S. *Chem Soc Rev*[J], 2010, 39(11): 4370
- [12] Jing Bo(荆波), Sun Juncai(孙俊才), Lü Zhe(吕喆). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 915
- [13] Kreuer K D. *Solid State Ionics*[J], 1999, 125(1): 285
- [14] Rainwater B H, Liu M F, Liu M L. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(23): 18 342
- [15] Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J *et al.* *Adv Mater*[J], 2017, 29(48): 1 700 132
- [16] Duan C C, Kee R J, Zhu H Y *et al.* *Nature*[J], 2018, 557(7704): 217
- [17] Zuo C D, Zha S W, Liu M L *et al.* *Adv Mater*[J], 2006, 18(24): 3318
- [18] Liu Z J, Zhou M Y, Chen M L *et al.* *Ceram Int*[J], 2020, 46(12): 19 952
- [19] Yang L, Wang S Z, Blinn K *et al.* *Science*[J], 2009, 326(5949): 126
- [20] Choi S, Kucharczyk C J, Liang Y G *et al.* *Nat Energy*[J], 2018, 3(3): 202
- [21] Ding H P, Wu W, Jiang C *et al.* *Nat Commun*[J], 2020, 11(1): 1907
- [22] Erb A, Walker E, Flükiger R. *Physica C Supercond*[J], 1995, 245(3): 245
- [23] Schober T, Bohn H G. *Solid State Ionics*[J], 2000, 127(3): 351
- [24] Guan J, Dorris S E, Balachandran U *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1997, 100(1): 45
- [25] Wienströer S, Wiemhöfer H D. *Solid State Ionics*[J], 1997,



- 101-103: 1113
- [26] Babilo P, Haile S M. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(9): 2362
- [27] Tao S W, Irvine J T S. *Adv Mater*[J], 2006, 18(12): 1581
- [28] Tao S W, Irvine J T S. *J Solid State Chem*[J], 2007, 180(12): 3493
- [29] Peng Z Z, Guo R S, Yin Z G *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2008, 91(5): 1534
- [30] Wang H, Peng R R, Wu X F *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2009, 92(11): 2623
- [31] Zhang C J, Zhao H L, Xu N S *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(6): 2739
- [32] Tong J H, Clark D, Bernau L *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2010, 181(33): 1486
- [33] Tong J H, Clark D, Bernau L *et al.* *J Mater Chem*[J], 2010, 20(30): 6333
- [34] Liu Y, Yang L, Liu M F *et al.* *J Power Sources*[J], 2011, 196(23): 9980
- [35] Nasani N, Pukazhselvan D, Kovalevsky A V *et al.* *J Power Sources*[J], 2017, 339: 93
- [36] Liu Z J, Wang X Q, Liu M L *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(29): 13501
- [37] Wang B, Bi L, Zhao X S. *J Power Sources*[J], 2018, 399: 207
- [38] Lee K R, Tseng C J, Jang S C *et al.* *Int J Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(42): 23 784
- [39] Ge L, Jiao J H, Zhu Z C *et al.* *Ceram Int*[J], 2019, 45(18): 24 946
- [40] Orlov A V, Vinokurov A L, Shlyakhtin O A *et al.* *Mendeleev Commun*[J], 2004, 14(4): 163
- [41] Gao D Y, Guo R S. *J Alloy Compd*[J], 2010, 493(1): 288
- [42] Nikodemski S, Tong J H, Duan C C *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2016, 294: 37
- [43] Iwahara H, Esaka T, Uchida H *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1981, 3-4: 359
- [44] Scherban T, Lee W K, Nowick A S. *Solid State Ionics*[J], 1988, 28-30: 585
- [45] Scholten M J, Schoonman J, Miltenburg J C V *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1993, 61(1): 83
- [46] Gopalan S, Virkar A V. *J Electrochem Soc*[J], 1993, 140(4): 1060
- [47] Bonanos N, Knight K S, Ellis B. *Solid State Ionics*[J], 1995, 79: 161
- [48] Matzke T, Cappadonia M. *Solid State Ionics*[J], 1996, 86-88: 659
- [49] Tanner C W, Virkar A V. *J Electrochem Soc*[J], 1996, 143(4): 1386
- [50] Iwahara H, Yajima T, Hibino T *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1993, 61(1): 65
- [51] Kreuer K D. *Solid State Ionics*[J], 1997, 97(1): 1
- [52] Lee W K, Nowick A S, Boatner L A. *Solid State Ionics*[J], 1986, 18-19: 989
- [53] Fu S Q, Lee W K, Nowick A S *et al.* *J Solid State Chem*[J], 1989, 83(2): 221
- [54] Chen F L, Wang P, Sørensen O T *et al.* *J Mater Chem*[J], 1997, 7(8): 1533
- [55] Park J S, Lee J H, Lee H W *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2012, 224: 1
- [56] Baral A K, Tsur Y. *J Am Ceram Soc*[J], 2019, 102(1): 239
- [57] Nasani N, Shakel Z, Loureiro F J A *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2021, 862: 158 640
- [58] Li Y, Guo R S, Wang C *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2013, 95: 95
- [59] Ma G Q, Wen Z Y, Han J D *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2015, 281: 6
- [60] Tong J H, Clark D, Hoban M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2010, 181(11): 496
- [61] Nikodemski S, Tong J H, O'Hayre R. *Solid State Ionics*[J], 2013, 253: 201
- [62] Duan C C, Tong J H, Shang M *et al.* *Science*[J], 2015, 349(6254): 1321
- [63] Jarry A, Jackson G S, Crumlin E J *et al.* *Phys Chem Chem Phys*[J], 2020, 22(1): 136
- [64] Liu Z J, Chen M L, Zhou M Y *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2020, 12(45): 50 433
- [65] Bi L, Fabbri E, Sun Z Q *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2011, 4(4): 1352
- [66] Yamazaki Y, Hernandez-Sanchez R, Haile S M. *Chem Mater*[J], 2009, 21(13): 2755
- [67] Shimada H, Yamaguchi T, Sumi H *et al.* *Ceram Int*[J], 2018, 44(3): 3134
- [68] Mu S L, Huang H, Ishii A *et al.* *ACS Omega*[J], 2020, 5(20): 11 637
- [69] Zhao Zeyu, Gao J, Meng Y Q *et al.* *Ceram Int*[J], 2020, 12: 257
- [70] Lei Z, Jing J M, Pang J *et al.* *Int. J Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(15): 8041
- [71] Wallis J, Ricote S, Weltmann K D *et al.* *Ceram Int*[J], 2021, 2: 100
- [72] Xu X, Bi L, Zhao X S. *J Membr Sci*[J], 2018, 558: 17

- [73] Ma Y, He B, Wang J Q *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(15): 9918
- [74] Thabet K Le G L S A, Quarez E *et al. ECS Transactions* [J], 2019, 91(1): 983
- [75] Thabet K, Quarez E, Joubert O *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2020, 40(9): 3445
- [76] Ricote S, Bonanos N, Manerbino A *et al. J Mater Chem A*[J], 2014, 2(38): 16 107
- [77] Loureiro F J A, Nasani N, Reddy G S *et al. J Power Sources*[J], 2019, 438: 226 991
- [78] Li J, Wang C, Wang X F *et al. Electrochem Commun*[J], 2020, 112: 106 672
- [79] Polfus J M, Fontaine M L, Thogersen A *et al. J Mater Chem A*[J], 2016, 4(21): 8105
- [80] Bozza F, Bator K, Kubiak W W *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2016, 36(1): 101
- [81] Shafi S P, Bi L, Boulfrad S *et al. J Electrochem Soc*[J], 2015, 162(14): F1498
- [82] Shannon R D. *Acta Crystallogr A*[J], 1976, 32(5): 751
- [83] Park J S, Lee J H, Lee H W *et al. Solid State Ionics*[J], 2010, 181(3): 163
- [84] Yang W J, Wang L, Li Y H *et al. J Alloy Compd*[J], 2021, 868: 159 117
- [85] Jiao J H, Li Q, Gu Y H *et al. Ceram Int*[J], 2019, 45(11): 13 679
- [86] Kosasang O, Jareun R, Phongsathit S *et al. Journal of the Australian Ceramic Society*[J], 2020, 56(2): 441
- [87] Rajendran S, Thangavel N K, Ding H P *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2020, 12(34): 38 275

## Research Progress of Sintering Aids for BaZrO<sub>3</sub>-BaCeO<sub>3</sub> Based Proton Conducting Materials

Liu Zhijun<sup>1</sup>, Tao Youkun<sup>2</sup>, Wang Jianxin<sup>3</sup>, Shao Jing<sup>1</sup>

(1. Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

(3. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** Proton-conducting oxides show high proton conductivity operating below 600 °C, which offers a significant advantage in developing low cost and durable solid oxide cells (SOCs) at intermediate-to-low temperature. The ABO<sub>3</sub> perovskites based on Ba, Ce, Zr, Y, and Yb are state-of-the-art proton conductors such as BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZY), BaCe<sub>0.7-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY), and BaCe<sub>0.7-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZYYb). However, it is very difficult for these materials to balance the sinterability, conductivity and stability. To achieve dense electrolyte with high conductivity and long-term stability at the low sintering temperature, one of the most common approach is adding sintering aids in the fabrication processing of proton-conducting oxides. In recent researches, the effect of sintering additives on the electrical conductivity of proton conductors are still in the arguments. This review provided a comprehensive discussion of recent research developments on sintering additives modified proton conducting oxide. Moreover, we summarized in detail the influences of different sintering additives on the relative density, grain growth, sintering behavior, and bulk and boundary conductivity of proton conducting oxides, as well as pointing out the potential research directions.

**Key words:** SOC; proton conductor; sintering aid; sintered properties; electrical conductivity

---

Corresponding author: Shao Jing, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-26777315, E-mail: shaojing@szu.edu.cn