



NaCl/Na₂CO₃ 对 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}/ZnO 质子导体陶瓷的烧结性能和电导率的影响

罗先游, 赵梦媛, 解 昊, 边凌锋, 杨 星, 孟 彬

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 拟通过添加烧结助剂(ZnO)和钠盐(NaCl/Na₂CO₃)来改善 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} 质子导体陶瓷的烧结性能和电导率。采用机械球磨混合结合高温常压烧结工艺制备 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-ZnO-NaCl/Na₂CO₃ 质子导体陶瓷, 利用 XRD、SEM、EDS 和 EIS 等手段对烧结陶瓷的物相、微观形貌、化学组成和电学性能进行测试表征。结果表明: 当烧结工艺为 1450 °C 烧结保温 6 h 且 ZnO 添加量达到 2%(摩尔分数)时, BZY-2%ZnO 陶瓷的致密度和线收缩率分别为 95.25%和 16.76%, 其晶粒尺寸大小约 0.8~1 μm。当烧结工艺为 1400 °C 烧结保温 4 h 且 NaCl 和 Na₂CO₃ 添加量分别为 5%时, BZY-2%ZnO-5%NaCl 和 BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的致密度分别为 96.71%和 97.47%, 线收缩率分别为 17.89%和 19.78%。在湿润空气中, 当测试温度为 700 °C 时, BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃ 和 BZY-2%ZnO-10%NaCl 陶瓷的电导率分别为 3.124×10⁻³ S/cm 和 2.505×10⁻³ S/cm, 而未添加 NaCl 和 Na₂CO₃ 的 BZY-2%ZnO 陶瓷的电导率仅为 1.292×10⁻³ S/cm。添加 NaCl 和 Na₂CO₃ 可以提高 BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结性能和电导率。

关键词: BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} 陶瓷; ZnO; NaCl/Na₂CO₃; 质子导体; 烧结性能; 电导率

文章编号: 1004-0609(2019)-11-2572-10

中图分类号: TB34

文献标志码: A

掺杂三价稀土元素 Y 的 BaZrO₃ 在含水或氢气气氛中是一种质子导体。BaZrO₃ 拥有 ABO₃ 钙钛矿型晶体结构, 当低价离子(如 Y³⁺)掺杂取代 BaZrO₃ 中的 B 位离子 Zr⁴⁺后会产生氧空位, 为质子的传导提供必要条件。自 20 世纪 80 年代以来, 国内外许多研究者对钙钛矿型的 Ce 基和 Zr 基固态电解质进行了大量研究^[1-5]。其中, 掺杂的 BaCeO₃ 基质子导体具有较高的电导率, 在 600~1000 °C 的温度范围及含水或氢气气氛中的电导率可达 1×10⁻³~1×10⁻² S/cm 数量级^[6], 但其在 H₂O 或 CO₂ 中的化学稳定性较差^[7-9]; 掺杂的 BaZrO₃ 基质子导体具有较好的化学稳定性^[10], 高的晶粒电导和热稳定性^[11], 但其烧结性能较差, 一般需要较高的烧结温度和较长的保温时间^[12]。对难烧结的掺杂 BaZrO₃, 为了降低其烧结温度和缩短保温时间, 通常可采用添加烧结助剂来予以提高其烧结性能。ZnO 是 BaZrO₃ 或 BaCeO₃ 基陶瓷烧结致密的一种优异烧结助剂^[13-15]。BABILO 等^[16]通过在 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} 中添加 ZnO 作烧结助剂, 在 1300 °C 可烧结出致密度为 93% 的陶瓷。PENG 等^[17]在 BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ}(BZY15)中添加 ZnO, 在 1500 °C 烧结出的电解质的晶粒激活能相

当于单相 BZY15 电解质在 1650 °C 烧结出的晶粒激活能, 且晶界激活能远低于单相 BZY15 的晶界激活能。

近年来, 利用晶界修饰原理在质子导体固态电解质(锆酸盐或锆铈酸盐)中引入第二相提高其电导率引起研究者的关注。质子导体固态电解质中第二相在晶界处的存在, 让原来同一物相间的晶界变成两相界面, 从而改变界面处的空间电荷分布状况和 Debye 层厚度, 降低晶界势垒, 提高晶界电导率^[18]。PENG 等^[19]通过在 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}(BZY10)中添加第二相 Na₂SO₄, 发现制备出的 BZY10/Na₂SO₄ 复相陶瓷的电导率高于单相 BZY10 的电导率, 且 Na₂SO₄ 主要分布于晶界处。戚雯^[20]采用高温固相法在 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} 中加入无机盐 K₂SO₄ 制备出来复相质子导体, 发现复相陶瓷的直流电导率比不添加 K₂SO₄ 时提高一个数量级以上, 700 °C 时电导率为 4.5×10⁻⁴ S/cm。MA 等^[21]通过添加混合烧结助剂 ZnO 和 Na₃PO₄ 制备 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/ZnO/Na₃PO₄ 复合陶瓷, 1260 °C 烧结可得到致密的陶瓷, 在湿 H₂ 气氛中, 400~750 °C 测试范围内, BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/ZnO/Na₃PO₄ 陶瓷的电导率比 BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/ZnO 陶瓷的电导率高一个数量级。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51462018); 云南省大学生创新创业计划项目(20170674203)

收稿日期: 2018-11-12; **修订日期:** 2019-03-11

通信作者: 孟 彬, 教授, 博士; 电话: 0871-65109952; E-mail: hitmengbin@163.com

王超^[22]系统研究了无机盐烧结助剂 Li₂CO₃ 对 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} 质子导体电解质材料烧结性、导电性及稳定性的影响,发现适量的 Li₂CO₃ 添加可以提高陶瓷的烧结性能和电导率。SCHÖBER^[23]研究了碳酸盐对 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} 陶瓷烧结性能和电化学性能的影响,发现碳酸盐主要分布于晶界处从而有效地改善了陶瓷的晶界状况,提高了陶瓷的电导率。

本文在添加 ZnO 作为烧结助剂的同时添加钠盐 (NaCl/Na₂CO₃), 首先, NaCl 和 Na₂CO₃ 的熔点比较低, 分别为 801 °C 和 851 °C, 这一温度比陶瓷的烧结温度低很多(如 1400 °C), 故在陶瓷烧结过程中容易形成液相从而促进陶瓷的烧结致密化; 其次, 在 BZY-ZnO 陶瓷中引入 NaCl 和 Na₂CO₃, 基体相和添加的钠盐相两者之间会形成异质界面, 异质界面的形成提供了离子的传输通道, 从而提高离子电导率。然后, 利用机械球磨混合结合高温常压烧结工艺制备出 NaCl/Na₂CO₃ 复合的 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}/ZnO 陶瓷, 通过 XRD、SEM、EDS 和 EIS 等测试表征手段, 探讨了 NaCl 和 Na₂CO₃ 的添加对 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}/ZnO 陶瓷的烧结性能和电导率的影响。

1 实验

1.1 陶瓷样品制备

首先, 将分析纯碳酸钡(BaCO₃: 99%, Aladdin)、氧化锆(ZrO₂: 99%, Aladdin)、氧化钇(Y₂O₃: 99.9%, Aladdin)按既定摩尔比称量后, 以无水乙醇为球磨介质, 在氧化锆球磨罐中用氧化锆球进行球磨 12 h, 混合物经干燥、研磨、过筛后, 于 1300 °C 煅烧 10 h, 制得 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}(BZY)前驱体粉末。其次, 在 BZY 前驱体粉末中加入 $X\%$ ZnO ($X=1、2、3、4$, 摩尔分数), 再次球磨、干燥、研磨、过筛, 制得 BZY-ZnO 系列混合粉末。然后在 BZY-2%ZnO 混合粉末中加入 $Y\%$ NaCl(摩尔分数)和 $Y\%$ Na₂CO₃ (摩尔分数) ($Y=5、10$), 采用上述相同的球磨工艺制备出 BZY-2%ZnO- $Y\%$ NaCl 和 BZY-2%ZnO- $Y\%$ Na₂CO₃ 系列混合粉末。最后将 BZY- $X\%$ ZnO、BZY-2%ZnO- $Y\%$ NaCl 和 BZY-2%ZnO- $Y\%$ Na₂CO₃ 系列混合粉末研磨后单轴干压成型, 制得圆片形生坯陶瓷试样。然后, 将 BZY- $X\%$ ZnO 生坯试样在 1350 °C、1400 °C、1450 °C 下烧结保温 6 h, 制得 BZY- $X\%$ ZnO 系列烧结陶瓷试样; 将 BZY-2%ZnO- $Y\%$ NaCl 和 BZY-2%ZnO- $Y\%$ Na₂CO₃ 生坯试样在 1400 °C 烧结保温 4 h, 制得相应的烧结陶瓷试样。

1.2 性能表征

利用游标卡尺(SLS 0-150MMX0.02)测量试样在烧结前后的直径, 5 次测量求其平均值, 然后计算烧结陶瓷试样的线收缩率。采用阿基米德排水法确定烧结陶瓷的实际密度并利用混合法则确定陶瓷试样的理论密度, 然后计算得到相对密度。物相表征采用 X 射线多晶衍射仪(D8 Advance)并结合 Jade 6.0 软件进行物相分析。采用扫描电子显微镜(JSM-840)对烧结陶瓷的断面形貌进行观察分析。

将烧结陶瓷试样的两平行表面进行研磨和抛光后, 在陶瓷两表面上涂覆一层 Ag 浆料并连接出两根 Ag 丝, 然后将其放置于 120 °C 干燥箱中干燥 30 min, 最后将其置于加热炉中加热到 800 °C 保温 30 min。电化学交流阻抗谱(EIS)的测试是采用多功能电化学工作站(SP-300 BioLogic), 测试温度范围为 300~700 °C, 微扰为 10 mV, 工作频率范围为 20 mHz~2 MHz, 测试气氛为湿润空气, 湿润气氛是通过水鼓泡器在 70 °C ($p_{H_2O}=0.312$ atm)鼓泡得到。在每个 EIS 测试点测试之前, 烧结陶瓷试样需在目标测试温度保温 30 min 以期达到热平衡。最终, 利用 ZSimpWin 软件拟合电化学交流阻抗谱。

在阻抗谱拟合过程中, 使用由两个或三个(RQ)串联电路组成的等效电路来拟合阻抗谱, 其中, R 表示电阻, Q 表示常相角元件(CPE), 常相角元件可用两个参数表征: n 和 Y , Y 是常数, 参数 n 的变化范围为 0~1。此外, 当测试温度升高到 500 °C 时, 阻抗谱的拟合过程中引入电感元件 L 。通过下面公式(1)可计算得到相应的电容^[24]:

$$C = Y^{1/n} R^{1/(n-1)} \quad (1)$$

根据所采用的等效电路, 总电导率可以通过公式(2)进行计算:

$$\sigma_t = l / (R_t \cdot S) \quad (2)$$

式中: R_t 表示总电阻; l 和 S 分别表示测试试样的厚度和表面积。

2 结果与分析

2.1 物相组成

图 1 所示为 BZY 粉末、BZY-2%ZnO-NaCl 和 BZY-2%ZnO-Na₂CO₃ 烧结陶瓷的 XRD 谱。从图 1 可以看出, BZY 粉末、BZY-2%ZnO-NaCl 和 BZY-2%ZnO-Na₂CO₃ 烧结陶瓷的 XRD 谱与 BaZrO₃ 标

准谱(见图 1(a))基本一致,没有明显的 ZnO 、 NaCl 和 Na_2CO_3 对应的衍射峰存在。但与 BaZrO_3 标准谱相比, BZY 粉末的衍射峰峰位略微向低角度方向偏移,这主要是由于 Y^{3+} 固溶进 BaZrO_3 晶格中与 Zr^{4+} 发生取代所致,因 Y^{3+} 半径(0.90 Å)大于 Zr^{4+} 半径(0.72 Å), Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 致使 BZY 的晶格膨胀和衍射峰位偏移。对于 BZY-2%ZnO-NaCl 和 BZY-2%ZnO- Na_2CO_3 烧结陶瓷, ZnO 的添加量较少(2%),低于 XRD 的检测极限,故 XRD 无法检测到 ZnO 的衍射峰。BZY-2%ZnO-NaCl 和 BZY-2%ZnO- Na_2CO_3 陶瓷的烧结工艺是 1400 °C 保温 4 h,由于烧结温度较高而 NaCl 和 Na_2CO_3 的熔点分别仅为 801 °C 和 851 °C,根据文献[25–26]报道, Na_2CO_3 会发生分解,生成 Na_2O 和 CO_2 。ZHU 等[27]研究了掺杂 $\text{CeO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 纳米复合电解质的热稳定性, TGA 分析表明掺杂 $\text{CeO}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 在 800 °C 后出现急剧的质量损失,表明 Na_2CO_3 在 800 °C 开始熔融挥发。同时, BZY-2%ZnO-NaCl 和 BZY-2%ZnO- Na_2CO_3 陶瓷在 1400 °C 烧结时会使 NaCl 和 Na_2CO_3 部分挥发损失。

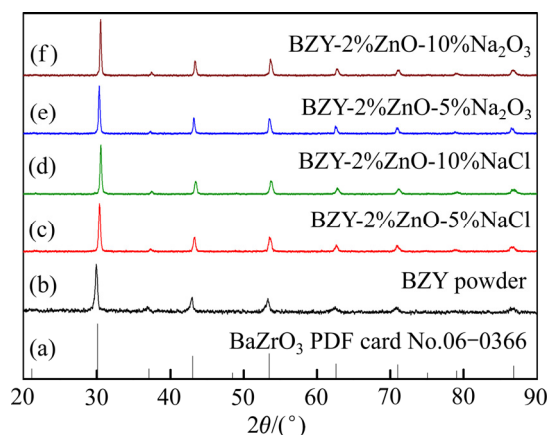


图1 BZY 粉末及 BZY-2%ZnO-NaCl/ Na_2CO_3 系列烧结陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of BZY powder and BZY-2%ZnO-NaCl/ Na_2CO_3 sintered ceramics

2.2 烧结性能

2.2.1 烧结温度对 BZY-2%ZnO 陶瓷致密度及线收缩率的影响

合适的烧结工艺可以得到烧结性能优异的陶瓷,还能节约能源和降低成本,故寻找陶瓷的适宜烧结工艺(如烧结温度、保温时间等)是很有必要的。本文以 BZY-2%ZnO 陶瓷为研究对象,探讨了烧结温度对其致密度和线收缩率的影响。当 BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结保温时间均为 6 h 时,其致密度及线收缩率在不同

烧结温度下的变化情况如图 2 所示。随着烧结温度从 1350 °C 升高到 1450 °C, BZY-2%ZnO 陶瓷的致密度和线收缩率均呈增大趋势,其致密度从 81.39% 提高到 95.25%,线收缩率从 11.30% 提高到 16.67%。对难烧结的 BZY 陶瓷,烧结助剂 ZnO 的添加可以提高 BZY 陶瓷的烧结性能[13–15](如降低烧结温度、缩短保温时间),因 ZnO 具有较高的熔点(1975 °C),其与 BZY 主相发生固溶反应形成低共熔物,从而促进材料的烧结,如在 BZY 陶瓷烧结过程中, ZnO 和 Ba 的氧化物形成低共熔物[28](如 44% ZnO -56% BaO 的共熔点为 1098.7 °C),从而促进 BZY 陶瓷的烧结致密化。可见,在合适的烧结温度范围及保温时间一定时, BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结温度越高,越有利于陶瓷的烧结致密化。

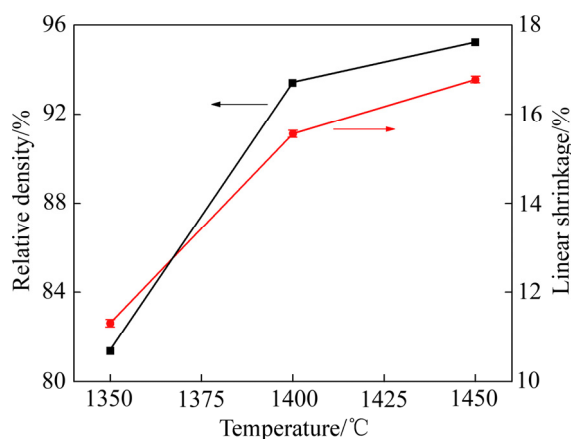


图2 烧结温度对 BZY-2%ZnO 陶瓷致密度及线收缩率的影响

Fig. 2 Effects of sintering temperature on relative density and linear shrinkage of BZY-2%ZnO ceramic

2.2.2 ZnO 添加量对 BZY 陶瓷致密度及线收缩率的影响

对较难烧结的 BZY 陶瓷,添加 ZnO 可以提高 BZY 陶瓷的烧结性能。当 ZnO 添加量不足时,对 BZY 陶瓷烧结性能的提高有限;当 ZnO 添加量过量时,会导致过烧结,反而降低 BZY 陶瓷的烧结性能。因此,寻找适宜的 ZnO 添加量就显得非常重要。图 3 所示为烧结工艺为 1450 °C 保温 6 h 时 BZY 陶瓷的致密度及线收缩率随 ZnO 添加量的变化情况。随着 ZnO 添加量从 1% 增加到 4%, BZY 陶瓷的致密度从 83.56% 提高到 96.63%,线收缩率从 11.67% 提高到 18.30%。当 ZnO 添加量达到 2% 时, BZY 陶瓷的致密度高于 95%,随着 ZnO 添加量继续增多, BZY 陶瓷的烧结致密度和线收缩率的增大程度变缓。可见,烧结助剂 ZnO 的添加可以大大提高 BZY 陶瓷的烧结性能。

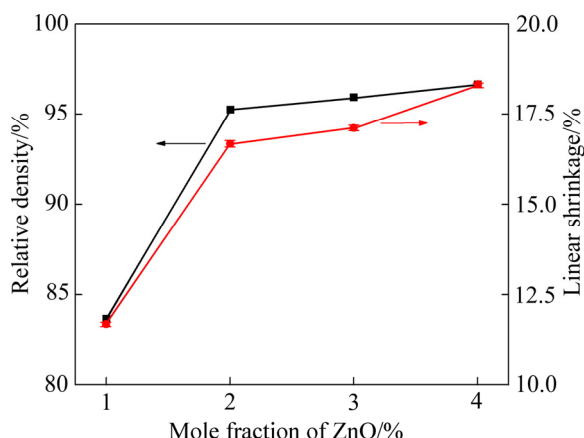


图 3 ZnO 添加量对 BZY 陶瓷致密度及线收缩率的影响

Fig. 3 Effects of ZnO content on relative density and linear shrinkage of BZY ceramic

2.2.3 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量对 BZY-2%ZnO 陶瓷致密度及线收缩率的影响

在 BZY-2%ZnO 陶瓷中添加钠盐(NaCl/Na₂CO₃)可以改善其烧结性能, 研究表明, 若烧结助剂具有较低的熔点, 当烧结温度高于其熔点时, 烧结助剂会熔融成液相, 液相通过溶解-沉淀传质促进材料的烧结致密。

当烧结工艺为 1400 °C 烧结保温 4 h 时, BZY-2%ZnO 陶瓷的致密度及线收缩率随 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的变化情况如图 4 所示。当 NaCl 和 Na₂CO₃ 的添加量分别为 5% 时, BZY-2%ZnO-5%NaCl 和 BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的致密度分别为 96.71% 和 97.47%, 线收缩率分别为 17.89% 和 19.78%, 与 1450 °C 烧结保温 6 h 的 BZY-2%ZnO 陶瓷相比, BZY-2%ZnO-5%NaCl 和 BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的致密度和线收缩率均有所提高。可见, NaCl/Na₂CO₃ 的引入可以提高 BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结性能, 这主要是由于 NaCl 和 Na₂CO₃ 的熔点分别为 801 °C 和 851 °C, 在较高的烧结温度下(1400 °C), NaCl 和 Na₂CO₃ 熔融形成液相, 从而有利于电解质粉末颗粒之间的扩散, 继而利用液相烧结机制来促进 BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结致密化。而当 NaCl 和 Na₂CO₃ 的添加量提高到 10% 时, BZY-2%ZnO-10%NaCl 和 BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃ 陶瓷的致密度和线收缩率略微下降, 这可能是由于 NaCl 和 Na₂CO₃ 的添加量过多, 在陶瓷烧结过程中会导致过多的液相形成, 在液相逐渐挥发过程中, 相邻近的电解质颗粒无法及时填补液相挥发所留下的空隙, 从而会使内部残留较多的空隙, 影响陶瓷的烧结致密化, 降低了陶瓷的致密度及线收缩率^[22]。

因此, 添加适量的 NaCl 和 Na₂CO₃ 可以降低 BZY-2%ZnO 陶瓷的烧结温度, 缩短保温时间, 从而提高其烧结性能。

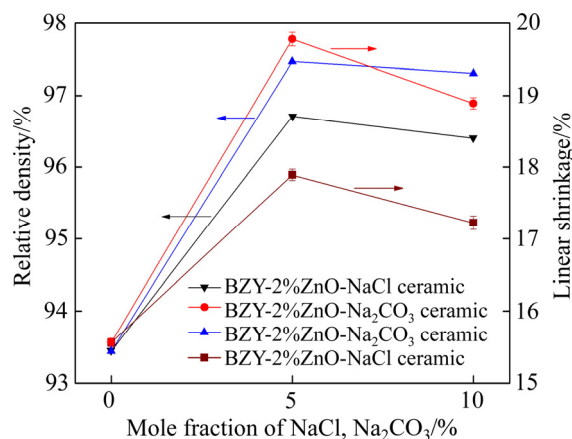
图 4 NaCl/Na₂CO₃ 含量对 BZY-2%ZnO 陶瓷致密度及线收缩率的影响

Fig. 4 Effects of NaCl/Na₂CO₃ content on relative density and linear shrinkage of BZY-2%ZnO ceramic

2.3 微观形貌

2.3.1 不同 ZnO 添加量的 BZY 陶瓷的断面形貌

当烧结工艺为 1450 °C 保温 6 h 时, 不同 ZnO 添加量的 BZY 陶瓷的断面形貌如图 5 所示。图 5(a)所示为添加 1%ZnO 的 BZY 烧结陶瓷的断面形貌, BZY-1%ZnO 陶瓷晶粒大小均匀, 晶粒尺寸约为 0.2~0.3 μm, 其结构疏松, 存在很多孔洞, 不够致密。图 5(b)、(c)和(d)分别表示 ZnO 添加量为 2%、3%和 4% 的 BZY 烧结陶瓷的断面形貌, 当 ZnO 添加量达到 2% 时, BZY-2%ZnO 陶瓷的晶粒尺寸约为 0.8~1 μm, 晶粒间黏连在一起, 结构较致密, 当 ZnO 添加量继续增加到 3%和 4% 时, 结构也较致密。这一结果与图 3 所示的 ZnO 添加量对 BZY 陶瓷致密度及线收缩率的影响变化趋势是一致的。

2.3.2 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷的断面形貌

不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷的断面形貌如图 6 所示。图 6(a)和(b)分别表示添加 5%NaCl 和 10%NaCl 的 BZY-2%ZnO 陶瓷的断面形貌, 可见有少许孔洞存在, 晶粒尺寸约 0.5~0.8 μm, 晶粒大小比较均匀, 颗粒较分散, 颗粒间存在微弱的黏连。图 6(c)表示添加 5%Na₂CO₃ 的 BZY-2%ZnO 陶瓷的断面形貌, 有分散小孔存在, 颗粒间黏连在一起, 致密性较好。当 Na₂CO₃ 添加量提高到 10% 时(见图 6(d)),

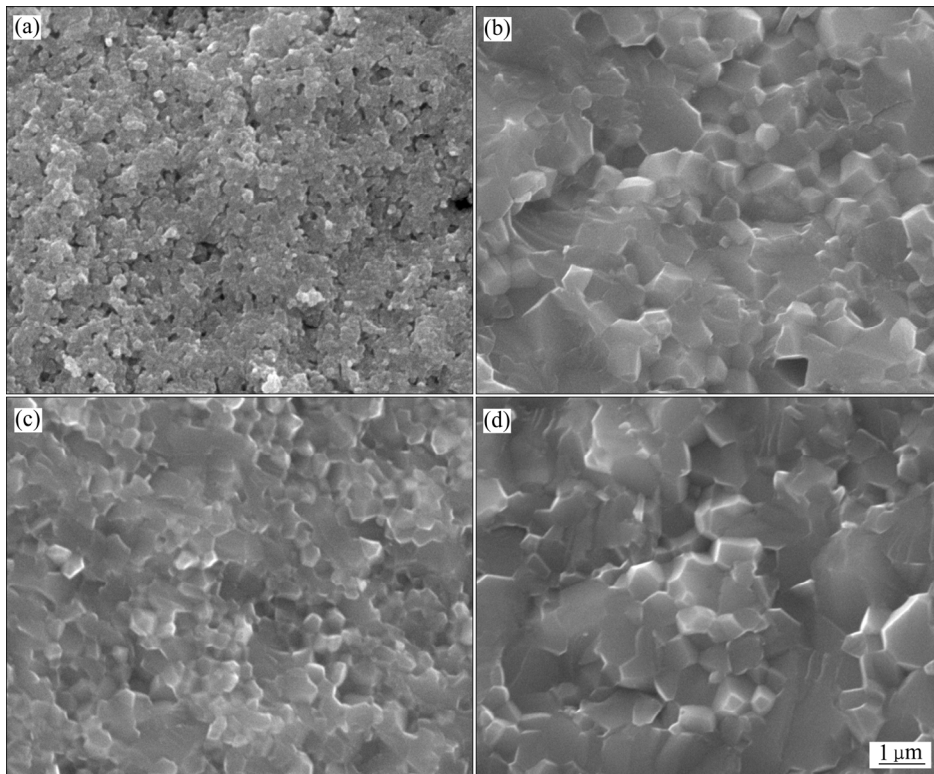


图5 不同 ZnO 添加量的 BZY 陶瓷的横断面图像

Fig. 5 Cross-sectional images of BZY ceramic with different content of ZnO: (a) BZY-1%ZnO (1450 °C, 6 h); (b) BZY-2%ZnO (1450 °C, 6 h); (c) BZY-3%ZnO (1450 °C, 6 h); (d) BZY-4%ZnO (1450 °C, 6 h)

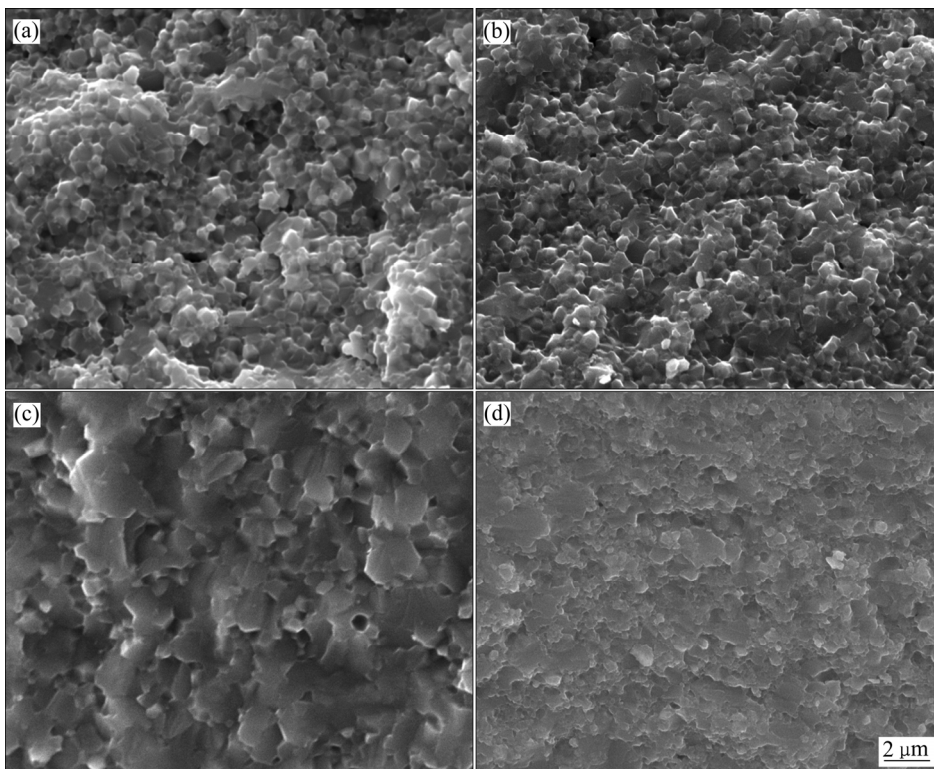


图6 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷的横断面图像

Fig. 6 Cross-sectional images of BZY-2%ZnO ceramic with different content of NaCl/Na₂CO₃: (a) BZY-2%ZnO-5%NaCl; (b) BZY-2%ZnO-10%NaCl; (c) BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃; (d) BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃

陶瓷中有少量分散的小孔, 致密性较好。图 7 所示为 BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的横断面 EDS 点扫描, 晶界 1 位置的元素包括 Ba、Zr、Y、Na 和 Zn; 晶粒 2 位置的元素包括 Ba、Zr、Y 和 Na, 图谱中的 Au 元素来源于 EDS 测试前的喷金处理。可见, 点 1 和点 2 处都有 Na 元素存在, 点 1 还存在 Zn 元素, 但并未发现 C 元素存在, 说明 Na₂CO₃ 在高温烧结过程中发生分解。根据文献[16]报道, 在 BaZrO₃ 陶瓷的烧结过程

中, ZnO 主要聚集在晶界区, 且 Zn²⁺(0.74 Å)可固溶进 ABO₃ 钙钛矿结构中的 B 位; 同时, 高温烧结过程中 Ba 也会发生缺失, 产生 Ba 空位, Na⁺(1.02 Å)可固溶进钙钛矿结构中并占据 Ba 空位^[29]。

2.4 电化学交流阻抗谱和电导率

固态电解质交流阻抗分析中典型的 Nyquist 图通常由从高频到低频的 3 个半圆弧组成^[30]。第一个半圆弧对应晶粒阻抗(R_g), 第二个半圆弧对应晶界阻抗(R_{gb}), 第三个半圆弧对应电解质-电极之间的界面阻抗(R_{ct})。当测试气氛为湿润空气时, 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷在 300 °C、400 °C、500 °C 和 600 °C 下的交流阻抗谱如图 8 所示。不同测试温度下所采用的等效电路如图 8 中插图所示, 当测试温度为 300 °C 时, Nyquist 图由近似 3 个半圆弧组成。根据计算和分析, 如对于 BZY-2%ZnO 陶瓷试样, 左边高频半圆弧的电容 C 为 2.320×10^{-11} F/cm, 这主要源于晶粒响应; 相应地, 中部半圆弧的电容 C 为 5.833×10^{-9} F/cm, 这主要是晶界响应^[31]。因此, 从高频到低频, 第一个半圆弧对应晶粒阻抗(R_g)(如图 8(a)中插图所示), 第二个半圆弧对应晶界阻抗(R_{gb}), 第三个半圆弧对应电解质-电极之间的界面阻抗(R_{ct}), 显然, 第一个半圆弧直径小于第二个半圆弧, 表明晶界阻抗大于晶粒阻抗。当测试温度升高到 400 °C 时, 晶粒阻抗半圆弧开始逐渐消失, 因为随着测试温度的升高, 晶粒电阻和电容逐渐减小, 时间常数($\tau=RC$)减小, 晶粒弧的特征频率($\omega=1/RC$)增大。当晶粒弧的特征频率超过测试设备在给定温度下有限的频率测试范围时, 测试设备将测不出晶粒阻抗弧, 即晶粒阻抗弧呈现逐渐消失现象^[32]。当测试温度升高到 500 °C 和 600 °C 时, 阻抗谱的高频起点部位出现在 Y 轴负半轴, 可认为高频出现感抗, 因此等效电路中引入电感元件 L (见图 8(c)和图 8(d))。此外, 在测试温度从 300 °C 升高到 700 °C 过程中, 晶界阻抗呈逐渐减小趋势。

图 9 所示为不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷在湿润空气中电导率与温度的关系曲线。在 300~700 °C 范围内, 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷的电导率均随测试温度的升高而增大。当测试温度为 300 °C 时, BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的电导率最低, 仅为 1.121×10^{-6} S/cm。当测试温度升高到 700 °C 时, 未添加 NaCl/Na₂CO₃ 的 BZY-2%ZnO 陶瓷的电导率最低, 为 1.292×10^{-3} S/cm, 而 BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃ 陶瓷的电导率为 3.124×10^{-3} S/cm, 电导率提高了约 2.5 倍; BZY-2%ZnO-10%NaCl 陶瓷的电导率为 2.505×10^{-3} S/cm, 电导率

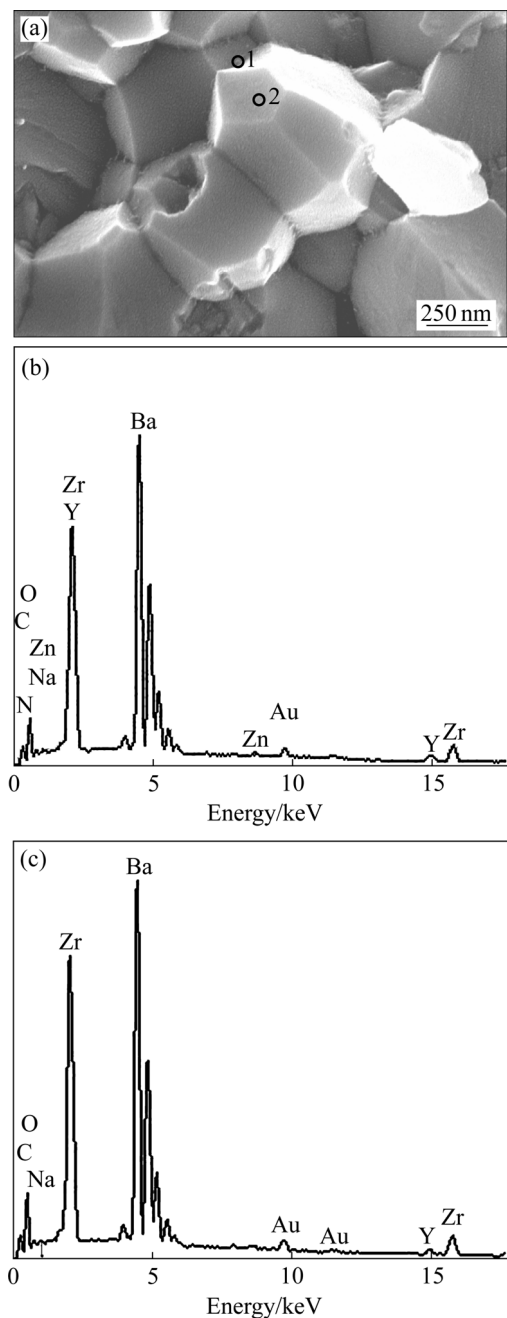


图 7 BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的横断面 EDS 点分析
Fig. 7 Cross-sectional EDS point analysis of BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ ceramic: (a) Micrograph; (b) EDS spectrum of point 1; (c) EDS spectrum of point 2

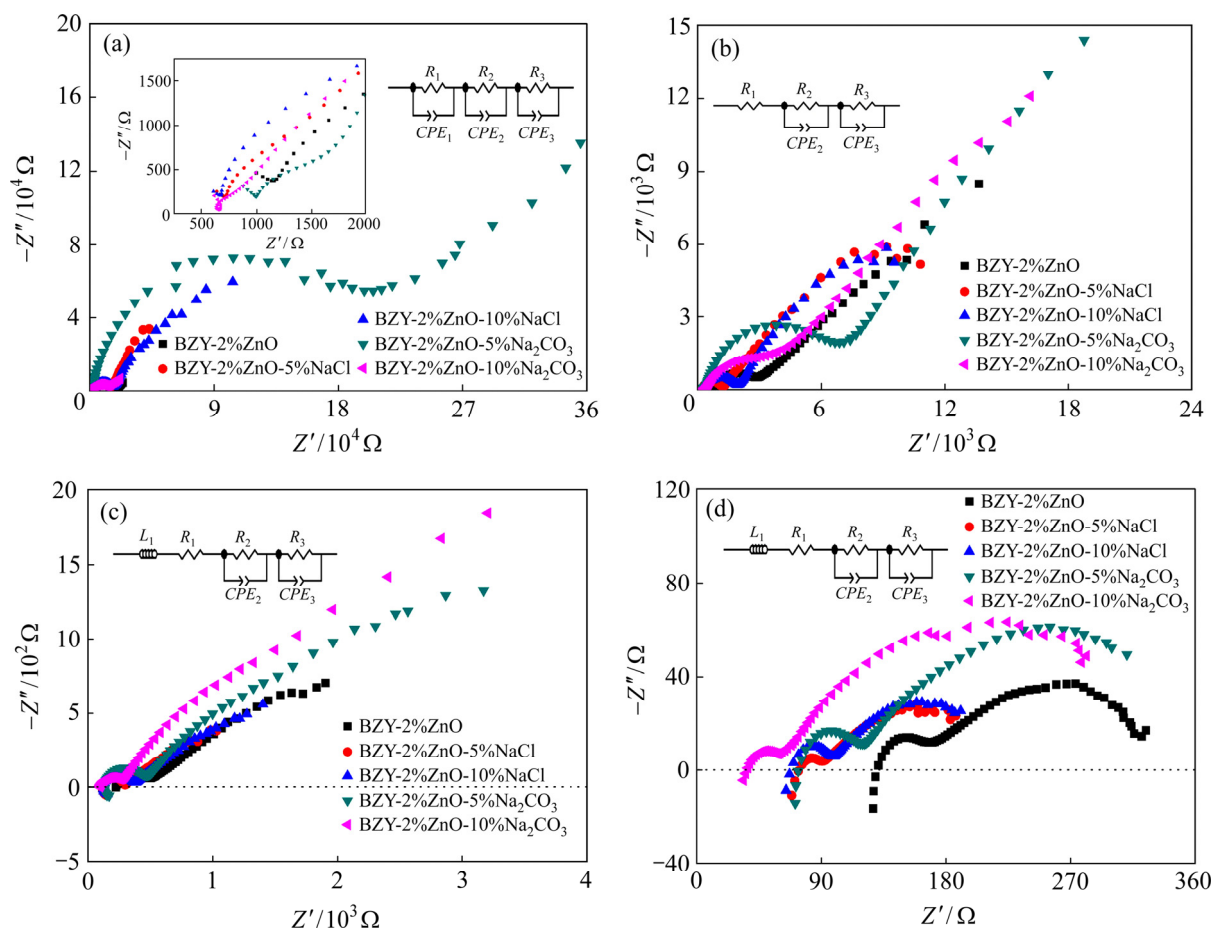


图 8 不同 NaCl/Na₂CO₃ 含量的 BZY-2%ZnO 在不同温度下湿润空气中的交流阻抗谱

Fig. 8 AC impedance plots of BZY-2%ZnO with different NaCl/Na₂CO₃ contents at different temperatures in moist air: (a) 300 °C; (b) 400 °C; (c) 500 °C; (d) 600 °C

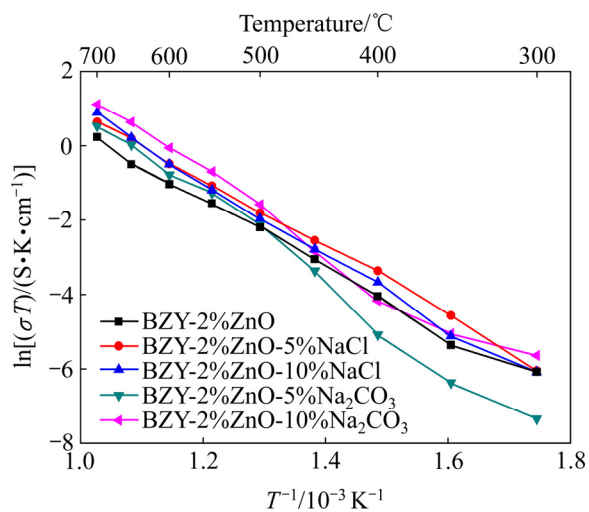


图 9 不同 NaCl/Na₂CO₃ 添加量的 BZY-2%ZnO 陶瓷在湿润空气中的电导率

Fig. 9 Conductivities of BZY-2%ZnO adding different content of NaCl/Na₂CO₃ under moist air

提高了约 2 倍。可见, 添加 NaCl/Na₂CO₃ 可以提高 BZY-2%ZnO 陶瓷的离子电导率。如前所述, SCHÖBER 在研究碳酸盐对 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} 陶瓷烧结性能和电化学性能的影响时, 发现碳酸盐主要分布于晶界处从而有效地改善了 BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} 陶瓷的晶界状况, 进而提高了陶瓷的电导率。在本文中, 当在 BZY-ZnO 陶瓷中引入 NaCl/Na₂CO₃ 时, 不仅会改变陶瓷的晶界状况, 而且还会形成异质界面, 异质界面的存在提供了离子传输的通道, 从而提高了离子电导率。

当测试温度低于 500 °C 时, 在各测试温度点处, BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ 陶瓷的电导率最低; 而当测试温度高于 500 °C 时, BZY-2%ZnO 陶瓷的电导率最低, BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃ 陶瓷的电导率最高。故而, 对于 BZY-2%ZnO-NaCl/Na₂CO₃ 系列陶瓷, 其在 400~500 °C 之间存在一个影响电导率突变的温度转折点, 这可能是由于在 BZY-2%ZnO-NaCl/Na₂CO₃ 陶瓷中 NaCl/Na₂CO₃ 的存在导致在此温度区内离子电导率突

变。此外, Na和Zn的固溶会增加Ba空位和O空位浓度,从而提高质子电导率。

3 结论

1) 本研究采用机械球磨混合结合高温常压烧结工艺制备了NaCl/Na₂CO₃复合的BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-ZnO-NaCl/Na₂CO₃质子导体陶瓷。ZnO的添加有助于提高BZY陶瓷的烧结性能,当烧结工艺为1450℃烧结保温6h时,添加2%ZnO的BZY陶瓷的致密度和线收缩率分别为95.25%和16.67%,其晶粒尺寸大小约0.8~1μm;NaCl/Na₂CO₃的添加也有利于BZY-2%ZnO陶瓷的烧结性能的提高,当烧结温度为1400℃、保温4h,NaCl和Na₂CO₃添加量分别为5%时,BZY-2%ZnO-5%NaCl和BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃陶瓷的致密度分别为96.71%和97.47%,线收缩率分别为17.89%和19.78%。

2) 在湿润空气中,当测试温度范围为300~700℃时,添加NaCl/Na₂CO₃可以提高BZY-2%ZnO陶瓷的电导率。当测试温度为700℃时,BZY-2%ZnO陶瓷的电导率最低,仅为 1.292×10^{-3} S/cm,BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃陶瓷的电导率最高,为 3.124×10^{-3} S/cm,电导率提高了约2.5倍;BZY-2%ZnO-10%NaCl陶瓷的电导率为 2.505×10^{-3} S/cm,电导率提高了约2倍。

REFERENCES

- [1] SHIMURA T, ESAKA K, MATSUMOTO H, IWAHARA H. Protonic conduction in Rh-doped AZrO₃ (A=Ba, Sr and Ca)[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(3/4): 237–246.
- [2] 邵 玮, 张宏力, 方建慧, 马金昌, 胡君蓉, 鲁雄刚, 丁伟中. SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}的直接固相法制备及其导电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(1): 42–46.
SHAO Wei, ZHANG Hong-li, FANG Jian-hui, MA Jin-chang, HU Jun-rong, LU Xiong-gang, DING Wei-zhong. Preparation of direct solid-state reaction and conductivity of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} protonic conduction[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(1): 42–46.
- [3] SHIMURA T, TANAKA H, MATSUMOTO H, YOGO T. Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO₃-based protonic conductor[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(39/40): 2945–2950.
- [4] AHRENS M, MAIER J. Thermodynamic properties of BaCeO₃ and BaZrO₃ at low temperatures[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443(2): 189–196.
- [5] MATSUKA M, BRADDOCK R D, MATSUMOTO H, SAKAI T, AGRANOVSKI I E, ISHIHARA T. Experimental and theoretical studies of hydrogen permeation for doped strontium cerates[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(29/30): 1328–1335.
- [6] IWAHARA H, ASAKURA Y, KATAHIRA K, TANAKA M. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 168(3/4): 299–310.
- [7] SCHOLTEN M J, SCHOONMAN J, MILTENBURG J C V, OONK H A J. Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide[J]. *Solid State Ionics*, 1993, 61(1/3): 83–91.
- [8] ZAKOWSKY N, WILLIAMSON S, IRVINE J T S. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(39/40): 3019–3026.
- [9] 吕敬德, 王 岭, 樊丽华, 李跃华, 戴 磊, 郭红霞. 高温质子导体 BaZr_{0.45}Ce_{0.45}Gd_{0.1}O_{3-δ}的制备及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(2): 307–311.
LÜ Jing-de, WANG Ling, FAN Li-hua, LI Yue-hua, DAI Lei, GUO Hong-xia. Preparation and characteristic of proton conductor BaZr_{0.45}Ce_{0.45}Gd_{0.1}O_{3-δ}[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(2): 307–311.
- [10] DING Y S, LI Y, DENG W Z, HUANG W L, WANG C Z. Variation of optimum yttrium doping concentrations of perovskite type proton conductors BaZr_{1-x}Y_xO_{3-α} (0≤x≤0.3) with temperature[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 1017–1022.
- [11] KREUER K D, ADAMS S, MUNCH W, FUCHS A, KLOCK U, MAIER J. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 145(1/4): 295–306.
- [12] TAO S W, IRVINE J T S. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(12): 1581–1584.
- [13] MA G Q, WEN Z Y, HAN J D, ZHANG J C, WEN Y B. Enhanced proton conduction of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} by hybrid doping of ZnO and Na₃PO₄[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 281: 6–11.
- [14] MUCCILLO R, MUCCILLO E N S, ANDRADE T F, OLIVEIRA O R. Thermal analyses of yttrium-doped barium zirconate with phosphor pentoxide, boron oxide and zinc oxide addition[J]. *Journal of Thermal Analysis and*

- Calorimetry, 2017, 130(3): 1791–1799.
- [15] LI Y H, YANG W J, WANG L, ZHU J, MENG W, HE Z X, DAI L. Improvement of sinterability of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for H_2 separation using $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ dual-sintering aid[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15935–15943.
- [16] BABILO P, HAILE S M. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9): 2362–2368.
- [17] PENG C, MELNIK J, LI J X, LUO J L, SANGER A R, CHUANG K T. ZnO -doped $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolytes: Characterization and fabrication of thin films[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 447–452.
- [18] MAIER J. Ionic conduction in space charge regions[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1995, 23(3): 171–263.
- [19] PENG Z Z, GUO R S, YIN Z G, LI J. $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ composite with enhanced protonic conductivity[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2009, 24(2): 269–272.
- [20] 戚 雯. 锆酸盐/无机盐复相质子导体的制备和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2008: 1–46.
- QI Wen. Fabrication and properties of zirconate/salt composite proton conductors[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008: 1–46.
- [21] MA G Q, WEN Z Y, HAN J D, ZHANG J C, WEN Y B. Enhanced proton conduction of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by hybrid doping of ZnO and Na_3PO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 281: 6–11.
- [22] 王 超. 无机盐 Li_2CO_3 复合 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 质子导体制备与改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2013: 1–47.
- WANG Chao. Preparation and properties of inorganic salt $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite proton conductors[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013: 1–47.
- [23] SCHÖBER T. Composites of ceramic high-temperature proton conductors with inorganic compounds[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): A199–A200.
- [24] GUO X, DING Y. Grain boundary space charge effect in zirconia experimental evidence[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(1): J1–J7.
- [25] 韩跃新, 张成文, 孙永升, 高 鹏. Na_2CO_3 促进复杂难选铁矿石深度还原的机理分析[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2012, 33(11): 1633–1636.
- HAN Yue-xin, ZHANG Cheng-wen, SUN Yong-sheng, GAO Peng. Mechanism analysis on deep reduction of complex refractory iron ore promoted by Na_2CO_3 [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2012, 33(11): 1633–1636.
- [26] 梅贤功, 袁明亮, 陈 茗. 论残钠在高铁赤泥煤基直接还原过程中之作用[J]. *轻金属*, 1995(4): 20–22.
- MEI Xian-gong, YUAN Ming-liang, CHEN Tiao. Influence of remainder sodium in reduction of high-iron content with coal based[J]. *Light Metals*, 1995(4): 20–22.
- [27] MA Y, WANG X D, RAZA R, MUHAMMED M, ZHU B. Thermal stability study of $\text{SDC}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2580–2585.
- [28] 关 波. 质子导体电解质 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备和性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 1–42.
- GUAN Bo. Synthesis and characterization of proton conducting $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 1–42.
- [29] GUO Y M, RAN R, SHAO Z P, LIU S M. Effect of Ba nonstoichiometry on the phase structure, sintering, electrical conductivity and phase stability of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) proton conductors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8450–8460.
- [30] van DIJK T, BURGGRAAF A J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic $\text{Gd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-(x/2)}$ solid solutions[J]. *Physica Status Solidi A*, 1981, 63(1): 229–240.
- [31] IRVINE J T, SINCLAIR D C, WEST A R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy[J]. *Advanced Materials*, 1990, 2(3): 132–138.
- [32] HAILE S M, WEST D L, CAMPBELL J. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(6): 1576–1595.

Effects of NaCl/Na₂CO₃ on sintering performance and electrical conductivity of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}/ZnO proton conducting ceramic

LUO Xian-you, ZHAO Meng-yuan, XIE Hao, BIAN Ling-feng, YANG Xing, MENG Bin

(Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The sintering properties and electrical conductivity of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conducting ceramic can improve by adding sintering aids (ZnO) and sodium salts (NaCl/Na₂CO₃). The BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-ZnO-NaCl/Na₂CO₃ proton conducting ceramic was prepared by mechanical ball milling combined with high temperature sintering in air atmosphere. The phase, micro-morphology, chemical composition and electrical properties of the sintered ceramics were characterized by XRD, SEM, EDS and EIS, respectively. The results show that, when the sintering process is 1450 °C for 6 h and the content of ZnO addition reaches 2% (mole fraction), the relative density and linear shrinkage of BZY-2%ZnO ceramic are 95.25% and 16.76%, respectively, and the grains in the sizes of approximately 0.8–1 μm. When the sintering process is 1400 °C for 4 h and the content of NaCl and Na₂CO₃ addition are 5%, respectively, the relative densities of BZY-2%ZnO-5%NaCl and BZY-2%ZnO-5%Na₂CO₃ ceramics are 96.71% and 97.47%, the linear shrinkages are 17.89% and 19.78%, respectively. In moist air, when the measurement temperature is 700 °C, the electrical conductivity of BZY-2%ZnO-10%Na₂CO₃ and BZY-2%ZnO-10%NaCl ceramics are 3.124×10^{-3} S/cm and 2.505×10^{-3} S/cm, respectively, while that of BZY-2%ZnO ceramic without NaCl and Na₂CO₃ addition is only 1.292×10^{-3} S/cm. The addition of NaCl and Na₂CO₃ can enhance the sintering properties and electrical conductivity of BZY-2%ZnO ceramic.

Key words: BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} ceramic; ZnO; NaCl/Na₂CO₃; proton conductor; sintering performance; electrical conductivity

Foundation item: Project(51462018) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20170674203) supported by the Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship of Yunnan Province, China

Received date: 2018-11-12; **Accepted date:** 2019-03-11

Corresponding author: MENG Bin; Tel: +86-871-65109952; E-mail: hitmengbin@163.com

(编辑 王 超)