

镍含量对快速热压烧结制备 Ni/3YSZ 电解质性能的影响

杨悦, 李恩泽, 张政

(长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

摘要: 采用电场辅助下的快速热压烧结工艺, 制备了 Ni 掺杂的 3 mol% 氧化钇稳定氧化锆 (3YSZ) 固态电解质, 讨论了 Ni 的掺杂量在 3%~8% 范围内对烧结产物相组成、微观形貌、致密度及离子电导率的影响规律。研究表明, 当 Ni 掺杂量为 5% 时, 在恒压 20 MPa、升温速率 60 °C/min 升至 1 200 °C、保温 10 min 的工艺参数下, Ni/3YSZ 晶粒排列紧密, 相对密度可达 98%, 在 300 °C 测试温度下离子电导率达 6.24 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。通过利用多物理场耦合软件 COMSOL 建立了三维多通道错流稳态单电池模型, 以多通道平板式阳极支撑固体氧化物燃料电池 (SOFC) 为研究对象, 评价所制备的不同 Ni 含量 3YSZ/Ni 固态电解质的导电性能, 其功率密度可达 22 W/m², 为提高 SOFC 电解质的低温性能提供新的途径。

关键词: 材料加工工艺; 固态电解质; 快速热压烧结; 离子电导率; 掺杂

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2025)10-3162-07

DOI: 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20231459

Effect of Ni content on performance of Ni/3YSZ electrolyte fabricated by fast hot-pressing sintering

YANG Yue, LI En-ze, ZHANG Zheng

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: In this paper, fast hot-pressing sintering process assisted by an electric field was employed to fabricate Ni-doped 3 mol% yttria-stabilized zirconia (3YSZ) solid-state electrolytes. The effects of Ni doping content ranging from 3% to 8% on the phase composition, microstructure, densification, and ionic conductivity of the sintered products were investigated. The research findings indicate that when the Ni doping content is 5%, under process parameters of constant pressure at 20 MPa, heating rate 60 °C/min to 1 200 °C, hold for 10 min, the Ni/3YSZ grains are tightly packed with a relative density of up to 98%. At a test temperature of 300 °C, the ionic conductivity reaches 6.24 $\mu\text{S}/\text{cm}$. By utilizing the multiphysics coupling software COMSOL, a three-dimensional multi-channel cross-flow steady-state single cell model was established, taking the multi-channel planar anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) as the research subject. The electrical conductivity of the prepared 3YSZ/Ni solid-state electrolytes with different Ni contents was evaluated, and the power density achieved could reach 22 W/m². This provides a new

收稿日期: 2023-12-11.

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(2020C029-3).

作者简介: 杨悦(1974-), 女, 教授, 博士. 研究方向: 新型导电陶瓷制备及其性能. E-mail: yangyue@ccut.edu.cn

approach to enhancing the low-temperature performance of SOFC electrolytes.

Key words: materials processing technology; solid-state electrolyte; fast hot-pressing sintering; ionic conductivity; doping

0 引 言

燃料电池作为一种新型的能源转换装置,是缓解当下能源短缺问题的重要途径之一。其中,钇稳定氧化锆(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)因其耐高低温且不易燃,是固体氧化物燃料电池中应用最广泛的固态电解质之一。利用该固态陶瓷电解质组装的固态氧化物燃料电池具有较高的离子电导率、较宽的电化学稳定窗口及很高的安全性^[1-3]。在关于固态电解质制备方法的研究中,快速热压烧结(Fast hot-pressing, FHP)技术因可以显著缩短烧结时间、降低烧结温度,并保证组织及成分的稳定性而备受关注^[4]。相比其他传统烧结工艺,FHP可以在极短的时间内实现材料的致密化,实现几十摄氏度甚至几百摄氏度每分钟的加热速率,烧结压力高且烧结温度低。本课题组曾采用FHP制备LLZO^[5],以及采用闪烧工艺制备碳纳米管掺杂3YSZ^[6]。Guo等^[7]通过在3YSZ中掺杂Fe₂O₃,研究其对晶粒和致密度的影响,以改善其性能。Ammar等^[8]通过掺杂ZnO来改善3YSZ电化学效应,结果表明,随着浓度增加晶粒尺寸逐渐增大,在0.75%含量下致密度显著提高,裂纹显著减少。Fan等^[9]通过高导电性少层石墨烯对3YSZ进行掺杂,大幅度提升了其电导率。Xiao等^[10]利用还原氧化石墨烯作为复合组分和导电添加剂,实现了rGO/3YSZ复合材料的环境闪烧,通过掺杂改善了其电化学性能。由此可见,不同组分的掺杂可以进一步改善固态电解质的导电性能。

本文应用FHP工艺制备了Ni/3YSZ固态电解质,探究了Ni掺杂量对相组成、微观结构、相对密度及离子电导率的影响。同时,对其进行模拟计算,根据氢氧气体交错流场,讨论电池电位、流道速度、组分浓度对电池性能的影响,分析这些参数之间的内在联系,更好地为平板式阳极支撑固体氧化物燃料电池的工作状态控制和结构优化设计提供理论支持。此外,对其进行单电池性能分析,以评价Ni/3YSZ固态电解质的导电性能。

1 材料与方法

1.1 Ni/3YSZ粉末的合成

试验所用的原料均为商用材料:3YSZ(纯度99.9%)、NiO(纯度99.5%)。采用固相反应法制备目标成分Ni/3YSZ。NiO的掺杂量分别为3%、5%和8%。按质量分数混合3YSZ与NiO粉末,将粉末充分混合后放入球磨罐中,选取 $\varnothing 10$ mm和 $\varnothing 5$ mm两种直径大小的低碳钢球作为磨球,钢球与粉料的质量比为3:1,同时加入异丙醇作为过程球磨溶剂,应用高速三维行星球磨机(XGB04)以400 r/min的转速对粉末进行球磨12 h,干燥后研磨,保证颗粒成分均匀细化。

1.2 快速热压烧结3YSZ陶瓷电解质

将预煅烧粉末松散地填充到内径为20 mm的石墨/冲孔模具中,以石墨纸作为间隔片,分离粉末、石墨及冲孔,将模具置于FHP烧结炉腔内。炉内真空度保持10 Pa,启动液压装置,使烧结全程保持恒压20 MPa,以60 °C/min的加热速率加热升温至1 200 °C,并在此温度下保温10 min。通过模具的冲孔,使用红外探照进行温度监控测量。最终得到烧结样品。

脉冲电流通过粉体颗粒,会产生电火花并激发等离子体,等离子体中的高能粒子会在颗粒间微区电场的诱导下撞击颗粒表面,有助于去除颗粒表面的吸附气体和钝化层,起到净化杂质、提高晶界扩散的作用。同时,脉冲电流直接作用在粉体颗粒上,会使粉体颗粒产生焦耳热,从而实现迅速升温。特别是在颗粒间的接触点附近,电流通过的瞬间会产生上万度的局部高温,在高压载荷和局部高温的共同作用下,扩散传质得到显著提升,加快样品的致密化过程。当施加的压力超过粉体材料的屈服强度时,会迫使材料发生塑性变形,直至材料中的孔洞完全闭合,完成致密化。由于烧结时间短,使得制备具有亚微米乃至纳米级晶粒尺寸特征的块体材料成为可能。

1.3 组织性能表征

使用X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D/max-2500PC, Japan)对样品进行物相分析。

使用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM, S4800, Japan)观察样品断口微观形貌。使用电化学工作站(CHI660, 上海辰华)在 250~400 °C 温度下,以 1~10⁶ Hz 的频率测量离子电导率。在测量之前,将烧结样品的两侧抛光,并涂上一层薄薄的导电银层,形成银电极;对抛光后样品进行电化学性能测试,并通过计算得到离子电导率值。

1.4 模拟数学模型

就 SOFC 单电池片的数值模拟情况来说,电池内部主要工作参数一般参考电池片的电流密度、气体压强、组分浓度和传热情况,而这些参数之间存在着强耦合的关系。针对这种多物理参数同时作用而又相互影响的数学模型,需把握反应过程中的能量守恒、质量守恒、动量守恒 3 个基本环节。

本文选取多通道 SOFC 错流(阳极和阴极气体进出口方向相交)模型为研究对象,所得的仿真结果是在电池电压为 0.5 V 的边界条件下确定的。电池片几何模型被简化为 5 个部分,分别为阳极氢气通道、阴极空气通道、阳极扩散层、阴极扩散层、电解质。此次数值模拟主要涉及 4 个物理仿真模块,分别为电极电位模块、自由和多孔介质流动模块、多孔介质传热模块、浓物质传递模块。

本文仿真模型的部分参数如下:气体通道的长度为 60 mm,通道口的宽度为 2 mm,高度为 1 mm;电池的阳极扩散层厚度为 1 mm,阴极扩散层厚度为 0.4 mm,电解质厚度为 0.1 mm;电池的工作温度为 300 °C,出口压强为一个大气压;阳极通道中氢气的入口速度为 1.0 m/s,摩尔分数为 95%;阴极通道中氧气的入口速度为 2.5 m/s,摩尔分数为 20%;水蒸气的摩尔分数为 5%;在多孔介质中,孔隙率为 0.3。通过改变 3 种不同 Ni 掺杂量下的电解质参数,获得其单电池性能,以评价 Ni/3YSZ 固态电解质的导电性能。

2 结果与讨论

图 1 为 XRD 衍射图谱,确定了在 3%、5% 和 8% 3 种不同 Ni 含量下快速热压烧结 3YSZ。从改变 Ni 含量所得样品的 XRD 图谱可以看出,烧结体样品的主晶相均与标准卡片钇稳定氧化锆四方相 t-YSZ(PDF#50-1089)和 Ni 元素(PDF#04-

0850)结构相匹配。当 Ni 含量为 3% 时,制备得到的样品的部分峰低于标准钇稳定氧化锆四方相 t-YSZ,这表明其晶格可能存在缺陷,如空位或杂质相。原因是掺杂组分含量较低,生成的相不稳定。当 Ni 含量提高到 5% 时,形成了较为稳定的相。对于 Ni 含量为 8% 的烧结样品,各峰都高于标准钇稳定氧化锆四方相 t-YSZ,表明晶格结晶度过高。原因在于过多的 NiO 在电解质内部生成熔融物,富集在晶界处,且气体无法排除,被晶粒包裹,致使空位的出现。随着掺杂量的增加, Ni 元素越发明显, XRD 的峰值变高,这表明烧结得到的样品具有更好的结晶度,较好的结晶度在提高 3YSZ 样品的离子电导率方面发挥重要作用。

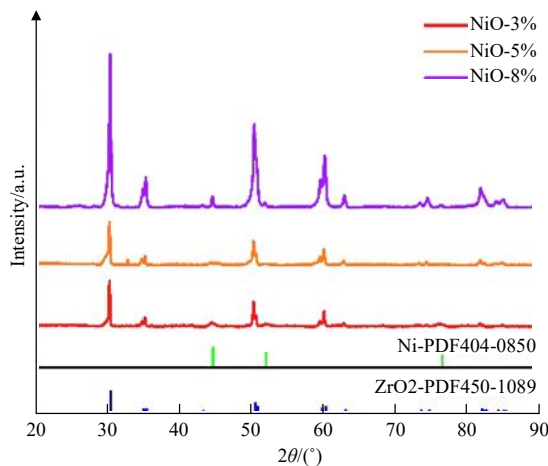


图 1 不同 Ni 浓度下烧结 3YSZ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of 3YSZ samples sintered at different Ni concentrations

不同 Ni 浓度下烧结样品断口形貌图如图 2 所示。掺杂量为 3% NiO 的烧结样品如图 2(a)所示,此时气孔较多,晶界模糊。这是由于掺杂量低,导电性差,焦耳热产能低,驱动力小,晶界移动速率缓慢,晶粒生长迟缓,样品整体致密度值(93.5%)较低,孔隙率(6.5%)较高,电导率值小。当掺杂量为 5% NiO 时,样品断口的扫描电镜图如图 2(c)所示,导电性上升,气孔逐渐缩小和变形,粒界进一步发育扩大,相邻晶粒之间的相互作用增强,使晶粒排列紧密,陶瓷内部的孔隙和缺陷变少,晶界电阻变小,烧结致密度提高到 98%,孔隙率降低至 2%。当掺杂量为 8% NiO 时,样品断口的扫描电镜图如图 2(e)所示,晶粒异常长大,气孔被包裹在晶粒内部。这是由于掺杂量过高,晶界移动速率提高、驱动力增强,晶界移动速率大

于气孔移动速率,深入晶粒内部的气孔较难排除,过多的 NiO 在电解质内部生成熔融物,富集在晶界处,阻碍了离子传导。同时,使致密度略有降低(约 95.4%),孔隙率增至 4.6%,离子电导率下降。高倍下断面形貌图如图 2(b)、(d)、(f)所示,相关研究表明,晶粒之间易填充杂质形成玻璃相

膜,这种玻璃相的存在阻碍了氧离子传输通道,从而降低了氧离子的导电率,而 NiO 的掺杂固溶了晶界处的杂质,可形成高导电率的相,或使杂质相团聚,拓宽了离子传输通道,增加了导电率。表 1 为不同 Ni 浓度下烧结 3YSZ 样品的离子电导率及相对密度。

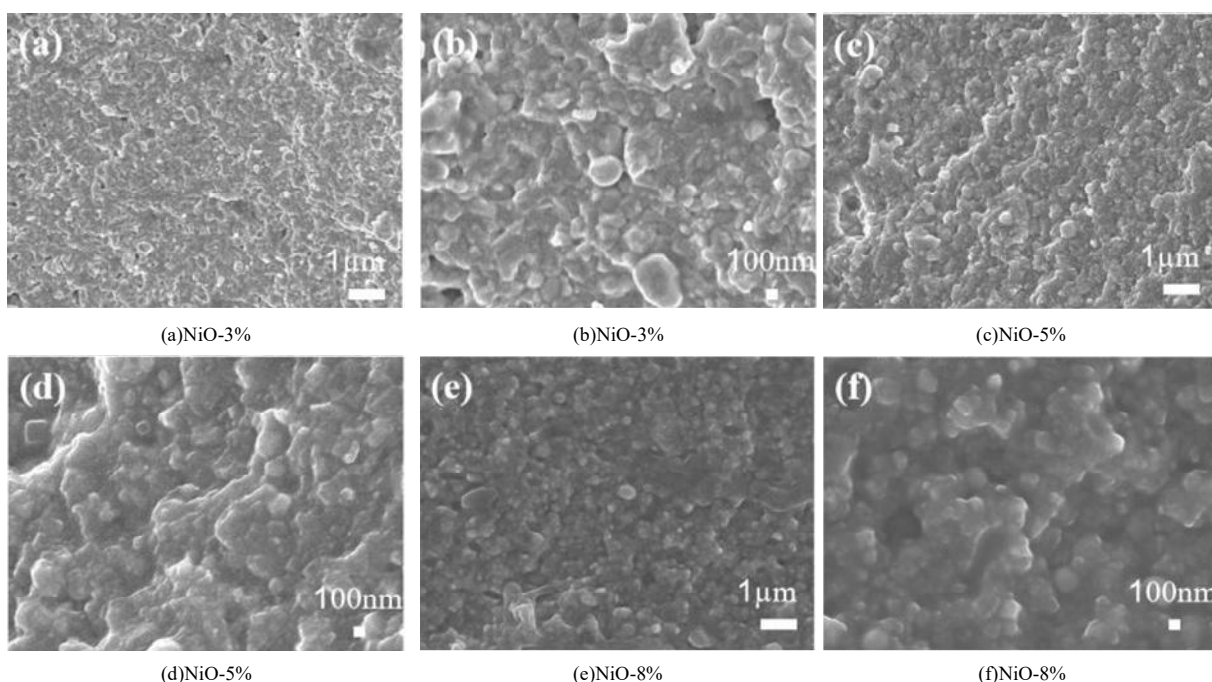


图 2 不同 Ni 浓度下烧结样品断面低倍扫描电镜显微图

Fig. 2 Low magnification SEM of sintered sample cross-sections with different Ni concentrations

表 1 不同 Ni 浓度下烧结 3YSZ 样品的离子电导率及相对密度

Table 1 Ionic conductivity and relative density of sintered 3YSZ samples at different Ni concentrations

掺杂浓度/%	离子电导率/($\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	相对密度/%
3	2.61	93.5
5	6.24	98.0
8	2.04	95.4

图 3 为 250 °C 测试得到的阻抗谱,可以看出存在 2 个半圆,分别对应晶粒和晶界。拟合采用 $(R_1//CPE_1)$ 、 $(R_2//CPE_2)$ 模型,晶粒对应高频区,晶界对应低频区,其中, R 和 CPE 分别代表电阻元件和恒相元件。根据拟合曲线计算的样品阻值,计算样品的离子电导率,公式如下:

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

式中: σ 为样品的离子电导率; L 为样品厚度; R 为样品电阻; S 为样品表面积。

由图 3 可以看出, 5% Ni-3YSZ 烧结样品的半

圆直径最小,表明其阻值最小,而 8% Ni-3YSZ 烧结样品对应的半圆直径最大,表明其阻值最大。这是因为掺杂量过高会影响样品整体烧结均匀程度,导致导电性下降、阻值升高。

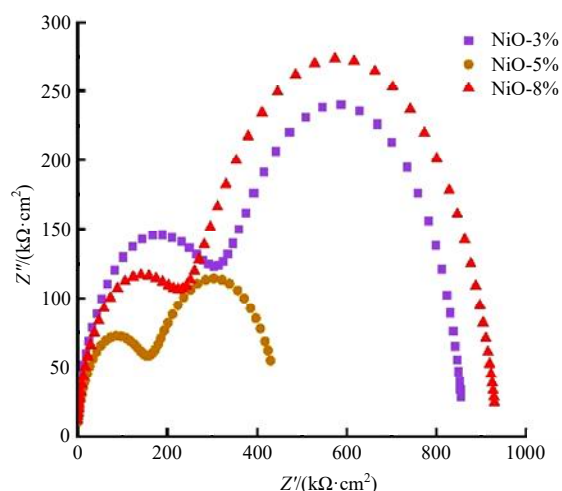


图 3 不同 Ni 浓度下烧结样品的典型电化学阻抗图谱

Fig. 3 Typical electrochemical impedance spectra of sintered samples at different Ni concentrations

在 NiO 掺杂 3YSZ 快速热压烧结过程中,随着 NiO 浓度的提高,样品的烧结状态提升,制备出的样品的离子电导率出现先升高后下降的趋势。通过引入导电性固相氧化物 NiO 改变 3YSZ 的化学组成,可以提供额外的导电路径。NiO 作为导电性固相氧化物,可以在晶格中形成导电通道,通过电子传导的方式提升材料的导电性能。掺杂 NiO 可以改变 3YSZ 的电子结构和化学组成,使其在晶格中引入缺陷和空位,进而影响电子传导性能和离子迁移性能。在 300 °C 温度测试下,5%Ni-3YSZ 的晶粒离子电导率最高可达到 6.24 $\mu\text{S}/\text{cm}$,晶界离子电导率最高可达 3.13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。当 NiO 浓度增加到 8% 时,良好的导电性会导致局部过度烧结,晶粒粗大,孔隙高,因此离子电导率反而降低。

图 4 为通过模拟产生的对地电极电位和电解质电位的分布情况,对地电极电位几乎为零,电流矢量流向中心。电解质电位分布均匀,系统中没有明显的局部浓度极化或者电流密度不均匀现象,表明系统运行稳定,电荷传输均匀,且能够有效地支持所需的电化学反应。因此,通过监测和优化电解质电位分布,有助于提升电化学装置的

效率、稳定性和寿命。

图 5 为通过模拟产生的阳极通道内的速度场分布情况,电池内的气流速度都很小。受气体本身黏性系数的影响,气流在流道壁面上形成了边界层,导致通道中心的速度大于四周靠近壁面的流速。

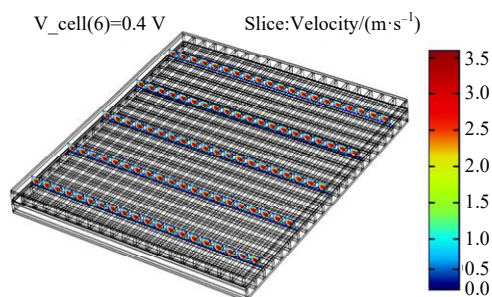


图 5 NiO-5% 样品参数模拟下速度场分布情况

Fig. 5 Velocity field distribution under NiO-5% sample parameter simulation

阴极流道的空气气流速度一般远高于阳极流道,因此空气气流常作为 SOFC 的主要冷却方式,可以通过控制空气气流的速度调控整个燃料电池的温度。此外,由于还原反应速率较慢,也需要提供充足的空气来保证运行效率。

图 6 为通过模拟产生的温度及等温线分布情况。从燃料入口侧向结构中间区域,温度逐渐增

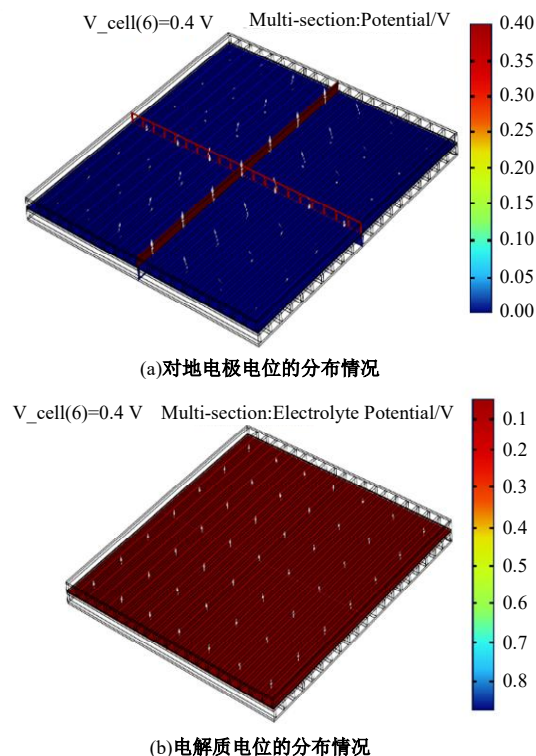


图 4 NiO-5% 样品参数模拟下电位分布情况

Fig. 4 NiO-5% sample parameter simulation potential distribution

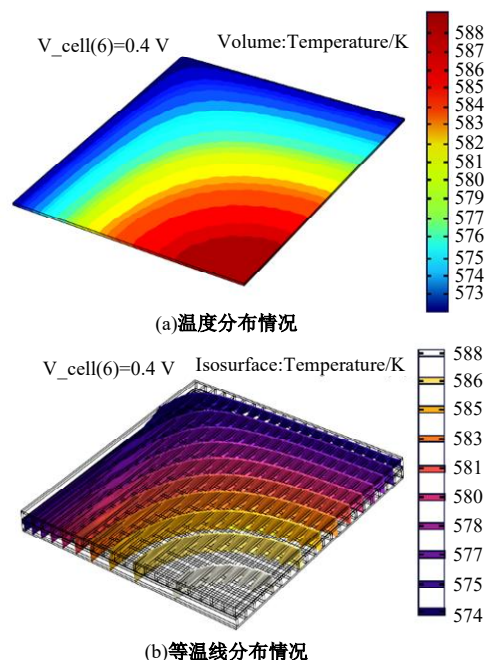


图 6 NiO-5% 样品参数模拟下温度分布及温度等温线分布

Fig. 6 Temperature and isothermal lines distribution of NiO-5% sample parameter simulation

加,这是因为 SOFC 错流结构中较短的气体通道有助于提高系统的热传递效率,使局部温度升高,进一步促进了反应速率的增加。

图 7 为通过模拟产生的气体浓度分布图。如图 7(a)所示,氧气浓度在进气口前半部分下降得很快,后续浓度下降速度趋于缓慢。这是因为阴极通道中的氧气摩尔分数变化速率随着反应的进行加快,根据反应动力学原理,化学反应速率与反应物浓度成正比,氧气被消耗后浓度下降,反应速率也紧随变慢,氧气消耗速度也因此减小。从图 7(b)可以很容易看出,在阳极扩散层与电解质 2 个部分,氢气在同一水平界面上分布得比较均匀。该结果表明,阳极多孔介质的存在并不会明显影响阳极中的气体分布。这是因为阳极支撑的固体氧化物燃料电池的阳极扩散层比电解质层厚很多。较厚的阳极有利于气体水平方向的扩散,从而使氢气同一水平界面分布趋向一致。

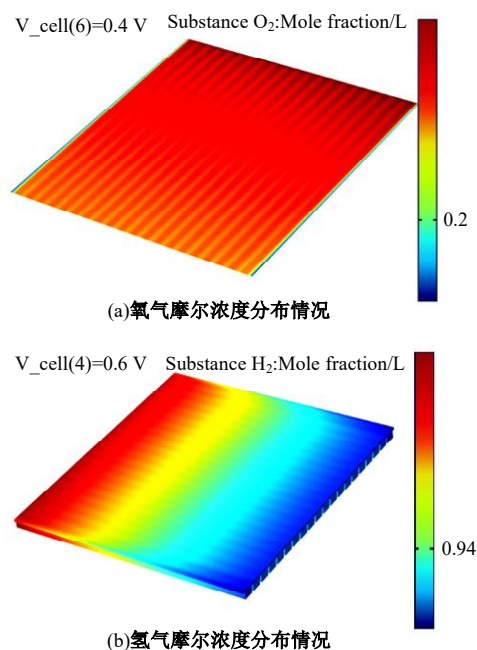


图 7 NiO-5% 样品参数模拟下气体浓度分布图
Fig. 7 Gas concentration distribution diagram of NiO-5% sample parameter simulation

图 8 为不同 Ni 含量的单电池性能模拟结果。从图 8 中可以看出,当 Ni 掺杂量为 5% 时,单电池性能最好。可以评估出 Ni 含量为 5% 的固态电解质材料的导电性能最好,其最大功率密度在 300 °C 条件下可达 22 W/m²。

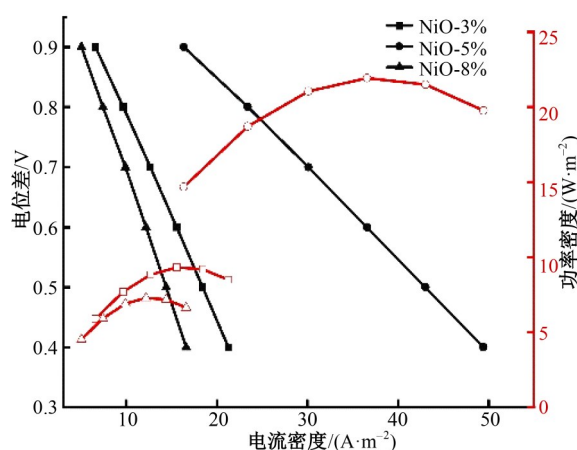


图 8 不同 Ni 含量样品参数模拟下单电池性能模拟结果
Fig. 8 Simulation results of single-cell performance under different Ni content sample parameters simulation

3 结 论

(1) 采用快速热压烧结技术,在 1 200 °C 下保温 10 min,制备得到纯四方相、高效离子传导 Ni/3YSZ 固态电解质陶瓷,且样品结晶度较高。

(2) 当 Ni 掺杂量从 3% 升高到 5% 时,陶瓷内部的孔隙及缺陷显著降低,晶粒排列紧密,烧结致密度从 93.5% 提高至 98%;当掺杂量进一步升高到 8%,烧结致密度降低至 95.4%,致密度随温度升高呈现先增后减的趋势。电导率同致密度变化趋势相同,呈先增后减趋势。

(3) 计算 5% Ni 掺杂量烧结样品在 300 °C 测试温度下的晶粒电导率最高达 6.24 μS/cm。通过单电池性能模拟可以评定 5% Ni 含量的单电池性能最好,最大功率密度可达 22 W/m²,为提高 SOFC 电解质的低温性能提供新的途径。

参考文献:

- [1] Guan S H, Liu Z P. Theoretical aspects on doped-zirconia for solid oxide fuel cells: From structure to conductivity[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2021, 34(2): 125-136.
- [2] Lyu Y M, Xie J T, Wang D B, et al. Review of cell performance in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Science, 2020, 17(55): 7184-7207.
- [3] 赵雅婷,王振华,孙克宁. 闪烧技术在固体氧化物燃料电池关键材料制备中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 104-112.
Zhao Ya-ting, Wang Zhen-hua, Sun Ke-ning. Flash

- sintering in preparation of key materials for solid oxide fuel cells[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(1): 104-112.
- [4] Laptev A M, Zheng H, Bram M, et al. High-pressure field assisted sintering of half-cell for all-solid-state battery[J]. Materials Letters, 2019, 247: 155-158.
- [5] 杨悦, 马天惠, 赵培雷, 等. 快速热压烧结制备立方相 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 固态电解质[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2023, 53(8): 2272-2276.
- Yang Yue, Ma Tian-hui, Zhao Pei-lei, et al. Preparation of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte by fast hot-press sintering[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2023, 53(8): 2272-2276.
- [6] 杨悦, 赵培雷, 马天惠, 等. 碳纳米管掺杂 3YSZ 陶瓷的低温闪烧[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2024, 54(2): 394-399.
- Yang Yue, Zhao Pei-lei, Ma Tian-hui, et al. Flash sintering of 3YSZ doping with CNT at low temperature[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2024, 54(2): 394-399.
- [7] Guo F W, Xiao P. Effect of Fe_2O_3 doping on sintering of yttria-stabilized zirconia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(16): 4157-4164.
- [8] Ammar E, Tamoghna C. Study on the electrochemical effect of ZnO addition on flash sintering of 3 mol% yttria stabilized zirconia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(14): 6260-6271.
- [9] Fan Y C, Kang L J, Zhou W W, et al. Control of doping by matrix in few-layer graphene/metal oxide composites with highly enhanced electrical conductivity[J]. Carbon, 2015, 81: 83-90.
- [10] Xiao W W, Ni N, Fan X H, et al. Ambient flash sintering of reduced graphene oxide/zirconia composites: role of reduced graphene oxide[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 70-76.