

Sc/Bi 共掺杂 YSZ 电解质膜微结构调控与性能强化研究

夏豪骏, 金之豪, 陈献富, 邱鸣慧, 范益群*

(南京工业大学 化工学院, 材料化学工程全国重点实验室, 南京 211816)

摘要: 为提升氧化钪稳定氧化锆(YSZ)电解质膜在中温固体氧化物电解池(SOEC)中的应用性能,本研究采用 Sc 和 Bi 共掺杂策略,结合流延成型工艺,对 YSZ 电解质膜致密化行为及电化学性能进行协同调控。通过调控 Sc/Bi 的掺杂比和总掺杂浓度,探究了其对电解质膜烧结特性、微观结构和离子传导性能的影响。研究表明,当 Sc/Bi 掺杂比为 6:4,总掺杂浓度为 10%时,电解质膜在 1 400 °C 烧结条件下获得了优异的致密结构,相对致密度超过 96%,并在 600~800 °C 范围内表现出优异的氧离子导电性能(800 °C 下电导率为 5.35×10^{-2} S/cm)。XPS 分析显示,该掺杂体系显著提升了氧空位与 O-H 基团的含量,优化了氧离子迁移路径。同时,流延成型工艺通过改善 Bi 在晶界处的偏析,进一步降低了晶界阻抗,实现了较低的活化能(0.52 eV)。本研究提出的 Sc/Bi 共掺杂耦合流延成型工艺,有效解决了传统 YSZ 电解质膜在中温下性能不足的问题,为 SOEC 电解质的中温化发展提供了可行的新路径和材料支持。

关键词: 元素掺杂; 流延成型; YSZ 电解质膜

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0070-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.008

随着固体氧化物电解池(SOEC)技术的不断发展,其在高效氢气制备领域展现出广阔应用前景^[1-3]。然而,电解质材料在高温下的依赖性制约 SOEC 长期稳定运行的关键问题。当前主流电解质——氧化钪稳定氧化锆(YSZ)虽具有优异的结构稳定性和化学惰性,但其在 600~800 °C 中温区的氧离子电导率仍显不足,需在 800~1 000 °C 的高温条件下运行以保证电导性能^[4-5]。这不仅造成系统能耗增加,还易引发热应力累积、电极/电解质界面反应加剧以及密封材料失效等问题,严重阻碍其商业化应用进程^[6]。

为实现 YSZ 电解质在中温区的高性能运行,当前研究主要聚焦于材料掺杂与成膜工艺的协同优化。其中,阳离子掺杂被广泛认为是提升 YSZ 低温导电性能的有效策略^[7]。掺杂三价稀土离子如 Sc³⁺ 可以显著增强氧空位的生成和迁移,从而有效提高氧离子电导率,尤其在中温区具有显著优势。但 Sc₂O₃ 价格昂贵、资源有限,其实际应用受限^[8]。另一方面,Bi₂O₃ 作为典型的快离子导体,掺杂至 YSZ 中不仅能进一步提升氧离子电导率,还能显著改善粉体的烧结特性,降低致密化温度^[9]。Sc 和 Bi 元素的协同掺杂有望在提升导电性能的同时改善材

收稿日期: 2025-06-30; 修改稿收到日期: 2025-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(U22A20410)

第一作者简介: 夏豪骏(1999-),男,江苏常州人,硕士研究生,主要研究方向为膜材料应用与研究。* 通讯作者, E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

引用本文: 夏豪骏,金之豪,陈献富,等. Sc/Bi 共掺杂 YSZ 电解质膜微结构调控与性能强化研究[J]. 膜科学与技术, 2025,45(6):70-79.

Citation: Xia H J, Jin Z H, Chen X F, et al. Study on microstructure regulation and performance enhancement of Sc/Bi co-doped YSZ electrolyte membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025,45(6):70-79.

料的烧结行为与微结构稳定性,提高YSZ在中温下的服役性能。Lyu等^[10]通过掺杂0.98%(摩尔分数,下同)Sc₂O₃和2.44%Yb₂O₂到8YSZ中,在1000℃下测得电导率为0.18 S/cm。Luca等^[11]向8YSZ中掺杂了4%Bi₂O₃,在1100℃和900℃烧结制备的电解质膜在650℃工作温度下测得氧离子电导率分别为 6.06×10^{-2} S/cm和 4.44×10^2 S/cm。

除了材料本体的优化,膜层结构的调控也是改善YSZ性能的关键手段。较薄的电解质膜不仅能缩短氧离子迁移路径,还可有效降低传导活化能,从而提高整体电导性能^[12]。在众多成膜工艺中,流延成型技术因其工艺可控性强、适合大面积制备且成本较低,成为实现电解质膜薄层化的理想选择^[13-15]。非水基体系[如甲基乙基甲酮(MEK)-乙醇共沸溶剂]^[16-18]尽管具备干燥速度快、成膜强度高优点,但由于其存在一定的毒性和环境安全隐患,在实际应用中受到限制。相比之下,水基体系虽然在干燥过程中易出现膜体开裂、成膜效率较低等问题^[19],但因其具有环保性好、毒性低、成本低等显著优势^[20],尤其契合当前绿色制造的发展趋势,逐渐成为电解质膜流延制备中的研究热点,如Moreno等^[21]成功制备出高致密度、无缺陷的8YSZ电解质膜。通过调控流延浆料的组分与流变特性,可获得厚度可控、结构致密的电解质膜,为进一步提升材料电化学性能提供了可靠工艺基础。

综上所述,基于Sc/Bi共掺杂与流延成型工艺的协同调控策略,为突破YSZ电解质在中温SOEC运行条件下的性能瓶颈提供了新思路。本研究围绕掺杂组分调控与流延浆料优化,系统开展YSZ电解质膜的结构设计与性能增强研究,为SOEC关键材料的中温化发展提供理论支持与技术储备。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

氧化铈、氧化铪,上海麦克林生化科技股份有限公司;甘油(分析纯)、聚乙烯醇溶液(PVA,质量分数10%)、三乙醇胺(TEA,分析纯)、聚乙二醇(PEG-400,分析纯)、正丁醇(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;导电银浆,上海市合成树脂研究所;200~300 nmYSZ粉体,南京膜科技产业园;去离子水,实验室自制。

1.1.2 主要仪器设备

粉末压片机,769YP-24B,天津市科器高新技术公司;微型流延机,LY-150W,北京东方泰阳有限公司;行星球磨机,YXQM,长沙米淇仪器设备有限公司;旋转流变仪,MCR 102e,奥地利Anton paar;X射线荧光光谱仪,日本Rigaku ZSX Primus III+;场发射扫描电镜,S-4800,日本HITACHI;电化学工作站,Solartron 1260/1287,阿美特克科学仪器;浮力天平,PXX224ZH,奥豪斯仪器(常州)有限公司。

1.2 电解质膜制备

本实验采用不同物质的量比 $[n(\text{Sc}) : n(\text{Bi}) = 2 : 8, 4 : 6, 6 : 4, 8 : 2]$ 配置,分别以5%(摩尔分数,下同)、10%、15%、20%的总掺杂量将Sc/Bi掺杂至YSZ粉体中进行材料制备。当 $n(\text{Sc}) : n(\text{Bi}) = 2 : 8$,总掺杂量为10%时,材料组成为 $n(\text{Sc}_2\text{O}_3) : n(\text{Bi}_2\text{O}_3) : n(\text{YSZ}) = 2 : 8 : 90$ 。首先按比例计算所需Sc₂O₃、Bi₂O₃与YSZ的质量,称量后置于尼龙球磨罐中,加入无水乙醇作为溶剂,使用粒径为2 mm、5 mm、8 mm,质量比为5 : 3 : 2的高纯锆珠 $[\omega(\text{ZrO}_2) \geq 95\%]$ 进行混合球磨。球磨机转速设定为400 r/min,采用正反交替模式,每运行30 min暂停5 min,防止设备过热。球磨持续4 h后,将浆料倒入结晶皿中,于70℃烘箱中干燥12 h,彻底去除乙醇,得到块状物料。经研钵研磨并过100目筛后,将粉体置于坩埚中,于空气气氛下以2℃/min升温至600℃进行煅烧,保温6 h,随后以3℃/min降温至室温。煅烧后的产物再过300目筛,获得Sc/Bi共掺杂YSZ陶瓷粉体。在此基础上,选用干压及流延两种不同工艺制备电解质膜。通过干压法优化掺杂元素配比与浓度,之后通过流延法进一步对比不同制备工艺对电解质膜微结构及电化学性能的影响。

以干压法制备电解质膜时,将煅烧后的粉体与甘油(润滑剂)和聚乙烯醇(PVA,黏结剂)混合,提高其均匀性与生坯机械强度。混合物在石英研钵中充分研磨至粉体不黏附于研钵表面,表明混合均匀。随后通过干压成型,压制成直径为26 mm、厚度约1.2 mm的圆形生坯。采用一步烧结工艺,于马弗炉中以2℃/min升温至1400℃后保温2 h,再以3℃/min降温,完成电解质膜的致密烧结。

以流延成型工艺制备电解质薄膜时,选用水基流延浆料体系。将煅烧后的电解质粉体与去离子

水、三乙醇胺混合,调节 pH 以提高浆料稳定性;随后依次加入聚乙烯醇(黏结剂)和 PEG-400(增塑剂)进行二次混合,并加入正丁醇作为消泡剂以去除气泡^[22]。配制完成的浆料在流延机上涂布于预热硅基膜表面,形成薄膜后,经干燥及后续烧结获得结构致密的 YSZ 薄膜电解质,烧结工艺参数与干压法一致。

1.3 电解质膜性能表征

采用场发射扫描电子显微镜对 YSZ 电解质膜微观形貌进行表征;采用 X 荧光光谱(XRF)测试不同电解质材料烧结前后 Bi₂O₃ 的质量占比变化;采用游标卡尺测量不同烧结温度下烧结前后 YSZ 电解质膜的直径变化,由式(1)计算径向收缩率^[23]:

$$\varphi = \frac{D_0 - D_s}{D_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: φ 为电解质膜的收缩率,%; D_0 为压制成型的电解质圆片的直径,mm; D_s 为烧结后电解质圆片的直径,mm。

以纯水为液体介质,用阿基米德排水法测定了圆形电解质膜的相对致密度,采用式(2)计算相对致密度^[24]:

$$\epsilon = \left(1 - \frac{m_w - m_d}{m_w - m_s}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: ϵ 是电解质膜的相对致密度,%; m_w 是电解质膜的湿重,g; m_d 是电解质膜的干重,g; m_s 是电解质膜的浮重,g。

将致密电解质膜的两面均匀地覆盖银浆作为集流体,随后连上银线连接仪器的测试电极。用 Solartron 1260A+Solartron 1287 阻抗谱分析仪结合 Z-View 软件测试电解质材料的电学性能,在交流幅度为 20 mV,频率范围为 0.1 Hz~1 MHz,温度范围为 600~800 °C(间隔温度为 50 °C),气氛为空气的条件下测试电解质膜的电化学阻抗谱(EIS)。采用式(3)计算电解质的电导率^[23]:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (3)$$

式中: σ 为电解质膜的氧离子电导率,S/cm; L 为电解质膜片的厚度,cm; R 为电解质膜片的电阻, Ω ; S 为电解质膜片的有效面积,cm²。

通过测试所得的电导率绘制阿伦尼乌斯图,随后拟合得到阿伦尼乌斯曲线方程,采用式(4)计算电解质电导活化能^[23]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{E_a}{K_b T}\right) \quad (4)$$

式中: σ 为电解质膜的氧离子电导率,S/cm; A 为前指数因子; T 为绝对温度,K; E_a 为活化能,eV; K_b 为玻尔兹曼常数。

2 实验结果与讨论

2.1 不同 Sc/Bi 掺杂比例对 YSZ 电解质性能的影响

首先研究了不同 Sc/Bi 掺杂比对电解质膜烧结行为以及电化学反应的影响。当 $n(\text{Sc}) : n(\text{Bi}) = 2 : 8$ 时,电解质片会发生断裂,无法得到完整的电解质膜。推测原因在于 Bi₂O₃ 含量过高,导致烧结初期局部致密化加快,而整体结构尚未完全致密,收缩梯度与应力集中,从而引发开裂。因此,在后续研究中不再考虑 2 : 8 的 Sc/Bi 掺杂比。图 1 为不同 Sc/Bi 掺杂比所制备的电解质膜相对致密度与收缩率变化图。以纯 YSZ 作为对照以对比分析掺杂对电解质膜的影响。结果表明,纯 YSZ 电解质的收缩率最大(21.5%),符合其典型的固相烧结机制,需要通过较大体积收缩实现致密化。相比之下,Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4 和 4 : 6 的样品收缩率有所降低,分别为 19.1%和 19.2%。而掺杂比为 8 : 2 的样品虽含有最低的 Bi₂O₃ 掺杂量,却表现出最小的收缩率,仅为 18.4%。这主要归因于 Sc 和 Bi 掺杂效应之间的协同机制。在 Sc 含量较高的情况下,Sc 的引入有效稳定了氧化锆的晶相结构,并引入大量氧空位,从而阻碍烧结过程中的离子扩散,表现为收缩率降低。与此同时,尽管 Bi₂O₃ 含量较低,但由于其熔点较低,在烧结过程中仍可能形成少量液相,进一步促进晶粒间的连接和颈部生长,从而在不引起剧烈收缩的情况下起到助烧结的作用。当 Bi 含量进一步

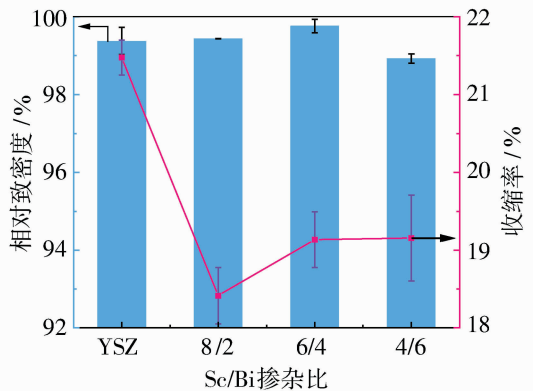
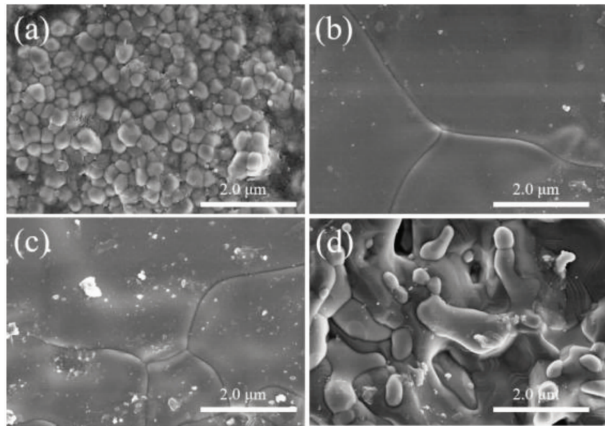


图 1 不同 Sc/Bi 掺杂比所制备的电解质膜的相对致密度和收缩率

Fig. 1 Relative density and shrinkage of electrolyte membranes prepared with different Sc/Bi doping ratios

升高时,液相烧结对致密化的作用逐渐明显。然而,当 Bi 含量过高时,形成的液相过多,且 Bi 元素挥发损失更明显,易导致在烧结过程中形成孔隙,从而引发致密度的下降。

为进一步分析不同 Sc/Bi 掺杂比对 YSZ 电解质膜微观结构的影响,进一步对所制得的各组样品微观形貌进行了观察,结果如图 2 所示。可以明显看出,随着 Bi 含量的逐步增加,样品中液相烧结特征愈加显著。存在的液相在高温烧结过程中促进了晶粒间界面的重排与迁移,导致晶界逐渐溶解甚至消失,进而形成了尺寸更大、形貌更连续的晶面结构。这种晶粒长大与晶界消失的现象表明,铋元素在烧结过程中的助熔作用显著增强,有助于材料致密化,但也可在掺杂过量时引发晶粒异常增长和结构不均的问题。



(a) 纯 YSZ; (b) 8 : 2; (c) 6 : 4; (d) 4 : 6

图 2 不同 Sc/Bi 掺杂比制备的电解质膜微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of electrolyte membranes prepared with different Sc/Bi doping ratios

图 3 展示了在总掺杂浓度为 10% 条件下,不同 Sc/Bi 掺杂比制得的电解质膜的电化学性能。以 Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4 (6Sc/4Bi) 所制得的电解质膜为例,分析了电解质膜在中温下 EIS 阻抗曲线变化规律,如图 3(a) 所示。可以看到电解质膜的阻抗曲线仅呈现单一弧形特征,这一现象可能由于高温下晶粒体相和晶界过程的弛豫频率接近,导致对应的频率重合,难以分辨。此外,两者响应的特征频率可能超出测试仪器的频率上限,即使将温度降低至 600 °C,也无法精确分离晶粒电阻(R_{bulk})和晶界电阻(R_{gb})。因此,本研究通过 EIS 曲线与实轴交点确定总电阻(R_{total}),进而计算氧离子电导率^[25]。如图 3(b) 所示,Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4 的电解质膜在整个测试温区内表现出最高的氧离子电导率,在 600 °C 和 800 °C 时分别达到 0.91×10^{-2} S/cm 和 5.27×10^{-2} S/cm。这主要得益于较高 Sc 含量下引入了足够的氧空位,同时膜结构高度致密化,显著提升了电化学性能。根据图 3(c) 中阿伦尼乌斯曲线拟合结果,Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4 的样品活化能为 0.710 eV,显著低于未掺杂 YSZ 的 0.924 eV。这表明 Sc 和 Bi 的共掺杂有效降低了氧离子的迁移能垒,从而提高了材料的离子导电性能。因此,后续研究过程中选用 Sc/Bi 掺杂比 6 : 4 作为合适的掺杂比例。

2.2 不同 Sc/Bi 总掺杂浓度对 YSZ 电解质性能的影响

总掺杂浓度作为影响 Sc/Bi 共掺杂 YSZ 电解质膜烧结行为和结构致密化程度的关键参数,其变化对材料的致密度与电化学性能具有显著影响。图 4 展示了 Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4 条件下,不同总掺杂

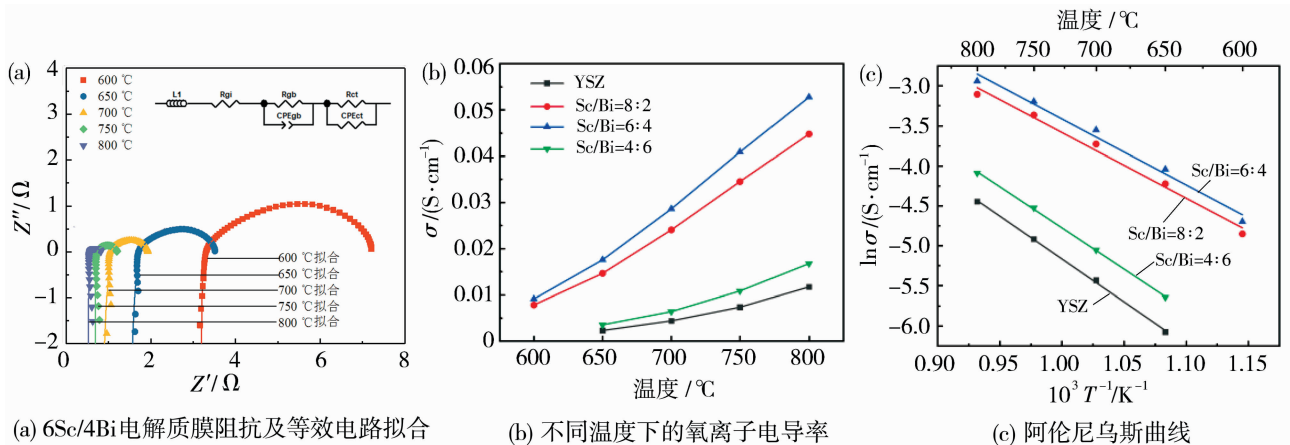


图 3 不同 Sc/Bi 掺杂比制得的电解质膜电化学性能

Fig. 3 Electrochemical properties of electrolyte membranes prepared with different Sc/Bi doping ratios

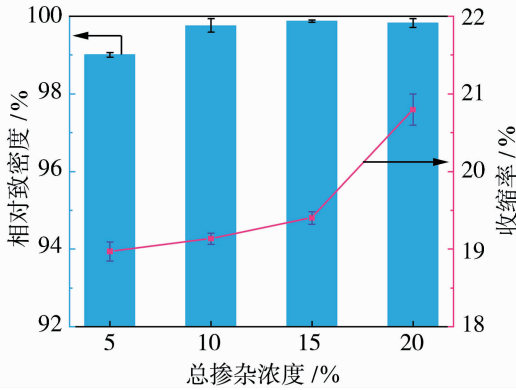


图 4 不同总掺杂浓度的 6Sc/4Bi 电解质膜的相对致密度和收缩率

Fig. 4 Relative density and shrinkage of 6Sc/4Bi electrolyte membranes with different total doping concentrations

浓度(5%~20%)的电解质膜在 1 400 °C 烧结后的相对致密度与收缩率变化趋势。如图所示,随着总掺杂浓度的升高,电解质膜的相对致密度与收缩率均有所提升。这主要是由于掺杂量的提高使得烧结

过程中原子迁移速率变快,促进更剧烈的致密化,进而导致体积进一步收缩。此外,Bi 含量的增加引入了更多液相,增强了物质迁移速率,显著促进了致密化过程。当总掺杂浓度≥10%时,电解质膜的相对致密度均接近 100%,证明了 Sc/Bi 共掺杂对膜层致密性的促进作用。

图 5 展示了 Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4,不同总掺杂浓度电解质膜经 1 400 °C 烧结后的微观形貌及 Bi 元素分布。在烧结过程中存在 Sc 与 Bi 对膜结构的协同调控:Sc 引入后阻碍离子扩散,表现为收缩降低,晶粒迁移更困难,而 Bi 引入后通过液相烧结促进电解质膜致密化。伴随着总掺杂量的提高以及 Bi 元素不可避免的损失,在高掺杂量下电解质膜晶粒尺寸仍相对较小。此外,针对 Bi 元素的分布情况进行了分析。EDS 结果表明,Bi 元素显著富集于晶界区域,存在晶界偏析,进一步证明了 Bi₂O₃ 通过液相烧结促进晶界扩散和颈部生长的机制^[26-28]。

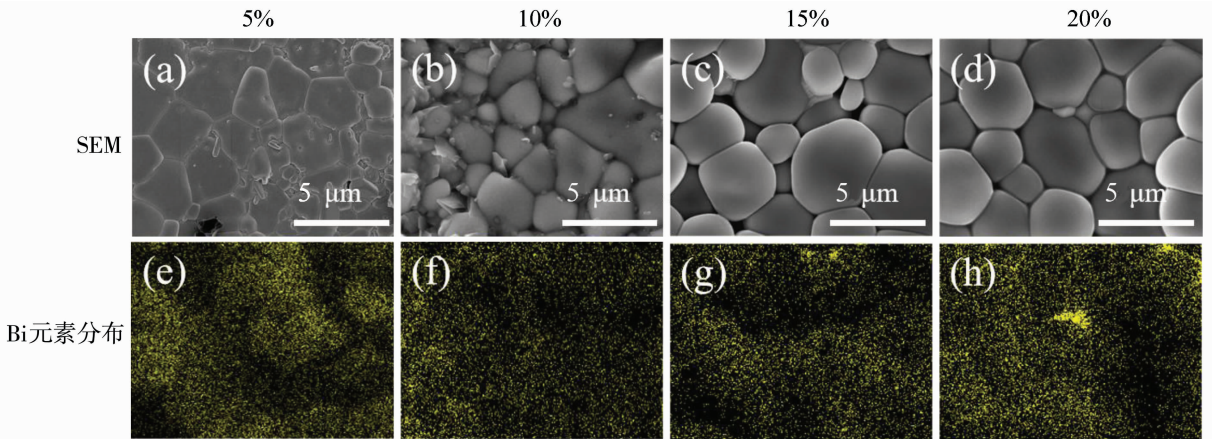


图 5 不同总掺杂浓度的 6Sc/4Bi 电解质膜 SEM[(a)~(d)]及 Bi 元素分布[(e)~(h)]

Fig. 5 SEM [(a)~(d)] and Bi element distribution [(e)~(h)] of 6Sc/4Bi electrolyte membranes with different total doping concentrations

图 6 展示了不同总掺杂浓度下制得的电解质的电化学性能。如图 6(a)所示,不同总掺杂浓度电解质膜的阻抗曲线同样呈现单一弧形特征,根据曲线与实轴的交点确定总电阻从而计算氧离子电导率。图 6(b)表明当掺杂总浓度为 10%时,样品在 600~800 °C 工作温度范围内表现出最优的氧离子电导率,说明 10%为最优掺杂浓度。随着掺杂浓度进一步增加,电导率呈现显著下降趋势,可能原因在于过量的 Bi₂O₃ 未能充分固溶于 YSZ 晶格,残留的 Bi₂O₃ 在 ZrO₂ 基体表面发生界面反应,阻碍了氧空

位的有效生成,从而抑制了氧离子迁移,导致电导率降低^[29]。图 6(c)为不同掺杂浓度样品的阿伦尼乌斯曲线拟合结果。可以看出,掺杂浓度为 10%的样品具有最低的活化能(0.711 eV),其余样品的活化能分别为 0.901 eV(5%)、0.861 eV(15%)以及 1.180 eV(20%)。这一结果进一步验证了 5%~15%的 Sc/Bi 共掺杂能够有效降低离子迁移能垒,提升 YSZ 基电解质膜的电导性能。

图 7(a)对比了不同总掺杂浓度的电解质材料烧结前后 Bi₂O₃ 占总质量比重的变化。结果表明,

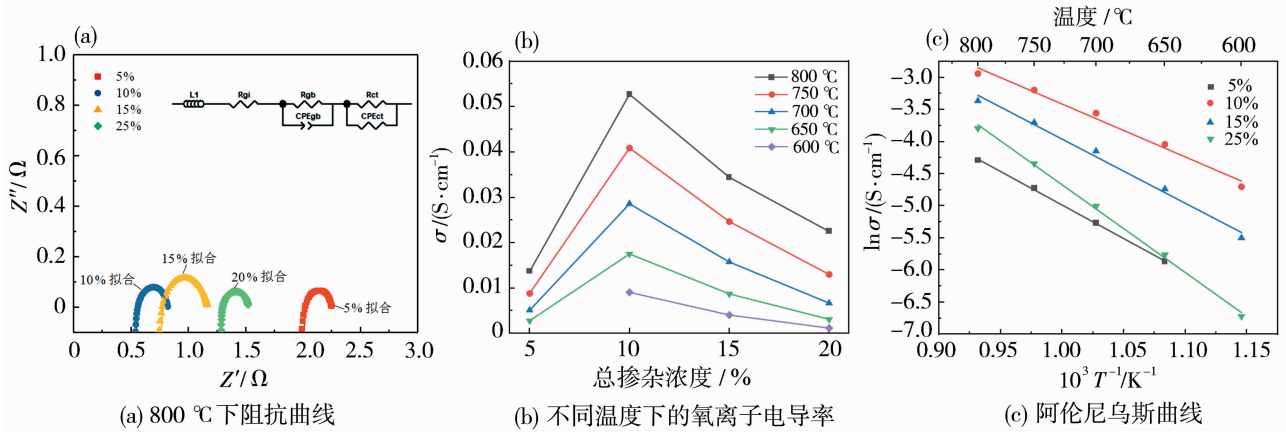


图 6 不同总掺杂浓度所制备的电解质膜电化学性能

Fig. 6 Electrochemical properties of electrolyte membranes prepared with different total doping concentrations

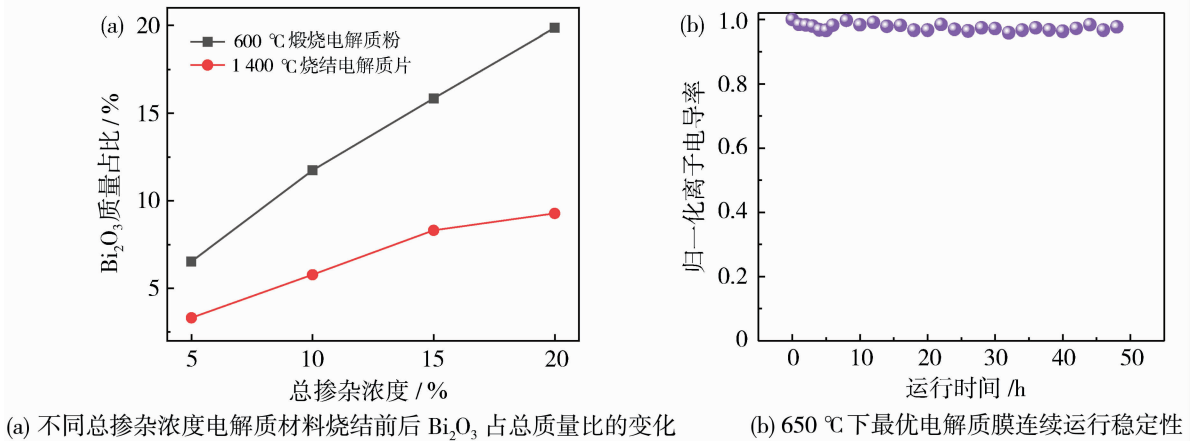


图 7 电解质材料稳定性

Fig. 7 Stability of the electrolyte materials

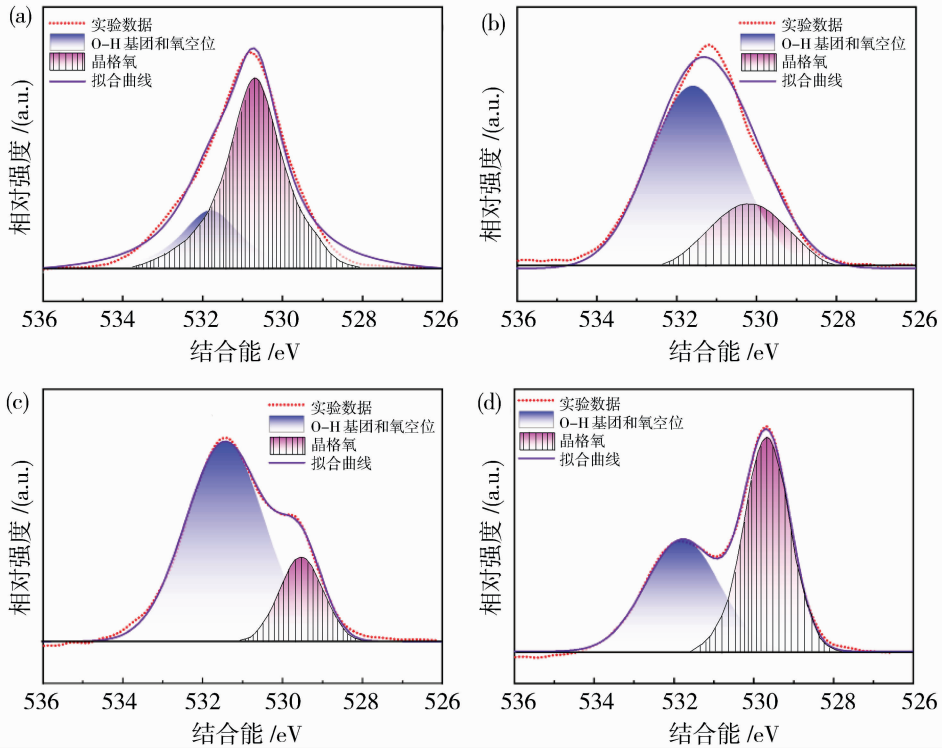
在电解质膜的制备过程中, Bi 元素的损失不可避免。为了确认电解质膜成型后的稳定性, 在 650 °C 的工作温度下对 Sc/Bi 掺杂比 6 : 4、总掺杂浓度 10% 的最优电解质膜电导率进行了连续测试, 结果如图 7(b) 所示。在长时间运行下电解质膜的电导率基本保持不变, 证明了其具有优异的稳定性的, 为其在中温下的实际应用提供了保障。

通过 XPS 分析了 Sc/Bi 掺杂比为 6 : 4, 不同总掺杂浓度的电解质膜的 O 1s 能谱, 结果如图 8 所示。在 O 1s 能谱中, 观察到两个主要峰: 其一位于约 529.8 eV, 对应于晶格氧; 另一个特征峰位于约 531.3 eV, 对应于氧空位和 O—H 基团^[30-31]。为了定量分析氧空位和 O—H 基团的浓度, 对不同材料的谱图进行峰面积拟合, 计算得到 O—H 基团与氧空位的合计峰面积占总面积的比例。结果显示, 随着总掺杂量的增加, 该比例呈现出先升高后降低的

趋势, 具体而言, 在总掺杂量为 5%、10%、15% 和 20% 时的面积比值分别为 0.258、0.674、0.691 和 0.422。该变化趋势表明, 适量的 Sc/Bi 共掺杂 (10%~15%) 显著促进了晶格中氧空位和 O—H 基团的形成, 有利于增强氧离子的迁移能力, 从而提高电解质膜的氧离子电导率。然而, 当掺杂浓度进一步提高至 20% 时, 面积比值反而下降, 可能是由于过量掺杂引起晶格畸变、缺陷聚集或第二相的形成, 从而抑制了氧空位的有效生成, 最终对离子传导性能产生负面影响^[32]。综合考虑成本与性能后, 最优的 Sc/Bi 掺杂总量与掺杂比分别为 10% 及 6 : 4。

2.3 流延成型对电解质膜微结构与性能的影响

选取 Sc/Bi 掺杂总量与掺杂比分别为 10% 及 6 : 4 所制得的电解质材料, 通过流延工艺制备了电解质薄膜以对比制备工艺对电解质膜微结构与电化

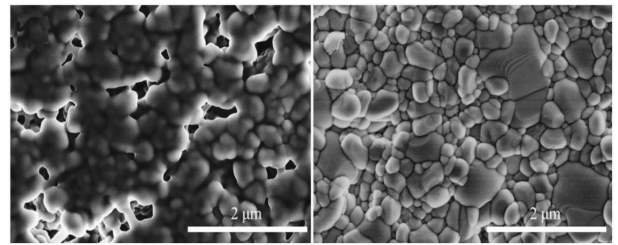


(a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

图 8 不同总掺杂浓度的 6Sc/4Bi 电解质膜的 XPS 能谱图

Fig. 8 XPS energy spectra of 6Sc/4Bi electrolyte membranes with different total doping concentrations

学性能的影响。通过阿基米德法对流延成型的电解质膜进行相对致密度测试表明,电解质膜的相对致密度为 96%,达到了实际应用的基本要求。图 9 展示了流延成型电解质膜烧结前后膜表面的微观形貌。如图 9(a)所示,生坯具备连续均匀结构,能够促进烧结后膜层完整性与均匀性。值得一提的是,在流延成型体系中,由于生坯初始密度较低且有机组分热解残留孔洞,烧结初期致密化过程受限,晶粒生长阶段仍存在大量连通孔隙。这些孔隙产生的钉扎效应会抑制晶界迁移,使得最终晶粒尺寸受限。掺杂 Bi_2O_3 后引入的液相烧结机制可克服上述限制。通过形成液相促进物质迁移,使大部分孔隙在烧结中期快速消除。当孔隙率降至临界值以下时,残余孔隙呈现孤立态,对晶界迁移的钉扎作用显著减弱,晶界得以自由迁移^[33],从而促使晶粒在最后的烧结过程中进一步生长。如图 9(b)所示,尽管烧结后晶粒未能显著长大,但仍实现了高致密度的膜层微结构构筑。小尺寸晶粒形成的高致密结构为氧离子迁移提供了连续通道^[34],保障了电解质膜的良好离子传导性能。



(a) 生坯 (b) 烧结后

图 9 流延法制备的电解质膜微观形貌

Fig. 9 Micromorphology of the electrolyte membrane prepared through tape-casting

进一步对流延成型电解质膜的电化学性能进行了表征。如图 10(a)所示,流延成型制备的 Sc/Bi 共掺杂 YSZ 电解质膜表现出优异的氧离子传导性能。在 800 °C 和 650 °C 工作温度下,其氧离子电导率分别达到 $5.35 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 和 $2.19 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,较干压法制备的电解质膜有明显提升。此外,基于阿伦尼乌斯曲线拟合[图 10(b)],流延成型电解质膜的活化能为 0.52 eV,显著低于干压膜的 0.71 eV,表明流延工艺能够促进氧离子迁移。这可能是由于在高温下,样品主要由体相电导主导,因此两种膜的

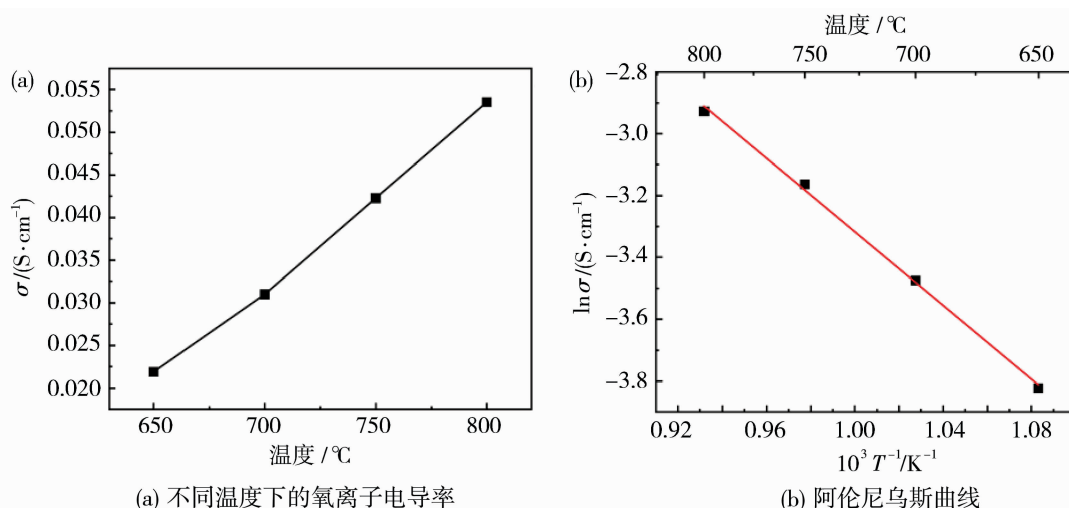


图 10 Sc/Bi 共掺杂流延成型电解质膜的电化学性能

Fig. 10 Electrochemical properties of Sc/Bi co-doped tape-casting electrolyte membranes

氧离子电导率接近。但在中温或低温区间,晶界阻抗的影响占比增加。流延工艺通过改善掺杂元素的分布和粉体均匀性,有效抑制了Bi在晶界形成富集层,从而显著降低了晶界阻抗,使氧离子在晶界的迁移势垒减小。而干压法制备的膜在烧结过程中Bi更容易在晶界发生液相偏析,冷却后形成绝缘性或低导电性的富集相,导致晶界阻抗增大^[35-36]。因此,流延工艺通过微结构优化,显著提高了电解质膜在中温下的应用潜力。

3 结论

本研究制备了Sc/Bi共掺杂YSZ电解质膜,并通过流延成型工艺对其微结构与电化学性能进行了协同调控,系统提升了YSZ电解质膜在中温下的服役性能。当Sc/Bi掺杂比为6:4,总掺杂浓度为10%时,干压法制备的电解质膜在1400℃烧结后表现出最佳致密性和电导性能,活化能显著降低至0.710 eV。进一步采用流延成型工艺制备电解质薄膜,优化了晶粒分布与膜层微结构,强化了离子于晶界中的传输速率,实现了高性能电解质膜的制备。相较于传统干压样品,流延膜在中温区(650~800℃)展现出更高电导率和更低活化能(0.52 eV)。综上,Sc/Bi共掺杂结合流延成型工艺显著优化了YSZ电解质膜的微结构与电化学性能,为SOEC在中温下的运行提供了新思路。

参考文献:

[1] Hauch A, Küngas R, Blenow P, *et al.* Recent

advances in solid oxide cell technology for electrolysis [J]. *Science*, 2020, 370(6513): eaba6118.

[2] Nechache A, Hody S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials; A short review [J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2021, 149: 111322.

[3] Choe C, Cheon S, Gu J, *et al.* Critical aspect of renewable syngas production for power-to-fuel via solid oxide electrolysis: Integrative assessment for potential renewable energy source [J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2022, 161: 112398.

[4] Nechache A, Cassir M, Ringuède A. Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy; A review [J]. *J Power Sources*, 2014, 258: 164-181.

[5] 史普鑫, 栾丽萍, 刘新磊. 面向绿氢生产的膜技术研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(6): 128-138.

[6] Gu J, Zhang X, Zhao Y, *et al.* Advances and challenges in symmetrical solid oxide electrolysis cells: materials development and resource utilization [J]. *Mater Chem Front*, 2023, 7(18): 3904-3921.

[7] Fergus J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2006, 162(1): 30-40.

[8] Laguna-Bercero M A, Campana R, Larrea A, *et al.* Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(21): 8942-8947.

[9] 刘丽伟. Bi₂O₃/YSZ 和 Bi₂O₃/YbSZ 电解质的合成制备和表征[D]. 杭州:浙江大学,2016.

[10] Lyu Z G, Yao P, Guo R S, *et al.* Study on zirconia

- solid electrolytes doped by complex additives [J]. *Mater Sci Eng A*, 2007, 458(1): 355-360.
- [11] Luca S, Grazia A, Emilio A, *et al.* Synthesis of easily sinterable ceramic electrolytes based on Bi-doped 8YSZ for IT-SOFC applications[J]. *AIMS Mater Sci*, 2019, 6(4): 610-620.
- [12] 韩敏芳, 李伯涛, 彭苏萍, 等. SOFC电解质薄膜 YSZ 制备技术[J]. *电池*, 2002, (3): 156-158.
- [13] Wang Z, Qian J, Cao J, *et al.* A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs)[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 437(1): 264-268.
- [14] Belmonte M. Advanced ceramic materials for high temperature applications[J]. *Adv Eng Mater*, 2006, 8(8): 693-703.
- [15] 张烁烁, 王洁, 马晓娟, 等. 燃料电池全氟质子增强膜的制备及其化学降解机理研究[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(5): 39-46.
- [16] Wang S, Jiang Y, Zhang Y, *et al.* Electrochemical performance of mixed ionic-electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 120(1): 75-84.
- [17] Liu J, Liu W, Lu Z, *et al.* Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1): 67-72.
- [18] Zhu B, Meng G, Mellander B E. Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development[J]. *J Power Sources*, 1999, 79(1): 30-36.
- [19] Baquero T, Escobar J, Frade J, *et al.* Aqueous tape casting of micro and nano YSZ for SOFC electrolytes [J]. *Ceram Int*, 2013, 39(7): 8279-8285.
- [20] Albano M P, Garrido L B. Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 420(1): 171-178.
- [21] Moreno V, Hotza D, Greil P, *et al.* Dense YSZ laminates obtained by aqueous tape casting and calendaring[J]. *Adv Eng Mater*, 2013, 15(10): 1014-1018.
- [22] 赵芑, 谢光远, 宗红军, 等. 氧化锆 PVA-水基流延成型工艺研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(10): 3336-3339.
- [23] Babar Z U D, Hanif M B, Gao J T, *et al.* Sintering behavior of $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte at 1 150 °C with the utilization of CuO and Bi_2O_3 as sintering aids and its electrical performance [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47(11): 7403-7414.
- [24] Selvaraj T, Johar B, Khor S F. Iron/zinc doped 8mol% yttria stabilized zirconia electrolytes for the green fuel cell technology: A comparative study of thermal analysis, crystalline structure, microstructure, mechanical and electrochemical properties [J]. *Mater Chem Phys*, 2019, 222: 309-320.
- [25] Qin G, Bao J, Gao J, *et al.* Enhanced grain boundary conductivity of Gd and Sc co-doping BaZrO_3 proton conductor for proton ceramic fuel cell[J]. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143114.
- [26] Liu L, Zhou Z, Tian H, *et al.* Effect of bismuth oxide on the microstructure and electrical conductivity of yttria stabilized zirconia[J]. *Sensors*, 2016, 16(3): 369.
- [27] Yeh T H, Kusuma G E, Suresh M B, *et al.* Effect of sintering process on the microstructures of Bi_2O_3 -doped yttria stabilized zirconia[J]. *Mater Res Bull*, 2010, 45(3): 318-323.
- [28] Syed K, Xu M, Ohtaki K K, *et al.* Correlations of grain boundary segregation to sintering techniques in a three-phase ceramic [J]. *Materialia*, 2020, 14: 100890.
- [29] Tong J, Clark D, Bernau L, *et al.* Proton-conducting yttrium-doped barium cerate ceramics synthesized by a cost-effective solid-state reactive sintering method[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(33): 1486-1498.
- [30] Chen G, Luo Y, Sun W, *et al.* Electrochemical performance of a new structured low temperature SOFC with BZY electrolyte [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(28): 12765-12772.
- [31] Kumari L, Li W Z, Xu J M, *et al.* Controlled hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanostructures and their optical properties[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(9): 3874-3880.
- [32] 刘继进, 何莉萍, 陈宗璋, 等. 氧化钇掺杂四方氧化锆电性能的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, (3): 241-245.
- [33] Cheng Y Y, Zhou L, Liu J X, *et al.* Grain growth inhibition by sluggish diffusion and zener pinning in high-entropy diboride ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(8): 4997-5004.
- [34] Bowman W J, Kelly M N, Rohrer G S, *et al.* Enhanced ionic conductivity in electroceramics by nanoscale enrichment of grain boundaries with high solute concentration [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(44): 17293-17302.
- [35] Li L, Roncal-Herrero T, Harrington J, *et al.* Anomalous grain boundary conduction in BiScO_3 -

BaTiO₃ high temperature dielectrics [J]. Acta Materialia, 2021, 216: 117136.

[36] Romaguera Y, Leyet Y, Guerrero F, *et al.* Influence

of Bi³⁺ cation on microstructure and electrical properties of the ZnO ceramics[J]. Rev Cubana Quim,

2009,21(3): 47-75.

Study on microstructure regulation and performance enhancement of Sc/Bi co-doped YSZ electrolyte membranes

XIA Haojun, JIN Zhihao, CHEN Xianfu, QIU Minghui, FAN Yiqun

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: To enhance the performance of yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte membranes in intermediate-temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs), this study employed a co-doping strategy with Sc and Bi, combined with the tape-casting process, to synergistically regulate the densification behavior and electrochemical performance of YSZ electrolyte membranes. By regulating the Sc/Bi doping ratio and total doping concentration, the effects on sintering characteristics, microstructure and ionic conductivity of the electrolyte membranes were systematically investigated. The results demonstrated that at a Sc/Bi ratio of 6 : 4 and a total doping concentration of 10%, the electrolyte membrane achieved a highly dense structure with a relative density exceeding 96% after sintering at 1 400 °C, along with outstanding oxygen-ion conductivity in the temperature range of 600~800 °C (reaching 5.35×10^{-2} S/cm at 800 °C). XPS analysis revealed that this doping system significantly enhanced the content of oxygen vacancies and O—H groups, thereby optimizing oxygen-ion transport pathways. In addition, the tape-casting process further reduced grain boundary resistance by mitigating Bi segregation near grain boundaries, resulting in a relatively low activation energy (0.52 eV). In conclusion, the strategy of Sc/Bi co-doping combined with tape-casting proposed in this work effectively addresses the performance limitations of conventional YSZ electrolytes under intermediate temperatures, offering a feasible new pathway and material support for the development of intermediate-temperature SOEC electrolytes.

Key words: elemental doping; tape-casting; YSZ electrolyte membranes

欢迎订阅 2026 年度《水处理技术》杂志

《水处理技术》杂志创刊于 1975 年,每月 10 日定期出版,在国内外公开发刊,是我国水工业领域最早创办的两本期刊之一,具有深厚的历史积淀和广泛的行业影响力。《水处理技术》杂志由中国蓝星(集团)股份有限公司主管,杭州水处理技术研究开发中心有限公司主办,为全国中文核心期刊、中国期刊方阵“双效期刊”、中国科技核心期刊、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊、科技期刊世界影响力指数(WJCI)报告来源期刊及《中国学术期刊影响因子年报》统计源期刊。目前已被荷兰 Scopus、美国《化学文摘》(CA)、日本《科技文献速报》(JICST)、美国《剑桥科学文摘:自然科学》(CSA; NS)、美国 EBSCO,以及知网、万方、维普、超星等国内外重要数据库收录。

创刊五十年来,《水处理技术》持续发表具有权威性、指导性、新颖性与实用性的论文,荣获多项专业期刊荣誉,被誉为“水行业成长性读本”。

《水处理技术》全面覆盖水处理领域的多个关键方向,专业报道包括:膜和膜过程的研究开发与实际应用;各类水处理系统的设计与运行管理等。本刊内容兼具理论深度与实践指导性,适用于从事水处理相关科研、设计、生产、教学、运营管理等工作的单位和个人参考学习。

欢迎广大读者通过全国各地邮局或本刊官方网站订阅 2026 年度《水处理技术》杂志。

邮发代号:国内 32-38,国外 1127M

地址:浙江省杭州市西湖区文一西路 50 号

电话:0571-88935347

邮箱:editor@chinawatertech.com

纸刊定价:国内 35.00 元/册,国外 35.00 美元/册

邮编:310012

网址:http://www.scljs1975.com

