

固体氧化物燃料电池 YSZ 电解质薄膜的制备方法概述

范宝安, 朱庆山, 谢朝晖

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一类既能发电, 又无噪声污染、高效清洁的能量转换装置。氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)是应用最为广泛的 SOFC 电解质材料。SOFC 制备的关键技术之一是获得足够薄且不透气的 YSZ 电解质薄膜。本文综述了几种不同的制备 YSZ 电解质薄膜的方法, 并对它们进行了分析和比较, 讨论了它们各自的优缺点和应用场合。最后, 对用于固体氧化物燃料电池的 YSZ 薄膜制备方法进行了评述和展望。

关键词: 氧化钇稳定的氧化锆; 电解质薄膜; 固体氧化物燃料电池; 制备; 气相法; 液相法; 固相法
中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)01-0075-09

1 前言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是一种将燃料氧化释放的化学能直接转换成电能的全固态化学发电装置。由于 SOFC 具有转换效率高、环境友好和燃料适应范围广等优点, 一直是国际上研究的热点。

SOFC 由阴极、阳极和介于阴阳极之间的固体电解质层组成。常用的电解质材料是氧化锆, 但纯氧化锆的氧离子导电性很差, 一般采用掺杂的办法来提高其导电性, 掺杂材料主要有 CaO, MgO, Sc₂O₃, Y₂O₃ 和某些稀土氧化物^[1]。尽管氧化钇掺杂的氧化锆(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)导电能力不是最高, 但其抗氧化还原的稳定性好, 价廉易得, 并且在高温下具有足够高的氧离子导电率、良好的化学稳定性和机械性能, 因而被广泛应用于制备 SOFC 的电解质薄膜^[2]。作为一种实用的电解质薄膜, 除了要求有足够高的氧离子电导率外, 还要求有良好的气密性, 以起到既传导氧离子又分离空气、燃料的作用。

为了降低对电池材料的要求和减少加工的复杂性, 固体氧化物燃料电池正朝着低温下运行的方向发展(600~800°C)^[3]。但在低温下, YSZ 的电导率迅速下降, 这可以通过减小 YSZ 电解质薄膜的厚度得以解决, 但薄膜厚度减小后, 薄膜会因为表面张应力造成开裂, 气密性很难保证。此外, 在 YSZ 薄膜制备过程中, 加工温度过高会引起电解质材料和电极材料在界面处发生反应。因此在低温下制备薄且致密的 YSZ 电解质薄膜是制备 SOFC 的关键工艺。

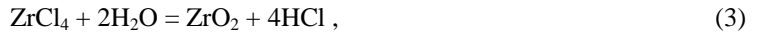
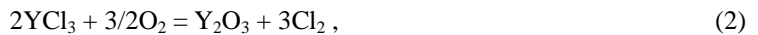
根据前驱体所处的不同状态, YSZ 电解质薄膜制备方法大体上可以分为三类: 气相法、液相法和固相法。

2 气相法

2.1 化学气相沉积 - 电化学气相沉积(CVD-EVD)

化学气相沉积(CVD)和电化学气相沉积(EVD)是两种主要的制备 YSZ 电解质薄膜的方法, 但这两种方法并不是相互独立的, 它们是密切联系、顺次发生的。EVD 过程是 CVD 过程的必然结果, CVD 过程是 EVD 过程的必要准备。在化学气相沉积过程中, YSZ 的前驱体四氯化锆(ZrCl₄)和三氯

化钇(YCl_3)加热挥发成为蒸气后,从气流主体扩散到多孔基质的一侧表面,而氧化剂(常用氧气或水蒸气)在基质的另一侧表面扩散.两股气流最后在基质的孔隙处相遇并发生反应(1)和(2)或(3)和(4),生成的 YSZ 晶体沉积在孔壁上.最终,随着 YSZ 晶体的生长,基质中的孔将被关闭,化学气相沉积过程就此结束,电化学气相沉积过程从此开始.在电化学气相沉积过程中,氧气或水蒸汽从 YSZ 电解质表面得到电子,变成氧离子(O^{2-}).



由于 YSZ 电解质内部存在氧空位,氧离子通过这些空位发生一系列跃迁,最后到达 YSZ 电解质的另一侧表面与四氯化锆和三氯化钇前驱体发生电化学反应(5)和(6),反应释放的电子经基质表面传递给另一侧的氧气或水蒸气,完成电子的闭路循环.

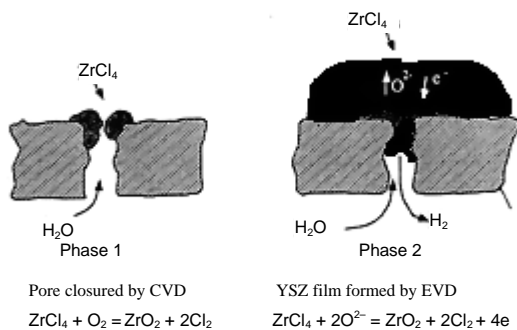
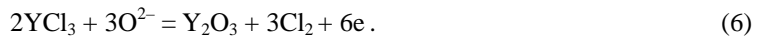


图 1 CVD 和 EVD 过程示意图

Fig.1 Sketch of the CVD and EVD processes

当氧化钇掺杂进入氧化锆时,晶格中锆原子被钇原子取代,当 2 个 Zr^{4+} 被 2 个 Y^{3+} 所取代,相应地 4 个 O^{2-} 被 3 个 O^{2-} 取代,从而空出一个 O^{2-} 位置,这样在晶格中就产生了一些氧离子空位^[4].氧空位提供了氧离子穿过 YSZ 电解质层的隧道,这种隧道使氧离子穿过电解质层成为可能,而薄膜两侧氧气的浓度差则使这种可能得以实现.化学气相沉积后,只是基质内部的空隙被 YSZ 晶体封闭,而电化学气相沉积后,基质表面完全覆盖了一层 YSZ 薄膜.图 1 是 CVD 和 EVD 过程的示意图.

CVD-EVD 是一种比较成熟的制备 YSZ 电解质薄膜的方法. Siemens-Westinghouse 公司已成功地用这种方法制备出管式 SOFC,并已经开始了商业化^[5]. 该公司的一项专利技术是以一根发热棒作为热源插入到 SOFC 的支撑管中,以保证径向温度的均匀分布^[6]. 利用这种方法,将 YSZ 薄膜沉积在不同的基质上,可以制备出复合阳极(如 Ni/YSZ, Ru/YSZ 等)^[7,8]、复合阴极(如 LSM/YSZ)^[9] 和连接板等.

这种方法的优点是可以在基质表面获得一层致密、成份均一、厚度均匀的薄膜.沉积得到的 YSZ 电解质薄膜牢固地附着在基质上.此外,薄膜的厚度可以很容易地通过控制沉积温度和时间来调节.缺点是反应温度高、气体腐蚀性强(反应过程中要释放出氯气或氯化氢气体)、沉积速度慢、反应装置复杂、生产成本高.为了解决这些问题,人们对这种方法进行了不同的改进.

Garcia 等^[10]提出的一种改进方法是金属有机化学气相沉积(MOCVD).这种方法使用锆和钇的有机物作为前驱体.他们使用的金属有机物是 $\text{Zr}(\text{thd})_4$ 和 $\text{Y}(\text{thd})_3$,其中 thd 代表 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮.采用这种方法在涂有多孔氧化铝基质的 LSM(锰酸镧锶)电极上沉积得到了立方

YSZ 电解质层,并在此基础上组装了 Ag/YSZ/LSM/氧化铝多层电池.经测试,电池的氧气输送速率足以满足 SOFC 的要求. Giuseppe 等^[11]进一步对该方法进行了改进,提出了一种等离子强化金属有机化学气相沉积(PE-CVD),他们以四丁氧基氧化锆(ZrTB)和二氯化六氟乙酰丙酮合钪(Y6FA)作为前驱体,当基质表面的平均孔径小于 1~2 μm 时,在 NiO-YSZ 多孔基质上沉积得到了一层致密无裂纹的 YSZ 薄膜.金属有机化学气相沉积的特点是制备温度都较低,但原料不易得到.另一种改进的方法是由 Etsell 等^[12]提出的极化电化学气相沉积法(PEVD).通过在 YSZ 电解质薄膜两侧外加一个直流电源以增强氧离子穿过固体电解质层的驱动力,他们在多孔金属 Pt 上沉积了一层致密的厚度不足 1 μm 的 YSZ 薄膜.这层薄膜同 Pt 电极紧密接触,使电池的内阻有所降低,同时增强了界面的耐热疲劳性.由于薄膜完全覆盖在金属电极表面,这样就避免了金属电极在恶劣的 SOFC 操作环境中遭受气化损失、烧结和中毒.由 PEVD 方法制备的复合电极组装而成的 SOFC 有更高的导电性、更低的超电势和更长的耐久性.这种方法特别适用于在高纵横比和不规则形状的金属电极上沉积 YSZ 薄膜. EVD 和 PEVD 的区别见图 2.

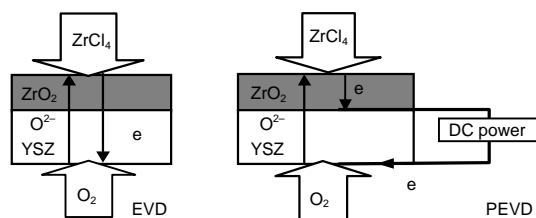


图 2 EVD 和 PEVD 方法示意图
Fig.2 Sketch of the EVD and PEVD methods

目前这种方法主要用于制备管式 SOFC 的电解质薄膜.但是由于 CVD-EVD 固有的缺点(如沉积速度慢、生产成本高等),使人们不得不寻求其它的制备方法.

2.2 溅射涂层法

所谓溅射现象是指当固体受到高能离子、原子等粒子冲击时,原子从固体表面飞出现象,利用这种现象使飞出的原子或离子在对面的基质上析出的方法就是溅射涂层法^[13].通常是在一个经真空处理后的电极室里充满惰性气体(如 Ar 气),在阴极上施加一个高负压,使惰性气体产生可持续的微弱放电,气体放电产生了等离子体.当等离子体中正离子经加速从阴极打到靶表面时,靶表面的物质就被溅射出来.被溅射出来的物质是不带电的,当它们在两极之间运动时可以在任何表面凝聚下来.如果在阴极和阳极之间插入一块基板,则大部分被溅射出来的物质都会沉积在基板表面,形成一层薄膜.靶材料既可以是金属也可以是金属氧化物.当使用金属作为靶材料时,为了得到金属氧化物薄膜,通常在惰性气体中通入一定比例的氧气.图 3 是溅射涂层法的原理图^[14].在溅射过程中,基板温度通常控制在 70 $^{\circ}\text{C}$ 以下,以利于被溅射出来的物质在基板表面凝聚.典型的薄膜增长速度在 0.15~0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 范围内.为了修复在溅射过程中产生的缺陷,在溅射沉积后进行退火处理.在 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 退火会导致在薄膜表面产生裂纹,为了使裂纹愈合,退火后的薄膜要在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结后处理以提高薄膜质量^[15].YSZ 薄膜在煅烧过程中开裂是由于 YSZ 和基质的热膨胀系数不匹配造成的.当基质热膨胀系数比 YSZ 薄膜大时,在加热过程中,YSZ 薄膜内部拉伸应力导致薄膜开裂,在随后的烧结后处理过程中,由于晶界的迁移和晶体的生长使裂纹逐渐愈合.

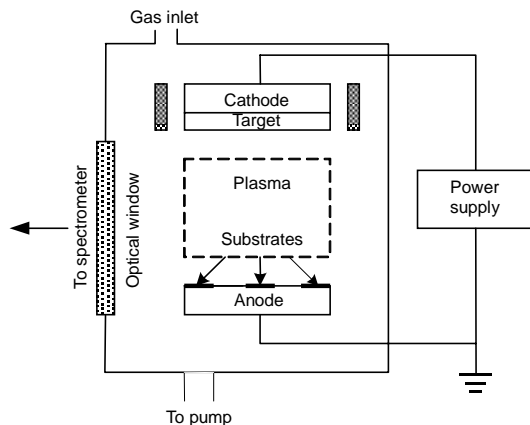


图 3 溅射涂层法原理图
Fig.3 Principle figure of sputter coating

Srivastava 等^[16]采用直流磁控溅射技术在多孔的 NiO/YSZ 基质上沉积了一层高度致密、不透气的 YSZ 电解质薄膜。靶材料为锆钇合金, 溅射是在 133~665 Pa 的氧气-氩气氛中进行的。实验中使用了不均衡磁场以增强高能离子束和电子束对靶的轰击。增强的轰击提高了薄膜内部的压应力和薄膜密度, 从而有利于制备出更致密、裂纹更少的薄膜。采用这种方法制备的薄膜组装成电池后, 以氢气作为燃料, 经测试在 800°C 时开路电压为 1.09 V, 在 750°C 时为 1.10 V, 在 700°C 时为 1.115 V, 这些值非常接近由不透气的 YSZ 薄膜预测得到的理论值。电池在 800, 750 和 700°C 下的功率密度分别为 600, 440 和 210 mW/cm²。Tsai 等^[17]在溅射沉积过程中施加了一定的偏压(V_s)。在偏压的作用下 Zr-Y 合金(4.25:1)被磁控溅射到多孔 LSM 基质上, 溅射是在 800 Pa 的氧气-氩气氛中进行的, 氧气分压为 26.6 Pa。调整偏压 $V_s=75$ V 时, 沉积得到的薄膜既高度致密又无过高的收缩应力。采用直流偏压溅射可以在同样的功率下使薄膜的沉积速率更快。在 LSM 基质表面沉积了一层 YSZ 薄膜后, Tsai 等又用 Ni-Zr-Y 合金靶采用同样的方法继续沉积了一层 Ni-YSZ 电极, 共同构成了一个简易的燃料电池: 空气/LSM/YSZ/Ni-YSZ(97% $H_2+3\%H_2O$), 经测试, 该电池的开路电压为 1.1 V, 当薄膜厚度为 2 μm 时, 实际测得的开路电压与理论值相差不到 5%。

采用溅射法制备的电解质薄膜较为致密, 沉积装置简单, 原料易得, 成本低^[18], 但沉积速度慢、薄膜质量差, 特别是当基质为多孔材料时, 沉积后薄膜表面粗糙, 很难完全避免裂纹、针孔等缺陷。该方法适用于在光滑基质上沉积电解质薄膜。

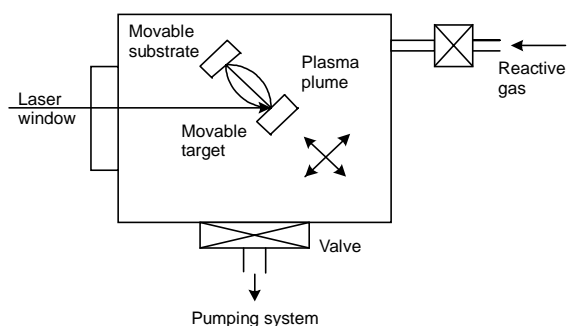


图 4 脉冲激光沉积原理图

Fig.4 Principle figure of pulse laser deposition

2.3 脉冲激光沉积法

该方法利用激光的高能冲击, 使靶表面的物质发生气化或原子化, 溅射并沉积在基板上。基板通常加热到 500~700°C 以沉积得到高质量的结晶薄膜。其原理与溅射涂层法类似, 只是能量源有所不同。图 4 是脉冲激光沉积原理图。

Caricato 等^[19]使用频率为 10 Hz 的 KrF 受激激光束(波长 248 nm, 脉冲时间 30 ns), 室温下在硅基质表面上溅射沉积了 YSZ 薄膜。沉积在低氧气压力(1.10 Pa)下进行, 最后得到了均

一、无裂纹、表面光滑的 YSZ 非晶薄膜。Hobein 等^[20]使用频率为 30 Hz 的 KrF 受激准分子激光束轰击 8YSZ(Y_2O_3 含量为 8%, mol)的靶, 在多孔的 NiO/YSZ 基板上得到了 YSZ 薄膜, 厚度为 1~2 μm 。沉积在氧气中进行, 系统总压保持在 1×10^{-3} Pa, 靶与基板间的夹角为 45°, 基板加热到 500~600°C。

采用脉冲激光沉积法沉积多组份复合物时能保证其化学计量比和膜组成的均一性。但该方法沉积速度慢, 成膜质量差且需要特殊的设备和高真空, 生产成本高, 不利于大规模工业化。该方法适用于常规方法不能沉积的高熔点金属及其氧化物。

3 液相法

3.1 溶胶-凝胶法

该方法是以锆和钇的盐溶液作为前驱体, 使其水解后变成溶胶, 溶胶失水后成为凝胶, 在凝胶中加入一定量的溶剂调节其粘度, 使之具有一定的流动性。而后采用浸渍提拉或旋转涂膜技术使凝胶均匀地涂在基质表面, 经预烧后得到一层干燥的薄膜。多次涂敷后再煅烧以获得致密的 YSZ 薄膜。

Chen 等^[21]使用 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 和 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 为原料,经热重分析后按摩尔比 $Zr:Y=0.84:0.16$ 配成水溶液,加入乙二醇和甘氨酸使其变成溶胶后,在 $80^\circ C$ 下干燥除去水份和其它挥发份变成凝胶.采用旋转涂膜法将凝胶涂敷在基质表面,先在 $320^\circ C$ 下预烧,然后经 $600^\circ C$ 煅烧后在光滑的硅基质表面涂敷了一层致密、无裂纹的 YSZ 薄膜.一次性涂敷的厚度在 $0.1\sim 0.3\ \mu m$ 之间.在多孔的 LSM 基质表面经过 14 次旋转涂敷后制备了厚度约为 $0.8\ \mu m$ 的连续致密的 YSZ 薄膜.薄膜的离子电导和活化能与 YSZ 体材料大致相同,并且在薄膜中没有发现颗粒边界效应.章天金等^[22]以 $Zr(C_3H_7O)_4$ 和 $Y(CH_3COO)_3$ 为前驱体,采用旋转涂膜工艺在单晶硅和石英等光滑基质上沉积了一层表面均匀致密、无裂纹、无针孔、圆球形颗粒均匀分布的 YSZ 薄膜.溶液浓度为 $0.4\sim 0.5\ mol/L$,旋转涂敷的转速为 $3000\sim 5000\ r/min$,涂敷时间 $30\ s$,预烧温度 $400^\circ C$,烧结温度 $1050^\circ C$.薄膜厚度均匀,膜厚约为 $1.0\ \mu m$.Jang 等^[23]以正丁醇锆和硝酸钇为前驱体,采用浸渍提拉工艺制备了 YSZ 电解质薄膜.最优提拉速率为 $2\ cm/min$,YSZ 溶胶最佳浓度是 $1.13\ mol/L$.在氧化铈基质上涂敷 10 次以后,在 $1400^\circ C$ 下烧结 $2\ h$,获得了厚度 $2.0\ \mu m$ 、无针孔、无裂纹、无界面化学反应且完全致密的 YSZ 薄膜.

溶胶-凝胶法的优点是加工温度低,组成均匀,能够在大面积基质上成型,成本低.采用此方法制备的薄膜由于其精细结构和高密度,使其烧结温度比其它方法低.在制备过程中,反应与成型同步进行,减少了加工工序.这种方法的缺点是需要多次重复涂膜、预烧,费时费力,成膜效率低.该方法适用于制备几微米厚的薄膜.

3.2 喷雾热解法

这种方法是将钇和锆的混合盐溶液喷射到加热的基质表面,使液滴在基质表面发生热分解以获得相应的金属氧化物薄膜.在喷嘴处施加足够高的压力使液滴散射开.有 3 种不同的方法使液滴散射:喷射(使用高速气流冲击)、超声分散和静电分散.不同的分散技术决定了不同的液滴尺寸分布、分散效率和分散角度.

图 5 是典型的喷雾热解示意图^[14].

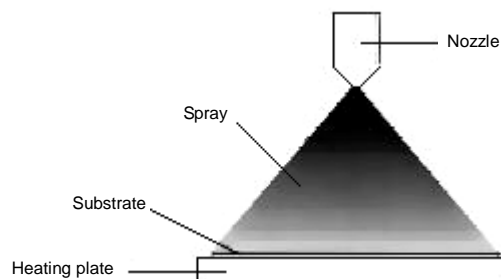


图 5 喷雾热解示意图

Fig.5 Sketch of spray pyrolysis

喷雾热解的速率一般比较低,通常在 $1\sim 5\ \mu m/h$ 左右.Setoguchi 等^[24]以乙酰丙酮化锆和乙酰丙酮化钙为前驱体,用乙醇溶解后,使用喷雾热解工艺在 LSM 基质上沉积了一层氧化钙稳定的氧化锆(CSZ).在重复多次喷涂、热解后得到了一层 $33\ \mu m$ 厚的致密薄膜.组装成电池后,在 $1000^\circ C$ 下,开路电压(OCV)达到 $0.96\ V$,功率密度为 $0.5\ W/cm^2$.

喷雾热解法所需的设备简单、廉价,因而成本低.同时还具有成膜面积大、膜厚均匀、成膜速率快和膜厚易于控制等优点,适用于制备大型平板 SOFC 的电解质薄膜.

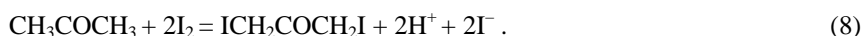
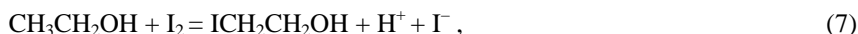
4 固相法

固相法是以 YSZ 粉末作为原料,配成悬浮液后沉积到基质表面这类方法的总称.常用的方法有电泳沉积法、泥浆涂敷法、流涎成型法等.

4.1 电泳沉积法

该方法是利用胶体的电泳性质来沉积薄膜的.胶体由于具有巨大的比表面积,因而会有选择性地从溶液中吸附某种离子而带电.在电场中,这些带电的胶体粒子就会发生定向移动,进而沉

积在带有相反电荷的电极表面^[25]。要利用电泳技术将陶瓷粉末沉积在电极上，必须首先将其分散成悬浮液，然后使其表面带电。电泳沉积法一般在非水溶液中进行，如果在水溶液中进行，因正负极之间的电位差较大，水会在电极表面发生电解，释放出氢气和氧气，从而在薄膜表面形成气孔，影响薄膜的气密性。因此，电泳沉积通常选用有机溶剂，如醇和酮等。为了使胶体表面带电，通常加入适量的碘作为成荷剂。碘夺取醇或酮中的活泼 α -H 原子，同时释放出质子，陶瓷粉末吸收质子后表面带正电，在电场的作用下向阴极发生定向移动并沉积在电极表面。碘在悬浮液中的作用可以用以下两个反应来描述：



Chen 等^[26]以乙醇、丙酮和乙酰丙酮作为溶剂，以碘作为成荷剂，在 LSM 和 LSM-YSZ 复合物表面沉积了一层均匀、无裂纹、YSZ 颗粒紧密堆积的 YSZ 生坯薄膜。生坯薄膜经 1250°C 烧结后得到了厚度约为 10 μm 的致密、无裂纹、无针孔的 YSZ 薄膜。Ishihara 等^[27]以丙酮或乙酰丙酮作为溶剂，采用电泳沉积法在 Ni-CSZ(Ni-CaO 稳定的 ZrO_2)阳极上沉积了一层均匀、不透气的电解质层，其厚度不超过 10 μm 。以 LSM 为阴极组装成电池后，经测试，开路电压为 1.03 V，最大功率密度为 1.84 W/cm^2 。Ishihara 等在另一项研究^[28]中以乙酰丙酮作为溶剂，以碘作为成荷剂，将 YSZ 粉末超声分散后电泳沉积在 LSM 阴极上。为避免薄膜出现裂纹，重复沉积 6 次得到了不透气的薄膜。以 Ni 作为阳极，以沉积了 YSZ 电解质层的 LSM 作为阴极组装成电池以后，经测试开路电压为 1.0 V，功率密度最大为 1.5 W/cm^2 。

采用电泳沉积法的优点是设备简单、成本低；基质形状不受限制，可以在形状复杂的电极上成型；成膜快、适用于大规模加工；膜厚均匀且易于控制；可连续进料，料液循环利用，无污染物排出。缺点是重复操作，沉积、煅烧循环次数多；沉积层中粉末团聚严重，导致烧结后团聚体之间的空隙较大。该方法适用于基质形状复杂的大批量、连续化生产。

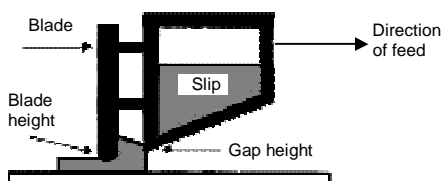


图 6 流涎成型示意图
Fig.6 Sketch of tape casting

4.2 流涎成型法

这是一种涂刮成型技术。YSZ 陶瓷粉末首先分散在有机溶剂中，配置成浆料，然后用专用的流涎设备将浆料涂刮在基质表面，干燥后经烧结就得到了 YSZ 电解质薄膜。为保证陶瓷粉末在溶剂中的均匀分散和保持浆料具有一定的流变性以利于涂刮操作，溶剂中通常要加入一定量的分散剂、粘合剂和增塑剂。流涎成型法示意图如图 6 所示。

Simwonis 等^[29]以乙醇/丙醇/2-丁酮混合物作为溶剂，以三油酸甘油酯作为分散剂，以聚乙烯醇/邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)作为增塑剂，以酚醛树脂作为粘合剂，利用该方法制备了 YSZ 电解质薄膜，其性能还有待于进一步测试。Will^[30]采用这种方法制备了氧化锆薄片，并在 50°C 下与单独制备、未经煅烧过的 Ni 陶瓷薄带一起压制成片。这样得到的双层薄片在 1000°C 煅烧后，表面出现了 3~5 μm 的闭孔，这可能是由于煅烧过程中薄膜中所包含的大量有机添加剂热分解造成的。

流涎成型法操作简单，成本低，薄膜均一性好，但气密性较差。这种方法适用于制备单片平板 SOFC 的电解质薄膜。

4.3 泥浆涂敷法

这种方法一般是以水作为溶剂，加入分散剂后，将 YSZ 粉末分散于其中配置成浆状悬浮液，然后采用不同的涂敷操作将 YSZ 泥浆涂敷在基质表面，经烧结得到电解质薄膜，也可以使用醇、酯和芳烃等有机溶剂。

Wang 等^[31]用水将 YSZ 配制成泥浆后采用喷射涂敷的方法在 NiO-YSZ 基质表面涂敷了一层薄膜，在 1400°C 下烧结 4 h 后制备了复合阳极。扫描电镜(SEM)的观察结果表明 YSZ 表面光滑、无针孔和裂纹，断面致密，厚度约为 3 μm。在其表面再涂上一层以甘油作为分散剂的 LSM-YSZ 泥浆，在空气中退火后，构造出了 NiO-YSZ/YSZ/YSZ-LSM 电池。经测试，该电池在 800°C 下的功率密度高达 0.85 W/cm²，表面电阻系数只有 0.071 Ω·cm²。贺天民等^[32]采用改进注浆法，以水作为溶剂，以阿拉伯树胶作为分散剂和粘接剂，经球磨、脱气后倒入空芯石膏模，待壁面形成的薄膜达到一定厚度时，将剩余的浆料倾出，烘干后脱模，在 1300°C 预烧后进行高温烧结，当烧结温度为 1650°C 时，相对密度达到了 96%。利用这种方法制备的 3 节 SOFC 电池串联起来后，最大输出功率可达 2.2 W。为了降低加工温度和提高薄膜致密性，贺天民等^[2]又对上述方法进行了进一步改进，采用真空注浆法，仍然以水作为溶剂，分散剂改用吡啶，球磨后 400 目过筛，倒入石膏模中，对石膏模外壁抽真空，在空气压力的作用下，浆料中的水份透过石膏壁，而 YSZ 粉留在壁面形成一层薄膜。由于这种方法增大了石膏模内外壁面的压差，提高了注浆成型的推动力，使颗粒间排列更加紧密，减少了坯体内的针眼和气孔，提高了坯体的致密度和强度。在 1400°C 下烧结后，薄膜的相对密度达到了 97% 以上。以氢气为燃料，单电池的最大开路电压为 1.213 V，最大输出功率为 0.48 W。NexTech 和 Siemens-Westinghouse 公司^[33]合作利用水热法合成的纳米 YSZ 悬浮液，采用浸渍提拉法或喷射涂敷法在 LSM 管状基质上沉积了一层致密化的 YSZ 薄膜，这样就省去了泥浆的配制步骤。该方法的优点是可以不经 YSZ 煅烧工序，一步烧结即可成型，避免了 YSZ 粉末的团聚。

泥浆涂敷法的优点是成本低、操作简单，缺点是表面收缩大、易开裂、溶剂蒸发时表面和内部易出现气孔和针眼。这种方法适用于在多孔管状电极基质上涂敷 YSZ 电解质薄膜。

5 评述与展望

从总体上看，气相法因设备价格昂贵导致生产成本较高，液相法和固相法则较为经济。液相法和固相法往往需要多次重复涂敷才能完成，气相法一般一次即可成型。气相法和液相法可以使用钽盐和锆盐作为前驱体，反应和薄膜制备同步进行，而固相法则需要以 YSZ 粉末作为原料。具体地说，CVD-EVD 是比较成熟的成型方法，膜厚均匀，气密性好，但由于沉积所使用的各组份蒸汽压不同，因此每种组份的蒸发温度也不同，需要对不同组份的蒸发温度分别加以控制，这增加了系统的复杂性，同时 CVD-EVD 生产成本比较高。溅射涂层技术对被溅射出来的物质的定向沉积缺乏有效的控制，使沉积效率低，薄膜厚度不均。脉冲激光沉积目前只处于实验室研究阶段。液相法中最常用的是溶胶-凝胶法，这种方法工艺简单，膜厚易于控制，成膜面积大，热处理温度低，不需要复杂的设备，生产成本低，缺点是单次涂敷的厚度太薄(<1 μm)，需要多次涂敷才能得到致密的薄膜，该方法适用于制备中温 SOFC 电解质薄膜。而喷雾热解法一次沉积即可成型，缺点是原料利用率低。固相法中电泳沉积适用于在形状复杂的电极表面沉积电解质薄膜，流涎成型适用于制备平板 SOFC 的电解质薄膜，而泥浆涂敷法则是一种低成本的制备方法。这些方法由于薄膜生坯中含有一定量的溶剂，在热处理过程中会产生较大的收缩，导致各种缺陷的产生。

YSZ 电解质膜制备技术今后的发展趋势是低成本、高效率、大规模连续化生产。按照这种观点,各种干法成型(包括溅射沉积和气相沉积)不具有竞争力,而湿法成型(如泥浆涂敷法、溶胶凝胶法、流涎成型法)发展潜力广阔。实现低成本、高效率、大规模连续化生产的一个有效途径是薄膜的制备和电极的成型同时完成,以尽可能地减少工序的复杂性。能够实现这一点的方法不多,目前只有喷雾热解法、流涎成型法、泥浆涂敷法和溅射涂层法。

YSZ 电解质膜制备还有一个发展趋势是薄膜化,即在保证气密性的前提下,尽可能降低薄膜厚度。这就要求膜厚均匀、成膜颗粒小、易烧结。上述各种制备方法除流涎成型法外,其他方法均可制备比较薄的薄膜(厚度 $<50\ \mu\text{m}$),但目前最经济、最简便有效的方法是泥浆涂敷法。采用该方法制备电解质薄膜的关键在于降低烧结温度,以避免 YSZ 电解质层同阳极或阴极基质的反应。这可以通过两个途径来实现:一是减小颗粒尺寸,如采用纳米粉体,但纳米粉体易团聚,一个解决办法是将共沉淀法与水热法结合直接合成高度分散的纳米氧化锆悬浮液,以避免常规制备方法中干燥引起的团聚;二是提高薄膜烧结前生坯的密度,这就要求泥浆有足够高的固含量,同时具有良好的分散性。另外在制膜工艺上需要加大成膜驱动力(如采用电泳沉积时增加电场强度,采用喷雾热解时提高喷雾速度和压力,采用溅射沉积时提高动量源的冲击强度)。

此外一种好的成型方法还应该具备无污染、易控制、加工温度低等优点。从目前开发的各种方法来看,尚无一种方法能够同时满足上述各种要求。相信通过广大科研工作者的共同努力一定能使 YSZ 薄膜的制备方法再上一个新台阶。

参考文献:

- [1] 梁丽萍,高荫本,陈诵英. 固体氧化物燃料电池与陶瓷材料 [J]. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 9-13.
- [2] 贺天民,刘汗军,杨景东,等. 真空注浆法制备 YSZ 电解质薄膜管及其在固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 932-936.
- [3] Harpentier P, Fragnaud P, Schleich D M, et al. Preparation of Thin Film SOFCs Working at Reduced Temperature [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 373-380.
- [4] 李瑛,王林山. 燃料电池 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2000. 125.
- [5] Ramanarayanan T A, Singhal S C, Wachsman E D. High Temperature Ion Conducting Ceramics [J]. Electrochem. Soc., 2001, 2: 22-27.
- [6] Brian, Riley, Szreders, et al. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell by Electrochemical Vapor Deposition [P]. America Patent: 4831965, 1989-05-23.
- [7] Ogumi Z, Ioroi T, Uchimoto Y, et al. A Novel Method for Preparing Ni/YSZ Cermet by a Vapor-phase Process [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 78(3): 593-598.
- [8] Suzuki M, Sasaki H, Otoshi S, et al. High Power Density Solid Oxide Electrolyte Fuel Cells Using Ru/Y₂O₃ Stabilized Zirconia Cermet Anodes [J]. Solid State Ionics, 1993, 62: 125-130.
- [9] Suzuki M, Sasaki H, Otoshi S, et al. High Performance SOFC Cathode Fabricated by EVD [J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(7): 1928-1931.
- [10] Garcia G, Figueras A, Llibre J, et al. YSZ Obtained by MOVCD: Applications [J]. Thin Solid Films, 1998, 317: 241-244.
- [11] Giuseppe G D, Selman J R. Anode-supported Planar Solid Oxide Fuel Cells by Plasma-enhanced Metal Organic Chemical Vapor Deposition (PE-MOVCD) and Electrostatic Spray Deposition(ESD): Fabrication of Dense Thin Layers of YSZ by PE-MOVCD [J]. J. Mater. Res., 2001, 16(10): 2983-2991.
- [12] Tang E Z, Etsell T H, Ivey D G. A New Vapor Deposition Method to Form Composite Anodes for SOFCs [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(7): 1626-1632.
- [13] 徐维新,薛文龙. 精细陶瓷技术 [M]. 上海:上海交大出版社, 1989. 277.
- [14] Will J, Mitterdorfer A, Kleinlogel C, et al. Fabrication of Thin Electrolytes for Second-generation Solid Oxide Fuel Cells [J]. Solid State Ionics, 2000, 131: 79-96.

- [15] Henne R, Fendler E, Lang M, et al. Vacuum Plasma Spayed Protective Layers for SOFC Application [A]. Bossel U. Proc.1st European Solid Oxide Fuel Forum [C]. Switzerland: Lucerne, 1994. 617–626.
- [16] Srivastava P K, Quach T, Duan Y Y, et al. Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering [J]. Solid State Ionics, 1997, 99: 311–319.
- [17] Tsai T, Barnett S A. Bias Sputter Deposition of Dense YSZ Films on Porous Substrates [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(9): 3084–3087.
- [18] 王岭, 潘礼庆, 孙加林, 等. 平面射频磁控溅射法制备 YSZ 薄膜及性能 [J]. 功能材料, 1999, 30(6): 641–643.
- [19] Caricato A P, Cristoforo A D, Fernandez M, et al. Pulsed Excimer Laser Ablation Deposition of YSZ and TiN/YSZ Thin Film on Si Substrates [J]. App. Surf. Sci., 2003, 208/209: 615–619.
- [20] Hobein B, Tietz F, Stöver D, et al. Pulsed Laser Deposition of YSZ for Solid Oxide Fuel Cell Applications [J]. J. Power Source, 2002, 105: 239–242.
- [21] Chen C C, Nasrallah M M, Anderson H U. Synthesis and Characterization of YSZ Thin Film Electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1994, 70/71: 101–108.
- [22] 章天金, 唐超群, 周东祥, 等. YSZ 薄膜 Sol–Gel 法制备及其结构分析 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 200–205.
- [23] Jang W S, Hyun S H, Kim S G, et al. Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC Composite Electrolytes by the Tape-casting and Sol–Gel Dip-drawing Coating Method for Low-temperature SOFC [J]. J. Mater. Sci., 1997, 12(2): 2535–2541.
- [24] Setoguchi T, Sawano M, Eguchi K, et al. Application of the Stabilized Zirconia Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis Method to SOFC [J]. Solid State Ionics, 1990, 40/41: 502–505.
- [25] 宋世谟, 王正烈, 李文彬. 物理化学(下), 第三版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 411.
- [26] Chen F, Liu M. Preparation of YSZ Films on LSM and LSM–YSZ Substrates Using an Electrophoretic Deposition Process [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 21: 127–134.
- [27] Ishihara T, Keijisato T, Takita Y, et al. Electrophoretic Deposition of YSZ Electrolyte Films in SOFC [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79(4): 913–919.
- [28] Ishihara T, Shimose K, Kudo T, et al. Preparation of YSZ Thin on Strontium-doped LaMnO₃ Cathode Substrates Via Electrophoretic Deposition for SOFCs [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(8): 1921–1927.
- [29] Simwonis D, Thulen H, Dias F J, et al. Properties of Ni/YSZ Porous Cermets for SOFC Anode Substrates Prepared by Tape-casting and Coat-mix process [J]. J. Mater. Process. Tech., 1999, 92/93: 107–111.
- [30] Will J. Porous Support Structures and Sintered Thin Film Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells [P]. Switzerland Patent: 12876, 1998–08–12.
- [31] Wang C, Worrell W L, Park S, et al. Fabrication and Performance of Thin Film YSZ Solid Oxide Fuel Cells [J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(8): A864–A868.
- [32] 贺天民, 裴力, 吕哲, 等. 管状 YSZ 电解质的制备及其在固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. 功能材料, 2001, 32(1): 55–56, 61.
- [33] Swartz S L, Seabaugh M M, Dawson W J, et al. Low-cost Fabrication Process for YSZ Electrolyte Films [J]. Electrochem. Soc. Proc., 1999, 19: 135–143.

Review on Fabricating YSZ Electrolyte Film for SOFC

FAN Bao-an, ZHU Qing-shan, XIE Zhao-hui

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) is a promising technique for generating electricity with merits of high efficiency and low pollution. yttrium-stabilized zirconia (YSZ) is the most commonly used electrolyte material for SOFC. The preparation of high quality YSZ electrolyte film, thin but gas-tight, on porous cathode or anode is crucial to the fabrication of SOFC. This paper reviews several different methods for fabricating YSZ electrolyte film, which are generally classified as three groups: gas phase, liquid phase and solid phase methods. The advantages and disadvantages of each method and its application are discussed and then, the future development trends of fabricating YSZ electrolyte film for SOFC are analysed.

Key words: yttrium-stabilized zirconia(YSZ); electrolyte film; solid oxide fuel cell; preparation; gas phase; liquid phase; solid phase