

甘氨酸法制备 YSZ 粉体及其在中温 固体氧化物燃料电池中的应用

王其良, 彭冉冉, 夏长荣

(中国科学技术大学材料科学与工程系可再生清洁能源实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 用甘氨酸法制备了堆积密度小于 0.35% 的疏松 $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ (YSZ) 陶瓷粉体, 研究了预烧温度对初级粉体的晶体结构、晶粒大小、比表面积、粉体形貌和烧结性能的影响, 进一步研究预烧温度对 YSZ 烧结体电导率的影响. 随着预烧温度的升高, 粉体的晶粒尺寸增加, 比表面积减小, 烧结体的相对密度减小, 粉体的多孔疏松程度降低. 700 °C 预烧粉体的生坯最易致密化, 得到的 YSZ 烧结样品具有最高电导率, 其值在 800 °C 时为 $0.029 S \cdot cm^{-1}$. 同时以 700 °C 预烧的粉体为原材料, 用共压共烧工艺, 制备阳极支撑的厚度为 10~20 μm 的 YSZ 电解质薄膜. 以 YSZ 薄膜为基础的单电池在 700 °C 下的最大功率密度达到 470 mW/cm².

关键词: 固体氧化物燃料电池; 钇稳定的氧化锆 (YSZ); 薄膜; 甘氨酸法

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

Preparation of yttria stabilized zirconia powders with a glycine-nitrate process for intermediate-temperature solid oxide fuel cells

WANG Qi-gen, PENG Ran-ran, XIA Chang-rong

(Laboratory for Renewable Clean Energy, Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Highly porous $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ (YSZ) powders were synthesized with a glycine-nitrate process for the fabrication of dense YSZ films as electrolytes of intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs). The effect of pre-heating temperature of green powders was investigated regarding the phase structure, crystallite size, specific surface area, sintering behavior, electrical conductivity and microstructure of derived YSZ. With the increase of pre-heating temperature, the crystalline size increased, the specific surface area and the density of the sintered YSZ pellets decreased while the powder became less porous. YSZ powder pre-heated at 700 °C showed the highest sinterability and the corresponding pellet had the highest conductivity, $0.029 S \cdot cm^{-1}$ at 800 °C. In addition, YSZ thin films were prepared by a co-pressing and co-sintering process with powder pre-heated at 700 °C. Single cells were formed based on the films. Maximum power density of 470 mW/cm² was generated at 700 °C with humidified (3% H₂O) H₂ as the fuel.

Key words: solid oxide fuel cells; yttria-stabilized zirconia (YSZ); film; glycine-nitrate method

收稿日期: 2007-02-28; 修回日期: 2007-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50332040) 和教育部高等院校博士学科点专项科研基金 (SRFDP20050358023) 资助.

作者简介: 王其良, 男, 1983 年生, 硕士生. 研究方向: 固体氧化物燃料电池. E-mail: hongwang@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 夏长荣, 教授. E-mail: xiacr@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3607475

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高的能量转化效率、环境友好等优点,近年来越来越多的受到人们关注^[1]. 然而以氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)电解质支撑的 SOFC, 因 YSZ 的电导活化能高, 随着工作温度的降低, 电解质的电导率会减小, 因而需在较高的温度(800~1 000 °C)工作. 如此高操作温度会引起一系列的问题, 包括电极的烧结、电极与电解质的扩散以及各部件之间的热力学稳定性差等, 从而限制了 SOFC 的市场化发展^[2], 为此, 降低 SOFC 的工作温度成为一个重要研究方向^[3]. 在降低工作温度和增加电池效率面临的诸多问题中, 电解质薄膜化和性能优化是最重要的问题之一. YSZ 电导率受制备工艺和掺杂离子的影响. 为了提高电导率, 降低电解质电阻, 一方面可以优化不同的制备方法, 包括固相反应法、甘氨酸盐燃烧法、溶胶凝胶、共沉淀、水热等方法^[4~9]. 另一方面可以采用掺杂的方法, 如 Lu^[10] 采用了 Dy³⁺, Yb³⁺, Sc³⁺ 稀土元素来掺杂 YSZ 电解质材料, 提高了 YSZ 的电导率, 同时降低了体系的活化能, 在 1 000 °C 时电导率达到 0.15 S·cm⁻¹. 降低电解质电阻最有效的方法是减小 YSZ 的厚度, 使其薄膜化. Weber 等^[11] 认为当电解质的厚度低于 1 μm 时, 理论上工作温度可以降低到 500 °C 以下. YSZ 薄膜的制备方法主要有气相沉积、喷雾热解、液相沉积^[12,13], 以及流延成形^[14]、旋转涂覆^[15]、共压^[16] 等方法. 在这些薄膜制备方法中, 共压方法具有简单实用、薄膜的厚度可控且重复性好等优点. 共压法的关键之一是使用疏松的粉体原料. 本文采用硝酸盐甘氨酸盐法制备多孔海绵状 YSZ 粉体, 通过优化制备条件, 以最大限度提高 YSZ 电解质的电导率. 同时, 采用共压共烧工艺制备 YSZ 电解质薄膜, 以降低 SOFC 的工作温度.

1 实验部分

1.1 样品制备

用硝酸盐甘氨酸法(GNP)合成(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}(YSZ)初级粉体. 按照化学计量比量取一定体积的 Y(NO₃)₃, Zr(NO₃)₄ 溶液, 加入甘氨酸, 加热溶液蒸发燃烧, 得到灰白色的初级粉体. 粉体分别在 600~1 200 °C 之间预烧 2 h, 经过 600 °C 预烧后的粉体记为 600-YSZ, 依次记为 700-YSZ, 800-YSZ, 900-YSZ, 1 000-YSZ, 1 100-YSZ, 1 200-YSZ.

研磨后在 200 MPa 下压制成形(直径 13 mm, 厚度 0.6 mm), 并在 1 400 °C 下烧结 5 h 得到 YSZ 片状样品.

1.2 性能测试

用 X 射线衍射(XRD)(Philips X'pert Pro)测定粉体的晶体结构, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 并用 Scherrer 方程 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ($k = 0.89$) 估算平均晶粒尺寸 D_{XRD} . 用热膨胀仪(NETZSCH DIL 402 C)研究粉体生坯在空气气氛下的烧结性能, 加热速率为 10 °C/min. 样品的相对密度用阿基米德方法确定. 用等温氮吸附法(BECKMAN COULTER SA3100)测量粉体的比表面积, 并估算粒子尺寸大小 D_{BET} . 用扫描电镜(SEM)(JSM-6700F, JEOL)表征粉体的形貌和烧结样品微结构. 用阻抗谱(IM6e, Zahner)测量烧结样品在空气气氛下 500~800 °C 的电阻, 频率范围: 0.1~100 kHz. 测试时使用银浆作为电极涂在烧结样品的两面, 500 °C/2 h 热处理.

1.3 燃料电池制备与测试

阳极粉体 NiO, 阴极粉体掺杂钴酸钆(SSC)和掺杂氧化铈(SDC)均用 GNP 方法制备. 单电池以 NiO(65 wt. %) + SDC(35 wt. %) 为阳极, YSZ 为电解质, 阳极电解质双层膜采用共压共烧工艺制备. 阳极电解质共压(压力 200 MPa)后, 在 1 400 °C 下烧结 5 h^[17~19]. 烧结后阳极和电解质的厚度分别为 0.5 mm 和 15.7 μm, 样品的直径为 11.2 mm. 制备阴极时, 将 SSC, SDC 粉体按重量比 70 : 30, 加乙烷基纤维素和松油醇混合湿磨成浆料, 均匀涂到 YSZ 薄膜上, 然后在 950 °C 下热处理 2 h. SOFC 性能测试时, 用湿的氢气(3% H₂O)和空气分别作为燃料和氧化剂, 测试温度 600~700 °C. 用恒压/恒流(DJS-292, SPSIC)获得电流-电压曲线; 用 IM6e 电化学工作站测试在开路状态下 0.1~1 MHz 频率范围内电池的阻抗.

2 结果与讨论

2.1 相结构

图 1 所示的是不同温度预烧后粉体的 XRD 图. 粉体在 600 °C 时形成立方相结构. 此结果与 He^[5] 等相一致. 从图 1 可以看出, 600 °C 预烧粉体的衍射峰相当的宽, 难以区分立方相和四方相. 随着预烧温度的升高, 由于晶化以及晶粒长大, 衍射峰的宽度逐渐变窄. 根据 Scherrer 方程 $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ($k = 0.89$),

以(311)衍射峰为例,估算出晶粒尺寸 D_{XRD} ,结果如表 1 所示,600 °C 时平均晶粒大小为 8.49 nm,随着预烧温度的升高,晶粒尺寸缓慢增大,1 000 °C 时为 24.9 nm,以后增加迅速,到 1 200 °C 时达到 86.5 nm.

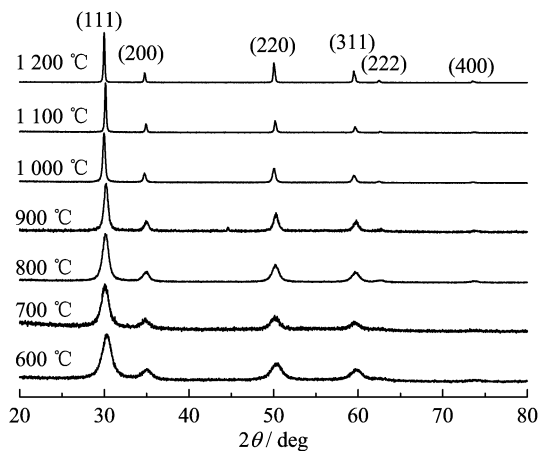


图 1 不同温度预烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of powders pre-heated at different temperature

表 1 预烧温度对 YSZ 粉体晶粒大小、比表面积、相对密度等的影响

Tab. 1 Characteristics of YSZ powders pre-heated at different temperature

	Pre-heating temperature/°C						
	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200
D_{XRD}/nm	8.49	9.35	11.2	17.1	24.9	74.3	86.5
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	14.2	13.5	11.9	10.1	9.87	8.16	7.04
D_{BET}/nm	70.9	74.6	84.6	99.7	102	123	143
$D_{\text{BET}}/D_{\text{XRD}}$	8.35	7.98	7.55	5.83	4.10	1.66	1.65
Relative density/%	90.1	88.0	86.7	86.0	85.8	85.0	81.4

表 1 列出了不同温度预烧粉体的比表面积 S_{BET} . S_{BET} 随着预烧温度的升高而减小. 假设粉体是由致密的球形粒子组成,根据方程 $D_{\text{BET}} = 6/\rho S_{\text{BET}}$ ($\rho = 5.959 \text{ g/cm}^3$),可估算不同温度预烧粉体的平均粒径 D_{BET} . 结果也列于表 1 中. 从表 1 可见, D_{BET} 随预烧温度的变化趋势与 D_{XRD} 相同,但在相同的预烧温度下 D_{XRD} 比 D_{BET} 小. 显示粉体具有一定程度的团聚. 表 1 中 $D_{\text{BET}}/D_{\text{XRD}}$ 的值随温度升高而减小,表明随着预烧温度的升高,晶粒的聚集程度减小. 这可能是因为粉体聚集程度与其表面吸附的 -OH 和 H_2O 基团有关,而随着预烧温度的升高,吸附的 -OH 和 H_2O 量减少,故聚集程度减小^[9]. 表 1 中还列出了相对密度.

2.2 粉体形貌

图 2 所示为不同温度预烧所得粉体的微结构. 当预烧温度为 700 °C 时,粉体由多孔、高度疏松的海绵状粒子组成. 粉体的疏松多孔的微观结构主要是由制备过程中产生的大量气体 (CO_2 , NO_x 等) 造成的^[20,21]. 随着预烧温度的升高,粉体的疏松多孔程度减小. YSZ 粉体疏松多孔结构表现为其低的堆积密度,700 °C 预烧的粉体,堆积密度仅仅只有 0.35%,且流动性较好. 这是其易于成型的原因. 低的堆积密度是用共压工艺制备 YSZ 薄膜的必要条件^[17~19].

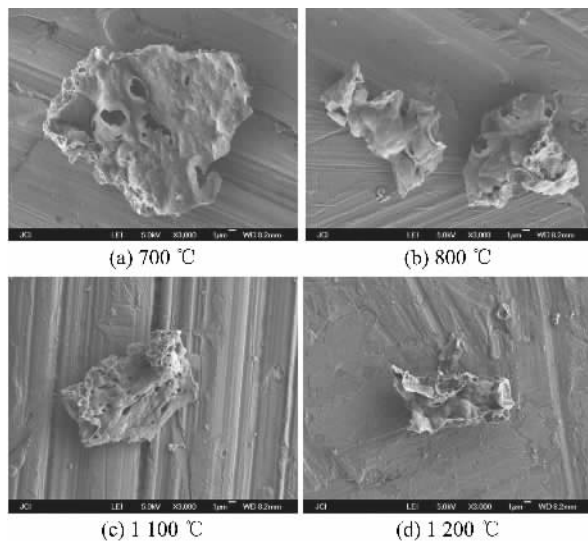


图 2 不同温度预烧粉体的形貌

Fig. 2 SEM photographs of YSZ powders preheated at different temperature

2.3 烧结体微结构

随着粉体预烧温度的升高,其生坯烧结后的相对密度降低(见表 1). 600-YSZ 粉体生坯所得烧结体的相对密度是 90.1%,1 200-YSZ 粉体生坯所得烧结体的相对密度仅为 81.4%. 这是因为,预烧温度升高,导致 YSZ 粒子长大,粉体的烧结活性降低,从而不利于样品的烧结致密化. 如 A. Brune 等用共沉淀方法制备 YSZ 粉体,1 700 °C 烧结后仅为 60%~80% 的相对密度^[9]. 表 1 显示,如果不经造粒,与其他方法相比,GNP 方法制备的 YSZ 粉体是比较容易烧结的,1 400 °C 烧结就可达到 90.1% 的相对密度. 图 3 所示为烧结样品断面的 SEM 图. 800-YSZ 粉体的烧结样品具有较高的相对密度,样品中含有一些微小的闭气孔. 粉体的预烧温度升高,气孔数目增多,相对密度下降.

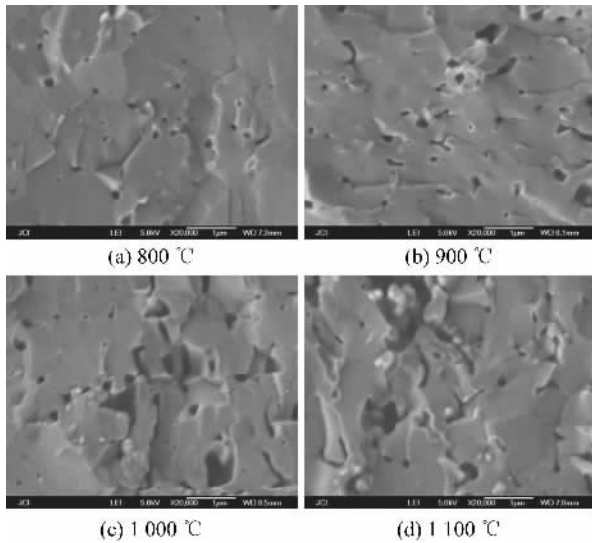


图 3 YSZ 烧结样品的断面形貌

Fig. 3 Cross-section views of YSZ pellets prepared with powders pre-heated at 800 °C (a), 900 °C (b), 1 000 °C (c), and 1 100 °C (d)

2.4 烧结性能

图 4 所示为甘氨酸法制备 YSZ 粉体生坯的烧结动力学曲线. 700-YSZ 粉体生坯在烧结时, 812.8 °C

开始收缩, 随着烧结温度的升高, 收缩速率不断增加. 从表 1 可知, 在 900~1 000 °C 之间, 晶粒尺寸增加缓慢, 故收缩速率较小. 1 000 °C 以上, 样品的晶粒尺寸增加迅速, 进一步促进了样品的收缩. 从图 4 (a) 可以看出, 随着预烧温度的升高, 开始出现收缩的温度不断升高. 当烧结温度升高到 1 500 °C 时, 700-YSZ 粉体生坯在烧结后样品收缩率最大, 达到 18%, 1 200-YSZ 粉体生坯在烧结后样品收缩率最小, 仅有 12%, 且预烧温度越高, 收缩率越小. 这个结果与预烧温度对粒径、烧结样品的相对密度的影响具有相同的变化规律. 粒子越小, 粉体的比表面能越大, 从而样品越容易烧结, 收缩率和相对密度也就越大. 图 4(b) 所示的是用不同温度预烧粉体烧结时的 $d(dL/L_0)/dT$ 曲线. 该曲线只有一个收缩峰. 对于 1 200-YSZ 粉体生坯样品, 其峰值对应烧结温度大约为 1 500 °C, 其他预烧粉体生坯样品的峰值为 1 300 °C 左右. 这意味着 1 200-YSZ 粉体生坯样品比其他样品难以致密化. 从表 1 也可以看出, 1 200-YSZ 粉体生坯样品烧结后的相对密度最低.

2.5 烧结体电导率

图 5 给出了 YSZ 烧结体在 500~800 °C 之间, 空气气氛下电导率的 Arrhenius 曲线. 制备烧结体的 YSZ 粉体在 700~1 200 °C 预烧. 预烧温度对电导率有较大影响, 700-YSZ 粉体生坯的烧结体具有最高电导率, 800 °C 时的值达到 $0.029 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 1 200-YSZ 粉体生坯的烧结体的电导率最低, 800 °C 时的值只有 $0.020 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 由前面讨论可知, 预烧温度越低, 烧结体越加致密, Bruger^[5] 认为电导率与样品的相对密度成反比. 故样品越致密, 电导率就越高. 此外, 700-YSZ 粉体生坯烧结体的电导活化能最小, 仅有 0.81 eV. 上述结果表明, 改变粉

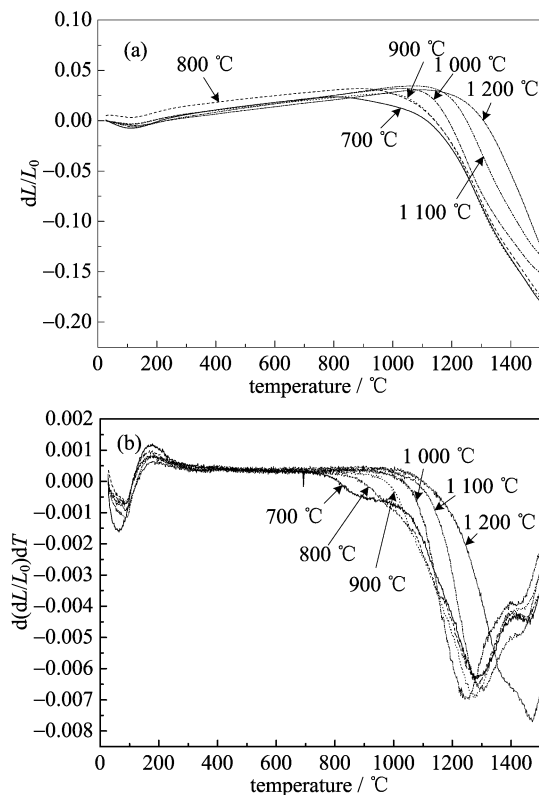


图 4 YSZ 烧结体的 dL/L_0 曲线 (a) 与 $d(dL/L_0)/dT$ 曲线 (b)
Fig. 4 Linear shrinkage curves of powder compacts (a) and derivative curves of the linear shrinkage (b)

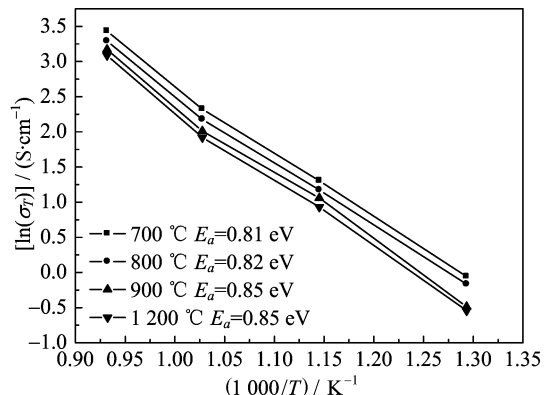


图 5 测试温度与烧结体电导率的关系
Fig. 5 Electrical conductivity vs the testing temperature

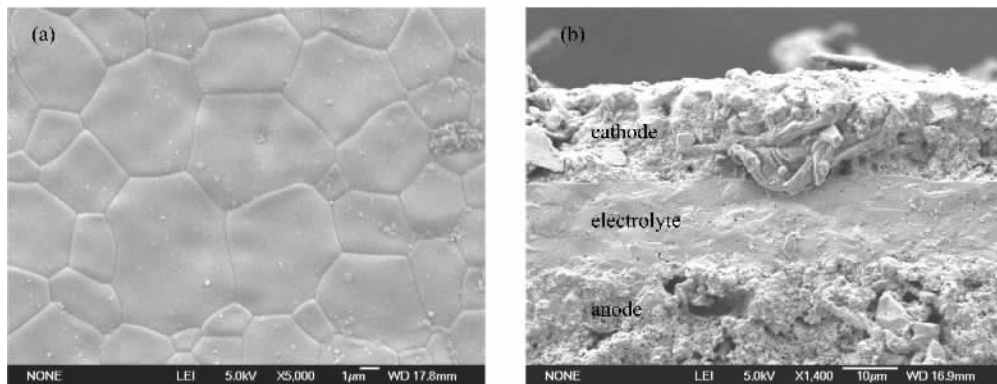


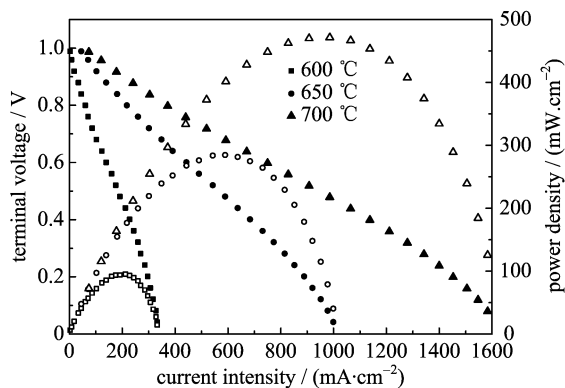
图 6 电解质表面(a)与单电池断面(b)SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of electrolyte surface (a) and cross-section (b) for a single cell

体的预烧温度,可以提高 YSZ 电学性能.

2.6 单电池性能

以 700-YSZ 粉体作为电解质,用共压法制备单电池.图 6 分别给出了电解质表面以及单电池断面的 SEM 照片.可见 YSZ 电解质薄膜厚度大约为 $15.7 \mu\text{m}$,电解质组织致密,只含有少量的闭气孔.图 6(b)还表明了电解质与电极之间连接良好,没有裂痕或者分层.图 7 给出了以氢气为燃料的单电池的电压-电流、功率密度-电流的关系图.单电池的开路电压在 600°C 时为 1.04 V ,当温度为 600°C , 650°C , 700°C 时,最大功率输出密度分别为 94 , 280 , $470 \text{ mW}/\text{cm}^2$.说明通过简单低成本的共压共烧工艺制备的以 YSZ 薄膜为电解质的 SOFC 具有良好的电池性能.图 8 给出了开路情况下单电池的阻抗谱图.高频段与 X 轴的截距为欧姆阻抗 R_0 ,高频端和低频端与实轴的截距之差代表电极极化电阻

图 7 单电池的 $I-V$, $I-P$ 曲线

YSZ 电解质薄膜的厚度为 $15.7 \mu\text{m}$

Fig. 7 Cell voltage and power density as a function of current density for a fuel cell with a $15.7 \mu\text{m}$ -thick YSZ film

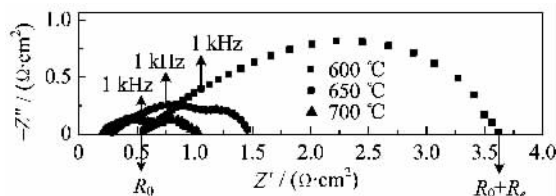


图 8 单电池在不同工作温度,开路状况下的阻抗谱图

Fig. 8 Impedance spectra of a single cell measured under open circuit condition at different temperatures

之和 $Re^{[16]}$,在 600°C 时, $R_0 = 0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $Re = 3.11 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$.可以看出电极的极化电阻比欧姆阻抗要大,在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度范围内,电极电阻占总电阻的 80% 以上. Xin^[16] 报道电极电阻所占比例高达 94%. 这些结果表明了电极电阻是影响电池性能的主要因素,而欧姆阻抗可以忽略不计.本文通过对 YSZ 电解质材料制备条件的优化和电解质的薄膜化,成功降低了单电池的工作温度.优化电极的微结构可以进一步提高电池性能,降低电池的工作温度.

3 结论

用 GNP 法制备出高度分散、低堆积密度的 YSZ 粉体,该粉体在 600°C 时基本成立方相结构,晶粒大小约为 8.49 nm .随着预烧温度的升高,粒径增大,粉体的比表面积减小,粒子的聚集程度也呈现出减小的趋势,粉体的多孔疏松程度同时降低.预烧温度对 YSZ 烧结体的电导率也有一定的影响. 700 -YSZ 粉体生坯所得烧结体具有最高电导率, 800°C 时的值达到 $0.029 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,电导活化能为 0.81 eV .

以 700-YSZ 粉体为原材料,用共压共烧工艺制

备薄膜型 SOFC. 以氢气为燃料, 700 °C 时, 单电池功率密度为 470 mW/cm². 上述结果表明, 通过对 YSZ 制备工艺的优化和电解质薄膜化, 可以降低 SOFC 的工作温度.

参考文献(References)

- [1] Sha X Q, Lu Z, Huang X Q, et al. Preparation and properties of rare earth co-doped Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9} electrolyte materials for SOFC[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424(1-2): 315-321.
- [2] Haile S M. Fuel cell materials and components[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5 981-6 000.
- [3] Huang K Q, Feng M, Goodenough J B. Synthesis and Electrical properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(2): 357-362.
- [4] Nomura K, Mizutani Y, Kawai M, et al. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 132 (3-4): 235-239.
- [5] He T M, He Q, Wang N. Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 396: 309-315.
- [6] 彭冉冉, 夏长荣, 杨蔚光, 等. 纳米级钇稳定氧化锆的制备与电性能表征[J]. *中国科学技术大学学报*, 2001, 31(2): 218-222.
- [7] Chen X J, Khor K A, Chan S H, et al. Preparation yttria-stabilized zirconia electrolyte by spark-plasma sintering[J]. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructural and Processing*, 2003, 341(1-2): 43-48.
- [8] Dell'Agli G, Esposito S, Mascolo G, et al. Films by slurry coating of nanometric YSZ (8 mol% Y₂O₃) powders synthesized by low-temperature hydrothermal treatment[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12): 2 017-2 021.
- [9] Brune A, Lajavardi M, Fisler D, et al. The electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia prepared by precipitation from inorganic aqueous solutions[J]. *Solid State Ionics*, 1998, 106(1-2): 89-101.
- [10] Lu Z G, Guo R S, Yao P, et al. Preparation and study of YSZ electrolyte doped with multi-elements by combustion synthesis with glycine[J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(Supp): 309-312.
- [11] Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 127 (1-2): 273-283.
- [12] 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(1-2): 79-96.
- [13] Kim S G, Yoon S P, Nam S W, et al. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol gel coating method [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1): 222-228.
- [14] 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 (1-2): 67-72.
- [15] Xu X Y, Xia C R, Huang S G, et al. YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(8): 1 061-1 064.
- [16] Xin X S, Lu Z, Huang X Q, et al. Solid oxide fuel cells with dense yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes fabricated by a dry pressing process[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, In press.
- [17] Xia C R, Rauch W, Chen F L, et al. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(1-2): 11-19.
- [18] Xia C R, Liu M L. Low-temperature SOFCs based on Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} fabricated by dry pressing[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(3-4): 249-255.
- [19] Xia C R, Liu M L. A simple and cost-effective approach to fabrication of dense ceramic membranes on porous substrates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(8): 1 903-1 905.
- [20] Peng R R, Xia C R, Fu Q X, et al. Sintering and electrical properties of (CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.1} powders prepared by glycine-nitrate process [J]. *Materials Letters*, 2002, 56(6): 1 043-1 047.
- [21] 许兴燕, 付清溪, 彭定坤, 等. La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{1-x}Mn_xO_{3-δ} 甘氨酸法制备及其电化学性能[J]. *中国科学技术大学学报*, 2002, 32(Supp): 259-264.