

## 摘要

传统的固体氧化物燃料电池（SOFC）采用Y稳定的氧化锆（YSZ）电解质板支撑构型，工作温度在1000°C左右，由于面临材料与制造成本的诸多问题而难以实用化。目前的SOFC研制方向是采用电极支撑薄层电解质构型，并采用高电导率的电解质，如钐掺杂氧化铈（SDC），电池可在中温（500~700°C）下操作，降低了对材料与制造成本的要求，并保持高的电化学性能。因此，制备较大面积和尺寸的多孔电极支撑的薄电解质层部件，是SOFC的核心技术，但它具有相当的难度，具体技术与工艺很少有文献报道。

本论文将采用低成本陶瓷成型方法——流延法，制备多孔阳极支撑体和致密电解质层部件，并对涉及到的粉体制备、成型技术、烧结工艺、电化学性能与微观结构控制以及辅助材料对样品性能的影响等诸多工程技术问题进行了详实的研究，为中温SOFC的实用化提供相应的技术支持。

论文第一章综述介绍了中温SOFC研究现状及相关制备技术，包括低成本的流延制备工艺。

第二章是 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ （SDC）电解质粉体的制备、烧结与电学性能表征。在SOFC的制备过程中，电解质粉体的质量至关重要。从制造成本、批量生产能力、粉体性能控制等因素考虑，共沉淀法具有无可替代的优势。本章采用草酸盐共沉淀法与碳酸盐共沉淀法制备了SDC粉体，并进行烧结与电学性能研究。草酸盐法制备的粉体为棒状形貌，在1500°C可烧结到97%的密度，电导率在700°C达到0.0408 S·cm<sup>-1</sup>，与文献报道的最佳结果相近。碳酸盐法制备的粉体为纳米级，在1200°C可达到99%的密度，电导率为0.038 S·cm<sup>-1</sup>；在高的烧结温度下，受到Ce(IV)到Ce(III)还原反应的影响，碳酸盐法SDC粉烧结体的密度下降，且晶界作用逐渐明显而降低电导率并提高活化能。这些结果对后续的流延法制备电解质具有指导作用。

第三章是SDC电解质的流延成型与烧结。前述碳酸盐法制备的粉体虽然具有很高的烧结活性，但其粒度太小，烧结收缩率过高，并不适合于流延成型。草酸盐制备的粉体粒度为1μm，适于流延成型，但是，粉体形貌为棒状，烧结密度低。我们采用简单的球磨工艺，打碎棒状 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体粒子，研究了不同的球磨参数对流延成型体烧结动力学的作用，通过参数优化，坯体可以在1400°C达到98%的烧结

密度，满足了SOFC电解质层的烧结性能的要求。制备了阳极支撑的 $50\mu\text{m}$ 厚度的SDC电解质层，电池的开路电压在 $500^\circ\text{C}$ 达到 $0.97\text{V}$  ( $\text{H}_2$ -3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ )，表明电解质层达到致密。另外，为减少球磨时间，进一步降低烧结温度，还采用了草酸盐共沉淀粉体与碳酸盐共沉淀粉体复合流延的方法，取得了良好的效果。本章的工作对低成本的共沉淀粉体用于规模化制备电解质层工艺路线提供了重要的技术参考。

第四章是Ni/SDC阳极的流延制备与性能表征。阳极支撑体的孔隙率、电导率与微观形貌对SOFC的性能有重要影响。本章采用（A）机械球磨混合法、（B）草酸盐共沉淀法、（C）碳酸盐共沉淀法三种方法制备了阳极粉体，流延成型并在 $1300^\circ\text{C}$ 烧结。对于固相中Ni体积占45%的三种阳极支撑体而言，还原后的开孔率依次为：43.7%，43.4%，24.3%；孔径约为 $1\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ ；在 $\text{H}_2$ 气氛下 $600^\circ\text{C}$ 电导率为 $97.7\text{ S/cm}$ ， $627\text{ S/cm}$ ， $1950\text{ S/cm}$ 。三种阳极在孔结构、颗粒大小、Ni颗粒的分布等方面表现出明显的不同。所以，通过不同的制备方法实现了对显微结构的控制，从而控制了阳极性能。另外，本章还研究了碳酸盐阳极中Ni含量对性能的影响。当Ni在固相中的相对含量由38%提高到49%时，电导率( $600^\circ\text{C}$ )由 $1330\text{ S/cm}$ 提高到 $2460\text{ S/cm}$ ，孔率由22.3%提高到29.4%。可见，用不同的制备方法，并控制不同的Ni含量，可以在大范围内对阳极的孔率与电导率进行控制，可满足不同情况下对阳极支撑体及阳极活化层的要求。

第五章是SOFC多层次流延制备工艺及共烧工艺研究。用流延法制备阳极与电解质层复合生坯，通过共烧制备阳极支撑的薄电解质层部件，是一条低成本，适合工业生产的技术路线，很有可能在将来的SOFC产业化中得到应用。但是，这一技术最大的困难在于大面积样品在共烧过程中的开裂、变形等问题。本章通过改变粉体预烧温度，控制阳极衬底及电解质的烧结收缩率，研究在不同的收缩率匹配程度下的烧结变形情况，发现只有阳极衬底与电解质的烧结收缩率相差小于0.1%时，才可以在自由烧结过程中保持平整。通过加压烧结方式，可以进一步提高样品的平整性，但当收缩率相差大于1%时，加压烧结过程中样品由于应力过大而容易开裂。本章工作对制备大面积阳极支撑薄电解质层技术路线中的烧结收缩率控制工艺给出了很好的参考，并证明烧结收缩率需要严格控制。

第六章是SOFC制备工艺中辅助材料对性能的影响。本章对SOFC制备过程中必不可少的辅助材料——垫板与压板——对电池性能的影响进行了定性与定量的研究。首先，用交流阻抗谱研究了在 $1400$ - $1500^\circ\text{C}$ 烧结时，不同垫板材料对SDC电解质

电学性能的影响，证实多孔 $ZrO_2$ 板，多孔 $Al_2O_3$ 砖，致密刚玉板，尤其是 $SiC$ 板，不适宜用作SDC的烧结垫板，它们会大大提高SDC的晶界电阻。多孔 $Al_2O_3$ 甚至会与SDC发生强烈反应，在1400°C时，与垫板接触的SDC产生明显的液相烧结现象。经对比，合适的垫板材料为SDC板。其次，用电镜观察的方式，确认了在加压烧结过程中压板对薄电解质层的破坏作用。本章的研究结果对共烧制备阳极支撑薄层电解质工艺的技术规划具有重要参考意义。

综上所述，本论文对中温SOFC的电解质材料，致密电解质层流延工艺，阳极显微结构与性能控制，阳极支撑薄电解质层共烧中的变形控制，重要辅助材料对电池性能的影响等5个方面进行了详细的研究，为SOFC的工业化制造提供了具有参考价值的结果。

**关键词：**掺杂氧化铈，固体氧化物燃料电池，流延成型。

## Abstract

The conventional solid oxide fuel cell (SOFC) supported by yttria stabilized zirconia (YSZ) film have to operate at high temperatures (900-1000°C ) because of the low conductivity of YSZ, it is difficult for commercialization because of problems such as materials selection and fabrication cost. Therefore, SOFC operating at 500-700°C has been the recent trend. To reduce the operation temperature, (1) new electrolytes with higher ionic conductivities should be used; (2) the electrolyte film should be reduced to 10-20 μm thick and supported by porous electrode. However, it is very difficult to prepare the thin electrolyte film supported by porous electrode with large scale, and there is few report about the technically details.

In this thesis, to meet the low cost requirement by commercialization, a low cost processing method, tape casting, combined with co-firing has been used to prepare the anode supported thin electrolyte film of SOFC, and many problems have been researched and discussed, including powder synthesis, forming, sintering, co-firing technique, electrochemical performance, control of microstructure and the effect of assistant materials. This thesis will be helpful to the fabrication process of SOFCs for commercialization.

CHAPTER ONE reviews the recent researches on intermediate temperature SOFC and a variety of processing methods including tape casting.

CHAPTER TWO reports the synthesis process, sintering and electrochemical performance of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) powder. The quality of electrolyte powder is crucial for the fabrication of SOFC. From the viewpoint of production costs, batch process capacity and the control of powder characteristics, the co-precipitation methods are preferable. In this chapter, SDC powder was prepared by oxalate co-precipitation and carbonate co-precipitation. The oxalate derived SDC powder can be sintered to 97% of the theoretical density at 1500°C, and exhibits a high conductivity of 0.0408S/cm at 700°C, which is consistent with the best reported results. The carbonate derived SDC powder can be sintered to densify at 1100-1200°C. SDC sintered at 1200°C exhibits 98.6% of the theoretical density and an effective conductivity ( $\sigma_{eff}$ ) of 0.038 S·cm<sup>-1</sup> at 700°C. Arrhenius plots of  $\log(\sigma_{eff}T)$  vs. 1/T for SDC sintered between 900°C and 1300°C are curved at about 600°C, giving activation energies of ~0.9 eV below 600°C and ~0.8 eV

above 600°C. SDC sintered at 1400°C, however, shows decreased  $\sigma_{eff}$  with a higher activation energy of ~1.0 eV independent of temperature within 400-800°C, and pinholes appear at tri-junctions of grain boundaries because of reduction of CeO<sub>2</sub> at high temperatures. These essential data are useful for the following tape casting and sintering process.

CHAPTER THREE reports the tape casting process and sintering behavior of SDC tapes. The carbonate derived SDC powder is sinterable, but it is difficult for tape casting because of the high specific area of the powder. The oxalate derived SDC powder consisted of rod-like particles which exhibited poor sinterability in tape casting process, and ball milling was used to increase the sinterability. The rod-like particles, 1.0μm sized, were broken to 0.62μm or 0.37μm equiaxial particles by 24 h or 48 h wet ball milling. The initial sintering rate of tapes is linear with the reciprocal of particle size. The milled 0.37μm powder densifies to 98% of the theoretical density after sintering at 1400°C, while the original rod-like powder only densifies to 76%. The different sinterability is due to different particle size and pore texture. 48 h wet ball milling is needed to increase the sinterability of oxalate derived doped ceria powder for tape casting. To reduce the ball milling time and increase the production rate, oxalate derived powder was mixed with 10-40 wt% carbonate derived powder, and the mixed powder exhibited improved sinterability. The research in this chapter provides necessary technique references for the application of these low cost co-precipitated electrolyte powders in SOFC.

CHAPTER FOUR reports the tape casting and characterization for Ni/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anodes. The porosity, conductivity and microstructure of anode have great influence of SOFCs. In this chapter, (a) Mechanical Mixing method, (b) Oxalate Co-precipitation and (c) Carbonate Co-precipitation are used to prepare the anode powders, and Ni volume is 45% in the solid phase of the anodes. The three anodes sintered at 1300°C exhibit different porosities of (a) 43.7% (b) 43.4% and (c) 24.3% after reduction, and the pore diameters are about 1 μm, 0.8 μm and 0.3 μm, respectively. They also exhibit different conductivities of (a) 97.7 S/cm (b) 627 S/cm and (c) 1950 S/cm at 600°C in hydrogen. Moreover, when the Ni volume in carbonate derived anode increases from 38% to 49% the porosities increase from 22.3% to 29.4%, and the conductivities increase from 1330 S/cm to 2460 S/cm. It proves that the anode microstructure and conductivity can be controlled in a wide range to meet different requirements of anode substrate or anode reactive layer.

CHAPTER FIVE reports the multi-layer tape casting and co-firing process which is low cost and has potential application in fabrication of commercialized SOFCs in the future. The key point in this process is to avoid warpage or cracks due to uneven sintering shrinkage in the multi-layer tapes. In this chapter, thin electrolyte film supported by anode was prepared by tape casting and the sintering shrinkages of the anode and the electrolyte were controlled by the calcination temperature of the powders. It is found that only the specimens with less than 0.1% mismatching of the sintering shrinkage between two layers can result in the flat and crack free samples during pressureless sintering. Pressure sintering is helpful to avoid warpage of the samples, but cracks may appear if the shrinkage difference between anode and electrolyte is more than 1%. This work indicates that the sintering shrinkage should be controlled strictly during multi-layer tape casting and co-firing for anode supported thin electrolyte film with large scale.

CHAPTER SIX reports the influence of carrier plate and pressure plate on the performance of SOFC during sintering process. SDC pellets were sintered between 1400-1500°C on different carrier plate, such as porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate, porous ZrO<sub>2</sub> plate, dense corundum plate, and SiC plate. AC impedance investigation shows that these carrier plates, especially for SiC plate, will increase the grain boundary resistance of SDC significantly. Moreover, serious reaction occurred between SDC and the porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plate. It is found that only the SDC carrier plate is suitable for sintering of SDC samples at high temperatures. On the other hand, SEM observation shows that the pressure plate often causes destruction to the thin electrolyte film in pressure sintering. It proves that the effect of carrier plate and pressure plate should be taken into account in preparation processes.

In summary, five important aspects have been involved in this thesis: (1) the sintering and electrochemical performance of SDC electrolyte; (2) the tape casting process for dense electrolyte layer; (3) the control of anode microstructure and electrical performance; (4) the control of sintering shrinkage during co-firing process; (5) the effect of carrier plate and pressure plate on SOFCs. These results provide important technique references for the industrialized production of SOFC in the future.

**Keywords:** doped ceria, solid oxide fuel cell, tape casting.

## 致 谢

在论文完成之际，谨向我的导师——孟广耀教授致以最诚挚的感谢！

导师亲手把我带入燃料电池研究领域的最新前沿，竭力培养学生独立从事科研工作的能力，为学生提供了全方位的锻炼和展示机会。孟老师渊博的学识、敏锐的学术洞察力，尤其是开拓创新的进取精神，令学生终生难忘；导师严谨扎实的工作作风、活跃的学术思想，诲人不倦的感人品质是学生永远学习的楷模。

由衷感谢夏长荣教授在整个研究过程中所给予的亲切指导和无私帮助。

同时感谢彭定坤教授、刘杏芹教授、高建峰老师和彭冉冉老师指导和帮助。几位老师带给我的富有启发性的讨论，使我受益匪浅。

本论文的工作是在程继贵博士前期工作的基础上开展起来的，特别感谢。

先后有魏晓亮、朱明慧、周作兴、何熹、王树清等几位同学直接参与了本工作，十分感谢他们为此所做的努力与付出，以及对我的苛刻要求的忍耐。

感谢所有在 2000 年到 2005 年期间内在本实验室工作过的同学，他们对我的帮助是本论文得以最终完成的重要条件。

感谢我的家人和朋友给予的支持！

感谢参加评审和答辩的专家学者！

李海滨

二〇〇五年十一月十八日于西区

# 第一章 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的关键材料与制备技术

2005 年 1 月，世界著名咨询公司德勤咨询发布了《2005 年技术发展趋势预测》报告，列出了目前世界上即将取得重大突破的十大技术领域，燃料电池名列其中[1]。本论文将要介绍和研究的，就是这样一项在能源、交通、航天、军事等方面一直受到关注的技术——燃料电池。

燃料电池技术始于 1839 年 W.R. Grove 以铂为电极，氢为燃料，氧为氧化剂制备的燃料电池。它不同于通常意义上的电池（干电池，铅酸蓄电池，锂电池等），它是一种电化学发电装置，将输入其中的燃料（氢气，天然气，煤气等）以电化学反应的方式把化学能直接转化为电能。由于燃料电池中的能量转化过程不经过燃烧等热机过程，因此不受卡诺循环的限制，能量转化效率高（40%-60%），且各种污染物排放远低于传统的火力发电。在二十世纪七十年代之后，由于全球能源危机和环境污染的问题，燃料电池技术的研究与开发受到各国政府越来越多的重视[2]。

## 1.1 SOFC 的关键材料

### 1.1.1 引言

燃料电池单电池呈三明治结构，又称 PEN (Positive-pole, Electrolyte and Negative-pole)，多孔的阴极和阳极由中间致密电解质层隔开。图 1-1 所示是以氧

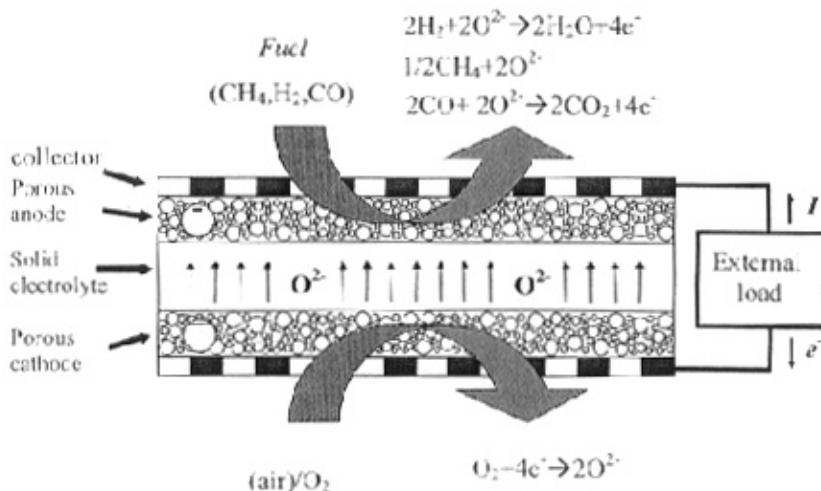


图 1-1. 固体氧化物燃料电池结构及工作原理示意图

离子导体为电解质层的燃料电池的结构及电化学过程：在阴极，氧与经外电路来自阳极的电子结合，还原成氧离子，氧离子扩散通过阴极-电解质界面和电解质层到达阳极。阴极反应可表示为：

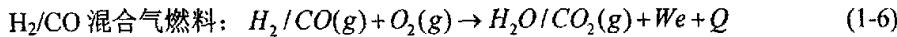
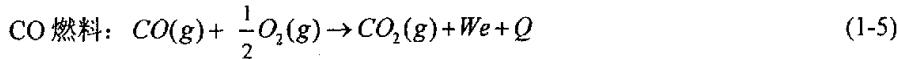
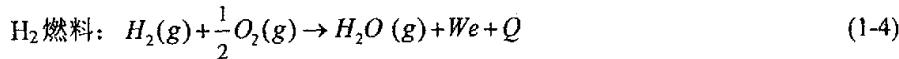


在阳极，燃料 H<sub>2</sub> 或 CO 与来自阴极的氧离子结合发生氧化反应并释放出电子，电子通过外电路（或负载）输送到阴极。阳极的反应产物（即电池反应产物）H<sub>2</sub>O（或 CO<sub>2</sub>）从阳极排出。阳极反应可表示为：



以碳氢化合物为燃料时，燃料需先经化学重整（内重整或外重整）转换为 H<sub>2</sub> 和 CO，才能直接参与阳极的放电反应。

电池的总化学反应：



在燃料电池的工作过程中，阴极，电解质，阳极三者呈首尾相接的环形链连接关系。因此，每一个过程都可能成为限制电池电输出性能的关键因素。

燃料电池可以看作氧浓差电池，由于阴极和阳极上氧物种（氧原子或氧离子）的活度  $a_{(O)}$  不同，阴极和阳极的电极电位不同，从而建立起电池的电动势 e.m.f. ( $E_r$ )。

$$E_r = \varphi_{cath} - \varphi_{anod} = - \frac{\mu_{(O)}^{cath} - \mu_{(O)}^{anod}}{2F} \quad (1-7)$$

$\varphi_{cath}$ ,  $\varphi_{anod}$  分别是阴极和阳极的电极电位； $\mu_{(O)}^{cath}$ ,  $\mu_{(O)}^{anod}$  分别为阴极和阳极氧原子的化学势；F 是法拉第常数。

由于  $\mu_{(O)} = \mu_{(O)}^\circ - RT \ln a_{(O)}$ ，因此，式(1-7)又可写为：

$$E_r = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(O)}^{cath}}{a_{(O)}^{anod}} \quad (1-8)$$

在可逆条件下，阴极、阳极与气室内的氧达到平衡，并假定气相氧的逸度系数( $\gamma$ )等于1。则式(1-8)可改写为：

$$E_r = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{cath}}{P_{O_2}^{anod}} \quad (1-9)$$

式(1-9)即计算燃料电池理论电动势的Nernst方程。

燃料电池的电解质有多种类型，其导电离子可以是  $O^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ 等，并具有不同的工作温度，详见表1-1。

在各类型的燃料电池中，固体氧化物燃料电池具有独特的优点[3]：(1)能量转换效率高(热-电联供的效率可高达~85%)；(2)全固态，无液态电极腐蚀和电解质液泄漏等问题，运行费用低而且安全；(3)适用范围广，既可以用做固定电源(小型电站)，又可以用做小型移动电源，如汽车辅助电源，手提电脑电源，无线通讯手机电源等；(4)燃料适应性强，SOFC对燃料的适应性是其它类型的燃料电池所无法比拟的，它既可以用纯氢作为燃料，同样可以用天然气，城市煤气，生物质气，甲醇，汽油，柴油等轻质碳氢化合物作为燃料。固体氧化物燃料电池最适宜的用途是煤气化和燃气、蒸汽轮机构成联合循环发电系统，建造中心电站或分散电站。这样既能提高能源利用率，又能减小环境污染。(5)高温操作(>500°C)，无需贵金属催化剂；(6)可高度模块化，总装机容量、安装位置灵

表1-1. 燃料电池的分类

电池类型	电解质	导电离子	工作温度/°C	燃料	氧化剂
碱性燃料电池 (AFC)	KOH NaOH	$OH^-$	25~200	纯氢	纯氧
质子交换膜燃料电池 (PEMFC)	全氟磺酸膜	$H^+$	25~100	纯氢	氧气 空气
直接甲醇燃料电池 (DMFC)	全氟磺酸膜	$H^+$	25~200	甲醇	空气
磷酸燃料电池 (PAFC)	$H_3PO_4$	$H^+$	100~200	重整气	空气
熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)	$(Li-K)CO_3$	$CO_3^{2-}$	600~700	煤气 天然气	空气
固体氧化物燃料电池 (SOFC)	YSZ DCO LSGM	$O^{2-}$	500~1000	氯气 煤气 天然气	空气

活方便等。这正是目前固体氧化物燃料电池技术受到世界各国广泛关注，并投入大量资金进行研究开发的原因。

SOFC 单电池由阳极、电解质和阴极三种材料组成，而在实际应用中，单电池还要通过连接材料连接成电池堆。因此，目前 SOFC 的研究工作主要集中在阳极、电解质、阴极和连接材料这四大关键材料范围内。

### 1.1.2 电解质材料

SOFC 的电解质材料必须具备以下条件 [4]:

- 高的离子电导率和可忽略的电子电导率；
- 在氧化和还原气氛中具有好的稳定性；
- 与电极材料的相容性（热膨胀匹配、不发生化学作用）；
- 高的烧结活性以得到致密的电解质层；
- 足够的机械强度和较低的价格等；

目前常用的三种氧离子传导电解质材料为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$ 、掺杂  $\text{CeO}_2$  和掺杂  $\text{LaGaO}_3$ 。

#### 1.1.2.1 YSZ 材料

YSZ 在高温下具有较高的氧离子电导率（ $1000^\circ\text{C}$ ,  $0.14\text{S}/\text{cm}$  [5]）且氧离子迁移数几乎为 1，且在氧化或还原气氛下皆稳定；YSZ 还具有高的强度和韧性，可烧结至高的致密度。这些性质使得它成为 SOFC 电解质材料的一个极好的选择。世界上第一个 SOFC 就是使用 YSZ 作为电解质于 1937 年实现的。YSZ 的缺点就是在中低温下电导率相对较低。因此，YSZ 作为电解质的燃料电池一般工作在  $1000^\circ\text{C}$ 。使其工作在较低温度的唯一办法是将其薄膜化。

#### 1.1.2.2 掺杂 $\text{CeO}_2$ (DCO) 材料

$\text{CeO}_2$  中掺入  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  等三价稀土元素后，表现出高的氧离子电导率 [6]。总起来说，SDC 或 GDC 的电导率在  $800^\circ\text{C}$  以下都比 YSZ 电导率高几倍到一个数量级 [7]。因为 YSZ 的活化能较高，所以在低温下掺杂  $\text{CeO}_2$  的电导率优势明显。

$\text{CeO}_2$  基电解质的缺点是在还原性气氛中和高的温度下， $\text{CeO}_2$  中的  $\text{Ce}(\text{IV})$  会还原为  $\text{Ce}(\text{III})$  而引入电子电导，导致电池开路电压和功率输出下降。不过，在较低温

度下，掺杂  $\text{CeO}_2$  仍然能够满足 SOFC 电解质的要求，是具有竞争力的中低温电解质材料 [4]。

### 1.1.2.3 掺杂 $\text{LaGaO}_3$ 材料

从 Ishihara 等人于 1994 年发现掺杂  $\text{LaGaO}_3$  在中温区具有很高的纯的氧离子电导以后，将这类材料作为中温固态氧化物燃料电池的电解质材料的研究就广泛开展起来。

Sr-和 Mg-掺杂的  $\text{LaGaO}_3$  (简称 LSGM) 具有相对较高的氧离子电导率。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  在  $800^\circ\text{C}$  离子电导率为  $0.17\text{S}/\text{cm}$ ，大大高于 YSZ 在此温度下的电导率 ( $<0.05\text{S}/\text{cm}$ , [5])。

$\text{LaGaO}_3$  体系电解质用于 SOFC 所需要克服的困难在于：(1)  $\text{LaGaO}_3$  中的 Ga(III) 在高温和还原性气氛下，容易以  $\text{Ga}_2\text{O}$  挥发而损失 [8]。 (2)  $\text{LaGaO}_3$  中可以固溶与 Ni、Fe、Co、Cu 等多种金属离子，所以与其匹配的电极材料较难寻找 [9]。

### 1.1.3 阳极材料

SOFC 的阳极材料必须具备下列条件 [4]:

- 有足够的电子电导率，最好有一定的离子电导率，以扩大电极反应面积；
- 在还原性气氛中可长时间工作，保持尺寸及微结构稳定，无破坏性相变；
- 与电解质热膨胀匹配，不发生化学反应；
- 多孔性；
- 对阳极的电化学反应有良好的催化活性。

对于不同的电解质材料，需要发展不同的阳极材料来与之配合。

#### 1.1.3.1 YSZ 电解质 SOFC 的阳极材料

传统的高温 SOFC (以 YSZ 为电解质) 所用阳极材料为 Ni-YSZ 金属陶瓷，阳极中 YSZ 的作用有如下几个：

- (1) 防止 Ni 颗粒的烧结；
- (2) 使电极的热膨胀系数与电解质接近；
- (3) 增加电极在电解质上的附着性；
- (4) 在电极材料中提供  $\text{O}^{2-}$  导电组分，使三相界面 (TPB，气相/电解质相/金属相) 面积 (即电极反应的面积) 增大。

度下，掺杂  $\text{CeO}_2$  仍然能够满足 SOFC 电解质的要求，是具有竞争力的中低温电解质材料 [4]。

### 1.1.2.3 掺杂 $\text{LaGaO}_3$ 材料

从 Ishihara 等人于 1994 年发现掺杂  $\text{LaGaO}_3$  在中温区具有很高的纯的氧离子电导以后，将这类材料作为中温固态氧化物燃料电池的电解质材料的研究就广泛开展起来。

Sr- 和 Mg- 掺杂的  $\text{LaGaO}_3$  (简称 LSGM) 具有相对较高的氧离子电导率。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$  在  $800^\circ\text{C}$  离子电导率为  $0.17\text{S}/\text{cm}$ ，大大高于 YSZ 在此温度下的电导率 ( $<0.05\text{S}/\text{cm}$ , [5])。

$\text{LaGaO}_3$  体系电解质用于 SOFC 所需要克服的困难在于：(1)  $\text{LaGaO}_3$  中的 Ga(III) 在高温和还原性气氛下，容易以  $\text{Ga}_2\text{O}$  挥发而损失 [8]。 (2)  $\text{LaGaO}_3$  中可以固溶与 Ni、Fe、Co、Cu 等多种金属离子，所以与其匹配的电极材料较难寻找 [9]。

### 1.1.3 阳极材料

SOFC 的阳极材料必须具备下列条件 [4]：

- 有足够的电子电导率，最好有一定的离子电导率，以扩大电极反应面积；
- 在还原性气氛中可长时间工作，保持尺寸及微结构稳定，无破坏性相变；
- 与电解质热膨胀匹配，不发生化学反应；
- 多孔性；
- 对阳极的电化学反应有良好的催化活性。

对于不同的电解质材料，需要发展不同的阳极材料来与之配合。

#### 1.1.3.1 YSZ 电解质 SOFC 的阳极材料

传统的高温 SOFC (以 YSZ 为电解质) 所用阳极材料为 Ni-YSZ 金属陶瓷，阳极中 YSZ 的作用有如下几个：

- (1) 防止 Ni 颗粒的烧结；
- (2) 使电极的热膨胀系数与电解质接近；
- (3) 增加电极在电解质上的附着性；
- (4) 在电极材料中提供  $\text{O}^{2-}$  导电组分，使三相界面 (TPB，气相/电解质相/金属相) 面积 (即电极反应的面积) 增大。

属相) 面积 (即电极反应的面积) 增大。

考虑到直接用碳氢化合物或液体燃料作为燃料时，阳极中的 Ni 容易导致积碳，因此 Cu、Fe 等金属用于阳极以避免 Ni 导致的阳极积碳得到了越来越多的重视 [10]。另外，鉴于金属阳极面临的积碳与高燃料利用率下的氧化等问题，B. C. H. Steele[11] 提出在使用碳氢化合物为燃料时，最好使用复合氧化物阳极。目前这方面的工作已经得到一定程度的开展 [12, 13]。

### 1.1.3.3 掺杂 $\text{LaGaO}_3$ 电解质 SOFC 的阳极材料

用 LSGM 作为电解质的主要困难之一是寻找与之匹配的电极材料，尤其是阳极材料。Ni 已经被成功地用于其它电解质材料的阳极材料，价格便宜而又具备优良的催化性能。但 Ni 与 LSGM 会发生化学反应，生成导电性很差的  $\text{LaNiO}_3$  化合物或者  $\text{LaSrGa(Ni)O}_4$ ，从而造成阳极性能的持续下降[9]。

为了解决这一问题，已经采用了  $\text{CeO}_2$  基阳极，或用掺杂  $\text{CeO}_2$  来分隔 Ni 等方法，但目前仍没有从根本上解决  $\text{LaGaO}_3$  与阳极材料间的不良反应问题 [14, 15]。因此，寻找与 LSGM 相匹配且具有良好催化性能的阳极材料仍然是亟待解决的问题。

### 1.1.4 阴极材料

SOFC 阴极材料必须具备如下条件：

- 有足够的电子电导率，而且氧离子电导率越大越好；
- 在氧化性气氛中可长时间工作，保持尺寸及结构稳定，无破坏性相变；
- 与电解质热膨胀系数匹配，化学匹配（不发生反应及元素的相互扩散）；
- 多孔性；
- 对阴极反应有良好的催化活性。

阴极的功能是向电解质提供氧离子，其电极反应过程涉及到  $\text{O}_2$  的气相扩散，解离吸附，得电子成为氧离子及在电极中的扩散，进而跨越电极与电解质的界面进入电解质内部，因此，具有氧离子/电子混合导电性的氧化物适合作为阴极材料。

早期的 SOFC 使用贵金属（如 Pt）作为阴极材料，但从经济角度上看并不实用。80 年代出现了  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  [16]。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)是最常用的用于 YSZ 电解质材料的阴极材料，因为它具备很好的化学稳定性，高电导率以及与 YSZ 相近的热膨胀系数 (TEC)。Sr-Co-掺杂的  $\text{LaFeO}_3$  系列阴极不与以  $\text{CeO}_2$  反应而且

Fe 掺杂量较大时, TEC 与 DCO 相近 (如  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  TEC 为  $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), 是中温 SOFC 的优良的电极材料 [17]。

最近发展起来的  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC) 显示了比 LSC 更高的催化性能, 其电导率高达  $1000 \text{ S cm}^{-1}$  ( $x=0.5$ ) [18]。虽然 SSC 与 YSZ 的热及化学匹配性不太好, 但却与 DCO 电解质较匹配。Xia 等[19]将 SSC 用作 SDC 电解质的阴极材料, 取得了极好的性能。

对于 LSGM 电解质, LSM、LSC 与 SSC 都曾被用来作为其阴极材料。但发现这些材料的过渡金属元素容易向 LSGM 电解质中扩散。

### 1.1.5 连接材料

传统的高温 SOFC 用掺杂  $\text{LaCrO}_3$  作为连接材料。起初西屋公司采用  $\text{MgO}$  掺杂  $\text{LaCrO}_3$  (EVD 法制备), 后来改为  $\text{CaO}$  掺杂的  $\text{LaCrO}_3$  (可以用更加便宜的制备技术: 等离子体喷雾法制备)。当温度降至中温时, 尤其 $<600^\circ\text{C}$  时, 就可以使用价廉且易加工的铁素体不锈钢作为连接材料了, 其 TEC 约为  $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 与 DCO 极为接近。不锈钢的组分需要优化, 以保持连接材料与阴极之间的接触电阻在很长的时间内 ( $\sim 40000\text{h}$ ) 保持很低 ( $<20\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ )。

## 1.2 SOFC 致密电解质层的薄膜化

### 1.2.1 引言

电解质是 SOFC 的核心部分, 其厚度与致密度直接影响电池的功率输出。首先, 电解质必须达到足够高的相对密度, 以避免阳极的燃料气与阴极的氧气发生燃烧反应而降低电池的效率; 其次, 高的致密度对保证高的开路电压极为重要。目前, SOFC 主要采用阳极支撑薄电解质层构型, 在阳极衬底上制备薄的电解质层, 通过共烧得到多孔的阳极支撑体与致密的薄电解质层。为保证阳极的孔隙率, 共烧温度一般不超过  $1400^\circ\text{C}$ , 这就要求电解质层具有高的烧结活性, 能在  $1400^\circ\text{C}$  或更低的温度下达到致密, 而电解质层烧结活性, 主要取决于电解质粉体的粒径、形貌与堆积状态, 另外, 还涉及是否使用了合适的助烧结剂。另一方面, 多孔阳极支撑体要求具有高的孔隙率 (30~40%), 这对电解质薄膜的制备工艺提出了挑战。本节将对影响电解质烧结活性的因素以及薄电解质层的制备工艺进行讨论。

## 1.2.2 电解质烧结活性的影响因素

### 1.2.2.1 粉体粒径

粉体烧结的驱动力来自粉末块体的自由能  $G$  的减小:

$$dG = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + pdV \quad (1-1)$$

其中  $A_s$  是总晶界表面积,  $A_b$  是总气孔表面积,  $p$  为外部施加的压力。当粉体粒径减小时, 粉体比表面积提高, 烧结性能也随之提高。早在 1950 年, Conyers Herring [20] 已经从理论上计算了四种烧结机制下烧结速度  $v$  与粉体粒径  $r$  之间的关系: (1) 粘性流动机制,  $v \propto (1/r)$ 。 (2) 蒸发与凝聚机制,  $v \propto (1/r)^2$ 。 (3) 体相扩散机制,  $v \propto (1/r)^3$ 。 (4) 表面迁移机制,  $v \propto (1/r)^4$ 。

所以, 减小电解质粉体粒径对提高电解质粉体的烧结性能具有重要意义。目前, 采用各种湿化学方法制备的纳米级掺杂氧化铈粉体, 表现出很高的烧结性能, 其致密化温度比采用固相反应法制备的粉体可以降低 400°C 以上 [21-23]。

### 1.2.2.2 粉体形貌与堆积

烧结之前, 粉体经过成型、干燥与脱胶后, 一般具有 40~70% 的相对密度。烧结过程随温度的升高, 可分为三个阶段 [24], 图 1-2 为不同烧结阶段晶粒排列过程示意图。在初期烧结阶段, 由于高温使得扩散得以进行, 晶界与气孔的表面网络将达到受力平衡, 晶粒通过平衡和旋转进行重排, 使其配位数达到最大。当晶粒的重排不再可能时, 初期烧结结束, 此时一般具有 75% 的相对密度。在烧结中期, 晶粒

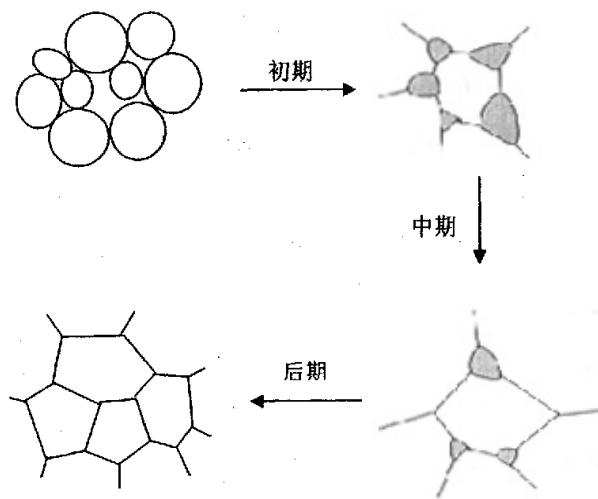


图 1-2 不同烧结阶段晶粒排列过程

整体的移动已经停止，只有通过晶格或晶界扩散使物质向气孔迁移，才能实现收缩。当气孔变小而成为封闭气孔时，中期烧结结束，此时相对密度约为 93%。在烧结末期，主要发生的是晶粒生长。如果气孔中含有不溶于固相的气体，则收缩时气体压力的升高将最终使收缩停止。

从烧结中气孔的消除过程考虑，如果坯体中的气孔在烧结过程容易消除，坯体将表现出好的烧结活性。F. F. Lange [25] 发现气孔的配位数  $N$  对气孔的消除过程有重要影响。 $N$  定义为该气孔周围相邻粒子的个数。只有  $N < N_c$  的气孔，才能通过物质向气孔的迁移而顺利消除。 $N_c$  由晶粒表面能与晶界能共同决定。对于  $N > N_c$  的气孔，只有当提高烧结温度或延长保温时间使晶粒长大，将  $N$  减小到  $N_c$  以下，气孔才能完全消除。从减小气孔配位数的角度考虑，易烧结的粉体应该具有球形形状并且无团聚。如果粉体为棒状、纤维状和其它不规则形状，或具有大的团聚体，将会大大增加气孔的配位数，而损害烧结性能。

从烧结过程中坯体的密度提高方面考虑，如果粉体在生坯中实现高的堆积密度，将有利于烧结过程中的密度提高，表现出高的烧结活性。单一尺寸球形粒子的堆积，理论上可达到 62.5% 的堆积密度，但如果采用大尺寸粒子与小尺寸粒子复合堆积，理论上可以达到 86% 的堆积密度。另外，粉体形貌，尤其是粒子长径比，极大地影响着粉体堆积密度，当粒子的长径比由 1:4 变到 1:1 时，其堆积密度会提高约 10% [26]。要保证粉体且有高的烧结性能，必须使粉体且有合适的粒径分布，且有球形形貌，避免棒状等不规则形状粒子的出现。这与从气孔消除角度考虑的结论是一致的。

### 1.2.2.3 助烧结剂

除了改善电解质粉体本身的性能之外，提高电解质层的烧结致密度，还可以通过添加助烧结剂来加速电解质层的致密化过程。已经被用于  $\text{CeO}_2$  体系的助烧结剂包括  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  和  $\text{CuO}$  [27-31]，其中效果最明显的是  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  和  $\text{CuO}$  [27]。单纯的  $\text{CeO}_2$  在  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  恒速升温烧结过程中，其致密化过程跨过的温度范围达到  $360^\circ\text{C}$ ，为典型的固相烧结；而加入过渡金属助烧结剂后，其致密化过程可在  $80^\circ\text{C}$  的温度区间内发生，为典型的液相烧结，并且烧结温度大大降低 [27]。

一般而言，少量的过渡金属助烧结剂，即可以明显降低电解质的烧结温度，添加量越大，温度降低越多，如 0.25% 和 0.5% 的  $\text{FeO}$  可以使  $\text{CeO}_2$  的烧结速率峰对应

温度由 1430°C 下降 100°C 和 195°C [30]。较多量的助烧结剂对进一步降低烧结温度没有作用，反而会阻碍最终的致密化过程，如 CoO 掺入量超过 2.5 mol% 时，烧结体达到 95% 相对密度的温度由 1000°C 提高到 1150°C [27]，而 >0.5 mol% 的 FeO 会使 1500°C 烧结的 CeO<sub>2</sub> 晶界处出现裂纹。

过渡金属助烧结剂的加入，也对 CeO<sub>2</sub> 的晶粒生长带来影响。对纳米 CeO<sub>2</sub> 粉体而言，助烧结剂可将烧结温度降低到 800~900°C，从而可以避免晶粒的长大，使致密 CeO<sub>2</sub> 体的晶粒尺寸控制在 100nm 左右[27]；在较高温度的烧结情况下，如 >1200°C，助烧结剂将会大大提高晶粒的生长速度 [31]，其晶粒生长活化能可以比纯的 CeO<sub>2</sub> 降低约 120~140 kJ/mol [28, 29, 31]。

### 1.2.3 电解质薄膜制备技术

要在多孔阳极上得到致密的电解质层薄膜，要具备两个条件，一是电解质粉体要具有高的烧结活性，二是要采用合适的薄膜制备工艺。目前用于制备燃料电池薄膜电解质层的工艺主要技术有[32]：流延法，轧辊法，丝网印刷法，浆料涂覆法，电泳沉积法，溶胶凝胶法，电化学气相沉积，等离子体喷涂，溅射法，火焰燃烧辅助气相沉积，化学气相沉积。

#### 1.2.3.1 流延法 (Tape Casting)

六十年前，流延法被 Glenn Howatt 用于制备陶瓷电容器[33]。这一方法是将陶瓷粉体与溶剂、分散剂、增塑剂、粘接剂等混合制备成均匀稳定的浆料，并通过刮刀在衬底上刮制成一定厚度的浆料膜，经干燥后得到大面积平整的生坯膜，其过程见图 1-3。现在，流延法已经在广泛的加工制备领域中得到了应用，用于各种层状的器件的成型，包括电子工业中的集成电路板，甚至包括医用人造骨头的外层膜。流延成型工艺的广泛适用性可以用 Richard E. Mistler 的一句话来说明：“It appears that the only limit to the utility of tape casting is the imagination of the materials engineer.” [34]

流延法成型工艺的技术要点包括：（1）根据不同的粉体性能，采用合适的配方，保证浆料的均匀分散与稳定，且粘度适中，具有良好的触变性。（2）控制干燥过程，使生坯均匀干燥，避免开裂、起皮等问题。（3）烧结过程中，避免大量有机物挥发时由于坯体收缩而导致的开裂、变形等问题。

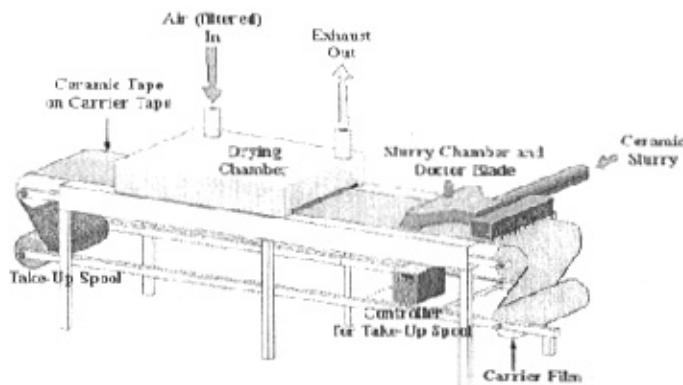


图 1-3 流延过程示意图

目前流延法在燃料电池制备中也得到了很多应用。Souza [35] 等在预烧之后的 NiO/YSZ 衬底上流延制备了厚度  $10\mu\text{m}$  的致密 YSZ 层, 以  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$  为阴极, 在  $800^\circ\text{C}$  得到了  $1.9\text{W/cm}^2$  的功率输出 ( $\text{H}_2$  为燃料, 空气为氧化气)。R. J. Gorte [10, 36] 用多层流延共烧的方法制备了 YSZ 电解质层厚  $60\mu\text{m}$  的电池, 应用于碳氢燃料, 受到了广泛的关注。

### 1.2.3.2 轧辊法 (Tape Calendering)

Honeywell 公司 (Honeywell Engines & Systems, 美国) 长期发展基于带材轧辊法 (tape calendering) 电池制备技术。该公司采用多层轧辊工艺, 制备阳极支撑的薄层电解质结构的电池。分别将阳极和电解质材料带材成型, 再把两者结合起来轧辊, 通过多次的成型和轧辊过程, 控制两层的厚度, 共烧后可获得阳极支持的  $10\mu\text{m}$  厚的 YSZ。其制备路线如图 1-4 所示。制备的单电池以甲烷作燃料气  $800^\circ\text{C}$

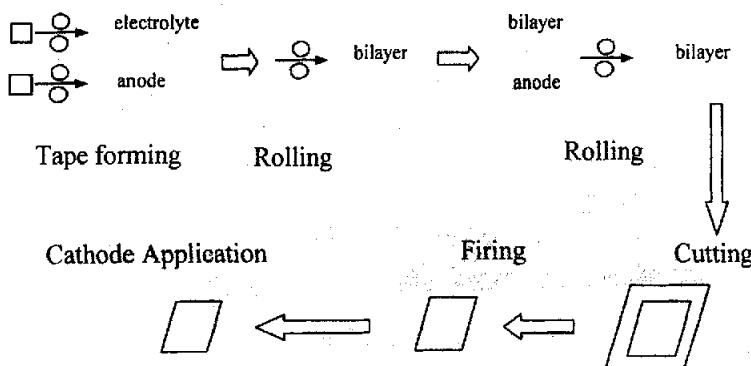


图 1-4 基于带材轧辊法的薄层电解质型电池的制作工艺路线

时可获得  $0.8\text{W}/\text{cm}^2$  的峰值功率输出；以 30 个单电池 ( $100\text{cm}^2$ ) 组合而成的电池堆在此温度用氢气作燃料，开路电压 30V，最大输出 1200W。

### 1.2.3.3 丝网印刷法 (Screen Printing)

丝网印刷(Screen printing)是随微电子学集成电路的发展而产生的一门工艺。通过印刷、高温烧结成膜，将组成电路的电子器件以膜的形式制作在绝缘片上构成集成电路，其膜厚一般为几微米至几十微米。在现代陶瓷膜的制备上，也有不少利用丝网印刷这种工艺进行电极等多孔陶瓷膜的制备。

丝网印刷时，首先将粉料与一定的有机载体调制成浆。有机载体由有机溶剂、增稠剂和表面活性剂等组成。印刷用的浆料要有恰当的粘度的同时又要有一定的延展性和流平性。厚膜浆料的触变性受到其固体微粒粒度的影响，粒度越小触变性越好，所以选择前驱粉料时尽量要用粒径小，活性大的粉料。调制好的浆料通过丝网印刷机涂刷于衬底上。

图 1-5 是非接触式手动丝网印刷过程的示意图。丝网由不锈钢或尼龙丝网用绷网机绷制而成，刮板是有一定弹性和强度的橡胶材料。印刷后的厚膜须放置一段时间，让浆料流平。

印刷后的膜须经干燥和烧结处理以增加薄膜密度，烧结过程中，固体粒子受热、密度和机械强度提高、晶粒长大。烧结过程中应尽量避免有机物的剧烈挥发而形成气泡和针孔。厚膜中有粘合剂的燃烧、吸附水分的挥发等都在低温区以气体形式放出，所以在  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  以前，升温速度不宜太快。

目前，在燃料电池制备过程中，用丝网印刷制备致密电解质膜的报道不多 [37]，大多是采用丝网印刷的方法制备多孔电极 [38-41]。

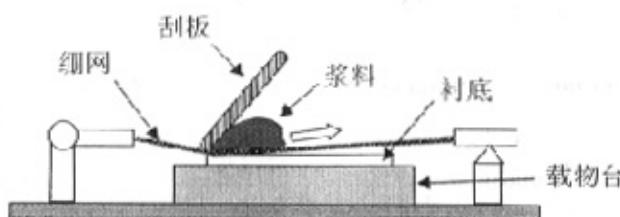


图 1-5 丝网印刷过程示意图

### 1.2.3.4 浆料涂覆法 (Slurry Coating)

此方法一般过程为：先将粉体与溶剂与添加剂混合制备稳定的粘度较低的浆料，再将衬底浸渍其中，取出晾干，再反复浸渍与干燥过程，直到达到所需要的膜层厚度，最后进行烧结。

涂覆法可以方便地用于制备多孔电极，但其浆料的粘度等性质明显影响多孔电极的结构和性能 [42]。Xia 等人[43, 44]用涂覆法制备了梯度 LSM/YSZ 阴极，其界面电阻比非梯度阴极下降近十倍。Cai 等人[45]用涂覆法在 Ni/SSZ 阳极衬底上制备了约  $70\mu\text{m}$  厚的 SSZ 电解质层，并用 Pt-SSZ 为阴极制备电池。在  $\text{H}_2(3\% \text{ H}_2\text{O})\text{-air}$  体系中， $800^\circ\text{C}$  功率密度达到  $0.8\text{W/cm}^2$ 。

### 1.2.3.5 电泳沉积法 (Electrophoretic Deposition, EPD)

EPD 方法一种胶体方法，快速、简便、适宜任意形状衬底、可大面积生产，目前应用 EPD 已经制备许多金属氧化物薄膜。典型沉积装置如图 1-6 所示。

Ishihara [46] 利用电泳沉积方法成功制备出 YSZ 薄膜，制备过程如下：将 YSZ 粉末悬浮于乙酰丙酮溶液，Pt/NiO-CSZ(CaO 稳定的  $\text{ZrO}_2$ )作衬底，沉积物在空气中自然凉干后，经  $1375^\circ\text{C}/1\text{h}$  烧结，沉积-烧结循环几次，再涂上 LSM 阴极。结果发现电池开路电压随沉积-烧结循环次数增加而增大，第一次，开路电压只有  $0.77\text{ V}$ ，第二次达  $0.96\text{ V}$ ，第三次达  $1.04\text{V}$ ，第四次达  $1.05\text{V}$ ；薄膜 SEM 形貌显示，第一次循环得到的薄膜无裂纹，但有小孔，经循环五次，薄膜厚约  $5\text{ }\mu\text{m}$ ，可达气密，随着沉积次数增加，薄膜的厚度并不是线性叠加，后面的沉积速度越来越小，原因是沉积层厚度的增加使电泳电流减小，后来的沉积只能发生在孔、裂纹上，因而具有自修补功能。薄膜经循环-沉积五次，电池最大功率密度达到  $1.5\text{ W/cm}^2$ ，经七次循环沉积，最大功率密度可达  $1.84\text{ W/cm}^2$ ，此时电流密度大于  $5\text{ A/cm}^2$ 。

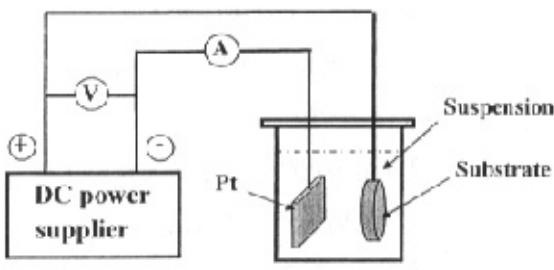


图 1-6 电泳沉积装置示意图

新近一些的结果是用电泳沉积方法，经过多次循环，在 LSM 阴极上制备了  $10\mu\text{m}$  厚的致密的 YSZ 层，电池功率密度也达到了  $1.5\text{W/cm}^2$  [47]。

### 1.2.3.6 溶胶凝胶法 (Sol-gel)

溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 是指用金属有机或无机化合物源经溶液、溶胶、凝胶、固化，再经热处理而形成氧化物（粉体或薄膜）。

溶胶-凝胶法与其它方法相比，有如下特点：工艺设备简单、无需真空设备、过程温度低、可大面积在各种不同形状、不同材料的基底上制备薄膜、易制得均匀多组分氧化物膜、易于定量掺杂、可以有效地控制薄膜成分及微观结构。

溶胶-凝胶薄膜制备工艺尽管在很多领域得到了广泛应用，但仍存在一些问题：(1) Sol-gel 所用的金属有机化合物价格昂贵；(2) 膜的制备周期长；(3) 薄膜在基体上附着力差、每次得到的厚度较薄、干燥中易开裂，要得到较厚的薄膜需采用多次反复浸涂；(4) 制备致密膜困难。

一般情况溶胶凝胶法在燃料电池中的应用是制备  $\text{CeO}_2$  基电解质层与阳极之间的 YSZ 阻挡层，以提高电池的电动势 [48]。2004 年，此方法被用于制备单纯的  $\text{CeO}_2$  基电解质层，采用了  $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.9}$  (CGM) 双掺杂体系，并以 Ni/CGM 为阳极，以 LSCF/CGO (or CGM) 为阴极，其功率密度在  $600^\circ\text{C}$  达到  $200\text{mW/cm}^2$  [49]。

### 1.2.3.7 电化学气相沉积 (Electrochemical Vapor Deposition, EVD) [32]

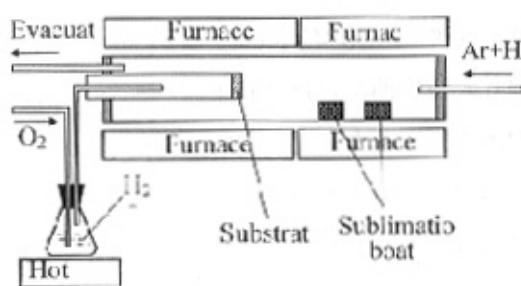


图 1-7 EVD 装置示意图

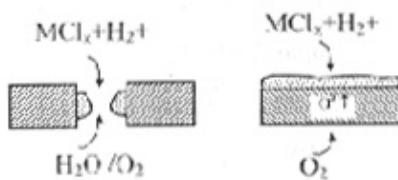


图 1-8 EVD 反应原理

EVD 水平式反应管式装置如

图 1-7 所示，固体氯化物源  $\text{MeCl}_y$  分别置放于汽化舟内，在不同加热温度下使之挥发，利用他们蒸汽压的差异来控制相互间的比例，衬底密封于管一头， $\text{MeCl}_y$ 、Ar、 $\text{H}_2$  气体走管外， $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$  走管内。

其沉积原理如图 1-8 所示，EVD 采用的衬底可以是致密的也可以是多孔的。对于致密衬底（必须是氧离子导体或氧离子混合导体材料），氧离子穿过衬底到达另一

边，与金属氯化物  $\text{MeCl}_y$  反应生成金属氧化物薄膜；反应式如下：



掺入  $\text{H}_2\text{O}$  的作用是因为  $\text{H}_2\text{O}$  对沉积反应具有催化作用。

对于多孔衬底，在孔封闭的整个过程为 CVD 过程，氧气通过衬底上的开孔扩散到另一侧与金属氯化物  $\text{MeCl}_y$  反应生成金属氧化物薄膜，此过程沉积速率较慢。当开孔封闭后，其沉积过程为 EVD 过程，如同致密衬底原理。

西屋公司自 1986 年到 1992 年，利用电化学气相沉积技术来制备电解质薄膜，成功研制出 25 kW 级的管式 SOFC 系统，并在日本大坂进行了直接用管道天然气、液体燃料运行一万多小时的成功试验。1995 年，西屋电气公司组装的 25 kW 级系统在美国南加州完成了 5582 小时的运行，电池输出功率为 27kW，1000h 运行的性能衰减率降低到 0.2% 以下。该公司的管式 SOFC 已接近商业化。

### 1.2.3.8 等离子体喷涂 (Plasma Spraying)

传统 CVD 过程是建立在晶体生长基础上的，由于气相分子密度远小于液体密度，生长速度必然很慢，等离子喷涂是建立在固体颗粒受热熔化或部分熔化→液态熔融体在冷的衬底上凝固而形成薄膜。与传统方法比较，等离子喷涂具有能量密度高、微观反应温度高(10000 K)、沉积速度快、衬底可任意形状、污染少等优点。高的反应温度可使粉末熔化或部分熔化，有利于形成致密的薄膜。

离子化气体可以是  $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ ，离子质量大等离子能量密度高，但所消耗的等离子发生功率高，其典型装置如图 1-9 所示。为了使得制备的薄膜均匀，可采用喷嘴与衬底作相对运动。

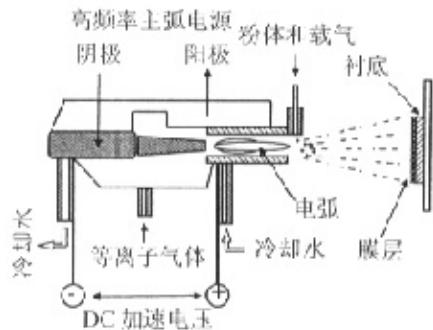


图 1-9 等离子喷涂工作原理图

H. Hamatani [50] 采用等离子喷涂制备 YSZ 电解质层与阴极层，分析了喷射速率对膜层质量的影响。S. Takenoiri [51] 在金属制备的连接体及金属支撑体上，喷涂法制备电池，并制备出电池堆，测试 2100 小时稳定。有效电极面积  $600\text{cm}^2$ ，层数 30 层，功率 3.3kW。2100 小时后，下层的 15 个不稳定，上层的 15 个可以稳定到 3200 小时。

### 1.2.3.9 溅射法 (Sputtering)

溅射(Sputtering)早在一百多年前便被用于薄膜制备，其历史比真空镀膜还早。常用的溅射技术有：直流溅射、射频溅射、反应溅射、磁控溅射、偏压溅射、离子束溅射。在磁控溅射技术研制成功后，溅射制膜得以广泛应用。

溅射的主要缺点是：薄膜生长速度慢、需要高纯金属靶源。

目前，磁控溅射已经被用于在 YSZ 电解质层上制备 SDC 或 YSB 界面层 [52, 53]，用于提高电池的性能。有时，磁控溅射也用于制备单纯的电解质层 [54-56]。

### 1.2.2.10 火焰燃烧辅助气相沉积 (Flame-assisted Vapor Deposition, FAVD)

火焰燃烧辅助的气相沉积(FAVD, Flame-assisted vapor deposition, 或称 Flame pyrolysis)是近两年才发展起来的一种气相沉积技术，目前主要应用于沉积功能陶瓷薄膜及燃料电池薄膜部件。它综合了喷雾热解和火焰燃烧合成的优点，装置简单、可在常压下沉积。

FAVD 沉积原理：含有源的溶液经雾化形成细小液滴，液滴在高温火焰内溶剂挥发、溶质沉淀、分解、熔化，熔化的氧化物细粉在冷的衬底上凝固成膜（其装置如图 1-10 所示）。燃料可以是乙炔或丙烷，氧化剂可以是氧气或空气。其工艺优点：(1) 前驱源是液体，可以是有机盐也可以是无机盐，无须加热挥发。(2) 衬底可用火焰自加热，可通过调节燃料/氧化剂比例来控制火焰温度。(3) 沉积在常压下进行。

Steele 等人[57]利用 FAVD 方法成功沉积了 LSC、YDC、GDC 薄膜，衬底加热温度控制在 300-740°C，GDC 和 YDC 薄膜厚约 1um，阴极厚约 5-10um，三层共 9um 厚，LSC 薄膜中颗粒大小约 0.5-1um，烧结后颗粒大小为 2-5um，空隙率为 40%。

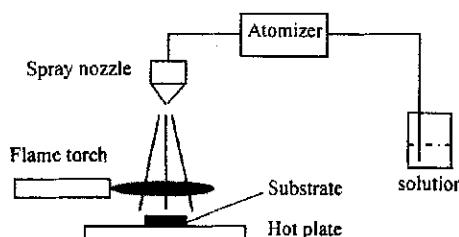


图 1-10 FAVD 沉积装置示意图

### 1.2.3.11 化学气相沉积 (Chemical Vapor deposition, CVD)

化学气相沉积(简称 CVD, Chemical vapor deposition)是利用气态物质在固体衬底表面的反应生成固体沉积物(取向生长)。CVD 工艺是一种非常好的制备薄膜材料(涂层)方法, 它从实验室开发研究到工业大规模生产都取得了可喜的成就 [58]。

虽然 CVD 是一项非常好的薄膜制备技术, 但在制备 SOFC 薄膜方面起步较晚, 目前用于制备 SOFC 薄膜的主要有液体源 CVD 和固体源 CVD; 液体源 CVD 是将氯化物在高温下挥发成气体作为源物质, 源的挥发、输送复杂, 需要高真空操作; 固体源 CVD 是以固体金属有机化合物在高温下挥发成气体作为源物质, 同样需要高温挥发、保温措施, 设备复杂、淀积速度慢。

目前, 已经报道了用普通 CVD 或 MOCVD 制备 YSZ 或 CeO<sub>2</sub> 体系的电解质膜 [59-62], 但目前还没有较好的电池性能的报道。

以上综述了目前常见的用于制备燃料电池电解质层薄膜的技术, 它们都各有其优缺点, 最终哪种方法会在 SOFCs 商业化制备中占据主导地位尚没有明显证据。不过, 从制造成本来看, 以简单的陶瓷粉末成型技术制备电解质层, 并采取与支撑电极共烧的制备路线似乎更为可行 [63]。而一旦采用了陶瓷粉末成型技术, 对粉体性能的控制就成为首先要作的事情。

## 1.3 流延成型技术及其物理与化学问题

### 1.3.1 引言

世界上最初的流延制备研究与第一台流延机产生于二战时间的美国 (1943-45, Fort Monmouth Signal Laboratory, Fort Monmouth, New Jersey), 而第一篇文章发表于 1947 年的美国陶瓷会志 [33], 其用途为制备陶瓷片层电容器。这一成型方法可以定义为一种工艺, 即将陶瓷粉体、溶剂与添加剂混合制备的浆料倾倒在一个平面衬底上, 均匀铺展开, 等大部分溶剂挥发之后, 形成具有一定强度和柔韧性的陶瓷生坯。

流延成型的基本操作过程见图 1-11 所示。这一方法制备的单层陶瓷生坯厚度可以控制在几个微米到几个毫米的范围内, 可以用于制备各种片状的, 具有结构的组

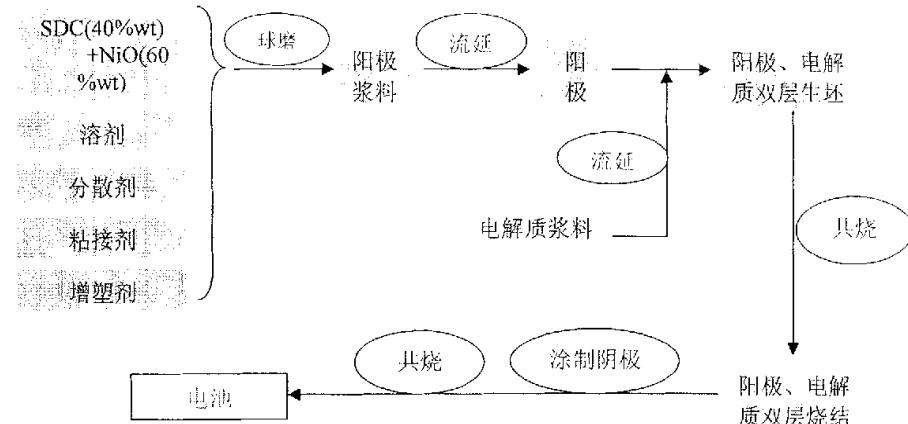


图 1-11. 多层流延制备 SOFC 过程示意图

成梯度的陶瓷组件，包括高温陶瓷燃料电池和多层基片可变电阻[64]，小驱动电压的压电马达[65]，电感器[66]，太阳能电池[67]，热交换器[68]，几乎涉及了所有应用带状陶瓷生坯的领域。

至今为止，流延成型技术已经得到了广泛的研究与应用，2004 年发表的被 SCI 收录的与流延成型有关的文章达 88 篇。以文献研究的内容为基础，本文将介绍流延成型这一重要的陶瓷成型技术，及其中涉及的粉体与各种添加剂（溶剂、分散剂、增塑剂、粘接剂）的相互作用，及浆料的干燥过程等内容。

### 1.3.2 流延成型中的关键设备

流延成型之所以被认为是一种独特的成型方式，是因为其涉及到一系列特有的关键设备 [69]，包括刮刀，过滤装置，真空除泡与加料装置等。

#### 1.3.2.1 刮刀

图1-12为传统的doctor blade流延方式，也是最简单的方式。浆料置于料斗之中，流展在平板衬底上。采用千分尺控制平口刮刀与平板移动衬底的间隙，来控制浆料流出后的厚度。浆料厚度同时受到料斗中浆料高度、浆料粘度、衬底移动速度等方面的影响。用此方式制备的料带厚度最小 $>50\mu\text{m}$ 。

更精密的流延可以用图1-13所示的lip coating流延方式，衬底绕过一个精密加工的滚轴，浆料由下方的刮刀口处刮出，其厚度可控制到 $<50\mu\text{m}$ 。浆料厚度受到供料压力、浆料粘度、刀口与滚筒间隙、衬底移动速度等方面的影响。这一方法与

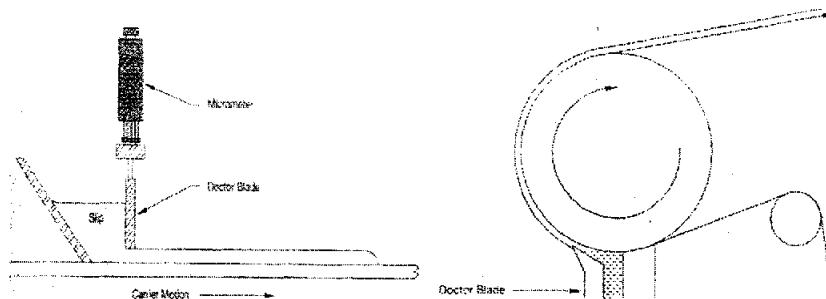


图 1-12. 传统的 doctor blade 流延方式

图 1-13. lip coating 流延方式

doctor blade方法并无本质区别，其精度的提高应该来得于滚筒的加工精度容易提高，及衬底在滚筒上的稳定性较好。

更薄的流延可以采用microgravure coating的方式。如图1-14所示。浆料吸附于已经事先刻好凹槽的滚筒上，滚筒与衬底反向运动，衬底通过与滚筒上浆料的吸附、剪切作用带走一薄层浆料。这一方法的独特之处在于可以在网状的衬底上进行涂覆，而不一定用致密无孔的衬底。此方法目前控制的厚度可达 $5\mu\text{m}$ ，一般用于印刷或涂层行业，而用于陶瓷成型的尚在研究之中。

另外，还有一种流延方式是slot dia coating。如图1-15所示。浆料注入料斗中，通过一个狭缝，加压涂覆于衬底上。这一方法与传统的挤出成型有相似之处。浆料

的厚度受到刮刀与衬底的间隙、狭缝宽度、浆料压力、衬底移动速度等的影响。此方法制备的料带厚度可以控制在 $1\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ 。

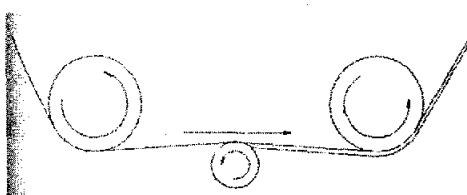


图 1-14. microgravure coating 流延方式

### 1.3.2.2 过滤装置

流延浆料在制备之后，一般在压力推动下，经过一个丝网，过滤除去浆料中的尚未打碎的大的团聚，以及一些未溶解完的粘接剂颗粒，以保证浆料的均匀性。示意装置如图1-16所示。

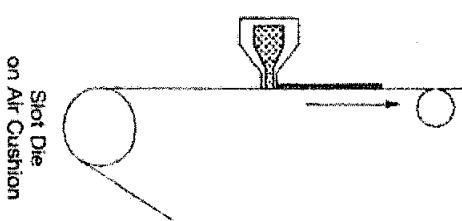


图 1-15. slot die 流延方式

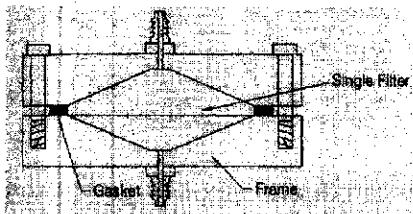
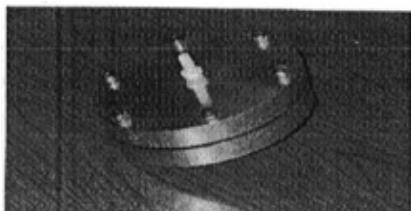


图 1-16. 浆料过滤设备

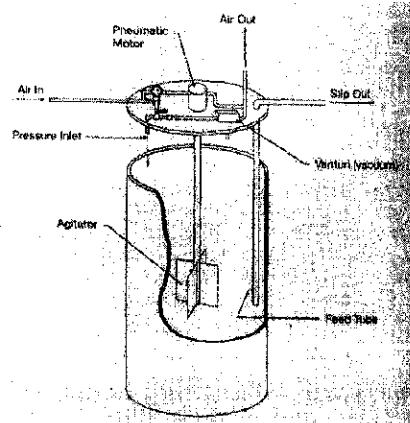


图 1-17. 浆料真空除泡与加料装置

### 1.3.2.3 除泡与加料装置

浆料在制备及过滤过程中，一般会混入空气，形成大的气泡。如果气泡被带至生坯中，很可能对陶瓷性能带来破坏。因此，一般先通过在真空环境中搅拌的方式除去浆料中夹杂的气泡，然后再通过加压送料的方式直接将浆料送入料斗中流延成型。示意装置如图1-17所示。

### 1.3.3 流延成型中的粉体问题

在各种陶瓷材料成型过程中，粉体是最重要的组成部分，因为其它所有成分只是为了方便成型而已。在烧结过程中，粉体本身的本性及其堆积状态将决定产品的最终性能。在粉体的准备过程中，必须考虑一些相关的标准，如[70]：

- 化学纯度
- 颗粒大小与尺寸分布
- 颗粒形貌
- 硬团聚与软团聚程度
- 组分的均一性
- 烧结活性
- 规模生产能力
- 制造成本

流延生坯干燥之后，得到一个高的堆积密度对提高烧结性能是很必要的。当粉体形貌、粒径控制得当的话，其堆积密度甚至可以超过干压法得到的生坯密度。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体在流延成型之后，可以达到 70% 的相对密度 [71]。各种粉体不同的形貌、粒径分布、平均尺寸，以及不同的密度，对流延工艺提出了不同的要求。因此，充分掌握所采用的粉体的性能，显得十分重要。

粉体最重要的特征之一是比表面积的数值，它反映了粉体的大小、形貌、非规则性（如孔洞）等信息。多数粉体的比表面积介于  $1\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ，但是，对于比表面积大于  $20\text{m}^2/\text{g}$  的粉体，流延浆料的制备比较困难。L. P. Meier 等 [72] 流延成型粒径 37nm 的  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{0.95}$  粉体时，由于粉体比表面积达  $24\text{m}^2/\text{g}$ ，浆料制备困难，只好采用先添加大量溶剂再逐步挥发的方法来处理。

另外，对于粉体的团聚现象需要特别注意。团聚粉体的存在导致浆料的不均匀性，且会对最后烧结体的性能带来致命的影响。当我们采用纳米 YSZ 粉体以多层流延方式制备阳极支撑的 YSZ 薄电解质层时，YSZ 粉体表现出明显的团聚现象。图 1-18 (a) 为 YSZ 层在  $1100^\circ\text{C}$  烧结 5 小时后的表面形貌，粉体粒子为明显的团聚体。图 1-18 (b) 是在  $1350^\circ\text{C}$  烧结 5 小时后的表面形貌，团聚体内部出现明显的烧结现象，但整个坯体仍然是松散的结构，团聚体堆积形貌没有改变。图 1-18 (c) 是阳极支撑的 YSZ 薄层断面形貌，可见整个电解质层是疏松的，不能满足电池制备的要求。因此，在流延成型制备致密坯体时，必须注意粉体团聚的影响。

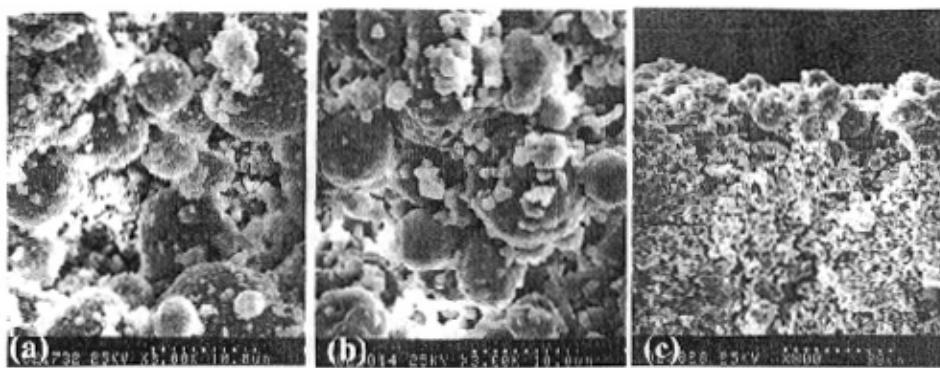


图 1-18. YSZ 流延成型时粉体团聚对烧结性能的影响。

(a)  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$  (b)  $1350^\circ\text{C}/5\text{h}$  (c)  $1350^\circ\text{C}/5\text{h}$

### 1.3.4 流延成型中的添加剂

流延成型中的添加剂主要包括溶剂、增塑剂、分散剂、粘接剂等。本节将分别介绍它们在流延成型中的作用，以及近期的一些文献研究结果。

#### 1.3.4.1 溶剂

溶剂在流延浆料中的作用包括：

- 溶解粘接剂、增塑剂及其它添加剂。
- 分散陶瓷粉体颗粒。
- 使浆料具有合适的粘度。

一般来说，溶剂分为水和有机溶剂两大类型，其中有机溶剂有非常多的种类供选择。在实际操作中，溶剂的选择受到粉体和粘接剂的限制。根据流延成型的粉体，需要确定合适的粘接剂，它必须在粉体所能接受的烧结气氛与温度下完全脱除，残留物不影响烧结体的性能。所选择的溶剂不能与粉体发生化学反应，要与粉体有良好的浸润性，而且对粘接剂要有足够的溶解度。

另外，溶剂的挥发速率是十分重要的一个参数，它从根本上决定了生产过程中生坯的生产速率。正是受此因素的影响，最环保的溶剂，水，由于挥发速率慢，在工业上的应用受到了限制。目前大多采用的是高挥发速率的有机溶剂。

但是，单纯地采用高挥发速率的溶剂以取得高的生产率是不可行的。当溶剂挥发速率过快的时候，浆料表面会迅速生成一层干燥的膜层，阻挡了内部溶剂的进一步挥发，反而降低了干燥速率并破坏了生坯。这一现象俗称“起皮（skin）”。同时，高速挥发的溶剂还会使浆料在刮刀刀口处形成结块，影响流延过程。

为了保证溶剂对粘接剂的溶解度，并控制适当的挥发速率，有机溶剂经常以二元或三元混合溶剂的形式使用，其中主要是一些共沸体系，如表 1-2 所示[73]。

在有机溶剂中，环己酮是一种重要的添加剂，用于减缓整个溶剂体系的挥发速率，防止起皮现象。由于环己酮可以减缓溶剂挥发速度，使得整个浆料的溶剂分布更为均匀，也经常被称为均质剂（Homogenizer）。

最后，溶剂的选择还应该考虑成本与安全性。因为溶剂是大量使用的成分，其价格应该便宜，且对人体和环境的危害应该控制在尽量低的程度内。

在新近文献中，J. X. Zhang 等[74] 在流延  $TiO_2$  粉体时，以两种分子量的 PVB 为粘接剂和分散剂，分别采用了四种共沸溶剂：乙醇/丁酮，乙醇/甲苯，异丙醇/丁

酮，异丙醇/甲苯。根据浆料流变学分析与生坯质量分析，证明乙醇/丁酮共沸溶剂具有最好的性能。而在对YSZ的流延中，A. S. Nesaraj等[75]对比了丁酮，甲苯，二甲苯，乙醇四种溶剂的效果，通过对浆料粘度、生坯形貌、热分解过程的分析，证明甲苯、二甲苯溶剂体系效果更好。S. B. Reddy等[76]用甲苯/乙醇，乙醇/丁酮，二甲苯/乙醇为溶剂流延PZT，只有二甲苯/乙醇体系得到了无缺陷的生坯。

### 1.3.4.2 分散剂

陶瓷粉体在 van der Waals 力等因素的作用下，会有形成团聚的趋势。如果分散中溶剂中的粉体与溶剂浸润性不好，也容易形成团聚以减低体系能量。粉体中团聚的形成对流延工艺十分不利，因此分散剂的作用显得十分重要。分散剂对流延浆料的作用主要有[77]：

- 包裹粒子表面使之分散。
- 提高固含量并使浆料在加入粘接剂后具有适合的粘度。
- 减小溶剂用量而减小成本。
- 减小溶剂用量而加快干燥并减小样品尺寸收缩。

分散剂对粉体的分散机理主要分为：（1）电荷排斥分散。通过使粉体表面带表吸附电荷从而互相排斥，其中的经典理论是DLVO理论。（2）空间位阻分散。通过

1-2 流延成型中使用的部分二元有机共沸溶剂

组分 1	wt%	组分 2	wt%	沸点 °C
丁酮	88.6	水	11.4	73.6
丁酮	40	乙醇	60	74.8
丁酮	30	正丙醇	70	77.3
丁酮	86	甲醇	14	55.9
乙醇	95.6	水	4.4	78.2
乙醇	27	三氯乙烯	73	70.9
乙醇	68	甲苯	32	76.7
正丙醇	87.7	水	12.3	80.4
正丙醇	30	三氯乙烯	70	75.5
正丙醇	21	乙酸酯	79	75.3
正丙醇	52	丁基醋酸酯	48	80.1
正丙醇	48	丁醇	52	82.3
丙酮	88	甲醇	12	55.9

使粉体表面吸附各种有机长链分子而分隔粉体粒子。在有机溶剂中，由于其介电常数低，常用的分散剂为位阻型的，但一原则并非绝对的。T. Chartier[78] 在流延成型 BaTiO<sub>3</sub>时，以乙醇/丁酮溶剂，磷酸酯为分散剂，通过电导率分析磷酸酯分解的量，证明了分散机理为电斥与位阻型共同作用。S. B. Reddy[76] 流延75nm的PZT粉体时，用二甲苯/乙醇为溶剂，磷酸酯为分散剂，得到了无缺陷的生坯，其中磷酸酯的分散机理被认为主要是电荷排斥。

目前一些在流延时使用的分散剂见表1-3 [77]。

表 1-3 流延成型中使用的一部分分散剂

聚异丁烯	丙烯酸	亚油酸	甲基丙烯酸
油酸	鲱鱼油	柠檬酸	亚麻油
硬脂酸	丙三醇	羊毛脂	各种 pH 调节剂

### 1.3.4.3 粘接剂

粘接剂是流延生坯中起到支撑骨架的作用，是最重要的添加剂。干燥的生坯中，粘接剂形成连续体系，对生坯的强度、韧性等方面起到决定性的作用。在制备浆料时，粘接剂的选择主要考虑溶解度、粘度、强度、玻璃化温度（T<sub>g</sub>, glass transition temperature）、烧除气氛、烧净温度、灰分以及烧除时的副产物等因素。

常用的有机粘接剂分为两类：聚乙烯类与聚丙烯酸类。它们都是长链的有机分子，在干燥之后有良好的成膜性。需要注意的是，粘接剂的分子链长度是可变的。链短时，粘度下降、有利于固含量的提高，但是同时会降低粘接剂成膜后的强度，因此又需要提高粘接剂的用量反而降低了固含量。因此，这两个因素相互制约，需要达到一个合适的平衡点。

一些流延中使用过的粘接剂见表 1-4 [77]。

目前，出于环保方面的考虑，水基体系的粘接剂受到了更多的重视。A.Kristoffersson [79] 用乳胶、聚乙烯醇、纤维素三种粘接剂，以水为溶剂流延 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，对比浆料性能与生坯、烧结体性能的不同。其工作受到多次引用。F. Snijkers [80] 用天然粘接剂明胶，水基流延制备 YSZ 电解质层，用明胶与活性剂配合调节表面张力使 YSZ 得到良好的浸润。

表 1-4 流延成型中使用的部分粘接剂

Vinyl	Cellulose
Polyvinyl alcohol	Cellulose acetate-Butyrate
Polyvinyl butyral	Nitrocellulose
Polyvinyl chloride	Methyl cellulose
Vinyl chloride-Acetate	Ethyl cellulose
	Hydroxyethyl cellulose
Acrylic	Hydroxypropyl methyl cellulose
Polyacrylate esters	Others
Polymethyl methacrylate	Petroleum resins
Polyethyl methacrylate	Polyethylene
Aqueous Binders	Ethylene oxide polymer
Polyvinyl alcohol	Polypropylene carbonate
Celluloses:	Polytetrafluoroethylene (PTFE)
Ethyl, methyl, hydroxyethyl	Poly-alpha-methyl styrene
Hydroxypropyl methyl	Poly isobutylene
Emulsions of :	Atactic poly(propylene)/Poly(butene)
Acrylics, latex, polypropylene carbonate	Polyurethane
PVB, waxes	

表 1-5 流延成型中的粘接剂和增塑剂选择

粘接剂	增塑剂
乙基纤维素	二乙基草酸酯
PVA	甘油
PVAc+PVC	二乙烯乙二醇
	丁(基)苯(基)邻苯二甲酸酯
	邻苯二甲酸二丁酯
	聚乙二醇
PVB	二乙烯乙二醇
	己烷
	邻苯二甲酸二丁酯
	邻苯二甲酸二辛酯
	聚乙二醇
PMMA, PEMA	聚乙二醇
	丁(基)苯(基)邻苯二甲酸酯
	邻苯二甲酸二丁酯
	邻苯二甲酸二辛酯
丙烯酸共聚物	丁(基)苯(基)邻苯二甲酸酯
胶乳	邻苯二甲酸二丁酯
	聚乙二醇
	甘油

在水基流延中，还有一种较粘接剂不同于长链的粘接剂，它们是小分子量的单体，在流延成型后，在引发剂的作用下发生凝胶化反应，使浆料固化。典型的代表是丙烯酰胺凝胶流延，在紫外光或加热条件下发生聚合生成聚丙烯酰胺固化生坯 [81]。另外，海藻酸钠盐也被用于凝胶流延，用 $\text{CaCl}_2$ 等盐溶液引发凝胶反应 [82, 83]。

#### 1.3.4.4 增塑剂

大多数在流延中使用的聚合物粘接剂的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 远高于室温，使得溶剂挥发之后得到的生坯硬而脆，不能满足后续加工的需要。因此，流延成型中需要添加增塑剂来使生坯具有一定程度的柔韧性。在流延工艺中，增塑剂泛指一切可以增加料带柔韧性和可塑性的物质。根据增塑剂的机理，可以将其分为两类[77]：第一类增塑剂相当于一种挥发很慢的溶剂，长期停留在生坯内部，使得粘接剂仍有一定度的“溶解”而保持生坯的柔韧性；第二类增塑剂相当于一种润滑剂，它可以粘接剂分子链的移动性，防止交叉链接，减弱粘接剂分子间的相互作用从而使生坯软化。第二类增塑剂由于起润滑作用，粘接剂的相容性差，因此生坯干燥后，随着时间的延长，增塑剂会慢慢从生坯中渗透到表面，导致生坯性能发生变化。

增塑剂的选择必须与粘接剂相适应，表 1-5 [84] 列出了目前最广泛使用的粘接剂/增塑剂体系。

总之，流延浆料中的成分是多种多样的，各种成分除了发挥自己的作用外，还存在相互影响的问题。例如溶剂与粘接剂之间、粘接剂与分散剂之间在粉体表面都存在竞争吸附的问题 [85-87]。浆料中各组分的复杂的相互作用，目前尚没有系统的研究。但就浆料的制备工艺而言，要求是明确的：（1）粉体要得到均匀的分散，稳定于浆料中而不沉降或团聚；（2）浆料粘度要适中，而且要具有假塑性流体行为，即剪切变稀，以利于稳定浆料和流动延展过程；（3）浆料的固含量要高，以减小样品尺寸收缩，并降低成本；（4）浆料的干燥速度要适中，保证生坯中组成结构均匀；（5）干燥的生坯性能要稳定，柔软度适中。

#### 1.3.5 流延成型中的干燥过程

流延成型与其它湿法成型一样，需要经过液体介质的挥发得到有一定强度的生坯这一阶段，即干燥过程。这一过程直接影响到成型目的是否可以实现，因此受到

了相当的关注。

在干燥过程中，可以分为两个阶段[88]。如图1-19所示，第一阶段是浆料表面存在连续分布的溶液，挥发量与时间成正比，失重随时间延长而线性变化；第二阶段是溶液减少，挥发界面退缩到坯体内部，挥发速率随时间延长而渐渐下降，失重速度减缓。在第一阶段的干燥过程中，样品通过收缩把溶液由体相供应到表面；在第二阶段，样品已经不能有足够的收缩，气液界面进入坯体的毛细孔内，由于毛细管作用力的存在，给样品施加了局部应力。

在样品干燥进入第二阶段后，由于应力不均匀的原因，经常会出现各种各样的裂纹。流延生坯干燥进经常再现的裂纹如图1-20所示 [69]。要避免干燥开裂的问题，减缓干燥速度，减小干燥时生坯内部的不均匀程度显得十分有效。

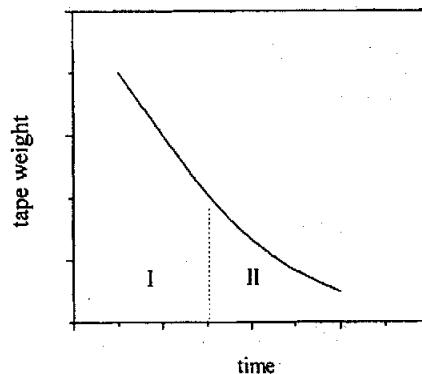


图 1-19 流延浆料干燥的两个阶段示意图

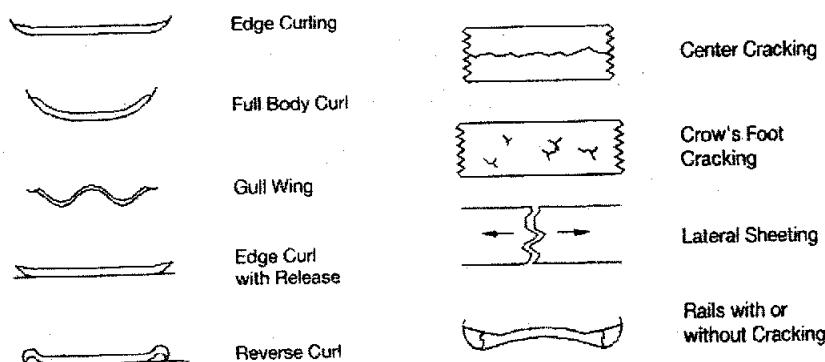


图 1-20 流延生坯干燥过程中裂纹形成示意图

## 1.4 论文研究思路与主要工作

固体氧化物燃料电池的重要作用在本论文开头已经作了介绍，而这种将对世界能源作出重要贡献，必须依赖于各个技术难点的解决，首先必须实现以低的成本，制造出性能稳定的大面积的电极支撑薄电解质层结构的 SOFC 单电池。考虑到陶瓷粉体直接成型之后共烧的方法在 SOFC 制备上具有成本低廉的优势 [63]，以及流延法在电子陶瓷工业上取得的卓越成就，本论文针对阳极支撑薄电解质 SOFC 的流延成型与共烧技术路线，进行了详细的材料与工艺研究。

主要工作如下：

### (1) 电解质粉体的制备与表征

掺杂 CeO<sub>2</sub> 电解质在中温范围 (500-700°C) 具有高的电导率，比传统的 YSZ 电解质具有更多的优势 [6]。本论文以草酸盐共沉淀法和碳酸盐共沉淀法制备了 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC) 粉体，研究了粉体形貌、粒径分布、烧结性能、电学性能的相互关系，为下一步的流延成型制备 SOFC 提供支持。

### (2) 电解质层的流延制备工艺

分析了不同的 SDC 粉体在流延成型与烧结中的不同表现，重点针对浆料制备中的球磨工艺进行了研究，证明了合适的球磨程序对保证电解质的烧结性能有重要作用。针对草酸盐共沉淀 SDC 粉体粒径过大，不易烧结，而碳酸盐沉淀粉体粒径过小，不易流延的特点，尝试了采用复合粉体进行流延成型，以调配粉体粒径、浆料制备、烧结性能之间的关系。

### (3) 阳极支撑体的流延制备与性能表征

采用机械球磨混合、草酸盐共沉淀、碳酸盐共沉淀三种方法制备了阳极粉体，对比了孔隙率、电导率、显微结构上的差异，分析了三种阳极在制备阳极支撑体时各自的优点。另外，还改变了阳极中 Ni 的相对含量，分析了其对孔隙率、电导率、显微结构的影响。

### (4) 阳极支撑薄电解质层的流延制备与共烧工艺

用多层流延的方法制备了阳极支撑薄电解质层复合生坯，分析了阳极与电解质层烧结收缩率的差异对共烧过程中坯体变形的影响。通过改变粉体预烧温度来调配阳极与电解质层的收缩，实现了复合结构的平整烧结。

### (5) 烧结工艺中辅助材料对电池性能的影响

在大面积 SOFC 的烧结工艺中，垫板与压板是重要的辅助材料，对样品的性能具有潜在的影响。本文主要分析两个方面，一是垫板的成分对 SDC 电学性能与显微结构的影响，二是压板对大面积 SOFC 烧结质量的影响。

## 参考文献:

- [1] "TMT Trends: Predictions, 2005 -- A focus on the technology sector." Deloitte Touche Tohmatsu 2005 (Published January 2005; 16 pages; A Deloitte Research Study.).
- [2] 衣宝廉, "燃料电池——高效、环境友好的发电方式", 化学工业出版社, 北京, 2000, 1-5.
- [3] 高建峰, "中温固体氧化物燃料电池阴极材料及电极过程研究", 中国科学技术大学博士论文, 2003, 1-28.
- [4] 付清溪, "新型中温燃料电池关键材料的研究", 中国科学技术大学博士论文, 2003, 1-34.
- [5] T. Ishihara, N. M. Sammes and O. Yamamoto. "Electrolytes", in "High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications," eds S. C. Singhal and K. Kendall, MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall, 2002, p. 83-91.
- [6] B. C. H. Steele, "Appraisal of  $Ce_{1-y}Gd_yO_2-y/2$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C", *Solid State Ionics*, 129 (1-4), 2000, 95-110.
- [7] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes - Review", *Solid State Ionics*, 83 (1-2), 1996, 1-16.
- [8] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai and H. Yokokawa, "Compatibility of  $La0.9Sr0.1Ga0.8Mg0.2O2.85$  as the electrolyte for SOFCs", *Solid State Ionics*, 108 (1-4), 1998, 415-421.
- [9] X. G. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki and K. Miura, "Interface reactions in the NiO-SDC-LSGM system", *Solid State Ionics*, 133 (3-4), 2000, 153-160.
- [10] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs and C. H. Wang, "Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Advanced Materials*, 12 (19), 2000, 1465-1469.
- [11] B. C. H. Steele, "Survey of materials selection for ceramic fuel cells. 2. Cathodes and anodes", *Solid State Ionics*, 86-8 1996, 1223-1234.
- [12] S. W. Tao and J. T. S. Irvine, "Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cells", *Chemical Record*, 4 (2), 2004, 83-95.
- [13] S. W. Tao and J. T. S. Irvine, "Synthesis and characterization of  $(La0.75Sr0.25)Cr0.5Mn0.5O_3-\delta$ , a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs", *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2), 2004, A252-A259.
- [14] P. N. Huang, A. Horky and A. Petric, "Interfacial reaction between nickel oxide and lanthanum gallate during sintering and its effect on conductivity", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (9), 1999, 2402-2406.

- [15] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Nickel-Gd-doped  $CeO_2$  cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using  $LaGaO_3$ -based perovskite electrolyte", *Solid State Ionics*, 132 (3-4), 2000, 209-216.
- [16] N. Q. Minh, "Ceramic Fuel-Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (3), 1993, 563-588.
- [17] J. M. Bae and B. C. H. Steele, "Properties of  $La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O_3-\delta$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes - I. Role of  $SiO_2$ ", *Solid State Ionics*, 106 (3-4), 1998, 247-253.
- [18] H. Loest, R. Lipp and E. Mitsoulis, "Numerical Flow Simulation Of Viscoplastic Slurries And Design Criteria For A Tape Casting Unit", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1), 1994, 254-262.
- [19] C. R. Xia, W. Rauch, F. L. Chen and M. L. Liu, "Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> cathodes for low-temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, 149 (1-2), 2002, 11-19.
- [20] C. Herring, "Effect of change of scale on sintering phenomena", *J. Appl. Phys.*, 21 1950, 301-303.
- [21] C. Y. Tian and S. W. Chan, "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic  $CeO_2$  doped with  $Y_2O_3$ ", *Solid State Ionics*, 134 (1-2), 2000, 89-102.
- [22] Y. R. Wang, T. Mori, J.-G. Li and Y. Yajima, "Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol%  $Sm_2O_3$ -doped  $CeO_2$  ceramics", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 4 2003, 229-238.
- [23] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee and T. Mori, "Characterization and sintering of nanocrystalline  $CeO_2$  powders synthesized by a mimic alkoxide method", *Acta Mater.*, 49 2001, 419-426.
- [24] U. Eisele."烧结与热压烧结", in "陶瓷工艺 (材料科学与技术丛书: 第 17B 卷)", eds 理. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 译, 科学出版社, 北京, 1999, p. 73-87.
- [25] F. F. Lange, "Sinterability of agglomerated powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (2), 1984, 83-89.
- [26] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, 334-339.
- [27] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering of nanocrystalline  $CeO_2$  ceramics", *Advanced Materials*, 13 (14), 2001, 1081-1085.
- [28] T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, "Sintering and grain growth of  $CoO$ -doped  $CeO_2$  ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (1), 2002, 27-34.
- [29] T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, "Sintering study on commercial  $CeO_2$  powder with small amount of  $MnO_2$  doping", *Mater. Lett.*, 57 (2), 2002, 507-512.
- [30] T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, "Densification, microstructure and grain growth in the  $CeO_2$ - $Fe_2O_3$  system ( $0 \leq Fe/Ce \leq 20\%$ )", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (12), 2001, 2221-2228.

- [31] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, Z. Q. Zeng, P. Hing and J. A. Kilner, "Final-stage sintering behavior of Fe-doped CeO<sub>2</sub>", *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, 103 (2), 2003, 177-183.
- [32] 彭冉冉, "中温固体氧化物燃料电池的丝网印刷法制备及其电化学性能表征", 中国科学技术大学博士论文, 2003, 3-13.
- [33] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge and J. M. Brownlow, "Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors", *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 (8), 1947, 237-242.
- [34] R. E. Mistier and E. R. Twiname, "Tape Casting - Theory and Practice", The American Ceramic Society, Westerville, 2000.
- [35] S. de Souza, S. J. Visco and L. C. De Jonghe, "Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature", *Solid State Ionics*, 98 (1-2), 1997, 57-61.
- [36] C. Lu, W. L. Worrell, C. Wang, S. Park, H. Kim, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels", *Solid State Ionics*, 152 2002, 393-397.
- [37] R. R. Peng, C. R. Xia, X. Q. Liu, D. K. Peng and G. Y. Meng, "Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce0.8Y0.2O1.9 films prepared by screen-printing", *Solid State Ionics*, 152 2002, 561-565.
- [38] A. Selcuk, G. Merere and A. Atkinson, "The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, 36 (5), 2001, 1173-1182.
- [39] S. P. Jiang, P. J. Callus and S. P. S. Badwal, "Fabrication and performance of Ni/3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> cermet anodes for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 132 (1-2), 2000, 1-14.
- [40] A. C. Muller, D. Herbstritt and E. Ivers-Tiffey, "Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 152 2002, 537-542.
- [41] J. Van Herle, R. Ihringer, R. V. Cavieres, L. Constantin and O. Bucheli, "Anode supported solid oxide fuel cells with screen-printed cathodes", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (10-11), 2001, 1855-1859.
- [42] S. Sridhar and U. B. Pal, "Effect of slurry properties on anode cermets for solid oxide fuel cells", *Powder Technol.*, 88 (2), 1996, 173-178.
- [43] C. R. Xia, W. Rauch, W. Wellborn and M. L. Liu, "Functionally graded cathodes for honeycomb solid oxide fuel cells", *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (10), 2002, A217-A220.
- [44] S. W. Zha, Y. L. Zhang and M. L. Liu, "Functionally graded cathodes fabricated by sol-gel/slurry coating for honeycomb SOFCs", *Solid State Ionics*, 176 (1-2), 2005, 25-31.
- [45] Z. Cai, T. N. Lin, S. Wang and M. Dokuya, "Supported Zr(Sc)O-2 SOFCs for reduced temperature prepared by slurry coating and co-firing", *Solid State Ionics*, 152 2002, 583-590.

- [46] T. Ishihara, K. Sato and Y. Takita, "Electrophoretic deposition of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  electrolyte films in solid oxide fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (4), 1996, 913-919.
- [47] T. Ishihara, K. Shimose, T. Kudo, H. Nishiguchi, T. Akbay and Y. Takita, "Preparation of yttria-stabilized zirconia thin films on strontium-doped  $LaMnO_3$  cathode substrates via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (8), 2000, 1921-1927.
- [48] (a) S. G. Kim, S. P. Yoon, S. W. Nam, S. H. Hyun and S. A. Hong, "Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method", *J. Power Sources*, 110 (1), 2002, 222-228. (b) W. S. Jang, S. H. Hyun and S. G. Kim, "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. Mater. Sci.*, 37 (12), 2002, 2535-2541.
- [49] F. Y. Wang, S. Y. Chen, W. Qin, S. X. Yu and S. F. Cheng, "Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Catal. Today*, 97 (2-3), 2004, 189-194.
- [50] H. Hamatani, H. Kumaoka, T. Yahata and T. Yoshida, "An Integrated Fabrication Process For Solid Oxide Fuel-Cells Using Hybrid Plasma Spraying", *Journal Of The Japan Institute Of Metals*, 55 (11), 1991, 1240-1248.
- [51] S. Takenoiri, N. Kadokawa and K. Koseki, "Development of metallic substrate supported planar solid oxide fuel cells fabricated by atmospheric plasma spraying", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 9 (3), 2000, 360-363.
- [52] L. S. Wang and S. A. Barnett, "Lowering The Air-Electrode Interfacial Resistance In Medium-Temperature Solid Oxide Fuel-Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 139 (10), 1992, L89-L91.
- [53] X. G. Wang, N. Nakagawa and K. Kato, "Active role of SDC interlayer in multi-layer anode of SOFCs", *Electrochemistry*, 70 (4), 2002, 252-257.
- [54] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuede, M. Cassir and A. Billard, "Electrical properties of gadolinia-doped ceria thin films deposited by sputtering in view of SOFC application", *Journal Of Solid State Electrochemistry*, 8 (9), 2004, 633-637.
- [55] D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg and J. Jamnik, "Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (10-11), 2001, 1861-1865.
- [56] E. Wanzenberg, F. Tietz, P. Panjan and D. Stover, "Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films", *Solid State Ionics*, 159 (1-2), 2003, 1-8.
- [57] K. Choy, W. Bai, S. Clarojochkul and B. C. H. Steele, "The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium", *J. Power Sources*, 71 (1-2), 1998, 361-369.
- [58] 孟广耀, "无机化合物沉积和无机新材料", 科学出版社, 1984.

- [59] J. McAleese, J. A. Darr and B. C. H. Steele, "The synthesis and thermal evaluation of a novel cerium precursor to grow thick ceria films by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)", *Chemical Vapor Deposition*, 2 (6), 1996, 244-&.
- [60] G. Garcia, R. I. Merino, V. M. Orera, A. Larrea, J. I. Pena, M. A. Laguna-Bercero, J. A. Pardo, J. Santiso and A. Figueras, "YSZ thin films deposited on NiO-CSZ anodes by pulsed injection MOCVD for intermediate temperature SOFC applications", *Chemical Vapor Deposition*, 10 (5), 2004, 249-+.
- [61] G. Garcia, J. Caro, J. Santiso, J. A. Pardo, A. Figueras and A. Abrutis, "Pulsed injection MOCVD of YSZ thin films onto dense and porous substrates", *Chemical Vapor Deposition*, 9 (5), 2003, 279-284.
- [62] G. Y. Meng, H. Z. Song, Q. Dong and D. K. Peng, "Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films", *Solid State Ionics*, 175 (1-4), 2004, 29-34.
- [63] L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson and S. J. Visco, "Supported electrolyte thin film synthesis of solid oxide fuel cells", *Annual Review Of Materials Research*, 33 2003, 169-182.
- [64] K. Utsumi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 1991, 1050.
- [65] W. Wersing, M. Schnöller and H. Wahl, " Ferroelectrics 68(1986)145", *Ferroelectrics*, 68 1986, 145.
- [66] Y. M. M. Takaya, K. Yazuda, European Patent (1990) EP0433176 A2.
- [67] C. Fiori and G. De Portu, *Brit. Ceram. proc.*, 38 1986, 213.
- [68] J. Heinrich, J. Huber, S. Förster and P. Quell, *Ind. Ceram.*, 7 1987, 34.
- [69] R. E. Mistier and E. R. Twiname, "Tape Casting - Theory and Practice", The American Ceramci Society, Westerville, 2000, 83-187.
- [70] H. Hellebrand."流延成型", in "陶瓷工艺 (材料科学与技术丛书: 第 17A 卷)", eds 理. J. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 译,科学出版社, 北京, 1999, p. 177-84.
- [71] R. E. Mistier and E. R. Twiname, "Tape Casting - Theory and Practice", The American Ceramci Society, Westerville, 2000, 7-14.
- [72] L. P. Meier, L. Urech and L. J. Gauckler, "Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (15-16), 2004, 3753-3758.
- [73] H. Hellebrand."流延成型", in "陶瓷工艺 (材料科学与技术丛书: 第 17A 卷)", eds 理. J. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 译,科学出版社, 北京, 1999, p. 188-192.
- [74] J. X. Zhang, D. L. Jiang, L. Weisensel and P. Griet, "Binary solvent mixture for tape casting of TiO<sub>2</sub> sheets", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (1), 2004, 147-155.
- [75] A. S. Nesaraj, I. A. Raj and R. Pattabiraman, "Preparation of zirconia thin films by tape casting technique as electrolyte material for solid oxide fuel cells", *Indian Journal Of Engineering And Materials Sciences*, 9 (1), 2002, 58-64.

- [76] S. B. Reddy, P. P. Singh, N. Raghu and V. Kumar, "Effect of type of solvent and dispersant on NANO PZT powder dispersion for tape casting slurry", *J. Mater. Sci.*, 37 (5), 2002, 929-934.
- [77] R. E. Mistier and E. R. Twiname, "Tape Casting - Theory and Practice", The American Ceramci Society, Westerville, 2000, 7-62.
- [78] T. Chartier, E. Jorge and P. Boch, "Dispersion Properties Of BaTiO<sub>3</sub> Tape-Casting Slurries", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11 (5), 1993, 387-393.
- [79] A. Kristoffersson, E. Roncari and C. Galassi, "Comparison of different binders for water-based tape casting of alumina", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (14), 1998, 2123-2131.
- [80] F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens and J. Luyten, "Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (6), 2004, 1107-1110.
- [81] Q. Q. Tan, Z. T. Zhang, Z. L. Tang, S. H. Luo and K. M. Fang, "Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process", *Mater. Lett.*, 57 (16-17), 2003, 2375-2381.
- [82] T. Carisey, A. Laugierwerth and D. G. Brandon, "Control Of Texture In Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> By Gel-Casting", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (1), 1995, 1-8.
- [83] Z. Y. Yu, Y. Huang, C. A. Wang and S. X. Ouyang, "A novel gel tape casting process based on gelation of sodium alginate", *Ceramics International*, 30 (4), 2004, 503-507.
- [84] H. Hellebrand."流延成型", in "陶瓷工艺 (材料科学与技术丛书: 第 17A 卷)", eds 理. J. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 译, 科学出版社, 北京, 1999, p. 188.
- [85] K. Blackman, R. M. Slilaty and J. A. Lewis, "Competitive adsorption phenomena in nonaqueous tape casting suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (11), 2001, 2501-2506.
- [86] P. C. Hidber, T. J. Graule and L. J. Gauckler, "Competitive Adsorption Of Citric-Acid And Poly(Vinyl Alcohol) Onto Alumina And Its Influence On The Binder Migration During Drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (7), 1995, 1775-1780.
- [87] J. H. Jean, S. F. Yeh and C. J. Chen, "Adsorption of poly(vinyl butyral) in nonaqueous ferrite suspensions", *J. Mater. Res.*, 12 (4), 1997, 1062-1068.
- [88] H. Hellebrand."流延成型", in "陶瓷工艺 (材料科学与技术丛书: 第 17A 卷)", eds 理. J. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 译, 科学出版社, 北京, 1999, p. 214-215.

## 第二章 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 电解质粉体的制备与表征

### 2.1 引言

当掺杂  $\text{CeO}_2$  基材料用于 SOFCs 的电解质层时，必须满足两个基本要求：（1）高的氧离子电导率以减小内电阻。（2）足够高的致密度以阻止阴极氧化气与阳极燃料气发生直接燃烧反应，并保持高的开路电压。目前，众多的掺杂体系已经得到研究，掺杂物涉及 Sm(III)、Gd(III)、Y(III)、Dy(III)、Yb(III)、Nd(III)、La(III)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、Mg(II) 等许多稀土和碱土金属元素[1]。其中， $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ （简写为 SDC）的电学性能在众多材料中处于领先地位，如图 2-1 和图 2-2 所示[3]。本章将以  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  为研究对象，采用草酸盐共沉淀法及碳酸盐共沉淀法进行制备，对其烧结性能与电学性能进行表征，为流延制备 SOFC 电解质层提供必要的数据。

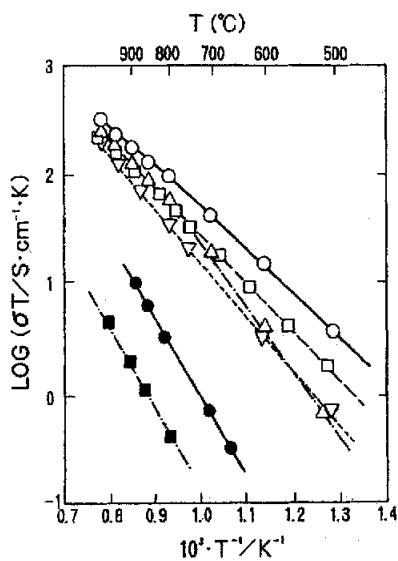


图 2-1  $\text{CeO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  基电解质的电导率与温度关系曲线 [3]: (○)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (△)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (▽)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (□)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (■)  $\text{CeO}_2$  (●)  $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$

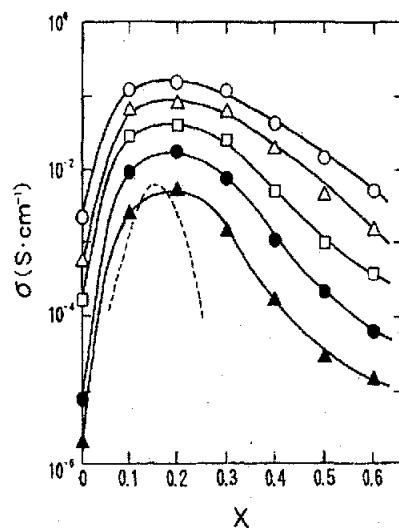


图 2-2  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  的电导率与温度关系曲线 [3]: (○) 900°C (△) 800°C (□) 700°C (●) 600°C (▲) 500°C (-)  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x/2}$  在 800°C

## 2.2 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体的草酸盐共沉淀制备与表征

### 2.2.1 引言

纯的  $\text{CeO}_2$  材料具有  $2400^\circ\text{C}$  的高熔点，导致了掺杂  $\text{CeO}_2$  一般难以低温烧结。以固相反应法制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  一般需要  $1600^\circ\text{C}$  或以上的高温进行烧结 [8]，这对共烧制备 SOFC 是极为不利的。因此，通过湿化学方法制备掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体以获得更高的烧结活性十分重要。在众多的湿化学制备方法中，草酸盐共沉淀法具有相当的优点 [11]：（1）反应完全，产率接近 100%；（2）易洗涤，无  $\text{Cl}^-$  等阻碍烧结的离子影响。此方法已经被用于制备 Y-, Gd-等掺杂的  $\text{CeO}_2$  粉体 [4]，其烧结性能皆明显优于固相反应制备的粉体。

本节工作以金属硝酸盐为原料，以草酸盐共沉淀法制备  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  粉体，研究其烧结行为与电学性能。

### 2.2.2 实验

以  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $>99\%$ ) 与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  为原料，将  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  溶解于  $\text{HNO}_3$  中，再将  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Sm}^{3+}$  溶液按 4:1 的摩尔比混合，用蒸馏水稀释至  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在强烈搅拌下，将金属溶液滴入  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的草酸铵溶液中，并用稀氨水调节草酸铵溶液的 pH 值在 6.5-6.7 之间。生成的白色沉淀经过滤后，用蒸馏水洗涤三次，再用工业酒精洗涤三次，最后在烘箱中以  $50\text{-}80^\circ\text{C}$  烘干。

干燥后的前驱物在  $350\text{-}800^\circ\text{C}$  间灼烧 2 小时，得到浅黄色的粉体，其成相情况用 XRD 进行分析 (Kigaqu D/Max- $\gamma$ A)。热分解过程进行了 DTA/TG (Netzsch, STA 429) 分析，升温速率为  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，气氛为空气。粉体形貌采用 TEM(H800, Hitachi) 和 SEM (X-650, Hitachi) 进行观察。

在  $600^\circ\text{C}$  预烧 2 小时的 SDC 粉体在  $200\text{MPa}$  压力下，用不锈钢模具单轴压制成厚约 1mm，直径 15mm 的片状生坯。各 SDC 样品置于马弗炉内，以  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率恒速升温至  $1400^\circ\text{C}$ ，并在  $1400^\circ\text{C}$  烧结 5 小时。在此过程中，当样品升温到  $500^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  时，不同的样品从炉内取出，在空气中自然冷却。各样品采用排水法测量烧结密度，以表征其烧结性能。各样品的断面微观形貌采用 SEM (X-650, Hitachi) 进行观察。

为测量电学性能，在  $1500^\circ\text{C}$  烧结 5 小时的 SDC 片状样品，采用交流阻抗谱仪

测量电导率，测量频率从 1Hz 到 1MHz，所加交流电压为 5mV。

### 2.2.3 结果与讨论

图 2-3 所示为草酸盐沉淀前驱物的热分解失重与差热曲线。在 302°C 附近，样品出现明显的失重与放热，这一温度与单纯的  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的分解温度 (310°C, [13]) 十分接近，同时，TG/DTA 曲线没有显示出有  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  的分解放热峰，证明  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  在沉淀时形成了固溶体。图 2-4 为不同温度灼烧的 SDC 粉体的 XRD 衍射花样，粉体在 350°C 时已经形成了萤石型结构，且没有发现有  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  存在的证据。

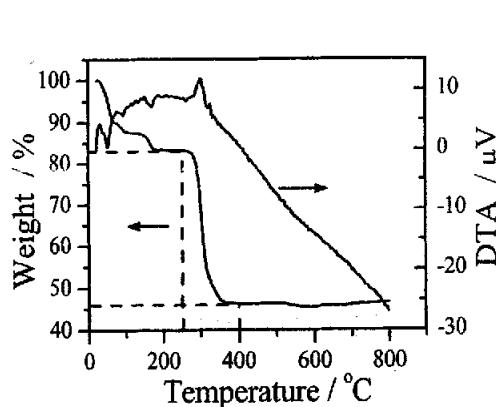


图 2-3 草酸盐沉淀前驱物的热分解失重和差热曲线

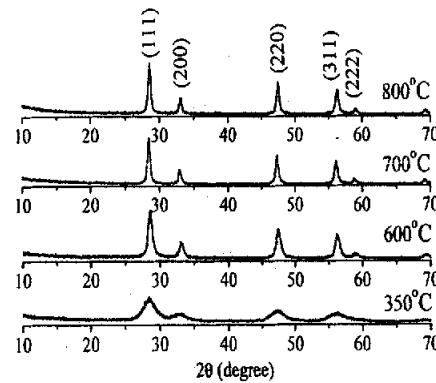


图 2-4 不同温度灼烧的 SDC 粉体的 XRD 衍射花样

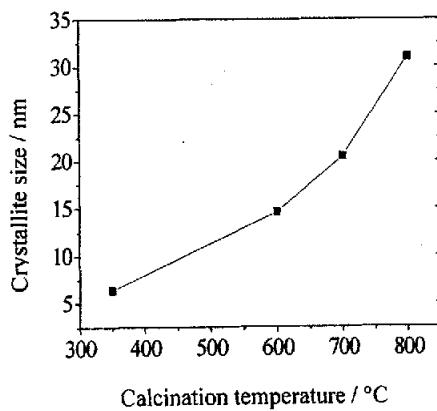


图 2-5 晶粒尺寸与灼烧温度的关系曲线

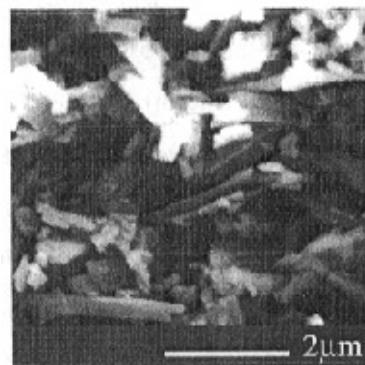


图 2-6 草酸盐共沉淀 SDC 粉体形貌

我们采用 PowderX 程序对 XRD 衍射花样进行了分析，根据谢乐公式计算了 SDC 的晶粒尺寸。如图 2-5 所示，随温度升高，晶粒尺寸增大，600°C 烧烧的粉体晶粒尺寸为 15nm 左右。图 2-6 是 600°C 烧烧粉体的形貌，粒子为棒状，长径比约在 5-10 之间。由前方关于粉体堆积的综述已经知道，此种形貌的粉体对高的粉体堆积密度是不利的[16]。TEM 的观察（图 2-7）表明草酸盐沉淀制备的 SDC 粒子是由小的片状一次晶粒组合而成。

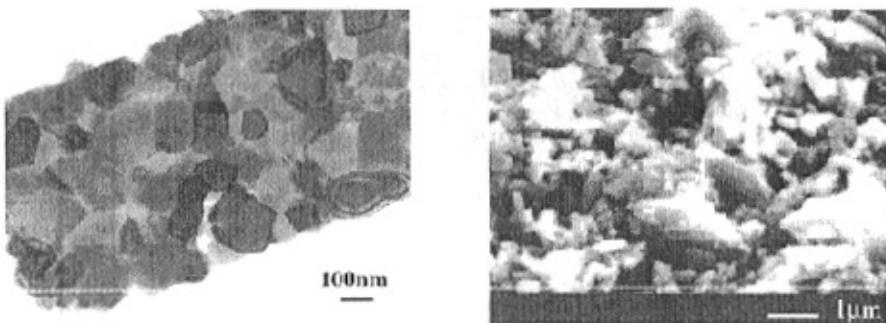


图 2-7 SDC 晶粒的内部结构。  
(灼烧温度: 1000°C)

图 2-8 SDC 干压成型的生坯断面形貌

当采用压片成型 SDC 粉体之后，部分棒状粒子被高压打破，成为细小的粒子，如图 2-8 所示。所得到的生坯密度为 46%，如图 2-9 所示。烧结过程中，500°C 以下样品没有明显的密度提高，在 500°C 后，样品密度随温度上升基本呈线性增加，到 1400°C 时达到 84% 的相对密度，在 1400°C 烧结 5 小时后，最终达到 93% 的密度。

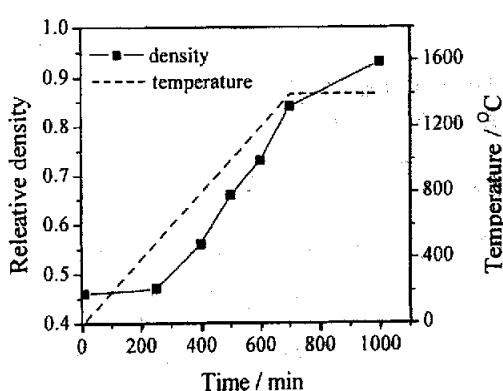


图 2-9 SDC 坯体随烧结温度的密度变化

图 2-10 (a-f) 显示了 SDC 坯体在烧结过程中在 500°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C 时，以及在 1400°C 烧结 5 小时后的断面形貌。在 800°C，坯体中的粉体粒子在形貌上尚未出现明显的变化，此时密度提高到 56%，根据烧结阶段的定义 [20]，此时仍处于初期烧结阶段，密度的提高主要依靠粒子重排

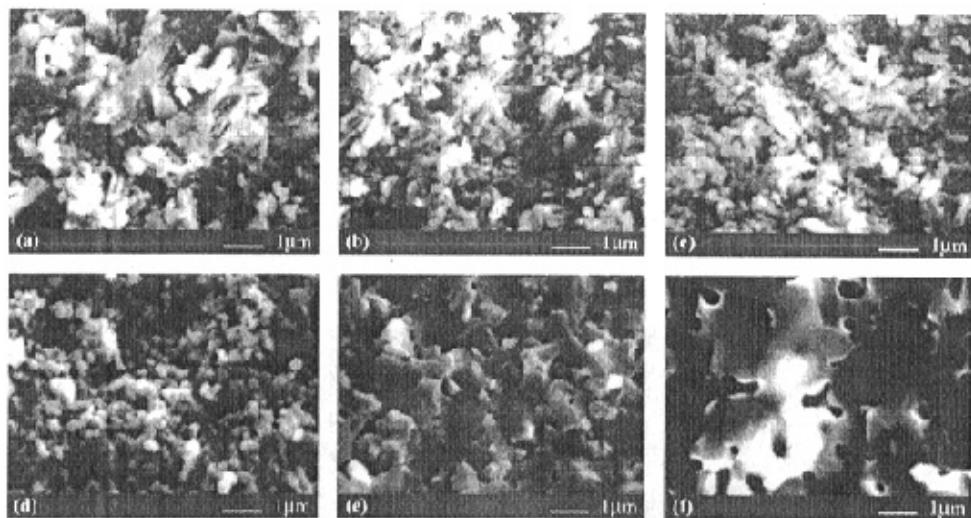


图 2-10 草酸盐共沉淀 SDC 粉体压片成型体在烧结过程中不同温度与的断面形貌  
(a) 500°C (b) 800°C (c) 1000°C (d) 1200°C (e) 1400°C (f) 1400°C 烧结 5 小时

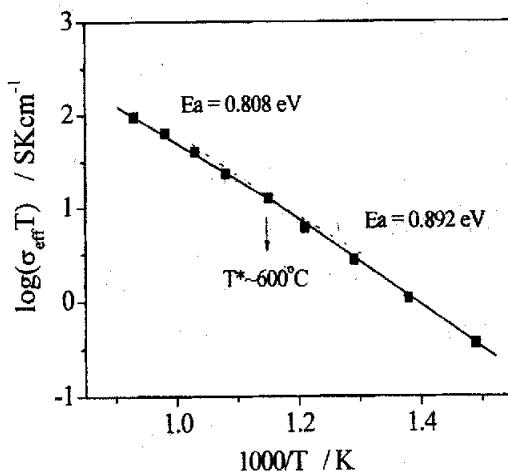


图 2-11 草酸盐共沉淀 SDC 烧结体的有效电导率与  
温度关系曲线 (烧结温度 1500°C, 5 小时)

等机制；在 1000°C，可观察到部分细小的粒子表面开始变得圆滑；到 1200°C，粒子形貌变化明显，细小粒子烧结成为表面圆滑的大粒子，此时密度达到 73%，开始进入到中期烧结阶段；在 1400°C，晶粒长大明显，气孔收缩；在 1400°C 烧结 5 小时后，坯体中的气孔大部分已经转化为闭气孔，密度达到 93%，进入了末期烧结，气孔的进一步收缩将依赖于更长的保温时间或是更高的烧结温度。

当 SDC 坯体在 1500°C 烧结 5 小时后，其密度达到 97.3%。用此样品测量了电

导率，结果如图 2-11 所示，在 700°C、600°C、500°C 的电导率分别为：0.0408 S·cm<sup>-1</sup>，0.0143 S·cm<sup>-1</sup>，0.0036 S·cm<sup>-1</sup>。此处所测量的电导率为电解质的有效电导率，没有区分晶粒电导率与晶界电导率。有效电导率的表观活化能在大约 600°C 时发生变化，在 400-600°C 范围内，活化能为 0.892 eV；在 600-800°C 范围内，活化能为 0.808 eV。

#### 2.2.4 结论

(1) 本部分工作用草酸盐共沉淀法成功制备了  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ，Ce(III)与 Sm(III)在沉淀前驱物中形成固溶体，在 350°C 即可分解形成萤石型结构。

(2) 粉体粒子形貌为棒状，则小的片状一次晶粒结合而成。此形貌的粒子不利于堆积密度的提高，烧结性能产生的影响。干压成型的样品在 1200°C 以上烧结行为明显，在 1400°C 下烧结 5 小时达到 93% 的相对密度，在 1500°C 下则可达到 97.3% 的密度。

(3) 草酸盐 SDC 电解质表现出高的电学性能，其有效电导率与文献报道的最佳数值基本一致 [3]。

### 2.3 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体的碳酸盐共沉淀制备与表征

#### 2.3.1 引言

如上一节介绍内容，掺杂  $\text{CeO}_2$  由于受  $\text{CeO}_2$  高熔点 (2400°C) 的影响，难以在低温下烧结。固相反应法制备的粉体一般需要在 1600°C 或以上才能烧结 [5, 8, 10]，而采用各种湿化学法，如：溶胶凝胶法 [17, 19, 21]，草酸盐共沉淀 [2, 7, 12]，水热合成 [12, 14, 24]，凝胶浇注 [9] 和 GNP 法 [6] 等制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  可以在较低的 1400-1500°C 温度下烧结。近年来，碳酸铵共沉淀法被用于制备纳米级的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体，其烧结温度可以降低到 1100-1250°C，但其报道的制备过程较为复杂，反应温度为 70°C，并分别在  $\text{N}_2/\text{O}_2$  气氛下干燥和灼烧 [26]。

在掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体用于制备燃料电池电解质时，必须表现出高的电导率以减小内电阻损失。一般来讲，电学性能受到组成、合成路线、烧结过程的明显影响 [3-5, 12]。据报道，纳米级的  $\text{CeO}_2$  粉体在烧结过程中会出现比较明显的氧释放效应 [27, 28]，这一现象可能会对碳酸盐共沉淀制备的纳米级的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体产生影响。另

一方面，碳酸盐共沉淀制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体已经被证明有高的烧结活性，但其电学性能的数据仍然缺乏，目前的数据为： $0.018 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ,  $700^\circ\text{C}$ , [23]) 和  $0.023 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.925}$ ,  $700^\circ\text{C}$ , [25])。

本工作用一种经简化的碳酸盐共沉淀法制备了  $20 \text{ mol\%}$   $\text{SmO}_{0.15}$  掺杂的  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , SDC)，并对其烧结行为与电学性能进行分析。

### 2.3.2 实验

粉体制备以硝酸盐为原料。 $\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{Sm}^{3+}$ 硝酸盐溶液按 4:1 的摩尔比混合，用蒸馏水稀释至  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在强烈搅拌下，将金属溶液滴入  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的碳酸铵溶液中，温度保持于室温。生成的白色沉淀经过滤后，用蒸馏水洗涤三次，再用工业酒精洗涤三次，最后在烘箱中于空气中  $80^\circ\text{C}$  烘干。干燥后的前驱物在空气中  $600^\circ\text{C}$  灼烧 2 小时形成 SDC 粉体。

热分解过程进行了 DTA/TG (Netzsch, STA 429) 分析，升温速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，气氛为空气。粉体的成相情况采用 XRD 进行分析 (Kigaqu D/Max- $\gamma$ A)。粉体形貌采用 TEM(H800, Hitachi)，进行分析前粉体在乙醇中进行了超声分散处理。

SDC 粉体在  $200 \text{ MPa}$  压力下，用不锈钢模具单轴压制成厚约  $1 \text{ mm}$ ，直径  $13 \text{ mm}$  的片状生坯。各 SDC 样品置于马弗炉内，在  $900\text{-}1400^\circ\text{C}$  等温烧结 5 小时，升温速率为  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  降温速率为  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。此后用符号  $t\text{SDC}$  ( $t$  为烧结温度) 来代表各温度下烧结的样品。

烧结体的相对密度采用阿基米德排水法进行测量， $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的理论密度为  $7.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [23]。烧结体的断面微观形貌采用 SEM (X-650, Hitachi) 进行观察。

样品的电学性能采用交流阻抗谱仪(CHI600A, 上海辰华) 进行表征，测量频率从  $1 \text{ Hz}$  到  $100 \text{ kHz}$ ，所加交流电压为  $5 \text{ mV}$ 。测量前，片状样品表面涂上 Ag 浆，灼烧之后形成电极。样品通过 Ag 丝与仪器相连，导线电阻通过测量空白样品来扣除。

### 2.3.3 结果与讨论

#### 2.3.3.1 粉体制备

沉淀前驱物在  $80^\circ\text{C}$  干燥之后，粉体颜色由白色变为浅棕色，这一现象反映了粉体中  $\text{Ce}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  离子的配位场由于结晶水及粉体中的  $\text{NH}_3$  的挥发而发生变化 [29, 30]。最终，在  $600^\circ\text{C}$  灼烧 2 小时后，粉体变为黄色。图 2-12 所示为 TG/DTA 曲

线，粉体没有强烈的失重或放热峰，从低温开始随升温过程表现为逐渐的分解过程；图 2-13 所示为 600°C 灼烧后的 XRD 衍射花样，样品已经形成纯的萤石型结构。

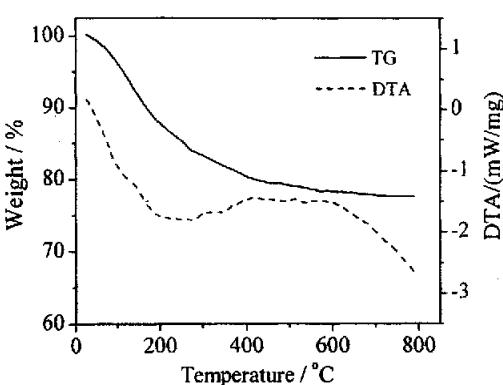


图 2-12 碳酸盐共沉淀 SDC 前驱物的 TG/DTA 曲线

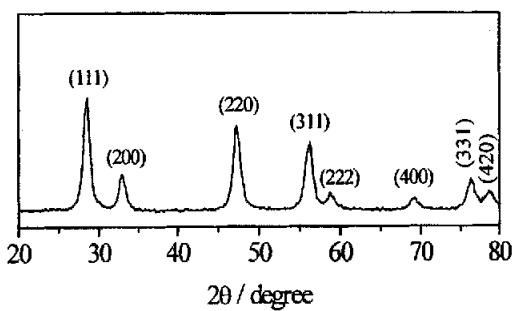


图 2-13 SDC 粉体 600°C 预烧后的 XRD 衍射花样

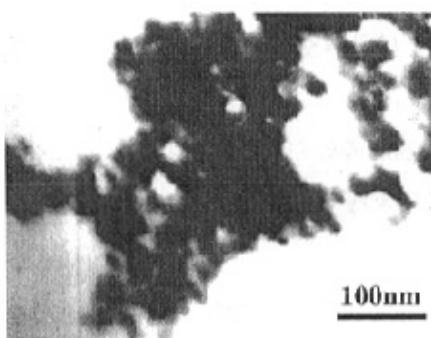


图 2-14 600°C 预烧 SDC 粉体的 TEM 图片

图 2-14 是 600°C 灼烧 SDC 粉体的 TEM 照片。粉体由 20-30nm 大小的分散粒子组成，其中包括部分大小 100nm 左右的团聚体。可见，用本文的简化的碳酸盐共沉淀法制备的 SDC 粉体在形貌与粒径上与报道的采用较复杂的碳酸盐共沉淀法制备的 SDC 粉体相似 [26]。

### 2.3.3.2 烧结

图 2-15 是本文制备的 SDC 坯体在不同温度下的烧结密度，同时与文献报道的其它方法制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  的烧结密度进行对比 [2, 6, 8, 9, 12, 17, 19, 24]。样品的组成、制备方法、等温烧结时间及参考文献标注于图 1-15 的标题说明中。如图 2-15 A 曲线所示，本文制备的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 粉体在压片成型后，1100°C 烧结密度 > 96%，而 1200°C 烧结密度达 98.6%。而用固相反应制备的  $\text{Ce}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$  (图 2-15 B) 在 1500°C 以下烧结密度都低于 90%；用其它湿化学方法制备的  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $\text{M}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) 烧结性能虽然有所提高，但仍然需要 1400°C 左右的烧结温度 (图 2-15 C-J)。

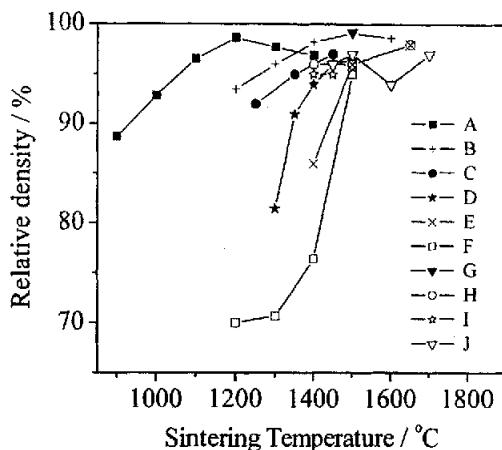


图 2-15 不同方法制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体的烧结性能对比。 (A)  $\text{Sm}_{0.2}$ , carbonate coprecipitation, 5 h, this work. (B)  $\text{Y}_{0.33}$ , oxalate coprecipitation, 4 h, ref. [2]. (C)  $\text{Gd}_{0.1}$ , glycine-nitrate process, 5 h, ref. [6]. (D)  $\text{Gd}_{0.1}$ , gel-cast method, 5 h, ref. [9]. (E)  $\text{Gd}_{0.2}$ , oxalate coprecipitation, 10 h, ref. [12]. (F)  $\text{Y}_{0.08}$ , solid state reaction, 96 h, ref. [8]. (G)  $\text{Gd}_{0.2}$ , sol-gel process, 3 h, ref. [17, 18]. (H)  $\text{Gd}_{0.2}$ , hydrothermal synthesis, 10 h, ref. [12]. (I)  $\text{Sm}_{0.2}$ , sol-gel process, 10 h, ref. [19]. (J)  $\text{Sm}_{0.2}$ , hydrothermal synthesis, 5 h, ref. [24].

用其它方法制备的  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $\text{M}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) 粉体的烧结性能受到诸如粒子尺寸与形貌 [2, 9, 12], 团聚行为 [12, 24] 等因素的限制; 而本节工作中用碳酸盐共沉淀制备的 SDC 粉体主要由分散的纳米级的等轴粒子组成, 表现出与通过较复杂的碳酸盐共沉淀制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体相近的烧结性能 [23, 31]。从工业应用的角度看, 此制备方法的简化对批量制备高烧结活性的 SDC 粉体是有一定意义的。

另外, 图 2-15 A 显示 SDC 的密度在  $1300^{\circ}\text{C}$  和  $1400^{\circ}\text{C}$  烧结时出现下降趋势, 这意味着在这两个烧结温度下, 坯体的显微结构会有明显的变化。在  $900\text{-}1400^{\circ}\text{C}$  间烧结的样品断面形貌显示于图 2-16 中。所有样品均具有均匀的显微结构,  $1300\text{SDC}$  和  $1400\text{SDC}$  的晶粒长大明显, 而且在  $1400\text{SDC}$  的晶界交汇的位置出现了明显的封闭状的小孔。

在纯的  $\text{CeO}_2$  的烧结过程中, 已经有人发现在晶界处会有小的气孔生成 [27, 32, 33]。因为在高温下,  $\text{CeO}_2$  会发生一定程度的还原反应 [28, 34]:



此反应将导致  $\text{CeO}_2$  的失重, 但反应程度受到粉体比表面积的影响。在  $1000^{\circ}\text{C}$ , 压片成型的  $60\text{nm}$  的  $\text{CeO}_2$  粉体由于脱氧反应导致的失重小于  $0.1\%$ , 而压片成型的  $14\text{nm}$  的  $\text{CeO}_2$  粉体失重大于  $0.5\%$  [28]。另外, 失重反应还受到粉体堆积状态的影

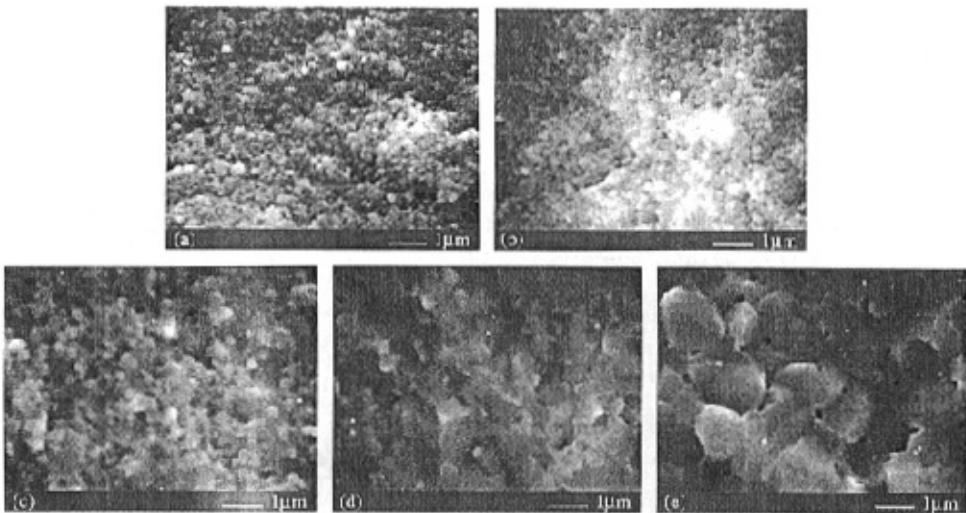


图 2-16 SDC 坯体在不同温度烧结后的断面形貌: (a) 900°C (b)  
1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C (e) 1400°C

响。从 1000°C 到 1400°C, 14nm 的  $\text{CeO}_2$  粉体的失重增加了 6 wt%, 而压片成型之后的坯体, 在此温度区间没有失重现象发生 [28]。同时, 压片成型的 14nm  $\text{CeO}_2$  粉体的内部在 1350°C 时出现裂纹与小孔, 其原因被认为是由于坯体已经致密化, 无法排出由于反应(2-1)释放的氧气所致 [27]。根据式 (2-1), SDC 在烧结过程中同样会发生脱氧反应, 但由于 SDC 在 1200°C 已经致密化, 因此 1400SDC 内部产生了小的气孔。

$\text{CeO}_2$  烧结体中产生小气孔这一现象在十年前已经被报道, 但是对于掺杂  $\text{CeO}_2$  则至今无相关报道。可能的原因包括: (1) 如果制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体在低温下不能烧结致密, 当脱氧反应明显发生时体相内部仍然有连通孔, 则氧气可以被释放出来而不会使样品产生裂纹或气孔; (2) 掺杂元素在  $\text{CeO}_2$  内部引入氧空位, 根据式 (2-1), 将会抑制脱氧反应的发生。有文献报道同样方法制备的  $\text{CeO}_2$  粉体与

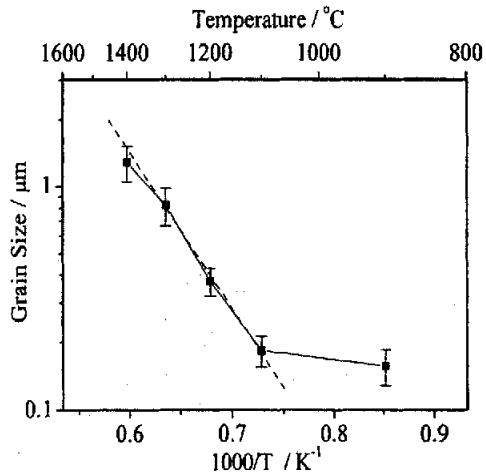


图 2-17 SDC 晶粒尺寸与烧结温度的关系

掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体在  $1400^\circ\text{C}$  烧结之后,  $\text{CeO}_2$  坯体中晶界出现小孔, 而掺杂  $\text{CeO}_2$  呈现出致密的结构 [33]。

图 2-17 显示了晶粒尺寸( $d$ )与烧结温度( $T$ )的关系。在  $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ ,  $\log(d)$  vs.  $1/T$  显现为线性关系, 而  $1400^\circ\text{C}$  时, 晶粒尺寸比预期的要略低, 有可能是因为晶界中的气孔对晶粒的进一步生长产生了一定的阻碍作用。

### 2.3.3.3 电学性能

如图 2-18a 所示, 理想的交流阻抗谱图可以在复平面上把电解质电荷传导中的晶粒过程、晶界过程、电极过程以连续的半圆弧的形式解析出来 [35]。定义电解质有效电阻为

$$R_{\text{eff}} = R_{\text{bulk}} + R_{\text{bound}}, \quad (0-2)$$

$R_{\text{bulk}}$  为晶粒电阻,  $R_{\text{bound}}$  为晶界电阻。定义有效电导率( $\sigma_{\text{eff}}$ ), 晶粒电导率( $\sigma_{\text{bulk}}$ )和晶界电导率( $\sigma_{\text{bound}}$ )为:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1}{R_{\text{eff}}} \times \frac{L}{S}, \quad (0-3)$$

$$\sigma_{\text{bulk}} = \frac{1}{R_{\text{bulk}}} \times \frac{L}{S}, \quad (0-4)$$

$$\sigma_{\text{bound}} = \frac{1}{R_{\text{bound}}} \times \frac{L}{S}, \quad (0-5)$$

此处  $L$  为样品厚度,  $S$  为样品面积。上面定义的电导率为宏观电导率, 因为其使用的参数皆为样品的宏观尺寸(长度/面积) [8]。

图 2-18b 显示了为工作中测量 SDC 电导率时典型的交流阻抗谱图。因为当测试温度升高时, 电解质交流阻抗谱图的半圆弧向高频方向移动 [35, 36], 所以本工作受测量温度与测试频率的限制( $F \leq 100\text{kHz}$ ,  $T \geq 400^\circ\text{C}$ ), 只将电极过程解析出来, 而没有能够区分晶粒电阻与晶界电阻。根据测量结果, 只计算了 SDC 电解质的有效

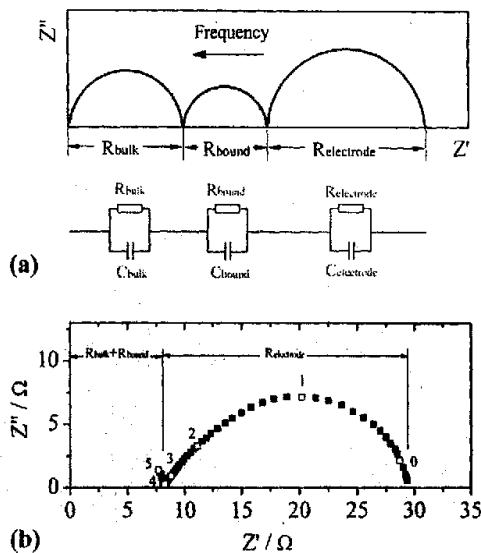


图 2-18 (a) 理想的交流阻抗谱图及等效电路。  
(b) 实测的 SDC 电解质交流阻抗谱( $550^\circ\text{C}$ )。

电导率。

900SDC-1400SDC 的有效电导率示于图 2-19。在 400-800°C 的温度范围内，1200SDC 都表现出最高的有效电导率。图 2-20 中比较了 1200SDC 与文献报道的[4, 5, 7, 9, 10, 14, 19, 21, 23, 25] 用固相反应法和各种混化学方法制备的  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-x/2}$  ( $\text{M}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$ ) 在有效电导率上的关系。详细的组成与制备

方法列于图 2-20 标题说明中。1200SDC 表现出一流的电导率水平。在图 2-20 的插图中，1200SDC 表现出比采用复杂的碳酸盐共沉淀法制备的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  和  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  [23, 25] 要高的电导率。这证明本工作采用的简化的碳酸盐共沉淀制备方法可以获得高电学性能的电解质粉体。

固体电解质的电学行为可以用 Arrhenius 方程来描述：

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (0-6)$$

此处  $E$  为电荷传导的活化能， $T$  为绝对温度， $A$  ( $\text{K} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 为指前因子。式(2-6)可以改写为：

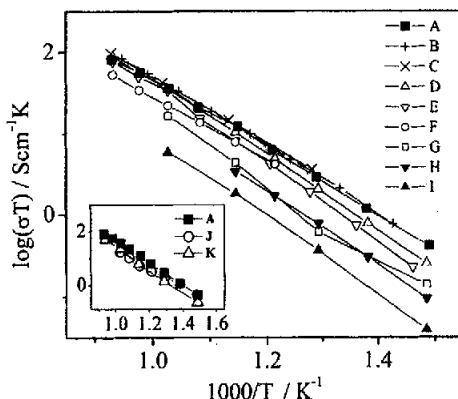


图 2-19 不同温度烧结的 SDC 的有效电导率与温度关系曲线

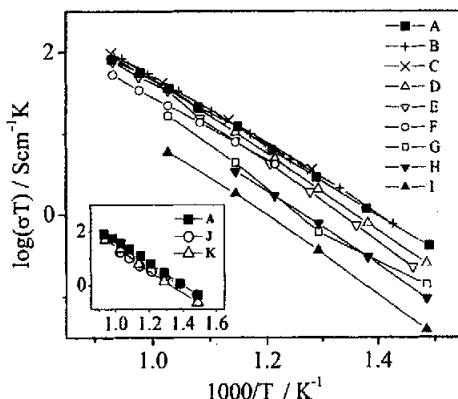


图 2-20. 不同方法制备的掺杂  $\text{CeO}_2$  的有效电导率与温度关系 (A)  $\text{Sm}_{0.2}$ , carbonate coprecipitation, this work. (B)  $\text{Y}_{0.2}$ , oxalate coprecipitation, ref. [4]. (C)  $\text{Sm}_{0.2}$ , solid state reaction, ref. [5]. (D)  $\text{Gd}_{0.2}$ , oxalate coprecipitation, ref. [7]. (E)  $\text{Sm}_{0.2}$ , solid state reaction, ref. [10]. (F)  $\text{Gd}_{0.1}$ , gel-cast process, ref. [9]. (G)  $\text{Gd}_{0.2}$ , hydrothermal method, ref. [14, 15]. (H)  $\text{Sm}_{0.2}$ , sol-gel synthesis, ref. [19]. (I)  $\text{Sm}_{0.2}$ , sol-gel synthesis, ref. [21, 22]. (J)  $\text{Sm}_{0.2}$ , carbonate coprecipitation, ref. [23]. (K)  $\text{Y}_{0.2}$ , carbonate coprecipitation, ref. [25]

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{A_{\text{eff}}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}}{kT}\right), \quad (0-7)$$

$$\sigma_{\text{bulk}} = \frac{A_{\text{bulk}}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{bulk}}}{kT}\right), \quad (0-8)$$

$$\text{and } \sigma_{\text{bound}} = \frac{A_{\text{bound}}}{T} \exp\left(-\frac{E_{\text{bound}}}{kT}\right), \quad (0-9)$$

此处  $E_{\text{eff}}$ ,  $E_{\text{bulk}}$ , 和  $E_{\text{bound}}$  是有效电导、晶粒电导、晶界电导的表观活化能。

图 2-21 显示了 900-1400SDC 的  $\log(\sigma_{\text{eff}} T)$  vs.  $1/T$  曲线。900-1300SDC 的电导率在约 600°C 处产生拐点（如图 2-21a-e）；而 1400SDC 的电导率则表现为直线（图 2-21f）。众所周知，在 SDC 晶格中，承担电荷传导作用的氧空位，是由 Sm(III) 掺入 Ce(IV) 晶格引入的：



Goodenough [37] 曾经指出， $\text{Sm}_{\text{Ce}}$  会吸引氧空位形成有序的团簇(ordered-vacancy clusters)。这种团簇的形成有一个临界温度， $T^*$ ，当温度低于  $T^*$  时，氧空位逐渐团聚于  $\text{Sm}_{\text{Ce}}$  中心的周围，而当温度高于  $T^*$  时，氧空位就解散开在晶格中自由运动。当温度足够高，氧空位的浓度与温度无关时，电荷传导的活化能为：

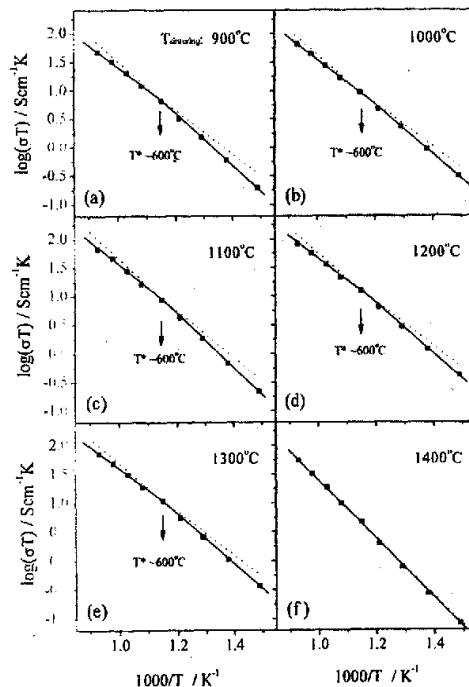


图 2-21 900-1400SDC 有效电导率的 Arrhenius 曲线

$$E_{\text{bulk}}^{\text{high}} = \Delta H_m, \quad (0-11)$$

此处  $\Delta H_m$  是指氧空位跃迁到相邻空位所需要的迁移焓。在低温下，氧空位还受到  $\text{Sm}_{\text{Ce}}$  的束缚作用，因此活化能为：

$$E_{\text{bulk}}^{\text{low}} = \Delta H_m + \Delta H_a, \quad (0-12)$$

此处  $\Delta H_a$  为氧空位从  $\text{Sm}_{\text{Ce}}V_O$  团簇中解离开来所需要的解离焓。

根据式(2-11)和(2-12)， $\sigma_{\text{bulk}}$  的 Arrhenius 曲线将给出两条相交的直线，其交点就在  $T^*$  处，相应地给出不同的活化能 [37, 38]。另一方面， $\sigma_{\text{bound}}$  的 Arrhenius 曲线在一定的温度范围内为直线，其活化能  $E_{\text{bound}}$  对温度的依赖比  $E_{\text{bulk}}$  要小得多 [36, 38]。 $\sigma_{\text{bulk}}$ 、 $\sigma_{\text{bound}}$  的 Arrhenius 曲线如图 2-22(a-c)所示。 $\sigma_{\text{bulk}}$  的曲线在  $T^*$  拐弯，而  $\sigma_{\text{bound}}$  则为直线。一般而言， $E_{\text{bound}}$  要比  $E_{\text{bulk}}$  高 [8, 36, 39]，因此， $\sigma_{\text{bound}}$  直线的斜率要高于  $\sigma_{\text{bulk}}$  的。

根据式(2-2)与式(2-3)(2-4)(2-5)，可以得到：

$$\frac{1}{\sigma_{\text{eff}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{bulk}}} + \frac{1}{\sigma_{\text{bound}}} \quad (0-13)$$

根据式(2-13)，可以由  $\sigma_{\text{bulk}}$  和  $\sigma_{\text{bound}}$  计算出  $\sigma_{\text{eff}}$ ，相应的  $\sigma_{\text{eff}}$  的 Arrhenius 曲线画于图 2-22 中。 $\sigma_{\text{eff}}$  曲线的斜率由  $\sigma_{\text{bulk}}$  和  $\sigma_{\text{bound}}$  的相互关系决定：

- (1) 在一定温度范围内，当  $\sigma_{\text{bulk}} < \sigma_{\text{bound}}$  时， $\sigma_{\text{eff}}$  将主要由  $\sigma_{\text{bulk}}$  来决定，且  $E_{\text{eff}}^{\text{low}} \approx E_{\text{bulk}}^{\text{low}}$ ， $E_{\text{eff}}^{\text{high}} \approx E_{\text{bulk}}^{\text{high}}$ ，如图 2-22a 所示；
- (2) 如果  $\sigma_{\text{bulk}}$  和  $\sigma_{\text{bound}}$  的 Arrhenius 曲线相交于一定的温度点，则低温下  $\sigma_{\text{eff}}$  将

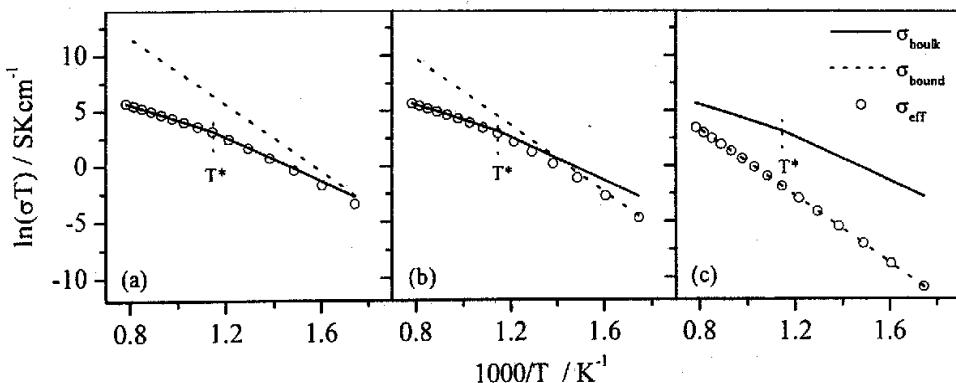


图 2-22  $\sigma_{\text{bulk}}$ 、 $\sigma_{\text{bound}}$ 、 $\sigma_{\text{eff}}$  的 Arrhenius 曲线及相互关系示意图。

主要由  $\sigma_{\text{bound}}$  来决定，且  $E_{\text{eff}}^{\text{low}} \approx E_{\text{bound}}$ ，如图 2-22b 所示：

(c) 如果在一定温度范围内， $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{bound}}$ ，则  $\sigma_{\text{eff}}$  将主要由  $\sigma_{\text{bound}}$  决定，且  $\sigma_{\text{eff}}$  的 Arrhenius 曲线由折线转变为直线，且  $E_{\text{eff}} \approx E_{\text{bound}}$ ，如图 2-22c 所示。

本工作中，900-1400SDC 的有效电导率在 600°C 以上的活化能 ( $E_{\text{eff}}^{\text{high}}$ ) 与 600°C 以下的活化能 ( $E_{\text{eff}}^{\text{low}}$ ) 根据式(2-7)进行计算，结果显示于图 2-23 中。900-1300SDC 的  $E_{\text{eff}}^{\text{low}}$  和  $E_{\text{eff}}^{\text{high}}$  分别为 0.9eV 和 0.8eV 左右，且差值  $E_{\text{eff}}^{\text{low}} - E_{\text{eff}}^{\text{high}}$  约为 0.09eV。1400SDC 表现出不同的现象， $E_{\text{eff}}^{\text{low}}$  和  $E_{\text{eff}}^{\text{high}}$  都突然上升到约 1.0eV，且差值减小到 0.03eV。根据文献报道[4, 8, 35, 36]， $\sigma_{\text{bulk}}$  对烧结温度的依赖性不高，且根据式(2-11)和(2-12)：

$$E_{\text{bulk}}^{\text{low}} - E_{\text{bulk}}^{\text{high}} = \Delta H_a, \quad (0-14)$$

同时  $\sigma_{\text{bound}}$  明显依赖于烧结温度，且一般情况下  $E_{\text{bound}}$  明显高于  $E_{\text{bulk}}$ 。因为 900-1300SDC 的  $E_{\text{eff}}^{\text{high}}$ ， $E_{\text{eff}}^{\text{low}}$  和  $E_{\text{eff}}^{\text{low}} - E_{\text{eff}}^{\text{high}}$  均较稳定，且 Arrhenius 曲线均以 600°C 温度为拐点（图 2-23），所以它们的  $\sigma_{\text{eff}}$  很可能是由  $\sigma_{\text{bulk}}$  控制的，如图 2-22a 所示。

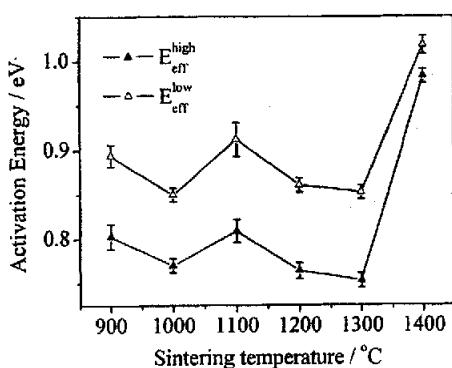


图 2-23 不同温度烧结的 SDC 的有效电导率在 600°C 以上的活化能 ( $E_{\text{eff}}^{\text{high}}$ ) 与 600°C 以下的活化能 ( $E_{\text{eff}}^{\text{low}}$ )

然而，1400SDC 的  $\sigma_{\text{eff}}$  明显低于其它温度与烧结的样品（如图 2-19 所示），且 Arrhenius 曲线为直线并表现出高的活化能（如图 2-21f, 图 2-23 所示）。因此，1400SDC 的  $\sigma_{\text{eff}}$  应该是由  $\sigma_{\text{bound}}$  来控制的，如图 2-22c 所示。1400SDC 低的晶界电导率可能来源于：(a) 晶界交汇处的气孔减小了晶界电荷传导的有效面积；(b) 高的烧结温度加强了晶界电荷层的效应，减小了晶界电导率 [8, 39]。

### 2.3.4 结论

采用简化的碳酸盐共沉淀法，在室温与空气气氛中成功制备了纳米级的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 粉体。此粉体具有高的烧结活性，可以在 1100°C 和 1200°C 烧结到 96.5% 和 98.6% 的相对密度。在 1400°C 烧结时，由于脱氧反应的作用，在晶界处会形成小的气孔。

在 1200°C 烧结的 SDC 在 400-800°C 表现出最高的有效电导率( $\sigma_{\text{eff}}$ )，在 700°C 时为  $0.0375 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，与文献报道的最佳性能一致。900-1300SDC 的  $\sigma_{\text{eff}}$  相应的表观活化能为 0.9eV (<600°C) 和 0.8eV(>600°C)，表明  $\sigma_{\text{eff}}$  可能受晶粒电导率控制；1400SDC 的活化能则为 1.0eV，且在 400-800°C 范围内几乎不受温度影响，表明  $\sigma_{\text{eff}}$  可能受晶界电导率控制。1400SDC 不同的电学性能可以由两个原因导致：(a) 晶界处产生的小气孔以及 (b) 在高温烧结时得以加强的晶界电荷层效应。

## 2.4 小结

掺杂 $\text{CeO}_2$ 电解质材料对SOFC的中温化具有重要意义。本章通过工艺简单的 (A) 草酸盐共沉淀法和 (B) 碳酸盐共沉淀法制备了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 粉体，两种粉体均表现出高的电学性能，在700°C 分别达到 (A)  $0.0408 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (B)  $0.0375 \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，与文献报道的较高水平相一致。草酸盐沉淀粉体由于具有棒状形貌，烧结性能较差，压片成型在1500°C 烧结达到97.3%的相对密度；碳酸盐沉淀粉体在1200°C 可以达到98.6%的相对密度，但更高的烧结温度会使晶界产生小孔，并降低电导率。

从电学性能方面考虑，两种粉体均满足SOFC应用的要求；从烧结性能方面考虑，草酸盐粉体需要进一步提高其烧结性能，而碳酸盐粉体需要控制合适的烧结温度；从制备工艺与对环境的污染程度看，草酸盐沉淀更适合于工业化生产。

## 参考文献:

- [1] H. Yahiro, K. Eguchi and H. Arai, "Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell", *Solid State Ionics*, 36 1989, 71-75.
- [2] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Sintering behaviour and ionic conductivity of yttria-doped ceria", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (9), 1996, 961-973.
- [3] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes - Review", *Solid State Ionics*, 83 (1-2), 1996, 1-16.
- [4] S. K. Tadokoro, T. C. Porfirio, R. Muccillo and E. N. S. Muccillo, "Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria-doped ceria solid electrolyte", *J. Power Sources*, 130 (1-2), 2004, 15-21.
- [5] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 52 1992, 165-172.
- [6] C. R. Xia and M. L. Liu, "Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of  $\text{Ce}0.9\text{Gd}0.1\text{O}_2$  and GDC-Ni anodes for low-temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, 152 2002, 423-430.
- [7] T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, "Ionic conductivity in the  $\text{CeO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3$  system ( $0.05 \leq \text{Gd}/\text{Ce} \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation", *Solid State Ionics*, 148 (3-4), 2002, 567-573.
- [8] C. Y. Tian and S. W. Chan, "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic  $\text{CeO}_2$  doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, 134 (1-2), 2000, 89-102.
- [9] J. G. Cheng, S. W. Zha, X. H. Fang, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "On the green density, sintering behavior and electrical property of tape cast  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  electrolyte films", *Mater. Res. Bull.*, 37 (15), 2002, 2437-2446.
- [10] Z. L. Zhan, T. L. Wen, H. Y. Tu and Z. Y. Lu, "AC impedance investigation of samarium-doped ceria", *J. Electrochem. Soc.*, 148 (5), 2001, A427-A432.
- [11] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (4), 1997, 933-940.
- [12] R. S. Torrens, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, "Characterisation of  $(\text{CeO}_2)(0.8)(\text{GdO}_1.5)(0.2)$  synthesised using various techniques", *Solid State Ionics*, 111 (1-2), 1998, 9-15.
- [13] W. W. Wendlandt, "Thermal decomposition of scandium, yttrium, and rare earth metal oxalates", *Anal. Chem.*, 30 (1), 1958, 58-61.

- [14] S. Dikmen, P. Shuk, M. Greenblatt and H. Gocmez, "Hydrothermal synthesis and properties of  $Ce1-xGdxO2$ -delta solid solutions", *Solid State Sci.*, 4 (5), 2002, 585-590.
- [15] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting", *Ceramics International*, 24 (3), 1998, 229-241.
- [16] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, 334-339.
- [17] R. A. Rocha and E. N. S. Muccillo, "Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique", *Mater. Res. Bull.*, 38 (15), 2003, 1979-1986.
- [18] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima and Y. Hirata, "Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method", *J. Mater. Res.*, 14 (3), 1999, 957-967.
- [19] W. Huang, P. Shuk and M. Greenblatt, "Properties of sol-gel prepared  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  solid electrolytes", *Solid State Ionics*, 100 (1-2), 1997, 23-27.
- [20] U. Eisele."烧结与热压烧结", in "陶瓷工艺(材料科学与技术丛书: 第17B卷)", eds 理. J. 布鲁克, 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译, 科学出版社, 北京, 1999, p. 73-87.
- [21] F. Y. Wang, S. Y. Chen and S. Cheng, "Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel", *Electrochim. Comm.*, 6 (8), 2004, 743-746.
- [22] M. J. Fuller and J. Pindstone, "Thermal analysis of the oxalate hexahydrates and decahydrates of yttrium and the lanthanide elements", *Journal of the Less-Common Metals*, 70 1980, 127-142.
- [23] Y. R. Wang, T. Mori, J.-G. Li and Y. Yajima, "Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol%  $Sm_2O_3$ -doped  $CeO_2$  ceramics", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 4 2003, 229-238.
- [24] K. Yamashita, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt, "Hydrothermal Synthesis And Low-Temperature Conduction Properties Of Substituted Ceria Ceramics", *Solid State Ionics*, 81 (1-2), 1995, 53-60.
- [25] T. Mori, J. Drennan, Y. R. Wang, G. Auchterlonie, J.-G. Li and A. Yago, "Influence of nano-structural feature on electrolytic properties in  $Y_2O_3$  doped  $CeO_2$  system", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 4 2003, 213-220.
- [26] J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori and T. Wada, "Reactive  $Ce_{0.8}Re_{0.2}O_{1.9}$  ( $Re=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb$ ) powders via carbonate coprecipitation. I. synthesis and characterization", *Appl. Mater.*, 13 2001, 2913-2920.
- [27] Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, "Effect of redox reaction on the sintering behavior of cerium oxide", *Acta Mater.*, 45 (9), 1997, 3635-3639.

- [28] M. Ozawa, "Effect of oxygen release on the sintering of fine  $\text{CeO}_2$  powder at low temperature", *Scripta Mater.*, 50 (1), 2004, 61-64.
- [29] J.-G. Li, T. Ikegami, W. Y. R. and T. Mori, "Nanocrystalline  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\nu/2}$  ( $0 < x < 0.35$ ) oxides via carbonate precipitation: synthesis and characterization", *J. Solid State Chem.*, 168 2002, 52-59.
- [30] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee and T. Mori, "Characterization and sintering of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  powders synthesized by a mimic alkoxide method", *Acta Mater.*, 49 2001, 419-426.
- [31] J.-G. Li, T. Ikegami, T. Mori and T. Wada, "Reactive  $\text{Ce}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{and Yb}$ ) powders via carbonate coprecipitation. 2. sintering", *Chem. Mater.*, 13 2001, 2921-2927.
- [32] Y. C. Zhou and M. N. Rahaman, "Hydrothermal Synthesis And Sintering Of Ultrafine  $\text{CeO}_2$  Powders", *J. Mater. Res.*, 8 (7), 1993, 1680-1686.
- [33] J. G. Li, T. Ikegami and T. Mori, "Low temperature processing of dense samarium-doped  $\text{CeO}_2$  ceramics: sintering and grain growth behaviors", *Acta Mater.*, 52 (8), 2004, 2221-2228.
- [34] M. A. Panhans and R. N. Blumenthal, "A Thermodynamic And Electrical-Conductivity Study Of Nonstoichiometric Cerium Dioxide", *Solid State Ionics*, 60 (4), 1993, 279-298.
- [35] G. M. Christie and F. P. F. van Berkel, "Microstructure - Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes", *Solid State Ionics*, 83 (1-2), 1996, 17-27.
- [36] X. D. Zhou, W. Huebner, I. Kosacki and H. U. Anderson, "Microstructure and grain-boundary effect on electrical properties of gadolinium-doped ceria", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (7), 2002, 1757-1762.
- [37] K. Q. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Synthesis and electrical properties of dense  $\text{Ce}0.9\text{Cd}0.1\text{O}1.95$  ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (2), 1998, 357-362.
- [38] B. C. H. Steele, "Appraisal of  $\text{Ce}1-y\text{Gd}y\text{O}2-y/2$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ\text{C}$ ", *Solid State Ionics*, 129 (1-4), 2000, 95-110.
- [39] X. Guo, W. Sigle and J. Maier, "Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (1), 2003, 77-87.

### 第三章 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 电解质层的流延成型与烧结

#### 3.1 引言

如第一章所述，目前用于制备燃料电池薄膜电解质层的工艺主要技术有流延法、轧辊法、丝网印刷法、浆料涂覆法、电泳沉积法、溶胶凝胶法、电化学气相沉积、等离子体喷涂、溅射法、火焰燃烧辅助气相沉积、化学气相沉积等多种方法。

最近，以掺杂 $\text{CeO}_2$ 为电解质的阳极支撑型SOFC有一些新的报道。Zha等[1]用GNP法制备纳米Gd- $\text{CeO}_2$ 粉体，以干压成型法制备了厚 $20\mu\text{m}$ 的电解质层，采用 $\text{H}_2$ 、甲烷、丙烷为燃料，在 $600^\circ\text{C}$ 下功率分别达到 $0.60$ 、 $0.52$ 、 $0.43\text{ W/cm}^2$ 。Wang等[2]用sol-gel法制备了 $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{1.9}$ 粉体，在阳极衬底上用流延法制备了厚度为 $15\text{--}25\mu\text{m}$ 的电解质层，以 $6\% \text{H}_2/\text{N}_2$ 为燃料，在 $700^\circ\text{C}$ 时达到 $0.2\text{W/cm}^2$ 的功率。这些报道说明了以陶瓷粉末成型的方法可以制备出高性能的掺杂 $\text{CeO}_2$ 电解质薄层。

我们进一步查阅了2000年至今的文献，关于阳极支撑薄电解质层SOFC的制备方法还是以各种陶瓷粉末成型法为主，因为这是一种成本低廉易于实现的技术。在各种陶瓷粉末成型法当中，流延法具有成本较低、易于批量生产的优点，已经在陶瓷电容器与集成电路等方面取得了相当的成就，为其它方法所不及。因此，本章工作将针对流延法制备致密 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 电解质层进行研究。

研究工作的第一步首先涉及粉体的选择问题。考虑到降低SOFC的生产成本，提高生产效率，减小环境污染等方面，共沉淀法制备的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体比sol-gel法、喷雾热解法、GNP法、凝胶浇注法等方法制备的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体具有竞争优势。因此，本章工作的重点是以共沉淀法制备的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体为原料，研究流延成型制备致密的电解质层工艺过程中所涉及的问题，为流延制备致密的阳极支撑SDC电解质薄层提供工艺指导。

#### 3.2 草酸盐共沉淀法 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的流延成型与烧结

##### 3.2.1 引言

掺杂 $\text{CeO}_2$ 在中温( $500\text{--}700^\circ\text{C}$ )具有比YSZ高许多的氧离子电导率[3]，是中温SOFC的优良电解质材料之一[4]。在SOFC中，电解质层必须具有致密的结构以防

止阳极与阴极气体直接反应。另外，由于 $\text{CeO}_2$ 在还原气氛下容易发生还原反应而引入电子电导，所以其致密化显得更为重要。由于纯 $\text{CeO}_2$ 具有2400°C的高熔点，采用固相反应法制备的掺杂 $\text{CeO}_2$ 需要1600°C甚至更高的烧结温度 [5]。而当采用草酸盐共沉淀法制备掺杂 $\text{CeO}_2$ 时，其烧结温度可以降低到1400-1500°C [6, 7]。

如本论文第二章的研究结果，草酸盐共沉淀掺杂 $\text{CeO}_2$ 粉体为棒状的微米尺度的粒子组成。干压成型法可以把棒状粒子打碎而得到高的堆积密度，从而保证其烧结性能。而当流延法用于制备SOFC电解质层时[8, 9]，其中并无高压过程可以打碎粒子，因此，对于棒状的草酸盐粉体用于流延成型时，一般情况下表现为很差的烧结活性，在1400°C仅得到约70%的相对密度 [10]。为了打碎棒状粒子，在流延成型草酸盐粉体时，一般都用球磨工艺来提高粉体的烧结性能。表3-1列出了文献中报道的草酸盐共沉淀掺杂 $\text{CeO}_2$ 粉体流延成型中的球磨参数及相应的烧结性能。粉体在经过不同的球磨处理后，在1400°C下的烧结密度在70%到98%之间 [10-14]。

在文献报道中，一般用热膨胀仪测试的方法来分析球磨工艺对烧结性能的影响 [10]，但是研究者一般是采用压片成型的样品进行分析，而流延成型的样品，由于在加热过程中经历非常柔软的过程，难以用普通热膨胀仪进行测量，因此尚无流延生坯烧结致密化过程的研究报道。

在本章工作中，采用草酸盐共沉淀制备 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体，并用球磨工艺提高其烧结性能，对其流延成型体在室温到1400°C范围内的烧结行为及微观形貌的变化进行了详细的研究。

表 3-1 草酸盐共沉淀掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体流延成型中的球磨参数及相应的烧结性能

Composition	pH	Pre-heating	Milling time (hrs) and medium	Sintering	Relative density	Ref.
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	6.5	800°C	0	1400°C 2hrs	< 70%	[10]
			12-24 (in isopropanol)	1400°C 2hrs	85%	
			12-24 (dry)	1400°C 2hrs	98%	
$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	6.5	600°C	72 (dry)	1400°C 2hrs	98%	[11]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	6.5	---	6 (in water)	1400°C 5hrs	93%	[12]
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	6.5	750°C	6 (in water)	1400°C 5hrs	89%	[13]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	6.7	600°C	48 (in ethanol)	1400°C 5hrs	98%	[14]

### 3.2.2 实验

粉体制备过程如本论文2.2节所述，以硝酸盐为原料，草酸铵溶液为共沉淀剂。草酸盐共沉淀前驱物在预烧后用于流延成型。

在600°C预烧后的粉体在实验室用小型滚筒式球磨机上球磨，溶剂为乙醇，磨介为氧化锆球，球磨筒为聚乙烯瓶。粉体的球磨时间分为0, 24, 和 48 h，分别命名为粉体A, 粉体B和粉体C。粉体A, B和C的粒径分布采用激光粒度仪 (ZetaSize, Malvern)进行测量。三种粉体配制成流延浆料，其固含量都保持在44%。浆料流延后，经60°C干燥，得到厚度为1mm厚的生坯，将其切为 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 的样品后，用于烧结测试。

在烧结性能分析中，各样品均采用相同的升温程序：以 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率上升到500°C，再以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率上升到1400°C，并在1400°C保温5小时。当样品加热到500°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 或 1400°C时，样品从炉子内取出，于空气中冷却。因为样品在500°C脱胶后十分脆弱，因此采用阿贝比长仪通过光学方法测量样品的体积收缩，并通过“质量/体积”计算其相对密度。在计算中， $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的理论密度采用 $7.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [15]。样品的断面微观形貌通过扫描电镜 (SEM, X-650, Hitachi)进行观察。

采用球磨48小时制备的SDC浆料，通过多层流延的方法在阳极生坯上制备SDC层，在1400°C共烧5小时制备阳极支撑的薄电解质层结构。然后在电解质层上通过丝网印刷涂制  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{1.25}$  阴极，在1000°C灼烧4小时制备阴极层。最后在 $\text{H}_2$ -3% $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ 条件下测试电池性能。

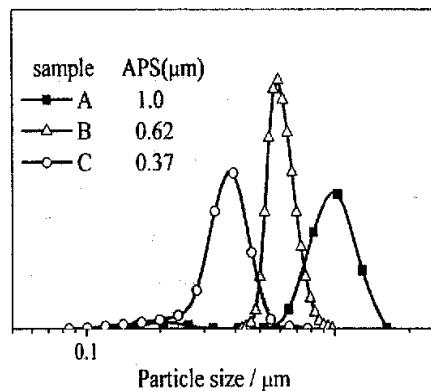


图 3-1  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  粉体在不同球磨时间后的粒径分布: (A) 0 h; (B) 24 h; (C), 48 h.

### 3.2.3 结果与讨论

球磨后粉体的粒径分布如图3-1所示。粉体A平均粒径 (APS) 为 $1.0 \mu\text{m}$ ，随球磨时间粒径减小：B, 24 h 球磨后得 $0.62 \mu\text{m}$ ; C, 48 h 球磨后得 $0.37 \mu\text{m}$ 。图3-2所示为A, B和C三个样品的烧结密度随温度和时间的变化情况。图3-2a为温度~时间曲

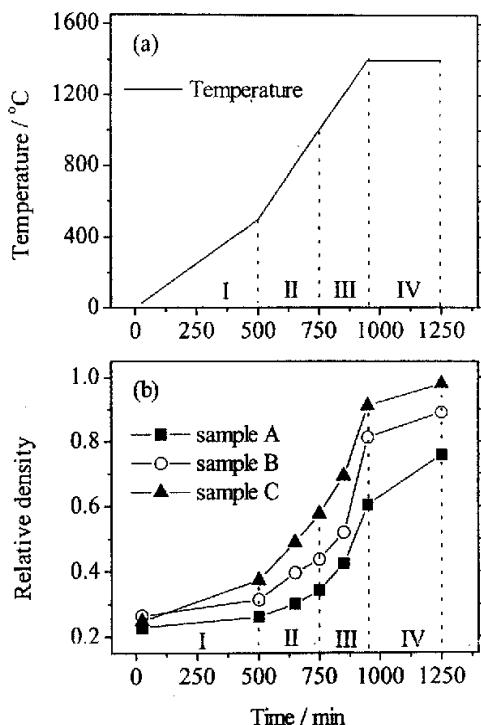


图 3-2  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的 A, B, 和 C 三种生坯在烧结过程中相对密度与温度关系曲线

线, 图3-2b为密度~时间曲线。根据密度的变化趋势, 整个烧结过程被分为4个阶段, 如图中虚线所示。第1阶段是由室温到500°C脱胶完成之间。在A, B和C三个样品的生坯当中, 如图3-3所示, 粉体被粘接剂包裹, 无法直接观察到其堆积。根据生坯体积与脱胶后的剩余质量, 可以计算出生坯中粉体的堆积密度均为25%左右。当在500°C烧除有机物后, 坯体中粉体的堆积密度分别上升到26%, 31% 和 37%, 并且显示出非常不同的微观结构, 如图3-4所示。未经球磨的粉体为明显的棒状形貌, 长径比约为5-10; 经过24小时球磨后, B粉体中已经没有明显的长棒状粒子存在, 大部分粒子已经打碎为等轴的粒状; 而

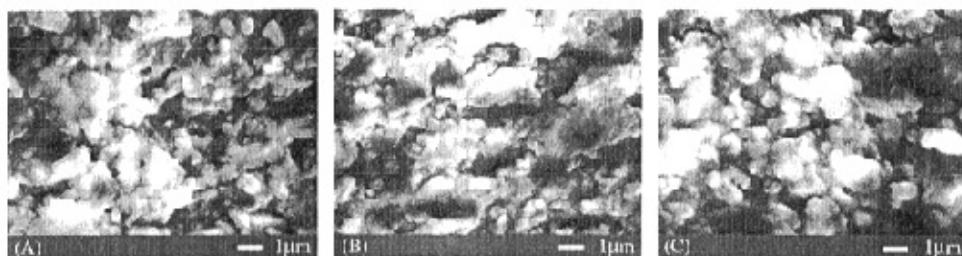


图 3-3 A, B, C 三种生坯的显微结构

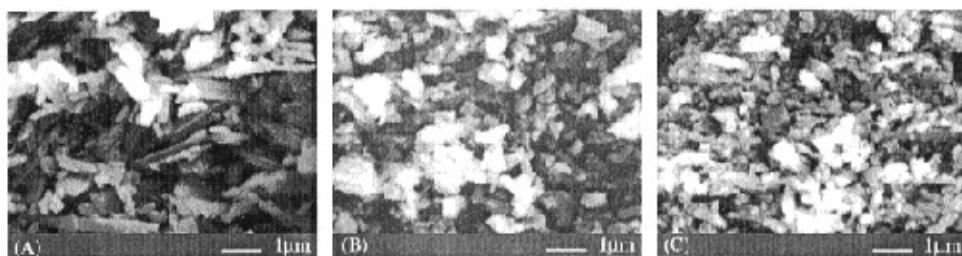


图 3-4 A, B, C 三种生坯在 500°C 脱胶后的粉体堆积形貌。

经过48小时球磨后，粉体中较大的粒子基本被成功粉碎，且细小的粒子数量明显增加。因为粉体的堆积密度随粒子长径比的减小而迅速增加[16]，所以在500°C脱胶后，A坯体的粉体堆积密度很低而C坯体中的堆积密度明显上升。另外，也可以得知生坯中表现为相近的堆积密度的原因，在于大量粘接剂的存在影响了粉体之间的直接接触，使得粉体形貌对生坯密度没有太多作用。

在500°C到1000°C的第2阶段，三个样品的烧结密度均为线性增加，因此可以用下式

$$\nu = \frac{\Delta\rho}{\Delta t} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{t_2 - t_1} \quad (3-1)$$

来描述平均的致密化速率，此处 $\Delta\rho$ 是密度的增加量， $\Delta t$ 是时间。按式(3-1)计算得到的A、B和C三个样品的致密化速率具有如下比例：

$$\nu_A : \nu_B : \nu_C = 1 : 1.5 : 2.6 \quad (3-2)$$

同时，我们发现A、B和C三个粉体平均粒径的倒数之比具有相似的比例：

$$\frac{1}{d_A} : \frac{1}{d_B} : \frac{1}{d_C} = 1 : 1.6 : 2.7 \quad (3-3)$$

此处 $d$ 为平均粒径。结合式(3-2)和(3-3)得出：

$$\nu_A : \nu_B : \nu_C \doteq \frac{1}{d_A} : \frac{1}{d_B} : \frac{1}{d_C} \quad (3-4)$$

R. L. Coble [17] 曾经报道了在烧结的初期阶段，样品的相对尺寸收缩率可以描述为：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left( \frac{KD_V \gamma_S V_F t}{k_B T} \right)^{0.3-0.5} \left( \frac{1}{d} \right)^{\frac{0.3-0.5}{3}} \quad (3-5)$$

此处 $d$ 为晶粒尺寸。因为式(3-5)中 $L$ 为样品的线性尺寸，可以将式(3-5)转化为密度提高速率并得到如下比例：

$$\nu_1 : \nu_2 = \left( \frac{1}{d_1} \right)^{0.3-0.5} : \left( \frac{1}{d_2} \right)^{0.3-0.5} \quad (3-6)$$

式(3-4)与(3-6)具有相似之处，只是 $\frac{1}{d}$ 的指数不同。在本工作中，当棒状粒子被打碎为小粒子后，效果不仅仅在于使粒径减小，而且粒子形貌更有利于烧结性能的提高。可能正是这一原因使得式(3-4)中的指数大于式(3-6)的。

图3-5和图3-6所示为样品烧结到800°C和1000°C时的断面形貌。与图3-4样

品在 500°C 脱胶结束后的断面形貌对比可知，在此阶段粉体粒子形貌并无明显变化，及粒子之间的烧结作用还不明显，其密度的提高应该主要是由粒子重排作用引起的，如同本论文第一章对烧结阶段的描述。由此也可以看出，合适的粉体形貌对提高烧结性能是有重要作用的。

在 1000°C 到 1400°C 的第 3 阶段，由图 3-2 可知，样品的致密化速率明显提高，而且都在 1200-1400°C 范围内表现出最高的烧结速率。在 1200°C，如图 3-7 所示，三个样品的粒子表面均开始变得圆滑起来，表明粒子单的烧结现象开始明显；在 1400°C，如图 3-8 所示，晶粒长大明显，气孔开始明显收缩，但三个样品的气孔结构表现出明显的差异：A 样品中孔径  $>1\mu\text{m}$ ，而且为连通孔；B 样品中仍为连通孔，但孔径仅约为  $0.5\mu\text{m}$ ；C 样品中孔径  $<0.3\mu\text{m}$  并且已经形成封闭孔。

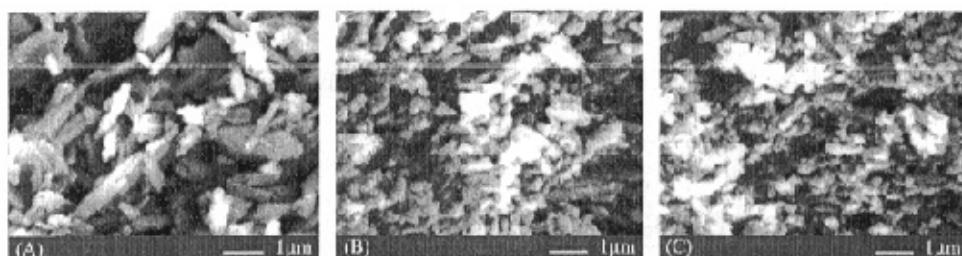


图 3-5 A, B, C 三种样品烧结到 800°C 时的断面形貌

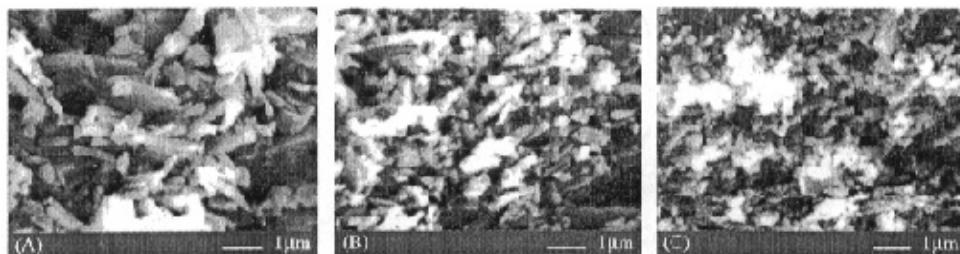


图 3-6 A, B, C 三种样品烧结到 1000°C 时的断面形貌

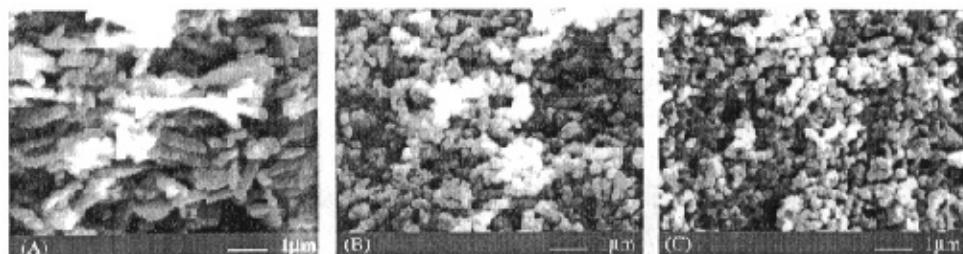


图 3-7 A, B, C 三种样品烧结到 1200°C 时的断面形貌

F. F. Lange [18] 曾指出，陶瓷材料中的气孔可以由与其相邻的配位粒子来定义，配位粒子的数目，N，可以看作是气孔的配位数。烧结过程中存在一个临界的  $N_c$ ，只有  $N < N_c$  的气孔才能在单纯的烧结过程中消除；而  $N > N_c$  的气孔，必须等待其配位晶粒在烧结过程中长大，并使得气孔的  $N < N_c$  后，气孔才能顺利消除。在本工作中，粉体 A 形成大的，不规则的孔洞，具有较大的 N 值，因此气孔难以消除；而 B 和 C 粉体，尤其是 C，堆积形成的气孔尺寸小而均一，N 值也小，因此气孔在烧结过程中比 A 粉体容易消除。

在  $1400^\circ\text{C}$  烧结 5 小时的过程中，即第 4 个烧结阶段，A, B 和 C 三个样品分别达到 76%, 89% 和 98% 的相对密度。样品断面形貌显示于图 3-9 中。只有 C 坯体形成了致密结构，而 A 和 B 均仍然为多孔结构。这一结果表明，当草酸盐共沉淀掺杂  $\text{CeO}_2$  用于流延成型时，只有通过球磨将粉体平均粒径减小到  $0.4\mu\text{m}$  以下时，坯体才能在  $1400^\circ\text{C}$  烧结致密。

在本工作中，24 小时湿法球磨只将粉体粒径减小到  $0.62\mu\text{m}$ ，这意味着在草酸盐共沉淀掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体的流延成型中，24 小时的湿法球磨对于提高粉体的烧结性能是不够的。如表 3-1 所示，当采用 24 小时球磨时，草酸盐共沉淀的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  和  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  坯体在  $1400^\circ\text{C}$  同样难以致密化[10, 12, 13]，原因可能为球磨时间太短。另一方面，干法球磨对减小粉体粒径更为有效，24 小时干法球磨已经使草酸

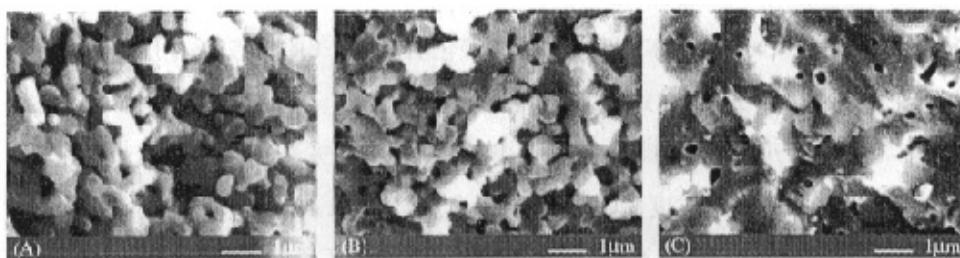


图 3-8 A, B, C 三种样品烧结到  $1400^\circ\text{C}$  时的断面形貌

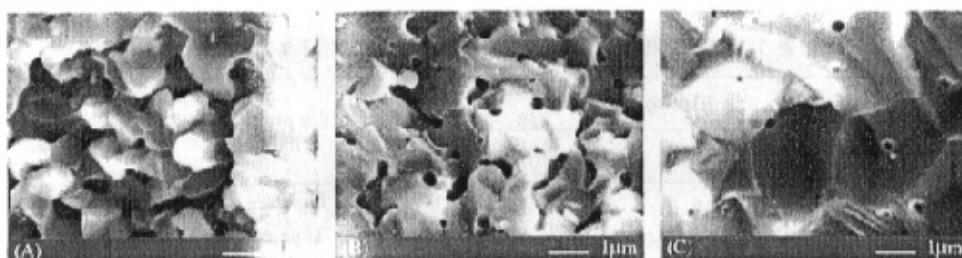


图 3-9 A, B, C 三种样品在  $1400^\circ\text{C}$  烧结 5 小时后的断面形貌

盐共沉淀的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  经流延成型后可以在  $1400^\circ\text{C}$  致密[10]。然而，与 24 小时干法球磨相比，72 小时的干法球磨对进一步提高  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  的烧结性能并无太多作用 [11]。根据上述分析，在湿法球磨过程中，48 小时的球磨时间应该是比较合适的时间，因为更长时间的球磨对提高烧结性能很可能没有意义，且容易在粉体中引入更多的杂质。

最后，以多层流延的方法在阳极支撑体上制备了厚度为  $50\mu\text{m}$  的 SDC 电解质层，并制备了  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}_{1.25}$  阴极，其断面形貌见图 3-10 所示。电池的电流~电压曲线，以及电流~功率曲线见图 3-11 所示。此电池在  $500^\circ\text{C}$ ， $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  时最高功率密度达  $32\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $170\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $600^\circ\text{C}$  以上功率密度受到浓差极化的限制。电池的开路电压列于表 3-2 中。 $600^\circ\text{C}$  时的 OCV 达到  $0.91\text{V}$ ，仅略低于用干压法制备的厚  $1000\mu\text{m}$  的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  层得到的电池的 OCV[19]，由此可见，用此方法制备的 SDC 薄膜已经达到了很高的致密度。当温度由  $500^\circ\text{C}$  升高到  $700^\circ\text{C}$  时，电池的 OCV 由  $0.97\text{V}$  下降到  $0.83\text{V}$ ，其原因是温度升高后 SDC 在还原气氛中的还原程度加强，引入电子电导所致[20]。

表 3-2 SOFC 单电池在  $\text{H}_2(3\%\text{H}_2\text{O})/\text{air}$  体系中的开路电压

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Electrolyte		OCV (V)	Film preparation method	Reference
	material	Thickness ( $\mu\text{m}$ )			
600	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	1000	0.95	Dry pressing	[19]
500	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	50	0.97	Tape casting	This work
600	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	50	0.91	Tape casting	This work
700	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	50	0.83	Tape casting	This work

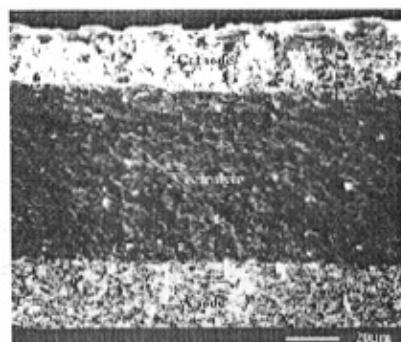


图 3-10. 阳极支撑 SOFC 的断面形貌

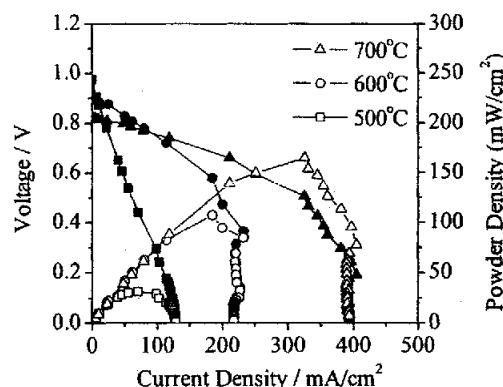


图 3-11 阳极支撑 SOFC 功率密度曲线

### 3.2.4 结论

草酸盐共沉淀制备的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  粉体为棒状粒子，当其用于流延成型制备 SOFC 电解质层时，需要通过合适的球磨手段来打碎棒状粒子并减小粒径，提高其烧结性能。经过 24 小时和 48 小时湿法球磨后，SDC 的平均粒径从  $1\mu\text{m}$  减小为  $0.62\mu\text{m}$  和  $0.37\mu\text{m}$ 。球磨后的粉体流延成型时，当脱胶过程结束后表现出比原始粉体高的堆积密度，且在初期烧结阶段，致密化速率与粒径的倒数成线性关系。烧结过程中最高的致密化速率出现在  $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$  间，与球磨处理无关。在  $1400^\circ\text{C}$  烧结 5 小时后，只有平均粒径  $0.37\mu\text{m}$  的粉体可以达到致密化，98% 的相对密度，而未经球磨处理的粉体只能达到 76% 的相对密度。从微观形貌的观察得知，除了粒径大小之外，坯体中的气孔结构也明显影响样品的烧结致密化过程。通过对相关文献的综合对比分析，当草酸盐掺杂  $\text{CeO}_2$  粉体流延成型时，48 小时的湿法球磨对于保证其能够在  $1400^\circ\text{C}$  烧结致密是必须的，而 24 小时的球磨时间则明显不足。通过 48 小时的球磨提高电解质层烧结性能后，具有  $50\mu\text{m}$  厚的 SDC 电解质层的 SOFC 在  $\text{H}_2\text{-}3\%\text{H}_2\text{O}/\text{air}$  条件下， $600^\circ\text{C}$  开路电压达到  $0.91\text{V}$ ，证明了电解质薄膜已经达到了致密。

## 3.3 碳酸盐共沉淀 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体流延成型与烧结

### 3.3.1 引言

在本论文2.3节的研究中，碳酸盐粉体干压成型后表现出很高的烧结活性，如果其可以用于流延成型，则对于降低SOFC的烧结温度会有帮助。但是，因为流延过程中需要添加大量的添加剂，而添加剂的用量与粉体的比表面积密切相关，一般而言，适合于流延的粉体比表面积不超过  $20\text{m}^2/\text{g}$ ，如果比表面积过高，将对制备过程带来很大困难。L. P. Meier等 [21] 流延成型粒径  $37\text{nm}$  的  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{0.95}$  粉体时，由于粉体比表面积达  $24\text{m}^2/\text{g}$ ，浆料制备困难，只好采用先添加大量溶剂再逐步挥发的方法来处理。

如第2章图2-14所示，碳酸盐共沉淀制备的 SDC 粉体粒径在  $20\text{-}30\text{nm}$  左右，估算的比表面积已经大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ 。因此，本章研究将采用采用大量增加溶剂等添加剂的方式来进行流延，主要研究流延生坯在不同温度下的烧结致密化程度。

### 3.3.2 实验

以 $600^{\circ}\text{C}$ 预烧的碳酸盐共沉淀淀粉体为原料，以有机流延方式成型，生坯干燥后在 $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1300^{\circ}\text{C}$ 和 $1400^{\circ}\text{C}$ 空气气氛下烧结5小时。通过扫描电镜(SEM, X-650, Hitachi)观察其断面形貌，观察前经过热腐蚀处理。

### 3.3.3 结果与讨论

图3-12显示了烧结体的断面形貌。在 $1200^{\circ}\text{C}$ 时样品已经形成较为致密的结构，仅在晶界处有少许封闭的气孔。这一结果表明碳酸盐共沉淀SDC粉体经过流延成型后，虽然坯体中存在大量的有机物，但仍然可以表现出很高的烧结活性。与图2-16作对比，流延成型体在 $1200^{\circ}\text{C}$ 的致密化比压片成型的稍差，晶粒长大也不明显，仅 $0.2\text{-}0.3\mu\text{m}$ 。但在 $1300\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ 烧结后，流延样品的晶粒长大十分明显， $1300^{\circ}\text{C}$ 时达约 $1\mu\text{m}$ ，而 $1400^{\circ}\text{C}$ 时达 $2\text{-}3\mu\text{m}$ ，晶粒长大现象比压片成型明显。

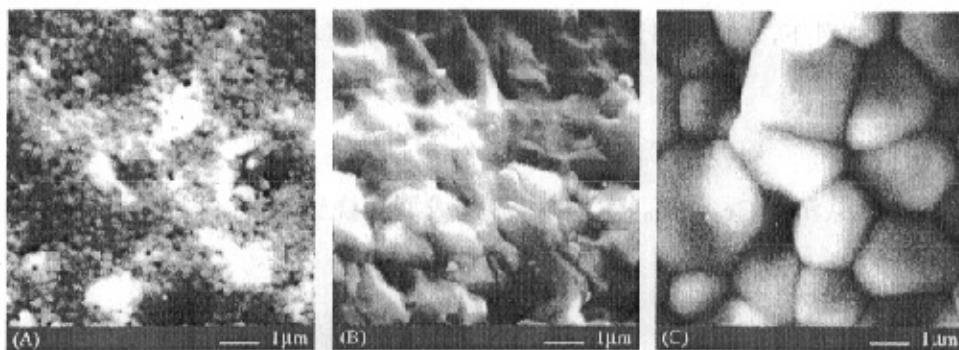


图 3-12 碳酸盐共沉淀 SDC 流延成型坯体在不同温度烧结后的表面形貌：  
(A)  $1200/5\text{h}$  (B)  $1300/5\text{h}$  (C)  $1400/5\text{h}$

### 3.3.4 结论

碳酸盐共沉淀制备的SDC在流延成型时表现出很高的烧结活性，在 $1200^{\circ}\text{C}$ 达到致密，且在高温烧结中表现为比压片成型明显的晶粒长大现象。由于粉体太细，流延成型时需要大量的添加剂，并不适合直接用于流延制备SOFC的电解质层。

### 3.4 复合粉体的流延成型与烧结

#### 3.4.1 引言

草酸盐共沉淀粉体粒径较大，且形貌为棒状，流延成型时需要长时间的球磨以提高其烧结性能，虽然已经3.2节的工作已经用草酸盐粉体成功用于制备SOFC的薄电解质层，但由于受球磨时间的限制，生产效率难以提高；碳酸盐共沉淀粉体有很高的烧结活性，虽然不需要长时间球磨，但粒径过细，用于流延成型时需要大量的添加剂，浆料制备困难，因而难以直接用于SOFC的电解质层流延制备。

本节工作试图结合上述两种粉体的优点，并避免其各自的缺点。通过将两种粉体以一定的比例混合，用较短的球磨时间，流延成型。一是利用草酸盐粉体粒径大、低比表面、利于流延成型的特点，二是利用碳酸盐粉体烧结活性高，可以填充在草酸盐粉体间隙以提高堆积密度的特点，两者结合起来实现方便高效的流延成型制备。

#### 3.4.2 实验

以第二章所述的草酸盐共沉淀和碳酸盐共沉淀SDC粉体为原料，两者按100:0, 90:10, 80:20, 60:40的比例混合，球磨12小时，流延成型。生坯干燥后，在1250-1400°C间空气气氛下烧结5小时。用排水法测量其烧结密度，通过扫描电镜观察其断面形貌。

#### 3.4.3 结果与讨论

图3-13a为100:0, 90:10, 80:20, 60:40四种复合粉体流延成型后在不同温度烧结得到的相对密度。四种坯体的密度均随烧结温度升高而升高，且在1300-1350区间迅速提高。同时可以看到，当加入10 wt%的碳酸盐粉体后，坯体的密度提高较为明显，而当加入量提高到20和40%时，密度提高的效果相对小一些。在1250°C时，加入碳酸盐粉体的量在10-40之间时，对密度的影响不大，变化仅约1%，但在1300°C以上，密度变化范围达到4%左右。

图3-13b为四种坯体在不同烧结温度下相应的开孔率。可见当草酸盐粉体中加入碳酸盐粉体之后，开气孔的数量明显下降。10%与20%加入量对开气孔的影响几乎相同，而40%的加入量对气孔的减小作用变得显著起来。60:40的样品在1400°C烧结

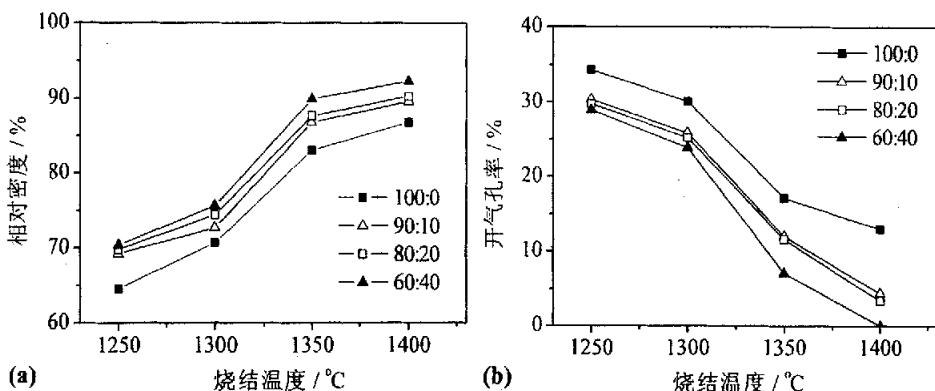


图 3-13 草酸盐共沉淀 SDC 与碳酸盐共沉淀 SDC 按不同质量比 ( $\text{W}_{\text{oxalate}}:\text{W}_{\text{carbonate}}$ ) 复合流延生坯 (a) 在不同温度下的烧结密度 (b) 在不同温度下的烧结体开孔率

后开气孔率下降为0。

在1400°C烧结后，随碳酸盐的量由0提高到40%，密度由86.8%提高到92.3%。相应的断面形貌见图3-14。图3-14a为100:0坯体，粒子大小为1-1.5μm，粒径均匀；图3-14b为90:10坯体，其中出现了0.3-0.5μm的小晶粒，它们来自于掺入的碳酸盐粉体；图3-14c为80:20坯体，其中的小晶粒数量明显增多；图3-14d为60:40坯体，晶粒

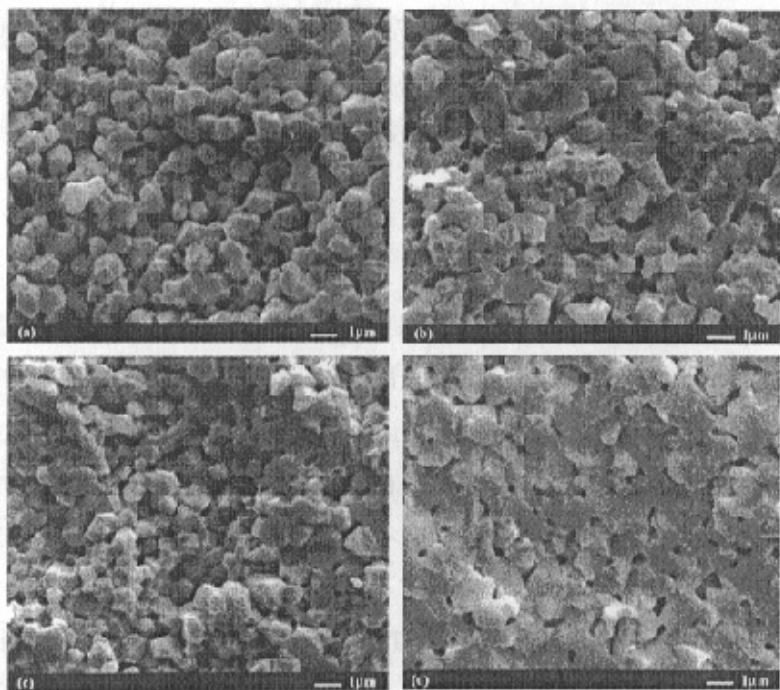


图 3-14 草酸盐共沉淀 SDC 与碳酸盐共沉淀 SDC 按不同质量比 ( $\text{W}_{\text{oxalate}}:\text{W}_{\text{carbonate}}$ ) 复合流延生坯在 1400°C 烧结 5 小时后的断面形貌 (a) 100:0 (b) 90:10 (c) 80:20 (d) 60:40

之间表现出明显的烧结与长大现象，气孔转变为闭气孔。微观形貌观察的结果与排水法测量开孔率的结果是相一致的。

与3.2节的结果相比，在草酸盐粉体中加入碳酸盐粉体后，确实起到了提高烧结性能的作用，对于相同的烧结密度，可以采用较短的球磨时间。如纯的草酸盐SDC粉体球磨24小时后在1400°C烧结得到89%的烧结密度，而添加40 wt%的碳酸盐粉体后，经球磨12小时，就可以在1400°C得到92.3%的相对密度，并消除连通气孔。因此，添加碳酸盐细粉以减少球磨时间对生产工艺是有利的，但是，草酸盐SDC的大粒子对致密度显然有强有力的阻碍作用，单纯依靠添加细粉效果并不十分理想，因此，保持一定时间长度，如24小时的球磨仍然是应该考虑的方法。

#### 3.4.4 结论

通过草酸盐粉体中添加高烧结活性的碳酸盐共沉淀SDC粉体，为减少流延生产中的球磨时间起到了重要作用。添加40 wt%碳酸盐SDC的复合粉体经过12小时球磨后，1400°C烧结即可以达到92.3%的密度，并消除连通气孔，超过了单纯的草酸盐SDC粉体球磨24小时后的烧结效果。从进一步提高致密度方面考虑，比12小时长的球磨仍然是需要考虑的方法。

### 3.5 小结

本章对草酸盐共沉淀粉体与碳酸盐共沉淀粉体流延成型制备致密的  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 电解质层的方法进行了详细研究。针对草酸盐粉体为棒状形貌，不利于烧结致密化的问题，采用十分方便的球磨工艺来提高粉体烧结性能，并详细研究了球磨参数对坯体烧结动力学的影响。研究确定通过48小时湿法球磨，将初始粒径为1μm的SDC棒状粒子粉碎到平均粒径0.37μm的等轴状的小粒子后，流延坯体可以在1400°C烧结致密。由此方法制备的50μm厚的SDC电解质膜用于阳极支撑SOFC，在600°C具有0.91V的开路电压，证明电解质薄膜达到了很高的致密度。这一研究结果，为工业化生产中利用成本低廉，制备容易，对环境污染小的草酸盐共沉淀掺杂 $\text{CeO}_2$ 粉体制备SOFC电解质薄膜确定了很好的技术路线。

另外，本工作还根据草酸盐粉体容易流延成型，但难烧结，需要长时间球磨的特点，以及碳酸盐粉体容易烧结，但粉体过细，难以流延的特点，将两者混合流延制备电解质层，一方面以草酸盐粉体为主的混合粉体较容易流延，另一方面碳酸盐

细粉可以保证烧结活性，球磨时间可以适当减短以提高生产效率。实验中采用了12小时球磨时间，草酸盐粉体与碳酸盐粉体的质量比在100:0~100:40之间，发现添加碳酸盐粉体后对提高样品烧结密度有明显效果，60:40的混合粉体在1400°C烧结密度比100:0粉体烧结密度提高6%，达到93%，且样品开气孔率由13%减小到0%。这一结果表明，虽然理想的球磨时间要比12小时长，但采用混合粉体的方式来减少球磨时间并保证烧结性能是有可行性的。

## 参考文献:

- [1] S. W. Zha, A. Moore, H. Abernathy and M. L. Liu, "GDC-based low-temperature SOFCs powered by hydrocarbon fuels", *J. Electrochem. Soc.*, 151 (8), 2004, A1128-A1133.
- [2] F. Y. Wang, S. Y. Chen, W. Qin, S. X. Yu and S. F. Cheng, "Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Catal. Today*, 97 (2-3), 2004, 189-194.
- [3] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ionics*, 129 (1-4), 2000, 63-94.
- [4] B. C. H. Steele, "Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_2-y/2$  electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C", *Solid State Ionics*, 129 (1-4), 2000, 95-110.
- [5] C. Y. Tian and S. W. Chan, "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic  $\text{CeO}_2$  doped with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Solid State Ionics*, 134 (1-2), 2000, 89-102.
- [6] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokuya, "Fabrication and sintering of fine yttria-doped ceria powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (4), 1997, 933-940.
- [7] K. Higashi, K. Sonoda, H. Ono, S. Sameshima and Y. Hirata, "Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method", *J. Mater. Res.*, 14 (3), 1999, 957-967.
- [8] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs and C. H. Wang, "Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Advanced Materials*, 12 (19), 2000, 1465-1469.
- [9] A. Mukherjee, B. Maiti, A. Das Sharma, R. N. Basu and H. S. Maiti, "Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilised zirconia", *Ceramics International*, 27 (7), 2001, 731-739.
- [10] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokuya, "Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting", *Ceramics International*, 24 (3), 1998, 229-241.
- [11] W. S. Jang, S. H. Hyun and S. G. Kim, "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. Mater. Sci.*, 37 (12), 2002, 2535-2541.
- [12] J. G. Cheng, Q. X. Fu, X. Q. Liu, D. K. Peng and G. Y. Meng, "Preparation and performance of IT-SOFC with anode-supported thin GDC electrolytes by tape casting process", in "Key Eng. Mater.", Vol 224-226, Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, 2002, p. 173-177.

- [13] J. G. Cheng, S. W. Zha, X. H. Fang, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "On the green density, sintering behavior and electrical property of tape cast  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  electrolyte films", *Mater. Res. Bull.*, 37 (15), 2002, 2437-2446.
- [14] H. B. Li, C. R. Xia, X. H. Fang, X. He, X. L. Wei and G. Y. Meng, "Co-sintering of SDC/NiO-SDC bi-layers prepared by tape casting", in "Key Eng. Mater.", Vol 280-283, Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, 2005, p. 779-784.
- [15] Y. R. Wang, T. Mori, J.-G. Li and Y. Yajima, "Low-temperature fabrication and electrical property of 10 mol%  $Sm_2O_3$ -doped  $CeO_2$  ceramics", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 4 2003, 229-238.
- [16] M. N. Rahaman, "Ceramic processing and sintering", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, 334-339.
- [17] J. S. Reed, "Principles of ceramics processing", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994, p. 597.
- [18] F. F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1), 1989, 3-15.
- [19] S. W. Zha, C. R. Xia and G. Y. Meng, "Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, 115 (1), 2003, 44-48.
- [20] S. W. Zha, C. R. Xia and G. Y. Meng, "Calculation of the e.m.f. of solid oxide fuel cells", *Journal Of Applied Electrochemistry*, 31 (1), 2001, 93-98.
- [21] L. P. Meier, L. Urech and L. J. Gauckler, "Tape casting of nanocrystalline ceria gadolinia powder", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (15-16), 2004, 3753-3758.

## 第四章 Ni/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>阳极的流延成型与性能表征

### 4.1 引言

在阳极支撑的中温SOFC中，阳极发挥两个重要作用：一是作为薄电解质层的支撑体，二是作为输送燃料气到反应界面的通道并提供反应活性区。因此，阳极的组成与结构直接影响到电池性能。针对阳极的研究方向涉及制备、组成、结构、反应动力学等多个方面[1, 2]。

以YSZ和掺杂CeO<sub>2</sub>为电解质的SOFC中，阳极材料一般采用金属Ni，其催化性能优良，非常适合于以氢气为燃料的情况。在实际制备中，Ni一般与一定比例的电解质混合制备复合电极，其作用主要表现在两个方面：（1）复合电极中三相界面得以扩展，扩大反应活性区域，可以减小界面电阻，但两者的比例要适当。典型的数据是：在Ni中加入30%的YSZ之后，阳极界面电阻可以减小十倍[3]。（2）复合电极可以控制阳极的烧结性能与热膨胀系数。将商业YSZ粉预烧粗化后，可以减小阳极的烧结活性，保证较高的孔率，还有利于Ni颗粒之间的接触，提高电导率[4]。YSZ比例的提高还可以明显抑制Ni引起的高的热膨胀系数，使之与电解质相配合[5]。在Ni/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>体系中，通过改变NiO与GDC粉体的制备方法，并优化阳极烧结温度，可以使阳极的界面电阻减小到0.06Ωcm<sup>2</sup>[6]。

除了提高阳极的电化学性能和降低热膨胀系数以外，复合阳极还必须给气体的传输提供足够的通道，这就对阳极的气孔结构提出了要求。同时，为了减小热膨胀系数并降低成本，还应该在合理的范围内尽量减少Ni的用量。Lee等[7]采用片状石墨粒子及热固性有机添加剂进行阳极造孔时，发现片状石墨使阳极气孔分布呈各向异性，而用粒状的热固性造孔剂则得到较均匀的气孔。他们还指出阳极孔率的高低并不起决定作用，关键是要有高的透气性，即有高的有效孔隙率。Corbin等[8, 9]还采用了把细小的Ni包裹在碳粉表面，再用于制备复合阳极，一方面保证了Ni的连通性，另一方面提高了阳极孔率还减少了Ni的用量，当Ni在阳极固相中的体积分数减小到15%时，仍然有10-100S/cm的电导率。

由于阳极的性能涉及到烧结性能、催化活性、电导率[10]、气体传输性能[11]、力学性能[12]等多个方面，难以在一个均一的阳极当中得到满足，研究者不得不采用梯度阳极以图得到较好的效果[5, 13]。要制备梯度阳极，必须实现对单层阳极性

能的良好控制，包括对孔径、孔率、电导率等方面的控制。这些工作的前提，则是要得到具有不同性能的阳极粉体，并采用合适的成型方法。

在本章工作中，我们将以三种不同的方法制备阳极粉体，并以适合工业生产的流延法进行阳极制备，对阳极的组成、结构与性能进行控制，为SOFC阳极的工业化生产提供参考。

## 4.2 阳极粉体制备方法对阳极性能的影响

### 4.2.1 引言

如同电解质粉体的制备方法对电解质层性能有影响一样，阳极粉体的制备方法也对阳极显微结构和性能有决定性的作用。阳极粉体的制备方法可以分为两类：

- (1) 采用单独制备的NiO粉体与电解质粉体，通过各种方法混合制备阳极粉体；
- (2) 通过湿化学法同时制备NiO-电解质复合粉体。第二种方法制备的粉体一般两相混合均匀，表现出较好的电化学性能。

Ohara等[14]通过喷雾热解的方法制备了Ni-SDC复合粉体，得到了平均粒径在0.6-0.9μm的球形粉体，此阳极在0.3A/cm<sup>2</sup>电流密度下，阳极过电位为0.025mV。Yin等[15]采用凝胶浇注的方法制备了NiO-SDC复合粉体，Ni在固相中体积比含量在30-60%之间，在600°C的电导率在200-400S/cm之间。Wang等[16]采用碳酸铵共沉淀法制备Ni-SDC阳极，发现当阳极与电解质衬底生坯共烧时，与电解质衬底事先预烧相比，可以提高电极性能。Marinsek等[17]采用氨水共沉淀法制备Ni-YSZ粉体，发现当Ni含量增加时，可以减小粉体的平均粒径，使两相均匀程度提高，Ni的含量大于40 wt%时导通。Li等[18]用碳酸盐共沉淀法制备了Ni-YSZ，当Ni含量达40 wt%时导通，电导率在1000°C为700S/cm，约为机械混合制备阳极的2倍。Fang等[19]也用碳酸盐共沉淀法制备了Ni-SDC阳极粉体，制备的电池在700°C时阳极极化小于0.1Ωcm<sup>2</sup>。

本节工作中，我们采用机械混合球磨、草酸盐共沉淀、碳酸盐共沉淀三种方法制备阳极粉体，并分析其对阳极性能的影响。

### 4.2.2 实验

机械混合阳极（MM阳极）的粉体制备方法为：通过第二章所述的草酸盐共沉

沉淀方法制备SDC粉体，预烧后备用；以碱式碳酸镍为原料，在空气中700℃预烧后，得到NiO粉体备用。SDC粉体与NiO粉体通过球磨混合得到阳极粉体。

草酸盐共沉淀阳极（OC阳极）的粉体制备方法为：将Ce<sup>3+</sup>溶液与Sm<sup>3+</sup>溶液按摩尔比4:1混合，再与Ni<sup>2+</sup>溶液混合，此混合溶液滴入激烈搅拌的草酸铵溶液中，同时用稀氨水调节溶液pH值在6.5-6.7之间，沉淀粉体经蒸馏水和乙醇分别洗涤后，预烧后得到SDC/NiO复合粉体。

碳酸盐共沉淀阳极（CC阳极）的粉体制备方法为：将Ce<sup>3+</sup>溶液与Sm<sup>3+</sup>溶液按摩尔比4:1混合，再与Ni<sup>2+</sup>溶液混合，此混合溶液滴入激烈搅拌的碳酸铵溶液中，沉淀粉体经蒸馏水和乙醇分别洗涤后，预烧后得到SDC/NiO复合粉体。

三种阳极的粉体中，还原之后Ni的固相含量均控制在45vol%。三种粉体分别配制流延浆料，流延后得到厚度约0.8mm厚的生坯。各生坯切成所需要的形状，在1300℃烧结5小时。之后各阳极在700℃氢气气氛下还原5小时。各样品用阿基米德排水法测试开孔率。各样品的断面形貌进行扫描电镜观察（KYKY 1010B，北京科学仪器公司）。用直流四端子法（HP Hewlett Packard 34401A）测量各样品的在氢气气氛下的电导率，测试温度为400-700℃。

#### 4.2.3 结果与讨论

图4-1所示为三种不同方法制备的阳极坯体在氢气还原前后的开孔率的变化情况。还原前，MM阳极与OC阳极分别具有26.9%和28.6%的开孔率，在还原后由于NiO还原为Ni体积收缩，孔隙率上升到43.7%和43.4%，已经满足了阳极在孔隙率上的要求；而CC阳极则表现出高的烧结性能，在还原前开孔率只有0.1%，当还原后，开孔率为24.3%。

图4-2所示为三种阳极的断面形貌。图4-2a为MM阳极，可见粒子为1-2μm，气孔孔径也约在1-2μm之间；图4-2b为OC阳极，粒子较小，为1μ左右，没有发现如同MM阳极中直径达到2μm以上的粒子，气孔孔径略小，为0.8-1μm左右；图4-2c为CC阳极，与前两者有明显区别，粒子大小

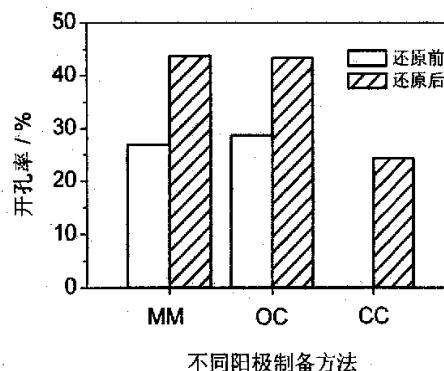


图 4-1 不同方法制备的阳极坯体在还原前后的开孔率：MM--机械混合法，OC--草酸盐共沉淀法，CC--碳酸盐共沉淀法。

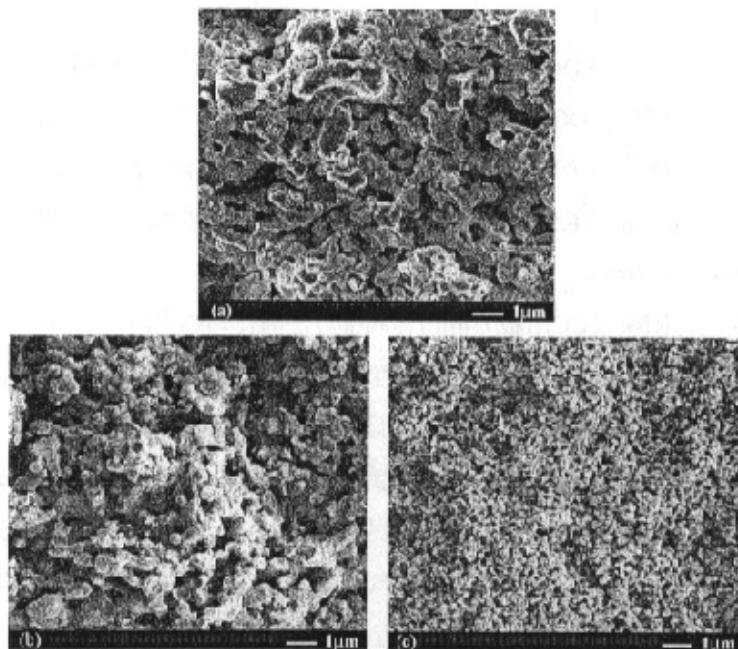


图 4-2. 三种阳极的断面形貌: (a) MM 阳极 (b) OC 阳极 (c) CC 阳极

均约为0.3-0.5μm左右，混合非常均匀，且没有大的颗粒团聚体，孔径也明显减小到0.3-0.5μm左右。由图4-2的分析可见，由MM阳极到OC阳极，再到CC阳极，粒子逐渐减小，孔径也越来越小。因此，在输送燃料气方面，MM阳极与OC阳极有明显优势，但在反应活性上，CC阳极很有可能具有其它两者阳极不可比的能力。

根据图4-2，三种阳极颗粒的大小与相互接触有明显不同，这将会影响到阳极的电导率。图4-3所示为氢气气氛下三种阳极在400-700°C之间的电导率曲线。表4-1列出了几个典型的电导率。可见，MM阳极由于采用单独的粉体进行混合，Ni颗粒之间接触并不十分良好，电导率仅在100S/cm左右，而草酸盐共沉淀粉体由于三种离子共同沉淀，Ni的分散比机械球磨混合的要均匀，所以电导率明显提高，但是由于草酸盐共沉淀的SDC粒子本身比较大，也导致了Ni的分布并不十分均匀，所以电导率的提高有限，而碳

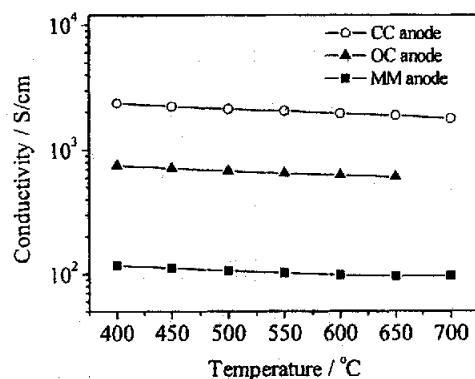


图 4-3 三种阳极在氢气气氛下的电导率

表4-1 三种阳极在氢气气氛中不同温度下的电导率

温度 (°C)	电导率 (S·cm <sup>-1</sup> )		
	MM	OC	CC
500	$1.06 \times 10^2$	$6.80 \times 10^2$	$2.13 \times 10^3$
600	$0.98 \times 10^2$	$6.27 \times 10^2$	$1.95 \times 10^3$
700	$0.96 \times 10^2$	-	$1.79 \times 10^3$

酸盐制备的粉体，由于粉体细，混合十分均匀，且烧结体还原后的孔率低于其它两种阳极，所以电导率提到了明显提高。

图4-4为三个不同Ni含量的阳极在还原前后的孔率变化。还原前，三个阳极开孔率均小于2%，还原之后，开孔率分别为22.3%，24.3%和29.4%。可见Ni含量的提高对提高开孔率有帮助。

图4-5为阳极断面形貌。可见粒子大小与孔径并没有明显区别，粒子大小在0.3-0.5μm左右，孔径在0.5μm左右。粒子与孔洞分布非常均匀。这一结果说明Ni含量对碳酸盐共沉淀阳极的显微结构并没有明显的影响，均为均匀分布的细孔结构。

图4-6为三个阳极在不同温度与的电导率及其随Ni含量的变化。可见，在Ni的固相相对含量在38-50 Vol%之间时，电导率随Ni含量的上升而线性上升。表4-2列出了几个典型的电导率。

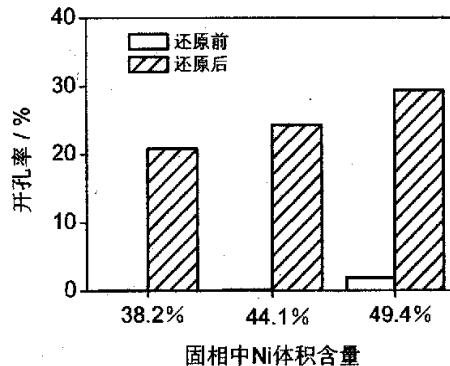
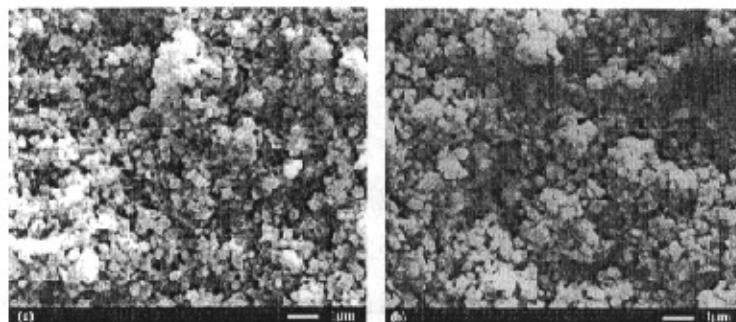


图 4-4 碳酸盐共沉淀阳极中 Ni 相对含量对阳极孔率的影响

图 4-5 不同 Ni 含量的碳酸盐共沉淀阳极断面形貌  
(a) 38.2 vol% Ni (b) 49.4 vol% Ni

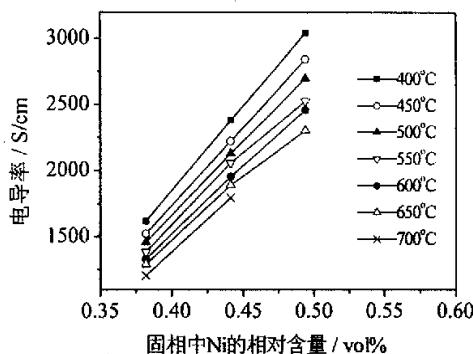


图 4-6 碳酸盐共沉淀阳极电导率与 Ni 含量的关系曲线

表4-2 三种不同Ni含量的碳酸盐共沉淀阳极在氢气气氛中不同温度下的电导率

温度 (°C)	电导率 (S·cm <sup>-1</sup> )		
	38.2 vol% Ni	44.1 vol% Ni	49.4 vol% Ni
500	$1.46 \times 10^3$	$2.13 \times 10^3$	$2.70 \times 10^3$
600	$1.33 \times 10^3$	$1.95 \times 10^3$	$2.46 \times 10^3$
700	$1.21 \times 10^3$	$1.79 \times 10^3$	-

#### 4.2.4 结论

采用机械混合法(MM)、草酸盐共沉淀法(OC)、碳酸盐共沉淀法(CC)制备了三种阳极粉体，用流延法成型制备了阳极坯体，还原后Ni在固相中的体积含量为45%。MM与OC阳极孔率达43%，而CC阳极孔率为24%。共沉淀阳极电导率明显提高。根据孔率、电导率，确定MM与OC阳极更适合作阳极支撑体，而CC阳极可利用其两相分布弥散，三相界面多的优点，用做阳极活性层。在碳酸盐共沉淀阳极中，Ni的不同含量对显微结构没有明显影响，但Ni含量上升时，孔隙率上升，且电导率呈线性上升。

#### 4.3 小结

本章采用机械球磨混合法、草酸盐共沉淀法和碳酸盐共沉淀制备了三种不同的阳极粉体，由此用流延成型工艺制备的三种阳极在显微结构与电学性能上表现出明显的差异，可分别用于阳极支撑体及阳极活化层。这三种粉体制备方法都适宜大规模制备，可方便地用于工业化生产，研究结果对SOFC的产业化具有参考价值。

## 参考文献:

- [1] N. Q. Minh, "Ceramic Fuel-Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (3), 1993, 563-588.
- [2] M. Mogensen and S. Skaarup, "Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes", *Solid State Ionics*, 86-8 1996, 1151-1160.
- [3] S. P. Jiang and S. P. S. Badwal, "An electrode kinetics study of H-2 oxidation on Ni/Y2O3-ZrO2 cermet electrode of the solid oxide fuel cell", *Solid State Ionics*, 123 (1-4), 1999, 209-224.
- [4] T. Matsushima, H. Ohnri and T. Hirai, "Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni-YSZ cermets", *Solid State Ionics*, 111 (3-4), 1998, 315-321.
- [5] A. C. Muller, D. Herbstritt and E. Ivers-Tiffey, "Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 152 2002, 537-542.
- [6] S. W. Zha, W. Rauch and M. L. Liu, "Ni-Ce0.9Gd0.1O1.95 anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs", *Solid State Ionics*, 166 (3-4), 2004, 241-250.
- [7] J. H. Lee, J. W. Heo, D. S. Lee, J. Kim, G. H. Kim, H. W. Lee, H. S. Song and J. H. Moon, "The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC", *Solid State Ionics*, 158 (3-4), 2003, 225-232.
- [8] S. F. Corbin and X. Qiao, "Development of solid oxide fuel cell anodes using metal-coated pore-forming agents", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (3), 2003, 401-406.
- [9] R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of porous composite microstructure on the processing and properties of solid oxide fuel cell anodes", *Solid State Ionics*, 166 (3-4), 2004, 251-259.
- [10] P. Jasinski, T. Suzuki, V. Petrovsky and H. U. Anderson, "Nanocomposite nickel ceria cermet with low nickel content for anode-supported SOFCs", *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (4), 2005, A219-A221.
- [11] S. Primdahl and M. Mogensen, "Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (8), 1999, 2827-2833.
- [12] A. Selcuk, G. Merere and A. Atkinson, "The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, 36 (5), 2001, 1173-1182.
- [13] H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida and T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC", *Solid State Ionics*, 132 (3-4), 2000, 253-260.
- [14] S. Ohara, R. Maric, X. Zhang, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki and K. Miura, "High performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte I. Ni-SDC cermet anode", *J. Power Sources*, 86 (1-2), 2000, 455-458.
- [15] Y. H. Yin, W. Zhu, C. R. Xia and G. Y. Meng, "Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, 132 (1-2), 2004, 36-41.

- [16] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita and M. Dokiya, "Ni/Ceria cermet as anode of reduced-temperature solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, 149 (7), 2002, A927-A933.
- [17] M. Marinsek, K. Zupan and J. Macek, "Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method", *J. Power Sources*, 86 (1-2), 2000, 383-389.
- [18] Y. Li, Y. S. Xie, J. H. Gong, Y. F. Chen and Z. T. Zhang, "Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method", *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, 86 (2), 2001, 119-122.
- [19] X. H. Fang, G. Y. Zhu, C. R. Xia, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "Synthesis and properties of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode by co-precipitation", *Solid State Ionics*, 168 (1-2), 2004, 31-36.

## 第五章 阳极/电解质复合膜的流延制备与共烧工艺

### 5.1 引言

流延成型与共烧工艺是制备多层复合陶瓷器件的两个关键技术，目前经常被应用在固体氧化物燃料电池（SOFC）与低温共烧陶瓷（Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC）的制备工艺中。SOFC 的原理及作用在第一章已经做过阐述；LTCC 则指在陶瓷电容器、滤波器、调频器等方面有重要应用的  $\text{BaTiO}_3$  等陶瓷材料 [1-3]，它们一般采用流延法成型并共烧。

在 SOFC 研究领域，已经报道了不少用流延法制备阳极支撑型电池的工作。Worrell 等[4]用双层流延制备了阳极支撑的  $60\mu\text{m}$  厚的 YSZ 电解质层，其双层流延过程见图 5-1 所示，制备的电池用合成柴油为燃料，在  $700^\circ\text{C}$  达到  $0.1\text{W/cm}^2$  的功率。Fukui 等[5]流延制备了厚度为  $130\mu\text{m}$  的 LSGM 电解质支撑层，以 Ni-SDC 为阳极， $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  为阴极，在  $\text{H}_2$  为燃料条件下， $700^\circ\text{C}$  得到  $0.4\text{W/cm}^2$  的功率。更早一些还曾有报道[6]用流延法制备多层复合生坯，YSZ 为电解质，Ni/YSZ 阳极，LSM/YSZ 为阴极，其中 YSZ 厚度为  $15\mu\text{m}$ ，在  $1000^\circ\text{C}$ ，以  $\text{H}_2$  为燃料时，得到  $1.7\text{W/cm}^2$  的功率。

另外，以流延法制备复合生坯并共烧这一方法还被用于制备氧分离膜。Middleton 等[7]以水基流延的方法，在制备了多孔  $\text{MgO}$  支撑的约  $10\mu\text{m}$  厚的致密  $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$  层，并发现  $1200^\circ\text{C}$  预烧的  $\text{MgO}$  粉体时难以得到致密的 LSFC 膜，而用  $1000^\circ\text{C}$  预烧的  $\text{MgO}$  粉体时则可以得到致密 LSFC 膜。

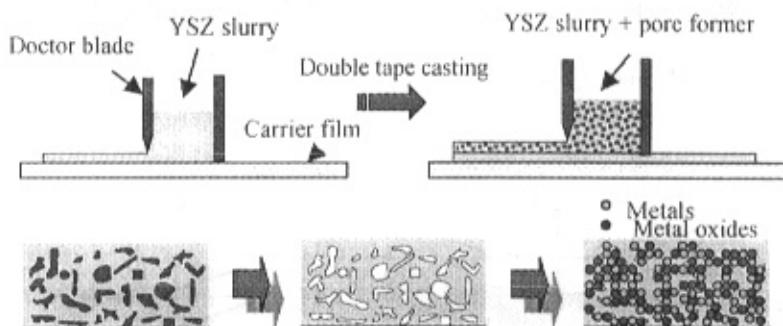


图 5-1 双层流延过程制备阳极支撑 YSZ 薄膜示意图 [4]

在多层流延技术方面, Richard 等发明了新颖的一次性多层流延方法[8], 其关键的刮刀设计如见图 5-2 所示, 它可以将多层不同组分的浆料一次性流延成型, 得到梯度生坯。

根据上述文献的报道, 以流延法制备阳极/电解质复合生坯, 共烧后得到多孔阳极支撑的薄电解质层复合结构, 再在电解质层上制备阴极的方法具有可行性, 而且这一技术路线可以很容易地由实验室制备进入工业化生产。与其它在多孔电极支撑体上制备致密电解质膜的方法相比较, 这是一条具有可行性且成本相对低廉的路线, 在将来的 SOFC 工业化生产上很可能占据主要地位[9]。

但值得注意的是, 多层共烧是一个技术难点。由上述 Middleton 的工作[7]已经可以看出, 复合坯体中某一层的烧结活性会影响到共烧时另外一层坯体的烧结行为。事实上, 不论是 SOFC 还是 LTCC, 由于涉及到多层陶瓷的共烧结, 由于烧结收缩行为的差异, 容易导致烧结体的变形。这一问题成为共烧工艺中的关键问题。

如图 5-3 所示, 当双层复合烧结共烧时, 如果两层的烧结收缩率不一致, 坯体将会产生弯曲变形, 其应力在两层交界面处最大, 为[10]:

$$\sigma_{\max} = \left( \frac{1}{1+mn_e} \right) \left( \frac{E_1}{1-\nu_1} \right) \Delta \varepsilon = \left( \frac{1}{1+mn_e} \right) \hat{\sigma}_e \quad (5-1)$$

此处,  $\Delta \varepsilon$  为两层收缩率差值  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ,  $E_1$  与  $\nu_1$  指第 1 层陶瓷坯的弹性模量及 Poisson 比,  $m$  和  $n_e$  指两层厚度比与模量比:

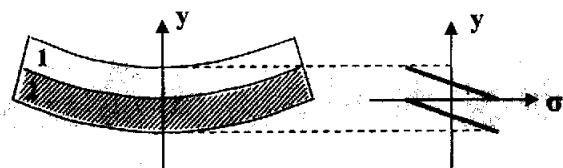


图 5-3 叠层复合体共烧时的层间应力分布示意图

$$m = \frac{h_1}{h_2} \quad (5-2)$$

$$n_e = \left( \frac{E_1}{1-\nu_1} \right) \left( \frac{1-\nu_2}{E_2} \right) \quad (5-3)$$

由此可见，样品的层间应力受到烧结收缩率，弹性模量，各层厚度的影响。一般而言，如果某一层的收缩率较大的话，可以认为它受到了二维的张力，而另一方则受到挤压。

由式(5-1)可知，层间应力与烧结收缩率的差值成正比，即两层坯体烧结收缩越大，应力也就越大。产生的应力不仅仅会带来坯体形状的变化，还会使样品的性能降低，甚至完全破坏样品。Zuo 等[11]研究了电子工业中涉及到的 Ag/Pd 金属与掺杂 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的共烧行为。如果对烧结收缩率的差异不做调控，金属和陶瓷的界面上会产生明显的裂纹。因此，他们在 Ag/Pd 中加入 7 Vol% 的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体，减小了收缩率的差异，从而使层间界面处的裂纹明显减少。

在共烧模型当中，存在一种极端的情况，就是双层复合结构中的一层为刚性衬底，在共烧过程中不收缩，而只有另外一层坯体收缩。这是一种最典型的束缚性烧结 (constrained sintering)。束缚性烧结在微电子工艺中经常碰到。

Choe 等[12]在刚性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上丝网印刷了 60μm 厚的 Au 膜，与自由的 Au 膜进行烧结性能的对比，并在 Si 片上丝网印刷 Au 膜进行烧结，根据 Si 片的弯曲程度判断应力的大小。结果发现烧结应力在烧结初期阶段迅速上升到最大值，之后逐渐减小。束缚态的 Au 膜的烧结密度在相同温度下低于自由态的 Au 膜约 10%，同时根据密度随温度的变化计算出烧结活化能，束缚态下的烧结活化能为 189kJ/mol，是自由态下的 2 倍多。作者认为束缚态下烧结密度降低，活化能升高的原因来自两个方面：（1）刚性衬底带来的静态应力；（2）束缚态下，晶粒烧结时只能沿垂直于衬底的方向收缩，烧结机制由自由态下的晶界扩散变为晶格扩散。Bang 等[13]研究了硼硅酸盐玻璃在硅片上的束缚烧结行为，这种类型的烧结涉及电子工业的封闭工艺。结果发现束缚烧结体的密度要比自由烧结的低 5-10%，但烧结活化能不受影响，均为 385kJ/mol。

可以看出，复合膜层在刚性衬底上烧结对其致密化是不利的。因此，在陶瓷工艺中，这种烧结方式一般只用来制备多孔陶瓷膜，在大孔衬底上制备小孔过滤膜等，而且一般会经过多次的涂覆与烧结循环，以消除束缚烧结中产生的大的裂纹。

另外，当流延生坯用于共烧制备平板 SOFC 时，还应当注意生坯均匀性的问题。Tsvelikh 等[14]用有限元方法计算了烧结过程中生坯密度分布对烧结体变形的影响，结论是当生坯密度存在 1% 的分布差异时，就会导致十分明显的变形。因此流延时保证均匀的密度分布是重要的，正如第一章所提及的，需要注意消除粉体与浆料中的大颗粒，消除浆料中的气泡，控制干燥速度使生坯均匀干燥，以保证生坯的均匀性。

由上述报道可以得知，在燃料电池的流延制备与共烧工艺中，各层收缩率的控制十分重要，它对减小烧结变形，防止开裂，保证电化学性能具有重要意义。本章将主要针对共烧结过程中的收缩率调配与变形控制等方面展开研究。

## 5.2 阳极/电解质的多层流延制备与共烧变形控制

### 5.2.1 引言

从理论上讲，SOFC确实是一种高效清洁的能源装置，已经吸引众多的科研单位与企业进行研究与开发。但是，SOFC作用的发挥依赖于规模化的工业生产与广泛使用，这些都要求SFOC以电池堆的形式出现在用户面前，而不是科研中经常使用的单电池形式。在由单电池到电池堆的转变过程中，最本质的工序是电池的组装，而这就对单电池的形状提出了要求。对于平板状SOFC而言，单电池需要足够的平整，因为在组装时为了保证电极组连接材料的紧密接触，难免施加一定的压力，如果单电池变形太大，会导致电池损坏。另一方面，单电池的变形越大，组装时的密封就越困难。因此，平板SFOC单电池在制备过程中的变形控制十分重要。

SOFC 单电池的变形，原因在于电极与电解质界面广泛存在的应力[15]，而应力的来源有几个方面[16]: (1) 不同的烧结收缩率；(2) 热膨胀系数不匹配；(3) 成型过程中的密度不均匀；(4) 电化学操作如NiO的反复还原氧化等。在上述四个方面，与制备工艺相关的主要还是第一方面，即各层烧结收缩率的调配。

一般来说，因为SOFC的电解质需要致密，因此大多希望阳极支撑体的烧结收缩率大于电解质层，以利于电解质层的致密化。然而，Li和Lannutti等[16]利用光学平度仪和扫描电镜分析了大范围内Ni/GDC阳极支撑的GDC电解质薄膜共烧后的情况，发现当阳极收缩率过大时，会给电解质带来过高的挤压力，反而使之隆起开裂。因此，最合适的烧结收缩率搭配应该是：相互一致。

Ohrui等[6]通过控制阳极中粘接剂含量来控制阳极的烧结收缩与电解质相配，成功实现了阳极与YSZ电解质的共烧而无裂纹产生；另外，还进行了阳极/电解质/阴极三层共烧实验，并通过预烧阴极粉体的方法来调节阴极烧结收缩率与电解质相配，使得最终的三层共烧结体的变形小于2%。此变形值根据下式计算：

$$W(\%) = \frac{t - \theta}{d} \times 100 \quad (5-4)$$

式中t为卷曲量，θ为样品厚度，d为样品直径。

Li和Green等[17]以流延法制备了YSZ支撑体生坯，并在其上丝网印刷了LSM/YSZ阴极和NiO/YSZ阳极，之后进行共烧。结果发现烧结变形随温度升高先增大，后减小，这显然是因为在不同温度与各层的烧结收缩率表现为不同的相互关系。另外，当YSZ的厚度由100μm增加到400μm后，变形量明显减小。

在上述文献报道中，已知可以通过控制有机物含量，粉体预烧温度，各层厚度等方式来控制共烧样品的变形程度，但在SOFC制备工艺中，由于制备参数受到不同材料不同粉体等多方面的影响，而在掺杂CeO<sub>2</sub>平板SOFC范围内，对烧结变形尚没有系统的研究。如果本论文在前几章所制备的草酸盐SDC及相应的Ni/SDC阳极要应用于制备较大面积的平板SOFC，对其烧结收缩率的调配是必须研究的一个重要环节。

因此，本节的主要内容是对通过控制阳极粉体与电解质粉体的预烧温度，使其呈现一致的烧结收缩率，以实现阳极支撑薄电解质层的平整共烧结。

### 5.2.2 实验

Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC)粉体制备过程如本论文2.2节所述，以硝酸盐为原料，草酸铵溶液为共沉淀剂。草酸盐共沉淀前驱物在600-800°C灼烧制备SDC粉体。阳极所采用的NiO粉体是用分析纯碱式碳酸盐在600-900°C灼烧2小时制备的，其微观形貌通过扫描电镜(SEM, X-650, Hitachi)进行观察。为方便起见，我们以tSDC与tNiO的形式来表示在温度t(°C)下灼烧的SDC与NiO粉体，用tSDC/tNiO来表示阳极粉体的组成。

不同的SDC与不同的NiO粉体按4:6的质量比混合，以保证还原后在固相中SDC与Ni的体积比接近1:1。阳极粉体与SDC粉体分别在实验室用小型滚筒式球磨机上球磨，溶剂为乙醇，磨介为氧化锆球，球磨筒为聚乙烯瓶。浆料固含量都保持在44%

wt%。为了表征阳极与电解质各自的烧结收缩性能，首先制备了单独的阳极与电解质生坯，用于烧结收缩率的测试。

在烧结性能分析中，各样品均采用相同的升温程序：以 $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率上升到 $500^{\circ}\text{C}$ ，再以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率上升到 $1400^{\circ}\text{C}$ ，并在 $1400^{\circ}\text{C}$ 保温5小时。当样品加热到 $500^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$ , 或 $1400^{\circ}\text{C}$ 时，样品从炉子内取出，于空气中冷却。因为样品在 $500^{\circ}\text{C}$ 脱胶后十分脆弱，因此采用阿贝比长仪通过光学方法测量样品的水平方向的收缩。

在挑选烧结收缩率较为相近的电解质-阳极组合之后，按照图5-4所示的双层流延方式，先流延阳极生坯，干燥后再在其上流延薄电解质层，得到复合生坯，并进行共烧实验。在共烧过程中，采用两种方式：一是自由烧结；二是加压烧结，即在复合生坯上加上一块平整的多孔压板，在其烧结过程中保持一定的压力。最后对比烧结体的变形程度与完整性。



图 5-4 双层流延制备阳极支撑薄电解质层复合生坯示意图

### 5.2.3 结果与讨论

图5-5为 $600$ - $900^{\circ}\text{C}$ 灼烧分解碱式碳酸镍得到NiO粉体的照片。可见当灼烧温度提高时，NiO粒子明显长大，且团聚体尺寸加大，并且由较松散的团聚转变为较紧密的团聚。根据烧结活性与晶粒大小的关系[18]，晶粒长大明显降低烧结活性，再加上团聚体的硬化，高温灼烧的NiO将表现出低的烧结活性，从而降低其制备的阳极的烧结收缩率。SDC粒子受灼烧温度的影响则稍有不同，因为草酸盐共沉淀制备的SDC粒子为细小晶粒团聚形成的微粒级的棒状粒子，粒子尺寸受灼烧温度影响不大，但随温度升高，一次晶粒生长明显。这一作用仍然使得高温灼烧的SDC粒子降低烧结活性，减小了烧结收缩率[19]。

图5-6a是烧结阳极烧结过程中烧结温度随时间的变化曲线。图5-6b是在图5-6a所示的烧结程序下，采用900SDC粉体与600-NiO混合制备的阳极的烧结收缩率随时间的变化曲线，各阳极皆在 $1000$ - $1400^{\circ}\text{C}$ 表现出最快的烧结收缩，但随NiO预烧

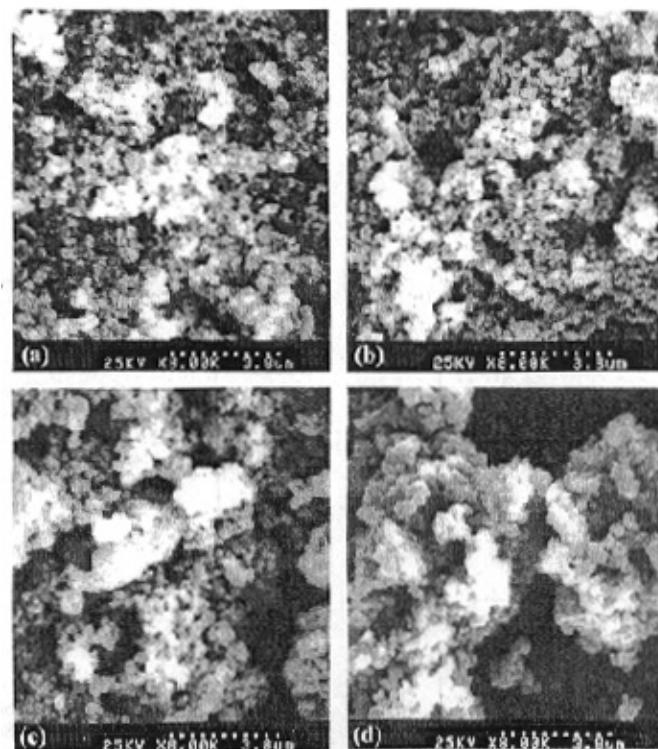


图 5-5 不同温度灼烧的 NiO 粉体的 SEM 照片  
 (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C

温度由600°C提高到900°C，各阳极收缩速率减小，且在1400°C烧结5小时后的收缩率由24%减小到18%。图5-6c所示为600-900SDC粉体与600NiO混合制备的阳极的烧结收缩率曲线，SDC的灼烧温度提高同样减小了阳极收缩率，但与NiO相比，SDC粉体灼烧温度对收缩率的影响要小一些，在1400°C烧结5小时后，收缩率变化范围在28%到24%之间。由这一结果可见，通过控制阳极粉体组分的灼烧温度，成功实现了对阳极收缩率在较大范围内的调配。

经过多组实验，我们选取了三组烧结收缩率相差较小的阳极/电解质搭配进行实验。此处定义电解质与阳极在1400°C烧结5小时后的烧结收缩率差异为：

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\text{electrolyte}} - \varepsilon_{\text{anode}} \quad (5-5)$$

其中

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_i - L_0}{L_0} \quad (5-6)$$

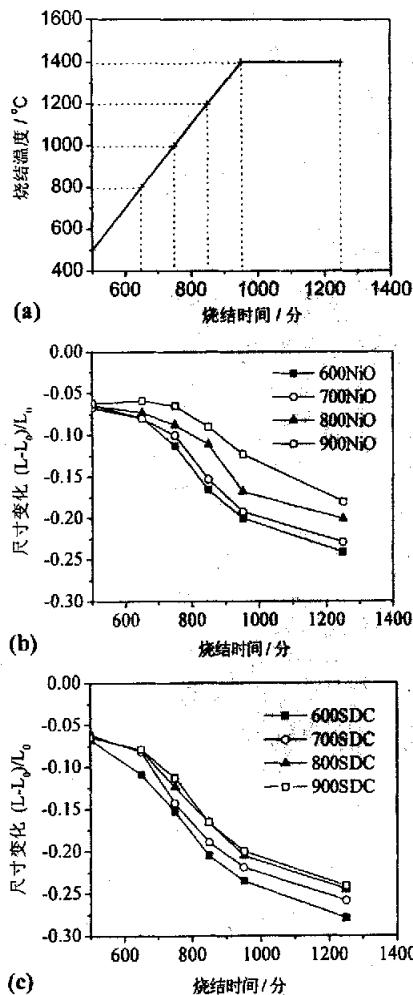


图 5-6 不同温度灼烧的 SDC 与 NiO 搭配的阳极坯体在烧结过程中的收缩率与时间关系曲线 (a) 温度~时间关系 (b) 900SDC 与 600-900NiO 搭配的阳极收缩率曲线 (c) 600-900SDC 与 600NiO 搭配的阳极收缩率曲线

经挑选的三组电解质-阳极搭配及收缩率如图 5-7 所示：(a) 700SDC 与 900SDC/800NiO, (b) 800SDC 与 600SDC/800NiO, (c) 600SDC 与 900SDC/600NiO。这三个组合，尤其是(b)(c)两组，在整个烧结过程中表现出非常一致的烧结收缩行为，在 1400°C 烧结 5 小时后的  $\Delta\epsilon$  依次为(a) -0.9%, (b) -0.3%, (c) 0.1%。

所挑选的三组搭配经双层流延，共烧之后的形状如图 5-8 所示，上表面为 SDC 层。图 5-8(a-1)(b-1)(c-1)所示为双层坯体自由烧结时的变形情况。可见(a)组样由于

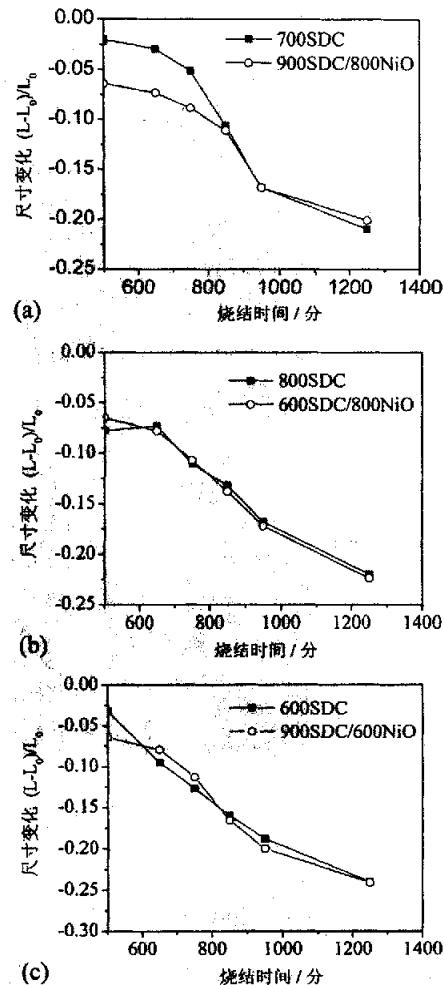


图 5-7 三组 SDC-SDC/NiO 的收缩率与时间关系曲线

- (a) 700SDC 与 900SDC/800NiO
- (b) 800SDC 与 600SDC/800NiO
- (c) 600SDC 与 900SDC/600NiO

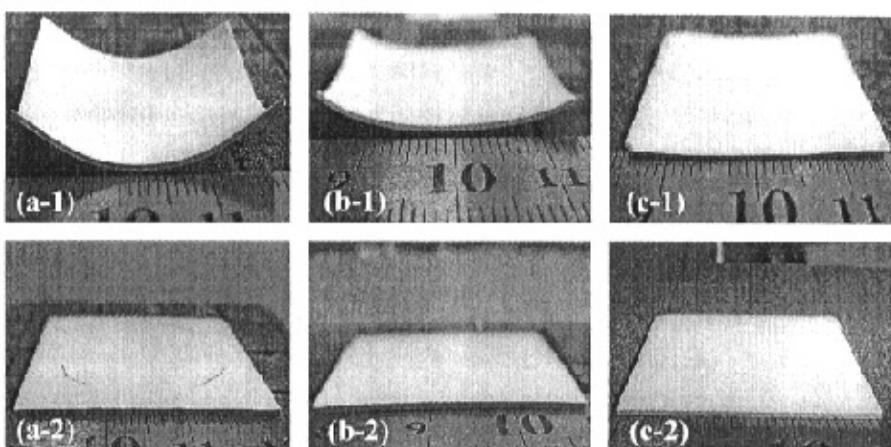


图 5-8 三组阳极-电解质复合生坯共烧之后的外观形貌  
(a-1)(b-1)(c-1) 自由烧结, (a-2)(b-2)(c-2) 加压烧结

电解质收缩率比阳极大 0.9%，因此样品形成明显的锅底状；(b) 组样品收缩率相差较小，因此变形程度减小；(c) 组样品是阳极比电解质收缩率大 0.1%，得到了平整的烧结体。这一实验证明当阳极与电解质的收缩率的微小差别，即使其 $<1\%$ ，也可以导致样品的明显变形，这对大面积的 SOFC 制备是致命的，因此必须小心控制。

图 5-8(a-2)(b-2)(c-2) 是三组样品在加压烧结方式下得到的样品，样品的平整性都得到明显的提高。这是因为陶瓷材料在高温下具有一定程度的蠕变性，在加压条件下可以缓慢变形而不破碎[20]。因此，(c-2) 样品表现出很高的平整性，而(b-2)则稍差一些，(a-2) 样品则未能保持样品的完整性，出现了圆环状的裂纹。(a-2) 样品的开裂证明，加压整形对较小面积的烧结体是有效的，但样品面积太大时，变形量的加大会使样品开裂。

图 5-9 是阳极支撑薄电解质复合结构在加压共烧之后的断面形貌。样品在宏观尺度上是平整的，但由电镜观察可以看到，一条裂纹垂直穿过 SDC 层并延伸进入阳极内部，而 SDC 表面断口附近的晶粒，相互间的烧结均不如其它部分的晶粒（图 5-9b）。这一裂纹的产生应该是由于 SDC 层具有高于阳极的烧结收缩率，但在加压条件下难以实现表面弯曲，应力无法释放而导致了 SDC 由表面向内部的垂直裂纹，并导致了应力集中而深入到阳极内部。这一结果说明，尽管加压烧结可以帮助样品提高平整性，但为了避免微观范围内电解质层结构的破坏，保持阳极与电解质烧结收缩率的一致性仍是十分重要的。

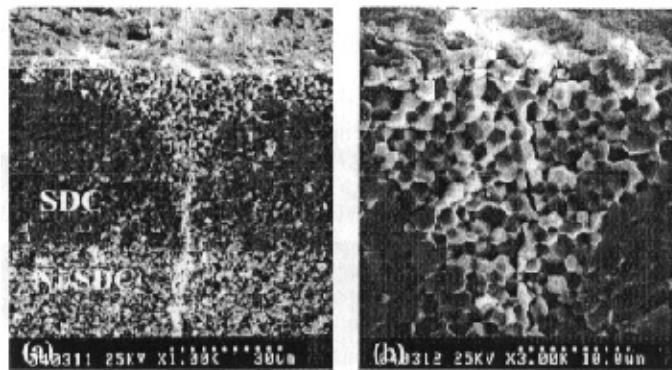


图 5-9 (a) Ni/SDC 阳极支撑的 SDC 电解质薄膜复合结构加压共烧后的断面形貌; (b) 为 a 的放大图

#### 5.2.4 结论

本节工作通过控制 SDC 与 NiO 粉体的预烧温度, 成功控制了电解质层与阳极层的烧结收缩率, 使电解质与阳极的烧结收缩率在 500-1400°C 的烧结过程中均保持一致。其中 600SDC 与 900SDC/600NiO 这一组合在 1400°C 烧结 5 小时后的烧结收缩率差异仅为 0.1%, 由它们制备的阳极支撑薄电解质层复合生坯在自由共烧状态与可以得到平整样品, 当采用加压烧结时, 平整性可以得到进一步的加强。对于收缩率差异大于 0.3% 的电解质-阳极组合, 复合双层坯体在自由烧结后表现出明显的变形, 但可以通过加压烧结方式来整平。当烧结收缩率差异大于 1% 时, 加压烧结的方式会导致较大面积的样品出现开裂, 同时也容易在电解质层内部产生微小的裂纹。所以, 在采用流延法制备阳极-电解质复合生坯并共烧制备 SOFC 时, 应该通过改变粉体灼烧温度等方法来控制烧结收缩率, 将两层的烧结收缩率差异控制在 1% 以下, 以保证样品的平整性。

### 5.3 电解质薄层的丝网印刷/离心沉降制备与共烧

#### 5.3.1 引言

丝网印刷是一种古老的技术, 与凹版印刷、凸版印刷、平板印刷并称为四大印刷术。其原理是印刷浆料与衬底通过一层丝网相分隔, 用一刮板将丝网压到衬底表面并刮走浆料, 移走丝网后在衬底上留下薄层的浆料。这一方法已经广泛用于多孔

陶瓷膜的制备，如太阳能电池[21]，燃料电池的多孔电极[22, 23]，各种传感器，电容器，以及铁电材料等。

目前，Peng等利用丝网印刷的方法在NiO/Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>衬底上成功制备了15μm厚的致密Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>电解质层，其电池性能在H<sub>2</sub>(3%H<sub>2</sub>O)条件下650°C达到0.36W/cm<sup>2</sup> [24]。另外还有文献报道用丝网印刷的方法制备了致密的BaCeO<sub>3</sub>薄膜[25]。

因为丝网印刷的方法可以很方便地在大面积的衬底上制备不同厚度的膜层，且易于工业化生产，所以在制备SOFC的薄电解质层上具有较强的应用潜力。本节工作将采用丝网印刷的方法在流延制备的阳极衬底上制备电解质层，并分析其共烧性能，以制备致密无缺陷的薄电解质层。

另外，离心沉降法在SOFC的薄电解质层制备上也有潜在的价值。Barnett等 [26] 采用离心沉降及在1400°C共烧的方法，在NiO/YSZ衬底上制备了25μm厚的致密YSZ层，其电池性能在1000°C达到1W/cm<sup>2</sup>。除此文献之外，少见其它用离心沉降制备SOFC膜的报道。Markmann等[27]用离心沉降的方法成型纳米Y-CeO<sub>2</sub>粉体，得到高的烧结密度。Kinemuchi等[28]研究了离心力辅助的烧结，以取代传统的加压烧结，在SiO<sub>2</sub>的液相烧结中取得了良好效果。在多孔陶瓷膜制备方面，离心法也得到了广泛的应用[29]。

因此，本节工作也尝试了在阳极衬底上离心制备电解质层之后共烧的方法。

### 5.3.2 实验

以商业YSZ造粒粉与碱式碳酸镍分解的NiO为原料，按YSZ:NiO=40:60质量比混合，流延成型制备阳极生坯。阳极生坯在1100°C预烧5小时后备用。

将共沸蒸馏法制备的YSZ粉体与一定比例的松油醇（6%乙基纤维素）混合研磨2小时，得到丝网印刷的浆料。在阳极生坯和已经预烧过的阳极衬底表面上分别通过丝网印刷方法制备YSZ电解质膜。膜层干燥之后，重复印刷以增加YSZ层的厚度。干燥之后在1350°C烧结5小时。

在离心沉降实验中，以碳酸盐共沉淀制备的SDC为原料制备电解质浆料，以碳酸盐共沉淀的NiO/SDC复合粉体为原料制备阳极过渡层浆料。将预烧过的NiO/SDC衬底置于过渡层浆料中，于离心机内离心沉降，在衬底上得到阳极过渡层薄膜；再将衬底移入电解质浆料中，再次离心沉降，得到电解质薄膜。膜层先经过缓慢干燥，再在1400°C下烧结。

烧结体的微观形貌通过扫描电镜(SEM, X-650, Hitachi)观察。

### 5.3.3 结果与讨论

图5-10a是以1100°C预烧过的NiO/YSZ为衬底，丝网印刷的YSZ薄膜在1350°C烧结后的表面形貌，其中出现了非常显著的裂纹。在烧结初期，YSZ膜由于有机物的脱除会产生收缩，而且在1100°C以下的烧结阶段，膜层也会有一定程度的烧结收缩，而此时预烧过的衬底尺寸不变，这就给电解质膜层带来大的应力而导致开裂。图5-10b是以流延生坯为衬底的YSZ膜表面在烧结后的形貌，已经消除了明显的裂纹。图5-10c为其断面形貌，可见在多孔的阳极衬底上已经形成了较为致密的YSZ膜层，厚度约为40μm。膜层的质量得到提高是因为在共烧时衬底与YSZ膜同时发生烧结收缩，利于减小阳极与电解质层界面上的应力，保证了YSZ层的致密与完整性。

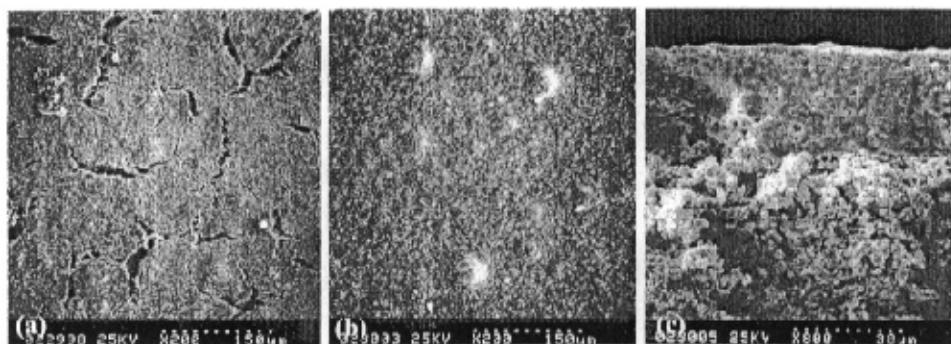


图 5-10 阳极衬底上丝网印刷 YSZ 膜层后 1350°C 共烧后的形貌 (a) YSZ 表面形貌，衬底在 1100°C 预烧 5 小时 (b) YSZ 表面形貌，衬底为流延生坯 (c) 样品 b 的断面形貌

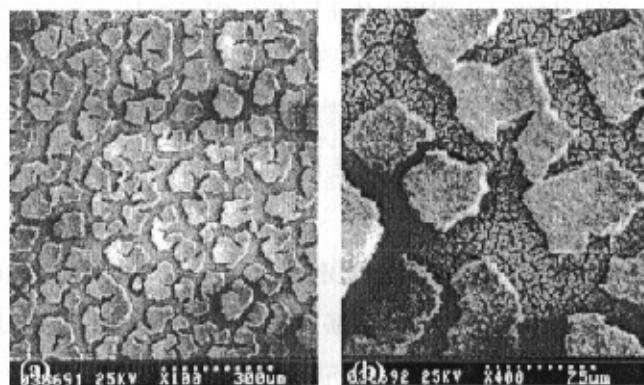


图 5-11 (a) 在刚性阳极衬底上离心沉降制备的 SDC 电解质层(顶层)与 SDC/NiO 阳极活化层(底层) 1400°C 烧结 5 小时后的表面形貌, (b) a 的放大图片

图5-11是在刚性阳极衬底上离心沉降制备的SDC电解质层（顶层）与SDC/NiO阳极活化层（底层）1400°C烧结5小时后的表面形貌。由于刚性衬底在共烧中不收缩，所制备的两层膜均开裂。由于SDC层与SDC/NiO两层的烧结活性及厚度均不相同，而且底层的阳极活化层直接受到刚性衬底的束缚，所以活化层呈现出与顶层的SDC层不同的开裂形态，呈细小碎裂状，而SDC层的碎块则大得多（图5-11b）。因此，在离心涂膜共烧工艺中，对衬底与膜层烧结收缩率的调配仍然是十分重要的。

#### 5.3.4 结论

本节采用了丝网印刷法与离心沉降法在流延制备的阳极衬底上制备了电解质薄膜层。在共烧过程中，预烧过的刚性衬底对薄膜生坯有强烈的束缚作用，阻止膜层水平方向的收缩，结果使膜层开裂；当采用流延生坯为衬底时，衬底与丝网印刷制备的电解质膜共同产生烧结收缩，避免了过大应力的产生，得到了约40μm厚的较致密的电解质薄膜。这部分工作证明了用丝网印刷法及离心沉降法制备电解质薄膜在工艺上简单可行，但首先应对衬底与膜层的烧结收缩率进行良好的调配，避免共烧过程中膜层的破坏。

### 5.4 小结

本节工作针对SOFC的共烧工艺进行了详细研究，采用了低成本、易放大的多层流延工艺与丝网印刷工艺制备了阳极支撑的薄电解质层复合结构，研究了阳极与电解质层各自的烧结收缩性能对共烧结体形状与微结构的影响。在多层流延制备的复合体共烧过程中，只有两层收缩率相差小于0.3%的样品在自由烧结状态下保持平整，而收缩率相差大于0.3%的样品，表现出明显的烧结变形。采用加压烧结在一定程度上可以防止样品的宏观变形，但当两层烧结收缩率相差太大时，会导致宏观裂纹的出现。通过加压烧结保持了宏观平整性的复合坯体，也容易在电解质内部产生贯穿性的微小裂纹。以丝网印刷方式制备的阳极支撑薄电解质复合膜，只有当衬底为流延生坯，共同实现烧结收缩时，才可能得到完整、致密的电解质层。如果采用预烧过的刚性衬底，则容易导致样品的开裂。

本节的工作证明，在SOFC共烧工艺中必须对支撑体与电解质层的烧结收缩率进行仔细调配，以保证电解质膜的性能。实验中采用的多层流延与丝网印刷工艺是易于工业放大的技术路线，研究结果对将来的工业生产有重要的参考意义。

**参考文献:**

- [1] W. X. Li and J. J. Lannutti, "Curvature evolution in LTCC tapes and laminates", *Ieee Transactions On Components And Packaging Technologies*, 28 (1), 2005, 149-156.
- [2] T. Hu, H. Jantunen, A. Deleniv, S. Leppavuori and S. Gevorgian, "Electric-field-control led permittivity ferroelectric composition for microwave LTCC modules", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (4), 2004, 578-583.
- [3] M. Wang, Z. X. Yue, J. Zhou, L. T. Li and Z. L. Gui, "Co-firing behavior and interfacial structure of dielectric/ferrite composites for multi-layer LC filters", *Journal*, 224-2 (Issue), 2002, 151-154.
- [4] C. Lu, W. L. Worrell, C. Wang, S. Park, H. Kim, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels", *Solid State Ionics*, 152 2002, 393-397.
- [5] T. Fukui, S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura and T. Inagaki, "Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with La(Sr)Ga(Mg)O<sub>3</sub> electrolyte film", *J. Power Sources*, 106 (1-2), 2002, 142-145.
- [6] H. Ohrui, T. Matsushima and T. Hirai, "Performance of a solid oxide fuel cell fabricated by co-firing", *J. Power Sources*, 71 (1-2), 1998, 185-189.
- [7] H. Middleton, S. Diethelm, R. Ihringer, D. Larrain, J. Sfeir and J. Van Herle, "Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO<sub>3</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (6), 2004, 1083-1086.
- [8] R. E. Mistler, Princeton, N. J., Germany Patent, (1971) 2107797.
- [9] L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson and S. J. Visco, "Supported electrolyte thin film synthesis of solid oxide fuel cells", *Annual Review Of Materials Research*, 33 2003, 169-182.
- [10] P. Z. Cai, D. J. Green and G. L. Messing, "Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates.2. Viscoelastic stress computation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (8), 1997, 1940-1948.
- [11] R. H. Zuo, L. T. Li and Z. L. Gui, "Modified cofiring behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag-30Pd alloy metallization", *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 326 (2), 2002, 202-207.
- [12] J. W. Choe, J. N. Calata and G. Q. Lu, "Constrained-Film Sintering Of A Gold Circuit Paste", *J. Mater. Res.*, 10 (4), 1995, 986-994.
- [13] J. Bang and G. Q. Lu, "Densification Kinetics Of Glass-Films Constrained On Rigid Substrates", *J. Mater. Res.*, 10 (5), 1995, 1321-1326.
- [14] A. Tsvelikh, W. Thompson, A. Easton and I. Freshwater, "A geometrical finite element model of the sintering process of advanced ceramics", *Computational Materials Science*, 3 1995, 457-464.

- [15] A. Selcuk, G. Merere and A. Atkinson, "The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, 36 (5), 2001, 1173-1182.
- [16] W. X. Li, K. Hasinska, M. Seabaugh, S. Swartz and J. Lannutti, "Curvature in solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, 138 (1-2), 2004, 145-155.
- [17] S. H. Lee, G. L. Messing and D. J. Green, "Warpage evolution of screen printed multilayer ceramics during co-firing", *Journal*, 264-268 (Issue), 2004, 321-328.
- [18] C. Herring, "Effect of change of scale on sintering phenomena", *J. Appl. Phys.*, 21 1950, 301-303.
- [19] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokuya, "Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting", *Ceramics International*, 24 (3), 1998, 229-241.
- [20] 张清纯, "陶瓷材料的力学性能", 材料科学与测试技术丛书, 科学出版社, 北京, 1987.
- [21] P. Hahne, E. Hirth, I. E. Reis, K. Schwichtenberg, W. Richtering, F. M. Horn and U. Eggenweiler, "Progress in thick-film pad printing technique for solar cells", *Sol. Energy Mater.*, 65 (1-4), 2001, 399-407.
- [22] J. Q. Li and P. Xiao, "Fabrication and characterisation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>/metal interfaces for application in SOFCs", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (5), 2001, 659-668.
- [23] R. N. Basu, S. K. Pratihar, M. Saha and H. S. Maiti, "Preparation of Sr-substituted LaMnO<sub>3</sub> thick films as cathode for solid oxide fuel cell", *Mater. Lett.*, 32 (4), 1997, 217-222.
- [24] R. R. Peng, C. R. Xia, X. Q. Liu, D. K. Peng and G. Y. Meng, "Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> films prepared by screen-printing", *Solid State Ionics*, 152 2002, 561-565.
- [25] G. Y. Meng, P. Wang, Y. F. Gu and D. K. Peng, "Preparation and characterization of barium cerate-based thick membranes using a screen printing process", *Solid State Ionics*, 136 2000, 209-213.
- [26] J. Liu and S. A. Barnett, "Thin yttrium-stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cells by centrifugal casting", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (12), 2002, 3096-3098.
- [27] J. Markmann, A. Tschope and R. Birninger, "Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics", *Acta Mater.*, 50 (6), 2002, 1433-1440.
- [28] Y. Kinemuchi, K. Watari and K. Uchimura, "Centrifugal sintering of ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (7), 2004, 2061-2066.
- [29] K. H. Kim, S. J. Cho, K. J. Yoon, J. J. Kim, J. Ha and D. I. Chun, "Centrifugal casting of alumina tube for membrane application", *J. Membr. Sci.*, 199 (1-2), 2002, 69-74.

## 第六章 SOFC制备技术中辅助材料对性能的影响

### 6.1 引言

在SOFC的制备工艺中，除了对材料本身的性能及制备技术进行研究外，辅助材料对电池性能的影响也是应该引起注意的一个重要问题。这里所说的辅助材料是指样品烧结时所用的压板与垫板。陶瓷样品一般不能直接与炉膛表面接触，必须放在承烧板上，即垫板。如果需要采用第五章中所介绍的加压烧结方式，则必须利用某种形式的压板来提供压力。

在陶瓷工艺研究中，研究者们着力表征的对象是烧结体本身，而对于垫板与压板影响烧结体性能的认识，常常局限于经验范围之内。但事实证明，许多时候辅助材料对性能的影响会超出我们的预期范围。本章中针对垫板材料对SDC烧结体电学性能的影响，以及在共烧工艺中采用的压板对电解质复合膜潜在的威胁进行实验分析，为工业生产中技术路线的确定提供参考。

### 6.2 垫板材料对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 电学性能的影响

#### 6.2.1 引言

在陶瓷材料的电学性能表征过程中，晶界电导率与晶粒电导率是经常被提及的话题[1-4]，研究的重点一般针对制备方法，烧结过程，晶粒生长等因素对晶界电导与晶粒电导的影响。一般来讲，在较低的操作温度下，晶界电导率对样品的有效电导率起到控制作用[5]，因此对中温SOFC的电解质具有重要影响。研究发现，晶界中的Si和其它杂质的富集程度[6, 7]，晶粒间直接接触状态[8]，晶界处电荷层的发育程度[9]等因素都会明显影响晶界电导率。

垫板材料对烧结样品电导率的影响主要是通过反应或引入杂质等渠道来进行。本节将采用多种实验室经常使用的垫板，分析其对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$  (SDC) 烧结体电学性能的影响。

#### 6.2.2 实验

实验的第一步是挑选垫板材料。对于SOFC的流延制备与共烧工艺路线而言，

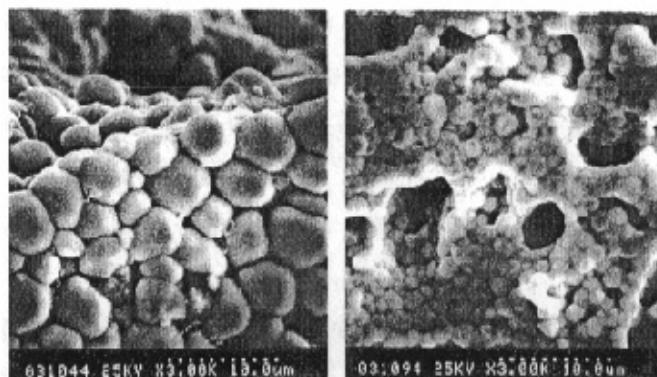


图 6-1. 在 1400°C 烧结时 SDC 坯体与多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垫板的接触部分发生反应区域的微观形貌。

我们希望垫板具有如下性能：（1）具有多孔结构，利于有机物的脱除反应；（2）易于加工，可以方便地得到所需要的形状、大小、重量；（3）不与样品反应；（4）价格低廉。在最初的挑选中，一种常见的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垫板似乎是合适的样品，满足上述(1)(2)(4)条原则，但当其用于SDC的承烧板在1400°C烧结后，SDC与其发生了严重的反应，如图6-1所示，出现了明显的液相烧结。这一现象的原因是多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垫板中含有多组分、低熔点的添加剂，在高温下可与SDC发生反应。因此，这一垫板不能直接使用，需要在垫板上加一层辅助材料来阻止其与SDC直接反应。这一层辅助材料我们选用NiO粉体，因为NiO是阳极材料，本身不与SDC反应，而且NiO与多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垫板的反应程度十分有限，是作为阻挡层的合适材料。本工作中一共采用了7种垫板材料，如表6-1所示。在各垫板上烧结的样品，与垫板具有相同的编号。

表6-1 七种不同垫板的编号及属性

No.	垫板属性
1#	致密刚玉板
2#	多孔 $\text{ZrO}_2$ 电子陶瓷承烧板
3#	SiC板
4#	多孔 $\text{ZrO}_2$ 电子陶瓷承烧板，表面涂覆NiO粉体
5#	多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 垫板，表面涂覆NiO粉体
6#	纯NiO垫板，并用NiO粉覆盖样品
7#	纯SDC垫板，并用SDC粉覆盖样品

草酸盐共沉淀SDC粉体经干压成型，置于各垫板上，并用刚玉坩埚盖住以避免其它气氛的干扰。样品在1500°C空气气氛中烧结5小时后，进行性能表征。

样品表面经打磨后，涂上Ag电极，采用交流阻抗谱仪（IM6E）测试其电学性能，频率范围为1MHz-1Hz，电压为5mV。测试温度范围在400-600°C之间。晶粒电导率、晶界电导率、坯体有效电导率按照本论文2.3节所述进行计算，均为宏观电导率。

烧结后的样品表面经打磨抛光后，在1450°C热腐蚀0.5小时后，采用扫描电镜（Kyky 1010B）观察其晶粒形貌。

### 6.2.3 结果与讨论

图6-2为1#-7#各样品在500°C时的交流阻抗谱线，其数据均根据样品尺寸进行了归一化处理，各谱线的相对位置直接表示了样品电学性能的高低。在不同垫板上烧结的SDC，表现出了明显不同的电学性能。如果对这些效应不事先加以考虑，当这些垫板用作SDC基SOFC的烧结垫板时，电池性能将会受到不易察觉的影响。

图6-3是根据样品尺寸与交流阻抗数据计算得到的晶界电导率、晶粒电导率及前两者共同作用得到的有效电导率。可见垫板对晶粒电导率的影响较小，而对晶界电导率的影响十分显著，从而也显著影响了样品的有效电导率。

由图6-3可见，电学性能最好的是7# SDC垫板的样品，这表明当有效防止其它杂质入侵的时候，可以保证SDC的高的电池性能。6# NiO垫板的性能稍差，表明Ni在SDC体相中有一定程度的扩散，对电学性能稍有影响。考虑到阳极支撑型的SOFC一般在1400°C或更低的温度下共烧，NiO的扩散不会如此严重，因此对SDC电学性

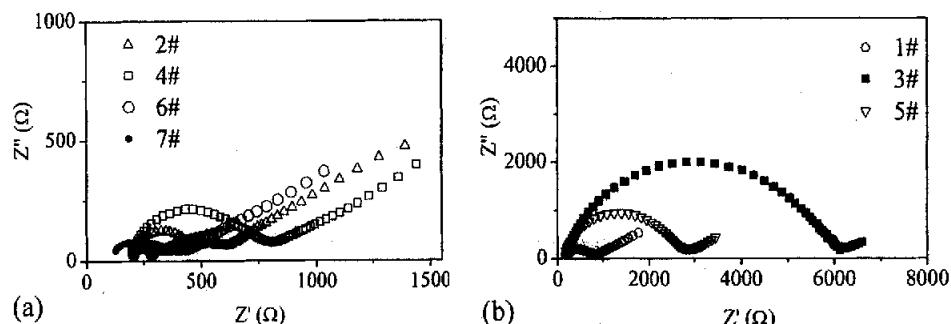


图 6-2. 1#-7#样品在 500°C 下的阻抗谱图

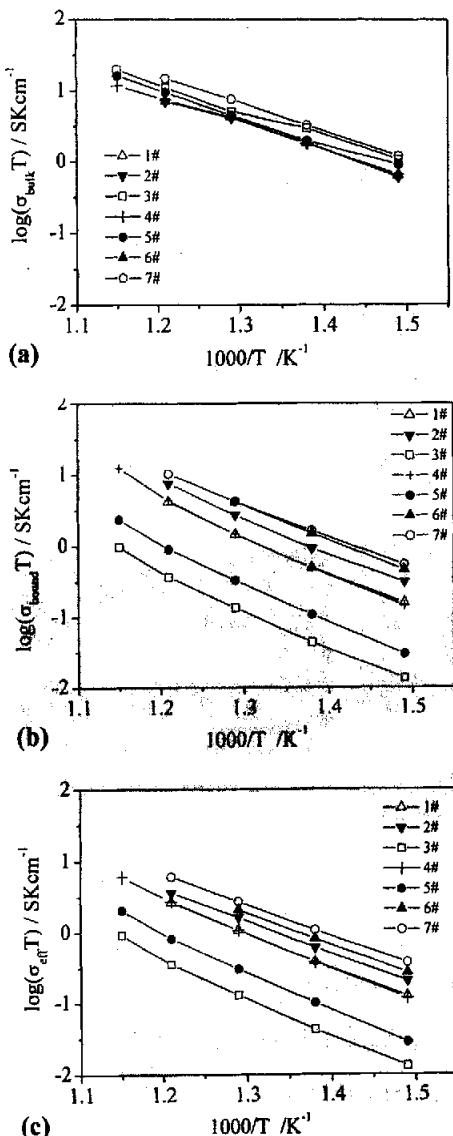


图 6-3。1#-7# SDC 烧结体的电导率与温度关系  
 (a) 晶粒电导率 (b) 晶界电导率 (c) 有效电导率

能的影响不会很大，这也是NiO在电池中得到广泛应用的原因之一。常用的1#致密刚玉板对SDC的电导率也产生了阻碍作用，这证明Al<sup>3+</sup>也扩散入SDC内部影响了电导率[6]。2#多孔ZrO<sub>2</sub>板性能较差，因为它一般用于1000°C以下低温共烧电子陶瓷的承烧板，在1500°C条件下，难免会有其中一些低熔点添加剂组分产生扩散，对SDC性能带来破坏作用。当2#多孔ZrO<sub>2</sub>板与NiO层相结合时，4#垫板并没有表现出好的效果，反而进一步影响了电导率，这可能是两者的负面影响相互结合并增加了对SDC的影响。在6#烧结板上，NiO层确实有效地阻止了SDC与多孔Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>垫板间的直接反应，但并没能消除垫板对SDC电导率的影响。在所有垫板中，SiC板表现出最差的效果，使SDC的晶界电阻明显增大，大大降低了SDC的电导率。这一结果应该是由于Si在高温下向SDC晶界发生了明显的扩散。因此，SiC板是不适合用于高温烧结SDC电解质的情况的。

表6-2是各样品在500°C时的电导率数据以及在400-600°C内的电导活化能，其中可以更清楚地看出垫板材料对SDC电学性能的影响。其中，3#SiC样品比7#样品的晶界电导率要低近30倍。各样品晶粒电导活化能介于0.724-0.834eV之间，晶界电导活化能介于0.908-1.098之间，可见晶界电导活化能总是高于晶粒电导活化能，且二者的差值受到垫板材料的影响。

表6-2是各样品在500°C时的

表6-2 七种不同垫板相应的SDC坯体的电学性能

序号	$\sigma_{500^\circ\text{C}}$ (S/cm)			$E_{\text{bulk}}(\text{eV})$	$E_{\text{bound}}(\text{eV})$
	$\sigma_{\text{effective}}$	$\sigma_{\text{bulk}}$	$\sigma_{\text{bound}}$		
1 #	0.0014	0.0055	0.0019	0.826	1.010
2 #	0.0021	0.0054	0.0035	0.834	0.985
3 #	0.0002	0.0067	0.0002	0.724	1.076
4 #	0.0014	0.0054	0.0019	0.797	1.049
5 #	0.0004	0.0059	0.0004	0.740	1.098
6 #	0.0027	0.0055	0.0054	0.803	0.948
7 #	0.0036	0.0100	0.0055	0.780	0.908

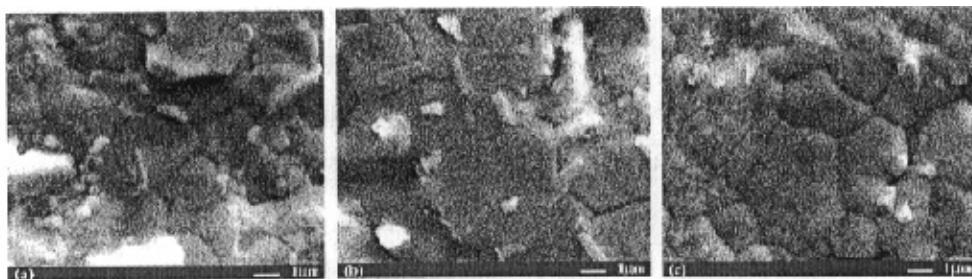


图 6-4 SDC 在不同垫板上烧结后的晶粒生长情况 (a) 3#, SiC 板 (b) 6#, NiO 板 (c) 7#, SDC 板

图6-4是有代表性的在3# SiC板, 6# NiO板, 7# SDC板上烧结的SDC坯体的晶粒发育形貌, 三个样品的晶粒发育均完好, 但从晶粒尺寸上看, 与7#样相比, 3#样的晶粒尺寸略小, 这应该是由于晶界中扩散入的Si杂质限制了晶粒的生长[7, 10]; 6#样的晶粒尺寸则略大, 这应该是由于晶界中扩散入的Ni杂质提高了晶粒生长的速度[11]。

#### 6.2.4 结论

本节采用了7种不同的垫板, 分析了它们作为SDC电解质材料的承烧板时对样品电学性能的影响, 结果证明SDC同质垫板可以防止其它杂质的干扰, 是最合适的垫板材料。而其它多种材料, 尤其是SiC板, 对SDC的电学性能有严重影响, 不适合用作SDC电解质或相应的SOFC的烧结垫板。

### 6.3 压板对电解质薄膜的破坏现象

在共烧工艺当中，由于各层烧结收缩率的精确控制较为困难，故经常采用加压烧结的方式来保证共烧样品的平整性。当阳极支撑薄电解质层复合生坯加压共烧时，样品会发生明显的收缩，压板就容易对电解质薄膜产生破坏作用。这一现象可以通过扫描电镜被明显地观察到，如图6-5所示。其破坏类型可以分为压迫坑状和刻划沟状等类型。当电解质层的厚度很薄时，压板带来的这一类型破坏作用是致命的，在工艺技术上必须尽量避免。

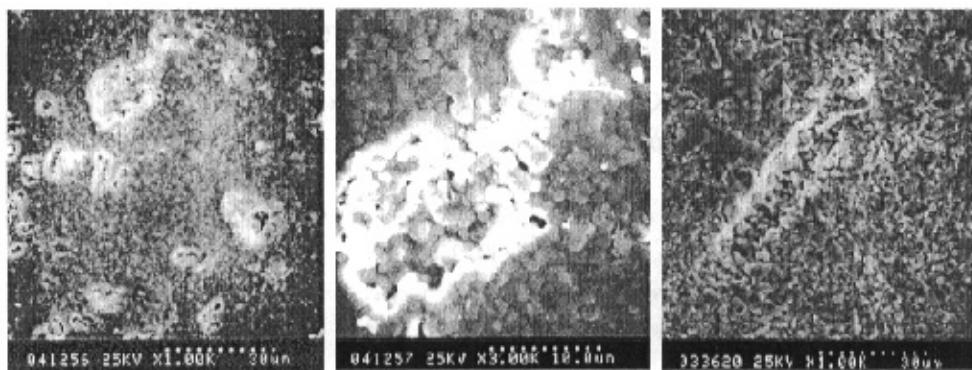


图 6-5 在加压烧结时阳极支撑的 SDC 电解质薄膜表面受衬底破坏的区域形貌

### 6.4 小结

本章工作针对SOFC制备工艺中，十分重要但一般不太引起注意的辅助材料对烧结体性能的影响进行了研究。通过交流阻抗谱的方法，证明烧结垫板的材料类型对SDC烧结体的电学性能具有明显影响，多种常用的烧结垫板，如刚玉板、多孔 $ZrO_2$ 板、多孔 $Al_2O_3$ 板，尤其是SiC板，对SDC的电学性能，主要是晶界电导率有极大的破坏作用。因此，在烧结过程中应该尽可能选择同质烧结垫板，避免杂质的影响。另外，还发现烧结压板对阳极支撑薄电解质层的破坏作用不可忽视，必须加以避免。

本章研究结果对SOFC及其它功能陶瓷的烧结工艺具有很强的指导作用，特别是对工业化生产技术路线的确定具有参考价值。

## 参考文献:

- [1] T. S. Zhang, P. Hing, H. T. Huang and J. Kilner, "Ionic conductivity in the  $CeO_2-Gd_2O_3$  system ( $0.05 \leq Gd/Ce \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation", *Solid State Ionics*, 148 (3-4), 2002, 567-573.
- [2] S. K. Tadokoro and E. N. S. Muccillo, "Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of  $CeO_2-Y_2O_3$  ceramics", *J. Alloys Compd.*, 374 (1-2), 2004, 190-193.
- [3] T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan and J. A. Kilner, "Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated  $Ce_0.8Gd_0.2O_2$ -delta powders treated via a high-energy ball-milling process", *J. Power Sources*, 124 (1), 2003, 26-33.
- [4] J. Van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Sintering behaviour and ionic conductivity of yttria-doped ceria", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (9), 1996, 961-973.
- [5] B. C. H. Steele, "Appraisal of  $Ce_{1-y}GdyO_2-y/2$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ C$ ", *Solid State Ionics*, 129 (1-4), 2000, 95-110.
- [6] R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-boundary effect in ceria doped with trivalent cations: I, microstructure and microanalysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (9), 1986, 641-646.
- [7] R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-boundary effect in ceria doped with trivalent cations: II, microstructure and microanalysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (9), 1986, 647-651.
- [8] X. Guo, W. Sigle and J. Maier, "Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (1), 2003, 77-87.
- [9] C. Y. Tian and S. W. Chan, "Ionic conductivities, sintering temperatures and microstructures of bulk ceramic  $CeO_2$  doped with  $Y_2O_3$ ", *Solid State Ionics*, 134 (1-2), 2000, 89-102.
- [10] J. S. Lee, K. O. Choi, B. K. Ryu, B. C. Shin and I. S. Kim, "Effects of alumina additions on sintering behavior of gadolinia-doped ceria", *Ceramics International*, 30 (5), 2004, 807-812.
- [11] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering of nanocrystalline  $CeO_2$  ceramics", *Advanced Materials*, 13 (14), 2001, 1081-1085.

## 攻读博士学位期间发表的学术论文

- [1] Haibin Li, Changrong Xia, Xiaohong Fang, Xi He, Xiaoliang Wei and Guangyao Meng, "Co-sintering of SDC/NiO-SDC bi-layers prepared by tape casting", *Key Engineering Materials*, 280-283, 2005, 779-784.
- [2] Haibin Li, Changrong Xia, Minhui Zhu, Zuoxing Zhou, Guangyao Meng, "Reactive  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics", *Acta Materialia*, 2005, in press.
- [3] Haibin Li, Changrong Xia, Minhui Zhu, Zuoxing Zhou, Xiaoliang Wei, Guangyao Meng, "Increasing the sinterability of tape cast oxalate-derived doped ceria powder by ball milling", *Ceramics International*, 2005, in press.
- [4] Haibin Li, Changrong Xia, Zuoxing Zhou, Minhui Zhu, Guangyao Meng, "Improving the Anode Microstructure for SOFC with Co-precipitated Composite NiO/ $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  Powder", *Journal of Materials Science*, 2005, accepted.
- [5] J. G. Cheng, H. B. Li, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "Gradient Ni/SDC anodes for solid oxide fuel cells by tape casting", *Materials Science Forum*, 423-425, 2003, 449-452.
- [6] J. G. Cheng, H. B. Li, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "Properties of Ni/SCO anode supports prepared by tape casting", *Rare Metal Materials And Engineering*, 32 (12), 2003, 986-990.
- [7] S. W. Zha, H. B. Li, C. R. Xia, X. Q. Liu and G. Y. Meng, "Electrochemical properties of  $La0.8Sr0.2Ga0.8Mg0.2O2.8$  electrolyte and its application to SOFCs", *Chemical Journal Of Chinese Universities-Chinese*, 24 (3), 2003, 506-508.

## 申报专利

- [1] 孟广耀, 程继贵, 李海滨, 夏长荣, 刘杏芹, 彭定坤, 一种中温固体氧化物燃料电池PEN多层膜及其制备方法, 中国专利申请号: 01127229.5 (2001年)