

· 实验矿物岩石地球化学 ·

注浆法制备 YSZ 固体电解质及其性能研究

窦 静^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍¹, 张 磊^{1,2}, 王光伟^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

目前, 广泛应用的氧传感器和固体氧燃料电池 (SOFC) 中大量使用氧化锆基固体氧离子电解质。而在氧化锆基固体氧离子电解质中, 一般使用最多的是掺杂 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 材料 (简称 YSZ)。在氧传感器和固体氧燃料电池的工作条件下, 电解质的主要作用是在电极间传导离子, 因此, 电解质具有足够高的离子导电率是其应用的基础。

基于 Y_2O_3 - ZrO_2 体系, 人们进行了大量的研究工作。研究表明, YSZ 的电导率随 Y_2O_3 掺杂浓度而发生变化, 在 Y_2O_3 掺杂浓度达到 8%~9% 摩尔时全稳定的 ZrO_2 表现出最高的氧离子电导率。因此, 瞄准 8%~9% 摩尔 Y_2O_3 掺杂浓度, 研究制备具有优良机械物理特性、化学和热稳定性以及电化学性能的 YSZ 固体电解质成为近年来人们研究的热点问题。

YSZ 固体电解质的成型方法有很多, 但大都用于制作 YSZ 薄膜, 且制作设备昂贵、工艺复杂, 尤其在制作具复杂外形和结构的 YSZ 器件时操作难度很大, 因此大大限制了 YSZ 电解质的推广和应用。本文采用注浆成型法 (具有设备和工艺简单, 可制备复杂的器件以及注件结构均匀等特点), 制备出具有复杂外形和结构以及优良性能的 YSZ 固体电解质。希望文中结果对未来人们采用注浆成型法制备复杂 YSZ 固体电解质器件能有重要的借鉴作用。

实验以多孔石膏模具为成型载体, 以 8 mol % 钇稳定氧化锆粉末为原料, 以阿拉伯树胶为分散剂和粘结剂。将阿拉伯树胶 (占 YSZ 干粉质量的 2%~3%) 和 YSZ 粉加入到乙醇和水的混合溶液中, 充分搅拌制得固相含量为 50% 的混合物。再于氧化铝球磨罐中将混合物球磨 2~3 h 后, 利用真空装置进行除气, 得悬浮性稳定、气泡含量极少的 YSZ 浆料。将上述制得的浆料不断注入到石膏模中, 直到液面不再下沉。然后低温烘至半干, 脱模制得素坯, 将制得的素坯于 200 MPa 高压下等静压加压约 1 min, 放于硅钼棒电炉中在不同的温度下 (1 350~1 550℃) 烧结 3 h, 最后自然冷却到室温。

实验结果: 用比重瓶法测量烧结样品密度; 通过测定烧结前后样品的几何尺寸, 计算线收缩率; 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和交流阻抗谱分别对烧结样品的微结构和电导性能进行表征。结果表明: 烧结温度对样品的致密度有显著的影响, 表明烧结温度越高, 样品的致密度越好, 其中 1 550℃ 烧结 3 h, 样品的相对密度可达 96.6%。烧结条件下的样品进行阻抗谱测定结果见表 1。表 1 表明, 随着操作温度的升高, YSZ 电解质的电导率不断增加。高于 400℃, 电导率增加迅速, 至 500℃ 时, 本工作中 1 550℃ 下烧结的 YSZ 样品其氧离子电导率即已超过其投入实际应用所要求的基本值 10^{-3} S/cm。

表 1 1 550℃ 烧结 3 h 的 YSZ 在不同测量温度下的电导率

测量温度 (°C)	250	300	350	400	450	500	550
电导率 σ (S/cm)	4.50×10^{-7}	3.11×10^{-6}	1.66×10^{-5}	7.58×10^{-5}	3.45×10^{-4}	2.97×10^{-3}	1.10×10^{-2}

基金项目: 国家 863 计划项目 (2006AA09Z205); 国家自然科学基金资助项目 (40573046); 中国科学院重大科研装备研制项目 (YZ200720); 贵州省科学技术基金项目 (黔科合 J 字 [2006] 2105)