

陶瓷燃料电池电解质流延膜的烧结工艺及其性能研究*

贺连星 温廷珏 吕之奕

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和微结构开放实验室 上海 200050)

摘 要

本文采用“三明治式多孔夹板”烧结方法制得了均匀致密的、用于燃料电池的固体电解质膜材, 用 SEM 方法观察了膜材的微观形貌, 还用复数阻抗频谱仪对烧结膜材的电导性能进行了测定, 实验结果表明, 所采用的烧结工艺能有效解决单层厚膜烧结中易出现的起翘与开裂问题, 所制得的膜材的电性能亦能满足陶瓷燃料电池的要求。

关 键 词 流延法, 厚膜烧结

分 类 号 TM 911

1 引言

陶瓷燃料电池, 是在高温下将化学能直接转化成电能的高效能源转换装置^[1,2]。其损耗主要集中在电解质材料的内阻损耗。为了提高电池的电流密度和功率密度, 应尽量降低电解质膜材的内阻损耗。用干压成型法, 即使通过研磨也很难达到 0.1mm 以下, 且材料利用率低, 不利于批量生产, 而化学气相沉积 (CVD) 法, 则因源材料价格昂贵, 制造成本高而难以推广应用。流延法是最适于制造大面积薄平陶瓷材料的重要工艺方法。关于陶瓷燃料电池厚膜素坯的研究制备, 在另文已有详细报道^[3], 本文重点探讨了极薄单层厚膜有关烧结的问题。

2 实验方法

2.1 实验装置

为了使素坯中塑性剂与粘结剂热分解的尾气能及时排出, 同时防止素坯烧结中的起翘与开裂, 设计了如图 1 所示的三明治式带孔夹板烧结装置 (气孔率为 50%~60%), 采用此法无需单独排塑和预烧结, 使有机相的烧除与烧结一次完成, 从而可以简化烧结工艺。

2.2 性能测试

用阿基米德排水法测定了烧结膜材的密度及显气孔率, 用扫描电镜 (SEM) 对素坯及烧结膜材的形貌及微结构进行了观察, 用 LCR 复数阻抗谱仪对烧结膜材的电导率进行了检测。

* 1997-01-13 收到初稿, 02-27 日收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (59572028)

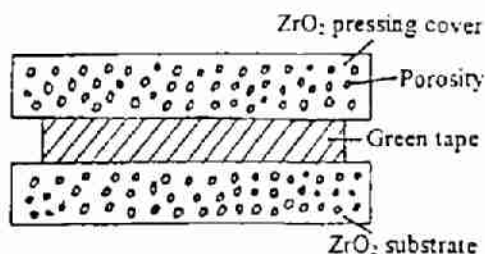


图 1 “三明治式夹板”烧结装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of "sandwich" sintering

生较大的密度梯度,严重时会导致素坯开裂。此外,因溶剂挥发快,塑性剂与粘结剂难以在干燥前填充溶剂挥发留下的气孔,从而在上表面留有許多“凹坑”,在下表面留下许多细小的气孔;而在富含溶剂气氛环境下,因溶剂挥发慢,溶剂挥发留下的气孔可为塑性剂与粘结剂所填充,因而表面气孔少,上下表面素坯较均一。图 2(a)、(b) 分别为空气中自然干燥及在富含溶剂气氛环境下干燥的素坯在 1450°C 烧结,保温 5h 所得的烧结膜片的断面 SEM 图片。由图 2(a) 可看出膜片上表面有一约 $5\mu\text{m}$ 的致密层,而下表面则存在一些细小的气孔,这验证了素坯上下表面存在密度梯度的事实,同时也说明以下二个问题: (1) 所采用的流延料浆是分散稳定的,料浆颗粒在干燥过程中无沉降; (2) 上层塑性剂在干燥过程中有少量挥发,而图 2(b) 则均匀致密,说明在富含溶剂气氛条件下干燥,可降低素坯的密度梯度,获得均一致密的膜材。

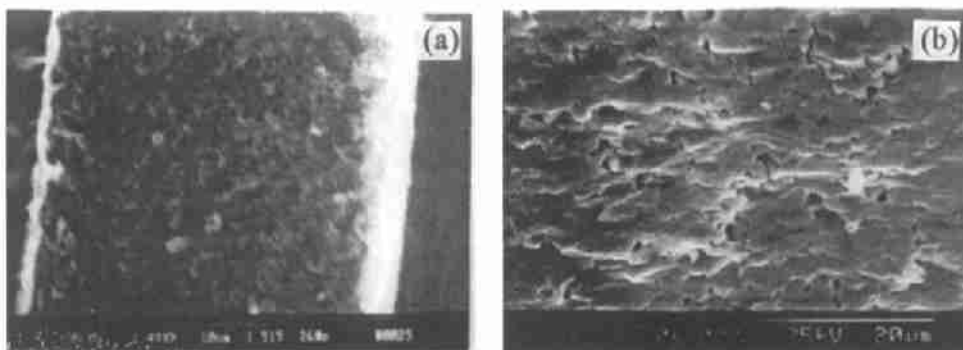


图 2 烧结膜材断面 SEM 图片

Fig.2 Fracture surface of sintered tape

(a) Cast under solvent-lean atmosphere, (b) Cast under solvent-saturated atmosphere

3.2 烧结工艺及烧结膜片性能检测

采用三种不同的升温速率对流延膜素坯进行了热重分析 (TGA), 其失重曲线如图 4 所示。由图知, $180\sim 450^{\circ}\text{C}$ 是塑性剂与粘结剂的烧除温区, 且分解温度随着升温速率的降低而有所降低, 到 500°C 止, 素坯失重完毕。根据热重分析结果, 在 $20\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的有机相烧除温

3 实验结果及讨论

3.1 素坯形貌分析

素坯的均一性直接影响烧结膜材的质量, 素坯质量的好坏, 一方面取决于料浆组成及分散均匀稳定性, 另一方面干燥环境对它影响也很大。在空气中无溶剂气氛条件下干燥时, 上表面因溶剂挥发快, 塑性剂与粘结剂很快在表面形成一层极薄的“聚合物硬皮”^[4], 它抑制下层溶剂的挥发, 使上下表面不能同时干燥收缩, 在素坯厚度方向会产生

较大的密度梯度, 严重时会导致素坯开裂。此外, 因溶剂挥发快, 塑性剂与粘结剂难以在干燥前填充溶剂挥发留下的气孔, 从而在上表面留有許多“凹坑”, 在下表面留下许多细小的气孔; 而在富含溶剂气氛环境下, 因溶剂挥发慢, 溶剂挥发留下的气孔可为塑性剂与粘结剂所填充, 因而表面气孔少, 上下表面素坯较均一。图 2(a)、(b) 分别为空气中自然干燥及在富含溶剂气氛环境下干燥的素坯在 1450°C 烧结, 保温 5h 所得的烧结膜片的断面 SEM 图片。由图 2(a) 可看出膜片上表面有一约 $5\mu\text{m}$ 的致密层, 而下表面则存在一些细小的气孔, 这验证了素坯上下表面存在密度梯度的事实, 同时也说明以下二个问题: (1) 所采用的流延料浆是分散稳定的, 料浆颗粒在干燥过程中无沉降; (2) 上层塑性剂在干燥过程中有少量挥发, 而图 2(b) 则均匀致密, 说明在富含溶剂气氛条件下干燥, 可降低素坯的密度梯度, 获得均一致密的膜材。

区内，采用较慢的升温速率 0.5°C/min，其后以 2°C/min 的速率快速升温至烧结温度 1400

表 1 样品的体积密度及显气孔率与烧结条件的关系

Table 1 Dependence of the apparent porosity and density of samples on sintering condition

Sintering temperature/°C)	1400	1450	1500	1550
Holding time/h	8	5	5	4
Density /g·cm ⁻³	5.39	5.43	5.56	5.65
Apparent porosity/%	9.52	6.29	2.97	1.12

~1550°C 保温烧结. 表 1 为不同烧结温度下膜材的密度及显气孔率.

用 LCR 复数阻抗频谱仪对烧结膜材的电导性能进行了测定, 结果如图 4、5 所示. 由图 5 知, $\lg\sigma$ 对 $1/T$ 满足近直线关系, 在 1000°C 测得的电导率为 $0.524\times10^{-2}(\text{Qcm})^{-1}$, 从复阻抗谱图(图 4)知, 烧结膜的电阻损耗主要集中在晶界电阻上, 要进一步提高其电导率必须降低晶界电阻. 通常可通过如下二条途径解决: (1) 进一步优化流延工艺, 降低素坯制备中各有机添加剂的用量, 以提高烧结膜材的密度, 降低烧结膜材的气孔率以降低晶界内阻. (2) 添加少量的 Al_2O_3 或 Bi_2O_3 , 使膜材的晶界内阻降低 [5].

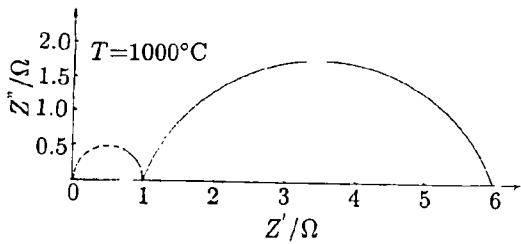


图 4 烧结膜材的复数阻抗图
Fig.4 Complex impedance plots of sintered tape

4 结论

引进带孔夹板法简化了单层极薄流延膜材的烧结工艺, 无需单独排塑, 使有机相的烧除与烧结一次完成, 同时, 有效地解决了素坯烧结中易发生的起翘与开裂问题.

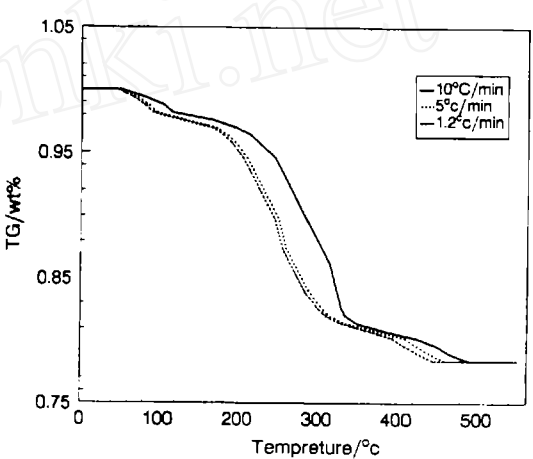


图 3 ZrO_2 素坯的热重分析图
Fig.3 Thermal gravimetric analysis of ZrO_2 green tape

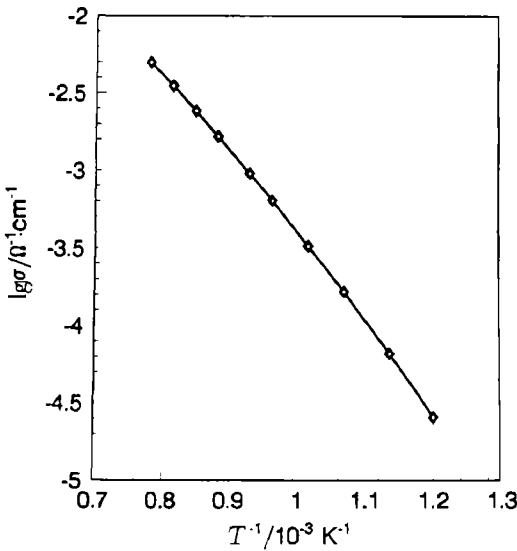


图 5 烧结膜材的 $\lg\sigma$ vs $1/T$ 图
Fig.5 Plot of $\lg\sigma$ vs $1/T$ of sintered tape

引进富含溶剂气氛的干燥环境, 有效地降低了素坯的密度梯度, 得到了致密均一的烧结膜材, 通过膜材电导性能的测定, 说明用流延法制备的厚膜材料满足燃料电池电性能要求, 同时由本研究工作还找到了有望进一步降低膜材内阻损耗, 改进膜材电导性能的途径.

参 考 文 献

- 1 Minh Ngugen Q. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, **76** (3): 563-588
- 2 马紫峰, 林维民. 电源技术, 1993, **17** (3): 29-34
- 3 贺连星, 温廷琰. 吕之奕, (待发表)
- 4 Pluckentt kevinp, Caceres Carlos H, Hughes Christoph, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (8): 213-244
- 5 郭 新, 袁润章. 中同科学 (E 辑), 1996, **26** (1): 79-84

Study of Sintering Technique and Properties of Tape-casting Electrolyte for Ceramic Fuel Cell

HE Lian-Xing WEN Ting-Llian LU Zhi-Yi

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

A "sandwich" sintering method was employed for YSZ electrolyte membranes which were prepared by tape casting. Smooth and dense electrolyte membranes suitable for ceramic fuel cell were obtained. The microstructures and electrical conductivity of sintered tape was determined. The experimental results showed that the sintering technique used is efficient for making electrolyte membranes, and their electronic conductivities were good enough for ceramic fuel cells.

Key words tape casting, sintering of green tape