

电沉积制备氧化钇稳定的二氧化锆薄膜*

王振华¹ 孙克宁² 沈哲敏¹ 沈水云¹ 张乃庆²

1. 哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001
2. 哈尔滨工业大学基础与交叉科学研究院 哈尔滨 150001

摘 要 采用恒压电沉积方法在 Ni-YSZ(氧化钇稳定的氧化锆) 阳极基体上制备 YSZ 电解质膜, 研究了悬浮体系 YSZ 含量、外加电压、沉积时间对电沉积过程及 YSZ 膜层质量的影响。结果表明, YSZ 含量为 20 g/L, 沉积电压为 10 V, 沉积时间 5 min 时, 恒压电沉积一次即可得到均匀致密的 YSZ 膜。膜层与基体结合紧密, 厚度约为 10 μm。

关键词 无机非金属材料, 电沉积, 薄膜, 钇稳定的二氧化锆

分类号 TB321, TM911

文章编号 1005-3093(2009)01-0108-05

Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films by an electrophoretic deposition method

WANG Zhenhua¹ SUN Kening^{2**} SHEN Zhemin¹ SHEN Shuiyun¹ ZHANG Naiqing²

1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 50001

2. Academy of Fundamental and Interdisciplinary Sciences, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.90510006 and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province No.ZJG0703.

Manuscript received April 16, 2008; in revised form June 6, 2008.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0451)86412153, E-mail:keningsun@yahoo.com.cn

ABSTRACT Yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on Ni/YSZ substrates were prepared by electrophoretic deposition under constant voltage. Effects of YSZ content, applied voltage and deposition time on electrophoretic processes and YSZ film properties were investigated. Results showed that dense YSZ films can be obtained when 20 g/L YSZ suspension was used and a deposition voltage of 10 V was applied for 5 min. YSZ film contacts with anode substrate compactly with a thickness of 10 μm.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, electrophoretic deposition, film, yttria-stabilized zirconia (YSZ)

氧化钇稳定的二氧化锆 (YSZ) 在较宽的氧分压范围内有较高的离子电导率、化学稳定性和机械强度, 广泛用作固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的电解质材料^[1]。为了降低 SOFC 的工作温度和减小电池内阻, 需要将 YSZ 薄膜化。制备 YSZ 薄膜的方法有电化学气相沉积^[2]、物理气相沉积^[3]、等离子喷涂^[4]、溶胶-凝胶^[5]、丝网印刷^[6]和流延^[7]等。近年来, 电沉积在这个领域中得到了广泛的应用^[8-15]。与其他方法相比, 电沉积法^[14]设备简单、成本低; 基质形状不受限制, 可以在形状复杂的电极上成型;

成膜快、适用于大规模加工; 膜厚均匀且易于控制; 可连续进料, 料液循环利用, 无污染物排出。通常报导的电沉积^[14]通过一次沉积制备的膜层致密性达不到电解质要求, 需要重复沉积、煅烧循环多次, 周期长, 对基体的催化活性损害大。为了实现电沉积-烧结一次即可获得致密的电解质膜, 需要对电沉积的过程及各因素的作用机理进行系统的研究。

本文采用恒压电沉积方法在 NiO/YSZ 阳极基体上电沉积 YSZ 电解质膜, 研究悬浮体系 YSZ 含量、外加电压和沉积时间等参数对电沉积过程和 YSZ 膜层质量的影响。

1 实验方法

电沉积实验以 Ni-YSZ 阳极为基础, 先将 NiO 和 YSZ 粉末按照 1:1 的比例混合均匀, 并加入 10%(质

* 国家自然科学基金 90510006 及黑龙江省自然科学基金 ZJG0703 资助项目。

2008 年 4 月 16 日收到初稿; 2008 年 6 月 6 日收到修改稿。

本文联系人: 孙克宁, 教授

量分数,下同)的淀粉作为造孔剂,球磨 24 h. 加入 1% 的 PVA 作为粘接剂,充分研磨后压制直径为 20 mm,厚度约为 1 mm 的阳极基体. 然后置于箱式电阻炉中于 1300 °C 下烧结,得到 NiO-YSZ. 最后将其在 800 °C 氢气气氛中还原 1 h,得到导电性良好的 Ni-YSZ.

称取一定质量的 YSZ 粉末,用超声波分散于丙酮中形成悬浮体系,在分散过程中加入适量的 I_2 作为成核剂. 将 Ni-YSZ 阳极基体置于自制电泳槽中作为负极,以不锈钢板为对电极,两极间距为 2.5 cm. 实验中使用数字源表 Model 2400 Series Sourcemeter (Keithley Instruments, Inc) 作为电压源,同时精确测量电泳过程中的电流变化. 使用 LabVIEW 软件编程实现与计算机互联,自动控制沉积时间并采集沉积电流. 将沉积了电解质的基体在空气中自然干燥 24 h 后,在 1500 °C 空气中烧结 6 h,得到致密的电解质薄膜. 用 SEM(HITACHI, S-4700) 观察电泳沉积 YSZ 电解质膜的表面形貌.

2 结果与讨论

在电泳过程中沉积量与沉积时间的关系^[16]为

$$W = \frac{C \cdot \mu \cdot U \cdot t}{d} \quad (1)$$

其中 W 为沉积量; C 为悬浮液的浓度; μ 为电泳淌度 ($m^2/V \cdot s$); $U = U_{ap} - U_{dep}$, U_{ap} 为槽电压, U_{dep} 为沉积层中的电压降; t 为沉积时间; d 为两极间距. 电泳淌度的定义为

$$\mu = \frac{\xi \varepsilon}{4\pi \eta} \quad (2)$$

其中 ξ 为 zeta 电位, ε 为悬浮液的介电常数, η 为悬浮液的动力学粘度. 则沉积量 W 与悬浮液浓度、沉积电压和沉积时间的函数关系为

$$W = \frac{C \cdot \xi \cdot \varepsilon \cdot (U_{ap} - U_{dep}) \cdot t}{4\pi \eta d} \quad (3)$$

2.1 YSZ 含量对电泳过程的影响

悬浮体系中 YSZ 的含量会对电泳后所得的 YSZ 膜的形貌有较大影响. 一方面,要求悬浮体系固含量不能过高,以使 YSZ 颗粒在沉积过程中能达到均匀分散;另一方面,要求体系具有一定的浓度,以保证一定的沉积速率. 实验中采用线性电位扫描的方法,研究了 YSZ 含量对电泳过程的影响. 外加电压随时间线性增大,扫描速率 50 mV/s,记录每个电压对应的电流值(图 1).

从图 1 可以看到,在相同电位下,YSZ 含量为 10 g/L 的悬浮体系的沉积电流小于浓度为 20 g/L 和 25 g/L 的悬浮体系,因为悬浮体系中 YSZ 的含量较

小. 当 YSZ 浓度从 20 g/L 增加为 25 g/L 时,在同一电位下,25 g/L 体系沉积电流小于 20 g/L. 其原因可能是,在电场作用下悬浮体系 YSZ 粒子有发生团聚而沉降的趋势,且沉降趋势随着浓度和电场强度的增大而增加. 这使得 YSZ 浓度为 25 g/L 的悬浮液因沉降作用而减少了有效的颗粒沉积数,体系的电流因此降低. 同时,如果悬浮液浓度过大则颗粒之间相互碰撞的几率增大,在颗粒还未沉积到基体表面时即发生团聚,导致所得涂层较为疏松. 如果浓度过低则沉积速度也低,需要较长的时间才能沉积足够厚度的膜层,如果提高沉积电压以维持沉积速度则导致沉积层不致密. 实验结果表明,采用 YSZ 含量为 20 g/L 的悬浮液可以在较短沉积时间内沉积一定厚度的膜层.

2.2 外加电压对电泳过程的影响

电泳沉积包括粒子的定向移动和在电极表面沉积两个串联过程,外加电压是这两个部分进行的驱动力. 在 YSZ 含量一定的条件下,研究了外加电压对电泳过程的影响. 选用 20 g/L 的 YSZ 悬浮液分别进行了 5 V、10 V、15 V、20 V 和 30 V 的恒压电泳实验,电泳时间为 5 min,结果如图 2 所示.

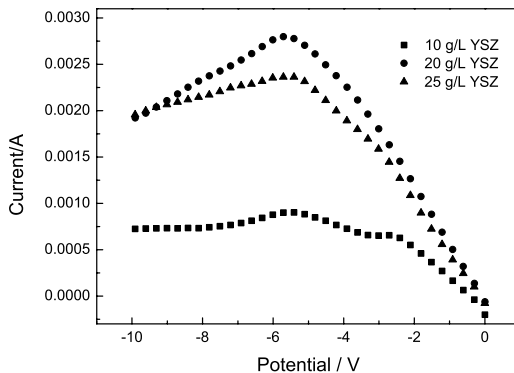


图 1 YSZ 含量不同的悬浮体系线性电位扫描曲线

Fig.1 Curves of linear potential scan for suspension system with different YSZ contents

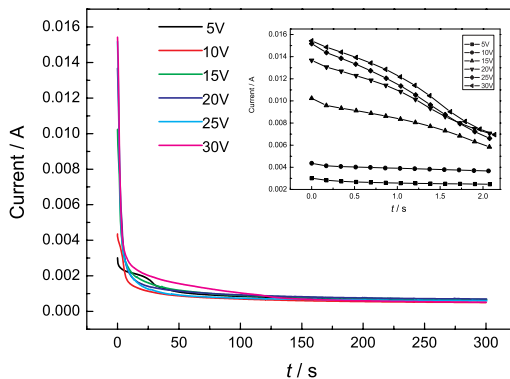


图 2 不同外加电压下沉积电流随沉积时间变化曲线

Fig.2 Relationship curves of deposition current with deposition times at different applied voltages

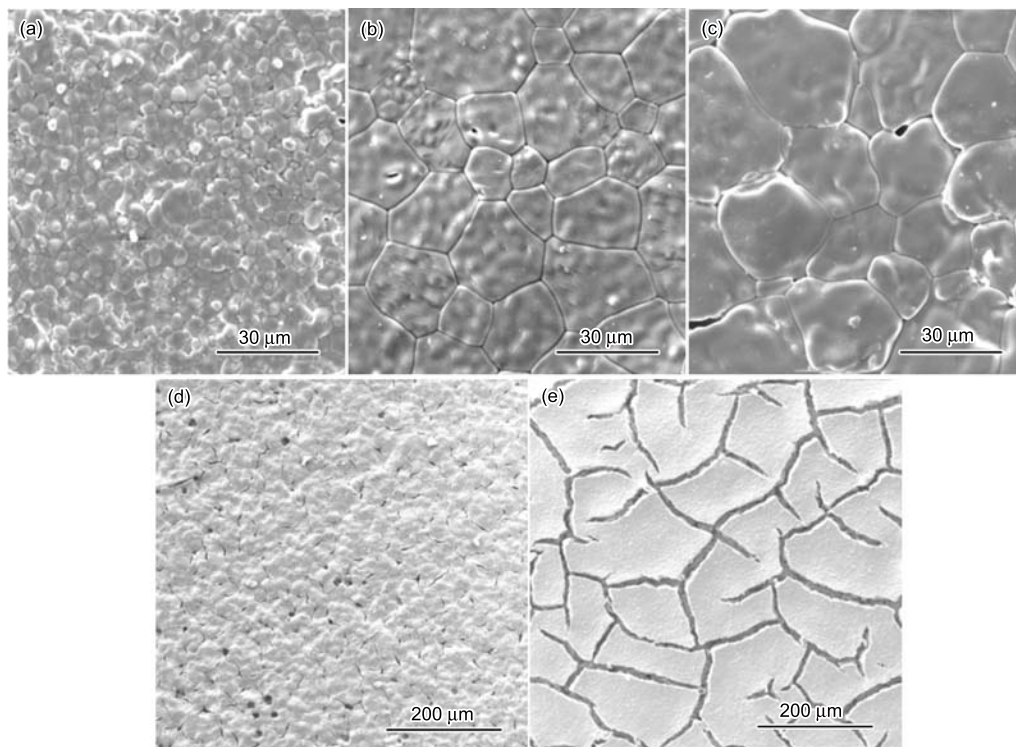


图3 不同电压下电泳得到的电解质膜 SEM 照片

Fig.3 SEM photography of YSZ films deposited at different voltages. (a) 5 V; (b) 10 V; (c) 15 V; (d) 20 V; (e) 30 V

图2表明,电泳的起始电流值随着外加电压的增大而增大,说明悬浮液中的带电粒子受到的电场力越大,沉积在电极表面的颗粒数越多.沉积60 s后,电流逐渐接近同一值.在较高电压的作用下初始电流较大,沉积速度比较高;同时,沉积速度高也使沉积层中的电压降 U_{dep} 增大的较快,由式(3),YSZ膜的沉积速率逐渐降低,导致沉积电流的减小.外加电压越大,电流减小的趋势越快,YSZ的沉积进行60 s后,沉积速度趋于稳定,电流值基本不再变化.

图3为YSZ浓度为20 g/L,在不同电压下沉积5 min制备的YSZ膜层的SEM照片.从图3可见,电压为5 V时,YSZ颗粒之间结合良好,但是膜较薄,有部分阳极区域没有完全覆盖.其原因可能是电压过低,电泳驱动力小,YSZ颗粒堆积不紧密.电压增加到10 V得到了致密性良好的均匀的YSZ膜.当电压超过15 V时,YSZ膜出现不同程度的裂缝.研究结果表明,YSZ浓度为20 g/L、沉积电压为10 V时可以获得均匀致密的YSZ电解质膜.

2.3 沉积时间对YSZ膜质量的影响和电解质膜的微观形貌

为了进一步分析沉积电压、沉积时间对电泳沉积过程的影响,称量沉积前后基体的重量变化,研究不同电压下YSZ的沉积量与沉积时间的关系.同时,对在不同沉积电压下沉积时间为1-5 min的薄膜烧

结后的表观形貌进行了比较,结果如图4和表1所示.

图4表明,沉积量随着沉积电压的升高和沉积时间的增加而增大,与式(3)吻合;在沉积一段时间后,曲线的斜率随时间而减小,说明沉积速度逐渐降低^[17].这是由于沉积时间延长,相应的电流密度逐渐降低(图2).

由表1可知,在固定两极间距的前提下,采用10 V的恒压电泳制度可以得到致密的YSZ电解质膜,而采用20 V,30 V的电压则无论多长沉积时间皆不能获得良好的YSZ膜层.在电泳沉积过程中,

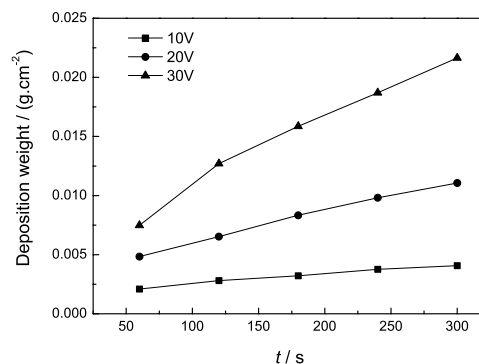


图4 不同电压下沉积量与沉积时间的关系

Fig.4 Relationship between deposition weight and deposition times at different applied voltages

表 1 在不同沉积电压和沉积时间下制备的 YSZ 膜层烧结后的表面形貌

Table 1 Surface morphology of YSZ films prepared at different applied voltages and deposition times

Applied voltage/V	Deposition time/min				
	1	2	3	4	5
10	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack
	Very less	Very less	Some	Less crack	Severe
20	crack	crack	micro-crack		crack
	Very less	Less crack	Less crack	Severe	Disrepair
30	crack			crack	

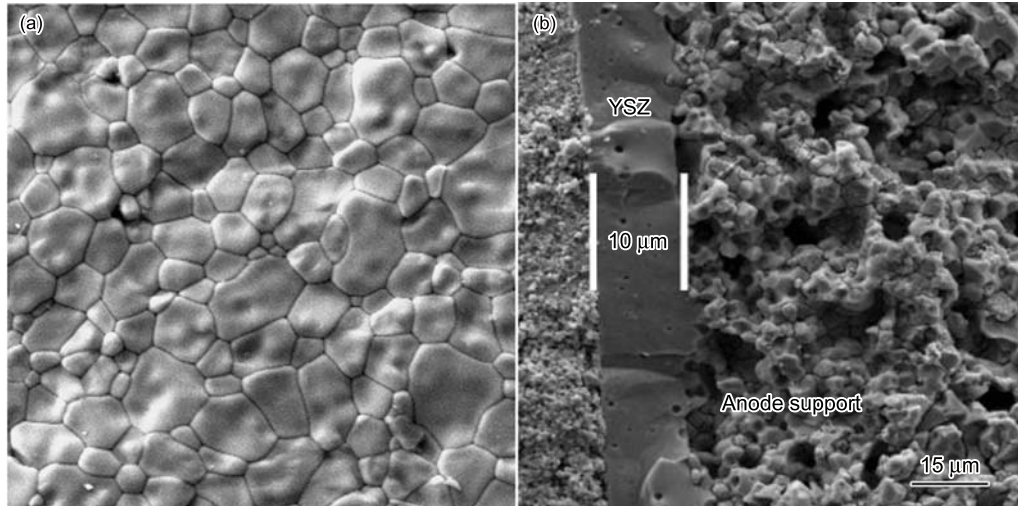


图 5 恒压 10 V 电泳 5 min 的 YSZ 电解质 SEM 照片

Fig.5 SEM photography of YSZ film prepared by electrophoretic deposition with 10 V for 5 min
(a) surface photograph, (b) cross-section photograph

沉积层的颗粒组成取决于所施加电场强度的大小, 当沉积的 YSZ 颗粒达到很好的级配时, 膜层即与基体之间有很好的物理结合, 形成均匀致密的结构. 沉积电压越低, 较小的颗粒就越易于优先在基体上沉积, 沉积层由相对较细的颗粒组成, 可以得到连续均匀分布且较为致密的沉积层. 若提高沉积电压, 则电场中的分散粒子获能越大, 导致分散体系中某些絮状团聚体也能发生沉积和堆积^[18]. 并且电压越高, 粒子的迁移越快, 沉积并堆积的粒子来不及重排, 导致在烧结过程中出现裂缝. 为保证 YSZ 电解质膜的致密性, 恒压 10 V 沉积时间 5 min 为比较理想的电泳制度.

通过优化电泳沉积参数, 选用 YSZ 含量为 20 g/L 的悬浮体系, 对恒压 10 V、沉积时间 5 min 的 YSZ 电解质膜进行了 SEM 测试. 从膜的表面照片 (图 5a) 可以看到, YSZ 晶粒结合紧密, 并没有明显的裂缝和微裂纹; 截面照片 (图 5b) 显示, YSZ 膜与阳极基体结合紧密, 界面清晰, 膜平均厚度约 10 μm .

3 结 论

在用电泳沉积制备 YSZ 膜过程中, YSZ 含量、外

加电压和沉积时间是影响电泳过程及 YSZ 膜层质量的重要参数. 采用 YSZ 含量为 20 g/L、外加电压为 10 V、沉积时间 5 min 的电泳制度仅经过沉积 - 烧结一次即可制备出厚度为 10 μm 的致密 YSZ 薄膜.

参 考 文 献

- 1 HAN Minfang, PENG Suping, *Solid Oxide Fuel Cell Components and Manufacture Processes* (Beijing, Chinese Science Press, 2004) p. 19
(韩敏芳, 彭苏萍, 固体氧化物燃料电池材料及制备 (北京, 科学出版社, 2004) p.19)
- 2 B.Uday, Electrochemical vapor deposition of solid oxide films, *Solid State Ionics*, **52**, 227(2002)
- 3 J.Will, A.Mitterdorfer, C.Kleinlogel, D.Perednis, L.J.Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, **131**(1-2), 79(2000)
- 4 Changjiu Li, Chengxin Li, Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC, *Solid State Ionics*, **177**, 2065 (2006)

- 5 Changrong Xia, Huaqiang Cao, Hong Wang, Pinghua Yang, Guangyao Meng and Dingkun Peng, Sol-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide, *Journal of Membrane Science*, **162**(1-2), 181 (1999)
- 6 Yaohui Zhang, Xiqiang Huang, Zhe Lu, Xiaodong Ge, Jiahua Xu, Xianshuang Xin, Xueqing Sha, Wenhui Su, Effect of starting powder on screen-printing YSZ film used as electrolyte in SOFCs, *Solid State Ionics*, **177**, 281 (2006)
- 7 LI Jigang, SUN Kening, KONG Jiangrong, Fabrication of Ni-YSZ/YSZ compound substrate membranes using tape casting method and performance measurements, *Chemical Industry and Engineering Progress*, **27**(1), 135(2008)
(李吉刚, 孙克宁, 孔江榕, 流延法制备 Ni-YSZ/YSZ 复合基膜及性能测试, *化工进展*, **27**(1), 135(2008))
- 8 H.Negishi, N.Sakai, K.Yamaji, Application of electrophoretic deposition technique to solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1682(2000)
- 9 J.Will, M.Hrushka, L.Gubler, Electrophoretic deposition of zirconia and porous anodic substrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 328 (2001)
- 10 T.Ishishara, K.Sato, Y.Takita, Electrophoretic deposition of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 electrolyte films in solid oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 913(1996)
- 11 I.Zhitomirsky, A.Petric, Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2055(2000)
- 12 H.Negishi, K.Yamaji, Electrophoretic deposition of YSZ powders for SOFC, *Journal of Materials Science*, **39**, 833(2004)
- 13 ZHANG Heng, DONG Xinfu, LIN Weiming, The application of electrophoretic deposition technique for preparing SOFC electrolyte films, *Chinese Journal of Power Sources*, **29**(12), 837(2005)
(张恒, 董新法, 林维明, 电泳沉积在制备 SOFC 电解质膜中的应用, *电源技术*, **29**(12), 837(2005))
- 14 LU Lizhu, HU Husheng, XIE Huiqin, LI Lingchuan, Mechanism and kinetics of electrophoretic deposition (EPD) of yttria-stabilized zirconia (YSZ) film, *Engineering Chemistry & Metallurgy*, **19**(2), 97(1998)
(卢立柱, 胡湖生, 谢慧琴, 李陵川, 电泳沉积法制备固体电解质薄膜的沉积速率和沉积机理, *化工冶金*, **19**(2), 97(1998))
- 15 LU Lizhu, DIAN Hongwei, XIE Huiqin, Fabrication of yttria-stabilized zirconia (YSZ) film by combined operation of electrophoretic deposition and electrochemical deposition, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**(5), 525(2001)
(卢立柱, 贲泓威, 谢慧琴, 用电泳沉积 - 电沉积联合法制备二氧化锆 (YSZ) 薄膜, *材料研究学报*, **15**(5), 525(2001))
- 16 I.Zhitomirsky, L.Galor, Electrophoretic deposition of hydroxyapatite, *Journal of Material Science: Material in medicine*, **8**(4), 213(1997)
- 17 I.Zhitomirsky, A.Petric, Electrophoretic deposition of electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Material Science*, **39**, 825 (2004)
- 18 Y.H.Lee, C.W.Kuo, C.J.Shih, I.M.Hung, K.Z.Fung, S.B.Wen, M.C.Wang, Characterization on the electrophoretic deposition of the 8 mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by a sol-gel process, *Materials Science and Engineering A*, **445-446**, 347(2007)