

# 氧化铝、硝酸铝复合 YSZ 的烧结性能、电性能及力学性能

雷 泽, 王浩然, 景俊萌, 杨志宾, 彭苏萍

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 分别以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为铝源与氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 机械混合, 经干压技术和高温烧结制得 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料。通过扫描电子显微镜、电化学交流阻抗谱和三点弯曲测试等方法对样品进行分析和测试, 研究了不同铝源和添加量对 YSZ 电解质烧结性能、电导率及力学性能的影响。结果表明: 适量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  复合均能够促进 YSZ 的烧结, 提高其电导率和抗弯曲强度;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作铝源的复合样品的烧结性能和电导率优于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  铝源, 但其强度低于同比例  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  铝源。其中, 加入 0.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (质量分数) 时, 所制备的复合电解质经 1350 °C 烧结 10 h 后的相对密度为 98.8%, 800 °C 时的电导率达  $0.0703 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。基于该材料制备的电解质支撑型单元电池在 800 °C 时以氢气为燃料的最大功率密度为  $308 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 高于纯 YSZ 电解质电池, 并表现出良好的稳定性。

**关键词:** YSZ; 氧化铝; 硝酸铝; 复合材料; 电解质

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3059-06

固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 是一种高效环保的新型能量转换装置, 在分布式供电、小型便携式供电和大规模发电等方面有广泛的应用前景<sup>[1-5]</sup>。电解质是 SOFC 中的关键部分, 其中 8 mol% 氧化钇稳定氧化锆 (8YSZ) 是目前应用最广泛的电解质材料<sup>[6]</sup>。然而, 烧结温度过高、中低温电导率下降和力学性能较差等问题限制了其在 SOFC 中的应用<sup>[7]</sup>。为了解决这些问题, 研究人员通过向 YSZ 中加入  $\text{MnO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>[10]</sup>、 $\text{MgO}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[12]</sup> 等氧化物来改善 YSZ 的性能, 而加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以同时改善烧结性能、增强力学性能和提高电导率, 且由于原料的性质、杂质含量和复合工艺的不同,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 YSZ 的影响也不尽相同<sup>[12-16]</sup>。

Mori 等<sup>[17]</sup>发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以去除 YSZ 晶界的杂质, 提高晶界电导率, 从而使总电导率随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 (0~1, 质量分数, %) 的增加而增加。少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够促进 YSZ 的烧结, Suárez 等<sup>[18]</sup>发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量小于 3% 时, 利于 YSZ 烧结致密; 而 Hassan 等<sup>[19]</sup>的研究表明合适的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量应小于 1%。这些差异可能是由于 YSZ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的物理性质不同造成的, Yu 等<sup>[20]</sup>用不同粒径的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 YSZ 进行复合, 发现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的粒径大小对 YSZ 烧结性能和电导率存在影响。研究人员<sup>[7,14,17]</sup>普遍认为添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有助于大幅提高 YSZ 的力学性能, 但过多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加会显著降低 YSZ 的电导率, 因此研

究既能提高 YSZ 力学性能又能保证电导率不严重下降的复合比例具有非常重要的意义。针对不同形式第二相复合 YSZ 的影响进行研究, Banjuraizah 等<sup>[21]</sup>发现不同铁源对 YSZ 的电导率产生的影响不同, 然而, 对于不同铝源对 YSZ 性能的影响鲜有报道, 与此同时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对 YSZ 性能影响的机理还不够清晰<sup>[22,23]</sup>。

本实验以不同比例的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  对 YSZ 进行复合, 研究不同铝源对 YSZ 烧结性能、电导率及力学性能的影响规律。以优化的 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料为电解质构建电解质支撑型单元电池, 评价其电化学性能。

## 1 实 验

分别添加一定配比氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Macklin, 99.9%) 和硝酸铝 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Macklin, 99%) 于 YSZ (8YSZ, 苏州华清京昆公司), 然后以无水乙醇为介质混合球磨 24 h, 经干燥、预烧、研磨、过筛, 得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /YSZ 复合样品 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :YSZ=0.5%, 1%, 3%, 5%, 8%, 12%, 质量分数;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ :YSZ 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计)。将上述 6 种不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的样品分别标记为 0.5AL, 1AL, 3AL, 5AL, 8AL 和 12AL; 将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为铝源的复合样品标记为 0.5AN, 1AN, 3AN, 5AN, 8AN 和 12AN。将各组样品在 200 MPa 压力下分别干

收稿日期: 2019-09-06

基金项目: 国家重点研发计划专项资助 (2017YFB0601904)

作者简介: 雷 泽, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院化工系, 北京 100083, 电话: 010-62339587, E-mail: zelei@ipe.ac.cn

压成直径为 20 mm 的片状和 3 mm×4 mm×30 mm 条状坯体，在空气气氛下经 1350 °C 等温烧结 10 h，用砂纸对烧结后的样品进行打磨后经金刚石喷雾精抛光。在电解质圆片两侧分别丝网印刷 NiO/YSZ 阳极和 Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC, 宁波索福人公司) 隔离层，烘干后于 1200 °C 烧结 2 h。在 GDC 隔离层上丝网印刷 La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCFN) 阴极<sup>[24]</sup>，经 1100 °C 烧结 2 h，最终得到电解质支撑型单电池，阴极有效面积为 0.3 cm<sup>2</sup>。

采用阿基米德排水法确定各组样品的相对密度。采用 JEOL JSM-7001F Prime 型扫描电子显微镜观测样品的表面形貌，并用该扫描电子显微镜装配的 INCA X-MAX 型能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析元素含量。在电解质圆片两侧刷涂银浆，通过交流阻抗法测量样品在空气气氛中的电导率，测量频率范围为 0.1 Hz~1 MHz。采用万能试验机 (ZWICK-Z020, ZWICK) 对条状样品进行三点弯曲试验测量弯曲强度。以加湿氢气为燃料气 (3%H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>, 50 mL/min)，空气为氧化剂，研究单电池在 800 °C 的电化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结性能

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量对 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合样品经 1350 °C 等温烧结 10 h 后相对密度的影响规律如图 1 所示。由图 1 可以看出，在 YSZ 中添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 对复合材料的烧结致密度的影响均表现出先增加后降低变化趋势。随着添加量从 0% 增加至 1%，样品的相对密度从 97.5% 分别增加到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 99.3% 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 98.2%；此后，随着添加量继续增加至 12%，样品相对密度逐渐降低。这是由于少量氧化铝提高了晶界的流动性，促进晶粒生长，有利于材料的致密化烧结。与此同时，氧化铝/空气界面的自由能小于 YSZ/空气和 YSZ/氧化铝界面的自由能，因此加入过多的氧化铝容易产生气孔，不利于材料的致密化<sup>[20]</sup>。Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的加入使材料的相对密度降低较大，这可能与 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 分解形成的 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒粒度大小及其分布有关。

### 2.2 微观结构

图 2 为上述各样品表面 SEM 照片，同时在图 2f 中插入了黑色晶粒的点扫描 EDS 谱 (表明图中的黑色晶粒为氧化铝)。为便于比较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量对 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合样品晶粒大小的影响，将由 SEM 照片确定的晶粒尺寸列于表 1 中。由图 2 和表 1 发现，未添加任何氧化铝的 YSZ 经 1350 °C 烧结 10 h 后的表面

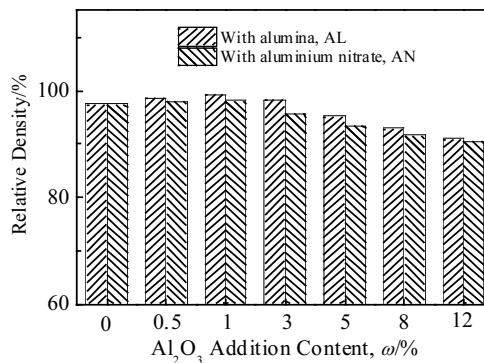


图 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量对 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合样品经 1350 °C 等温烧结 10 h 后相对密度的影响

Fig.1 Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> addition on relative density of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite samples sintered at 1350 °C for 10 h

已经非常致密，无明显孔洞，其平均晶粒尺寸为 1.71 μm；向 YSZ 中加入氧化铝后，氧化铝弥散分布在晶界和晶粒内部。少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 加入后均促进了 YSZ 晶粒的长大，分别增大到 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 2.6 μm 和 1% Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 2.57 μm，晶粒的生长粗化有利于 YSZ 的进一步烧结致密化，这与图 1 中相对密度的变化规律一致。这主要是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 YSZ 晶界处偏析，与晶界处的杂质形成低熔点物质，从而起到液相助烧作用，加速晶粒长大和材料的致密化。此后，随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量的继续增加 (>1%)，晶粒不再继续长大，反而呈下降趋势，如：当以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量为 12% 时，YSZ 的晶粒尺寸下降为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 0.69 μm 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的 0.38 μm。这主要是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 YSZ 的弹性模量和热膨胀系数差别较大，过多的氧化铝晶粒会钉扎晶界，限制晶粒的生长<sup>[25]</sup>。总体上，Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为铝源时对晶粒的细化效果要高于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，这可能是不同铝源复合引起氧化铝在 YSZ 基体中的粒度大小和分布状态不同所致。

### 2.3 电导率

各样品在 800 °C 下的电导率随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的变化如图 3 所示。由图 3 可以看出，其总电导率随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加均呈先增大后减小的趋势，纯 YSZ 电导率 0.047 S·cm<sup>-1</sup>，高于之前报道的 0.0283 S·cm<sup>-1</sup><sup>[26]</sup>，在添加量为 0.5% 时具有最大值。添加 0.5% 所得到的 0.5AL 和 0.5AN 的电导率分别为 0.0703 和 0.0535 S·cm<sup>-1</sup>，相较于 YSZ 分别提高了约 50% 和 38%。当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量高于 1% 后，继续增加其添加量，会导致所形成的 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质的电导率低于纯 YSZ 的。在所有测试范围内，添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电导率均优

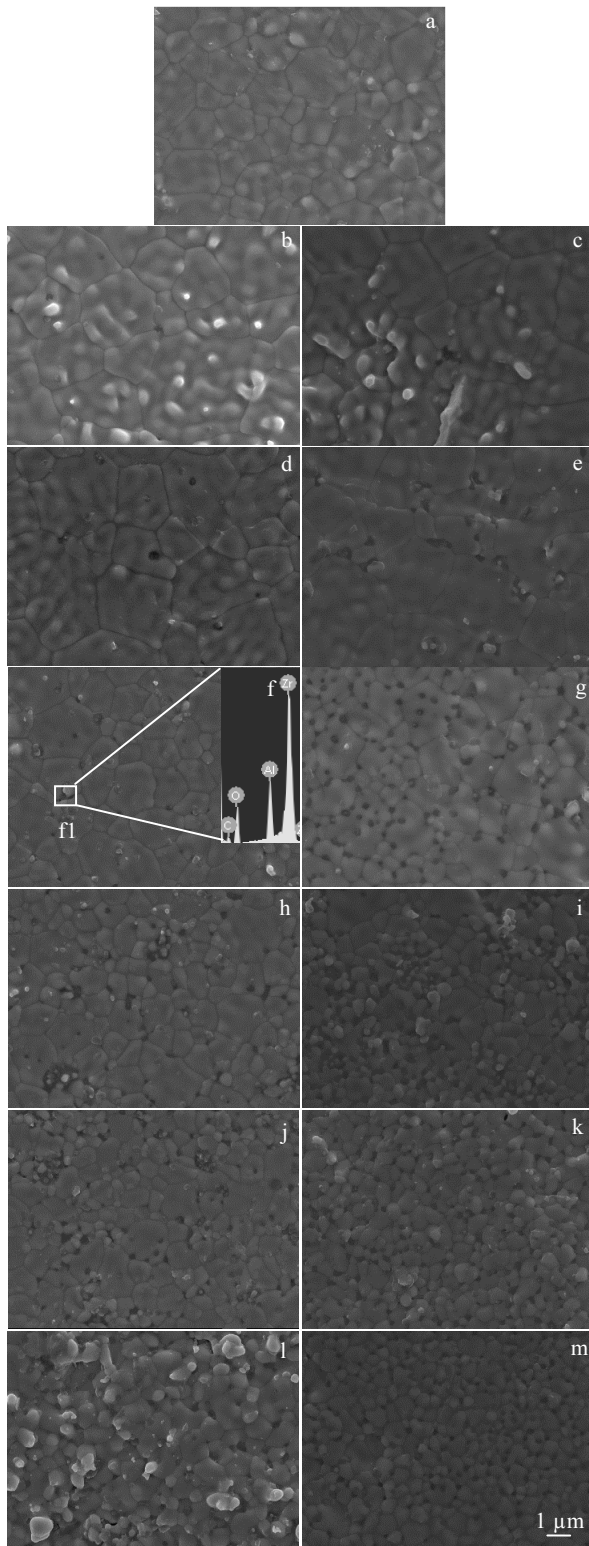


图 2 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合样品经 1350 °C 等温烧结 10 h 后的表面 SEM 照片 (图 f 中插图为黑色晶粒区域 EDS 图谱)

Fig.2 SEM images of surface view of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite compacts sintered at 1350 °C for 10 h (EDS spectrum of black crystalline grain inserted in Fig.2f): (a) YSZ, (b) 0.5AL, (c) 0.5AN, (d) 1AL, (e) 1AN, (f) 3AL, (g) 3AN, (h) 5AL, (i) 5AN, (j) 8AL, (k) 8AN, (l) 12AL, (m) 12AN

表 1 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合样品经 1350 °C 等温烧结 10 h 后的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain size of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite compacts with different amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition sintered at 1350 °C for 10 h

Content of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ω/%	Average grain size, with AL/μm	Average grain size, with AN/μm
0	1.71	1.71
0.5	2.29	2.43
1	2.6	2.57
3	1.66	1.98
5	1.2	0.62
8	0.83	0.51
12	0.69	0.38

于添加 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的, 表明铝源种类对 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质的电导率存在明显影响, 并与材料的相对密度表现出类似的变化趋势, 说明这种电导率的变化可能与电解质的致密度有关。鉴于 800 °C 的高温下氧离子迁移能力较强, 难以区分晶粒电阻和晶界电阻, 在 400 °C 下采用交流阻抗法测试了各复合电解质的阻抗并解析出其晶界电阻, 所得到晶界电导率变化规律如图 4 所示, 与图 3 中的总电导率表现出类似的变化趋势。由图 4 看出, 少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加可以明显改善 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质的晶界导电性, 所得到的 0.5AL 的晶界电导率约为纯 YSZ 晶界电导率的 2 倍, 表明少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以有效降低晶界电阻从而提高 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质的总电导率, 但是添加过多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 容易在晶界形成绝缘相, 从而降低总离子电导率。

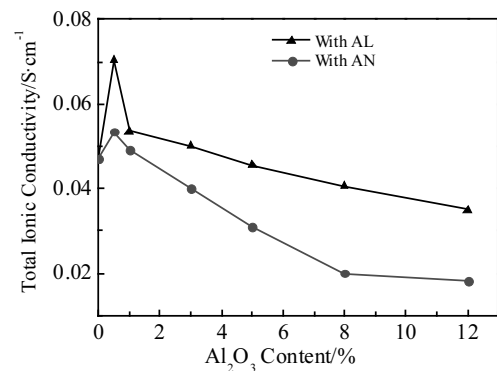


图 3 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质在 800 °C 下的总离子电导率随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量的变化曲线

Fig.3 Total ionic conductivity variation curves of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrolytes at 800 °C with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> contents

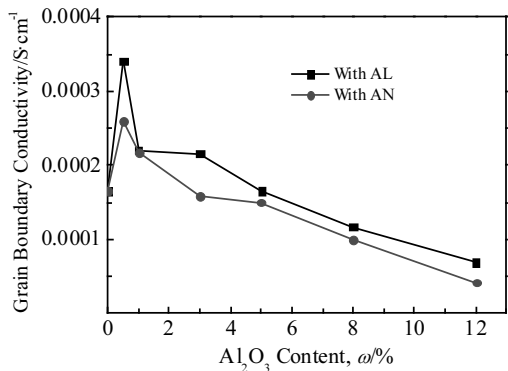


图 4 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质在 400 °C 下的晶界电导率随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量的变化曲线

Fig.4 Grain boundary conductivity variation curves of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrolytes at 400 °C with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> contents

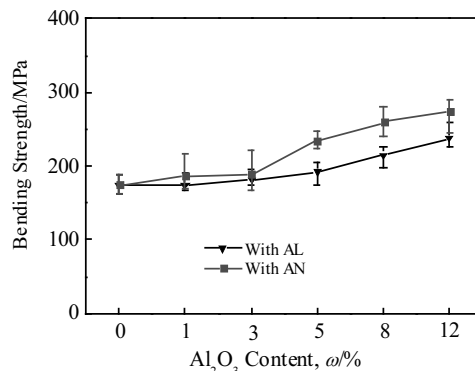


图 5 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质抗弯曲强度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 含量的变化曲线

Fig.5 Bending strength variation curves of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrolytes with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> contents

2.4 力学性能

图 5 给出了条状 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品经 1350 °C 等温烧结 10 h 后抗弯曲强度随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加量的变化关系。图 5 表明，随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加所有样品的弯曲强度均逐渐增大，而同样的添加量下，以 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 作为铝源的效果要优于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的。其中，纯 YSZ 试样弯曲强度为 175 MPa，12AL 和 12AN 试样强度分别为 238 和 274 MPa。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 YSZ 力学性能的影响存在多种复杂的作用机制。少量铝离子进入晶格会造成晶格畸变改变力学性能；较多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有助于细化 YSZ 晶粒，从而起到细晶强化的作用；同时，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒作为第二相粒子弥散在 YSZ 基体中可以使裂纹偏转，延长裂纹的传播路径，从而提高材料的强度<sup>[7]</sup>。Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 对 YSZ 晶粒的细化作用要优于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，同时其在 YSZ 基体中的分散程度也更加均匀，因此对增大 YSZ 的强度更有利。

2.5 电池性能

综合考虑 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 添加对 YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电解质材料致密度、电导率和力学性能的影响规律，选用 0.5% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为铝源对 YSZ 进行复合可以同时提高 YSZ 电解质的致密度、电导率和力学强度，适合用作 SOFC 的电解质。因此，本研究选用 0.5AL 为电解质构建电解质支撑型单电池，在真实的单元电池中验证 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合 YSZ 电解质的性能。图 6 显示的是纯 YSZ 和 0.5AL 电解质支撑型单电池 NiO-YSZ/YSZ|GDC/LSCFN 和 NiO-YSZ/0.5AL|GDC/ LSCFN 还原前的断面 SEM 照片。图 6 表明 2 种电解质均非常致密，厚度一致、均约为 225 μm；GDC 隔离层致密；电极

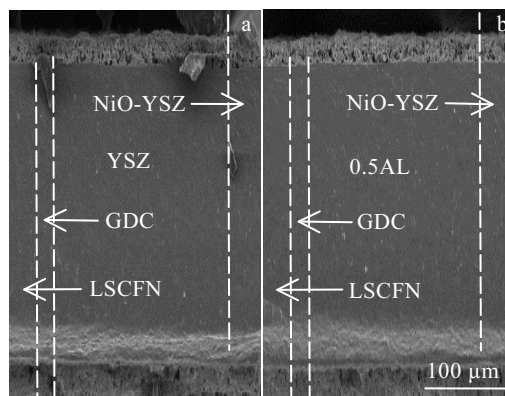


图 6 YSZ 和 0.5AL 电解质支撑单元电池断面 SEM 照片  
Fig.6 SEM images of cross-section view of YSZ (a) and 0.5AL (b) electrolyte-supported single cells

疏松多孔。由于严格控制制备条件，保证 2 种单元电池各部分结构与厚度高度一致。图 7 为上述 2 个单元电池在 800 °C 下以湿氢气为燃料、空气为氧化剂的电流-电压 (*I-V*) 和电流功率 (*I-P*) 特性曲线，开路电压 (OCV) 均达到 1.1 V，接近能斯特理论 OCV 值，表明电池密封良好、电解质致密，也说明在 YSZ 中复合少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后没有产生电子导电行为。添加 0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 YSZ 即 0.5AL 电解质支撑的单元电池的 *I-V* 曲线位于 YSZ 电解质支撑的单元电池的上方，其最大功率密度达 308 mW/cm<sup>2</sup>，显著高于 YSZ 支撑单元电池的 225 mW/cm<sup>2</sup>。鉴于 2 个单元电池的制备条件高度一致，各部分材料厚度和结构均一致，因此性能的差异最大限度可归因于电解质材料的不同。图 8 为 0.5AL 电解质支撑单元电池在 800 °C 下于 0.25 A·cm<sup>-2</sup> 恒流放

电稳定性测试曲线, 该电池连续工作 50 h 性能未发生任何衰减。上述研究表明, 通过在 YSZ 中复合 0.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以有效提高 YSZ 电解质的电导率, 进而提高所构建单元电池的电性能输出, 并表现出良好的稳定性, 适合用作构建高性能 SOFC 的电解质材料。

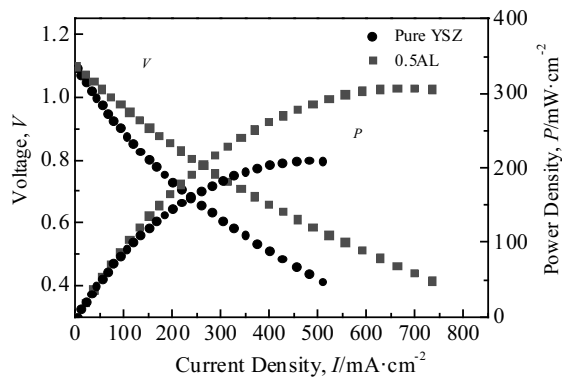


图 7 YSZ 和 0.5AL 电解质支撑单元电池在 800 °C 下的电化性能

Fig.7 Output performance of YSZ and 0.5AL electrolyte-supported single cells at 800 °C

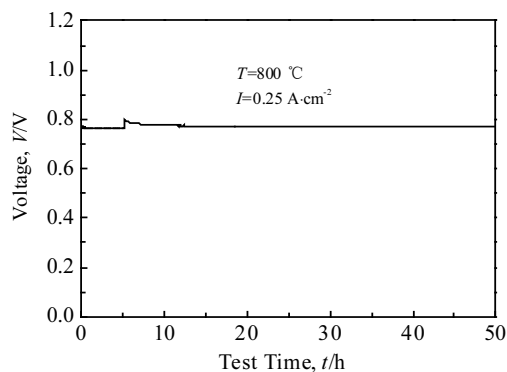


图 8 0.5AL 电解质支撑单元电池在 800 °C、0.25  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  恒流放电曲线

Fig.8 Constant current discharge curve of 0.5AL electrolyte-supported single cell operated with 0.25  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  at 800 °C

### 3 结论

1) 在 YSZ 中复合 0.5%~1.0% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  有助于促进 YSZ 的烧结致密化, 提高 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的烧结致密度。过量添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  会降低材料烧结性能, 并减小烧结体的晶粒尺寸。

2) 在 YSZ 中复合 0.5%~1.0% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

有助于提高 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的离子电导率,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为铝源效果优于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 当添加 0.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时复合电解质电导率最大, 达  $0.0703 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3) YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的弯曲强度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加而增大,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  作为铝源对 YSZ 力学强度的增强效应优于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

4) 综合考虑  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  添加对 YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合电解质材料致密度、电导率和力学性能的影响规律, 0.5% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为铝源复合 YSZ 适宜用作高性能 SOFC 的电解质。

### 参考文献 References

- [1] Lv Zhengang(吕振刚), Guo Ruisong(郭瑞松), Yao Fei(姚 珩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1961
- [2] Wang Xia(王 霞), Wang Fenghui(王峰会), Jian Zengyun(坚增运) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 346
- [3] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongda(张中大), Tang Zilong(唐子龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1177
- [4] Mehran M T, Khan M Z, Lim T H *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 14 824
- [5] Ma B, Chi B, Pu J *et al. International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2013, 38(11): 4776
- [6] Guo Cunxin(郭存心), Wang Weiguo(王蔚国), He Changrong(何长荣) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(1): 1
- [7] Sung R Choi, Narottam P Bansal. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 88(6): 1474
- [8] Zhang T S, Chan S H, Wang W *et al. Solid State Ionics*[J], 2009, 180(1): 82
- [9] Kravchyk K V, Bohnke O, Gunes V *et al. Solid State Ionics*[J], 2012, 226(16): 53
- [10] Muthuchamy A, Nagaraju N, Agrawal D K *et al. Ceramics International*[J], 2018, 45(3): 3668
- [11] Wang C, Guan Q, Wu F *et al. Ceramics International*[J], 2018, 45(2): 1605
- [12] Butler E P, Drennan J. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 65(10): 474
- [13] Irvine J T S. *Solid State Ionics*[J], 1999, 121(1-4): 209
- [14] Yang J K, Shim K B, Kim H T *et al. Journal of Nanoscience & Nanotechnology*[J], 2006, 6(11): 3404
- [15] Guo X, Yuan R. *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30(4): 923

- [16] Ji Y, Liu J, Zhe L *et al. Solid State Ionics*[J], 1999, 126(3-4): 277
- [17] Mori M, Abe T, Itoh H *et al. Solid State Ionics*[J], 1994, 74(3-4): 157
- [18] Suárez G, Sakka Y. *Ceramics International*[J], 2010, 36(3): 879
- [19] Hassan A A E, Menzler N H, Blass G *et al. Journal of Materials Science*[J], 2002, 37(16): 3467
- [20] Yu F, Jie X, Lei L *et al. Solid State Ionics*[J], 2016, 289: 28
- [21] Banjuraizah J, Shing P K, Zaili N A. *Materials Science Forum*[J], 2017, 888: 3
- [22] Guo X, Yuan R Z. *Solid State Ionics*[J], 1995, 80(1): 159
- [23] Verkerk M J, Winnubst A J A, Burggraaf A J. *Journal of Materials Science*[J], 1982, 17(11): 3113
- [24] Niu Yushuang(牛玉霜), Yang Zhibin(杨志宾), Zheng Ziwei(郑紫薇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 262
- [25] Lei L, Bai Y, Jiang L. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 248(4): 1312
- [26] Wang Yang(王洋), Chen Han(陈涵), Guo Lucun(郭露村) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2016, 37(3): 241

## Sinterability, Electrical Conductivity and Mechanical Property of YSZ Composite with Alumina or Aluminium Nitrate

Lei Ze, Wang Haoran, Jing Junmeng, Yang Zhibin, Peng Suping

(School of Chemical and Environmental Engineering, State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining,

China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Yttria-stabilized zirconia(YSZ)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials were prepared by mechanical mixing, dry pressing and high temperature sintering of YSZ with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as aluminum sources, separately. The effects of aluminum sources and addition amounts on the sinterability, electrical conductivity and mechanical property of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites were investigated by scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy and three-point bending test. The results show that addition of suitable amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> into YSZ can promote the sinterability of YSZ and improve its electrical conductivity and flexural strength. Sinterability and electrical conductivity of YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as aluminum source are higher than those of using Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, but mechanical strengths exhibit the contrary trend at the same addition amount. When 0.5 wt% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added into YSZ, the relative density of 98.8% and the electrical conductivity of 0.0703 S·cm<sup>-1</sup> at 800 °C are achieved in YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrolyte sintered at 1350 °C for 10 h. The electrolyte-supported unit cell constructed by the YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrolyte gives the maximum power density of 308 mW·cm<sup>-2</sup> at 800 °C using H<sub>2</sub> as the fuel, which is higher than that of the pure YSZ electrolyte and exhibits good stability.

**Key words:** YSZ; alumina; aluminum nitrate; composite material; electrolyte

---

Corresponding author: Lei Ze, Ph. D., Associate Professor, Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62339587, E-mail: zelei@ipe.ac.cn