

固体氧化物燃料电池氧化锆基电解质薄膜制备技术研究进展

徐而翔¹, 李晓艳², 陈宋璇², 杜国山², 付云枫²

(1. 清华大学材料学院, 北京 100084; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高能量转化效率、环境友好性等特征, 是全球能源环境问题的重要解决方案。电解质作为 SOFC 的关键组件, 决定了电池的工作温度与输出性能。首先, 以典型的氧化锆基电解质材料为例, 介绍了其导电机理和导电性能的影响因素。为促进 SOFC 的商业化, 电解质材料需在较低的工作温度下有较低的欧姆阻抗, 电解质薄膜化是降低电池工作温度的有效方法。而后, 从固相粉体成型、液相成型、气相成型 3 个方面综述了氧化锆基电解质薄膜的常见制备方法, 并分析各种方法的优劣势。最后, 对电解质薄膜的制备方法做简要展望。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 电解质; 氧化锆; 薄膜

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1722-17

网络出版时间: 2024-02-22



在全球变暖的背景下, 能源的清洁、高效、可持续利用受到人们的广泛关注与研究。众多解决方案中, 固体氧化物燃料电池(SOFC)凭借着全固态结构、高能量转化效率(不受卡诺循环限制)、广泛的燃料适用范围、环境友好性、长寿命等优势, 在分布式电站、交通运输等领域有广阔的应用前景^[1-4]。

SOFC 是一种以金属氧化物为电解质在高温下(500~1 000 °C)将燃料的化学能转化为电能的全固态发电装置^[2, 5]。SOFC 单电池主要由多孔阳极、致密电解质、多孔阴极 3 部分构成, 如图 1a 所示。以电解质为氧离子导体的氢燃料电池为例, 高温下氧气传输至阴极侧发生还原反应: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$; 生成的 O^{2-} 经固体氧化物电解质传导至阳极; 在阳极侧发生氧化反应: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$; 生成的电子经外电路流至阴极形成回路。

SOFC 单电池的开路电压为 1.0~1.2 V^[6]。为满足不同场景下的实际使用需求, 通常需要将多个 SOFC 单电池间进行金属互连形成电池堆, 以增加整体的输出功率。根据堆叠方式的不同, 目前主要存在两种单电池形式, 分别为平板式 SOFC 与管式 SOFC, 如图 1b 所示。2 种结构设计各有优劣, 平板式 SOFC 的制备工艺简单、功率密度高、工作温

度低, 但封装困难; 而管式 SOFC 电池组装简单、机械强度高、热循环性能好, 但功率密度低^[1, 7-8]。

根据支撑层的不同, 平板式 SOFC 可进一步分为阳极支撑 SOFC、电解质支撑 SOFC、阴极支撑 SOFC 以及多孔基底/金属支撑 SOFC^[6, 8](见图 1c)。这些结构中, 不同功能层内的材料体系相同, 差异主要源于各功能层的厚度。电极、电解质层厚度的变化均对电池性能有一定影响。对电极层而言, 其厚度的增加会阻碍燃料或氧化剂向三相界面的传质过程, 增加电池极化阻抗^[9]。对电解质层而言, 较厚的电解质层为电池提供了良好的机械强度并有助于提升电池密封性, 但较薄的电解质层能够有效降低欧姆阻抗, 最终提升电池输出功率或降低电池工作温度^[6, 10]。相较于电极厚度, 电池性能对电解质层厚度更为敏感。也因此, 非电解质层支撑的 SOFC 电池结构呈现出更好的输出性能^[9, 11]。

基于电解质层对 SOFC 单电池性能的重要影响, 本文将重点关注 SOFC 电解质材料。截至目前, 对 SOFC 电解质材料, 按照导电机理, 可分为氧离子型导体、质子型导体与混合型导体; 按照晶体结构划分, 主要包括萤石型、钙钛矿型、磷灰石型材料等。典型的材料体系有氧化锆基、氧化钪基、氧

收稿日期: 2023-08-25。 修订日期: 2023-10-11。

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2900107)。

第一作者: 徐而翔(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 李晓艳(1989—), 女, 博士, 高级工程师。

Received date: 2023-08-25. Revised date: 2023-10-11.

First author: XU Erxiang (1999—), male, Doctoral candidate.

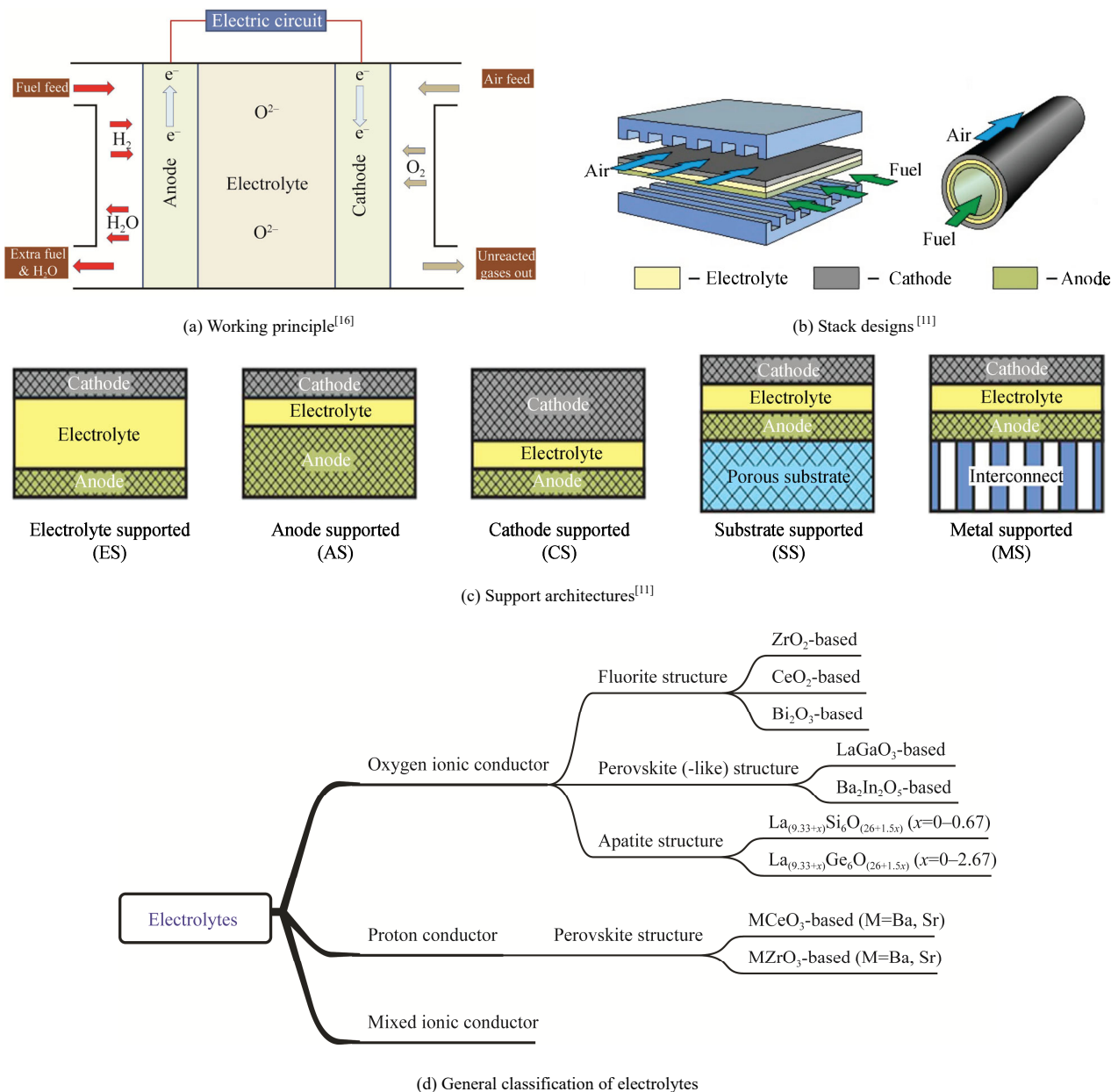
E-mail: xex21@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: LI Xiaoyan (1989—), female, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: lixiaoyan@enfi.com.cn

化铈基、镓酸铈基材料等^[12-13], 具体可见图 1d。这其中, 氧化锆基电解质材料凭借着 1) 相对高的离子电导率、2) 宽氧分压范围内高的氧离子迁移数、

3) 良好的物理化学性能、4) 良好的机械性能、5) 易加工性能等^[14-15], 而成为 SOFC 电解质材料的研究热点^[16]。



(d) General classification of electrolytes
图 1 SOFC 原理及分类
Fig. 1 Working principle and classification of SOFC

氧化锆基电解质材料的各项性能中, 导电性能(欧姆阻抗)是关键参数, 因为其直接影响着电池的输出功率密度。基于此, 本文第 1 部分将重点介绍氧化锆基电解质材料导电机理及影响因素。为推进 SOFC 的商业化, 电池需要在中低工作温度下保持较高的输出功率密度。一种有效的解决方案为降低电解质层的厚度, 而这对氧化锆基电解质的制备工艺提出了更高的要求。基于此, 第 2 部分综述了 SOFC 氧化锆基薄膜电解质材料的常见制备方法,

并分析其优劣势。最后, 第 3 部分将对全文做总结与展望。

1 SOFC 氧化锆基电解质材料导电性能

1.1 氧化锆基电解质材料导电机理

氧化锆基电解质材料为氧离子导体, 其电导来源于氧离子与氧空位的扩散^[12, 15](见图 2a)。当存在外电场时, 氧离子与氧空位呈反向定向迁移, 形成电流。由该机理可知, 氧化锆基电解质材料

的导电能力与氧空位浓度、氧离子(氧空位)迁移能有关。

1.2 氧化锆基电解质材料导电影响因素

氧化锆基电解质厚度的降低与电导率的提升均有助于降低电解质材料的欧姆阻抗。对电导率, 其影响因素较多, 可分为材料本征影响与电池工作条件影响。其中材料本征影响包括晶体结构、掺杂离子半径、浓度、薄膜厚度与晶粒尺寸; 电池工作条件影响包括工作温度、工作氧分压与工作时间。

1.2.1 晶体结构 氧化锆具有萤石结构, 主要存在 3 种相, 分别为单斜相、四方相与立方相(见图 2b)。未掺杂的氧化锆在室温下为单斜相, 1 170 °C 发生单斜相与四方相间的相转变, 于 2 370 °C 发生四方相与立方相间的相转变^[12]。这 3 种相结构中, 由于立方相中离子迁移的空间位阻最小且对称性最高, 其离子电导率最高^[13, 15, 17]。因此, 为保证氧化锆基电解质材料在工作温度下具有足够高的离子电

导率, 需要通过掺杂的手段稳定立方相, 阻碍立方相向四方相的转变过程。此外, 立方相向单斜相的转变过程存在较大的体积变化, 不利于材料的机械稳定性与抗热震性能, 也需要利用掺杂的手段稳定立方相^[17]。

1.2.2 掺杂离子半径与浓度 通过在氧化锆中掺杂镧系元素(如钇、铈等)或碱土金属元素(如镁、钙等), 可将立方相或四方相在室温下稳定下来。以钇稳定氧化锆(YSZ)为例, 掺杂的缺陷方程式为:

$$\text{Y}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ZrO}_2} 2\text{Y}_{\text{Zr}}' + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 3\text{O}_{\text{O}}^{\times}$$
。相结构的稳定主要存在两方面的原因: 一是掺杂元素的离子半径大于锆离子, 从而立方相或四方相的配位条件更易满足; 二是引入的氧空位在锆离子周围富集, 减弱氧离子间的排斥力, 也使得立方相更稳定^[13, 18]。随着掺杂浓度的不断升高, 工作温度下(以 900 °C 为例)稳定相结构的转变规律为: 单斜相→单斜相+四方相→四方相→四方相+立方相→立方相(见图 2c)。

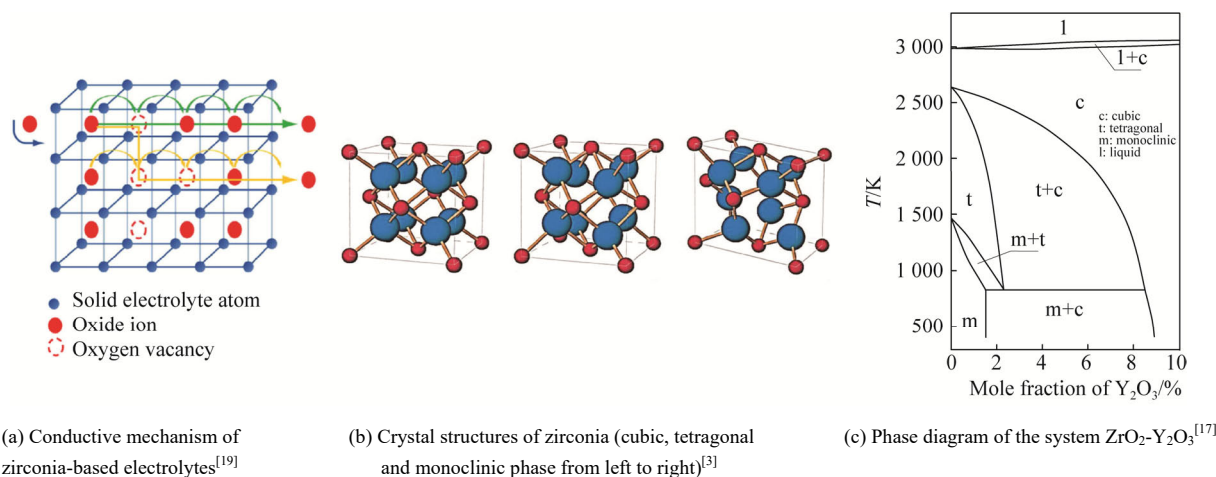


图 2 氧化锆基电解质导电机理、晶体结构、及相图

Fig. 2 Conductive mechanism, crystal structures and phase diagram of zirconia-based electrolytes

对导电性能而言, 掺杂氧化锆的离子电导率主要与掺杂元素和掺杂浓度有关。掺杂元素的影响主要取决于离子半径, 通常电导率随离子半径的增加而下降^[18](见图 3a)。掺杂离子半径的增加虽有助于稳定立方相, 但也会使得迁移激活能大幅提升。氧化铈稳定氧化锆(ScSZ)呈现出最高的离子电导率。对掺杂浓度, 随掺杂浓度的不断升高, 氧化锆基电解质的离子电导率先增加后减少(见图 3b)。离子电导率增加主要源于氧空位浓度的提升与立方相的稳定。而后离子电导率的下降源于钇原子缺陷与氧空位间的缺陷缔合反应, 使得自由氧空位浓度下降。

对 YSZ 而言, Y_2O_3 掺杂量为 8%~11% (摩尔分数) 间其离子电导率最高, 因此 SOFC 通常使用这一

浓度区间的 YSZ 作为电解质材料。

1.2.3 薄膜厚度 材料的电导率除受块体性质影响以外, 也受界面因素影响。当氧化锆基电解质的厚度较高时(>200 nm), 其离子电导率不受薄膜厚度影响, 此时电导率主要受块体性质影响; 当氧化锆基电解质的厚度较低时(<200 nm), 其离子电导率随薄膜厚度的降低而上升, 此时电导率主要受界面性质影响(见图 3c)。有研究表明, 随电解质薄膜厚度降低, 氧离子迁移路径缩短, 界面高电导区比例增高, 最终导致电导率升高^[14, 20]。此外, 电解质厚度降低所引发的应力状态、相结构、致密度、微观形貌等变化也会对电导率有一定影响。

1.2.4 晶粒尺寸 通常制备得氧化锆基电解质为

多晶结构。多晶结构的离子电导率取决于晶粒内部电导率及晶界电导率。晶界处由于存在杂质富集、晶格失配、空间电荷等因素,其离子电导率通常较晶粒电导率低 2~3 个数量级^[21-22]。晶界位置低离子电导的具体原因主要有二:一是晶界处空间电荷层的氧空位严重耗尽,氧空位迁移受阻碍;二是晶界内杂质相阻碍离子的跨晶界迁移^[22]。由上述分析可

知,随着晶粒尺寸的减小,低离子电导的晶界比例增加,因而氧化锆基电解质的离子电导率下降(图 3d^[26])。然而也有研究表明,对于 8YSZ,纳米晶薄膜较微米晶薄膜具有更低的离子迁移能与更高的电导率^[23]。此外,氧化铝的掺杂会改变晶粒内与晶界处的相对电导率大小,从而影响氧化锆基材料离子电导率随晶粒尺寸的变化规律^[24-25]。

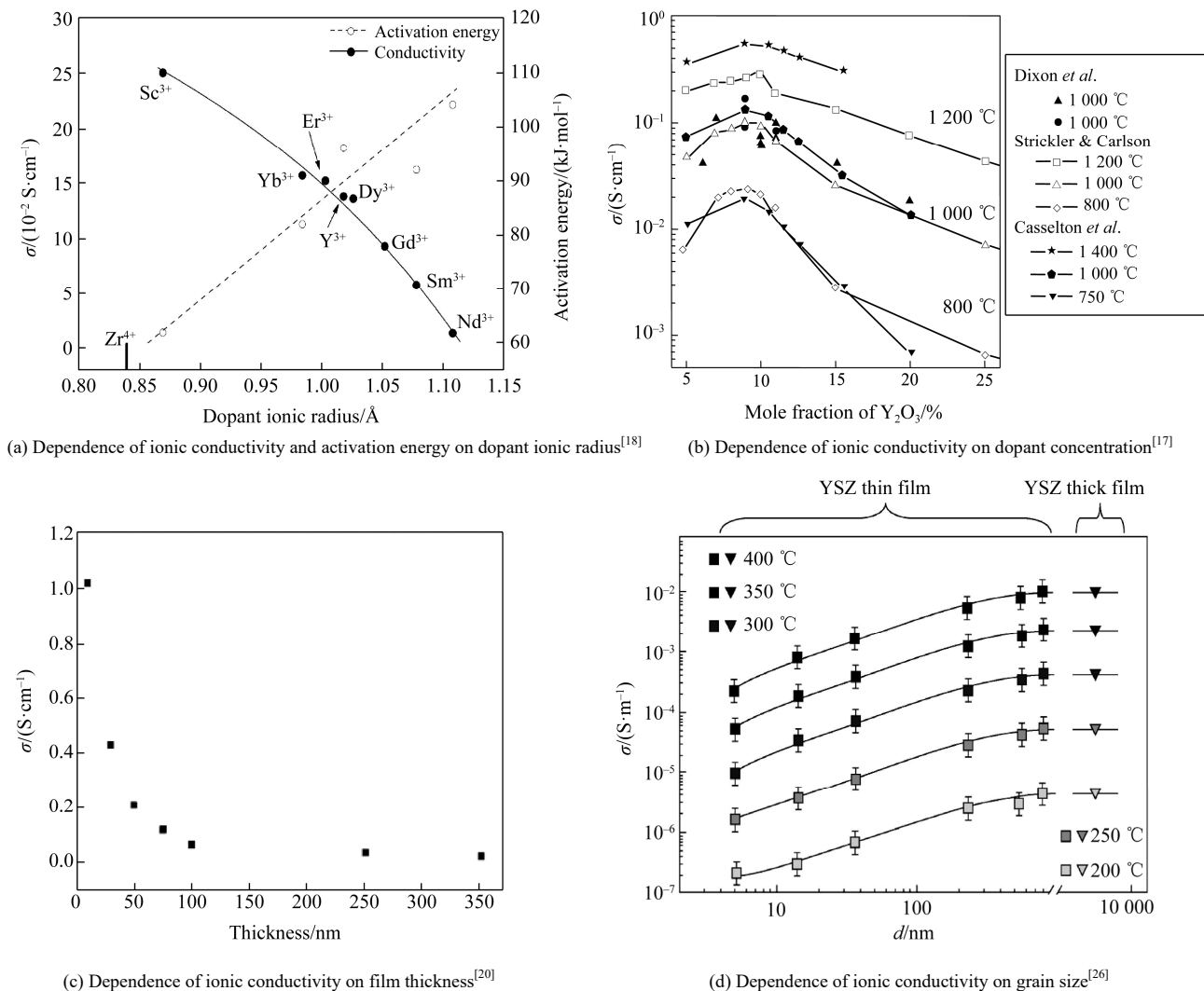


图 3 材料本征性质对氧化锆基电解质电导率的影响
Fig. 3 Influences of intrinsic properties on the ionic conductivity of zirconia-based electrolytes

1.2.5 工作温度 氧化锆基电解质材料的离子导电机理与氧离子、氧空位的迁移有关,其离子电导率与工作温度间的关系可用阿伦尼乌斯关系描述:

$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ 。其中: σ 为离子电导率; T 为工作温度; A 为指前因子; E_a 为离子迁移激活能。由该式可知,氧化锆基电解质材料的离子电导率随工作温度的升高而升高(见图 4a)。利用该阿伦尼乌斯关系对电导率与温度间拟合可求得电解质的离子迁

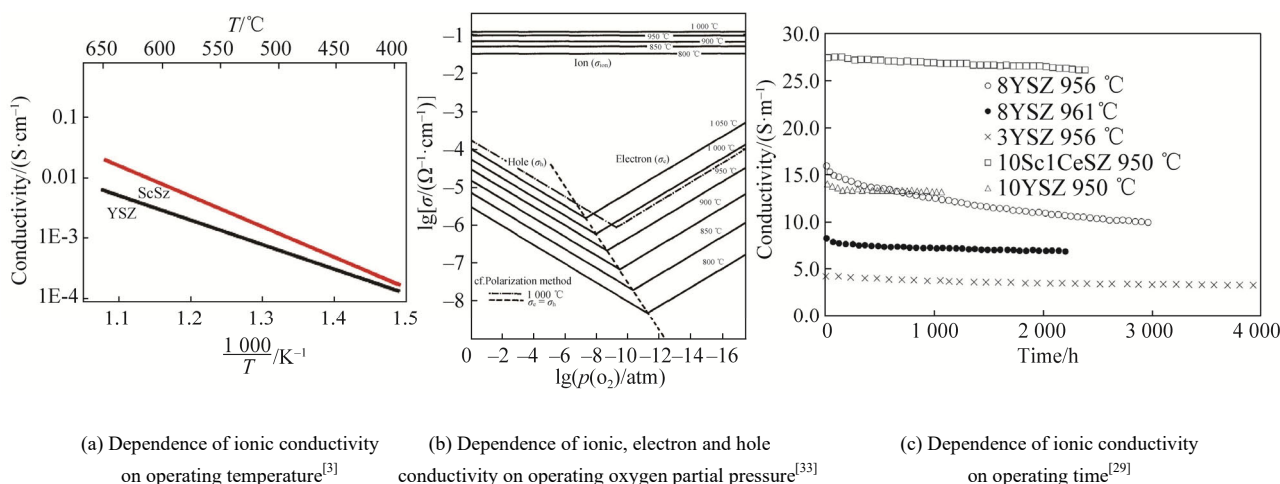
移激活能 E_a 。 E_a 的大小可反映离子迁移的难易程度。同时对同一材料, E_a 的变化也可揭示导电机理的变化。如 ScSZ, 当 Sc_2O_3 掺杂量高于 10% 时, 其阿伦尼乌斯图中离子电导率存在突变, 且高温段的 E_a 低于中低温段的 E_a 。这主要源于 ScSZ 电解质降温过程中在 500~700 °C 间发生立方相向菱方相的转变。相较于菱方相, 立方相电导率更高、氧离子更易迁移^[27]。又如 10YSZ, 其离子电导活化能随厚度的降低而下降, Kosacki 等^[28]将这一现象归因于离

子迁移机制的变化。即随厚度降低, 离子迁移机制从块体迁移机制转变为界面迁移机制。

1.2.6 工作氧分压 对 SOFC 而言, 工作氧分压不但影响电池的开路电压, 同时对电解质的电导率、离子迁移数有影响。对电子/空穴导电机理, 当处于高氧分压区域时, 会发生 $O_2 + 2V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow 2O_O^{\times} + 4h^{\bullet}$ 的缺陷反应方程式, 此时空穴电导率随氧分压的升高而升高(与 $p_{O_2}^{1/4}$ 成正比); 当处于低氧分压区域时, 会发生 $2O_O^{\times} \rightarrow O_2 + 2V_O^{\bullet\bullet} + 4e^-$ 的缺陷反应方程式, 此时电子电导率随氧分压的降低而升高(与 $p_{O_2}^{-1/4}$ 成正比)。对离子迁移导电机理, 离子电导率与氧分压无关。图 4b^[33]给出了电子/空穴电导、离子电导与工作氧分压的关系。当工作氧分压为 $10^{-18} \sim 1$ atm 间时, 10YSZ 的离子电导率较电子/空穴电导率至少高 2 个数量级, 也即其离子迁移数高于 0.99。

1.2.7 工作时间 随 SOFC 工作时间的增长, 电

解质材料会不可避免地发生老化过程。老化过程主要包含 3 个方面: 1) 电解质化学稳定性的下降, 进而导致氧化锆基电解质离子电导率逐渐下降(见图 4c); 2) 电解质与电极材料发生化学反应, 造成界面离子电导率的下降; 3) 热循环中电解质的机械稳定性下降, 导致电解质产生裂纹^[29]。电解质离子电导率的下降主要源于钇离子缓慢迁移而导致的缺陷团簇^[29]以及老化过程发生的结构相变(四方相的析出)^[30–31]。前者主要体现为工作温度对老化行为的影响。如 8YSZ 导电性能的老化行为随温度的升高而加剧, 这与高温下缺陷团簇扩散系数增高有关。后者主要体现为成分对老化行为的影响, 相较于 10YSZ, 8YSZ 的电导率随工作时间的降低速率更高, 这与 8YSZ 中四方相更易析出、长大有关^[32]。向 8YSZ 中掺杂 1%~10% (质量分数) 的 Al_2O_3 有助于减少晶粒尺寸并稳定立方相, 进而抑制其老化行为^[24, 30]。



1 atm=101.325 kPa.

图 4 电池工作条件对氧化锆基电解质电导率的影响

Fig. 4 Influences of operating conditions on the ionic conductivity of zirconia-based electrolytes

2 SOFC 氧化锆基电解质薄膜制备方法

2.1 综述

由第 1 节可知, SOFC 氧化锆基电解质的离子电导率与材料本征性质、电池工作条件有关。尽管通过调节电池工作条件(如升高工作温度)可有效提升电解质的离子电导率, 但高工作温度会引发诸多问题。首先, 高温条件对电池材料的温度稳定性、气密性都提出了更高的要求, 进而使得材料成本提升。其次, 高工作温度条件也使得电池的启动时间增长, 不利于 SOFC 在动力电池等领域的应用。因此, 为充分提升 SOFC 性能, 需要得到具有本征高

离子电导的氧化锆基电解质材料。由第 1 节可知, 当电池工作条件保持不变时, 电解质材料的欧姆阻抗与成分、相结构、微观组织(晶粒尺寸、晶界杂质、致密度)、厚度等因素有关。此外, 为使 SOFC 具有较高的开路电压, 电解质材料需要足够的致密。因此, 需选取合适的制备工艺以对这些因素进行协同优化, 从而获得性能更佳的电解质材料。然而, 这其中部分因素间的优化存在一定的矛盾, 难以兼得。如对常见的材料制备工艺, 厚度的降低与致密度的提升难以同时实现, 也即电解质导电性与开路电压难以协同提升。由此, 寻求合适的制备工艺至关重要。具体而言, 合适的制备工艺需具备以下几种特

征: 1) 可进行掺杂且制备成分均匀; 2) 可制备得致密且厚度较低的电解质薄膜; 3) 与电极等电池组件制备工艺兼容; 4) 成本较低等。

对氧化锆基电解质薄膜的制备而言, 主要包括 3 个流程: 前驱体制备、薄膜成型、薄膜热处理。不同制备工艺间的主要差别在于薄膜成型工艺。薄膜成型工艺可按照材料前驱体的物态, 分为固相粉体成型(第 2.2 节)、液相成型(第 2.3 节)与气相成型(第 2.4 节)。以下将对典型的制备方法做具体介绍, 其中本文主要聚焦于平板式 SOFC 氧化锆基电解质薄膜材料的制备工艺。管式 SOFC 电解质材料的制备工艺可参考 Singh 等的综述^[6]。

2.2 固相粉体成型

固相粉体成型是指利用陶瓷粉体成型的方法, 进一步可分为浆料成型与干法成型。前者是指将陶瓷粉体、添加剂、溶剂混合均匀形成浆料成型的方法, 后者是指无溶剂下将干粉体直接成型的方法。下对浆料成型与干法成型的工艺做具体介绍。

2.2.1 浆料成型

1) 流延成型技术

在流延成型中, 首先将陶瓷粉体、粘结剂、增塑剂、分散剂等溶于溶剂, 混合悬浊液经球磨、真空除气后得到均匀分散的粉体浆料, 通过刮刀与基带间的相对运动将浆料均匀涂覆在基带上, 形成厚度均匀的薄膜, 而后对薄膜进行干燥处理, 期间溶剂挥发得到陶瓷生坯, 最终对陶瓷生坯薄膜进行烧结得到致密的电解质薄膜。该项技术的关键参数有: 浆料组成、流延速度、干燥工艺、烧结工艺等。利用流延法可制备厚度为 1~3 000 μm 的电解质薄膜^[34], 其厚度与浆料性质、刮刀-基带间高度、流延速度、流延次数等有关。

流延法的优势在于: ①制备薄膜厚度宽; ②薄膜致密、缺陷少、机械强度高; ③成型快速; ④工艺稳定; ⑤适用于 SOFC 各组件的制备; ⑥成本低廉; ⑦适于工业化生产等^[1, 35-37]。但该方法也存在一定的问题, 如目前陶瓷浆料的溶剂以有机溶剂为主, 其成本相对较高, 且有毒有害、易燃易爆, 需在运输、存储与制备过程中施加保护措施以防止对人身健康、自然环境造成危害^[1, 37-38]。

由此, 研究者在有机流延的基础上发展出了以水为溶剂的水系流延方法。该方法可有效解决有机溶剂带来的健康与环境问题, 然而水系流延也存在着一一定的劣势: ①由于水的介电常数与陶瓷的介电常数相差较大, 导致颗粒间的范德华力较大,

最终难以得到均匀、稳定的陶瓷浆料^[37, 39-40]; ②水的表面张力较大, 对陶瓷粉体的润湿性差, 这将导致陶瓷粉体间形成氢键进而引发絮凝^[41-42]; ③水的蒸发速率较有机溶剂慢, 导致水系流延膜的干燥速率慢^[43]; ④工艺对环境敏感, 难以得到光滑、高强的薄膜生坯, 且容易在干燥过程中出现微裂纹^[41]。因此仍需发展高稳定性、高机械性能陶瓷薄膜的水系流延方法。

对有机流延, 谭楷等^[44]以乙醇为溶剂利用流延-共烧法制备 Ni-YSZ 阳极支撑体/Ni-YSZ 功能层/YSZ 电解质层半电池, 而后使用浆料涂覆法在电解质层上涂覆 Ag-GDC ($\text{Ag-Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) 阴极层。他们探究了阳极造孔剂类别、功能层厚度、电解质层厚度等因素对 SOFC 性能的影响。如对电解质层厚度, 他们发现厚度的减小对电池极化电阻没有影响, 而电解质欧姆阻抗从 $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (12 μm) 降低为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (8 μm)。最终, 他们选用 PMMA 为阳极造孔剂, 制备了阳极功能层为 12 μm , 电解质层为 8 μm 的高性能 SOFC, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下最大功率密度达到 1.2 W/cm^2 。此外, 由于有机流延可制得具有良好机械强度的致密电解质薄膜, 可利用此方法制备电解质支撑 SOFC。对流延的电解质薄膜, 需使用部分稳定氧化锆材料以防止电解质在热循环中的开裂。如 Xue 等^[45]比较了完全稳定(8YSZ)与部分稳定(5YbSZ)氧化锆有机流延薄膜的热循环稳定性, 并发现部分稳定氧化锆在热循环过程中的四方-立方相变有助于提升电解质的抗裂性能。由于电解质支撑薄膜厚度通常在 200 μm 左右, 其欧姆阻抗较高, 因而近年来也有研究组尝试利用有机流延法制备电解质厚度为几十微米级的电解质支撑 SOFC。Won 等^[46]设计了电解质支撑的柔性 SOFC, 其中 3YSZ 电解质层通过流延法制得(溶剂为甲苯、乙醇), 厚度仅为 22 μm 。较低的电解质层厚度一方面缓解了 3YSZ 本征低电导率的劣势, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的欧姆阻抗可达 $0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 另一方面也使得全电池兼具良好的柔性与足够的强度。最终, 该电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下最大功率密度达到 0.52 W/cm^2 , 展现出优异的输出性能。

对水系流延, Zhou 等^[47]以去离子水为溶剂利用流延-共烧法制备 Ni-YSZ/YSZ 阳极支撑半电池, 而后利用丝网印刷制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3+\delta}$ (LSCF)/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2+\delta}$ (CGO) 复合阴极的全电池。在共烧过程中, 利用阳极层的收缩可有效促进电解质层的致密化, 最终在 800 $^{\circ}\text{C}$ 最大功率密度达

到 0.445 W/cm^2 。此后, 他们进一步改变造孔剂添加量优化多孔阳极构型, 使全电池在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的最大功率密度提升至 0.561 W/cm^2 [48]。利用水系流延法同样可制备电解质支撑 SOFC。如 Zhou 等 [37] 制备了 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 面积、 $170 \text{ }\mu\text{m}$ 厚 $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2+\delta}$ (SSZ) 电解质支撑 SOFC, 其开路电压为 1.05 V , $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 欧姆阻抗为 $0.44 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$, 最大功率密度可达 0.202 W/cm^2 。上述例子中, 全电池的制备包含多种工艺, 如先利用流延法制备电池支撑层, 而后利用丝网印刷法制备电极层。实际上, 仅利用流延法也可制备全电池, 并支持各类新型电池构型设计。如 Pirou 等 [49] 针对常规陶瓷基燃料电池耐热循环性能、耐机械振动性能差的问题, 设计了一种新型的金属基的单片燃料电池。该种设计的所有组元均可通过流延法成型, 并仅需经历一次热处理过程。最终, 单电池在 $780 \text{ }^\circ\text{C}$ 最大功率密度约为 0.47 W/cm^2 , 电池组的最大功率密度可达 5.6 kW/L , 在动力电池领域有应用前景。

2) 丝网印刷技术

在丝网印刷技术中, 首先将陶瓷粉末、分散剂、粘结剂与溶剂混合、研磨得到具有一定流动性的浆料。而后浆料在刮刀压力与剪切力的作用下, 涂覆到位于网孔区域内的基底上形成薄膜。最后, 经过烘干烧结工艺制备得陶瓷薄膜。该项技术的关键工艺参数有: 浆料流变性(粉体粒度与分布、固相含量、粘结剂/分散剂/溶剂的组分与含量)、印刷参数(刮刀构型、高度、载荷、速率与丝网目数等)、重复印刷次数、烧结工艺等 [50–51]。利用丝网印刷技术通常可制备得厚度为 $3\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ 的陶瓷薄膜, 其厚度取决于网框高度与印刷次数等 [10, 50]。

丝网印刷多用于制备起非支撑作用的多孔电极层或致密电解质层(支撑层可用流延成型等方法制备) [1]。制备电极层与电解质层所需的浆料组分不同, 多孔电极浆料通常使用相对低的固相含量($<30\%$)与相对高的粘结剂含量($>1\%$ 粉体质量), 而电解质浆料通常使用相对高的固相含量($>30\%$)与相对低的粘结剂含量($<1\%$ 粉体质量) [51]。Dollen 等 [52] 发现浆料固相含量的增高会增大薄膜的厚度与粗糙度, 但对薄膜的致密性影响不大。最终, 他们在浆料固相含量为 $17\%\sim 40\%$ 的区间内均获得了高的开路电压($>1.06 \text{ V}$), 并在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现了 $0.065 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低欧姆阻抗与 1.45 W/cm^2 的最大功率密度。此后, Zhang 等 [53] 更为细致地研究了 YSZ 粉体性质、浆料组成、印刷次数与烧结温度对电解质性质的影响。

对 YSZ 粉体性质, 均匀性好、无团聚的 YSZ 粉体有助于制得致密的电解质薄膜; 对浆料组成, 需使用适中含量的 YSZ 粉体, 过低的 YSZ 含量会导致添加剂、溶剂含量过高, 进而在烧结时产生大量孔洞; 过高的 YSZ 含量会导致浆料的流变性变差, 进而使得薄膜粗糙度增加并出现裂纹。此外, 多次印刷并提升烧结温度也有助于提升薄膜的致密度。优化工艺后, 他们在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现 1.051 V 的开路电压, 与 0.96 W/cm^2 的最大功率密度。

丝网印刷的优势在于: ①工艺简单、稳定; ②制备薄膜厚度宽; ③成型快速; ④适用于 SOFC 非支撑层的制备; ⑤成本低廉; ⑥适合大面积工业化生产等 [10, 50, 54–55]。但其也存在一定的劣势, 如薄膜易出现孔洞、裂纹等 [56]。针对这一问题, 可对 YSZ 电解质薄膜进行水热表面改性处理以提升电解质致密度 [56]。该处理有效地促进了 YSZ 与 GDC ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$) 层间的界面烧结, 使欧姆阻抗降低了约 11% , 电池最大功率密度提升了 18% (0.964 W/cm^2 @ $750 \text{ }^\circ\text{C}$)。

3) 浆料旋涂法

浆料旋涂法是指将配置好的陶瓷浆料首先滴在基底中央, 而后使基底恒定高速旋转。在高速旋转下, 浆料受到向心力作用而向外扩展, 且浆料内部溶剂逐渐挥发, 进而形成厚度均匀的薄膜。最后, 经热处理可制得陶瓷薄膜。该项技术的关键参数有: 浆料黏度、浆料与基底间粘附力、基底旋转参数(加速度、转速、旋转时间)、旋涂次数与热处理温度等 [57]。以陶瓷浆料为旋涂液, 可制备厚度在 $2\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ 间的薄膜, 其厚度取决于浆料黏度、旋转速度、旋涂次数等 [54, 58]。

浆料旋涂法的优势在于: ①工艺简单、稳定; ②成型快速; ③可制得致密、平整且厚度可控的薄膜; ④适用于 SOFC 非支撑层的制备; ⑤成本低廉; ⑥有工业化基础等 [54, 59]。

Wang 等 [57] 细致地研究了浆料组成、旋涂速度、旋涂次数等对 YSZ 电解质薄膜膜厚、电学性能的影响。他们发现浆料黏度的升高、旋转速度的降低以及旋涂次数的增多均有助于提升薄膜的厚度。对电学性质而言, 电解质层的欧姆阻抗与薄膜厚度呈正相关, 但全电池的开路电压随薄膜的增厚先增加后趋于定值。膜厚较小时($<8 \text{ }\mu\text{m}$) 电池开路电压较低与薄膜致密性差、存在气孔裂纹等因素有关。最终在优化工艺后, 该工作在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 实现了 1.06 V 的开路电压, $0.045 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 的欧姆阻抗, 与 2.005 W/cm^2 的

最大功率密度。

由于浆料旋涂法对多种材料体系均适用,且制备得薄膜均匀平整,因而利用该方法还可制备界面接触良好的多层电解质薄膜。如可利用旋涂法制备 2 μm 超薄 8YSZ/GDC ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$) 双层膜,其全电池在 600 $^{\circ}\text{C}$ 实现了 0.224 W/cm^2 的最大功率密度^[59]。类似地, Li 等^[60]也利用浆料旋涂法制备了 YSZ/GDC ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$) 双层膜。他们发现电池的输出性能与 YSZ 层与 GDC 层间的相互作用有关,且该相互作用可由 YSZ 层的预烧温度调控。当 YSZ 层预烧温度较低时,YSZ 层孔隙率高,因而与 GDC 层的相互作用更强(GDC 浆料可渗入 YSZ 层中),最终形成高电阻率但致密的 YSZ/GDC 复合层。随着预烧温度的增高,YSZ 层的孔隙率下降,其与 GDC 层的相互作用减弱,YSZ/GDC 复合层与 GDC 层的厚度均下降,此时电解质欧姆阻抗降低。当预烧温度进一步升高时,GDC 难以沉积在 YSZ 薄膜上,使得 YSZ 与 LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) 反应生成绝缘的 Ce-Zr 固溶体,同时增加电池的欧姆阻抗与极化阻抗,最终使得电池的输出性能下降。综上,为实现高性能的 YSZ/GDC 电解质薄膜,需选取适中的 YSZ 预烧温度。

然而浆料旋涂法也存在一定的限制。首先,该方法难以制备厚膜或致密超薄膜。前者源于反复旋涂造成的工艺复杂性,后者受限于浆料粉体的粒径^[61]。其次,多层旋涂工艺中的“旋涂-干燥-旋涂-干燥”步骤也不利于工业化生产^[54]。最后,旋涂中部分浆料会被甩出基底,这对浆料的回收也提出了更高的要求。

4) 电泳沉积技术

电泳沉积是指带电粒子在外加电场下定向迁移,并沉积在基底形成颗粒薄膜的技术^[62]。颗粒薄膜经烧结后可形成致密的陶瓷薄膜。利用该技术可制备厚度在 1~200 μm 的薄膜,其厚度主要取决于施加电压与沉积时间^[58]。

电泳沉积技术的优势在于:①工艺简单、稳定;②沉积速率快;③薄膜均匀致密、厚度可控;④对基底形状限制少;⑤适用于 SOFC 非支撑层的制备;⑥成本低;⑦可大规模制备等^[8, 58, 63-64]。然而其也存在一定的限制,如沉积基底需有导电性,因而无法直接在不导电的多孔 NiO-YSZ 基底上沉积电解质薄膜。

为解决这一问题, Hosomi 等^[63]提出在多孔 NiO-YSZ 表面涂覆石墨以增强基底的导电性。他们

对比了在石墨侧沉积 YSZ 薄膜与在 NiO-YSZ 侧沉积 YSZ 薄膜的结果,并发现,前者 YSZ 层与 NiO-YSZ 层间粘附力差,存在孔隙;而后者 YSZ 层与 NiO-YSZ 层间结合紧密,也因此呈现出更好的电化学性能。优化工艺后,他们制备了 5 μm 的电解质层,其全电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 实现了约 1.1 V 的开路电压与 2.01 W/cm^2 的最大功率密度。类似的, Besra 等^[65]将石墨层更换为成本更低的碳薄片,也实现了在不导电的 NiO-YSZ 基底上沉积 YSZ 薄膜。此外他们还发现该条件下 YSZ 薄膜的沉积速率与 NiO-YSZ 基底的孔隙率有关,只有当孔隙率高于临界值,YSZ 薄膜才能沉积。基于这些改进,可进而利用电泳沉积技术直接制备 8YSZ/SDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) 双层电解质^[64]或 SOFC 全电池^[66]。

5) 浆料 3D 打印技术

作为一项新兴的技术,3D 打印近年来也开始应用于 SOFC 各组件的制备。3D 打印技术以逐点、逐行或逐面的方式,增材制造由三维计算机辅助设计(3D CAD)的模型^[67]。3D 打印陶瓷的原料按照性质可分为:浆料、粉体与固体^[67]。基于陶瓷浆料的 3D 打印技术,主要包括光固化打印(立体光刻光固化打印(SLA)、数字光处理(DLP)、喷墨式打印(IJP)、直写式打印(DIW)、双光子聚合技术(TPP)^[67-68],具体原理可见 Chen 等^[67]的综述。利用浆料 3D 打印技术,可制得厚度为 1 μm 以上的致密电解质薄膜^[69],其厚度与打印切片层厚(粉体含量、粒度分布、打印机精度等)、打印层数等因素有关。

利用浆料 3D 打印技术,可直接在多孔电极上沉积致密的电解质薄膜。Tomov 等^[70]利用电磁喷墨打印技术成功地在多孔 NiO-YSZ 电极表面制备了厚度为 6 μm 的致密 YSZ 电解质薄膜。他们发现适度的油墨液滴重叠以及多层印刷有助于降低 YSZ 电解质薄膜的表面粗糙度并提升致密性,进而有助于提升全电池的输出性能。降低粉体粒度与油墨粉体含量,有助于减小喷墨打印切片层厚,从而实现更薄电解质膜的制备。如 Esposito 等^[69]使用粒度为 100 nm 级的 8YSZ 粉体与稀的油墨粉体含量(3.7%,体积分数)制备了厚度为 1.2 μm 的致密电解质薄膜,其全电池在 800 $^{\circ}\text{C}$ 实现了 1.15 V 的开路电压,与 1.5 W/cm^2 的最大功率密度,在 750 $^{\circ}\text{C}$ 实现了 0.05~0.06 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的欧姆阻抗。此外,利用 3D 打印技术可制备结构复杂的部件。基于 SLA 技术, Zheng 等^[71]比较了平板式与表面具有微结构图案的 8YSZ 电解质薄膜的性能。他们发现表面具有微结构图案

的电解质薄膜具有更高的反应接触面积与更短的离子传输路径,这使电池具有更低的欧姆阻抗与极化电阻。因此,相较于无微结构图案的电池,具有微结构图案的电池最大功率密度提升了 46.2%。

3D 打印的优势在于:①可制备精密复杂的结构件;②可靠性高;③原料利用率高;④适用于 SOFC 各部件的制备等^[67–68, 72]。然而其大规模制备仍具挑战性:①商用 3D 打印机无法满足 SOFC 制备的部分高精度需求,如薄而致密的电解质薄膜;② 3D 打印技术具有较高的成本;③为一体化制备高性能 SOFC 器件,需发展适用于多材料、多方法的 3D 打印设备等^[68, 72–73]。

2.2.2 干法成型 干法成型即干压法,是一种将陶瓷粉体直接压制成坯体的方法,而后经烧结工艺可制备得陶瓷块体或薄膜。利用该技术通常可制备厚度 10 μm 以上的薄膜,其厚度主要取决于粉体体积、粒径与模具尺寸等^[74]。

干压法多用于 SOFC 支撑层的制备。对非支撑作用的氧化锆基电解质薄膜而言,其可通过将电解质粉体与支撑层坯体共压、共烧的方式制备。如 Ma 等^[75]将 8YSZ 纳米粉体与 NiO-YSZ 预压坯体共压并共烧,制得厚度为 30 μm 的致密电解质薄膜。降低粉体的堆积密度有助于制得更薄的电解质薄膜。如 Xin 等^[76]使用 250 目筛网将 YSZ 纳米粉体以低堆积密度的方式铺展在 NiO-YSZ 预压坯体上并进行共压、共烧,最终制得了 8 μm 的致密电解质薄膜。该全电池最终在 800 $^{\circ}\text{C}$ 实现了 1.06 V 的开路电压,0.04 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的欧姆阻抗,与 0.791 W/ cm^2 的最大功率密度。

干压法的优势在于:①制备简单、快速;②适用于 SOFC 各部件的制备,尤其擅长较厚的 SOFC 支撑层的制备;③成本低廉等^[1, 74–75]。然而该方法也存在一定的劣势,如烧结时易出现微裂纹,厚度较薄时薄膜均匀性差,难以连续化制备等^[54, 74, 76]。

2.3 液相成型

液相成型是指陶瓷前驱体为液相的成型方式。液相成型技术包括溶胶-凝胶技术与喷涂技术等,下逐一介绍。

2.3.1 溶胶-凝胶技术 溶胶-凝胶技术主要包括以下 4 个步骤:①将有机金属盐水解得到溶胶;②水解产物经陈化等进一步缩合生成具有三维空间网络结构的凝胶;③凝胶通过旋涂、浸涂等方法成型为薄膜;④干燥、烧结得到陶瓷薄膜^[54, 77–78]。利用溶胶-凝胶技术制备得薄膜的厚度与凝胶性质、成型

方式均有关。由于凝胶化学成分均匀且内部形成三维交联网络,相比于陶瓷浆料技术,该技术可实现更薄厚度的制备。如对旋涂法而言,利用溶胶-凝胶技术,可实现低至 30 nm YSZ 薄膜的制备^[79]。

溶胶-凝胶技术的优势在于:①工艺简单易懂;②可制备得厚度较低、且均匀致密的薄膜;③前驱体具有高烧结活性,可有效降低烧结温度等^[54, 74, 77, 80]。如 Kueper 等^[81]使用溶胶-凝胶技术在多孔基底上旋涂了亚微米级的连续 YSZ 薄膜,且薄膜烧结温度控制在 500~600 $^{\circ}\text{C}$,低于传统的 1200 $^{\circ}\text{C}$ 左右的烧结温度。

然而该方法也存在一定的劣势,如:①制备时间长;②成本高(前驱体昂贵、制备过程对水分敏感)等^[61, 74]。

2.3.2 喷涂技术 喷涂技术是一种借助外场(热场、电场)使前驱体形成高速液滴(溶液或熔体)并将其输送、沉积到基底形成涂层的方法。按照外场类型及前驱体类型,喷涂技术可进一步分为:大气等离子喷涂、低压等离子喷涂、真空等离子喷涂、超音速火焰喷涂、静电喷涂、喷雾热解技术等^[61, 82]。利用喷涂技术制备得薄膜的典型厚度在 20~300 μm 间,典型的沉积速率为 5~500 $\mu\text{m}/\text{h}$,其厚度与液滴性质、喷涂参数、喷涂时间等因素有关^[10, 54, 58, 83]。

总体而言,喷涂技术的优势在于:①喷涂材料适用范围广;②喷涂基底形状、尺寸限制少;③沉积速度快、效率高,可大面积制备;④可省去高温烧结工艺;⑤适用于 SOFC 各部件的制备;⑥工艺简单、制备成本低;⑦工艺成熟,有工业化基础等^[74, 82–83]。

然而该方法在制备电解质薄膜过程中也存在一些限制:①利用大气等离子喷涂等工艺制备电解质薄膜孔隙率较高、致密度差,电化学性能差;②工艺前期投资较高等^[10, 83–85]。针对传统喷涂法制备得电解质薄膜致密度差的问题,目前主要提出了 3 种解决方案,分别是优化前驱体性质、优化喷涂工艺、对薄膜进行后处理。对优化前驱体性质,Zhang 等^[86]发现采用无团聚、粒径更小的 YSZ 粉体可有效提升电解质薄膜的致密性。对优化喷涂工艺,采用低压等离子喷涂^[86]、真空等离子喷涂^[87]、悬浮液等离子喷涂^[88]等方法可提升电解质薄膜的致密性。然而这些方法较大气等离子喷涂工艺成本更高。此外,采用基于溶液液滴的喷涂技术,如静电喷涂、喷雾热解等技术,凭借着溶液液滴化学均匀性与尺寸可调性,可制备出厚度更薄(<20 μm)、致密度更高的电

解质薄膜^[89-90]。对薄膜后处理工艺,可使用烧结^[91]、溶液浸渍^[92]等方法改善电解质薄膜的致密性。

2.4 气相成型

气相成型是指前驱体以气相的形式经物理或化学过程沉积在基底形成薄膜的技术。按照薄膜成型的原理,可分为物理气相沉积(PVD)与化学气相沉积(CVD)。

2.4.1 物理气相沉积技术

1) 磁控溅射技术

磁控溅射技术是一项利用电子在电磁场作用下电离 Ar 原子, Ar⁺离子经电场轰击阴极靶材并使其发生溅射, 溅射粒子经电场沉积在基底形成薄膜的技术。依照溅射电源的特征, 磁控溅射技术可进一步包括直流磁控溅射、脉冲直流磁控溅射、射频磁控溅射、高能脉冲磁控溅射等^[93]。利用磁控溅射技术制备得薄膜的典型厚度为 0.05~10.00 μm^[10, 94-95], 其厚度主要与溅射功率、溅射气压、溅射时间等因素有关。

利用磁控溅射技术制备得 YSZ 电解质薄膜的典型特征为具有柱状晶结构, 然而该种结构存在针孔缺陷, 使电解质薄膜的电化学性能下降^[96-98]。因此需要改进该制备工艺。Yang 等^[93]总结了利用磁控溅射技术获得高致密度 YSZ 电解质薄膜的方法, 主要包括: 对沉积基底改性(阳极表面改性、阳极功能层沉积), 适当提升沉积基底温度, 施加基底偏置电压, 降低氩气流量与分压, 退火处理, 采用高能脉冲磁控溅射技术等。如 Lee 等^[99]使用共溅射的方法制备得具有取向纳米纤维结构的多孔电极。该结构一方面具有充足的反应位点, 降低了电池的极化电阻; 另一方面由于孔洞均匀细小, 可以沉积厚度为 1.5 μm 的致密 YSZ 电解质薄膜。这均有助于电池输出性能的提升, 最终在 600 °C 实现了 0.95 V 的开路电压, 0.101 5 Ω·cm² 的欧姆阻抗, 与 1.7 W/cm² 的最大功率密度。

磁控溅射技术的优势在于: ①可沉积材料范围广; ②可制得薄、致密且均匀的薄膜; ③可制备大面积薄膜; ④制备温度低, 无需高温烧结工艺, 从而避免高温界面不良反应; ⑤工艺重复性好; ⑥适用于 SOFC 电极、电解质的制备; ⑦环保无污染等^[74, 93, 95, 100]。然而磁控溅射法也存在一些劣势, 如靶材利用率低、沉积速度较低、设备成本高等^[74, 93, 100]。

2) 脉冲激光沉积技术

脉冲激光沉积是一种使用高能脉冲激光将靶材

加热、汽化并沉积在基底上形成薄膜的技术。利用该技术可制备亚微米级及微米级的致密电解质薄膜, 其厚度主要受脉冲数控制, 也与沉积温度等因素有关^[101-103]。

脉冲激光沉积技术的优势在于: ①可沉积材料范围广; ②薄膜化学计量比可精确控制; ③制备所需温度较低, 无需高温烧结工艺, 从而避免高温界面不良反应; ④可制得薄且致密的薄膜; ⑤易实现多层膜等复杂结构的制备; ⑥适用于 SOFC 电极、电解质的制备等^[74, 104-105]。Qian 等^[105]利用脉冲激光沉积技术于 600 °C 的条件下在 NiO-YSZ 阳极基底上沉积了致密的 8YSZ (~2 μm)/SDC (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}, ~6 μm) 双层膜。由于该方法薄膜生长温度低且致密, YSZ 与 SDC 界面无法形成低电导的(Zr, Ce)O₂ 基固溶体, 从而有助于提升电池的输出质性能。最终在 550 °C 的低工作温度下, SOFC 的开路电压、欧姆阻抗、最大功率密度分别可达 1.03 V、0.35 Ω·cm²、0.42 W/cm²。Develos-Bagarinao 等^[106]对比了脉冲激光沉积技术与丝网印刷技术制备得 8YSZ 电解质薄膜的性质差异。研究表明, 丝网印刷制备得电解质薄膜存在明显的镍扩散现象, 而脉冲激光沉积制备得薄膜由于低的生长温度, 镍扩散受抑制。此外, 低的生长温度也有助于制得具有更高电导率的纳米晶电解质薄膜。上述现象均表明脉冲激光沉积技术可制备得电化学性能更好的电解质薄膜, 最终在 750 °C 下, 开路电压可达 1.08 V, 最大功率密度可达 1.83 W/cm², 并能稳定工作至少 65 h。

然而脉冲激光沉积技术也存在着一些弊端, 如薄膜表面易存在颗粒污染, 薄膜厚度均匀性较差, 占空比低, 工艺成本较高, 难以大面积、大规模制备等, 这些都限制着该技术的工业化应用^[10, 74, 103]。

2.4.2 化学气相沉积技术

化学气相沉积技术通过将反应前驱体以气体的形式输运到基底表面, 在加热条件下发生化学反应并使产物沉积在基底形成薄膜。传统的 CVD 技术通常以金属卤化物为前驱体制备电解质薄膜, 沉积温度通常在 800~1 400 °C^[93, 107]。然而对该方法, 其原料存在腐蚀性, 对环境有害, 使用成本高, 且沉积温度高, 因而限制了其商业化应用^[108]。为解决这些问题, 研究者发展出一系列改进的化学气相沉积技术, 如金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)^[108-109]、气溶胶辅助化学气相沉积(AACVD)^[110-111]、等离子增强化学气相沉积技术(PECVD)^[112]、原子层化学气相沉积(ALCVD)^[113]、激光诱导化学气相沉积(LCVD)^[114]、

电化学气相沉积(EVD)^[115]等方法。利用 CVD 可制备亚微米及微米级的致密电解质薄膜^[108, 113]。例如, 利用等离子体增强原子层沉积技术(PEALD), 可制备得高性能的多孔阳极氧化铝支撑的 SOFC^[116]。其中 8YSZ 电解质层在厚度降低至 70 nm 时依旧保持致密。超薄且致密的电解质层一方面降低了电解质的欧姆阻抗($0.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ @ 500 °C); 另一方面通过提升晶界占比, 活化了界面处的氧化还原反应。最终, 该电池在 500 °C 可实现 1.17 V 的开路电压与约 0.17 W/cm^2 的最大功率密度。

总体而言, CVD 方法的优势在于: 1) 可制得

厚度薄、高纯、均匀且致密的薄膜; 2) 可在复杂表面如多孔基底等进行高质量沉积; 3) 部分 CVD 工艺制备温度较低, 无需高温烧结工艺, 从而避免高温界面不良反应; 4) 适用于 SOFC 电极、电解质的制备等^[54, 117]。然而 CVD 方法也存在着一定的劣势, 如成本高, 部分工艺存在腐蚀性产物等。

综上, 氧化锆基电解质薄膜不同的制备方法各有优缺点, 因此, 可根据不同的需求选择不同的薄膜制备工艺。表 1 总结概括了不同制备方法的典型特点与优劣势。

表 1 氧化锆基电解质薄膜制备方法
Table 1 Fabrication methods of zirconia-based electrolyte thin films

Fabrication methods		Electrolyte layer characteristics	Thickness range	Advantages	Disadvantages
Solid phase powder forming	Tape casting	Supported layer / non-supported layer	1–3 000 μm	Dense films, quick forming, low cost, suitability for industrial production.	Environmental issue in organic-based tape casting, poor slurry stability and mechanical properties in aqueous-based tape casting.
	Screen printing	Non-supported layer	3–200 μm	Quick forming, low cost, suitability for industrial production.	Generation of holes and cracks.
	Slurry spin coating	Non-supported layer	2–200 μm	Dense and smooth films, quick forming, low cost.	Complex process when spin coating multilayer films.
	Electrophoretic deposition	Non-supported layer	1–200 μm	High deposition rates, fewer restrictions on the shape of substrates, dense films, low cost, suitability for large area preparation.	Difficulty in depositing on non-conductive substrates.
	Slurry 3D printing	Supported layer / non-supported layer	>1 μm	High utilization of raw materials, high robustness, ability to fabricate sophisticated structures.	High cost, low precision in commercial fabrication.
	Dry pressing	Supported layer / non-supported layer	>10 μm	Simple and quick preparation, low cost.	Generation of microcracks during sintering, poor uniformity in thin films, difficulty in continuous preparation.
Liquid phase forming	Sol-gel	Non-supported layer	0.03–30.00 μm	Dense thin films, high sintering ability.	Long preparation time, high cost.
	Spraying	Non-supported layer	20–300 μm	High deposition rates, fewer restrictions on the shape and size of substrates, without high temperature sintering, suitability for industrial production.	Poor densification, high investment.
Vapor phase forming	Magnetron sputtering	Non-supported layer	0.05–10.00 μm	Dense thin films with good uniformity, low deposition temperatures, less pollution.	Low utilization of targets, low deposition rates, high equipment cost.
	Pulsed laser deposition	Non-supported layer	0.05–10.00 μm	Dense thin films with precisely controlled stoichiometric ratio, low deposition temperatures.	Particle contamination, poor uniformity, difficulty in large area preparation.
	Chemical vapor deposition	Non-supported layer	0.05–15.00 μm	Dense thin films with good uniformity, fewer restrictions on the shape of substrates, low deposition temperatures.	High cost, generation of corrosive products in some methods.

3 总结与展望

固体氧化物燃料电池(SOFC)是解决全球气候变化、降低碳排放的关键手段之一。为促进 SOFC 的商业化进程,需要降低燃料电池的工作温度,并提升燃料电池的输出功率。电解质是 SOFC 的关键组件,它连接着阴极与阳极,起着传导氧离子、隔绝燃料与氧气等重要作用。可以说,电解质的质量直接决定了 SOFC 的电化学性能。SOFC 的商业化需求对电解质材料主要提出了 3 方面要求:一是工作温度下材料具有较低的欧姆阻抗;二是材料需要具有足够的致密度;三是材料的制备成本低。

氧化锆基电解质材料的导电性能既与材料本征性质(晶体结构、掺杂离子半径与浓度、薄膜厚度、晶粒尺寸等)有关,也与电池工作条件(工作温度、工作氧分压、工作时间)有关。但为了提升中低温下材料的性能,还需从材料的本征性质入手,具体方法有:选用合适掺杂浓度的材料(如 8YSZ),在保证材料气密性的同时尽可能降低材料的厚度,调控得合适的微纳组织结构(如纳米晶、晶界掺杂)等。

目前,薄膜制备方法可分为固相粉体成型、液相成型与气相成型。这些制备方法特点各异,可服务于不同目的。大体而言,这些目的可分为 2 个方向。一是面向高电池性能的制备工艺,这类工艺的特点是:薄膜沉积质量高(薄、均匀、致密)、微观结构可调性强等。典型的制备方法有磁控溅射、脉冲激光沉积、化学气相沉积等。然而这些方法往往存在着成本高昂、难以大面积制备等问题。二是面向大规模工业化的制备工艺,这类工艺的特点是:工艺简单、重复性高、成本低廉、可大面积制备等。典型的制备方法有流延成型、丝网印刷、电泳沉积、干压法、喷涂法等。然而这些方法在电池性能上还有提升的空间。2 种方向均有意义,前者可探索 SOFC 的性能极限与“结构-性能”关联机制,具有科学意义;后者有助于 SOFC 的商业化生产,具有工程意义。

SOFC 电解质制备工艺的未来发展方向可进一步延续这些思路。一方面在实验室级别,借助精细的制备方法与表征手段,解析电解质材料组成、相结构、微观组织、介观拓扑结构、界面等因素与性能间的关联机制,为产业化实践提供新理论与新思路。另一方面在工厂级别,发展大规模、低成本、性能稳定的电解质材料制备方法,并探究电解质材料实际服役性能的影响因素,为实验室研究提供新

需求。两者密切配合与相互借鉴有助于在维持一定成本下进一步提升 SOFC 的性能。此外,SOFC 电解质制备工艺的发展是系统工程,不能仅局限于电解质层面,还需考虑与电极、互连等其它 SOFC 组件制备工艺间的适配性,也需考虑 SOFC 器件的实际应用场景。这些发展方向均将有助于 SOFC 的商业化,从而促进全球碳中和目标的实现。

参考文献:

- [1] MAHMUD L S, MUCHTAR A, SOMALU M R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: a review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 72: 105–116.
- [2] CHOUDHURY A, CHANDRA H, ARORA A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—a review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2013, 20: 430–442.
- [3] VINCHHI P, KHANDLA M, CHAUDHARY K, et al. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: a review[J]. *Inorg Chem Commun*, 2023, 152: 110724.
- [4] ZHANG J, RICOTE S, HENDRIKSEN P V, et al. Advanced materials for thin-film solid oxide fuel cells: recent progress and challenges in boosting the device performance at low temperatures[J]. *Adv Funct Materi*, 2022, 32(22): 2111205.
- [5] STEELE B C, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345–352.
- [6] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: decade of progress, future perspectives and challenges[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(54): 27643–27674.
- [7] 韩敏芳, 吕泽伟. 固体氧化物燃料电池技术进展、产业现状和发展前景[C]//国际氢能产业发展报告(2017). 澳门, 2017: 330–363.
- [8] DEEPI A S, DHARANI PRIYA S, SAMSON NESARAJ A, et al. Component fabrication techniques for solid oxide fuel cell (SOFC)—A comprehensive review and future prospects[J]. *Int J Green Energy*, 2022, 19(14): 1600–1612.
- [9] CHELMEHSARA M E, MAHMOUDIMEHR J. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(32): 15521–15530.
- [10] UDOMSILP D, LENSER C, GUILLON O, et al. Performance benchmark of planar solid oxide cells based on material development and designs[J]. *Energy Tech*, 2021, 9(4): 2001062.
- [11] KUTERBEKOV K A, NIKONOV A V, BEKMYRZA K Z, et al. Classification of solid oxide fuel cells[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(7): 1059.
- [12] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 72: 141–337.
- [13] MAITI T K, MAJHI J, MAITI S K, et al. Zirconia- and ceria-based electrolytes for fuel cell applications: critical advancements toward sustainable and clean energy production[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2022, 29(43): 64489–64512.
- [14] ZAKARIA Z, ABU HASSAN S H, SHAARI N, et al. A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(2): 631–650.
- [15] 徐宏, 赵娜, 张赫, 等. 固体氧化物燃料电池用锆基电解质材料研

- 究概述[J]. 稀有金属, 2017, 41(4): 437–444.
- XU Hong, ZHAO Na, ZHANG He, et al. Chin J Rare Met, 2017, 41(4): 437–444.
- [16] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: materials for anode, cathode and electrolyte[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(44): 23988–24013.
- [17] LIU T, ZHANG X F, WANG X N, et al. A review of zirconia-based solid electrolytes[J]. Ionics, 2016, 22(12): 2249–2262.
- [18] MOLEND A J, ŚWIERCZEK K, ZAJĄC W. Functional materials for the IT-SOFC[J]. J Power Sources, 2007, 173(2): 657–670.
- [19] ZAKARIA Z, KAMARUDIN S K. Advanced modification of scandia-stabilized zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells application—a review[J]. Int J Energy Res, 2021, 45(4): 4871–4887.
- [20] YEH T H, LIN R D, CHERNG J S. Significantly enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia polycrystalline nano-film by thermal annealing[J]. Thin Solid Films, 2013, 544: 148–151.
- [21] GUO X, MAIER J. Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis[J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(3): E121.
- [22] GUO X, WASER R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria[J]. Prog Mater Sci, 2006, 51(2): 151–210.
- [23] KOSACKI I, SUZUKI T, PETROVSKY V, et al. Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films[J]. Solid State Ion, 2000, 136–137: 1225–1233.
- [24] FEIGHERY A J, IRVINE J T S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia[J]. Solid State Ion, 1999, 121(1–4): 209–216.
- [25] GUO X, SIGLE W, FLEIG J, et al. Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia[J]. Solid State Ion, 2002, 154–155: 555–561.
- [26] 刘涛, 于景坤. ZrO_2 基固体电解质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 48–59.
- [27] ZHIGACHEV A O, RODAEV V V, ZHIGACHEVA D V, et al. Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: a review[J]. Ceram Int, 2021, 47(23): 32490–32504.
- [28] KOSACKI I, ROULEAU C M, BECHER P F, et al. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films[J]. Solid State Ion, 2005, 176(13/14): 1319–1326.
- [29] ATKINSON A. Solid oxide fuel cell electrolytes—factors influencing lifetime[M]//Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability. Amsterdam: Elsevier, 2017: 19–35.
- [30] GIBSON I R, DRANSFIELD G P, IRVINE J T S. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias[J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18(6): 661–667.
- [31] TERNER M R, SCHULER J A, MAI A, et al. On the conductivity degradation and phase stability of solid oxide fuel cell (SOFC) zirconia electrolytes analysed via XRD[J]. Solid State Ion, 2014, 263: 180–189.
- [32] BUTZ B, KRUSE P, STÖRMER H, et al. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3 -doped ZrO_2 [J]. Solid State Ion, 2006, 177(37/38): 3275–3284.
- [33] PARK J H, BLUMENTHAL R N. Electronic transport in 8 mole percent Y_2O_3 - ZrO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(10): 2867–2876.
- [34] JABBARI M, BULATOVA R, TOK A I Y, et al. Ceramic tape casting: a review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis[J]. Mater Sci Eng B, 2016, 212: 39–61.
- [35] 汪维, 刘志军, 张亚鹏, 等. 双过渡层阴极对流延法制备的阳极支撑直接碳固体氧化物燃料电池性能的改善作用[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(2): 232–240.
- WANG Wei, LIU Zhijun, ZHANG Yapeng, et al. J Chin Soc Rare Earths, 2019, 37(2): 232–240.
- [36] LI P H, CHEN X Y, SUN Y F, et al. Fabrication of anode supported solid oxide electrolysis cell with the co-tape casting technique and study on co-electrolysis characteristics[J]. J Power Sources, 2023, 569: 232912.
- [37] ZHOU J, ZHANG L, LIU C, et al. Aqueous tape casting technique for the fabrication of $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{2+\delta}$ ceramic for electrolyte-supported solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(38): 21110–21114.
- [38] DOS REIS ARAÚJO M, ACCHAR W. Fabrication and characterization of nano-zirconia produced by aqueous-based tape casting[J]. Mater Today Proc, 2017, 4(11): 11506–11511.
- [39] LEWIS J A. Colloidal processing of ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 83(10): 2341–2359.
- [40] 刘丹丹. 水系浆料在注浆成型制备固体氧化物燃料电池中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- LIU Dandan. Application in preparation of solid oxide fuel cells by slip-casting with aqueous slurry[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [41] 陈胜. 水基流延法制备固体氧化物燃料电池工艺的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
- CHEN Sheng. Study on the preparation of solid oxide fuel cells by an aqueous tape casting[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2014.
- [42] CHEN X, ZHANG H L, LI Y Y, et al. Fabrication and performance of anode-supported proton conducting solid oxide fuel cells based on $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte by multi-layer aqueous-based co-tape casting[J]. J Power Sources, 2021, 506: 229922.
- [43] BA X W, LI J, PAN Y B, et al. Comparison of aqueous- and non-aqueous-based tape casting for preparing YAG transparent ceramics[J]. J Alloys Compd, 2013, 577: 228–231.
- [44] 谭楷, 颜晓敏, 田丰源, 等. 流延成型法制备高性能阳极支撑固体氧化物燃料电池[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1661–1668.
- TAN Kai, YAN Xiaomin, TIAN Fengyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1661–1668.
- [45] XUE Y J, HE C R, LIU M, et al. Effect of phase transformation of zirconia on the fracture behavior of electrolyte-supported solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(23): 12118–12126.
- [46] WON B R, KIM Y H, JO S, et al. Highly flexible solid oxide fuel cells using phase-controlled electrolyte support[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5813–5819.
- [47] ZHOU J, LIU Q, SUN Q, et al. A low cost large-area solid oxide cells fabrication technology based on aqueous co-tape casting and co-sintering[J]. Fuel Cells, 2014, 14(4): 667–670.
- [48] ZHOU J, LIU Q L, ZHANG L, et al. Influence of pore former on electrochemical performance of fuel-electrode supported SOFCs manufactured by aqueous-based tape-casting[J]. Energy, 2016, 115: 149–154.
- [49] PIROU S, TALIC B, BRODERSEN K, et al. Production of a monolithic fuel cell stack with high power density[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 1263.
- [50] BAHARUDDIN N A, ABDUL RAHMAN N F, ABD RAHMAN H, et al. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell

- by screen printing: a review on important processing parameters[J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44(11): 8296–8313.
- [51] SOMALU M R, MUCHTAR A, DAUD W R W, et al. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: a review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 75: 426–439.
- [52] VON DOLLEN P, BARNETT S. A study of screen printed yttria-stabilized zirconia layers for solid oxide fuel cells[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(12): 3361–3368.
- [53] ZHANG Y H, HUANG X Q, LU Z, et al. A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(2): 1065–1073.
- [54] MENZLER N H, TIETZ F, UHLENBRUCK S, et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45(12): 3109–3135.
- [55] YE C C, BI S S, LIAO P F, et al. Rational design of NiO-8YSZ screen-printing slurry for high-performance large-area solid oxide cells[J]. *J Phys Chem C*, 2023, 127(14): 6629–6637.
- [56] CHENG L Y, LYU Q Q, LI Z X, et al. Robust and reliable solid oxide fuel cells with modified thin film YSZ electrolyte[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2023, 20(4): 2341–2349.
- [57] WANG J M, LÜ Z, CHEN K F, et al. Study of slurry spin coating technique parameters for the fabrication of anode-supported YSZ Films for SOFCs[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 17–23.
- [58] WILL J, MITTERDORFER A, KLEINLOGEL C, et al. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2000, 131(1/2): 79–96.
- [59] KIM H J, KIM M, NEOH K C, et al. Slurry spin coating of thin film yttria stabilized zirconia/gadolinia doped ceria bi-layer electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 327: 401–407.
- [60] LI J Y, FAN L J, HOU N J, et al. Solid oxide fuel cell with a spin-coated yttria stabilized zirconia/gadolinia doped ceria bi-layer electrolyte[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(21): 13220–13227.
- [61] BECKEL D, BIEBERLE-HÜTTER A, HARVEY A, et al. Thin films for micro solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 173(1): 325–345.
- [62] HU S S, LI W Y, FINKLEA H, et al. A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 276: 102102.
- [63] HOSOMI T, MATSUDA M, MIYAKE M. Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(1): 173–178.
- [64] MATSUDA M, HOSOMI T, MURATA K, et al. Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC[J]. *J Power Sources*, 2007, 165(1): 102–107.
- [65] BESRA L, COMPSON C, LIU M L. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: the case of YSZ film on NiO-YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application[J]. *J Power Sources*, 2007, 173(1): 130–136.
- [66] SALEHZADEH D, TORABI M, SADEGHIAN Z, et al. A multiscale-architecture solid oxide fuel cell fabricated by electrophoretic deposition technique[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 830: 154654.
- [67] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, et al. 3D printing of ceramics: a review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 661–687.
- [68] 郑丽娜, 王文中, 贾凯杰, 等. 3D 打印技术在固体氧化物燃料电池领域的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(6): 1952–1962. ZHENG Lina, WANG Wenzhong, JIA Kaijie, et al. *Energy Storage Sci Technol*, 2021, 10(6): 1952–1962.
- [69] ESPOSITO V, GADEA C, HJELM J, et al. Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2015, 273: 89–95.
- [70] TOMOV R I, KRAUZ M, JEWULSKI J, et al. Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2010, 195(21): 7160–7167.
- [71] ZHENG L N, XU R X, ZHANG J J, et al. Enhanced electrochemical performance by structural design of electrolyte surface combining 3D printing technology with multi-physical modelling[J]. *Chem Eng J*, 2023, 451: 139038.
- [72] RUIZ-MORALES J C, TARANCÓN A, CANALES-VÁZQUEZ J, et al. Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(4): 846–859.
- [73] TAI X Y, ZHAKHEYEV A, WANG H, et al. Accelerating fuel cell development with additive manufacturing technologies: state of the art, opportunities and challenges[J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(6): 636–650.
- [74] LYU Y M, WANG F F, WANG D B, et al. Alternative preparation methods of thin films for solid oxide fuel cells: review[J]. *Mater Technol*, 2020, 35(4): 212–227.
- [75] MA Q L, MA J J, ZHOU S, et al. A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 86–89.
- [76] XIN X S, LÜ Z, HUANG X Q, et al. Solid oxide fuel cells with dense yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes fabricated by a dry pressing process[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(2): 1221–1224.
- [77] 李晓光, 丁书强, 卓锦德, 等. 溶胶-凝胶法制备陶瓷膜研究进展[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(1): 7–11. LI Xiaoguang, DING Shuqiang, ZHUO Jinde, et al. *Inorg Chem Ind*, 2019, 51(1): 7–11.
- [78] ATTIA S M, WANG J, WU G M, et al. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications[J]. *J Mater Sci Technol*, 2002, 18(3): 211–218.
- [79] GERSTL M, NAVICKAS E, LEITGEB M, et al. The grain and grain boundary impedance of sol-gel prepared thin layers of yttria stabilized zirconia (YSZ)[J]. *Solid State Ion*, 2012, 225(5): 732–736.
- [80] DUNN B, FARRINGTON G C, KATZ B. Sol-gel approaches for solid electrolytes and electrode materials[J]. *Solid State Ion*, 1994, 70–71: 3–10.
- [81] KUEPER T W, VISCO S J, DE JONGHE L C. Thin-film ceramic electrolytes deposited on porous and non-porous substrates by sol-gel techniques[J]. *Solid State Ion*, 1992, 52(1–3): 251–259.
- [82] 冯潇, 赵雪雪, 邢亚哲. 热喷涂制备固体氧化物燃料电池电解质层的研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(4): 10–17. FENG Xiao, ZHAO Xuexue, XING Yazhe. *Surf Technol*, 2019, 48(4): 10–17.
- [83] HUI R, WANG Z W, KESLER O, et al. Thermal plasma spraying for SOFCs: applications, potential advantages, and challenges[J]. *J Power Sources*, 2007, 170(2): 308–323.
- [84] TEJERO-MARTIN D, REZVANI RAD M, MCDONALD A, et al.

- Beyond traditional coatings: a review on thermal-sprayed functional and smart coatings[J]. *J Therm Spray Technol*, 2019, 28(4): 598–644.
- [85] CODDET P, LIAO H L, CODDET C. A review on high power SOFC electrolyte layer manufacturing using thermal spray and physical vapour deposition technologies[J]. *Adv Manuf*, 2014, 2(3): 212–221.
- [86] ZHANG C, LIAO H L, LI W Y, et al. Characterization of YSZ solid oxide fuel cells electrolyte deposited by atmospheric plasma spraying and low pressure plasma spraying[J]. *J Therm Spray Technol*, 2006, 15(4): 598–603.
- [87] LANG M, HENNE R, SCHAPER S, et al. Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells[J]. *J Therm Spray Technol*, 2001, 10(4): 618–625.
- [88] XIA W S, YANG Y Z, ZHANG H O, et al. Fabrication and electrochemical performance of solid oxide fuel cell components by atmospheric and suspension plasma spray[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009, 19(6): 1539–1544.
- [89] PEREDNIS D, GAUCKLER L J. Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis[J]. *Solid State Ion*, 2004, 166(3/4): 229–239.
- [90] NOMURA H, PAREKH S, SELMAN J R, et al. Fabrication of YSZ electrolyte using electrostatic spray deposition (ESD): I—a comprehensive parametric study[J]. *J Appl Electrochem*, 2005, 35(1): 61–67.
- [91] KHOR K A, YU L G, CHAN S H, et al. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(11): 1855–1863.
- [92] LI C J, LI C X, NING X J. Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC[J]. *Vacuum*, 2004, 73(3/4): 699–703.
- [93] YANG Y, ZHANG Y X, YAN M F. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 298: 121627.
- [94] HUANG H, NAKAMURA M, SU P C, et al. High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(1): B20.
- [95] WANG H Q, JI W J, ZHANG L, et al. Preparation of YSZ films by magnetron sputtering for anode-supported SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2011, 192(1): 413–418.
- [96] NÉDÉLEC R, UHLENBRUCK S, SEBOLD D, et al. Dense yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering[J]. *J Power Sources*, 2012, 205: 157–163.
- [97] HONG S, YANG H, LIM Y, et al. Microstructure-controlled deposition of yttria-stabilized zirconia electrolyte for low temperature solid oxide fuel cell performance stability enhancement[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 618: 207–212.
- [98] NAGATA A, OKAYAMA H. Characterization of solid oxide fuel cell device having a three-layer film structure grown by RF magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2002, 66(3/4): 523–529.
- [99] LEE Y H, REN H W, WU E A, et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode[J]. *Nano Lett*, 2020, 20(5): 2943–2949.
- [100] PEDERSON L R, SINGH P, ZHOU X D. Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells[J]. *Vacuum*, 2006, 80(10): 1066–1083.
- [101] GARBAYO I, TARANCÓN A, SANTISO J, et al. Electrical characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuel cells applications[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(5–7): 322–331.
- [102] NOH H S, SON J W, LEE H, et al. Low temperature performance improvement of SOFC with thin film electrolyte and electrodes fabricated by pulsed laser deposition[J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156(12): B1484.
- [103] HAIDER A J, ALAWSI T, HAIDER M J, et al. A comprehensive review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges[J]. *Opt Quantum Electron*, 2022, 54(8): 1–25.
- [104] YANG D F, ZHANG X G, NIKUMB S, et al. Low temperature solid oxide fuel cells with pulsed laser deposited bi-layer electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2007, 164(1): 182–188.
- [105] QIAN J, ZHU Z W, DANG J J, et al. Improved performance of solid oxide fuel cell with pulsed laser deposited thin film ceria-zirconia bilayer electrolytes on modified anode substrate[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 243–247.
- [106] DEVELOS-BAGARINAO K, YAMAGUCHI T, KISHIMOTO H. Elucidating the performance benefits enabled by YSZ/Ni-YSZ bilayer thin films in a porous anode-supported cell architecture[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(27): 11569–11581.
- [107] HERMAWAN E, LEE G S, KIM G S, et al. Densification of an YSZ electrolyte layer prepared by chemical/electrochemical vapor deposition for metal-supported solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(13): 10450–10459.
- [108] GELFOND N V, BOBRENOK O F, PREDTECHENSKY M R, et al. Chemical vapor deposition of electrolyte thin films based on yttria-stabilized zirconia[J]. *Inorg Mater*, 2009, 45(6): 659–665.
- [109] CHOUR K W, CHEN J, XU R. Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 304(1/2): 106–112.
- [110] SCHLUPP M V F, EVANS A, MARTYNCZUK J, et al. Micro-solid oxide fuel cell membranes prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(5): 1301383.
- [111] SCHLUPP M V F, PRESTAT M, MARTYNCZUK J, et al. Thin film growth of yttria stabilized zirconia by aerosol assisted chemical vapor deposition[J]. *J Power Sources*, 2012, 202: 47–55.
- [112] DI GIUSEPPE G, SELMAN J R. Anode-supported planar solid oxide fuel cells by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) and electrostatic spray deposition (ESD): fabrication of dense thin layers of yttria-stabilized zirconia by PE-MOCVD[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(10): 2983–2991.
- [113] HONG S, BAE J, KOO B, et al. High-performance ultra-thin film solid oxide fuel cell using anodized-aluminum-oxide supporting structure[J]. *Electrochem Commun*, 2014, 47: 1–4.
- [114] SAKAI T, KATO T, TANAKA Y, et al. Preparation of an yttria-stabilized zirconia electrolyte on a porous Ni-based cermet substrate by laser chemical vapor deposition[J]. *Mater Today Commun*, 2022, 33: 104169.
- [115] MINESHIGE A, FUKUSHIMA K, TSUKADA K, et al. Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique[J]. *Solid State Ion*, 2004, 175(1–4): 483–485.
- [116] JI S, CHO G Y, YU W, et al. Plasma-enhanced atomic layer deposition of nanoscale yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells with porous substrate[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(5): 2998–3002.
- [117] MENG G, SONG H, XIA C, et al. Novel CVD techniques for micro- and IT-SOFC fabrication[J]. *Fuel Cells*, 2004, 4(1/2): 48–55.

Development on Fabrication Methods of Zirconia-based Electrolyte Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells

XU Erxiang¹, LI Xiaoyan², CHEN Songxuan², DU Guoshan², FU Yunfeng²

(1. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Extended Abstract

The solid oxide fuel cell (SOFC) is a crucial solution for addressing global energy and environmental challenges, due to its high energy conversion efficiency and environmental friendliness. The electrolyte is a key component of SOFC as it determines the operating temperature and output performance.

This review introduced the mechanism and influencing factors governing the electrical conduction of zirconia-based electrolyte. The electrical conduction of zirconia-based electrolyte originates from the diffusion of oxygen ions and vacancies, thereby depending on their intrinsic properties, (*i.e.*, crystal structure, dopant cation, film thickness and grain size), and on operating conditions, (*i.e.*, temperature, oxygen partial pressure, and time).

To promote the commercialization of SOFC, electrolytes should maintain a low ohmic resistance at a lower operating temperature. One effective approach is to reduce the thickness of the electrolyte while maintaining a dense microstructure. However, achieving simultaneous reduction in thickness and enhancement in density often has challenges. The fabrication methods of electrolytes mainly consist of three processes, *i.e.*, precursor preparation, thin film formation and heat treatment. This review represented common fabrication methods employed for zirconia-based electrolyte thin films from the perspective of solid phase powder forming, liquid phase forming and vapor phase forming methods.

For solid phase powder forming methods, the precursor can be either ceramic slurry or ceramic powder. These methods are often simple with short forming time. Tape casting, screen printing, and electrophoretic deposition are representative slurry-based techniques that are used in industrial production. Tape casting enables the production of dense films with a wide range of thicknesses, allowing the prepared films to serve as supported or non-supported layers. However, conventional tape casting technology utilizes organic solvents that have environmental concerns. Thus, an environmental-friendly aqueous-based tape casting technology is developed. Nevertheless, there is still room for improvement in terms of slurry stability and film mechanical properties. For screen printing, the microstructure of the film can be adjusted *via* regulating the slurry components, but it is difficult to eliminate defects like holes and cracks. Surface modification can be used as an effective way to reduce defects. For electrophoretic deposition, electrolyte films can be deposited on various conductive substrates with a few restrictions on their shapes. Removable conductive coatings can be employed to facilitate the film deposition on non-conductive substrates. In addition, slurry spin coating also enables to fabricate dense electrolytes with thickness as low as two micrometers. For slurry 3D printing technology, electrolytes with a sophisticated structures can be fabricated to increase the effective contact area between the electrolyte and the electrode. Besides, dry pressing method is commonly utilized for fabricating supported electrolyte layers., Dense films with a thickness down to ten micrometers can be realized *via* reducing the bulk density of powder.

Liquid phase forming methods mainly contain sol-gel and spraying technologies. For sol-gel technology, even though dense thin films can be easily obtained, the long preparation time and high cost retard its commercialization. For spraying technology, it offers advantages like high deposition rate and a few restrictions on substrate shapes and sizes. However, the electrolyte films prepared by conventional spraying methods exhibit a high porosity, resulting in a poor electrochemical performance. To address this issue, novel techniques, such as vacuum plasma spraying and electrostatic spray deposition, and post-treatments, such as solution impregnation, are developed.

Gas phase forming methods can be categorized into physical vapor deposition and chemical vapor deposition based on the deposition mechanism. The main feature of these methods lies in the capability to fabricate dense electrolyte thin films with submicron-sized thickness at low deposition temperatures. Magnetron sputtering is a typical physical vapor deposition method, characterized by producing dense films with a good uniformity. However, the fabricated thin films often exhibit columnar microstructures with pinholes. Such microstructures can be improved through substrate modification, bias voltage application, post-treatments, *etc.*. Pulsed laser deposition as a representative physical vapor deposition method allows the precise control of the stoichiometric ratio in films. High-quality multilayer electrolyte thin films and interfaces can be prepared by this technology, leading to superior output performance. For chemical vapor deposition, it can fabricate uniform dense thin films in a wide range of substrates. Conventional technology may generate corrosive products, hindering its further applications. To solve this problem, various technologies such as metal-organic chemical vapor deposition and atomic layer deposition are developed. These techniques also enable to prepare dense films with 100-nm thickness, effectively reducing the ohmic resistance and thus enhancing the performance of SOFC at lower temperatures.

Summary and prospects In general, the electrolyte preparation methods discussed can be categorized into two aspects. The first aspect refers to methods for high performance. The as-fabricated films exhibit a high quality (*i.e.*, thin, dense, and uniform), and their

microstructures can be highly adjustable. Typical methods include magnetron sputtering, pulsed laser deposition, and chemical vapor deposition. However, these methods are often featured by high cost and difficulty in large area preparation. The second aspect refers to methods for large scale industrial production, which features simple process, high robustness, low cost, and suitability for large area preparation. Representative approaches are tape casting, screen printing, spraying, *etc.*. However, the electrochemical performance of the as-fabricated electrolyte still needs to be improved.

It is important to further elucidate the structure-property relationships for SOFC electrolytes through fine processing and characterizing methods. The structure factors that should be considered include compositions, phase structures, microstructures, mesostructures, and interfaces. Also, it is essential to develop large-scale, low-cost, and robust preparation methods, and explore the influencing factors of performance in actual service conditions. Synergistic collaboration between these aspects is conducive to further enhancement of electrochemical performance while holding cost. In addition, the development of SOFC electrolyte preparing methods is a systematic engineering, necessitating consideration of adaptability to other components and practical application scenarios. The pursuit of these development directions will contribute to the commercialization of SOFC, thereby facilitating the realization of ‘carbon neutrality’ target.

Keywords solid oxide fuel cell; electrolyte; zirconia; thin films