

引用格式: 李晓艳, 蓝梦啸, 付云枫, 等. 固体氧化物燃料电池关键材料制备技术[J]. 有色设备, 2025, 39(1): 1-17.

LI Xiaoyan, LAN Mengxiao, FU Yunfeng, et al. Preparation technology of critical materials for solid oxide fuel cell[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(1): 1-17.

固体氧化物燃料电池关键材料制备技术

李晓艳¹, 蓝梦啸², 付云枫^{1*}, 刘召波¹, 陈宋璇¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

[摘要] 固体氧化物燃料电池在清洁和高效发电方面具有巨大的应用潜力, 尽管如此, 其尚未得到大规模的普及应用, 这在很大程度上归因于关键材料的性能限制, 这些材料的寿命直接关系到电池的整体性能。因此, 固体氧化物燃料电池关键材料制备技术对发展和普及燃料电池具有重要意义。本文从一个新的角度对燃料电池关键材料制备技术进行综述, 重点关注 6 种不同制备技术的核心工艺步骤, 以及在核心步骤中能够起到重要作用的一类或多类物质; 其次, 对比分析了 6 种制备方法反应发生难度和反应过程可控性的差异; 最后, 对本文列举的 6 种制备技术提出有待进一步发展和研究的方向。

[关键词] 固体氧化物燃料电池; 关键材料; 制备技术; 过程控制; 温度; 固相法; 沉淀法; 络合法; 燃烧法

[中图分类号] TM911.4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)01-0001-17

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.01.001

0 引言

化石能源的大量消耗不仅引发了全球气候变暖, 还因其燃烧过程中释放的大量有毒物质而加剧了环境污染, 严重威胁着人类文明的可持续发展。此外, 化石燃料的消耗是不可逆的, 其大量消耗也引发了能源危机。因此, 全球正积极转向可再生能源, 以替代化石燃料。其中, 燃料电池是最具吸引力的可再生能源技术之一, 能将燃料中的化学能直接转化为电能, 其工作过程具有高效率、低排放、可移动、燃料灵活等特点, 这些优点使其成为缓解环境污染最有效的装置之一。在各种燃料电池中, 固体氧化物燃料电池(SOFC)因其较高的工作温度(高于 500℃)不仅可以使使用氢气, 还能利用碳氢化合物燃料, 如天然气、甲烷和乙炔等气体; 而且, 基于燃料种类的不同, SOFC 的效率通常在 45%~65%, 进一步通过捕获和利用余热或废气, 可以使其效率达到 85%~90%, 远远高于内燃机; 此外, SOFC 的污染物排

放量更低, 具有非常显著的环保优势^[1-2]。因此, SOFC 因其能量转换效率高、燃料灵活性强、污染少等优点被认为是 21 世纪最具有发展潜力的发电技术之一。

固体氧化物燃料电池(SOFC)主要由电极材料、电解质材料和连接支撑材料所组成, 电池组成示意如图 1 所示。电极材料主要是燃料发生氧化还原反应的场所, 电极要求既不能在工作中参加反应被消耗掉, 又需要具备相当的活性, 以降低反应发生的条件, 提高反应的速度, 使反应能顺利进行。电解质材料主要起到传导离子并隔绝燃料和空气的作用, 一般具有足够的机械强度和化学稳定性, 能够在高温和极端环境下保持稳定, 最重要的是需要具有较高的离子电导率以有效传导氧离子, 此外, 还需要具备较低电子导电性, 以防止电子的泄漏。现阶段, SOFC 的电解质材料以氧化锆基电解质材料为代表, 其中, 氧化钇掺杂的氧化锆(YSZ)是目前最常用的电解质材料, 氧化钪掺杂的氧化锆(ScSZ)是电导

[收稿日期] 2024-10-26

[第一作者] 李晓艳(1989—), 女, 内蒙古呼和浩特人, 高级工程师, 博士, 主要从事新能源材料领域技术的研发工作。

[通信作者] 付云枫(1987—), 男, 辽宁鞍山人, 高级工程师, 博士, 主要从事新能源材料开发、废旧锂离子电池回收、矿物提取冶金等方面的研究工作。

[基金项目] 中国五矿科创基金项目(2023KC10)。

率最高的电解质材料,掺杂的氧化钇或氧化铈常用于提高氧离子电导率和稳定性,但由于氧化铈价格昂贵限制了其研究和应用,目前主要是美国的 Bloom Energy 公司采用 ScSZ 作为电解质材料^[3]。连接支撑材料主要起着连接单电池、提供支撑和隔绝气体的作用。因此,上述关键材料的性能很大程度上决定了 SOFC 的发电性能和工作稳定性。

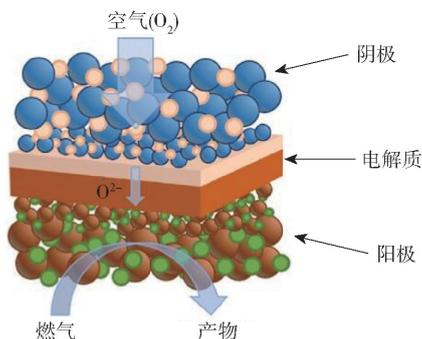


图 1 固体氧化物燃料电池组成图^[2]

Fig.1 Schematic diagram of the composition of solid oxide fuel cells (SOFC)^[2]

进一步的研究表明燃料电池关键材料的性能不仅取决于材料种类,而且在很大程度上取决于材料的微观结构,先进的粉体材料制备技术可以在不改变材料成分的基础之上实现微观结构的调控,从而进一步提高材料的性能^[4-5]。目前,粉体材料的制备方法多种多样,常见的方法包括固相法、聚合物配合法、水热法、溶胶-凝胶法、共沉淀法和燃烧法等。大量研究结果均表明以上方法可以制备出满足需求的粉体材料。此外,众多文献对上述方法在制备 SOFC 关键材料方面的应用进行了系统性综述,这些综述主要从 2 个角度进行归纳总结:①对不同制备技术进行介绍并列举具有典型代表的研究成果;②介绍不同制备技术,并对每一种制备技术会受到哪些因素的影响进行总结,如温度、pH 值、压力等。经过大量的文献检索和阅读,发现少有研究对上述制备技术的核心工艺步骤以及在核心步骤中起到重要作用的物质进行归纳和总结。进一步地,考虑到每种制备方法最终合成的粉体性能受到反应物和目标生成物种类、反应物总量、温度、压力等诸多因素影响,因此在统一的标准下评价每种方法得到这些关键粉体材料性能仍然存在挑战。同时,由于成本因素的考虑,每种方法得到的这些关键材料粉体在满足成本经济性的条件下,有其适用领域和工况

条件。

综上所述,本文将对制备 SOFC 关键材料的 6 种方法进行研究,对比分析 6 种制备方法发生难易程度和可控性,并进一步指出 SOFC 关键材料制备技术的发展趋势。

1 SOFC 关键粉体材料制备方法

1.1 固相法

固相法是一种传统的粉体制备技术,其基本原理是在固体状态下,不同的原料以颗粒状态直接进行接触并混合,在混合过程中不同原料以原子或离子为最小单位缓慢的扩散、靠近才能发生反应,同时因生成物属于固体,为了能够使参加反应的原子或离子可以更加充分的扩散混合,反应过程通常需要在高温条件下进行。因此,固相法一般也被称为高温固相反应合成法。

固相法的一般流程为将原料按照化学计量进行配比,用球磨机混合充分后,将粉体经过干燥后煅烧或将粉体压制成生坯放入高温炉进行烧结^[6]。因为参与反应的所有物质均在固态条件下进行反应,所以反应时间可能较长或采用不断升温的方式来加快反应速率,并且,在高温下颗粒易长大,同时颗粒与颗粒之间的连接变得更加牢固,得到的粉体颗粒普遍偏大^[7]。这一点已经被许多研究者所证实。固相法的优点在于工艺流程比较简单、安全、易于操作,且与其他方法相比更易于工业化生产;缺点是煅烧温度高、成分均匀性差、粒度分布不可控、比表面积小,导致产品烧结性能较差^[8-17]。为了获得更小的粉末颗粒又需要进一步粉碎研磨,但粉碎过程中通常会引入杂质,使得粉体颗粒的纯度降低。

固相法的核心工艺步骤就是高温条件下使得反应物相互混合并使得不同元素之间进行掺杂,以此来得到目标产物。Ishihara 等^[11]将氧化物 Ga_2O_3 分别与 Ln_2O_3 ($Ln = La, Nd$) 和 A_2O_3 ($A = Sr, Ba$) 混合,然后在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 h 制得钙钛矿型氧化物 $LnGaO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$) 和 $A_3Ga_2O_6$ ($A = Ba, Sr$)。Jiang 等^[9]使用原材料 La_2O_3 、 $SrCO_3$ 和 $MnCO_3$ 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧得到 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_3$ 阴极材料。Cheng 等^[14]以 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 和 $SrCO_3$ 为原料先进行充分混合后压成片状,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 12 h,经过热处理的圆片被研磨粉碎成粉体,再将粉体压成球状,在 $1400\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下空气气

氛中烧结制得 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 。Ishihara 等^[17]同样以 La_2O_3 , Ga_2O_3 , MgO 和 SrCO_3 为原料在 Al_2O_3 研钵中混合,并在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 下预烧 6 h,再进行研磨粉碎,然后在 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 下空气气氛中烧结 6 h 制得 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 。对比 Cheng 等^[14]和 Ishihara 等^[17]的研究结果发现,2 种工艺流程的主要区别在于预烧前混合程度不同,但是这种差异并未显著降低预烧过程以及烧结过程的温度。因此,可以推断固相法制备 SOFC 关键材料的过程中主要依靠高温煅烧过程或高温烧结过程使反应物之间相互掺杂并得到预期的目标产物。Westphal 等^[15]选用目标产物元素所对应的氧化物或碳酸盐作为原料并通过固相法制备得到 $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.05}\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$,反应前原料先在乙醇中进行球磨,干燥后混合在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 的高温下煅烧 4 h,对煅烧后的样品再次进行球磨和干燥得到最终粉体。

有关固相法合成氧化锆基电解质材料的研究中,林婷^[6]以氧化铈(Sc_2O_3)和氧化锆(ZrO_2)为原料采用固相法合成了氧化铈稳定氧化锆(ScSZ)固体电解质粉体。首先,根据化学计量比称取一定量的氧化铈和氧化锆粉体放入球磨罐中,并加入适量的无水乙醇,用行星式球磨机球磨 6 h,使原料充分混合均匀,将球磨好的湿料放入 $100\ ^\circ\text{C}$ 干燥箱中充分干燥后用研钵磨细,然后采用干压成型制备直径为 30 mm 的电解质坯体,成型压力为 4 MPa,最后在 $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 下常压烧结制得 ScSZ 粉体。Xu 等^[18]采用改进的室温固相反应的方法合成钇稳定氧化锆(YSZ)纳米粉体,以 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为原材料,首先置于烘箱中得到 Y、Zr 元素均匀分布的再结晶硝酸盐混合物,将再结晶的硝酸盐混合物与无水 Na_2CO_3 一起放在球磨机中研磨一定时间并得到沉淀物,随后将混合物用蒸馏水、乙醇洗涤后进一步干燥后得到 YSZ 前驱体,最后前驱体在 $700\ ^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 2 h 得到 YSZ 纳米粉体。Xu 等的研究还表明改进后的固相法制备得到的粉体具有良好的分散性,可与其他化学方法相媲美,甚至优于其他化学方法。对比上述研究可以发现,林等制备 ScSZ 粉体的烧结温度远高于 Xu 等人制备 YSZ 纳米粉体的煅烧温度,这是因为 Xu 等在制备 YSZ 的过程中添加了无水 Na_2CO_3 ,这使得无水 Na_2CO_3 和 Y、Zr 元素均匀分布的再结晶硝酸盐混合物在混合研磨过程中会发生反应并生成沉淀物,这

有利于钪锆离子之间的相互掺杂。因此,后续煅烧温度更低。

通过上述研究结果可知,固相法制备 SOFC 关键材料的核心步骤是使反应物分子水平相互混合以此来实现不同元素相互掺杂,这个过程一般通过煅烧或烧结等方式实现。煅烧通常将反应物在低于熔点的适当温度下加热,使其分解并除去所含结晶水、二氧化碳或二氧化硫等挥发性物质,脱除结晶水等易挥发物质后得到的固体产物就是不同元素掺杂后的目标产物,这个过程中产生的挥发性气体在释放过程中增加了反应物内部的压力,有利于不同元素之间相互掺杂。粉体煅烧后一般得到的是粉状物质。烧结通常是把粉体状反应物转变为致密体的过程。固相反应物一般在高于反应物熔点且低于产物熔点的适当温度下发生反应,固相反应物在高于自身熔点的温度条件下可以使分子或原子获得更大的能量,这些能量足以使得反应物中的一些粒子进行迁移并得到目标产物,又因此时温度低于产物的熔点温度,这使得生成的目标粉体产物产生颗粒黏结,并发生致密化和再结晶的过程。一般粉体烧结后得到整块的致密体物质。

固相法在反应过程中缺少能起到辅助作用的物质,比如催化剂等,缺少能够对反应进程进行稳定或调控的重要物质,因此,经常导致生成物的晶体结构一致性和粉体颗粒均匀性较差,更重要是煅烧或烧结温度普遍要求较高,这也导致固相法需要消耗大量能源。

1.2 聚合物络合法

聚合物络合反应本质是配合物的形成过程,即配合物是由中心原子提供空轨道,配体提供孤电子对,当电子填入空轨道形成的键叫配位键,形成的化合物称配合物。

聚合物络合法制备的粉体材料一般比较蓬松,颗粒较小,比表面积较大,避免了传统固相反应法制备粉体时出现的颗粒大以及烧结活性较差的问题。原料中的金属盐按元素化学计量比在水溶液中均匀混合,有利于精确控制组分含量,合成粉体纯度较高。但是聚合物络合法也存在反应进程不易控制、粉体收集困难的缺点,而且一些有机物成本较高且不易获得,因此,这种方法不利于大规模推广。

聚合物络合法的核心工艺步骤是螯合作用过程,这个过程主要依靠螯合剂(也称配合剂)与其他

配位离子发生结合并形成配合物。使用柠檬酸 (CA) 作为螯合剂是应用最广泛的聚合物络合法工艺之一。Wang 等^[19]将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 按化学计量比分别配制成溶液, 搅拌混合后在混合物中加入适量的柠檬酸 (CA) 作为螯合剂在 80 °C 水浴条件下制得凝胶, 最后通过干燥和煅烧制备 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM) 阴极材料。Zhang 等^[20]使用 CA 作为螯合剂合成一种层状缺氧双钙钛矿结构的电极材料 $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBFO; $\delta=0.25$ 和 0.5), 反应过程需要加热并不断地搅拌。Moure 等^[21]使用 CA 作为螯合剂在 180 °C 时形成了聚合物凝胶, 600 °C 以上煅烧合成了具有钙钛矿晶体结构的 $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$ 阴极材料。上述 3 项研究中都需要在反应进行过程中加入一定量的辅助化学试剂用以控制反应环境的 pH 值, 并且煅烧温度均小于 1 000 °C。Gaudon 等^[22]和 Fuentes 等^[23]也同样使用 CA 作为螯合剂分别合成了阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 < x < 0.6$) 和钪掺杂二氧化铈 (GDC) 电解质材料, 反应过程同样需要加热, 后续煅烧温度也在 1 000 °C 以下。上述试验均通过添加螯合剂生成配合物使得目标产物的粉体颗粒具有较好的均匀性, 晶格之间的排列有序性得到改善, 并且反应温度普遍比固相法更低。因此, 螯合作用过程的发生对生成的目标产物的材料性能具有积极的影响。

除 CA 以外, 其他一些螯合剂也被证明对金属离子能够形成稳定的配合物前驱体是有效的。Gaudon 等^[24-25]在合成阴极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 的过程中还加入了乙酸溶液, 反应温度为 80 ~ 90 °C。Razpotnik 等^[26]以抗坏血酸为螯合剂合成了 NiO-YSZ 阳极材料, 以聚乙烯醇 (PVA) 为螯合剂成功合成了纯度较高的细小金属氧化物粉末^[27-28], 反应过程的加热温度普遍在 60 ~ 90 °C, 反应过程同样需要控制 pH 值。Li 等^[29]同样使用 PVA 作为螯合剂合成了 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.875}$ (LSAMC) 电解质粉体材料, 溶液首先在 250 °C 下加热蒸发水分, 随后在 200 °C 下干燥形成黑色脆碳, 最后在不超 1 100 °C 条件下煅烧制得 LSAMC 粉体。此外, 乙二胺四乙酸 (EDTA) 也是一种很好的过渡金属阳离子螯合剂, Dezanau^[30]等和 Barison 等^[31]在合成离子导体 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 和 $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ 的过程中加入 EDTA 作为螯合剂, 研究表明 EDTA 在溶液中与阳离子形成配合物的同时还可以避免了不必要的沉

淀的发生。上述研究结果均证明螯合剂与金属阳离子形成更加稳定的前驱物, 更有利于合成目标产物。为了进一步提高螯合剂的能力, 一些学者采用复合螯合剂来消除各种螯合剂之间的差异。马建军^[32]采用 2 种螯合剂甲基纤维素 (MC) 和 PVA 合成 Sm 掺杂的 CeO_2 基电解质材料 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)。Suciu 等^[33]利用普遍存在的环保且具有成本效益的有机蔗糖和果胶^[34]作为联合螯合剂合成了燃料电池 NiO-YSZ 阳极材料和 YSZ 电解质材料。Cheng 等^[35]以丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 为螯合剂成功合成了 LaCoO_3 纳米粉体, 用合成的 LaCoO_3 纳米粉末浸渍 LSM 电极后可以显著改善阴极材料的性能。Subramania 等^[36]采用 PVA 和尿素的组合合成了纳米 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料。Shao 等^[37-38]基于 EDTA、柠檬酸盐合成了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极材料。Zhou 等^[39]以 EDTA 和柠檬酸盐作为螯合剂合成了一系列具有纳米结构的电解质材料。上述研究的反应基本在 80 ~ 250 °C, 煅烧温度在 600 ~ 1 100 °C。

使用合适的螯合剂可以有效避免一些金属阳离子在反应过程中丢失, 从而提高了目标产物的总量, 进一步通过螯合作用形成的配合物可以有效阻碍离子迁移并保持原子尺度的均匀性, 尤其是对于合成的多组分金属氧化物粉体, 合成产物的均匀性较好。与固相法工艺相比, 使用螯合剂制备的产物粒径小, 同时可以降低反应过程的温度要求, 能够起到更加节能的效果。以合成 YSZ 为例进行产物粒径比较, 如图 2 所示。使用果胶^[34]作为螯合剂得到的粉体最小团聚颗粒在 40 nm 左右^[34], 室温固相法^[18]合成的 YSZ 粉体最小团聚颗粒基本 200 nm 左右。

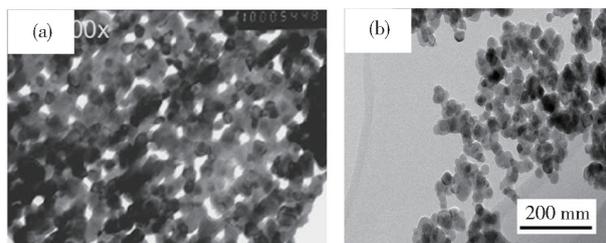


图 2 使用螯合剂 (a) 和固相法合成 (b) 的产物对比^[34,18]

Fig. 2 Comparison of products synthesized using chelating agents (a) and solid-phase method (b)^[34,18]

由于反应过程通常是在溶液条件下进行, 因此, 除了螯合剂外, 溶剂的性质也影响着螯合作用过程

的进行。Lee 等^[40]以乙二醇(EG)或 2-甲氧基乙醇(ME)为溶剂合成了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ 钙钛矿型电解质材料,结果表明以 EG 为溶剂, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ 的相纯度得到了改善,EG 中羟基(—OH)在反应过程发挥了主要作用^[41]。Wang 等^[19]分别以聚乙二醇(PEG)、PVA 或 EG 为溶剂合成了 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 纳米粉体,该研究同样发现以 CA 为配合剂、EG 为溶剂可以获得高纯度、单相、均匀的微团聚纳米 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 粉末。在不同的溶剂条件下,溶剂的介电性质和结构性质对反应过程有显著影响,水的介电常数为 78.5,与之相比,EG 具有低介电常数(37.7),而 ME 具有更低的介电常数(16.9)。根据溶剂介电常数大小对离子反应的影响关系可知,介电常数越大,溶剂对离子间的电场阻抗越强。因此,在介电常数较大的溶剂中离子间因静电力相互结合的阻力较大,不利于反应;然而,溶剂介电常数太小虽然会减小离子间因静电力相互结合的阻力,但会导致部分离子与非目标离子相互结合从而降低了目标产物的纯度。因此,选择合适的溶剂对生成的目标产物的材料性能有显著影响。Lee 等和 Wang 等的研究证明了 EG 是一种合适的溶剂选择,但是,合适的溶剂物质与目标产物的种类、反应物种类以及反应过程的特点等因素有密切关系。程等^[42]分别采用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇和水作为溶剂制备多孔球形 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 阴极粉体,研究表明 DMF 作为溶剂制备得到的粉体经过高温煅烧后仍保持原有形貌。

综上所述,聚合物络合法中螯合剂和溶剂的种类会显著影响螯合作用过程,所以,在使用聚合物络合法制备 SOFC 关键材料的应用过程中根据反应物和目标产物选择合适的螯合剂和溶剂是至关重要的。需要强调的是,制备过程中形成的配合物可以是目标产物,也可以不是目标产物。对于配合物不是目标产物的情况而言,还需要对配合物进一步处理才能得到目标产物。例如,某些配合物在溶液中会出现沉淀,对这些沉淀物进行煅烧会使得这些配合物脱除水分子、二氧化碳等气体并生成金属氧化物,在高温条件下这些金属氧化物更容易相互掺杂,最终得到目标产物。由于螯合作用过程生成的配合物与金属阳离子之间的结合作用避免了部分金属阳离子在反应过程中丢失造成目标产物总量太少,并

且由于配合物分子结构稳定,所以对配合物进一步处理会极大提高目标产物成分均匀性和晶体结构的有序性,此外,配合物的生成在一定程度上还可以抑制颗粒的团聚。

1.3 水热法

水热法是一种在高温高压的密闭环境中加热溶液促进化学反应来合成产物的方法。大多数水热合成过程遵循溶解、沉淀过程。在高温高压的条件下,加速溶液中的离子渗透反应及传质过程,并通过调节温度、反应时间和反应过程压力等因素控制所制备的颗粒粒径。

水热法的种类主要有以下 3 种^[43]:①水热分解法,利用水热条件分解处理对应的金属氧化物,从而获得目标粉体;②水热结晶法,将无定型的前驱体在水热法环境下经过溶解和再结晶,从而制备出目标粉体的一种方法;③水热均相沉淀法,将尿素均匀共沉淀法和水热法相结合,利用尿素分解能够在溶液体系中均匀释放氨水的特点,无需复杂的滴定步骤即可制备出均匀沉淀的氢氧化物,然后再利用水热的优势,可以完成氢氧化物的部分分解与再结晶。

水热法制备得到的粉体粒径小、粒径均匀、分散性良好,合成的材料纯度高、晶粒发育好,同时水热法操作简单、反应条件容易控制。但是,缺点在于反应过程所需的高温、高压条件较为复杂,需要耐高温、耐高压的材料和设备,因此其成本相对较高。

水热法反应生成目标产物的过程是在封闭的溶液环境中进行的,这意味着溶液中不同物质成分对反应进程起到了至关重要的作用。在这些成分中,矿化剂是决定水热反应生成物性质的重要因素之一,因此,水热法的核心工艺步骤是矿化剂与反应物之间的反应过程。

最常见矿化剂是碱性氢氧化物或碱性碳酸盐溶液,特别是钠和钾碱性离子^[44-46]。Zheng 等^[47]利用 KOH 作为矿化剂在 260 °C 的水热条件下合成了立方形状的 LaCrO_3 电池连接材料。研究还表明在一定的碱性条件下一些金属阳离子形成的化合物或配合物表现出更好的结构稳定性。NaOH 也是常用的碱性矿化剂,Rivas-Vázquez 等^[48]报道了使用 NaOH 作为矿化剂在 350 ~ 425 °C 的水热条件下合成 SOFC 连接材料 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 。宋建辉^[49]使用水热法制备 YSZ 固体电解质的研究中同样加入 NaOH 作为

矿化剂,反应温度最高达到 260 °C。除此之外,以氧化锆基材料为代表的固体电解质的水热法制备研究中,NaOH 同样是被广泛使用的碱性矿化剂^[50-55]。

除 KOH 和 NaOH 外,尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)和氨溶液也是一种经常使用的矿化剂。Chen 等^[56]在 200 °C 的水热条件下利用尿素合成了 SOFC 电解质粉体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ 。Huang 等^[57]利用氨溶液与醋酸盐混合并在低于 100 °C 条件下形成凝胶,将凝胶作为水热反应的前驱体最终合成 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$, 研究结果表明凝胶通过水热处理后得到的粉末具有更高比表面积。还有一些研究^[58]表明反应过程中尿素逐渐分解并且有稳定氢氧根离子和碳酸根离子的生成,这通常会导致金属羟基或碳酸盐的沉淀,沉淀被认为有助于从水溶液中均匀析出 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ 前驱体。在制备氧化锆基电解质材料的工艺中,尿素被广泛应用。石超^[43]和 Xu 等^[59]在水热合成 ScSZ 粉末的过程中添加尿素作为矿化剂,研究发现合成的 ScSZ 粉末中的单斜晶体的含量随尿素浓度的增加而增加,并且尿素浓度对晶粒尺寸也有明显的影响。Gonzalo-Juan 等^[60]研究了在温度不变的条件下尿素含量对水热法制备 YSZ 的影响,尿素在反应过程中会发生水解反应并释放出 OH^- 离子,这会使得反应环境的 pH 值升高,研究结果表明反应过程中添加的尿素量使 pH 值维持在 5~7,生成的 YSZ 粉体的均匀性最佳。

上述研究中使用的 KOH、NaOH 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为矿化剂在反应过程中主要是通过释放出氢氧根离子并与金属阳离子形成沉淀物来得到目标产物或目标产物的前驱物,还证明了矿化剂的添加量对生

成物晶体形态具有一定的影响,这表明矿化剂还可起到调控晶体生长的作用。值得注意的是,水热法的反应温度普遍在 100 °C 以上,当反应温度超过 200 °C 的情况时一般对密封环境的要求更高。并且,由于碱性氢氧化物充当矿化剂导致反应过程 pH 值变化明显。因此,调控反应环境的 pH 值也是水热法过程中重要操作环节。

与聚合物络合法相同的是溶剂的性质同样有显著的影响。Ovenstone 等^[61]发现溶剂对反应过程和产物均有显著影响,使用乙醇或甲醇代替水作为溶剂会使得系统的临界温度降低,从而改变流体的物理性质,如黏度和导热性。当使用有机溶剂时,反应容器内的压力也会增加,这会使得产物的生成量增大。这主要是因为当使用有机溶剂时,容器中压力增加,又因有机溶剂的沸点相对较低使得溶剂更容易转变成气相,保留在流体中的反应物的有效浓度变得更高,促进了矿化剂与反应物的反应过程。Dikmen 等^[62]采用水热法合成 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 电解质材料,研究表明碱性溶剂中控制 pH 值对合成金属氧化物前驱物的结构稳定性有显著影响。对于氧化锆基电解质材料而言,王晶等^[63]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体物质,尿素作矿化剂,醇水混合溶液为溶剂,制备了球形氧化锆粉体。试验结果发现当水热反应温度较低时,产物为无定型晶体结构;在高温下水热处理,产物将经历由无定型态向单斜为主、四方为辅的混相结构再到四方为主、单斜为辅的混相结构转变。图 3 为不同溶剂温度下得到的粉体颗粒扫描电镜图。研究结果也充分表明控制水热反应温度可以使矿化剂更好地参与反应进程,对生成物结构的均匀性有很大影响。

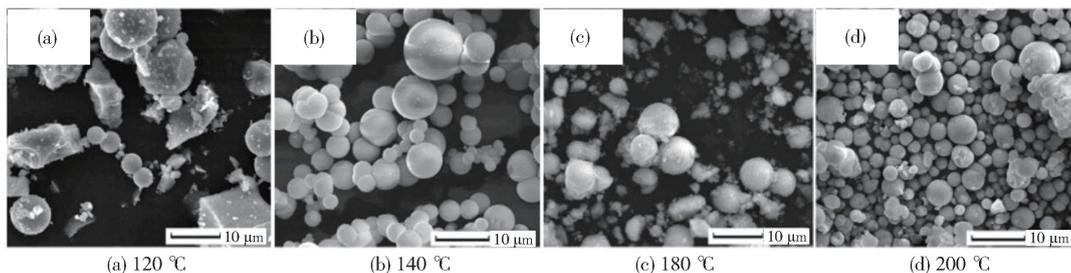


图 3 不同温度水热条件下得到的粉体对比^[63]

Fig. 3 Comparison of powders obtained under hydrothermal conditions at different temperatures^[63]

通过以上研究可以发现水热法制备 SOFC 关键材料的过程中矿化剂主要是与目标产物中的金属阳

离子生成沉淀物,一般通过简单的后处理即可得到满足预期的目标产物。又因水热法主要在高温高压

封闭的环境下进行,反应过程中产生的气体会导致溶液中的反应物浓度增大,这在一定程度上有利于反应进行,同时,可能会显著改变容器内压力值,所以,水热法通常在高压反应釜中进行。

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用催化剂或者其他类型的添加剂,让混合溶液在加热升温过程中发生水解、缩聚等一系列反应,从而形成均匀分散的凝胶,再对获得的凝胶进行脱水处理即可以获得目标粉体。这是一种从分子前驱体通过无机聚合反应形成氧化物的途径。

溶胶-凝胶法制备的产物具有化学组分均匀、相纯度高、成分均匀性好、粉体粒径小、粉末表面活性高等优点。缺点在于一些原料有毒,对环境和人体有一定的危害,此外制备溶胶凝胶的过程也较为复杂,通常整个溶胶-凝胶进程所需时间较长,常需要几天或几周,不利于大规模生产。

溶胶-凝胶法的核心工艺步骤是控制水解反应过程。Viazzi 等^[64]以乙酰丙酮(AcAc)为改性剂、醇酸锆为反应物,采用溶胶-凝胶法制备了YSZ。研究了含水量对溶胶合成的影响,随着水分子和锆的物质的量比的增大,胶凝时间明显缩短,这是因为溶胶-凝胶反应是基于醇酸锆的水解反应和缩合反应。然而,当AcAc加入到醇氧化锆中时,会形成非常稳定的配合物,在这种情况下,水解和缩合速率降低但也能形成稳定的凝胶。因此,凝胶速度由含水量控制。使用溶胶-凝胶法制备ScSZ粉体的研究^[65]中同样发现,含水量会显著影响凝胶化的时间以及凝胶的均匀性。若含水量较多的凝胶在进一步制取粉体颗粒的过程中会导致颗粒之间的黏连现象比较突出,这可能是由于含水量超过了水解反应所需要的水量,导致生成凝胶在干燥过程中由于水分蒸发对凝胶内部结构产生不断地冲击,极易造成颗粒大小不均匀以及黏连现象的发生;若含水量太少则会导致水解反应不充分,凝胶中存在未反应的成分,由于这些未反应的成分和目标产物的物性差异会使其对温度变化的反应程度不同,所以,在进一步的干燥过程中表现出受热不均匀而造成最终得到的粉体颗粒大小不均匀,甚至成分纯度也较低。Chiba 等^[66]制备燃料电池阴极材料的研究中证明了合理脱除凝胶中水分可以使晶体结构更加精细。

溶胶-凝胶法反应过程中水解反应经常发生,

同时脱除水分的过程可能会对目标产物的晶体结构产生影响。因此,控制好含水量不仅可使水解反应更有利于朝向生成物积累的方向进行,而且还可避免水分的存在对生成物晶体结构的不良影响。所以,控制生成凝胶过程的含水量是至关重要的。进一步的,对于目标产物为粉体的情况,脱水过程的一般原理是通过加热脱除反应物混合溶液中的结合水和结晶水等,因此,形成干凝胶的温度在80~120℃最为常见。

1.5 共沉淀法

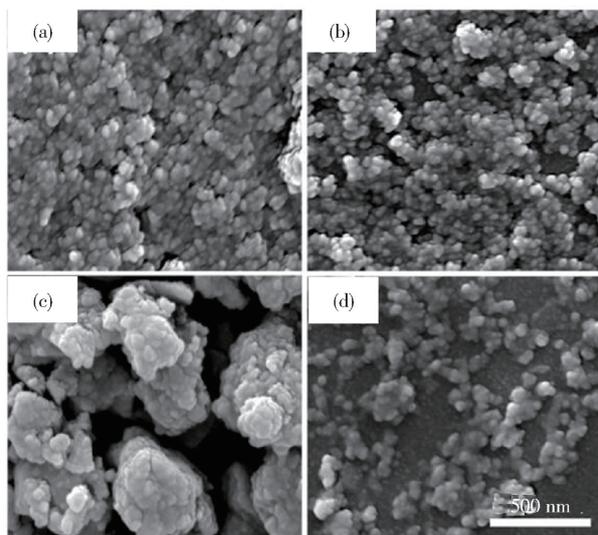
共沉淀法是一种很有前途的简便化学方法,常用于制备两种或者两种以上金属复合氧化物粉末。这种方法是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合,在混合溶液中加入适当的沉淀剂制备纳米粒子的前驱体沉淀,然后,将此沉淀物进行干燥和煅烧,从而制得相应的纳米粒子^[67]。沉淀法分为共沉淀法和均匀沉淀法。共沉淀法是把沉淀剂加入到混合溶液中得到均匀的混合沉淀物的方法。均匀沉淀法的特点是沉淀剂在溶液中缓慢生成并避免直接加入沉淀剂造成的局部不均匀性。

共沉淀法的优点在于所需要的设备简单、操作难度低,缺点在沉淀过程中容易出现过饱和的现象,导致沉淀过程难以控制,成分不均匀,制备的粉体分散性很差,且团聚粒径较大。均匀沉淀法可有效避免由于沉淀剂造成的局部不均匀性,制备的粉体纯度较高,缺点是影响制备的因素较多,过程难以控制。共沉淀法的核心工艺步骤是沉淀过程,在溶液中加入沉淀剂使其与反应物发生反应并生成沉淀物,生成的沉淀物可以是目标产物也可以是目标产物的前驱物。因此,沉淀剂是发生沉淀过程的重要物质并且对产物的性能影响很大。沉淀剂的选择是多样的,如六亚甲基四胺、二乙胺(DEA)、硝酸铵(NH₄OH)、水合肼、甲酸、尿素、碳酸铵和草酸等都可以用作沉淀剂。

方小红^[68]使用碳酸氨作为沉淀剂合成NiO-SDC阳极材料。但是,在绝大多数应用中常以氨水作为沉淀剂。Subardi 等^[69]在合成电极材料NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ}的过程中使用氨水作为沉淀剂。氨水在制备氧化锆基电解质材料中同样被广泛应用^[70-71],研究表明沉淀剂可以在反应过程中调节pH值,当反应体系的pH值达到一定值时沉淀便会停止,并且反应也随之结束。Huang 等^[72]分别以氢

氧化铵、碳酸氢铵、草酸和尿素为沉淀剂合成 YSZ 纳米晶粉体。研究中表明尿素是制备纳米晶 YSZ 粉末的最佳沉淀剂,晶粒尺寸分散性较好。Xu 等^[73]利用尿素共沉淀法合成了 ScSZ 前驱体,并在 600 °C 的条件下煅烧即可获得粒度较小、比表面积较大且只有轻微团聚的稳定的立方萤石结构钪锆粉体。辛显双^[74]同样使用尿素作为沉淀剂制备 YSZ 的研究表明加入少量的沉淀剂会导致产物生成量不足,但是加入过量的沉淀剂会导致溶液的过饱和度越大,成核速率也越大而相对晶体生长速度越小,晶体来不及生长导致产物晶体结构不均匀。

与聚合物络合法、水热法以及溶胶-凝胶法相比,共沉淀法的核心工艺步骤是沉淀过程,一般不需要加热,但是在常见的沉淀剂中尿素是一个特例,使用尿素作为沉淀剂的沉淀反应都需要辅助加热。这主要是因为尿素作为沉淀剂发挥作用的是尿素水解后产生的 OH^- 离子,室温下尿素水解进程是缓慢的,因此,需要提高温度以加快尿素的水解进程,加热温度一般在 80 °C 左右。同时,溶液的 pH 值也会显著影响沉淀过程,此外,不同的沉淀剂所能达到的效果也不同,如图 4 所示^[72],沉淀剂种类对生成物粉体颗粒均匀性的影响也是显而易见的。



(a) 氢氧化铵; (b) 碳酸氢铵; (c) 草酸; (d) 尿素

图 4 沉淀剂种类对生成物粉体的影响^[72]

Fig. 4 The influence of precipitant types on the generated powders^[72]

沉淀剂的加入可能会参与反应进程并生成沉淀物,也可能与非反应物质发生作用从而促使溶解

在溶液中的目标产物或前驱物发生沉淀,虽然一些沉淀剂的加入可能导致配合物的形成,但是,由于共沉淀法的优势和工艺特征导致沉淀剂的加入形式必然与螯合剂和矿化剂起到的主要作用是不同的。在缓慢加入沉淀剂的过程中最有可能改变的是溶液的饱和状态,若加入沉淀剂时的溶液过饱和,有物质从溶液中析出,从而破坏溶液中反应物含量或对反应进程起到重要作用物质的含量,必然导致反应得到的产物总量下降或目标产物材料性能较差。在已饱和或接近饱和的溶液中再加入沉淀剂会使得具有不同溶解性的物质在溶液中的溶解状态和溶解量发生变化,从微观角度来看,这显著改变了溶液中离子、分子等粒子之间的作用力的分布状态,晶体生长的环境发生了改变,从而可能导致晶体不能按照预期的结构生长。因此,沉淀剂种类的选择和用量控制是至关重要的。

1.6 燃烧法

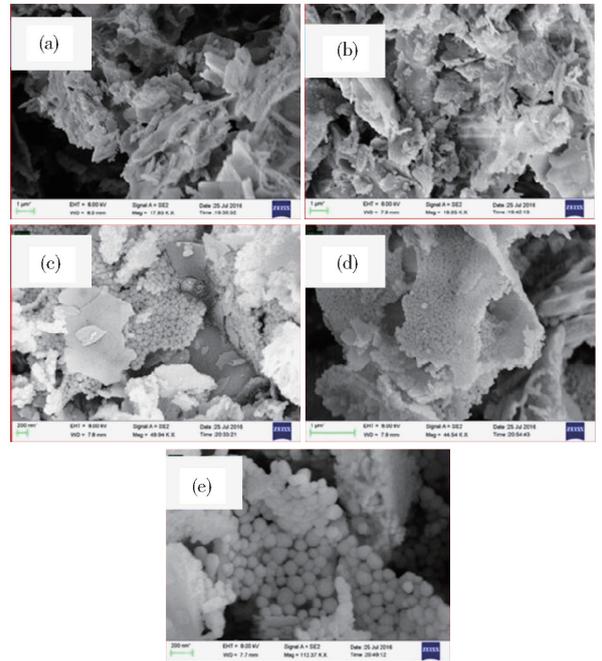
燃烧合成法的原理是基于燃烧反应使得燃料之间发生剧烈氧化反应,生成目标产物的同时并释放出大量的热能,是近年来快速发展的一种制备超细粉体的方法。用此法得到的目标产物的粉体具有均匀性好、纯度高、比表面积大等特点,并且燃烧法还具有操作简单方便特点,不需要复杂的设备和步骤且合成效率高。更重要的是,燃烧反应产生的废气主要是二氧化碳和水蒸气,燃烧排放物对环境的影响较小。由于在反应之前燃料(反应物)大多以溶液的状态存在,因此,燃烧法也被称作溶液燃烧法。但是燃烧法也存在一些限制。对于一些具有较高燃烧活性的物质燃烧反应容易进行,但对于一些燃烧活性较低的物质,燃烧过程中还需要加入助燃剂或采取其他措施来促进燃烧反应的进行。

燃烧法与前述 5 种方法存在许多相似和相同之处,其中的一些反应物质起到与螯合剂、矿化剂、沉淀剂相同的作用,因此,此处不再赘述。然而,燃烧法最大的特点是燃烧过程为剧烈的氧化反应,并且,大多数燃烧反应过程都可以通过燃料的燃烧提供所需要的热量,从而保持反应所需要的温度。

燃烧法的核心工艺步骤就是反应物之间的燃烧过程。在制备氧化锆基电解质材料的工艺流程中,甘氨酸是使用最为广泛的燃料之一。甘氨酸一端是羧酸基团,另一端是氨基,被认为是多种金属离子的

配合剂,因此,甘氨酸分子能够有效地与不同的金属离子形成配合物,使得金属阳离子在溶液中的分布更加均匀;另一方面,甘氨酸也在燃烧反应中充当燃料,可被硝酸根氧化^[75]。甘氨酸硝酸方法(GNP)已被广泛用于制备 SOFC 的电解质材料。Ravichandran 等^[76]和 Kishan 等^[77]采用硝酸钪($ZrO_2(NO_3)_2$)、硝酸铝($Al(NO_3)_3$)为原料、甘氨酸为燃料制备钪掺杂的氧化钪纳米粉体。结果显示溶液燃烧法可以合成具有高纯度、晶体结构稳定的粉体。Madhusudhana 等^[78]采用 GNP 方法合成了钆掺杂 ZrO_2 纳米晶体,结果发现溶液燃烧法可使制备得到的球形粉体更加均匀。以甘氨酸作为燃料,溶液燃烧法得到的金属元素或金属氧化物掺杂的氧化钪粉体具有良好的均匀性和稳定的晶体结构,同时,掺杂物浓度也显著影响 GNP 方法得到的粉体颗粒分布情况。如图 5 所示为不同钆掺杂量对应的生成物扫描电镜图。在此基础之上,关于 YSZ 的研究^[79-81]进一步表明甘氨酸的含量对制备得到的 YSZ 粉体性能有显著影响。甘氨酸用量越大,燃烧反应的温度越高,制备得到的晶体颗粒尺寸越大;在甘氨酸添加量较低的情况下,制备得到的高度松散的粉末,整体均匀性较差。所以,在制备 YSZ 的过程中,根据具体的反应物和反应条件存在最佳的甘氨酸使用浓度。除了制备电解质材料外,GNP 也被用来制备电池的电极材料,隋等^[82]使用 GNP 方法合成了阳极材料 NiO 以及阴极材料 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 。

除了使用甘氨酸作为燃料,还有一些研究人员尝试使用其他燃料替代甘氨酸。Madhusudhana 等^[83]采用甘氨酸和草酰二肼(ODH)2种不同的燃料,使用低温溶液燃烧法制备了纳米氧化钪粉体,研究结果表明相比于 ODH,使用甘氨酸作为燃料得到的氧化钪粉体可以获得具有更好的电导率。Silva 等^[84]研究了使用甘氨酸和尿素作为燃料制备 YSZ,结果表明使用甘氨酸制备的 YSZ 粉体比使用尿素制备的 YSZ 粉体具有更小的晶粒尺寸和更大的比表面积,并且采用甘氨酸制备得到的粉末烧结制备的球团致密化效果最好。然而,关于甘氨酸和异丙醇(CH_3N_4O)的研究表明^[85],相比于甘氨酸,使用 CH_3N_4O 能得到纯度更高、粉体颗粒更细小的氧化钪粉体颗粒。Juárez 等^[86]和 Purohit 等^[87]使用柠檬酸替代甘氨酸合成四方晶型的纳米氧化钪掺杂氧化钪粉末(TZP),并且在室温下具有较好的稳定性。



(a) 1 mol%; (b) 3 mol%; (c) 5 mol%; (d) 7 mol%; (e) 9 mol%

图 5 不同钆掺杂量对应的生成物扫描电镜图^[78]

Fig. 5 Scanning electron microscopy images of the products corresponding to different gadolinium doping levels^[78]

Boobalan 等^[88]和 Ramakrishnappa 等^[89]分别采用蔗糖和橡胶乳胶作为燃料制备电解质材料,结果表明以蔗糖为燃料生成的氧化钪晶体为四方相和单斜相的混合相,以橡胶乳胶为燃料生成的氧化钪晶体以单斜相、四方相和立方相存在。李等^[90]使用柠檬酸硝酸盐燃烧合成法制备出纳米级阴极材料 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.3}O_3$ (LSCF)。

上述研究结果表明,燃料种类不同生成的粉体均匀性、颗粒尺寸有显著差异,生成物可能是单相晶体或多相晶体。因此,燃料种类对生成物的结构以及粉体整体性能都具有显著的影响。燃料种类对生成物粉体性质的影响与燃烧过程的剧烈程度有关,这一点从 Basu 等^[91]研究中得到了证实。Basu 等^[91]比较了柠檬酸和尿素 2 种物质对合成的 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ 钙钛矿型电极材料粉体性质的差异。研究发现,采用柠檬酸和尿素合成的 2 种 $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ 粉体的平均粒径 (D_{50}) 值分别为 $0.3 \mu m$ 和 $0.7 \mu m$ 。柠檬酸作为燃料的放热自燃(燃烧)过程是温和的,尿素作为燃料会发生剧烈的反应,尿素反应过程的温度高于柠檬酸作为燃料的温度,导致颗粒经历了更高的温度,更易形成

硬团块,这可能是尿素作为燃料制备得到的粉末颗粒较大的原因。

通过对文献的归纳可以发现,燃料在反应过程中发挥的作用也是多样的。以尿素或甘氨酸为燃料的反应过程无需进一步热处理即可成功合成纳米萤石结构氧化物。在反应前,全部反应物在溶液中实现原子或分子水平上均匀混合,又因燃烧过程是快速且强烈的氧化反应,对原子和分子的重排和短距离扩散过程的促进更加剧烈,有利于反应的进行。此外,燃烧反应过程中产生的大量气体有效抑制了颗粒之间的接触,这也使得反应过程中颗粒之间相互黏连的现象不易发生,因此,可以使得在燃烧反应后得到的初始纳米颗粒被保留,整体表现出较好的均匀性。

值得关注的是,相比于螯合剂、矿化剂和沉淀剂在反应中发挥的主要作用,燃料在反应过程中充当了多个角色,燃料不仅提供了目标产物所需要的元素,还可以通过反应释放能量促进反应过程中的传热传质过程,又可与其他元素形成稳定的前驱物,甚至可与溶液中的成分生成酸性或碱性物质,起到调节 pH 值和维持离子浓度的作用。

由于反应物种类的不同,形成的前驱物中可能存在凝胶状,虽然凝胶状可以改善相的形成,但是前驱物凝胶也存在分散不均匀的特征,因此,可以添加分散剂来改善凝胶前驱体的分散均匀性。Yang 等^[92]利用磷酸二酯(PE)作为分散剂,通过硝酸盐柠檬酸盐燃烧途径合成了 YSZ 粉体颗粒。Lei 等^[93]以甘氨酸、硝酸锆和硝酸铈为原料,采用溶液燃烧法制备了 ScSZ 粉体,在反应溶液中加入适量的聚乙二醇作为分散剂,结果表明分散剂可减少颗粒团聚。分散剂通过位阻效应或静电稳定效应阻止溶胶颗粒在溶液中聚集,位阻效应是由组成聚合分散剂的长链摩尔分子引起的,而静电稳定效应是由表面活性剂引起的。PE 作为一种常见的分散剂,分散原因可能是由于位阻机制,经 PE 吸附后可以导致表面张力的降低,这是由于从 PE 的解离和电离中释放出水合氢离子(H_3O^+),氢氧根被吸附在溶胶颗粒的表面,使其带正电,库仑力带正电的粒子吸引阴离子从而通过位阻保持分离。若 PE 未参与反应,可能会由于表面张力太高从而导致溶液中的溶胶颗粒不稳定,无法凝固。由此可见,分散剂对燃烧反应过程有着重要的积极作用^[94]。需要特别强调

的是,分散剂的添加量对最终产物团聚颗粒的平均粒径有显著影响^[92],因此,控制分散剂用量也是非常重要的。表 1 为不同含量分散剂对应的产物团聚颗粒的平均粒径。

表 1 PE 分散剂含量对团聚颗粒的平均粒径的影响^[92]

Table 1 The effect of PE dispersant content on the average particle size of agglomerated particles^[92]

PE 含量	0%	1%	2%	5%
团聚颗粒的平均粒径/nm	200 ~ 300	80 ~ 100	30 ~ 40	500 ~ 800

对于一些燃烧活性较低的物质,燃烧过程中还需要加入助燃剂来促进燃烧反应的进行,因此,助燃剂的合理使用同样影响着生成物的性能。硝酸铵(NH_4NO_3)成本低、放热分解能力强,反应过程中容易产生气态产物,对产物的成分基本无影响,因此在燃烧合成中常被用作助燃剂^[95]。Deganello 等^[96]发现在以硝酸铵为助燃剂采用柠檬酸硝酸盐的反应中,硝酸铵的含量对生成物粉体的均匀性和晶体结构有明显的影响, NH_4NO_3 的加入既可维持燃烧过程的稳定性,同时避免大量粉末挥发,使得生成的粉末更加均匀。Ge 等^[97]利用 NH_4NO_3 作为燃烧助燃剂,促进 EDTA-柠檬酸盐配合物的燃烧过程,研究表明根据 NH_4NO_3 添加量和预热温度的不同,燃烧类型可以是体积燃烧、自传播燃烧或混合燃烧等,并且燃烧温度与燃烧类型和 NH_4NO_3 添加量存在密切的关系,最重要的是燃烧类型不仅能够影响生成物粉末的均匀性还能影响生成物的总量。上述研究表明,助燃剂在燃烧过程中主要起到维持燃烧过程稳定性的作用,避免由于燃烧过程温度的波动性造成生成物粉末的不均匀性;其次,助燃剂的加入可以改变燃烧类型,从而促使产生更多的结构稳定、粒径分布均匀的生成物。因此,助燃剂的选择和使用对燃烧反应的过程和生成物都有着不可忽略的影响。

相比于前 5 种制备方法,燃烧法可以通过燃烧过程提供反应所需要的温度,当反应物属于易燃物时燃烧反应非常容易进行,但是由于燃烧过程是快速而剧烈的,反应过程极难控制,并且燃烧产生的火焰普遍在 1 000 °C 以上,这也导致操作过程中具有一定的危险性,无形中增加了工艺实施的难度。

2 6种制备方法的对比分析

本文所讨论的6种制备方法在研究和生产过程中均被大量使用,尽管不同制备方法得到的目标产物的材料性能有所差异,但均有其适用的工况条件,因此,通过目标产物的材料性能判断不同制备方法之间的优劣并不合适。经过对上述大量文献的研究,我们认为不同制备方法之间的本质差异主要体现在反应发生的难度和反应过程可控性两个方面。反应发生的难度指促使反应开始发生需要的条件,具体表现为需要维持的温度高低。反应过程可控性指在反应发生过程中对可以显著影响目标产物材料性能的主要因素实时调控难度,这些因素包括但不限于温度变化、pH值、溶液饱和度、含水量、密封性、是否有气体产生。

固相法反应过程需要的温度基本都在1000℃以上才能确保反应可以发生并持续进行,反应发生的难度较大。反应过程中可以显著影响目标产物材料性能的因素只有温度,因此,工艺流程操作简单、反应过程可控性较强。

聚合物络合法、水热法、溶胶-凝胶法的反应过程需要加热以提升反应速率,加热温度的范围比较宽泛,40~260℃最为普遍,一般的水浴加热或油浴加热均可满足。相比于固相法,聚合物络合法、水热法和溶胶-凝胶法的反应发生的难度较小。3种工艺流程对目标产物材料性能的影响因素包括:温度、溶液pH值、反应过程的密封性、含水量(即水解反应的程度)。这些影响因素中,溶液pH值和含水量的控制难度较大。因此,聚合物络合法、水热法以及溶胶-凝胶法的反应过程可控性较差。

共沉淀法大多数情况下沉淀物生成过程是不需要加热的,但是也存在特殊情况,一些充当沉淀剂的物质如尿素与反应物生成沉淀的速率非常缓慢,此时需要加热促进沉淀物的生成,加热温度一般在80℃左右。对比聚合物络合法、水热法和溶胶凝胶法,共沉淀法的反应发生的难度更小。共沉淀法通常是把沉淀剂逐渐滴入到混合溶液中得到沉淀物,这个过程需要重点关注溶液pH值与饱和度的变化,这是因为一些沉淀剂的滴入会使得溶液pH值发生变化,从而有利于沉淀物的生成,但同时也会导致溶液趋于过饱和状态,所以,控制滴入速率和每次的滴入量才可以使得沉淀物能够

稳定生成。因此,共沉淀法的反应过程可控性同样较差。

燃烧法中剧烈的氧化反应同样需要一定的温度条件才能使反应物之间发生燃烧,这个温度通常在100℃左右,但与前述5种制备方法不同的是燃烧反应发生后便不需要维持这个温度,依靠燃烧过程释放出的大量热能就足以提供反应所需要的温度条件,因此,燃烧法的反应发生的难度较小。然而,由于燃烧过程是快速且剧烈的氧化反应,产生的火焰温度极高,燃烧反应发生过程中几乎没有能力对相关影响因素进行调控,所以,燃烧法的反应过程可控性极差。表2列出了6种制备方法的工艺流程难度和反应过程可控性分析结果。

表2 6种制备方法的反应发生难度和反应过程可控性分析
Table 2 Analysis of the difficulty of reaction initiation and the controllability of the reaction process for six preparation methods

工艺名称	优势	劣势
固相法	可控性强	反应难度大
聚合物络合法	反应难度小	可控性差
水热法	反应难度小	可控性差
溶胶-凝胶法	反应难度小	可控性差
共沉淀法	反应难度小	可控性差
燃烧法	反应难度小	可控性极差

3 总结和展望

以螯合剂、矿化剂、沉淀剂、燃料、分散剂和助燃剂等为代表的在反应过程中起到重要作用的物质普遍表现出能够改善目标产物粉体颗粒的均匀性和稳定晶体结构的作用。这主要是通过目标产物中的某些离子形成稳定性更强的配合物或沉淀物,这些稳定性更强的物质通常作为进一步反应的前驱物,由于稳定性更强从而保持了目标产物中的离子浓度,在很大程度上提高了目标产物的生成量。并且,由于这些物质在反应体系中可能与目标产物无关的元素进行反应,并生成某些溶于液体中的物质,这些物质极大地改变了溶液中各种离子、分子等粒子之间的作用力关系,这有可能使得反应物之间相互接触的更加充分,这一点从溶胶凝胶法和共沉淀法中的含水量和沉淀剂的作用

体现得最为明显。总体而言,本文所论及的在反应过程中发挥重要作用的物质主要靠稳定目标产物中某种离子浓度以及增大反应物之间相互接触的可能性来实现的。

经过对 6 种制备方法的深入分析和比较,可以发现温度决定了反应发生的难度,对于已经确定的原材料和制备方法而言,反应发生的难度几乎不会改变。因此,保证目标产物材料性能的技术优化思路应为提高反应过程可控性。对于本文讨论的 6 种制备方法,可以明确提出以下技术发展思路。

1) 固相法:加强对温度变化过程控制。

在高温条件下,通过对反应物状态变化的实时监测调整加热温度,使得加热温度更加适合反应物所处的状态。

2) 聚合物络合法和水热法:变温度加热形式和稳定 pH 值。

这 2 种制备方法的温度普遍在 80 ~ 200 °C,这个温度区间可以使得溶液内部的水分变成水蒸气,同时反应过程也可能产生其他气体。虽然反应过程中产生的气体会导致溶液中的反应物浓度增大,但是气体大量且快速的产生也会造成液体内部湍流加剧致使溶液受热更加不均,这不利于反应稳定持续地进行。因此,可以采用变温度加热的方式,即反应开始时采用较低的加热温度使反应平稳启动,随着反应的不断进行,根据反应环境内部压力和液体内部湍流情况等因素逐步提高加热温度。

溶液的 pH 值也是影响目标产物的一个重要因素,反应过程产生的气体以及水蒸气的产生均可能影响溶液的 pH 值,pH 值的变化会导致 OH^- 离子浓度的变化。对于一些螯合剂与金属阳离子形成配合物的过程,需要维持溶液酸碱度范围,气体的产生可能会导致酸碱度发生变化。而在水热法中, OH^- 离子常与金属阳离子形成沉淀物,气体的产生同样可能使得 OH^- 离子浓度减少,从而造成目标产物生成量的减少,甚至完全无法生成沉淀物。因此,与变温度加热方式类似,随着反应的进行,根据溶液 pH 值的变化将作为调节 pH 值的辅助化学试剂分步加入至溶液中,使溶液的 pH 值时刻保持在最佳 pH 值附近。

3) 溶胶-凝胶法:变温度加热形式。

与聚合物络合法和水热法不同的是,溶胶-凝

胶法形成凝胶过程的温度普遍在 80 ~ 120 °C,加热过程中产生的水蒸气的重要性更强。水解反应需要水的参与,所以,水蒸气的产生速率应得到更精准的控制,因此,采用变温度加热的形式可更好平衡水蒸气的产生速率和凝胶的形成速率,这对生成的凝胶的均匀性更加有利。

4) 共沉淀法:沉淀剂滴入过程的优化。

沉淀物的生成会导致溶液饱和度减小,但是,沉淀剂的加入也会导致溶液饱和度的增大,所以,沉淀剂的滴入速率与沉淀物的生成速率应达到一种平衡。因此,对沉淀剂滴入过程的优化主要控制每次滴入的量,保证沉淀物稳定生成的同时还要确保溶液不会达到饱和状态。

5) 燃烧法:燃烧控制技术的应用。

燃烧过程中为反应提供的热量主要依靠火焰的温度,因此,火焰传播的稳定性将显著影响反应物的受热均匀性以及反应进程。现如今,各种燃烧控制技术、火焰稳定技术已经非常成熟且多样,对于燃烧法而言,可以借鉴已有的成熟技术提高对燃烧过程的控制能力。

结合应用场景的工况条件和反应物种类,对在反应过程中起到重要作用的物质进行不断优化,寻找更适合参与反应的螯合剂、矿化剂、沉淀剂、燃料以及分散剂和助燃剂等一类或多类物质。目标是实现成本低廉、易于获取且效果显著的物质选择。同时,将进一步探究在反应过程中起到重要作用的物质的物理和化学变化,探索这些物质对促进反应和改善或调控晶体结构的作用机理。

[参考文献]

- [1] T Raza, J J Yang, R M Wang, et al. Recent advance in physical description and material development for single component SOFC: A mini-review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444(1):136533.
- [2] F Y Liang, J R Yang, Y Y Zhao, et al. A review of thin film electrolytes fabricated by physical vapor deposition for solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(87):36926 - 36952.
- [3] 魏甲明,陈宋璇,李晓艳,等. 基于钪资源的固体氧化物燃料电池产业发展现状及建议[J]. 中国有色冶金, 2022,51(2):1 - 9.
- [4] L Baqué, A Caneiro, M S Moreno, et al. High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method[J]. Electrochemistry Communications,

- 2008, 10(12): 1905 – 1908.
- [5] I Kivi, P Möller, H Kurig, et al. Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(10): 1455 – 1458.
- [6] 林 婷. 氧 化 铈 稳 定 氧 化 锆 固 体 电 解 质 材 料 的 制 备 及 性 能 研 究[D]. 北 京 : 中 国 地 质 大 学, 2017.
- [7] 刘 琪, 张 爱 华, 顾 幸 勇. 固 体 氧 化 物 燃 料 电 池 用 ScSZ 粉 体 的 研 究 进 展[J]. *陶 瓷 学 报*, 2013, 34(4): 538 – 542.
- [8] K Q Huang, R Tichy, J B Goodenough, et al. Superior perovskite oxide-ion conductor; Strontium- and magnesium-doped LaGaO_3 : III. Performance tests of single ceramic fuel cells [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(10): 2581 – 2585.
- [9] S P Jiang. Issues on development of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ cathode for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(2): 390 – 402.
- [10] A Petric, P Huang, F Tietz. Evaluation of $\text{La}-\text{Sr}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{O}$ perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1 – 4): 719 – 725.
- [11] T Ishihara, H Matsuda, M A B Bustam, et al. Oxide ion conductivity in doped Ga based perovskite type oxide[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86 – 88: 197 – 201.
- [12] E Djurado, M Labeau. Second phases in doped lanthanum gallate perovskites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(10): 1397 – 1404.
- [13] V P Gorelov, D I Bronin, J V Sokolova, et al. The effect of doping and processing conditions on properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\alpha}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(13): 2311 – 2317.
- [14] J H Cheng, A Navrotsky. Energetics of magnesium, strontium, and barium doped lanthanum gallate perovskites[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(1): 126 – 133.
- [15] D Westphal, G C Mather, F M B Marques, et al. Ionic and electronic conduction in stoichiometric and sub-stoichiometric perovskites [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136 – 137(1 – 2): 19 – 24.
- [16] N M Sammes, G A Tompsett, R J Phillips, et al. Characterisation of doped-lanthanum gallates by X-ray diffraction and Raman spectroscopy [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 111(1 – 2): 1 – 7.
- [17] T Ishihara, J A Kilner, M Honda, et al. Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113 – 115(1 – 2): 593 – 600.
- [18] X Q Xu, Y R Feng, Z Y Zhong, et al. Modified room temperature solid-state synthesis of yttria-stabilized zirconia (YSZ) nano-powders for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 41(9): 1385 – 1391.
- [19] J X Wang, Y K Tao, J Shao, et al. Synthesis and properties of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3+\delta}$ nano-powder prepared via Pechini route[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 186(2): 344 – 348.
- [20] Y Zhang, B B Niu, X H Hao, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite $\text{GdBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ as electrode material for symmetrical solid-oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 370(1): 137807.
- [21] C Moure, D Gutierrez, J Tartaj, et al. Synthesis, sintering and electrical properties of $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$ perovskite prepared by a polymerized method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(5): 729 – 736.
- [22] M Gaudon, C Laberty-Robert, F Ansart, et al. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing [J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4(1): 125 – 133.
- [23] R O Fuentes, R T Baker. Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(13): 3480 – 3484.
- [24] M Gaudon, C Laberty-Robert, F Ansart, et al. Evaluation of a sol-gel process for the synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ cathodic multilayers for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133(2): 214 – 222.
- [25] M Gaudon, C Laberty-Robert, F Ansart, et al. Synthesis and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ thin films from polymeric precursors [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2002, 5(1): 57 – 61.
- [26] T J Razpotnik, J Maček. Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(2): 1405 – 1410.
- [27] S J Lee, E A Benson, W M Kriven. Preparation of portland cement components by poly(vinyl alcohol) solution polymerization[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(8): 2049 – 2055.

- [28] M A Gülgün, M H Nguyen, W M Kriven. Polymerized organic-inorganic synthesis of mixed oxides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3):556-560.
- [29] S Li, B Bergman, Z Zhao. Synthesis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2.875}$ using a polymeric method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(6):1133-1138.
- [30] G Dezanneau, A Sin, H Roussel, et al. Synthesis and characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ nanopowders prepared by acrylamide polymerisation[J]. Solid State Communications, 2002, 121(2-3):133-137.
- [31] S Barison, M Battagliarin, T Cavallin, et al. High conductivity and chemical stability of $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors prepared by a sol-gel method[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(42):5120-5128.
- [32] 马建军. 中温固体氧化物燃料电池的制备与表征[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2007.
- [33] C Suci, A C Hoffmann, E Dorolti, et al. NiO/YSZ nanoparticles obtained by new sol-gel route [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3):586-592.
- [34] C Suci, A C Hoffmann, P Kosinski. Obtaining YSZ nanoparticles by the sol-gel method with sucrose and pectin as organic precursors [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1-3):316-320.
- [35] C S Cheng, L Zhang, Y J Zhang, et al. Synthesis of La-CoO₃ nano-powders by aqueous gel-casting for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(7-8):282-289.
- [36] A Subramania, T Saradha, S Muzhumathi. Synthesis of nano-crystalline $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material by a novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(2):728-732.
- [37] Z Shao, A M Haile. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [J]. Nature, 2004, 431(7005):170-173.
- [38] Z P Shao, W S Yang, Y C Cong, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 172(1):177-188.
- [39] W Z Zhou, Z P Shao, W Q Jin. Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2006, 426(1-2):368-374.
- [40] B I Lee, R K Gupta, C M Whang, et al. Effects of solvent and chelating agent on synthesis of solid oxide fuel cell perovskite, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(2):207-221.
- [41] S Célérier, C Laberty, F Ansart, et al. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [J]. Ceramics International, 2006, 32(3):271-276.
- [42] 程亮, 叶辉华, 陈昱, 等. 多孔球形 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 的制备及电性能表征 [C]. 第十八届全国高技术陶瓷学术年会论文集. 2014, 44(S1):677-681.
- [43] 石超. 高性能立方氧化锆固体电解质的制备及电学性能研究[D]. 南宁:广西大学, 2021.
- [44] T Tsukada, S Venigalla, A A Morrone, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of yttrium-doped zirconia powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(5):1169-1174.
- [45] G D Agli, G Mascolo. Hydrothermal synthesis of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ solid solutions at low temperature [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(2):139-145.
- [46] G D Agli, G Mascolo. Zirconia-yttria (8 mol%) powders hydrothermally synthesized from different Y-based precursors [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(6):915-918.
- [47] W J Zheng, W Q Pang, G Y Meng, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of LaCrO_3 [J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(11):2833-2836.
- [48] L P Rivas-Vázquez, J C Rendón-Angeles, J L Rodríguez-Galicia, et al. Preparation of calcium doped LaCrO_3 fine powders by hydrothermal method and its sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(1-2):81-88.
- [49] 宋建辉. 水热法制备元素掺杂 YSZ 电解质的离子导电性研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2020.
- [50] 齐聪颖. 纳米氧化锆超重力共沉淀-水热法制备、分散及应用性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- [51] H G Shi, C Su, R Ran, et al. Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(6):764-774.
- [52] 徐春和, 张华, 徐旺生. 醇-水盐溶液加热法制备纳米氧化锆工艺研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(3):57-59,62.

- [53] 郑禹. 水热法合成氧化锆粉体及其表征[D]. 大连:大连交通大学, 2019.
- [54] 代文, 双杨煜. 水热法制备氧化锆超细粉体工艺研究[J]. 辽宁科技学院学报, 2016, 18(3):1-2,10.
- [55] S Sōmiya, T Akiba. Hydrothermal zirconia powders: A bibliography[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(1):81-87.
- [56] T Y Chen, K Z Fung. Synthesis of and densification of oxygen-conducting $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ nano powder prepared from a low temperature hydrothermal urea precipitation process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4):803-810.
- [57] K Q Huang, J B Goodenough. Wet chemical synthesis of Sr-and Mg-doped LaGaO_3 , a perovskite-type oxide-ion conductor[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 136(2):274-283.
- [58] M Y Cheng, G H Hwang, H S Sheu, et al. Formation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ nanoparticles by urea-based low-temperature hydrothermal process[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(1):137-144.
- [59] G Xu, Y W Zhang, C S Liao, et al. Hydrothermal synthesis of weakly agglomerated nanocrystalline scandia-stabilized zirconia. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(4):995-997.
- [60] I Gonzalo-Juan, B Ferrari, M T Colomer. Influence of the urea content on the YSZ hydrothermal synthesis under dilute conditions and its role as dispersant agent in the post-reaction medium[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(15):3185-3195.
- [61] J Ovenstone, K C Chan, C B Ponton. Hydrothermal processing and characterisation of doped lanthanum chromite for use in SOFCs [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(15):3315-3322.
- [62] S Dikmen, P Shuk, M Greenblatt. Hydrothermal synthesis and properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-8}$ solid solutions[J]. Solid state sciences, 2002(4):585-590.
- [63] 王晶, 许吉泰, 龚念. 水热法制备球形氧化锆粉体的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(5):936-940.
- [64] C Viazzi, A Deboni, J Z Ferreira, et al. Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol-gel route: influence of experimental parameters and large scale production[J]. Solid State Sciences, 2006, 8(9):1023-1028.
- [65] 荣爽. 氧化钬稳定氧化锆固体电解质的制备[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2014.
- [66] R C Chiba, F K Yoshimura, Y J Sakurai, et al. A study of cathode materials for intermediate temperature SOFCs prepared by the sol-gel method[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1):23-27.
- [67] 郭江涛. 纳米氧化锆粉体的制备及表面修饰[D]. 大连:大连工业大学, 2009.
- [68] 方小红. 中温固体氧化物燃料电池的关键材料粉体的制备及其性能表征[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2004.
- [69] A Subardi, K Y Liao, Y P Fu. Oxygen transport, thermal and electrochemical properties of $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for SOFCs[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(1):30-40.
- [70] 宋云华, 陈祥歌, 陈建铭. 均相共沉淀法制备纳米氧化锆复合粉体[J]. 功能材料, 2011, 42(S1):26-29.
- [71] 陈鹏辉. 钇稳定氧化锆(YSZ)透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 镇江:江苏大学, 2020.
- [72] Z Y Huang, W Han, Z Feng, et al. The effects of precipitants on co-precipitation synthesis of yttria-stabilized zirconia nanocrystalline powders[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019, 90(2):359-368.
- [73] G Xu, Y W Zhang, C S Liao, et al. Homogeneous precipitation synthesis and electrical properties of scandia stabilized zirconia[J]. Solid State Communications, 2001, 121(1):45-49.
- [74] 辛显双. 固体氧化物燃料电池的电解质纳米粉和薄膜制备方法研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2006.
- [75] L A Chick, L R Pederson, G D Maupin, et al. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders[J]. Materials Letters, 1990, 10(1-2):6-12.
- [76] A T Ravichandran, K C S Pushpa, K Ravichandran, et al. Effect of Al doping on the structural and optical properties of ZrO_2 nanopowders synthesized using solution combustion method[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 75(1):533-542.
- [77] J Kishan, V Mangam, B S B Reddy, et al. Aqueous combustion synthesis and characterization of zirconia-alumina nanocomposites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490(1):631-636.
- [78] H C Madhusudhana, S N Shobhadevi, B M Nagabhushana, et al. Structural characterization and dielectric studies of Gd doped ZrO_2 nano crystals synthesized by solution combustion method[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(10, Part 1):21195-21204.

- [79] Q G Wang, R R Peng, C R Xia, et al. Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(7):1773 – 1778.
- [80] 付华, 宋宇, 樊高帅, 等. 燃烧法制备钇稳定的氧化锆纳米晶研究[J]. *青海大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(3):28 – 31.
- [81] 王德, 贺强, 裴力, 等. 甘氨酸-硝酸盐法合成纳米 YSZ 微粉及其性能[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2004 (2):261 – 264.
- [82] 隋静, 唐玉宝, 刘江. 过渡层对掺 Al_2O_3 的 YSZ 电解质支撑 SOFC 的影响[J]. *华南理工大学学报:自然科学版*, 2008, 36(7):47 – 50,56.
- [83] H C Madhusudhana, S N Shobhadevi, B M Nagabhushana, et al. Effect of fuels on conductivity, dielectric and humidity sensing properties of ZrO_2 nanocrystals prepared by low temperature solution combustion method[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2016, 4(3):309 – 318.
- [84] C A D Silva, N F P Ribeiro, M M V M Souza. Effect of the fuel type on the synthesis of yttria stabilized zirconia by combustion method[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(8):3441 – 3446.
- [85] 王淑勤, 孟庆江, 牟景艳. 溶液燃烧法制备纳米 ZrO_2 [J]. *应用化工*, 2006(3):234 – 236.
- [86] R E Juárez, D G Lamas, G E Lascalea, et al. Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(2):133 – 138.
- [87] R D Purohit, S Saha, A K Tyagi. Combustion synthesis of nanocrystalline ZrO_2 powder: XRD, Raman spectroscopy and TEM studies[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 130(1):57 – 60.
- [88] K Boobalan, R Vijayaraghavan, K Chidambaram, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline zirconia powders by the glowing combustion method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11):3651 – 3656.
- [89] T Ramakrishnappa, L S Reddy Yadav, J R Pereira, et al. Resistivity of zirconium oxide nanoparticles synthesized by solution combustion method using rubber latex fuel[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 49(1):714 – 719.
- [90] 李彦, 吴金星, 赵大治, 等. 柠檬酸-硝酸盐法制备中温 SOFC 材料[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2007, 28(1):106 – 109.
- [91] R N Basu, F Tietz, E Wessel, et al. Microstructure and electrical conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ prepared by combustion synthesis routes[J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(9):1335 – 1345.
- [92] J Yang, J S Lian, Q Z Dong, et al. Synthesis of YSZ nanocrystalline particles via the nitrate-citrate combustion route using diester phosphate (PE) as dispersant[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(19):2792 – 2797.
- [93] Z Lei, Q S Zhu, S C Zhang. Nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) powders prepared by a glycine-nitrate solution combustion route[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(4):397 – 401.
- [94] J K Ferri, K J Stebe. Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, 85(1):61 – 97.
- [95] A Civera, M Pavese, G Saracco, et al. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion[J]. *Catalysis Today*, 2003, 83(1):199 – 211.
- [96] F Deganello, G Marci, G Deganello. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(3):439 – 450.
- [97] L Ge, R Ran, W Zhou, et al. Facile auto-combustion synthesis for oxygen separation membrane application-science direct[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 329(1):219 – 227.

Preparation technology of critical materials for solid oxide fuel cell

LI Xiaoyan¹, LAN Mengxiao², FU Yunfeng^{1*}, LIU Zhaobo¹, CHEN Songxuan¹

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China; 2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) holds significant application potential for clean and efficient power generation. However, SOFC has not yet achieved large-scale widespread application primarily due to the key materials, which has a significant impact on the overall lifespan of the battery. The preparation technologies of these materials can significantly affect their performance. Therefore, the key material preparation technology of SOFC is of great significance for the development and popularization of fuel cells. This article will provide an overview of key material preparation technologies for fuel cells from a new perspective, focusing on the core process steps of six different preparation technologies and one or more types of substances, which can play an important role in these core steps. Secondly, the difficulty of reaction occurrence and the controllability of reaction process among the six preparation methods are compared and analyzed. Finally, further development and research directions are pointed out for the six preparation techniques listed in this article.

Keywords: SOFC; key materials; preparation technologies; process control; temperature; solid phase method; precipitation method; complexing method; combustion method ▲

敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591 联系。

《有色设备》编辑部