第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190679

直通孔陶瓷在固体氧化物燃料电池中的应用

郭 祥，田彦婷，吴萍萍，张 旭，聂仲泉

(太原理工大学物理与光电工程学院，太原 030024)

摘 要：采用海藻酸钠自组装法制备了具有定向直通孔道的氧化钇稳定氧化锆(YSZ)支撑体，向多孔支撑体内部浸渍 Ni 纳米粒子得到固体氧化物燃料电池的阳极。结果表明：YSZ 支撑体的孔径随固相含量的增大而减小，同时也随着 $CaCl_2$ 溶液浓度的增大而减小。使用氢气为燃料、空气为氧化剂，Ni–YSZ/YSZ/LSM–SDC 电池在 650 ℃的开路电压在 1 V 以上，800 ℃时的最大功率密度为 225 mW/cm^2。通过调节阳极的孔隙率及电解质厚度有望大幅度提高电池的输出性能，实现直通孔陶瓷在固体氧化物燃料电池上的应用。

关键词：固体氧化物燃料电池；自组装法；直通孔；镍–氧化钇稳定氧化锆阳极
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0887–07
网络出版时间：2020–05–09

Application of Straight Open Pores Ceramic in Solid Oxide Fuel Cells

GUO Xiang, *TIAN Yanting*, *WU Pingping*, *ZHANG Xu*, *NIE Zhongquan*
(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Yttria-stabilized zirconia (YSZ) supports with directional straight open pores were prepared by an alginate self-organization method. Ni nano-particles were impregnated into the porous supports to obtain the anodes for solid oxide fuel cells. The results show that the pore size of YSZ supports decreases with the increase of solid content and $CaCl_2$ solution concentration. The open circuit voltage of Ni–YSZ/YSZ/LSM–SDC cell is above 1 V at 650 ℃ and the maximum power density at 800 ℃ is 225 mW/cm^2 by using hydrogen as fuel and air as oxidant. It is expected that the output performance of the cell could be further improved by adjusting the porosity of the anodes and the thickness of electrolyte, and the application of the ceramics with straight open pores straight ceramics in solid oxide fuel cell could be realized.

Keywords: solid oxide fuel cells; self-organization method; straight open pores; Ni–yttria-stabilized zirconia anodes

固体氧化物燃料电池(SOFCs)具有较高的能量转化效率和较大的功率密度，且物理化学结构稳定，在各类发电站、便携式电源等领域有着广阔的应用前景[1–2]。阳极是 SOFCs 的关键材料之一，性能影响着整个电池的性能，在阳极支撑型 SOFCs 中，除了作为支撑体，阳极也是燃料发生氧化反应的催化剂，并提供反应界面。此外，阳极还要有足够的孔隙率，以便燃料气体能够进入到阳极表面参加电化学反应，产物气体能及时从阳极内部排出[3]。

目前普遍使用的阳极材料是 Ni/YSZ 复合材料[4–6]，文献[7]采用不同方法制备 Ni/YSZ 纳米颗粒，通过控制阳极颗粒尺寸、改善阳极微观结构来增大其电化学反应区，提高电化学性能。通过增加反应气体和产物的迁移速率可以提高反应效率，因此，拥有更加顺畅的气体传输通道能够有效提高阳极的性能[8]。

根据 Knudsen 扩散理论[9]，当气体传输通道为柱状孔道时能极大减小气体扩散阻力。Pan 采用纸

收稿日期：2019–10–14。　修订稿日期：2019–11–22。
基金项目：国家自然科学基金(51602213)；山西省高等学校科技创新项目(2019L0285)；山西省应用基础研究计划面上青年基金项目(201901D211063)。
第一作者：郭 祥(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：田彦婷(1984—)，女，博士，讲师。

Received date: 2019–10–14.　**Revised date:** 2019–11–22.
First author: GUO Xiang (1994–), male, Master candidate.
E-mail: guoxiang0658@163.com
Correspondent author: TIAN Yanting (1984–), female, Ph.D., Lecturer.
E-mail: yanting_005@163.com

纤维作为阳极的造孔剂[10]，在阳极中形成平直的柱状气体通道，有利于气体扩散。进一步改变纸纤维形成的柱状孔方向[11]，发现当孔道方向与气体扩散方向一致时，能进一步提高电池输出性能。应用纤维造孔技术可以制备出具有定向性柱状孔，但是孔的长度较短，孔洞之间仍不易形成连通的气体输运通道。

Yang 等[12]采用相位反转辅助激光消融技术制备直通孔电解质支撑型SOFCs, 电解质厚度约为8 μm，800 ℃的最大功率密度为 203 mW/cm^2，然而此方法制备繁琐、成本高。海藻酸钠自组装法可以制备出具有直通孔道的蜂窝状陶瓷，Long 等采用海藻酸钠自组装法制备了孔径、长度可控的 Al_2O_3 直通孔陶瓷[13]，Zhang 等使用相同的方法制备了 YSZ 陶瓷骨架[14]，Du 等采用海藻酸钠自组装法探究了各项参数对 Al_2O_3 直通孔陶瓷的影响[15]。海藻酸钠自组装法制备直通孔步骤简单，成本低，孔道结构通透。

将直通孔陶瓷应用于 SOFCs 中，采用海藻酸钠自组装法制备阳极支撑体，结合浸渍法制备出新型 Ni/YSZ 直通孔阳极支撑型固体氧化物燃料电池，并对电池输出性能进行分析，探究直通孔陶瓷在 SOFCs 中的应用。

1 实验

1.1 直通孔 YSZ 支撑体的制备

采用海藻酸钠自组装法制备具有定向直通孔道的 YSZ 支撑体，材料包括 8 YSZ 粉体[8%(摩尔分数) Y_2O_3 稳定的 ZrO_2]，NaAlg [$(C_6H_7NaO_6)_n$，化学纯]，无水氯化钙($CaCl_2$，分析纯)，葡萄糖酸内酯($C_6H_{10}O_6$，阿拉丁试剂)，叔丁醇[$(CH_3)_3COH$，分析纯]。

操作步骤如下：第 1 步，将不同质量分数的 YSZ 粉体(5%、10%和 15%)分别与质量分数为 1.5%的 NaAlg 溶液混合并球磨 6 h；第 2 步，球磨后的混合浆料注入直径为 42 mm 的圆柱形模具，在浆料表面喷覆 $CaCl_2$ 溶液(1 mol/L、1.5 mol/L 和 2 mol/L)，待反应结束、孔道形成后切除坯体上下表面(自顶部向下 5 至 10 mm 截取)，得到直径为 42 mm、厚度为 5 mm 的直通孔湿坯；第 3 步，使用去离子水冲洗湿坯，并采用质量分数为 10%的葡萄糖酸内酯溶液置换 12 h 进行预收缩，之后在叔丁醇中置换 24 h；第 4 步，常温干燥后，在 420 ℃预烧 1 h，随后在 1 400 ℃烧结 4 h 得到 YSZ 支撑体。

1.2 YSZ 电解质膜的制备

采用浆料旋涂法在直通孔支撑体上制备电解质膜。将乙基纤维素和松油醇按照 5.5:94.5 的质量比配制成有机黏结剂，黏结剂与 8 YSZ 粉体混合研磨成 YSZ 质量分数分别为 30%和 50%的电解质浆料。首先使用匀胶机 1 000 r/min 在支撑体表面均匀涂覆 50%的电解质浆料，在 420 ℃排胶 20 min，重复两次后在 1 100 ℃煅烧 1 h。之后采用质量分数为 30%的电解质浆料继续旋涂 3 次 4 000 r/min，在 1 400 ℃烧结 4 h 得到致密的 YSZ 电解质膜。

1.3 单电池制备及表征

电池阴极采用 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (LSM–SDC)复合阴极[16]，阴极有效面积为 0.1 cm^2。对阴极进行有效保护后向 YSZ 直通孔内浸渍 2 mol/L 的 $Ni(NO_3)_2$ 溶液 10 次，并在 700 ℃烧结 1 h 得到 Ni–YSZ/YSZ/LSM–SDC 电池。

1.4 样品表征

用 CHI660E 型电化学工作站测试单电池的电化学性能，测试条件：H_2 作为还原气体，空气为氧化剂，温度为 700~800 ℃。用 JSM–7100F 型场发射扫描电镜分析电池的形貌。用 DX–2700 型 X 射线衍射仪分析 YSZ 支撑体的物相组成。用排水法测试 YSZ 支撑体的孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠自组装法的作用机理

将固相成分(YSZ 粉体)与 NaAlg 溶液混合球磨的过程中，Alg^- 均匀附着于 YSZ 颗粒表面，形成保护膜，起到分散剂的作用[13]；注模后在混合浆料上表面均匀喷覆 $CaCl_2$ 溶液时，Ca^{2+}与浆料上表面的 NaAlg 快速反应形成一层金属阳离子选择透过性膜，该薄膜仅允许阳离子通过，Ca^{2+}在下渗的过程中继续与 NaAlg 反应形成蜂窝状直孔通道[17]。其中 NaAlg 与 Ca^{2+}的凝胶反应方程式如下：

$$Ca^{2+} + 2NaAlg \rightarrow Ca(Alg)_2 + 2Na^+ \quad (1)$$

螯合反应完毕的湿坯首先在葡萄糖酸内酯溶液中进行置换，葡萄糖酸内酯在水中缓慢水解产生 H^+，可以置换出凝胶中的 Ca^{2+}，形成海藻酸；随后进一步在叔丁醇溶液中置换出湿坯中的 H_2O，从而使湿坯收缩，防止在后续干燥过程中产生裂缝[15]；支撑体各个阶段的收缩率如表 1 所示。

2.2 YSZ 直通孔的形貌表征

图 1 为 1 400 ℃煅烧 4 h 后 YSZ 支撑体的 XRD 谱。与 Ouyang 等[18]的研究结果相同，表明 YSZ 支撑体不含有杂相，海藻酸在煅烧过程中分解为 H_2O 和 CO_2。

表 1　不同阶段支撑体的收缩情况

Table 1　Condition of shrinkage of the support at different stages

Stage	Diameter/mm	Shrinkage/%
Green body	42.0	
After ion exchange process	33.5	20.2
After dried in the air	16.4	61.0
After sintering at 1 400 ℃	14.0	66.7

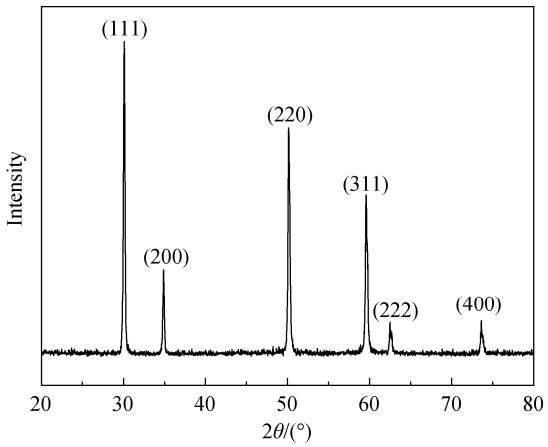
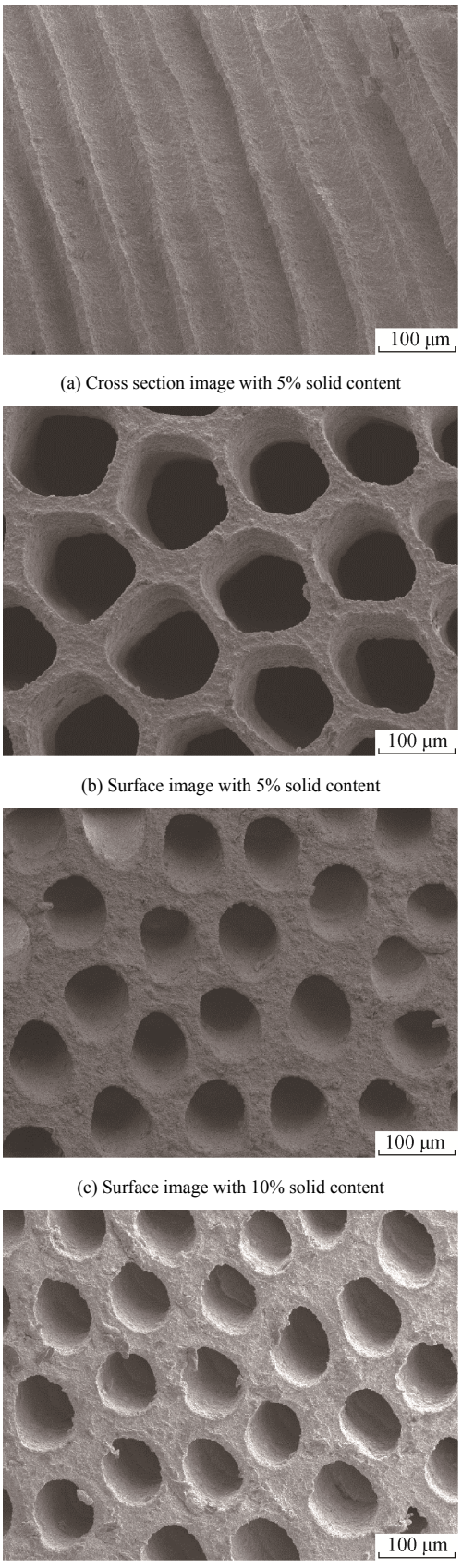


图 1　1 400 ℃煅烧 4 h 后 YSZ 支撑体的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of YSZ skeleton after sintering at 1 400 ℃ for 4 h

图 2a 为海藻酸钠自组装法制备直通孔 YSZ 支撑体的截面图，其中：YSZ 固相含量为 5%，$CaCl_2$ 溶液浓度为 1.5 mol/L。由图 2a 可以看出，YSZ 支撑体内部形成了均匀分布的定向直通孔道。图 2b~图 2d 为 YSZ 固相含量分别为 5%、10%和 15%时的表面 SEM 照片，其中，$CaCl_2$ 溶液均为 1.5 mol/L。由图 2b~图 2d 可见，直通孔的孔径随 YSZ 含量的增大逐渐减小，孔壁厚度随着 YSZ 含量的增大而增大。固相含量为 5%，10%和 15%时的孔径分别为 120 μm，100 μm 和 87 μm，表明固相含量对直通孔的孔径具有明显的调控机制，固相含量较多会使孔壁的厚度增加，对应的孔径大小有明显的减小。Long 等[13]采用同种方法制备 Al_2O_3 直通孔陶瓷，表明固相含量可以对孔径大小进行有效地调控，与本研究结果一致。

除 YSZ 固相含量对孔径的影响之外，$CaCl_2$ 溶液浓度也会影响孔道的分布和孔径的大小。图 3 为 YSZ 含量为 10%时，直通孔形貌随 $CaCl_2$ 浓度的变化情况。随着 $CaCl_2$ 浓度的增大，孔径逐渐减小，由 1 mol/L 时的 130 μm 减小到 2 mol/L 时的 90 μm，表明 $CaCl_2$ 溶液的浓度对孔径的形貌也具有很大的影响。孔壁厚度变化不大，基本保持在 40 μm 左右。



(a) Cross section image with 5% solid content

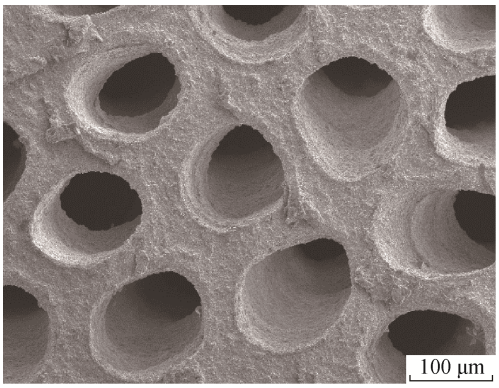
(b) Surface image with 5% solid content

(c) Surface image with 10% solid content

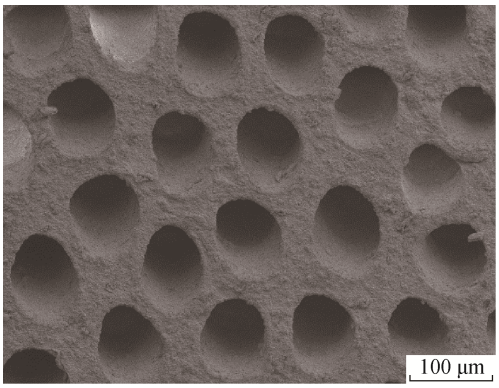
(d) Surface image with 15% solid content

图 2　不同固相含量时 YSZ 支撑体的 SEM 照片

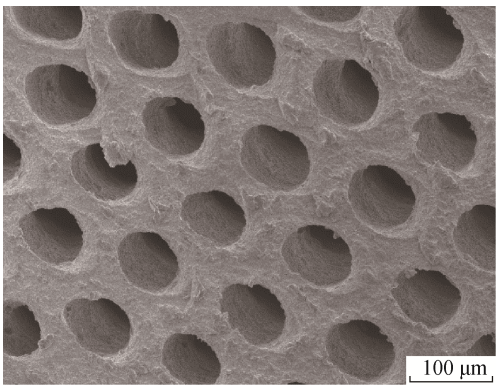
Fig. 2　SEM images of the YSZ supports with different solid contents



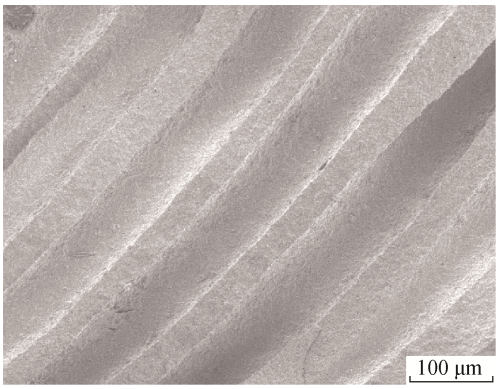
(a) Surface image with 1 mol/L $CaCl_2$ solution



(b) Surface image with 1.5 mol/L $CaCl_2$ solution



(c) Surface image with 2 mol/L $CaCl_2$ solution



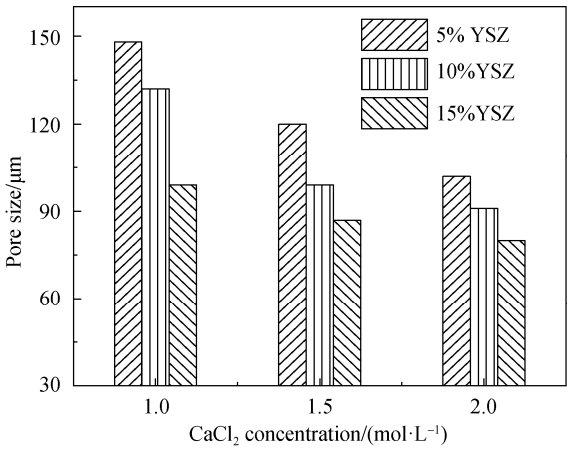
(d) Cross section image with 1 mol/L $CaCl_2$ solution

图 3 不同 $CaCl_2$ 溶液下 YSZ 支撑体的 SEM 照片

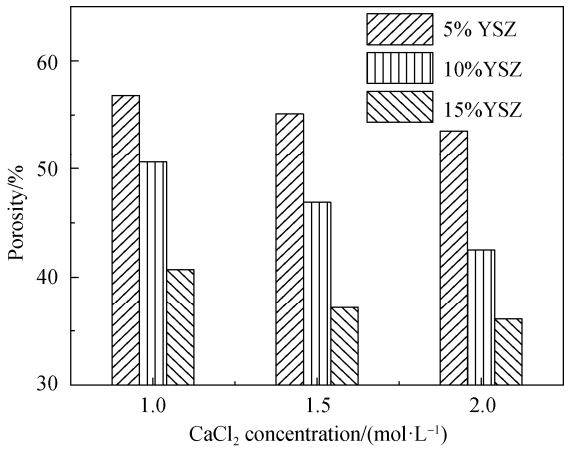
Fig. 3 SEM images of the YSZ supports with different $CaCl_2$ concentrations

随着 Ca^{2+}浓度增加，单位面积上的反应位点和成孔数量增加，同时孔径尺寸减小，但是对孔壁厚度影响较小。Du 等[15]研究表明，随着 Ca^{2+}浓度的增加，试样的孔径逐渐减小，但整体的微观结构保持完整。

图 4 为 YSZ 固相含量及 $CaCl_2$ 浓度对孔径和孔隙率的影响关系曲线。由图 4 可以看出，直通孔的形貌受到 YSZ 固相含量和 $CaCl_2$ 浓度的共同调控。当固相含量为 5%，$CaCl_2$ 浓度为 1 mol/L 时，直通孔孔径最大，约 150 μm。当固相含量为 15%，$CaCl_2$ 浓度为 2 mol/L 时，直通孔孔径最小，约 50 μm。孔径尺寸和形貌的改变势必会影响孔隙率的大小，从图 4b 可以看出孔隙率也随着 $CaCl_2$ 浓度的增加和固相含量的增大而逐渐减小，其中固相含量对于孔隙率的调控作用更为明显。



(a) Pore size



(b) Porosity

图 4 固相含量及 $CaCl_2$ 溶液浓度对 YSZ 支撑体孔径和孔隙率的影响

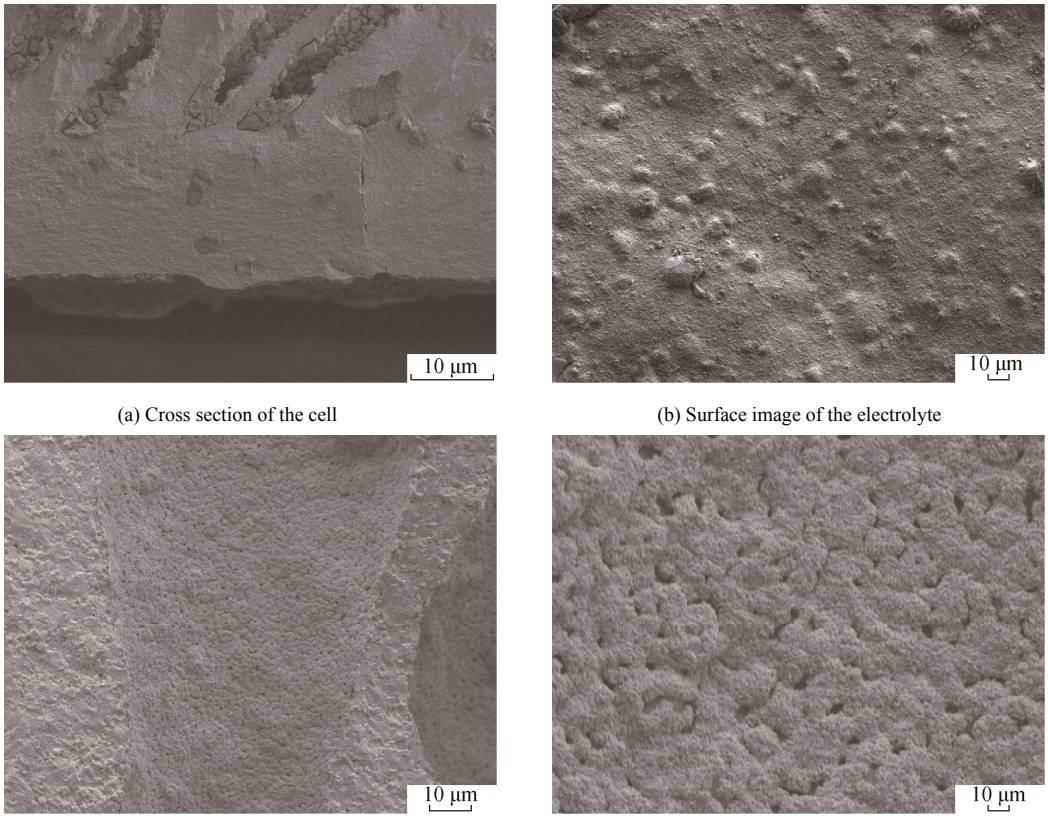
Fig. 4 Effect of solid content and $CaCl_2$ solution concentration on the pore size and porosity of YSZ support

当固相含量为 5%，$CaCl_2$ 浓度为 1 mol/L 时，直通孔的孔隙率最大，约为 56.8%。当固相含量为

10%，$CaCl_2$ 浓度为 1.5 mol/L 时，直通孔的孔隙率约为 46.9%，达到了 SOFCs 的阳极孔隙率的要求。考虑到阳极支撑体的机械强度，选取固相含量 10%，$CaCl_2$ 浓度 1.5 mol/L 的 YSZ 直通孔陶瓷作为单电池的阳极支撑体。

2.3　单电池的电化学性能

图 5a 和图 5b 为 YSZ 电解质膜的截面和表面 SEM 照片。由图 5a 和图 5b 可见，经 2 种不同 YSZ 含量的电解质浆料旋涂后电解质层的厚度约 175 μm，表面致密性良好，没有明显的孔隙和裂纹。图 5c 和图 5d 为单电池阳极还原后孔道内壁的 SEM 照片，由图 5d 可以看出，Ni 粒子均匀分布在孔壁上，彼此连接紧密，可以形成充分的三相反应区(TPB)，有利于催化氧化反应的进行。单电池首先在 650 ℃的 H_2 气氛下还原，H_2 和 Ar 的流速分别为 50 和 100 mL/min。



(a) Cross section of the cell　(b) Surface image of the electrolyte

(c) Inner wall of the anode channel　(d) Enlarged anode channel

图 5　电池截面及电解质表面 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of the cell cross-section and the electrolyte surface

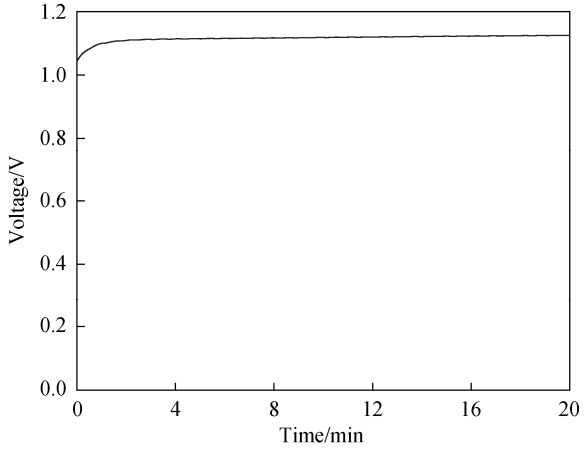


图 6　单电池还原过程的电压变化曲线

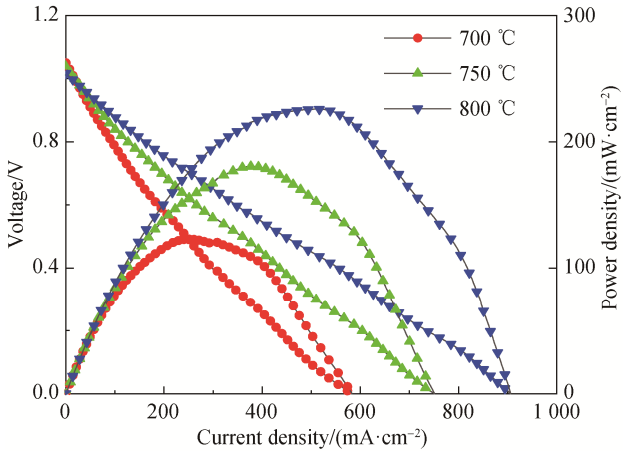
Fig. 6　Voltage variation diagram of single cell during reduction process

图 6 为 650 ℃还原过程中开路电压随时间的变化曲线。由图 6 可以看出，单电池在 2 min 内开路电压达到 1 V 以上，表明 NiO 已基本还原完毕，后续电压保持在 1.12 V。这是由于 NiO 附着于直通孔表面，气体很容易进入直通孔参与反应，体现了直通孔阳极在气相传导方面的优势。

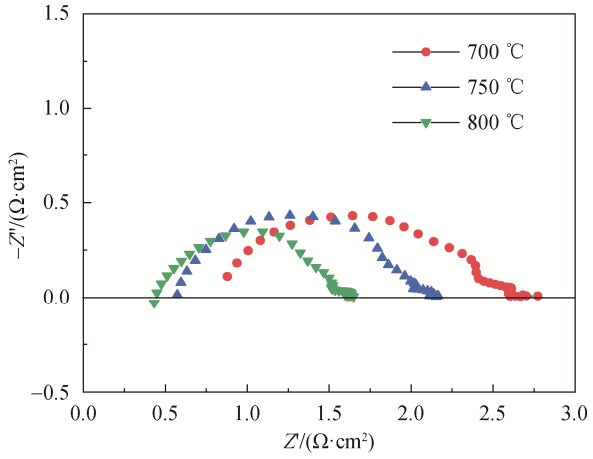
图 7 为单电池不同温度下的电化学性能曲线及阻抗谱。由图 7a 可以看出，开路电压稳定于 1 V 以上，与理论值相当[19]。最大输出功率随温度升高明显增大，当 H_2 流速为 100 mL/min，Ar 流速为 100 ml/min 时，电池在 800 ℃时的最大功率密度为 225 mW/cm^2，优于 Yang 等[12]采用相位反转辅助激光消融技术制备的单电池。由图 7b 可知电池的欧姆电阻和极化电

阻随着温度升高逐渐减小，800 ℃时的欧姆电阻和极化电阻分别为 0.43 Ω 和 1.19 Ω·cm^2，其中，高频部分的电子传导电阻为 1.08 Ω·cm^2,占总极化电阻的 90.7%，表明电池的性能主要受到电子迁移电阻的限制。

直通孔阳极支撑体内部的孔隙主要为贯穿的直通孔道，Ni 粒子只存在于直通孔表面，而在孔壁内部没有催化反应粒子，阳极的有效反应面积明显少于传统阳极。后续可以向固相成分中适当添加造孔剂，使孔壁也处于多孔的状态，提高 Ni 粒子的浸渍面积和阳极的三相反应区，有望进一步提高电池的输出性能。而直通孔阳极的优势在于其具有较小的气体扩散电阻，800 ℃时低频弧部分的极化电阻为 0.11 Ω·cm^2 占总电阻的 6.7%，体现出直通孔道对气流快速扩散的有利影响。



(a) Electrochemical performance



(b) Impedance spectra

图 7 单电池在不同温度下的电化学性能曲线及阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical performance curves and impedance spectra of the single cell at different temperatures

3 结论

通过海藻酸钠自组装法制备了 YSZ 直通孔阳极支撑体，采用浸渍法引入 Ni 纳米粒子。

Ni–YSZ/YSZ/LSM–SDC 电池在 800 ℃时的最大功率密度为 225 mW/cm^2，总电阻为 1.65 Ω·cm^2，其中，高频部分的电荷转移电阻占总极化电阻的 90.7%，如果进一步提高阳极内部的孔隙率继而增大三相反应区、降低电解质厚度，直通孔阳极支撑型固体氧化物燃料电池的性能有望进一步提高。低频弧部分的气相扩散电阻占总电阻的 6.8%，表明直通孔电极对气流扩散的有利影响，直通孔陶瓷在燃料电池领域拥有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] PERRY M L, FULLER T F. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century[J]. Cheminform, 2002, 33(41): 241–241.

[2] 韩敏芳. 固体氧化物燃料电池(SOFC)技术进展和产业前景[J]. 民主与科学, 2017(5): 25–26.
HAN M F. J Dem Sci, 2017, (5): 25–26.

[3] MINH N Q. Ceramic fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563–588.

[4] YIN Y, LI S, XIA C, et al. Electrochemical performance of gel-cast NiO–SDC composite anodes in low-temperature SOFCs[J]. Electrochim Acta, 2006, 51(13): 2594–2598.

[5] CHEN K F, LV Z, CHEN X J, et al. Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method[J]. J Alloy Compd, 2008, 454(1/2): 0–453.

[6] PRIYATHAM T, BAURI R. Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni–YSZ cermet anode for SOFC[J]. Mater Charact, 2010, 61(1): 54–58.

[7] COSTAMAGNA P, PANIZZA M, CERISOLA G, et al. Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach[J]. Electrochim Acta, 2003, 47(7): 1079–1089.

[8] HASLAM J J, PHAM A Q, CHUNG B W, et al. Effects of the use of pore formers on performance of an anode supported solid oxide fuel cell[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(3): 513–518.

[9] ANDERSSON M, YUAN J, BENGT S. Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells[J]. Appl Energy, 2010, 87(5): 1461–1476.

[10] PAN W P, LV Z, CHEN K F, et al. Paper-fibres used as a pore-former for anode substrate of solid oxide fuel cell[J]. Fuel Cells, 2011, 11(2): 172–177.

[11] PAN W P, LV Z, CHEN K F, et al. Enhanced performance of solid oxide fuel cell by manipulating the orientation of cylindrical pores in anode substrate[J]. Fuel Cells, 2012, 12(1): 41–46.

[12] YANG B, CHEN X X, GU D G, et al. Effects of slurry composition on the electrolyte support structure and performance of electrolyte-supported planar solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2019, 45: 1528–1534.

[13] LONG M, MA N, YANG J. Preparation of unidirectional aligned alumina ceramics with micron pores[J]. Kuei Suan Jen Hsueh Pao. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(3): 261–267.

[14] 张月, 马宁, 王亚利, 等. 利用海藻酸钠自组装凝胶法制备 YSZ 多孔陶瓷[J] (Eng). 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 785–792.
ZHANG Y, MA N, WANG Y L, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 785–792.

[15] 杜林晶. 微米级孔径蜂窝陶瓷的制备及应用研究[D]. 太原：中北大学, 2014.
DU L J. Study on the preparation of honeycomb ceramics with micro-sized pores and its application (in Chinese, dissertation). Taiyuan: North University China, 2014.

[16] CHEN K F, TIAN Y T, LV Z, et al. Behavior of 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal film prepared by slurry spin coating[J]. J Power Sources, 2009, 186(1): 128–132.

[17] 薛伟江. 环保型直通孔结构多孔陶瓷的制备与性能[D]. 天津：天津大学, 2011.
XUE W J. Preparation and properties of environmental friendly porous ceramics with straight hole structure (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2011.

[18] OUYANG Z, MENG L, RAMAN P, et al. Laser-assisted plasma coating at atmospheric pressure: production of yttria-stabilized zirconia thermal barriers[J]. J Phys Appl Phys, 2011, 44(26): 265202.

[19] YANG C, LI W, ZHANG S, et al. Fabrication and characterization of an anode-supported hollow fiber SOFC[J]. J Power Sources, 2009, 187(1): 90–92.