第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

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

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200634

直孔阳极支撑体及阳极功能层的制备方法及其单电池性能

吴萍萍，田彦婷，郭 祥，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：采用海藻酸盐离子凝胶法制备直孔 Ni–YSZ 阳极支撑体，制备了一体化的 Ni–YSZ 阳极支撑体及阳极功能层(AFL)。直孔 Ni–YSZ 阳极支撑体内分布着大量直通孔道，孔径约为 80 μm，采用浆料旋涂法在其上制备的 Ni–YSZ 阳极功能层厚度为 130 μm。而采用一体化法制备的阳极支撑体，其孔道呈发散状分布，孔径在 20~60 μm 之间，阳极功能层厚度仅为 24 μm，极大地降低了制备时间和成本。以 H_2 作为燃料，空气作为氧化剂，对直孔 Ni–YSZ 支撑型固体氧化物燃料电池和基于一体化法制备的单电池进行性能测试，800 ℃时的最大功率密度分别为 258 mW·cm^{-2} 和 365 mW·cm^{-2}。

关键词：固体氧化物燃料电池；海藻酸盐离子凝胶法；直孔阳极支撑体；阳极功能层；一体化
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)07–1493–07
网络出版时间：2021–06–25

Fabrication and Characterization of Straight-pored AnodeSupportors and Anode Functional Layers

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

Abstract: Ni–YSZ anode supportors with straight pores as well as an integrated Ni–YSZ anode supportor/functional layer were prepared by an alginate ion gel method. A large number of the through-holes are parallelly distributed in the straight-pored Ni–YSZ anode supports with a pore diameter of approximately 80 μm. The thickness of Ni–YSZ anode functional layer fabricated by a spin-coating method is 130 μm. The pores with the diameters of 20–60 μm of the integrated anode support are divergent distributed, and the thickness of the anode functional layer is only 24 μm. Using the integrated method can reduc the time and cost of the preparation procedure. The solid oxide fuel cell supported by the straight-pored Ni–YSZ anode and the single cell based on the integrated substrates possessa maximum power density of 258 mW/cm^2 and 365 mW/cm^2 at 800 ℃, respectively, when using H_2 as a fuel and air as an oxidant.

Keywords: solid oxide fuel cells; alginate ion gel method; straight-pored anode supports; anode functional layer; integrated structures

固体氧化物燃料电池(SOFCs)具有能源转化率高、燃料使用灵活等优点，有望成为新的发电方式[1]。构成固体氧化物燃料电池的部件包括阳极、阴极、电解质和封装材料等，其中，阳极内发生燃料的氧化反应，对燃料电池的电化学性能有着不可忽视的影响，阳极的微观结构以及阳极孔隙率制约着反应物和产物的输运速率，同时也为阳极内发生的电化学反应提供有效的三相反应区。

为了提高阳极的有效反应区域，Yamaguchi 等[2]采用滴涂法在管状阳极支撑体上制备了不同厚度的阳极功能层(AFL)，当 AFL 厚度为 10 μm 时，电池的最大输出功率提升了 50 mW·cm^{-2}。McCoppin 等[3]使用计算机控制的喷雾沉积法，在阳极支撑体上制备出不同成分梯度的阳极功能层，850 ℃时的最

收稿日期：2020–08–22。　修订稿日期：2020–09–17。
基金项目：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：吴萍萍(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：田彦婷(1984—)，女，博士，副教授。

Received date: 2020–08–22.　**Revised date:** 2020–09–17.
First author: WU Pingping (1994–), female, Master candidate.
E–mail: wupingping_19@163.com
Correspondent author: TIAN Yanting (1984–), female, Ph.D., Associate Professor.
E–mail: yanting_005@163.com

大功率密度为 195 mW·cm^{-2}，但这种方法使用设备复杂，成本高，不利于商业化应用。除了足够的三相反应区，阳极还需要为反应物与产物的快速传输提供保证。研究表明，气体的传输速率与气体运输路径有关[4]。当气体传输路径为柱状孔时，能大大减小气体传输阻力，提升气体的传输效率。Eljaohari 等[5]指出，在柱状孔道内影响气体传输速率的因素不是传输介质的孔隙率，而是气体的传输方向与孔径大小。Pan 等[6]使用纸纤维在 SOFCs 的阳极内制备出与气体传输方向一致的直孔孔道，但孔道长度较短，孔道之间并不能完全连通。Chen 等[7]运用相转化流延法在阳极内制备出指状孔，提升了气体在阳极内的传输速率。

海藻酸钠是一种纯天然的环保材料，利用海藻酸盐的自组装过程可以制备出规则排列的直通孔，因此被广泛应用于蜂窝状多孔陶瓷领域[8–10]。Xue 等[8]使用海藻酸盐离子凝胶法在 Al_2O_3 陶瓷结构中制备了有序的单向直通孔道，孔径范围在 175~200 μm 之间，总孔隙率能够达到 70%~78%。Long 等[9]运用同种方法制备了孔径可调的 Al_2O_3 陶瓷直通孔道，孔径范围在 25~250 μm 之间，最高孔隙率可以达到 67%。Zhang 等[10]运用海藻酸盐离子凝胶法成功制备了具有蜂窝状结构的 YSZ 多孔陶瓷结构，孔径大小平均为 140 μm，孔隙率为 38~79.6%。海藻酸盐离子凝胶法制备方法简单易操作，且成本低，能够制备出符合燃料电池要求的阳极支撑体结构。课题组前期采用海藻酸盐离子凝胶法制备了直通孔 YSZ 支撑体[11]，直孔的孔径约为 100 μm，支撑体的孔隙率为 46.9%，向 YSZ 直孔内部浸渍 Ni 颗粒得到 Ni–YSZ 阳极，以 LSM–SDC 为阴极的单电池在 800 ℃时的最大功率密度为 225 mW•cm^{-2}，实现了直通孔陶瓷在固体氧化物燃料电池中的应用。由于直通孔 YSZ 支撑体具有独特的开放孔道结构，在其上涂覆电解质层时存在浆料下渗的现象，需要反复多次涂覆才能得到致密的电解质层，最终制得的电解质膜厚度高达 175 μm，影响了电池的性能。

本工作基于前期的研究基础进一步对电池的结构和性能进行优化。采用海藻酸盐离子凝胶法制备了直孔 Ni–YSZ 阳极，并在此支撑体上依次制备了 Ni–YSZ 功能层和 YSZ 电解质膜，以减小电解质膜的厚度，增大阳极的三相反应区。并且利用海藻酸盐与金属阳离子反应形成的独特结构，一体化地制备出了具有定向孔道的直孔阳极支撑体以及阳极功能层，不但解决了难以在直通孔型阳极上制备电解质薄膜的问题，而且大大降低了阳极功能层的制备时间和制备成本，为燃料电池多孔阳极及阳极功能层的制备提供了新的思路和方法。

1 实验

1.1 直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体的制备

使用海藻酸盐离子凝胶法制备直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体。药品包括 NiO 粉体(宁波索福人)，8 YSZ 粉体[8% (摩尔分数)Y_2O_3 稳定 ZrO_2，粒径 d_{50} 为(0.5±0.2) μm]，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($C_6H_{10}O_6$，99%，阿拉丁试剂)，叔丁醇[$(CH_3)_3COH$，分析纯]。

将质量分数为 1.5%的海藻酸钠溶液与固相含量为 10%的 NiO–YSZ 混合浆料球磨 6 h，其中 NiO 粉体与 YSZ 粉体质量比为 1:1。将球磨后的混合浆料注入圆柱状模具中，均匀地向浆料上表面喷覆浓度为 1.5 mol·L^{-1} 的 $CaCl_2$ 溶液，使浆料上表面与 Ca^{2+} 充分接触发生离子凝胶反应，并快速形成一层多孔薄膜，该薄膜仅选择性地允许金属阳离子通过，Ca^{2+} 在下渗的过程中继续与 NaAlg 反应形成直孔孔道[5]。待反应结束后脱模，得到圆柱体湿坯。切除圆柱体湿坯的上下表面，保留中间部分厚度为 5 mm 的坯体作为直孔 NiO–YSZ 阳极的初始湿坯。

将初始湿坯置于质量分数为 10%的葡萄糖酸内酯溶液中，置换出未参加反应的 Ca^{2+}，并进行坯体的预收缩，随后将湿坯置于适量叔丁醇中进行进一步收缩，最后将坯体放置于空气气氛中，在常温条件下进行干燥后，得到直孔 NiO–YSZ 阳极前驱体。将前驱体在空气气氛中 1 000 ℃煅烧 2 h 得到直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体。

1.2 直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层的体化制备

同样采取海藻酸盐离子凝胶法一体化地制备直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层。直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层的材料构成和圆柱体湿坯的制备方法与 1.1 节中相同。不同之处在于，在切割湿坯时只去除了坯体的下表面，保留了湿坯上表面的多孔薄膜以及薄膜下方约 4 mm 的坯体作为一体化的 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层湿坯。湿坯的置换预收缩、干燥和烧结过程均与 1.1 节的制备流程相同。将干燥后的直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层前驱体在空气气氛中 1 000 ℃煅烧 2 h，得到一体化的直孔

NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层。

1.3　单电池的制备

1.3.1　直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池　　配置阳极功能层浆料。将 NiO、YSZ 以及碳粉组成的混合粉体与有机黏结剂按照 1:1 的质量比配置成浆料，混合粉体中 NiO 粉、YSZ 粉、碳粉的质量比为 5:5:2，有机黏结剂由乙基纤维素和松油醇构成，其中乙基纤维素的质量分数为 7%。

配制 YSZ 电解质浆料。其中 YSZ 粉与有机黏结剂的质量比为 3:7，有机黏结剂中乙基纤维素的质量分数为 5.5%。

使用浆料旋涂法在直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体上旋涂阳极功能层浆料，在 420 ℃排胶 20 min，重复以上过程 2 次后，在 1 000 ℃煅烧 1 h 获得 NiO–YSZ 阳极功能层。随后在阳极功能层上旋涂 YSZ 电解质浆料，同样在 420 ℃排胶 20 min，重复以上过程 3 次后，在 1 400 ℃煅烧 4 h 得到致密的 YSZ 电解质膜。

电池阴极采用 $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (LSM–SDC)复合阴极[12]。首先配制阴极浆料，将 LSM 和碳粉组成的混合粉体与有机黏结剂按 3:7 的质量比配制成浆料，混合粉体中 LSM：碳粉的质量比为 3:7，有机黏结剂由乙基纤维素和松油醇构成，其中乙基纤维素的质量分数为 8%。将阴极浆料手工涂覆在电解质层上，在 200 ℃排胶 30 min 后，1 100 ℃煅烧 2 h。在此基础上浸渍浓度为 2 mol·L^{-1} 的 $Sm_{0.2}$·$Ce_{0.8}O_{1.9}$ 前驱体溶液，在 450 ℃保持 30 min，使浸渍液中的硝酸盐分解成对应氧化物后，800 ℃煅烧 1 h，得到 LSM–SDC 复合阴极，阴极有效面积为 0.1 cm^2。

1.3.2　基于一体化阳极结构的单电池　　在一体化制备的阳极功能层上表面制备电解质薄膜，制备方法同 1.3.1 节。电池阴极同样采用 $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (LSM–SDC)复合阴极[12]，阴极有效面积为 0.13 cm^2。

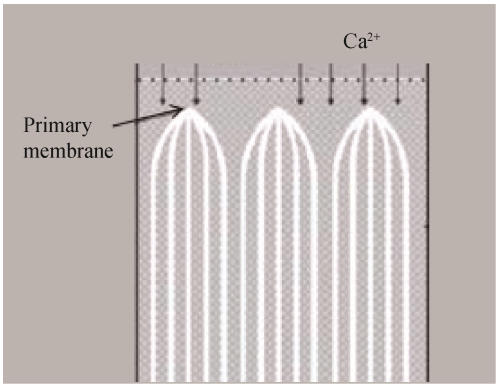
1.4　样品表征

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 650~800 ℃，测试之前首先在 650 ℃将 NiO 纳米颗粒还原为 Ni 粒子。用 JSM–7100F 型场发射扫描电子显微镜分析电池的形貌。

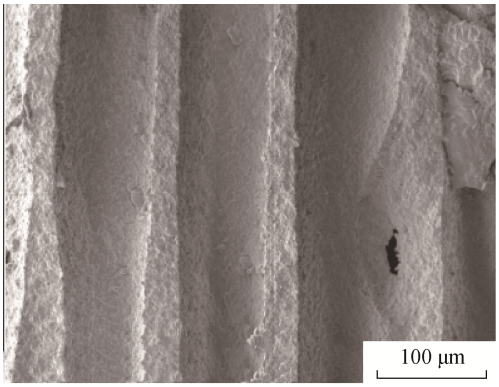
2　结果与讨论

2.1　直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池性能表征

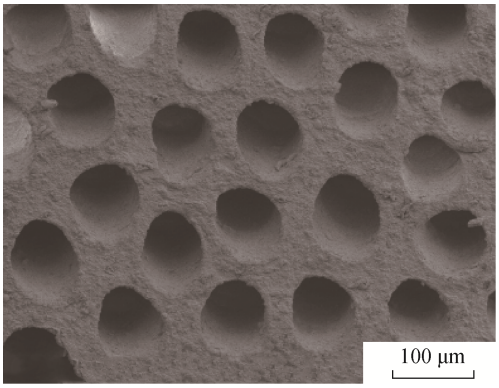
图 1a 为直孔阳极支撑体的形成示意图[5]，海藻酸盐离子凝胶法在反应的过程中，首先由金属阳离子(Ca^{2+})与浆料中的海藻酸根离子螯合形成一层仅允许阳离子通过的薄膜，金属阳离子在透过这层薄膜下渗的过程中形成毛细管结构。自薄膜开始，毛细管结构先呈伞状扩散而后高度有序排列，且孔径逐渐增大[5]。截取中间部位的坯体得到直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体。图 1b 和图 1c 分别为未还原的直孔 NiO–YSZ 复合阳极支撑体的纵向截面和横向表面 SEM 图，可以看出阳极支撑体内均匀分布着大量开放的直孔，孔径在 80 μm 左右。



(a) Scheme of alginate-based capillary gel formation[5]



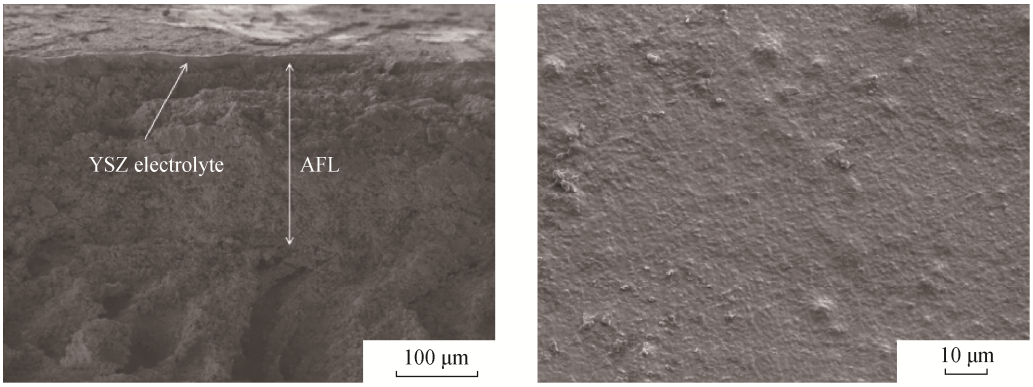
(b) Cross section of the straight-pored NiO–YSZ anode supports



(c) Surface section of the NiO–YSZ anode supports

图 1　直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of straight–pored NiO–YSZ anode supports



(a) Cross section of the anode functional layer and the YSZ films (b) Surface photographs of the electrolyte films

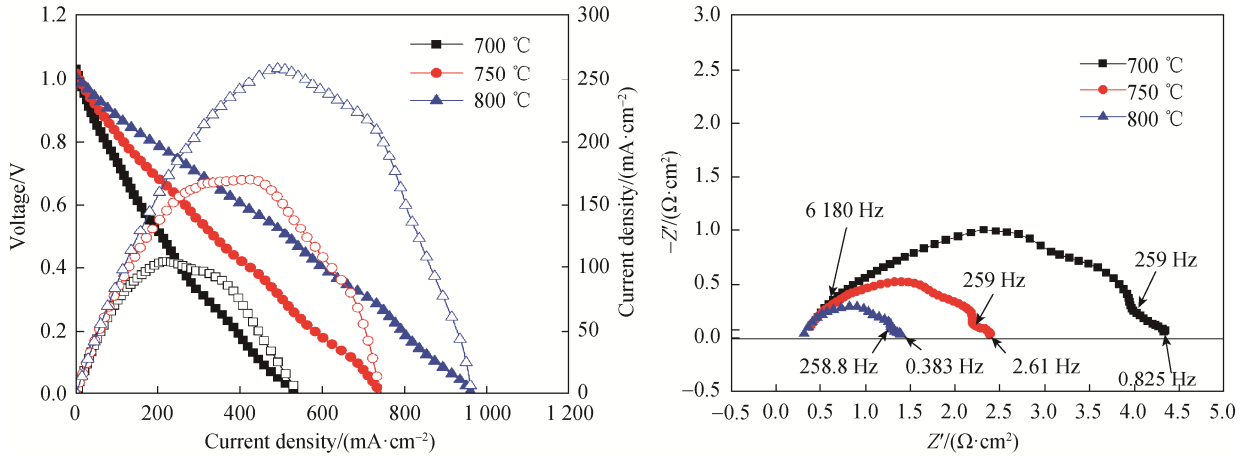
图 2 直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池的阳极功能层及电解质薄膜 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of AFL and electrolyte layer based on straight-pored Ni–YSZ anode supports

由于在开放的直通孔上制备电解质薄膜时存在浆料下渗的现象，较难制备出致密的电解质层。Guo 等[11]采用了 2 种不同配比的电解质浆料，在直孔 YSZ 支撑体上制备了致密的电解质薄膜，但制得的电解质膜厚度高达 175 μm，增大了离子的传输路径。在 800 ℃时，Ni–YSZ/YSZ/LSM–SDC 单电池的 Ohm 电阻 R_O 为 0.43 Ω·cm^2，与电解质支撑型单电池的 R_O 相当[13]。

为了进一步降低电解质的厚度，本研究首先在阳极支撑体上旋涂了 NiO–YSZ 阳极功能层，以阳极功能层作为衬底制备电解质薄膜。图 2 所示为阳极功能层及电解质薄膜的 SEM 照片，由图 2a 可以看出采用浆料旋涂法制得的阳极功能层厚度为 130 μm，YSZ 电解质膜的厚度为 27 μm，远小于 Guo 等[11]制备的电解质膜的厚度。图 2b 为 YSZ 电解质的表面形貌照片，可以看出制得的电解质层非常致密，薄膜表面无孔洞和裂缝存在。

以纯 H_2 作为燃料，空气作为氧化剂对直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池进行性能测试，其中氢气流速为 50 mL·min^{-1}，保护气体氩气的流速为 100 mL·min^{-1}。单电池在各个温度下的输出性能如图 3a 所示，在测试温度范围内电池的开路电压(OCV)均达到 1.0 V 以上，表明电解质薄膜足够致密，不存在漏气的现象，与图 2 所示的结果相一致。随着温度的升高，单电池的输出性能逐渐增大，800 ℃时的最大功率密度为 258 mW·cm^{-2}。图 3b 所示为单电池在开路条件下的阻抗谱图，其中高频弧与实轴的截点代表电池的 R_O，主要受到电解质电阻和接触电阻的影响。单电池在 800 ℃时的 R_O 为 0.31 Ω·cm^2，与 Guo 等采用浸渍法制备的单电池相比[11]，R_O 减少了约 27.9%。阻抗谱高频弧与低频弧之间的截距代表电池的总极化电阻，其中高频弧部分的极化电阻 R_H 主要与电极内部的电荷转移过程有关，低频弧部分的 R_L 与气体在电极表面的吸附与扩散有关[14]。800 ℃时，直孔 Ni–



(a) *I–V* curves of the single cell based on straight-pored Ni–YSZ anode supports (b) Impedance spectra of the single cell based on straight-pored Ni–YSZ anode supports under open circuit condition

图 3 直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池在不同温度下的电化学性能

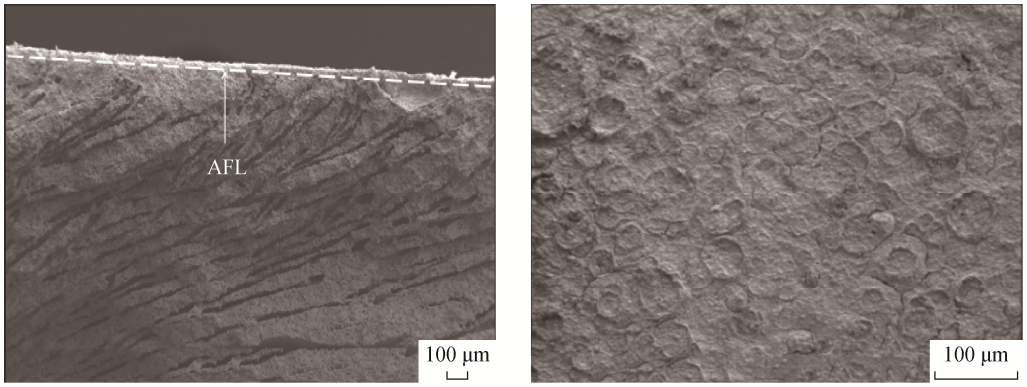
Fig. 3 Electrochemical performance of the single cell based on straight-pored Ni–YSZ anode supports

YSZ 阳极支撑型单电池的总极化电阻为 1.08 Ω·cm^2，其中低频段极化电阻 R_L 为 0.28 Ω·cm^2，占总极化电阻的 25.9%，高频段极化电阻 R_H 为 0.8 Ω·cm^2，占总极化电阻的 74.1%，表明 Ni–YSZ 阳极的独特直孔结构在反应气体的传输方面具有优势。单电池的功率密度与 Guo 等[11]用浸渍法制备的单电池相比仅提升了 1%，电池性能提升幅度较小，可能是由于阳极功能层厚度过大(130 μm)造成的。Shi 等[15]研究在有效的厚度范围内，阳极功能层能够增大电化学反应区域，加速电子和离子的传导速率，有利于电化学性能的提高，但是超过这个有效厚度，阳极功能层的优势就无法体现，此时的阳极功能层充当了集流体的作用。本研究在制备 AFL 时加入碳粉进行造孔，以增大 AFL 层的孔隙率，促进气体在 AFL 内的传输，但是并没有削弱 AFL 厚度对单电池性能的影响。

考虑到以上限制因素，进一步对直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池进行优化，利用海藻酸盐离子凝胶反应形成的独特薄膜结构，制备了一体化的直孔阳极支撑体和阳极功能层，以减小 AFL 的厚度，提升电池的性能。

2.2　基于一体化阳极结构的单电池性能表征

借助海藻酸盐离子凝胶法的独特成孔机制，将该初始薄膜作为阳极功能层，紧邻薄膜下方的多孔坯体作为阳极，制备了一体化的直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层。图 4a 为所制备的一体化 NiO–YSZ 阳极支撑体以及阳极功能层的截面 SEM 图，可以看出自阳极功能层起，阳极内分布着大量倾斜的连通孔道，孔道的倾斜与海藻酸盐离子凝胶法的成孔原理有关，金属阳离子在不断下渗的过程中，与海藻酸根离子发生螯合反应，先形成发散的伞状倾斜孔道，随着螯合反应向下进行，孔道呈有序排列[5]，如图 1a 所示。阳极支撑体内的孔径从上到下逐渐扩宽，大小在 20~60 μm 之间。阳极功能层的厚度约为 24 μm，远远小于旋涂法制备的阳极功能层(130 μm)。阳极功能层与阳极支撑体之间连接紧密，无分层现象。图 4b 为阳极功能层上表面的 SEM 图，可以观察到凹陷的圆形结构，这正是 Ca^{2+} 与海藻酸根离子螯合形成的选择透过孔。阳极功能层的表面较为致密，与 2.1 节中采用旋涂法制备的阳极功能层相比，一体化法制备的阳极功能层简化了单电池的制备流程，节约了制备时间和成本。



(a) Cross section of the integrated anode support and anode functional layer　　(b) Surface photographs of the anode functional layer

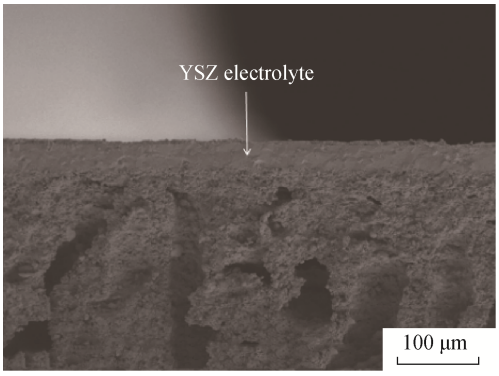
图 4　一体化的直孔 NiO–YSZ 阳极支撑体及阳极功能层的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photographs of the integrated substrates

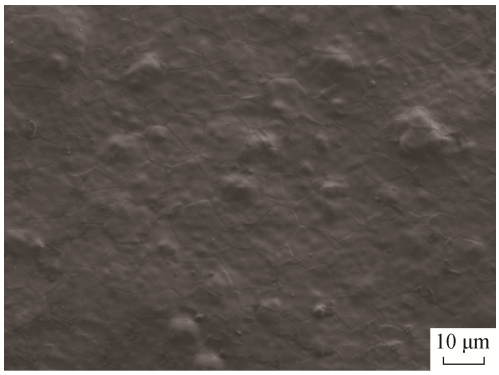
图 5a 为基于一体化阳极结构的电解质薄膜形貌，靠近电解质的部分为阳极功能层。由图 5a 可以看出，阳极功能层与电解质薄膜之间连接紧密，经还原后在阳极功能层内留下了微小的气孔。电解质薄膜厚度约为 26 μm，比 Guo 等[11]直接在直孔 YSZ 支撑体上制备的电解质薄膜厚度减小了 149 μm 。图 5b 为 YSZ 电解质膜的表面形貌照片。由图 5b 可以看出，薄膜表面无孔洞和裂缝存在，制得的 YSZ 电解质层非常致密。

以纯 H_2 作为燃料，空气作为氧化剂对一体化法制备的 Ni–YSZ/Ni–YSZ (AFL)/YSZ/LSM–SDC 单电池进行性能测试，其中氢气流速为 50 mL·min^{-1}，保护气体氩气的流速为 100 mL·min^{-1}。一体化法制备的单电池输出性能如图 6a 所示，800 ℃时，OCV 达到 1.1 V，此时最大功率密度为 365 mW·cm^{-2}，为直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池的 1.4 倍。图 6b 为基于一体化法制备的单电池在开路条件下的阻抗谱图。与直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池相比，二者的 R_O 阻值相近，但基于一体化法制备的单电池的总电阻明显减小，表明电池的极化阻抗有所减小。Shi

等[15]研究发现，阳极功能层的厚度超过一定值(30 μm)将会增大极化电阻值，而本研究利用一体化的制备方法将阳极功能层的厚度由 130 μm 减小至 26 μm，单电池的极化电阻值也随之减小，这与 Shi 等[15]的研究发现是一致的。对阻抗谱进一步分析，可以看出 800 ℃时，单电池高频段对应的电荷迁移电阻 R_H 为 0.37 Ω·cm^2，占总极化电阻阻值 32.2%，低频段对应的气相扩散电阻 R_L 为 0.78 Ω·cm^2，占总极化电阻阻值的 67.8%。Chen 等[16]研究发现，阳极功能层存在 1 个有效厚度，在有效厚度内，阳极功能层的存在将会促进电子和离子的传导速率。由此推断，本研究中基于一体化单电池的电荷迁移电阻 R_H 的减小可能得益于 AFL 厚度的降低。



(a) Cross section photographs of the electrolyte layer

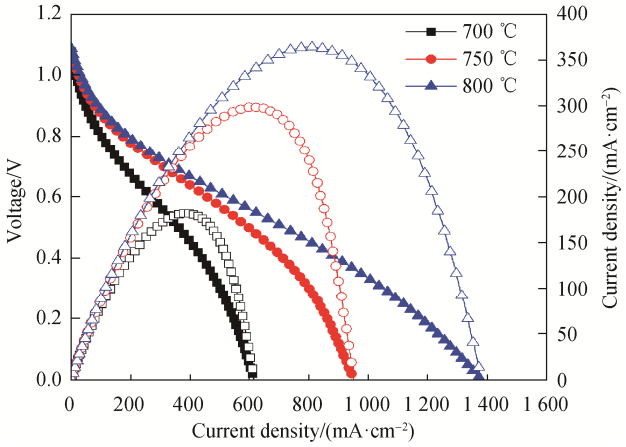


(b) Surface photographs of the electrolyte layer

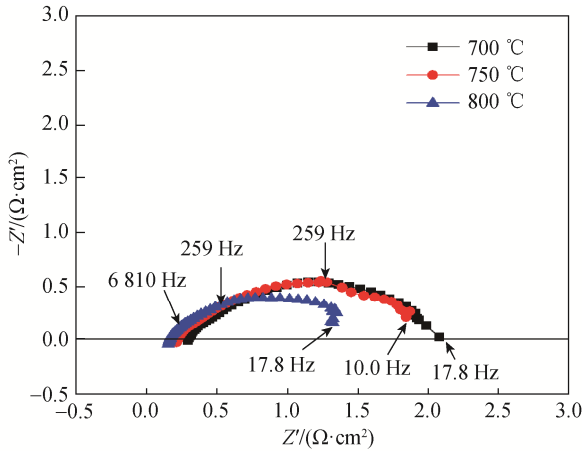
图 5 基于一体化阳极结构的电解质薄膜形貌

Fig. 5 SEM photographs of electrolyte layer based on the integrated substrates

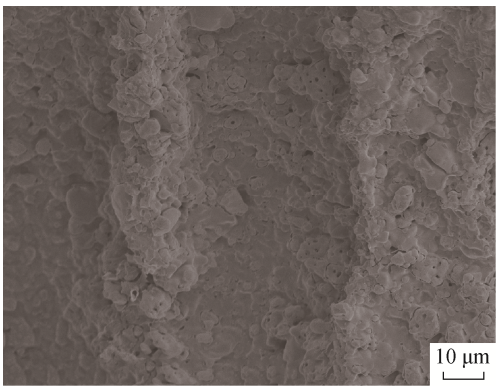
但是气相传输电阻 R_L 在总极化电阻中的占比有所增加，这可能是因为一体化阳极支撑体内不是垂直的直孔，并且孔径减小导致的。Eljaohari 等[5]研究发现，气体在直通孔道中传输时，孔径越大，气体传输速率越快。而结合直通孔的成孔原理与图 4a 可以发现，孔道在一体化法制备的阳极支撑体内的呈伞状分布，孔径呈现出逐渐增大的趋势，靠近 AFL 的孔径较窄，远离 AFL 的孔径较宽。一体化阳极支撑体内孔径(20~60 μm)比直孔 Ni–YSZ 阳极支撑体内的孔径(80 μm)要窄，反应气体在一体化的阳极支撑体以及阳极功能层中传输的阻力变大，故而基于一体化法制备的单电池，其 R_L 在极化电阻中的占比增大。



(a) *I–V* curves of the single cell based on the integrated substrates



(b) Impedance spectra of the single cell based on the integrated substrates under open circuit condition



(c) Enlarged Ni–YSZ pore channels.

图 6 基于一体化阳极结构的单电池在不同温度下的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of the single cell based on the integrated substrates at different temperatures

通过海藻酸盐离子凝胶法制备的直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型固体氧化物燃料电池和基于一体化阳极结构的单电池功率密度均小于传统阳极支撑型单电池，这可能是因为这 2 种 Ni–YSZ 阳极支撑体内部的反应位点主要集中在直通孔的内壁上，直孔阳极内部的三相反应区域面积较传统的多孔阳极小。孔壁内侧仅存在少数微小的气孔，如图 6c 所示，孔壁较为致密，孔道与孔道之间并不连通，导致阳极内的反应位点大大减小。虽然阳极内分布的直通孔道在一定程度上促进了反应物和生成物在阳极内部的传输，但是阳极内反应位点不足的问题限制了直通孔阳极单电池的性能。Long 等[9]报道了通过调节固相含量和金属阳离子浓度，可以调节直孔的孔径大小和孔壁厚度，后续研究有望通过这些方式，增大 Ni–YSZ 阳极内的三相反应区域，或者向孔壁中适量引入造孔剂，进一步增大孔壁内部的反应位点，提高电池的性能。

3　结论

通过海藻酸盐离子凝胶法，制备了直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型固体氧化物燃料电池和基于一体化阳极结构的单电池。通过在直孔 Ni–YSZ 阳极支撑体上旋涂阳极功能层，减小了电解质膜的厚度，但制得的阳极功能层厚度过大。

在此基础上进一步优化研究方案，制备了一体化的直孔 Ni–YSZ 阳极支撑体及阳极功能层，极大的减小了阳极功能层的厚度，在降低了制备成本、简化了制备流程的同时，提升了电池的性能。基于一体化法制备的单电池在 800 ℃时开路电压为 1.1 V，最大功率密度为 365 $mW \cdot cm^{-2}$，是直孔 Ni–YSZ 阳极支撑型单电池的 1.4 倍。海藻酸盐离子凝胶法为 SOFC 阳极支撑体以及阳极功能层的制备提供了新思路，为直孔陶瓷表面镀膜提供了新方法。

参考文献:

[1] 李箭. 固体氧化物燃料电池: 发展现状与关键技[J]. 功能材料与器件学报, 2007(6): 683–690.
LI Jian. J Funct Mater Dev (in Chinese), 2007(6): 683–690.

[2] TOSHIAKI Y, HIROFUMI S, HAMAMOTO K, et al. Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid oxide fuel cell performance in the intermediate temperature[J]. Hydrogen Energy, 2014, 39(34): 19731–19736.

[3] MCCOPPIN J, BARNEY I, MUKHOPADHYAY S, et al. Compositional control of continuously graded anode functional layer[J]. J Power Sources, 2012, 215: 160–163.

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

[5] ELJAOUHARI A A, MULLER R, KELLERMEIER M, et al. New anisotropic ceramic membranes from chemically fixed dissipative structures[J]. Langmuir, 2006, 22: 11353–11359.

[6] 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.

[7] CHEN X, LIN J, SUN L, et al. Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer[J]. Electrochim Acta, 2019, 298: 112–120.

[8] XUE W, SUN Y, HUANG Y, et al. Preparation and Properties of Porous alumina with highly ordered and unidirectional oriented pores by a self–organization process[J]. J Am Ceram Soc, 94(7): 1978–1981.

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

[10] 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]. 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.

[11] 郭祥, 田彦婷, 吴萍萍, 等. 直通孔陶瓷在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 887–893.
GUO X, TIAN Y T, WU P P, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(6): 887–893.

[12] 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.

[13] CHANG H, YAN J, CHEN H L, et al. Preparation of thin electrolyte film *via* dry pressing/heating/quenching/calcining for electrolyte-supported SOFCs[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 9866–9870.

[14] JIANG S P, WEI W. Fabrication and performance of GDC-impregnated (La, Sr) MnO_3 cathodes for intermediate temperatures solid oxide fuel cell[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152: A1398–A1408.

[15] 石纪军, 程亮, 罗凌虹, 等. 阳极功能层厚度对中温固体氧化物燃料电池电性能的影响[J]. 佛山陶瓷, 2014, 24(12): 17–19+32.
SHI J J, CHENG L, LUO L H, et al. J Foshan Ceram (in Chinese), 2014, 24(12): 17–19+32.

[16] 陈孔发, 吕喆, 陈相君, 等. 阳极功能层对燃料电池性能的影响[J]. 电源技术, 2009, 33(1): 21–23.
CHEN K F, LV Z, CHEN X J, et al. J Chin Power Source (in Chinese), 2019, 33(1): 21–23.