

流延成型法制备高性能阳极支撑固体氧化物燃料电池

谭 楷¹, 颜晓敏¹, 田丰源^{1,2}, 夏美荣¹, 周明扬¹, 刘 江¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘 要: 开发高性能的阳极支撑固体氧化物燃料电池(SOFC)有助于实现其低温化, 而电池的制备工艺及结构参数对电池的性能影响显著。流延成型法是一种廉价且可以实现批量生产的电池制备方法。采用流延成型法制备阳极支撑 SOFC, 并研究阳极支撑体造孔剂种类、阳极功能层的厚度及孔隙度、电解质厚度等因素对电池性能的影响。当使用 PMMA 作为阳极支撑体造孔剂、阳极功能层厚度约 12 μm 且功能层内不添加造孔剂时, 阳极结构最好; 减少电解质厚度能显著地降低 Ohmic 阻抗, 但电解质过薄也会导致电解质的强度不够, 影响电池的稳定运行。采用优选的阳极结构、电解质厚度为 8 μm 的阳极支撑 SOFC 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的最大功率密度达到 1.2 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 流延成型; 阳极支撑; 造孔剂; 阳极功能层

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1661-08

网络出版时间: 2022-5-31



High-Performance Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells Prepared by Tape Casting Technique

TAN Kai¹, YAN Xiaoming¹, TIAN Fengyuan^{1,2}, XIA Meirong¹, ZHOU Mingyang¹, LIU Jiang¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

Abstract: The development of high-performance anode-supported solid oxide fuel cells (SOFCs) contributes to reducing the working temperature of SOFCs, and the preparation process and structural parameters of cells have a significant impact on the performance. Tape casting is a cheap and mass-produced cell fabrication method. In this paper, anode-supported SOFCs were prepared by a tape casting technique. The effects of pore-former type in anode support, the thickness and porosity of the anode functional layer and the thickness of the electrolyte on the SOFC performances were investigated. An anode functional layer with the thickness of about 12 μm was prepared when PMMA was used as a pore-former of the anode support, thus obtaining a preferred anode structure. Reducing the thickness of the electrolyte can reduce the ohmic resistance, but a too thin electrolyte can lead to the insufficient strength of electrolyte, affecting the stable operation of SOFCs. An anode-supported SOFC with the optimized anode and an electrolyte thickness of 8 μm has a peak power density of 1.2 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: solid oxide fuel cell; tape casting; anode-supported; pore-former; anode functional layer

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有转换效率高、环境污染小、对各种燃料适应性强等优点, 是一种很有前景的发电装置^[1]。SOFC 由多孔阴极、多孔阳极和致密电解质 3 部分组成, 主要包括电解质支撑型和电极支撑型 2 种结构。在电解质支撑型 SOFC

中, 电解质的厚度一般大于 150 μm , 电解质部分的欧姆阻抗是影响电池性能的关键。对于普遍使用的钇稳定化氧化锆(YSZ)电解质, 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的电阻率大约为 50 $\Omega\cdot\text{cm}$, 即使电解质支撑体的厚度只有 150 μm , 其面积比电阻也高达 0.75 $\Omega\cdot\text{cm}^{[2]}$ 。为提升

收稿日期: 2021-11-05。 修订日期: 2021-12-23。

基金项目: 国家自然科学基金(91745203, U1601207)。

第一作者: 谭 楷(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘 江(1963—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-05. Revised date: 2021-12-23.

First author: TAN Kai (1997—), male, Master candidate.

E-mail: tk934734596@163.com

Correspondent author: LIU Jiang (1963—), Female, Ph.D., Professor.

E-mail: jiangliu@scut.edu.cn

性能, 需要提高工作温度以增加 YSZ 电解质的电导率。然而, 高工作温度也会导致高温下第 2 相的形成、电极烧结和电极/电解质界面扩散等问题, 影响电池的性能和寿命^[3]。相比之下, 在电极支撑型特别是广泛使用的阳极支撑型 SOFC 中, 足够厚度的阳极起到支撑作用, 利用阳极(如 Ni-YSZ)和电解质(如 YSZ)之间的兼容性, 允许在高温下共烧, 可以制备很薄的电解质, 从而可以极大地降低 Ohmic 极化, 使 SOFC 的低温化成为可能。降低工作温度也是实现 SOFC 的商业化必经之路^[4–5]。

在具有薄电解质的阳极支撑型电池的极化过程中, 活化极化与浓差极化的影响可能超过 Ohmic 极化, 而它们与阳极的结构直接相关。针对目前应用最为广泛的 Ni-YSZ 阳极支撑型电池, 许多研究者发现改善阳极的结构可以有效的提高电池性能。王涵多等^[6]采用挤出成型法制备了阳极基体分别添加石墨、可溶性淀粉、玉米淀粉 3 种不同造孔剂的 Ni-YSZ 阳极支撑型管式 SOFC, 结果表明: 采用玉米淀粉为造孔剂时阳极基体微观结构和性能较好。电池在 800 °C 时的峰值功率密度为 241 mW·cm⁻²。于波等^[7]发现采用 PMMA 作为阳极支撑体造孔剂可以显著降低水电解过程中水蒸气的扩散阻力, 提高 SOEC 的电解效率和制氢性能。当 PMMA 的添加量为 10% (质量分数) 时, 阴极材料的孔隙率高达 45%, 孔形规整分布均匀。Hwan 等^[8]发现设置阳极功能层可以增加反应活性位点的数量, 提高阳极与电解质之间的黏附力, 从而提升电池性能。在其工作中, 采用 20 μm 厚度的功能层时, 在 700 °C 时功率密度达到 730 mW·cm⁻²。Kong 等^[9]介绍了一种多层 Ni-YSZ 阳极结构, 阳极功能层由几个子层构成, 其颗粒尺寸和 Ni 含量呈梯度分布。其研究发现阳极有效电化学反应区的厚度约为 40~50 μm, 具有梯度结构的阳极功能层对于三相界的形成和气体传输更有优势, 800 °C 的最大功率密度为 467 mW·cm⁻²。

流延成型法是一种廉价且可以实现批量生产的电池制备方法。相比于压片法、浸渍提拉法等许多其他的电池制备工艺需要预先将阳极基体烧制到约 1 000 °C, 使基体具有一定的强度后才能再进行后续电解质制备的过程, 将流延成型法制备的阳极膜和电解质膜生坯叠加后共烧结的工艺只需要进行 1 次热处理, 这将显著降低电池的制造成本并缩短生产周期^[10–11]。然而, 在利用流延成型法制备阳极支撑型电池的过程中, 电池的结构对性能的影响显著。

若要获得高性能的电池, 则需要针对电池的制备及结构参数进行调整和优化。尽管已有的一些关于结构优化的研究具有一定指导意义, 但相关参数(比如阳极造孔剂种类、功能层厚度等)在流延体系中的效果并非最佳, 仍需得到进一步研究, 以获得优选的流延成型法电池制备工艺。

本工作采用流延成型法制备 Ni-YSZ 阳极支撑型 SOFC, 探究了阳极支撑体造孔剂种类、阳极功能层的厚度及孔隙率、电解质的厚度等因素对电池性能的影响, 以获得高性能阳极支撑 SOFC 的流延成型法制备工艺和结构参数。

1 实验

1.1 流延成型法制备 Ni-YSZ/YSZ 半电池

阳极支撑体采用质量分数比为 NiO:YSZ:造孔剂=50:50:15 的浆料流延制备。分别选用 3 种造孔剂: 玉米淀粉(99.0%, 上海麦克林生化科技有限公司)、PMMA (99.0%, 5 μm 单分散, 广州旺鑫塑胶化工厂)和玉米淀粉与 PMMA 按质量比 1:1 的混合粉料。用于流延的浆料需要进行 2 个步骤的球磨过程处理。首先将 18 g NiO(99.5%, 加拿大 Inco)、18 g YSZ (99.9%, 宜兴市三赛超细粉体有限公司)、5.4 g 造孔剂和 1.3 g 三乙醇胺(TEA, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司)分散剂加入至 31 g 无水乙醇(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂)溶剂中, 通过行星式球磨机(南京大冉科技有限公司)以 300 r/min 的转速球磨 1.5 h; 然后加入 21 g 聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 99.5%, 上海阿拉丁试剂有限公司)-乙醇黏结剂(PVB, 质量分数为 20%)、2.52 g 聚乙二醇(PEG, 99.5%, 上海阿拉丁试剂有限公司)和 2.52 g 邻苯二甲酸二辛酯(DOP, 99.5%, 上海阿拉丁试剂有限公司)增塑剂, 再次以 300 r/min 的转速球磨 1 h, 得到流延浆料。然后通过宽度为 6 cm 刮刀使浆料在流延机(合肥科晶材料技术有限公司)上均匀地涂覆成薄膜, 等待溶剂挥发后再将薄膜揭下。单层流延生坯膜的宽度即刮刀的宽度为 6 cm、厚度为 40 μm。阳极功能层膜的制备方法与支撑体相同, 只是功能层中没有添加造孔剂或添加质量分数为 5% 的 PMMA (2 μm 单分散)造孔剂, 其生坯膜的厚度调整为 15 μm。

文献[12–13]研究表明: 在 YSZ 中掺杂适量的 Al₂O₃ 可以通过提高晶界的迁移率来促进晶粒生长, 改善烧结性能。此外, 还可以降低晶界电阻, 提高电解质的氧离子电导率。当 Al₂O₃ 掺入量为 4% (质

量分数)时,性能最好。因此,电解质薄膜采用掺入 4% Al_2O_3 (99.5%, 淄博信富盟化工有限公司)烧结助剂的 YSZ 电解质材料制备,操作过程与上述相同。原料为 35 g YSZ、1.4 g Al_2O_3 烧结助剂、0.7 g TEA, 14 g PVB-乙醇(PVB 的质量分数为 20%)、1.05 g DOP、1.4 g PEG 和 33 g 无水乙醇。单层电解质生坯膜的厚度为 5 μm 。流延浆料成分如表 1 所示。

表 1 浆料成分表
Table 1 Slurry for tape casting

Anode support	Electrolyte	Mass/g
NiO		18.00
YSZ		18.00
Pore former		5.40
TEA		1.30
PEG		2.52
DOP		2.52
PVB-Ethanol		21.00
Ethanol		31.00
	YSZ	35.00
	Al_2O_3	1.40
	TEA	0.70
	PEG	1.40
	DOP	1.05
	PVB-Ethanol	14.00
	Ethanol	33.00

电池中阳极支撑体、功能层和电解质的厚度分别通过叠加的薄膜层数控制。通过压片机(PCH-600C, 天津中环电炉有限公司)将 14 层的阳极支撑体薄膜以及一定层数的功能层薄膜和电解质薄膜叠加在一起,并在 20 MPa 的压力下(设备压力表示数)保持 10 min 使其紧密结合,再用打孔器制备直径为 13 mm 的扣式生坯。最后,将生坯在高温马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司)中 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 4 h 得到具有不同结构的 Ni-YSZ/YSZ 半电池。单层阳极支撑体焙烧后的厚度约为 30 μm , 单层阳极功能层焙烧后的厚度约为 12 μm , 单层电解质焙烧后的厚度约为 4 μm 。烧结制度曲线如图 1 所示。

1.2 阴极和全电池的制备

Ag-GDC 金属陶瓷电极具有良好的电导率、氧还原催化活性以及稳定性。此外,该电极材料还具有制备过程简单的特点,已经被作为 SOFC 的阴极材料应用于许多研究^[14-15]。采用 Ag-GDC 作

为阴极材料,按照 Ag:GDC=7:3 的质量比称取银浆(DAD-87, 上海市合成树脂研究所)和 GDC (99.9%, $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, 中科院宁波材料技术与工程研究所)粉末置于研钵中研磨均匀得到混合粉体。再按照质量比混合粉体:PVB-松油醇(其中含有 PVB 质量分数为 10%)=6:4 加入有机黏结剂制备成阴极浆料。采用涂刷法将阴极浆料涂在电解质上,并在 850 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h, 得到全电池。电池的有效面积为 0.2 cm^2 。由于所有电池采用具有相同的阴极制备方式,因此在电池性能的比较中可以忽略阴极的影响。然后在电极表面用银浆画上银网格作为电荷收集体,并用银浆将电池封接在石英管上。最后将电池连接银线作为导线,准备测试。

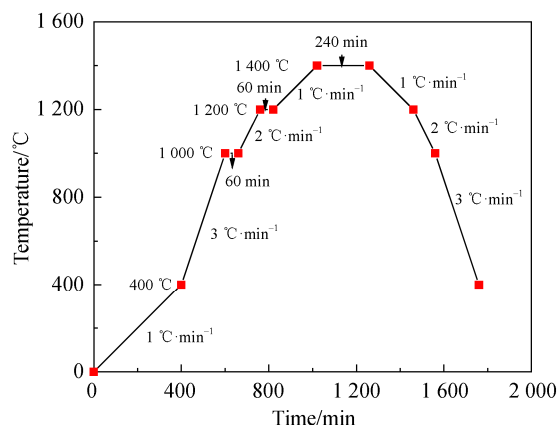


图 1 电池烧结制度曲线

Fig. 1 Sintering process curve of prepared cells

1.3 样品表征

用 Archimedes 排水法进行阳极孔隙率测试^[16]。测试过程为:首先称量样品的质量(M_1);然后将样品放入纯水中加热至沸腾,并保持沸腾状态约 1 h,使水完全充满阳极中的孔隙;待水冷却至室温后,再称量饱和样品在水中的质量(M_2)。取出样品,小心擦干样品表面的水分,快速称量饱和试样在空气中的质量(M_3),通过式(1)计算样品的孔隙率 q :

$$q = \frac{100(M_3 - M_1)}{M_3 - M_2} \quad (1)$$

用日立 SU8010 型高分辨场发射扫描电子显微镜分析电池的截面形貌。为了消除测试过程中的荷电效应,在测试前需对样品进行喷金处理。用 Ivium A07095 型电化学工作站测试电池的电化学性能。电流-电压(I - V)特征曲线的测试条件:扫描速率为 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压范围为 1.1-0 V。电化学阻抗谱测试的条件为:频率范围为 100K Hz-100m Hz,交流信

号电压振幅为 10 mV。电池测试过程中阳极处于加湿的氢气(H_2O 的体积分数为 3%)氛围中, 氢气的流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 阴极侧暴露于空气环境中。电池测试温度为 800°C 。

2 结果与讨论

2.1 造孔剂对阳极支撑体及电池性能的影响

Ni-YSZ 阳极支撑型电池的陶瓷生坯需要经过高温(本研究为 1400°C)焙烧成型, 以保证 YSZ 电解质的致密性。然而, 高温烧结使得阳极支撑体的孔隙率极低, 不能满足 SOFC 正常工作的要求(孔隙率大于 30%), 因此, 需要添加造孔剂以增加阳极支撑体孔隙率。玉米淀粉和 PMMA 都是常用的造孔剂, 都具有不同的造孔效果。为此保持电解质和阳极功能层结构相同, 只改变阳极支撑体使用的造孔剂种类制备了不同电池, 来选择合适的造孔剂。

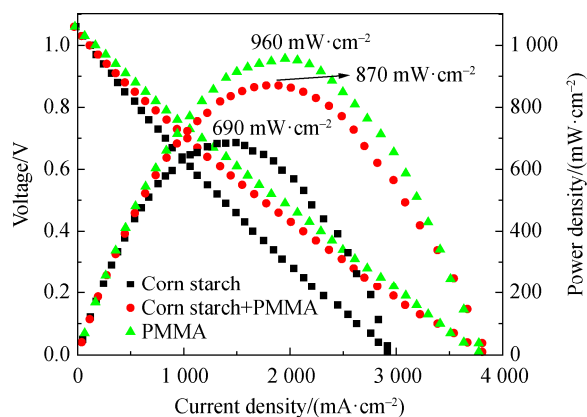
图 2 是分别采用质量分数为 15% 的玉米淀粉、玉米淀粉+PMMA 和 PMMA 造孔剂的阳极支撑型 SOFC 在 800°C 的输出性能和电化学阻抗谱。由图 2a 可见, 3 种电池的开路电压都大于 1.06 V, 接近理论电压(1.1 V), 表明电池气密性良好。对比 3 种电池, 使用 PMMA 造孔剂的电池具有最高的功率密度, 为 $960 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 只使用玉米淀粉的性能最低。由图 2b 可见, 使用 PMMA 造孔剂具有最小的极化阻抗 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而使用玉米淀粉时电池的极化阻抗明显大于 PMMA, 这可能是由于阳极支撑体使用不同造孔剂时, 其孔隙结构和孔隙率不同, 使得气体在阳极内的扩散输运过程受到的阻碍程度不同导致。

图 3 为上述 3 种电池的截面 SEM 照片。由图 3 可见, 3 种电池均具有基本相同的电解质和阳极功能层(AFL)结构, 因此电池的性能差异主要由阳极支撑体结构的不同造成。由玉米淀粉造孔剂形成的孔洞形状无规则, 且孔隙分布不均匀, 容易只在局部形成较大的孔, 增加了传质阻力; 而由 PMMA 形成的孔洞类似于圆球状, 孔径为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$, 孔隙分布相对均匀, 而且孔洞之间彼此联通。通过 Archimedes 法测试了使用 3 种造孔剂的阳极孔隙率, PMMA 的最高, 为 62%; 玉米淀粉+PMMA 次之, 为 54%; 玉米淀粉最低, 为 40%。其结果印证了输出性能和阻抗谱中极化阻抗的差异, 说明使用 PMMA 作为造孔剂更有利于气体在阳极的扩散和传输。

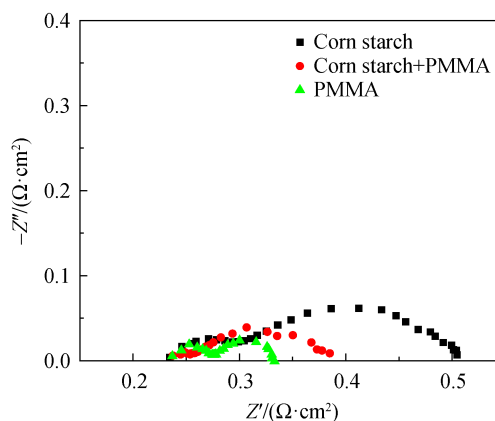
2.2 阳极功能层结构对电池性能的影响

在阳极支撑体和电解质间增设一层相对于支撑

体孔隙度较小的阳极功能层被认为是扩大三相边界(TPB)面积, 增加反应活性位点的有效方式。因为 SOFC 中的阳极反应实际上主要发生在阳极功能层区域内, 并且受到从阳极孔扩散传输的氢气、YSZ 相传导的氧离子以及 Ni 相传导的电子空间限制。因此, 优化阳极功能层结构可以提高 SOFC 的电化学性能。



(a) Output performance



(b) Electrochemical impedance spectroscopy

图 2 阳极支撑体使用不同造孔剂的电池性能对比曲线
Fig. 2 Electrochemical performances of single cells with anode supports respectively prepared by adding three types of pore-formers

2.2.1 功能层的厚度 尽管上述实验中电池(如图 3c)采用厚度约为 $12 \mu\text{m}$ 的功能层时获得了较好性能, 但是最优的功能层厚度仍有必要进一步探究。为此, 在图 3c 电池的基础上, 保持电池其他部分结构一致, 仅改变功能层厚度, 制备了不同电池。

图 4 为具有不同厚度功能层的电池在 800°C 的输出性能和电化学阻抗谱。由图 4a 可见, 通过增设功能层可以明显提高电池的性能, 而且功能层的

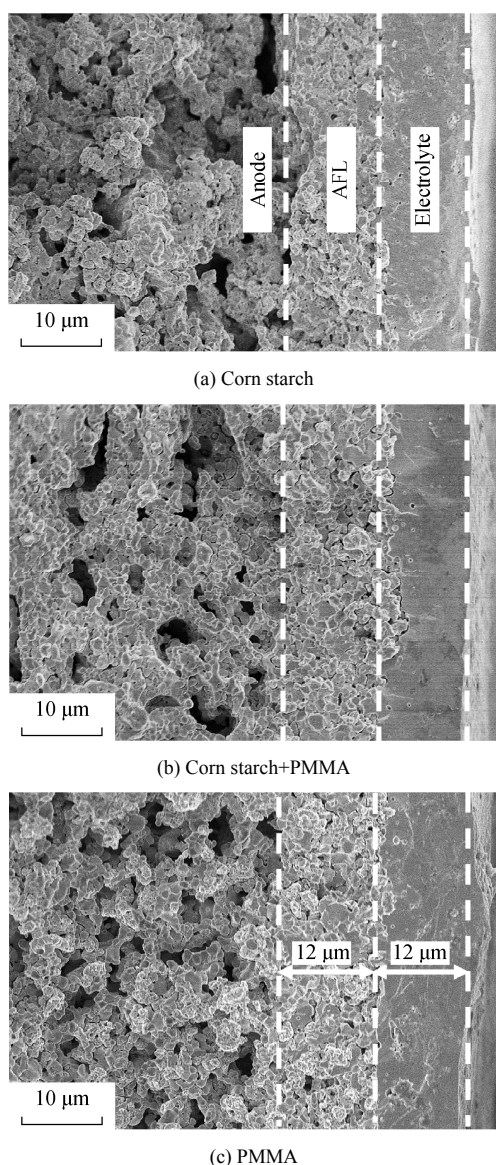


图 3 阳极支撑体使用 3 种不同种类造孔剂的电池截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of cross-sectional view of anode supports prepared by adding three different types of pore-formers

佳厚度约 $12\ \mu\text{m}$, 继续增加功能层厚度反而导致电池输出性能的下降, 此外, 还观察到未制备功能层的电池开路电压更低。这是因为没有功能层的电池的电解质膜直接制备在大孔隙的阳极支撑体上, 电解质薄层出现针孔缺陷的几率很大, 导致电解质层不够致密; 而添加功能层后, 由于它的孔隙明显小于阳极支撑体, 使得与其直接接触的电解质薄层具有更好的结构。同时, 功能层也能提供更多的反应三相界, 减小活化极化; 但功能层的厚度过大也会不利于气体的传输。功能层的厚度有最佳值, 在此项工作中, 该最佳值为 $12\ \mu\text{m}$ 。由图 4b 可知, 各电池的 Ohmic 电阻相差不大, 但没有功能层的电池

的极化电阻远大于有功能层的电池, 这跟上述分析一致。

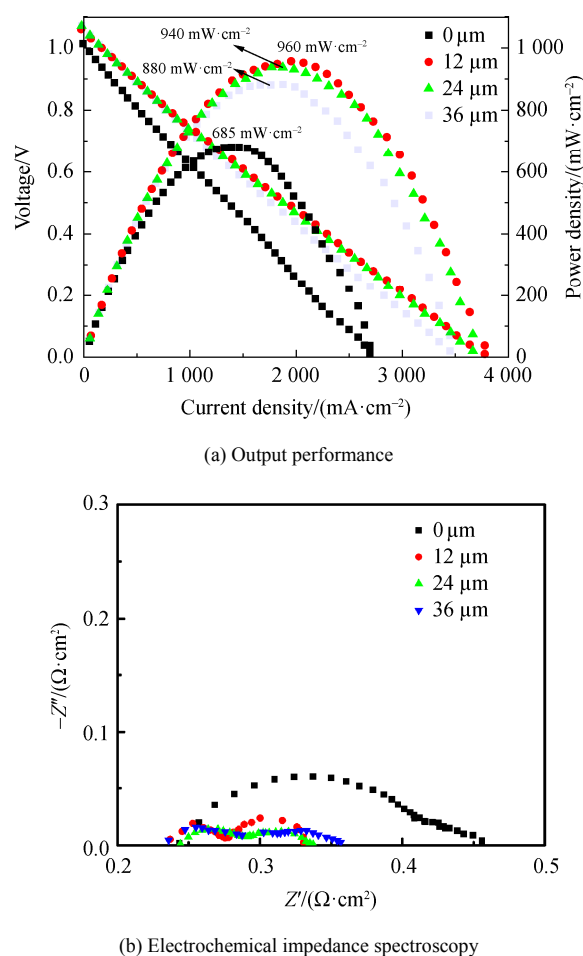


图 4 具有不同厚度功能层的电池性能对比曲线

Fig. 4 Electrochemical performance of single cells with AFL with different thicknesses

图 5 为具有不同厚度功能层的电池截面 SEM 照片。对比图 5 和图 3c 可以看出, 各电池的支撑体结构相似, 电解质厚度均约 $12\ \mu\text{m}$, 电池性能的差异主要由功能层的厚度不同造成。没有功能层的电池其与电解质接触的阳极区域存在较大的孔洞; 而添加功能层后, 该区域孔隙度明显小于阳极支撑体, 而且使得阳极与电解质的接触更紧密, 接触面更大。这进一步验证了对于电池性能的分析。

2.2.2 功能层的孔隙度 上述实验中电池(如图 3c)其功能层在制备过程中需要焙烧至 $1400\ ^\circ\text{C}$, 使得未添加造孔剂的功能层孔隙度很小, 氢气还原后约为 15%。为探讨孔隙率是否会影响气体的传输, 本工作在功能层中添加少量造孔剂调控其孔隙结构制备了电池。图 6a 和 6b 分别为功能层中未使用造孔剂及使用质量分数为 5% 的 PMMA ($2\ \mu\text{m}$, 单

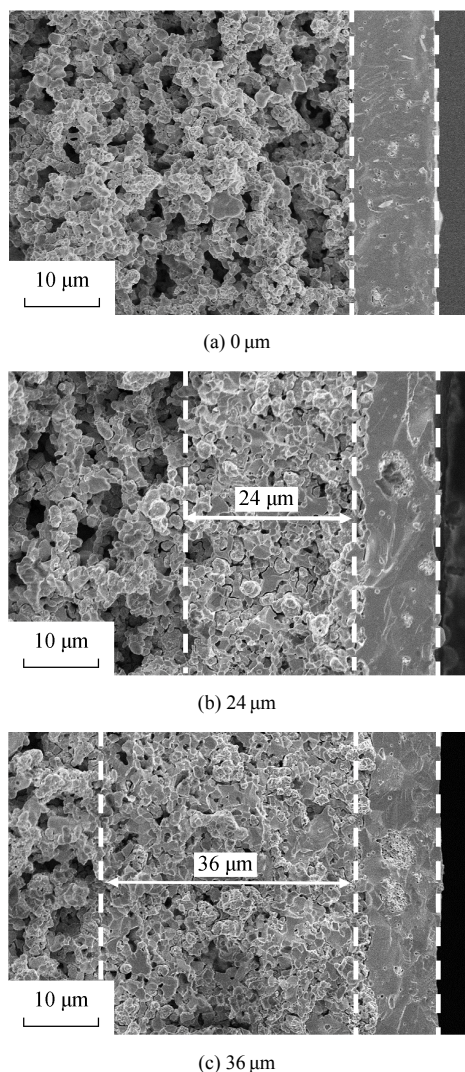
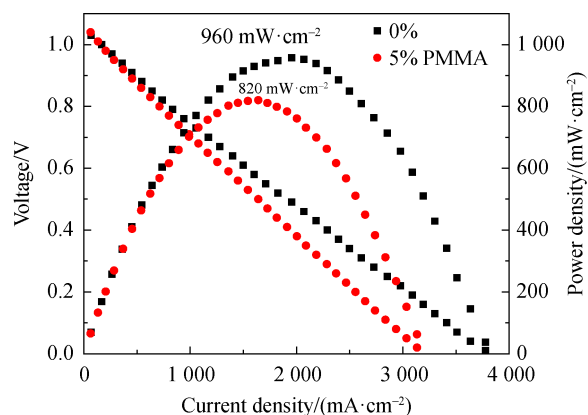


图 5 具有不同厚度功能层的电池截面 SEM 照片

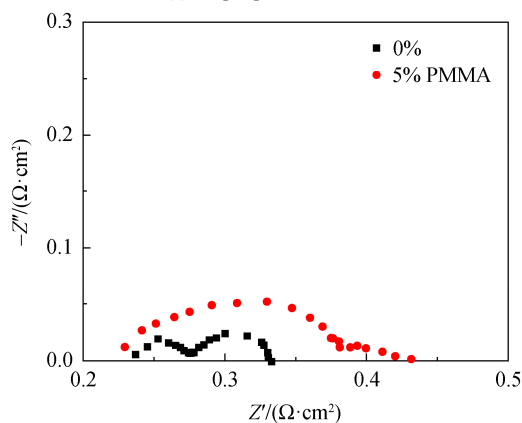
Fig. 5 SEM images of cross-sectional view of AFL with different thicknesses

分散)造孔剂的电池在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的输出性能和电化学阻抗谱,可见,功能层添加 PMMA 造孔剂后电池的性能反而低于未添加造孔剂的电池。功能层中添加造孔剂后的电池极化电阻明显增大,表明通过增加孔隙率获得的浓差极化减小值,远小于由于三相界的减少引起的活化极化增加值。图 6c 为功能层使用质量分数为 5% 的 PMMA ($2\text{ }\mu\text{m}$, 单分散)造孔剂的电池截面图。对比图 6c 与图 3c 可以看出,2 种电池的支撑体结构相似,功能层和电解质厚度分别对应一致,均约为 $12\text{ }\mu\text{m}$,因此电池的性能差异主要由功能层的孔隙结构不同造成。功能层添加造孔剂后,该区域内以及与电解质的接触面都具有许多孔洞,孔径约为 $300\sim 400\text{ nm}$,孔隙率约为 28%。以上性能和微观形貌结果表明,在阳极支撑 SOFC 的结构中,阳极越接近电解质的地方越需要相对致

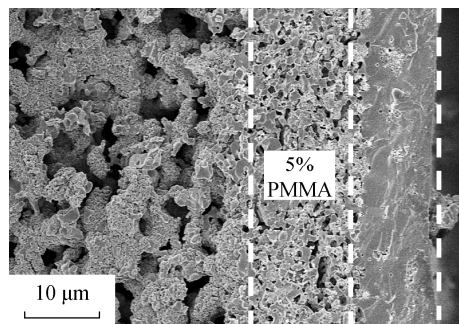
密,而在远离电解质的地方需要大的孔洞和孔隙率以利于气体的传输。



(a) Output performance



(b) Electrochemical impedance spectroscopy



(c) Cross-sectional view of an AFL added 5% PMMA as pore-former

图 6 阳极功能层添加不同量造孔剂的电池性能图以及添加质量分数为 5% 的 PMMA 造孔剂的电池 SEM 截面照片

Fig. 6 Electrochemical performance of single cells respectively prepared by adding different amounts of pore-formers in AFL and SEM image of cross-sectional view of an AFL added 5% PMMA as pore-former

2.3 电解质厚度对性能的影响

电解质的厚度是影响 Ohmic 电阻的关键,减少电解质厚度能极大的提升性能。通过流延成型工艺可以控制电解质的厚度并获得薄且致密的电解

质。图 3c 为电池中电解质的厚度为 $12\ \mu\text{m}$, 在其基础上, 保持阳极(包括支撑体和功能层)结构一致, 仅改变电解质的厚度, 探究电解质厚度对电池性能的影响。

图 7 为具有不同电解质厚度电池的输出性能、电化学阻抗谱、以及电解质厚度为 $8\ \mu\text{m}$ 的电池截面 SEM 照片。由图 7a 可见, 当电解质厚度由 $12\ \mu\text{m}$ 减小到 $8\ \mu\text{m}$ 时, 性能明显提升, 最大功率达到 $1.2\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由图 7b 可见, 减小电解质厚度后极化阻抗没有变化, 而 Ohmic 电阻从电解质为 $12\ \mu\text{m}$ 时的 $0.23\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小到 $8\ \mu\text{m}$ 时的 $0.20\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。电池的欧姆电阻主要来源于电解质、电极和电荷收集器等,

根据上述数据可计算出电解质厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 和 $8\ \mu\text{m}$ 的电池的电解质 Ohmic 电阻分别为 $0.09\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.06\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 而其他来源的 Ohmic 电阻为 $0.14\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。上述结果表明, 虽然降低电解质厚度可以使电池性能在一定程度上得到提高, 但电解质厚度之外的因素对欧姆电阻的影响也不容忽视, 电极的导电率以及电荷收集的有效性对电池的性能起到同样作用的影响。同时, 电解质的厚度减小也是有限度的, 当电解质厚度继续减小到 $4\ \mu\text{m}$ 时, 尽管开始电解质结构良好, 但不能耐受长时间的运行, 容易发生电解质破裂。因此, 电解质的厚度不能过薄, 需要满足一定的强度。

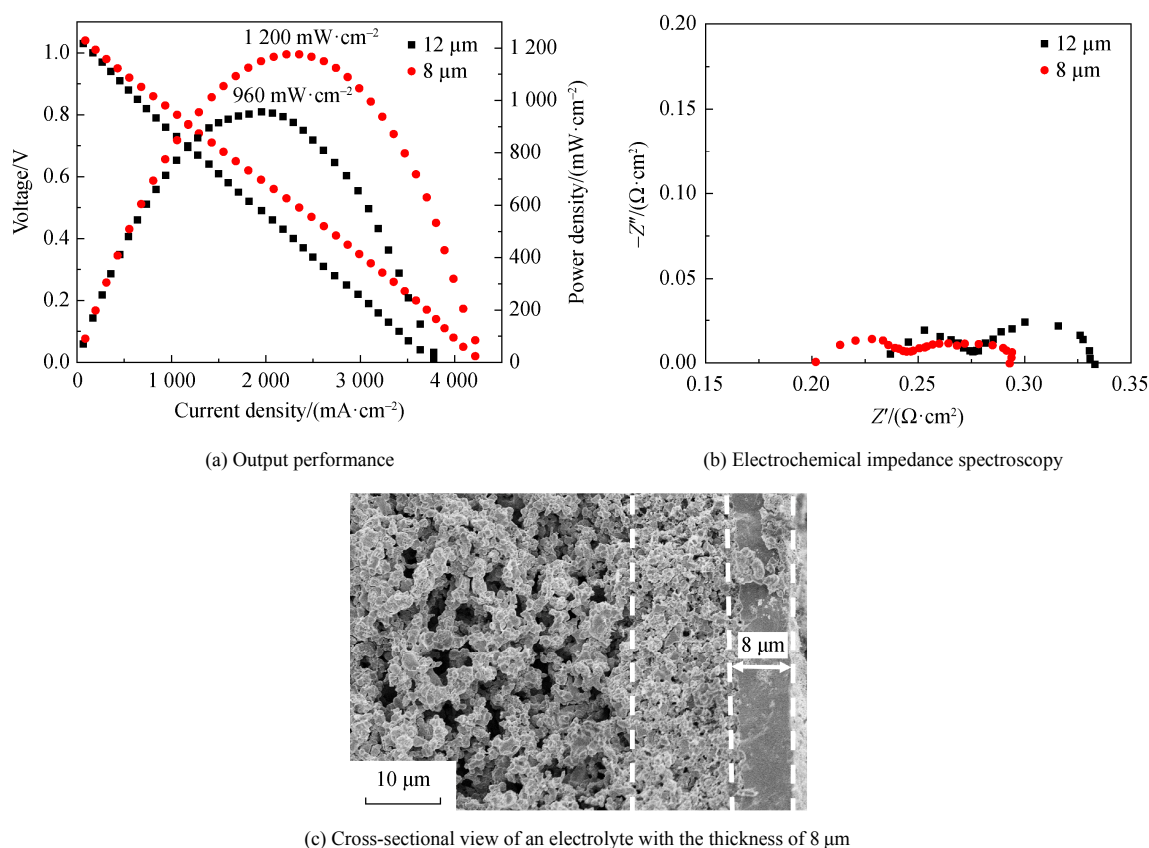


图 7 具有不同电解质厚度的电池性能对比图以及电解质厚度为 $8\ \mu\text{m}$ 的电池截面照片

Fig. 7 Electrochemical performance of single cells with different electrolyte thicknesses and SEM image of cross-sectional view of an electrolyte with the thickness of $8\ \mu\text{m}$

3 结论

流延成型法是一种极具优势的阳极支撑型固体氧化物电池的制备方法, 通过改善阳极的结构和电解质的厚度可以显著提高电池性能。

相比于常用的玉米淀粉造孔剂, 使用 PMMA 作为阳极支撑体造孔剂时, 造孔效果更好, 孔隙结构更优, 可以降低电池的浓差极化。通过在阳极与电

解质之间增设阳极功能层能有效地增加反应活性位点, 降低活化极化。功能层的厚度也会影响电池的性能, 优选的功能层厚度为 $12\ \mu\text{m}$, 过厚的功能层反而不利于气体的传输。此外, 功能层的结构需要相对致密, 氢气还原及有机添加剂焙烧形成的孔隙(孔隙率 15%)已基本满足该区域对气体运输的要求。较高的孔隙度反而会明显减少反应三相界。电解质厚度会显著地影响 Ohmic 阻抗, 通过减少电

解质厚度能极大的提升电池性能;但电解质过薄也会导致电解质的强度不够,影响电池的稳定运行。当使用 PMMA 作为阳极支撑体造孔剂,阳极功能层厚度约为 $12\ \mu\text{m}$ 且不额外添加造孔剂,电解质厚度为 $8\ \mu\text{m}$ 时,电池在 $800\ ^\circ\text{C}$ 的最大功率密度达到 $1.2\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] CHEN Q, QIU Q, YAN X, et al. A compact and seal-less direct carbon solid oxide fuel cell stack stepping into practical application[J]. Appl Energy, 2020, 278: 115657.
- [2] KWON O H, CHOI G M. Electrical conductivity of thick film YSZ[J]. Solid State Ion, 2006, 177(35/36): 3057–3062.
- [3] HAGEN A, BARFOD R, HENDRIKSEN P V, et al. Degradation of anode supported SOFCs as a function of temperature and current load[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(6): A1165.
- [4] GAO Z, ZENOU V Y, KENNOUCHE D, et al. Solid oxide cells with zirconia/ceria Bi-Layer electrolytes fabricated by reduced temperature firing[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9955–9964.
- [5] PARK B K, SCIPIONI R, BARNETT S A. Enhancement of $\text{Ni}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ fuel electrode performance by infiltration of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ nanoparticles[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(7): 4099–4106.
- [6] 王涵多, 刘江, 丁皎. 挤出成型法制备阳极支撑型固体氧化物燃料电池[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1140–1144.
WANG Handuo, LIU Jiang, DING Jiao. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(7): 1140–1144.
- [7] 于波, 张文强, 梁明德. PMMA 造孔剂对固体氧化物电解质制氢性能的影响[J]. 无机材料学报, 2011, 26(8): 807–812.
YU Bo, ZHANG Wenqiang, LIANG Mingde. J Inorg Mater(in Chinese), 2011, 26(8): 807–812.
- [8] MOON H, KIM S D, PARK E W, et al. Characteristics of SOFC single cells with anode active layer via tape casting and co-firing[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(11): 2826–2833.
- [9] KONG J, SUN K, ZHOU D, et al. Ni-YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs[J]. J Power Sources, 2007, 166(2): 337–342.
- [10] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 136–152.
TIAN Fengyuan, LIU Jiang. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 136–152.
- [11] WANG W, LIU Z, ZHANG Y, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell stack on a single electrolyte plate fabricated by tape casting technique[J]. J Alloys Compd, 2019, 794: 294–302.
- [12] YU F, XIAO J, LEI L, et al. Effects of doping alumina on the electrical and sintering performances of yttrium-stabilized-zirconia[J]. Solid State Ion, 2016, 289: 28–34.
- [13] XIAO J, HAN Q, YU F, et al. Co-precipitation synthesis of alumina doped yttria stabilized zirconia[J]. J Alloys Compd, 2018, 731: 1080–1088.
- [14] ZHANG Y, YU F, WANG X, et al. Direct operation of Ag-based anode solid oxide fuel cells on propane[J]. J Power Sources, 2017, 366: 56–64.
- [15] YAN X, ZHOU M, ZHANG Y, et al. An all-solid-state carbon-air battery reaching an output power over 10 W and a specific energy of $3600\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [J]. Chem Eng J, 2021, 404: 127057.
- [16] 张莉, 白耀辉, 刘江. SOFC阴极材料LSM的合成及性能研究[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(4): 473–481.
ZHANG Li, BAI Yaohui, LIU Jiang. J Chin Rare Earth Soc(in Chinese), 2013, 31(4): 473–481.