

## 共流延法制备固体氧化物燃料电池阳极的优化

骆 婷, 史 坚, 王绍荣, 占忠亮

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用共流延成型、共烧结法制备了以 Ni-YSZ 阳极支撑的氧化钪稳定的氧化锆(SSZ)电解质膜。为提高电化学活性在支撑阳极与电解质膜之间引入了 Ni-SSZ 活性阳极。通过调整活性阳极的厚度和 SSZ:NiO 的质量比优化了阳极活性; 通过比较支撑阳极中添加不同造孔剂含量时的性能, 优化了支撑阳极的孔隙率。研究表明, 当活性层厚度为 35  $\mu\text{m}$ , 质量比为  $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})=1:1$ , 支撑层造孔剂含量为 10wt%时, 阳极活性最佳; 采用丝网印刷并烧结 LSM-SSZ 复合阴极后, 所得单电池在 750℃ 的最高功率密度达到 0.96  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 比优化前本课题组前期报道的性能提高了 2.3 倍。

**关 键 词:** 固体氧化物燃料电池; 活性层; 优化; 流延法

中图分类号: TG174 文献标识码: A

## Optimization of the Solid Oxide Fuel Cell Anode by Tape Casting

LUO Ting, SHI Jian, WANG Shao-Rong, ZHAN Zhong-Liang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The scandia-stabilized zirconia (SSZ) electrolyte supported by Ni-YSZ anode was prepared by tape casting and co-firing techniques. In order to improve the electrochemical activity, a Ni-SSZ anode active layer was introduced between the supporting anode and the electrolyte film. The anode activity was optimized by adjusting the thickness and mass ratio of SSZ: NiO in the active layer. The pore distribution and porosity of supporting anode were optimized by comparing the performance of cells with different content of pore former in the supporting anode. As a result, the thickness of active layer was optimized to be 35  $\mu\text{m}$ , with  $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})=1:1$ , and 10wt% carbon as anode pore former. The composite cathode of LSM-SSZ was prepared by screen printing and sintering method, and the maximum power density of single cell as high as 0.96  $\text{W}/\text{cm}^2$  was obtained at 750℃. The performance was about 2.3 times higher than what previously reported by our group.

**Key words:** solid oxide fuel cell; anode active layer; optimization; tape casting

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种在高温下将化学能直接转变为电能的电化学单元, 具有能源转换效率高、环境友好、燃料适应性强和全固态等优点, 成为倍受重视的新能源技术<sup>[1-2]</sup>。阳极支撑型 SOFC 已研究了几十年<sup>[3]</sup>, 其组件的制备方法很多,

包括干压法<sup>[4-5]</sup>、流延法<sup>[2,6]</sup>、丝网印刷法<sup>[7]</sup>等。其中流延成型是上世纪四十年代发展起来的一种成型工艺, 具有设备简单、工艺稳定等优点<sup>[8]</sup>。共流延法<sup>[9]</sup>能较好地控制电池各功能层之间的厚度, 可以实现阳极支撑半电池的一步烧成。

收稿日期: 2013-04-26; 收到修改稿日期: 2013-05-31

基金项目: 国家 863 计划项目(2011AA050702); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2011006)

Chinese Government High Tech Developing Project (2011AA050702); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK2011006)

作者简介: 骆 婷(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: luoting@student.sic.ac.cn

通讯作者: 王绍荣, 研究员. E-mail: srwang@mail.sic.ac.cn

优化电池阳极能够提高电池性能<sup>[10-11]</sup>。活性层是SOFC阳极反应的主要区域,气相、离子导电相、电子导电相的三相交界处称为三相界面,增加三相界面长度可以改善电池性能。阳极支撑层起支撑电解质、导出电子和输送反应气体的作用,在满足电池的机械强度前提下,还需考虑气体扩散等引起的电极极化。目前有关单电池阳极的优化主要集中在广泛使用的YSZ电解质体系上<sup>[8, 12-13]</sup>,而针对流延法制备的SSZ体系的阳极优化尚未见报道。本实验对SSZ体系电池的活性层厚度、活性层组分以及支撑层造孔剂含量进行了研究。

## 1 实验方法

### 1.1 实验过程

共流延法制备阳极支撑 SOFC 半电池的工艺流程如图 1 所示。首先将电解质粉体 SSZ(日本第一稀土元素公司)、活性层粉体 SSZ+NiO(Inco 公司)和支撑层粉体 NiO+YSZ 以三乙醇胺(TEA)为分散剂分散于酒精和丁酮中,在行星球磨机上混合 1 h;然后继续向浆料中加入粘结剂聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、邻苯二甲酸二丁酯(DOP)和聚乙二醇(PEG),再球磨 2 h;最后抽真空排出浆料中的气泡,得到分散均匀的浆料。流延时,先将球磨好的 SSZ 电解质浆料流延在干净的玻璃板上,流延刀高为 0.15 mm。干燥 10 min 后,在电解质素坯层上流延 SSZ+NiO 阳极活性层,不同活性层厚度的刀高分别为 0、0.2、0.3 和 0.4 mm。干燥 10 min 后,再在素坯表面流延一层 NiO+YSZ 阳极支撑层,刀高 3.2 mm。流延素坯干燥 24 h 后裁剪成所需的电池大小,在 1450℃共烧结后得到半电池。采用丝网印刷法在上述阳极支撑半电池上制备阴极。其具体过程是:

以酒精为溶剂,将  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)和 SSZ 粉体按质量比 7:3 进行混合,再与有机添加剂混合研磨,得到均匀的阴极浆料;然后采用丝网印刷法将阴极浆料印刷到 SSZ 电解质的一侧,待阴极干燥后置于高温炉中 1200℃烧结 2 h,即可得到结构为 NiO|SSZ|LSM 的阳极支撑型纽扣电池,电池的有效面积为  $1\text{ cm}^2$ 。

为考察电池活性层的极化阻抗,将两张共流延后的相同组分及尺寸的半电池素坯对叠,等静压并烧结后形成 NiO-YSZ/NiO-SSZ 阳极的对称电池。通过对称电池的阻抗谱测试,探讨了阳极活性与结构参数之间的关系。

### 1.2 表征与测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800-II microscope)分析电池的微观结构。采用压汞仪测试电极的孔隙率及孔径分布(AutoPore IV 9500, Micromeritics, USA)。采用电化学工作站(Zahner, GmbH, Germany)测量电池的电化学性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性层厚度的影响

图 2 为阳极支撑 SOFC 单电池的不同活性层厚度的 SEM 照片。烧结后电解质和支撑阳极层的厚度分别为 20 和 600  $\mu\text{m}$ 。烧结后电池的活性层厚度分别为 0、20、35 和 50  $\mu\text{m}$ ,分别命名为 Cell-I、II、III 和 IV。阳极支撑层造孔剂含量为 5wt%。从图 2 可看出,各功能层之间结合良好,没有分层或开裂。

将 Cell-I、II、III 和 IV 在 750℃还原 3 h 后,采用压汞法测得孔径分布如图 3 所示。Cell-I、II、III、IV 的孔隙率分别为 26.4%、25.5%、24.4%、19.6%,可见随着活性层厚度的增加,电池的孔隙率逐渐降低。

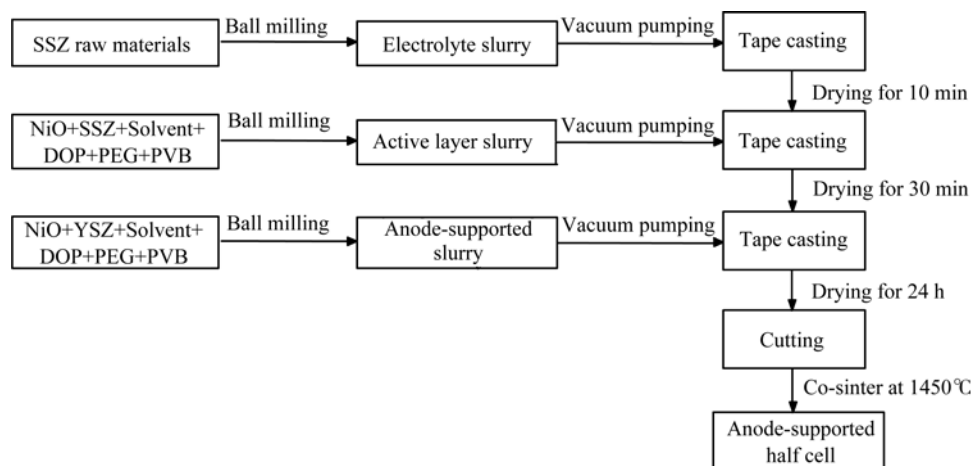


图 1 共流延法和共烧结制备阳极支撑半电池的流程图

Fig. 1 Tape casting and co-sinter process of the anode-supported half-cell

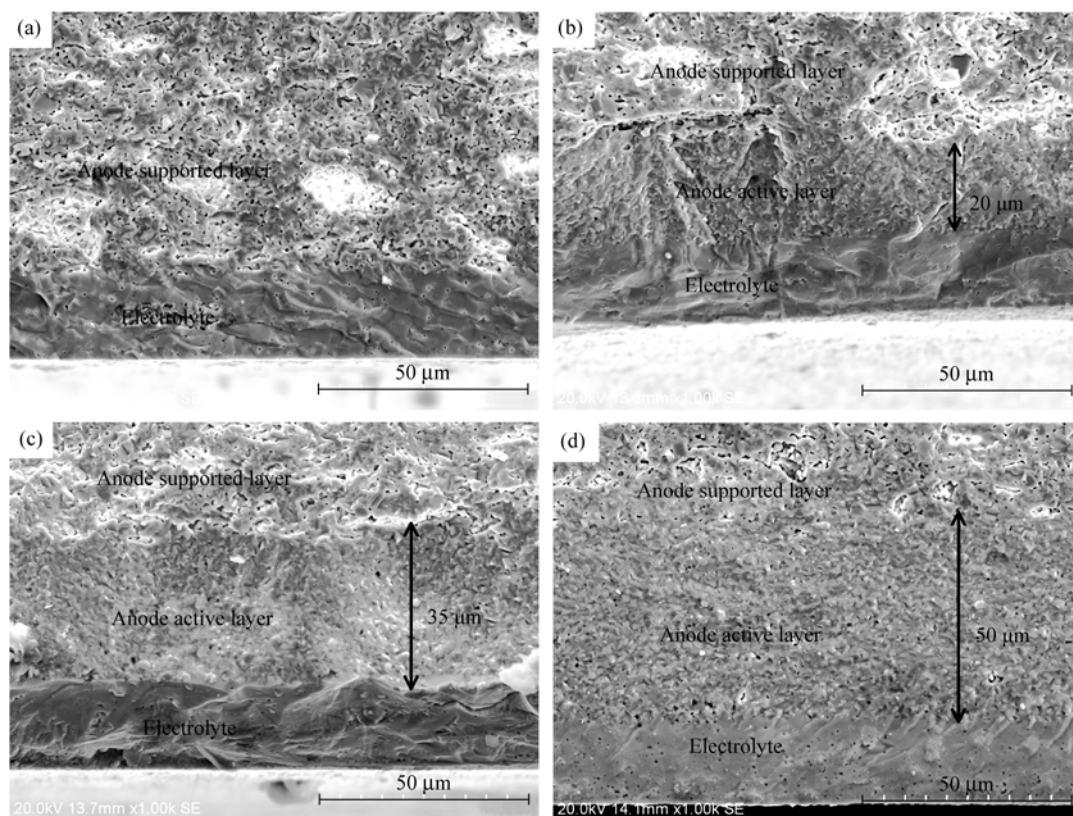


图2 具有不同活性层厚度 SOFC 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of SOFC with different thicknesses of the active layer  
(a) 0  $\mu\text{m}$ ; (b) 20  $\mu\text{m}$ ; (c) 35  $\mu\text{m}$ ; (d) 50  $\mu\text{m}$ 

这主要是由于活性层的致密度大于支撑层, 活性层厚度增加伴随着支撑层厚度相应减薄, 导致总体孔隙率降低。但由于电极支撑层的造孔剂含量没有改变, 所以主要孔径大小基本为 350 nm 左右。此外, 随着活性层厚度的增加, 电极的孔径分布曲线的左侧稍有拓展, 表现为孔径小于 150 nm 的微孔数量的增加。其主要原因是这些微孔主要分布于活性层, 随着其厚度的增加, 微孔的数量增加造成的。因此, 阳极活性层的厚度太厚时, 有可能影响气体的扩散。

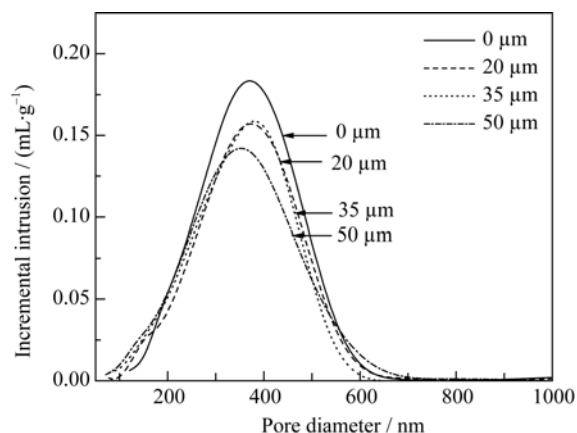


图3 不同活性层厚度的阳极孔径分布图

Fig. 3 The pore size distributions of the anode with different thicknesses of the active layer

图4为750℃时不同活性层厚度的电池开路电压及功率密度随电流密度变化的关系曲线图及开路下的交流阻抗图谱。从图4(a)可看出, 电池的电压均在1.1 V以上, 表明电池具有较高的气密性。随着活性层厚度增加, 电池的最大功率密度逐渐增加。表明随着厚度的增加, 三相界面的长度增长, 反应活性区域增多, 导致电池的最大功率密度增加。当活性层厚度为35  $\mu\text{m}$ 时, 电池的最大功率密度为0.51  $\text{W}/\text{cm}^2$ 。进一步增加活性层厚度, 电池的最大功率密度降低。从图4(b)中可以看出, Cell-I、II、III、IV的欧姆阻抗( $R_o$ )分别为0.19、0.18、0.18和0.18  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,  $R_o$ 相差不大。活性层厚度为0时, 电池的极化阻抗达( $R_p$ )到1.4  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 这是由于电池三相界面只限于与SSZ电解质表面接触的一层造成的。增加活性层厚度可增加三相界面, 因此 $R_p$ 减小。但是, 当厚度增加到50  $\mu\text{m}$ 时, 与35  $\mu\text{m}$ 的数据相比, 虽然高频弧几乎没有变化, 但在低频部分的弧有明显的增加趋势, 这很可能是由于活性层的孔隙率较低, 气相传质造成的浓差极化引起的。电池的最大功率密度也相应地降低。

值得注意的是, Cell-I、II、III、IV的最大功率密度分别为0.43、0.48、0.51、0.47  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 尽管活性层厚

度的不同对电池的性能有所影响,但是从最大功率密度可以看出它们相差并不大,可见在现有的制备基础上,阳极活性层厚度并不是制约电池性能的最主要因素。

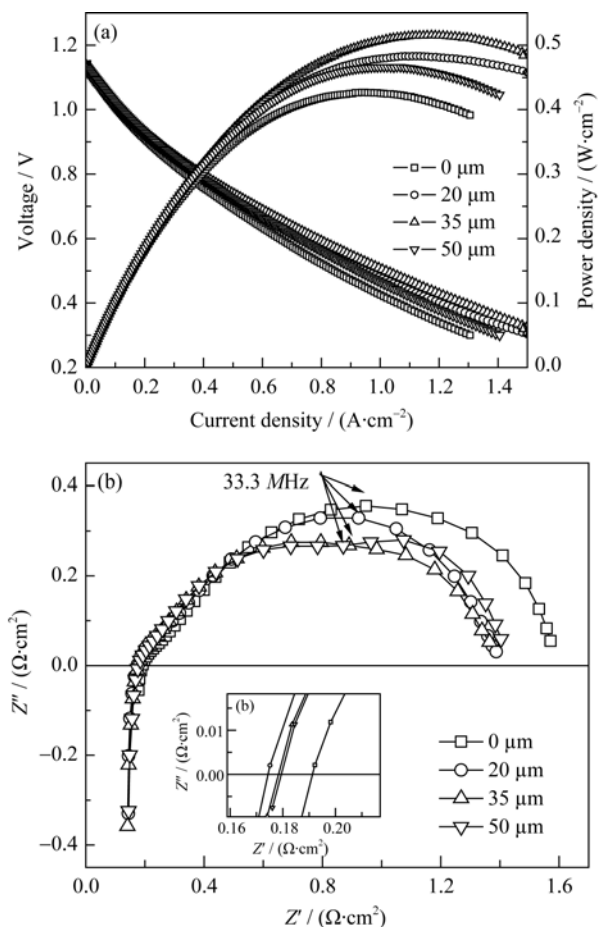


图4 不同活性层厚度的电池在750℃氢气中的开路电压(OCV)及功率密度随电流密度变化的关系曲线(a)及开路下的交流阻抗图谱(b)

Fig. 4 The open circuit voltage (OCV) and power density versus current density while running on  $H_2$  at 750°C (a) and the impedance spectra under open circuit (b) as a function of anode active layer thicknesses

## 2.2 活性层组分的影响

图5为不同活性层组分的阳极对称电池在不同温度下的极化阻抗图谱。阳极支撑层造孔剂含量为5wt%。从图5可看出,随着温度的降低,电池的 $R_p$ 增大。表1对比了不同活性层组分的阳极对称电池的 $R_o$ 及 $R_p$ 。从表1可以看出,随着活性层内金属Ni的增加, $R_p$ 降低,表明电池的三相界面长度增加。而 $R_o$ 增大,有可能是由于金属Ni在高温时易于烧结成块造成的,也可能是由于烧结收缩率的不匹配,在阳极支撑层与活性层之间存在缺陷造成的。

图6为800℃时不同活性层组分的单电池放电前后的电化学性能图。放电前当活性层组分SSZ:NiO的质量比为50:50时,电池的最大功率密度为0.52 W/cm<sup>2</sup>。由于阴极LSM具有很强的放电效应,因此0.7 V恒电压放电8 h后, $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})$ 为60:40和50:50时,电池的最大功率密度分别增大到0.85和0.88 W/cm<sup>2</sup>。而 $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})$ 为40:60时,电池的最大功率密度仅为0.31 W/cm<sup>2</sup>,低于放电前的性能。该结果显示阳极支撑层和活性层间的缺陷可能是高欧姆阻抗的主因,且该缺陷随着放电过程有增加的趋势。结论是 $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})$ 为50:50时,电化学性能最佳。

## 2.3 支撑层造孔剂的影响

图7(a)为阳极支撑层半电池的孔径分布图。支撑层含5wt%、10wt%和15wt%造孔剂时的孔隙率分别为23.6%、26.8%和36.6%。随着造孔剂的增多,孔隙率增多。当造孔剂含量为5wt%和10wt%时,电池的孔径分布类似,孔径尺寸主要在350 nm左右。而当造孔剂含量增大到15wt%时,电池的孔径由350 nm增大到680 nm。这主要是由于电池的造孔剂为片状石墨,烧结时易产生扁形孔。当石墨含量增加时,小孔变为狭长形大孔的几率增大,导致电池的主要

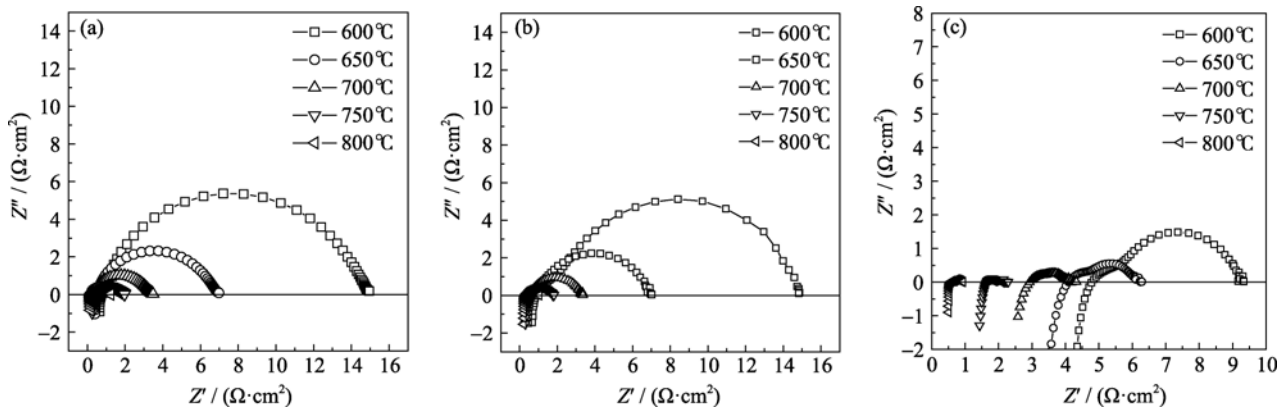


图5 不同活性层组分 $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})$ 的对称电池的交流阻抗图谱

Fig. 5 Impedance spectra of symmetrical cells with different  $w(\text{SSZ}):w(\text{NiO})$  on the active layer (a) 60:40; (b) 50:50; (c) 40:60

表 1 不同活性层组分阳极对称电池的  $R_o$  及  $R_p$

Table 1 $R_o$ and $R_p$ of anode symmetrical cell with different mass ratio on the active layer										
Temperature/°C	800	750	700	650	600	800	750	700	650	600
$w(SSZ):w(NiO)$	$R_o / (\Omega \cdot cm^2)$					$R_p / (\Omega \cdot cm^2)$				
60:40	0.21	0.30	0.37	0.50	0.74	1.02	1.67	3.12	6.48	14.21
50:50	0.29	0.42	0.51	0.63	0.89	0.74	1.41	2.86	6.39	13.94
40:60	0.56	1.65	2.93	4.09	4.84	0.38	0.64	1.40	2.20	4.49

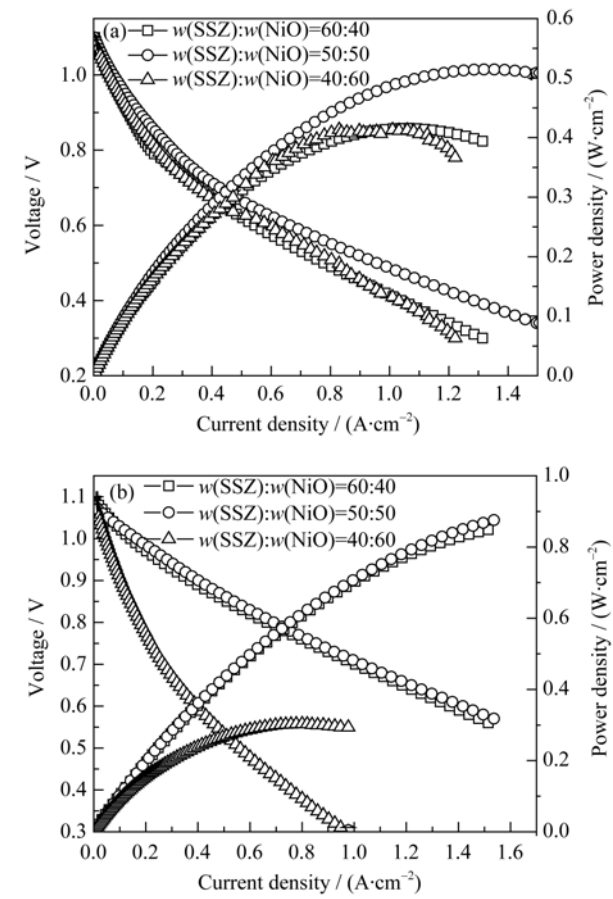


图 6 不同阳极活性组分单电池在 800℃氢气中放电前(a)和 0.7 V 放电 8 h 后(b)的开路电压及功率密度随电流密度变化关系曲线图

Fig. 6 Open circuit voltage (OCV) and power density versus current density while running on  $H_2$  at 800°C before discharging (a) and after discharging at 0.7 V for 8 h (b) as a function of mass ratio of anode active components of single cell

孔径尺寸增大, 如图 7(b)所示。

图 8 为采用不同含量的石墨造孔剂制备的单电池在 750℃时氢气中的开路电压及功率密度随电流密度变化的关系曲线图。造孔剂含量为 5wt%、10wt%、15wt% 的功率密度分别为 0.81、0.96、0.62 W/cm<sup>2</sup>。当造孔剂含量从 5wt% 增加到 10wt% 时, 电池的功率密度逐渐增大。这主要是由于支撑层孔隙率增多, 电极的浓差极化减少造成的。当孔隙率增大到 15wt% 时, 由于片状石墨的孔融合形成大长条扁平状孔洞, 降低了电极的电子导电通路, 使阳极的

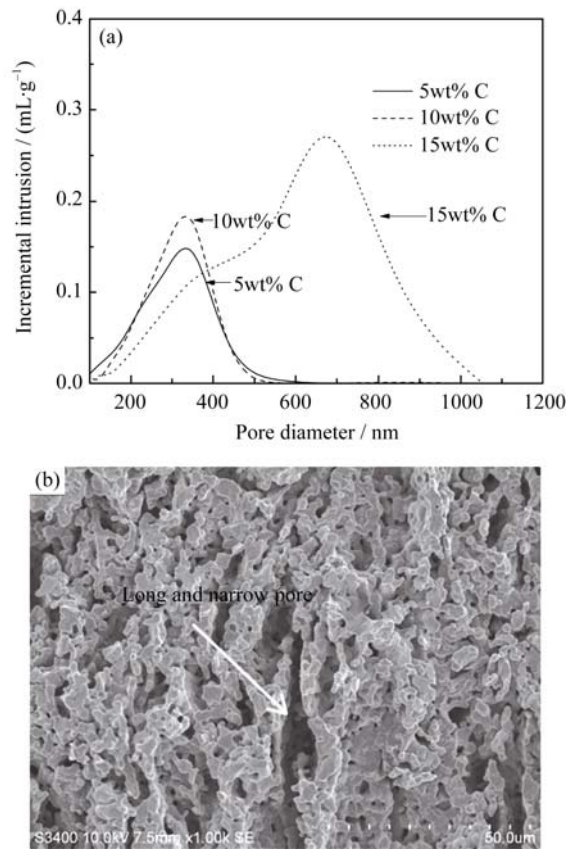


图 7 不同造孔剂的支撑阳极孔径分布(a)和造孔剂含量为 15 wt% 的支撑阳极烧结后的 SEM 照片(b)

Fig. 7 Pore size distributions as a function of the pore former content in the anode supported layer (a) and the SEM image of anode supported layer with 15wt% pore former (b)

内阻增加, 造成 15 wt% 的电池性能较差。

对比图 4、图 6 和图 8, 可以看出支撑层造孔剂含量对电池性能的影响起主要作用。优化后, 750℃时电池的最大功率密度达到 0.96 W/cm<sup>2</sup>, 与本课题组之前的报道相比<sup>[2]</sup>, 电池的功率密度增大了 2.3 倍。与 YSZ 体系<sup>[6]</sup>相比, 750℃最大功率密度为 0.66 W/cm<sup>2</sup>, 优化后电池的最大功率密度增大了 1.45 倍。

### 3 结论

采用共流延和共烧结法成功制备了以 Ni-YSZ 为阳极支撑层, 以 Ni-SSZ 为活性阳极, SSZ 电解质厚度约 20 μm 的 SOFC 半电池并对其进行了优化。

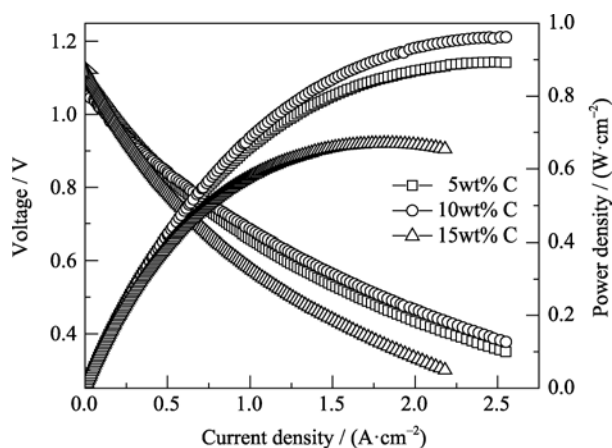


图8 不同造孔剂制备的电池在氢气中750℃的开路电压及功率密度随电流密度变化的关系曲线图

Fig. 8 Results of open circuit voltage (OCV) and power density versus current density while running on  $H_2$  at 750℃ as a function of the content of pore former in the supported anode

当活性层厚度为 35  $\mu m$ , 活性组分  $w(NiO):w(SSZ)=1:1$ , 支撑层造孔剂含量为 10wt%时, 半电池的性能最佳。采用丝网印刷法制备 LSM 阴极后, 所得单电池在 750℃的最高功率密度可达 0.96  $W/cm^2$ 。

#### 参考文献:

- [1] Steel B C H, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, **414**(6861): 345–352.
- [2] Wang Z, Qian J, Cao J, *et al.* A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs). *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **437**(1/2): 264–268.
- [3] Jülich GmbH F. Worldwide SOFC technology overview and benchmark. *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 2006, **2**(6): 482–492.
- [4] Ma Q, Ma J, Sa Z, *et al.* A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, **164**(1): 86–89.
- [5] Xin X, Lu Z, Zhu Q, *et al.* Fabrication of dense YSZ electrolyte membranes by a modified dry-pressing using nanocrystalline powders. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**(16): 1627–1630.
- [6] Le S, Sun K N, Zhang N, *et al.* Fabrication and evaluation of anode and thin  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  film by co-tape casting and co-firing technique. *J. Power Sources*, 2010, **195**(9): 2644–2648.
- [7] Xia C, Chen F, Liu M. Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4**(5): A52–A54.
- [8] Song J H, Park S, Lee J H, *et al.* Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC. *J. Mater. Process Tech.*, 2008, **198**(1/2/3): 414–418.
- [9] Zhou X, Sun K, Gao J, *et al.* Microstructure and electrochemical characterization of solid oxide fuel cells fabricated by co-tape casting. *J. Power Sources*, 2009, **191**(2): 528–533.
- [10] Frandsen H L, Ramos T, Faes A, *et al.* Optimization of the strength of SOFC anode supports. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **32**(5): 1041–1052.
- [11] Sholkappert T Z, Kurokawa H, Jacobson C P, *et al.* Nanostructured solid oxide fuel cell electrodes. *Nano Lett.*, 2007, **7**(7): 2136–2141.
- [12] Koidea H, Someya Y, Yoshida T, *et al.* Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*, 2000, **132**(3/4): 253–260.
- [13] Du Y, Sammes N, Tompsett G. Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(7): 959–965.