

固体氧化物燃料电池阳极的相转化流延制备和电化学性能研究

张玉月¹, 蔺杰¹, 苗国栓², 高建峰¹, 陈初升¹, 夏长荣¹, 占忠亮², 王绍荣²

(1. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 中科院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中科院能量转换材料重点实验室, 上海 200050)

摘要: 采用相转化流延一步制备了 $\text{NiO-Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) 阳极支撑层和功能层, 前者厚度为 $\sim 700\ \mu\text{m}$, 含有沿厚度方向定向排列的开放直孔, 后者厚度为 $\sim 60\ \mu\text{m}$ 。采用浆料涂膜法和高温共烧在阳极上制备厚度为 $15\ \mu\text{m}$ 的 YSZ 电解质薄膜, 丝网印刷制备 $\text{YSZ-La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) (质量比 50:50) 阴极。所制备的单电池显示出较高的电输出性能。以 H_2 -3% H_2O 为燃料和环境空气为氧化剂, $800\ ^\circ\text{C}$ 时电池的峰功率密度达到 $891\ \text{mW}/\text{cm}^2$, 电池即使在高电流密度测试条件下也未出现明显的浓差极化, 这是由于其阳极具有开放直孔结构, 气相输运阻力小。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阳极支撑体; 相转化流延; 浓差极化

中图分类号: TQ174; TM911 文献标识码: A

Phase Inversion Tape Casting and Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cell Anode

ZHANG Yu-Yue¹, LIN Jie¹, MIAO Guo-Shuan², GAO Jian-Feng¹, CHEN Chu-Sheng¹,
XIA Chang-Rong¹, ZHAN Zhong-Liang², WANG Shao-Rong²

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: For an anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC), the anode consists of a thick support layer with large pores and a thin functional layer with small pores. In the present work, the anode of NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) comprising a porous support layer of $\sim 700\ \mu\text{m}$ thick and a functional layer of $\sim 60\ \mu\text{m}$ thick were formed in a single step using the phase inversion tape casting method. For the as-prepared anode, the support layer contained large open pores which were aligned along the thickness direction. A thin dense YSZ electrolyte layer with a thickness of $15\ \mu\text{m}$ was deposited onto the anode by dip-coating and co-sintering techniques. A composite cathode of $\text{YSZ-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) with a weight ratio of 50:50 was screen-printed on the surface of the YSZ electrolyte layer. The resulting fuel cell exhibited promising electrochemical performance. A maximum power density of $891\ \text{mW}/\text{cm}^2$ was obtained at $800\ ^\circ\text{C}$ using H_2 -3% H_2O as the fuel and ambient air as the oxidant. The cell did not show any sign of concentration polarization even at high current densities, which should be attributed to the open straight pore structure and resultant fast gas-phase transport in the anode support.

Key words: SOFC; anode support; phase inversion-tape casting; concentration polarization

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将燃料化学能直接转化为电能的能量转换装置, 具有高效、

收稿日期: 2015-05-11; 收到修改稿日期: 2015-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(21176230, 51572255) National Natural Science Foundation of China(21176230, 51572255)

作者简介: 张玉月(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: zyy0612@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 高建峰, 高级工程师. E-mail: jfgao@ustc.edu.cn

清洁等优点,被誉为21世纪绿色能源技术^[1-5]。SOFC技术的商业化应用取决于单电池的性能和电池堆技术,影响单电池性能的因素主要包括:电池的关键材料,以及单电池的结构设计和制备。目前,SOFC单电池普遍采用电极支撑和电解质薄膜化结构设计^[6],并以采用阳极支撑技术最为普遍。

电极支撑和电解质薄膜化的固体氧化物燃料单电池,电池的欧姆极化可以得到有效降低^[7],但支撑体电极的浓差极化往往会对电池的输出性能造成显著影响^[8]。因此,研究和优化支撑体电极的孔结构和降低浓差极化是SOFC技术研究的重要课题。目前制备SOFC阳极支撑体的技术主要包括流延、层压和多层共烧^[9-10],以及铸模成型^[11]等。采用传统的多孔陶瓷体制备技术,成本低,但由于采用造孔剂形成随机分布的多孔结构,因此制备的支撑体电极的气体输运通道(孔道)蜿蜒曲折,气体输运阻力大,作为支撑体电极,往往会出现明显的浓差极化,影响电池的输出性能。为优化支撑体电极的孔结构和降低电池的浓差极化,人们探索采用相转化制备技术^[12-13]。该技术的突出优点是所制备的阳极支撑体包含指状大孔,有利于气相输运。为了提高阳极的电化学活性,人们通常在大孔支撑体层和电解质层之间制备一层较薄的小孔电极功能层。本工作对实验室前期发展的相转化流延方法^[14]进行了改进,实现了NiO-Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-δ}(YSZ)阳极多孔支撑层和功能层的一步成型制备。采用该阳极为支撑体,YSZ薄膜为电解质,YSZ-La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}(LSM)复合物为阴极制备了单电池。

1 实验方法

1.1 原料

N-甲基吡咯烷酮(NMP, 国药集团化学试剂有限公司),聚醚砜(PESF-A300, 国药集团化学试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 国药集团化学试剂有限公司),8mol%氧化钇稳定的氧化锆(TZ-8Y, Tosoh, Japan),NiO(NOAMET, Japan),石墨(G10, 上海杉杉科技有限公司),采用甘氨酸盐燃烧法^[15]自制的La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}(LSM)。

1.2 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 单电池制备

采用双层相转化流延法制备直孔结构的NiO-YSZ阳极支撑体。首先制备两种流延浆料,浆料1:聚醚砜(PESF)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)溶于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),形成聚合物溶液,然后加入NiO-YSZ粉体(质量比:NiO:YSZ=6:4),行星式球

磨机球磨48h获得均匀的浆料;浆料2:采用上述相同聚合物溶液,加入适量石墨,球磨24h获得均匀的石墨浆料。两种浆料均除气10~20min后,采用如图1所示双层流延法成型,然后浸入相转化固化(水)池,室温静置固化12h,取出并干燥。将干燥后的阳极支撑体生坯切成直径为18mm的圆片,并煅烧(室温→(2℃/min)850℃-3h→(2℃/min)1050℃-3h→(随炉降温至室温))。

在上述制备的阳极支撑体上,采用浆料涂膜的方法制备YSZ电解质薄层,并干燥,然后高温烧结(1380℃-8h)得到YSZ/NiO-YSZ(初始)半电池;再在致密电解质表面丝网印刷制备YSZ-LSM(质量比YSZ:LSM=1:1)阴极,1200℃烧结2h。最后得到NiO-YSZ/YSZ/LSM-YSZ(初始)单电池样品。

1.3 电池性能表征

在进行电池性能测量前,首先将(初始)电池的阳极在800℃、H₂-3%H₂O气氛中还原30min(NiO-YSZ→Ni-YSZ)。电池性能测量:650~800℃,以H₂-3%H₂O为阳极燃料气(流速为30mL/min),阴极暴露于环境空气中,采用电化学工作站(Zahner, Im6ex, 德国)交流阻抗谱技术测量开路状态下电池的阻抗(频率范围0.1Hz~10MHz,偏压振幅为10mV),测量I-V曲线表征电池的电输出性能。采用扫描电镜(SEM, JEOL, JSM-6390A)观察电池的微结构。

2 结果与讨论

图2为采用改进的双层流延-相转化技术制备的NiO-YSZ阳极支撑体生坯的断面结构。具有相转化法制备样品的典型三层结构:皮肤层(上)/指状孔层(中)/海绵层(下)。本研究采用了改进双层流延-相转化制备技术,即:上皮肤层采用石墨材料流延浆料,(中)指状孔层和(下)海绵层采用NiO-YSZ材料流延浆料,由于石墨材料在后续的高温煅烧过程可以被烧除,从而获得开放直孔结构的阳极支撑体。

图3为煅烧并还原后Ni-YSZ阳极支撑体的结构,由图可知,总厚度约760μm的Ni-YSZ阳极支

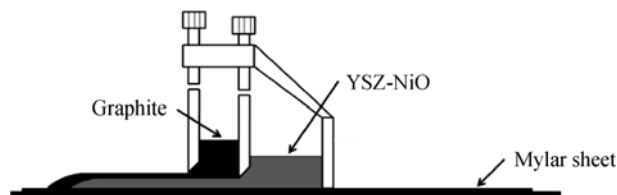


图1 流延装置示意图

Fig. 1 Schematic of phase-inversion tape casting

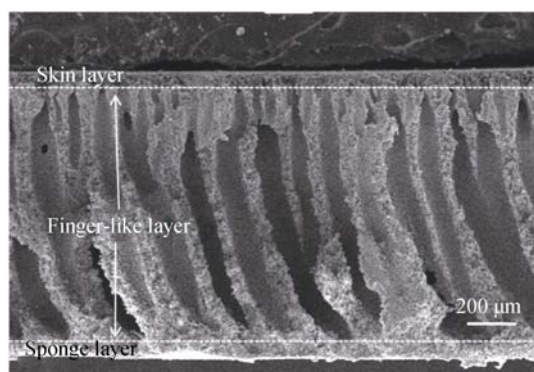


图 2 NiO-YSZ 阳极支撑体生坯断面结构

Fig. 2 Cross section of green NiO-YSZ anode support

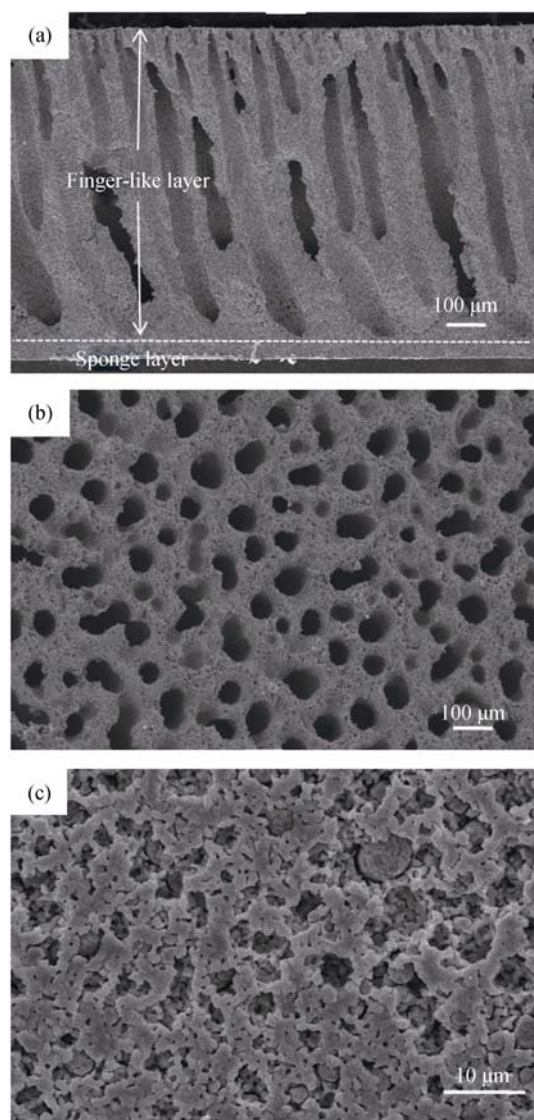


图 3 还原后 Ni-YSZ 阳极支撑体的多孔结构形貌

Fig. 3 Porous structure images of reduced anode support
(a) Cross section; (b) Top view; (c) Bottom view

撑体, 其主体结构层为厚度约 700 μm 和孔径 20~60 μm 的开放直孔层, 这将大大改善通过多孔支撑体的物质运输条件和降低对应的浓差极化。另外, 微结构相对

致密的海绵层作为支撑体阳极的电极功能层, 将有效提高阳极功能层的电化学反应活性位密度, 从而提高阳极的电化学催化活性。图 4 为 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 单电池的断面结构, 厚度约 15 μm 的致密 YSZ 电解质层与 Ni-YSZ 阳极支撑体的多孔功能层(64 μm)和多孔阴极层(24 μm)界面接触良好。

图 5 为单电池的电输出性能(I - V / I - P)曲线。在测量范围内, 电池的开路电压为 0.99~1.05 V, 与理论值接近, 说明电解质具有足够的气密性。在一定的燃料流量和阴极氧分压条件下, 电池的电输出性能随温度的升高而提高, 650 $^{\circ}\text{C}$ 的峰功率密度为 300 mW/cm^2 , 800 $^{\circ}\text{C}$ 的峰功率密度升高到 891 mW/cm^2 , 明显高于文献[14]报道单电池的电输出性能。尽管报道中的 YSZ 电解质层厚度仅为 7.94 μm , 但 800 $^{\circ}\text{C}$ 的最大功率密度只有 383 mW/cm^2 [16]。另外, 从图 5 的 I - V 曲线可以看出, 在测量范围内, 即使操作电流密度高达 2.3 A/cm^2 , 也几乎观察不到电池的浓差极化现象。这主要是因为采用改进的双层流延相转化技术制备的 Ni-YSZ 阳极支撑体具有直开孔结构。直孔的取向很大程度地缩短了气体运输的路程, 而且直开孔的结构不会阻碍燃料气的运输, H_2 能够很快地扩散到阳极功能区, 为反应提供足够的燃料气,

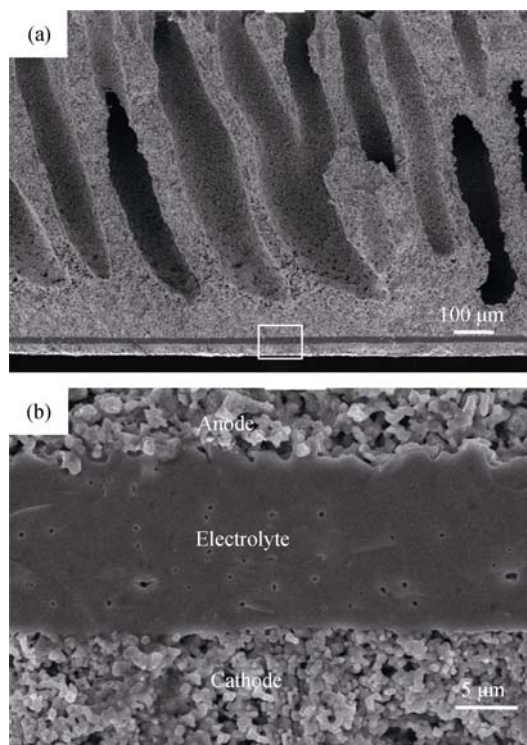
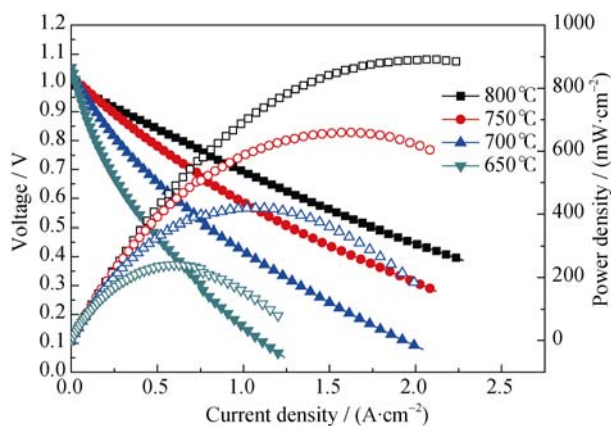


图 4 电化学测试后单电池 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the anode-supported cell after electrochemical testing

(a) Cross section; (b) Enlarged cross section corresponding to the region marked by square in (a)

图5 单电池电输出性能(I - V 和 I - P)曲线Fig. 5 Output performance of cell (I - V and I - P curves)

因此不会产生延迟效应即浓差极化现象。直孔的另一大优势是即使在较小的燃料流速下, 电池仍然能够达到较高的输出性能, 提高了燃料的利用率。

图6为开放直孔结构阳极支撑体 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 单电池开路状态下的极化阻抗谱。致密电解质层的欧姆阻抗随温度的降低而增大, 800 °C为 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 650 °C升高到 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。电池 800 °C时的极化阻抗为 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 650 °C时迅速增大到 $1.28 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。单电池的极化阻抗较大, 可能由于阳极功能层($64 \mu\text{m}$)偏厚以及 LSM-YSZ 复合阴极的低温催化活性偏低等因素所致。通过优化支撑体电极功能层的厚度和组成, 并采用高性能的阴极材料, 可望降低电池的极化电阻和进一步提高电池的电输出性能。

3 结论

采用相转化流延方法可以一步成型制备固体氧化物燃料电池阳极支撑体和功能层。所制备的阳极支撑体包含沿厚度方向排列的开放大孔, 为气相输运提供了快速通道, 有利于减小浓差极化, 而阳极功能层则为燃料的电化学氧化反应提供了更多的活性位, 有利于减小活化极化。基于该阳极的单电池显示出较高的电输出性能, 以 H_2 -3% H_2O 为燃料, 环境空气为氧化剂, 800 °C时电池的峰功率密

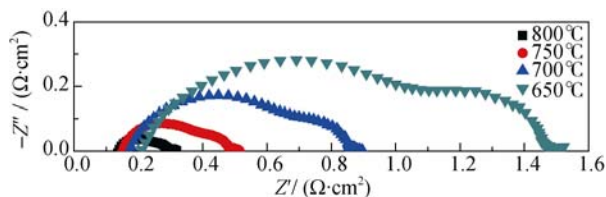


图6 开路状态下电池的极化阻抗谱

Fig. 6 Impedance spectra of cell under open circuit condition

度达到 891 mW/cm^2 。该电池在高电流密度条件下仍未出现明显的浓差极化, 但存在明显的活化极化, 后者可以通过减小阳极功能层的厚度、优化阳极组成、或采用高性能阴极材料等加以克服。

参考文献:

- [1] SINGHAL S C. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 305–313.
- [2] SINGHAL S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics*, 2002, **152–153**: 405–410.
- [3] NGUYEN Q M. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics*, 2004, **174**: 271–277.
- [4] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2002, **6**: 433–455.
- [5] MENG G Y, LIU W Y, PENG D K. New solid fuel cell—twenty first century green energy. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 1998, **5**: 344–347.
- [6] WILL J, MITTERDORFER A, KLEINLOGEL C, *et al.* Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2000, **131**: 79–96.
- [7] JIANG S P. Resistance measurement in solid oxide fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148(8)**: A887–A897.
- [8] LEONIDE A, SONN V, WEBER A, *et al.* Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155(1)**: B36–B41.
- [9] SONG J H, PARK S I, KIM H S. Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC. *Journal of Materials Processing technology*, 2008, **198**: 414–418.
- [10] MOON H, KIM S D, SANG H H, *et al.* Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 1758–1768.
- [11] ZHANG L, JIANG S P, ZHANG Y J. NiO/YSZ, anode-supported, thin-electrolyte, solid oxide fuel cells fabricated by gel casting. *Journal of Power Sources*, 2007, **170**: 55–60.
- [12] SUN W, ZHANG N Q, SUN K N. Facile one-step fabrication of dual-pore anode for planar solid oxide fuel cell by the phase inversion. *Electrochemistry Communications*, 2012, **22**: 41–44.
- [13] SUN W, ZHANG N Q, SUN K N. Preparation of dual-pore anode supported Sc_2O_3 -stabilized- ZrO_2 electrolyte planar solid oxide fuel cell by phase-inversion and dip-coating. *Journal of Power Sources*, 2012, **218**: 352–356.
- [14] KIM J H, SONG R H, KIM J H, *et al.* Co-synthesis of nano-sized LSM-YSZ composites with enhanced electrochemical property. *Journal of Solid Electrochemistry*, 2007, **11**: 1385–1390.
- [15] JIN C, YANG C H, CHEN F L. Effects on microstructure of NiO-YSZ anode support fabricated by phase-inversion method. *Journal of Membrane Science*, 2010, **363**: 250–255.
- [16] HUANG H, LIN J, CHEN C S. Facile one-step forming of NiO and yttrium-stabilized zirconia composite anodes with straight open pores for planar solid oxide fuel cell using phase-inversion tape casting method. *Journal of Power Sources*, 2015, **274**: 1114–1117.