

固体氧化物燃料电池力学性能和形变行为研究

梁灵江, 李 凯, 颜 冬, 马 奔, 杨佳军, 蒲 健, 池 波, 李 箭

(华中科技大学 材料科学与工程学院, 材料成型及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 通过流延成型、丝网印刷和共烧结法成功制备了阳极支撑的平板式固体氧化物燃料电池(SOFCs)。采用陶瓷样品同轴环施力方式和双扭法测试单电池的抗弯强度和断裂韧性分别为 156.69 MPa 与 $2.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。当阳极支撑体由陶瓷(NiO/YSZ)还原为金属陶瓷(Ni/YSZ), 其抗弯强度和断裂韧性分别为 104.48 MPa 与 $3.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。同时电池的弯曲变形测试表明: 单电池经过阳极还原后弯曲变形程度变大, 平整化压力从电池阳极还原前的 108 N 增加至 184 N, 而电池抵抗破裂能力增强。本研究显示, 随着阳极支撑体还原后单电池的断裂韧性显著提高, 将有效减缓其弯曲变形所引起的不利影响, 改善单电池的综合力学性能。

关 键 词: 固体氧化物燃料电池; 抗弯强度; 断裂韧性; 弯曲变形

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Mechanical Property and Deformation Behavior of SOFCs

LIANG Ling-Jiang, LI Kai, YAN Dong, MA Ben, YANG Jia-Jun, PU Jian, CHI Bo, LI Jian

(School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Anode-supported planar solid oxide fuel cells (SOFCs) were successfully fabricated by tape casting, screen printing, and co-sintering technologies. Evaluated by the ring-on-ring and double-torsion technique, the flexure strength and fracture toughness of the single-cell are 156.69 MPa and $2.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. And after the anode support being reduced from ceramic (NiO/YSZ) to cermet (Ni/YSZ), the flexure strength and fracture toughness change to be 104.48 MPa and $3.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. Cell flexural deformation test indicates that with reduction of the anode support, the flexural deformation increases, the force for flattening cell increases (from 108 N to 184 N), and the rupture-resisting performance is enhanced. In conclusion, with notable improvement of cell fracture toughness after anode support reduction, the adverse influence caused by flexural deformation can be effectively mitigated and the comprehensive mechanical property can be improved.

Key words: SOFC; flexure strength; fracture toughness; flexural deformation

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将燃料中的化学能通过电化学反应高效转化为电能的发电装置^[1]。由于燃料电池没有燃烧过程 and 不受卡诺循环限制的特点, 因而具有较高的能量转换率、清洁、

安静, 以及燃料灵活等突出优点, 由此被认为是 21 世纪十分重要的绿色发电技术^[2]。在不同的单电池结构设计中, 阳极支撑结构的平板式固体氧化物燃料电池是该领域的主要发展方向^[3]。基于高催化活

收稿日期: 2014-11-09; 收到修改稿日期: 2015-01-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1134001); 国家“863”计划(2011AA050702)

National Natural Science Foundation of China(U1134001); National High Technology Research and Development Program of China(“863” Program)(2011AA050702)

作者简介: 梁灵江(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: lianglingjiang411@126.com

通讯作者: 蒲 健, 教授. E-mail: pujian@hust.edu.cn

性和低成本的考虑, Ni/YSZ (氧化钇稳定的氧化锆) 金属陶瓷成为最常用的一种阳极支撑体材料, 它拥有良好的电子导体 Ni 和离子导体 YSZ。在实际生产中, 金属陶瓷阳极 Ni/YSZ 以 YSZ、NiO 为原料首先合成 NiO/YSZ 复合陶瓷, 再在工作温度条件下还原制备而成, 具有一定的孔隙率和较高的催化活性^[4]。

在电堆组装中, 为了获得大功率的输出, 需要将单电池和金属连接体进行串联。由于金属陶瓷阳极支撑体自身的脆性和电堆中存在的应力场(包括相邻组件热膨胀系数的失配所形成的热应力和装配过程所产生的残余应力), 会使得单电池在组装电堆的过程中出现裂纹、甚至破裂, 是阳极支撑型平板 SOFC 电堆的重要失效形式之一^[5-6]。因此, 电堆装配前需要对单电池的力学性能进行表征和分析, 以期获得电堆装配的最佳工艺参数。

在各种力学性能中, 断裂韧性是陶瓷材料的重要参数之一, 它代表材料抵抗裂纹扩展的能力, 是描述脆性材料断裂性质的重要参数, 通常采用双扭技术(double-torsion technique)高效、精确地测定^[7]。抗弯强度是材料抵抗弯曲变形而不发生断裂的能力, 主要用于表征陶瓷等脆性材料的强度。电池的弯曲变形也是电堆装配需要面对的重要问题^[8]。电池在烧结和还原过程中由于电极材料与电解质间热膨胀系数的不匹配都不可避免地会产生弯曲变形, 由此引起如下问题: 1) 电池弯曲将导致其与相邻组件之间的电接触状态变差, 从而引起电池的界面电阻增加和其表面不均匀的电化学反应; 2) 电池弯曲导致其力学性能劣化, 在装配和运行过程中残余应力和应力集中等问题都会对电池造成损伤甚至破裂; 3) 不平整的电池对于密封要求较高, 电池弯曲将增加界面密封的难度。一般而言, 较高的压应力对电堆的密封和界面接触均有一定的帮助, 所带来的风险是单电池的破裂和失效^[9-10]。因此单电池平整度是其质量的重要参数, 直接关系到电堆的性能, 测量与控制单电池的平整度显得极为必要。

因此, 本研究制备了阳极支撑的平板式固体氧化物燃料电池, 通过对电池的力学性能和形变行为测定, 探讨了固体氧化物燃料电池力学性能和形变行为之间的联系及其机理。

1 实验方法

1.1 电池的制备

本实验使用的固体氧化物燃料电池通过流延成型、丝网印刷以及共烧结工艺而制备^[11]。单电池的

制备流程如图 1 所示。先采用流延成型法制备阳极支撑体。其中, 流延浆料由一定量的 NiO 和 8mol% 氧化钇稳定的氧化锆(8YSZ, Tosoh), 以及粘结剂、增塑剂和分散剂通过球磨混合而制备。浆料通过流延成型和干燥等工艺得到一定厚度的阳极支撑体素胚, 再通过丝网印刷依次在支撑体上刷上一定厚度的由 NiO 和 8YSZ 混合的阳极功能层、8YSZ 的电解质层和阴极薄膜层, 形成完整的电池胚体, 最后通过优化的烧结工艺在 1390℃ 烧结 3 h 后成功制备出尺寸 11 cm×11 cm×0.1 cm 的完整电池。

在电池从室温升温至工作温度 750℃的过程中, 阴极通入空气, 阳极侧通入含 5% 氢气的氢氮混合气, 到 750℃后换成纯氢气进一步还原后对电池进行放电测试, 最后阳极在还原气氛下冷却到室温。采用荷兰帕纳科 χ 'Pert PRO X 射线衍射仪对电池阳极结构进行测试, 分析其物相组成。

1.2 电池抗弯强度测试

实验采用同轴环施力方式测试陶瓷抗弯断裂强度。首先将制备的电池和还原后的电池用精密陶瓷切割机切割成边长为 25 mm 的正方形电池片, 各有三个试样, 然后放入同轴环夹具的中心, 采用万能材料试验机 zwick 测试。同轴环夹具中施力环直径为 6 mm (D_L), 支撑环直径为 20 mm (D_S)。加载压头位移速度为 1 mm/min, 测得材料断裂载荷 F , 按照美国 ASTM 标准 C1499-05^[12]由下式求得材料的抗弯断裂强度:

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi t^2} \left[(1-\nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1+\nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (1)$$

其中 t 、 ν 分别为测试样品的厚度和泊松比, t 为 1 mm, 还原前后样品的 ν 取值分别为 0.354 和 0.167^[7]。对于方形样品, 上述公式中 D 值为:

$$D = 0.54 \times (l_1 + l_2) \quad (2)$$

其中 l_1 和 l_2 为样品的边长, 且满足于

$$0.98 \leq l_1/l_2 \leq 1.02$$

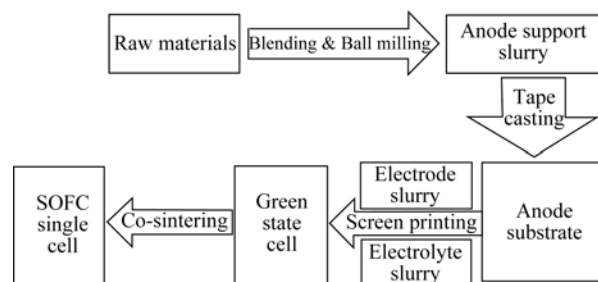


图 1 SOFC 单电池的成型工艺

Fig. 1 Processing diagram for fabrication of anode supported SOFC cells

1.3 电池断裂韧性测试

双扭技术(Double-torsion)是测试陶瓷断裂韧性的一种有效方法。双扭样品的加载方式和结构如图2所示: 将电池样品加工为长40 mm(L)、宽20 mm(S)、厚度(t)约为1 mm的长方形电池片。还原前后电池各测试三个试样。然后在样品上切出一个宽1 mm, 长12.5 mm的凹槽。将加工好的样品放入测试夹具后, 首先采用万能材料试验机 Zwick 以 0.02 mm/min 的加载压头速度将样品压制出预制裂纹。为得到有效的测试数据, 预制裂纹长度和凹槽长度需满足以下关系:

$$0.55S < (\text{凹槽长度} + \text{预制裂纹长度}) < L - 0.65S$$

制备好预制裂纹后, 加载压头位移速度为 2 mm/min 将样品快速折断, 测得断裂发生时临界载荷 P , 根据下列公式计算出断裂韧性:

$$K_{IC} = PS_m \left[\frac{3(1+\nu)}{St^4\xi} \right]^{1/2} \quad (3)$$

其中 t 、 ν 分别为测试样品的厚度和泊松比, 还原前后样品 ν 取值为 0.29。 S_m 为力臂, S 为样品宽度, ξ 为厚度校正因子^[13]:

$$\xi = 1 - 1.26 \left(\frac{t}{s} \right) + 2.4 \left(\frac{t}{s} \right) \exp \left(-\frac{2\pi s}{2t} \right) \quad (4)$$

考虑试样的抗弯强度和断裂韧性的不确定度, 是关于试样测试次数 n 的统计学误差, 应用正态分布理论, 由下式求得误差^[14]:

$$\Delta = \pm 3 \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}} \quad (90\% \text{ of confidence}) \quad (5)$$

其中 Δ 为抗弯强度(或断裂韧性)的误差大小, σ 是相应试样测试值的标准差, n 是测试的次数。

以断裂强度测试后的断裂陶瓷样品为试样, 采用荷兰 FEI Sirion200 场发射扫描电子显微镜对其断裂断口进行二次电子形貌表征, 分析断裂方式和机理特性。

1.4 电池弯曲变形测试

通过位移引伸计分别测量 11 cm × 11 cm 阳极

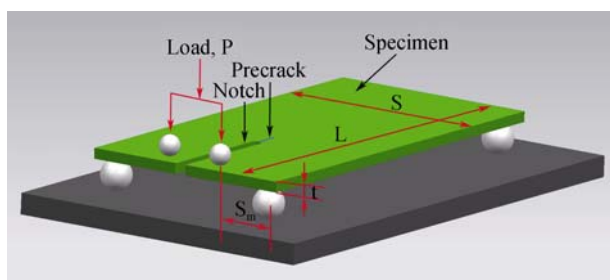


图2 陶瓷样品双扭测试原理图

Fig. 2 Schematic diagram of double torsion technique of ceramic samples

还原前后的电池不同位置的阴极凸起高度(弯曲度), 其测量位置如图3所示, 白色点为数据采集点。将电池放在万能材料试验机 Zwick 上进行压力与变形度测试。下模具(支撑)为一块 20 cm × 20 cm × 5 cm 的平整钢块, 上压头为直径 10 cm 的圆柱形块体。将电池阴极朝上平放在钢块上, 调整压头至接触电池最高点, 然后开始以 0.1 mm/min 的加载压头速度加压至电池破裂或者达到设定最大压力 8 kN, 通过测试曲线得到电池的弯曲变形能力。

2 结果与讨论

2.1 单电池的表征

通过流延成型、丝网印刷和共烧结工艺, 成功制备了性能良好的阳极支撑平板式固体氧化物燃料电池, 相关性能已在之前的研究中得到验证^[15-16]。图4是单电池阳极在还原前后的 XRD 图谱。通过相结构分析发现阳极的 NiO 在还原气氛中已被完全

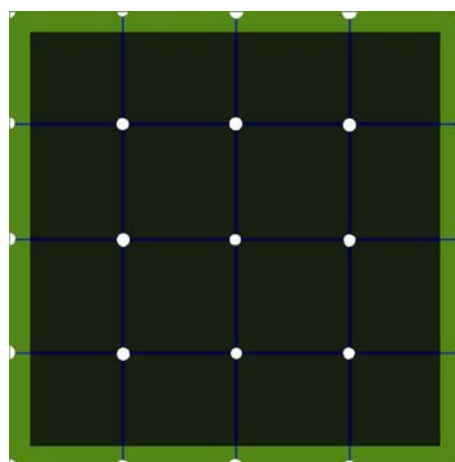


图3 SOFC 单电池形变测量点分布图

Fig. 3 Points distribution diagram for flexural deformation test of SOFC cell

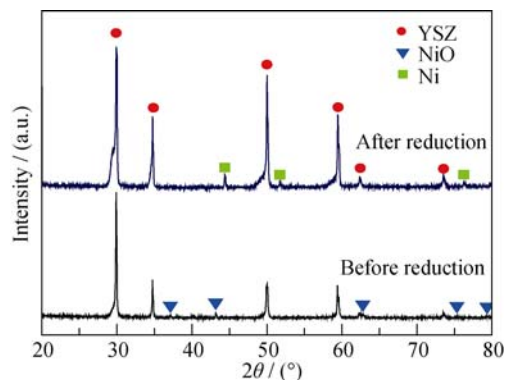


图4 单电池阳极还原前后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the NiO/YSZ anode before and after reduction

转化成金属 Ni, 颗粒变小, 阳极的孔隙率增大, 多孔结构增加了电池的三相反应界面。

2.2 单电池抗弯强度

图 5 是采用同轴环施力方式测试单电池抗弯强度的弯曲形变率与弯曲应力之间的关系。可见未还原单电池的弯曲断裂强度要高于还原后的单电池。

单电池还原后抗弯强度的降低主要有两个因素:

1)随着 NiO 还原成金属相 Ni, 颗粒尺寸变小, 孔隙率增大, 气孔作为多孔结构中的主要缺陷, 使电池的抗弯强度降低; 2)电池在热循环过程中, 功能层之间的热膨胀系数失配以及电池中温度梯度的存在使其内部产生残余应力, 同时也会改变电池内部的缺陷类型、数量以及分布, 而陶瓷材料的断裂过程是以其内部或表面存在的缺陷为起点而发生的^[17]。因此这些因素都将作为裂纹源, 降低电池的强度。

Radovic 等^[7]研究表明, NiO/YSZ 与 Ni/YSZ 强度与断裂韧性都随着孔隙率的增加而降低。在同一孔隙率下, Ni/YSZ 的强度要高于 NiO/YSZ, 而 NiO/YSZ 原位还原为 Ni/YSZ 后其强度下降, 因此电池还原后强度的降低可以主要归结为试样孔隙率的增大。

单电池还原前后的抗弯断裂强度如图 6 所示。单电池在还原前的抗弯断裂强度为 (156.69 ± 24.69) MPa, 电池还原后抗弯强度为 (104.48 ± 23.65) MPa, 平均强度下降了 33%。不同的缺陷分布会使弯曲强度值产生波动, 而单电池的抗弯强度和断裂韧性是由阳极支撑体(厚度约为 1 mm)的力学性能所决定的, 由流延工艺制备的样品, 其微观结构和化学成分均匀, 可以基本保证其力学性能的均一性, 减少样品测试的不确定度。

2.3 单电池断裂韧性

单电池还原前后的断裂韧性如图 6 所示, 单电池在还原前的断裂韧性为 (2.51 ± 0.46) MPa·m^{1/2}, 还

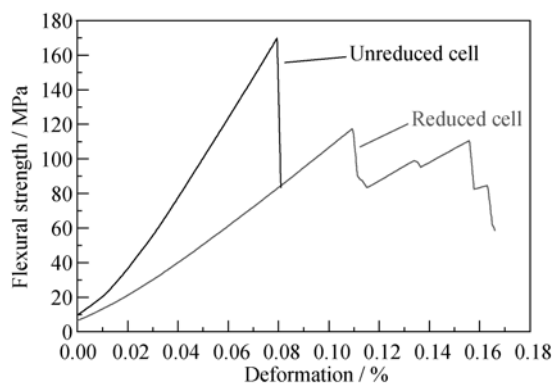


图 5 单电池还原前后抗弯强度与形变率的关系曲线

Fig. 5 Relationship between flexure strength and deformation of cells before and after anode reduction

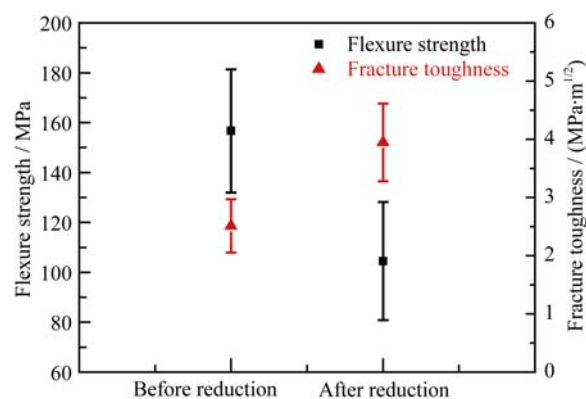


图 6 单电池阳极还原前后的抗弯强度与断裂韧性变化

Fig. 6 Flexure strength and fracture toughness of cells before and after anode reduction

原后断裂韧性为 (3.95 ± 0.66) MPa·m^{1/2}, 平均断裂韧性提高了 58%。陶瓷材料的断裂以各种缺陷为裂纹源, 受外加压力后, 应力在这些裂纹尖端集中, 如果没有外来能量系统的耗散, 会通过裂纹尖端的扩展而形成新的表面来吸收外加能量, 造成裂纹的快速扩展形成脆性断裂, 而气孔与缺陷具有等效作用。单电池在阳极还原之后孔隙率增加会降低电池的断裂韧性, 但是韧性相 Ni 的生成使单电池的断裂韧性提高。韧性相具有较好的塑性变形能力, 当裂纹尖端扩展到韧性相时, 韧性相发生塑性变形来耗散外加能量, 起到松弛应力的作用, 减缓裂纹的进一步扩展, 使断裂韧性提高。实验结果表明, 金属相 Ni 的增韧效果要大于还原过程孔隙率增加引起的断裂韧性的降低。

2.4 单电池断裂截面微观结构分析

图 7(a, b)分别是还原前后单电池断裂截面的显

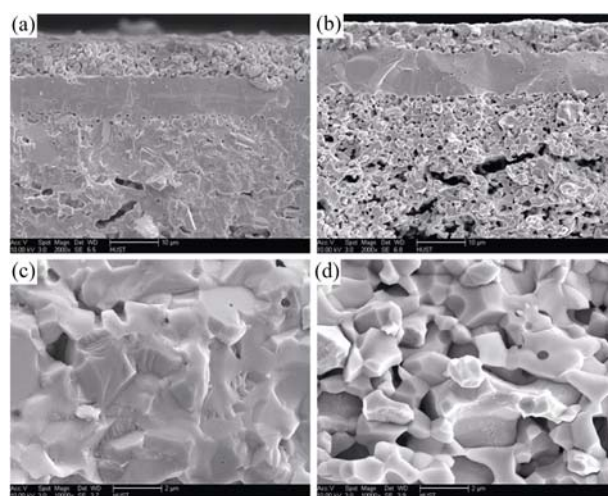


图 7 单电池阳极还原前后断裂截面的微观形貌

Fig. 7 Cross-sectional microstructures of anode supported cells before (a, c) and after (b, d) reduction

微结构照片。可以看到单电池的四层结构: 阴极功能层($\sim 6\ \mu\text{m}$)、电解质($\sim 10\ \mu\text{m}$)、阳极功能层($\sim 8\ \mu\text{m}$)和阳极支撑层($\sim 1\ \text{mm}$)。其中致密的电解质薄膜层与多孔结构的阳极层和阴极层紧密地结合在一起, 能够有效地减小单电池自身的欧姆电阻, 提高电池的性能, 而多孔的电极结构能够作为气体的扩散通道来增加电池反应的三相界面。

图 7(c)是阳极未还原电池阳极 NiO/YSZ 的微观断口形貌, 具有明显的解理面和解理台阶, 无明显塑性变形, 断口沿解理面分离是穿晶断裂典型特征, 基本上属于脆性断裂。图 7(d)是阳极还原后的 Ni/YSZ 微观断口形貌, 呈现部分韧性断裂的特征, 大部分晶粒沿晶界断开, 部分区域发生塑性变形呈韧窝状。同时可以看到还原后单电池的孔隙明显增多。

2.5 单电池弯曲平整度测量

图 8 为单电池平整度测量的三维分布图形。图 8(a, b)分别为电池阳极还原前后的弯曲度分布图。电池总体上呈现为中间拱起的结构(阴极向上凸起), 中心区域弯曲最大。电池阳极还原前后最大弯曲度分别为 $0.4\ \text{mm}$ 和 $0.52\ \text{mm}$, 单电池还原后会造更大的不平度, 其弯曲度的增幅约为 30% , 这与阳极微观结构的变化紧密相关。

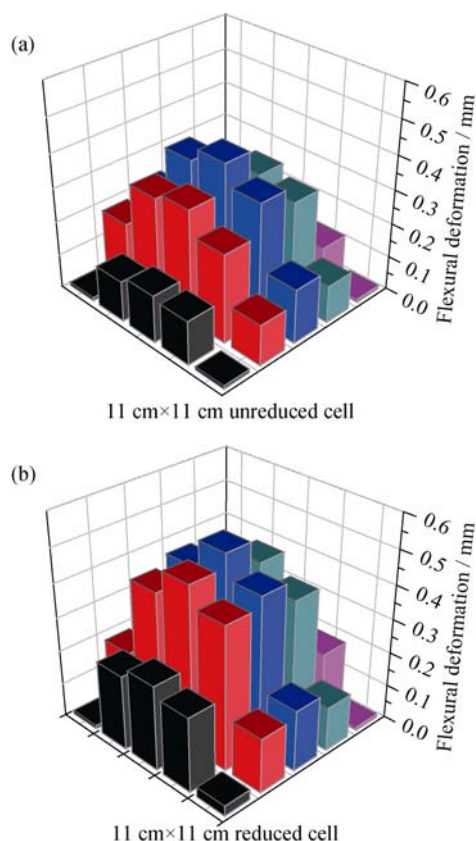


图 8 单电池表面平整度分布图

Fig. 8 Flatness distribution diagram of cells

图 9 为电池压力与形变量之间的关系。在测试的所有样品中, 电池应力与形变量关系曲线均如图 9 所示。一开始电池形变最大的地方开始接触压头受力, 较小的压力就能使电池缓慢发生弯曲变形, 压力与形变量可认为是较小斜率的线性关系。当压力增大到一定值时, 曲线在很小的形变量区间内发生较大的应力增加, 之后压力与形变量保持线性关系, 即材料自身发生了弹性变形。实验中认为在压力突变处两边切线相交处的压力作为电池平整化的临界压力值, 如图 9 中的 a、b 两点所示。电池在还原前后的平整化压力分别为 $0.108\ \text{kN}$ 和 $0.184\ \text{kN}$ 。Radovic 等^[10]对电池电极表面的接触压力分布研究表明, 电池与连接体实际接触面积的减小将直接影响电堆的性能, 而接触界面的状态与电池和连接体的平整度直接相关。随着外加载荷的增加, 电池的接触面积将大幅增加, 这是因为施加外力可以使少量变形的单电池和连接体发生一定程度的弹性变形, 降低电堆组件之间的平整度失配, 改善电池与连接体之间的接触状态。

压力实验结果表明, 还原后的电池在最大压力 $8\ \text{kN}$ 的压力下均未发生破裂, 而未还原电池均破裂, $11\ \text{cm} \times 11\ \text{cm}$ 未还原的电池破裂时压力为 $0.86\ \text{kN}$ (图 9)。在单电池的制备和阳极还原过程中, 电池的弯曲变形是不可避免的, 而电池测试要求相邻组件之间保持相对的平整, 因此在电池运行的过程中要施加合适的压力, 但不能超过电池的断裂强度。Malzbender 等^[18]对电池残余应力的研究表明, 电池的残余应力随着温度的升高而降低, 在 900°C 时几乎可以忽略, 同样的, 电池的弯曲变形度也伴随温度升高而降低, 这对高温运行的 SOFC 电池有益。因此, 电池弯曲度的压力测试对电堆室温组装以及高温运行中应力分布的优化具有指导意义。

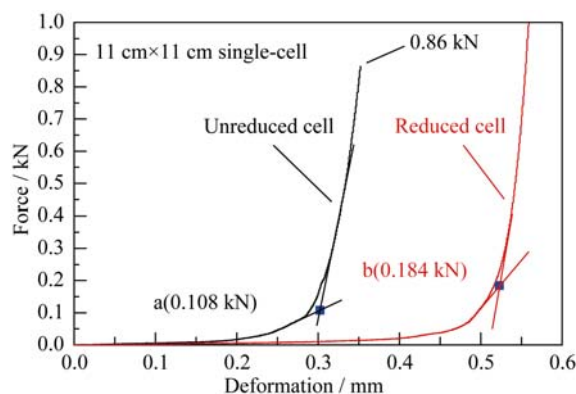


图 9 单电池压力与形变的对应曲线

Fig. 9 Relationships between force and deformation of cells

3 结论

本研究通过流延成型、丝网印刷和共烧结工艺制备出具有优良结构和性能的阳极支撑平板式固体氧化物燃料电池。通过对阳极还原前后单电池的力学性能测试,发现电池阳极还原后其抗弯强度下降而断裂韧性提高,这是由于阳极的孔隙率提高和金属相 Ni 的形成所引起的。单电池存在一定的弯曲变形,而阳极还原过程将会增加电池的不平整性。通过压力实验,测量了单电池平整化的压力临界值,这将为电堆设计和组装工艺优化提供有力的理论依据。

参考文献:

- [1] 毛宗强. 燃料电池. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1–2.
- [2] 李 瑛, 王林山. 燃料电池. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 1–10.
- [3] LI JIAN. Solid oxide fuel cells: development status and key technologies. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2007, **13(6)**: 683–690.
- [4] KIM S, MOON H, HYUN S, *et al.* Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2007, **178(21/22)**: 1304–1309.
- [5] LIN C K, CHEN T T, CHYOU Y P, *et al.* Thermal stress analysis of a planar SOFC stack. *Journal of Power Sources*, 2007, **164(1)**: 238–251.
- [6] MALZBENDER J, STEINBRECH R W. Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, **173(1)**: 60–67.
- [7] RADOVIC M, LARA-CURZIO E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen. *Acta Materialia*, 2004, **52(20)**: 5747–5756.
- [8] LI W, HASINSKA K, SEABAUGH M, *et al.* Curvature in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2004, **138(1/2)**: 145–155.
- [9] CHUNG B W, CHERVIN C N, HASLAM J J, *et al.* Development and characterization of a high performance thin-film planar SOFC stack. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152(2)**: A265.
- [10] DEY T, GHOSH P C, SINGDEO D, *et al.* Diagnosis of scale up issues associated with planar solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(16)**: 9967–9976.
- [11] LUO JUN, YAN DONG, FANG DA-WEI, *et al.* Electrochemical performance and thermal cyclicability of industrial-sized anode supported planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, **224**: 37–41.
- [12] ASTM C1499-05, Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [13] BECKER T H, MARROW T J, TAITR B, *et al.* An evaluation of the double torsion technique. *Experimental Mechanics*, 2011, **51(9)**: 1511–1526.
- [14] ASTM E562-02, Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.
- [15] WANG JIE, YAN DONG, PU JIAN, *et al.* Fabrication and performance evaluation of planar solid oxide fuel cell with large active reaction area. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(12)**: 7234–7239.
- [16] YAN DONG, BIN ZHU, FANG DA-WEI, *et al.* Feasibility study of an external manifold for planar intermediate-temperature solid oxide fuel cells stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(1)**: 660–666.
- [17] PIHLATIE M, KAISER A, MOGENSEN M. Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29(9)**: 1657–1664.
- [18] MALZBENDER J, FISCHER R W, STEINBRECH R W. Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **182(2)**: 594–598.