

模拟环境下 NiO-YSZ 半电池还原过程分析

王 霞^{1,2}, 王峰会¹, 坚增运², 顾致平², 张 凯¹

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘 要: 研究了固体氧化物燃料电池在 800 °C 模拟环境下阳极支撑材料的还原过程, 分析讨论了还原程度、微观组织以及电解质薄膜中残余应力等随还原时间的变化规律, 得到了 NiO-YSZ 半电池还原程度随还原时间的完整变化曲线。能谱分析表明: 氧元素质量分数随还原时间的增加而减少, 最低值为 13.24%; 镍元素质量分数随还原时间的增加而不断增多, 最高值为 49.56%; X 射线应力分析发现: 在还原过程中, 电解质薄膜中的残余应力随还原时间的增加而逐渐变小, 当还原时间达到 12 h 后, 薄膜中的残余压应力值为 394.35 MPa, 降低到还原前残余应力的 48.54%; 扫描电镜观察发现: 还原结束后, 阳极支撑材料的微观结构中孔隙率增大。

关键词: 固体氧化物燃料电池; NiO-YSZ 半电池; 还原反应; 微观组织; 残余应力

中图分类号: TB911.47

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0346-05

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 属于第 3 代燃料电池, 是一种在中高温下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效、环境友好地转化成电能的全固态化学发电装置。被普遍认为是在未来会与质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 一样得到广泛普及应用的一种燃料电池。

固体氧化物燃料电池能在中高温 (600~1000 °C) 时将化学能转换成电能, 具有高效节能, 绿色环保的特点, 是新型能源领域优先发展的方向之一^[1]。通常, 固体氧化物燃料电池由多个单电池构成, 一个单电池则包括 3 个主要部分: 阴极, 电解质和阳极^[2]。在单电池中, 采用氧离子导体为电解质: 氧在阴极被还原 ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$), 穿过电解质形成离子, 氧化阳极上引入的氢, 产生电子 ($\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)^[3]。

按照电解质制备方法不同分类, 固体氧化物燃料电池存在 3 种最基本的模式: 电解质支撑型、阴极支撑型和阳极支撑型^[4]。杨乃涛等^[5]研究了以 Ni-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 为阳极, Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 为电解质的中温固体氧化物燃料电池的性能。谢德明等^[6]研究对比了多种电解质材料, 发现经过时效处理后的 CGO 晶界处以及晶粒表面都生成了大量的小孔。Steele^[7]认为氧化铈基 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 电解质在高温还原气氛下 Ce⁴⁺ 会被还原为 Ce³⁺, 导致电解质电子电导率的产生而使电池性能变坏, 因此操作

温度不能高于 500 °C。而 YSZ (钇稳定性氧化锆) 在高温下有高的氧离子电导率但没有电子电导率, 同时具备有高的化学和物理稳定性、高的机械强度和热稳定性, 以及与其他电池组件间很低的化学反应特性等优点, 因此 YSZ 是目前该领域内研究和应用最为成熟的电解质材料。本实验选择阳极 (Ni-YSZ) 作为支撑电极是因为它具有很好的传热性和导电性, 良好的机械强度, 并且在烧结过程中与电解质的化学反应最少^[8]。

在制备阳极时, 一般不直接采用金属 Ni, 而是以 NiO 为原料。因为在空气中烧结时, 如果直接采用金属 Ni, Ni 氧化后体积膨胀, 就会造成阳极开裂^[9]。氢燃料首次供给电池时, NiO-YSZ 将转化成 Ni-YSZ 金属陶瓷。Y. Wang 等^[2]研究发现在氢燃料还原反应作用下, 电池的微观结构和力学性能有显著变化。Radovic 等^[10]研究发现阳极材料还原后其弹性模量和双轴强度降低, 由于 Ni 相的存在还原后断裂韧性增加。同时, 在还原反应中残余应力对固体氧化物燃料电池的性能有明显影响。Yun Zhang 等^[11]研究了氧化还原循环反应中燃料电池半电池结构的变化。J. Malzbender 等^[12]研究了不同还原温度的燃料电池残余应力变化, 赵翔等^[13]研究了残余应力对电池弹塑性性能的影响, 建立了考虑残余应力影响的薄膜纳米压痕分析模型。尽管这些研究对比了 SOFC 还原前后的一些变化, 建立了残余应力的分析计

收稿日期: 2013-02-05

基金项目: 国家自然科学基金 (10772146); 西安工业大学校长基金 (XAGDXJJ1121)

作者简介: 王 霞, 女, 1980 年生, 博士生, 讲师, 西北工业大学工程力学系, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88431019, E-mail: wangxiaxit@126.com

算模型,但是在氢燃料还原电池时,目前有2个关键问题还不是十分清楚,需要进一步研究:1) 阳极层还原程度随时间的变化规律;2) 还原过程中残余应力的变化规律。

本实验研究 NiO-YSZ 阳极支撑固体氧化物燃料电池半电池结构在 800 °C 模拟环境下的还原过程,分析讨论阳极材料的微观组织变化规律以及还原程度等变化情况,同时还针对电解质薄膜还原后的残余应力进行分析测试。

1 实验

实验所用阳极支撑 SOFC 半电池试样如图 1 所示。它由电解质 YSZ 薄膜和阳极支撑 NiO+YSZ 两部分构成,半电池的电解质薄膜厚度约为 10 μm; 试样长度为 10 mm, 宽度为 10 mm, 总厚度约为 400 μm。

试验中, 首先将阳极支撑半电池试样放置在 OTF-1200X 高温管式炉中, 扫吹高纯氮气 30 min, 氮气流量为 160 mL/min。接着升高炉温至还原温度 800 °C, 并向石英管中通入 20% 高纯氢气(还原气体)与 80% 高纯氮气的混合气体, 混合气体流量为 180 mL/min, 还原时间分别控制在 3, 6, 9, 12, 15, 18 h。还原反应结束后, 关闭氢气, 继续扫吹氮气, 同时将炉温降至室温, 并取出试样分析测试。

采用场发射扫描电镜(JSM-7000F)对还原前的 NiO-YSZ/YSZ 试样和还原后的 Ni-YSZ/YSZ 试样进行观察及能谱分析, 采用 X 射线应力分析仪(MSF-3M)测试试样的残余应力。

2 结果与分析

2.1 阳极基底还原前后的微观组织

固体氧化物燃料电池阳极还原前的微观组织如图 2a 所示, 可以看到阳极是 YSZ 和 NiO 的混合物, 黑色部分是颗粒之间的孔隙, 说明阳极是多孔组织。当通入氢气时, NiO 在 800 °C 下与 H₂ 发生还原反应。NiO 转化成 Ni, 产生了更多的孔隙, 这对于 SOFC 的有效工作是有益的^[14]。图 2b, 2c, 2d 所示分别为阳极材料还原 6、12 和 18 h 后的微观组织。图 2b, 2c, 2d 中还原出的 Ni 和 YSZ 两相不容易分辨出来, 但还原



图 1 阳极支撑固体氧化物燃料电池半电池结构

Fig.1 Half-cell for anode supported SOFC

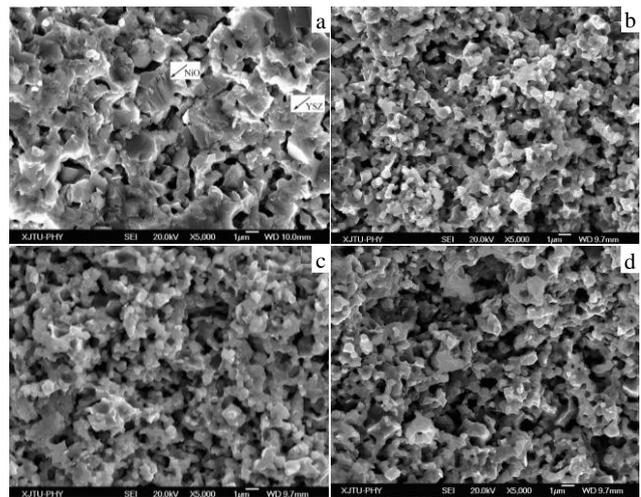


图 2 阳极材料还原前后微观组织

Fig.2 Microstructure of anode before and after reduction:

(a) reduction for 0 h, (b) reduction for 6 h,

(c) reduction for 12 h, and (d) reduction for 18 h

后阳极的孔隙度比还原前(图 2a)要大很多, 且单个孔更深更大一些。孔隙的存在能够使氢顺利通过金属陶瓷和 H₂O 扩散^[15,16]。这个结构能把 Ni、YSZ 和 H₂ 三相增加到最大限度。因此, Ni 基阳极的孔隙率有助于实现高外部电流密度的基础上, 同时保持一定的内部电流密度。设计合理的孔隙率有利于燃料到达电极/电解质界面, 这对反应产物扩散出去也很重要。NiO-YSZ 还原转化成 Ni-YSZ 金属陶瓷后, Ni 金属作为固体氧化物燃料电池的阳极, 起到了电化学反应催化剂和导电体的作用, 而 YSZ 主要起到支持镍颗粒, 并防止电池在工作期间的烧结。图 3 所示的是阳极材料还原前后 XRD 图谱。

2.2 阳极基底还原前后的成分变化

2.2.1 阳极基底还原前后成分测定

图 4 所示是 800 °C 还原温度下不同还原时间 3, 6,

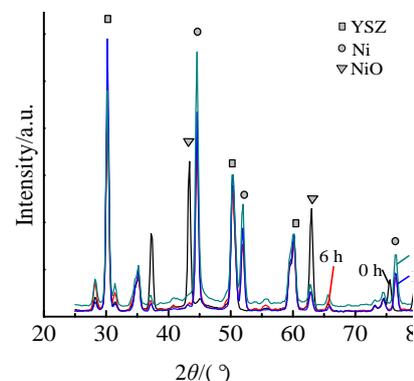


图 3 阳极材料还原前后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of anode before and after reduction

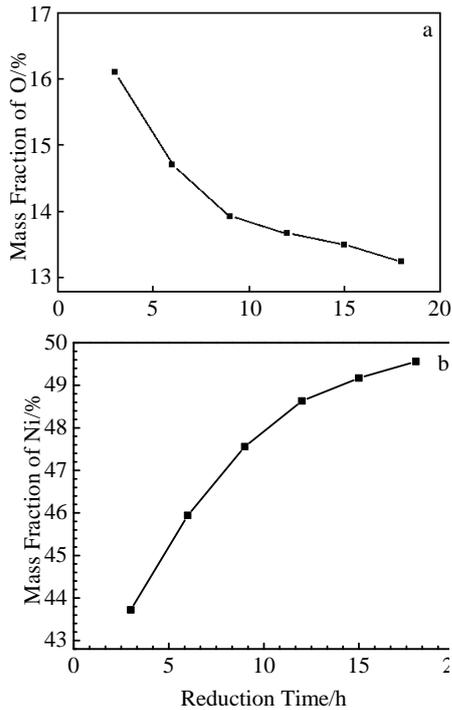


图 4 阳极材料还原后氧元素和镍元素含量

Fig.4 Concentration of O% (a) and Ni% (b) after reduction in the anode

9, 12, 15, 18 h 后的 O 相对含量 (质量分数) 与 Ni 的相对含量 (质量分数) 的变化曲线 (图 5 试样分析区域 2 处)。

表 1 为不同还原时间 3, 6, 9, 12, 15, 18 h 后得到的阳极材料主要元素分析结果。

从图 4 和表 1 可以看出, 随着还原时间的增加, 氧元素质量分数越来越少, 最后趋于稳定; 镍元素的质量分数随还原时间的增加不断增多。经过 18 h 还原后, 阳极基底已接近于还原饱和状态。

2.2.2 还原后成分随深度的变化

图 5 所示的是半电池材料 800 °C 还原后试样的微观组织形貌。对于还原时间为 3, 6, 9, 12, 15, 18 h 的试样, 于不同厚度处分别分析其氧元素的含量, 如图 6 所示。可以看出, 阳极材料中距离电解质膜越远, 氧元素相对含量就越小, 说明阳极材料是被逐层还原的。

表 1 还原后阳极材料主要元素含量

Reduction Time/h	O	Ni	Y	Zr
3	16.10	43.72	2.74	37.44
6	14.71	45.94	2.56	36.79
9	13.92	47.56	2.36	36.16
12	13.67	48.63	2.27	35.43
15	13.50	49.17	2.19	35.14
18	13.24	49.56	2.13	35.07

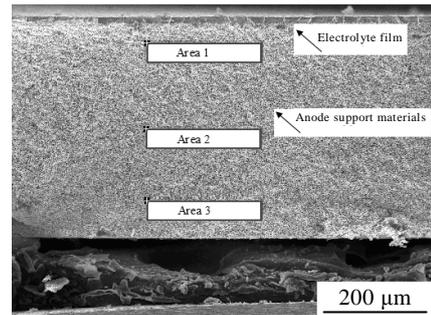


图 5 半电池材料 800 °C 还原后试样成分测点位置

Fig.5 Monitoring sites of half-cell after reduction at 800 °C

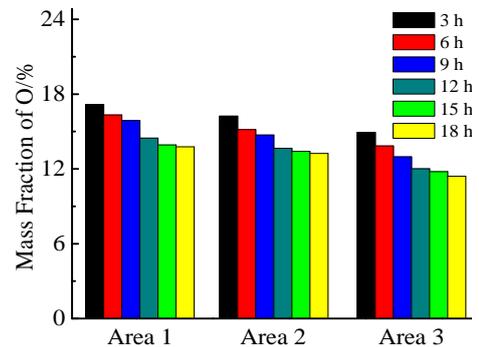


图 6 不同区域氧元素含量

Fig.6 Mass fraction of oxygen in different areas

2.3 电解质薄膜还原前后的残余应力变化

在阳极支撑氧化物燃料电池的制备中, YSZ 薄膜是呈现悬浮液覆膜在预制的 NiO-YSZ 阳极上的, 随后与电池其他结构装配在一起共同烧结。薄膜的厚度变化不大, 尺寸基本维持在 10 μm 左右。电解质的室温残余应力可以用 X 射线应力分析仪测定, X 射线应力测定是把一定应力状态引起的晶格应变认为和按弹性理论求出的宏观应变是一致的。而晶格应变可以通过 Bragg 方程由 X 射线技术测出, 这样就可以从测得的晶格应变来推知宏观应力^[17]。在标定 X 射线弹性常数时, 杨氏模量 E 为 276.85 GPa, 泊松比 ν 为 0.28^[13]。经过测定得到阳极支撑电解质薄膜还原前的残余压应力值约为 812.50 MPa。

图 7 是不同还原时间的电解质薄膜残余应力变化曲线。由图可以看出, 在 800 °C 还原温度下, 电解质薄膜的残余应力随着还原时间的增加而逐渐变小, 还原 12 h 后, 残余压应力降至最小值 394.35 MPa, 是还原前的 48.54%, 然后随着还原时间的继续增加, 残余应力又略有增加, 因此可以将还原反应时间定在 12 h 附近。SOFC 中的残余应力源于两个主要原因产生的应变: (1) 阳极中 NiO-YSZ 的还原反应^[18]; (2) 电解

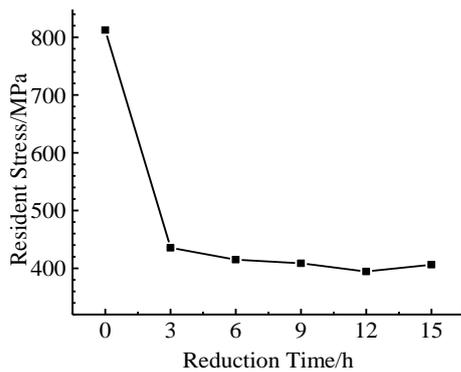


图7 不同还原时间电解质薄膜的残余应力

Fig.7 Residual stress of electrolyte vs reduction time

质层 YSZ 和阳极基底的热膨胀系数不匹配^[19-21]。在还原过程初期, 还原反应的影响大于温度变化的影响。还原后阳极基底由 NiO-YSZ 变成以镍为主的 Ni-YSZ 金属复合材料, 所以就造成了阳极基底尺寸的不稳定, 进而电解质层中的残余应力变小^[22]。而在还原过程稳定的后期, 由于还原程度相对稳定, 基底尺寸变化不大, 温度变化的影响就成为残余应力变化的主要原因。薄膜 YSZ 热膨胀系数为 $10.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 阳极基底 NiO-YSZ 的热膨胀系数为 $13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 还原后阳极基底 Ni-YSZ 的热膨胀系数为 $12.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。由于热膨胀系数不匹配, 因此会产生残余应力。有上述热膨胀系数的变化规律可以说明在还原过程结束后, 电解质层的残余压应力会降低。

在燃料电池实际工作中, 阳极面充入氢气将 NiO 还原成 Ni (成为导体)。如果燃料中断或过量利用或高压氧气的存在, 就可能将电池再氧化。这个阳极的 NiO 氧化还原行为是引发阳极基底尺寸不稳定和对电池特别是电解质残余应力影响的主要原因。较大的残余应力能引起薄弱层中的微裂纹, 严重时导致层间开裂分层^[23], 因此会导致电池性能的减弱或结构破坏。如果阳极基底和阳极再氧化后扩展, 而电解质和阴极层又不能跟上这个扩展的话, 电池结构中的应力将会增大。存在于电解质中的拉伸残余应力超过极限值后, 必然产生电解质层的裂缝^[23-26]。

3 结 论

1) 通过不同时间下的 800 °C 还原实验, 得到了 NiO-YSZ 阳极支撑固体氧化物燃料电池半电池结构的还原程度随还原时间的变化规律, 氧元素含量随还原时间的增加而减少, 最后稳定在 13.24%; 镍元素含量随还原时间的增加不断增大, 最终稳定在 49.56%; 阳极基底的底面还原程度最大, 并从阳极层向里逐渐减小。

2) NiO-YSZ 固体氧化物燃料电池的电解质薄膜还原后, 残余压应力随还原时间的增加而逐渐变小, 在还原 12 h 后达到最低值 394.35 MPa, 是还原前残余应力的 48.54%。阳极支撑材料还原后微观结构中孔隙率增大, 且单个孔更深更大一些, 孔隙的存在有利于氢顺利通过金属陶瓷和 H₂O 扩散。

参考文献 References

- [1] Lu Junbiao(卢俊彪), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(1): 1177
- [2] Wang Y, Walter M E, Sabolsky K *et al. Solid State Ionics*[J], 2006, 177: 1517
- [3] Julie Villanova, Olivier Sicardy, Roland Fortunier *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2010, 268: 282
- [4] Zhang Yihuang(张义煌), Jiang Yi(江 义), Lu Zigui(卢自桂) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2000, 6(3): 284
- [5] Yang Naitao(杨乃涛), Meng Xiuxia(孟秀霞), Tan Xiaoyao(谭小耀) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2006, 21(2): 409
- [6] Xie Deming(谢德明), Shao Haibo(邵海波), Wu Fangfang(吴芳芳). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2007, 31(2): 296
- [7] Steele B C H. *Solid State Ionics*[J], 2000, 129: 95
- [8] Xin Xianshuang, Lü Zhe, Huang Xiqiang *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 159: 1158
- [9] Lara-Curzio E, Watkins T R, Trejo R *et al. 106th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society*[C]. Indianapolis: American Ceramic Society, 2004
- [10] Radovic M, Lara-Curzio E. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 5747
- [11] Zhang Yun, Liu Bin, Tu Baofeng *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 2193
- [12] Malzbender J, Fischer W, Steinbrech R W. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 182: 594
- [13] Zhao Xiang(赵 翔), Wang Fenghui(王峰会), Wang Xia(王 霞) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 26(4): 393
- [14] Ettler M, Timmermann H, Malzbender J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2010, 195: 5452
- [15] Jeangrosa Q, Faes A, Wagner J B *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58: 4578
- [16] Utigard T A, Wu M, Plascencia G *et al. Chemical Engineering Science*[J], 2005, 60: 2061
- [17] Pan Xia(潘 霞), Wu Yefan(吴也凡), Luo Linghong(罗凌虹)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(s1): 310
- [18] Klemenso T, Appel C C, Mogensen M *et al. Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2006, 9: 403
- [19] Montross C S, Yokokawa H, Dokiya M *et al. British Ceramic Transactions*[J], 2002, 101: 85
- [20] Mori M, Yamamoto T, Itoh H *et al. Journal of Electrochemical Society*[J], 1998, 145: 1374
- [21] Zhao Xiang, Wang Fenghui, Huang Jianye *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 201: 231
- [22] Haldane M A, Etsell T H. *Materials Science and Engineering B*[J], 2005, 121: 120
- [23] Malzbender J, Wessel E, Steinbrech R W *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176: 2201
- [24] Jürgen Malzbender. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30: 3407
- [25] Tamura N, Celeste R S, Macdowell A A *et al. Review of Scientific Instruments* 2[J], 2002, 3: 1369
- [26] Arata Nakajo, Zacharie Wuillemin, Jan Van herle *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 193: 216

Experimental Research on Reduction Stage in the Process of Using NiO-YSZ Half-Cell

Wang Xia^{1,2}, Wang Fenghui¹, Jian Zengyun², Gu Zhiping², Zhang Kai¹

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The reduction stage in the process of using NiO-YSZ of solid oxide fuel half-cell at 800 °C has been experimentally investigated. The analysis of the microstructure and the reduction degree of anode support materials have been addressed. As well as the residual stress variation of electrolyte film after different reduction times has been studied from which the full curve variation of the reduction degree with different reduction time has been obtained. It can be seen from energy spectrum that the mass fraction of oxygen decreases with the increase of reduction time and the minimum value is 13.24%, while the mass fraction of nickel increases with the increase of reduction time and the maximum value is 49.56%. It can be indicated from the X-ray stress analysis that the residual stress of the electrolyte film reduces gradually with the increase of reduction time. The value of the residual stress in the film reaches 394.35 MPa when the reduction time reaches 12 h, which accounts for 48.54% of the residual stress before reduction. It is revealed from the scanning micrographs that the porosity increases in the anode support materials after reduction.

Key words: half-cell for anode supported SOFC; NiO-YSZ Half-Cell; reduction; microstructure; residual stress

Corresponding author: Wang Xia, Candidate for Ph. D., Lecturer, Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88431019, E-mail: wangxiagit@126.com