低温固体氧化物燃料电池失效组织演变研究

原慷 [1,2,3,*]，张睿 [4]，黄琛 [5]，董文静 [6]

（1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京 102206；
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京 102206；
4. 东北大学冶金学院，沈阳 110819；
5. 中国地质大学材料与化学学院，武汉 430074；
6. 湖北大学，武汉 430062）

摘要：低温固体氧化物燃料电池 (LT-SOFC) 因具有放电功率高、性能优异而广受关注，但目前此类电池的稳定性尚待提高以满足商用需求。本文使用 LT-SOFC 常用的材料体系 (NCAL、SDC)，采用共压法制备了样品并进行了放电试验。电池失效后对其组织进行了解剖，重点分析了失效组织演变行为，探索了引起电池失效可能的机制。本研究还采用等离子喷涂方法在金属支撑体上制备了电极涂层，并应用到电池片制备中。结果表明，通过热喷涂技术制备电池涂层在一定程度上能够缓解电池由于结构失效造成的性能过早衰退现象。

关键词：低温固体氧化物燃料电池；性能失效；组织演变；等离子喷涂

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A **文章编号**：1674-7127(2021)03-0006-7
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2021.01.006

Study on the Microstructure Development After the Failure of Low-Temperature Oxide Fuel Cells

Yuan Kang [1,2,3,*], Zhang Rui [4], Huang Chen [5], Dong Wenjing [6]

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206;
3. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 102206;
4. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819;
5. School of Materials and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074;
6. Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract: Low-temperature solid oxide fuel cell (LT-SOFC) has caught a lot of attention due to its good property of high output power at low temperatures. However, the stability of such fuel cells needs to be further improved for commercial applications. In this paper, NCAL and SDC were studied which were common materials in LT-SOFC systems. The co-compressed fuel cell was tested in OVC processes. After the failure of the cell, its microstructure development was analyzed to study the possible mechanism causing the failure. Plasma spray technology was also used to make electrode coatings on porous stainless steel support, which was applied in fuel cell manufacture. The results showed that the cell with the sprayed electrode coatings performed longer output life than that by the

通讯作者：原慷 (1987-)，男，博士，副高级工程师，E-mail: bityuankang@126.com。
基金项目：国家重点研发计划 (2017YFB0306100)。

common method with solving the structure failure problem.

Key words: Low-temperature SOFC; Property degradation; Microstructure development; Plasma spray

0 引言

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种将燃料的化学能转换成电能的能量转换装置 [1]。它因为不受卡诺循环的限制、几乎不产生有害物质，且各种燃料都可以应用其中，所以具有能量转换效率高、对环境友好和燃料广泛适用的优点 [2-4]。根据工作温度来划分，SOFC 大致可分为：高温型 (800~1000℃)、中温型 (600~800℃) 和低温型 (300~600℃)[5]。高的工作温度限制了材料的选用，提高了 SOFC 的成本，从而限制了其产业化和商业化。降低 SOFC 工作温度可将价格低廉的不锈钢合金用作连接体材料，降低成本。此外，低温化还可以提高电极稳定性，减缓电极材料老化速度，提高电池使用寿命 [6]。

近年来，国内外学者正广泛探索低温固体氧化物电池 (LT-SOFC) 的材料。Yuan、Park 和 Zhang 等 [7-9] 研究了电池长时间放电过程。结果表明，在低温下，经过长时放电过程后，电池的性能在一定程度上会衰减。Xia 等 [10] 通过研究电池的短时多次放电过程，发现电池的性能也出现了一定程度衰减。镍钴铝酸锂（简称 NCAL）是常用的 LT-SOFC 材料之一，被用于电极侧或被混入电解质层以增强电池放电性能 [11-13]。NCAL 具有 $Li_xM_yO_2$ 相结构，且在电池中发挥电子传输或催化功能。有研究表明，NCAL 随着温度升高会转化为电子和锂离子混合导体 [14]。研究结果还表明，合适的气氛、温度和时间是使 NCAL 保持良好电子导体的前提 [15]。鉴于使用 LT-SOFC 容易出现放电后电池性能衰退现象，本文通过对放电后电池显微组织演变进行深入分析，探索电池衰变的可能原因。

1 试验

本研究使用的电极材料是镍钴铝酸锂（简称 NCAL），名义成分 $Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO_2$，具有层状 $LiMO_2$ 相结构。为了能够更好支撑该电极材料，使用纯 Ni 网作为骨架，因此电池片中的电极是由 NCAL 和 Ni 两种材料构成，形成 NCAL-Ni 片。本研究使用的电极材料既可以作为阴极也可以作为阳极使用，具体取决于电池实际工作时氢气和氧气通入的端口。本文研究的电解质材料是 NCAL 和钐掺杂氧化铈（名义成分 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$，简称 SDC）的混合物（NCAL-SDC, 混合比例 3:7）。电解质粉末在研磨混合过程中加入适当有机粘结剂（例如，松油醇），研磨均匀后进行烘干最大化地去除粘结剂。电池片通过共压法制备。在压制模具中依次加入 NCAL-Ni 片、NCAL-SDC 粉、NCAL-Ni 片，使用约 280MPa 压力将三者共压成型，形成三合一的电池片，电池片厚度 1.5~2 毫米，直径 14mm（共压电池片）。另外，本文还尝试采用大气等离子喷涂 (APS) 方法在多孔不锈钢表面制备 NCAL 电极涂层，然后再采用共压法将 NCAL-SDC 及 Ni-NCAL 电极压制成型，形成电池片（喷涂电池片）。喷涂电池片中 NCAL 电极涂层厚度约 0.05mm，压制电解质 (NCAL-SDC) 和阴极 (NCAL-Ni) 层厚度约 0.5mm，压制压力约 280MPa。

电池片性能测试时，电池片与夹具被放入特定温度炉内，炉体在高温下保温约半小时后进行电池性能测试。测试时电池片一端通入氢气（对于喷涂电池片，氢气通入多孔不锈钢侧）、另一端通入空气，氢气和空气流量控制在 150~200 mL/min 范围，电池放电性能使用 IT8500 型电子负载进行“ 功率输出 - 电压 - 电流 ” 测试（即“ output-voltage-current ” 测试，简称 OVC 测试）。

测试完的样品使用布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行样品表面相结构测试，入射 X 射线选用 Cu-Kα 射线（波长 =1.54060Å），扫描步长 0.02°/ 步，扫描速度 0.1s/ 步。样品进行镶样（冷镶）及磨抛后，使用日立 SU5000 型扫描电镜 (SEM) 进行样品横截面显微组织形貌观察，采用能谱 (EDS) 进行显微化学成分分析。本文重点分析共压电池片放电后失效组织演变，也将与

喷涂电池片性能进行对比。

2 结果及分析

共压型电池的 OVC 电性能测试结果如图 1 所示。经过多次瞬时放电测试，结果表明，电池最高输出电压可以超过 1V。当保持电流 0.1A 时（即恒流测试），输出电压呈现衰减趋势。经过约 3 分钟连续测试后，电池的输出电压变为零；电池在失去稳定性能后继续通入氢气和空气约 30 分钟，再次测试性能，发现依然无电压输出，判定电池失效。将电池从夹具上取下后，对电池整体进行金相镶样、磨抛、清洗烘干等处理后进行电池内部组织分析。图 2 展示了经过电性能测试后电池片内部横截面形貌，电池分别由阳极 - 电解质 - 阴极组成，其中阳极呈现多孔及块状分裂形貌，电解质和阴极在宏观上基本保持原始形貌。

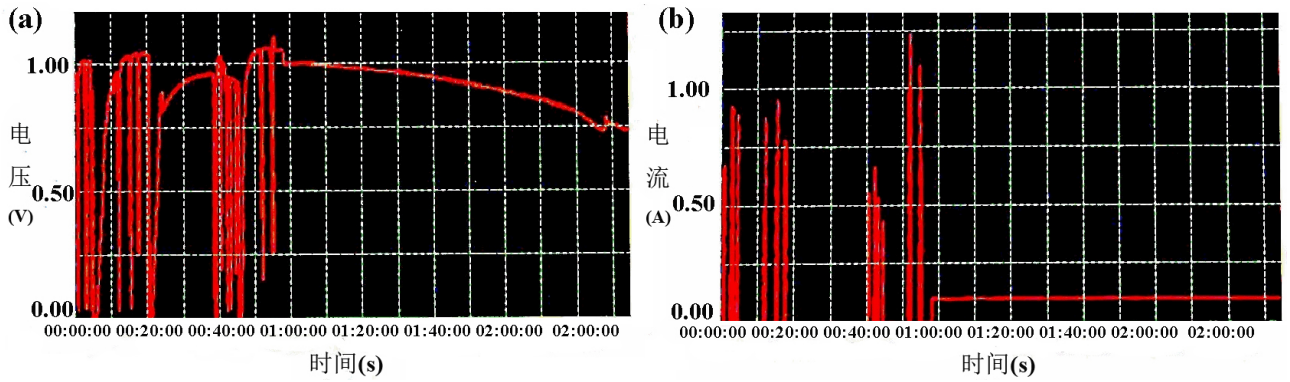

图 1 电池片典型电性能测试结果（测试温度 550℃）：(a) 电压曲线；(b) 电流曲线

Fig. 1 Typical testing results of voltage and current curves of fuel cell (measured at 550℃): (a) voltage curve; (b) current curve

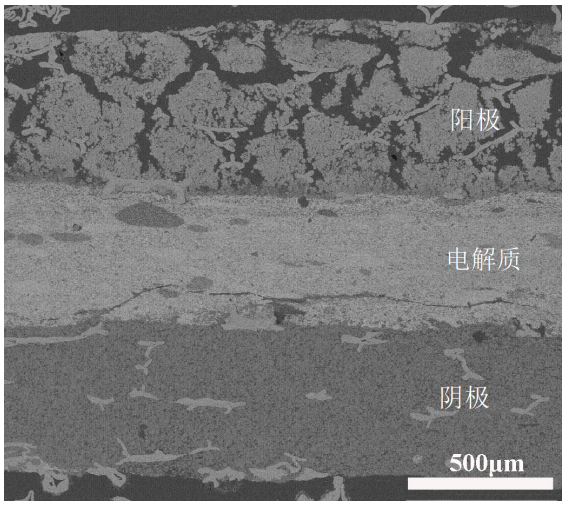

图 2 经过电性能测试后电池片内部横截面形貌

Fig. 2 The cross-sectional microstructure of fuel cell after OVC testing

在电池性能测试后，阳极的组织变化最大。图 3 展示了阳极内部放大形貌，从图可以看出，阳极内存在大量的大孔洞。在氢还原气氛下，泡沫镍没有发生明显变化，但是 NCAL 经过氢还原由原先氧化物转换为低氧含量金属态。表 1 列出了经过 OVC 测试后不同区域 NCAL 的能谱成分（能谱无法对 Li 元素进行测试）。结果表明，阳极侧的还原态 NCAL 的氧含量约 1%，显然已经不以氧化物形式存在。这种氢还原现象在电池放电初期可能并不明显，因为处于放电状态下的电池可以正常进行氢离子与氧离子的化学反应，但是随着电池性能衰减，这一燃料电池所需的反应被逐渐阻隔，阳极侧的氢气则更多的与阳极材料本身发生反应，造成 NCAL 被还原为金属态。这些还原态的 NCAL 粉末发生了相互连接现象，因此造成了阳极体积收缩，形成孔洞。然而并不是所有 NCAL 都被还原，在靠近阳极 / 电解质界面的 NCAL 依然保持了氧化物形态，这可能是因为氢气在此处可以和氧离子结合，因此此处 NCAL

没有发生明显氢还原，成分也和原始态接近。但这些以氧化物形式存在的 NCAL 量非常少，不足以支撑电池输出高性能。

氢气与 NCAL 发生反应，这一反应过程中必然生成水。水的存在可能会一定程度上阻碍氢气向电解质的迁移，影响电池性能。NCAL 被还原的同时，活泼的 Li 元素容易与 OH^- 结合生成为氢氧化锂，或与分解中的松油醇反应形成碳酸锂，这些物质在 550℃下呈现熔融态 [16]。熔融态的锂盐可以渗入电解质内起到快速氧离子或质子通道作用，也可以随着水汽被带走。这一过程中锂离子的存在起到关键作用，因此随着锂盐的消耗，电池性能也会逐渐衰减。然而，考虑到在 3 分钟放电过程中锂盐损耗总量有限，因此不应该是造成电池性能短时衰退的直接原因。

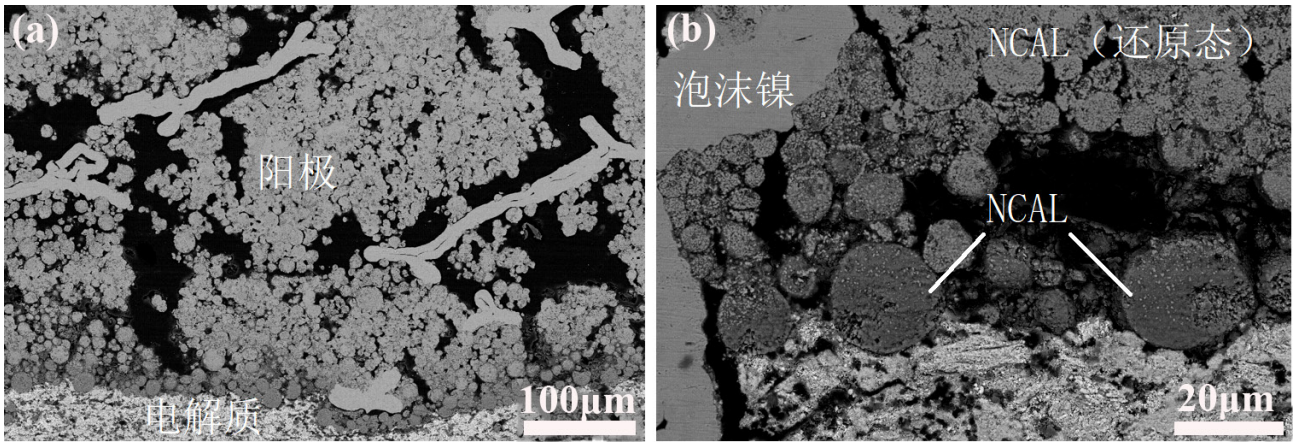

图 3 测试后电池显微结构：(a) 阴极内部；(b) 阴极 / 电解质界面

Fig.3 The microstructure of the fuel cell after OVC testing:
(a) in the anode; (b) at the anode-electrolyte interface

表 1 电性能测试后电池内不同区域内 NCAL 能谱成分 (wt.%)

Table 1 EDS composition of NCAL in different areas of the fuel cell after the OVC testing (wt.%)

组织	能谱成分	Ni/O 比
NCAL（还原态，阳极侧）	64Ni-11Co-1O- 其他	64
NCAL（阳极 - 电解质界面）	48Ni-9Co-18O- 其他	2.7
NCAL（原始态）	53Ni-10Co-24O- 其他	2.2

短时间的电性能测试后，电池的电解质层和阴极层组织没有发生如阳极层的明显变化（图 4、5）。但电解质层内确实生成了横向裂纹（图 4(a)），这种横向裂纹会阻隔氧离子的传输。导致这种横向裂纹生成的机理需要深入研究，但是考虑到阳极还原体积收缩效应，一种可能的解释是这种体积收缩会造成电池内部产生较强的内应力，进而造成了裂纹的萌生和扩展。阴极本身含有提供韧性的支撑镍网，因此不易产生开裂，但是电解质内以及电解质与电极之间界面是纯陶瓷粉末结构，容易生成贯穿式裂纹。另外，电池是压制成型，因此电解质中横向裂纹也可能是来自电池制备环节。图 4(b) 展示了典型的电解质 NCAL-SDC 显微结构，其中一部分 NCAL 以团聚态形式存在，另一部分则呈现细小形式分布于 SDC 内。图 5 展示了阴极层 NCAL-Ni 复合结构，经过短时的电性能测试，阴极层组织没有发生明显变化。NCAL 依然以分离颗粒态形式存在，说明在氧气环境下的阴极中 NCAL 并没有发生分解。另外，在 550℃测试温度下（测试时间不到半小时），

未发现电解质层发生明显烧结现象。电解质中 NCAL 熔点（约 1000℃）远低于 SDC（参考氧化铈为约 2400℃），但该 NCAL 依然以粉末形式存在，没有发生显著结构变化。可见测试温度对电解质结构未造成影响。

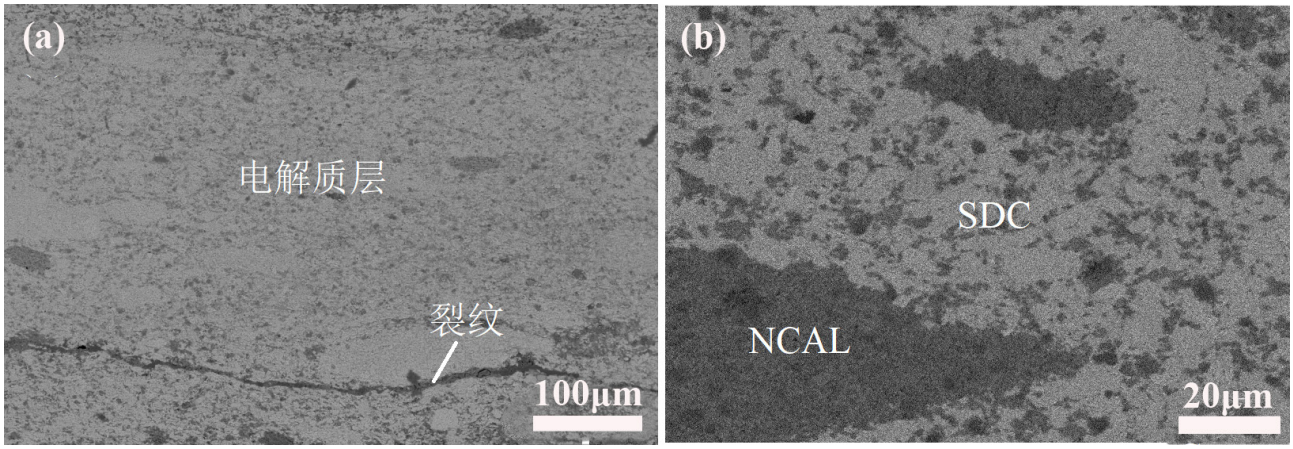

图 4 测试后电池电解质内部显微结构：(a) 低倍；(b) 高倍

Fig. 4 The microstructure in the electrolyte after OVC testing: (a) low magnification; (b) high magnification

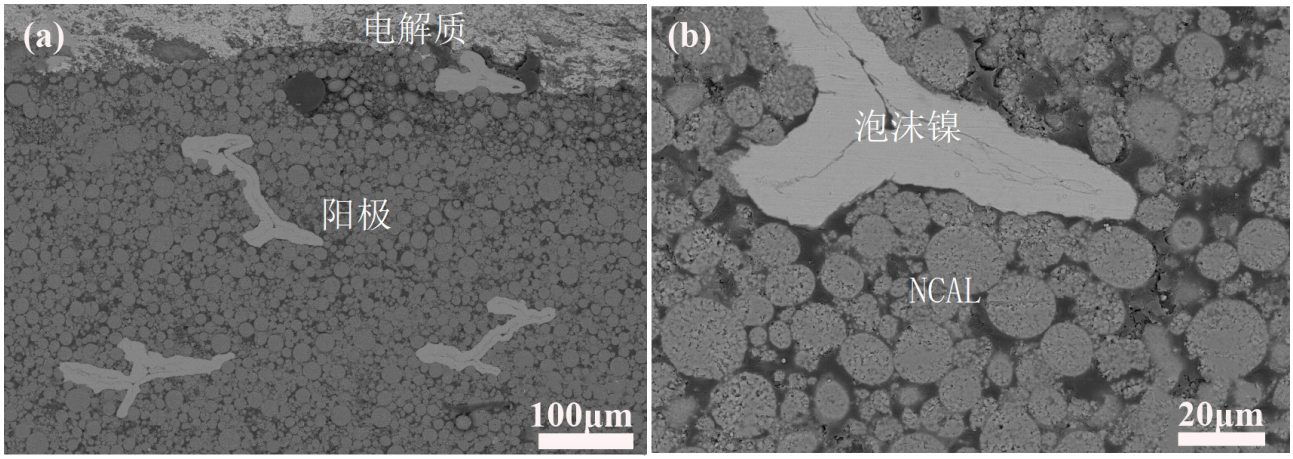

图 5 测试后电池阴极内部显微结构：(a) 低倍；(b) 高倍

Fig. 5 The microstructure in the cathode after OVC testing: (a) low magnification; (b) high magnification

综合以上分析，这种电池短时放电性能衰减的原因极有可能是结构式失效，即因为横向裂纹的生成阻隔了离子传输。而引起横向裂纹的一种原因是阳极侧由于电池制备过程中引入裂纹，并且在氢还原效应 NCAL 粉末发生团聚结块，引起体积收缩引起裂纹进一步扩展。支持这一解释的实际情况是，这种低温 SOFC 电池片采用共压法制备后，即使采用完全相同的材料和制作手法，电池的性能往往也是千差万别，一些电池甚至无法正常输出电压或功率，推测和共压法制备电池片时样品内存在原始缺陷有关。从统计学角度看，结构式缺陷带来的不确定性很可能是导致电池性能差异大、短时性能衰减的重要原因之一。如果研究人员可以获得较长时间的稳定电压或电功率输出，则说明该电池内部不存在这种裂纹缺陷。裂纹萌生和扩展如果被延迟，燃料电池内部氧离子就可以快速穿过电解质与阳极侧的氢发生化学反应，这样可以延迟 NCAL 被氢气还原的时间，进而维持电池结构稳定性。

为减缓氢气侧体积收缩造成应力及裂纹扩展，

进而提高电池片制备稳定性，另一种方法是采用等离子喷涂 NCAL 电极。图 6(a)、(b) 展示了大气等离子喷涂 (APS) 工艺在多孔不锈钢基材上制备的 NCAL 电极涂层（更详细工艺细节参见 [17]）。多孔钢不仅可以提供高温金属支撑强度，而且可以允许氢气通过以到达 NCAL 电极层与压制电解质层界面。喷涂的 NCAL 涂层本身为较致密结构，但是多孔钢表面的大孔隙可以为氢气提供通道（图 6(a)）。经过 XRD 分析（图 6(c)）可以看出，该 NCAL 涂层主要为 $Li_{0.4}M_{1.6}O_2$ 相结构。结合压制法制备成完整电池片后（包含不锈钢 -NCAL 喷涂电极（氢气）、NCAL-SDC 压制电解质、Ni-NCAL 压制电极（空气）），在 500℃下进行 OVC 测试，结果如图 7 所示，使用该等离子喷涂 NCAL 电极的电池展现良好的电池性能，在恒电流条件下累计运行超过 2000 秒（约 30min）依然保持较高输出电压 (~1V)。由于采用金属支撑体，电池的结构在测试过程中可以基本保持稳定，这种方法结合热喷涂技术可以为后续 LT-SOFC 的制备提供更为稳定的技术支持。

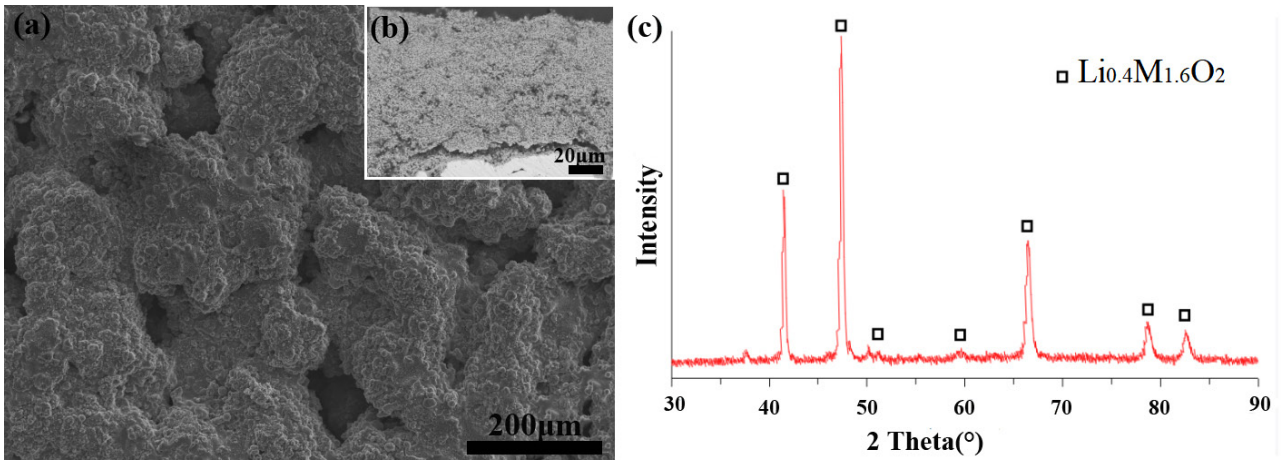

图 6 等离子喷涂 NCAL 电极涂层（基材为多孔不锈钢）：
(a) 涂层表面形貌；(b) 涂层横截面形貌；(c) 涂层 XRD 相结构

Fig. 6 APS NCAL electrode coating (stainless steel as porous substrate): (a) morphology of coating surface; (b) cross section of the coating; (c) XRD of the coating.

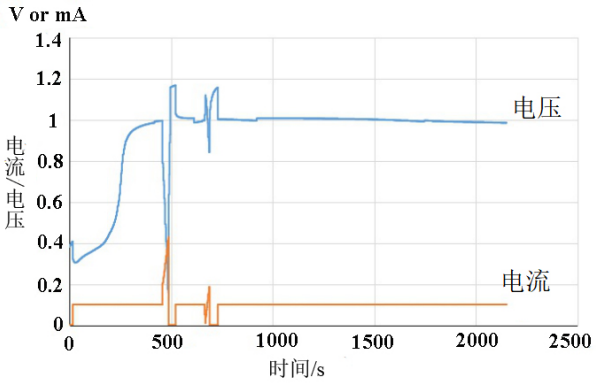

图 7 使用等离子喷涂 NCAL 电极 + 压制电池恒流法 I/V 特性曲线结果（测试温度 500℃）

Fig. 7 I/V curves by galvanostatic measurement on APS NCAL electrode coating plus compressed fuel cell (measured at 500℃)

3 结论

本文使用 LT-SOFC 常用的材料体系 (NCAL、SDC)，采用共压法制备了样品并进行了放电试验，电池经过约 3 分钟持续放电后失效。经过组织解刨发现，氢气侧的 NCAL 氧化物被明显还原为金属态，结构中出现大量大孔结构。在电解质层发现了贯穿式裂纹，这种结构式失效可能是造成电池过早失效的原因。本研究还采用等离子喷涂方法在金属支撑体上制备了电极涂层，并应用到电池片制备中。结果表明，含有喷涂电极涂层的电池性能稳定性明显优于常规方法制备的电池，一定程度上缓解了电池由于结构失效造成的性能过早衰退现象。

参考文献

[1] 常贵可, 张金磊, 郑春花, 等 . 国内固体氧化物燃料电池研究现状与展望 [J]. 广州化工 , 2019, 47(17): 14-16.

[2] 孙海滨 , 郭学 , 张振昊 , 等 . 中温固体氧化物燃料电池电解质研究进展 [J]. 现代技术陶瓷 , 2018, 39(6): 403-416.

[3] 陈烁烁 . 固体氧化物燃料电池产业的发展现状及展望 [J]. 陶瓷学报 , 2020, 41(05): 627-632.

[4] 余剑峰 , 罗凌虹 , 程亮 , 等 . 固体氧化物燃料电池材料的研究进展 [J]. 陶瓷学报 , 2020, 41(05): 613-626.

[5] 郝红 , 冯国红 , 曹艳芝 . 中低温固体氧化物燃料电池的研究现状 [J]. 广西轻工业 , 2010, 26(6): 32-33, 66.

[6] 韩达 , 吴天植 , 辛显双 , 等 . 低温固体氧化物燃料电池电解质材料 [J]. 中国工程科学 , 2013, 15(02): 66-71.

[7] Yuan M, Dong W, Wei L, et al. Stability study of SOFC using layered perovskite oxide $La_{1\cdot85}Sr_{0\cdot15}CuO_4$ mixed with ionic conductor as membrane[J]. Electrochimica Acta, 2020, 332: 135487.

[8] Park J H, Han S M, Kim B, et al. Sintered powder-base cathode over vacuum-deposited thin-film electrolyte of low-temperature solid oxide fuel cell: Performance and stability[J]. Electrochimica Acta, 2019, 296: 1055-1063.

[9] Zhang J, Paydar S, Akbar N, et al. Electrical properties of Ni-doped Sm_2O_3 electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(15): 9758-9766.

[10]Xia C, Mi Y, Wang B, et al. Shaping triple-conducting semiconductor $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_3$-δ into an electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Nature Communications, 2019,10(1):1707.

[11] Zhu B, Yang X T, Xu J, et al. Innovative low temperature SOFCs and advanced materials[J]. Journal of Power Sources, 2003, 118(1-2): 47-53.

[12] Zhu B, Fan L D, He Y J, et al. A commercial lithium battery LiMn-oxide for fuel cell Materials Letters, 2014, 126: 85-89.

[13] Zhu B, Ma Y, Wang X D, et al. A fuel cell with a single component functioning simultaneously as the electrodes and electrolyte[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(3): 225-227.

[14] Lu Z H, Huang X J, Huang H, et al. The phase transition and optimal synthesis temperature of $LiNiO_2$[J]. Solid State Ionics, 1999, 120(1-4): 103-107.

[15] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H, et al. Synthesis and characterization of $LiNiO_2$ compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1998, 76(2): 141-146.

[16] He Y, Chen G, et al. Mechanism for major improvement in SOFC electrolyte conductivity when using lithium compounds as anode[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(5):4134-4138.

[17] Yuan K, Yu Y, Ji X, et al. Manufacture of low-temperature SOFC by APS coating technology[J]. ITSC 2018 proceedings, 655-659.