

中图分类号:

单位代号: 10280

密 级:

学 号: 13723150

# 上海大学



## 硕士学位论文

SHANGHAI UNIVERSITY  
MASTER'S DISSERTATION

题  
目

化学浸渍法在制备可逆固体氧化物燃料电池的研究

作 者 湛微蜓

学科专业 凝聚态物理

导 师 邓振炎 教授

联培单位 中科院上海硅酸盐所

联培导师 王绍荣 研究员

完成日期 2017 年 5 月

# 上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学硕士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:

主任: 刘立伟 研究员 中科院苏州纳米所

委员:

周忠伟 教授 以海长  
吕伟 研究员 中科院苏州纳米所

导师: 邓振洪

答辩日期: 2017年6月13日

## 上海大学理学硕士学位论文

# 化学浸渍法在制备可逆固体氧化物燃料电池的研究

姓      名：湛微蜓

导      师：邓振炎 教授

联培导师：王绍荣 研究员

学科专业：凝聚态物理

上海大学理学院

2017 年 5 月

A Dissertation Submitted to Shanghai University for the Degree  
of Master in Science

# **Study of Infiltration Method in Fabrication of Reversible Solid Oxide Fuel Cell**

M.D. Candidate: Weiting Zhan

Supervisor: Prof. Zhen-Yan Deng

Co-Supervisor: Prof. Shaorong Wang

Major: Condensed Matter Physics

College of Science, Shanghai University

May, 2017

## 摘要

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种电解质为固体氧化物的电池，其在中高温下能够直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效、环境友好地转化为电能的全固态化学发电装置，被认为是在未来会与质子交换膜燃料电池一样得到广泛普及应用的一种燃料电池。固体氧化物电解池是固体氧化物燃料电池的逆过程，能够高温电解水、二氧化碳制取氢气、一氧化碳等。可逆电池将二者功能合二为一。可逆 SOFC 的研究由于其固体耐高温等优点受到人们的关注，降低可逆 SOFC 的工作温度能够达到降低系统成本、缩短系统启动时间的效果，因而成为近年来这一领域的研究趋势。本文针对制备可逆 SOFC 高性能电极及提高可逆 SOFC 的长期稳定性方面进行了研究，主要包括：

### 1. 通过浸渍镀膜技术优化电池阳极并对阳极反应性能进行研究

在相转化的阳极直孔结构中，浸渍 Ni 纳米级薄膜形成复合阳极。通过调控 Ni-Samaria-doped Ceria (Ni-SDC) 催化剂的浸渍量来调和气相传输与催化性能之间的矛盾，得到最佳性能的浸渍量。研究结果表明，Ni-SDC 的浸渍量达到 15% 时，800 °C 复合阳极性能达到最佳 1.2 W/cm<sup>2</sup> (空白电池：0.4 W/cm<sup>2</sup>)。

### 2. 低温 SOFC 的可逆性研究

研究了 Ni-SDC+La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSGM) | LSGM | LSGM + SmBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2.0</sub>O<sub>5+δ</sub> (SBSC) 电池在 450-600°C 的电解性能，探讨了气氛对以上结构电池|电解性能的影响，进行了 351 小时的电解 | 电池切换的长期测试，发现电池性能基本稳定。同时，研究了以上可逆电池电化学界面的物理化学过程，研究了空气电极气氛、工作条件如温度、压力和电压等因素对还原产物、还原速率及电流效率的影响规律，分析了欧姆极化、负极极化、正极极化和浓差极化等对可逆电解池性能的影响。

### 3. 研究了三种钴基阴极的催化性能、高温长期稳定性及其衰减机制

采用流延成型、热压、烧结技术成功制备单电池一体化基体（即“多孔 | 致密 | 多孔”结构），用化学液相浸渍镀膜技术在基体多孔层孔内壁沉积纳微尺寸的 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LSC)，La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) 和 SBSC 三种钴基电催化薄

膜，制备了阴极对称电池。在 550°C-700°C 的温度区间内，电极性能为 SBSC-Scandia Stabilized Zirconia (SSZ) ( $0.054 \Omega \text{ cm}^2$ ) > LSC-SSZ ( $0.084 \Omega \text{ cm}^2$ ) > LSCF-SSZ ( $0.140 \Omega \text{ cm}^2$ )。三种钴基浸渍电极在 620°C 经过 800-1600 h 的运行，电极欧姆电阻稳定性为 LSCF-SSZ > LSC-SSZ > SBSC-SSZ，极化电阻稳定性为 LSCF-SSZ > SBSC-SSZ > LSC-SSZ。排除催化剂与基体的固相反应导致的性能衰减后，发现高温下纳米催化剂的颗粒粗化是导致阴极性能衰减的原因。

**关键词：** 固体氧化物燃料电池；浸渍；稳定性。

## ABSTRACT

Solid oxide fuel cell (SOFC) with a solid electrolyte operating at higher temperatures have the advantage that both CO and H<sub>2</sub> can be electrochemically oxidized at the anode, which has attracted considerable attention in the past few years, due to its potential application in high-efficient and clean electric power generation. Reversible SOFC (Re-SOFC) has the performance that converts chemical energy directly into electrical energy and converts electrical energy into chemical energy. If the operating temperature of Re-SOFC can be lowered, its cost will become cheap and the system startup time would be shortened. In this work, the high-performance electrodes of Re-SOFC was fabricated by an infiltration method and the long-term stability of Re-SOFC was investigated.

1. The microstructure of the fuel cell anode was optimized by a dip coating technology: The porous microstructure in anode was coated by a Ni nano-film and a combined electrode was formed. The performance of the combined anode can be adjusted by optimizing the amount of the coated Ni-Samaria-doped Ceria (SDC) catalyst. It was indicated that the anode performance reaches 1.2 W/cm<sup>2</sup> at 800 °C (blank fuel cell: 0.4 W/cm<sup>2</sup>) when the amount of Ni-SDC is 15%.

2. The reversibility study of low temperature SOFC: The effect of atmosphere on the electrolysis and cell performance of Re-SOFC was investigated. The results showed that the performance of Re-SOFC is basically stable after a long-term test of electrolysis | fuel cell switching for 351 hours. At the same time, the physicochemical process at the electrochemical interface of RE-SOFC was analyzed, and the effect of atmosphere, gas pressure, voltage of air electrode on the reduction product, reduction rate and current efficiency was investihated. Moreover, the effect of ohmic polarization, anode polarization, cathode polarization and concentration polarization on the performance of Re-SOFC was analyzed as well.

3. The catalytic performance, high-temperature stability and degradation of three cobalt-based cathodes: The nanometer Co-based compound was deposited on the

inner wall of the porous microstructure of cathode by a chemical liquid immersion coating. A single cell with the integrated substrate (i.e. porous | dense | porous) was fabricated by a procedure of casting, hot pressing and sintering. In this work,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC),  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) and  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$  (SBSC) were used to prepare the cathode symmetric SOFC. The results indicated that the electrode performance is SBSC-Scandia Stabilized Zirconia (SSZ) ( $0.054 \Omega \text{ cm}^2$ )> LSC-SSZ ( $0.084 \Omega \text{ cm}^2$ ) > LSCF-SSZ ( $0.140 \Omega \text{ cm}^2$ ) in the temperature range of  $550^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ . After working for 800-1600 hours at  $620^\circ\text{C}$ , the ohmic-resistance stability of electrode is LSCF-SSZ>LSC-SSZ>SBSC-SSZ, and the polarization-resistance stability is SCF-SSZ > SBSC-SSZ > LSC-SSZ. Excluding the effect of the solid phase reaction between catalyst and substrate, it was found that the coarsening of nanocatalyst at high temperature plays a main role in the degradation of the cathode performance.

**Keywords:** Reversible Solid Oxide Fuel Cell; Infiltration; Stability

# 目 录

<b>第一章 绪 论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 固体氧化物燃料电池简介 .....	1
1.1.1 固体氧化物燃料电池原理 .....	1
1.1.2 固体氧化物燃料电池的电解质材料 .....	2
1.1.3 固体氧化物燃料电池的空气电极材料 .....	3
1.1.4 固体氧化物燃料电池的燃料电极材料 .....	4
1.1.5 固体氧化物燃料电池发展现状 .....	5
1.2 可逆固体氧化物燃料电池简介 .....	11
1.2.1 可逆固体氧化物燃料电池原理 .....	11
1.2.2 可逆固体氧化物燃料电池研究现状 .....	12
1.3 研究目标和研究内容 .....	14
1.3.1 研究目标 .....	14
1.3.2 研究内容 .....	15
<b>第二章 实验部分 .....</b>	<b>16</b>
2.1 实验材料 .....	16
2.2 实验仪器 .....	17
2.3 实验方法 .....	17
2.3.1 阿基米德法测气孔率 .....	17
2.3.2 X-射线粉末衍射 (XRD) .....	18
2.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) .....	19
2.3.4 扫描电子显微镜 (SEM) .....	19
2.3.5 电化学阻抗 .....	19
2.3.6 I-V-P 曲线 .....	21
<b>第三章 “直孔 Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ” 电池的可逆 SOFC 研究 .....</b>	<b>26</b>
3.1 “直孔 Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ” 电池的制备与表征 .....	26
3.1.1 “直孔 Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ” 空白电池的制备 .....	26
3.1.2 “直孔 Ni-YSZ SSZ LSM-YSZ” 空白电池表征 .....	27
3.1.3 “直孔 Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ” 电池燃料电极 Ni 浸渍量的优化 .....	28
3.2 “直孔 Ni-YSZ YSZ LSM-YSZ” 电池的电池电解性能 .....	30
3.3 “直孔 Ni-YSZ SSZ LSM-YSZ” 电池的电解稳定性 .....	32
3.4 本章小结 .....	33
<b>第四章 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 的电池研究 .....</b>	<b>34</b>
4.1 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池的制备与表征 .....	34
4.1.1 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池制备 .....	34
4.1.2 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池的表征 .....	37
4.2 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池的电池、电解性能表征 .....	38
4.2.1 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池的电池性能 .....	38
4.2.2 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池的电解性能 .....	39
4.3 “Ni-LSGM LSGM LSGM-SBSC” 电池稳定性研究 .....	44
4.3.1 恒流电解放电稳定性 .....	44

4.3.2 微观形貌稳定性 .....	45
4.3.3 LSGM 电解质层化学组分变化 .....	47
4.3.4 电解质层中 Ni .....	49
4.4 本章小结 .....	49
<b>第五章 浸渍复合 Co 基空气电极的长期稳定性研究 .....</b>	<b>51</b>
5.1 对称空气电极电池的制备 .....	51
5.2 浸渍复合 Co 基空气电极的长期稳定性研究 .....	55
5.3 本章小结 .....	58
<b>第六章 结论与展望 .....</b>	<b>59</b>
6.1 结论 .....	59
6.2 展望 .....	60
<b>作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文 .....</b>	<b>70</b>
<b>作者在攻读硕士学位期间参与的项目 .....</b>	<b>71</b>
<b>作者简介 .....</b>	<b>74</b>

# 第一章 绪 论

## 1.1 固体氧化物燃料电池简介

### 1.1.1 固体氧化物燃料电池原理

已有很多关于固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）的综述[1-26]，包括中低温 SOFC 技术的综述[3,10,15,22,23]、SOFC 的关键材料[3,4,12]、SOFC 的机理[11,27-33]、金属支撑 SOFC[14]、单室 SOFC[9]、微管 SOFC[17]、SOFC 工程化应用[5-8]、SOFC 系统[18-21,34]的综述、SOFC 用于电解 CO<sub>2</sub> 的综述。

固体氧化物燃料电池原理：

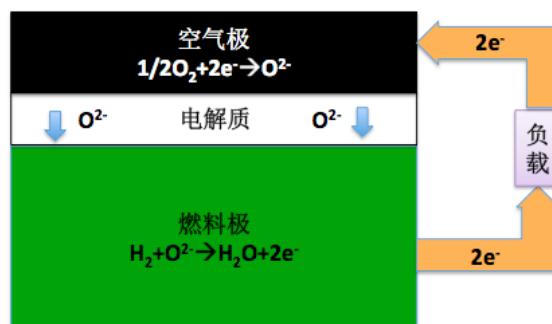


图 1 固体氧化物燃料电池原理示意图。

SOFC通常由致密陶瓷电解质膜(常用氧化钇稳定氧化锆(YSZ))和位于两侧的多孔燃料电极(常用Ni-YSZ)和多孔空气电极(常用La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>(LSM))组成。在电池运行过程中，氧分子吸附在多孔空气电极表面，接受外电路传来的电子，从而离解生成氧离子，氧离子在电解质两侧电化学势差的驱动下通过氧空位在电解质中定向跃迁扩散到燃料电极，并与多孔阳极内的氢气等燃料发生电化学氧化反应，生成H<sub>2</sub>O，释放出的电子则通过外电路传回到空气电极。注：因阴阳极是根据还原、氧化过程来命名，本文涉及对同一电池进行电池过程与电解过程研究，

在电池过程中的阳极为电解过程中阴极，为避免混淆，与空气接触的电极称空气电极（即燃料电池中阴极），与燃料接触的称燃料电极（即燃料电池中的阳极）。

在阴极侧，氧气吸附在多孔电极表面，解离成氧原子，扩散至阴极—电解质—气相三相界面（Triple Phase Boundary, TPB）处与来自阳极的电子结合生成氧离子。



氧离子在化学势的驱动下，通过氧离子导体电解质达到阳极，在阳极催化剂的作用下与  $\text{H}_2$  发生反应生成水，反应过程释放的电子经外电路经过负载又回到电池的阴极侧，形成完整的回路。



电池的总反应为：



电池的电动势  $E_r$  可以通过 Nernst 方程表示：

$$Er = E^\theta + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.4)$$

上式中， $E^\theta$  为标准状态下的可逆电动势， $F$  为法拉第常数 ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )， $P_{\text{H}_2}$ ， $P_{\text{O}_2}$  和  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  分别为  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ （水蒸汽）的分压。标准状态下， $Er = E^\theta$ ，对于任何燃料均有：

$$E^\theta = -\frac{\Delta G^\theta}{zF} = -\frac{\Delta H^\theta - T\Delta S^\theta}{zF} \quad (1.5)$$

式中， $\Delta G^\theta$  为电极反应标准 Gibbs 自由能变， $\Delta H^\theta$  为电极反应标准焓变， $\Delta S^\theta$  为电极反应标准熵变， $z$  为电极反应中交换的电子数。

### 1.1.2 固体氧化物燃料电池的电解质材料

固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质材料有[2,10,16,35-46]：氧离子导体(Zr 基氧离子导体[47-49]：8YSZ、ScSZ[47-49]、ScCSZ)、质子导体[43,50-62]（如  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY)）[63]、氧离子质子混合导体 (Ce 基氧离子导体 [40,64-76]、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) [77, 78]），以及新电解质材料如  $\text{Si}_{1-x}\text{Na}_x\text{SiO}_{3-0.5x}$ [45,79]等。常用 SOFC 电解质在不同温度下的面比电阻 (area specific resistance, ASR) 统计如图 2 所示。电解质材料的面比电阻与材料、温

度、加工工艺等因素有关。其中, Ce 基电解质 (SDC、GDC) 在高温低氧分压的燃料电极测  $\text{Ce}^{4+}$  易被还原为  $\text{Ce}^{3+}$ , 从而引入电子电阻, 降低电效率, 导致 SOFC 运行过程中失效。因此, Ce 基电解质被认为不适合应用在 SOFC 技术上[80]。LSGM 与 Ni 会反应, 一般采用 Ce 基缓冲层或使用浸渍 Ni 纳米电极。

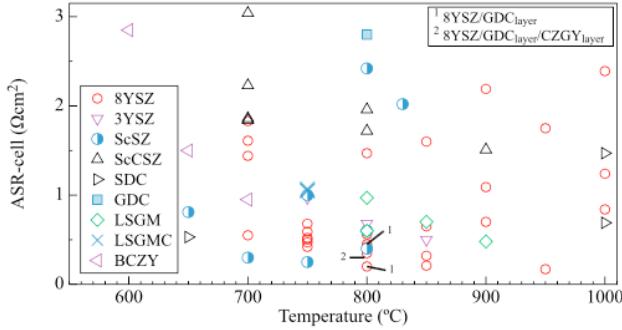


图 2 SOFC 常用电解质电导率。

SOFCE 对电解质有以下要求:

- (1) 致密性: 电解质密度要高于 96% 相对密度, 电解质越薄, 电功率密度会越高。当氧离子或氢离子快速扩散, 致密的电解质层不让燃料与空气产生混流。
- (2) 优异的离子导电性质: 中温型的 SOFC 采用的固体电解质在 650°C 工作温度展现高于  $10^{-1}$  S/cm 的电导性质, 而且是离子传导为主。
- (3) 匹配的热膨胀系数 (CTE): 因为电极紧密的烧结在电解质两侧, 可以降低接触电阻, 因此与电极的热膨胀差值需在一定范围之内。
- (4) 氧化还原气氛下的长期稳定性: 陶瓷电解质一边是氧化气氛, 一边暴露在还原气氛下。氧化物在不同的气氛下, 需要保证长时间的化学稳定性。
- (5) 相容性: 在制备和工作温度范围内, 电解质都应该与其他组件化学相容, 不发生反应。

### 1.1.3 固体氧化物燃料电池的空气电极材料

固体氧化物燃料电池空气电极已有相关文献综述[81-92], 包括空气电极材料综述[83]、空气电极机理综述[82, 86, 91]、钙钛矿结构空气电极材料综述[85, 90]、空气电极 Cr 中毒综述[84, 88]、 $\text{LnBO}_3$  型空气电极综述[81, 87]、浸渍法制备纳米空气电极综述[92]。大量研究表明, 空气电极是 SOFC 单电池的速控部件。良好的空气电极至少需要具有以下几种性质:

(1) 多孔：具有足够高的孔隙率，才能让氧气快速扩散到反应界面，保证阴极反应的顺利进行。

(2) 电导特性：足够高的电导率，让阳极的电子顺利流入，具有低的面比电阻（ASR）及低的极化电阻，并且电导率在工作温度下退化率要很小。

(3) 稳定性：化学及尺寸稳定性佳，在高温长时间保温，仍无界面相产生，因为新生成界面相的电导率一般较低。

(4) 热膨胀系数：与相邻组件之间的热膨胀系数匹配，材料间的热应力小。

(5) 催化性能：阴极具有足够高的氧还原催化活性，电化学反应的极化损失少。

最早的阴极材料主要是贵金属如 Ag、Pd、Pt，掺杂的  $\text{InO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  等，但这些材料或者价格昂贵，或者热稳定性差，所以 20 世纪 70 年代后就逐渐被新开发的钙钛矿型氧化物所取代：钙钛矿结构 ( $\text{ABO}_3$ ) 如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM)，层状钙钛矿结构 ( $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$ ) 如  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ，双钙钛矿如  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  和  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ ，Ruddlesden-Popper (R-P) 型钙钛矿结构如  $(\text{A}_{n+1}\text{MnO}_{3n+1})$ 。

#### 1.1.4 固体氧化物燃料电池的燃料电极材料

固体氧化物燃料电池燃料电极已有相关文献综述[93-101]，包括燃料电极材料综述[93, 99, 100]、抗 S 中毒燃料电极材料综述[101, 102]、燃料电极的循环稳定性综述[98]、纳米结构燃料电极综述[96]。

燃料端电极是提供燃料分子反应的装置，这一反应是将阴极扩散来的氧离子和燃料气反应，生成  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  等产物，并释放电子。因此好的阳极材料需要具有良好的性质，包括：

(1) 多孔：足够的孔隙率才能让燃料分子顺利扩散到反应界面，但孔隙率也不能太高，影响材料的机械强度。

(2) 电导特性：在还原气氛下，要具有足够的电导率，让产出的电子顺利导出，亦即有低的面比电阻（ASR）。同时还具备高的氧离子电导，实现电极立体化。

(3) 稳定性：高温长时间保温，电极的化学及尺寸稳定性佳，对燃料杂质（硫，水汽等）相对稳定，不会产生界面相，且在较大氧分压范围内保持稳定。

(4) 热膨胀系数：阳极热膨胀系数要恰当，热膨胀系数的大小能够匹配其他电池组件。

(5) 催化性能：良好的催化性能，使燃料分子顺利氧化，放出电子，燃料电化学氧化时的极化小。

目前对于阳极材料的研究主要分为三大类：纯金属材料（贵金属催化剂）、金属陶瓷材料和钙钛矿型氧化物材料（混合导体氧化物）。

SOFCE 的电池性能由电池电阻决定。电池的欧姆电阻主要由电解质材料的离子电导率决定（组装成电堆时还包括电池与连接体的接触电阻，连接体电阻等），而电极的极化电阻与电极的微观结构和电极材料的催化性能有关。

已有 SOFC 密封材料的综述[103-107]、SOFC 连接体的综述[108-112]、SOFC 界面反应的综述[113]、SOFC 反应机理的综述[27-33]，因本文研究内容并未涉及，未展开。

## 1.1.5 固体氧化物燃料电池发展现状

### 1.1.5.1 SOFC 科学研究

以下综述近 10 年发表在 Science、Nature 杂志上关于 SOFC 的内容。

SOFCE 在工作温度降低时，电极反应会迅速衰减，从而电池性能下降。邵宗平[114]找到一种新的高性能阴极材料  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoFeO}_{3-\delta}$  (BSCF)。如图 3(a)所示，在传统的双室 SOFC 中，使用空气以及湿  $\text{H}_2$  作为燃料， $600^\circ\text{C}$  时功率密度可高达  $1010 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如图 2(b)所示，在单室 SOFC 中(图 2(c))，使用丙烷和空气作为燃料，阴极为

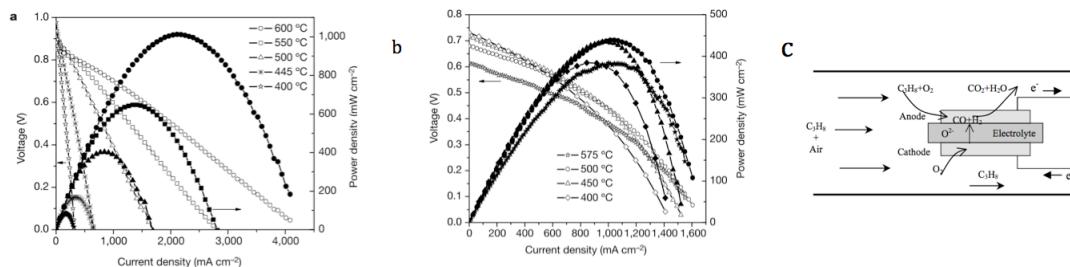


图 3 BSCF 作为阴极材料的电池性能[114]：(a)图为双室 SOFC，(b)图为单室 SOFC，(c)图为单室 SOFC 示意图。

BSFC:SDC (70:30)，在 500°C 时功率密度达到  $440 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。文中测试的单室 SOFC 性能很好，研究单室 SOFC 的意义在于，单电池组装成电堆时，电池的细致密封（隔离空气与燃料气体）会成造成成本升高。如果以后能使用单室 SOFC，就不用考虑隔离密封问题了，成本会进一步下降。

SOFc 不能用作车用动力的主要技术瓶颈在于 SOFC 的热管理。因其高温工作，启动时间长。另一方面，SOFC 热循环性能不佳，即经过多次升温、降温的热循环，电池性能衰减很快。面对 SOFC 这一问题，邵宗平[115]开发出一种使用丙烷的单室 SOFC，其具有高能量密度、快速启动的 IT-SOFC。在温度为 500-600°C 时，输出功率为 350 mW。由图 4(a)可以看到，该电池为阳极支撑型 SOFC，使用的阴极材料为以上邵宗平开发的高性能 BSCF[114]。使用丙烷作为燃料的原因在于，丙烷相对于甲醇来说能量密度更高。该电池的启动时间小于 1 分钟，原因在于工作温度降低到 500-600°C 并且是单室结构的电池。但单室电池也存在一些缺陷，例如，燃料气体与空气是存在于同一空间内，这种结构会使得反应效率很低。但这一结果也表明，SOFC 可以克服启动时间短的缺点，从而有应用于便携式器件上的潜力。

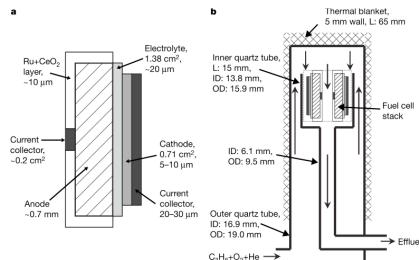


图 4 快速启动的单室 IT-SOFC: (a)单电池结构, (b)组装后的单室 SOFC 反应器[115]。

电极上的点缺陷往往会影响电化学反应性能：当点缺陷浓度较低时，导电性会随着缺陷浓度的升高而升高；然而，当点缺陷浓度很高时，缺陷与缺陷之间的相互作用占主导地位，电化学性能下降。因此在制作阳极时，会避免过高的缺陷浓度。Ni-YSZ（镍-氧化钇稳定的氧化锆）作为现今最常用的阳极材料，有一些固有的缺点：硫中毒、当使用碳氢化合物时有积碳的现象（可以通过设备改进降低电池工作温度来克服）。Juan Carlos Ruiz-Morale[95]等人使用 La-SrTiO<sub>3</sub> 作为阳极，通过控制 O 的化学计量，来控制扩展缺陷的范围并制备大量无序的氧缺陷（如图 4 所示）。同时用 Ga 与 Mn 来替代 La-SrTiO<sub>3</sub> 中的 Ti 来制备阳极并考察其对甲烷的电化学活性。实验结果表明，用甲烷作为燃料在 900°C 时，开路电压达

到 1.2V-1.4V。通过诱导效果来控制阳极的扩展缺陷更加有序，可以减小电极极化，使电极在催化甲烷时活性更高，并且在高温时不需要更多的水蒸气。

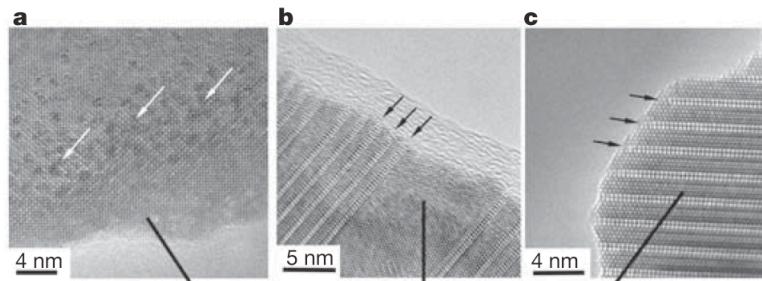


图 5 高分辨透射电镜下  $\text{La-SrTiO}_3$  阳极结构(a)到(c): 从无序的扩展缺陷到有序的扩展缺陷 [95]。

J.R. Selman[116]提出了一种抗中毒的 SOFC 电池解决方案。使用碳氢化合物作为燃料时，Ni-YSZ 作为最常用的阳极材料的抗硫中毒性能、抗积碳能力都有待增强。800°C 时，2.5 ppm 的  $\text{H}_2\text{S}$  加入燃料气  $\text{CH}_4$  中使得电池性能降低 12.5%。大量的硫吸附在 Ni 表面，逐渐阻碍了阳极氧化过程。如果 S 浓度大于几个 ppm，1 周内会造成不可逆的阳极中毒现象。现今的 SOFC 技术无法克服硫中毒，因此，燃料气进入 SOFC 之前要经过脱硫，使硫含量低于 1 ppm。脱硫的过程会使 SOFC 的系统成本上升 3-4%。目前为止，阳极的硫中毒与积碳机理尚不明确。如图 6 所示，(a)图是 Ni-YSZ，(b)图是一种理想的单相阳极。实验上实现这种单相阳极结构有难度，但它的抗积碳、抗硫中毒能力会大幅提升。

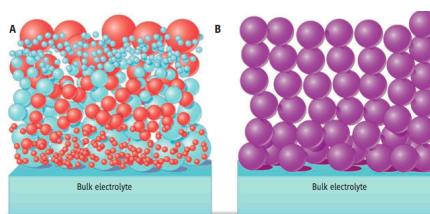


图 6 SOFC 阳极结构：(a)多相 Ni-YSZ 阳极，(b)单相结构阳极[116]。

SOFC 相对于 PEMFC 电池来说有以下优点：阳极不会因为碳氢化合物而中毒，不需要使用贵金属 Pt 来作为催化剂，碳氢化合物重整器工作温度高，适合于工作温度高的 SOFC 联用。如图 7 所示，Takashi[117]等人制作的单室 SOFC 在温度低于 500°C，使用乙烷（或丙烷）与空气作为燃料，其最大功率密度达到  $403 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Takashi 使用了三种不同的电解质 SDC、LSGM、YSZ，其电解质的欧姆电阻为  $\text{SDC} < \text{LSGM} < \text{YSZ}$ 。

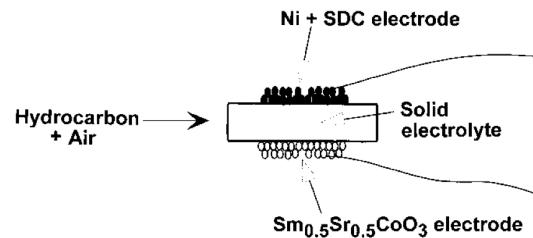


图 7 单室 SOFC 示意图[117]。

占忠亮使用辛烷作为燃料研制的 SOFC, 700°C 时功率密度达到 300-600 mW·cm<sup>-2</sup>。方法是将催化层附在传统的阳极上, 使得异辛烷的内部重整能够进行, 并且能够实现抗积碳性能。传统的 SOFC 的阳极在辛烷 / 二氧化碳 / 水的气氛下不稳定, 会发生积碳, 从而影响电池性能。占忠亮通过在阳极增加催化层来保护阳极同时催化辛烷的内部重整。催化层是约为 0.5 mm 的 Ru-CeO<sub>2</sub>。

Huang 等人[118]制备的双钙钛矿结构的阳极在使用甲烷、氢气作为燃料时具有极好的稳定性、抗硫中毒能力, 操作温度为 650-1000°C。

Yang 等人[119]制备的阳极在中温工作时(500-700°C)有高的混合导电性(电子导电性与离子导电性), 并且具有抗硫和抗积碳的性能。作者认为这种抗硫、抗积碳性能及混合导电性增强了催化硫氧化、碳氢化合物的裂解与重整, 与增强了水的吸附能力有关。

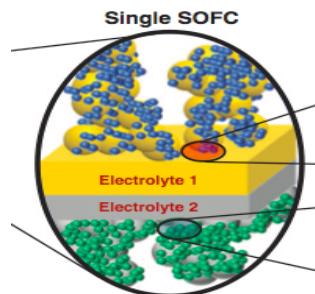


图 8 双电解质结构 SOFC。

E.D. Wachsman 等人[15]利用悬浮液喷涂和脉冲激光沉积方法制备了阳极支撑 Gd Doped Ceria(GDC)|Er<sub>0.8</sub>Bi<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub>|GDC 双层薄膜电解质电池, 如图 8 所示。为了避免氧化铋在还原性气氛下分解为金属铋, 铋基电解质位于阴极侧, 该电池在 650°C 的最大输出功率为 1950 mW·cm<sup>-2</sup>, 但由于 Er<sub>0.8</sub>Bi<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub> 阻隔层只有 4 μm, 不能有效阻挡电子传导, 因此开路电压只有 0.77 V。将 GDC 电解质层厚度从 10 μm 增加到 48 μm 可将开路电压进一步提高到 0.88 V, 但是电池欧姆电阻会显著增加从而限制电池的最大功率输出。

### 1.1.5.2 SOFC 工程研究

现今的研究趋势是寻找新的材料以制作具有优异性能的中低温固体氧化物燃料电池（中温 SOFC: 500-700°C，低温 SOFC: 400-500°C）。

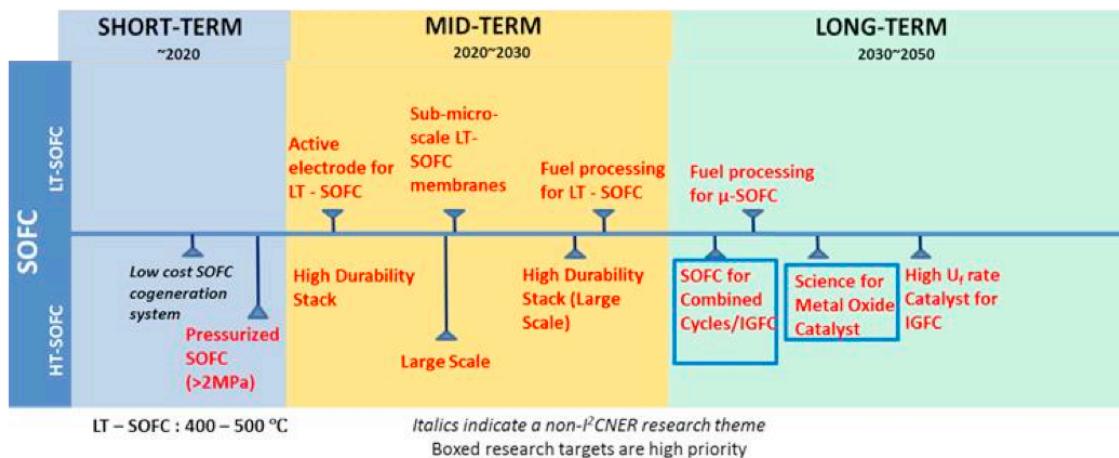


图 9 SOFC 的发展规划。

图 9 为 SOFC 2010-2050 年的发展规划。分为两个方向：高温固体氧化物燃料电池研究（HT-SOFC: 700-1000°C）以及低温固体氧化物燃料电池研究（LT-SOFC: 400-500°C）。同时分为三个阶段：短期（~2020 年），中期（2020~2030 年），长期（2030~2050 年）。

对于 HT-SOFC，短期目标是到 2020 年制成低成本的高温 SOFC 集成系统，研究高压 SOFC (>2MPa)；中期目标是到 2030 年依次完成长寿命电堆、大规模生产电池以及长寿命的大规模电池生产；长期目标是到 2050 年将高温 SOFC 用于组合循环发电、与煤气化联用的发电技术，研究金属氧化物催化剂、高 U<sub>f</sub> 率的催化剂。



图 10 Bloom Energy 总部运行中的 Bloom Box 以及铭牌。

对于 LT-SOFC，中期目标（2020-2030 年）是制备高活性的 LT-SOFC 电极、小规模生产 LT-SOFC 电解质膜及发展 LT-SOFC 的燃料处理技术。长期目标是

完成微管-SOFC 的燃料处理技术。

美国研究概况: Walther Hermann Nernst在1899年发现了第一个固体氧离子导体( $15\%Y_2O_3-ZrO_2$ )。五十年代, General Electric(GE)、Consolidation Coal等几个公司开始了相关研究。Westinghouse Electric在1965年开发了100 W的SOFC, 1977年他们采用等离子喷涂工艺制备出了管式SOFC。1977年美国能源部(DOE)开启了SOFC项目, 目标是以煤炭气化气为燃料的千瓦级和百万瓦级的发电系统并采用Westinghouse 的管式SOFC技术。此后, Westinghouse在管式SOFC技术上取得了很快发展, 先后开发了400 W(1986年, 运行1760 h)、3 kW(1987年, 运行4882 h)和25 kW系统(1995年, 运行 13250 h)的SOFC。DOE在2001年开启了新的SOFC项目, 即Solid State Energy Conversion Alliance (SECA), 投入4.67亿美元(2000-2010), 目标是使SOFC技术取得重大突破, 将成本降低到\$400/kW, 使SOFC进入主流能源市场。2009年发展目标更改为MW级SOFC系统。SECA项目激发了国际上对SOFC研发的热情, 其中一批美国公司在SOFC的研发和商业化道路上取得了瞩目的成就: 1.Westinghouse 在1997年成立 Westinghouse Power Corporation (SWPC), 开发了100 kW的热电联供系统, 运行了36812 h(电效率46%, 4年); 概念验证了加压的220 kW SOFC/GT系统并运行3400h (3 bar, 电效率52%)。但是其技术可行性和商业可行性存在问题。尽管成本从\$72,700/kW降低到了\$17,000-\$26,000/kW, 但是还是远高于传统的发电成本(\$1000/kW)。其次管式结构由于电流收集问题, 电池难以获得较大功率密度。2010年, Westinghouse Power放弃了管式SOFC 的商业化并停止了燃料电池的项目。2.GE公司从2001年收购 Honeywell的SOFC部门后, 加入了SECA项目并开始SOFC的研发。2006年以工业界成员的身份首次开发了SOFC系统, 以年产50,000 kW的产量, 估算成本为\$724/kW。系统功率为5.4 kW, 效率为41%, 1000h衰减率为3.6%。区别于管式SOFC技术, GE在平板SOFC上取得了很大成就, 但是在2007年关停了SOFC项目。2014年, GE重新开启了SOFC的研发, 采用等离子喷涂技术制备金属支撑型SOFC, 开发1-10 MW的SOFC混合发电系统, 公司宣布称已在固体氧化物燃料电池研发上取得突破, 新系统的发电效率可以达到前所未有的65%, 通过充分利用余热, 整体效率可以升到95%。3.如图10所示, Bloom Energy公司成立于2001年, 采用电解质支撑型SOFC技术, 2006年推出5 kW的系统, 在Tennessee大学成

功运行两年。2008年在Google公司安装了第一台商业化原型机，到2010年已经售出系统的发电容量达到3.5 MW，2012年4月，已安装或计划安装的系统容量达到50 MW。该公司的客户包括Google、FedEx、Wal-Mart、eBay、Apple、Honda等公司。报道称，Bloom Energy在SOFC的商业化方面取得了很大成功，但也有负面报道，Bloom Energy在客户公司的使用率存在疑问。美国拥有50多年的SOFC开发经验，曾经一度占据全球SOFC开发的领导地位。现今，政府、工业界对SOFC的投入减少，美国SOFC在全球的领导地位被严重削弱，在效率和成本方面已被日本赶超，但是美国在大型固定式SOFC发电方面仍有优势。

日本政府从1974年起开始扶持SOFC技术并制定了日光计划，目的是找到解决能源危机的长期途径。日本政府对少数几个国家实验室进行了适当的投入，到了1989年，政府制定了国家项目，将实验室的研究成果转化为完全成熟的技术。政府还制定了一系列SOFC的R&D计划，稳步支持SOFC至今。现今，日本有大量的公司和组织(AIST、Kyocera、三菱重工、NGK Insulators、NGK Spark Plugs、JX日矿日石能源、Toho Gas、TOTO等)加入到了SOFC的开发，包括电堆和模块开发、部件生产、系统集成、气体设备和电气设备公司等。每个公司都有自己的SOFC发展规划，在电池、电堆或模块的开发上有着很专业的水平(主要开发家用0.7-1.0 kW系统)。目前日本SOFC的功率密度已经超越美国，工作温度更低，电堆尺寸更小，设计的多元化和稳健性更好。现在日本的SOFC开发商正加速进行合作并成立合资公司，建立并测试新的设计和应用，整合技术，增加先期进入市场的机会。管式SOFC的开发商已经公布了短期的商业化计划。这种乐观的情绪来源于两个方面：1.开发商对其技术的商业化可行性比较自信。据报道，Kyocera(京瓷公司)的SOFC电池的寿命已经延长到了10年。2.日本政府加速了其促进SOFC商业化政策的实施。2007年，对家用SOFC系统进行了补贴，到2010年，该补贴已经加倍。每个系统的最大补贴额达到了\$15,600，大约是该系统市场售价的一半。

## 1.2 可逆固体氧化物燃料电池简介

### 1.2.1 可逆固体氧化物燃料电池原理

将清洁能源风能、太阳能产生的间歇性、不稳定的电能并入现有电网系统存

在技术难题，储能技术提供了一种解决方案。目前世界上储能技术大致可以分为物理储能、化学储能、电磁储能。物理储能包括抽水储能、压缩空气储能、飞轮储能、相变储能等。化学储能包括铅酸电池、锂电池、液流电池、钠硫电池、燃料电池等。电磁储能如超导储能。可逆 SOFC 储能[120]属于燃料电池储能中的一种。

另一方面，核电、水电产生的过剩电能也可使用燃料电池技术将电能转化为化学能进行储存或制备化工原料。例如，共电解 H<sub>2</sub>O 与 CO<sub>2</sub>[121, 122]产生合成气 (H<sub>2</sub> 与 CO)[123]，与费托合成联用制备天然气[124]。费托合成温度在 250-500 °C 之间，为达到最高的热效率，中温 SOFC 电池更适合[124]。也可以在 SOFC 上直接生成甲烷[125]，电解 CO<sub>2</sub>[126]。

传统的 SOFC 是指由致密电解质和两层多孔电极（燃料电极、空气电极）组成的全固态、在 400-1000 °C 运行的燃料电池。可逆 SOFC [120]是指能以发电模式、电解模式运行的 SOFC。在发电模式，SOFC 使用 H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 通过 SOFC 产生 H<sub>2</sub>O、电能与热能，实现化学能转化为电能和热能。在电解模式，在外加电压、高温下，电解 H<sub>2</sub>O，产生 H<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>，实现将电能和热能转化为化学能。

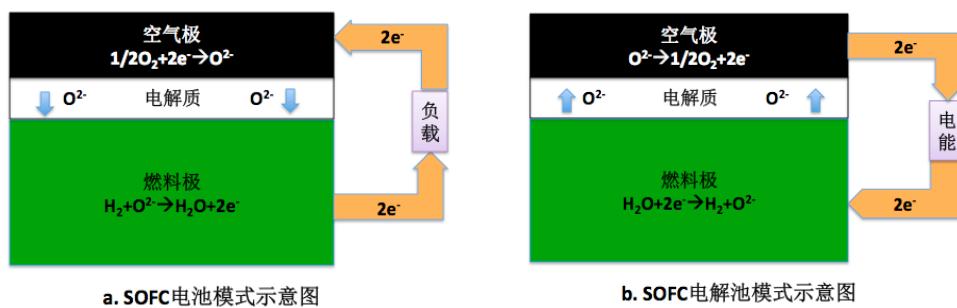


图 11 可逆 SOFC 的运行原理示意图。

电化学原理的方程式如图 11 所示，在燃料电极生成 1 摩尔水分子，而在空气电极消耗 2 摩尔水分子，导致净损失 1 摩尔水分子，从而产生 1 摩尔氢气与半摩尔氧气。

### 1.2.2 可逆固体氧化物燃料电池研究现状

2016 年 1 月，波音公司将基于可逆 SOFC 系统的能源储存系统交付美国海军[127, 128]。可逆 SOFC 系统为 50 kW（可扩展到 400 kW）的首次展示在加利福尼亚州海恩港港口海军基地工程远程战争中心举行，见图 12。可逆 SOFC 系

统将可再生能源风能和太阳能产生的电能转化为氢气，并将氢气压缩储存。当电网需要电能时，可逆 SOFC 系统将储存的氢气作为燃料发电。该项目经理 Michael Cruz 认为[128]可逆 SOFC 系统是很有前景的技术，可在军事远征中应用，即将可逆 SOFC 系统与太阳能阵列结合，输入是阳光与海水，输出是电能、饮用水及热能。该系统的能源转化效率、储能系统效果、运行稳定性均在此系统进行检验、评估。军事应用不计生产成本、运行成本，如向商业、民用转化仍待进一步考证。该系统与德国 Sunfire 公司共同研发，公司目标是使可逆 SOFC 系统用于军事、商业应用。该系统的数据并未公布。



图 12 加利福尼亚 Hueneme 港海军基地可逆 SOFC 储能系统

目前观察到的可逆 SOFC 衰减机制主要有三类：化学 / 电化学衰减，结构衰减，热应力导致的力学损伤。电解池电堆的衰减比电池更快，主要源于：1.与连接体材料互扩散导致的衰减；2.源于连接体、密封材料的污染源导致的电解池衰减。电解性能衰减对于 Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC)是一个严重的问题，据报道，已知的 SOEC 的最低电压衰减率为  $1.7\% / 1000\text{h}$ （运行时间为  $3600\text{ h}$ ，在  $-1\text{ A/cm}^2$  的电解电流下工作），而该衰减率是类似电池在 SOFC 状态运行时的 2 倍。在高电压下 ( $>1.8\text{V}$ ) 进行电解时，YSZ 电解质会产生不可逆的损坏，即致密 YSZ 电解质在晶界处会产生孔洞，从而导致电池欧姆电阻增大。孔洞如继续增大，甚至会导致电解质层开裂，从而存在漏气隐患[129]。文章中实验用电池电解质本身不致密，存在可见的气孔，如图 13 所示。但 2016 年丹麦科研人员在单片电池上通过  $-1.0$  (1 小时电解模式)  $/+0.5$  (5 小时电池模式)  $\text{A cm}^{-2}$  的测试，消除了单纯电解模式导致的电解质与空气电极脱落而导致的衰减[130]。

目前，可逆固体氧化物燃料电池[131-133]多侧重于单电池性能的测试和表征。

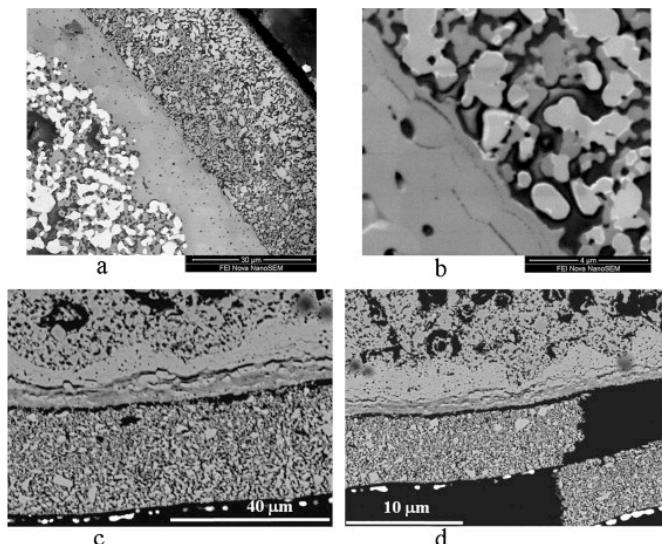


图 13 SOFC 电池不同损坏阶段的扫描电镜[129]: (a)正常电池, (b)电解质 YSZ 处产生孔洞, (c)YSZ 电解质破裂, (d)空气电极 LSM-YSZ 从电解质表面脱落。

## 1.3 研究目标和研究内容

### 1.3.1 研究目标

本文通过研究浸渍方法制备纳米颗粒修饰的电极来改善电池、电解性能，并评估纳米颗粒修饰的电极的长期稳定性。具体的研究依据如下：理论认为，固体氧化物燃料电池的电极反应发生在电子导体、离子导体与气体接触的三相界面

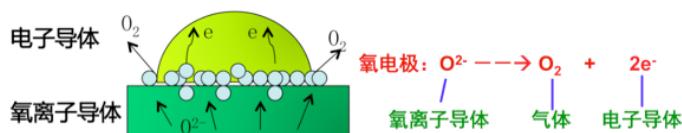


图 14 三相界面示意图。

(图 14)，丰富电池电极的三相界面是提高现有电池性能的一种常用方法。纳米颗粒表面的面积效应是一种提高三相界面的一种方式。当材料被分割成越来越小的颗粒时，每克颗粒的三维表面积会迅速增加。例如，1 克直径为 0.6 cm 的镍颗粒的表面积为  $1.12 \text{ cm}^2$ ，1 克直径为 10 nm 的镍颗粒的表面积为  $67 \text{ m}^2$ 。把不同尺寸的颗粒混合，堆积密度会增加，因此每体积的颗粒可以得到更大的表面积。因为增加了原子的比表面积，从而改善电化学反应，如图 15 所示，这使得纳米涂

层的表面具有更大的电化学反应机率。

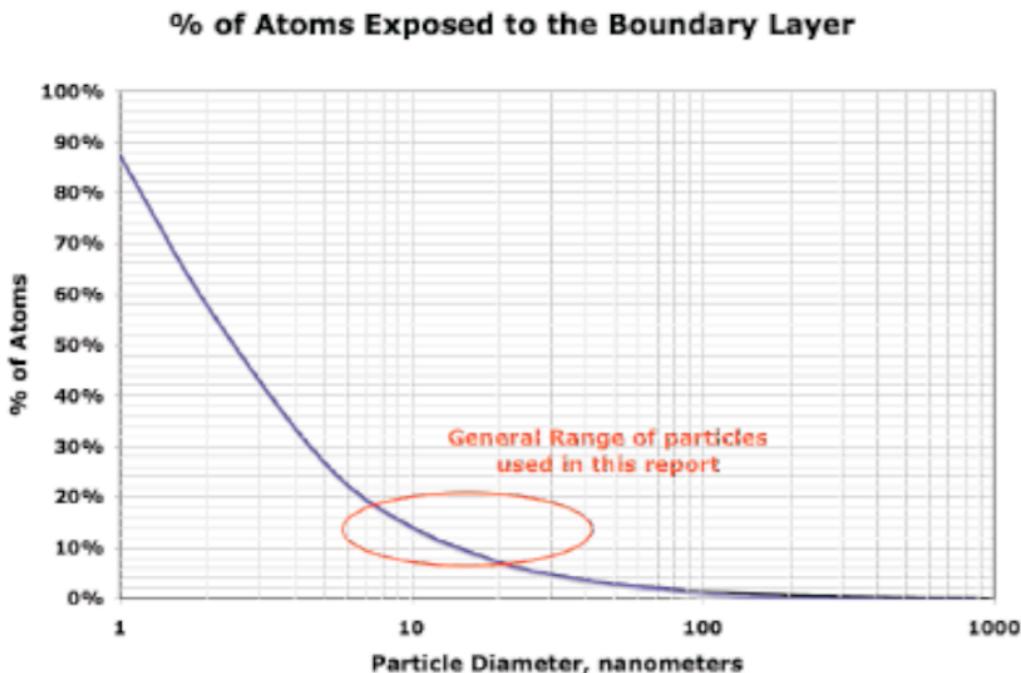


图 15 颗粒半径与暴露在双向界面的原子百分比之间的关系。

因此,浸渍技术向 SOFC 中引入纳米催化剂广泛应用于 SOFC 技术[134-136]。而纳米颗粒在高温下存在粗化的趋势[137-139],需要考察其长期稳定性。

### 1.3.2 研究内容

1. 研究浸渍形成的纳米催化剂颗粒对改善固体氧化物燃料电池性能的作用,分析其提高电池性能的机理。
2. 研究浸渍形成的纳米修饰电极在 500-800°C 的稳定性,分析其衰减机制。
3. 在两种电池上,即 Ni 修饰燃料电极的“直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ”电池和“Ni-SDC+La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSGM) | LSGM | LSGM+(SmBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>-Co<sub>2.0</sub>O<sub>5+δ</sub>) SBSC”电池上探索可逆固体氧化物燃料电池的可行性。

## 第二章 实验部分

### 2.1 实验材料

本文所使用的材料如表 2-1 所示。

表 2-1 本文实验所用材料

原料	纯度	生产厂家
YSZ	AR(分析纯)	日本 Tosoh 公司
SSZ	AR	日本 Tosoh 公司
LSGM	AR	日本 Tosoh 公司
N-甲基吡咯烷酮	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
PVB	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
三乙醇胺	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
淀粉	—	潍坊风筝面粉厂
PVB	—	天津汇达化工有限公司
乙酸丁酯	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
二甲苯	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
柠檬酸	AR	国药集团上海化学试剂有限公司
氨水	AR	国药集团上海化学试剂有限公司

## 2.2 实验仪器

本文所使用的实验仪器如表 2-2 所示。

表 2-2 本文实验所用仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	FA2004	上海良平仪器仪表有限公司
行星球磨机	QM-3SP2J	南京大学仪器厂
粉末压片机	DFT-100	上海鼎广机械设备有限公司
热压机	XINTAIMING	深圳 XINTAIMING
高温等静压机	LT14001	ISOTATIC LAMINATOR
电热恒温干燥箱	DHG-9070A	上海精宏实验设备有限公司
流延机	PROCAST	美国
高温马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
恒流稳压电源	GPS-1850D	固纬电子（苏州）有限公司
X-射线粉末衍射仪	Rigaku Ultima IV	日本 Hitachi
X-射线光电子能谱仪	Escalab250	美国 Thermo Fisher
扫描电子显微镜	S-3400	日本 Hitachi
电化学工作站	IM6ex	ZAHNER, 德国
电流电压源表	2420SourceMeter	美国 Keithley
数据记录仪	Agilent 34970A	美国 Agilent

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 阿基米德法测气孔率

阿基米德原理指出浸在液体中的物体受到一向上且大小等于物体所排开液体的重量的浮力。根据此原理可以测试陶瓷材料的气孔率，具体过程如下：

- (1) 将干燥试样在天平上准确称重，记为  $m_1$ 。
- (2) 将试样放在蒸馏水中，使试样完全被淹没，加热至沸腾后继续煮沸 1 小时，然后冷却到室温。将上述饱和试样放入水中的铜丝网篮，称饱和试样在水

中的重量，记为  $m_2$ 。

(3) 从水中取出饱和试样，用饱含水的多层纱布，将试样表面过剩水分轻轻擦掉(不应吸出试样孔隙中的水)，迅速称量饱和试样在空气中的重量记为  $m_3$ ；

试样的显气孔率：

$$q = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\% \quad (2.1)$$

本论文利用该方法测试制备的骨架材料和浸渍后电极的气孔率。

### 2.3.2 X-射线粉末衍射 (XRD)

X-射线粉末衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 是利用 X 射线在样品中的衍射现象，研究材料的物相、点阵常数、晶粒尺寸、点阵畸变以及内应力等的方法。

晶体是由规则排列的原子组成，原子间距与 X 射线波长照射具有相同的数量级，因此当单色 X 射线照射到晶体上时，由不同原子散射的 X 射线相互干涉，在一些特定的方向上相互加强产生强 X 射线衍射，衍射线在空间分布的方位与晶体结构密切相关，二者之间的关系可以用布拉格方程表示：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

$n$  为衍射级数， $\lambda$  为 X 射线波长， $d$  为晶面间距， $\theta$  为入射面与反射面的夹角。这表明只有当照射到两相邻晶面的光程差是 X 射线波长的整数倍时才会产生衍射，当晶面与 X 射线波长之间满足上述关系时，X 射线的衍射强度将互相加强。当 X 射线波长已知时，采用细粉末或细粒多晶体的线状样品，可从一堆任意取向的晶体中，从每一  $\theta$  角符合布拉格条件的反射面得到反射，测出  $\theta$  后利用布拉格公式即可确定点阵平面间距、晶胞大小和类型；根据衍射线的强度，还可进一步确定晶胞内原子的排布。

本论文采用的 X-射线粉末衍射仪是日本 Hitachi 公司的 Rigaku Ultima IV 型粉末衍射仪 ( $\text{Cu K}_\alpha$  靶，工作电压 40kV，工作电流 100mA，扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ )，用于研究合成材料的相结构和电池各部分之间的化学相容性。

### 2.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS)

X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)是以X射线为探针，利用光电效应原理检测由物质表面射出的光电子，来获取表面信息。这些光电子主要来自表面原子的内壳，携带有表面丰富的物理和化学信息。尽管X射线可穿透样品很深，但只有样品近表第一薄层发射出的光电子可逃逸出来。因而这一技术对固体材料表面存在的元素极为灵敏。XPS对实验样品表面进行全谱能量扫描，通过测定谱中不同元素光电子峰的结合能，可以定性地判定样品表面的元素组成，鉴别某特定元素的存在性。根据各种元素相对应特征谱线在能谱图中的位置来鉴定元素种类。XPS还可以把观测到的信号强度转变成元素的相对含量，即将谱峰面积转变成相应元素的含量，从而对元素进行定量分析。本论文采用美国Thermo Fisher公司的Escalab 250型X射线光电子能谱仪对样品的元素、价态、元素含量进行分析。

### 2.3.4 扫描电子显微镜 (SEM)

当一束高能电子轰击物质表面时，被激发的区域将产生二次电子、俄歇电子、连续谱 X 射线、透射电子等。扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy, SEM）主要利用其中的二次电子进行成像。其机理是由电子枪发射的能量为 5~35 keV 的电子束，经静电聚焦后形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束，在扫描线圈驱动下，在试样表面进行扫描。聚焦电子束与试样相互作用产生二次电子，二次电子的多少与电子束的入射角有关，也就是与样品的表面结构有关。二次电子信号被探测器收集后转换成光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度，显示出与电子束同步的扫描图像，即样品的表面形貌。

本论文中使用日本 Hitachi 公司 S-4800-II 型扫描电子显微镜，用于对电池骨架基体和电极活性颗粒的表面形貌进行分析。

### 2.3.5 电化学阻抗

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 是给电化学

系统施加一个频率不同的小振幅交流正弦电势波，测量交流电势与电流信号的比值（系统的阻抗）随正弦波频率  $\omega$  的变化，或者是阻抗的相位角  $\Phi$  随  $\omega$  的变化。以小振幅的电信号对体系进行扰动，一方面可以避免对体系产生大的影响，另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系，这就使测量结果的数学计算变得简单。

阻抗  $Z$  通常表示为  $Z=Z'+jZ''$ ，其中  $Z'$  为阻抗谱的实部， $Z''$  为阻抗谱的虚部， $j=\sqrt{-1}$ 。阻抗谱通常有两种表示方法：一种是分别以  $Z'$  为 X 轴， $-Z''$  为 Y 轴，称为 Nyquist 图，并定义  $\tan\theta=Z'/Z''$ ， $\theta$  称为相位角；另一种是以频率的对数  $\log\omega$  为横轴，阻抗模量的对数  $\log|Z|$  为 Y 轴，称为 Bode 图。

在利用阻抗谱研究电化学的过程中，通常将电化学系统视为由电阻 ( $R$ )、电容 ( $C$ )、电感 ( $L$ ) 等基本元件按串联或并联等不同方式组合而成的一等效电路，在 SOFC 中常用到的等效电路主要有以下几种：

(1) 纯电阻  $R$  电路。

$Z_R=Z_R'=R$ ,  $Z''=0$ ，因此其只有实部没有虚部，相位角  $\theta=0$ ，在 Nyquist 图上是横轴上的一点，如图 16(a) 所示。

(2) 纯电容  $C$  电路。

$Z_C=-j(1/\omega C)$ ,  $Z_C'=0$ ,  $Z_C''=-j(1/\omega C)$ ，相位角  $\theta=\pi/2$ ，其在 Nyquist 图上为与纵轴（虚部）重合的一条直线，如图 16(b) 所示。

(3) 电组  $R$  和电容  $C$  串联的电路。

$Z=Z_R+Z_C=R-j(1/\omega C)$ ,  $Z'=R$ ,  $Z''=-j(1/\omega C)$ ,  $\tan\theta=1/\omega RC$ ，在 Nyquist 图上是一条与横轴交于  $R$  而与纵轴平行的一条直线，如图 16(c) 所示。

(4) 电组  $R$  和电容  $C$  并联的电路。

$Z=R/(1+j\omega RC)=R/[1+(j\omega RC)^2]-j\omega R^2 C/[1+(\omega RC)^2]$ ,  $Z'=R/[1+(\omega RC)^2]$ ,  $\tan\theta=\omega RC$ ，在 Nyquist 图上是一以  $(R/2, 0)$  为圆心，以  $R/2$  为半径的半圆，半圆顶点处频率  $\omega=1/RC$ ，如图 16(d) 所示，其中左侧为高频区，右侧为低频区。

因电池的反应过程由多个电化学过程、传质、传热过程所组成，实际测试中的阻抗谱并不是以上理论的简单组合。实际对 SOFC 纽扣电池测试过程发现，阻抗谱的曲线与温度、气氛、流速、电流密度、电池电极和电解质材料等均有关系。

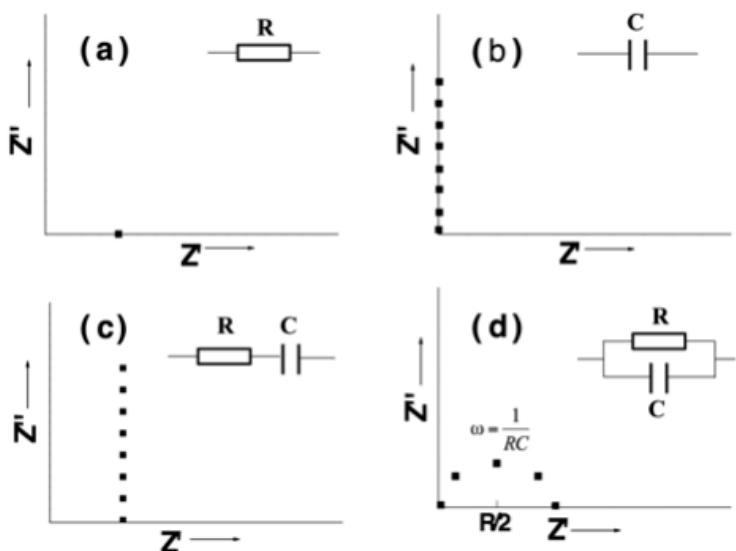


图 16 四种等效电路的阻抗谱

单电池测得的阻抗谱将空气电极和燃料电极的信息耦合了在一起，难以区分燃料电极和空气电极对电池极化阻抗的贡献。通常使用电解质两侧有相同电极的对称电池（例如对称燃料电极电池和对称空气电极电池）测试其阻抗谱，来考察燃料电极和空气电极的性能。本论文采用对称空气电极电池的阻抗谱测试表征空气电极性能。采用德国ZAHNER公司的IM6电化学工作站对电池进行测试，施加交流偏压为20mV，测试频率范围为20mHz-200KHz。

### 2.3.6 I-V-P 曲线

将燃料电池两电极与外电路连通时，外电路会产生电流。当外电路的电阻发生改变时，电路中的电流就会发生改变，同时电池两电极间的电压也会随之改变。这种变化的电流和电压之间的关系表示成曲线称为电流-电压(I-V)曲线(图17)。为了消除几何尺寸的影响，电流按照燃料电池的有效面积进行标准化，横坐标为电流密度( $A\ cm^{-2}$ )。I-V曲线中，电压值乘以相对应的电流密度值为功率密度，从而得到功率密度曲线，I-V图与功率密度曲线组合就成了我们常用的用于表征电池性能的I-V-P曲线图(图18)。

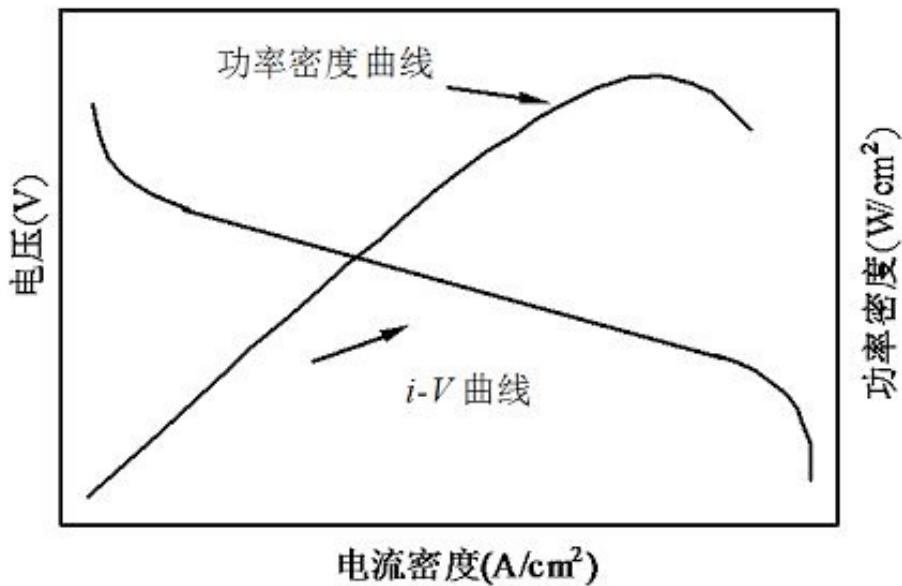


图17 SOFC 的典型输出电压/电流工作曲线。

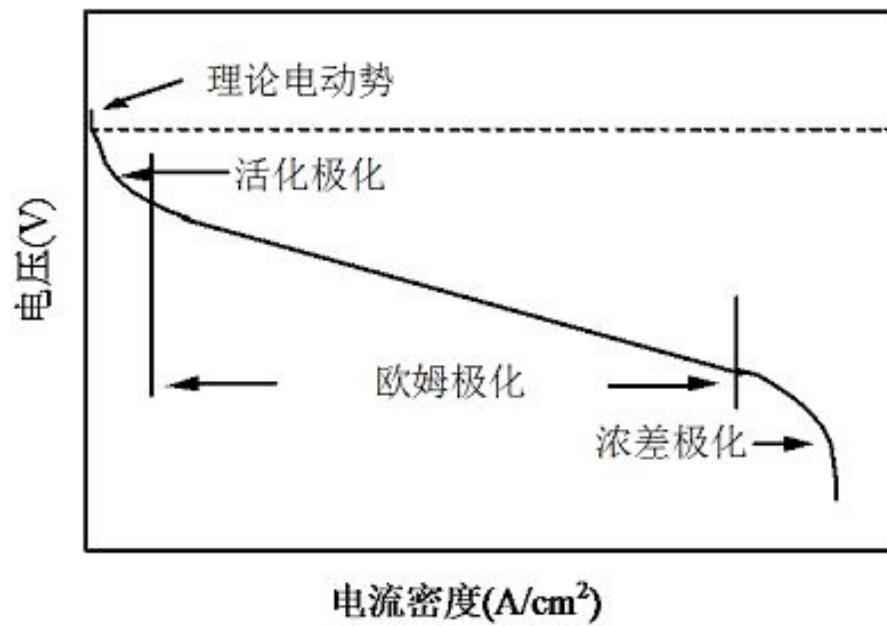


图18 SOFC 的 I-P-V 曲线。

理想状况下，燃料电池输出的电流和燃料的消耗量成正比，当燃料电池电压下降时，单位燃料产生的电功率下降。燃料电池的电压可以用来衡量燃料电池的效率。电压越高，燃料利用率越高。因此在燃料电池实际应用时，一般在兼顾功率密度的同时尽量选择较高的放电电压。尽管从理论上讲，维持一个由热力学决定的恒定电压时，只要有充分的燃料补充，一个理想的燃料电池将输出任何量的电流。然而在实际应用中，高电流负载下保持燃料电池的高电压是很困难的：由于不可避免的损耗，燃料电池的实际输出电压要比理想的热力学电压要小。电流

输出越大，电压输出越小，从而限制了可以输出的最大总功率。一般来说，存在三种主要的燃料电池损耗（活化极化、欧姆极化和浓差极化），它们在燃料电池I-V曲线可以体现出来。如图17所示，电流较小时，曲线曲率 $dV/dI > 0$ ，电压随电流增加而快速下降，这时电压损失可以用源于电化学反应引起的活化极化来解释；电流增加到一定程度后，电压随电流的增加而线性下降，这可以用离子或电子传导所引起的欧姆极化占主导来解释；电流继续增大时，电压迅速下降，但此时曲线曲率 $d^2V/dI^2 < 0$ ，电极过程可以用因物质传输不足所引起的浓差极化来解释。以下是对三种极化过程的具体解释。

**活化极化：**任何化学反应（包括电化学反应）的进行都要求反应物克服一定的势垒，这个势垒导致了电荷转移极化 $\eta_A$ ，可以认为 $\eta_A$  是为达到一定的电极反应速率而用来减小电化学反应势垒所需的额外电势。空气电极极化使空气电极的电子费米能级升高，有利于空气电极氧气的还原；燃料电极极化使燃料电极的电子费米能级升高，有利于燃料电极氢气的氧化。通常激活极化 $\eta_A$  与电流密度  $j$  之间的关系用 Butler-Volmer 方程来解释：

$$j = j_0 [\exp(\alpha_a F \eta_A / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_A / RT)] \quad (2.3)$$

其中， $j_0$  为交换电流密度， $\alpha_a$ 、 $\alpha_c$  分别是燃料电极和空气电极的电荷迁移（活化）因子，表示电极反应速率随电极极化过电位变化的关系； $n$  是电极反应中电子的计量系数； $F$  为法拉第常数。交换电流密度  $j_0$  与平衡条件下的电极正（逆）反应速率成正比， $j_0$  越大，电极反应越快，电极性能也就越好。当电极反应可逆性很大时，上式中的第二项可以忽略，这样可以得到 Tafel 公式：

$$\eta_A = a \pm b \log j \quad (2.4)$$

$a$ 、 $b$  是与电极材料和电极反应类型有关的常数。活化极化是由于电极电化学反应速率较低所致，反应物在电极表面的吸附解离、电子转移、生成物解离等步骤均可以成为速控步骤。降低电极活化极化主要有以下几个途径：（a）提高电池的工作温度；（b）采用催化活性高的电极材料；（c）改善电极结构，增加 TPB，高电极反应活性位，比如采用化学浸渗工艺制备纳米级的复合电极；（d）增加反应气体的浓度和压力，高电极活性位的利用率。

**欧姆极化：**欧姆极化是指当电路中有电流通过时引起的不可逆极化。欧姆极化主要来源于电解质中的离子传输电阻、电极和集电材料中的电子传输电阻以及

电池层间的接触电阻。根据欧姆定律：

$$\eta_{\Omega} = jR_i = j(R_a + R_c + R_e + R_{contact}) \quad (2.5)$$

式中  $R_i$  为电池的总电阻，  $R_a$ ,  $R_c$ ,  $R_e$  和  $R_{contact}$  分别为燃料电极电阻、空气电极电阻、电解质电阻和接触电阻。降低电池欧姆极化主要有以下几个途径：(a) 高电池的工作温度，因电解质材料的电导率随温度的升高而升高，从而降低  $R_a$ ; (b) 采用高电导率（主要是电子电导）的电极材料和高离子电导率的电解质材料，降低  $R_a$ ,  $R_c$ ,  $R_e$ ; (c) 降低电解质和电极的厚度，降低  $R_a$ ; (d) 简化电池结构，降低功能层电阻和层间接触电阻  $R_{contact}$ ; (e) 提高电池层间的结合力，降低接触电阻  $R_{contact}$ 。

**浓差极化：**燃料电池的反应步骤主要包括以下四个过程：1. 反应物输入到电极的过程；2. 电极上电化学反应的过程；3. 离子通过电解质传导，电子通过外电路传导的过程；4. 反应产物从电极排除的过程。其中步骤1和步骤4的过程进行不畅时会出现浓差极化。当燃料电池工作在高电流密度时，对反应物的反应能力很强，如果反应物的供应不及时，会出现浓差极化。同样，反应产物如果不能及时从燃料电池中排出，会在电极上积累，妨碍反应进行，也会出现浓差极化。综上所述，当电极反应物的供给速率或产物的释放速率比电极反应速率慢时，电极反应将被质量传输过程所控制。因扩散速度慢而导致电极电位偏离可逆电极电位的现象称之为浓差极化（扩散极化）。扩散的驱动力是电极表面与内部的化学物种的浓度差。如果电极过程完全被扩散极化所控制（由于燃料浓度太低或者转化率接近100%），电流密度将达到极限值  $j_L$ （极限电流），在电池性能上表现为输出电压的急剧下降。扩散极化  $\eta_D$  与电流密度  $j$  的关系是

$$\eta_D = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_s} \right) \quad (2.6)$$

扩散极化取决于体系的质量传输过程，与体系的工作温度、压力及体系物理性质（如气体浓度、气体流速、电极气孔率等）相关。在提高电极气孔率，优化孔结构（例如，将平行于电解质的孔改成垂直于电解质的孔），优化气体流场的设计，提高燃料气和空气气体流速（副作用为降低燃料利用率），在高压下运行电池（对电池的强度与整体设计要求更高），均可降低浓差极化。

电池用银浆（DAD-87）或陶瓷胶密封在陶瓷管上，银浆网格作为电极收电

层，银丝作为电压和电流引线。本文采用IM6电化学工作站(ZAHNER, Germany)中的电子负载来改变外电路的欧姆电阻，调节外电路的电流，并记录电池的端电压，测得I-V曲线。

可逆SOFC的I-V曲线解释如图19所示[140]。根据热力学计算，800°C燃料电极50% $\text{H}_2$ +50% $\text{H}_2\text{O}$ ，空气电极为纯氧，在1个大气压下，开路电压或称为可逆电压(reversible voltage,  $V_N$ )约为0.98V。此条件下计算热平衡(Thermoneutral voltage,  $V_{TN}$ )电压为1.29V。热平衡电压的物理意义为：电解电压超过热平衡电压时，电解反应为放热反应；电解电压低于热平衡电压,大于电中性电压时，反应为吸热反应；整个放电反应均为放热反应。据此，本文电解长期稳定性测试时选择1.3V的电解电压。

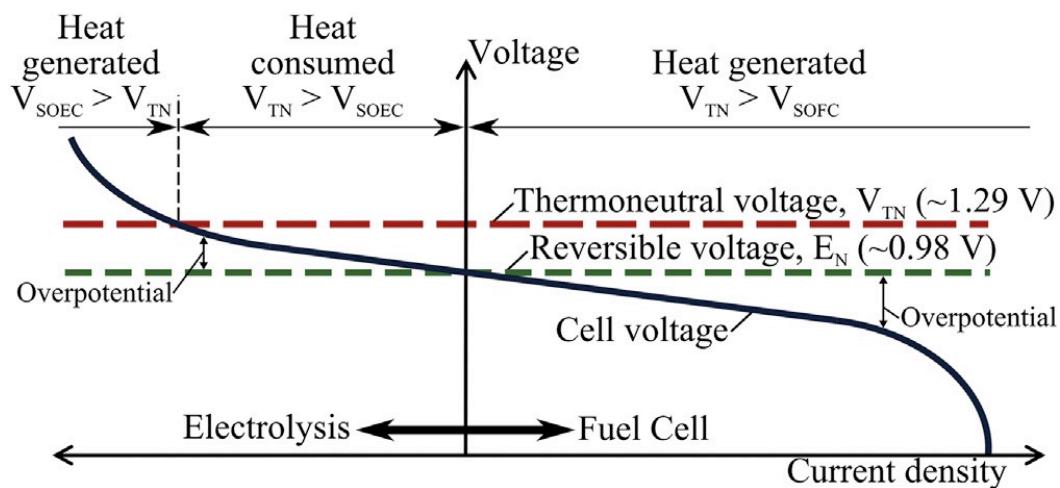


图 16 可逆 SOFC 的 I-V 曲线意义[140]

## 第三章 “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ” 电池的可逆 SOFC 研究

### 3.1 “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ” 电池的制备与表征

#### 3.1.1 “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ” 空白电池的制备

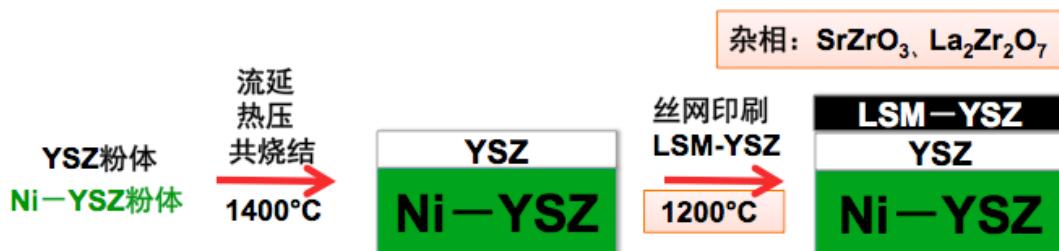


图 20 直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 的制备示意图

本研究采用液相法合成 YSZ 粉体，粉体形貌为疏松的泡沫状，初始粒径在几十纳米左右。粉体粒径过小，则烧结活性过高，不利于多孔 YSZ 骨架的制备，同时纳米粉体流延困难。基于此，我们将 YSZ 粉体在 1200 °C 进行预烧处理，以降低其表面活性，以利于流延和多孔结构的制备。采用相转化流延法制备 Ni-YSZ 阳电极生坯，浆料的配方如表 3-1 所示。

表 3-1 直孔 YSZ 配方

原料	用途	添加量/g
YSZ	陶瓷粉体	50
NiO	金属分体	50
N 甲基吡咯烷酮	溶剂	54
聚醚砜	塑化剂	10
聚乙烯吡咯烷酮	粘结剂	3

实验流程如图 20 所示，首先称取一定量的 YSZ 与 Ni 粉体，加入行星球磨罐中，再依次加入对应量的聚醚砜、聚乙烯吡咯烷酮和 N 甲基吡咯烷酮，进行充分的球磨，转速为 400r/min。球磨 24 h 之后得到均匀分散的陶瓷浆料，将此

浆料在真空中脱泡 20 min。然后将浆料流延到 PET 聚酯薄膜基带上，刀高为 1 cm。将流延好的浆料连通 PET 聚酯薄膜一起转移到水槽中进行水浴 12 h，此过程中溶液中溶剂和水充分交换，使得溶剂和溶质的比例发生变化，产生相分离，最终固化成一个三位空间网状结构。最后从水槽中取出，自然晾干，得到 Ni-YSZ 直孔电极的生坯。

表 3-2 致密 YSZ 配方

原料	用途	添加量/g
YSZ	陶瓷粉体	30
二甲苯	溶剂	5.0
乙酸丁酯	溶剂	5.0
PVB	粘结剂	3.8

将 YSZ 粉体，溶剂、分散剂、粘接剂按表 3-2 中比例混合球磨 24 h。通过优化工艺，干燥后的电解质素坯可在 10-30 微米之间，1400°C 烧结后电解质薄膜厚度可在 10-20 微米之间。

### 3.1.2“直孔 Ni-YSZ|SSZ|LSM-YSZ”空白电池表征

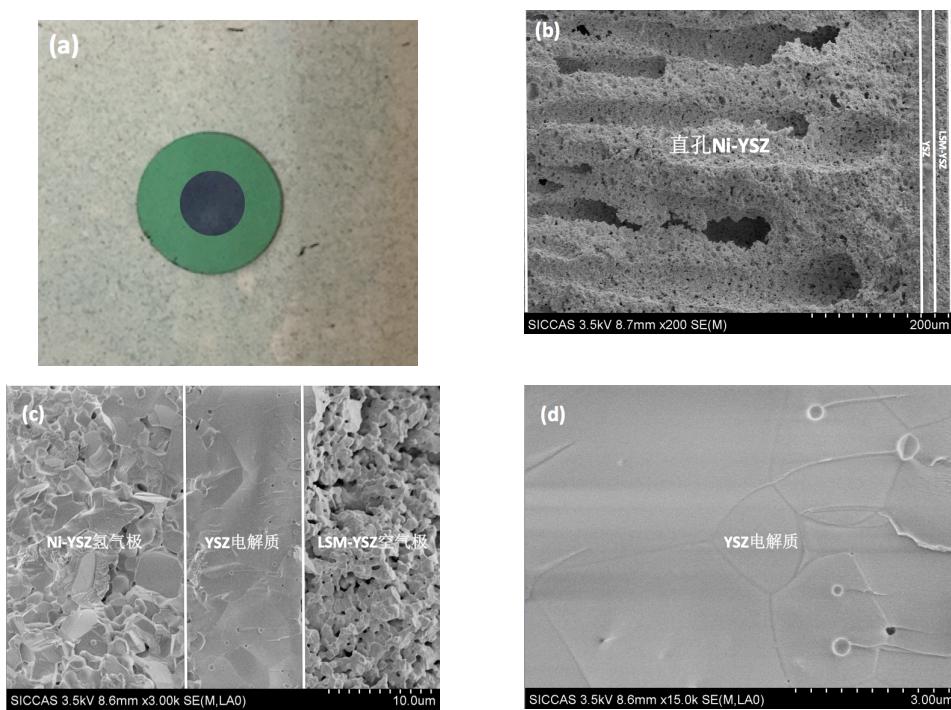


图 21 直孔 Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM 电池：(a)实体图, (b)断面 SEM, (c)电解质空气极 SEM, (d) 电解质 SEM

电池骨架的制备：将一片直孔 Ni-YSZ 电极素坯和 YSZ 电解质素坯叠加在

一起，抽真空塑封后放入热压机下热压，热压温度为 75-85°C，压力为 300 PSI，保压时间为 10 min。得到直孔 YSZ|致密 YSZ 复合膜片。将此复合膜片在 1350°C 烧结 4 h，测量其收缩率和致密度，最终得到复合要求的骨架。丝网印刷上 LSM-YSZ 空气极，在 1000°C 烧结得到空白电池。

图 21(a)为直孔 Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM 电池的实体图，直径为 15 cm 圆片，空气极直径 6 cm。图 21(b)、(c)为断面 SEM 图，由断面图可知，直孔 Ni-YSZ 燃料极厚度约为 260 μm，直孔垂直于电解质，孔径在 30-60 μm 之间。由阿基米德法测得电池的电解质厚度为 16 μm，LSM-YSZ 空气极为 16 μm。(d)图中 YSZ 电解质存在闭气孔，整体致密。

### 3.1.3“直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ”电池燃料电极 Ni 浸渍量的优化

Ni-YSZ 燃料电极的浸渗工艺为：按化学计量比，称取一定量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于水中，再加入一定量的柠檬酸，配成水溶液，柠檬酸与金属离子的摩尔比为 2:1，Ni 的浓度为  $1 \text{ mol L}^{-1}$ 。通过化学浸渗的方法将上述  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  的前驱体溶液浸入到多孔 YSZ 中。干燥之后在 850°C 热处理 2 h，使得硝酸盐前驱体分解成 NiO 纳米颗粒，附着在多孔 YSZ 衬底的内表面。每次“浸渗-热处理”的循环可引入约 2 wt% 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，为保证足够的浸渗量，以达到较好的催化性能，该“浸渗-热处理”工艺过程需重复数次。在相转化的燃料电极直孔结构中，通过调控 Ni 催化剂的浸渍量来调节气相传输与催化性能之间的矛盾以得到最佳

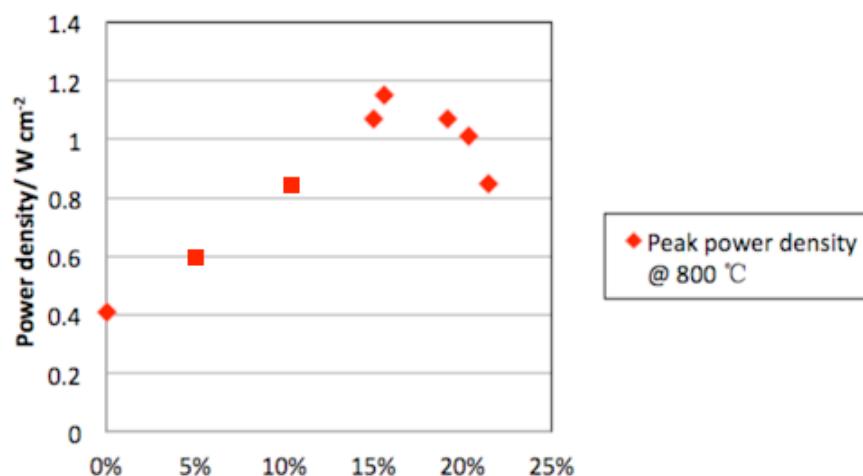


图 22 燃料电极 Ni 浸渍量与电池性能的关系

性能的浸渍量。实验结果表明, 如图 22 所示, Ni 的浸渍量达到 15 wt% 时, 800 °C 性能达到最佳, 达到  $1.2 \text{ W} / \text{cm}^2$  (空白电池:  $0.4 \text{ W} / \text{cm}^2$ )。

进一步分析 Ni 浸渍量对电池的影响, 从 Nyquist 图 (图 23) 可以看出, 一方面, 随着 Ni 浸渍量的增加, 欧姆电阻显著减小。800°C 时, 16 μm 的 YSZ 电解质的理论欧姆电阻为  $0.08 \Omega \text{ cm}^2$ , 而空白电池的欧姆电阻为  $0.17 \Omega \text{ cm}^2$ , 根据公式 (2.5), 燃料电极电阻、空气电极电阻、电解质电阻和接触电阻贡献了  $0.09 \Omega \text{ cm}^2$ 。当浸渍量达到 20 wt% 时, 电池欧姆电阻为  $0.11 \Omega \text{ cm}^2$ , 几乎达到理论值。说明纳米 Ni 在燃料电极内壁镀膜改善了燃料电极电子通道, 提高了燃料电极的电导率, 从而降低了燃料电极的欧姆电阻, 也降低了电池整体的欧姆电阻。直孔 Ni-YSZ 电极的欧姆电阻较大, 需要调节配方或者采取镀膜修饰。

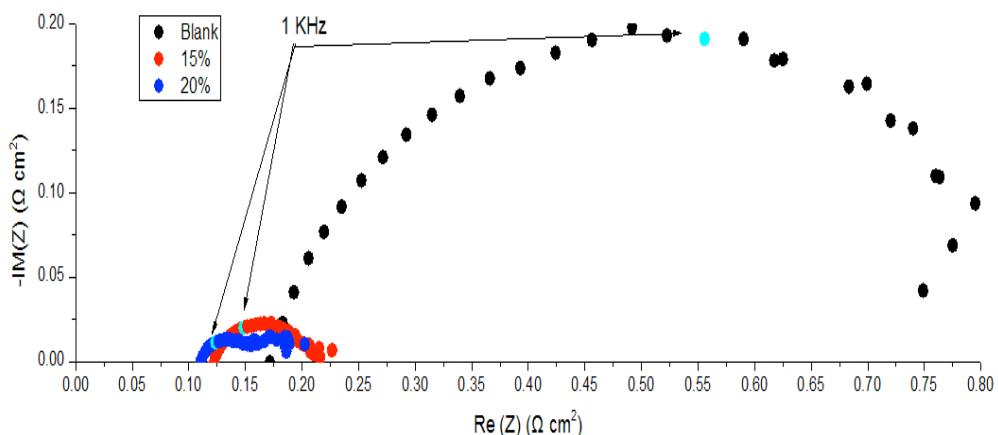


图 17 不同 Ni 浸渍量的 Nyquist 图

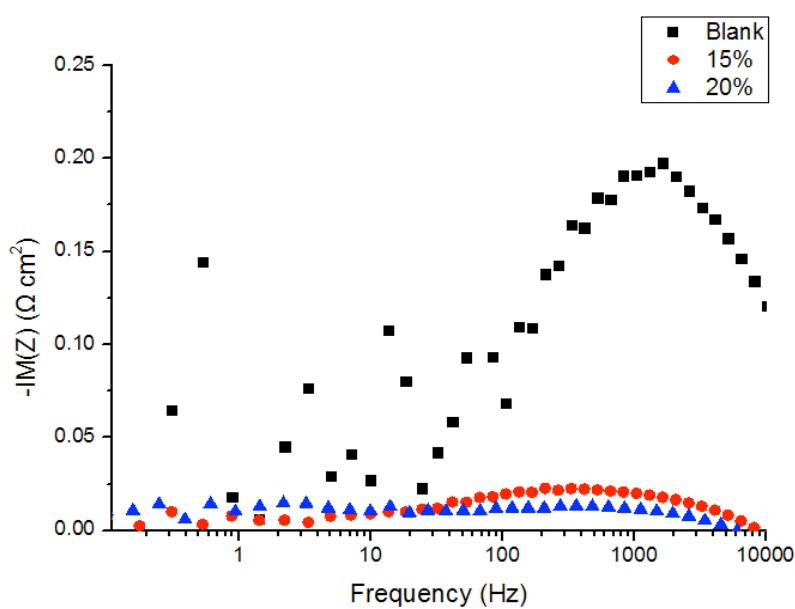


图 18 不同 Ni 浸渍量电池的 Bode 图

另一方面，随着 Ni 浸渍量的增加极化电阻先减小后增大。Bode 图（图 24）可以更加直观的看出，浸渍量增加，高频  $10^3\text{-}10^4$  下的阻抗显著减小，高频率一般对应气固反应，随着纳米 Ni 颗粒的增加，三相界面显著增加，反应位置显著增加，从而提高电极反应性能，提高电池性能；在低频  $10^{-1}\text{-}10^1$  处，20 wt% Ni 的浸渍量的阻抗大于 15 wt% Ni 的浸渍量。低频一般对应气体扩散过程，说明此时 20 wt% Ni 的浸渍量可能阻塞了气体传输通道，导致气体传输不流畅，从而降低了电池性能。

### 3.2 “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ” 电池的电池电解性能

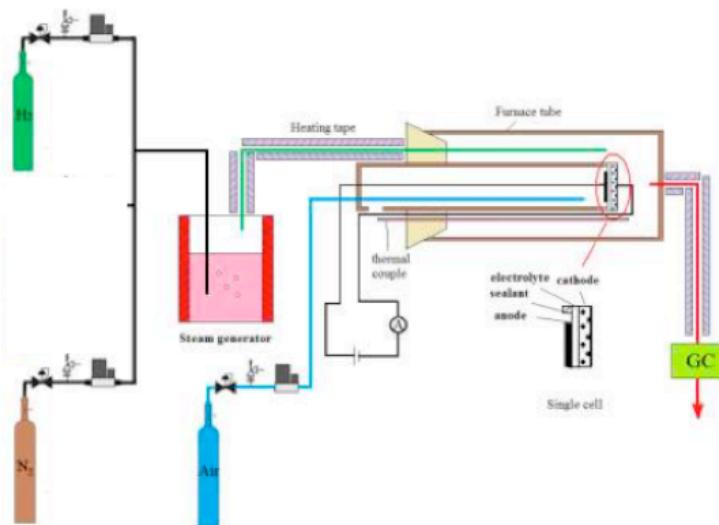


图 19 电池性能、电解性能测试装置示意图

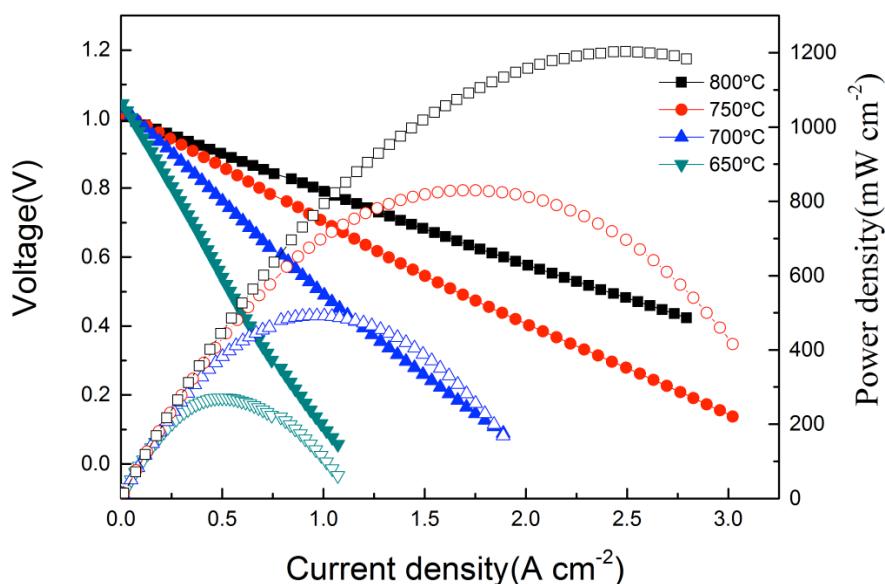


图 26 直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电池电池性能图

图 25 为本文测试单电池电池性能、电解性能的装置示意图。

图26为15 wt% Ni浸渍的单电池以过水氢气为燃料和以空气为氧化气，在650-800°C的电化学特性图。电池在650-800°C的开路电压均大于1.000V，说明YSZ电解质层致密。电池在650, 700, 750和800°C的最大功率密度(MPD)分别为0.28, 0.49, 0.81和1.21 W cm<sup>-2</sup>。从I-V曲线可以看出，在高电流密度下，并未出现因气体扩散不通畅导致的浓差极化，说明直孔结构确实改善了电池的气体传输问题；在低电流密度下，I-V曲线也未出现活化极化。

图 27 为电池的 Nyquist 图，从 Nyquist 图低频弧均较小，经验上，低频弧对应气体传输过程，侧面印证直孔有利于燃料气体传输。

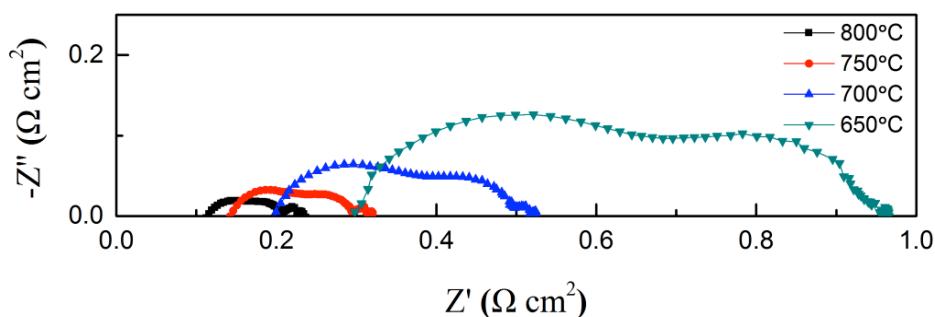


图 20 直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 不同温度下 Nyquist 图

图 28 是该电池在燃料电极 70%H<sub>2</sub>O+30%H<sub>2</sub>，空气电极为空气的气氛下的电解数据。水蒸汽通入后，电池性能出现显著的下降，推测 Ni 在高水分压、高温下会氧化为 NiO 失去催化能力。电解性能也不理想，如图 28 所示，800°C、1.3V 的电解电流为 0.58 A cm<sup>-2</sup>。

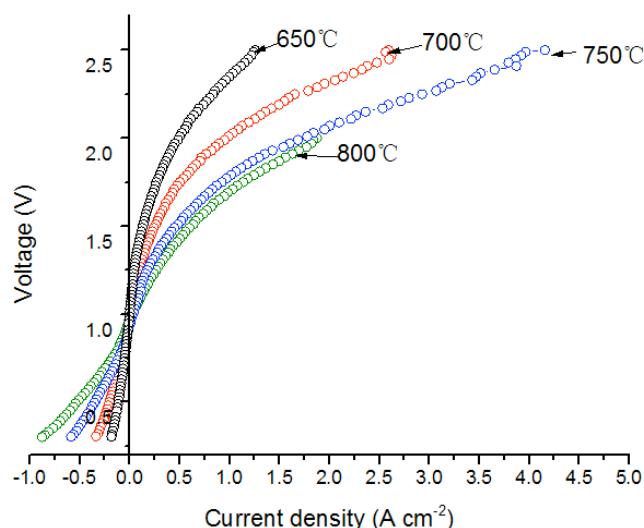


图 21 直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电解电池性能图

### 3.3 “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ” 电池的电解稳定性

图 29 为电池在 70% $\text{H}_2\text{O}$ +30% $\text{H}_2$  的气氛下，800°C 温度、1.3V 电压下电解水的稳定性测试。该电池衰减十分明显。73.5% / 100h 衰减原因可能为：直孔 Ni-YSZ 的燃料电极结构在高温高水分压的情况下不稳定；纳米 Ni 在高温高水分压下被氧化为 NiO；纳米 Ni 颗粒在高温下团聚长大导致性能衰减。

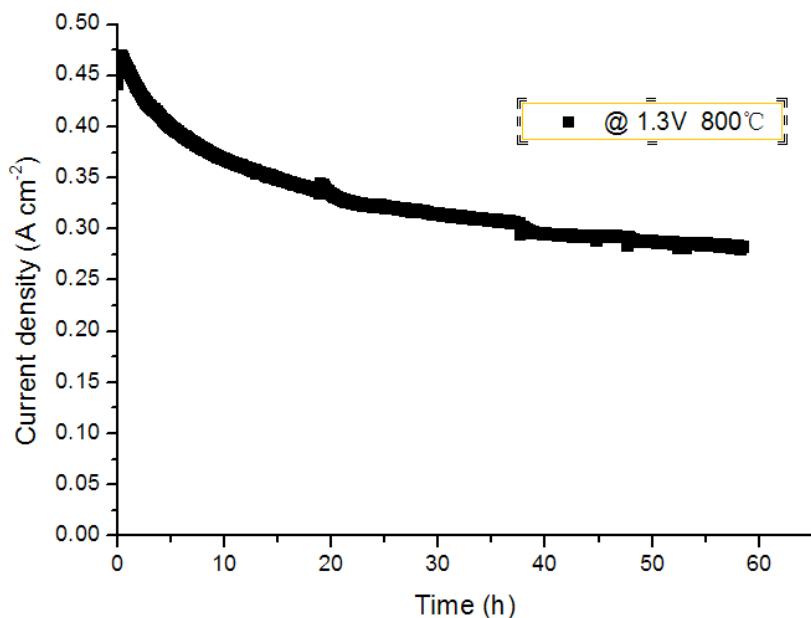


图 29 Ni 纳米颗粒修饰直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电池电解长期稳定性

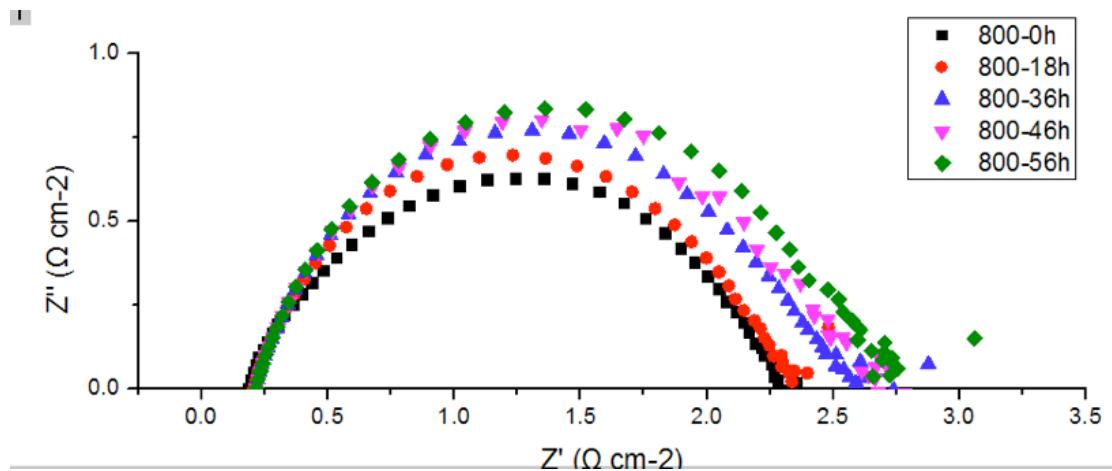


图 30 不同时间的 Nyquist 图

从图 30 Nyquist 图可以看出，电池的欧姆电阻几乎没有变化，在电池欧姆电阻为  $0.11 \Omega \text{ cm}^2$  时，与电解质层理论电阻接近（16  $\mu\text{m}$  的 YSZ 电解质的理论欧

姆电阻为  $0.08 \Omega \text{ cm}^2$ )。而极化电阻增加明显，衰减原因不明，有待求证。

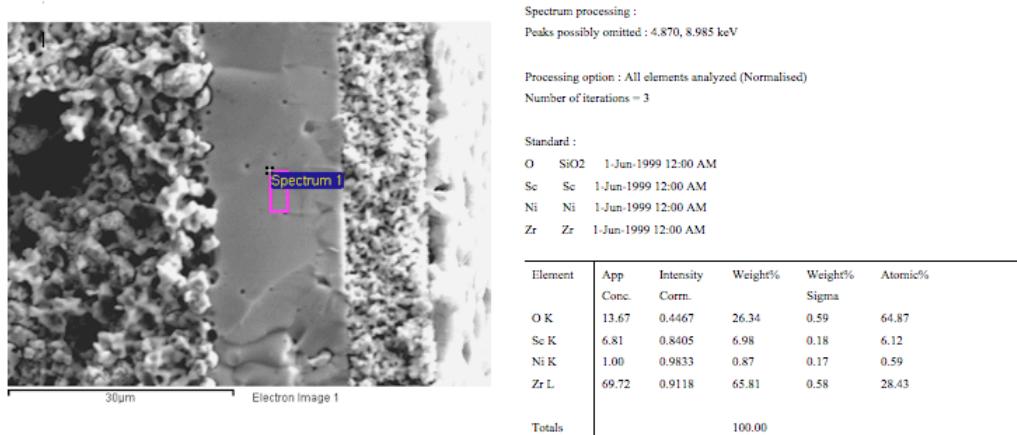


图 31 YSZ 电解质中元素分析 (XPS)

如图 31 所示，当电池经过 56 小时的测试后，电池电解质中出现微量 Ni 元素。此现象在第四章电池经过长期测试后也观察到。

### 3.4 本章小结

直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电池浸渍 Ni 纳米级薄膜修饰燃料电极。通过调控 Ni 催化剂的浸渍量来调节气相传输与催化性能之间的矛盾以得到最佳性能的浸渍量。研究结果表明，Ni 的浸渍量达到 15 wt% 时， $800^\circ\text{C}$  性能达到最佳  $1.2 \text{ W / cm}^2$  (空白电池:  $0.4 \text{ W / cm}^2$ )。该结构电池电解性能不佳：在  $70\%\text{H}_2\text{O}+30\%\text{H}_2$  的气氛下， $800^\circ\text{C}$  温度、 $1.3\text{V}$  电压下电解电流为  $0.58 \text{ A cm}^{-2}$ ； $56 \text{ h}$  恒压放点衰减率为  $73.5\% / 100\text{h}$ 。

## 第四章 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”的电池研究

氧化钇稳定氧化锆（YSZ）是最广为使用的固体电解质材料，SOFC 系统大多采用 Ni-YSZ 燃料电极支撑 YSZ 电解质薄膜结构，工作温度一般在 700°C 以上。本文基于 LSGM 电解质材料的高氧离子传导性质，制备高性能 LSGM 薄膜电解质低温电池的一体化结构。首先采用流延、叠层、共烧结技术制备“多孔|致密|多孔”LSGM 一体化基体（其中，LSGM 致密电解质层厚度为 10-30 微米），再利用液相浸渍技术将纳米电催化薄膜沉积于多孔 LSGM 的孔内壁，从而形成高催化活性的微纳结构复合电极，以 Ni-LSG 为燃料电极、LSGM 薄膜为电解质、SBSC-LSGM 为空气电极的单电池在 600Ω 下的峰值输出功率为 1.8 W/cm<sup>2</sup>。据作者所知，LSGM 体系的电解研究中[133, 141-156]，本电池性能最优。

### 4.1 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC” 电池的制备与表征

#### 4.1.1 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC” 电池制备

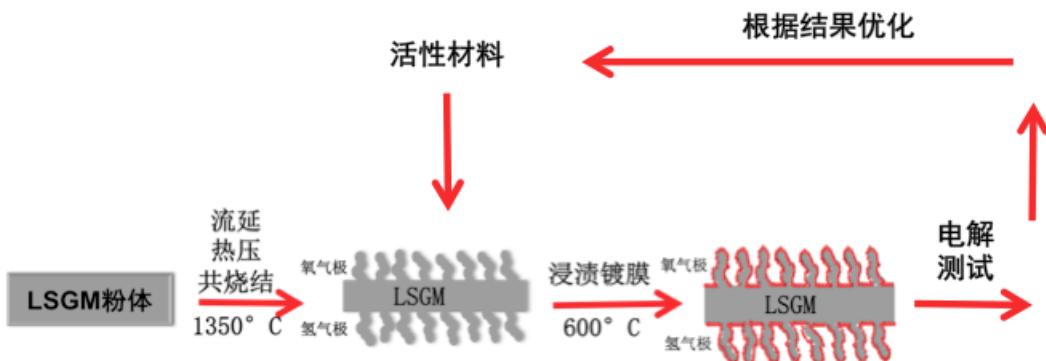


图 32 Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC 电池制备示意图。

如图 32，本文采用流延层压的工艺方法制备“多孔 LSGM|致密 LSGM|多孔 LSGM”骨架，通过化学浸渍工艺分别将空气电极前驱体溶液、燃料电极前驱体溶液浸渍到多孔骨架中，热处理后得到电池。本文燃料电极采用浸渍 Ni 纳米颗粒，空气电极选用浸渍 SmBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2.0</sub>O<sub>5+δ</sub> (SBSC)，其粉体压条烧结后在 650°C-850°C 温度下用直流四端子测电导率。

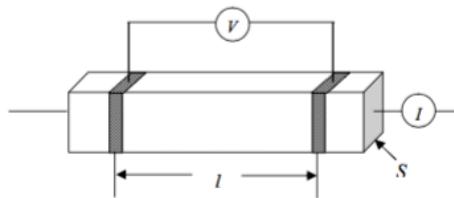


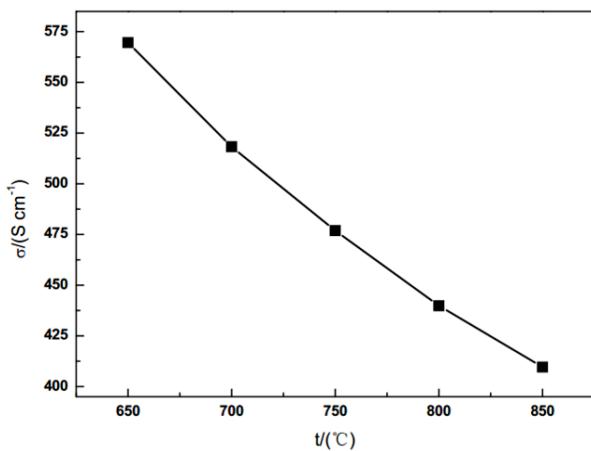
图 33 直流四端子测电导率示意图。

采用直流法可以较为直观地对电极的电导率（离子电导和电子电导）进行测量。给规则形状的块体材料加一定直流电流，通过测量材料的两端电压，由以下公式得出电导率：

$$R = \frac{U}{I} = \frac{l}{\sigma \times A} \quad (4.1)$$

式中  $\sigma$  为材料的电导率， $R$  为试样电阻， $l$  为式样长度， $A$  为式样横截面积。

图 33 为直流四端子法测试电导率的示意图。为消除测量导线的电阻以及电极与试样间的接触电阻，可以将测量时的电流回路和电压回路分离，由于电压回路的电流很小可以忽略不计，采用直流四端子的方法可获得较为准确的数据。图 34 为  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$  在不同温度下的电导率。

图 34  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$  在不同温度下的电导率。

本研究采用液相法合成 LSGM 粉体，粉体形貌为疏松的泡沫状，初始粒径为几十纳米。因粉体粒径过小，烧结活性过高，不利于多孔 LSGM 骨架的制备。因此先将 LSGM 粉体在  $1200^{\circ}\text{C}$  预烧，增大粉体粒径，降低其表面活性，从而利于流延和多孔结构的制备。

致密、多孔 LSGM 电解质膜片使用流延法制备。致密电解质、多孔电解质

的配方如表 4-1、4-2 所示。

表 4-1 致密 LSGM 配方

原料	用途	添加量/g
LSGM	陶瓷粉体	30.0
聚乙烯醇缩丁醛	粘结剂	5.0
乙酸丁酯	溶剂	16.0
苯甲酸酯	塑化剂	3.0
丙烯酸树脂	分散剂	2.0
草酸铵	造孔剂	30.0

表 4-2 多孔 LSGM 配方

原料	用途	添加量/g
LSGM	陶瓷粉体	30
二甲苯	溶剂	5.0
乙酸丁酯	溶剂	5.0
三乙醇胺	塑化剂	1.8
PVB	粘结剂	3.8

将 LSGM 粉体，溶剂，分散剂按比例混合球磨 12 h，然后加入粘接剂和塑化剂继续球磨 24 h。浆料过滤后真空脱泡 15 min，再按需要的厚度进行流延。通过优化工艺，干燥后的电解质素坯可在 10-30 微米之间，1350 °C 烧结后电解质薄膜厚度可在 6-25 微米之间。

电池骨架的制备：将两片多孔电极素坯和电解质素坯叠加在一起，抽真空塑封后，放入热压机下热压：热压温度为 75°C-85 °C，压力为 300 PSI，保压时间为 10 min。在压好的多孔电极|电解质复合膜片上继续叠加两层多孔电极素坯，抽真空塑封后，用以上热压方式得到多孔 LSGM|致密 LSGM|多孔 LSGM 复合膜片。将层压好的素坯剪裁成所需尺寸后在 1350 °C 烧结 4 h，测量其收缩率和致密度，最终得到复合要求的多孔 LSGM|致密 LSGM|多孔 LSGM 一体化电池骨架。

制备 SBSC-LSGM 空气电极：按照化学计量比将称量好的  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水，充分搅拌待其溶解后，再

加入络合剂柠檬酸 (CA)，柠檬酸与金属离子的比例为 2:1，继续搅拌，待柠檬酸充分溶解后，加入适量的氨水调节 SBSC 络合溶液的 pH 值为 6。加热搅拌使得 SBSC 络合溶液最终浓缩到 0.5 mol/L。将配好的溶液滴到多孔 LSGM 表面，通过毛细管力 SBSC 络合溶液均匀吸附到孔的内壁，600°C 热处理 30 min 在多孔 LSGM 表面形成 SBSC 膜。每次浸渍量在 1% 到 2% 左右，通过浸渍/热处理的次数来控制 SBSC 的浸渍量。经过多次浸渍、热处理之后，在 LSGM 衬底上形成了均匀的 SBSC 涂层。优化后 SBSC 的浸渍量为 30 wt %。

制备 Ni-LSGM 燃料极： $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶于去离子水，搅拌 1 h 获得均一稳定浓度为 2.5 mol/L 的前驱体溶液。将硝酸镍溶液置于多孔衬底表面，在毛细管力的驱动下，溶液均匀涂敷在多孔电极的表面，然后在 600°C 下热处理 30 min， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  热分解成  $\text{NiO}$ 。每次浸渍量在 1% 到 2% 左右，通过浸渍/热处理的次数来控制  $\text{NiO}$  的浸渍量。经过多次浸渍、热处理之后，在 LSGM 衬底上形成了均匀的  $\text{NiO}$  涂层。优化后  $\text{NiO}$  的浸渍量为 15 wt%。电池测试前，通  $\text{H}_2$  将  $\text{NiO}$  还原为  $\text{Ni}$ 。

#### 4.1.2 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSCO”电池的表征

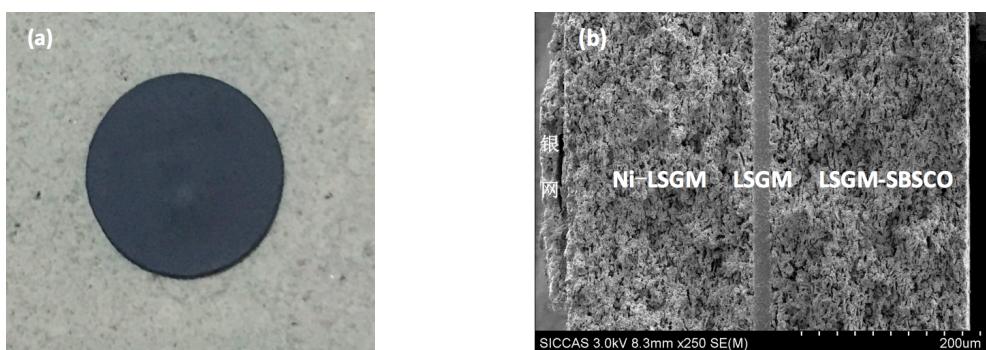


图 22 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSCO”电池：(a)实体图, (b)断面 SEM 图。

图35(a)为Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSCO纽扣电池的实体图。纽扣电池直径为15 cm。用阿基米德法测试纽扣电池的气孔率约为35%。图35(b)为纽扣电池的截面SEM图。从图中可以看出，电解质致密，厚度为16  $\mu\text{m}$ ，并且与相邻的 Ni-LSGM 燃料电极和 SBSC-LSGM 结合良好。空气电极、燃料电极层厚度约为210  $\mu\text{m}$ ，电极为整个电池提供了机械强度。图41(a1,b1,c1,d1)是电池性能测试前的浸渗SBSC-LSGM复合空气电极、Ni-LSGM复合燃料电极的高倍SEM图，可见纳米 SBSC，Ni 颗粒均匀地附着在多孔 LSGM 骨架的内壁上，颗粒尺寸均匀，颗粒间

多孔。SBSC颗粒、Ni颗粒的平均直径分别约为50 nm与250 nm，颗粒间的平均孔径分别约为50 nm与200 nm。LSGM多孔电极的平均孔径为50 nm。

## 4.2 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”电池的电池、电解性能表征

### 4.2.1“Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”电池的电池性能

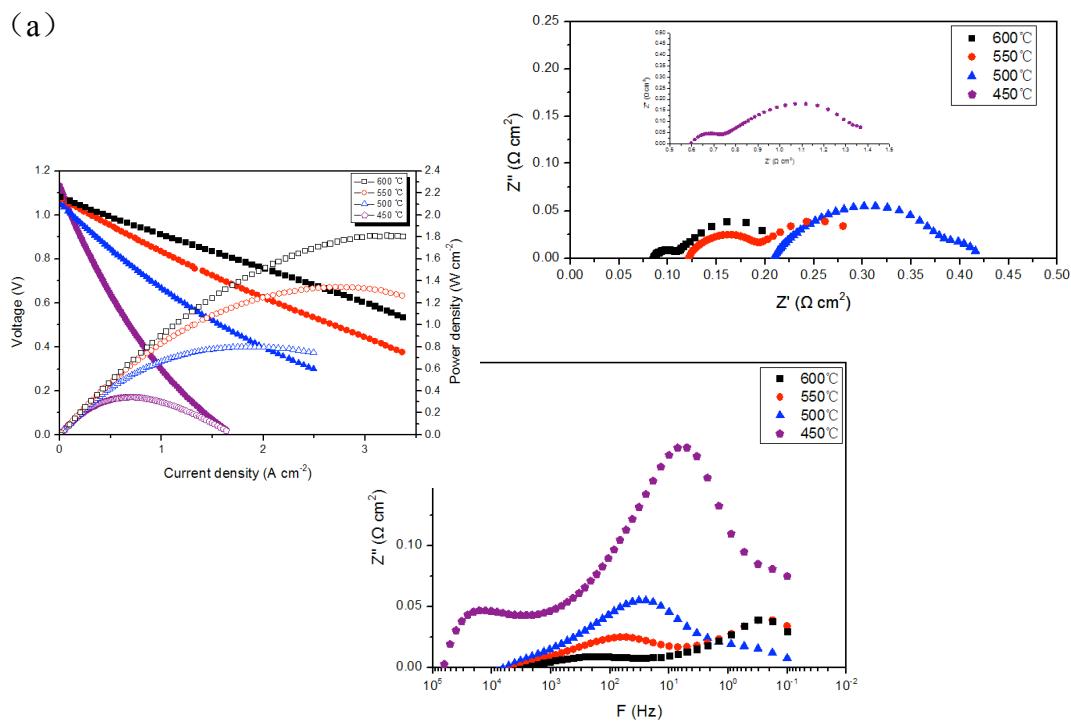


图 36 ‘Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC’在不同温度下的(a)I-P-V 和(b)阻抗谱图。

图 36 为“Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”以过水  $\text{H}_2$  为燃料和以空气为氧化气体(流量均为 100 sccm), 650-800°C 的电化学特性图。图 36(a)为电池电压和功率密度与电流密度的关系图。电池开路电压(OCV)在 600°C 和 550°C 分别为 1.085V 和 1.075 V, 这与理论值相符合, 也证实了图 35(b)中 LSGM 电解质是致密的。电池在 600、550、500 和 450°C 的最大功率密度分别为 1.817, 1.345, 0.801, 0.342 W / cm<sup>-2</sup>。图 36(b)为单电池在 450-600°C, 开路状态下的阻抗谱图。在 600, 550, 500 和 450°C, 总阻抗分别为 0.085, 0.122, 0.210 和 0.597 Ω cm<sup>2</sup>, 其中极化阻抗分别为 0.165, 0.220, 0.225 和 0.803 Ω cm<sup>2</sup>。由此可见, 极化阻抗主导着电池的

电化学性能,进一步优化电极材料减小极化阻抗将是提高电池功率输出的重要途径。由 Bode 图可知, 随温度从 600°C 降低至 450°C, 中频 ( $10^2\text{-}10^4$ ) 阻抗显著增大, 因该阻抗谱为总电池的阻抗谱, 实际电池的阻抗谱往往由很多电化学过程所控制, 一般来说, 阻抗谱的高频和中频部分对应于晶粒内和晶界效应, 低频部分则反映电极的极化效应。电极反应过程对应于一些小于半圆的圆弧(由于驰豫时间发生了变化), 弧的末端常出现扭曲或重叠等复杂形状(电解质和电极反应之间的相互耦合, 特征频率重叠所致)。由于电极极化产生的半圆远大于电解质晶粒、晶界本身产生的半圆, 且高温下代表电解质晶粒、晶界的圆弧因特征频率太高而逐渐消失, 所以阻抗谱上往往出现的是代表电极反应的圆弧。单电池测得的阻抗谱将空气电极和燃料电极的信息耦合在了一起, 难以区分燃料电极和空气电极对电池极化阻抗的贡献, 需对燃料电极、空气电极进行测试从而判断。

#### 4.2.2 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”电池的电解性能

表格 4-3 "Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC" 450、500、550、600°C 不同水分压下的开路电压、最大功率密度、1.3V 下的电解电流以及欧姆电阻

	600 °C			550 °C			500 °C			450 °C	
	3%	50%	70%	3%	50%	70%	3%	50%	70%	3%	50%
OCV /V	1.08 5	1.025	0.985	1.075	1.045	0.995	1.045	1.035	1.015	1.12	1.115
MPD /W cm <sup>-2</sup>	1.81 7	1.783 4	1.743	1.345	1.330	1.254	0.801	0.799	0.706	0.342	0.351
EC <sub>1.3V</sub> /A cm <sup>-2</sup>	-0.4 40	-1.52 5	-2.47 2	-0.63 3	-0.95 6	-1.61 6	-0.62 6	-0.67 4	-0.72 7	-0.12 4	-0.15 8
Ro /cm <sup>2</sup>	0.08 5	0.086	0.087	0.122	0.122	0.128	0.210	0.210	0.243	0.597	0.496

450、500、550、600°C 不同水分压下的开路电压 (Open Circuit voltage, OCV) 、最大功率密度 (Most Power Density, OPD)、1.3V 下的电解电流以及欧姆电阻统计如表格 4-3。

根据能斯特方程，温度越高，开路电压越低；水分压越大，开路电压越低，实验数据基本符合能斯特方程规律。600°C 电池最大功率密度达  $1.817 \text{ W / cm}^2$ 。

图 37 可以看出 500°C 时，不同的水分压下的电解、放电的曲线差别不大。而随着温度的升高，差别增大。550°C 时，电解曲线在高电流密度下出现浓差极化，当水分压增大到 70% 时，浓差极化消失，说明电池电极性能极佳、在高电流密度时， $\text{H}_2\text{O}$  的供应量不足。600°C 时，电解性能更好，水分压达到 70% 时仍未出现浓差极化，此时调节电池孔结构，促进电池气体流动能进一步提高电池性能。500、550、600°C，70% 水分压 1.3V 下的电解电流分别为  $0.727 \text{ A / cm}^2$ ， $1.616 \text{ A / cm}^2$  和  $2.472 \text{ A / cm}^2$ 。

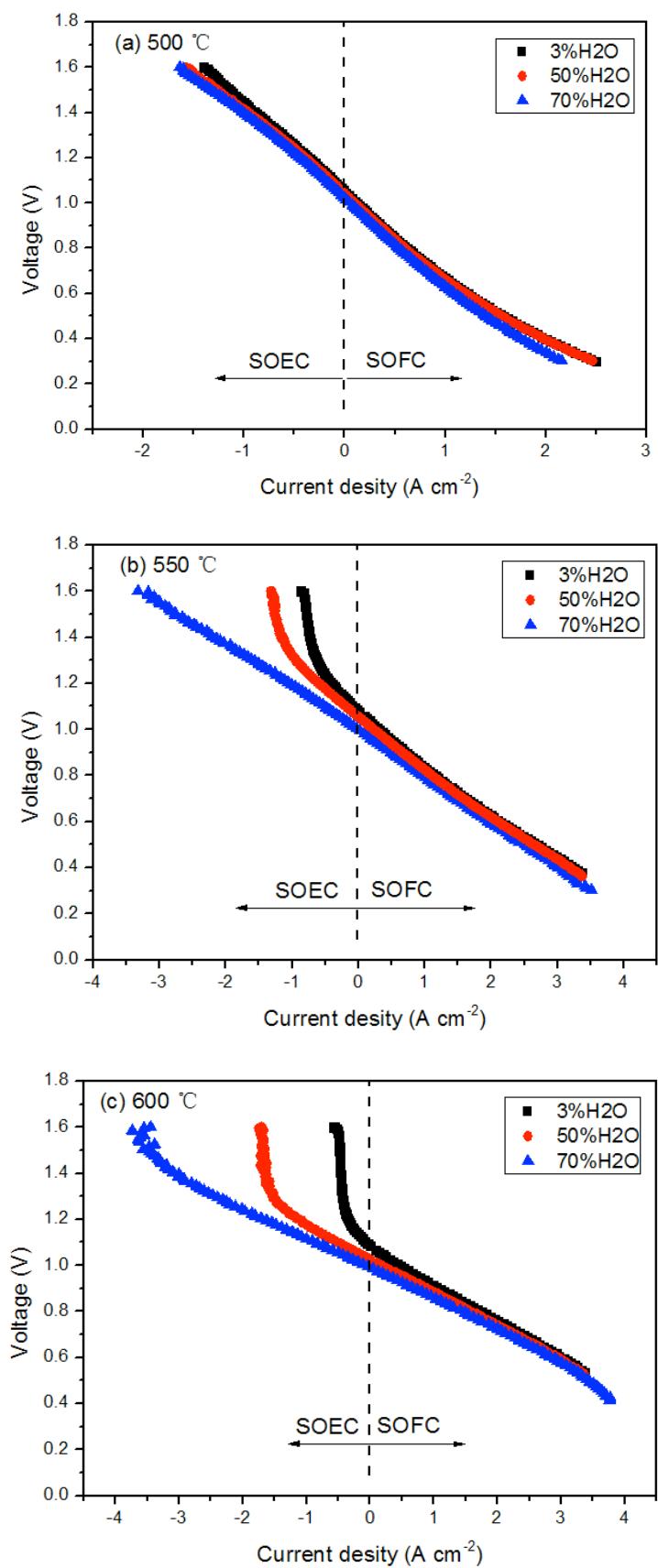


图 37 500、550、600 °C 下，3%。50%。70%水分压下的电池、电解性能。

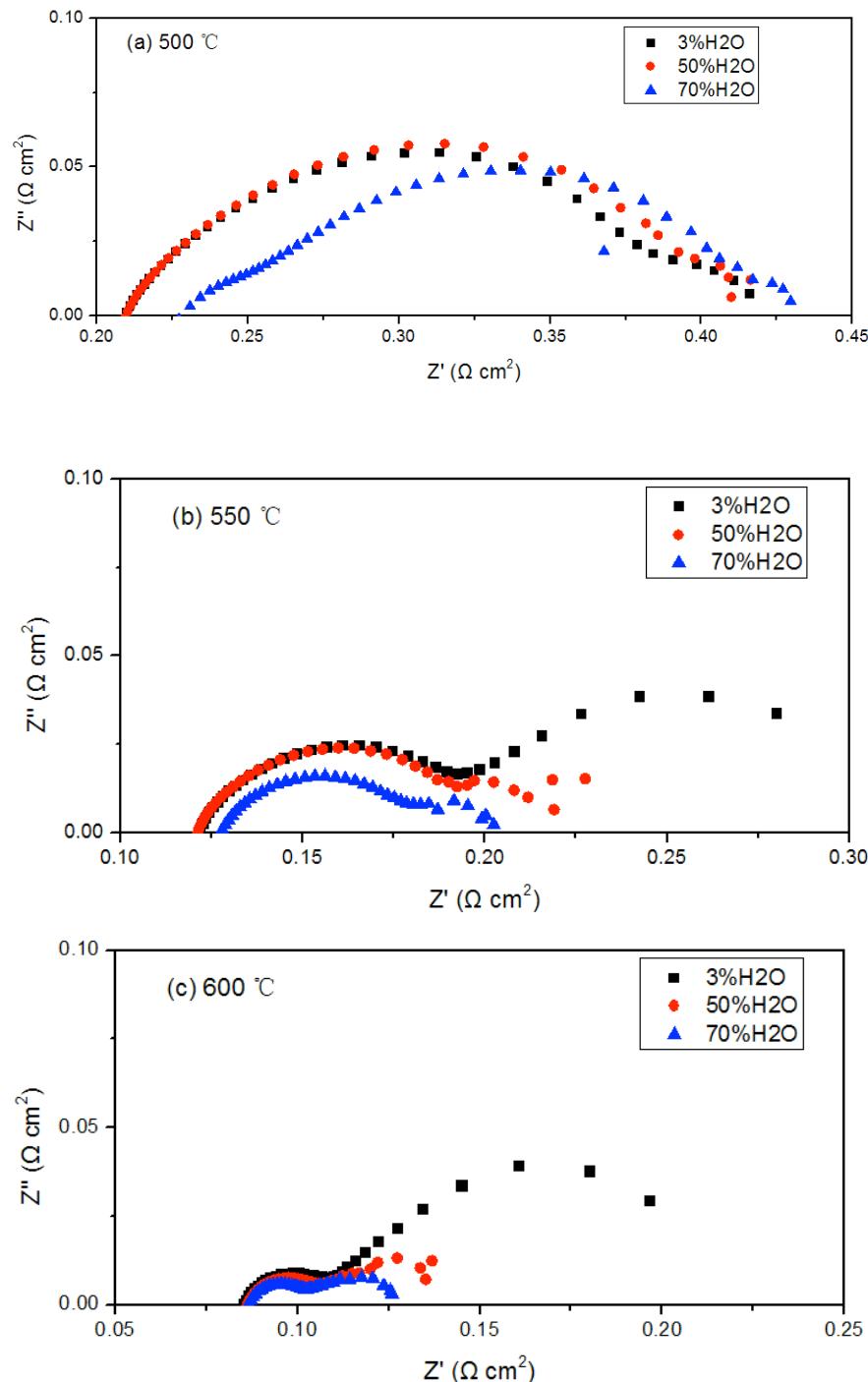


图 38 500、550、600°C 下，3%。50%。70%水分压下的电池 Nyquist 图。

图 38 研究温度、水分压对电池欧姆电阻、极化电阻的影响。首先，同一温度下水分压越高欧姆电阻越大，极化电阻越小。对于此现象，据作者所知，文献中并无解释。随着温度的升高，欧姆电阻减小，极化电阻减小。

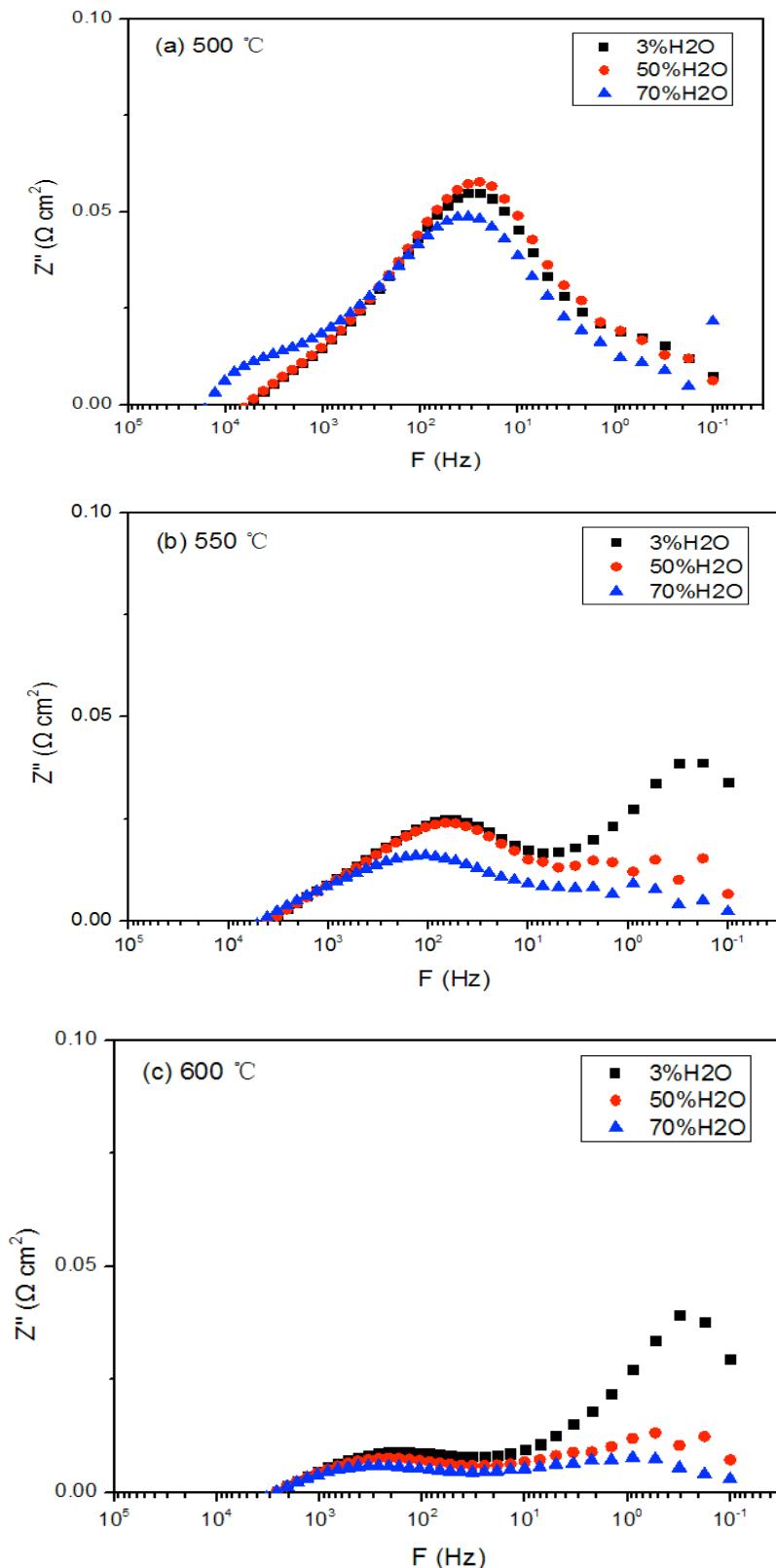


图 39 500、550、600 OC 下，3%。50%。70% 水分压下的 Bode 图。

图 39 研究不同温度、不同水分压对 Bode 图的影响。随着水分压的增大，阻抗减小，同上，原因不明；随着温度的升高，高频  $10^2\text{-}10^3$  的阻抗减小，低频  $10^{-1}\text{-}10^0$  的阻抗减小。说明在低温时，主要是反应步骤控制，随着温度升高，气

体扩散变成速控步骤。

### 4.3 “Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC” 电池稳定性研究

#### 4.3.1 恒流电解放电稳定性

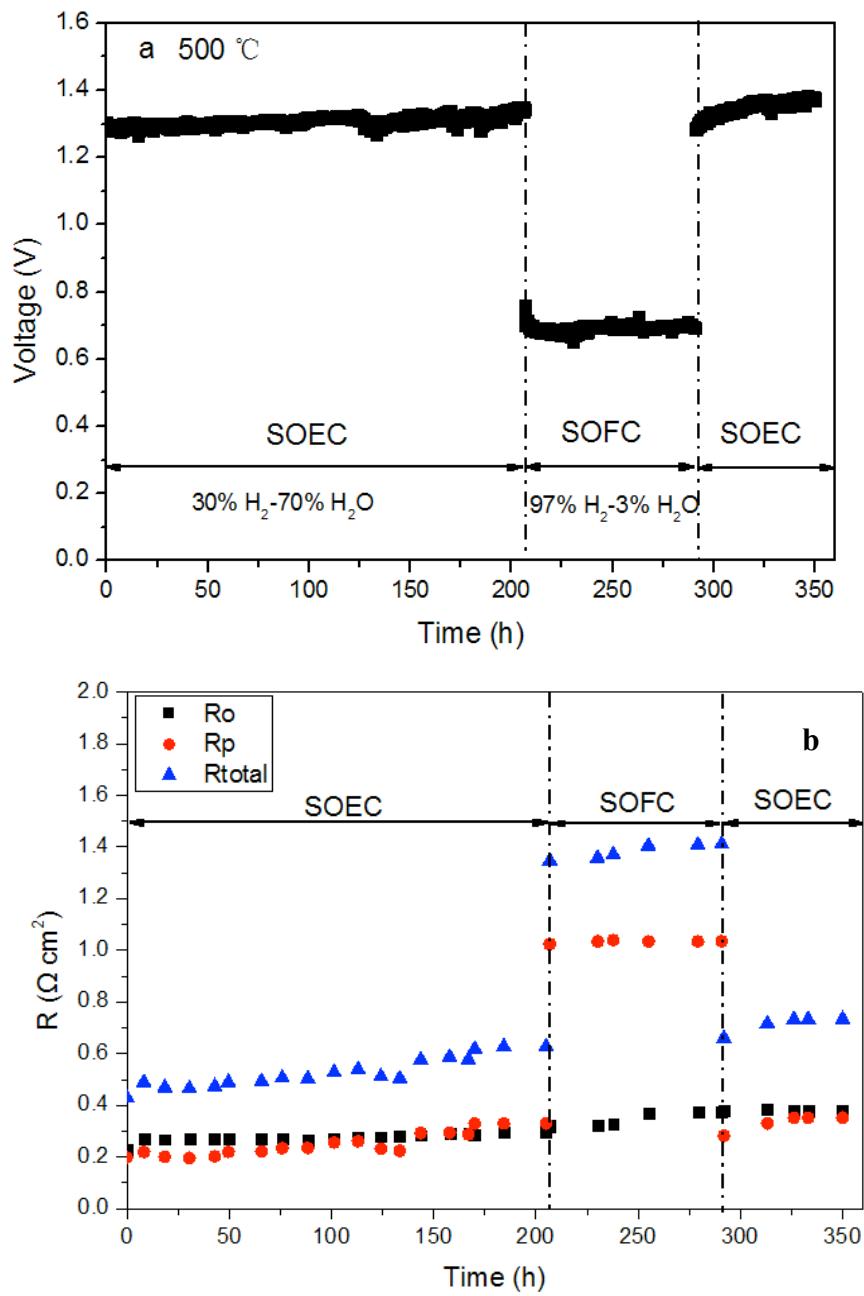


图 40 电池在 500°C 下放电 (-0.6A/cm<sup>2</sup>), 电解 (+0.6A/cm<sup>2</sup>) (a) 电压 V; (b) 欧姆电阻  $R_o$ , 极化电阻 ( $R_p$ ), 总电阻 ( $R_{total}$ ) 随时间的变化

如图 40(a)所示,对电池进行 351 h 短期稳定性测试,在第一阶段(+0.6 A/cm<sup>2</sup>, 30%H<sub>2</sub>+70%H<sub>2</sub>O, 0-206 h)电解水,电压从 1.306V 增加至 1.351V, 衰减率为 1.7%/100 h。第二阶段 (-0.6A/cm<sup>2</sup>, 97%H<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub>O, 206-291 h) 在电池模式运行, 电压减少 69 mV, 从 0.761 V 减少至 0.692 V, 衰减率为 10.7%/100 h。第三阶段 (+0.6 A/cm<sup>2</sup>, 30%H<sub>2</sub>+70%H<sub>2</sub>O, 291h-351 h), 电压从 1.282 V 增加至 1.379 V, 相应的衰减率为 12.6%/100 h。

图 40(b)为在 351 h 测试中在开路电压下的 EIS 测试数据。其中欧姆电阻、增加分别为 0.066 Ω cm<sup>-2</sup> (从 0.231 增加至 0.297 Ω cm<sup>-2</sup>), 0.059 Ω cm<sup>-2</sup> (从 0.319 增加至 0.378 Ω cm<sup>-2</sup>), 以及 -0.004 Ω cm<sup>-2</sup> (从 0.386 增加至 0.382 Ω cm<sup>-2</sup>), 40(a)中对应的衰减率分别各自为 13.87%, 21.8% 以及 -1.7%/100 h. 欧姆电阻 R<sub>o</sub> 的整体衰减率为 18.6%。

整体来说, 欧姆电阻增加较少, 衰减主要来自于极化阻抗的衰减。

### 4.3.2 微观形貌稳定性

由图 41 可知, 测试前 Ni 颗粒直径在 50-200 nm 范围内, 颗粒清晰, 颗粒之间有 50-200 nm 的空隙, 均匀地分布在 LSGM 内壁上。经过 351 h 测试后, Ni 颗粒粘结成块, 颗粒长大颗粒界限模糊, 颗粒间空隙减少。测试后的三种变化都会导致 Ni 颗粒 (电子导体) 与 LSGM (氧离子导体) 与 H<sub>2</sub> 或者水蒸气 (气体) 的接触界面减少, 即三相界面减少。从而导致燃料极性能衰减。

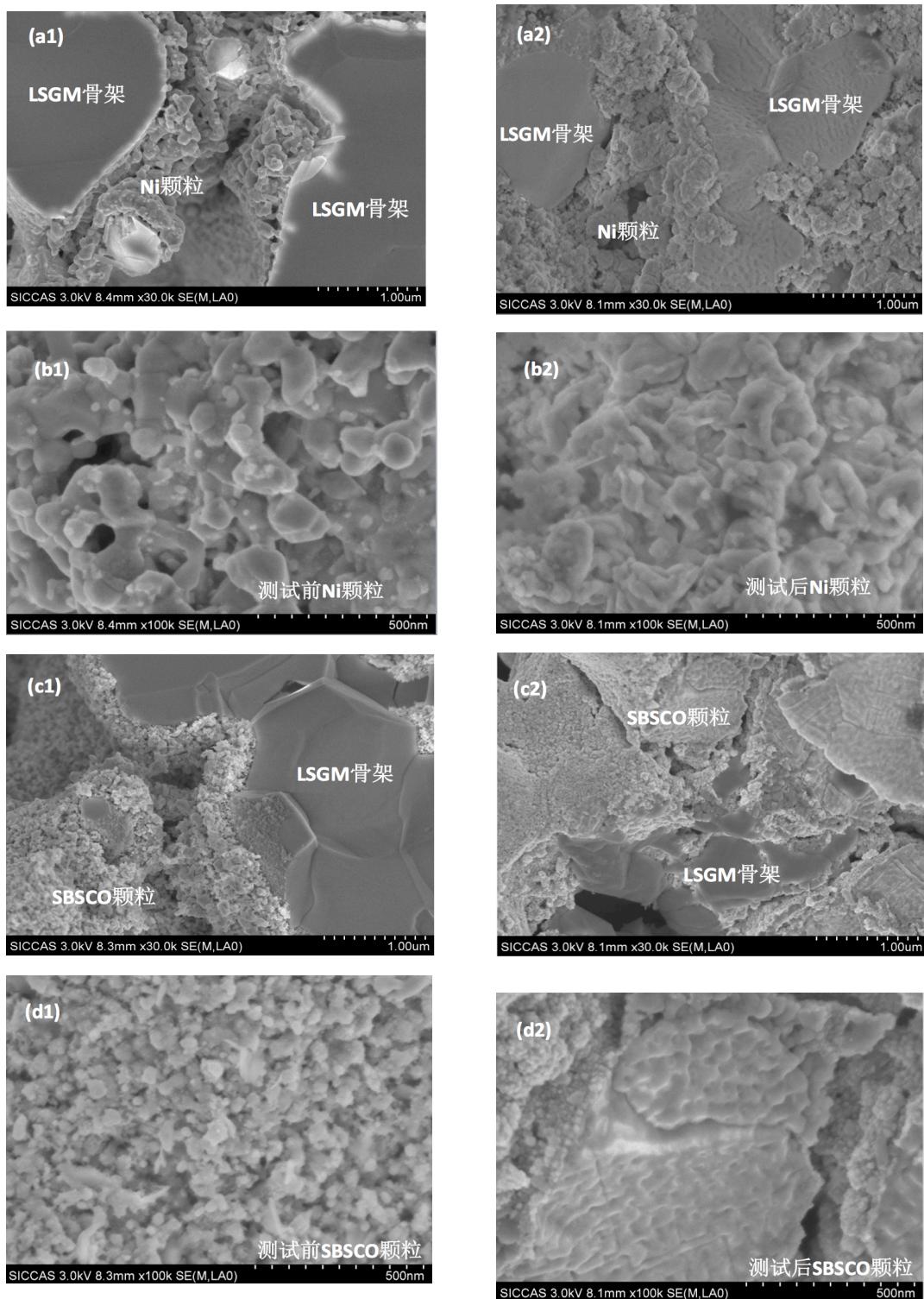
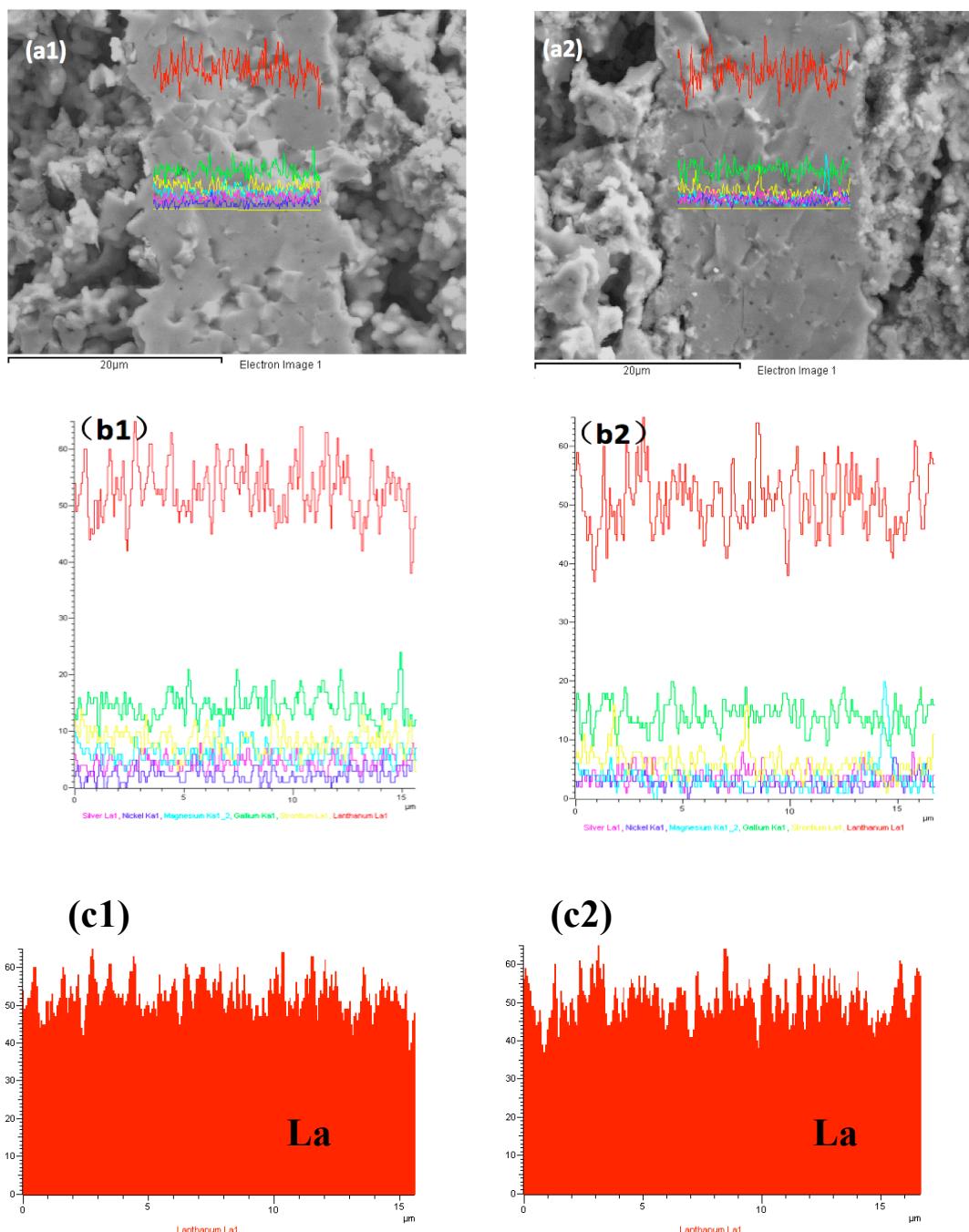


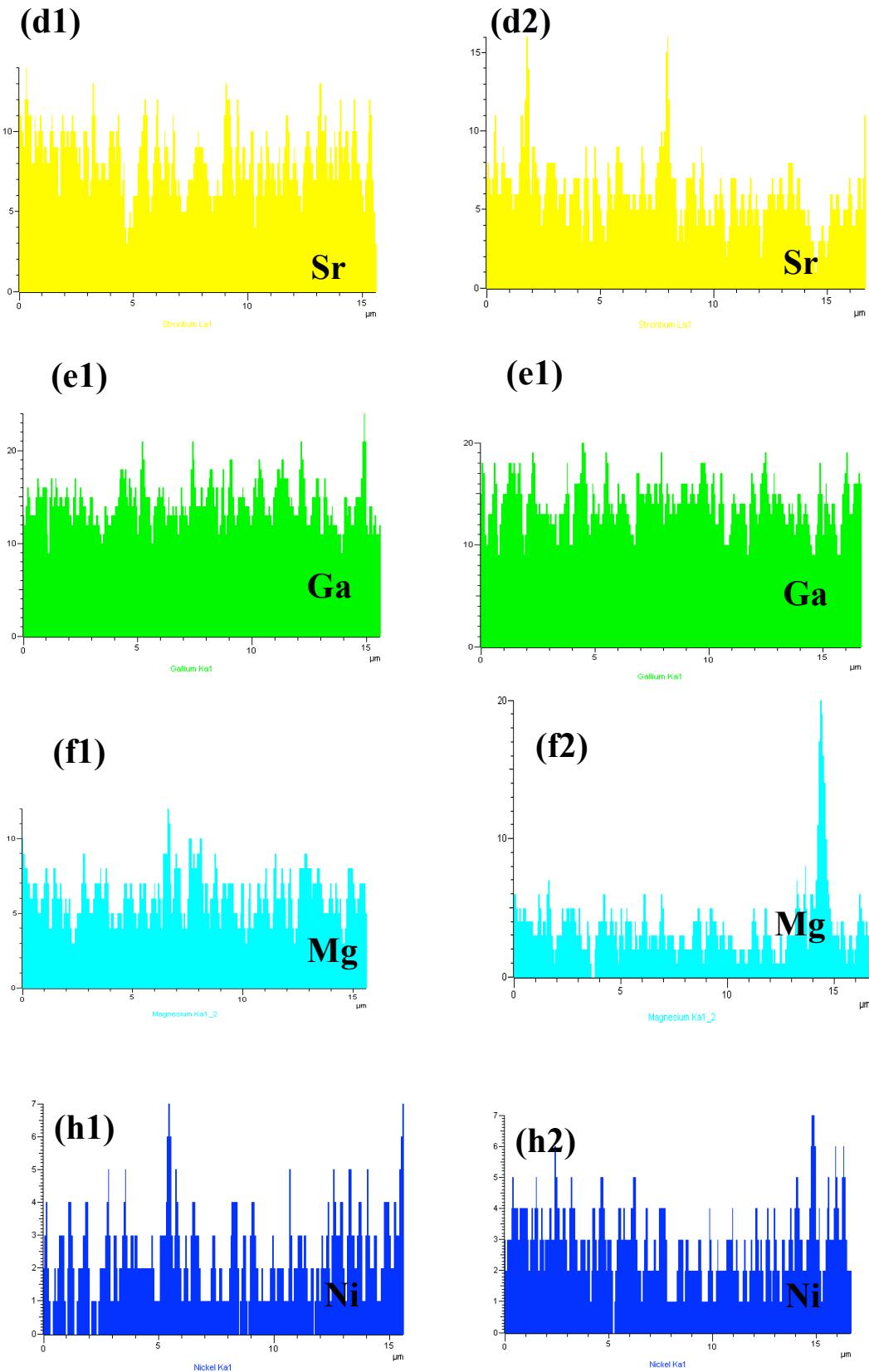
图 41 测试前 (a1, b1, c1, d1) 与经过 351 小时电解放电后 (a2,b2,c2,d2) 的 SEM 图。

测试前 SBSC 颗粒直径约为 50nm，颗粒清晰，颗粒之间有 50nm 的空隙。  
经过 351 h 测试后，SBSC 颗粒长大颗粒界限模糊，粘结成块成膜，颗粒间空隙

明显消失。测试后明显的形貌变化会导致 SBSC 颗粒（电子导体）与 LSGM（氧离子导体）与 O<sub>2</sub>（气体）的接触界面减少，即三相界面减少。从而导致燃料极性能衰减。第五章研究结果表明，形貌的改变一方面降低了表面活性位，阻碍了氧气在空气电极表面的扩散、吸附和解离的过程，导致极化阻抗的增加，另一方面也降低了颗粒间的有效联通，导致欧姆阻抗的增加。

#### 4.3.3 LSGM 电解质层化学组分变化





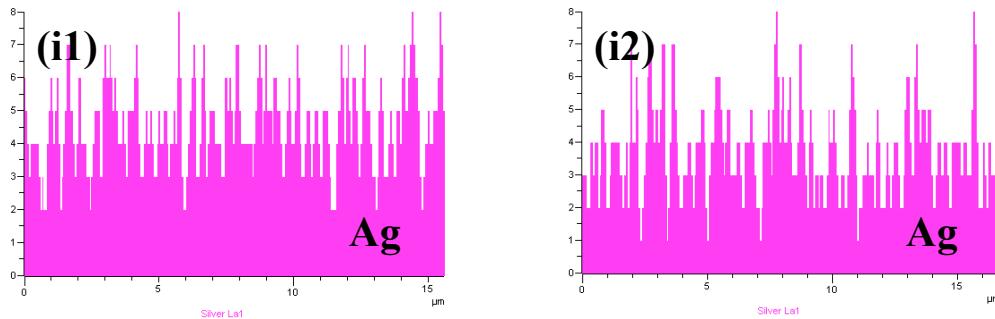


图 42 (a1)-(i1)为未测试电池电解质层的 XPS 线扫描元素分析; (a2)-(i2)为经历 351h 测试后电池电解质层的 XPS 线扫描元素分析

图 42 对电池电解质层元素含量变化进行了研究。测试结果表明, 经过 351 h、500°C 的放电、电解测试, LSGM 电解质层 Sr 元素、Mg 元素含量明显减少, Ni 元素、Ag 元素含量增加。说明在此环境下, 元素扩散可能是电池欧姆电阻增加的一个原因。而根据经验, 欧姆电阻增大也会导致极化电阻增大。

#### 4.3.4 电解质层中 Ni

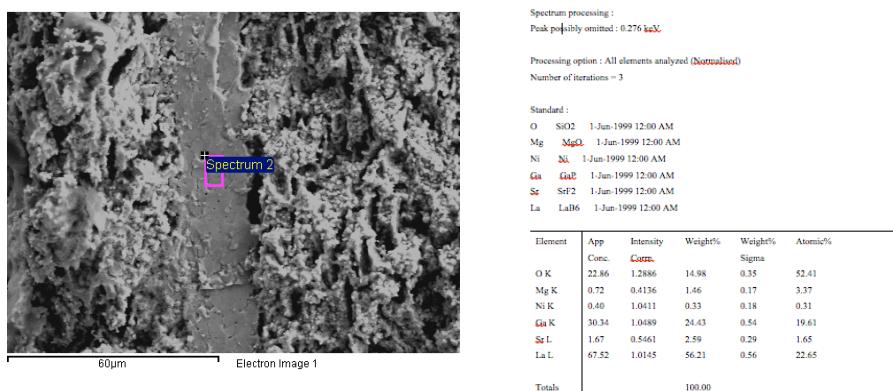


图 43 当电池经过 351 小时的测试后, 电池电解质中出现微量 Ni 元素。此现象在第三章电池经过长期测试后也观察到。

## 4.4 本章小结

研究了 Ni-La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM) | LSGM | LSGM-SBSC 电池在 450-600°C 电池电解性能, 探讨了气氛对电池 | 电解性能的影响, 进行了 351 h 的电解 | 电池切换的长期测试。在第一阶段 (+0.6 A/cm<sup>2</sup>, 30%H<sub>2</sub>+70%H<sub>2</sub>O, 0-206 h) 电解水, 电压从 1.306 V 增加至 1.351 V, 衰减率为 1.7%/100 h; 第二阶段 (-0.6 A/cm<sup>2</sup>, 97%H<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub>O, 206-291 h) 在电池模式运行, 电压减少 69 mV, 从 0.761

V 减少至 0.692 V，衰减率为 10.7% /100 h。第三阶段 (+0.6 A/cm<sup>2</sup>，30%H<sub>2</sub>+70%H<sub>2</sub>O, 291-351 h)，电压从 1.282 V 增加至 1.379 V，相应的衰减率为 12.6%/100 h。极化电阻的增大是电池衰减的主要原因。极化电阻增大的原因第五章有详细研究。欧姆电阻增大的原因可能为 LSGM 电解质层元素含量变化以及空气电极、燃料电极催化剂纳米颗粒粗化、成膜所导致。

# 第五章 浸渍复合 Co 基空气电极的长期稳定性研究

## 5.1 对称空气电极电池的制备

采用流延成型、热压、烧结技术制备单电池一体化基体（即“多孔 | 致密 | 多孔”结构），用化学液相浸渍镀膜技术在基体多孔层孔内壁沉积纳微尺寸的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC)、 $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 和  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$  (SBSC) 三种钴基电催化薄膜，制备空气电极对称电池。

表 5-1 致密 SSZ 配方

原料	用途	添加量/g
SSZ	陶瓷粉体	30.0
聚乙烯醇缩丁醛	粘结剂	5.0
乙酸丁酯	溶剂	16.0
苯甲酸酯	塑化剂	3.0
丙烯酸树脂	分散剂	2.0
草酸铵	造孔剂	30.0

表 5-2 多孔 SSZ 配方

原料	用途	添加量/g
LSGM	陶瓷粉体	30
二甲苯	溶剂	5.0
乙酸丁酯	溶剂	5.0
三乙醇胺	塑化剂	1.8
PVB	粘结剂	3.8

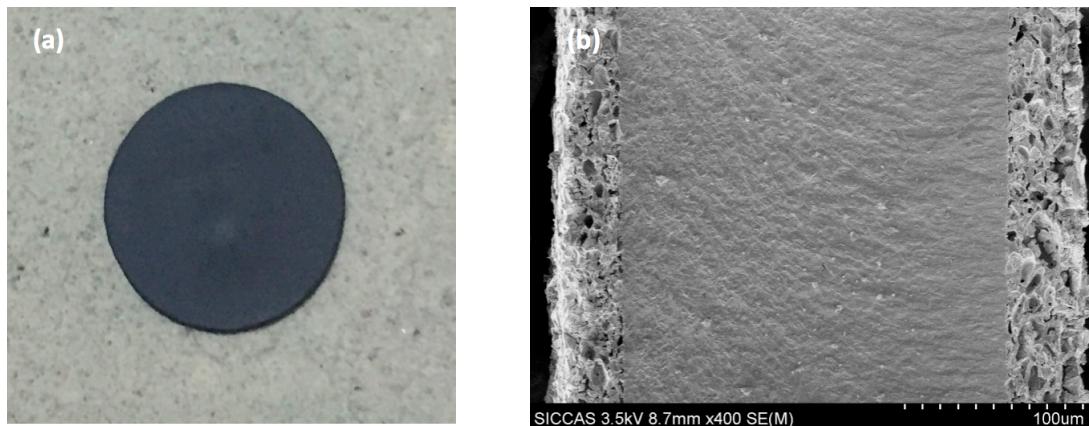


图44 纳米活性空气电极材料浸渍“多孔 SSZ|致密 SSZ|多孔 SSZ”后(a)实体图, (b)断面图。  
表5-1和5-2为制备致密和多孔SSZ的原料。分别球磨上述致密SSZ浆料、多孔SSZ浆料(400 r/min, 4 h), 脱泡后流延得到流延膜片, 层压上述干燥后膜片(3000 PSI, 75°C, 10 min) 得到“多孔SSZ|致密SSZ|多孔SSZ”的流延素坯, 剪裁成所需尺寸后烧结(1350°C, 4 h)。

图44是浸渗空气电极材料之前空白“多孔SSZ|SSZ|多孔SSZ”对称空气电池的实物图与SEM图。图中可见SSZ电解质层致密，厚度约为250 μm且与相邻的30 μm厚多孔SSZ层结合紧密。多孔结构由直径为10 μm左右的大孔和1 μm左右的小孔组成。

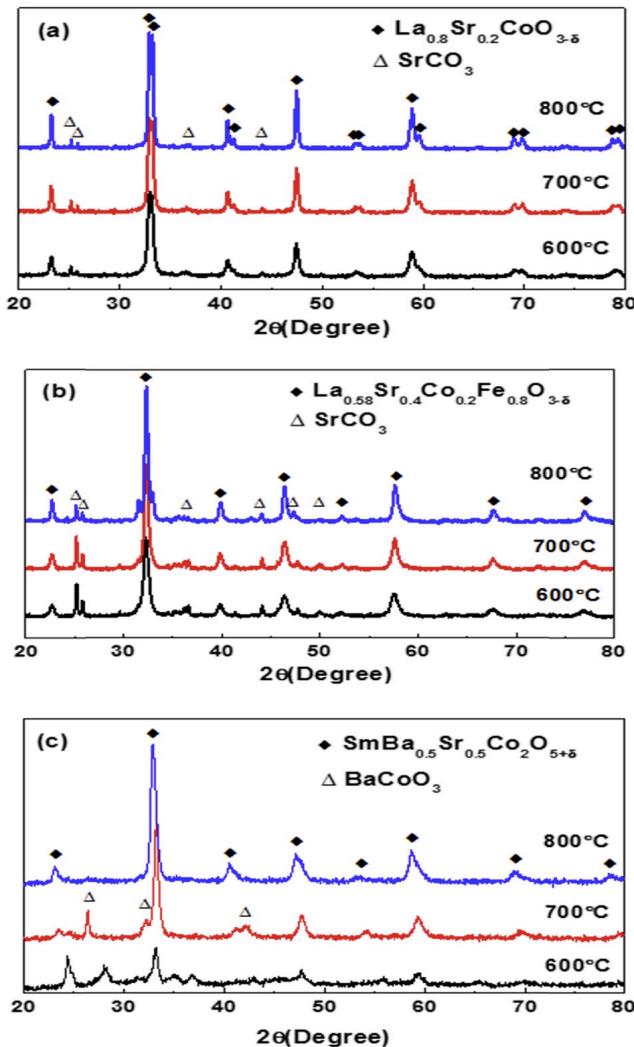


图 45 LSC、LSCF、SBSC 在不同温度下煅烧的 XRD 图

采用柠檬酸盐燃烧法制备LSC、LSCF和SBSC粉体：按化学计量比配制硝酸盐和柠檬酸水溶液(柠檬酸与金属离子的摩尔比为1.5:1)，加热溶液至燃烧，将燃烧后粉体收集并在空气中600-800°C煅烧2 h。图45是LSC、LSCF和SBSC粉体在600-800°C煅烧后的XRD图。对于LSC和LSCF，钙钛矿结构在600°C基本可以成相。除主相外，还存在SrCO<sub>3</sub>杂质相。对于SBSC，需要经过700°C煅烧后才基本出现钙钛矿结构，但存在BaCoO<sub>3</sub>杂质相。将煅烧温度升至800°C时，杂质相可完全消失。采用溶胶凝胶法合成的LSC、LSCF、SBSCO粉体在800°C均能成相。因此，在制备纳米镀膜复合电极时，热处理温度选为800°C。

以图44中“多孔SSZ|致密SSZ|多孔SSZ”结构为对称空气电极电池的骨架，采用化学浸渗工艺分别将LSC、LSCF和SBSC空气电极材料浸渗到多孔SSZ中。浸渗溶液为按化学计量比配制的相应的硝酸盐和柠檬酸水溶液(柠檬酸与金属离子

的摩尔比为1.5:1)，溶液浓度均为1 mol/L。浸渗工艺同前面章节所述。图46(a1,b1,c1)是制得的LSC-SSZ，LSCF-SSZ和SBSC-SSZ空气电极的SEM图(浸渗量均为30 wt%)。其中，LSC和SBSC的空气电极形貌相近，可见纳米多孔的颗粒均匀附着在SSZ骨架的内壁，颗粒尺寸为50-100 nm。相比较，LSCF的颗粒形貌则并不均匀，颗粒尺寸为几纳米到几百纳米。由于三种空气电极的制备工艺均相同，造成LSCF和其它两种空气电极之间形貌差异的原因还不清楚。

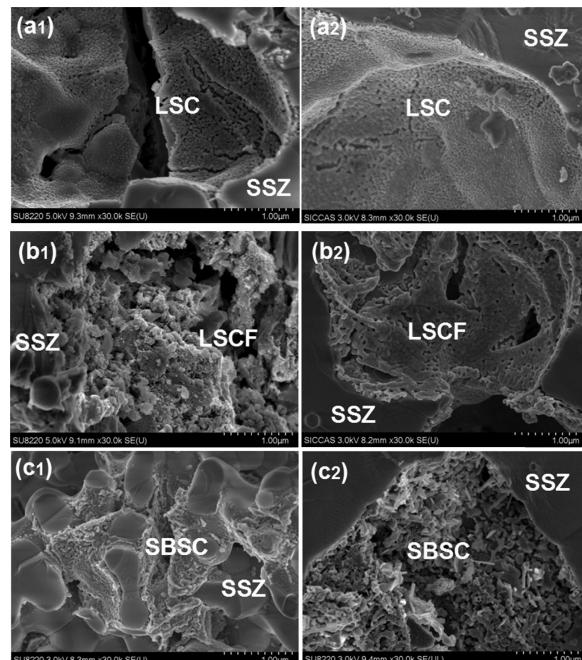


图46 LSC、LSCF、SBSCO测试前(a1,b1,c1)和在620°C热处理后(a2,b2,c2)的颗粒形貌变化。

## 5.2 浸渍复合 Co 基空气电极的长期稳定性研究

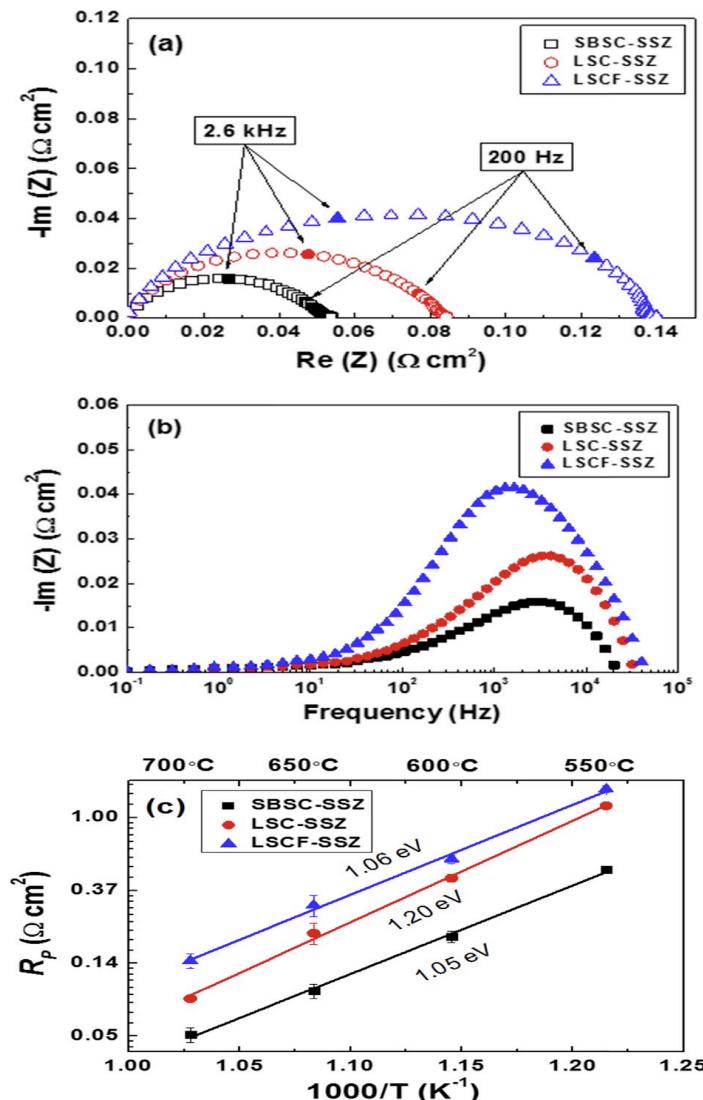


图 47 LSC、LSCF、SBSC 浸渍 SSZ 对称电池的(a)Nyquist 图、(b)Bode 图和(c)活化能图。

从图47可知，在550-700°C的温度范围内，空气电极性能为SBSC>LSC>LSCF。SBSC-SSZ、LSC-SSZ和LSCF-SSZ空气电极的极化阻抗值分别为0.054, 0.084和 $0.140 \Omega \text{ cm}^2$ 。由Bode图可知，主要区别存在于高频弧区域，这是由于材料本身性质所导致（如氧吸附解离系数）。据文献报道， $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 在800°C空气中的电子电导率为302 S/cm，离子电导率为 $8 \times 10^{-3}$  S/cm。而 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的电子电导率和离子电导率则分别高达 $1.58 \times 10^3$ 和0.22 S/cm。这与图47中LSC-SSZ空气电极的性能优于LSCF-SSZ空气电极的测试结果相符合。 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$ 在800°C的电子和离子电导率总和约350 S/cm。从图47中可以看出，三种空气电极材料阻抗谱的区别主要表现在 $10^2$ - $10^4$  Hz的高频处。因此，

电导率尤其是氧离子电导率的差异是导致空气电极性能不同的主要原因。在 550-700°C 的测试范围内，SBSC-SSZ 空气电极的极化阻抗均最小，LSCF-SSZ 空气电极的极化阻抗最大。SBSC-SSZ, LSC-SSZ 和 LSCF-SSZ 空气电极极化阻抗的活化能分别为 1.05、1.20 和 1.06 eV。

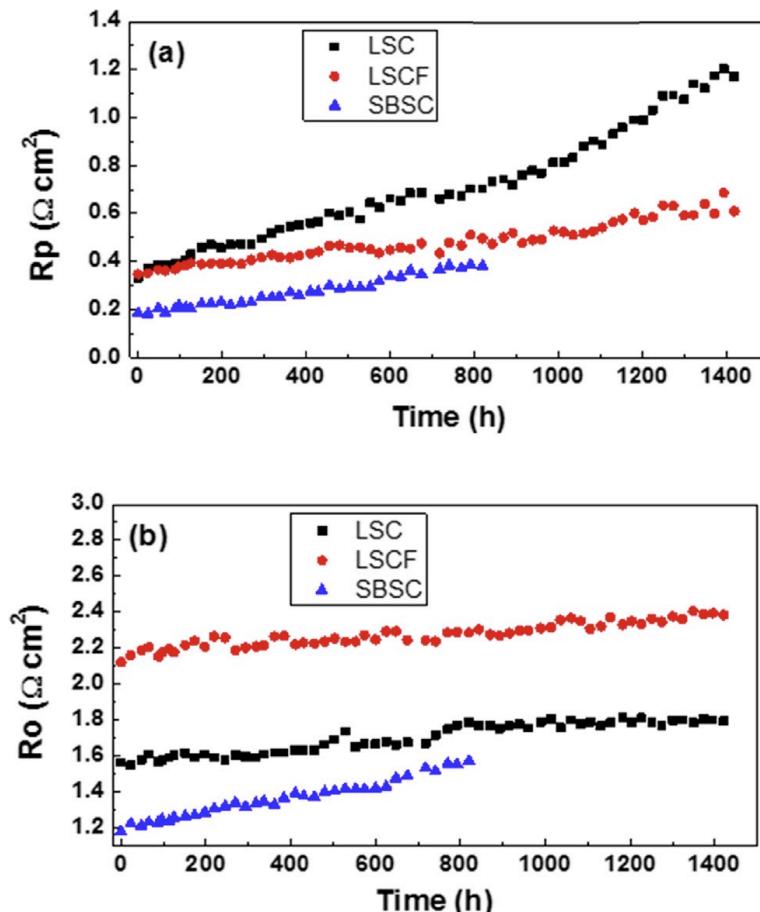


图 48 620 °C LSC、LSCF、SBSCO 长期稳定性测试。

由图 48 可知，在 620°C 温度下，对复合空气电极 SBSCO、LSC、LSCF 进行了 800-1600 h 的电化学阻抗谱测试。可以看出，衰减主要来自于极化阻抗的增大。其可能原因为浸渍纳米颗粒与基体材料发生固相反应生成绝缘相导致的性能衰减，或浸渍颗粒高温下粗化团聚导致的性能衰减。为了验证猜想，在 620°C 温度下，进行了 1600 h 浸渍物与基体材料的热处理后，做 XRD 分析，未出现新相。排除固相反应导致的性能衰减（如图 49）。观察前后浸渍颗粒的形貌变化，发现颗粒有明显粗化（如图 50）。颗粒粗化会导致三相界面减少、颗粒链接出现空隙从而导致电极性能衰减。

为求证是否因空气电极材料与 SSZ 骨架之间的固相反应导致了浸渗空气电极性能的衰减，本文将 800°C 煅烧得到的 LSC, LSCF 和 SBSC 三种粉体分别与 SSZ

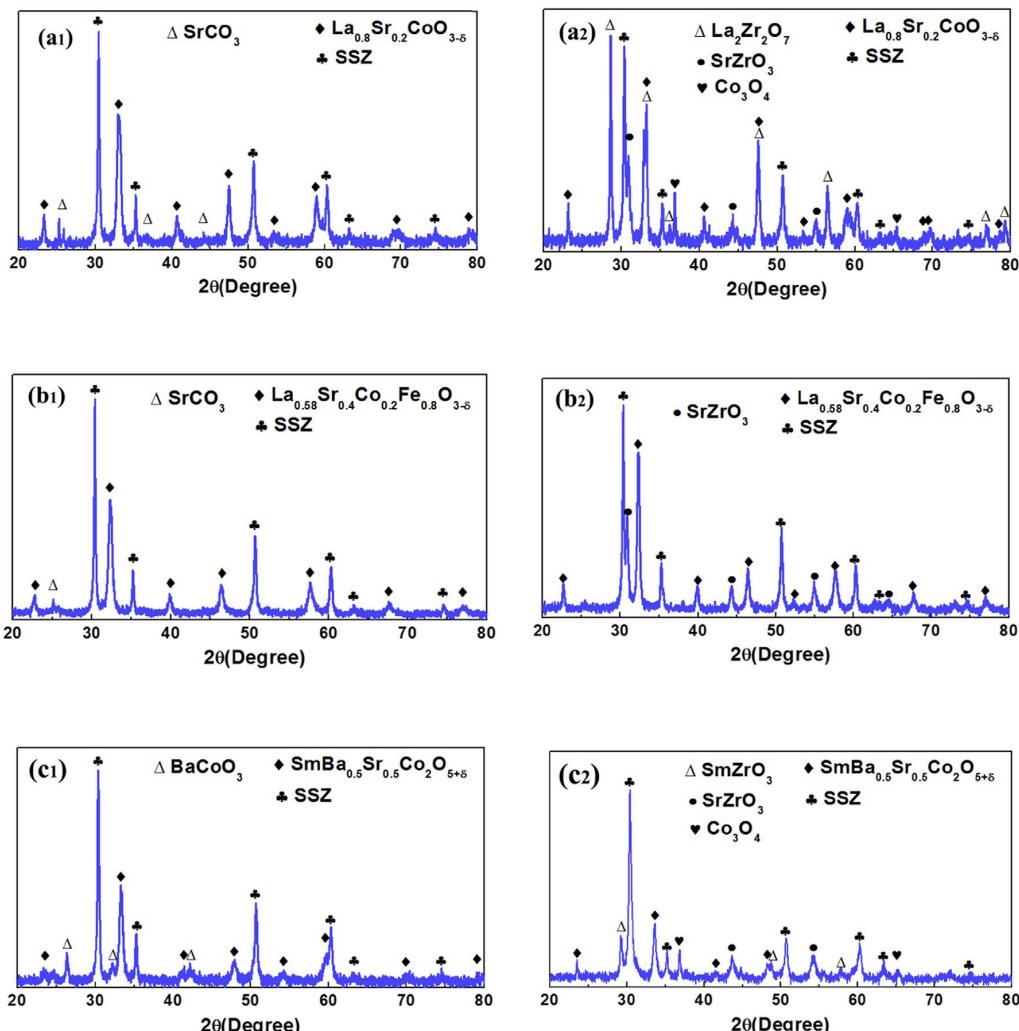


图 49 在 620°C 930 h 热处理后 (a1-c1) 后与 800°C 100 h 热处理后(a2-c2)的 LSC、LSCF、SBSCO 与 SSZ 的 XRD 衍射图。

粉体混合后在620°C热处理930 h。图49 (a1-c1) 是热处理后的XRD图，在XRD的精度范围内均没有发现第三相的生成。作为对比，将三种粉体分别与SSZ混合后在800°C热处理100 h，固相反应就变得非常明显，如图 49 (a2-c2)。因此可以认为，由于工作温度较低，空气电极材料与SSZ骨架之间的固相反应不是图48中电池性能衰减的主要原因。

图46(a2,b2,c2)是三种浸渗空气电极在长期稳定性测试之后的SEM图。与图46 (a1,b1,c1) 中未经过长期测试的多孔结构相比，LSC和LSCF的颗粒发生了烧结长大，有形成致密化膜的倾向。与LSC和LSCF的形貌改变不同，SBSC的成膜现象并不明显，而是在颗粒中出现了棒状结构。图46中浸渗空气极形貌的改变一方面降低了表面活性位，阻碍了氧气在空气电极表面的扩散、吸附和解离的过程，

导致极化阻抗的增加，另一方面也降低了颗粒间的有效联通，导致欧姆阻抗的增加。

### 5.3 本章小结

在 550°C-700°C 的温度区间内，电极性能为 SBSC-SSZ (0.054 Ω cm<sup>2</sup>) > LSC-SSZ (0.084 Ω cm<sup>2</sup>) > LSCF-SSZ (0.140 Ω cm<sup>2</sup>)。三种钴基浸渍电极在 620°C 经过 800-1600 h 的运行，电极欧姆电阻稳定性为 LSCF-SSZ > LSC-SSZ > SBSC-SSZ，极化电阻稳定性为 LSCF-SSZ > SBSC-SSZ > LSC-SSZ。排除催化剂与基体的固相反应导致的性能衰减后，认为高温下纳米催化剂的颗粒粗化导致了空气电极性能的衰减。

# 第六章 结论与展望

## 6.1 结论

浸渍法制备的纳米级电极对提高固体氧化物燃料电池性能有显著作用，然而在 500-800°C 高温下运行，纳米颗粒存在粗化、成膜的趋势从而导致电池性能衰减。本文制备了两种固体氧化物燃料电池：Ni 修饰燃料极的“直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ”电池和“Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”电池。

1. 制备了直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电池浸渍 Ni 纳米级薄膜修饰燃料电极。通过调控 Ni 催化剂的浸渍量来调节气相传输与催化性能之间的矛盾以得到最佳性能的浸渍量。研究结果表明，Ni 的浸渍量达到 15 wt% 时，800°C 性能达到最佳  $1.2 \text{ W / cm}^2$  (空白电池:  $0.4 \text{ W / cm}^2$ )。该结构电池电解性能不佳，在 70% $\text{H}_2\text{O}$ +30% $\text{H}_2$  的气氛、800°C 温度下，1.3 V 电压下电解电流为  $0.58 \text{ A/cm}^2$ ，56 h 恒压放点衰减率为 73.5% / 100 h。

2. 研究了  $\text{Ni-La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM) | LSGM | LSGM-SBSC 电池在 450-600°C 电池电解性能，探讨了气氛对电池 | 电解性能的影响。进行了 351 h 的电解 | 电池切换的长期测试。在第一阶段 ( $+0.6 \text{ A/cm}^2$ , 30% $\text{H}_2$ +70% $\text{H}_2\text{O}$ , 0-206 h) 电解水，电压从 1.306V 增加至 1.351V，衰减率为 1.7%/100 h。在第二阶段 ( $-0.6 \text{ A/cm}^2$ , 97% $\text{H}_2$ +3% $\text{H}_2\text{O}$ , 206-291 h) 在电池模式运行，电压减少 69 mV，从 0.761 V 减少至 0.692 V，衰减率为 10.7%/100h。在第三阶段 ( $+0.6 \text{ A/cm}^2$ , 30% $\text{H}_2$ +70% $\text{H}_2\text{O}$ , 291-351 h) 电解水，电压从 1.282 V 增加至 1.379 V，相应的衰减率为 12.6%/100h。极化电阻的增大是电池衰减的主要原因，欧姆电阻增大的原因可能为 LSGM 电解质层元素含量变化以及空气电极、燃料电极催化剂纳米颗粒粗化、成膜所导致。

3. 在 550°C-700°C 的温度区间内，电极性能为 SBSC-SSZ ( $0.054 \Omega \text{ cm}^2$ )  $>$  LSC-SSZ ( $0.084 \Omega \text{ cm}^2$ )  $>$  LSCF-SSZ ( $0.140 \Omega \text{ cm}^2$ )。三种钴基浸渍电极在 620°C 经过 800-1600 h 的运行，电极欧姆电阻稳定性为 LSCF-SSZ  $>$  LSC-SSZ  $>$  SBSC-SSZ，极化电阻稳定性为 LSCF-SSZ  $>$  SBSC-SSZ  $>$  LSC-SSZ。排除催化剂与基体的固相反应导致的性能衰减后，认为高温下纳米催化剂的颗粒粗化导致了空气极性能的衰减。

## 6.2 展望

因时间有限，仍然有许多未解决的问题。

1. 同一温度下水分压越高欧姆电阻越大，极化电阻越小。对于此现象，据作者所知，文献中并无解释。
2. “直孔 Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ”电池，“Ni-LSGM|LSGM|LSGM-SBSC”电池在电解质层均有检测到 Ni 元素。
3. 可研究通过共浸渍法或降低温度对减缓纳米颗粒粗化、成膜的效果，从而达到减小衰减率的效果。

## 参考文献

- [1] N.Q. Minh, Ceramic fuel cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 563-588.
- [2] S. Badwal, K. Fogar, Solid oxide electrolyte fuel cell review, *Ceramics International*, 22 (1996) 257-265.
- [3] J. Ralph, A. Schoeler, M. Krumpelt, Materials for lower temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 36 (2001) 1161-1172.
- [4] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Recent developments in solid oxide fuel cell materials, *Fuel cells*, 1 (2001) 117-131.
- [5] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications, *Solid State Ionics*, 152 (2002) 405-410.
- [6] A.B. Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002) 433-455.
- [7] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology—features and applications, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 271-277.
- [8] P. Singh, N.Q. Minh, Solid oxide fuel cells: technology status, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (2004) 5-15.
- [9] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: a review, *Solid State Ionics*, 177 (2007) 3351-3359.
- [10] D.J. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, Intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 1568-1578.
- [11] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 400-412.
- [12] A.J. Jacobson, Materials for solid oxide fuel cells†, *Chemistry of Materials*, 22 (2009) 660-674.
- [13] A. Orera, P. Slater, New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells†, *Chemistry of Materials*, 22 (2009) 675-690.
- [14] M.C. Tucker, Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 4570-4582.
- [15] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, *Science*, 334 (2011) 935-939.
- [16] Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu, Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 804-874.
- [17] V. Lawlor, Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities), *Journal of Power Sources*, 240 (2013) 421-441.
- [18] L.J. Blomen, M.N. Mugerwa, *Fuel cell systems*, Springer Science & Business Media2013.
- [19] F. Calise, M.D. d'Accadia, A. Palombo, L. Vanoli, Simulation and exergy analysis of a hybrid solid oxide fuel cell (SOFC)-gas turbine system, *Energy*, 31 (2006) 3278-3299.
- [20] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 152 (2002) 373-381.
- [21] X. Zhang, S. Chan, G. Li, H. Ho, J. Li, Z. Feng, A review of integration strategies for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 685-702.
- [22] W. Liu, S. Tao, D. Peng, G. Meng, B. Zhu, Status and Future Prospects of Intermediate, High Temperature Proton Conductor Fuel Cell, *Ionics*, 5 (1999) 70-75.

- [23] J. Huang, L. Yang, D. Peng, Z. Tang, P. Zhang, Z. Mao, RECENT RESEARCH AND DEVELOPMENT ON INNOVATIVE LOW TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS, *Acta Energiae Solaris Sinica*, 26 (2005) 134-140.
- [24] M. Guangyao, Ceramic membrane fuel cells:research progress and prospect, *Journal of University of Science and Technology of China*, 38 (2008) 576-593.
- [25] G. Meng, R. Peng, C. Xia, X. Liu, RESEARCH ACTIVITIES AND PROGRESS ON SOLID OXIDE FUEL CELLS AT USTC, in: P. Singh, N.P. Bansal, T. Ohji, A. Wereszczak (Eds.) *Advances in Solid Oxide Fuel Cells Iv2009*, pp. 3-17.
- [26] A.S. Nesaraj, Recent developments in solid oxide fuel cell technology - a review, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 69 (2010) 169-176.
- [27] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12 (2008) 1367-1391.
- [28] S.A. Hajimolana, M.A. Hussain, W.A.W. Daud, M. Soroush, A. Shamiri, Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1893-1917.
- [29] K.N. Grew, W.K. Chiu, A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 199 (2012) 1-13.
- [30] S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij, X.Y. Zhou, A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 32 (2007) 761-786.
- [31] M. Andersson, J. Yuan, B. Sundén, Review on modeling development for multiscale chemical reactions coupled transport phenomena in solid oxide fuel cells, *Applied Energy*, 87 (2010) 1461-1476.
- [32] M. Zhi, G. Zhou, Z. Hong, J. Wang, R. Gemmen, K. Gerdes, A. Manivannan, D. Ma, N. Wu, Single crystalline La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> microcubes as cathode of solid oxide fuel cell, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 139-144.
- [33] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2423-2435.
- [34] N.Q. Minh, System Technology for Solid Oxide Fuel Cells, *Fuel Cell Science and Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2012, pp. 963-1010.
- [35] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 157-164.
- [36] V. Kharton, F. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135-149.
- [37] M. Biswas, K.C. Sadanala, Electrolyte materials for solid oxide fuel cell, *Journal of Powder Metallurgy & Mining*, 2014 (2014).
- [38] J.W. Fergus, Electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 30-40.
- [39] Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 1602-1644.
- [40] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh, A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 493-502.
- [41] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson, Transport properties of solid oxide electrolyte

- ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174 (2004) 135-149.
- [42] J.A. Kilner, M. Burriel, Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells, *Annual Review of Materials Research*, 44 (2014) 365-393.
- [43] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, 72 (2015) 141-337.
- [44] L. Malavasi, C.A. Fisher, M.S. Islam, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4370-4387.
- [45] B.C. Steele, A. Heinzel, Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 414 (2001) 345-352.
- [46] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*, 140 (2005) 280-296.
- [47] H.A. Abbas, C. Argiris, M. Kilo, H.-D. Wiemhöfer, F.F. Hammad, Z.M. Hanafi, Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, 184 (2011) 6-9.
- [48] C.S. Kumar, R. Bauri, Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75 (2014) 642-650.
- [49] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 235-239.
- [50] L. Bi, E. Traversa, A chemically stable electrolyte with a novel sandwiched structure for proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs), *Electrochemistry Communications*, 36 (2013) 42-45.
- [51] L. Bi, S. Zhang, S. Fang, Z. Tao, R. Peng, W. Liu, A novel anode supported BaCe<sub>0.7</sub>Ta<sub>0.1</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1598-1601.
- [52] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa, Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600°C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes, *Advanced Materials*, 24 (2012) 195-208.
- [53] E. Fabbri, D. Pergolesi, E. Traversa, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 4355-4369.
- [54] K. Kreuer, Proton-conducting oxides, *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003) 333-359.
- [55] R. Lan, S. Tao, Proton-conducting materials as electrolytes for solid oxide fuel cells, *Materials for High-Temperature Fuel Cells*, (2013) 133-158.
- [56] L. Malavasi, C. Ritter, G. Chiodelli, Investigation of the high temperature structural behavior of La<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> proton conducting material, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) L42-L45.
- [57] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai, M. Zongqiang, Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO<sub>3</sub> electrolyte thin film, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 389-393.
- [58] W. Sun, M. Liu, W. Liu, Chemically Stable Yttrium and Tin Co-Doped Barium Zirconate Electrolyte for Next Generation High Performance Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells, *Advanced Energy Materials*, 3 (2013) 1041-1050.
- [59] N. Taniguchi, C. Nishimura, J. Kato, Endurance against moisture for protonic conductors of

- perovskite-type ceramics and preparation of practical conductors, Solid State Ionics, 145 (2001) 349-355.
- [60] S. Wang, Y. Chen, S. Fang, L. Zhang, M. Tang, K. An, K.S. Brinkman, F. Chen, Novel Chemically Stable Ba<sub>3</sub>Ca<sub>1.82-x</sub>Nb<sub>1.82-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>9-δ</sub> Proton Conductor: Improved Proton Conductivity through Tailored Cation Ordering, Chemistry of Materials, 26 (2014) 2021-2029.
- [61] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, Ba<sub>(Zr0.1Ce0.7Y0.2)O3-δ</sub> as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, Advanced Materials, 18 (2006) 3318-3320.
- [62] Y. Jiang, T. Matthieu, R. Lan, X. Xu, P.I. Cowin, S. Tao, A stable NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>-glass proton conductor for intermediate temperature fuel cells, Solid State Ionics, 192 (2011) 108-112.
- [63] Y. Feng, J.L. Luo, K.T. Chuang, Analysis and improvement of chemical stability of Y-doped BaCeO<sub>3</sub> as proton conducting electrolytes in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> fuel cells, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 10 (2007) 147-152.
- [64] E. Aneggi, M. Boaro, S. Colussi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier.
- [65] E. Aneggi, M. Boaro, S. Colussi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Ceria-Based Materials in Catalysis: Historical Perspective and Future Trends, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, (2016).
- [66] P. Arunkumar, M. Meena, K.S. Babu, A review on cerium oxide-based electrolytes for IT-SOFC, Nanomaterials and Energy, 1 (2012) 288-305.
- [67] L. Fan, C. Wang, M. Chen, B. Zhu, Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells, Journal of Power Sources, 234 (2013) 154-174.
- [68] J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, G.M. Christie, Intermediate temperature SOFC – a promise for the 21st century, Journal of Power Sources, 71 (1998) 107-110.
- [69] H. Inaba, H. Tagawa, Ceria-based solid electrolytes, Solid state ionics, 83 (1996) 1-16.
- [70] V. Kharton, F. Figueiredo, L. Navarro, E. Naumovich, A. Kovalevsky, A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F. Marques, J. Frade, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, Journal of Materials Science, 36 (2001) 1105-1117.
- [71] S. Omar, E.D. Wachsman, J.C. Nino, Higher conductivity Sm<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> co-doped ceria-based electrolyte materials, Solid State Ionics, 178 (2008) 1890-1897.
- [72] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, Z. Ding, X. Xin, W. Su, Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials, Journal of alloys and compounds, 428 (2007) 59-64.
- [73] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 8475-8505.
- [74] F.-Y. Wang, S. Chen, S. Cheng, Gd<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, Electrochemistry communications, 6 (2004) 743-746.
- [75] Y. Zheng, H. Gu, H. Chen, L. Gao, X. Zhu, L. Guo, Effect of Sm and Mg co-doping on the properties of ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs, Materials Research Bulletin, 44 (2009) 775-779.
- [76] Y. Zheng, Y. Shi, H. Gu, L. Gao, H. Chen, L. Guo, La and Ca co-doped ceria-based electrolyte materials for IT-SOFCs, Materials Research Bulletin, 44 (2009) 1717-1721.

- [77] T. Ishihara, Perovskite oxide for solid oxide fuel cells, Springer Science & Business Media2009.
- [78] G. Ma, F. Zhang, J. Zhu, G. Meng, Proton conduction in La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\alpha$</sub> , Chemistry of materials, 18 (2006) 6006-6011.
- [79] P. Singh, J.B. Goodenough, Monoclinic Sr<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>SiO<sub>3-0.5</sub>: New Superior Oxide Ion Electrolytes, Journal of the American Chemical Society, 135 (2013) 10149-10154.
- [80] S.P. Jiang, Challenges in the development of reversible solid oxide cell technologies: a mini review, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, (2016).
- [81] Y.-L. Lee, J. Kleis, J. Rossmeisl, D. Morgan, Ab initio energetics of La<sub>B</sub>O<sub>3</sub> (001)(B= Mn, Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes, Physical Review B, 80 (2009) 224101.
- [82] S.P. Jiang, Activation, microstructure, and polarization of solid oxide fuel cell cathodes, Journal of Solid State Electrochemistry, 11 (2007) 93-102.
- [83] C. Sun, R. Hui, J. Roller, Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, J Solid State Electrochem, 14 (2009) 1125-1144.
- [84] S.P. Jiang, X. Chen, Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells—a review, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 505-531.
- [85] S.P. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review, Journal of Materials Science, 43 (2008) 6799-6833.
- [86] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, Chemical reviews, 104 (2004) 4791-4844.
- [87] J.-H. Kim, A. Manthiram, LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Journal of the Electrochemical Society, 155 (2008) B385-B390.
- [88] S.P. Jiang, Y. Zhen, Mechanism of Cr deposition and its application in the development of Cr-tolerant cathodes of solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 179 (2008) 1459-1464.
- [89] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, Progress in understanding and development of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review, Journal of Power Sources, 192 (2009) 231-246.
- [90] S.J. Skinner, Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes, International Journal of Inorganic Materials, 3 (2001) 113-121.
- [91] J. Fleig, Solid oxide fuel cell cathodes: polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance, Annual Review of Materials Research, 33 (2003) 361-382.
- [92] D. Ding, X. Li, S.Y. Lai, K. Gerdes, M. Liu, Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration, Energy & Environmental Science, 7 (2014) 552-575.
- [93] J.B. Goodenough, Y.-H. Huang, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 173 (2007) 1-10.
- [94] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs, C. Wang, Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, Advanced Materials, 12 (2000) 1465-1469.
- [95] J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, C. Savaniu, D. Marrero-López, W. Zhou, J.T. Irvine, Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation, Nature, 439 (2006) 568-571.
- [96] R. Gorte, J. Vohs, Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 14 (2009) 236-244.
- [97] C. Sun, U. Stimming, Recent anode advances in solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 171 (2007) 247-260.

- [98] D. Sarantaris, A. Atkinson, Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review, *Fuel Cells*, 7 (2007) 246-258.
- [99] S.P. Jiang, S.H. Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 4405-4439.
- [100] W. Zhu, S. Deevi, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A*, 362 (2003) 228-239.
- [101] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Johnson, Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 168 (2007) 289-298.
- [102] W. Tan, Q. Zhong, Research Advances in Treatment of Gas Containing H<sub>2</sub>S with Fuel Cell Technology, *Environmental Protection of Chemical Industry*, 26 (2006) 21-25.
- [103] M. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells—a review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67 (2010) 65-85.
- [104] P.A. Lessing, A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 3465-3476.
- [105] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 46-57.
- [106] R.N. Singh, Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC), *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (2007) 134-144.
- [107] S.B. Sohn, S.Y. Choi, G.H. Kim, H.S. Song, G.D. Kim, Suitable Glass-Ceramic Sealant for Planar Solid-Oxide Fuel Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 254-260.
- [108] W.Z. Zhu, S. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A*, 348 (2003) 227-243.
- [109] J.W. Fergus, Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, *Solid State Ionics*, 171 (2004) 1-15.
- [110] W. Quadakkers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells—a review, *Materials at high temperatures*, 20 (2003) 115-127.
- [111] W.Z. Zhu, S. Deevi, Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 957-972.
- [112] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 1529-1542.
- [113] A. Kirubakaran, S. Jain, R. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2430-2440.
- [114] Z. Zhan, S.A. Barnett, An octane-fueled solid oxide fuel cell, *Science*, 308 (2005) 844-847.
- [115] Z. Shao, S.M. Haile, J. Ahn, P.D. Ronney, Z. Zhan, S.A. Barnett, A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density, *Nature*, 435 (2005) 795-798.
- [116] J. Selman, Poison-tolerant fuel cells, *Science*, 326 (2009) 52-53.
- [117] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J.-i. Tokuno, S.-i. Yoshida, M. Sano, A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures, *Science*, 288 (2000) 2031-2033.
- [118] Y.-H. Huang, R.I. Dass, Z.-L. Xing, J.B. Goodenough, Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells, *Science*, 312 (2006) 254-257.
- [119] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, M. Liu, Z. Liu, Z. Cheng, M. Liu, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr0. 1Ce0. 7Y0. 2-xYbxO<sub>3-δ</sub>, *Science*, 326 (2009) 126-129.

- [120] N.Q. Minh, Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Hydrogen/Syngas and Power Production, *Hydrogen Science and Engineering : Materials, Processes, Systems and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2016, pp. 359-390.
- [121] Y. Tao, S.D. Ebbesen, W. Zhang, M.B. Mogensen, Carbon Nanotube Growth on Nanozirconia under Strong Cathodic Polarization in Steam and Carbon Dioxide, *Chemcatchem*, 6 (2014) 1220-1224.
- [122] Y. Luo, Y. Shi, W. Li, N. Cai, Comprehensive modeling of tubular solid oxide electrolysis cell for co-electrolysis of steam and carbon dioxide, *Energy*, 70 (2014) 420-434.
- [123] P. Kazempoor, R.J. Braun, Performance Analysis of Solid Oxide Electrolysis Cells for Syngas Production, *Synthesis and Electrochemical Engineering (General) - 224th Ecs Meeting*, 58 (2014) 43-53.
- [124] B. Chen, H. Xu, M. Ni, Modelling of SOEC-FT reactor: Pressure effects on methanation process, *Applied Energy*, 185, Part 1 (2017) 814-824.
- [125] B. Hua, M. Li, J. Pu, B. Chi, L. Jian, BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>-delta enhanced coking-free on-cell reforming for direct-methane solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 12576-12582.
- [126] S. Uhm, Y.D. Kim, Electrochemical conversion of carbon dioxide in a solid oxide electrolysis cell, *Current Applied Physics*, 14 (2014) 672-679.
- [127] Boeing Delivers Reversible Fuel Cell-based Energy Storage System to U.S. Navy, (Feb.8,2016).
- [128] Reversible Solid Oxide Fuel Cell demonstrated at NAVFAC EXWC, (February 09,2016).
- [129] M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera, Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 8942-8947.
- [130] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen, M.B. Mogensen, Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation, *Nat Mater*, 14 (2015) 239-244.
- [131] S.P.S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, Hydrogen production via solid electrolytic routes, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2 (2013) 473-487.
- [132] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources*, 203 (2012) 4-16.
- [133] Q. Liu, C. Yang, X. Dong, F. Chen, Perovskite Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub>-δ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 10039-10044.
- [134] C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, F.B. Prinz, Improved solid oxide fuel cell performance with nanostructured electrolytes, *ACS nano*, 5 (2011) 5692-5696.
- [135] S.P. Jiang, Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: advances and challenges, *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 449-470.
- [136] S.P. Jiang, A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A*, 418 (2006) 199-210.
- [137] Y. Zhou, C. Yuan, T. Chen, X. Meng, X. Ye, J. Li, S. Wang, Z. Zhan, Evaluation of Ni and Ni-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-delta (SDC) impregnated 430L anodes for metal-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 267 (2014) 117-122.

- [138] Y. Zhou, X. Xin, J. Li, X. Ye, C. Xia, S. Wang, Z. Zhan, Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 2279-2285.
- [139] D. Han, Y. Liu, S. Wang, Z. Zhan, Enhanced performance of solid oxide fuel cell fabricated by a replica technique combined with infiltrating process, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 13217-13223.
- [140] C.H. Wendel, P. Kazempoor, R.J. Braun, A thermodynamic approach for selecting operating conditions in the design of reversible solid oxide cell energy systems, Journal of Power Sources, 301 (2016) 93-104.
- [141] N. Jirathiwathanakul, H. Matsumoto, T. Ishihara, Intermediate Temperature Steam Electrolysis Using Doped Lanthanum Gallate Solid Electrolyte (2) Effects of CeO<sub>2</sub> Interlayer on Activity, Materials science forum, Trans Tech Publ, 2007, pp. 1005-1008.
- [142] T. Ishihara, N. Jirathiwathanakul, H. Zhong, Intermediate temperature solid oxide electrolysis cell using LaGaO<sub>3</sub> based perovskite electrolyte, Energy & Environmental Science, 3 (2010) 665-672.
- [143] S. Elangovan, J. Hartvigsen, D. Larsen, I. Bay, F. Zhao, Materials for solid oxide electrolysis cells, ECS Transactions, 35 (2011) 2875-2882.
- [144] T. Ishihara, T. Kannou, Intermediate temperature steam electrolysis using LaGaO<sub>3</sub>-based electrolyte, Solid State Ionics, 192 (2011) 642-644.
- [145] Z. Yang, C. Jin, C. Yang, M. Han, F. Chen, Ba 0.9 Co 0.5 Fe 0.4 Nb 0.1 O<sub>3-δ</sub> as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells, international journal of hydrogen energy, 36 (2011) 11572-11577.
- [146] T. Ishihara, S. Matsushita, T. Sakai, H. Matsumoto, Intermediate temperature solid oxide electrolysis cell using LaGaO<sub>3</sub>-base oxide, Solid State Ionics, 225 (2012) 77-80.
- [147] M. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, Journal of Power Sources, 203 (2012) 4-16.
- [148] S. Wang, T. Ishihara, La0.6Sr0.4Fe0.9Mn0.1O<sub>3</sub> Oxide Cathode for the High Temperature CO<sub>2</sub> Electrolysis Using LSGM Electrolyte, ECS Transactions, 57 (2013) 3171-3176.
- [149] T. Ishihara, K.-T. Wu, S. Wang, (Invited) High Temperature CO<sub>2</sub> Electrolysis on La (Sr) Fe (Mn) O<sub>3</sub> Oxide Cathode by Using LaGaO<sub>3</sub> Based Electrolyte, ECS Transactions, 66 (2015) 197-205.
- [150] H. Kim, J. Park, I. Park, K. Jin, S.E. Jerng, S.H. Kim, K.T. Nam, K. Kang, Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst, Nat Commun, 6 (2015).
- [151] T.H. Shin, J.-H. Myung, M. Verbraeken, G. Kim, J.T. Irvine, Oxygen deficient layered double perovskite as an active cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis using a solid oxide conductor, Faraday Discuss., 182 (2015) 227-239.
- [152] Y. Wang, T. Liu, S. Fang, G. Xiao, H. Wang, F. Chen, A novel clean and effective syngas production system based on partial oxidation of methane assisted solid oxide co-electrolysis process, Journal of Power Sources, 277 (2015) 261-267.
- [153] R. Xing, Y. Wang, Y. Zhu, S. Liu, C. Jin, Co-electrolysis of steam and CO<sub>2</sub> in a solid oxide electrolysis cell with La 0.75 Sr 0.25 Cr 0.5 Mn 0.5 O<sub>3-δ</sub>-Cu ceramic composite electrode, Journal of Power Sources, 274 (2015) 260-264.
- [154] K. Hosoi, T. Sakai, S. Ida, T. Ishihara, Ce 0.6 Mn 0.3 Fe 0.1 O<sub>2-δ</sub> as an Alternative Cathode Material for High Temperature Steam Electrolysis Using LaGaO<sub>3</sub>-based Oxide

Electrolyte, *Electrochimica Acta*, (2016).

[155] Y. Wang, T. Liu, S. Fang, F. Chen, Syngas production on a symmetrical solid oxide H 2 O/CO 2 co-electrolysis cell with Sr 2 Fe 1.5 Mo 0.5 O 6–Sm 0.2 Ce 0.8 O 1.9 electrodes, *Journal of Power Sources*, 305 (2016) 240-248.

[156] Jen-Hau Wan,\* J.-Q.Yan, and John B. Goodeough, LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell With 1.4 cm<sup>2</sup> Power Density and 30 Day Long-Term Stability, *Journal of The electrochemical Society*, 152(8)A1511-A1515(2005).

# 作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

1. **Zhan, W.**, Zhou, Y., Chen, T., Miao, G., Ye, X., Li, J., Zhan, Z., Wang, S., Deng, Z., Long-term stability of infiltrated  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3-\delta$ ,  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3-\delta$  and  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2.0}\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for low temperature solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 2015, 40(46), 16532-16539. (**IF: 3.205**)
2. Zhou, Y., Chen, T., Li, J., Yuan, C., Xin, X., Chen, G., Miao, G., **Zhan, W.**, Zhan, Z., Wang, S., Long-term stability of metal-supported solid oxide fuel cells employing infiltrated electrodes. Journal of Power Sources 2015, 295, 67-73. (**IF: 6.333**)
3. Miao, G., Yuan, C., Chen, T., Zhou, Y., **Zhan, W.**, Wang, S., Zhan, Z., Performance and degradation of metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated electrodes. International Journal of Hydrogen Energy 2016, 41(2), 1104-1111. (**IF: 3.205**)
4. Juan, L., Yumei, L., Jun, G., Da,H., **Zhan, W.**, Shaorong W., Infiltrated  $\text{Sr}_{2}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ - $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  electrodes towards high performance symmetrical solid oxide fuel cells fabricated by an ultra-fast and time-saving procedure. Electrochimica Acta 2017. (**IF:4.803**)

## 作者在攻读硕士学位期间参与的项目

1. 863计划：5kW 级中低温平板SOFC独立发电系统集成技术(2011AA050702)。
2. 973计划：中低温SOFC关键材料设计及荷电传导机制 (2012CB215401)。
3. 国家自然科学基金：H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 共电解膜反应器的制备与反应机理研究  
(E020404)

## 致 谢

在硕士论文即将完成之际，衷心感谢在我研究生期间给予我关心和帮助的老师同学以及好友们！

衷心感谢导师邓振炎教授在研究生对我的悉心指导与关心，邓老师丰富的科研经验和严谨细致的做事方式潜移默化地影响着我。

衷心感谢导师王绍荣研究员学识广博、学术和工程造诣极佳，对我科研和生活上给予了无私的关怀和帮助，引导我进入中科院提供的世界级的科研平台，让我有机会参与 863、973 项目，收获了宝贵的工程化思想和经验，开阔视野，同时让我有机会结识 Minh，改变了我人生轨迹。王老师幽默大气，平易近人，一直是我的好榜样！

衷心感谢占忠亮研究员，占 sir 活跃的科研思维，丰富的科研经验勤勉的工作作风使我终身受益。衷心感谢占 sir 在我留学申请给予的巨大支持和帮助！

衷心感谢 Nguyen Minh 教授在加州大学圣地亚哥分校的照顾与教导，终身受益！

在上海硅酸盐研究所结识了一群好友，度过了到目前为止最开心、最难忘的时光。衷心感谢吾师吾兄吾友周玉存、邹杰、刘雷敏、陈国义、孟燮、刘雪娇。实验、科研、文章均由周师兄亲自指导完成，是我最大的荣幸，周师兄永远是我的榜样。感谢邹师兄耐心回答我奇怪的问题，每当我偷懒时都会想起邹师兄在实验室熬夜做设备的场景。感谢敏敏师兄教我看 NBA、升级、开车以及交罚单。感谢国义围巾和借钱。感谢每次与孟燮师兄的交流，受益匪浅。感谢阿娇姐游泳中的照顾、抹茶蛋糕。感谢娜娜一起实验、陪伴与成长。感谢陈婷师姐的鼓励与榜样作用。感谢叶晓峰、李军良、韩达师兄，你们的成就一直激励着我好好科研、好好前进。感谢袁春哥的幽默，实验室里永远回荡着你的歌声。感谢卢俊师兄带我玩。感谢刘民权师兄的火锅、哈根达斯，感谢陈有朋师兄的酒，感谢苗国栓的网球和电影，感谢童晓峰的电池。感谢李西祥师兄魁梧的身材，不顺时有你陪练。感谢潘文智师兄的帮助，潘师兄加油！感谢马艺宁 SEM、XRD。感谢辛云川打印。感谢师妹刘娟、师弟高军、郝星、张翱、陶浩良、夏天、王焜，有趣的伙伴，好吃的零食和水果。

衷心感谢陈英、黄莉、葛秋霞、高辰珏、殷茵、虞丽菊、纪晓娜、陈婷，你们都是我的好榜样、好朋友，感恩与你们相遇。

衷心感谢我亲爱的室友伏朝丽、薛粉、狄正贤，让 505 宿舍成为我温暖的家。

衷心感谢研究生处的张培帅、赵雪莹老师对我的帮助，保卫处的照顾。

衷心感谢师弟王银强、吴昊，师妹郭晓晗在我提交毕业材料时的帮助。

衷心感谢闹心的爸爸，用生命给我做教材，给了我奇幻的前半生，让我拥有一个坚强的心灵和阳光的心态。

衷心感谢我雨哥哥、波哥哥、霞哥哥、博哥哥、东东哥哥对我指点，我不会输给你们哒。

衷心感谢爱音乐舞蹈拥抱活力无限的 Nayeli, Martha, 让我感受到拉丁裔女性的热情独立多元的文化！

衷心感谢 Dipak, Carman, Isrial 在申请学校上的帮助。

衷心感谢尤四方，给我阳光勇气逻辑数字，打开新世界的大门。

衷心感谢一路走来的好朋友，在此无法一一列举，祝愿所有人开心、美梦成真、幸福精彩人生。

## 作者简介

湛微蜓，女，1989年10月26日生，湖南汨罗人。2008年考入南京工业大学浦江学院，2012年毕业，获化学工程与工艺学士学位。2013年考入上海大学物理系，攻读凝聚态物理方向硕士学位，师从邓振炎教授，2014年起在中国科学院上海硅酸盐研究所联合培养，师从王绍荣研究员，从事可逆固体氧化物燃料电池研究。