

基于应力分析 Ni-Fe 合金支撑固体氧化物 燃料电池的结构稳定性研究

李凯¹, 李霄¹, 李箭², 谢佳苗³

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065; 2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 材料成型及模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 3. 西北工业大学 工程力学系, 西安 710065)

摘要: 本文以 NiO 和 Fe₂O₃ 为原料, 应用流延、丝网印刷、高温共烧结和原位还原的工艺制备多孔金属支撑固体氧化物燃料电池(MS-SOFC)。系统研究了支撑体中 Fe 含量对 MS-SOFC 的残余应力、抗弯断裂强度和电化学稳定性的影响。结果表明, 在 NiO 中加入 10at% Fe₂O₃, 使得支撑体致密化开始温度提高到 937 °C, 残余应力和变形翘曲度分别低至 70 MPa 和 0.15 mm; 电池还原之后, Ni_{0.9}Fe_{0.1} 支撑 SOFC 骨架表面孔隙率为 40.22%, 抗弯断裂强度达到最大值 62.34 MPa; 电化学测试过程中, Ni_{0.9}Fe_{0.1} 支撑 SOFC 在 650 °C 下, 以 H₂ 为燃料, 在 400 mA·cm⁻² 电流密度下可以稳定运行 60 h, 主要因为电池具有较高的抗弯断裂强度, 能够抵抗运行过程中的热应力。该研究工作为 MS-SOFC 结构设计和性能稳定性优化提供重要的理论依据。

关键词: 金属支撑固体氧化物燃料电池; Ni-Fe 合金支撑体; 热应力

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Structural Stability of Ni-Fe Supported Solid Oxide Fuel Cells Based on Stress Analysis

LI Kai¹, LI Xiao¹, LI Jian², XIE Jia-Miao³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory for Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Metal supported solid oxide fuel cells (MS-SOFCs) were fabricated with NiO and Fe₂O₃ by tape casting, screen printing, sintering and *in-situ* reducing process with NiO and Fe₂O₃. The fraction effects of Fe on residual stress, bending strength and electrochemical stability of MS-SOFC were systematically investigated. The addition of 10at% Fe₂O₃ in characteristic support elevated densification starting temperature up to 937 °C, and reduced residual stress and buckling deformation to 70 MPa and 0.15 mm, respectively. After reduction, Ni_{0.9}Fe_{0.1} supported SOFC presented the maximum bending strength of 62.34 MPa due to the lowest porosity of 40.22% in metal scaffold. MS-SOFC steadily operated for 60 h in durability test with H₂ as the fuel at a constant current density of 400 mA·cm⁻² and 650 °C. This superior performance was attributed to the higher fracture strength of Ni_{0.9}Fe_{0.1} alloy support SOFC, which effectively resisted the thermal stress in operation. This research provides a promising theoretical basis for structure de-

收稿日期: 2018-09-03; 收到修改稿日期: 2018-11-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51702258); 华中科技大学材料成型与模具技术国家重点实验室开放课题基金(P2017-005); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0598)

National Natural Science Foundation of China (51702258); Open Fund of State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology (P2017-005); Scientific Research Plan Projects of Shaanxi Province Education Department (17JK0598)

作者简介: 李凯(1985-), 男, 讲师. E-mail: likai3611897@126.com

sign and optimization of MS-SOFC.

Key words: metal supported solid oxide fuel cell; Ni-Fe alloy support; thermal stress

金属支撑固体氧化物燃料电池(MS-SOFC)是一种不同于传统金属陶瓷阳极支撑的新型固体氧化物燃料电池。由于金属材料的特点,使得 MS-SOFC 具有如下优势:(1)高机械强度^[1-2]。MS-SOFC 以多孔合金作为支撑体,具有陶瓷材料无法比拟的高机械强度。(2)优异的抗热震性能^[3]。金属支撑体具有较好的延展性和导热性,可以降低 SOFC 多层结构中的热应力和机械应力,提高电池的抗热冲击性能。(3)低成本^[4]。MS-SOFC 用廉价的金属材料代替传统 SOFC 中大部分稀土氧化物材料,降低了原材料成本,此外金属相对陶瓷更易加工,降低了电池后续加工成本。(4)MS-SOFC 可采用传统金属封接技术,提高电堆密封的可靠性^[5]。

由于金属与陶瓷材料在物理、化学性能上具有截然不同的特性,特别是烧结致密化温度、烧结收缩速率以及热膨胀系数的不同,将金属引入到 SOFC 中作为支撑体,在材料选择和电池制备工艺方面都面临着很多新问题。一方面,高温共烧结过程中,金属支撑体、阳极功能层和电解质层烧结收缩不匹配会产生界面应力或者变形^[6];另一方面,当 MS-SOFC 从烧结温度(1450 °C)降到室温(25 °C)时,电池内部将会产生残余应力^[7];其次,电池运行过程中,不同部件材料的热膨胀系数差异也会在内部产生热失配应力^[8]。过高的残余应力和热失配应力会导致电池性能衰减,甚至电池结构的破坏^[9-11]。为了降低 SOFC 的热应力水平,提高电化学性能的稳定性的稳定性,研究人员采用 XRD^[12],盲孔法^[13]以及计算模拟^[14-16]的方法分析 SOFC 多层结构的残余应力。但是,大部分研究工作集中在 Ni-YSZ 金属陶瓷支撑型 SOFC。

MS-SOFC 多层结构的热应力与电池制备工艺和部件材料的物理性能有密切关系,而且对于 SOFC 整体结构热应力分布在实际过程中很难准确测量。研究者设计不同的模型计算 SOFC 氧化还原循环过程中产生的应力^[17-18],电池不同运行状态下界面的应力分布^[16,19-20],以及阳极微观结构对界面应力的影响^[21-22]。

以金属氧化物作为前驱体粉末,在氧化气氛下与阳极和电解质层高温共烧结,通过原位还原制备 MS-SOFC^[23-25]。这种工艺既可以有效避免金属支撑体的高温氧化,又可以提高 SOFC 各功能层的结合强度。前期研究中,以 NiO 为支撑体原材料,通过

原位还原获得金属 Ni 支撑型 SOFC^[26],但是,镍的烧结活性较高、热膨胀系数大,导致 MS-SOFC 在制备和运行过程中各层存在较大热应力,结构稳定性较差。随后,通过对 Ni-Fe 合金支撑体的物理性能研究^[27],发现在 NiO 中掺杂 10at% Fe 后,显著提高了 MS-SOFC 的结构稳定性^[28-29],但对作用机理未做详细研究。

本文以 NiO 和 Fe₂O₃ 为原料,经过球磨制备成流延浆料,采用流延工艺制备金属支撑体前驱体,应用丝网印刷工艺制备阳极功能层(NiO-GDC)和电解质层 Gd₂O₃ 掺杂 CeO₂(GDC),通过共烧结获得半电池。基于多层模型,研究不同 Fe 含量的支撑体制备过程中的残余应力分布对 MS-SOFC 结构和性能稳定性的影响规律。

1 实验方法

无水乙醇和二甲苯按体积比 1:1 混合,加入鱼油(Richard E. Mistler, Inc.)作为分散剂,玉米粉作为造孔剂,聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为粘结剂,邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)和聚烷基乙二醇(PAG)作为增塑剂,配置成有机溶液;将 NiO (1 μm, Inco, 美国)和 Fe₂O₃ (0.5 μm, 国药集团化学试剂有限公司)按不同的 Ni、Fe 原子比(1:9, 3:7, 5:5)加到所配置的有机溶液中球磨 24 h 获得流延浆料;应用流延工艺制备厚度为 1 mm 的支撑体生坯带,并将生坯带冲切为直径 25 mm 的圆片,依次在其表面丝网印刷阳极功能层(50wt% NiO-50wt% GDC)和 GDC (宁波材料技术与工程研究所)电解质层,在 1450 °C 共烧结 5 h。按不同 Ni、Fe 原子比,将四种支撑体分别命名为 N (纯 NiO)、NF91 (1:9)、NF73 (3:7)和 NF55 (5:5),还原之后四种撑体转变为 Ni, Ni_{0.9}Fe_{0.1}, Ni_{0.7}Fe_{0.3} 和 Ni_{0.5}Fe_{0.5}。利用丝网印刷在 GDC 表面制备新型阴极层 LSM-BSCF (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃)^[30],在 1050 °C 烧结 2 h。

金属支撑体和 GDC 的烧结行为采用 DIL402C 热膨胀仪进行分析,以 10 °C·min⁻¹ 从室温加热到 1500 °C,整个加热过程采用氩气作为保护气氛。应用 S-4800 型场发射扫描电镜对电池断面微观结构进行分析,支撑体材料成分用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪进行分析。通过位移引伸计测量电池断面轮廓高度变化,描述电池烧结后的翘曲度。

应用有限元软件 ABAQUS, 采用 1/4 模型模拟 MS-SOFC 高温烧结后冷却过程中的残余应力分布和形变位移。模型采用对称边界条件, 研究了不同 Fe 含量支撑体热应力分布和形变情况。MS-SOFC 支撑体、阳极和电解质均采用线弹性材料模型, 设置材料属性随温度变化, 各部分材料测试的物理参数如表 1 所示。

在自制 SOFC 陶瓷夹具中测试 MS-SOFC 的电化学性能, 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保温 30 min, 待高温胶固化后, 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 通入 5% $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合气体, 原位等温还原支撑体, 随后将阳极混合气体缓慢转变为纯 H_2 气体进一步还原, 将金属氧化物支撑体还原为金属支撑体^[23,28-29]。阳极和阴极分别采用 Ni 网和 Pt 网集流, 使用 Solartron1260+1287 型电化学工作站进行交流阻抗谱测试, 施加的交流信号振幅为 10 mV , 频率范围为 $10^5\sim 0.01\text{ Hz}$, 温度范围为 $500\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 支撑体表征

N、NF91、NF73 和 NF55 制备的支撑体 XRD 图谱如图 1 所示, 可以看出, 经过高温烧结, N 制备的支撑体中只有单一相 NiO, 而添加了 Fe_2O_3 的三种试样中, 除了 NiO 的衍射峰外, NiO 和 Fe_2O_3 反应生成了新的尖晶石结构相的 NiFe_2O_4 。XRD 图谱中未出现 Fe_2O_3 或其他相关化合物的衍射峰。图 2 为 N、NF91、NF73 和 NF55 支撑体与 GDC 电解质共烧结制备的半电池断面微观形貌, 最上层为致密的电解质层, 最下层为多孔金属氧化物支撑体, 中间层为 NiO-GDC 阳极, 从断面结构可以看出, 各层之

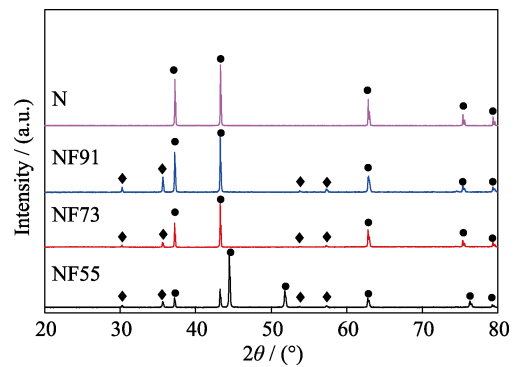


图 1 N、NF91、NF73 和 NF55 支撑体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of N, NF91, NF73 and NF55 support

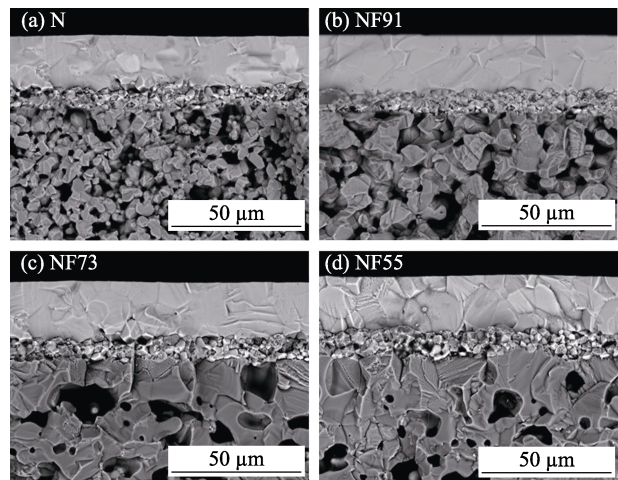


图 2 N、NF91、NF73 和 NF55 支撑 SOFC 的断面微观形貌
Fig. 2 Cross-sectional micrographs of MS-SOFC with N, NF91, NF73, and NF55 supports

间结合紧密, 没有脱落。四种 SOFC 电解质层厚度 ($\sim 15\text{ }\mu\text{m}$) 和阳极层厚度 ($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$) 基本相同, 可见通过调节丝网印刷工艺, 能够合理调控 MS-SOFC 的微观结构。NiO 支撑体(图 2(a))的晶粒和孔隙分布细小均匀, NF91 支撑体(图 2(b)), 支撑体的晶粒较为粗大, 且随着 Fe_2O_3 含量的增加(图 2(c)和(d)), 晶粒进一步增大。经过测试, 四种支撑体的孔隙率分别为 38.72% , 34.33% , 27.38% 和 10.93% 。随着 Fe_2O_3 含量的增加, 支撑体孔隙率逐渐降低, 主要是因为 Fe_2O_3 的加入有效促进了支撑体的烧结。

2.2 MS-SOFC 烧结形变和热应力分析

金属氧化物支撑体和 GDC 电解质在共烧结过程中的收缩匹配性是保证 MS-SOFC 结构完整、性能稳定的前提条件。为了获得致密的电解质层, 同时保证电池结构的平整, 实验中采用热膨胀仪测试了不同成分的支撑体与 GDC 的烧结收缩曲线。如图 3 所示, 随着温度的升高, 所有试样尺寸缓慢膨胀, 到达一定温度后, 试样烧结, 尺寸急剧收缩。定义烧结曲线收缩率为 0 所对应的温度为致密化开始

表 1 MS-SOFC 部件材料属性

Table 1 Material properties of MS-SOFC components

Materials	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Elasticity mod- ulus/GPa	Poisson ratio	CTE/ $\times 10^{-6}$
N	25	180	0.310	16.3
	1350	176	0.310	15.9
NF91	25	150	0.268	14.8
	1350	148	0.281	14.1
NF73	25	146	0.270	14.2
	1350	143	0.280	13.6
NF55	25	140	0.280	14.1
	1350	132	0.290	13.6
NiO+GDC	25	190	0.292	14.2
	1350	192	0.300	13.8
GDC	25	260	0.262	13.6
	1350	290	0.264	13.1

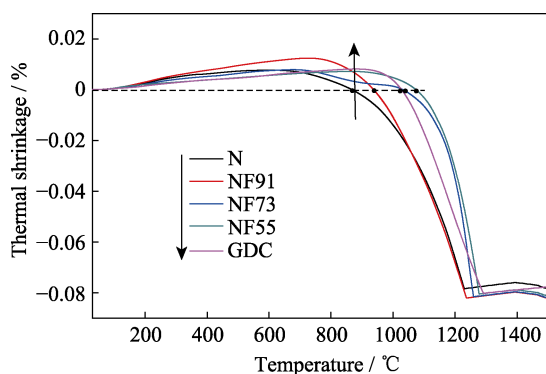


图3 N、NF91、NF73、NF55 支撑体与 GDC 的烧结曲线
Fig. 3 Sintering curves of N, NF91, NF73, NF55 supports and GDC

温度(T_s)。从图中可以看出, N、NF91、NF73 和 NF55 的 T_s 分别为 868, 937, 1032, 1074 °C, GDC 的 T_s 为 1027 °C。随着 Fe_2O_3 含量的增加, 支撑体 T_s 逐渐升高。在 NiO 支撑体与 GDC 共烧结过程中, 由于致密化开始温度存在较大差异, 导致两者在高温烧结过程中不能同步收缩, 从而在界面产生较大热应力, 容易造成电解质层开裂。NF91 的 T_s 为 937 °C, 与 GDC 较为接近。在共烧过程中, 支撑体先收缩, 在 GDC 界面处产生压应力, 烧结过程中, 适当的压应力有助于 GDC 层的致密化。NF73 和 NF55 致密化开始温度较高, 多层共烧结过程中, GDC 层率先收缩, 支撑体层后收缩, 从而使界面处的压应力转变为拉应力, 不利于电解质的致密化, 如果这个应力超过电解质的承受能力, 就会导致电解质破裂或者脱落^[31]。因此, 在 NiO 中添加 10at% Fe_2O_3 可以提高支撑体的 T_s , 促进支撑体和电解质层的同步收缩, 保证电池结构的完整性。

图4为MS-SOFC 高温共烧结后冷却过程中, 电池支撑体与阳极功能层结合界面处的残余应力分布。从残余应力分布图可以看出, 残余应力(主应力)分布于整个支撑体和阳极功能层界面, 中心位置残余应力值最小, 残余应力值趋向边缘逐渐增大, 四种支撑体的最大残余应力分别为: 266, 70, 26 和 26 MPa。结果表明, Fe_2O_3 的加入有效降低了 MS-SOFC 的残余应力。图5为 MS-SOFC 形变位移图, 由图可以看出 MS-SOFC 结构形变分布是与电池圆心重合的一系列同心圆, 最大形变量在电池的边缘, 四种电池的最大形变分别为: 0.53, 0.49, 0.46, 0.45 mm。实验中定义共烧结后翘曲试样高度差 λ 为试样的翘曲程度, 用位移引伸计测量烧结后试样的高度差, 取各试样的平均值 λ 。电池烧结后均发生了不同程度的翘曲变形, 宏观呈现中心向上凸起的结构。四种电池的翘曲度分别为: 0.25, 0.15, 0.11, 0.12 mm。虽然电池在宏观上均发生了不同程度的翘曲变形, 但从微观形貌上看(图2), 电池相邻部件未见分层, 界面结合状况良好。

电池在烧结温度下, 热应力非常小(~ 1 MPa)^[32], 电池压片的重量足以保证电池的平整。在冷却过程中, 高温环境下, 电池压片重力可以使电池产生蠕变, 使得电池热应力得到松弛。然而, 降到低温时, 电池蠕变效应逐渐减小, 各层之间由于热膨胀系数差异产生的热应力只有通过弯曲变形或者开裂的方式才能使内应力缓解。在 NiO 中加入 Fe_2O_3 烧结后生成致密的 $NiFe_2O_4$, 降低了支撑体热膨胀系数, 提高了电池支撑体和电解质之间的匹配度, 减小了支撑体界面的热应力。

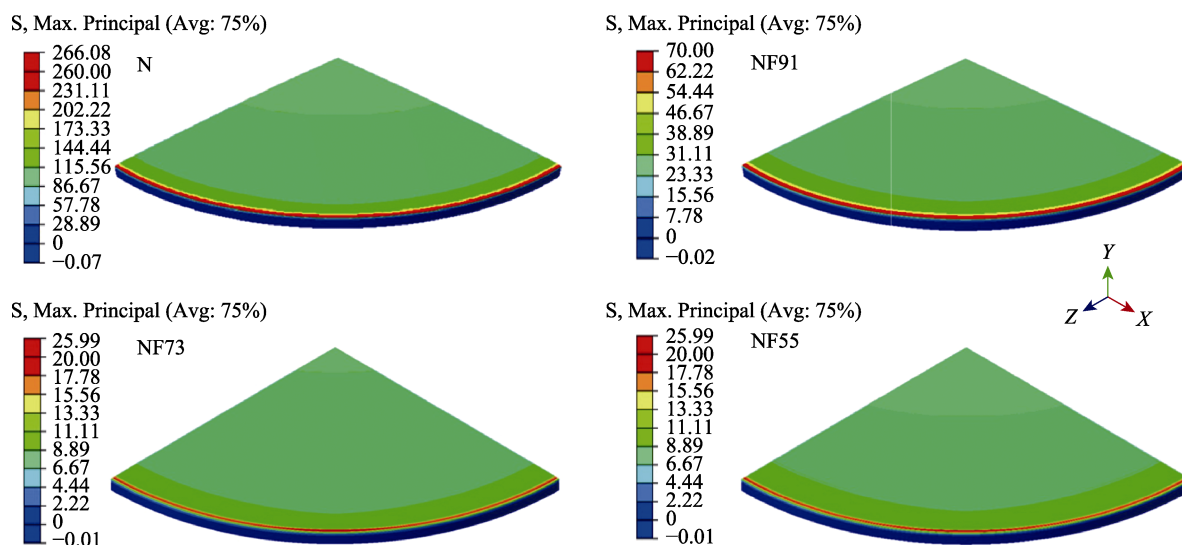


图4 N、NF91、NF73、NF55 支撑体室温下残余应力分布云图
Fig. 4 Residual stress maps of N, NF91, NF73 and NF55 supports at room temperature

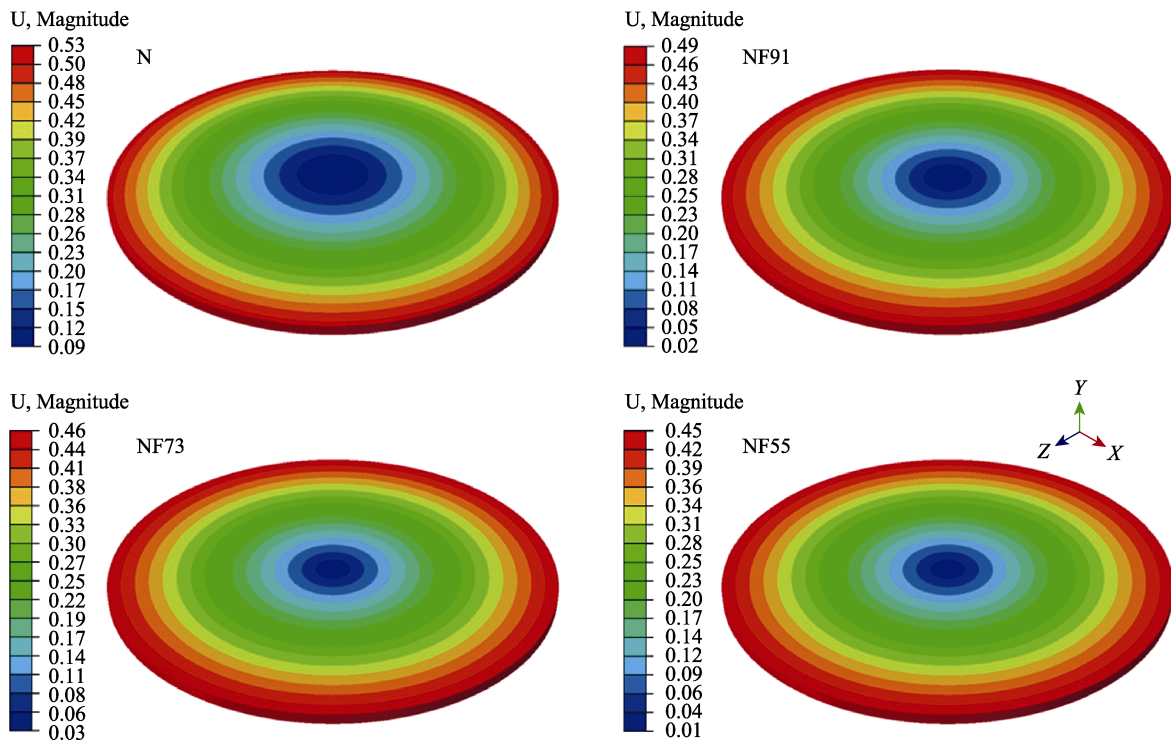


图 5 N、NF91、NF73、NF55 支撑体电池变形位移图

Fig. 5 Deformation and displacement diagrams of MS-SOFC with N, NF91, NF73 and NF55 supports

2.3 MS-SOFC 抗弯强度

MS-SOFC 抗弯强度以同轴环施力的方式进行测试, 电池还原前后的抗弯断裂强度如图 6 所示。MS-SOFC 还原之后抗弯断裂强度明显下降, 主要因为 MS-SOFC 还原之后, 在支撑体骨架表面出现了大量的纳米孔隙。还原之前, MS-SOFC 随 Fe_2O_3 含量增加, 其抗弯断裂强度逐渐上升。还原之后, MS-SOFC 抗弯断裂强度分别为 52.76, 62.34, 51.52, 46.90 MPa。电池的抗弯断裂强度主要受多孔支撑体网络骨架表面孔隙的大小、类型和分布的影响。气孔是支撑体内部裂纹产生的主要缺陷。电池还原之后, 支撑体中不仅存在颗粒之间的大孔, 而且在支

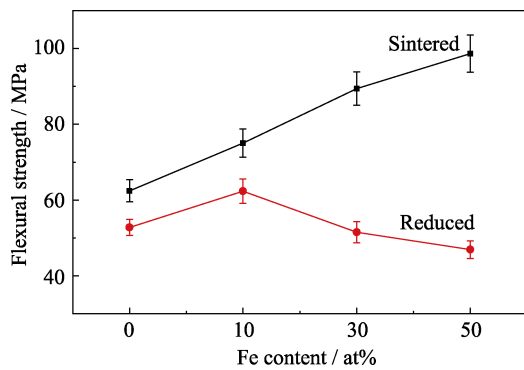


图 6 N、NF91、NF73、NF55 支撑体 SOFC 还原前后的抗弯强度

Fig. 6 Flexure strength of MS-SOFC with N, NF91, NF73 and NF55 supports before and after reduction

撑体骨架表面还增加了大量的纳米孔^[28]。四种还原态支撑体的孔隙率分别为 52.24%, 40.22%, 47.23%, 43.86%。与氧化态支撑体相比, 还原态支撑体孔隙率分别增加了 13.52%, 5.89%, 19.85%, 32.93%。因此, 支撑体中加入 10at% Fe_2O_3 , 还原之后, 骨架表面的纳米孔隙率较低, 抗弯断裂强度较高。

2.4 MS-SOFC 电化学性能

在 650 °C 以 3% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ 作为燃料测试不同支撑体 SOFC 的 $I-V-P$ 曲线(图 7)和阻抗谱(图 8)。从图 7 中可以看出, 四种金属(Ni, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$, $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) 支撑 SOFC 的最大功率密度分别为 0.91, 0.92, 0.89, 0.87 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 8 为四种 SOFC 在开路状态下的交

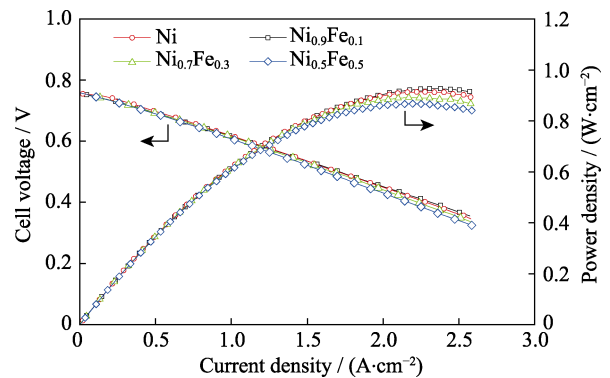


图 7 Ni、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 支撑 SOFC 在 650 °C 的 $I-V-P$ 曲线

Fig. 7 $I-V-P$ curves of SOFC with Ni, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$, $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ supports

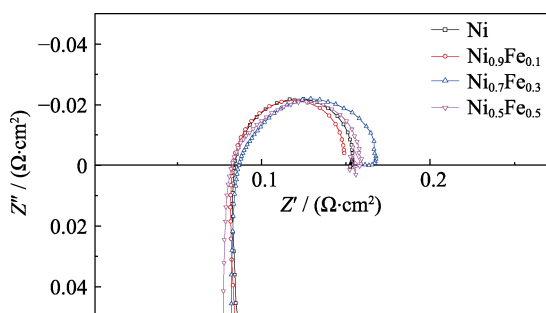


图 8 Ni、Ni_{0.9}Fe_{0.1}、Ni_{0.7}Fe_{0.3}、Ni_{0.5}Fe_{0.5} 支撑 SOFC 在 650 °C 的交流阻抗谱

Fig. 8 Impedance spectra of SOFC with Ni, Ni_{0.9}Fe_{0.1}, Ni_{0.7}Fe_{0.3} and Ni_{0.5}Fe_{0.5} supports

流阻抗, 图谱为起伏的圆弧状, 其高频区与 x 轴交点为欧姆阻抗主要来自电解质以及各部件的界面接触电阻, 圆弧高频区和低频区与 x 轴的截距为极化阻抗, 主要来自电极过程。从图中可以看出, 四种电池的欧姆阻抗分别为 0.083, 0.084, 0.086, 0.082 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; 极化阻抗分别为: 0.153, 0.151, 0.163, 0.159 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。结果表明, 电池内阻主要来源于电极过程的极化阻抗, 欧姆阻抗非常小。四种电池欧姆阻抗的差异主要来自 GDC 电解质层厚度的差异, 极化阻抗的差异主要来自阳极支撑体孔隙率的差异。

为了探究四种不同支撑体 SOFC 的长期放电稳定性, 实验以 3% H₂O+H₂ 作为燃料气体, 对四种电池在 650 °C 及 400 mA·cm⁻² 放电电流密度下进行测试。电池放电输出电压随时间变化曲线如图 9 所示, 电池在放电初期电压衰减比较快, 5 h 后, 电压比较稳定。Ni 和 Ni_{0.9}Fe_{0.1} 支撑 SOFC 持续放电 60 h, 输出电压基本维持在 0.67 V 左右。Ni_{0.7}Fe_{0.3} 支撑 SOFC 运行到 30 h 时, 电压突然跌到 0.55 V, Ni_{0.5}Fe_{0.5} 支撑 SOFC 运行到 46 h, 电压突降。电池电压突降是由于 GDC 电解质破裂导致的阳极氧分压升高。电池在测

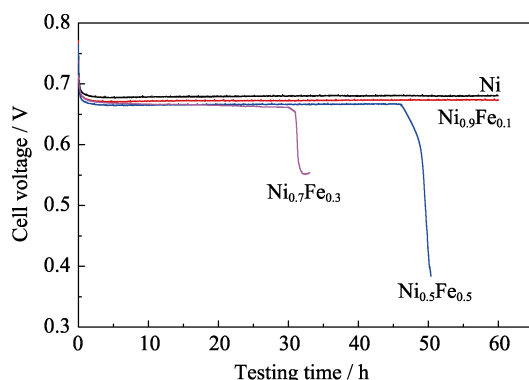


图 9 Ni、Ni_{0.9}Fe_{0.1}、Ni_{0.7}Fe_{0.3}、Ni_{0.5}Fe_{0.5} 支撑 SOFC 在 650 °C 及 400 mA·cm⁻² 稳定性测试

Fig. 9 Stability tests of SOFC with Ni, Ni_{0.9}Fe_{0.1}, Ni_{0.7}Fe_{0.3} and Ni_{0.5}Fe_{0.5} supports at 650 °C and a constant current density of 400 mA·cm⁻²

试过程中, 四周边缘密封, 长时间高温测试导致多孔金属支撑体存在一定量的烧结收缩, 尤其是加入 Fe 之后, 支撑体收缩更为严重。如果电池表面平整, 没有翘曲变形, 那么在支撑体收缩过程中, 会在陶瓷电解质层产生压应力, 电解质层不会破裂。若电池发生翘曲变形, 在弯曲界面处定会产生一定的拉应力, 容易导致电解质层破裂。Ni_{0.7}Fe_{0.3} 和 Ni_{0.5}Fe_{0.5} 支撑 SOFC 断裂强度较低, 在恒流放电过程中, 弯曲界面的拉应力超过电池的断裂强度, 导致电池破裂, 电压突降。

3 结论

本文以 NiO 和 Fe₂O₃ 为原料, 应用流延、丝网印刷和高温共烧结工艺, 经原位还原获得 Ni-Fe 合金支撑固体氧化物燃料电池。通过对电池共烧结过程中应力和形变分析, 主要得出以下结论:

1) NiO-Fe₂O₃ (10at%, 30at%, 50at%) 在 1450 °C 烧结后, 相成分主要由 NiO 和 NiFe₂O₄ 尖晶石相组成, 随着 Fe 含量的增加, 金属氧化物支撑体的孔隙率从 38.72% 降到 10.93%;

2) 支撑体与电解质共烧结实验和模拟分析结果表明, 在 NiO 中添加 10at% Fe₂O₃ 可以有效促进支撑体和电解质的同步收缩, 降低电池的残余应力, 减小弯曲变形度, 提高电池的抗弯断裂强度;

3) Ni_{0.9}Fe_{0.1} 支撑 SOFC 在 650 °C 下, 以 H₂ 为燃料, 最大功率密度达到 0.92 W·cm⁻², 在 400 mA·cm⁻² 电流密度下可以稳定运行 60 h, 主要是因为电池较高的抗弯断裂强度, 能够抵抗运行过程中的热应力。

参考文献:

- [1] TUCKER M C. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 4570–4582.
- [2] ZHOU Y C, YE X F, WANG S R. All symmetrical metal supported solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(7): 769–772.
- [3] HUI S, YANG D, WANG Z, *et al.* Metal-supported solid oxide fuel cell operated at 400–600 °C. *Journal of Power Sources*, 2007, **167**(2): 336–339.
- [4] ZHANG S L, YU H X, LI C X, *et al.* Thermally sprayed high performance porous metal-supported solid oxide fuel cells with nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(19): 7461–7468.
- [5] ZHOU Y C, SONG S D, HAN M F. Development of metal-supported SOFC. *Engineering Sciences*, 2013, **15**(2): 28–32.
- [6] MORI M, YAMAMOTO T, ITOH H *et al.* Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation. *Journal of Electrochemical Society*, 1998, **145**(4): 1374–1381.
- [7] WANG Y, JIANG W, LUO Y, *et al.* Evolution of thermal stress and

- failure probability during reduction and reoxidation of solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2017, **371**: 65–76.
- [8] XIE J M, WANG F H. Thermal stress analysis of solid oxide fuel cell with anode functional layer. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(4)**: 400–406.
- [9] SAIED M, AHMED K, AHMED M. *et al.* Investigations of solid oxide fuel cells with functionally graded electrodes for high performance and safe thermal stress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(24)**: 15887–15902.
- [10] CELIK S, IBRAHIMOGLU B, MAT M, *et al.* Micro level two dimensional stress and thermal analysis anode/electrolyte interface of a solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(24)**: 7895–7902.
- [11] CHARLAS B, FRANSEN H L, BRODERSEN K, *et al.* Residual stresses and strength of multilayer tape cast solid oxide fuel and electrolysis half-cells. *Journal of Power Sources*, 2015, **288**: 243–252.
- [12] VILLANOVA J, SICARDY O, FORTUNIER R, *et al.* Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, **268(3/4)**: 282–286.
- [13] MALZBENDER J, STEINBRECH RW, SINGHEISER L. A review of advanced techniques for characterising SOFC behaviour. *Fuel Cells*, 2009, **9(6)**: 785–793.
- [14] ZENG S M, PARBEY J, YU G S, *et al.* Thermal stress analysis of sulfur deactivated solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2018, **379**: 134–143.
- [15] WANG K P, HUANG Y Y, CHANDRA A, *et al.* Interfacial shear stress, peeling stress, and die cracking stress in trilayer electronic assemblies. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2000, **23(2)**: 309–316.
- [16] LIU L, KIM G Y, CHANDRA A. Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(8)**: 2310–2318.
- [17] CLAGUE R, MARQUIS A J, BRANDON N P. Finite element and analytical stress analysis of a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2012, **210**: 224–232.
- [18] DAMM D L, FEDOROY A G. Reduced-order transient thermal modeling for SOFC heating and cooling. *Journal of Power Sources*, 2006, **159(2)**: 956–967.
- [19] HAJIMOLANA S A, TONEKABONIMAOGHADAM S M, HUSSAIN M A, *et al.* Thermal stress management of a solid oxide fuel cell using neural network predictive control. *Energy*, 2013, **62(30)**: 320–329.
- [20] CHIANG L K, LIU H C, SHIU Y H, *et al.* Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell. *Renew Energy*, 2008, **33(12)**: 2580–2588.
- [21] VAIDYA S, KIM J H. Finite element thermal stress analysis of solid oxide fuel cell cathode microstructures. *Journal of Power Sources*, 2013, **225**: 269–276.
- [22] ZENG S, XU M, PARBEY J, *et al.* Thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: effects of anode porosity. *Internal Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**: 20239–20248.
- [23] LI K, WANG X, JIA L C, *et al.* High performance Ni-Fe alloy support SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(34)**: 19747–19752.
- [24] JU Y W, ETO H, INAGAKI T, *et al.* Preparation of Ni-Fe bimetallic porous anode support for solid oxide fuel cells using LaGaO₃ based electrolyte film with high power density. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(19)**: 6294–6300.
- [25] ZHU T L, DU X J, BU Y F, *et al.* Validation and electrochemical characterization of LSCF cathode deposition on metal supported SOFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, **164(13)**: 1489–1494.
- [26] KONG Y, HUA B, PU J, *et al.* A cost-effective process for fabrication of metal-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(10)**: 4592–4596.
- [27] WANG X, LI K, JIA L C, *et al.* Porous Ni-Fe alloys as anode support for intermediate temperature solid oxide fuel cells: I. Fabrication, redox and thermal behaviors. *Journal of Power Sources*, 2015, **277**: 474–479.
- [28] LI K, JIA L C, WANG X, *et al.* Methane on-cell reforming in nickel-iron alloy supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2015, **284**: 446–451.
- [29] LI K, JIA L C, WANG X, *et al.* Enhanced methane steam reforming activity and electrochemical performance of Ni_{0.9}Fe_{0.1}-supported solid oxide fuel cells with infiltrated Ni-TiO₂ particles. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 35981–1–9.
- [30] MENG L, WANG F Z, WANG A, *et al.* High performance La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-coated Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ cathode prepared by a novel solid-solution method for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, **35(1)**: 38–42.
- [31] MOON H, KIM S, HYUN S, *et al.* Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33(6)**: 1758–1768.
- [32] MOLLA TT, BJØRK R, OLEVSKY E, *et al.* Multi-scale modeling of shape distortions during sintering of bilayers. *Computational Materials Science*, 2014, **88(20)**: 28–36.