

连续梯度的功能层对燃料电池在初始还原过程中曲率及残余应力的影响

陆勇俊 杨溢 王峰会 楼康 赵翔

Effect of continuously graded functional layer on curvature and residual stress of solid oxide fuel cell in initial reduction process

Lu Yong-Jun Yang Yi Wang Feng-Hui Lou Kang Zhao Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 098102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.098102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ba₅SiO₄Cl₆: Yb³⁺ Er³⁺ Li⁺ 荧光粉的制备及上转换发光性质研究](#)

[Preparation and upconversion luminescence properties of Ba₅SiO₄Cl₆: Yb³⁺ Er³⁺ Li⁺ phosphors](#)

物理学报.2015, 64(13): 138101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138101>

[基于发卡式开口谐振环的柔性双频带超材料](#)

[A flexible dual-band metamaterial based on hairpin split-ring resonators](#)

物理学报.2015, 64(3): 038101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038101>

[碳硅二炔结构及性质分子动力学模拟研究](#)

[Molecular dynamics study on the structure and properties of silicon-graphdiyne](#)

物理学报.2013, 62(23): 238101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.238101>

连续梯度的功能层对燃料电池在初始还原过程中曲率及残余应力的影响*

陆勇俊 杨溢 王峰会[†] 楼康 赵翔

(西北工业大学工程力学系, 西安 710129)

(2015年11月16日收到; 2016年1月22日收到修改稿)

连续梯度的电极由于其相对于多层梯度电极能更加有效地缓解电极和电解质的热失配及改善界面黏接而受到特别的关注. 本文通过建立含连续梯度的阳极功能层的阳极支撑固体氧化物燃料电池的力学模型, 研究了连续梯度的阳极功能层对阳极支撑固体氧化物燃料电池半电池在初始还原过程中曲率及残余应力的影响. 结果表明电池的曲率在初始还原过程中随还原程度的增大而逐渐增大. 连续梯度的阳极功能层的引入不能同时改善电池的曲率和残余应力, 即连续梯度的阳极功能层在缓解应力的同时会导致曲率的增大, 反之亦然. 含有连续梯度的阳极功能层的电池在部分还原状态下, 梯度层/阳极支撑界面处具有最大的拉应力容易导致电池受损, 实际中应保证电池被完全还原.

关键词: 固体氧化物燃料电池, 梯度功能层, 曲率, 残余应力

PACS: 81.05.Zx, 82.45.Mp, 82.47.Ed, 46.70.Hg

DOI: 10.7498/aps.65.098102

1 引言

平板固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 由多层陶瓷薄膜组成, 各层材料的弹性常数及热膨胀系数 (thermal expansion coefficient, TEC) 失配导致结构内部产生较高的残余应力, 并使结构发生弯曲. 对于阳极支撑型平板 SOFC, 其在首次使用时存在化学还原过程, 并导致阳极发生相变. 阳极材料物理性能发生改变, 使得单电池中的残余应力及电池结构发生相应变化^[1], 这些改变会影响电池的热循环性能^[2]及电池堆的装配和密封^[3]. 因此研究阳极支撑 SOFC 在初始还原过程中的曲率变化及应力变化具有重要意义.

在实际阳极支撑的 SOFC 中, 为了使极化活性及浓度降到最低, 通常会在阳极支撑与电解质之间加入一层阳极功能层 (anode functional layer,

AFL), 形成双层阳极结构. 为了降低电池运行温度 (600—800 °C), 多层阳极结构由于可以明显增加三相接触线 (triple phase boundary, TPB) 的长度并抑制阳极的极化活性而得到发展^[4,5]. 最近, 由于连续梯度的电极相对于多层梯度电极能更加有效地缓解电极和电解质的 TEC 失配和改善界面黏接而受到特别关注^[6]. Wang 等^[7]通过电泳共沉积技术在支撑阳极上制造出了连续梯度变化的阳极功能层 (continuously graded anode functional layer, CG-AFL). 他们还发现 9.8 μm 厚的这种 CG-AFL 可使单电池的输出功率密度大于 1.10 W·cm⁻², 将近于多层梯度电极^[5]的 3 倍. McCoppin 等^[8]通过一个计算机控制的复合气雾沉积系统在 SOFC 中精准的制造出了组分线性的 CG-AFL. 并且实验测试的 CG-AFL 沿厚度方向的属性变化与理论模型符合较好. 这些研究表明进一步通过化学或物理的方法精准地制造出更加有效和多样的 CG-AFL 来

* 西北工业大学研究生创新种子基金 (批准号: Z2015087)、国家自然科学基金 (批准号: 11372251, 11572253) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 3102014JCQ01040) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn

改善 SOFC 的性能成为可能.

从力学的角度考虑, 梯度界面层的引入通常会缓解不同材料之间的热失配, 因为梯度层中的微结构和物理属性在不同材料之间是连续变化的 [9]. 这种技术除了 SOFC, 已经在锂离子电池 [10]、复合材料 [11]、耐磨涂层 [12]、生物材料 [13]、半导体及集成电路 [14] 等方面得到了广泛应用. 并且一些由梯度层连接的多层层合板模型也已经被建立起来 [15,16]. 就目前来看, SOFC 中的 CG-AFL 还处于发展阶段, 除了考虑电化学性能, 其对阳极支撑 SOFC 还原前、后力学性能的影响对于发展结构更加可靠的 SOFC 是必须考虑的, 而以前对电池多层系统模型的建立都没有考虑 CG-AFL 的影响 [17-19].

综上所述, 为了给 CG-AFL 在尺寸及梯度构型的优化设计方面提供参考, 以此提高 SOFC 长期运行的可靠性, 本文将通过将 CG-AFL 引入到电池的多层系统模型中来建立分析模型, 并研究梯度层对阳极支撑 SOFC 在初始还原过程中力学性能 (应力、曲率) 的影响.

2 分析模型

如图 1 所示, 双层的基底与薄膜由梯度层黏接组成一个四层层合系统. x 坐标轴位于梯度层与基底的界面处. 基底、梯度层和薄膜层的厚度分别为 h_2 , h_1 , h_g 和 h_f . 热弹性参数分别为 E_2 , α_2 , E_1 , α_1 , E_g , α_g 和 E_f , α_f . 其中 E 和 α 分别为弹性模量和 TEC. 如果系统由条状体变为平面几何体 (x 与 z 方向的尺度相当), 则弹性模量 E 变为双轴模量 $E^* = E/(1-\nu)$, 其中 ν 为泊松比. 假设系统承受温度变化 ΔT 会发生弹性弯曲. 设系统中性轴到 x 坐标轴的距离为 Δ , 中性轴变形后的曲率半径为 ρ , 那么坐标位置为 y 处的正应变为 [20,21]

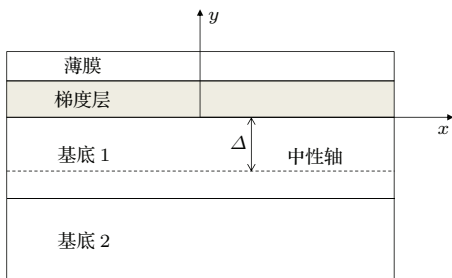


图 1 含有梯度层的多层系统纵向截面示意图

Fig. 1. A Schematic showing multilayer system joined by a graded interlayer and the coordinate system.

$$\varepsilon = [(\rho + \Delta + y)d\theta - \rho d\theta]/\rho d\theta, \quad (1)$$

其中, $d\theta$ 为相邻两横截面的相对转角. 令 $y = 0$, 可得到 x 坐标轴处的正应变为

$$\varepsilon_0 = [(\rho + \Delta)d\theta - \rho d\theta]/\rho d\theta. \quad (2)$$

由方程 (1) 减去方程 (2) 可以得到简单的几何关系:

$$\varepsilon = y/\rho + \varepsilon_0. \quad (3)$$

各层材料的热弹性本构关系为

$$\sigma_2 = E_2(\varepsilon - \alpha_2\Delta T), \quad -(h_1 + h_2) < y < -h_1, \quad (4)$$

$$\sigma_1 = E_1(\varepsilon - \alpha_1\Delta T), \quad -h_1 < y < 0, \quad (5)$$

$$\sigma_g = E_g(\varepsilon - \alpha_g\Delta T), \quad 0 < y < h_g, \quad (6)$$

$$\sigma_f = E_f(\varepsilon - \alpha_f\Delta T), \quad h_g < y < h_g + h_f, \quad (7)$$

其中 σ_2 , σ_1 , σ_g 和 σ_f 分别为基底、梯度层及薄膜中的应力. 因此系统的应力应变关系分布取决于 ε_0 和 ρ 这两个参数 [22]. 而这两个参数可通过系统的力平衡和弯矩平衡方程求解:

$$\int_{-(h_1+h_2)}^{-h_1} \sigma_2 dy + \int_{-h_1}^0 \sigma_1 dy + \int_0^{h_g} \sigma_g dy + \int_{h_g}^{h_g+h_f} \sigma_f dy = 0, \quad (8)$$

$$\int_{-(h_1+h_2)}^{-h_1} \sigma_2 y dy + \int_{-h_1}^0 \sigma_1 y dy + \int_0^{h_g} \sigma_g y dy + \int_{h_g}^{h_g+h_f} \sigma_f y dy = 0. \quad (9)$$

将方程 (4), (5), (6) 和 (7) 代入方程 (8) 和 (9), 化简得:

$$\frac{1}{\rho} C_2 + \varepsilon_0 C_1 = N^T, \quad (10)$$

$$\frac{1}{\rho} C_3 + \varepsilon_0 C_2 = M^T. \quad (11)$$

其中:

$$C_i = \int_{-(h_1+h_2)}^{-h_1} E_2 y^{i-1} dy + \int_{-h_1}^0 E_1 y^{i-1} dy + \int_0^{h_g} E_g y^{i-1} dy + \int_{h_g}^{h_g+h_f} E_f y^{i-1} dy \quad (i = 1, 2, 3),$$

$$N^T = \Delta T \left(\int_{-(h_1+h_2)}^{-h_1} E_2 \alpha_2 dy + \int_{-h_1}^0 E_1 \alpha_1 dy + \int_0^{h_g} E_g \alpha_g dy + \int_{h_g}^{h_g+h_f} E_f \alpha_f dy \right),$$

$$M^T = \Delta T \left(\int_{-(h_1+h_2)}^{-h_1} E_2 \alpha_2 y dy + \int_{-h_1}^0 E_1 \alpha_1 y dy + \int_0^{h_g} E_g \alpha_g y dy + \int_{h_g}^{h_g+h_f} E_f \alpha_f y dy \right).$$

联立方程(10)和(11)可得:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{N^T C_2 - M^T C_1}{C_2^2 - C_1 C_3}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{M^T C_2 - N^T C_3}{C_2^2 - C_1 C_3}. \quad (13)$$

由以上表达式可以理解方程(12)和(13)中的 N^T 和 M^T 为温度变化诱导的附加轴力和附加弯矩. 通过 ε_0 和 ρ 的求解, 将方程(12)和(13)代入方程(3)及各层的热弹性本构方程, 也很容易获得系统的应力应变分布. 对于一个梯度层, 其力学参数 E_g 和 α_g 通常为 y 坐标的函数, 在方程(12)和(13)中执行相应的积分运算即可. 如果系统中存在温度梯度, 那么温度也将是 y 坐标的函数, 类似地执行相应的积分运算即可. 对处于室温(25 °C)和800 °C还原温度下的SOFC, 本文忽略温度梯度, 并假设 E_g 和 α_g 从 $y = 0$ 连续变化到 $y = h_g$ 满足如下规律^[15,22,23]:

$$E_g = E_1 + (E_f - E_1)(y/h_g)^n, \quad (14)$$

$$\alpha_g = \alpha_1 + (\alpha_f - \alpha_1)(y/h_g)^n, \quad (15)$$

其中, 指数 n 是一个正实数, 用来控制梯度层热力学性能的连续变化趋势.

3 结果与讨论

根据文献^[19], 还原之前SOFC半电池的阳极支撑为单层NiO-YSZ, 部分还原的半电池阳极支撑由NiO-YSZ层和Ni-YSZ层组成双层结构, 完全还原的阳极支撑为单层Ni-YSZ. 将CG-AFL引入到电池层合板模型中来, 那么部分还原的半电池则构成一个四层层合的结构, 如图1所示, 其中基底2代表Ni-YSZ层, 基底1代表NiO-YSZ层, 梯度层代表CG-AFL, 薄膜层代表YSZ. 为了简化分析, 本文假设CG-AFL的梯度变化规律在还原前和还原后均由方程(14)和(15)描述. 基于该假设可知, 当阳极支撑完全由Ni-YSZ代替时, 电池即被完全还原. 由于阳极支撑厚度 $h_s = h_1 + h_2$ 为一定值, 还原程度 (degree of reduction, DoR) 可以定义为

$$DoR = \frac{h_2}{h_s}, \quad (16)$$

则

$$h_1 = h_s(1 - DoR), \quad h_2 = h_s DoR. \quad (17)$$

通过将方程(17)代入方程(12)和(13)及相关的本构方程, 曲率及各层应力与 DoR 的关系很容易获得.

还需要指出的是, 室温下电池支撑阳极中还原的阳极层Ni-YSZ中的热应变通常由两部分组成, NiO-YSZ从零应力温度 T_0 降低到还原温度 ($T_{red} = 800$ °C) 的热应变及Ni-YSZ从还原温度降低到室温 T 的热应变, 即^[24]

$$\varepsilon_{red}^T = \alpha_{NiO}(T_{red} - T_0) + \alpha_{Ni}(T - T_{red}). \quad (18)$$

但是第2部分模型中的方程(4)实际上忽略了 α_{NiO} 和 α_{Ni} 的差异, 利用 $\alpha_{Ni}(T - T_0)$ 近似取代 ε_{red}^T . 实际上文献^[19]也做了类似的简化.

3.1 曲率变化

本文假设半电池具有一个典型电解质厚度约10 μm , 总厚度约400 μm ^[25]. 室温下各层材料的热力学参数如表1所列. 取1200 °C为零应力温度, 因为以前的研究表明当温度高于1200 °C时, 电解质YSZ会发生明显的压缩蠕变而释放应力^[26]. 半电池在室温(25 °C)下, $\Delta T = -1175$ °C, 在还原温度(800 °C)下, $\Delta T = -400$ °C. 目前几乎所有商业的阳极支撑SOFC都具有AFL, 其厚度通常为20—30 μm , 这种AFL通常较阳极支撑具有更精细的微结构^[27], 但并不具有梯度的物理和化学属性^[28], 可认为不具有梯度层. 因此有必要对不含梯度层的电池首先进行讨论.

表1 半电池各层材料还原前后的力学属性

Table 1. Material properties of half-cell before and after reduction.

材料	E/GPa	ν	$E/(1-\nu)$	$\alpha/\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$
8YSZ	215 ^[29]	0.31	312.6	10.5 ^[17,29]
NiO-8YSZ	100 ^[24,28]	0.29	140.8	13.0 ^[18]
Ni-8YSZ	50 ^[1,24]	0.29	70.4	13.1 ^[1]

不含梯度层阳极支撑SOFC半电池曲率随 DoR 的变化关系如图2所示. 表1中的参数预测的结果 ($\alpha_2 = 13.1$ ppm·K⁻¹) 表明室温下电池曲率随着 DoR 的增大而增大, 完全还原 ($DoR = 1$) 的曲率较还原前 ($DoR = 0$) 明显增大, 这是由于还原阳极的刚度约为氧化阳极的一半(表1), 整个还

原过程实际上是基体逐渐变“软”的过程, 这符合以前的研究 [3, 17, 24]. 值得一提的是, 在仅改变 Ni-YSZ 层 TEC 的情况下, 电池曲率表现出完全不同的变化趋势, 随着 NiO-YSZ 和 Ni-YSZ 之间 TEC 差异的增大, 电池在还原过程表现出曲率反转现象. 事实上, 当 NiO-YSZ 首次被还原为 Ni-YSZ 时, 阳极几乎不发生体积变化, 这是由于固相体积的减少被增加的孔隙率所补偿 [1,27,30], 而且已有大量的实验测试和理论分析表明, 阳极的初始还原反应导致 Ni-YSZ 的 TEC 轻微增大 [17,31,32] 或轻微的减小 [24]. 因此, 初始还原过程 NiO-YSZ 与 Ni-YSZ 之间过大的 TEC 差异是不合理的. 然而, 电池阳极在实际工作中存在氧化还原循环, 并且阳极发生再氧化过程中, 已有实验观察到电池曲率出现反转并最终恢复到再氧化前的弯曲方向 [33,34] (类似于图 2 中 $\alpha_2 = 11.7 \text{ ppm/K}$ 时的曲线). 此外, 再氧化过程会使得阳极产生不可逆的微结构 (Ni 颗粒尺寸 [35]、孔隙率 [30]) 改变, 这表明再氧化过程中 NiO-YSZ 与 Ni-YSZ 之间较大的 TEC 差异是可能的, 那么本文所建立的模型实际上为理论预测再氧化过程中的曲率反转现象提供了思路.

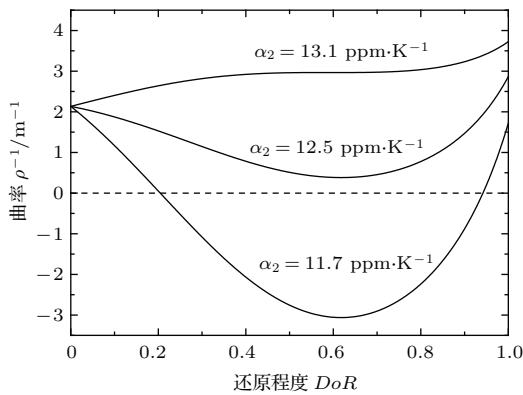


图2 室温 (25 °C) 下不含梯度层阳极支撑 SOFC 半电池曲率随 DoR 的变化情况
Fig. 2. Curvature of graded-layer-free anode-supported half-cell varies with degree of reduction at RT.

Wang 等 [7] 研究了 2.5—13.3 μm 厚度的 CG-AFL 对电池电化学性能的影响, 结果表明具有 9.8 μm 厚的 CG-AFL 能达到最大的输出功率密度 $1.10 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. 为了讨论梯度层对半电池曲率的影响, 根据方程 (12) 首先给出具有 10 μm 梯度层的半电池在室温下其曲率随指数 n 的变化情况 (如图 3 所示). 以前的逻辑分析表明多层系统的弯曲

是由各层材料中的不对称内应力引起的 [15], 由方程 (14) 可以看出指数 n 的增大对应于阳极厚度的增加, 这会减小系统的内应力不对称性, 从而诱导较小的弯曲. 由图 3 也可以看出, 曲率随着指数 n 的增大而减小.

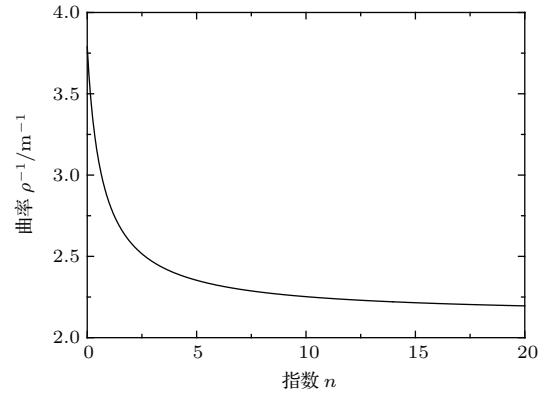


图3 室温 (25 °C) 下具有 10 μm 厚梯度层的未还原半电池曲率和指数 n 的关系
Fig. 3. Curvature of un-reduced half-cell having graded layer of 10 μm as a function of n at RT.

由于组分呈线性变化的 CG-AFL 已被研制出来 [8]. 因此本文取 $n = 1$ 为典型的指数来讨论梯度层厚度对半电池曲率的影响, 并假设电池的材料属性不随温度的变化而变化. 图 4 和图 5 分别显示了室温和还原温度下, 梯度层厚度对部分还原半电池曲率的影响. 由图可知, 还原温度下电池的弯曲程度得到明显缓解. 由于梯度层的加入明显增大了半电池的弯曲程度, 也就是对于任意 DoR 的半电池, 越大的梯度层厚度将产生越大的曲率.

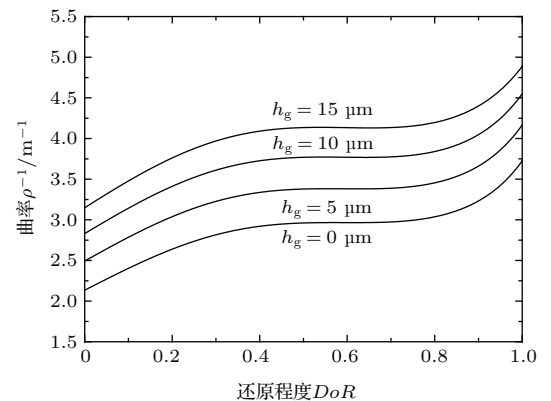


图4 室温 (25 °C) 下具有不同梯度层厚度的半电池曲率与还原程度的关系
Fig. 4. Curvature of half-cell as a function of DoR for various graded layer thickness at RT.

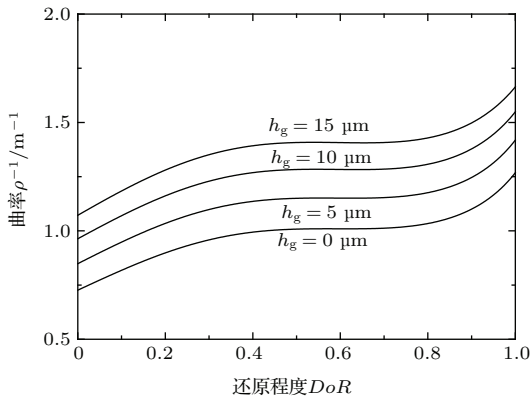


图5 还原温度(800 °C)下具有不同梯度层厚度的半电池曲率与还原程度的关系

Fig. 5. Curvature of half-cell as a function of DoR for various graded layer thickness at reduction temperature.

基于以上电池的材料属性不随温度变化的假设, 图6 a, b, c, d给出了不含梯度层的半电池在整个初始还原过程中的曲率变化情况. 其中a, b表示升温过程, 曲率变小; b, c表示还原过程, 曲率增大, 而b, c的大小取决于 DoR , 变化趋势可由图5描述; c, d表示降温过程, 曲率再次增大; a, d表示室温下曲率的增大, 可由图4描述. 在实际情况中, a, b和c, d通常是非线性的^[28]. a_1, b_1, c_1, d_1 表示梯度层厚度为10 μm的半电池在整个初始还原过程中的曲率变化. 显然梯度层的引入导致整个还原过程的曲率提高, 符合前述结论.

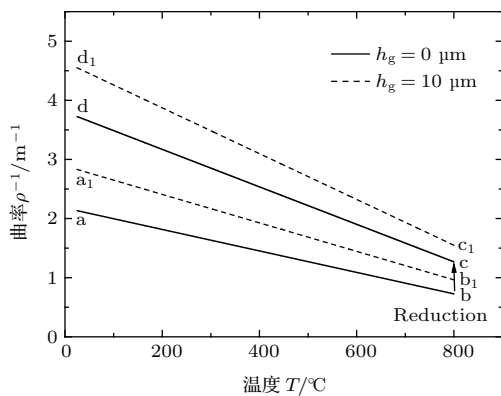


图6 半电池在初始还原过程中的曲率变化

Fig. 6. Curvature change of half-cell during initial reduction.

3.2 应力分布及变化

对于一个力学属性呈线性变化趋势的梯度层($n = 1$), 其厚度对室温下未还原的半电池中残余应力的影响如图7所示. 其中不含梯度层的半电

池电解质中的残余应力为-739—-746 MPa, 这与王霞等^[25]通过XRD方法测试的未还原半电池($\sim 10 \mu\text{m}$ YSZ/ $\sim 390 \mu\text{m}$ NiO-YSZ)中电解质在室温下的残余应力(-812 MPa)非常接近. 由图7可知, 由于梯度层的存在, 应力从梯度层/阳极支撑界面处的拉应力连续过渡到电解质/梯度层界面处的压应力. 尽管梯度层的力学性质呈线性变化, 但是应力的连续变化却是非线性的. 如果不存在梯度层($n \rightarrow \infty$), 阳极/电解质界面处的应力差值可以达到824 MPa. 梯度层的存在不仅缓解了界面处应力的急剧变化, 而且还缓解了电解质中的压应力, 并随着梯度层厚度的增加, 电解质中的残余压应力越来越小. 例如, 当梯度层厚度为15 μm时, 电解质中的残余应力降为-663—-653 MPa. 图8显示了线性变化趋势的梯度层($n=1$)为10 μm厚时, 不同

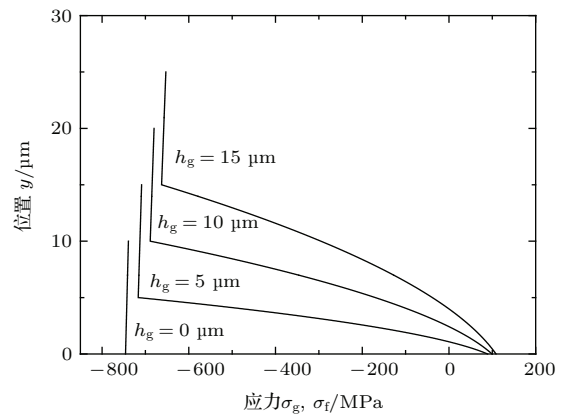


图7 室温(25 °C)下梯度层厚度对电解质及梯度层中残余应力分布的影响

Fig. 7. Residual stress distribution in graded layer and electrolyte with different graded thickness at RT showing effects of graded layer.

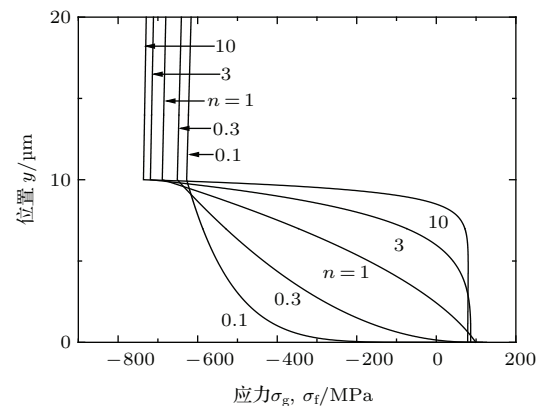


图8 室温(25 °C)下指数n对含10 μm厚梯度层的半电池残余应力分布的影响

Fig. 8. Residual stress distribution in graded layer and electrolyte with different exponent values, n at RT.

指数 n 情况下, 电解质及梯度层中的应力分布情况. 指数 n 对电解质中的残余应力的影响是非常显然的, 即随着 n 的增大, 电解质中的压应力也随之变大. 而梯度层中的应力分布则较为复杂. 需要指出的是, 梯度层中的应力变化并不总是单调的, 也就是说梯度层中的最大拉应力位置也并不总是发生在 $y = 0$ 处, 而是随 n 的增大可能发生在梯度层内, 并向 $y = h_g$ 移动. 类似梯度层中的应力分布已有相关报道 [15,22], 这里不再详述.

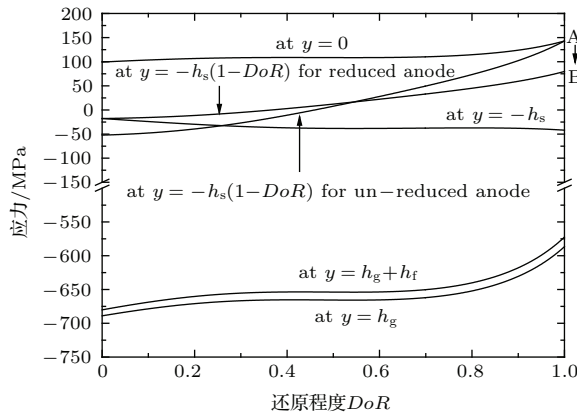


图9 室温 (25 °C) 下含 10 μm 厚梯度层的半电池在部分还原状态下的残余应力分布

Fig. 9. Profiles of residual stress in half-cell having graded layer thickness of 10 μm as a function of DoR at RT.

由于电池在初始还原过程中, 电解质、还原的阳极、未还原的阳极中的应力均为线性分布 [19], 并且, 当 $n < 1.5$ 时, 梯度层中的应力分布也为单调的 [15,22]. 那么对于具有任意 DoR 的半电池 ($n = 1$, $h_g = 10 \mu\text{m}$), 只要知道其上下表面 ($y = -h_s$, $y = (h_g + h_f)$) 及各界面 ($y = -h_s(1 - DoR)$, $y = 0$, $y = h_g$) 处的应力状态, 那么整个半电池的应力状态则很容易获得. 图9给出了具有任意 DoR 的半电池的应力分布. 由图可知, 在整个初始还原过程中, 梯度层/阳极支撑界面 ($y = 0$) 处始终具有最大的拉应力, 而电解质/梯度层界面 ($y = h_g$) 具有最大的压应力. 电解质中的压应力随 DoR 的增大而逐渐减小, 从初始状态 ($DoR = 0$) 的 -680 — -689 MPa 变为完全还原状态 ($DoR = 1$) 的 -572 — -587 MPa. 整个还原过程中支撑阳极的自由表面 $y = -h_s$ 处的压应力随 DoR 有一个轻微的提高, 从 -18 MPa 提高为 -42 MPa. 梯度层/阳极支撑界面 ($y = 0$) 处的应力在初始还原过程中有一个明显增加, 从初始状态 ($DoR = 0$) 的 99

MPa 增加为完全还原状态 ($DoR \rightarrow 1$) 的 143 MPa (图9中的A). 这种拉应力的增加对陶瓷材料是非常不利的, 已有文献表明 22% 孔隙率的 NiO-YSZ 的断裂应力为 (86.0 ± 21.5) MPa [1], 所以过大的拉应力可能导致阳极开裂, 造成电池损伤. 事实上, 图9中A点所示的状态是一种极限, 并不能达到. 因为当电池 $DoR = 1$ 时, 已不存在 NiO-YSZ 相, 此时, A 将转化为 B (79 MPa) 所示的状态. 因此, 实际中应保证电池被完全还原, 因为部分还原的电池 (特别当 $DoR \rightarrow 1$ 时) 在室温下可能受到损伤.

4 结 论

目前, 为了改善阳极支撑 SOFC 的电化学性能, CG-AFL 已得到发展. 研究 CG-AFL 对电池力学性能的影响对设计出结构更加可靠的 SOFC 具有重要意义. 本文通过将 CG-AFL 引入到多层系统模型中来, 建立了分析阳极支撑 SOFC 在初始还原过程中的力学分析模型, 并得到以下结论:

- 1) 阳极支撑 SOFC 半电池的曲率在初始还原过程中逐渐增大, 任意还原状态下的电池不存在曲率反转现象;
- 2) CG-AFL 的引入不能同时改善电池的曲率和残余应力, CG-AFL 能改善界面处的应力不连续现象, 使应力能连续地从阳极过渡到电解质, 同时缓解其热失配应力; 但是 CG-AFL 的引入却提高了电池的曲率; 类似地, 随指数 n 的增大, 曲率变小的同时却增加了电解质中的应力;
- 3) 含有 CG-AFL 的电池在部分还原状态下, 梯度层/阳极支撑界面 ($y = 0$) 处具有最大的拉应力, 而电解质/梯度层界面 ($y = h_g$) 具有最大的压应力, 且阳极中的最大拉应力可能导致电池受损.

参考文献

[1] Radovic M, Lara-Curzio E 2004 *Acta Mater.* **52** 5747
 [2] Atkinson A, Sun B 2007 *Mater. Sci. Tech. -Lond.* **23** 1135
 [3] Malzbender J 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 3407
 [4] Müller A C, Herbstritt D, Ivers-Tiffée E 2002 *Solid State Ionics* **152** 537
 [5] Kong J, Sun K, Zhou D, Zhang N, Mu J, Qiao J 2007 *J. Power Sources* **166** 337
 [6] Yang Y Z, Zhang H O, Wang G L, Xia W S 2007 *J. Therm. Spray Techn.* **16** 768

- [7] Wang Z, Zhang N, Qiao J, Sun K, Xu P 2009 *Electrochem. Commun.* **11** 1120
- [8] Mccoppin J, Barney I, Mukhopadhyay S, Miller R, Reitz T, Young D 2012 *J. Power Sources* **215** 160
- [9] Sun C Q, Fu Y Q, Yan B B, Hsieh J H, Lau S P, Sun X W, Tay B K 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2051
- [10] Zhang X, Hao F, Chen H, Fang D 2015 *Mech. Mater.* **91** 351
- [11] Zhong Z, Wu L Z, Chen W Q 2010 *Adv. Mech.* **40** 528 (in Chinese) [仲政, 吴林志, 陈伟球 2010 力学进展 **40** 528]
- [12] Su B, Yan H G, Chen J H, Chen G, Du J Q 2013 *Chin. J. Nonferrous. Met.* **23** 201 (in Chinese) [苏斌, 严红革, 陈吉华, 陈刚, 杜嘉庆 2013 中国有色金属学报 **23** 201]
- [13] Zhang K, Lu Y J, Wang F H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 064703 (in Chinese) [张凯, 陆勇俊, 王峰会 2015 物理学报 **64** 064703]
- [14] Duan B X, Li C L, Ma J C, Yuan S, Yang Y T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067304 (in Chinese) [段宝兴, 李春来, 马剑冲, 袁嵩, 杨银堂 2015 物理学报 **64** 067304]
- [15] Hsueh C H, Lee S 2003 *Compos. Part B: Eng.* **34** 747
- [16] Hsueh C 2003 *J. Cryst. Growth* **258** 302
- [17] Malzbender J, Wakui T, Steinbrech R W 2006 *Fuel Cells* **6** 123
- [18] Zhang T, Zhu Q, Huang W L, Xie Z, Xin X 2008 *J. Power Sources* **182** 540
- [19] Xiang Z, Haibo S, Fenghui W, Kang L, Jianye H 2014 *Fuel Cells* **14** 1057
- [20] Zhang N, Xing J 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103519
- [21] Zhang N 2007 *Thin Solid Films* **515** 8402
- [22] Zhang N, Chen J 2010 *Compos. Part B: Eng.* **41** 375
- [23] Williamson R L, Rabin B H, Drake J T 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 1310
- [24] Sun B, Rudkin R A, Atkinson A 2009 *Fuel Cells* **9** 805
- [25] Wang X, Wang F H, Jian Z Y, Gu Z P, Zhang K 2014 *Rare Metal Mat. Eng.* **43** 346 (in Chinese) [王霞, 王峰会, 坚增运, 顾致平, 张凯 2014 稀有金属材料与工程 **43** 346]
- [26] Atkinson A, Selçuk A 1999 *Acta Mater.* **47** 867
- [27] Sarantaridis D, Atkinson A 2007 *Fuel Cells* **7** 246
- [28] Malzbender J, Fischer W, Steinbrech R W 2008 *J. Power Sources* **182** 594
- [29] Selçuk A, Atkinson A 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 2029
- [30] Sarantaridis D, Chater R J, Atkinson A 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** B467
- [31] Tietz F 1999 *Ionics* **5** 129
- [32] Minh N Q 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 563
- [33] Ettler M, Timmermann H, Malzbender J, Weber A, Menzler N H 2010 *J. Power Sources* **195** 5452
- [34] Faes A, Hessler-Wyser A, Zryd A 2012 *Membranes* **2** 585
- [35] Fouquet D, Muller A C, Weber A, Ivers-Tiffée E 2003 *Ionics* **9** 103

Effect of continuously graded functional layer on curvature and residual stress of solid oxide fuel cell in initial reduction process*

Lu Yong-Jun Yang Yi Wang Feng-Hui[†] Lou Kang Zhao Xiang

(Department of Engineering Mechanics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

(Received 16 November 2015; revised manuscript received 22 January 2016)

Abstract

Solid oxide fuel cell (SOFC) is considered to be a highly efficient device to convert chemical fuels directly into electrical power. Because of multilayer composite arrangement of cells, mismatch of the thermal expansion coefficients, chemical/thermal gradient, or phase change of the materials will result in residual stresses, which are reflected in the pronounced bending of unconstrained cells and cause a reliable problem. Considerable efforts have been devoted to the analysis of residual stresses in an elastic multilayer system, and one of the efforts that are to improve not only electrochemical performance for high energy conversion efficiency but also long term stability, is to process a continuously gradient anode functional layer (CG-AFL) between dense electrolyte and porous anode. Hence to understand the stress distribution and deformation of the multilayer with a CG-AFL is needed for the cell design. As the chemical reduction takes place at the interface between NiO-YSZ and the previously reduced porous Ni-YSZ, a reduced layer, together with the unreduced layer and the electrolyte will cause the residual stresses to be re-distributed. In this paper, taking the CG-AFL into account, the curvature and residual stresses of half-cell during reduction are analyzed. The results show that the curvature of half-cell with a CG-AFL increases as the reduction process. And the curvature would also increase as the thickness of the CG-AFL increases, and decrease with the increase of the index of power function that expresses young's modulus and thermal expansion coefficient of gradient layer. The residual stresses among the layers are correspondingly influenced by the thickness of the gradient layer, the index of power function and reduction extent. When taking power function as a linear function, the gradient layer obviously reduces the residual stress in the electrolyte. However, the increase of the index in power function will cause the increase of electrolyte residual stress. These mentioned analyses reveal that the CG-AFL cannot offer a solution that simultaneously improves the residual stress and curvature in a half-cell in terms of thickness and profile exponent of CG-AFL, i.e., the mitigation of residual stress will give rise to the increase of curvature, and vice versa. On the other hand, for part-reduced half-cell, the maximum tensile stress is found at anode/gradient layer interface in anode layer, which may facilitate structural failure since tensile residual stress is so high that it reaches the fracture strength of anode material. Consequently, it is important to ensure that the anode is fully reduced in practice. In conclusion, the existing gradient layer is helpful for enhancing the cell reliability via suitable design.

Keywords: solid oxide fuel cell, graded functional layer, curvature, residual stress

PACS: 81.05.Zx, 82.45.Mp, 82.47.Ed, 46.70.Hg

DOI: 10.7498/aps.65.098102

* Project supported by the Seed Foundation of Innovation and Creation for Graduate Students in Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. Z2015087), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11372251, 11572253) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 3102014JCQ01040).

† Corresponding author. E-mail: fhwang@nwpu.edu.cn