

中温天然气燃料电池复合阳极 $\text{NiO-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 的制备和性能研究

李茂华 刘瑞泉*

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用共压-共烧结的方法制备了以 $\text{NiO-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 复合阳极为支撑、以 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)为电解质、以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)为复合阴极的单电池,在 400~700 °C 范围内,以加湿天然气(3% H_2O)为燃料气,氧气为氧化气,测试了电池的放电性能。利用 XRD、SEM、EDX 等手段对复合阳极进行结构、化学相容性、微观形貌和碳元素分析。分析结果表明,符合阳极具有较好的化学相容性,且阳极和阴极具有较好的孔隙、孔道结构。EDX 测试结果表明有少量的碳沉积。在 600 °C 进行了电池的稳定性测试。测试结果表明,该电池在 13 h 的测试过程中功率无明显衰减,具有较好的稳定性。复合阳极单电池在 600 °C 得到最大电流密度,为 $215.49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$;最大功率流密度为 $44.85 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 中温固体氧化物燃料电池; 天然气; NiO/LSCM/SDC ; 复合阳极

中图分类号: O611.4; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)02-0195-06

$\text{NiO-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Composite Anode for Natural Gas in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell

LI Mao-Hua LIU Rui-Quan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: Anode-supported solid state fuel cells (SOFCs) based on composite anode $\text{NiO-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ were fabricated by dry-pressing process. The composite cathode and electrolyte were consisted of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), respectively. The performance of single cell used humidified natural gas(3% H_2O) as fuel and oxygen was tested as oxidant was tested from 400 °C to 700 °C. The chemical stability, microstructures and carbon deposition have been investigated using XRD, SEM, EDX. The results show that composite anode and composite cathode are with better pore microstructure, and the composite anode has good chemical compatibility. EDX measurements showed only a small carbon peaks. We have also tested the stability of the single cell at 600 °C for 13 h. The results show that the composite anode exhibits better stability and no degradation is observed in 13 h testing periods. The result of performance tests indicate that the maximum output current density and power density are $215.49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $44.85 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 600 °C, respectively.

Key words: IT-SOFC; natural gas; NiO-LSCM/SDC ; composite anode

收稿日期:2007-09-03。收修改稿日期:2007-12-07。

国家自然科学基金资助项目(No.50662055)。

*通讯联系人。E-mail:liu.rq@163.com

第一作者:李茂华,男,29岁,硕士研究生;研究方向:固体氧化物燃料电池。

0 引言

进入 21 世纪,人们面临的重要问题之一就是有效利用能源的同时减少环境的污染。世界各国都在探索能够高效、洁净的利用能源的新技术。燃料电池作为至今发现的能量转化率最高(单循环时可达 60%;总体效率可达 85%^[1])的燃料利用技术,在世界范围内得到了普遍关注。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将燃料气体和氧化气体之间反应的化学能转变为电能的全固态组件的新型能源利用方式。传统的 SOFC 以氢气为燃料,YSZ 为电解质,由于其操作温度较高,对各个部件的要求苛刻,因而使其应用受到限制。以氢气作为燃料气价格昂贵,并且存在储存困难和操作安全性差等缺点,因此为了解决上述问题,人们一直在研究燃料范围广泛的中低温燃料电池。

以甲烷、生物制气等碳氢燃料为燃料气的固体氧化物燃料电池因其具有燃料气易获得,能量密度高等优点受到广泛关注。Murray、Gorte、Liu 等采用不同阳极进行了以甲烷等碳氢燃料为燃料气的固体氧化物燃料电池的性能研究^[2-4],展示了碳氢燃料直接作为燃料气在 SOFC 中的巨大应用前景。属于钙钛矿(ABO₃)型材料的 La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Mn_yO_{3-δ}(LSCM),因其结构独特而具有较高的电子电导率和良好的重整性能,并且可能解决碳氢燃料直接固体氧化物燃料电池中较为严重的积碳问题,因此被看作最有发展前景的阳极材料之一^[5,6],但因其催化活性较低,阳极极化作用较大等缺点影响了使用前景。而稀土元素掺杂的 CeO₂ 在还原气氛中具有电子-离子混合导电性^[7,8],同时对碳氢燃料具有较高的催化活性^[9-11],基于以上考虑,本文制备了以 NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} 复合阳极为支撑,Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(GDC)为电解质,La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(LSCF)-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(GDC)为复合阴极的单电池,研究其在中温条件下以天然气为燃料的电池性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

La₂O₃(上海跃龙,纯度为 99.99%)、Gd₂O₃(上海跃龙,纯度为 99.99%)、Sm₂O₃(上海跃龙,纯度为 99.99%)、硝酸锶(天津市河东区红岩试剂厂,分析纯)、碳酸锰(天津市博迪化工试剂厂,分析纯)、硝酸铁(天津市光复精细化工研究所,分析纯)、硝酸铬(天津市东丽区天大化学试剂厂,分析纯)、硝酸铈铵(上海帝阳化工有限公司,分析纯)、硝酸钴(天津福晨化学试剂厂,分析纯)、柠檬酸(湖北化工科技开发公司武汉华飞试剂厂,分析纯)、Ag-Pt 浆(西安宏星电子浆料有限公司)。

管式炉、高温硅钼炉(KSL-1700X 合肥科晶)、X 射线衍射仪(日本 MAC 公司,M18XCE)、扫描电子显微镜(德国 LEO-1430VP)、X 射线能谱仪(英国 OXFORD,INCA 200)、台式压片机(日本 SHIMADZU SSP-10A)、数字型万用表(MASTECH MY-61)。

1.2 电极材料的制备

Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}(SDC)、La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}(LSCM)、Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(GDC)、La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(LSCF)等均采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备^[12-14],NiO 粉体采用 Ni(NO₃)₂ 热分解方法制备。

1.3 单电池的制备

(1) 先将 NiO、SDC、LSCM 粉体分别按表 1 比例称取后,放置于玛瑙研钵中手工研磨(约 6 h)后得到复合阳极粉体。取一定质量的 GDC(0.3 g)电解质置于钢制模具中,再称取适量复合阳极粉体(1.0 g)覆盖在电解质上,于 165 MPa 压力下压制成直径为 25 mm,厚为 1.35 mm 圆片。然后置于高温硅钼炉中,按给定升温速率(5 °C·min⁻¹)升至 1 250 °C 烧结 6 h,得到直径约为 20 mm,厚为 0.85 mm 的阳极支撑的陶瓷片。

(2) 将 LSCF 粉体与 GDC 以 6:4 的质量比例混合,加入适量无水乙醇,在超声波中分散震荡 15 min,待其混合均匀后,除去无水乙醇,再加入适量的

表 1 不同单电池的组成

Table 1 Composition of different single cells

Cell	Composite anode / wt% (1.0 g)	Thickness of anode / mm	Electrolyte (0.3 g)	Thickness of electrolyte / mm	Composite cathode / wt%
A	NiO(50)-LSCM(10)+SDC(40)	0.65	GDC	0.2	LSCF(60)+GDC(40)
B	NiO(50)-LSCM(20)+SDC(30)	0.65	GDC	0.2	LSCF(60)+GDC(40)
C	NiO(50)-LSCM(30)+SDC(20)	0.65	GDC	0.2	LSCF(60)+GDC(40)
D	NiO(50)-LSCM(40)+SDC(10)	0.65	GDC	0.2	LSCF(60)+GDC(40)

由松油醇和乙烯纤维素(4:2,质量比)混合制成的黏结剂,制成阴极浆料。将制成的阴极浆料涂于阳极支撑的陶瓷片的电解质一侧,放置72 h自然风干,然后置于高温硅钼炉中,按给定升温速率(5 °C·min⁻¹)升至1150 °C二次烧结1.5 h后,得到厚度约为1.02 mm的单电池片。然后在两极用Ag-Pt网作为集流体,研究不同单电池的性能(组成如表1所示)。

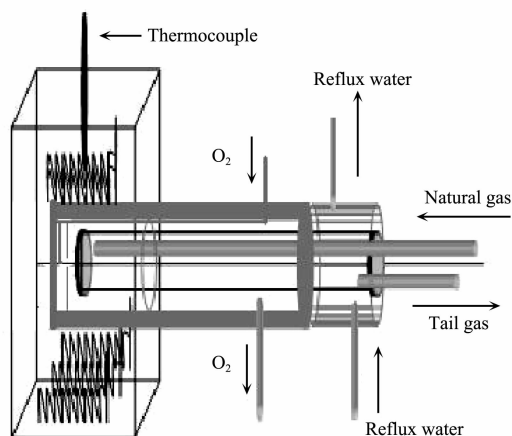
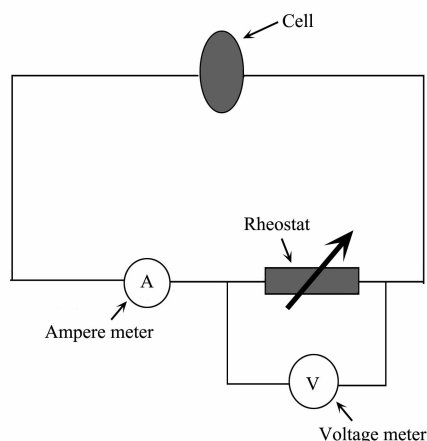


图1 实验装置图和测试电路图

Fig.1 Setup and circuit diagram for the experiment

1.4 电池测试装置图及测试电路图

测试前,先将制备的单电池片用超声波清洗干净,电池和铜导线之间用铂丝连接,然后将单电池片用高温水泥胶固定在陶瓷管横断面上,以加湿天然气(3% H₂O)为燃料气,氧化剂为O₂,测试电池NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} | GDC | LSCF-GDC的性能,测试装置图和测试电路图如图1。



1.5 电极材料的结构分析和电化学性能测试

合成的粉末采用日本MAC公司M18XCE型X射线衍射仪(铜靶,波长0.154 056 nm)进行结构分析和化学相容性分析,利用德国LEO-1430VP扫描电子显微镜(SEM)和英国OXFORD INCA 200能谱仪(EDX)进行电极的微观型貌和成分分析。电池测试条件为加湿天然气(3% H₂O)为燃料气,流速为50 mL·min⁻¹,氧化剂为O₂,流速为40 mL·min⁻¹,测试温度范围400~700 °C。

2 结果与讨论

2.1 粉体结构物相分析和化学相容性分析

图2为溶胶凝胶法制备的La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}在750,1000,1250 °C的XRD图,从图中可以看出在750 °C时有杂峰,随着温度的升高,衍射峰的位置没有发生变化,表明晶体结构没有改变,但是样品的半峰宽度减小,衍射峰趋于尖锐,强度增大,样品在1000 °C已经基本形成钙钛矿结构。在1250 °C时,杂峰消失,形成钙钛矿结构,与La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}在1400 °C固相法制备的粉体结构相同^[15]。

图3为复合阳极(NiO:LSCM:SDC=5:2:3)在1250 °C烧结6 h后的XRD图(其余3组复合阳极XRD图与图3相同),从图中可看出无新峰出现,说明复合阳极

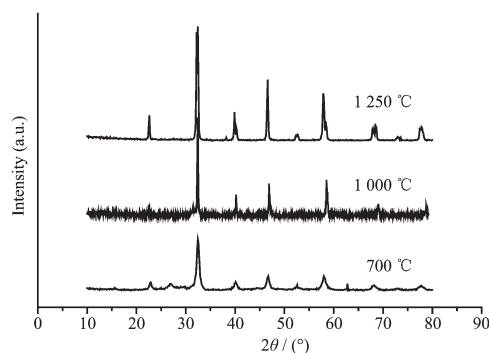


图2 LSCM在不同温度下的XRD图

Fig.2 XRD patterns of LSCM sintered at different temperature

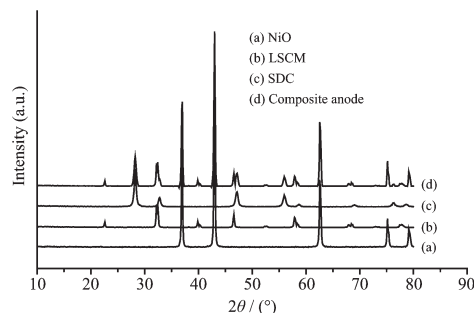


图3 复合阳极NiO:LSCM:SDC=5:2:3在1250 °C烧结6 h的XRD

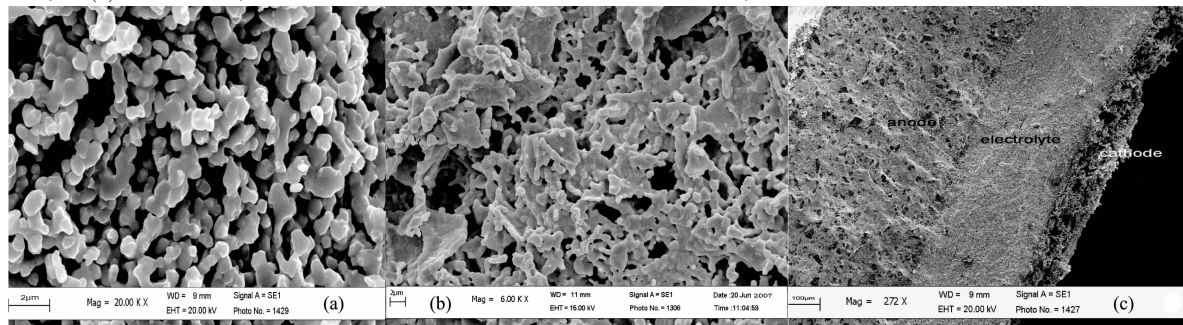
Fig.3 XRD patterns of composited anode NiO:LSCM:SDC=5:2:3 at 1250 °C for 6 h

材料之间未互相发生反应,具有较好的化学相容性。

2.2 电池微观型貌分析

图 4 为复合阳极(NiO:LSCM:SDC=5:2:3)的扫描电镜图,从(a)中可看出,还原后的阳极颗粒分布均

匀,骨架结构完好,具有较好的孔隙结构;由(b)可看出多孔 LSCF-GDC 复合阴极具有良好的孔道结构。由(c)可以看出单电池断面平整,电极与电解质烧结结合紧密,未发生分层现象。



(a) Reduced composited NiO-LSCM/SDC anode; (b) Composited LSCF-GDC cathode; (c) Section of single cell

图 4 单电池扫描电镜图

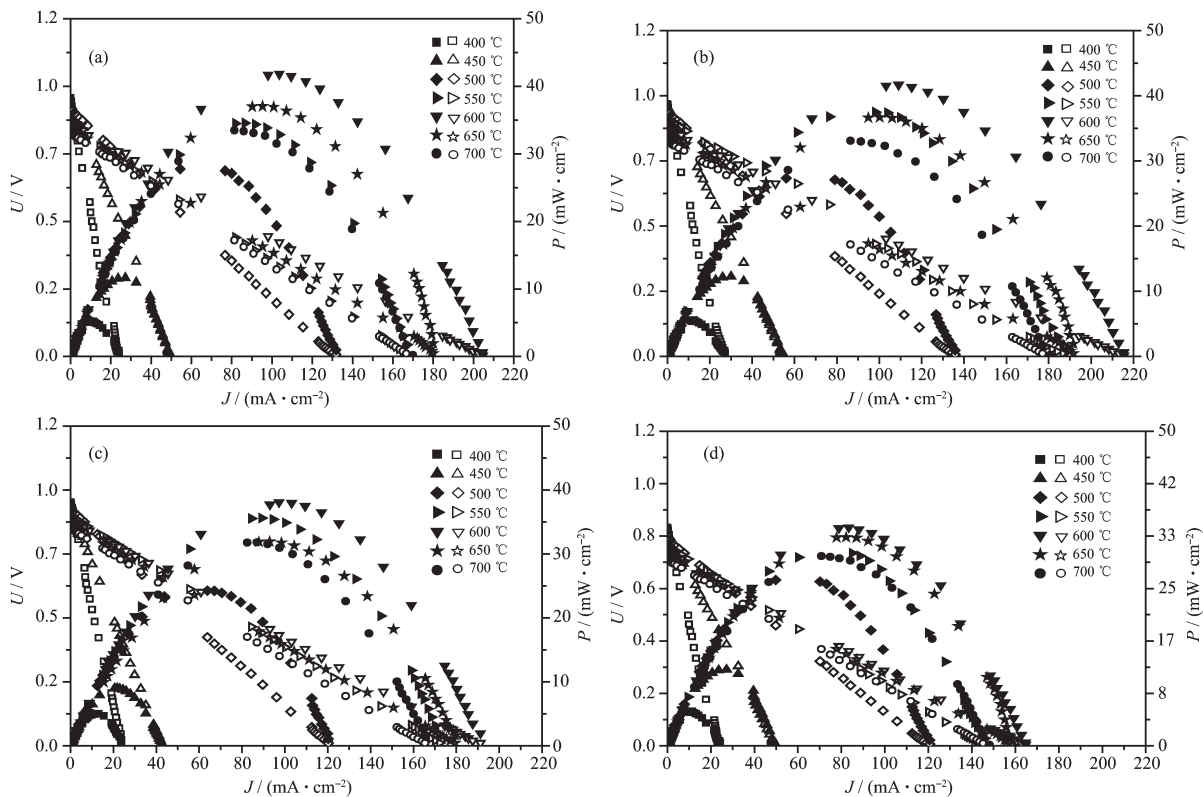
Fig.4 SEM images of single cell

2.3 电池性能测试

为了考察复合阳极的性能,我们分别测定了不同复合比例阳极单电池在 400~700 °C 时以天然气(3% H₂O)为燃料时的放电性能,并绘制了电流密

度-电压($J-U$)和电流密度-比功率($J-P$)曲线(见图 5)。

由图 5 中可以看出,不同复合比的单电池随着温度的升高,电流密度和比功率随之增大,在 600 °C 时,比功率和电流达到最大值。在 4 组单电池中,



(a) Cell A at different temperature; (b) Cell B at different temperature; (c) Cell C at different temperature; (d) Cell D at different temperature

Explanation: The dots of solid show the current density and power density at different temperature, and the hollow ones show the current and voltage at different temperature

图 5 不同复合比单电池在不同温度下的电化学性能

Fig.5 Performance of the different proportion single cell at different temperature

以 LSCM:SDC=2:3 的单电池 (电池 B) 性能最佳,在 600 °C 时, $I_{\max}=215.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $P_{\max}=44.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这是由于阳极中随着 LSCM 含量的增大,尽管能够改善天然气的内部重整,但同时也会增大阳极的电阻,使得单电池电阻增大^[13],同时由于 SDC 含量的减少,会降低阳极的氧离子电导率,也会降低阳极对天然气的催化性能。从而使电池输出性能降低。

2.4 电池稳定性测试

为了考察所组装的 SOFC 单电池的稳定性,我们测量了电池(B)在 600 °C 时的 $P-t$ 曲线(见图 6)。由图 6 中可看出,在 13 h 的测试过程中,电池的稳定性很好,没有发现明显的电性能衰减,证明在天然气(3% H₂O)通入阳极进行反应的过程中,电池性能在测试时间内基本保持稳定,说明电池在 600 °C 时具有较好的放电稳定性。

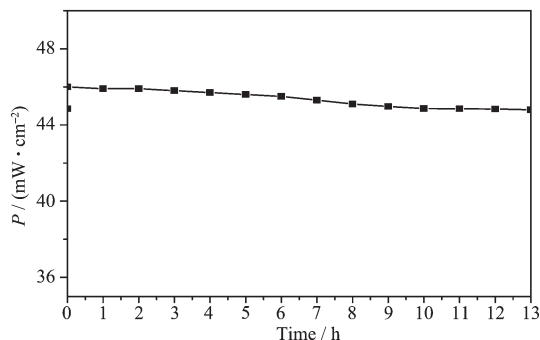


图 6 电池 B 在 600 °C 加湿天然气测试 13 h 的功率-时间曲线图

Fig.6 Plot of power versus time in wet natural gas at 600 °C for 13 h of cell B

2.5 能谱分析

图 7 为电池 B 在 600 °C 以加湿天然气为原料气测试 4 h 后的能谱图,从谱图上可看到有一微小

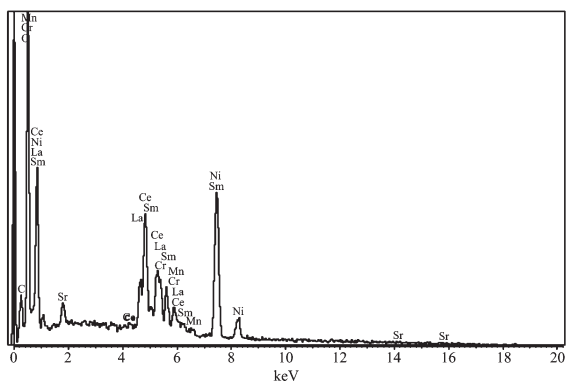


图 7 复合阳极在以天然气为燃料 600 °C 测试 4 h 后 X 射线能谱图

Fig.7 Energy dispersive X-ray analysis of the composite anode after cell testing in humidified nature gas for 4 h at 600 °C

碳峰生成。说明尽管加入了防积碳性能较好的 LSCM,但加入的 Ni 在促进天然气催化裂解的同时,也增大了积碳的可能性。随着温度的升高,裂解反应速率增大,积碳现象也随之加重,从而导致了 600 °C 之后电池放电性能降低。因此阳极积碳仍然是制约天然气燃料电池电性能的因素之一。

2.6 不同复合比单电池的电导率的计算

由电压随电流密度的变化关系,我们由公式: $\sigma = \frac{I}{U} \times \frac{L}{S}$ 计算出不同温度下 4 组电池的电导率(式中 I, U 分别为电池的电流和电压, $\frac{I}{U}$ 的值由电压-电流密度直线斜率的倒数求得, L, S 分别为单电池的厚度和面积)。由计算所得的数据对 $1000 \times T^{-1}$ 作图得图 8。

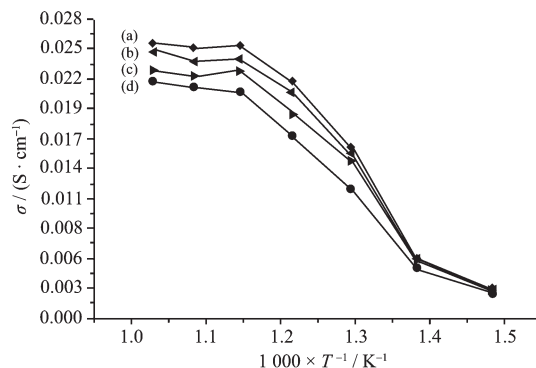


图 8 不同单电池电导率分析

Fig.8 Conductivity analysis of the different single cells

图 8 中 A、B、C、D 表示 4 组不同复合比单电池电导率随温度的变化关系,图中可看出随着温度的升高单电池电导率逐渐升高,在所测试的温度范围内,4 组电池呈现出 $\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C > \sigma_D$,结合图 8 和图 5 分析可得出:(1) 尽管电池 A 具有最大的电导率,但却没有得到最大的输出性能,原因在于虽然 LSCM 的含量增多会促进天然气的内部重整,并且能够提高电池的开路电压,但同时增大了阳极极化电阻^[13],单电池输出性能下降。(2) 阳极材料中 SDC 的作用是提供高的离子电导率,从而加速氧离子的传输过程。由于 SDC 含量的减少,降低了阳极的离子电导率,也降低了阳极对天然气的催化效果,故虽然电导率呈现出 $\sigma_A > \sigma_B > \sigma_C > \sigma_D$ 的趋势,但电池的电性能的最佳输出却在 NiO:LSCM:SDC=5:2:3 时出现,说明了影响电池的性能是由以上两因素所决定的。因此,合适的配比是获得高性能阳极的关键。

3 结 论

(1) 复合阳极 NiO-LSCM/SDC 在 1250 °C 烧结 6 h 后,各物质之间均未发生反应,说明复合阳极具有较好的化学相容性。

(2) 中温条件下, NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} 金属陶瓷复合阳极是以天然气为燃料的固体氧化物燃料电池较理想的阳极材料。采用共压烧结制备出的单电池,电极与电解质之间结合紧密,电池阳极和阴极具有良好的孔道结构。

(3) 制备的单电池 NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} 在 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}:Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} 质量复合比为 2:3 时具有最佳电性能,且在 600 °C 时的最大电流密度和功率密度分别达到 215.49 mA·cm⁻² 和 44.85 mW·cm⁻²。

(4) 单电池在 600 °C 以天然气(3% H₂O)为燃料气的 13 h 测试过程中,功率无较大衰减,具有较好的放电稳定性。

(5) X 射线能谱分析结果表明,在 600 °C 以天然气为原料测试的阳极材料中有少量的积碳生成,说明阳极积碳仍然是制约电池电性能的因素之一。

参考文献:

- [1] YI Bao-Lian (衣宝廉). *Fuel Cellan Efficient and Friendly Way of Power Source*(燃料电池高效、环境友好的发电方式). Beijing: Chemical Industry Press, **2000**.18
- [2] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. *Nature*, **1999**,**400**:649~651
- [3] Gorte R J, Park S, Vohs J M, et al. *Advanced Materials*, **2000**, **12**:1465~1469
- [4] Liu Jiang, Scott A. *Solid State Ionics*, **2003**,**158**:11~16
- [5] Zha S W, Tsang P, Cheng Z, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**,**178**:1844~1850
- [6] Liu R H, Ma W H, Wang H, et al. *Journal of Rare Earths*, **2005**,**23**:214~218
- [7] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, et al. *Solid State Ionics*, **1992**, **52**:165~172
- [8] Uchida H, Suzuki H, Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:615~620
- [9] Marina O A, Bagger C, Primdahl S, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**123**:199~208
- [10] Gorte R J, Kim H, Vohs J M. *J. Power Sources*, **2002**,**106**: 10~15
- [11] Steele B C H, Middleton P H, Rudkin R A. *Solid State Ionics*, **1990**,**40**:388~393
- [12] Liu R Q, Xie Y H. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:73~76
- [13] Cheng X J, Liu Q L, Khor K A, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**25**:34~40
- [14] Liu J B, Anne C C, Paulson S, et al. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:377~387
- [15] Tao S W, Irvine J T S. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:A252 ~A259

[1] YI Bao-Lian (衣宝廉). *Fuel Cellan Efficient and Friendly*