

中温固体氧化物燃料电池铁系 阳极催化剂的性能研究

林圀辰, 罗凌虹, 吴也凡, 程 亮, 石纪军, 孙良良

(景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333001)

摘 要:采用水系流延法制备多孔氧化钇稳定氧化锆(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)流延片与有机流延法制备 YSZ 电解质薄膜, 经叠压共烧后获得多孔 YSZ/致密 YSZ 薄膜复合基体。通过化学浸渍法分别在复合基体多孔 YSZ 层内浸渍了 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液来制备浸渍阳极 SOFC 单电池 (以 LSM+YSZ 为阴极)。初步研究了铁系阳极催化剂的性能, 测试了不同阳极 SOFC 单电池在不同温度下的电性能并采用 SEM 观察了不同浸渍阳极的形貌。进一步对 Co-YSZ 和 Ni-YSZ 阳极单电池的抗积碳性能进行了测试与比较。结果表明: 在氢气气氛中钴的催化活性最高, 镍次之, 铁最差; 在乙醇气氛中钴的催化活性仍要好于镍, 而且 Co-YSZ 阳极单电池的抗积碳性要明显优于 Ni-YSZ 阳极单电池。铁系催化剂中 Co 的催化性能和抗积碳性能最佳。

关键词:流延法; 浸渍工艺; 铁系阳极催化剂

中图分类号: TQ426.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-254-05

进入 21 世纪以来, 人类对能源的需求日益加剧。固体氧化物燃料电池 (SOFC) 作为一种新型的能量转换装置, 由于该结构稳定、能量转换效率高, 因而受到广泛关注, 成为最有发展前景的发电技术之一^[1,2]。

本研究采用阳极支撑薄膜电解质的结构设计, 该结构不仅降低了在中低温条件下氧化钇稳定氧化锆 (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 电解质的欧姆损失, 而且支撑体多孔结构的设计利于采用浸渍法将各种不同的纳米量级的催化剂颗粒引入到多孔结构中, 从而获得不同的浸渍阳极。通过在支撑体多孔层上浸渍不同类型的阳极催化剂, 可以研究各种不同类型的 SOFC 阳极催化剂, 寻找到适合作为中温 SOFC 的阳极催化剂^[3]。通过采用化学浸渍工艺还可极大的拓展阳极中三相反应区 (TPB), 提高阳极的电化学性能^[4,5]。

鉴于 Fe、Co、Ni 为主要活性成分的纳米金属及其金属氧化物已经开始逐渐成为 SOFC 阳极催化剂, 而且铁系过渡金属纳米材料具有纳米材料特有的表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等基本特性, 使其在催化剂领域有着广泛的应用前景^[6-8]。例如: 屠赛琦采用微乳液法制备了一系列的 Fe、Co、Ni 的纳米催化材料, 初步研究了这些材料对乙醇燃料电池的阳极氧化的催化作用^[9]; 毛思萌初步

研究了铁钴镍氧化物纳米粉作为硫-氧 SOFC 阳极催化剂的性能^[10]。非贵金属材料的催化剂是 SOFC 电池商品化的关键^[11]。因此, 对于中温 SOFC 铁系阳极催化剂的探究具有较大的研究价值。

1 实 验

以 8YSZ 粉体 (九江泛美亚公司) 和聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA ($D_{50}=5.0 \mu\text{m}$, 苏州综研化学有限公司) 造孔剂为原料, 分别采用水系流延法制备多孔 YSZ 流延片与有机流延法制备 YSZ 电解质薄膜, 经叠压后共烧获得多孔 YSZ/致密 YSZ 薄膜复合基体。其具体步骤如下: 在聚丙烯酸 (PAA) 水溶液中加入一定量的 YSZ 粉体和改性后的 PMMA 造孔剂, 快速球磨, 使浆料混合均匀, 再加入粘结剂聚乙烯醇 (PVA) 和增塑剂聚乙二醇 (PEG), 球磨混合后获得多孔 YSZ 流延浆料, 通过流延成型制备出多孔 YSZ 流延片。利用压片机将 YSZ 电解质薄膜 (YSZ 流延浆料的制备在以前的工作中已有报道) 与多孔 YSZ 流延片叠压, 保压 1 min (压力为 8 MPa), 制得多孔 YSZ/致密 YSZ 薄膜复合基体的素坯片, 最后在 1530 °C 高温下共烧获得多孔 YSZ/致密 YSZ 薄膜复合基体。然后采用化学浸渍工艺将铁、钴、镍的硝酸盐溶液分别浸渍到复合基体

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51262015, 51462011); 江西省教育厅科技落地计划 (KJLD13072)

作者简介: 林圀辰, 男, 1990 年生, 硕士, 景德镇陶瓷大学, 江西 景德镇 333001, E-mail: swxf116@sina.com

多孔 YSZ 层中，浸渍液溶度均为 1 mol/L。试样在 850 °C 下灼烧保温 1 h，使硝酸盐分解。经过多次浸渍焙烧，从而获得阳极支撑型的 SOFC 半电池。通过对焙烧后的样品称重计算其浸渍量，最后分别得到 Fe₂O₃ 的浸渍量为 30.26%（质量分数）的半电池、Co₂O₃ 浸渍量为 31.25% 的半电池、NiO 浸渍量为 34.67% 的半电池。

采用丝网印刷法在阳极半电池 YSZ 电解质薄膜上涂覆 LSM-YSZ 复合阴极，在 1180 °C 下烧制 2 h 获得单电池，其中电解质厚度约为 20 μm，阳极厚度约为 490 μm，阴极厚度约为 20 μm。在氢气条件下还原得到金属陶瓷阳极。利用电化学工作站，先以 H₂ 为燃料，分别在 650、700、750、800 和 850 °C 下，测试了 3 种不同阳极的单电池（YSZ+Fe//YSZ//LSM-YSZ、YSZ+Co//YSZ//LSM-YSZ、YSZ+Ni//YSZ//LSM-YSZ）的电化学性能（*I-V* 和 *I-P* 曲线），然后再继续以乙醇为燃料，分别在 700、750、800 °C 下，测试 2 种不同阳极的单电池（YSZ+Co//YSZ//LSM-YSZ、YSZ+Ni//YSZ//LSM-YSZ）的 *I-V* 和 *I-P* 曲线，同时表征了这 2 种电池的抗积炭性能。

采用上海海康公司产 JA203N 型电子天平对阳极浸渍增重进行称量，Archimedes 排水法测量样品的开口孔隙率。采用日本 JEOL 公司产 JSM-6700F 型发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。采用上海辰化仪器有限公司 CHI604C 型电化学工作站对电性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 单电池阳极的显微结构

图 1 为浸渍前后的阳极显微结构，其中图 1a 为浸渍前多孔 YSZ/致密 YSZ 薄膜复合基体的多孔 YSZ 层的 SEM 照片，图 1b, 1c, 1d 分别为不同催化剂的阳极经高温测试后的 SEM 照片。从图 1a 的 SEM 显微结构照片中可以看出，作为支撑体的多孔 YSZ 层，具有多孔结构，孔洞分布均匀，孔洞间相互连通，经测量开口孔隙率为 45%（体积分数）。浸渍的铁、钴、镍填充在多孔 YSZ 的孔洞中，其浸渍阳极的形貌有明显的不同。从图 1b 中可以看出 Fe 颗粒发生了大面积的团聚，电极相间的连续性被破坏，导致阳极内三相界面的面积减小。从图 1c 中可以看出 Co 的颗粒为多孔蜂窝状，具有开放的介孔结构，但 Co 颗粒之间没有形成较好的连续性，导致阳极电子电导率相对较低，且 Co 颗粒团聚在孔洞内，这可能阻塞电极内的气体传输和电子传导，反而引起电池整体输出性能降低。从图 1d 中可以看出球状纳米 Ni 颗粒均匀分布在多孔 YSZ 孔洞内，纳米 Ni 颗粒之间的连续性好，能够有效拓展

阳极内的 TPB，有利于电化学反应的进行。在较高温度下热分解前驱物制备 Fe、Co、Ni 金属催化剂以及在单电池还原运行过程中，金属催化剂颗粒易发生团聚，导致形貌发生变化。因此，发展能够有效控制合成具有特定尺寸和形貌、结构良好、性能优异的 Fe、Co、Ni 纳米金属结构的新方法以及提高气孔率并浸渍高活性催化剂是后续工作的重点。

2.2 单电池在氢气条件下的电性能

图 2、图 3 及图 4 分别为 3 种不同阳极的单电池在氢气气氛下的电性能曲线。从图 2 和图 3 中可以看出，Fe-YSZ 和 Co-YSZ 阳极单电池在 650~850 °C 的温度区间内，最大功率密度随温度升高先增大后减小，电池两极的阻抗随温度的升高先减小后增大。Fe-YSZ 阳极单电池在 650、700、750、800 和 850 °C 测试温度下的最大功率密度分别为 0.06、0.09、0.26、0.15 和 0.12 W/cm²，极化阻抗 R_p 分别为 3.02、2.22、0.8、1.05 和 1.5 Ω·cm²。可见，Fe-YSZ 阳极中浸渍的金属 Fe 纳米颗粒在 800 °C 下已出现团聚，使得 800 °C 下电池的性能反而比 750 °C 的性能要低。Co-YSZ 阳极单电池在 650、700、750、800 和 850 °C 下的最大功率密度分别为 0.28、0.4、0.54、0.52 和 0.49 W/cm²，极化阻抗 R_p 分别为 1.07、0.52、0.25、0.26 和 0.28 Ω·cm²。比较测试数据可知 Co 纳米颗粒同样在 800 °C 下出现了团聚，使得 800 °C 下的性能反而比 750 °C 要低。当测试温度为 800 和 850 °C 时，Co-YSZ 和 Fe-YSZ 阳极单电池的最大功率密度随温度的升高而减小，这是因为 Co 和 Fe 纳米颗粒发生严重的团聚，随着温度的升高会降低电子传导。从图 3a

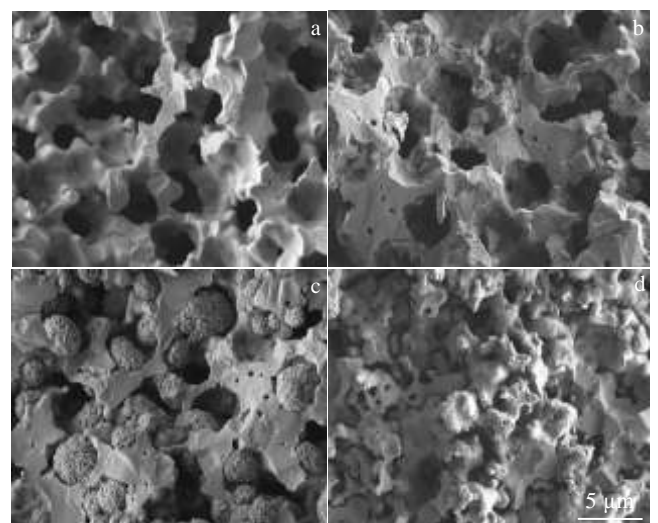


图 1 浸渍前后的阳极微观结构

Fig.1 Microstructures of anode before and after impregnation: (a) porous YSZ layer of composite matrix, (b) Fe-YSZ

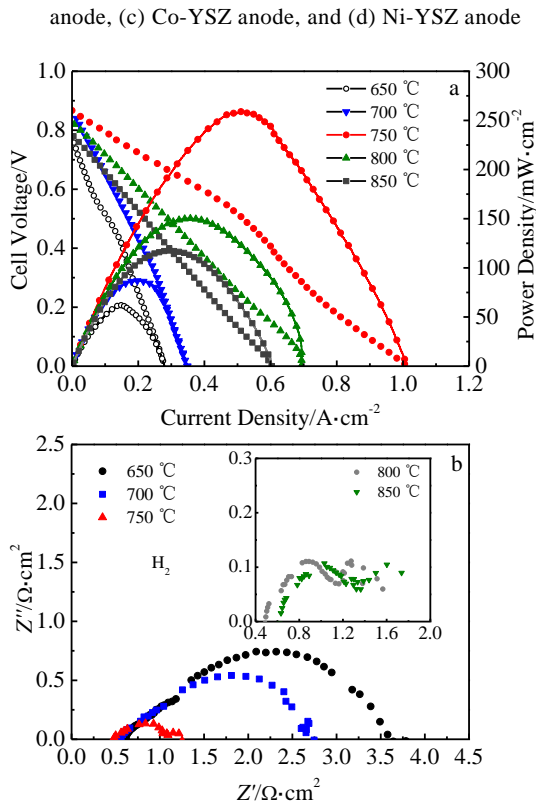


图 2 Fe-YSZ 阳极单电池在氢气气氛中 *I-V-P* 曲线及阻抗谱图
Fig.2 *I-V-P* curves (a) and EIS (b) of Fe-YSZ anode single cell in hydrogen

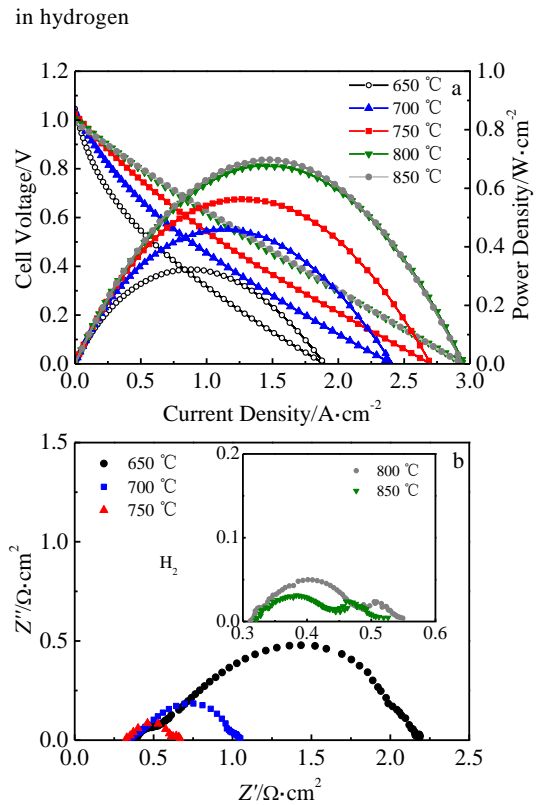


图 4 Ni-YSZ 阳极单电池在氢气气氛中 *I-V-P* 曲线及阻抗谱图
Fig.4 *I-V-P* curves (a) and EIS (b) of Ni-YSZ anode single cell in hydrogen

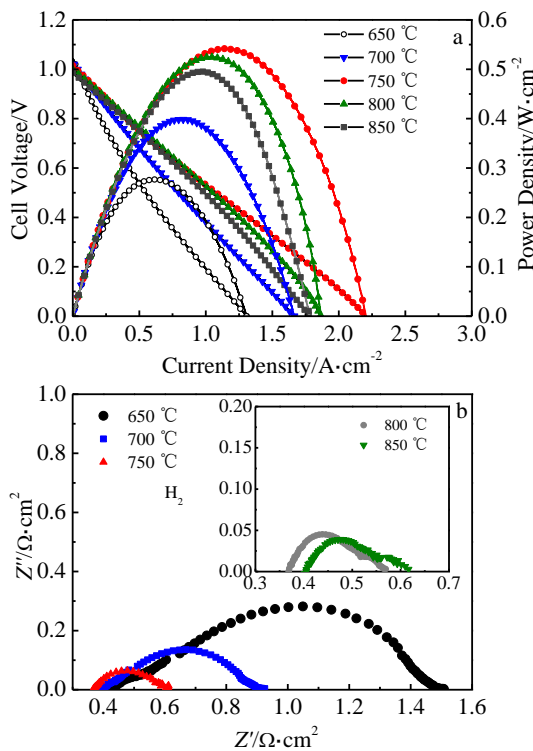


图 3 Co-YSZ 阳极单电池在氢气气氛中 *I-V-P* 曲线及阻抗谱图
Fig.3 *I-V-P* curves (a) and EIS (b) of Co-YSZ anode single cell

的 *I-V-P* 曲线中可以看出在高电流密度情况下，会产生严重的浓差极化，使得电池输出电压随电流密度的增大而急剧下降，进而限制电池获得更佳的性能。从图 4 中可以看出，Ni-YSZ 阳极单电池在 650~850 °C 的温度区间内，最大功率密度随温度升高而增大，电池两极的阻抗随温度的升高而相应减小。在 650、700、750、800 和 850 °C 下的最大功率密度分别为 0.32、0.46、0.56、0.67、0.69 W/cm²；极化阻抗 R_p 分别为 1.8、0.7、0.35、0.24、0.2 Ω·cm²。当测试温度为 850 °C 时，功率密度相比之前提升较小，这可能是因为 Ni 颗粒在 850 °C 下发生轻微的团聚，进而限制电池性能的提升。这组单电池的性能普遍比较高，是因其欧姆电阻较小的原因。在电池制备过程中，LSM-YSZ 阴极的印刷过程完全一致，可将阴极的极化阻抗视为基本一样，因此浸渍 3 种不同催化剂的 SOFC 阳极具有明显不同的阻抗。通过对比 3 种不同阳极单电池在不同温度下的极化阻抗，可知浸渍了 3 种不同催化剂 SOFC 阳极中，Co-YSZ 阳极极化阻抗最低，Ni-YSZ 阳极其次，Fe-YSZ 阳极最高。由此可知钴的催化活性最好，其余 2 种的催化活性为：Ni>Fe。虽然 3 种不同催化剂的 SOFC 阳极中，Co-YSZ 的阻抗最小，

但 Ni-YSZ 阳极的 Ni 颗粒之间的连续性最佳，其阳极电子传导能力也最佳，Ni-YSZ 阳极的单电池功率密度最高，随着温度升高而越明显。

2.3 单电池在乙醇条件下的电性能

Co-YSZ 和 Ni-YSZ 阳极单电池在氢气条件下测试完之后，紧接着以湿乙醇 ($nH_2O/CH_3CH_2OH=3:1$) 为燃料进行测试。图 5 和图 6 分别为 Co-YSZ 和 Ni-YSZ 阳极单电池以湿乙醇为燃料的电性能曲线。从图 5 和图 6 中可以看出，Ni-YSZ 和 Co-YSZ 阳极单电池在 700~800 °C 的温度区间内，电池的最大功率密度随温度升高而增大，电池两极的阻抗随温度升高而减小。Co-YSZ 阳极单电池在 700、750、800 °C 下最大功率密度分别为 0.05、0.09、0.12 W/cm²，极化阻抗分别为 1.2、1.06、0.52 Ω·cm²。Ni-YSZ 阳极单电池在 700、750、800 °C 下最大功率密度分别为 0.05、0.09、0.2 W/cm²，极化阻抗分别为 2.39、1.16、0.64 Ω·cm²。Co-YSZ 阳极极化阻抗仍最低，可知在乙醇气氛下，钴的催化活性仍要好于镍。

图 7 为 Co-YSZ 和 Ni-YSZ 阳极单电池在乙醇水蒸气运行下的放电稳定性曲线。从图 7a 中可知 Co-YSZ 阳极单电池在电压为 0.67 V 的情况下放电，6 h 内电性能衰减相对较慢，衰减率为 1%/h。从图 7b 中可以看出 Ni-YSZ 阳极单电池在电压为 0.8 V 的情况下放电 30 min 内电性能急剧下降，最后已基本衰竭。可

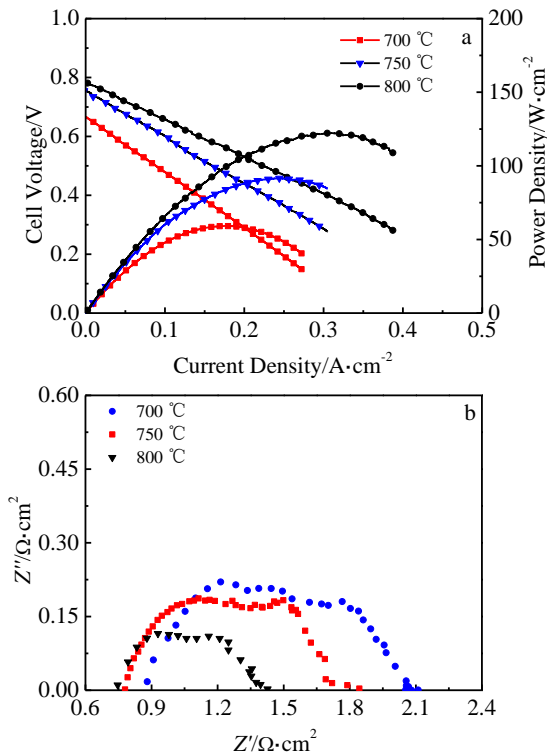


图 5 Co-YSZ 阳极单电池在乙醇气氛中 *I-V-P* 曲线及阻抗谱图
Fig.5 *I-V-P* curves (a) and EIS (b) of Co-YSZ anode single cell

in alcohol

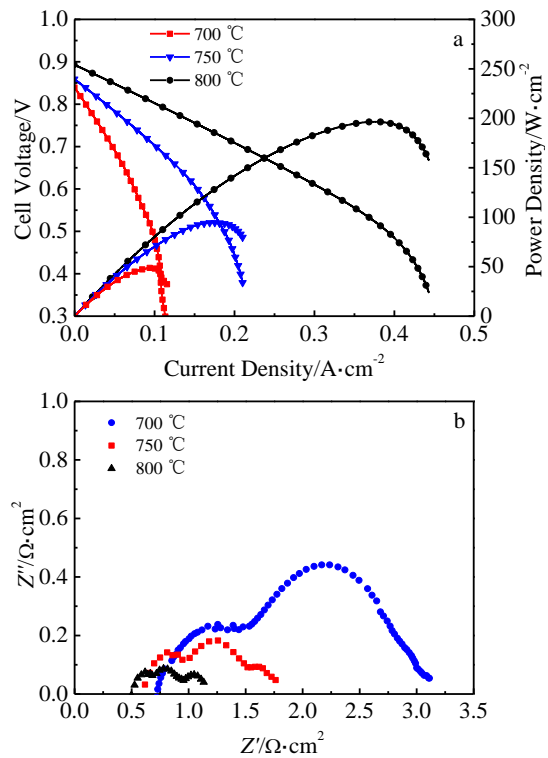


图 6 Ni-YSZ 阳极单电池在乙醇气氛中 *I-V-P* 曲线及阻抗谱图
Fig.6 *I-V-P* curves (a) and EIS (b) of Ni-YSZ anode single cell in alcohol

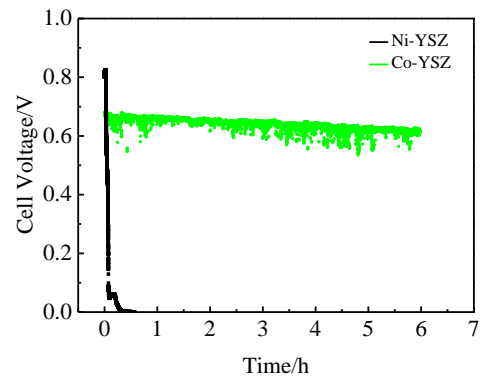


图 7 不同单电池运行稳定性曲线
Fig.7 Stability curve of different single cells: (a) Co-YSZ anode single cell and (b) Ni-YSZ anode single cell

知 Ni-YSZ 阳极单电池在运行期间，阳极发生了严重的积碳现象。通过对比发现 Co-YSZ 阳极单电池的抗积碳性要明显优于 Ni-YSZ 阳极单电池。

3 结 论

1) 单电池在较高温度下运行的过程中，Fe、Co、

Ni 纳米颗粒发生了不同程度的团聚。Fe 和 Co 颗粒在 800 °C 以上发生了大面积的团聚, 电极相间的连续性被破坏, 导致阳极内三相界面的面积减小, 电池的电性能变差; Ni 颗粒在 850 °C 会发生轻微的团聚, 但连续性依然较好, 与 YSZ 之间形成了连通的网路结构, 获得较高的电化性能。

2) 在氢气气氛下, 浸渍 Fe、Co、Ni 3 种不同催化剂的 SOFC 阳极具有明显不同的阻抗。Fe-YSZ 阳极单电池的极化阻抗 R_p 最大; Co-YSZ 阳极单电池其次; Ni-YSZ 阳极单电池最小。可知钴的催化活性最好, 镍次之, 铁最差。

3) 在乙醇气氛下, Co-YSZ 阳极单电池的极化阻抗 R_p 要小于 Ni-YSZ 阳极单电池, 可知在乙醇气氛下钴的催化活性仍要优于镍。Ni-YSZ 阳极单电池的电性能在 30 min 内急剧下降, 最后已基本衰竭, 而 Co-YSZ 阳极单电池在 6 h 衰减率仅为 1%/h, 其阳极抗积碳性要优于 Ni-YSZ 阳极单电池。

参考文献 References

- [1] Fernandes A, Woudstra T, Wijk A V *et al.* *Applied Energy*[J], 2016, 173: 13
- [2] Elmer T, Worall M, Wu S *et al.* *Energy Conversion & Management*[J], 2016, 124: 29
- [3] Lee M J, Jung J H, Zhao K *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(7): 1771
- [4] Ding D, Li X, Lai S Y *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2014, 7: 552
- [5] Jiang S P. *Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37: 449
- [6] Zhang Zhikun(张志琨), Cui Zuolin(崔作林). *Nanometer Technology and Nanometer Materials*(纳米技术与纳米材料) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000
- [7] Fernandes A, Woudstra T, Wijk A V *et al.* *Applied Energy*[J], 2016, 173: 13
- [8] Osgood H, Devaguptapu S V, Xu H *et al.* *Nano Today*[J], 2016, 11(5): 601
- [9] Tu Saiqi(屠赛琦). *Preparation of Transition Metal Nanomaterials and Preliminary Investigation as Fuel Cell Catalytic Materials*(过渡金属纳米材料的制备以及作为燃料电池催化材料的初步研究)[D]. Changsha: Central South University, 2007
- [10] Mao Simeng(毛思萌). *Study on the Performance of Iron, Cobalt and Nickel Oxide Nano Powder as Anode Catalysts for S/O_2 SOFC*(铁钴镍氧化物纳米粉作为硫-氧 SOFC 阳极催化剂的性能研究)[D]. Hefei: Anhui University of Technology, 2013
- [11] Haile S M. *Materials Today*[J], 2003, 6(3): 24

Performance of Iron-Based Anode Catalysts for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Lin Youchen, Luo Linghong, Wu Yefan, Chen Liang, Shi Jijun, Sun Liangliang
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: The porous YSZ film was prepared by aqueous tape casting and the YSZ electrolyte film was prepared by organic tape casting. The porous YSZ-compact YSZ film composite was prepared via the stack pressure co-firing of the porous YSZ film and YSZ electrolyte film. The impregnated anode SOFC single cell was prepared by chemical impregnation method with the solution of ferric nitrate, cobalt nitrate and nickel nitrate which was impregnated in porous YSZ layer of the composite matrix. The performance of iron-based anode catalysts was studied, and the electrical properties of different anode SOFC single cells at different temperatures were tested and the morphology of the anode was observed by SEM. The anti-carbon performance of Co-YSZ and Ni-YSZ anode single cell was tested and compared. Results show that the catalytic activity of cobalt in the hydrogen atmosphere is the highest, the nickel is the second, and the iron is the worst. The catalytic activity of cobalt in alcohol atmosphere is still better than that of nickel, and the anti-carbon performance of Co-YSZ anode single cell is much better than that of Ni-YSZ single cell. The catalytic activity and the anti-carbon performance of cobalt in iron-based catalyst are best.

Key words: tape casting; impregnation process; iron-based anode catalyst

Corresponding author: Luo Linghong, Ph. D., Professor, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, P. R. China, E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn