

Ru-Ni-YSZ 多维阳极在直接乙醇 SOFC 的应用研究

孙良良, 胡志敏, 罗凌虹, 吴也凡, 石纪军, 程亮, 徐序

(景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333001)

摘要: 采用浸渍-自置换法, 以 RuCl_3 为添加剂, 丙酮为表面活性剂, 在阳极支撑 SOFC 的 Ni-YSZ 阳极上表面制备纳米 Ru 功能层, 并制备 Ru-Ni-YSZ||YSZ||Pd-Ag 单电池。通过 SEM, TEM, XRD 对电极进行表征, 发现 Ru 在 Ni-YSZ 阳极表面以及内部可以形成多维纳米花状催化层。通过测试不同沉积量和不同温度下纳米 Ru 层对单电池的电能的影响。在 750 °C 时, 以乙醇为燃料, Ru 沉积量为 0.6% (质量分数) 的燃料达到最高 264 mW/cm^2 。当 Ru 沉积量为 0.4% 时, 燃料电池在 700, 750, 800 °C 时, 最大功率分别达到 200、261 和 316 mW/cm^2 。在开路电压条件下, 电池运行 15 h, 没有出现下降和积碳现象。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阳极; 积碳; 钌; 乙醇

中图分类号: O61

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2322-05

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将燃料气体和氧化物中的化学能转换成电能的全固体能量转换装置^[1,2]。SOFC 由于其最高的电转换效率、无污染和可以直接采用碳氢燃料等特点, 引起了人们极大关注^[3,4]。Ni-YSZ 催化剂具有廉价、转化效率高特点, 是目前 SOFC 最普遍采用的阳极材料。但 Ni-YSZ 阳极在使用直接碳氢燃料气过程中, 容易发生积碳现象, 影响到催化剂的催化活性和阳极气体传输能力, 导致燃料电池的失效^[5]。针对 SOFC 传统阳极容易发生积碳问题, 国内外的研究学者进行了大量的研究。采用其他抗积碳材料代替 Ni 阳极材料: (1) 采用金属 Cu、Fe、Mn、Co 等催化剂代替金属 Ni 催化剂或者制备复合催化剂^[6,7]。该类催化剂催化活性低, 熔点低, 而且存在一定的积碳问题, 虽然 Cu 催化剂不会发生积碳, 但是 Cu 基阳极基本没有催化活性, 熔点低制备工艺难度大。(2) 贵金属催化剂 Ru、Pt、Rh、Pd 等具有较好的催化活性和抗积碳性能, 但是贵金属催化剂价格较贵, 限制了在 SOFC 的使用^[7,8]。通过浸渍法, 微量的贵金属催化剂, 掺杂的 Ni 阳极就可以获得较好的催化活性和抗积碳性能^[9,10]。近年来, 由纳米微结构组装成的球形超结构由于其展现出独特而有用的特性引起了人们极大的热情和兴趣^[11,12]。我们通过在 SOFC 阳极通过浸渍-自置换反应制备纳米级 Ru 修饰的 Ni 基阳极催化剂, 并且通过添加丙酮, 控制 Ru 的分布, 制备花状纳米催化层。该多维阳极, 不仅可以提高燃

料电池的电极性能, 还可以提供更多覆盖在 Ni 催化剂表面, 降低电极的积碳量。

1 实验

以 NiO 粉 (国药公司) 和 8YSZ 粉 (日本 Tosoh 公司) 为原料, 分别制备 NiO-YSZ 浆料 (其中 NiO/YSZ 质量比为 6:4) 和 YSZ 浆料。采用 LYJ-150 型流延机流延, 干燥, 得到 NiO-YSZ 阳极流延片与 YSZ 电解质流延片^[13]。将流延片叠压后形成直径约为 1.2 cm 的小圆片, 1450 °C 共烧 2 h, 制备阳极支撑型半电池。该半电池在 650 °C 下通 H_2 还原 2 h, 得到 Ni-YSZ||YSZ 半电池。

将 RuCl_3 配制成一定浓度的溶液, 取干净烧杯, 将适量 RuCl_3 溶液倒入烧杯, 并逐滴加入稀 HCl 溶液, 直至 PH=4。加入 10 mL 丙酮, 降低溶液的表面张力。将 Ni-YSZ||YSZ 半电池放入烧杯, 阳极面朝上充分接触溶液, 静置。8 h 后取出半电池, 放入烘箱 120 °C 烘干^[14]。

采用德国 D8-Advance 型 X 射线衍射仪对阳极表面进行晶相表征。用日本 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对电池的断面及 Ru 催化层进行结构表征。将电池阳极支撑电解质另一侧涂一层银-钯 (Ag-Pd) 浆料 (贵研铂业) 作为阴极, 并用银线链接, 收集表面电流。电池测试示意图如图 1 所示。将电池阳极用导电胶封接在 Al_2O_3 陶瓷管上, 用银线连接形成回路。以流速为 50 mL min^{-1} 氮气做载气, 携带乙醇 ($n\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}=1:2$) 的蒸汽, 乙醇蒸汽在氮

收稿日期: 2016-08-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50774097, 51162014, 51262010, 51462011)

作者简介: 孙良良, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001, E-mail: 122193285@qq.com

气中的含量为 17.68%(体积分数), 通过不锈钢管, 进入燃料电池阳极, 燃料电池阴极采用空气作为氧化气体。该反应在电炉中进行, 并通过 CHI604C 电化学工作站(上海华辰仪器有限公司)测试电池性能。

2 结果及分析

2.1 阳极结构分析

对 Ni-YSZ 阳极和 Ru-Ni-YSZ 阳极表面进行 XRD 分析。图 2 为阳极表面的 XRD 图谱。在 Ni-YSZ 阳极表面中只存在 Ni 和 YSZ 两个相, 其中 Ni 和 YSZ 的衍射峰的 2θ 值分别为 44° 、 51° 以及 30° 、 34° 、 50° 、 60° , 分别对应 Ni 的 (111) 和 (200) 晶面和 YSZ 的 (110), (200), (220), (311) 晶面。而 Ru-Ni-YSZ 阳极表面浸渍而产生的金属 Ru 的衍射峰的 2θ 值为 38° 、 42.5° 、 68° , 对应 Ru 的 (100), (101), (101) 衍射晶面。样品的衍射峰和 JCPDS 标准卡片中的 Ni、YSZ 以及 Ru 峰位相符合, 表明 Ru 催化层附着在 Ni-YSZ 阳极表面形成。

对 Ni-YSZ 阳极和 Ru-Ni-YSZ 阳极的表面结构进行 SEM 观测, 如图 3 所示。图 3a 为 Ni-YSZ || YSZ 半电池阳极表面图。YSZ 构成骨架结构支撑阳极, Ni 细颗粒镶嵌其中, 构成整个 Ni-YSZ 阳极结构。电池表面存在 2~5 μm 的圆形孔洞, 是采用 PMMA 作为造孔剂形成的气体传输通道。沉积过 Ru 催化层的阳极表面如图 3b、3c 所示, Ru 小颗粒覆盖在阳极表面及阳极上层孔洞中, 纳米级的 Ru 颗粒整体呈现多维花状, 直径 50~100 nm。Ru 颗粒表现为花状多维结构, 该颗粒均匀分散, 且颗粒表面出现了细长的片状的结构。通过采用不同表面活性剂, 通过丙酮作为表面活性剂制备的复合阳极, Ru 成纳米花状结构, 多维纳米片分散在阳极涂层表面。

图 4a 为该阳极表面纳米 Ru 涂层颗粒的 TEM 照片。该纳米花直径 100~200 nm, 长度为 300~400 nm。中心为实心结构, 表面为多维树枝状结构。图 4b 为纳

米花四周片状结构。该纳米片交互支撑, 构成多维纳米花。图 5 展示了 Ru 纳米层的生长原理: Ni 与 Ru^{3+} 离子发生 Galvanic reaction 电化学置换反应过程^[15], 在催化层表面的部分金属 Ni 析出, Ru 以纳米点的形式附着在电池阳极金属 Ni 催化剂表面, 在丙酮作为表面活性剂的条件下, 缓慢生长形成了连续的纳米片, 该纳米片继续生长, 相互交错, 形成多维纳米花。随着反应的进行, 在 Ni-YSZ 阳极表面形成了 Ru 纳米催化层, 并且电极内部部分 Ni-YSZ 催化剂也被 Ru 纳米点所修饰。

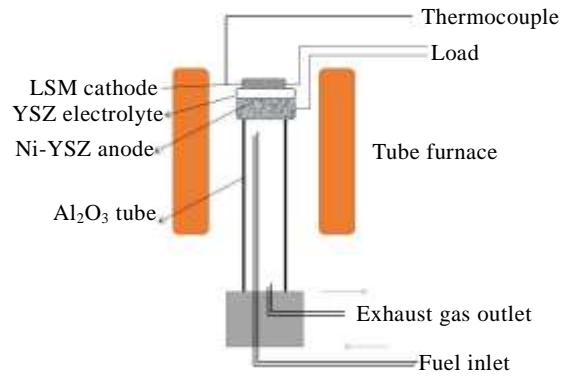


图 1 固体氧化物电池反应装置示意图

Fig.1 Reaction diagram of SOFC

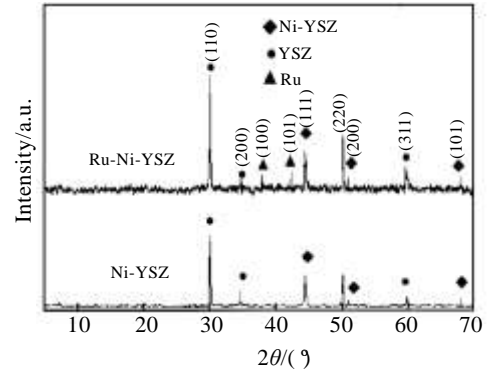


图 2 不同阳极表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of different anodes

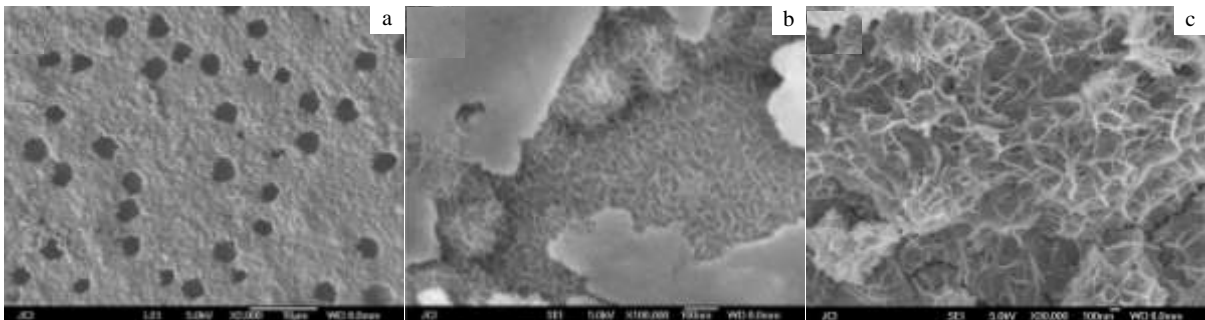


图 3 Ni-YSZ 及 Ru-Ni-YSZ 阳极表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the surface of Ni-YSZ anode (a) and Ru-Ni-YSZ anode (b, c)

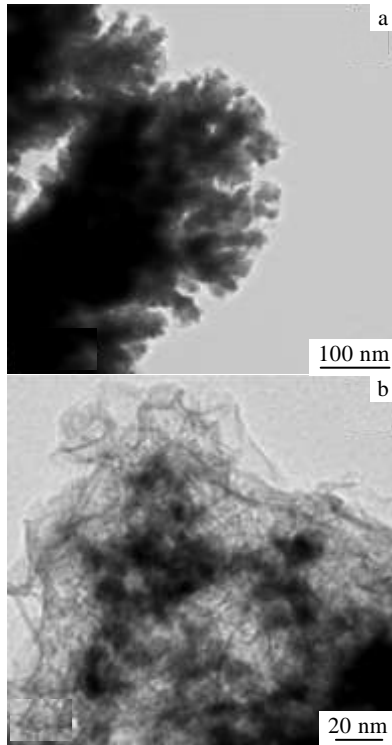


图 4 Ni-YSZ 阳极上纳米 Ru 涂层的 TEM 照片
Fig.4 TEM images of Ru nano layer on Ni-YSZ anode

2.2 不同浸渍量对纳米 Ru 层浸渍量的影响

将 NiO-YSZ||YSZ 半电池在 RuCl₃ 溶液中的沉积时间作为变量, 研究其对 Ru 沉积量的影响。半电池在 1、4、8 h 时 Ru 沉积质量分别为 0.0024、0.0096、0.0144 g, 对应的沉积量为 0.1%、0.4%、0.6%。在 1~8 h 内, 沉积时间越长, 沉积量越大, 即沉积量随着沉积时间的增长而增长。但是沉积时间在 4~8 h 内, Ru 的沉积量小于 1~4 h 内的沉积量。图 6a 为不同沉积量的 Ru-Ni-YSZ 半电池断面图。由图可知电池 Ni-YSZ 阳极圆形孔洞均匀分散, 孔径约为 3 μm。沉积 Ru 催

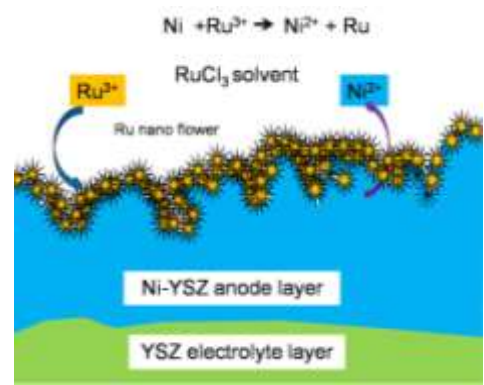


图 5 纳米 Ru 功能层在 Ni-YSZ 阳极生长示意图
Fig.5 Schematic illustration of Ru nano layer synthesis on Ni-YSZ anode

化层后阳极表面明显形成了 Ru 颗粒, 浸渍量为 0.1% 时, 阳极表面只有少数 Ru 颗粒产生, 没有形成连续的 Ru 层。当沉积量增加至 0.4% 时, Ru 颗粒的数量增加, 基本形成连续的 Ru 层, Ru 层的厚度在 2~4 μm 之间。沉积量达到 0.6% 时, 阳极表面明显生成 1 层厚度为 5~8 μm 的连续的纳米催化 Ru 层。

2.3 Ru-Ni-YSZ 电极的电池的电性能

纳米 Ru 加入量对电池性能有一定影响, 图 7 为炉温在 750 °C 时, 不同 Ru 浸渍量的单电池通放电曲线。虽然 Ru 催化剂的负载量不同, 单电池的开路电压都约为 0.9 V。当 Ru 的浸渍量为 0、0.1%、0.4%、0.6% 时, 单电池的最大功率输出分别是 200、210、250 和 264 mW/cm²。电池的最大功率输出和电流随 Ru 浸渍量的增加而逐渐增大, 当 Ru 浸渍量为 0.6% 时, 电池功率密度最大, 为 264 mW/cm²。但是当催化层沉积量达到 0.6%, 电池性能在大电流部位, 由于气体传质阻力过大, 导致电流急剧下降。该电池性能降低是由于过量的 Ru 沉积到 Ni-YSZ 阳极内部, 影响到燃料

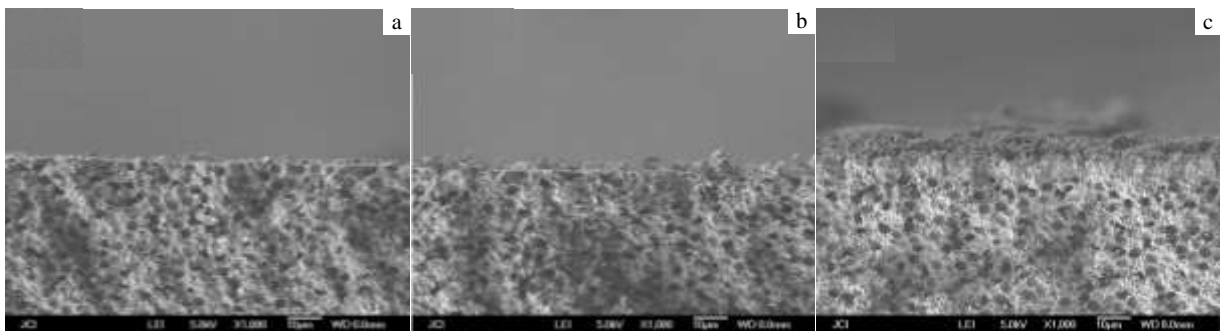


图 6 不同 Ru 浸渍量的 Ru-Ni-YSZ 半电池断面图
Fig.6 SEM images of cross section of Ru-Ni-YSZ anode with different amounts of Ru: (a) 0.1%, (b) 0.4%, and (c) 0.6%

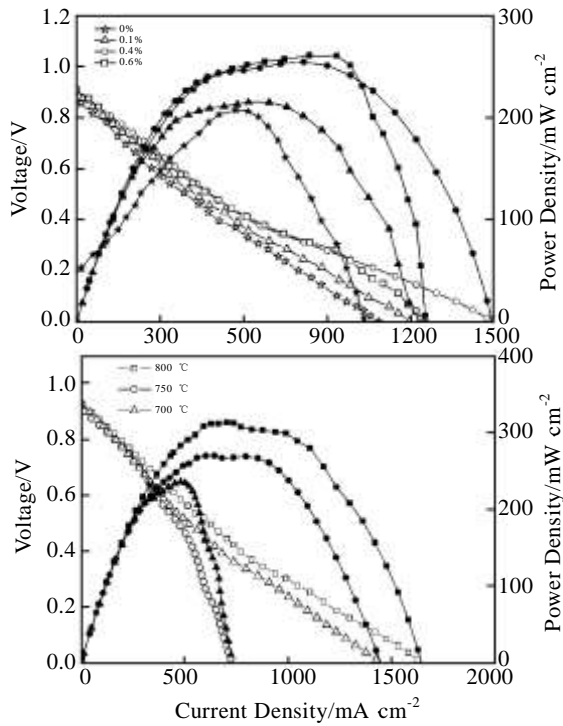


图 7 不同 Ru 添加量和不同温度下的电池放电曲线

Fig.7 Discharge curves of cells with different Ru quantity (a) and at different operating temperatures (b)

气体的扩散, 阳极缺乏燃料气, 导致在大电流部位, 电流迅速降低。图 7b 是不同运行温度下单电池的 *I-V* 和 *I-P* 特性曲线。当 Ru 浸渍量为 0.4% 时, 电池在 700、750 和 800 °C, 电池最大功率输出分别是 200、261 和 316 mW/cm², 即功率密度随着温度的升高而增大, 其中 800 °C 时的最大功率达到最高。在较高温度下燃料电池电解质的氧离子传导速率增大, 电极的催化能力提高, 导致电池性能增大。

2.4 纳米 Ru 层对单电池的抗积碳性能的影响

将乙醇作为燃料气, 通过氮气做载气, 通入 Ni-YSZ || YSZ || Pd-Ag 和 Ru-Ni-YSZ || YSZ || Pd-Ag 单电池。如图 8 所示, 未浸渍的单电池运行 5 h 后电池出现衰减, 开路电压急剧下降到 0.1 V, 电池性能完全衰竭。而浸渍 Ru 过后的电池运行 15 h 没有出现明显衰减。由图 9a 可知, Ni-YSZ || YSZ || Pd-Ag 单电池阳极产生较多数量的纤维状碳(石墨), 这是电池性能降低的主要原因。一方面随着石墨的增多, 大量的碳纳米纤维会堵塞阳极孔洞, 阻碍了燃料气体的传输; 另一方面这些石墨包裹在阳极催化剂的表面, 使得电池电化学反应被抑制, 电池性能衰减。而浸渍 Ru 层的单电池在运行了 15 h 后, 电极表面没有发现积碳层,

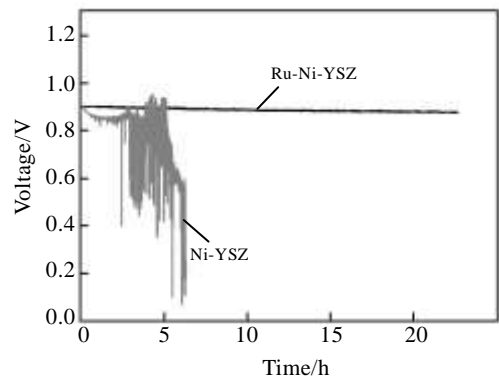


图 8 使用乙醇为燃料的单电池电性能衰减

Fig.8 Performance weakening curves of cell using ethanol as fuel

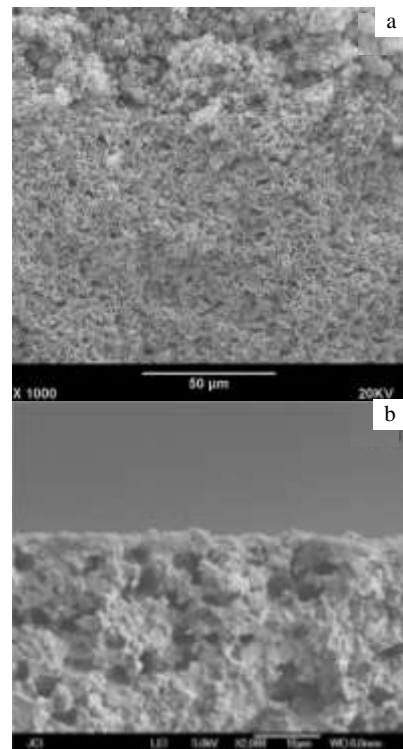


图 9 运行 15 h 后电池阳极形貌

Fig.9 SEM images of anode after 15 h operation: (a) Ni-YSZ anode and (b) Ru-Ni-YSZ anode

电池阳极仍然呈现多孔状。Ru 层的加入能够促进乙醇的电催化氧化反应, 提高催化活性。Ru 层通过减小 Ni 与碳氢气体的直接接触而减少积碳, 并且 Ru 对 C-C 的高温裂解催化活性和促进碳氢燃料的水汽转化反应也在一定程度上起到抑制积碳的作用。

3 结 论

1) Ru 催化层分布于 Ni-YSZ 阳极层空隙内部和表面, 形成了 Ru-Ni-YSZ 复合阳极。该 Ru 催化层整体呈现纳米花状, 直径 100~200 nm, 长度 300~400 nm。

2) 当 Ru 浸渍量达到 0.4%~0.6% 为最佳, 直接乙醇 SOFC 的电池性能达到 250~264 mW/cm²。Ru 浸渍量为 0.4% 时, 该电池在 750 和 800 °C 时分别达到 261 和 316 mW/cm²。

3) 浸渍 Ru 过后的电池在开路电压运行 15 h 后电池没有出现明显衰减并且阳极没有出现积碳。

参考文献 References

- [1] Atkinson A, Barnett S, Gorte R J *et al.* *Nature Mater*[J], 2004, 3: 17
- [2] Matsuzaki Y, Yasuta I. *Solid State Ionics*[J], 2000, 132: 261
- [3] Ishihara T, Shibayama T, Nishiguchi H *et al.* *J Mater Sci*[J], 2001, 36(5): 1125
- [4] Kim K N, Kim B K, Son J W *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2006, 177(19-25): 2155
- [5] Park S, Vohs J M, Gorte R J. *Nature*[J], 2000, 404(6775): 265
- [6] Prakash B S, Kumar S S, Aruna S T. *Renew Sust Energ Rev*[J], 2014, 36: 149
- [7] Gorte R J, Vohs J M, McIntosh S. *Solid State Ionics*[J], 2004, 175(1-4): 1
- [8] Lu C, Worrell W L, Wang C *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2002, 152: 393
- [9] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. *J Power Sources*[J], 2007, 163(2): 943
- [10] Fu X Z, Luo J L, Sanger A R *et al.* *Chem Commun*[J], 2010, 46(12): 2052
- [11] Hibino T, Hashimoto A, Yano M *et al.* *Electrochim Acta*[J], 2003, 48: 2531
- [12] Wang C C, Luo L H, Wu Y F *et al.* *Mater Lett*[J], 2011, 65(14): 2251
- [13] Sun L L, Zheng T, Hu Z M *et al.* *Chin Ceram Soc*[J], 2015, 25: 29
- [14] Li M X, Chu X F, Zhu W C *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(6): 1337
- [15] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. *Chem Rev*[J], 2008, 108(3): 845

Application of Ru Nano Flowers Doped Ni-YSZ Anode in Ethanol-fueled SOFC

Sun Liangliang, Hu Zhimin, Luo Linghong, Wu Yefan, Shi Jijun, Cheng Liang, Xu Xu
(Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Three-dimensional Ru nano flowers were formed by nano sheets originating from the Ni-YSZ anode layer. The nano flowers were used as a functional layer for direct ethanol solid oxide fuel cells (DE-SOFCs). The morphology and structure of as-prepared catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Results indicate that the flower-like Ru nano layer is uniformly dispersed on Ni-YSZ surface. These nanostructures show very interesting performance for direct ethanol solid oxide fuel cell. With 0.6 wt% Ru in anode, the cell peak power density reaches 264 mW/cm² when ethanol fuel is at 750 °C. The fuel cell power density reaches 200, 261 and 316 mW/cm² at 700, 750 and 800 °C, respectively. By dispersing a 0.6 wt% Ru layer into anode, the performance of fuel cells is improved and kept stable at open circuit voltage (OCV) for 15 h without carbon deposition.

Key words: SOFC; anode; carbon deposition; Ru; ethanol

Corresponding author: Sun Liangliang, Ph. D., Associate Professor, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, P. R. China, E-mail: 122193285@qq.com