

中温固体氧化物燃料电池 NiO/YSZ 阳极的还原过程

刘 斌^{1,2}, 张 云^{1,2}, 涂宝峰^{1,2}, 柳 林¹, 董永来¹, 程谟杰¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以氢气程序升温还原(H_2 -TPR)为手段,研究了中温固体氧化物燃料电池烧结 NiO/YSZ 阳极的还原过程,并通过对电池开路电位和阻抗的原位监测考察了电池中阳极的还原过程。 H_2 -TPR 结果表明,阳极烧结温度升高,阳极中的 NiO 变得难以还原,但当温度提高到 1 500 °C 时, NiO 还原峰的峰温降低。阳极 NiO 含量越高, NiO 越容易被还原。这是由于烧结过程中 NiO 颗粒长大和 NiO/YSZ 界面分离共同作用的结果。电池原位还原过程中开路电位的变化表明,具有高 NiO 含量的阳极还原较慢。这主要是由于高 NiO 含量的阳极具有较大的收缩率和大 NiO 粒子,导致还原初期产生的大量 H_2O 不能被及时排出,从而抑制了还原过程。电池还原过程中交流阻抗谱的变化表明,50% NiO/YSZ 阳极具有最稳定的还原过程。30% 和 70% NiO/YSZ 电池都有一个极化电阻逐渐增大的过程,前者的极化电阻在还原 600 min 后逐渐稳定,而后者并不能稳定。

关键词: 镍; 钇; 氧化锆; 还原; 交流阻抗谱; 程序升温还原; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: O643 文献标识码: A

The Reduction Process of a NiO/YSZ Anode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

LIU Bin^{1,2}, ZHANG Yun^{1,2}, TU Baofeng^{1,2}, LIU Lin¹, DONG Yonglai¹, CHENG Mojie^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The reduction behavior of a sintered NiO/YSZ anode used for intermediate temperature solid oxide fuel cells was studied by hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). The reduction process of the NiO/YSZ anode in the cell was in situ monitored by open circuit voltage (OCV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). H_2 -TPR results show that the higher sintering temperature of the NiO/YSZ anode results in a slower reduction of NiO to metallic Ni. However, when the sintering temperature is elevated to 1 500 °C, the reduction of sintered NiO/YSZ anode powder instead becomes easier. The higher NiO content in the anode leads to the more rapid reduction of the corresponding anode powder. The above H_2 -TPR results can be attributed to the combined effects of the growth up of NiO particles and the interface separation between NiO and YSZ caused by the anode sintering. The variation of OCVs reveals that for the cells, the anode with higher NiO content has a slower reduction process, which can be ascribed to the retarding effect of excessive H_2O produced during the initial reduction period. It was found from the EIS results that the 50% NiO/YSZ anode has a most stable reduction process, whereas for the cells with 30% and 70% NiO/YSZ anodes, both the polarization resistances gradually increase after experiencing an initial decrease for a short period. The cell polarization resistance with 30% NiO/YSZ anode keeps no change any more after reduction for 600 min, whereas the cell polarization resistance with 70% NiO/YSZ anode increases continuously.

Key words: nickel; yttria; zirconia; reduction; electrochemical impedance spectroscopy; temperature-programmed reduction; solid oxide fuel cell

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、清洁、安静和可靠的能源转化技术^[1,2],被公认是从目

前化石燃料经济搭接未来可再生燃料经济的桥梁。SOFC 通常由阳极、阴极和电解质组成,其中 SOFC

收稿日期: 2008-04-22.

联系人: 程谟杰. Tel/Fax: (0411) 84379049; E-mail: mjcheng@dicp.ac.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221404); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2006AA05Z147); 国家自然科学基金(20676132).

阳极需具有足够高的电子电导率和对燃料氧化反应高的催化活性,在还原气氛中结构保持稳定. 阳极材料还需在操作和制备温度范围内与电解质化学上相容,热膨胀系数匹配. 对于阳极支撑型电池而言,阳极材料还要具有一定的机械强度和韧性^[3-5]. 近年来,人们在开发新型阳极材料和阳极支撑体方面取得了很大的进步,但到目前为止,多孔 Ni/8% 钇稳定的氧化锆(YSZ)仍然是研究和使用的最多的阳极电催化剂和电池支撑体.

在 Ni/YSZ 阳极中, Ni 的主要作用是作为燃料气提供尽可能多的吸附活性位,同时 Ni 粒子之间相互连接成电子导电网络,把电化学氧化产生的电子传给外电路. YSZ 是纯离子导体,其主要作用是构成阳极支撑骨架,抑制 Ni 粒子的烧结长大,同时把阳极反应区域从阳极/电解质二维表面扩展到阳极内部,构成三维立体阳极. 然而在中温固体氧化物电池(IT-SOFC)制备过程中,阳极通常并不直接使用 Ni/YSZ 制备,而是使用 NiO 和 YSZ 的混合物作为前驱体,然后与电解质膜共烧. 为了得到致密的电解质膜和良好的阳极/电解质界面,阳极前驱体通常需要经过 1350 °C 以上的烧结过程. Ni/YSZ 阳极通常是在电池运行前,在较低温度下由 NiO/YSZ 烧结前驱体在 H₂ 气氛中还原得到^[6-8].

研究表明,在阳极还原过程中只发生 NiO 向 Ni 的转化,基底中 YSZ 骨架并不被还原^[9,10]. NiO 的还原是一个复杂的过程^[11-14]. 在不同制备条件下形成的 NiO 的不同形貌可能严重影响其还原过程. 另外,在电池还原过程中, Ni 的烧结也是一个不容忽视的问题,因为它可能导致在制备条件下形成的 NiO 的形貌并不能得到有效保持,从而使阳极微观结构产生显著变化,这可能严重影响对电池性能的评估. 因此,有必要考察不同制备条件下阳极的还原过程.

Fouquet 等^[15]发现, NiO/YSZ 的烧结温度越高越难还原. Shirakawa 等^[16]在研究用共沉淀法制备的 61% NiO/YSZ 粉体的 H₂-TPR 时发现,随着粉体烧结温度的提高,纯 NiO 的还原峰逐渐占据主要地位. 还原过程的不同反映了不同条件下制备的阳极微结构差异. 为了认识这些差异,有必要系统考察不同条件下制备的阳极的还原过程. 在实际的 IT-SOFC 中,烧结后的阳极通常为厚度大于 500 μm,孔隙率约为 10%~20% 的片或者管. 形貌对 NiO 还原过程的影响在以往的研究中已多有论述,因此

在电池中阳极本身的还原过程可能不同于烧结粉体. 阳极的电化学反应发生在 Ni, YSZ 和燃料气相遇的三相界面. 阳极的还原过程伴随着 Ni-Ni 导电网络的形成、电化学反应位的暴露和孔隙率的逐渐扩大,这意味着三相界面的逐渐形成. 认识阳极的还原过程有助于理解三相界面的形成,从而揭示阳极的微结构对电池性能的关系.

本文首先通过氢气程序升温还原(H₂-TPR)研究了在不同条件下制备的阳极的还原行为. 然后通过开路电位(OCV)和阻抗谱的原位监测考察了电池在 800 °C 还原时不同条件下制备的阳极的变化过程.

1 实验部分

1.1 阳极材料的制备

NiO (美国 J. T. Baker 公司)和 YSZ (日本 Tosoh 公司)分别按照 0.3:0.7, 0.45:0.55, 0.5:0.5, 0.55:0.45 和 0.7:0.3 的质量比混合,在玛瑙研钵中研磨 2 h,充分混匀,然后加入适量的分散剂、胶粘剂、增塑剂和正丁醇溶剂,研磨均匀后挥发去溶剂. 过筛后的粉体通过压制得到直径为 25 mm 的阳极素坯基底. 采用刮膜法在阳极素坯上涂敷一层 YSZ 浆料,干燥后再次压制. 随后分别在 1350, 1400, 1450 和 1500 °C 空气气氛中烧结 2 h,得到圆片状阳极/电解质二合一组件.

1.2 阳极材料的表征

将上述所有阳极/电解质二合一组件磨碎后过筛,取 80~110 目的颗粒作为样品. 称取 50 mg 的样品置于 U 形微型固定床反应器中. 在进行 TPR 实验前,样品先在高纯 N₂ 中 200 °C 吹扫 30 min, N₂ 流速为 50 ml/min,然后降至室温,切换成还原气体 10% H₂/Ar,流速为 50 ml/min,待基线稳定后开始程序升温. 采用 TCD 作为检测器,温度检测范围为 200~950 °C,随后在 950 °C 停留 20 min,升温速率为 10 °C/min.

烧结阳极的断面形貌在 Hitachi H-6010 型扫描电子显微镜(SEM)上观察. 圆形坯料烧制过程中直径的变化与原试样直径之比,称为径向收缩率. 烧结阳极的径向收缩率用游标卡尺测定.

1.3 电池的原位还原

电池阳极组成为质量百分含量为 30%, 50% 和 70% NiO/YSZ. 阳极/电解质二合一组件在 1450 °C 烧结. 标准 SrO 掺杂的 LaMnO₃(LSM)/YSZ 为

阴极.

电池的原位还原过程在自制的电池评价装置上完成. 阴极以氧气为氧化剂, 阳极气体通过室温下的水鼓泡进入阳极. 阳极和阴极均采用银网作为电流收集器. 在电池还原前, 首先在 80 min 内将电池温度从室温升到 800 °C, 此时阳极用 50 ml/min 氮气保护, 阴极中氧气流量为 50 ml/min. 当温度到达 800 °C, 稳定 30 min 后, 用氢气完全取代氮气在开路电位下还原, 其流量为 100 ml/min, 此时阴极中氧气流量调整到 100 ml/min. 在还原过程中记录开路电位的变化, 同时用交流阻抗谱跟踪测试. 交流阻抗谱通过 Solartron 1287 电化学界面和 Solartron 1260 阻抗分析仪联用进行测量, 测试频率范围为 $10^5 \sim 0.1$ Hz, 施加的交流电压为 10 mV.

2 结果与讨论

2.1 不同条件下制备的阳极的 H₂-TPR 谱

图 1 给出了 50% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 H₂-TPR 谱. 从图上可以清楚地看到两个还原峰: 位于 293 °C 的小峰和在 460 °C 附近的不对称大还原峰. 随着阳极烧结温度的升高, 小峰峰温保持不变, 而不对称的大还原峰的峰温逐渐向高温方向移动, 当烧结温度提高到 1 500 °C 时, 峰温略有下降.

在阳极还原过程中, YSZ 不发生还原, 所有峰的出现都与 NiO 粒子的还原有关. 目前大家普遍认

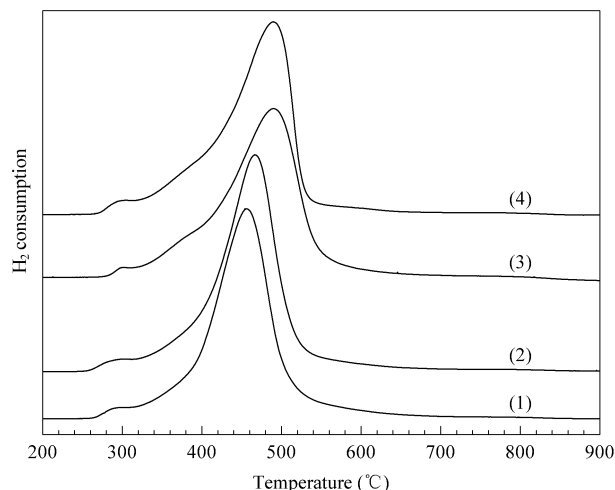


图 1 50% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 H₂-TPR 谱

Fig 1 H₂-TPR profiles of the anodes with 50% NiO/YSZ sintered at different temperatures

(1) 1350 °C, (2) 1400 °C, (3) 1450 °C, (4) 1500 °C

为的 NiO 粒子的还原机理为^[12,14]: (1) H₂ 首先在 NiO 表面分解生成 H 原子, 当有 Ni 团簇形成时, H₂ 在 Ni 团簇表面快速分解生成 H 原子; (2) 在 H 原子作用下, Ni-O 键断裂, 产生 Ni 原子和 H₂O 分子, NiO 晶格或表面的外来阳离子通过与 NiO 相互作用影响 Ni-O 键断裂; (3) Ni 原子从还原中心扩散进入成核位, 表面生成的 H₂O 会限制这一步骤从而阻滞 Ni 原子成核; (4) Ni 原子成核生成 Ni 金属团簇; (5) Ni 金属团簇生长为大晶体.

NiO 的还原不仅与化学反应机理有关, 而且与其物理性质如粒子大小也有密切关系. 研究表明, 还原速率与 NiO 晶粒大小的依赖关系可用收缩核模型来描述^[17]. 在这种模型中, Ni/NiO 的反应界面逐渐向烧结 NiO 颗粒的中心移动, 反应界面的外侧是多孔的 Ni 颗粒, H₂ 通过 Ni 颗粒的孔道向反应界面扩散, 而在反应界面上产生的 H₂O 通过 Ni 颗粒的孔道移出. 当还原过程被界面反应控制时, 这个模型可表示为 $x_{\text{NiO}} = 1 - (1 - k_c t)^3$. 式中 x_{NiO} 为还原时间为 t 时的转化率, $k_c = (K P_{\text{H}}) / \mathcal{V} R_g$, K 为还原速率常数, P_{H} 为 H₂ 的分压, R_g 为晶粒半径. 从此公式可以看出, NiO 晶粒越大, 还原速率越慢.

NiO 的还原从其颗粒表面开始. 第一个峰应归属于样品在 200 °C 处理时其表面吸附的少量氧原子的还原. 当样品在室温下处理后进行 H₂-TPR 操作时并没有这个峰出现^[18]. 不对称的大还原峰归属于 NiO 粒子表面和体相的还原. 在 1 350 °C 以上高温制备过程中, NiO 烧结会导致它的粒子尺寸显著长大. 图 2 为 50% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极断面的扫描照片. 这些照片清楚地反映了阳极的烧结过程. 当烧结温度较低时, 阳极粒子比较小, 形状也不规则, 粒子之间的孔很多, 孔径较小且不规则. 随着烧结温度的提高, 阳极粒子尺寸变大, 其边缘也变得较圆滑, 粒子之间的孔尺寸变大而且也逐渐变圆. 温度越高, NiO 烧结越严重, 其颗粒越大, 比表面积越低, 导致其还原速率减慢. 同时, 烧结也导致 NiO 颗粒表面钝化变圆, 减少了 H₂ 在 NiO 表面的吸附位. 这两个因素是导致不对称大还原峰向高温移动的主要原因.

研究表明, SrO 和 CaO 等少量亲水氧化物的掺入可显著降低 NiO 和 NiO/YSZ 的还原性^[19,20]. YSZ 也是亲水氧化物, 其在 NiO 颗粒表面的存在会抑制表面生成的 H₂O 在低还原温度下及时移出, 从

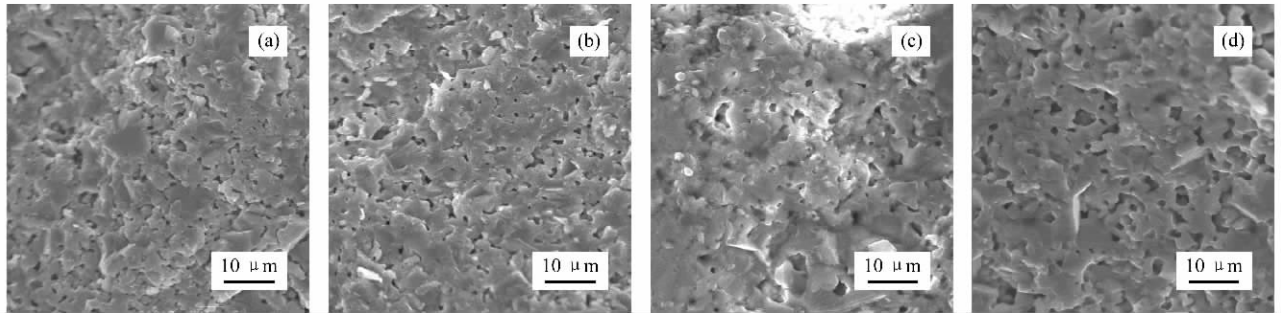


图 2 50% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极断面的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of the cross sections of the 50% NiO/YSZ anodes sintered at different temperatures
(a) 1350 °C ,(b) 1400 °C ,(c) 1450 °C ,(d) 1500 °C

而抑制 NiO 的还原. 研究发现, NiO/YSZ 复合粉体比 NiO 粉体更难还原^[15]. 阳极的高温烧结过程是通过粒子的移动实现的, NiO 比 YSZ 的移动性强, 温度越高, 他们之间的移动性差别越大, 导致烧结后 NiO 颗粒附近的 YSZ 粒子越少, NiO/YSZ 的逐渐相分离降低了 YSZ 对还原速率的限制, 从而加快了还原过程. 这就是当阳极烧结温度更高时, NiO 还原峰反而向低温移动的主要原因.

图 3 给出了 30% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 TPR 谱. 与 50% NiO/YSZ 一样, 不对称大还原峰的峰温随着阳极烧结温度的提高逐渐向高温方向移动, 当阳极烧结温度提高到 1500 °C 时, 峰温开始下降. 然而, 与图 1 相比, 大的不对称还原峰出现了很大程度的分裂, 以至于在 1400 °C 烧结的阳极可观察到两个峰, 这说明 NiO 含量对其

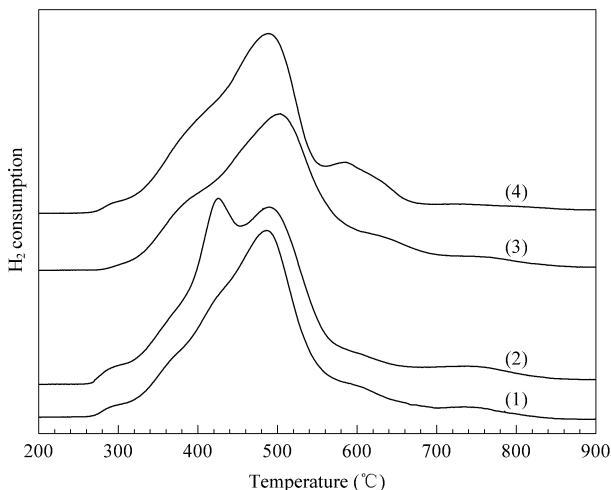


图 3 30% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 H₂-TPR 谱

Fig 3 H₂-TPR profiles of the anodes with 30% NiO/YSZ sintered at different temperatures
(1) 1350 °C ,(2) 1400 °C ,(3) 1450 °C ,(4) 1500 °C

还原过程有较大的影响. 另外, 在 606 和 766 °C 也观察到有小峰出现, 位于 606 °C 的峰归属于在 YSZ 骨架上和溶解在 YSZ 骨架里的 NiO 的还原, 而位于 766 °C 的峰归属于在 YSZ 骨架里包裹的 NiO 的还原, 属于 H₂ 的扩散控制, 这与文献[21]报道的结果是一致的.

研究发现, NiO 与 YSZ 相互作用会抑制 NiO 的还原^[21]. 阳极烧结温度越高, NiO 越容易扩散到 YSZ 的表面上, 同时 NiO 在 YSZ 的溶解也会增加. TPR 谱中的峰面积反映了相应 NiO 活性物种的数量. 由图 3 可以看到, 随着烧结温度的提高, 位于 606 °C 的还原峰面积明显增大, 这与烧结温度升高, NiO 和 YSZ 相互作用增强的事实是一致的. 当阳极 NiO 含量增加时, 相应的 YSZ 减少, NiO 粒子之间的烧结变得越来越严重, 减少了 NiO 与 YSZ 颗粒的接触机会. 当 NiO 含量提高到 50% 时, 在 606 °C 的还原峰则观察不到(见图 1).

在 766 °C 的峰是由 H₂ 的扩散引起的. 当 NiO 含量较低时, 有一部分 NiO 颗粒被包裹在 YSZ 颗粒中, H₂ 很难进入, 随着还原温度的不断提高, H₂ 的扩散能力增强, 导致部分以这种形式存在的 NiO 粒子被还原. 当 NiO 含量提高到 50% 时, 被包裹在 YSZ 骨架中的 NiO 粒子大大减少, 因此这个峰也就观察不到(见图 1).

图 4 给出了组成为 45%, 55% 和 70% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 H₂-TPR 谱. 可以看出, 在以上三种组成的 NiO/YSZ 中, 烧结温度越高, 阳极中的 NiO 越难还原, 当阳极烧结温度提高到 1500 °C 时, NiO 还原峰的峰温开始下降.

图 5 给出了不同组成的阳极在 1350, 1400, 1450 和 1500 °C 烧结的 H₂-TPR 谱. 在每个烧结温度点都可以发现, 随着 NiO 含量的增加, 还原峰的

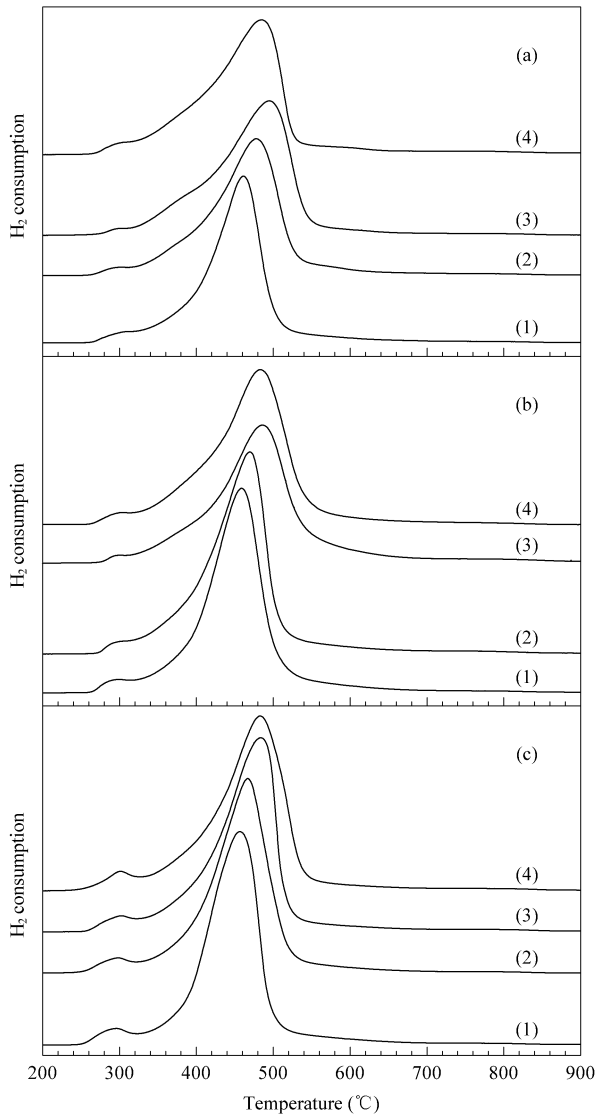


图 4 45% , 55% 和 70% NiO/YSZ 在不同温度下烧结形成的阳极的 H₂-TPR 谱

Fig 4 H₂-TPR profiles of the anodes sintered at different temperatures with the compositions of 45% (a), 55% (b), and 70% (c) NiO/YSZ
(1) 1350 °C ,(2) 1400 °C ,(3) 1450 °C ,(4) 1500 °C

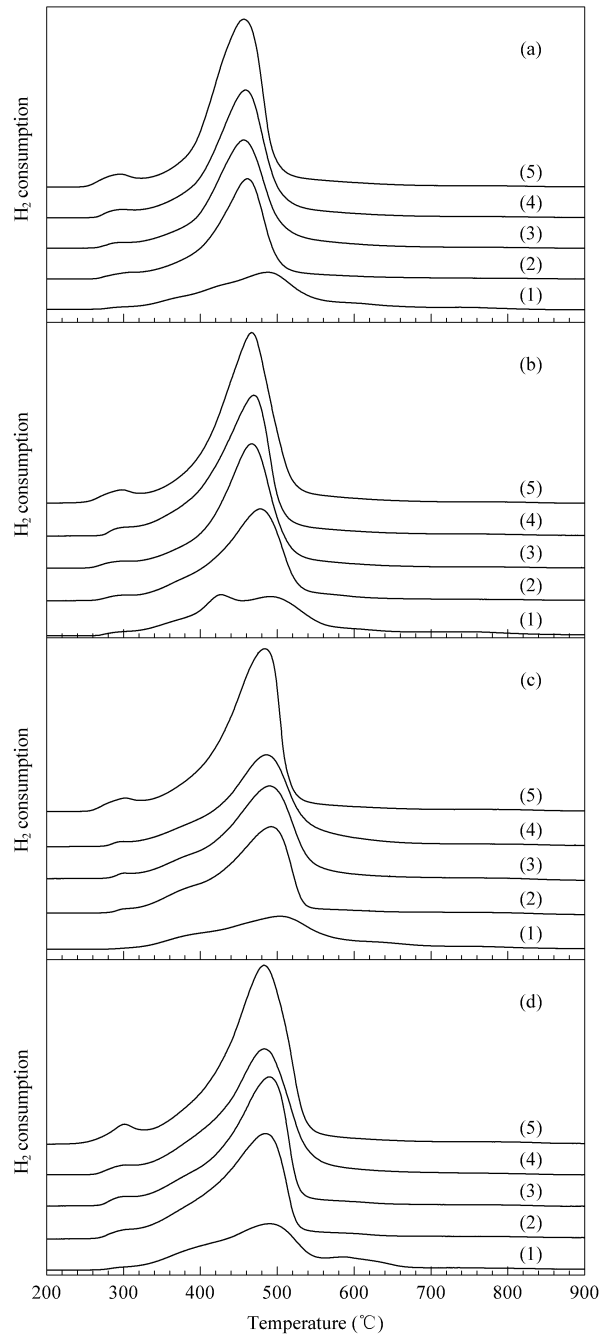


图 5 不同组成的阳极在 1350 , 1400 , 1450 和 1500 °C 烧结的 H₂-TPR 谱

Fig 5 H₂-TPR profiles of the anodes sintered at 1350 (a), 1400 (b), 1450 (c), and 1500 °C (d) with different compositions
(1) 30% NiO/YSZ ,(2) 45% NiO/YSZ ,(3) 50% NiO/YSZ ,(4) 55% NiO/YSZ ,(5) 70% NiO/YSZ

面积增加 ,同时峰温逐渐向低温方向移动 . 峰温向低温方向移动与阳极的烧结导致 NiO 和 YSZ 的界面分离有关 . NiO 含量越高 ,相应的 YSZ 含量越低 ,同时 NiO 颗粒之间聚集烧结长大的情况也就越严重 ,这样就降低了 NiO 表面 YSZ 粒子的浓度 ,导致 YSZ 粒子对还原过程中生成的 H₂O 的束缚作用减弱 ,从而加快了 NiO 粒子的还原过程 ,因此还原峰向低温移动 .

2.2 电池还原过程中开路电位的变化

图 6 为不同 NiO/YSZ 阳极组成的电池在 800

°C 还原过程中开路电位随时间的变化 . 可以看出 ,对于 30% NiO/YSZ 阳极的电池而言 ,当阳极气氛由 N₂ 切换成 H₂ 后 ,开路电位迅速上升到 1.1 V ,接近理论开路电位(约为 1.14 V) . 50% 和 70% NiO/

YSZ 电池在还原开始后开路电位迅速上升到约 0.87 V, 然而迅速降低到 0.83 V 左右还原一段时间, 再逐渐上升到 1.1 V. 70% NiO/YSZ 的电池在 0.83 V 左右的滞留时间要长于 50% NiO/YSZ 电池的.

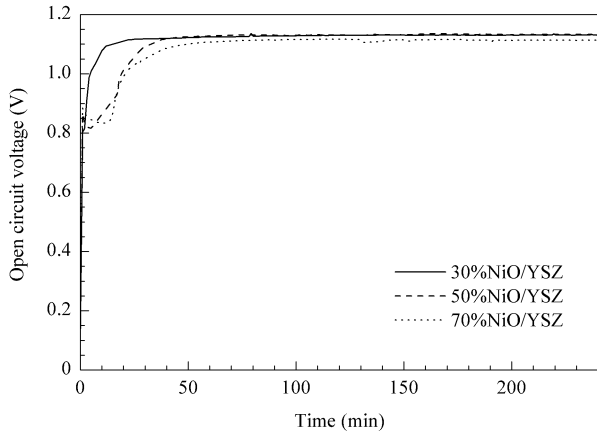


图 6 不同 NiO/YSZ 阳极组成的电池在 800 °C 还原过程中开路电位随时间的变化

Fig 6 The variation of open circuit potential of the cells with reduction time at 800 °C with the anode having different compositions

在电池还原过程中, 开路电位的变化反映了阳极中氧分压的变化, 它与阳极中 NiO 的还原程度密切相关. 由图 4 可见, 70% NiO/YSZ 阳极粉体比 30% NiO/YSZ 阳极粉体还原更快, 而图 6 却显示, 在电池的实际还原过程中, 30% NiO/YSZ 阳极经历更快的还原过程. 这与电池制备过程中阳极本身的烧结有关. 表 1 给出了不同 NiO 含量的阳极/电解质二合一组件高温烧结后的径向收缩率. 70% NiO/YSZ 的阳极在制备过程中烧结最为严重, 其收缩率和 NiO 颗粒尺寸最大. 当其开始还原时, 在大的 NiO 粒子表面会产生更多的 H₂O 分子. 从前面 NiO 还原机理可知, H₂O 分子在 NiO 表面的存在严重阻碍了 Ni 从还原中心扩散到核位, 从而抑制了还原过程. 相对于低 NiO 含量的阳极, 70% NiO/YSZ 阳极由于收缩率过大导致可用于扩散的孔道很少, 这大大限制了 H₂O 分子从还原中心的移出,

表 1 不同 NiO 含量的阳极/电解质二合一组件的径向收缩率

Table 1 The radial shrinkage ratios of the anode/electrolyte bilayers with different NiO/YSZ compositions

NiO content (%)	Radial shrinkage ratio (%)
30	12.9
50	16.4
70	18.5

从而降低了还原速率. 开路电位迅速上升到 0.87 V 的过程是初始还原的加速过程. 随着还原的进行, 产生的 H₂O 逐渐增多, 导致阳极侧氧分压提高, 开路电位降低到 0.83 V. 随着 NiO 表面 H₂O 的逐渐移出, 还原又加快进行, 阳极侧氧分压降低, 开路电位又持续上升直至接近理论开路电位. 50% NiO/YSZ 的阳极烧结并没有 70% NiO/YSZ 严重, 收缩率和 NiO 粒子大小也不如后者, 所以还原过程中 H₂O 的影响相对较小, 在 0.83 V 左右的滞留时间也相对较短.

2.3 电池还原过程中阻抗谱的变化

图 7 给出了 30% 和 50% NiO/YSZ 阳极的电池在 800 °C 还原过程中交流阻抗谱随时间的变化图. 可以看出, 随着 NiO 的还原, 50% NiO/YSZ 阳极的电池的欧姆电阻和极化电阻逐渐减小, 这表明阳极 Ni-Ni 导电网络和三相界面的逐渐形成. 当还原 60 min 后, 欧姆电阻和极化电阻趋于稳定, 说明已经形

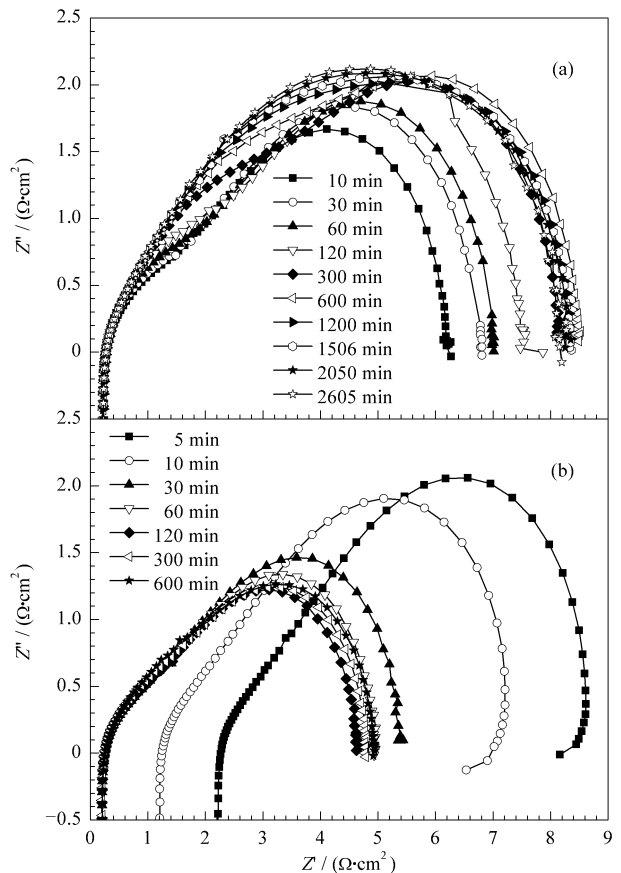


图 7 30% 和 50% NiO/YSZ 阳极的电池在 800 °C 还原过程中交流阻抗谱随时间的变化

Fig 7 The variation of electrochemical impedance spectra at 800 °C with reduction time for the cell with anode of 30% (a) and 50% (b) NiO/YSZ

成了稳定的阳极微结构和三相界面。

对于 30% NiO/YSZ 阳极的电池,从图上未观察到还原初期欧姆电阻和极化电阻逐渐减小的过程。这再次说明,在电池还原条件下,30% NiO/YSZ 阳极具有较快的还原速率。随着还原的持续进行,从开始测试的第 10 min 起整个电池的极化电阻逐渐增大,直到还原 600 min 后,欧姆电阻和极化电阻才趋于稳定。以上事实表明,当烧结阳极中 NiO 含量较低时,还原形成的 Ni/YSZ 界面不稳定,它需要长期还原过程中 Ni 粒子的逐渐烧结才能形成稳定的三相界面。

图 8 给出了 70% NiO/YSZ 阳极的电池在 800 °C 还原过程中交流阻抗谱随时间的变化。在 70% NiO/YSZ 阳极的电池还原初期,欧姆电阻和极化电阻逐渐减小,到第 11 min 时达到最小值,随后欧姆电阻和极化电阻开始逐渐增大。当还原 300 min 后,电池的欧姆电阻和极化电阻分别达到 7.5 和

395.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,已经失去了作为 SOFC 阳极的能力。这表明,当阳极中 NiO 含量较高时,还原过程中 Ni 的烧结不能被 YSZ 有效抑制,以至于不能形成一个稳定的阳极结构。

3 结论

烧结阳极的还原受烧结过程中 NiO 颗粒的长大和 NiO/YSZ 界面分离共同作用。当阳极烧结温度低于 1 500 °C 时,NiO 颗粒的长大占主导地位,低温烧结有利于阳极中 NiO 颗粒的还原;烧结温度提高到 1 500 °C 时,NiO/YSZ 界面分离占主导,导致 TPR 还原峰温向低温方向移动。NiO 颗粒烧结引起的 NiO/YSZ 逐渐相分离使得高 NiO 含量的阳极容易被还原。电池的实际还原过程与阳极粉体有所不同,高 NiO 含量的阳极还原较慢。这主要是由于高 NiO 含量的阳极具有较大的收缩率和大的 NiO 粒子,从而导致还原初期产生的大量 H₂O 不能及时排出而抑制了还原过程。阳极的还原过程同时伴随着 Ni 颗粒的长大和 Ni-Ni 导电网络的形成。50% NiO/YSZ 阳极具有最稳定的还原过程。

参 考 文 献

- 1 Singhal S C. *Solid State Ionics*, 2000, **135**(1-4): 305
- 2 Stambouli A B, Traversa E. *Ren Sust Energy Rev*, 2002, **6**(5): 433
- 3 Wincewicz K C, Cooper J S. *J Power Sources*, 2005, **140**(2): 280
- 4 Minh N Q. *J Am Ceram Soc*, 1993, **76**(3): 563
- 5 段枣树, 闫爱宇, 董永来, 丛轴, 程谟杰, 杨维慎. 催化学报(Duan Z Sh, Yan A Y, Dong Y L, Cong Y, Cheng M J, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2005, **26**(10): 829
- 6 Simwonis D, Naoumidis A, Dias F J, Linke J, Moropoulou A. *J Mater Res*, 1997, **12**(6): 1508
- 7 Fukui T, Ohara S, Naito M, Nogi K. *J Eur Ceram Soc*, 2003, **23**(15): 2963
- 8 Radovic M, Lara-Curzio E. *Acta Mater*, 2004, **52**(20): 5747
- 9 Klemensö T, Chung C, Larsen P H, Mogensen M. *J Electrochem Soc*, 2005, **152**(11): A2186
- 10 Wang Y, Walter M E, Sabolsky K, Seabaugh M M. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(17-18): 1517
- 11 Richardson J T, Scates R, Twigg M V. *Appl Catal A*, 2003, **246**(1): 137
- 12 Utigard T A, Wu M, Plascencia G, Marin T. *Chem Eng Sci*, 2005, **60**(7): 2061
- 13 Rodriguez J A, Hanson J C, Frenkel A I, Kim J Y, Perez

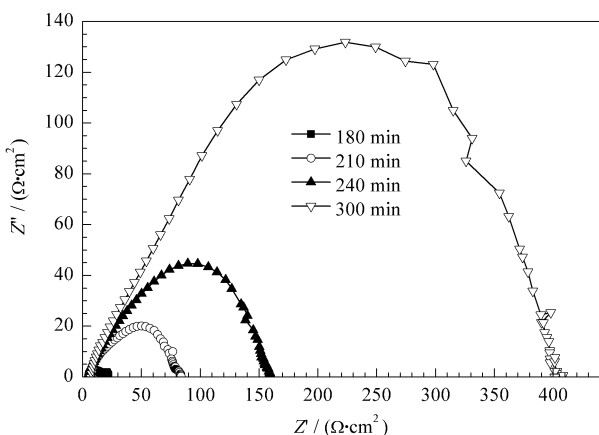
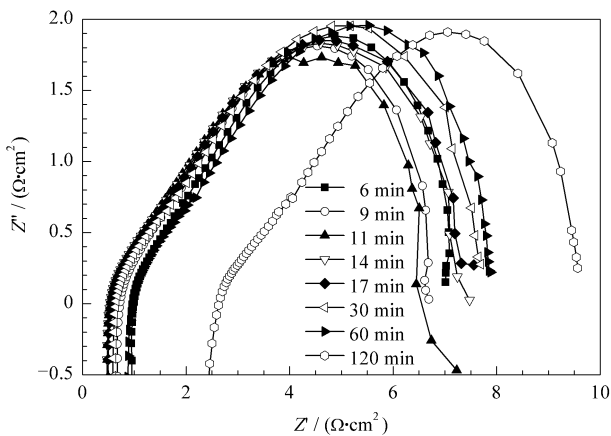


图 8 70% NiO/YSZ 阳极的电池在 800 °C 还原过程中交流阻抗谱随时间的变化

Fig 8 The variation of electrochemical impedance spectra at 800 °C with reduction time for the cell with anode of 70% NiO/YSZ

- M. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(2): 346
- 14 Richardson J T, Scates R M, Twigg M V. *Appl Catal A*, 2004, **267**(1-2): 35
- 15 Fouquet D, Müller A C, Weber A, Ivers-Tiffée E. *Ionics*, 2003, **9**(1-2): 103
- 16 Shirakawa T, Matsuda S, Fukushima A. Proceedings of the 3rd International Symposium on SOFCs. Honolulu Hawaii: Hilton Hawaiian Village, 1993. 46
- 17 Yagi S, Kunii D. Proceedings of the 5th International Symposium on Combustion, Reinhold. New York: Chapman & Hall, 1955. 231
- 18 Zhang Y, Liu B, Tu B, Dong Y, Cheng M. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(29-30): 2193
- 19 Richardson J T, Turk B, Twigg M V. *Appl Catal A*, 1996, **148**(1): 97
- 20 Tikekar N M, Armstrong T J, Virkar A V. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**(4): A654
- 21 Mori H, Wen C J, Otomo J, Eguchi K, Takahashi H. *Appl Catal A*, 2003, **245**(1): 79

第十四届全国催化学术会议在南京召开

2008年10月14~18日,由中国化学会催化委员会主办、南京大学承办、中国石化上海石油化工研究院协办的第十四届全国催化学术会议在六朝古都南京召开。来自全国高等院校、科研院所和产业部门等近千名代表出席了大会。此次会议的主题是“科技自主创新中的催化科学与技术”。会议主要从催化剂设计与催化反应机理、能源催化、化学品合成催化、绿色催化和催化反应工程等不同方面探讨了催化科学的核心问题和当前催化研究的最新进展。大连化学物理研究所林励吾院士、厦门大学万惠霖院士、南京工业大学欧阳平凯院士、大连化学物理研究所包信和研究员和北京大学寇元教授应邀做了大会报告,另外有26篇Keynote报告、5篇邀请报告、183篇口头报告和578篇墙报进行了展讲。

在10月15日上午举行的大会开幕式上,本次大会主席陈懿院士进行了开幕致辞;中共江苏省委常委、南京市委书记朱善璐同志发表了演讲;中国化学会催化委员会主任李灿院士介绍了“中国催化成就奖”(冠名“张大煜奖”)和“中国催化青年奖”的评奖情况。南京市委朱善璐书记与闵恩泽院士(2007年度中国最高科技奖获得者,第一届“中国催化成就奖”获得者)共同为大连化学物理研究所林励吾院士颁发了第二届“中国催化成就奖”;大会主席陈懿院士与厦门大学万惠霖院士共同为大连化学物理研究所张涛研究员颁发了第二届“中国催化青年奖”。江苏省人民政府省长助理徐南平院士和南京大学党委书记著名经济学家洪银兴教授出席了开幕式。

与会者一致认为本届全国催化学术会议学术报告水平显著提高,讨论踊跃,反映了民主自由的学术风气;能源催化、生物催化等研究工作受到重视,催化材料、催化表征和催化理论等研究工作的水平也有显著提高,一些研究工作达到了国际先进水平,部分工作甚至在国际上也有很大的影响;会议的组织更加规范,逐渐与国际接轨,由年轻的研究人员和研究生组成的大会志愿者热情周到的服务受到与会者的一致好评。

每两年举行一次的全国催化学术会议是国内规模最大、学术水平最高、影响最广泛的催化大会,迄今已经成功举办14届。本次会议上推选产生了新一届中国化学会催化委员会,李灿院士继续担任催化委员会主任,中石化石油化工科学研究院宗保宁高级工程师、兰州化学物理研究所夏春谷研究员和厦门大学王野教授当选副主任。会议还决定第十五届全国催化学术会议将由华南理工大学承办,于2010年在广州举行。

(《催化学报》编辑部)