

[研究简报]

镱酸镧基中温-SOFC 的新型阳极 $\text{NiO-La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ 研究

朱晓东¹, 孙克宁, 张乃庆^{1,2}, 陈新兵¹, 付强¹, 贾德昌²

(1. 哈尔滨工业大学应用化学系, 2. 材料科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150001)

关键词 $\text{NiO-La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 阻挡层; 中温固体氧化物燃料电池

中图分类号 O614.3; TM911.4

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)05-0824-03

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高效、便捷、对环境友好和燃料适用性强等优点,被誉为21世纪的绿色能源.传统的SOFC采用YSZ作电解质,因其工作温度较高,带来一系列材料密封和结构设计上的问题.因此SOFC的中温化成为SOFC的发展趋势和研究热点^[1],而降低SOFC操作温度最有效的途径是采用具有高氧离子电导率的新型电解质材料^[2].Sr, Mg掺杂的镱酸镧基氧化物(LSGM)具有远高于YSZ的电导率和接近于1的氧离子迁移数,被认为是一种最有希望的中温电解质材料^[3,4].

目前,有关与LSGM相匹配的阳极材料的研究较少,大多集中于NiO复合阳极,即与掺杂Sm和Gd的 CeO_2 复合^[2,5],而掺杂La的 CeO_2 与NiO复合的阳极材料的研究很少报道.本文采用共沉淀法制备了 $\text{NiO-La}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC30)新型阳极材料,通过对其配方与性能的研究,探索获得中温SOFC高性能阳极材料的新途径.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.99%), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度99.99%), NiO(纯度99%).

物相鉴定采用日本2028理学D/max-II B型X射线衍射仪进行,步长 0.02° , $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm).微观形貌采用荷兰飞利浦扫描电子显微镜(LEI SIRION型)进行观察,加速电压20 kV,初射角 40° .膨胀系数采用Netzsch DIL 402C/3/G高温热膨胀仪测试,升温速率5 K/min,载气(氩气)流速50 mL/min.极化测试采用Princeton Parstat 2273电化学综合测试仪进行,扫描速度为5 mV/s.

1.2 实验过程 采用固相反应法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM粉体)^[6],在30 MPa下压成直径为17 mm,厚约为1 mm的电解质圆片.采用共沉淀法合成LDC30粉体,利用丝网印刷工艺将LDC30沉积在电解质LSGM的表面上,在1400 °C下烧结2 h,得到厚度约为10 μm 的阻挡层^[7].

将LDC30和NiO按一定质量比(分别为2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3)混合后,在阻挡层表面丝网印刷阳极,然后在1300 °C下烧结2 h,制得电解质/阻挡层/阳极的半电池.在阻挡层上阳极边和电解质的另一面涂敷铂浆,于850 °C下烧结1 h,制得参比电极和辅助电极,与阳极构成三电极系统.采用无机玻璃胶密封.三电极系统的两侧分别通入空气和氢气.此外,将适量的阳极粉体在25 MPa下压制成条状,于1350 °C下烧结2 h后,测量阳极的膨胀系数.

2 结果与讨论

2.1 LDC30和NiO的化学相容性 复合阳极Ni-LDC30可用于LSGM基SOFC的前提之一是NiO与LDC30之间的化学相容性,二者在高温时不发生化学反应.将LDC30粉体与NiO粉体按1:1的质量比混合均匀后,于1400 °C下煅烧2 h,对得到的试样进行X射线衍射测试(见图1).图1中谱峰a为

收稿日期: 2006-06-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90510006)资助.

联系人简介: 孙克宁(1964年出生),男,博士,教授,主要从事固体氧化物燃料电池研究. E-mail: sunkn@hit.edu.cn

LDC30 的衍射峰, b 为 NiO 的衍射峰, 与标准卡片对比之后, 发现图谱仅为 LDC30 与 NiO 的简单叠加, 没有发现第三相的存在, 这说明 LDC30 和 NiO 在烧结过程中不发生反应, 满足化学匹配性要求, 可以作为复合阳极.

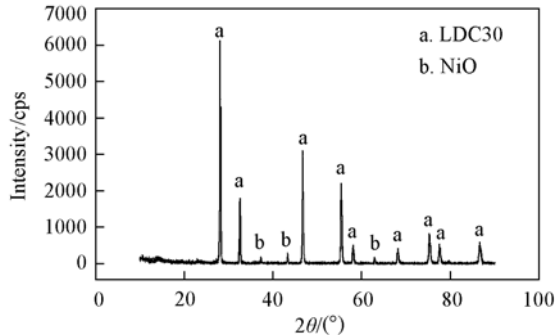


Fig. 1 XRD patterns of the mixture consisting of LDC30 and NiO calcined at 1400 °C for 2 h

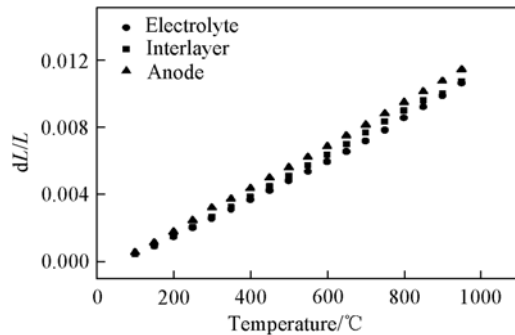


Fig. 2 Thermal expansion coefficient of LSGM, LDC30 and NiO (60%, mass fraction)-LDC30

2.2 阳极与阻挡层、电解质之间的热匹配 热膨胀系数(TEC)关系到 SOFC 在加热循环过程中电极与电解质 LSGM 是否能膨胀一致以保证两相连接处不出现裂纹. 如果阳极与电解质热膨胀不匹配, 长时间工作和多次热循环时, 可能会发生电池元件的剥离甚至碎裂^[8]. 图 2 为在室温到 800 °C 范围内, NiO 的质量分数为 60% 的阳极、LDC30 和 LSGM 的热膨胀曲线. 由图 2 可以看出, 在 100 ~ 950 °C 内, 这三者的热膨胀率: 阳极 > LDC30 > LSGM, 但差别较小, 基本匹配. NiO 的质量分数为 60% 时, 热膨胀系数为 $14.02 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 比 LSGM 的热膨胀系数 $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 略高.

2.3 阳极的极化性能 CeO₂ 基氧化物是混合离子导电, 其离子电导率在中温区(600 ~ 900 °C)比目前普遍使用的高温电解质 YSZ 的高, 向阳极中掺杂一定量的 LDC30 能够提高氧离子在阳极中的输送速率, 同时加入的 LDC30 的混合导电性颗粒表面又抑制了 Ni 的高温烧结, 扩大了阳极的三相反应区, 加速了阳极反应的进行, 有利于降低阳极极化. 然而, 由于阳极中 LDC30 的增加, 导致 Ni 的含量减少, 降低了电极的催化活性和总电导率, 从而导致极化损失增大. 在上述两种因素的综合作用下, 出现了极值. 从图 3 可以看出, NiO 的质量分数为 60% 时极化性能最佳, 在极化电流密度接近 200 mA/cm² 时, 过电势仅为 0.1 V.

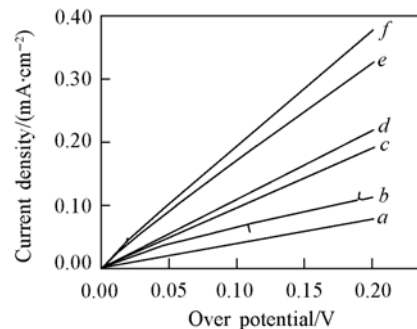


Fig. 3 Effect of NiO content on anodic polarization

Mass fraction of NiO: a. 20%; b. 30%; c. 40%; d. 70%; e. 50%; f. 60%.

2.4 NiO 含量对阳极微观结构的影响 阳极的组成决定了其微观结构. 图 4 是 NiO 质量分数分别为 50%, 60% 和 70% 的复合阳极被氢气还原后的 SEM 图像. 从图 4 可以看出, 阳极材料结构疏松, 均存在大量微孔, 微孔数量和孔径随着 NiO 含量的提高而增大. 图 4(A) 中的微孔数目较少, 且多为孤立存

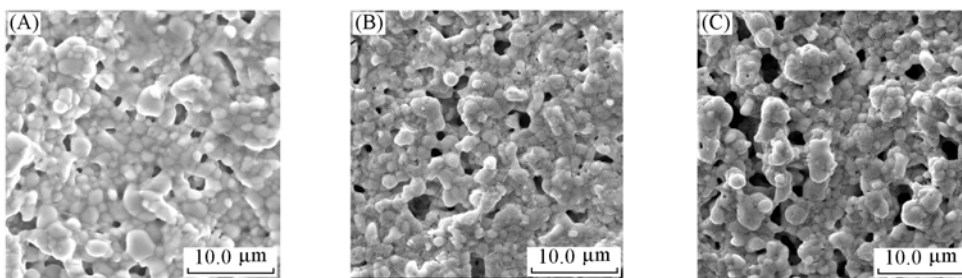


Fig. 4 SEM images of Ni-LDC30 anode with different contents of NiO

Mass fraction of NiO: (A) 50%; (B) 60%; (C) 70%.

在, 平均孔径为 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$. 图 4(C) 中的微孔明显增多, 形成疏松连通的网络结构, 平均孔径为 $2.5 \sim 3 \mu\text{m}$. 而图 4(B) 中的微孔数及其孔径介于图 4(A) 和图 4(C) 之间. 孔径大有利于气体的快速扩散, 从而增大氢气的传输速率, 降低浓差极化, 但是孔径过大容易导致材料强度下降, 影响电极与电解质之间的结合. 孔径小可以增大比表面积, 增加三相界面, 但是过小会增大气体扩散阻力, 降低电极反应速率^[9]. 从理论上可认为电极反应发生在气体-金属-陶瓷三相界面上, 因此增加电极上的三相界面有利于电极反应, 如此则要求电极材料晶粒细小, 混合均匀, 在保证材料机械强度和电导率的基础上尽量增大孔隙率和孔径.

参 考 文 献

- [1] ZHENG Min-Zhang(郑敏章), LIU Xiao-Mei(刘晓梅), ZHU Cheng-Jun(朱成军), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(11): 2030—2033
- [2] Zhang X. G., Ohara S., Maric R., *et al.*. J. Power Source[J], 1999, **83**: 170—177
- [3] Tsumi I., Hideaki M., Yusaku T. J. Am. Ceram. Soc. [J], 1994, **116**(5): 3801—3803
- [4] Huang K. Q., Robin T., Goodenough J. B. J. Am. Ceram. Soc. [J], 1998, **81**(10): 2576—2580
- [5] Ishihara T., Shibayama T., Nishiguchi H., *et al.*. Solid State Ionics[J], 2000, **132**(3/4): 209—216
- [6] Zhu X. D., Sun K. N., Zhang N. Q., *et al.*. Electrochemistry Communications[J], 2007, (9): 431—435
- [7] ZHU Xiao-Dong(朱晓东), SUN Ke-Ning(孙克宁), ZHANG Nai-Qing(张乃庆), *et al.*. J. Synthetic Crystals(人工晶体学报)[J], 2006, **35**(6): 1242—1246
- [8] Axel C. M., Dirk H., Ellen I. T. Solid State Ionics[J], 2002, **152**(1): 537—542
- [9] HUANG Xi-Qiang(黄喜强), LIU Wei(刘巍), LIU Zhi-Guo(刘志国), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(6): 947—948

Investigation of Novel Anode NiO-La_{0.3}Ce_{0.7}O_{2-δ} of IT-SOFC with LSGM-based Electrolyte

ZHU Xiao-Dong¹, SUN Ke-Ning^{1*}, ZHANG Nai-Qing^{1,2}, CHEN Xin-Bing¹, FU Qiang¹, JIA De-Chang²
(1. Department of Applied Chemistry, 2. The Research Station on Material Science and Engineering for Postoral Fellows, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract NiO-La_{0.3}Ce_{0.7}O_{2-δ} (LDC30) novel anode was investigated for IT-SOFCs (Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells) with LaGaO₃-based electrolyte. The results showed that LDC30 has a suitable chemical compatibility with NiO and NiO-LDC30 has a good thermal expansion matching with LDC30 interlayer and LSGM (La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}) electrolyte, so NiO-LDC30/LDC30 was considered as a feasible and novel anode system. It was also shown that NiO content plays a key role on polarization performance and morphology of the anode. When the content of NiO was 60% (mass fraction), the polarization loss of anode was the lowest. Next we will optimize the porosity and sintering procedure to modify the microstructure and performance of the anode.

Keywords NiO-La_{0.3}Ce_{0.7}O_{2-δ}; La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}; Interlayer; Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC)

(Ed.: S, I)