

La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-δ} 电极应用于 YSZ 基对称 SOFC 性能研究

牛玉霜¹, 杨志宾¹, 郑紫微¹, 贾屹海³, 韩敏芳^{1,2}

(1. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

(2. 清华大学, 北京 100084)

(3. 清华东莞创新中心, 广东 东莞 523000)

摘要: 采用固相法合成了钙钛矿型氧化物 La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-δ} (LSCFN), 并采用流延-丝印法制备了以 8 mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂(YSZ)为电解质、Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}(GDC)为隔离层、LSCFN 同时为阴极和阳极的对称固体氧化物燃料电池。利用 X 射线衍射对电极材料进行了物相及化学相容性分析, 用扫描电镜表征了对称电池的微观形貌。分别以湿 H₂(3% H₂O)和湿 CH₄(3% H₂O)为燃料气, 空气为氧化气测试了单电池的电化学性能, 并在 850 °C 湿 CH₄ 下进行了电池的稳定性测试。结果表明: LSCFN 与 GDC 具有良好的化学相容性。以湿 H₂ 和湿 CH₄ 为燃料气的单电池在 850 °C 时最大功率密度分别为 254 和 105 mW/cm²。在 100 h 的 CH₄ 稳定性测试中性能无明显衰减, 具有良好的稳定性。

关键词: La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-δ}; 对称固体氧化物燃料电池; 抗积碳

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0262-04

固体氧化物燃料电池(SOFC)能将燃料中的化学能通过电化学反应直接转化为电能, 是一种清洁高效的能源转换装置^[1]。目前 SOFC 的发展主要基于 8mol% Y₂O₃ 掺杂 ZrO₂(YSZ)电解质, 因其在高温下热学和化学稳定性好, 力学强度高, 价格低廉^[2]。最常用于 YSZ 电解质的阳极材料是 Ni-YSZ, 它具有催化活性好, 电子电导率高, 热膨胀系数相匹配等优点^[3]。然而 Ni-YSZ 复合阳极材料也存在一些缺陷: 当使用碳基燃料时, 容易产生积碳和硫中毒问题^[4]; Ni 颗粒在高温下长期运行后容易发生烧结、团聚, 活性面积减小, 导致电池性能衰减; 若电池发生破裂或气体泄漏, Ni 氧化为 NiO 后产生体积变化会破坏阳极结构^[5]。阴极方面, 传统的 SOFC 阴极如 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (LSM), 在低电压下运行时, 三相界面处的氧分压会非常低, 阴极容易发生分解, 降低电池性能, 而新型的 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF), Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)电极则一般存在电化学活性高, 但稳定性差的问题^[6]。

2006 年, Bastidas 等人首先提出了对称 SOFC 的概念, 即选用一种材料同时做阴、阳极^[7]。与传统的

非对称 SOFC 相比, 这种新型结构具有诸多优势, 如可实现电极-电解质一步烧结, 简化制备工艺, 降低成本; 减少不同电池组分间化学不相容和热膨胀不匹配的问题; 此外还可以通过转换燃料气来解决阳极积碳和硫中毒问题^[8]。

目前研究的对称电极材料多是基于 La_{0.9}Sr_{0.1}-Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM)电解质, 因其具有优异的离子电导特性。例如 Qiang Liu 等人^[9]在 265 μm 厚的 LSGM 电解质两侧丝印 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} (SFM), 制备的对称电池在 900 °C 下湿 H₂ 和湿 CH₄ 作燃料气时的最大功率密度分别高达 835 和 230 mW/cm²。Yingchun Zhang 等人^[10]在 0.3 mm 厚的 LSGM 电解质两侧丝印 La_{0.7}Ca_{0.3}CrO₃-GDC 复合材料, 得到的对称电池在 900 °C 干 H₂ 和含 H₂S 的城市天然气下的最大功率密度分别为 573 和 333 mW/cm²。然而 LSGM 的制备成本较高, 难以合成纯相, 不易薄膜化的缺陷制约了其大规模应用。

现阶段应用于 ZrO₂ 基电解质的对称 SOFC 电极材料有 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}(LSCM)^[11-14], La_{0.8}Sr_{0.2}-Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ} (LSSM)^[15], Pr_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{1-y}Mn_yO_{3-δ}

收稿日期: 2015-12-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2012CB215404); 国家自然科学基金(51261120378); 北京市优博项目(2050205); 清华大学“骨干人才支持计划”(543404001)

作者简介: 牛玉霜, 女, 1990 年生, 硕士生, 中国矿业大学(北京)煤气化燃料电池中心, 北京 100083, 电话: 010-62331098, E-mail: nys0715@163.com

(PCCM)^[16]等。其中已报道的性能最好的为用 LSCM 作对称电极的单电池, YSZ 电解质厚约 250 μm , 在 950 $^{\circ}\text{C}$ 湿 H_2 和湿 CH_4 下的最大功率密度分别为 546 和 347 mW/cm^2 ^[13]。这样的对称电池存在运行温度高、性能较低的不足, 因此需要发展一种新的电极材料来提高 ZrO_2 基对称 SOFC 的性能。

$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 是目前 SOFC 常用的阴极材料之一, 与 YSZ、GDC 等传统电解质相比具有很好的热膨胀匹配性^[17,18], B 位掺入 Nb 可以进一步提高材料的稳定性^[19]。基于此, 本课题组之前开发了一种新型钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN), 在 H_2 气氛中, LSGM 作电解质的对称电池上表现出良好的性能^[20]。本实验继续探索了 LSCFN 在 YSZ 电解质上的应用, 采用流延和丝印工艺制备了 LSCFN || GDC/YSZ/GDC || LSCFN 对称电池, 并对其在 H_2 和 CH_4 中的性能以及 CH_4 下的稳定性进行了测试。

1 实验

通过传统固相法合成制备 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN) 粉体, 所用原料为 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrCO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , 分析纯。依照组成材料的各金属的化学计量比称取原料, 然后将称好的原料放入球磨罐中球磨至混合均匀(48 h)。烘干后的前驱体放入马弗炉中, 在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h 后取出, 得到的粉料再球磨 48 h 后备用。

本实验中, YSZ(苏州华清京昆公司)电解质通过流延法制备, 具体步骤先前有报道^[21]。将 GDC 粉体(苏州华清京昆公司)与丝印胶(松油醇与乙基纤维素混合配制)按质量比 3:2 混合后球磨 24 h, 形成均匀浆料。在 YSZ 流延素坯两侧丝印 GDC 浆料, 裁剪为直径 20 mm 的圆片, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 5 h。然后在 GDC/YSZ/GDC 基体两侧刷涂 LSCFN 浆料, 1150 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 2 h。烧结后 YSZ 电解质厚约 200 μm , 电极厚约 40 μm , 电极的有效面积为 0.7 cm^2 。

合成的 LSCFN 粉体物相分析以及 LSCFN 与 GDC 之间的化学相容性通过多功能 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical X'Pert PRO)分析。微观形貌通过扫描电子显微镜(SEM, 英国 Leica S440i)观察。用于性能测试的对称电池电极两侧分别刷一层薄薄的铂浆作集流体, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下烧 2 h。对称电池的电化学阻抗谱通过 IM6 电化学工作站(ZAHNER, 德国)在开路下测试, 设置扰动幅值为 10 mV, 频率为 0.01 Hz~1 MHz。用美国 BT2000 型 Arbin 测试仪测试不同燃料气下电池的 I - V 、 I - P 性能, 以及 850 $^{\circ}\text{C}$ 下湿 CH_4 作燃料气时电池在 0.12 A/cm^2 恒电流密度下的长期稳定性。阴极侧暴露

在大气中, 阳极侧为 50 mL/min 湿(3% H_2O) H_2 或 CH_4 。

2 结果与讨论

2.1 粉体物相及化学相容性

图 1 为 LSCFN, GDC 和 LSCFN-GDC 在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 10 h 后的 XRD 图谱。图 1 中谱线 a 和 b 分别为 LSCFN 在 1050 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 5 h 和商用 GDC 的 XRD 图谱。可以看出, LSCFN 粉体为纯的钙钛矿纯相, 且结晶良好。一般 LSCF 会与 YSZ 发生反应^[22], 因此在 YSZ 与 LSCFN 之间加了一层 GDC 隔离层。图 1 中谱线 c 为 LSCFN 和 GDC 按质量比 1:1 混合, 在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 空气中煅烧 10 h 后的 XRD 图谱。可以看出, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的混合物的特征峰只包括 LSCFN 和 GDC 的特征衍射峰, 无新峰出现, 说明两相之间没有发生明显反应, 可以用 GDC 来做隔离层。

2.2 微观形貌

图 2 为单电池横断面的扫描电镜照片。由图可知, 电解质烧结非常致密, 厚度约 200 μm 。单电池电极、隔离层、电解质之间的烧结界面清晰, 结合紧密, 无明显扩散现象。电极具有很好的孔隙结构, 利于气体扩散。

2.3 单电池测试

图 3a 所示为不同温度下, 对称型燃料电池电流密度(I)-电压(V)、电流密度(I)-功率密度(P)曲线。在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下湿 H_2 和湿 CH_4 作燃料时, 开路电压(OCV)分别为 1.059 和 0.869 V, 电池的最大功率密度分别为 254 和 105 mW/cm^2 。这些结果高于先前报道的对称电池性能^[15,16,23]。例如, YSZ 电解质厚 200 μm 、LSCM-YSZ 纳米复合材料作对称电极的单电池在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下 H_2 中的最大功率密度为 177 mW/cm^2 ^[23], ScSZ 电解质厚 300 μm 、LSSM 作对称电极的单电池在 850 $^{\circ}\text{C}$ 下湿

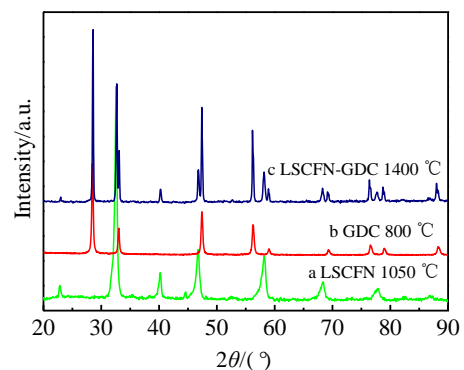


图 1 LSCFN、GDC 以及 LSCFN-GDC 在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 10 h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSCFN powders calcined at 1050 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h (-a), GDC powders calcined at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h (-b), and LSCFN-GDC powders sintered at 1400 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h (-c)

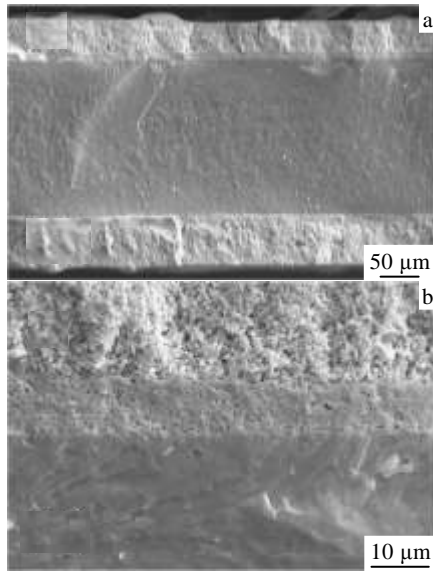


图 2 LSCFN || GDC/YSZ/GDC || LSCFN 对称电池断面扫描电镜照片和全电池电极侧面

Fig.2 Cross-sectional SEM images of a symmetrical and YSZ electrolyte fuel cell: (a) cross section of single cell and (b) cross section of the electrode

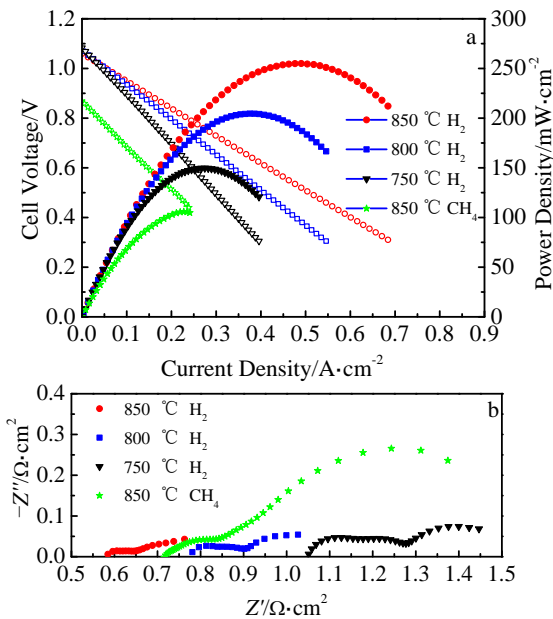


图 3 LSCFN 作对称电极的单电池在湿 H₂ 和湿 CH₄ 作燃料气, 空气作氧化剂下的 I-V, I-P 曲线及开路下的阻抗谱

Fig.3 I-V and I-P curves using 3% H₂O humidified H₂ and CH₄ as fuel and ambient air as cathode atmosphere for the single cell with LSCFN as the symmetrical electrode (a) and impedance spectra measured at open circuits (b)

H₂ 和 CH₄ 中的最大功率密度分别为 220 和 100 mW/cm²^[15], 以及 YSZ 电解质厚度为 370 μm、PCCM

作对称电极的单电池在 950 °C 下湿 H₂ 和 CH₄ 中的最大功率密度分别为 250 和 160 mW/cm²^[16]。

图 3b 为开路下对称电池的电化学阻抗谱。由图 3b 可知, 单电池在 850 °C 下 H₂ 和 CH₄ 中的欧姆阻抗分别为 0.58 和 0.71 Ω·cm²; 极化阻抗较大, 可能是由于电极中未加造孔剂, 孔隙率不足, 使得气体在电极内扩散受阻导致。

2.4 稳定性

为了评估对称电池在碳基燃料中的稳定性, 用湿 CH₄ 作燃料气在 850 °C 下 0.12 A/cm² 恒流放电, 如图 4 所示, 在 100 h 的测试过程中, 输出功率稳定, 没有发现明显的电性能衰减, 这些结果表明 LSCFN 电极具有较好抗积碳性能。

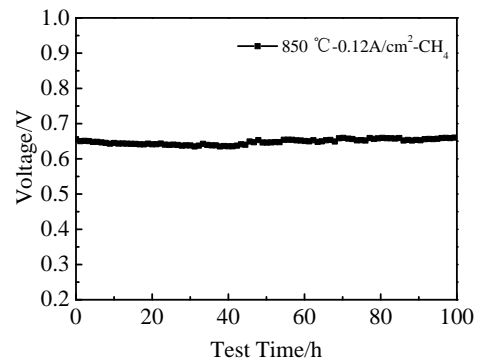


图 4 对称电池在 850 °C 下湿 CH₄ 中的稳定性

Fig.4 Stability of the symmetric fuel cell operating at 850 °C on humidified methane fuels

3 结 论

1) 采用流延-丝印工艺可以制备 LSCFN 作对称电极、GDC 作隔离层、YSZ 作电解质的对称电池, 850 °C 时在湿 H₂ 和湿 CH₄ 中的最大功率密度分别为 254 和 105 mW/cm²。

2) 电池在 850 °C 下湿 CH₄ 中 0.12 A/cm² 恒流放电性能稳定, 表现出良好的抗积碳性。

参考文献 References

[1] Huang Shouguo(黄守国), Xia Changrong(夏长荣), Zhang Xuebin(张学斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1650
 [2] Miao Wenting(缪文婷), Han Minfang(韩敏芳), Yin Huiyan(尹会燕). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S1): 431
 [3] Cosimo G, Andrea L, Pierluigi L *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 245: 154

- [4] Atkinson A, Barnett S, Gorte R J *et al.* *Nature Materials*[J], 2004, 3: 17
- [5] Trine K, Mogens M. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2007, 90(11): 3582
- [6] Liu Xuejiao, Han Da, Zhou Yucun *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 457
- [7] David M B, Tao S W, John T S Irvine. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2006, 16: 1603
- [8] Juan C R, David M L, Jesu s C V *et al.* *RSC Advances* [J], 2011, 1: 1403
- [9] Liu Qiang, Dong Xihui, Xiao Guoliang *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22: 5478
- [10] Zhang Yingchun, Zhou Qingjun, He Tianmin. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196: 76
- [11] Tao S, Irvine J T S. *Nature Materials*[J], 2003, 2(5): 320
- [12] Jiang Sanping, Zhang Lan, Yu Jun. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2007, 17: 2627
- [13] Juan C R, Jes u s C V, Juan P M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2006, 52: 278
- [14] Yang X D, John T S Irvine. *Journal of Materials Chemistry* [J], 2008, 18: 2349
- [15] Zheng Yao, Zhang Chunming, Ran Ran *et al.* *Acta Materialia* [J], 2009, 57: 1165
- [16] Abdelouhad E H, David M L, Juan C R *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2009, 188: 230
- [17] Sun C W, Hui R, Roller J. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14: 1125
- [18] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1995, 76: 273
- [19] Yang Zhibin, Yang Chenghao, Jin Chao *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13: 882
- [20] Yang Zhibin, Xu Na, Han Minfang *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39: 7402
- [21] Han Minfang(韩敏芳), Wang Yuqian(王玉倩), Li Botao(李伯涛) *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2005, 27(2): 209
- [22] Kindermann L, Das D, Nickel H *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1996, 89: 215
- [23] Inyong J, Daehee L, Seong L *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39: 9753

$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Electrodes for YSZ-based Symmetrical SOFC

Niu Yushuang¹, Yang Zhibin¹, Zheng Ziwei¹, Jia Yihai³, Han Minfang^{1,2}

(1. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

(2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Tsinghua Innovation Center in Dongguan, Dongguan 523000, China)

Abstract: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN), a perovskite oxide material, was synthesized by a solid state reaction method. The electrolyte-supported symmetrical solid oxide fuel cells were fabricated by tape-casting and screen-printing procedure using YSZ as electrolyte, $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) as an interlayer and LSCFN as both anode and cathode. The crystal structure and chemical stability were examined by X-ray diffraction (XRD) and microstructure was inspected by scanning electron microscopy (SEM). The electrical properties of the single cell were tested by humidified (3% H_2O) H_2 and (3% H_2O) CH_4 as fuel, ambient air as oxidant and the stability was tested in humidified (3% H_2O) CH_4 at 850 °C. The results show that LSCFN appears to be chemically compatible with GDC. The maximum power density is 254 and 105 mW/cm^2 in humidified H_2 and CH_4 at 850 °C, respectively. Stable performance is sustained for 100 h operating in humidified CH_4 .

Key words: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; symmetrical solid oxide fuel cell; coking resistance

Corresponding author: Han Minfang, Ph. D., Professor, Union Research Center of Fuel Cell, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62331098, E-mail: hanminfang@sina.com