

一步法合成 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 对称电极应用于 SOFC 性能研究

徐娜¹, 孙梦真¹, 朱腾龙², 于龙娇¹, 耿多¹, 徐占林¹

(1. 吉林师范大学, 吉林 长春 136000)

(2. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 一步法合成 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCFN-CGO) 混合电导对称电极, 并采用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 作为电解质制备了结构为 LSCFN-CGO||LSGM||LSCFN-CGO 的对称电池。分别使用 X 射线衍射 (XRD) 仪和扫描电子显微镜 (SEM) 对 LSCFN-CGO 粉体物相及电极微观结构进行分析。一步法制得的 LSCFN-CGO 电极粉体为纯相, LSCFN 钙钛矿相与 CGO 萤石相具备极好的化学相容性, 且烧结得到了良好微观结构的对称电极。采用 H_2 (3% H_2O)、 C_3H_8 (3% H_2O) 为燃料气测试电池性能, 850 °C 电池最大功率密度可分别达 980 和 869 mW/cm^2 。稳定性测试在 C_3H_8 (3% H_2O) 气氛中 0.3 A/cm^2 的恒流放电条件下进行, 全程共 420 h, 衰减较小, 期间进行 8 次电极氧化还原循环, 对称电极具有理想的碳基燃料下氧化还原再生能力。结果表明, 采用一步法合成混合电导电极是一种简便、优化的电极制备方法, 具有广阔的应用前景。

关键词: 一步合成法; LSCFN-CGO; 对称型固体氧化物燃料电池; C_3H_8 ; 稳定性

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0995-05

固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种将燃料中的化学能直接转化为电能的高效发电装置, 其一次发电效率可达 50%~60%, 热电联供效率则高达 90%。除此之外, SOFC 还具有燃料适用范围广、环境友好、无噪声等优点^[1,2]。传统的 SOFC 单电池通常由 LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$) 阴极、致密 YSZ (氧化钇稳定的氧化锆) 电解质, 以及 Ni-YSZ 阳极组成^[3,4]。降低传统 SOFC 制备成本并延长其工作寿命对于 SOFC 未来大规模的商业化应用至关重要。近年来, 一种新型的对称型固体氧化物燃料电池 (symmetric SOFC, SSOFC) 引起了广泛的关注, 其采用相同的电极材料作为电池阴极和阳极^[5,6]。相比于传统 SOFC, SSOFC 具有更简洁的烧结步骤、更低的制备成本、更好的热循环及氧化还原循环稳定性^[7,8]。因其可靠的氧化还原循环稳定性, 传统 SOFC 易发生的阳极积碳或硫中毒问题均能得到有效解决: 阳极可直接通入空气或变换阴阳极进气^[9]。因此, 开发用于 SSOFC 的电极材料已成为一个研究热点。

对称电极同时应用于 SOFC 的阴极与阳极, 电极材

料需在氧化及还原气氛中均具备结构、化学稳定性, 拥有较高的电导率及氧气、燃料气电催化活性^[10]。 LaCrO_3 基钙钛矿被首先应用于对称电极材料^[11-13]。这些材料在广泛的氧分压范围内性能稳定, 但其在氧化和还原气氛中电催化活性较低。随后, 更多的 SOFC 钙钛矿结构对称电极被陆续开发出来, 如 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ^[14]、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[15]、 $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.15}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[16]、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ^[17]等, 这些电极催化活性相比最初开发的对称电极有所提高, 但也同时存在氧化和还原气氛中稳定性较差的缺点。最近, 电极-电解质复合对称电极引起了人们的广泛关注, 相比于单纯电极, 复合电极具有更好的化学性能和更高的稳定性^[18,19]。本课题组前期研究中发现了一种新型氧化还原可逆的 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN) 对称电极^[20], 还原气氛中, 钙钛矿结构的 LSCFN 能够被还原为稳定的 K_2NiF_4 型层状钙钛矿结构 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{Co}, \text{Fe})_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (K-LSCFN) 及 Co-Fe 纳米合金 (CFA), 与此同时 K-LSCFN-CFA 也可以在氧化气氛中回到 LSCFN 钙钛矿结构。本课题组将 LSCFN 电极粉体与 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51702163); 吉林省发展和改革委员会产业技术与开发项目 (2020C026-4); 吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目 (JJKH20200423KJ); 吉林师范大学博士启动项目 (2018009)

作者简介: 徐娜, 女, 1989年生, 博士, 讲师, 吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 吉林 长春 136000, 电话: 0434-3292209, E-mail: xuna8912@126.com

(CGO) 电解质粉体按比例混合得到复合的 LSCFN-CGO 电极材料。研究表明, LSCFN 与 CGO 质量比为 1:1 时对称电极应用于 SOFC 性能最好^[18]。

众所周知, 电极微观结构如颗粒尺寸、颗粒连通性、电极的孔隙率等很大程度上影响着电池性能。改善粒子分布、增大电极孔隙率、以及增大三相界面面积均可有效提高电极性能。对于电极材料的制备, 特别是掺杂 CeO₂ 基电极的制备, 一步合成法与传统的物理混合方法相比, 可有效改善前驱体的混合过程, 得到更均匀的双相或多相亚微米粉末甚至纳米粉末^[21]。本研究采用一步合成的方法制备 LSCFN-CGO 复合电极材料, 即直接将 2 种材料前驱体混合煅烧, 一步法能够从微观上增加 2 种颗粒的混合程度, 且得到颗粒尺寸更小的电极粉体。极小的颗粒尺寸有利于离子相和电子相的充分接触, 进而增大反应的三相界面, 加快电极对氧气及燃料气的催化效果, 从而使得电池的性能获得更大程度的提高。

1 实验

LSCFN-CGO 复合电极粉体采用溶胶凝胶一步合成方法制备。化学试剂均购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度为分析纯。根据 LSCFN 与 CGO 1:1 的质量比, 称取相应质量的 La(NO₃)₃·6H₂O、Sr(NO₃)₂、Co(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O、C₁₀H₅NbO₂₀ 及 Gd(NO₃)₃·6H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O 粉体溶解在去离子水中。然后加入适量柠檬酸和乙二胺四乙酸(EDTA), 用氨水调节 pH 为 4, 在 80 °C 的水浴中搅拌, 直到形成凝胶, 将凝胶放置于烘箱中 12 h, 温度设为 90 °C, 形成凝胶前驱体。最后, 在马弗炉中煅烧, 以 3 °C/min 升温至 1100 °C 并保温 5 h, 获得 LSCFN-CGO 复合对称电极粉末。

SSOFC 为电解质支撑型电池, 电解质材料为 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-δ} (LSGM, 日本 Seimi 化工有限公司)。LSGM 粉体通过干压成型制备电解质片: 将约 0.2 g LSGM 粉体在 200 MPa 下压制直径约为 1.9 cm 的圆片, 随后在 1450 °C 下煅烧 10 h。烧结后圆形电解质片厚度约为 200 μm, 直径约为 1.65 cm。

多孔 LSCFN-CGO 对称电极通过丝网印刷工艺制备。LSCFN-CGO 粉体加入同等质量的丝印胶(苏州华清京昆公司)及 20%(质量分数)的球形石墨(苏州华清京昆公司)用以造孔, 将 LSCFN-CGO 电极浆料丝印在 LSGM 电解质两侧。对称电极烧结温度为 1100 °C, 时间为 2 h。烧结后电极厚度均约 40 μm, 电池有效面积约为 1.5 cm², LSCFN-CGO||LSGM||LSCFN-CGO 为最终构成的单电池结构。

LSCFN-CGO 粉体物相采用多功能 X 射线衍射仪

(XRD, 德国 Bruker D8) 进行分析, 电极微观形貌则通过扫描电子显微镜 (SEM, 德国 Merlin) 进行观察。实验采用铂浆作为阴、阳极电极集流体。电池电化学性能通过 PGSTAT302N 电化学工作站(瑞士万通有限公司)进行测试。电化学阻抗谱设置扰动幅值为 20 mV, 频率为 0.1~100 000 Hz。同样采用电化学工作站测试不同燃料气下对称电池的电流密度(*I*)-电压(*V*)-功率密度(*P*)性能, 电池阴极无需通气, 暴露于大气中, 阳极通入流量为 50 mL/min 的 H₂ (3% H₂O) 和 C₃H₈ (3% H₂O)。

2 结果与讨论

2.1 粉体相结构

图 1 为一步煅烧法制得的 LSCFN-CGO 对称电极粉体 XRD 图谱, 并分别与 LSCFN 及 CGO 的 XRD 图谱进行比较。LSCFN-CGO 的 XRD 图谱中清楚地检测得到了相应的 LSCFN 立方钙钛矿结构峰及 CGO 萤石结构峰, 特征衍射峰与 PDF 卡片相符合, 且无杂质相的形成。结果表明, 前驱体 1100 °C 煅烧后能够分别形成 LSCFN 及 CGO 相, 且 LSCFN 及 CGO 保持独立的相结构而未发生反应产生二次产物。

2.2 电极微观结构

图 2 为一步法合成的 LSCFN-CGO 对称电极表面 SEM 照片, 图 2a 为 Inlends 模式拍摄而图 2b 为 AsB 模式。由图 2a 可知, LSCFN-CGO 电极颗粒细小, 具有疏松多孔的结构, 电极表面孔隙均匀, 为气体扩散提供了良好的通道。图 2b 的 AsB 拍摄模式能够清晰地区分 LSCFN 与 CGO 颗粒形貌、粒度及分布。LSCFN 为较暗的颗粒, 而 CGO 为白色颗粒。一步法的制备方法使得煅烧后得到的电极中 LSCFN 与 CGO 颗粒混

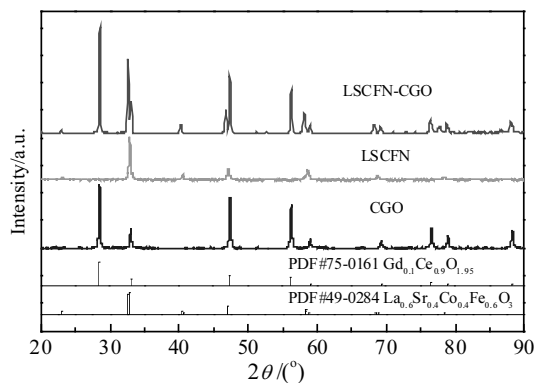


图 1 LSCFN、CGO 及一步法制备的 LSCFN-CGO 粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LSCFN, CGO and co-synthesized LSCFN-CGO powders

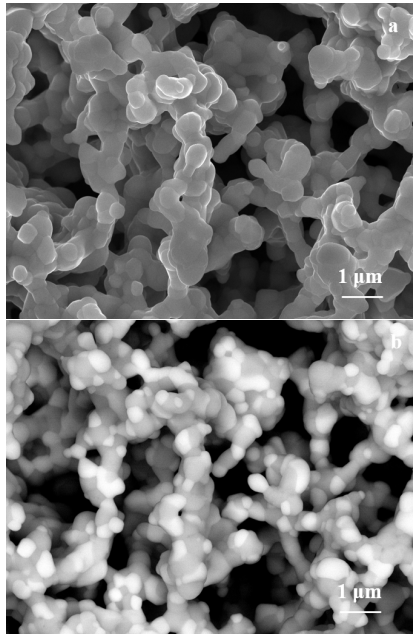


图 2 一步法合成 LSCFN-CGO 电极表面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the as-prepared LSCFN-CGO electrode surface by one step co-synthesis: (a) Inlends mode and (b) AsB mode

合极为均匀，且无机械混合易发生的颗粒团聚现象。2 种粉体的混合均匀程度增大，颗粒连通性更好，进而使得反应的三相界面增大，更加有利于氧气及燃料气在电极上发生催化反应。

2.3 单电池测试

图 3a 为不同温度下，对称电池 LSCFN-CGO || LSGM || LSCFN-CGO 的 $I-V-P$ 曲线。对称电池 850 °C 时分别使用 H_2 (3% H_2O) 和 C_3H_8 (3% H_2O) 作为燃料，开路电压 (OCV) 分别为 1.107 和 1.133 V，与 Nernst 方程计算得到的理论开路电压值相差较小，表明 LSGM 电解质非常致密，且电池封接良好，不漏气。电池 2 种气氛下 850 °C 的最大功率密度分别为 980 和 869 mW/cm^2 。电池性能远高于先前对称电池性能的报道^[11-18]。例如，使用厚度约为 200 μm 的 YSZ 电解质，机械混合质量比 1:1 的 LSCFN 及 CGO 粉体为对称电极，单电池 850 °C 采用 H_2 (3% H_2O) 为燃料气，最大功率密度仅为 284 mW/cm^2 [18]。

图 3b 为开路电压下测试得到的对称电池 LSCFN-CGO || LSGM || LSCFN-CGO 电化学阻抗谱 (EIS)。由图 3b 可得，850 °C 测试，单电池在 H_2 (3% H_2O) 及 C_3H_8 (3% H_2O) 燃料气下欧姆阻抗值均为 0.16 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，极化阻抗分别约为 0.18 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.24 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，阻抗值较小，电池具有优异的性能。

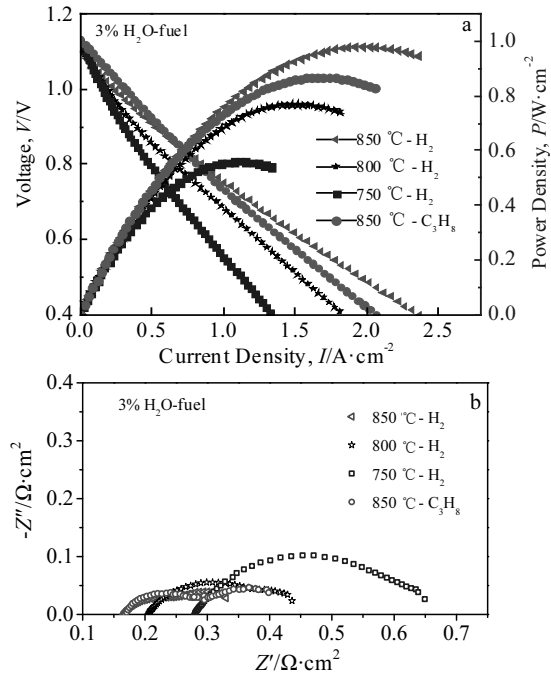


图 3 LSCFN-CGO||LSGM||LSCFN-CGO 对称电池在 H_2 (3% H_2O)和 C_3H_8 (3% H_2O) 燃料气下 $I-V-P$ 曲线及开路电压下阻抗谱

Fig.3 $I-V-P$ curves of the LSCFN-CGO||LSGM||LSCFN-CGO symmetrical single cell with H_2 (3% H_2O) and C_3H_8 (3% H_2O) as fuel (a) and impedance spectra measured at open circuits (b)

2.4 长期运行稳定性及氧化还原循环稳定性

为评估 LSCFN-CGO || LSGM || LSCFN-CGO 对称电池在碳基燃料 C_3H_8 (3% H_2O) 中的稳定性，850 °C 下对电池进行了 SOFC 模式的恒流放电，电流密度为 0.3 A/cm^2 。如图 4 所示，在长达 280 h 的稳定性测试中，对称电池电压及输出功率稳定，无性能衰减，表明一步法制备的 LSCFN-CGO 电极具有较好抗积碳稳定性。

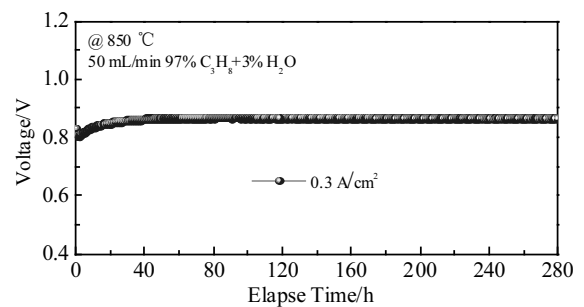


图 4 对称电池在 C_3H_8 (3% H_2O) 燃料气中的稳定性
Fig.4 Stability of symmetrical cell operated under C_3H_8 (3% H_2O)

图 5 测试了 SSOFC 的氧化还原循环稳定性,燃料气同样采用 C₃H₈ (3% H₂O), 此测试为图 4 恒流稳定性测试后进行的延续性测试, 恒电流密度设置为 0.3 A/cm², 共 140 h, 每隔 5~25 h 进行 1 次阳极氧化还原循环测试。温度保持为 850 °C, 每 1 次循环首先测试电池功率密度(P_{max}), 随后停止通入燃料气, 转换为通入 N₂, 持续 15 min, 然后通入空气 15 min 用以氧化阳极, 同样采用 N₂ 排除残余空气, 最后通回 C₃H₈ (3% H₂O)燃料气, 约 15 min 待电池稳定后再次以 0.3 A/cm² 的电流密度恒定放电, 测试电压稳定性, 共计 8 次循环。由图 5 可知, 此对称电池具有良好的耐积碳及 C₃H₈ (3% H₂O) 下出色的氧化还原循环可逆性, 经 420 h 的测试后, 电池最大功率密度基本维持不变, 电池稳定性虽稍有衰减但仍在可接受的范围内。上述实验结果均表明, 以 LSGM 为电解质, LSCFN-CGO 为对称电极的 SSOFC 是一种耐积碳, 且能够长期稳定运行的对称型燃料电池。

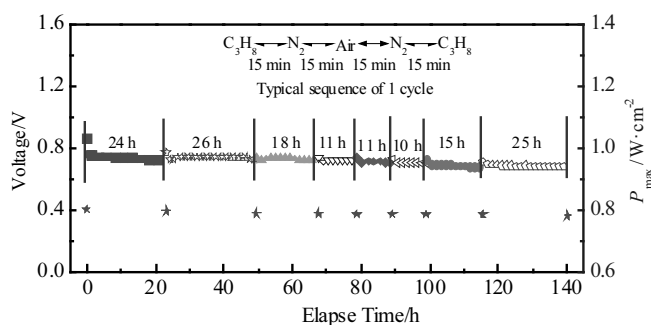


图 5 对称电池氧化还原循环稳定性

Fig.5 Stability of symmetrical cell during redox cycling test

3 结 论

1) 采用一步合成的方法制备了 LSCFN-CGO 对称电极, 并使用 LSGM 为电解质, 制备得到结构为 LSCFN-CGO||LSGM||LSCFN-CGO 的对称型 SOFC 单电池。电池具备极好的性能, 850 °C 下 H₂ (3% H₂O) 和 C₃H₈ (3% H₂O) 为燃料气进行测试, 电池最大功率密度分别为 980 和 869 mW/cm²。

2) 电池同样具备良好的抗积碳稳定性, 在碳基燃料 C₃H₈ (3% H₂O) 中 0.3 A/cm² 恒流放电 420 h, 电池性能稳定。稳定性测试期间进行了 8 次电极的氧化还原循环测试, 电压及功率密度衰减较小, 碳基燃料下极为稳定。

3) 一步法合成的 LSCFN-CGO 对称电极具有良好的催化性能和碳基燃料下抗积碳及氧化还原循环稳定性, 是一种极具发展前景的对称型 SOFC 电极。

参考文献 References

[1] Niu Yushuang(牛玉霜), Yang Zhibin(杨光实), Zheng Ziwei(郑紫薇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 262

[2] Kendall K, Kendall M. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 1

[3] Tarragó D P, Moreno B, Chinarro E *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(20): 11749

[4] Nielsen J, Persson A H, Sudireddy B R *et al. Journal of Power Sources*[J], 2017, 372: 99

[5] Jung I, Lee D, Lee S O *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 9753

[6] Liu Xiaotian, Zhao Eqing, Wang Zhuang *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(14): 10 960

[7] Zheng Yao, Zhang Chunming, Ran Ran *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57(4): 1165

[8] Li Yan, Cai J W, Alonso J A *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(44): 27 334

[9] Bian Liuzhen, Wang Lijun, Duan Chuancheng *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2019, 44(60): 32 210

[10] Zhang Peng, Guan Guoqing, Khaerudini D S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 248(15): 163

[11] Hussain S, Javed M S, Ullah N *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45(12): 15164

[12] Zhu Xingbao, Lü Zhe, Wei Bo *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(2): 729

[13] Ruiz-Morales J C, Canales-Vázquez J, Ballesteros-Pérez B *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(13): 4223

[14] Chen Min, Paulson S, Thangadurai V *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 236: 68

[15] Liu Xuejiao, Han Da, Zhou Yucun *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 457

[16] Fan Weiwei, Sun Zhu, Bai Yu *et al. Journal of Power Sources*[J], 2020, 456: 228 000

[17] Guo Yangyang, Guo Tianmin, Zhou Shijie *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45 (8): 10 969

[18] Xu Na, Zhu Tenglong, Yang Zhibin *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33 (11): 1329

[19] Shen Jian, Chen Yubo, Yang Guangming *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 306: 92

[20] Yang Zhibin, Xu Na, Han Minfang *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(14): 7402

[21] Guan Mengjie, Sun Wang, Ren Rongzheng *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016, 41(4): 3052

Co-synthesis of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Symmetrical Electrode for SOFC Performance Study

Xu Na¹, Sun Mengzhen¹, Zhu Tenglong², Yu Longjiao¹, Geng Duo¹, Xu Zhanlin¹

(1. Jilin Normal University, Changchun 136000, China)

(2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: One step method was investigated to prepare $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCFN-CGO) compound symmetrical electrode. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) was used as electrolyte and symmetrical cells with a configuration of LSCFN-CGO ||LSGM||LSCFN-CGO were fabricated. Phase-analysis and electrode microstructure of LSCFN-CGO were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Results show that LSCFN-CGO is identified to be pure phase and perovskite structured LSCFN is chemically compatible with fluorite structured CGO. With H_2 (3% H_2O) and C_3H_8 (3% H_2O) as fuel for the cell, the maximum power densities are 980 and 869 mW/cm^2 at 850 °C. Moreover, the long-term stability of the cell is stable at constant current of 0.3 A/cm^2 for 420 h with C_3H_8 (3% H_2O) as fuel, 8 redox cycles are carried out, and the symmetrical electrode had ideal redox regeneration ability under carbon-based fuel. The results show that one step method is a facile and optimized electrode fabrication procedure and owns promising application prospects.

Key words: one step method; LSCFN-CGO; symmetric solid oxide fuel cell; C_3H_8 ; stability

Corresponding author: Xu Zhanlin, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Preparation and Application of Environmental Friendly Materials, Jilin Normal University, Changchun 136000, P. R. China, Tel: 0086-434-3292209, E-mail: xuzhanlin1964@163.com