



## BaO 修饰的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ 阳极的制备及性能

由宏新<sup>1</sup>, 彭 炼<sup>1</sup>, 招 聪<sup>1</sup>, 李 灿<sup>1</sup>, 阿布里提<sup>2,3</sup>

(1. 大连理工大学 化工机械与安全学院, 大连 116024;

2. North Japan New Energy Research Center, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan;

3. 新疆工程学院 电气与信息工程系, 乌鲁木齐 830023)

**摘 要:** 阳极积碳会导致直接氧化甲烷型固体氧化物燃料电池(SOFCs)的性能衰减, 为增加甲烷燃料中电池的稳定性, 采用硬模板法与分次浸渍法制备  $\text{BaO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$  包覆柱状 YSZ 复合阳极材料, 制作单电池  $\text{BaO}/\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ/YSZ/LSM, 并进行电性能与长期稳定性测试。用 SEM(扫描电子显微镜)与 EDS(能谱仪)对实验后的阳极结构与表面成分进行观察与分析。结果表明: 在 800 °C 的甲烷环境下, 单电池的最大功率密度为 323  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ; 运行 100 h 后, 电压降只有 2.12%。实验后的阳极 SEM 像表明, 阳极呈立体多孔结构, 有利于燃料气体与反应废气的扩散; 催化金属颗粒均匀包裹着柱状 YSZ, 扩大了电化学反应区域。EDS 能谱分析表明, 有少量积碳形成, 阳极孔道未被堵塞, 证明了阳极结构的稳定。单电池稳定性的增强归功于立体多孔阳极的制备与碱性氧化物 BaO 的加入。

**关键词:** 固体氧化物; 燃料电池; 甲烷; 浸渍; 稳定性; BaO

文章编号: 1004-0609(2019)-05-1019-09

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

碳氢化合物型固体氧化物燃料电池(SOFCs)因在高温下其燃料及产物在阳极上易发生裂解反应, 导致阳极产生积碳问题, 电池性能大幅度衰减<sup>[1]</sup>, 因此, 开发出具有抗积碳性能的阳极材料一直受到相关研究人员关注<sup>[2]</sup>, 人们寻找 Ni 基以外具有抗积碳性能的新型阳极材料, 如 Cu 基材料<sup>[3]</sup>、钙钛矿结构材料等<sup>[4]</sup>。但由于材料的催化活性较低或制备工艺复杂, 这些阳极的电输出性能低于相同结构下 Ni 基阳极的电输出性能。通过对传统的 Ni 基阳极改性与优化, 在兼顾发电性能的同时增强其抗积碳性能就成为了研究重点。

多数研究是通过往 Ni 基掺杂催化活性较弱的 Cu<sup>[5]</sup>、Fe<sup>[6]</sup>、Co<sup>[7]</sup>、Sn<sup>[8]</sup>等金属来制备双金属阳极, 或表面添加功能层来缓解积碳的产生<sup>[9]</sup>。DING 等<sup>[10]</sup>用 Fe 对 Ni 进行部分取代, 制备一系列  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ -YSZ 阳极, 其中  $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ -YSZ 阳极在低电流密度运行 10 h, 表现出抗积碳能力。GRGICAK 等<sup>[11]</sup>对掺杂 Co 的 Ni 基阳极研究表明, 相比于 Ni 基阳极, 掺杂 Co 的 Ni 基阳极不仅具有良好的发电性能, 且电池的稳定性也有所提高。KAN 等<sup>[12]</sup>往 Ni-YSZ 中掺杂 Sn 制备阳极,

以湿甲烷为燃料, 在 800 °C 下运行 50 h 后, 电池性能未衰减, 而未掺杂的阳极仅能运行 2.3h。相关研究<sup>[13]</sup>发现在 Ni/氧化物阳极中, 存在有 MgO、BaO 等碱金属氧化物, 可以增强阳极对甲烷氧化的催化活性, 缓解碳沉积。SHISHKW 等<sup>[14]</sup>报道了 BaO 修饰后的  $\text{Ni}_{0.53}\text{Cu}_{0.47}$ -CGO 电池在甲烷中连续运行 200 h, 阳极没有出现碳沉积现象, 表现出良好的抑制积碳的能力。LIU 等<sup>[15]</sup>研究发现 5%MgO 掺杂的  $\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ -YSZ 阳极, 在甲烷中表现出良好的稳定性。LI 等<sup>[16]</sup>和 LIU 等<sup>[17]</sup>分别采用浸渍法制备的  $\text{BaO}/\text{Ni}$ -GDC 和  $\text{BaO}/\text{Ni}$ -YSZ 阳极在甲烷与湿 CO 中均表现了良好的抗积碳性能。

SIN 等<sup>[18]</sup>制备的 NiCu-CGO 阳极电池在 750 °C 下、以甲烷为燃料, 运行 1300 h 后性能下降。由于积碳会对阳极结构产生堵塞, 除对成分进行改性外, 有必要对阳极结构进行优化, 创建多孔结构<sup>[19-20]</sup>。在阳极初始材料中添加 PMMA、木质纤维素、淀粉等有机造孔剂<sup>[21-23]</sup>, 利用高温下造孔剂挥发, 留下孔洞是制备多孔阳极的常用手段。WANG 等<sup>[24]</sup>制备了具有均匀分级的多孔微结构的  $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}/\text{SDC}$  阳极, 在阳极内部

2~5 mm 的大孔和 100~300 nm 的小孔形成互通的孔道结构,极大地提升了电池的电性能与稳定性。

与添加造孔剂相比,以模板法制作 SOFC 材料可以利用模板特有的结构优点,在烧除模板后,反向复刻模板结构得到高比表面积的多孔材料<sup>[25]</sup>。使用机械混合法将电子导电相的催化剂颗粒与离子导电相的电解质颗粒混合在一起制备的阳极材料,阳极内反应活性点有限,较难形成连续的导电网络。而采用离子浸渍法可以实现催化剂颗粒与电解质的紧密联结,提高阳极催化活性,扩大电化学反应区域<sup>[26]</sup>。

本研究采用硬模板法制作柱状 YSZ 电解质阳极骨架,并用金属盐溶液分次浸渍,制得 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> 包覆柱状 YSZ 的阳极材料。以此为阳极,制作 YSZ 电解质支撑的单电池。在以甲烷为燃料条件下,对单电池进行发电性能测试与长期稳定性测试,采用扫描电镜(SEM)与能谱仪(EDS)对实验后的阳极结构与表面成分进行表征和分析。

## 1 实验

### 1.1 阳极材料的制备

1) 活性炭纤维毡(Activated carbon fiber felt, ACFE, 1728 m<sup>2</sup>/g)作模板制备 YSZ 电解质阳极骨架材料。具体过程如下:称取一定量 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 于烧杯,倒入浓 HNO<sub>3</sub>, 配制得 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液。按照 Zr 元素与 Y 元素的化学计量比 23:4, 称取一定量的 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 倒入上述配制好的溶液中,搅拌均匀得到混合的饱和溶液。按照每 10 mL 溶液浸渍 1 g 纤维毡的浸渍比例,取一定量干燥好的活性炭纤维毡,放入饱和溶液中,用玻璃棒搅拌与挤压,得到固-液混合物,静置 24 h。将浸渍后的固-液混合物置于烘箱,100 °C 下干燥 5 h 至纤维毡完全烘干。置于马弗炉 1400 °C 煅烧 2 h,降至室温,得到 YSZ 电解质材料。

2) 采用一次离子浸渍法制备 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> 包覆 YSZ 的初始复合阳极材料。具体过程如下:分别称取 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(纯度 ≥ 98.00%)与 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(纯度 ≥ 99.50%)金属盐固体于烧杯,以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 溶解度为基准,直接溶解在去离子水中(pH=7),保持 Ni 和 Cu 的摩尔比为 1:1,充分搅拌,配制得到翠绿色的混合饱和溶液。按照浸渍液中 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 与 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 金属盐煅烧后分解的 NiO 及 CuO 总质量与加入 YSZ 质量之比为 3:2 的比例,向混合的饱和金属盐溶液中

加入上述制备的 YSZ 电解质,得到固-液混合物。在 60 °C 浸渍 5 h 后,经 100 °C 烘干得到块状固体。置于马弗炉 800 °C 煅烧 2 h,得到 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> 包覆 YSZ 的初始阳极 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 粉末。

3) 采用二次离子浸渍法制备 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> 包覆 YSZ 的复合阳极材料。具体做法如下:称取一定量 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(纯度 ≥ 99.50%)于烧杯中,加入去离子水搅拌得金属盐溶液。按照 Ba 离子与甘氨酸的摩尔比 1:1.4,向盐溶液中加入相应量的甘氨酸,充分搅拌均匀,得到浸渍液。依据煅烧后 BaO 与 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 的质量比 5:100,把上述制得的 Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 初始阳极粉末加入到配置好的浸渍液中,在 80 °C 浸渍 5 h 后,经 110 °C 烘干得到块状固体。置于马弗炉中先在 600 °C 煅烧 1 h,使 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 分解为 BaO,再在 800 °C 下煅烧 2 h,得到最终的 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极材料。

### 1.2 单电池的制备

采用干压法制备 YSZ 电解质支撑体,浆料涂覆法制备电极材料:取适量 YSZ(摩尔分数为 8%的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Tosoh 公司)单向轴压成片,置于马弗炉中 1400 °C 高温煅烧 4 h,制得直径 22 mm、厚度为 0.4 mm 的致密 YSZ 电解质圆片。按质量比 3:2 取一定量 LSM(La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3±δ</sub>, Kojundo 公司)和 YSZ 粉末研磨至均匀混合,加入质量分数为 40%的粘结剂(α-松油醇和乙基纤维素,质量比 4:1)制成阴极浆料,涂覆在电解质片一侧,经 1100 °C 煅烧 2 h 得到阴极半电池。取已制备的 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极材料与 40%的粘结剂混合研磨制成阳极浆料,涂覆于上述制备阴极半电池另一侧,经 1000 °C 煅烧 2 h,得到 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ || YSZ || LSM 单电池。其中,阳极与阴极的有效面积均为 0.785 cm<sup>2</sup>。为作对比,采用相同方法制备传统 Ni-YSZ 阳极的 Ni-YSZ || YSZ || LSM 单电池。

### 1.3 测试过程与表征

将制备的单电池片放入图 1 所示测试装置中,采用 Pt 网集流,玻璃环密封,测试单电池的发电性能,测试温度条件分别为 800、750、700 和 650 °C。实验中采用氢气与甲烷为燃料气,氧气为氧化剂。氢气测试时,阳极端氢气与阴极端氧气流量分别为 100 和 50 mL/min;甲烷测试时,阳极端的甲烷与氮气流量分别为 20 和 30 mL/min,阴极端氧气流量为 50 mL/min。

使用 D/Max 2400 型 XRD(日本理学株式会社)分

析制备的样品材料的晶相和结构组成。使用 JSM-5600LV 型 SEM(日本 JEOL 公司)观察自制复合阳极材料微观结构以及实验后单电池阳极的形貌。采用与 SEM 配套的 EDS 能谱仪对实验后的阳极成分进行分析。采用 AUTO SORB-1-MP 自动气体吸附仪(美国 Quantachrome 公司)测定活性炭纤维毡的比表面积、孔径分布和阳极半电池的孔容,从而计算阳极孔隙率。

表面有 Ba 元素存在,而无 N 元素,可以证明 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 经浸渍、煅烧分解得到的 BaO 颗粒成功附着在阳极表面。

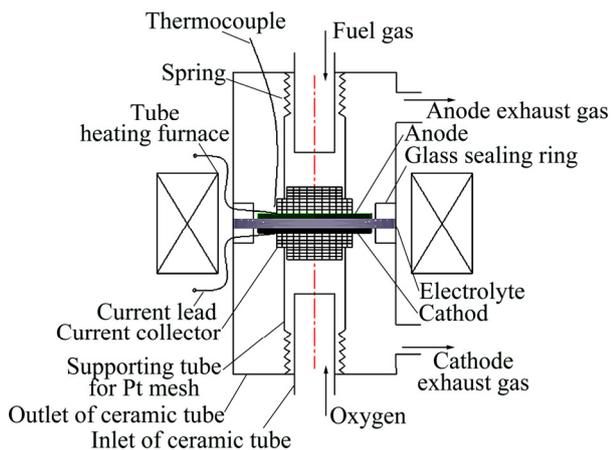


图 1 单电池反应器示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of single cell reactor<sup>[26]</sup>

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极材料的物相组成

图 2(a)所示的 XRD 谱与标准图谱(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.91</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.09</sub>O<sub>0.917</sub>(PDF#48-0224)相对比,两组图谱中各个特征峰的位置基本对应,样品峰型呈立方萤石相,说明采用硬模板法能成功制备萤石型的 YSZ 电解质材料。

相比于标准图谱(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.91</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.09</sub>O<sub>0.917</sub>(PDF#48-0224),图 2(b)所示的 XRD 谱有 YSZ 的特征衍射峰,说明复合材料中存在 YSZ。将样品谱图与 NiO (PDF#65-2091), CuO (PDF#48-1548) 标准图谱相比较,衍射峰的位置基本对应,说明采用离子浸渍法沉积在 YSZ 电解质骨架上的只有金属氧化物相(NiO 与 CuO),高温下,浸渍颗粒相(金属氧化物)与阳极骨架相(YSZ)表现出良好化学相容性。

BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 中未能成功检测出高强度的与 Ba 有关的物质相,根据 ROSA 等<sup>[14]</sup>和其他人的研究成果<sup>[16-17,27]</sup>,这是由于浸渍过程中浸渍的 Ba<sup>2+</sup>含量相对较低。对实验后的 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极表面成分进行能谱分析,结果如图 3 所示,发现阳极

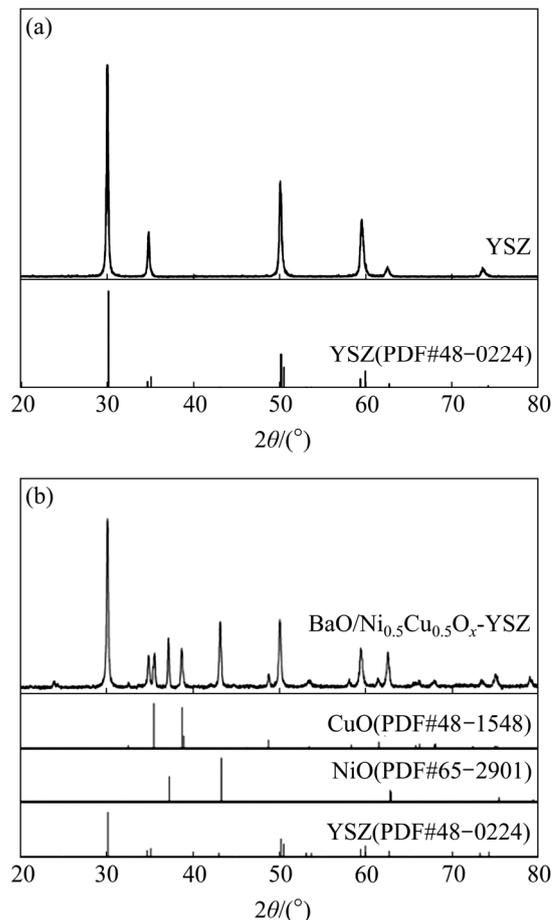


图 2 合成材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of synthetic materials: (a) YSZ; (b) BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ

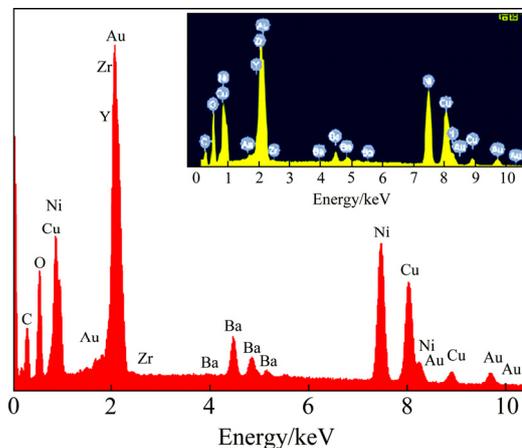


图 3 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极材料的 EDS 谱

Fig. 3 EDS spectrum of BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ anode material

## 2.2 阳极材料的微观形貌

图4(a)所示为硬模板法制备的YSZ电解质材料的SEM像。由图4(a)可见,模板复刻出的YSZ电解质呈柱状结构,直径尺寸为微米级。

图4(b)所示为复合阳极材料BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ的SEM像,图4(c)所示为图4(b)局部放大一倍的SEM像。由图4(b)和(c)可以看出,YSZ骨架表面被细小的催化剂颗粒覆盖与包裹。表明沉积在YSZ骨架上的硝酸镍、硝酸铜和硝酸钡盐分解成的NiO、CuO和BaO细颗粒,成功附着在YSZ表面上。经还原后,电子导电相的催化剂颗粒会紧密地包覆住离子导电相的

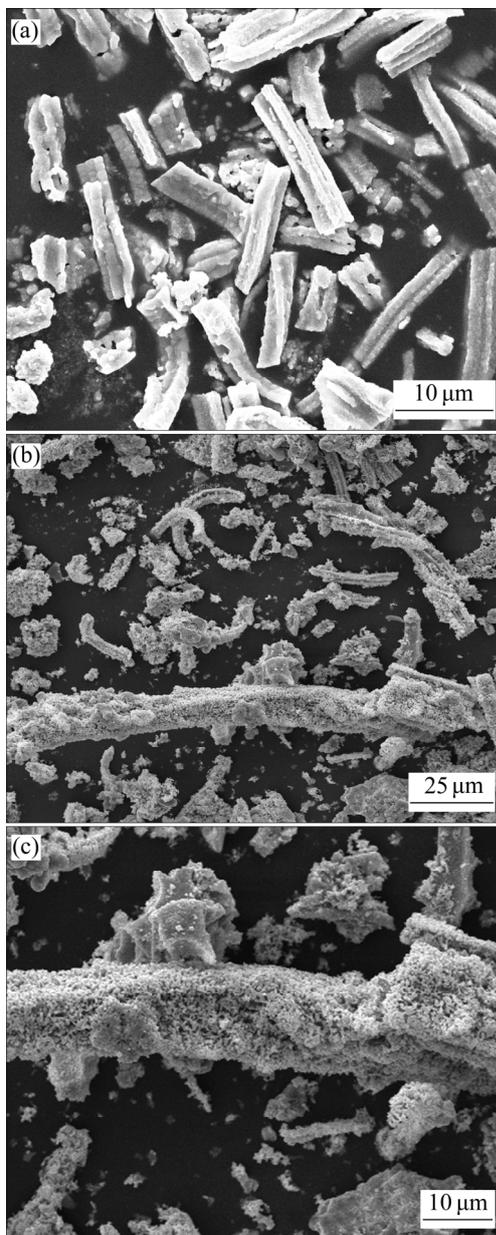


图4 合成材料的SEM像

**Fig. 4** SEM images of composite material: (a) YSZ; (b) BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ; (c) BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ

YSZ电解质表面,能够增强阳极的催化活性,使阳极具有混合电子-离子导电性;同时,增加了阳极电化学反应活性位点,扩大电化学反应区域。

## 2.3 单电池性能测试

图5(a)和(b)所示分别为不同温度下, BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ||YSZ||LSM电池片,以氢气和甲烷为燃料的电性能输出曲线。如图5(a)所示,以氢气为燃料时,电池的开路电压在800、750、700和650℃下分别为1.224、1.221、1.218和1.214 V,均超过1.200 V,表明制作的电池片密封性能良好。相应地,各温度下的最大功率密度分别为443、323、206和113 mW/cm<sup>2</sup>。如图5(b)所示,以甲烷为燃料时,相应各实验温度下的开路电压分别为1.128、1.065、1.027和0.996 V,表明电池片在经氢气测试后未发生损坏,性能良好。相应地,最大功率密度分别为323、219、161和109 mW/cm<sup>2</sup>。较高的开路电压与功率密度说明采

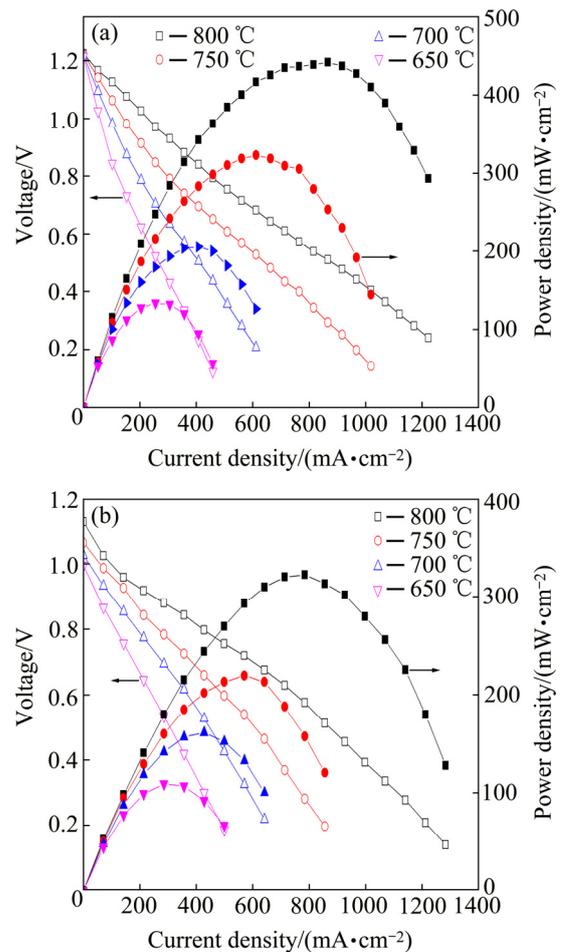


图5 在不同的燃料气体中单电池的发电性能

**Fig. 5** Power generation performance of unit cell in different fuel gases: (a) H<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>

用高比表面积的电解质作为阳极骨架, 催化剂颗粒包覆电解质是制备高性能复合阳极的有效途径。

对阳极半电池的孔容进行检测, 计算出阳极孔隙率为 36.86%, 满足 SOFC 电极多孔性要求。阳极的孔道变多能增加气体运输, 有利于燃料气体的进入与废气的排出, 提高反应速率。表明采用硬模板法制备的柱状 YSZ 电解质作为阳极骨架, 能提高电池的发电性能。

## 2.4 长期稳定性测试

为考察制备的 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极在甲烷中的稳定性, 采用传统的 Ni-YSZ || YSZ || LSM 单电池进行空白对比实验。两组电池的制作工艺、阴极材料、电解质材料以及测试条件均保持一致。测试条件为 800 °C 下, 设定电流密度为 128 mA/cm<sup>2</sup>, 以甲烷为燃料恒电流放电。

图 6(a)所示为传统 Ni-YSZ 阳极单电池的电压变

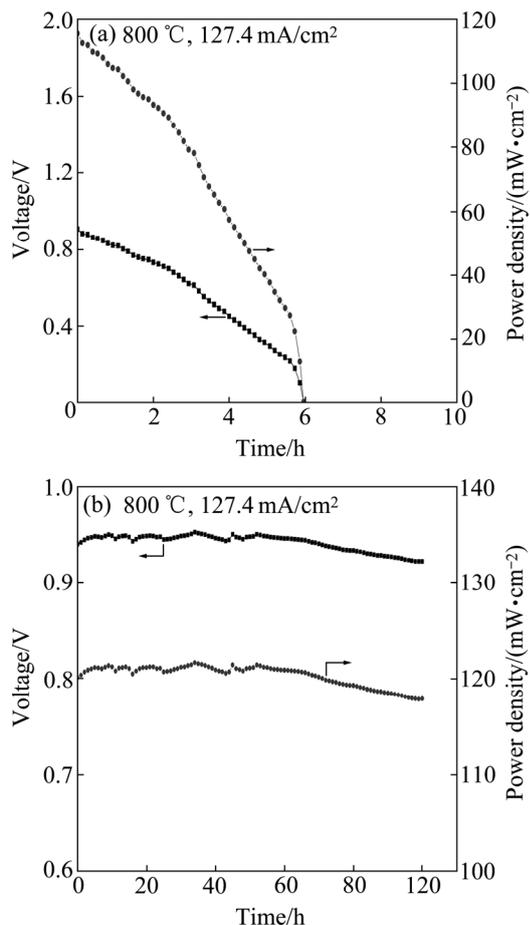


图 6 甲烷下复合阳极材料的电池电压与性能变化曲线

Fig. 6 Function curves of cell voltage and performance of composite anode material in methane: (a) Ni-YSZ anode; (b) BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ

化曲线。电池电压一直下降, 仅运行不到 6 h, 电性能便快速衰退至零。原因是 Ni 的高催化活性易催化裂解甲烷中 C—H 键, 产生积碳, 覆盖住阳极活性反应点, 导致电池性能衰减。在惰性气体 N<sub>2</sub> 保护下, 将单电池从反应器中取出发现, 阳极层从电解质片上剥落, 电池片裂开。实验结果表明, 高温长期运行过程中, 传统 Ni-YSZ 阳极易发生碳沉积问题, 导致电池结构破坏。

在 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极单电池测试开始时, 如图 6(b)所示, 初始电压值为 0.941 V, 相比于前文, 在甲烷中的相应条件下, 单电池的电压值基本没有变化, 表明 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极单电池在上述氢气与甲烷的性能测试过程后电性能未受影响, 电池运行状况良好。电池连续运行 100 h 后, 电压为 0.921 V, 100 h 内的电压降仅为 2.12%, 表明单电池在此过程中能够稳定运行。

在测试开始一段时间后, 电压值出现一定小幅波动。在排除燃料气体压力不稳定前提下, 可能是由于刚开始的电化学反应会在阳极表面产生一定的积碳, 使电池性能小幅衰退。与此同时, 由于碱金属氧化物 BaO 颗粒易吸水, 促进阳极吸收 CH<sub>4</sub> 与 O<sup>2-</sup> 反应产生的 H<sub>2</sub>O, 加速了甲烷与水蒸汽的蒸汽重整反应, 去除阳极表面处的积碳, 使电压保持稳定状态<sup>[16, 26]</sup>。在电池运行 50 h 左右, 电性能开始出现小幅度下降, 原因可能是长时间高温操作下阳极表面产生的积碳稍快于蒸汽重整去除的积碳, 此时少量积碳覆盖在阳极表面, 减少了阳极反应活性位点, 并开始堵塞阳极孔道, 使电性能降低。但 100 h 内的总体的电压降仅为 2.12%, 表明自制的 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极具有良好的长期稳定性与抑制积碳的能力。

## 2.5 实验后阳极层的 EDS 分析

经实验测试后, 传统 Ni-YSZ 阳极的单电池在拆卸过程中发现电池开裂、阳极材料脱落的现象。图 7(a)所示为脱落的阳极层成分分析的 EDS 谱。由 EDS 谱可见, 阳极表面检测到较低含量的 Ni、Y、Zr 等元素, 而检测到 C 的摩尔分数达到 91.31%, 表明阳极积碳现象严重, 阳极材料基本完全被积碳覆盖。由图 7(a)中右上角红框内 SEM 像可见, 阳极表面粗糙不平, 有严重颗粒团聚现象。表明传统 Ni-YSZ 阳极的抗积碳性能较差, 佐证了电池在长期稳定性测试中性能快速衰退现象。

图 7(b)所示为 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极层的元素分析结果。由图 7(b)可知, 阳极表面存在较高含量

的 Ni、Cu、Y、Zr 和 O 等元素,且阳极层在单电池操作过程中结构较稳定,未从电解质层剥落。图 7(b) 右上角红框内 SEM 像表明,阳极材料实验后依旧保持稳定的立体多孔结构。同时,在阳极中检测到质量占比 3.30% 的 Ba 元素,表明经二次浸渍、煅烧过程后 BaO 颗粒成功附着在阳极表面,一定程度阻止 Ni 元素催化  $\text{CH}_4$  的裂解。从 EDS 分析结果可见,运行 100 h 后,阳极中仍然存在摩尔分数为 33.92% 的 C 元素,但由于阳极内部呈立体多孔结构,较高含量金属 Cu 的存在,表面附着 BaO 颗粒,对于缓解由于积碳造成的电性能衰退有着非常显著的效果。

## 2.6 实验后阳极微观形貌

图 8(a)、(b)和(c)所示分别为 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极经过一系列实验后的表面、横断面、以及阳极与

电解质的接触面 SEM 像。由图 8(a)和(b)可见,阳极孔隙结构丰富,无明显的积碳阻塞阳极孔道的现象。

如图 8(a)所示,柱状的 YSZ 电解质材料彼此间纵横交错,交替连接,堆砌成疏松多孔、具有高表面积的立体阳极骨架。经离子浸渍与高温分解后的硝酸盐,还原后得到细小的催化剂颗粒(Ni、Cu 与 BaO),均匀且密集地附着在柱状 YSZ 电解质表面,形成网络状导电电路,扩大了电化学反应区域。

如图 8(b)所示,阳极层与电解质层间紧密结合,相互间分层明显;经过长期运行后阳极层仍具有较高的机械强度并且结构稳定,未遭到破坏,发生剥落现

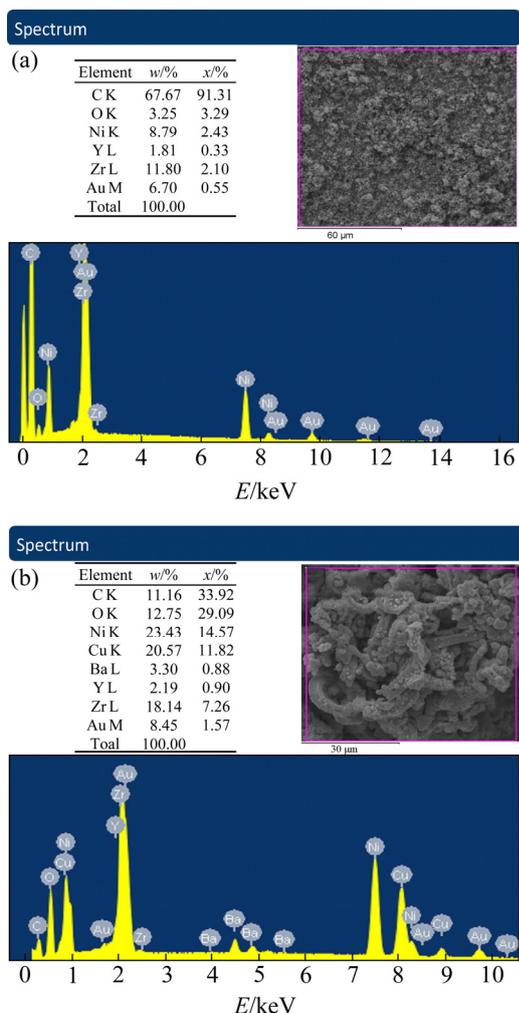


图 7 长期稳定性实验后不同阳极的 EDS 谱

Fig. 7 EDS spectra of different anodes after long-term stability experiment: (a) Ni-YSZ anode; (b) BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ anode

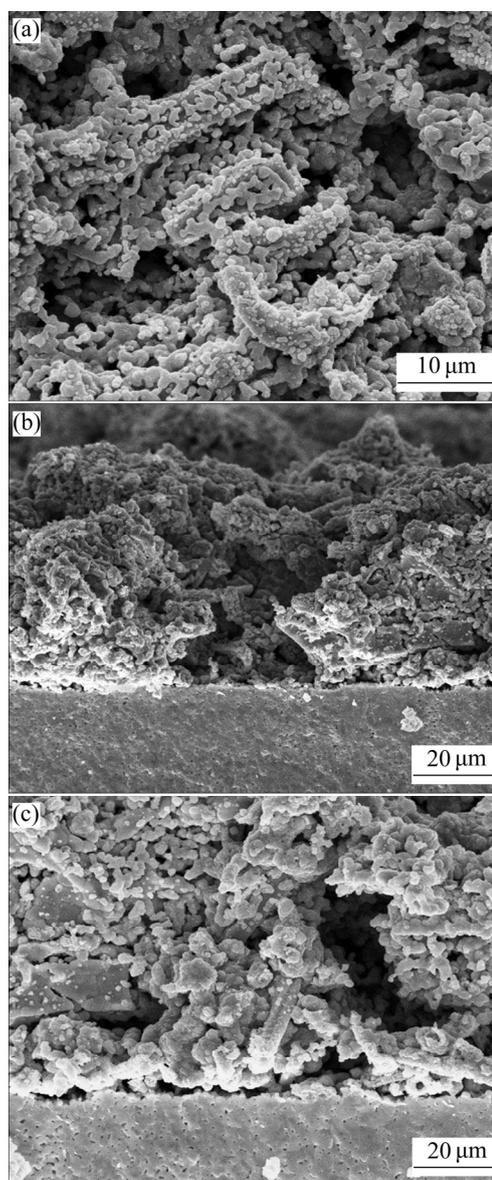


图 8 实验后阳极 SEM 像

Fig. 8 SEM images of anode after experiment: (a) Surface of anode; (b) Cross section of anode; (c) Interface of anode and electrolyte

象。阳极内呈疏松多孔的立体结构, 有利于形成丰富的气体运输通道, 有利于燃料气体与反应生成气体在电化学反应区域内的扩散或逸出, 减小浓差极化, 提升电输出性能。

图 8(c)所示为单电池阳极层与电解质层间接界面处的 SEM 像, 复合阳极层与电解质层清晰地连接在一起, 可以将氧离子通道从阳极/电解质层界面延长至阳极内部, 进一步增加了三相边界的长度。此外, 细小的催化颗粒包覆 YSZ 电解质, 构成具有非常高电子-离子混合电导的立体阳极, 加速燃料气体的动力学氧化速率, 从而提高阳极性能<sup>[26]</sup>。

### 3 结论

1) 自制的复合阳极材料单电池, 在 800 °C 的氢气与甲烷中, 其最大功率密度分别达到了 443 和 323 mW/cm<sup>2</sup>, 具有良好的电催化活性, 催化剂颗粒包覆在高比表面积的电解质骨架上, 有利于扩大电化学反应区域, 提高电性能。

2) 分别测试了以 Ni-YSZ 和 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 为阳极的 SOFC 单电池在甲烷中的长期稳定性。传统 Ni-YSZ 阳极的单电池性能一直下降, 运行 6 h 性能便快速衰减至零。而 BaO/Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub>-YSZ 阳极的电池稳定运行 100 h 后, 电压基本保持稳定, 实验终止电压与初始电压仅差 2.12%。

3) 实验后阳极 EDS 与 SEM 分析表明, 阳极内部呈疏松多孔的立体结构, 阳极孔道未被堵塞。阳极引入的碱金属氧化物 BaO 能够促进阳极表面的蒸汽重整, 抑制甲烷裂解, 减缓碳沉积, 从而保证电池长期稳定运行。

### REFERENCES

- [1] YORK A P E, XIAO T, GREEN M L H, CLARIDGE J B. Methane oxyforming for synthesis gas production[J]. *Catalysis Reviews*, 2007, 49(4): 511–560.
- [2] 孙春文, 孙杰, 杨伟, 马朝晖, 李帅, 仙存妮, 王少飞, 肖睿娟, 施思齐, 李泓, 陈立泉. 碳基燃料 SOFC 阳极材料研究进展[J]. *中国工程科学*, 2013, 15(2): 77–87.  
SUN Chun-wen, SUN Jie, YANG Wei, MA Chao-hui, LI Shuai, XIAN Cun-ni, WANG Shao-fei, XIAO Rui-juan, SHI Si-qi, LI Hong, CHEN Li-quan. Research progress of carbon-based fuel SOFC anode materials[J]. *China Engineering Science*, 2013, 15(2): 77–87.
- [3] GROSS M D, VOHS J M, GORTE R J. A study of thermal stability and methane tolerance of Cu-based SOFC anodes with electrodeposited Co[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(5): 1951–1957.
- [4] 赵晓虹, 王勇, 刘立敏, 李斌. 固体氧化物燃料电池新型钙钛矿 LaCaFeNbO 阳极的制备及其性能研究[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(11): 1188–1194.  
ZHAO Xiao-Hong, WANG Yong, LIU Li-Min, LI Bing. Preparation and properties of novel perovskite LaCaFeNbO anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(11): 1188–1194.
- [5] RISMANCHIAN A, MIRZABABAEI J, CHUANG S S C. Electroless plated Cu-Ni anode catalyst for natural gas solid oxide fuel cells[J]. *Catalysis Today*, 2015, 245: 79–85.
- [6] KAN H, LEE H. Enhanced stability of Ni-Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(1): 36–39.
- [7] LEE S I, VOHS J M, GORTE R J. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetals in CeO<sub>2</sub>-YSZ[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(9): 420–421.
- [8] NIKOLLA E, SCHWANK J, LINIC S. Comparative study of the kinetics of methane steam reforming on supported Ni and Sn/Ni alloy catalysts: The impact of the formation of Ni alloy on chemistry[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(2): 220–227.
- [9] MURRAY E P, TSAI T, BARNETT S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode[J]. *Nature*, 2016, 400(6745): 649–651.
- [10] DING J, LIU J, GUO W. Fabrication and study on Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O-YSZ anodes for intermediate temperature anode-supported solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 480(2): 286–290.
- [11] GRGICAK C M, PAKULSKA M M, O'BRIEN J S, GIORGI J B. Synergistic effects of Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-YSZ and Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>-YSZ alloyed cermet SOFC anodes for oxidation of hydrogen and methane fuels containing H<sub>2</sub>S[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(1): 26–33.
- [12] KAN H, SANG H H, SHUL Y G, LEE H. Improved solid oxide fuel cell anodes for the direct utilization of methane using Sn-doped Ni/YSZ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(3): 180–183.
- [13] SHISHKIN M, ZIEGLER T. Coke-Tolerant Ni/BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> anodes for solid oxide fuel cells: DFT+U study[J]. *J Phys Chem Soc C*, 2013, 117(14): 7086–7096.
- [14] ROSA D L, SIN A, FARO M L, MONFORTE G, ANTONUCCI

- V, ARICÒ A S. Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(1): 160–164.
- [15] LIU Y, BAI Y, LIU J. (Ni<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25-x</sub>MgO)/YSZ anode for direct methane solid-oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 9965–9969.
- [16] LI Xi-bao, SHAO Gang-qin, LUO Jun-ming, LU Jin-shan, XUE Ming-shan, HOU Yu-hua, DENG Li-ping. Fabrication and characterization of GDC electrolyte/electrode integral SOFC with BaO/Ni-GDC anode[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 50(4): 337–340.
- [17] LIU Li-min, SUN Ke-ning, ZHOU Xiao-liang, LI Xiao-kun, ZHANG Ming, ZHANG Nai-qing. Sulfur tolerance improvement of Ni-YSZ anode by alkaline earth metal oxide BaO for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 19(1): 63–66.
- [18] SIN A, KOPNIN E, DUBITSKY Y, ZAOPO A, ARICÒ A S, ROSA D L, GULLO L R, ANTONUCCI V. Performance and life-time behaviour of NiCu–CGO anodes for the direct electro-oxidation of methane in IT-SOFCs[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 300–305.
- [19] SUMI H, YAMAGUCHI T, SUZUKI T, SHIMADA H, HAMAMOTO K, FUJISHIRO Y. Effects of anode microstructures on durability of microtubular solid oxide fuel cells during internal steam reforming of methane[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 49: 34–37.
- [20] SARIKAYA A, PETROVSKY V, DOGAN F. Effect of the anode microstructure on the enhanced performance of solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(15): 11370–11377.
- [21] HEDAYAT N, Du Y, ILKHANI H. Pyrolyzable pore-formers for the porous-electrode formation in solid oxide fuel cells: A review[J]. *Ceramics International*, 2017.
- [22] PAN W P, LÜ Z, CHEN K F, ZHANG Y H, WEI B, WANG Z H, SU W H. Enhanced performance of solid oxide fuel cell by manipulating the orientation of cylindrical pores in anode substrate[J]. *Fuel Cells*, 2012, 12(1): 41–46.
- [23] ZHOU J, LIU Q L, ZHANG L, PAN Z H, CHAN S H. Influence of pore former on electrochemical performance of fuel-electrode supported SOFCs manufactured by aqueous-based tape-casting[J]. *Energy*, 2016, 115: 149–154.
- [24] WANG Zhi-cheng, WANG Si-qi, JIAO Shi-yan, WENG Wen-jiang, CHENG Kui, QIAN Bin, YU Hai-lin, CHAO Yi-min. A hierarchical porous microstructure for improving long-term stability of Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>/SDC anode-supported IT-SOFCs fueled with dry methane[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 702: 186–192.
- [25] RATH M K, CHOI B H, JI M J, LEE K T. Eggshell-membrane-templated synthesis of hierarchically-ordered NiO-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite powders and their electrochemical performances as SOFC anodes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3295–3304.
- [26] You H X, ZHAO C, QU B, GUAN G Q, ABUDULA A. Fabrication of Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> coated YSZ anode by hard template method for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 669: 46–54.
- [27] YANG L, CHOI Y M, QIN W T, CHEN H Y, BLINN K, LIU M F, BAI J M, TYSON T A, LIU Mei-lin. Promotion of water-mediated carbon removal by nanostructured barium oxide/nickel interfaces in solid oxide fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 357.

## Preparation and properties of BaO modified $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ anode

YOU Hong-xin<sup>1</sup>, PENG Lian<sup>1</sup>, ZHAO Cong<sup>1</sup>, LI Can<sup>1</sup>, ABULITI<sup>2,3</sup>

(1. School of Chemical Machinery and Safety Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. North Japan New Energy Research Center, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan;

3. School of Electronic and Information Engineering, Xinjiang Institute of Engineering, Urumchi 830023, China)

**Abstract:** Carbon formation will cause performance degradation of direct oxidized methane solid oxide fuel cells (SOFCs). A composite anode material of BaO/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$  coated columnar-shaped YSZ was investigated to enhance the stability of SOFC. The composite materials were prepared by hard template method combined with wet impregnation method. The performance and long-term stability of the unit cell with BaO/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ anode were tested. The structure and surface composition of the anode were observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. The results indicate that a maximum power density of  $323 \text{ mW/cm}^2$  is obtained at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , the cell shows no degradation and there is a voltage drop of 2.12% after operation for 100 h. The SEM observation shows a stereoscopic anode with high porosity which is beneficial for gas diffusion. The columnar-shaped YSZ anode scaffolds are evenly coated by catalytic metal particles, leading to extended active reaction sites. The EDS analysis demonstrates that less carbon forms than that of anode without BaO and channels of anode are not blocked, indicating that the prepared anode has higher coking resistance. The improved stability of the cell is attributed to the 3D porous anode combined with the addition of BaO in anode.

**Key words:** solid oxide fuel cells; methane; impregnation; stability; BaO

**Received date:** 2018-04-27; **Accepted date:** 2018-10-12

**Corresponding author:** YOU Hong-xin, Tel: +86-411-84986283; E-mail: youhx@sina.com

(编辑 何学锋)