

文章编号: 1004-0609(2004)08-1324-05

固体氧化物燃料电池 Ni/SDC 阳极材料的制备与表征^①

程继贵¹, 邓莉萍¹, 夏永红¹, 张本睿¹, 孟广耀²

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 采用一种改进的均相共沉淀法—缓冲溶液法合成出 $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 复合粉体, 对其相组成和粒度进行了表征。以 $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 复合粉体为原料制备出固体氧化物燃料电池 Ni/SDC 阳极材料, 对其微结构和相关性能进行了测试分析, 并与由机械混合 NiO-SDC 粉体所制备的 Ni/SDC 材料进行了比较。结果表明, 通过缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体具有纳米级粒度, 以其制备的 Ni/SDC 阳极材料比由机械混合粉体所制备 Ni/SDC 材料的晶粒度和孔隙更为均匀和细小, 电导率也更高, 且以此为阳极的 SOFC 单电池表现出更优异的电池性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池; Ni/SDC 阳极; NiO-SDC 复合粉体; 缓冲溶液法; 微结构

中图分类号: TM 24

文献标识码: A

Preparation and characterization of Ni/SDC for SOFC anodes by buffer solution method

CHENG Ji-gui¹, DENG Li-ping¹, XIA Yong-hong¹, ZHANG Ben-rui¹, MENG Guang-yao²

(1. School of Materials Science and Engineering,

Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite powder was synthesized by an improved coprecipitation method—the buffer solution method and the phase composition and particle size of the composite powder were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscope. Then NiO/SDC ceramic and Ni/SDC cermet were fabricated from NiO-SDC powder by the buffer solution method and by mechanical mixing NiO and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder, respectively, and their microstructure and related property were also compared. The results show that NiO-SDC powder by the buffer solution method has nanometer particle size with cubic NiO and SDC phase. NiO/SDC ceramic and Ni/SDC cermet fabricated from NiO-SDC powder by the buffer solution method has more homogeneous, finer grain and pore size and higher electrical conductivity than those from the mechanically mixed NiO-SDC powder. SOFC based on Ni/SDC anode prepared from the buffer solution NiO-SDC powder shows higher open circuit voltage and power density. It is contributed to the optimized microstructure and higher conductivity of the Ni/SDC anode.

Key words: solid oxide fuel cells; Ni/SDC anodes; NiO-SDC powder; buffer solution method; microstructure

固体氧化物燃料电池(SOFC)是最先进的燃料电池之一^[1, 2]。传统的 SOFC 采用电导率较低的钇稳定氧化锆(YSZ)作电解质, 且在较高温度(大于 800 °C)下操作才能获得必要的功率输出。为了促

进 SOFC 的实用化, 国内外都在研制可在中低温(500~750 °C)下操作的 SOFC, 其中较为有效的途径是采用高氧离子电导率的新型电解质材料^[3~5]。以钐、钇等掺杂的 $\text{CeO}_2(\text{DCO})$ 材料在中低温范围

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA323090); 合肥工业大学青年科技创新基金项目(103-037016)

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-04-05 作者简介: 程继贵(1963-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 程继贵, 电话: 0551-2901362; E-mail: jgcheng63@hotmail.com

内氧离子的电导率比 YSZ 高一个数量级以上, 因此, DCO 材料在中温 SOFC 电解质材料中的应用受到了国内外广泛重视^[6, 7]。

SOFC 多以含 Ni (Co) 等过渡金属的金属陶瓷作阳极材料^[8, 9]。在制备阳极材料时, 一般先将 NiO 和电解质粉体机械混合, 随后将混合粉体成形、烧结, 得到 NiO/YSZ (DCO) 复相陶瓷, 其中 NiO 在 SOFC 工作时再还原成金属镍。但是, 上述工艺较难获得微结构高度均匀的阳极材料。为了改善阳极的微结构并提高电池性能, 国内外都对阳极的制备新工艺进行了探索^[10, 11]。研究表明, 以共沉淀法合成的均匀性较高的粉体原料制备阳极材料, 对改善阳极的微结构和性能具有明显的效果^[12, 13]。但是, 通常的共沉淀只采用一种沉淀剂, 在沉淀过程中, 溶液的 pH 值和反应条件前后差别明显, 这在一定程度上影响了粉料成分及粒度的均匀一致性, 而采用一种以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 作为复合沉淀剂改进的共沉淀法, 即缓冲溶液法, 可以有效地解决这一问题^[14, 15]。目前, 有关共沉淀法和缓冲溶液法制备 SOFC 阳极材料的研究报道多集中于 Ni/YSZ 材料体系, 而以此方法制备的基于 DCO 电解质 SOFC 的 Ni/DCO 阳极材料的研究报道则较少。本文作者采用缓冲溶液法合成了具有较高均匀分散性的 NiO- $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (NiO-SDC) 复合粉体, 并由此制备了 Ni/SDC 金属陶瓷材料, 通过对其微结构和相关性能表征, 并与由机械混合 NiO-SDC 粉体所制备的 Ni/SDC 材料进行对比, 探索了获得与掺杂 CeO_2 电解质相应的中温 SOFC 高性能阳极材料的新途径。

1 实验

1.1 NiO-SDC 粉体的合成及 Ni/SDC 阳极的制备

将浓度分别为 1.0、1.0 和 0.5 mol/L 的 Ni (NO_3)₃、Ce (NO_3)₃ 和 Sm (NO_3)₃ 溶液按一定的化学计量比混合作为滴定液, 滴入预先配制的适当过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 缓冲溶液中 (0.5 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 0.5 mol/L 的 NH_4HCO_3 按一定比例混合的混合溶液)。反应形成的沉淀物经洗涤、过滤、烘干后, 在 750 °C 下煅烧 2 h, 即得到 NiO- $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (NiO-SDC) 复合粉体, 其中 NiO 含量约为 55%。将得到的 NiO-SDC 复合粉体在 150 MPa 压力下压制成形后, 于 1 250 °C 下烧结 5 h, 得到 NiO/SDC 复相陶瓷, 将其在 H_2 中于 750 °C 还原

2 h 后, 得到 Ni/SDC 金属陶瓷阳极材料。

将共沉淀法合成的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 电解质粉体 (平均粒度约为 50 nm) 与煅烧 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 所得的 NiO 粉体 (平均粒度约为 60 nm) 球磨混合, 然后同样通过压制、烧结制备出了含 NiO 为 55% 的 NiO/SDC 复相陶瓷, 随后以氢气还原得到 Ni/SDC 材料, 并将此材料与由缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体所制备的 Ni/SDC 金属陶瓷阳极材料作对比实验。

1.2 NiO-SDC 粉体和 Ni/SDC 阳极材料的表征

采用 X 射线衍射仪 (D/MAX- γ_{A} , $\text{CuK}\alpha$, 日本理学) 对煅烧缓冲溶液沉淀物所得的 NiO-SDC 粉体相的组成进行了分析, 采用透射电子显微镜 (TEM, H-800, 日本日立) 对 NiO-SDC 复合粉体的形貌进行了观察, 采用扫描电子显微镜 (SEM, X-650, 日本日立) 对分别由共沉淀和机械混合 NiO-SDC 粉体原料所制备的 NiO/SDC 和 Ni/SDC 的微结构进行了观测, 采用直流四端子法对由 2 种粉体制备出的 Ni/SDC 阳极材料的电导率进行了测定 (氢气中)。此外, 分别以缓冲溶液法和机械混合 NiO-SDC 粉体作为阳极原料, 以共沉淀 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 粉体作电解质原料, 以固相反应 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ (LSCF) 粉体为阴极原料制备出 SOFC 单电池, 并对其性能进行了测试, 进一步考察了采用不同的 NiO-SDC 阳极粉体原料对 SOFC 性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 NiO-SDC 粉体的表征

图 1(a) 所示为 750 °C, 缓冲溶液沉淀物煅烧 2 h 所得粉体的 XRD 谱。虽然采用缓冲溶液法得到了含有多重阳离子在原子尺度上混合的沉淀产物, 但从图中可以看出, 沉淀物煅烧后得到了仅由立方 NiO 和立方 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 两相组成的 NiO-SDC 复合粉体。图 1(b) 所示为上述 SDC-NiO 复合粉体的透射电镜像, 其形状较规则, 平均粒度在 50 nm 左右。

2.2 NiO/SDC 阳极烧结体的性能表征

图 2 所示为由缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 复合粉体所制备的 NiO/SDC 复相陶瓷及其在氢气中还原后所得 Ni/SDC 金属陶瓷材料的扫描电镜表面形貌。从图 2(a) 可看出, 1 250 °C 下烧结 5 h 后得到的 NiO/SDC 复相陶瓷具有多孔的微结构, 其晶粒

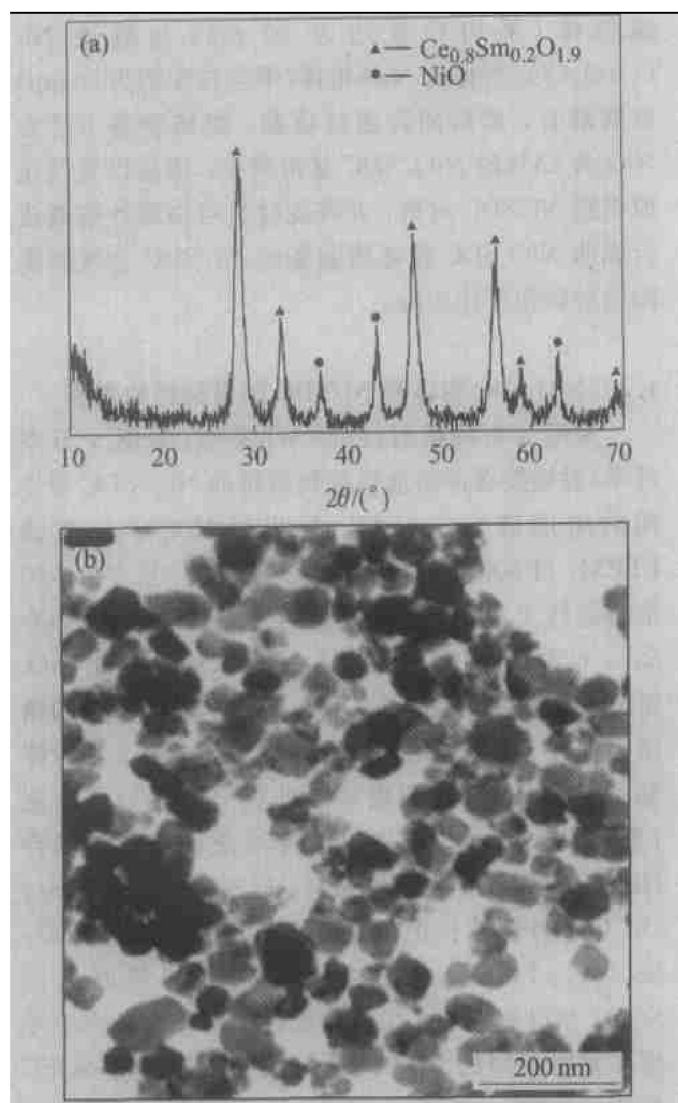


图 1 缓冲溶液法制备 NiO-SDC 粉体的
TEM 像和 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns(a) and TEM image(b)
of NiO-SDC powder by buffer solution method

和孔隙尺寸皆较均匀, 平均晶粒度为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$, 经氢气还原后, NiO/SDC 复相陶瓷中的 NiO 转变为镍, 氧原子的失去使此复相陶瓷的微结构发生变化。从图 2(b) 可以看出, 还原后形成的 Ni/SDC 金属陶瓷材料较还原前 NiO/SDC 复相陶瓷中的孔隙数量明显增多, 孔隙的平均尺寸也明显增大, 这显然与还原时氧的逸出有关。

图 3 所示为由机械混合 NiO-SDC 粉体制备的 NiO/SDC 复相陶瓷烧结体及其 H_2 还原后所得 Ni/SDC 金属陶瓷试样表面的扫描电镜像。比较图 2(a) 和图 3(a) 可以看出, 由机械混合的 NiO-SDC 粉体制备的 NiO/SDC 复相陶瓷的晶粒较为粗大且不均匀, 孔隙率也低于由缓冲溶液法合成粉体制得的复相陶瓷。相应地, NiO/SDC 材料在氢气中还原后, 所得到的 Ni/SDC 材料(图 3(b)) 的晶粒尺寸

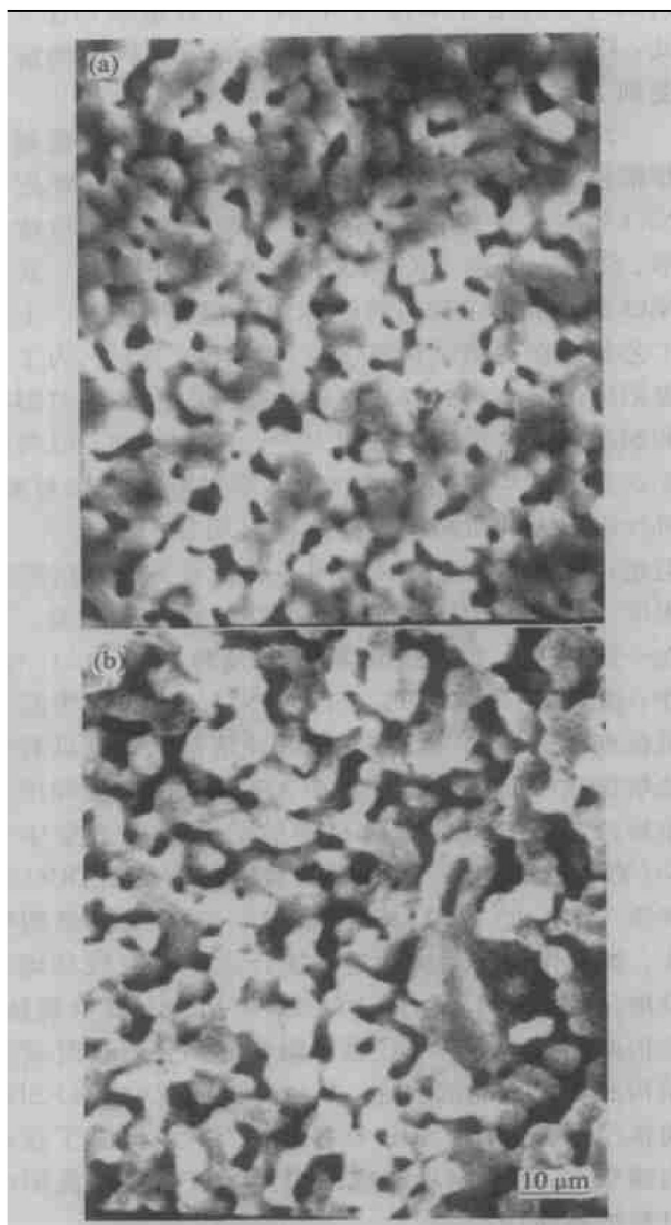


图 2 由缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体
所制备的 NiO/SDC 复相陶瓷烧结体(a) 及
 H_2 还原后得到的 Ni/SDC 金属陶瓷(b)
试样表面的 SEM 像

Fig. 2 SEM photographs of NiO/SDC(a)
and Ni/SDC(b) prepared from NiO-SDC
powders by buffer solution method

也比由缓冲溶液法粉体制备的 Ni/SDC 材料的晶粒尺寸(图 2(b)) 更粗大和不均匀。由于均匀细小的阳极微结构(晶粒和孔隙)有利于扩大 SOFC 运行时燃料气体与阳极催化反应区域的面积, 因此, 由缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体制备 Ni/SDC 阳极材料的微结构更为合理^[16]。

图 4 所示为由 2 种不同的 NiO-SDC 粉体原料(含 55% NiO) 所制备的 Ni/SDC 阳极材料电导率的阿累尼乌斯曲线。在整个测试温度范围内, 由缓冲

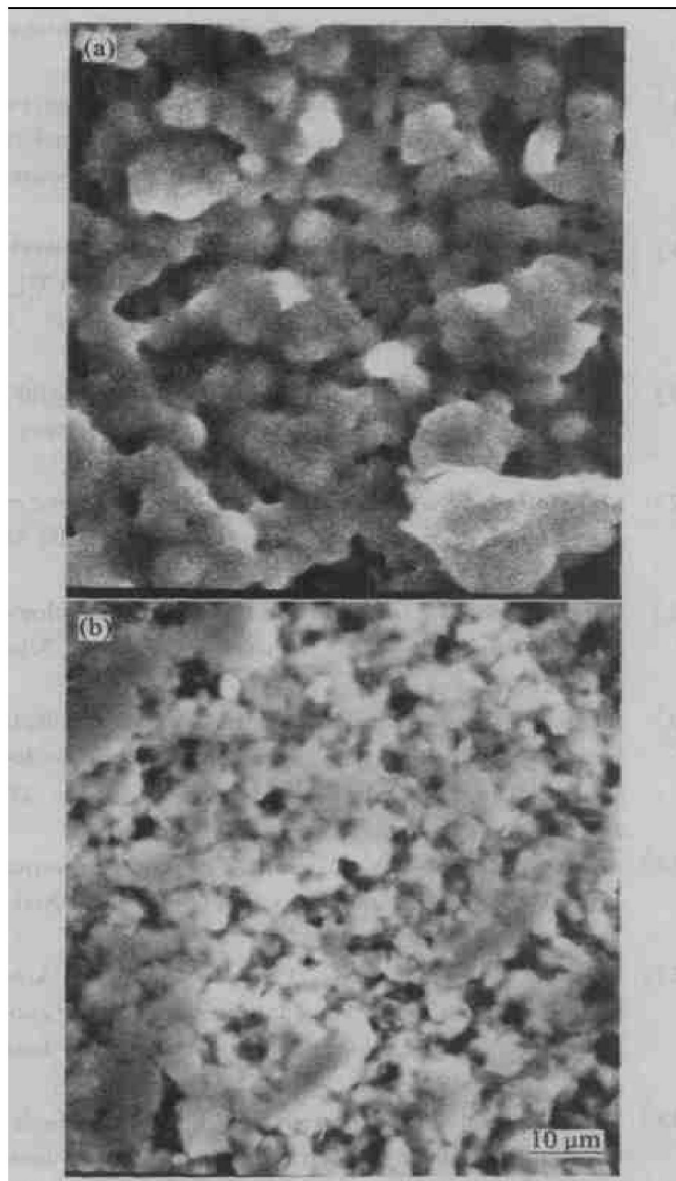


图 3 由机械混合 NiO-SDC 粉体制得的 NiO/SDC 复相陶瓷烧结体(a)及其氢气还原后试样(b)表面的 SEM 像

Fig. 3 SEM photograph of NiO/SDC(a) and Ni/SDC(b) prepared from mechanically mixed NiO-SDC powders

溶液法合成的 NiO-SDC 粉体制得的 Ni/SDC 试样的电导率均高于由机械混合 NiO-SDC 粉体制得的 Ni/SDC 试样的电导率。在 600 和 700 °C 下, 缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体制得的 Ni/SDC 试样的电导率分别为 4.61 和 4.39 S/m, 而由机械混合 NiO-SDC 粉体制得的 Ni/SDC 试样的电导率分别为 4.00 和 3.79 S/m。由于机械混合法采用的 NiO 和 SDC 原料粉体的平均粒径(分别为 60 和 50 nm)与缓冲溶液法所合成 NiO-SDC 粉体的平均粒径(50 nm)基本一致, 因而两者电导率不同的原因主要是由于用缓冲溶液法在形成沉淀时可以实现多种阳离子在原子尺度上的混合, 使镍在 NiO-SDC

复合粉体中, 进而在最终 Ni/SDC 金属陶瓷中分布更均匀, 镍的均匀分布有利于颗粒之间形成连通的、完善的网络结构, 因而有利于材料电导率的提高^[13]。

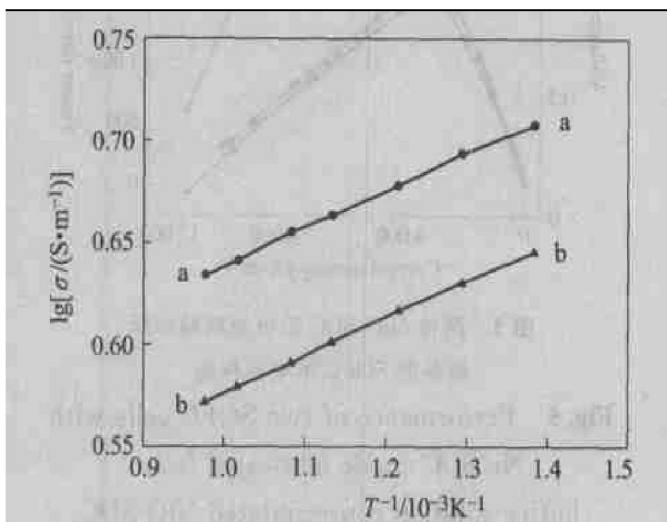


图 4 由缓冲溶液法合成的和机械混合的 NiO-SDC 粉体制得的 Ni/SDC 金属陶瓷的电导率 σ (氢气中)

Fig. 4 Electrical conductivity of Ni/SDC cermet anodes prepared from buffer solution coprecipitated NiO-SDC powder(a) and mechanically mixed NiO-SDC powder(b) (in H_2)

2.3 SOFC 单电池的性能

为了进一步考察 NiO-SDC 粉体制备法对 Ni/SDC 阳极以及 SOFC 电池性能的影响, 分别以缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体和机械混合的 NiO-SDC 粉体为阳极原料, 以共沉淀的 SDC 粉体为电解质原料, 通过分层装粉、压制、烧结(150 MPa, 1450 °C, 5 h)制得的 NiO/SDC-SDC 电解质双层结构(其阳极层和电解质层厚度分别约为 500 和 100 μm), 随后通过丝网印刷在双层结构的电解质一侧涂制 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ (LSCF) 阴极层, 于 1250 °C 下煅烧 5 h, 构建成 SOFC 单电池。在自制的 SOFC 性能评价装置上, 以 H_2 和 3% H_2O 为燃料气, O_2 为氧化气, 在 700 °C 下对两电池的开路电压和输出功率密度进行了测定, 测定结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 由缓冲溶液合成 NiO-SDC 粉体制备阳极所构建的 SOFC 单电池比由机械混合 NiO-SDC 粉体制备阳极所构建的 SOFC 单电池具有更高的开路电压和最大功率输出(700 °C 时, 两者的开路电压分别为 0.81 和 0.72 V, 最大功率输出分别为 2380 和 2270 W/m^2)。由于两单电池的区别是由于阳极采用了不同的 NiO-SDC 粉体原料, 因此, 采用缓冲溶液法合成 NiO-SDC 阳极原料粉

体, 可以优化阳极微结构, 改善电池性能。

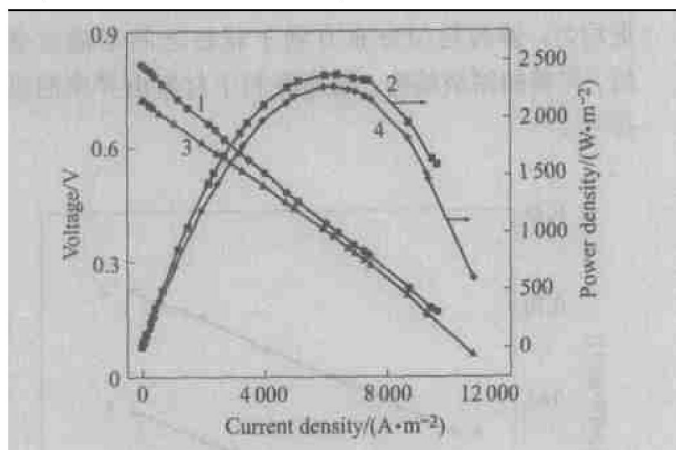


图 5 两种 NiO-SDC 阳极原料粉体所制备的 SOFC 单电池性能

Fig. 5 Performance of two SOFC cells with Ni/SDC anode fabricated from buffer solution coprecipitated NiO-SDC powder and mechanically mixed NiO-SDC powder respectively (700 °C, H₂-3% H₂O, O₂)

- 1—Buffer solution powder: I-V;
2—Buffer solution powder: I-P;
3—Mechanically mixed powder: I-V;
4—Mechanically mixed powder: I-P

3 结论

采用一种改进的均相共沉淀法—缓冲溶液法成功地合成了 NiO-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(NiO-SDC) 复合粉体, 并以该粉体所制备的 Ni/SDC 金属陶瓷比由机械混合 NiO-SDC 粉体所制备的 Ni/SDC 材料具有更为均匀的晶粒和孔隙结构, NiO-SDC 复合粉体在 600 和 700 °C 下的电导率分别为 4.61 和 4.39 S/m, 明显高于由机械混合 NiO-SDC 粉体所制备的 Ni/SDC 材料, 可以作为 DCO 基电解质中温 SOFC 的阳极材料。由于由缓冲溶液法合成的 NiO-SDC 粉体制备的阳极具有良好的微结构和较高的电导率, 因而, 以其所构建的 SOFC 单电池表现出较高的电池性能。

REFERENCES

- [1] Minh N Q. Ceramic fuel cells[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(3): 563-588.
- [2] Osamu Y. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2423-2435.
- [3] Souza S D, Visco S J, Jonghe L C D. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature[J]. Solid State Ionics, 1997, 98: 57-61.
- [4] Choy K, Bai W, Charojrochkul S, et al. The development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for the next millennium[J]. Journal of Power Sources, 1998, 71: 361-369.
- [5] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. Development of solid oxide fuel cells that operate at 500 °C[J]. Journal of Electrochemical Society, 1999, 146(4): 1273-1278.
- [6] Zheng K, Steele B C H, Sahibzada M, et al. Solid oxide fuel cells based on Ce(Gd)O_{2-x} electrolytes[J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 1241-1244.
- [7] Maricle D L, Swarr T E, Karavolis S. Enhanced ceria—a low temperature SOFC electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1992, 52: 173-178.
- [8] Minh N Q, Takahashi T. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells[M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1995.
- [9] Steele B C H, Rudkin R A. Material science aspects of SOFC technology with special reference to anode development[J]. Solid State Ionics, 1990, 40/41: 388-393.
- [10] Koide H, Someya Y, Yoshida T, et al. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC[J]. Solid State Ionics, 2000, 132: 253-260.
- [11] Marina O A, Bagger C, Primdahl S, et al. A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance[J]. Solid State Ionics, 1999, 123: 199-208.
- [12] Zhang X, Ohara S, Maric R, et al. Ni-SDC anode for medium-temperature solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 1999, 83: 170-177.
- [13] Marinsek M, Zupan K, Macek J. Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anode by the gel-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86: 383-389.
- [14] Li Y, Xie Y, Gong J, et al. Property of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method[J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 86B: 119-122.
- [15] 李英, 唐子龙, 谢裕生, 等. 缓冲溶液法制备 SOFC 用 Ni/YSZ 负极材料[J]. 材料科学与工艺, 2001, 1(9): 91-94.
LI Ying, TANG Zi-long, XIE Yu-sheng, et al. Preparation of Ni/YSZ for SOFC anodes by buffer-solution method[J]. Materials Science and Technology, 2001, 1(9): 91-94.
- [16] Virkar A V, Chen J, Tanner C W, et al. The role of electrode microstructure on activation concentration polarizations in solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2000, 131: 189-198. (编辑 李艳红)