

# 固体氧化物燃料电池 LSCM-CeO<sub>2</sub>/Ni-ScSZ 复合阳极制备及性能表征

汪芸芸<sup>1</sup>, 黄波<sup>1\*</sup>, 朱新坚<sup>1</sup>, 胡万起<sup>2</sup>, 余晴春<sup>1</sup>

(1. 上海交通大学燃料电池研究所 上海 200240;

2. 中国科学院过程工程研究所过程工程研发中心 北京 100190)

**摘要:** 采用双层流延法制备 Ni-ScSZ 阳极支撑层-ScSZ 电解质复合膜. 在烧结的 Ni-ScSZ 阳极支撑层表面丝网印刷一层 LSCM-CeO<sub>2</sub> 阳极催化层, 得到 LSCM-CeO<sub>2</sub>/Ni-ScSZ 功能梯度层阳极. 研究表明, LSCM/CeO<sub>2</sub> 比为 1: 3 (by mass) 的功能梯度层阳极 Ni-ScSZ13 具有较佳的性能. 单电池在 850 °C 以 H<sub>2</sub> 和乙醇蒸气作燃料的最大功率密度分别为 710 和 669 mW/cm<sup>2</sup>, 而 LSCM/CeO<sub>2</sub> 为 1: 0 (by mass) 的功能梯度层 Ni-ScSZ10 作阳极的单电池, 最大功率密度分别为 521 和 486 mW/cm<sup>2</sup>. 两种阳极单电池, 分别在 700 °C 于乙醇蒸气中作长时间运行实验, X-射线能量散射分析表明 Ni-ScSZ13 阳极比 Ni-ScSZ10 阳极具有较好的抗碳沉积性能.

**关键词:** 电化学性能; 碳沉积; 催化层; 交流阻抗; 固体氧化物燃料电池 (SOFC)

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阳极系统主要有: Ni-YSZ 加水蒸气<sup>[1]</sup>, 氧化铈系<sup>[2-4]</sup>, 钙钛矿型结构氧化物系<sup>[5-8]</sup>, Cu-YSZ 系<sup>[9-11]</sup>, 其它结构类型或非标准钙钛矿型结构的电子导体氧化物系<sup>[12-15]</sup>. 其中, Ni-YSZ 金属陶瓷阳极, 若以甲烷作燃料, 必须严格控制 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 比, 该阳极可以有效地催化甲烷的内重整反应, 避免碳沉积. 但内重整反应会造成电解质-电极“三合一”组件温度分布严重不均, 进而导致电极剥离或组件脆裂, 影响 SOFC 的安全稳定运行. 氧化铈在中温下电子导电率和催化活性均不高, 需引入 Ni 金属. 而 Cu-YSZ 系, 因浸入的金属量不多, 电子导电率低, 而钙钛矿结构的陶瓷基阳极 (如掺杂的 LaCrO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>) 虽抗碳沉积性能优良, 但活性差.

本文于烧结的 Ni-ScSZ 阳极支撑层表面丝网印刷一层 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> 催化层, 组成功能梯度层阳极, 以氢或乙醇蒸气 (80 °C 水浴) 为燃料, 氧气为氧化剂, 研究 LSCM-CeO<sub>2</sub>/Ni-ScSZ 阳极的 SOFC 单电池的性能.

## 1 单体电池与测试

**阳极:** 以乙醇和丁酮的共沸物作溶剂, 将氧化

钪稳定的氧化锆 (ScSZ) 或 50% (by mass) NiO-50% (by mass) ScSZ, 粘结剂 (PVB: 10% ~ 15%), 分散剂 (三乙醇胺: 2% ~ 3%), 造孔剂 (草酸氨: 10% ~ 15%) 和增塑剂 (聚乙二醇: 6% ~ 9%) 混合, 球磨 4 h 制浆, 二次流延制得 Ni-ScSZ 支撑体-ScSZ 电解质复合膜, 静压, 脱脂烧结 1400 °C 3 h, 得到复合膜 (Φ14 mm).

**低温燃烧法合成** La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) 加 CeO<sub>2</sub> 与松油醇混合成浆料, 经丝网印刷沉积到阳极支撑层 Ni-ScSZ 上, 1100 °C 烧结 2 h 成 LSCM-CeO<sub>2</sub>/Ni-ScSZ 功能梯度层. LSCM/CeO<sub>2</sub> (by mass) 分别取为 1: 0、1: 1 以及 1: 3, 简记为 Ni-ScSZ10、Ni-ScSZ11 以及 Ni-ScSZ13.

**阴极:** 将固相合成的 (Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub> 与松油醇混合制浆, 经丝网印刷沉积到电解质 ScSZ 上, 1200 °C 烧结 2 h 制成 PCM, 组合构成 Ni-ScSZ/ScSZ/PCM 单体半电池.

**单体电池:** 将由阳极、阴极及催化层组成的 Ni-ScSZ/ScSZ/PCM 单电池密封于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管的一端, 管内通 H<sub>2</sub> 或乙醇蒸气, 管外通 O<sub>2</sub>, 使用 IM6e 电化学工作站 (Zahner-Elektrik GmbH FRG, Germa-

ny) 测试电池的  $V \sim I$  曲线及交流阻抗谱图. 扫描电子显微镜 (SEM, Philips515 型) 观察样品形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体电池

图 1 ~ 图 3 为以氢气或乙醇蒸气作燃料在不同温度下以 Ni-ScSZ10、Ni-ScSZ11 和 Ni-ScSZ13 作阳极组成的单电池的  $V \sim I$  曲线和  $W \sim I$  曲线. 从图 1 看出, 以 Ni-ScSZ10 为阳极的单电池, 在 850、800、750 和 700 °C 下, 其最大的功率密度依次是 521、413、298 和 186 mW/cm<sup>2</sup> (氢气) 和 486、286、218 和 161 mW/cm<sup>2</sup> (乙醇蒸气); 而 Ni-ScSZ11 阳极单电池 (图 2) 与上述温度对应的最大功率密度分别是 586、485、356 和 219 mW/cm<sup>2</sup> (氢气) 和

541、356、252 和 206 mW/cm<sup>2</sup> (乙醇蒸气), 对 Ni-ScSZ13 阳极的单电池 (图 3), 其对应温度的最大功率密度则分别是 710、582、475 和 354 mW/cm<sup>2</sup> (氢气) 和 669、422、335 和 238 mW/cm<sup>2</sup> (乙醇蒸气). 显然, 阳极催化层 CeO<sub>2</sub> 含量增加, 电化学性能也提高. 该阳极催化层可促进乙醇蒸气的重整反应:

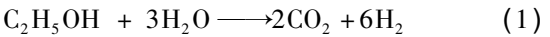


图 4 是 Ni-ScSZ13 阳极单电池用乙醇蒸气作燃料在 700 °C 下运行 216 h 后 LSCM-CeO<sub>2</sub>/Ni-ScSZ 阳极的 SEM 照片. 可以看出, 阳极催化层 (LSCM-CeO<sub>2</sub>) 的厚度大约为 8 μm, 并且与阳极支撑层 Ni-ScSZ 的界面接触良好.

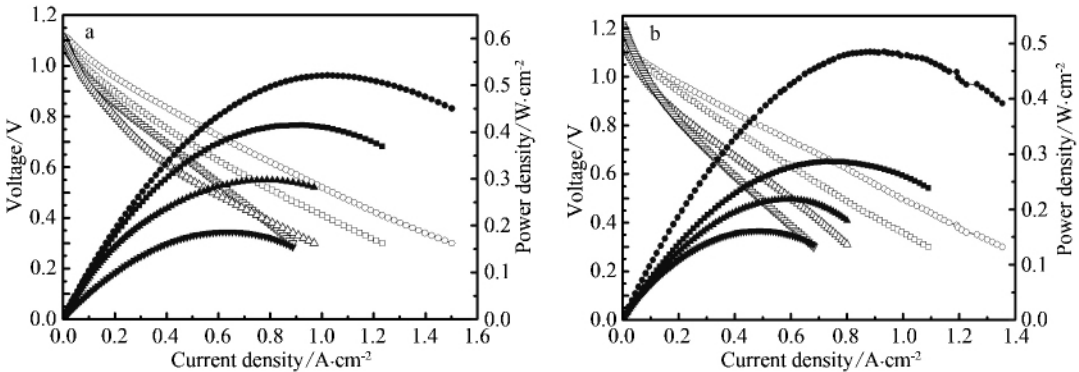


图 1 Ni-ScSZ10 阳极单电池的  $V \sim I$  曲线和  $W \sim I$  曲线  
工作燃料: 氢气 (a)、乙醇蒸汽 (b), 工作温度: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C  
Fig. 1 Voltage and power density vs. current density for a SOFC with Ni-ScSZ10 anode while running on humidified hydrogen (a) and ethanol steam (b) at different temperatures: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C

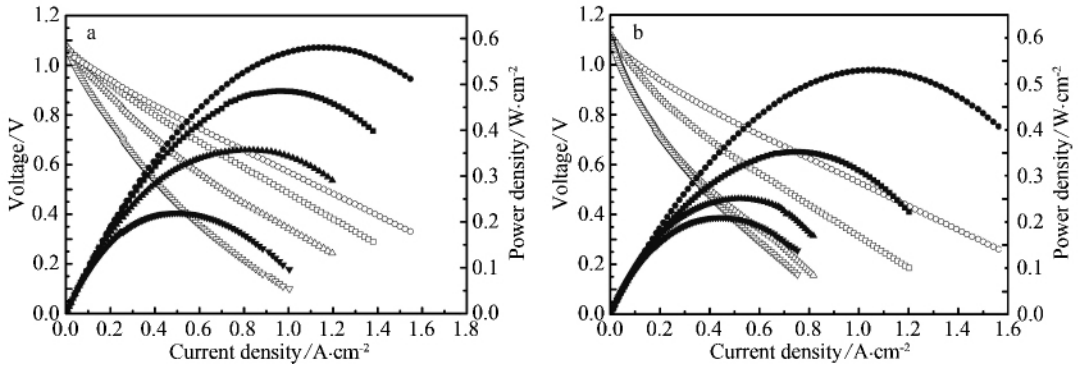


图 2 Ni-ScSZ11 阳极单电池的  $V \sim I$  曲线和  $W \sim I$  曲线  
工作燃料: 氢气 (a)、乙醇蒸汽 (b), 工作温度: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C  
Fig. 2 Voltage and power density vs. current density for an SOFC with Ni-ScSZ11 anode while running on humidified hydrogen (a) and ethanol steam (b) at different temperatures: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C

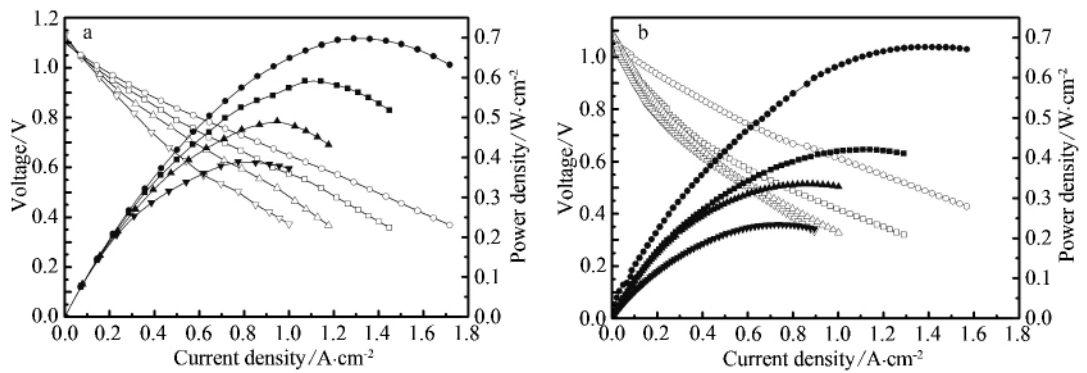


图 3 Ni-ScSZ13 阳极单电池  $V \sim I$  曲线和  $W \sim I$  曲线  
工作燃料: 氢气(a)、乙醇蒸汽(b) 工作温度: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C  
Fig. 3 Voltage and power density vs. current density for an SOFC with Ni-ScSZ13 anode while running on humidified hydrogen (a) and ethanol steam (b) at different temperature: (○, ●) 850 °C; (□, ■) 800 °C; (▲, △) 750 °C; (▼, ▽) 700 °C

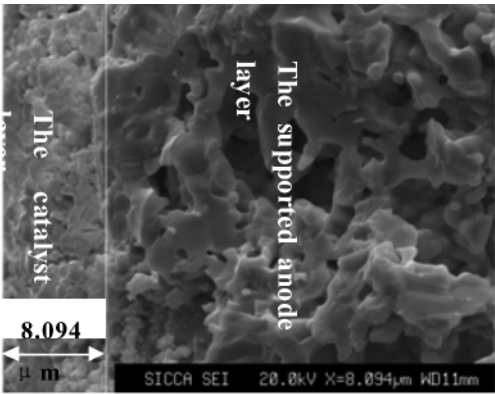


图 4 Ni-ScSZ13 阳极单电池开路状态 SEM 照片  
燃料: 乙醇蒸汽 工作温度: 700 °C 运行时间: 216 h  
Fig. 4 FE-SEM micrograph of the interface LSCM-CeO<sub>2</sub> / Ni-ScSZ (Ni-ScSZ13 anode) after fuel cell test in ethanol steam at 700 °C for 216 h

2.2 单电池稳定性

图 5 分别显示 Ni-ScSZ10 和 Ni-ScSZ13 阳极单

电池, 以乙醇蒸汽为燃料在 700 °C 下不同运行时间交流阻抗图。由图可见, 前者经 108 h 运行电池性能急剧下降; 而后者经 144 h 运行其性能只略微下降。说明 CeO<sub>2</sub> 含量增加电池阻抗大减。

扫描电镜和 X-射线能量散射分析谱 (EDAX) 分别表明 (图略), Ni-ScSZ10 阳极单电池其支撑层 Ni-ScSZ 有大量的碳沉积, 而 Ni-ScSZ13 阳极单电池支撑层 Ni-ScSZ 仅存在少量的碳沉积 (图 4), 可见 Ni-ScSZ13 阳极具有较好的抗碳沉积性能。

3 结 论

1) 采用双层流延法制备 Ni-ScSZ 阳极支撑层-ScSZ 电解质复合膜。在烧结的 Ni-ScSZ 阳极支撑层表面丝网印刷一层 LSCM-CeO<sub>2</sub> 阳极催化层, 制备 LSCM-CeO<sub>2</sub> / Ni-ScSZ 功能梯度层阳极;

2) Ni-ScSZ13 阳极单电池用氢气或乙醇蒸汽作燃料于 850 °C 下最大的功率密度分别为 710 和 669 mW / cm<sup>2</sup>, Ni-ScSZ13 阳极单电池 144 h 运行后, 性能略下降, 表明阳极具有较好的抗碳沉积性能。

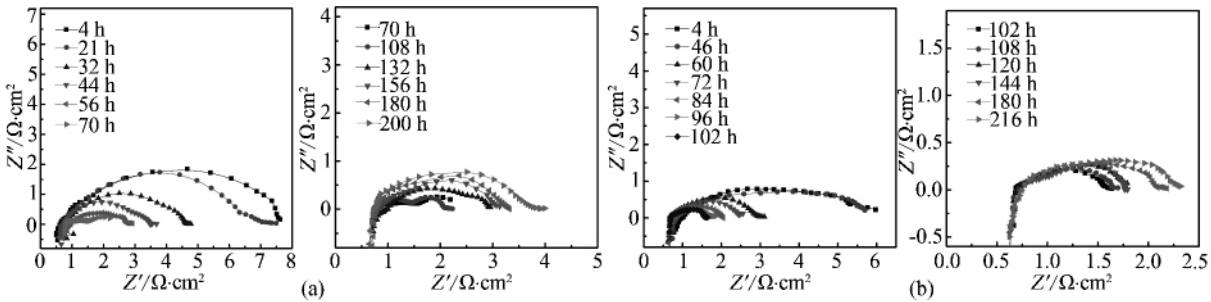


图 5 Ni-ScSZ10 (a) 和 Ni-ScSZ13 (b) 阳极单电池电化学阻抗谱图 燃料: 乙醇蒸汽 工作温度: 700 °C 开路衰变过程  
Fig. 5 Electrochemical impedance spectra of Ni-ScSZ10 anode (a) and Ni-ScSZ13 anode (b) in ethanol steam at 700 °C under open circuit during the aging process

## 参考文献(References):

- [1] Ihara M, Yokoyama C, Abudula A, et al. Effect of the steam-methane ratio on reactions occurring on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes used in solid oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146:2481-2487.
- [2] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode [J]. Nature, 1999, 400: 649-651.
- [3] Skorodumova N V, Simak S I, Simak B I, et al. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria [J]. Physical Review Letters, 2002, 89:166601-1-4.
- [4] Olga A Marina, Carsten Bagger, Soren Primdahl, et al. A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance [J]. Solid State Ionics, 1999, 123:199-208.
- [5] Primdahl S, Hansen J R, Grahl-Madsen L, et al. Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> anode for solid oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148:A74-A81.
- [6] Tao S W, Irvine J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. Nature Materials, 2003, 2: 320-323.
- [7] Huang Yun-Hui, Ronald I Dass, Jonathan C Denyszyn, et al. Synthesis and characterization of Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub>: an anode material for the solid oxide fuel cell [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(7): A1266-A1272.
- [8] Huang Y H, Dass R I, Xing Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. Science, 2006, 312:254-257.
- [9] Lu C, Worrell W L, Wang C, et al. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels [J]. Solid State Ionics, 2002, 152-153:393-397.
- [10] Kim H, Lu C, Worrell W L, et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(3): A247-A250.
- [11] Lee S I, Vohs J M, Gorte R J. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetallics in CeO<sub>2</sub>-YSZ [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151:A1319.
- [12] Slater P R, Irvine J T S. Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0.6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M = Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 1999, 124:61-72.
- [13] Holtappels P, Poulsen W, Mogensen M. Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications [J]. Solid State Ionics, 2000, 135:675-679.
- [14] Tao S W, Irvine J T S. Structure and properties of nonstoichiometric mixed perovskites A<sub>3</sub>B'<sub>1-x</sub>B''<sub>2-x</sub>O<sub>9-δ</sub> [J]. Solid State Ionics, 2002, 154:659-667.
- [15] Tao S W, Irvine J T S. Study on the structural and electrical properties of the double perovskite oxide SrMn<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12:2356-2360.

## Fabrication and Characterization of the Ni-ScSZ Composite Anodes with a LSCM-CeO<sub>2</sub> Catalyst Layer in Thin Film SOFC

WANG Yun-yun<sup>1</sup>, HUANG Bo<sup>1\*</sup>, ZHU Xin-jian<sup>1</sup>, HU Wan-qi<sup>2</sup>, YU Qing-chun<sup>1</sup>

(1. Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** Solid oxide fuel cell (SOFC) running directly on hydrocarbon fuels has attracted much attention in recent years. In this paper, a dual-layer structure anode was fabricated by tape casting and screen printing method. The addition of a LSCM-CeO<sub>2</sub> catalyst layer to the supported anode surface yielded better performance in ethanol fuel. The maximum power density reached 710 and 669 mW/cm<sup>2</sup> at 850 °C running on hydrogen gas steam and ethanol steam, respectively. No significant degradation in performance has been observed after 216 h of cell testing when the Ni-ScSZ13 anode was exposed to the ethanol steam at 700 °C. Very little carbon was detected on the anode, suggesting that carbon deposition was limited during cell operation. Consequently, the LSCM-CeO<sub>2</sub> catalyst layer on the supported anode made it possible to have good stability for long-term operation in ethanol fuel due to low carbon deposition.

**Key words:** electrochemical properties; carbon deposition; catalyst layer; impedance spectroscopy; solid oxide fuel cell