

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## Ni-Fe/SDC 电池阳极材料的制备和性能表征

李长玉<sup>1,\*</sup> 吕喆<sup>2</sup> 刘丽丽<sup>3</sup> 刘志明<sup>1</sup> 苏文辉<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040; <sup>2</sup>哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术中心, 哈尔滨 150001; <sup>3</sup>黑龙江省工程学院, 哈尔滨 150060)

**摘要** 采用硝酸盐-柠檬酸法合成了具有高比表面积的一系列 Ni-Fe 氧化物和电解质 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC), 利用上述材料制备出固体氧化物燃料电池(SOFC)复合阳极材料 Ni-Fe/SDC, 并对其微结构和相关性能进行测试. 结果表明: 该复合阳极材料与电解质 SDC 具有较高的热匹配性, 以其作为 SOFC 的阳极, 氢气为燃料, 其单电池表现出优异的性能, 700 °C 电池输出功率密度最高可达 90.6 mW·cm<sup>-2</sup>.

**关键词:** 固体氧化物燃料电池, Ni-Fe/SDC 阳极, 电化学性能, 硝酸盐-柠檬酸法

**中图分类号:** O646, TM911.4

## Preparation and Performance Test of Ni-Fe/SDC Cell Anode

LI, Chang-Yu<sup>1,\*</sup> LÜ, Zhe<sup>2</sup> LIU, Li-Li<sup>3</sup> LIU, Zhi-Ming<sup>1</sup> SU, Wen-Hui<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, P. R. China; <sup>2</sup>Centre for Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China; <sup>3</sup>Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150060, P. R. China)

**Abstract** A series of Ni-Fe oxides with high specific area and Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC) electrolyte were prepared using the nitrate-citric acid method. On the basis of Ni-Fe oxides and Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolyte, Ni-Fe/SDC composite anode materials were prepared. Meanwhile, their microstructure and other performance-related parameters were also tested. The results showed that the thermal expansion of the composite anode materials matched well with that of the SDC electrolyte. Furthermore, the single cell, using hydrogen fuel and the composite materials as the anode of solid oxides fuel cell(SOFC), showed an excellent electrochemical performance with hydrogen fuel. At 700 °C, the maximal power density was 90.6 mW·cm<sup>-2</sup>.

**Keywords:** SOFC, Ni-Fe/SDC anode, Electrochemical performance, Nitrate-citric acid method

固体氧化物燃料电池(SOFC)是通过电化学反应将气体燃料的化学能直接转化为电能电化学反应装置<sup>[1-3]</sup>. 在 SOFC 中, 阳极的活性和稳定性至关重要, 目前, Ni-YSZ(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂的 ZrO<sub>2</sub>)复合陶瓷是研究较多的复合阳极材料, 该材料是采用 Ni 和高氧离子电导材料 YSZ 混合制备而成的金属陶瓷, 在中高温 SOFC 中性能良好<sup>[4-6]</sup>. 但是, Ni-YSZ 复合陶瓷也并非完美无缺, 一方面, 纯 Ni 在高温及高电流密度下易发生烧结, 并且容易与某些电解质界面发生

反应, 对于阳极的稳定性十分不利; 另一方面, 近年来, 中低温电解质的发展使电池的操作温度降低, YSZ 在低温下的离子电导率较小, 使得阳极过电位造成的损失在电池的总损失中所占的比例加大, 因此, Ni-YSZ 电极在低温下的活性是不够的<sup>[7]</sup>.

为了进一步改善 SOFC 的阳极稳定性和活性, 本文采用硝酸盐-柠檬酸法制备了 Ni-Fe/SDC 复合阳极材料, 其中 Ni-Fe 是指 NiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极材料粉体, SDC 是指中温固体电解质 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, SDC 具

Received: February 28, 2006; Revised: April 12, 2006. \*Correspondent, E-mail: lichangyu10@163.com; Tel: 0451-82190394.

国家高技术研究发展计划(2001AA323090)资助项目

有高离子电导(在中低温,比YSZ电解质电导高一个数量级以上)和一定程度的电子导电性<sup>[8-10]</sup>,是一种较好的阳极掺杂材料.

## 1 实验

### 1.1 阳极材料及电池的制备

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别按一定的物质的量混合,加入1.15倍阳离子摩尔总数的柠檬酸,在75℃水浴中,搅拌蒸发至形成溶胶.去掉搅拌器,将溶胶在75℃水浴中继续蒸发至形成凝胶,再将凝胶在100℃烘干形成干凝胶,将干凝胶放于瓷坩锅中400℃加热分解成超细粉,将该粉放于箱式马弗炉中800℃焙烧2h,制备成 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ 阳极材料粉体.本文制备了四种粉体样品,代号为Fe2、Fe4、Fe5、Fe6,它们的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比分别为8:2、6:4、5:5、4:6.将不同组成的 $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ 阳极材料粉体与用硝酸盐-柠檬酸法制备的SDC<sup>[10]</sup>和造孔剂碳粉按质量比5:5:1混合,放入研钵中,加入适量无水乙醇研磨至其完全挥发,再加入无水乙醇研磨,反复四次,最后加入粘结剂甘油研磨,使混合物呈糊状,将其均匀涂抹在SDC<sup>[10]</sup>电解质圆片上,在管式电炉中加热至1200℃烧结2h,制成阳极.

阴极材料为SSC-Ag<sub>20</sub><sup>[11]</sup>.按文献[12]将上述电解质圆片制备成平板式电池.采用开路状态下三电极法研究阳极的电极性能,以所制备的阳极为工作电极(WE),其上用DAD-87银导电胶粘银丝收集电流;对电极(CE)为阴极;参考电极(RE)在WE附近,是由DAD-87银导电胶加热后分解制得的Ag电极.

### 1.2 形貌与物相测量

用Hitachi S-570型扫描电子显微镜(SEM)观测经过高温电池工作过程(已还原)后的阳极材料的表面形貌.还原前后的物相成分用Bede D'X射线衍射仪测试,测量角度范围:20~70°,步长为0.05°,停留时间为1s,计算机采录测量数据.使用DIL402C/3/G(德国Netzsch GmbH)高温热膨胀仪测量热膨胀曲线,测量温度范围:50~900℃,升温速率为5℃·min<sup>-1</sup>,计算机自动记录测量数据.

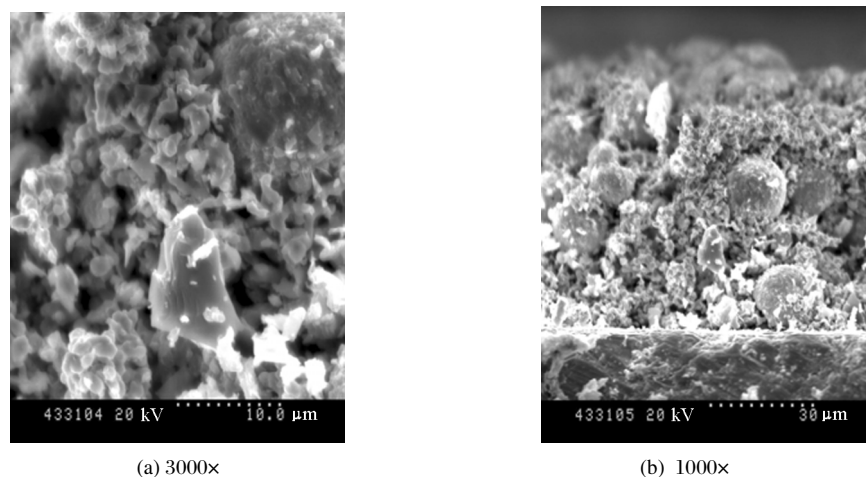
### 1.3 电化学测量

测试仪器用SI1260阻抗分析仪和SI1287电化学界面,采用扫描电位模式测量极化曲线,并用电流中断技术进行IR补偿,自动扣除欧姆极化的影响.电池的功率输出特性用两端法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳极材料的物相和微结构

图1是Fe6/SDC阳极还原后断面形貌的扫描电镜照片.从图1可以看出样品的晶粒结构和孔洞大小及分布.此样品的孔洞较多,分为大小二种.其中较大的孔洞尺寸一般为1~2μm,孔洞容积较大,之间相互连通.这些孔洞应当是在制备过程中加入的碳造孔剂氧化成气体逸出造成的,它们可以提供电极工作时气体进行扩散运输的通道.同时,阳极上分布着许多尺寸1μm以下的小孔洞,它们是还原过程中,金属氧化物中的氧和氢结合生成水挥发后造成的.这样的双孔径结构提高了电极的孔率,非常有利于提高电化学反应的比表面,既提高了三相反应界面,又有利于燃料气体向电极-电解质界面扩散



(a) 3000×

(b) 1000×

图1 Fe6/SDC阳极还原后的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of the Fe6/SDC anode after reduction

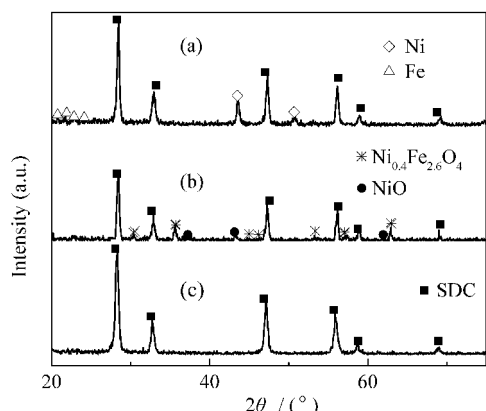


图 2 Fe6/SDC 阳极与 SDC 电解质的 XRD 谱图

Fig.2 XRD of the Fe6/SDC anode and SDC electrolyte

- (a) XRD pattern of the reduced composite anode material;
- (b) XRD pattern of the composite anode material;
- (c) XRD pattern of SDC electrolyte

和产物水向外扩散,从而可以提高阳极的电化学性能.由于经历过高温燃料电池工作过程,所生成的金属颗粒间有一定程度的烧结,形成彼此连通的空间网络,这是阳极的电子导电通道.但是阳极颗粒的分布不是很均匀,金属相的分布不均匀不利于颗粒间形成完善的网络结构,因而不利于提高材料的电导率.

图 2 是 Fe6/SDC(质量比 1:1)阳极还原前后的 XRD 谱图.该阳极在 700 °C 还原后出现了较强的 Fe、Ni 单质的峰,而 NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰完全消失,说明还原过程是完全的.SDC 的峰在还原前后基本没有变化,说明 SDC 与阳极材料并没有发生化学反应生成新的物质,并且在还原过程中比较稳定.因此可以确定,阳极的性能是金属和 SDC 电解质的协同作用产生的,所以可以采用其他湿法化学直接制备金属氧化物-SDC,这样可以进一步改善阳极的微结构和电导率,以提高阳极的性能.

2.2 样品的热膨胀系数测试结果与分析

表 1 是不同阳极材料掺杂 SDC (质量比 1:1) 1300 °C 烧结 2 h 后,50~900 °C 的技术热膨胀系数.由表 1 可以看出,含 Fe 系列的阳极材料与电解质 SDC 热膨胀非常匹配,并且含 Fe 系列阳极材料的热膨胀系数先随掺 Fe 量增加而下降,后又随掺 Fe 的量增加而上升.在这些阳极材料中以 Fe5 阳极材

表 1 不同阳极材料的技术热膨胀系数

Table 1 Technical thermal expansion coefficients  $\gamma$  for the different anode materials

Sample	SDC	Fe2	Fe4	Fe5	Fe6
$10^3 \gamma / ^\circ\text{C}^{-1}$	1.214	1.361	1.283	1.216	1.228

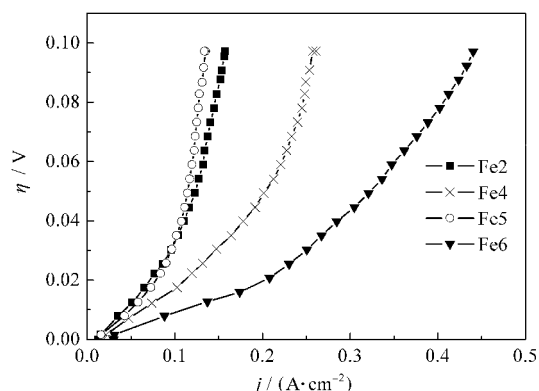


图 3 700 °C 氢气气氛下不同阳极极化曲线

Fig.3 Polarization curves of the different anodes at 700 °C in the atmosphere of hydrogen

$\eta$ : overpotential;  $j$ : current density

料与 SDC 电解质的热膨胀系数最为匹配,出现这样情况的原因是镍氧化物和铁氧化物形成的固溶体膨胀系数和 NiO 的膨胀系数不同,因此可以控制铁的氧化物掺入量来控制阳极的热膨胀系数.

2.3 材料的电化学性能测试结果与分析

图 3 是含 Fe 不同阳极 700 °C 过电位和电流密度关系曲线.从图 3 可以看出,Fe6 电极的极化电流密度达到 0.44 A·cm<sup>-2</sup> 时,其过电位仅为 0.10 V.说明此电极的电化学性能最好.因为阳极材料的制备方法和阳极制备过程完全相同,因此阳极的微结构应该是基本相同的,可以确定性能的不同是阳极中合金含量不同的影响<sup>[13]</sup>.从图 3 还可以看出阳极的过电位出现突然上升的现象,原因可能是以下两点:其一,在大电流放电时,由电解质向阳极输送 O<sup>2-</sup> 的速率低于三相反应区耗氧速率引起的浓差极化;其

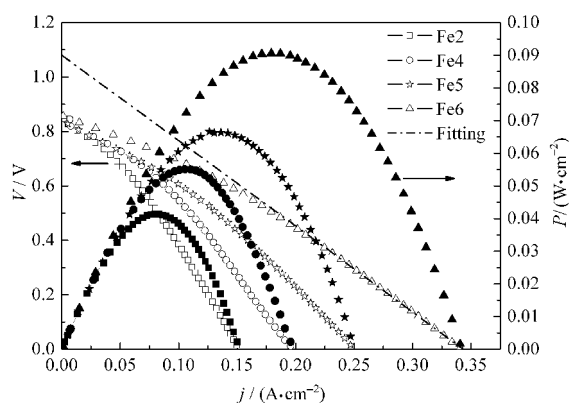


图 4 不同阳极材料的电池输出特性

Fig.4 Output performances of the fuel cell using the different anode materials

$V$ : voltage;  $j$ : current density;  $P$ : power density

表 2 700 °C 不同阳极单电池最大输出功率密度

Table 2 Maximal output power density of the different anodes' single cells at 700 °C

Sample	Fe2	Fe4	Fe5	Fe6
Maximal output power density ( $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	41.4	55.2	66.4	90.6

二, 铈的变价的影响, 在大电流放电时处于阳极区域的一部分 Ce 由 III 价变为 IV 价, 降低了阳极对  $\text{H}_2$  的催化性能, 从而使阳极的电化学过电位变大, 同时铈的变价使极化电阻增大。

## 2.4 电池的输出特性

图 4 是 700 °C 时不同阳极材料的电池输出特性比较。因为单电池制备方法完全相同, 所以电池的性能主要由阳极材料决定。由图 4 可以看出, Fe6 的电池输出特性最好, 在 700 °C 最大输出功率密度可达  $90.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (表 2), 因此在这些材料中 Fe6 阳极电化学性能对以氢气为燃料的电池来说是最好的。其他电池的输出特性与阳极的极化曲线并不完全一致, 说明仍有其他因素影响电池性能。同时发现, 无论是阳极的极化还是电池的输出特性, 随 Fe 的掺杂量的增加呈现不规律变化。Daniela 等<sup>[14]</sup>也曾指出不仅金属掺杂物的含量对催化剂活性有影响, 更重要的是在于把握住各组分之间的平衡, 这一无明显规律的现象还有待继续深入研究。

在图 4 中, 电池的电压-电流密度曲线 ( $V-j$ ) 明显偏离直线, 这主要是以下两个因素的影响: 其一, 反应受气相扩散的影响。当电流增大, 气体扩散的速率低于电子交换的速率, 从而使  $V-j$  发生向下偏离。其二, 是受 Ce 的变价<sup>[15]</sup>的影响。当电流变大时, Ce 由 III 价变为 IV 价, 一方面使阳极区附近电解质中氧空位减少, 进而降低了离子导电率, 增大了欧姆损失; 另一方面也会降低电子导电的作用, 影响阳极的电催化性能, 从而使电池内阻升高, 因此  $V-j$  曲线发生向下偏离。通过对短路电流附近的线性拟合外推到  $j=0$ , 得出在 700 °C 各个电池的端电压约为 1.1 V, 接近使用纯离子导电电解质燃料电池的理论电动势。说明在放电电流逐渐增大时, 电解质 SDC 由电子和离子混合导电逐渐变为离子导电为主体, 从另一个方面证明了 Ce 变价对  $V-j$  曲线的影响。

## 3 结论

用硝酸盐-柠檬酸法制备有高比表面积的镍铁

氧化物阳极材料和电解质  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC), 采用上述材料制备的复合阳极材料与电解质 SDC 具有较高的热匹配性。SEM 显示阳极材料中具有造孔剂形成的大孔与还原产生的小孔并存的双孔径微结构。XRD 显示铁镍氧化物和电解质 SDC 没有发生化学反应生成新的物质。电化学测试显示用这种方法合成的阳极材料制备的阳极具有优异的电化学性能, 同时发现铈的变价对阳极的电化学性能和电池的性能有极大的影响。

## References

- Choy, K.; Bai, W.; Charojrochkul, S.; Steele, B. C. H. *J. Power Sources*, **1998**, *71*: 361
- Jiang, Y.; Li, W. Z.; Wang, S. Z. *Progress in Chemistry*, **1997**, *9* (4): 387 [江 义, 李文钊, 王世忠. 化学进展(*Huaxue Jinzhan*), **1997**, *9*(4): 387]
- Zhao, B.; Lu, L. Z.; Xie, H. Q. *Chinese Rare Earths*, **1999**, (4): 55 [赵 兵, 卢立柱, 谢慧琴. 稀土学报(*Xitu Xuebao*), **1999**, (4): 55]
- Mori, H.; Wen, C. J.; Otomo, J.; Eguchi, K.; Takahashi, H. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, *245*: 79
- Jiang, S. P.; Badwal, S. P. S. *Solid State Ionics*, **1999**, *123*: 209
- Wei, L.; Chen, S. Y.; Wang, Q. *Chinese Journal of Rare Metals*, **2003**, *27*(2): 286 [魏 丽, 陈涌英, 王 琴. 稀有金属(*Xiyou Jinshu*), **2003**, *27*(2): 286]
- Wang, S. Z.; Tatsumi, I. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(9): 844 [王世忠, Ishihara Tatsumi. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, *19*(9): 844]
- Liu, L.; Tang, C. Q. *Chinese Journal of Power Sources*, **2001**, *225* (6): 428 [刘 莉, 唐超群. 电源技术(*Dianyuan Jishu*), **2001**, *225*(6): 428]
- Zhang, X. G.; Ohara, S.; Maric, R.; Mukai, K.; Fukui, T.; Yoshida, H. *J. Power Sources*, **1999**, *83*: 170
- Li, C. Y.; Lü, Z.; Miao, J. P.; Sha, X. Q.; Jia, L.; Liu, Y. Q.; Su, W. H. *Journal of Harbin Institute of Technology*, **2006**, *33*(3): 164 [李长玉, 吕 喆, 苗继鹏, 沙雪青, 贾 莉, 刘玉强, 苏文辉. 哈尔滨工业大学学报(*Harbin Gongye Daxue Xuebao*), **2006**, *33*(3): 164]
- Li, Y.; Lü, Z.; Huang, X. Q.; Jia, L.; Miao, J. P.; Su, W. H. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, **2004**, *22*(5): 260 [李 艳, 吕 喆, 黄喜强, 贾 莉, 苗继鹏, 苏文辉. 中国稀土学报(*Zhongguo Xitu Xuebao*), **2004**, *22*(5): 260]
- Jiang, L.; Scott, A. B. *Solid State Ionics*, **2003**, *158*: 11
- Xie, Z.; Zhu, W.; Zhu, B. C.; Xia, C. R. *Electrochimica Acta*, **2006**, *51*: 3052
- Daniela, T.; Alessandro, T.; de Leitenburg, C.; Alessandra, P.; Giuliano, D. *J. Catalysis Today*, **1999**, *47*: 133
- Wang, S.; Kato, T.; Nagata, S.; Kaneko, T.; Iwashita, N.; Honda, T.; Dokiya, M. *Solid State Ionics*, **2002**, *152-153*: 477