文章编号: 1000-8608(2007)04-0497-04

# YSZ包覆 NiO阳极的 SOFC发电性能

由宏新\*1, 刘国东1, 了信伟1, 阿布里提。阿布都拉2

(1.大连理工大学化工学院,辽宁大连 116012;
2.日本青森工业综合研究所新能源研究部,青森 030-0113)

**摘要:** 在溶解 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的盐酸溶液中,加入 ZrOCl<sup>2</sup> 8H<sub>2</sub>O 和 NiO,采用 NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O-N H<sub>4</sub> HCO<sub>3</sub>为 缓冲溶液,以共沉淀法制备了 YSZ包覆 NiO的 NiO-YSZ阳极材料.用 X射线衍射仪和透射 电镜,分析了所制取材料的物相和粒子粒径大小.分别以 YSZ包覆的 NiO和商品 NiO/YSZ 为 阳极,LSM 为阴极,制作 YSZ电解质支撑的板状固体氧化物燃料电池,进行发电性能比较.结果表明,以 YSZ包覆的 NiO为阳极的电池,功率密度高、极限电流密度大.扫描电镜观察表明,YSZ包覆的 NiO制作的阳极表面形成了网状结构,使阳极三相界面和孔隙率提高,从而提高了 电池性能.

关键词:固体氧化物燃料电池;阳极;包覆;发电性能 中图分类号: 0647.11 文献标识码: A

## 0 引 言

Ni-YSZ金属陶瓷是目前研究和应用最为广 泛的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 阳极材料. 改 善 Ni-YSZ阳极的结构, 有利于提高 SOFC的发电 性能. NiO/YSZ粉的粗细、NiO与 YSZ的混合比 例、阳极制造工艺、阳极结构等参数都对电池阳极 结构有所影响[1],从而影响电池性能. 采用适宜 比例 适宜粒径的 NiO与 YSZ粉,添加造孔剂,将 材料良好混合 .并采用合适的烧结工艺 .均可以提 高和改进催化剂与电解质之间的接触结构.改进 电极结构的主要目的是增大电极的有效面积,对 SOFC来说, 电极的有效面积即是三相界面 (TPB). 为使阳极反应更容易进行, SO FC的阳极 应具有充分的三相界面和适宜的孔隙率, 增加阳 极三相界面的一种方法是在阳极材料中加入离子 导体.为此 Haldane等<sup>[2]</sup>采用极化电化学气相沉 积(PEVD),在铂电极上沉积一层立方晶体的 YSZ,以提高电池性能. 但采用 PEVD不利于在 SOFC的大规模生产中使用,因此,需要探讨更为 简便实用的提高三相界面的方法.

一种新的 NiO-YSZ 阳极材料的制备方法<sup>[2-4]</sup>,是用 YSZ包覆 NiO. 包覆在 NiO粒子上的 YSZ,为提高 TPB提供了前提条件.为此,本 文在采用改进的包覆技术制备 YSZ包覆 NiO的 SOFC阳极材料的基础上,制作电解质支撑的电 池,并与以商品 NiO YSZ粉机械混合制备的阳极 烧制的电解质支撑的电池,进行发电性能比较,以 期探讨不同结构阳极材料对 SOFC发电性能的影 响.

#### 1 实 验

1.1 仪器与试剂

日本 XD-3A X 射线衍射仪; 日本 JEM-1200EX透射电镜;中国 KYKY-2800B扫描 电镜.

实验用试剂除 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为高纯试剂外, Ni(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>.6HO ZrOCh<sup>2</sup>.8HO NH<sub>4</sub> HCO<sub>3</sub> 氨 水、浓盐酸正丁醇均为分析纯.

直接制造阳极的 NiO粉(Soekawa公司)的 平均粒径为 1<sup>μ</sup>m,8% (摩尔分数)YSZ粉(Tosoh 公司)的平均粒径为 1.5<sup>μ</sup>m.所有电池阴极材料 为 Lao.85 Sm 15 MnO3(Kojundo公司).

1.2 YSZ包覆 NiO的制备

采用 Wang 等<sup>[4]</sup> 制备 YSZ包覆 Ni的类似方法, 先制备 NiO 超细粉, 再将其按 n(NiO): n(YSZ) = 3: 2的比例,加入用盐酸先后溶解了 适量 Y2O3 ZrOCb: 8HO的混合溶液中,搅拌溶 解,滴加 NH5 HO-NH4 HCO3 缓冲溶液,过滤出 沉淀的粉体,充分水洗、醇洗,加入正丁醇,共沸蒸

收稿日期: 2005-12-20, 修回日期: 2007-06-01. 作者简介:由宏新<sup>\*</sup> (1963-),男,博士生,副教授.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

馏,然后烘干焙烧.

1.3 电池制备与发电性能测量

所有制作电池用的电解质均为厚度 1 mm 直 径 20 mm的 8% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(8-YSZ, Tosoh公 司). 采用浆料涂覆法制作电池阳极与阴极,控制 带孔胶带的厚度,使所有电池阳极或阴极具有相 同的厚度. 具体方法: 充分研磨 YSZ包覆的 NiO 后,加入一定比例的造孔剂和粘合剂,继续研磨, 将研好的浆料涂于电解质基片后,在 1 400<sup>°</sup>C 的 空 气中 焙烧. 阴极 材料为 Lao.ss Sm 15 M nO3 (Kojundo公司),采用与制造阳极类似的方法制 造,但其烧结温度为 1 200<sup>°</sup>C.

为比较,采用商品 NiO粉 8% YSZ粉制作电 池.将 NiO粉与 8% YSZ粉按 3:2的比例混合后 研磨,然后,加入一定比例的造孔剂和粘合剂,继 续研磨,也按上述工艺制作电池.

烧结后电池阴、阳两极的厚度为 0.07 mm.

将电池放入发电装置中,用铂网收集电流,用 铂丝导出电流.控制发电装置的温度为1000<sup>℃</sup>. 阴极通入 50 mL/min的纯氧气,阳极通入纯氢 气,供气速率为 100 mL/min. 当开路电压稳定 后,用日本北斗电工 HV-151型恒电位仪 /恒电流 仪控制电流,用万用表测电压.

2 结果与讨论

### 2.1 XRD结果

图 1为沉淀法制备的 YSZ包覆 NiO阳极粉料 在 600<sup>℃</sup> 温度下焙烧 2h后的 XRD衍射谱图,由 衍射谱图可以看出,粉体中的 ZrO<sub>2</sub>和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合 物在 600<sup>℃</sup> 温度下焙烧后,各相已经基本结晶完 好.



- 图 1 600<sup>℃</sup> 焙烧后 YSZ包覆 NiO阳极材料 的 X RD谱图
- Fig. 1 The XRD patterns of NiO/YSZ powers calcined at  $600\,^\circ\!\!\mathbb{C}$
- 2.2 TEM分析

图 2是沉淀法制备的 YSZ包覆 NiO材料的 TEM照片,试样未经研磨,在乙醇中超声振荡后

直接观察. 与 Wang等<sup>[4]</sup>制备的 YSZ包覆 NiO形 貌比较,粉体粒径明显小于 20 nm,但部分颗粒产 生轻微的团聚.



- 图 2 YSZ包覆 NiO阳极材料 600℃ 焙烧后 透射电镜照片
- Fig. 2 TEM micrograph of YSZ coating NiO calcined at  $600\ensuremath{\,^{\circ}\!\!C}$

从图 2中可清晰地看到 Ni粒子 (黑色颗粒, 粒径大约为 15 nm)外面均匀包覆 YSZ(灰白色部 分,粒径约 5个 nm),颗粒彼此之间分散很好,表 明采用正丁醇共沸蒸馏,对沉淀物进行处理,可减 轻焙烧过程中颗粒硬团聚的形成.

在制备 YSZ包覆 NiO的过程中,选用 N He<sup>·</sup> HeO-N He HCO<sub>3</sub>缓冲溶液取代 N He<sup>·</sup> HeO作为复 合沉淀剂,主要目的是要制备粒径均一的纳米粉 体.Ni-YSZ金属陶瓷阳极的烧结速率与 Ni 颗粒 的分布密切相关, Ni 颗粒的尺寸分布越宽,电极 的烧结速度越快<sup>[5]</sup>.已有的共沉淀技术制备 YSZ 包覆 NiO技术,采用一种沉淀剂<sup>[3]</sup>,沉淀过程中溶 液的 pH发生变化,导致反应条件前、后差别显 著,一定程度上影响粉料成分及粒度的均匀性和 一致性,有效地解决这一问题的方法是利用 N He<sup>·</sup> HeO-N He HCO<sub>3</sub>缓冲溶液取代 N He<sup>·</sup> HeO 作为复合沉淀剂<sup>[6]</sup>,因此本文选用 N He<sup>·</sup> HeO-N He HCO<sub>3</sub>缓冲溶液作为沉淀剂.

共沉淀法制备粉体经常遇到细粒硬团聚的问题,严重影响到了粉体的应用性能,导致烧结温度高,烧结性能差.通常认为共沉淀粉体直接干燥灼烧过程中所产生的硬团聚的强度,取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子和颗粒表面 OH基团间形成桥连羟基的程度.用乙醇或其他有机溶液洗涤,可除去表面的配位水分子,并以乙氧基团取代表面的 OH基团,避免硬团聚的发生,但实践表明这并不能完全消除硬团聚<sup>[7]</sup>.采用共沸蒸馏法可

2.3 发电性能

图 3为电解质支撑 YSZ包覆 NiO制成阳极



图 3 电流 -电压(电流 -功率)曲线

Fig. 3 The current-voltage (J - V) and current-power  $(J - P_d)$  curve



(a) YSZ + NiO(还原) 图 4 的 SOFC,在 1 000<sup>℃</sup> 下的电性能曲线,图 3中同 时给出用商品 NiO-YSZ制作的电池性能. 非包 覆 NiO-YSZ阳极材料所制电池,电池最高功率密 度为 0. 135 W<sup>·</sup> cm<sup>-2</sup>,极限电流密度为 0. 51 A<sup>·</sup> cm<sup>-2</sup>; YSZ包覆 NiO 阳极材料所制电池,最高功 率密度为 0. 185 W<sup>·</sup> cm<sup>-2</sup>,是前者的 1. 37倍,极限 电流密度为 0. 74 A<sup>·</sup> cm<sup>-2</sup>,是前者的 1. 45倍. 包 覆材料所制电池,发电性能提高.

2.4 SEM 分析

电池发电性能试验完成后,电池阳极结构的 SEM照片如图 4所示. 经氢气还原后,非包覆 NiO-YSZ材料所制电池阳极为多孔、块状结构, 不均匀的块状局部相连,周围有大小不等的空隙, 块的表面较粗糙;YSZ包覆 NiO阳极为多孔、网 状结构,粒子之间有烧结过程形成的颈缩,粒子表 面平滑,某些粒子之间由于烧结形成了团聚,相对 于非包覆阳极,空隙较多.





Fig. 4 SEM micrograph of different anodes

SOFC中,电池阳极反应是在三相界面上完成的.Ni-YSZ阳极中,Ni除了提供阳极中电子流的通道外,还对氢的氧化有催化作用;YSZ萤石结构是典型的具有氧离子导体的晶体结构.阳极不仅应具有适宜的孔隙率,同时还应使孔之间具有较好的连通性,保证燃料气体顺利进出.孔内应均匀分布金属催化剂和电解质材料,这样能保证电流的顺利导出,增加阳极的三相反应界面,进而提高整个电池的性能.de Boer等<sup>[1]</sup>认为,Ni-YSZ中对电导率影响较大的是 Ni电极 YSZ 基体和燃料气相汇聚的三相界面,三相界面越长,电导率越高.

YSZ包覆 NiO阳极材料, YSZ与 NiO的混合 方式发生根本变化, Ni催化剂与 YSZ良好混合, 有利于 Ni的导电和催化作用,烧结后,颗粒细化, 颗粒之间形成既相互连接,又有较高孔隙率的网 状结构,形成较多的三相界面.非包覆 NiO-YSZ 阳极,虽然在制作过程中,NiO与 YSZ经过良好 混合,但这种机械混合只能使两种材料分散均匀, 很难达到两种材料充分接触的目的,虽经烧结过 程中的晶粒生长,使两种材料局部联系到一起,但 很难保证 YSZ周边都有 NiO,并且,相对于包覆 NiO-YSZ,商品 YSZ和 NiO粒度较粗,本身可供 形成三相界面的外表面积较少.

由 YSZ包覆 NiO制作的阳极,电池发电性能 较好,除与三相界面增多有关外,还与孔隙率增加 有关.电池输出电压,随电流密度增加而降低,与 浓差极化、活化极化及欧姆极化的产生有关. Zhao等<sup>[10]</sup>研究了阳极支撑的 Ni-YSZ/YSZ/LSM 电池中,孔隙率变化对欧姆极化、浓差极化和活化 极化的影响.孔隙率从 32% 增加到 76%,反映欧 姆极化的面比电阻从 0.149Ω, m<sup>2</sup>降为 0.08Ω; cm<sup>2</sup>; 与浓差极化有关的阳极有效 H-HO扩散系数,从 0.22 cm<sup>2</sup> /s增加到 0.82 cm<sup>2</sup> /s;反映浓差极化的交换电流密度,从 352 mA/cm<sup>2</sup>增加到 783 mA/cm<sup>2</sup>. 这表明孔隙率提高,有利于降低各种极化,提高电池的发电性能.

## 3 结 论

(1) 通过共沉淀法得到的 YSZ包覆 NiO,使 YSZ与 NiO的混合方式发生根本变化,烧结后得 到的阳极,呈网状、多孔结构,具有较高的孔隙率, 有利于增加三相界面和减低各种极化,提高电池 发电性能.

(2) 采用 NH· HO-NH HCO<sub>3</sub> 缓冲溶液取 代 NH· HO 作为复合沉淀剂,控制反应过程中 的 pH,得到粒度较为均匀的 YSZ包覆 NiO颗粒; 采用正丁醇作为共沸剂,应用共沸蒸馏法对沉淀 物脱水处理,可有效防止焙烧过程中纳米粒子硬 团聚的形成.

### 参考文献:

- DE BOER B, GONZALEZ M, BOUWMEESTER H, et al. The effect of the presence of fine YSZ particles on the performance of porous nickel electrodes [J]. Solid State Ionics, 2000, 127: 269-276
- [2] HALDANE M A, ETSELL T H. Fabrication of composite SOFC anode [J]. Mater Sci and Eng B,

2005, 121 120-125

- [3] FUKUIA T, MURATA K, OHARA S, et al. Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs [J]. J Power Sources, 2004, 125 17-21
- [4] WANG F H, GUO R S, WEI Q T, et al. Preparation and properties of Ni/YSZ anode by coating precipitation method [J]. Mater Lett, 2004, 58 3079–3083
- [5] FUKUIA T, OHARA S, NAITOA N, et al. Synthesis of NiO-YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis
  [J]. Powder Tech, 2003, 132 52-56
- [6] LEE C H, LEE H Y. Microstructure and anodic properties of Ni /YSZ cerm ets in solid oxide fuel cells
   [J]. Solid State Ionics, 1997, 98 39-48
- [7] 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, 9(1): 91-94
- [8] 高瑞平,李晓光,施剑林,等.先进陶瓷物理与化学原
   理及技术[M].北京:科学出版社,2001
- [9] 彭冉冉,夏长荣,杨蔚光,等.纳米级钇稳定氧化锆的制备与电性能表征[J].中国科学技术大学学报,2001,31(2):218-222
- [10] ZHAO F, VIRKAR A V. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters [J]. J Power Sources, 2005, 141: 79–95

## Electrical performance of SOFC with anode of YSZ coating NiO

YOU Hong  $\star in^{*1}$ , LIU Guo  $d ong^{1}$ , DING Xin  $\star vei^{1}$ , ABULITI Abudula<sup>2</sup>

(1.School of Chem. Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116012, China;
2.New Energy Technol. Res. Div., Aomori Ind. Res. Cent., Aomori 030-0113, Japan )

**Abstract** NiO-YSZ anode material is prepared by coating precipitation method for solid oxide fuel cells (SOFC). The buffer solution of NH<sup>+</sup> HO-NH<sup>+</sup>HCO<sup>+</sup> was used in the hydrochloric acid solution of Y<sub>2</sub>O<sup>+</sup> added with ZrO Ch<sup>-</sup> 8HO and NiO for coprecipitation. X RD analysis and TEM microstructure observation were made to check the phase composition and the particle size of the sample. YSZ electrolyte-supported planar solid oxide fuel cells were made with YSZ coating NiO or merchandised NiO /YSZ anode and LSM cathode. The single cell with the anode of YSZ coating NiO has a higher power density and limit current density than that with the anode made from merchandised NiO and YSZ powder. Net structure was observed at the anode of YSZ coating NiO by SEM. The reason for the change was the increasing of three-phase boundary and porosity.

Key words, solid oxide fuel cell: anode: coating; electrical performance. http://www.cnki.net