

固体氧化物电解池铁酸锶镧基复合阳极的制备及性能研究

王娟娟¹, 张 勇¹, 孔江榕^{1,2}, 邓长生¹, 徐景明¹

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 分别采用丝网印刷和浸渍法两种工艺制备了固体氧化物电解池(SOEC)铁酸锶镧(LSF)基复合阳极, 通过 XRD、TEM、SEM 等手段对 LSF 粉体和复合材料的相结构和微观结构进行了分析, 利用电位扫描以及电化学阻抗谱(EIS)比较了这些复合阳极在 SOEC 工作温度 800℃ 时的电化学性能。结果表明, 采用共沉淀-共沸蒸馏(CP-AD)合成的 LSF20($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$)粉体粒径约为 20~30 nm, 其都分布在氧化锆(YSZ)陶瓷骨架上; 800℃ 时, 浸渍法工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极在 0.1V 极化过电位下的极化电流值为 0.38~0.49 A/cm², 约为丝网印刷工艺制备的电化学性能的 2~2.5 倍。

关 键 词: 复合阳极; 制备工艺; 电化学性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Preparation and Characterization of LSF-based Composite Anodes for Solid Oxide Electrolysis Cell

WANG Juan-Juan¹, ZHANG Yong¹, KONG Jiang-Rong^{1,2}, DENG Chang-Sheng¹, XU Jing-Ming¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Sr-doped LaFeO_3 (LSF) based composite anodes of solid oxide electrolysis cell (SOEC) were prepared by screen printing and ion impregnating respectively. XRD, TEM and SEM were used to analyze the phases and microstructures of the powders and the composites. In addition, anodic polarization tests and electrochemical impedance spectra (EIS) analysis were used to study their electrochemical properties at 800℃ which was the working temperature of SOEC. The results show that the grain size of LSF20 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$) powder prepared by coprecipitation-azeotropic distillation (CP-AD) method is in the range of 20–30nm. The LSF powders spread on the surface of yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic skeleton. The anodic polarization current densities of LSF20-YSZ composite anodes prepared by ion impregnating method are 0.38–0.49 A/cm² under 0.1V overpotential at 800℃, which is almost 2–2.5 times as much as that of screen printing process.

Key words: composite anode; process; electrochemical performance

随着能源短缺和环境污染问题日益严峻, 氢能以其清洁、高效的特点成为最有潜力的能源^[1-2]。目前, 比较成熟的制氢技术是电解水^[3]。通过固体氧化物电解池(SOEC)电解水制氢, 是一种高效、低污染的能量转化装置, 可以将电能和热能转化为化学能。是现在各国进行电解水制氢的研究重点, 有望成为从可再生能源到氢能源的主要途径^[4]。

SOEC 核心部件是由阴极(氢电极)、电解质和阳极(氧电极)构成。在 SOEC 的三个部件中, 氧电极的欧姆损失占的比例最大, 约为电解质和氢电极的两倍。理论上, SOEC 制氢是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆过程。国内外关于 SOFC 复合阴极的研究主要集中在 Sr 掺杂锰酸镧(LSM)与钇稳定氧化锆(YSZ)制备的 LSM-YSZ 复合阴极上, 并取得了较

收稿日期: 2009-12-04; 收到修改稿日期: 2010-03-22

基金项目: 国家科技重大专项(2010ZX06901-020) National Science and Technology Major Project (2010ZX06901-020)

作者简介: 王娟娟(1987-), 女, 硕士研究生。通讯联系人: 张 勇, 副教授。E-mail: yzhang@mail.tsinghua.edu.cn

好结果; LSM-YSZ 应用于 SOEC 阳极并不理想, 而 LSF-YSZ 显示出更为优良的性能^[5-7]. 然而, 目前关于 LSF-YSZ 复合材料用作 SOEC 阳极方面的研究较少报道.

本研究采用丝网印刷和浸渍法两种工艺制备了 SOEC 用锶掺杂的铁酸镧(LSF)基复合阳极, 并利用 XRD、TEM、SEM 等手段对复合阳极材料进行各方面理化性能表征, 同时对其进行了电化学测试, 分析比较两工艺制备复合阳极的优劣, 为进一步优化 SOEC 制氢工艺奠定了基础.

1 实验方法

1.1 丝网印刷制备 LSF20-YSZ 复合阳极

采用共沉淀-共沸蒸馏法(CP-AD)^[8], 以分析纯的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 利用正丁醇混合共沉淀前驱体共沸蒸馏, 再经过焙烧, 合成 $\text{LSF20}(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta})$ 粉体. 在此基础上将 LSF20 粉体和 YSZ 以 7:3 质量比混合, 再分别掺入不同种类和含量的成孔剂, 再加数滴乙醇, 而后加适量松油醇, 反复研磨以混合均匀. 本实验制备了分别掺入 5wt% 淀粉、10wt% 淀粉、5wt% PMMA (5 μm)、10wt% PMMA (5 μm) 和 5wt% PMMA (10 μm) 的 LSF20-YSZ 复合阳极浆料. 采用在 1500 $^\circ\text{C}$ 烧结条件下得到的 $\phi 16\text{mm} \times 500\mu\text{m}$ 的 YSZ 电解质圆片作为基片, 将上述丝网印刷浆料逐层刷涂于其上, 再经过 1200 $^\circ\text{C}$, 2h 烧结, 得到 LSF20-YSZ/YSZ 复合阳极/电解质的半电池.

1.2 浸渍法制备 LSF 基复合阳极

准确称取 0.5g 含 10wt% 淀粉的 YSZ 粉末, 置于压片机中, 稍微压平; 再取 0.5g 致密的 YSZ 加入压片机中, 压制成圆片状; 再经过 1500 $^\circ\text{C}$ 烧结, 得到

含 10wt% 淀粉的 D10-starch/YSZ 双层复合片. 采用相同的操作步骤, 压制含 15wt% 淀粉的 D15-starch/YSZ 双层复合片.

按照 $n(\text{La}): n(\text{Sr}): n(\text{Fe})=0.8: 0.2: 1.0$ 的化学计量比, 准确称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 混合均匀, 加适量水, 配制得三种离子混合(简称 LSF20 溶液)的饱和溶液.

将两种双层复合片分别浸渍于 LSF20 饱和溶液中, 24h 后取出 80 $^\circ\text{C}$ 干燥, 再置入电阻炉缓慢升温至 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧, 取出试片称重, 记录质量增量. 经过反复浸渍-干燥-烧结称重, 并记录数据, 直到相邻两次的质量差趋近于零时, 浸渍完成, 所得样品片即为 LSF 基复合阳极.

1.3 电解池三电极体系的制备

电化学测试采用三电极体系, 其中工作电极(WE)为待测复合阳极, 在丝网印刷和浸渍法工艺所得试片的电解质 YSZ 一侧以铂浆制备对电极(CE)和参比电极(RE), 均以铂丝作为导线引出汇流.

1.4 理化及电化学性能测试

实验中采用 XRD、TEM 对合成的粉体进行分析, 采用 SEM 对样品的微观结构进行分析. 所用 SEM 仪器为荷兰 FEI 公司的环境电子扫描显微镜(FEI Quanta 200 FEG). 采用线性动电位扫描(英国 Solartron SI 1260+1287)对 LSF 基复合阳极进行阳极极化测试, 电位的扫描范围是 0~0.5V(相对于开路电位), 扫描速度为 5mV/s.

2 实验结果与分析

2.1 合成粉体的物相分析

图 1 是采用 CP-AD 法制备得到粉体的 XRD 图谱和 TEM 照片. 通过和标准卡片对照, 从图 1(a)结

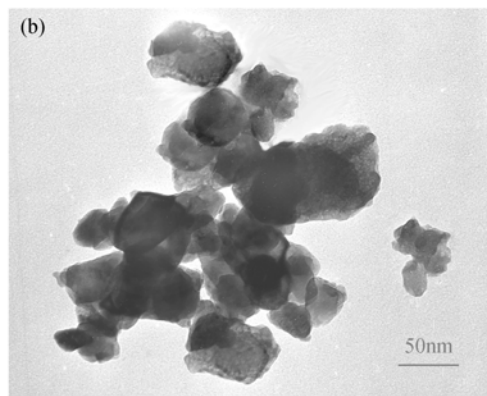
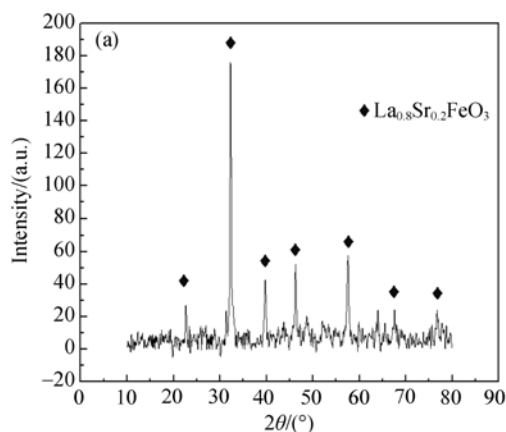


图 1 CP-AD 法制备得到 LSF20 粉体的 XRD 图谱(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and TEM image (b) of LSF20 powder synthesized by CP-AD method

果可以看出经 800℃ 热处理后的 LSF20 粉体为纯钙钛矿结构. 从图 1(b)中 LSF20 粉体的透射电镜照片可以看出, 以 CP-AD 法合成粉体的粒径较小, 为 20~30 nm, 且 CP-AD 法合成 LSF20 粉体的分散程度好.

2.2 LSF 基复合阳极的微观结构

图 2 是采用丝网印刷工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极(不含成孔剂)的 SEM 照片. 从图 2(a)的整个电极厚度范围的照片来看, 复合阳极在电解质上形成的厚度为 30~40μm, 电极层与 YSZ 电解质层结合比较紧密, 电极层呈多孔, 孔隙分布不很均匀. 从放大的电极内部结构(图 2b)照片可以看出, YSZ 颗粒互相连通形成陶瓷骨架, LSF20 颗粒分布在 YSZ 陶瓷骨架上.

图 3 是采用含 10wt% 淀粉 (图 3a)和 15wt% 淀粉 (图 3b)双层复合片经浸渍后制备的 LSF 基复合阳极 SEM 照片. 微观结果表明, LSF20 吸附显著, 覆盖在 YSZ 陶瓷骨架的孔洞表面.

2.3 LSF 基复合阳极的电化学性能

极化大小是衡量一个电极性能的主要指标^[9].

丝网印刷工艺中, 掺入不同种类和含量的成孔剂烧结的 LSF20-YSZ 复合阳极的极化曲线如图 4 所示, 表 1 是由极化曲线对应的各复合阳极在 800℃、0.1V 极化电位下的极化电流值. 可以看出, 掺入 5wt% 5μmPMMA 和 5wt% 淀粉成孔剂时的 LSF20-YSZ 复合阳极电化学活性相近且活性最高.

图 5 是浸渍法工艺中制备的两种 LSF20-YSZ 复合阳极在 800℃ 下的极化曲线, 表 2 则是对应图 5 极化曲线在 0.1V 极化过电位下的极化电流值. 分析图 5 曲线以及表 2 数据表明, 浸渍法中淀粉成孔剂含量越大, 孔隙率越大, 吸附越多, 阳极离子越多, 极化阻抗越小, 电化学催化性能越好.

分析比较表 1 和表 2 数据, 在 800℃ 测量条件下, 浸渍法工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极在 0.1V 极化过电位下的极化电流值为 0.38~0.49A/cm², 而丝网印刷工艺为 0.19~0.22A/cm², 约为丝网印刷工艺的 2~2.5 倍. 这表明, 与丝网印刷工艺相比, 采用浸渍工艺制备的 LSF 基复合阳极, 电化学阻抗明显减小, 电化学性能显著提高.

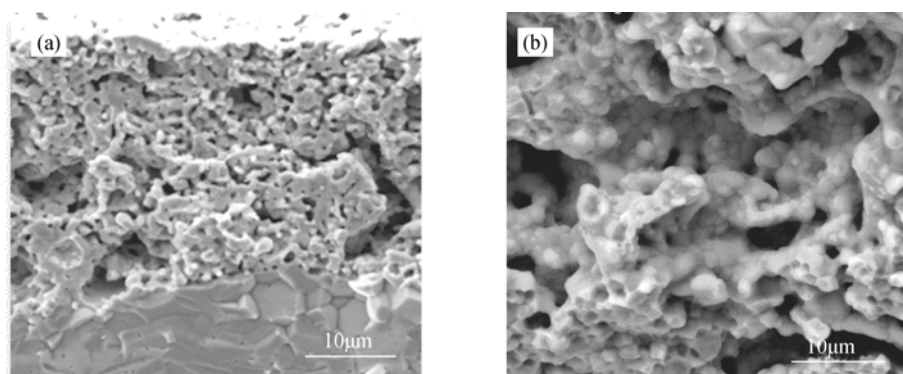


图 2 丝网印刷工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极(不含成孔剂)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of LSF20-YSZ composite anodes prepared by screen printing(without pore-forming agent)
(a) Cross-section of electrolyte/anode; (b) Magnified image of (a)

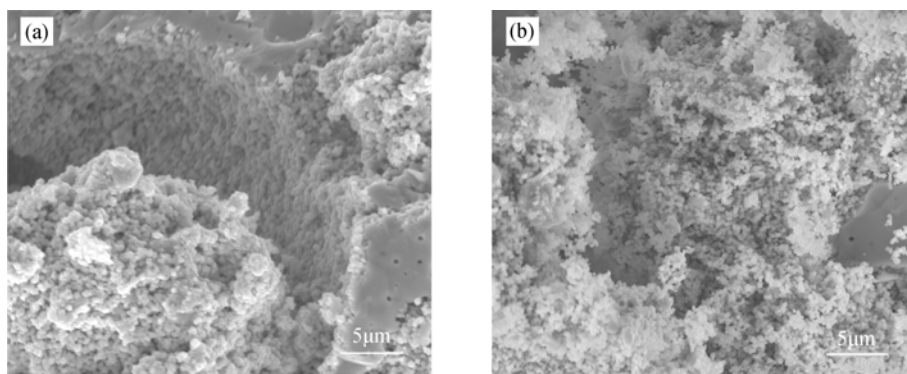


图 3 浸渍法工艺制备的 LSF20-YSZ 基复合阳极的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of LSF20-YSZ composite anodes prepared by ion impregnation method
(a) Adding 10wt% starch; (b) Adding 15wt% starch

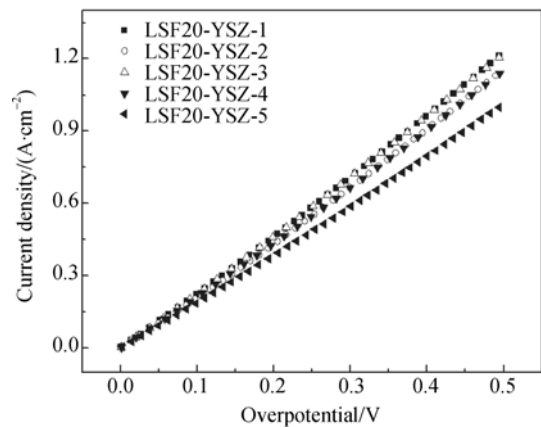


图 4 采用丝网印刷工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of LSF20-YSZ composite anodes prepared by screen printing method

表 1 丝网印刷 LSF20-YSZ 复合阳极的掺入成份及其在 0.1V 极化过电位下的极化电流值

Table 1 Components of LSF20-YSZ composite anodes prepared by screen printing process and the current densities at 0.1V overpotential

Anode type	Content of pore-former in YSZ substrate	Current densities at 0.1V overpotential/(A·cm ⁻²)
LSF20-YSZ-1	5wt% starch	0.225
LSF20-YSZ-2	10wt% starch	0.207
LSF20-YSZ-3	5wt% PMMA(5μm)	0.222
LSF20-YSZ-4	10wt% PMMA(5μm)	0.213
LSF20-YSZ-5	5wt% PMMA(10μm)	0.189

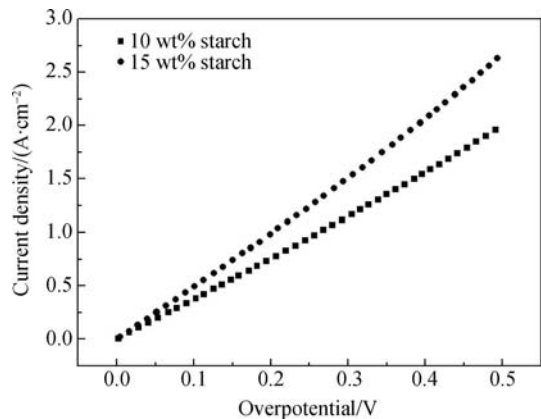


图 5 浸渍法工艺制备的 LSF20-YSZ 复合阳极的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of LSF20-YSZ composite anodes prepared by ion impregnation method

3 结论

利用共沉淀-共沸蒸馏(CP-AD)方法合成了 LSF20 粉体, 该粉体粒径为 20~30nm. 采用丝网印

表 2 浸渍法制备的 LSF20-YSZ 复合阳极的掺入成份及其在 0.1V 极化过电位下的极化电流值

Table 2 Components of LSF20-YSZ composite anodes prepared by ion impregnation method and the current densities at 0.1V overpotential

Anode type	Content of pore-former in YSZ substrate	Current densities at 0.1V overpotential/(A·cm ⁻²)
LSF-YSZ-1	10wt% starch	0.37577
LSF-YSZ-2	15wt% starch	0.49323

刷工艺制备的复合电极层呈多孔状, LSF 颗粒分布在 YSZ 陶瓷骨架上. 通过比较丝网印刷工艺和浸渍工艺制备的 LSF 基复合阳极及性能, 可以得出, 丝网印刷工艺操作简单, 而浸渍法工艺中需要反复浸渍, 工艺繁琐复杂, 不适合于工业化大规模生产; 但是浸渍法工艺制备的 LSF-YSZ 复合阳极电化学活性显著高于丝网印刷工艺, 约为其 2~2.5 倍, 值得进一步研究.

参考文献:

- [1] Marban G, Valdes-Solis T. Towards the hydrogen economy? *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, **32**(12): 1625–1637.
- [2] Barreto L, Makihiro A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, **28**(3): 267–284.
- [3] 倪 萌, Leung M K H, Sumathy K. 电解水制氢技术进展. 能源环境保护, 2004, **18**(5): 5–9.
- [4] 张文强, 于 波, 陈 靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术. 化学进展, 2008, **20**(5): 778–787.
- [5] Kong J, Zhang Y, Deng C, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis. *J. Power Sources*, 2009, **186**(2): 485–489.
- [6] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**(9): 2337–2354.
- [7] Wang W, Huang Y, Jung S, *et al.* A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer Anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(11): A2066–A2070.
- [8] 石 刚, 甄 强, 李 榕, 等. 无团聚 ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃ 复合纳米粉体的制备. 功能材料, 2006, **7**(37): 1130–1134.
- [9] Kong J, Sun K, Zhou D, *et al.* Electrochemical and microstructural characterization of cyclic redox behaviour of SOFC anodes. *Rare Metals*. 2006, **25**(SI): 300–304.