

## Ni/YSZ 阳极浸渍 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对 SOFC 电池抗积碳的影响

程亮, 罗凌虹, 石纪军, 孙良良, 徐序, 吴也凡, 胡佳幸

(景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷工程技术中心, 景德镇 333001)

**摘要:** 以水系流延法制备阳极支撑型平板式 IT-SOFC 的阳极/电解质(Ni-YSZ/YSZ)半电池, 通过浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒对半电池阳极进行改性, LSM+8YSZ 为阴极制备单电池。采用扫描电子显微镜(SEM)观察单电池显微结构; 利用能谱(EDS)测试阳极成分; 单电池以乙醇水蒸气为燃料, 在  $750^\circ\text{C}$  下利用循环伏安法测试单电池的功率密度, 交流阻抗法测试单电池的阻抗。结果表明: 单电池 Ni/YSZ 阳极孔洞中浸渍的  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒约 90 nm; 浸渍改性的电池比未浸渍的电池具有更稳定的电性能, 随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量越来越多, 电池的电性能和稳定性越来越好, 抗积碳能力越来越强。当浸渍量为 2.4wt%时, 以乙醇水蒸气为燃料在  $750^\circ\text{C}$  下运行 7 h 后, 电池衰减率仅为 0.09%/h。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 抗积碳;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 浸渍

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Ni/YSZ Anode Impregnated $\text{La}_2\text{O}_3$ on Anti-carbon Deposition of SOFC Cell

CHENG Liang, LUO Ling-Hong, SHI Ji-Jun, SUN Liang-Liang, XU Xu, WU Ye-Fan, HU Jia-Xing

(Jingdezhen Ceramic Institute, National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:** For the planar anode-supported solid oxide fuel cell with Ni-YSZ anode, YSZ electrolyte was prepared by aqueous tape casting and  $\text{La}_2\text{O}_3$  was impregnated into the Ni-YSZ anode. Traditional composite LSM-YSZ was used as the cathode. Microstructure and composition of the single cell were measured by scanning electron microscope(SEM)and energy dispersive spectra(EDS). When using ethanol/steam as fuel, the power density and impedance spectra of the single cell were measured by cyclic voltammetry and AC impedance method at  $750^\circ\text{C}$ . The results showed that impregnated  $\text{La}_2\text{O}_3$  particles with size of 90 nm were distributed uniformly around the pores of the anode. The single cell with impregnated  $\text{La}_2\text{O}_3$  exhibited more stable performance than the cell without impregnated  $\text{La}_2\text{O}_3$ . With the increase of loading of  $\text{La}_2\text{O}_3$ , the single cell showed better performance and better anti-carbon deposition ability. The results show that degradation rate of the single cell is 0.09%/h after operating at 7 h with the  $\text{La}_2\text{O}_3$  loading of 2.4wt%.

**Key words:** solid oxide fuel cell (SOFC); anti-carbon deposition;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; impregnation

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、低污染的电化学装置, 但由于氢气制备成本高, 储存运输困难等缺点, 将固体氧化物燃料电池应用到实际生活中非常困难。含碳基燃料使用范围广泛, 近年来人们对 SOFC 燃料气体的研究主要集中在直接碳

基燃料上, 其中气体碳基燃料如甲烷、液化气、天然气等; 液体碳基燃料如甲醇、乙醇、甲苯、二甲醚等, 具有无需重整、效率高、降低成本等优点<sup>[1-2]</sup>。但是镍基阳极在直接使用碳基燃料时容易积碳, 而造成电池性能衰减。

收稿日期: 2016-04-25; 收到修改稿日期: 2016-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(51462011, 51662015) National Natural Science Foundation of China (51462011, 51662015)

作者简介: 程亮(1981-), 男, 硕士, 助理研究员. E-mail: chengl-1981@163.com

通讯作者: 罗凌虹, 教授. E-mail: luolinhong@tsinghua.org.cn

目前碳基 SOFC 采用的抗积碳方法有外/内重整法和使用抗积碳阳极材料直接利用碳基燃料的方法。前者虽能较好地抗积碳,但重整会降低系统效率<sup>[3]</sup>。制备抗积碳阳极主要有对 Ni 进行改性合成具有抗积碳性能的高效镍基催化剂和用其它抗积碳材料代替 Ni 基阳极材料两种途径。改性 Ni 基催化剂有以下几种方式:①由单一 Ni 基催化剂形成双金属或多金属合金,可以提高 Ni 的分散度和抑制碳沉积,如 Ni-Co、Ni-Fe、Ni-Cu 和 Ni-Ru 等<sup>[4-10]</sup>;②采用活性包裹 Ni 基催化剂,可以有效地降低 Ni 与反应气体的接触,从而降低碳沉积<sup>[11]</sup>;③添加稀土元素提高 Ni 基催化剂的抗碳沉积<sup>[12-14]</sup>。能够替代 Ni 的抗积碳阳极材料大致可分为以下几类:①金属类。贵金属虽然可以降低积碳,但成本过高,应用较少;过渡金属(如 Fe 和 Co)虽然催化活性也比较高,但是也存在积碳问题<sup>[4-7]</sup>;金属 Cu 不容易积碳<sup>[1,9]</sup>,但其电化学催化性能较低。②钙钛矿类导电陶瓷,如  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  等<sup>[1]</sup>,虽然抗积碳效果较好,但在还原气氛中的电导率较低,对碳氢燃料气的电催化活性还有待提高,在还原气氛中的长期稳定性也存在问题。

He 等<sup>[14]</sup>通过对氧化锆掺杂氧化铈改性 Ni/YSZ ( $\text{NiO}/\text{YSZ}=70/30$ ),极大地减少了积碳量,加入的氧化铈层虽然不能完全消除积碳,但是沉积的碳只能轻微地吸附在 Ni/YSZ 上,而不会发生不可逆的结构改变。

本工作通过对 Ni 基阳极进行改性,提高抗积碳性能,对 Ni-YSZ 阳极浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  进行改性,以乙醇水蒸汽为燃料,探究不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量对电池性能和稳定性的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 半电池的制备

采用流延法制备电解质,电解质膜为 8YSZ (8mol%氧化钇稳定氧化锆, TOSOH 公司);采用水系流延法制备阳极,阳极中 8YSZ:NiO(INCO 公司)=40:60,外加 11wt%的造孔剂 PMMA(苏州综研化工)。

将阳极坯片和电解质坯片热压叠层后裁剪成  $\phi 15\text{mm}$  的小圆片,制作出半电池素坯片。制备好的素坯片在  $600^\circ\text{C}$  保温 3 h 排胶,然后在  $1400^\circ\text{C}$  下保温 4 h 烧成得到钮扣半电池。

### 1.2 阳极 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的浸渍

按一定比例称取硝酸镧(国药试剂)和蒸馏水,

配制浓度为 30wt%的硝酸镧溶液。将半电池浸入硝酸镧溶液中,放入干燥皿中密封并抽真空,在  $-0.08\sim -0.09\text{ MPa}$  的真空度下保持 0.5 h 后取出,拭去半电池表面的硝酸镧溶液,置于  $100^\circ\text{C}$  下干燥。干燥后的半电池在  $600^\circ\text{C}$  预烧,保温 0.5 h,计算硝酸镧的浸渍量。通过重复以上步骤对硝酸镧的浸渍量进行控制。

### 1.3 单电池的制备

按质量比为 6:4 称取  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM, 化学纯)与 8YSZ 粉体作为原料。以一定量的三油酸甘油酯(化学纯, 国药试剂)作为分散剂, 松油醇(化学纯, 国药试剂)作为溶剂, 乙基纤维素(化学纯, 国药试剂)作为粘结剂, 将浆料充分混合球磨均匀后得到单电池阴极浆料。在改性半电池上按一定厚度涂  $0.3\text{ cm}^2$  的圆形面积阴极。烘干后在  $600^\circ\text{C}$  保温 2 h 排胶,  $1100^\circ\text{C}$  保温 2 h 烧成得到单电池。分别得到  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 0wt%、1.1wt%、1.9wt%和 2.4wt% 的单电池。

### 1.4 表征与测试

采用日立高新超高分辨场发射扫描电子显微镜 SU8010 对单电池断面进行 SEM 观察和 EDS 分析。采用 CHI604C 电化学测试站(上海辰华仪器有限公司)对单电池进行  $I$ - $V$  和 EIS 测试, 阳极在氢气中还原后置于乙醇水蒸气氛围中, 阴极侧置于空气中, 测试温度为  $750^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单电池阳极浸渍 $\text{La}_2\text{O}_3$

单电池的结构为多孔阳极支撑型,如图 1(a)所示, Ni/YSZ 阳极由接近电解质的孔洞较小、孔隙率较低的精细阳极层和孔洞较大、孔隙率较高多孔支撑阳极层组成。由图 1(b)可以看出, 未浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  的多孔 Ni/YSZ 阳极中只有 Ni 颗粒、YSZ 颗粒和  $4\text{ }\mu\text{m}$  左右的孔洞。由图 1(c)和图 2(SEM 照片上没有标尺, 只有放大倍数。该图只是表示能谱表征的范围和区域, 不用于微观形貌的观察)可以看出,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的浸渍量为 2.4wt%时, 多孔的 Ni/YSZ 阳极的孔洞上附着一些平均粒径约为  $90\text{ nm}$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒, EDS 分析结果显示,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的含量为 0.433mol% (1.348wt%), 略小于实际浸渍量。

### 2.2 单电池电性能测试

图 3 为不同浸渍量  $\text{La}_2\text{O}_3$  单电池在乙醇水蒸气为燃料,  $750^\circ\text{C}$  下运行的  $I$ - $V$ - $P$  和 EIS 曲线。从图 3 中可以看出,  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 0wt%、1.1wt%、1.9wt%、

2.4wt% 的单电池在 0 h 时开路电压下的最大功率密度分别为 0.168、0.169 W、0.171、0.161  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 阻抗分别为 1.41、1.52、1.54、1.67  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。单电池的最

大功率密度随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  的浸渍量增加先增大后减小, 阻抗随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  的浸渍量增加而增大。 $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 0wt%、1.1wt%、1.9wt%、2.4wt% 的单电池在乙

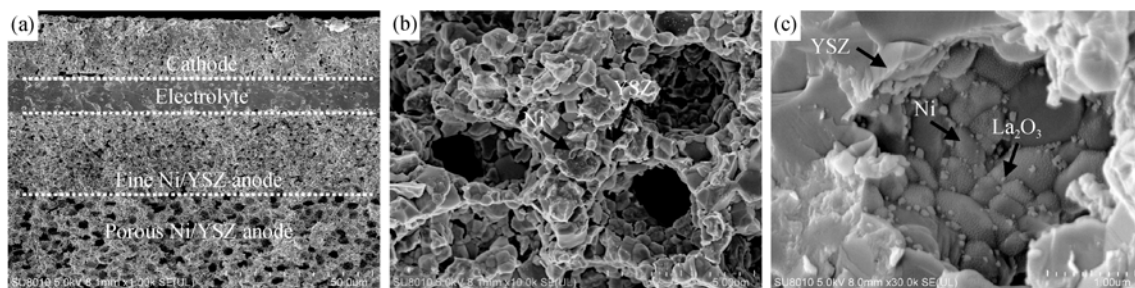


图1 阳极浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  的断面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnation anode section

(a) Single cell; (b) 0wt%; (c) 2.4wt%

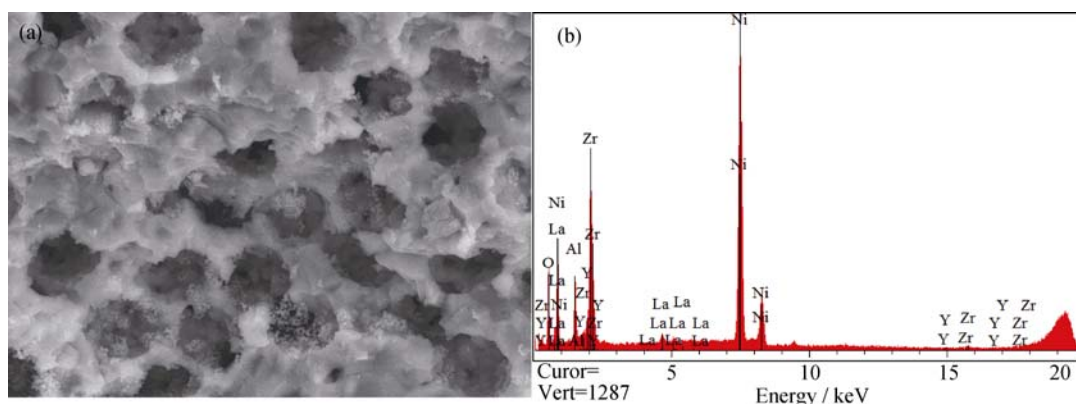
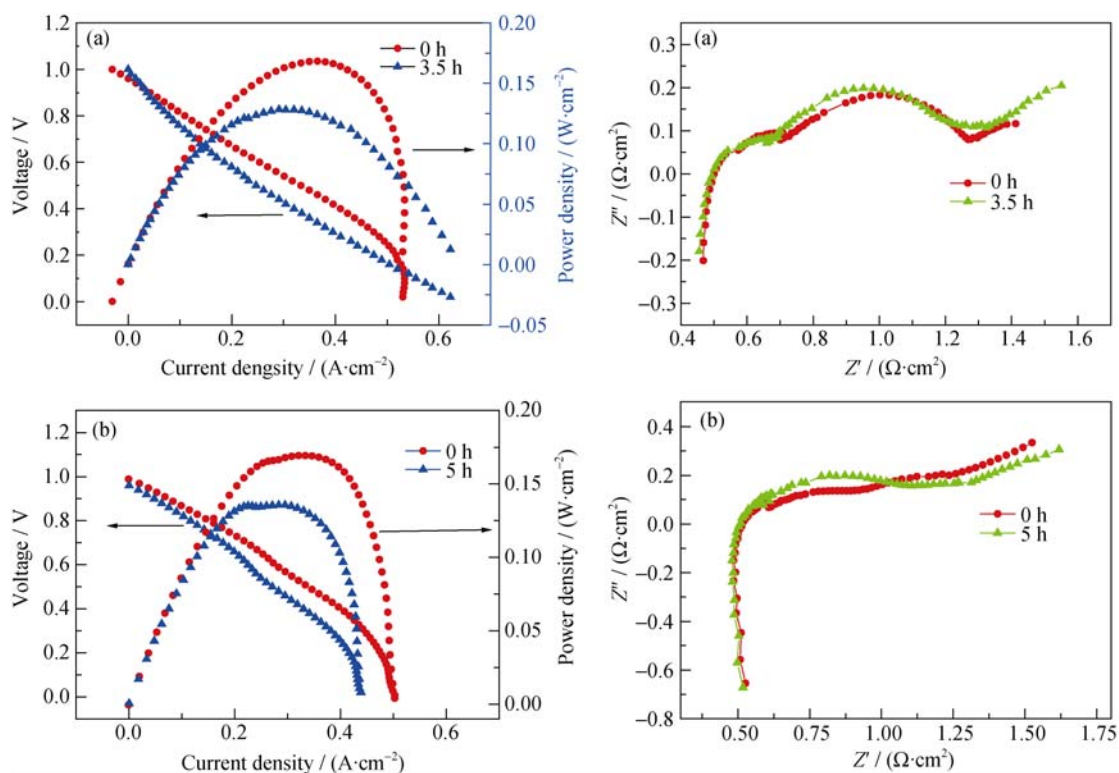
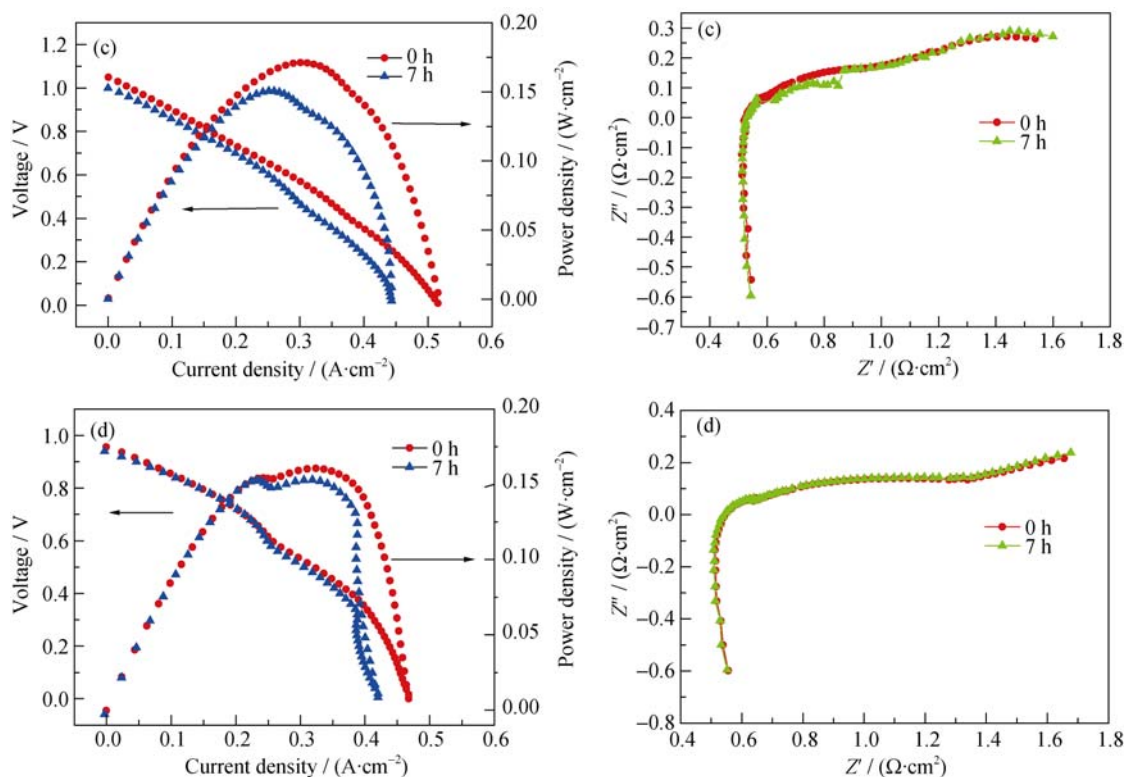


图2 浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  的阳极断面 SEM-EDS 分析结果(5000X)

Fig. 2 SEM-EDS results of  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnation anode section



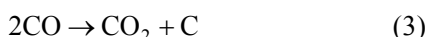
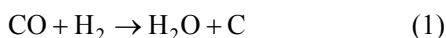
图 3 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量单电池  $I$ - $V$ - $P$  和 EIS 曲线Fig. 3  $I$ - $V$ - $P$  and EIS curves of cells with different amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnation

(a) 0wt%; (b) 1.1wt%; (c) 1.9wt%; (d) 2.4wt%

醇水蒸气氛围下运行后, 开路电压下的最大功率密度衰减率分别为 6.8%/h、3.9%/h、1.7%/h、0.7%/h, 阻抗增长率分别为 2.8%/h、1.3%/h、0.6%/h、0.3%/h, 单电池的最大功率密度衰减率和阻抗增长率均随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  的浸渍量增加而减小。

图 4 为不同浸渍量单电池在乙醇水蒸气运行下的放电稳定性曲线。从图 4 可知  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 0wt%、1.1wt%、1.9wt% 和 2.4wt% 的单电池衰减率分别为 3.86%/h、1.46%/h、0.68%/h 和 0.09%/h。随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量的增加, 单电池的衰减率明显降低, 可见在阳极上浸渍少量  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 就能够起到明显的抗积炭效果。该方法简单易行, 且效果较明显, 可为商业化抗积炭阳极的制备提供思路。

在电池运行过程中, 乙醇在阳极催化剂作用下会生成甲烷、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和水蒸气等, 在此过程中, 乙醇裂解后可能产生积碳的反应有以下几种<sup>[15]</sup>:



当乙醇水蒸气通入阳极发生反应后, 阳极催化剂 Ni 表面逐级热解生成热解 C, 催化剂 Ni 在(111)面可以与气相 C 原子形成吸附能较大的 Ni-C 键, 形

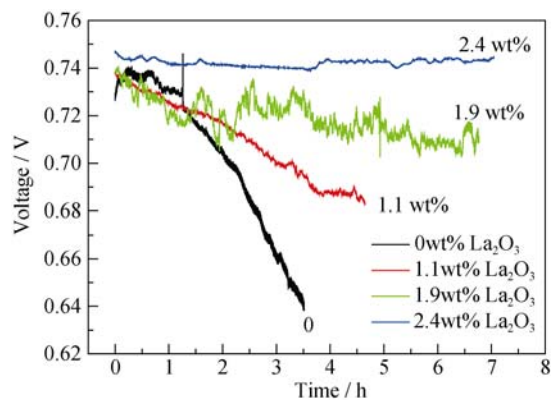
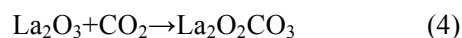


图 4 不同单电池运行稳定性曲线

Fig. 4 Stability curves of different cells

成稳定的化学吸附, 气相 C 原子不断在催化剂金属 Ni 表面吸附的 C 原子上聚集生长, 最终覆盖催化剂金属 Ni 表面, 形成积碳<sup>[16]</sup>。碳元素不断地在 Ni 表面的沉积, 不断减少阳极的有效反应面积, 导致电池的阻抗增大, 功率密度下降。

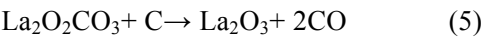
而通过浸渍法使  $\text{La}_2\text{O}_3$  附着在 Ni/YSZ 阳极上, 弱碱性  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒对弱酸性的  $\text{CO}_2$  有较好的吸附能力, 在单电池运行过程中, 会有如下反应<sup>[7, 17]</sup>:



$\text{La}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的比表面能大于微米/亚微米的



Ni 颗粒, 可以提高对 CO<sub>2</sub> 的吸附, 利于 CO<sub>2</sub> 的活化; 对于气相 C 吸附能力较强, 活性较高的 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 还可以与碳元素反应而减小碳沉积量, 达到消除积碳的效果。



2.3 SEM-EDS 分析

图 5(a)为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍量为 0wt%的单电池运行

3.5 h 后的 SEM-EDS 图谱, 可以看出, 阳极中碳沉积较多, 其中碳的含量达到 41.863mol%(7.390wt%)。Ni 催化剂积碳按照碳化和石墨化程度不同, 可以分为无定形碳、部分晶化的碳(如碳纤维)和石墨碳, 多种形式的积碳可以同时 在催化剂表面形成<sup>[18]</sup>。从图 6 中可以看出, 未浸渍 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单电池在乙醇水蒸气氛围中运行 3.5 h 后, 阳极中形成了大量的碳纤维。图

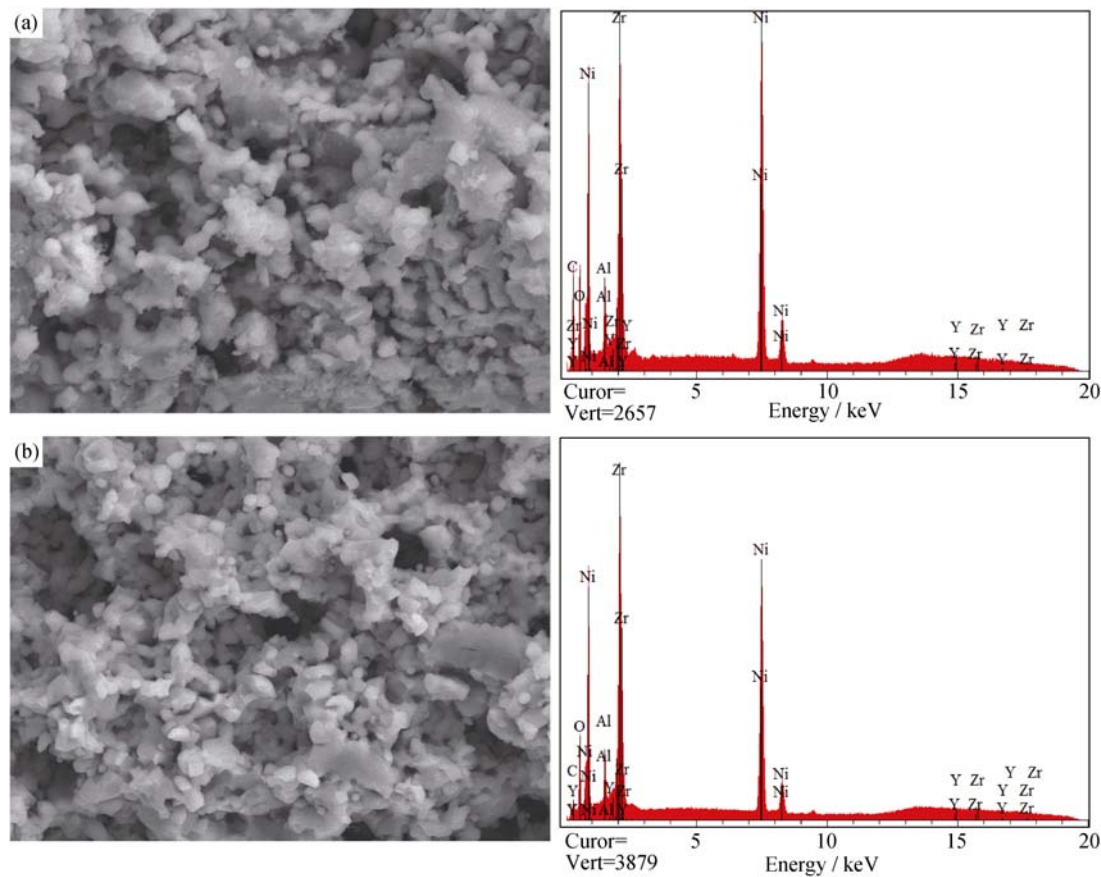


图 5 乙醇为燃料, 不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸渍量单电池 SEM-EDS 图谱(5000X)  
Fig. 5 SEM-EDS of cells with different amounts of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnation using ethanol as fuel  
(a) 0wt%; (b) 2.4wt%

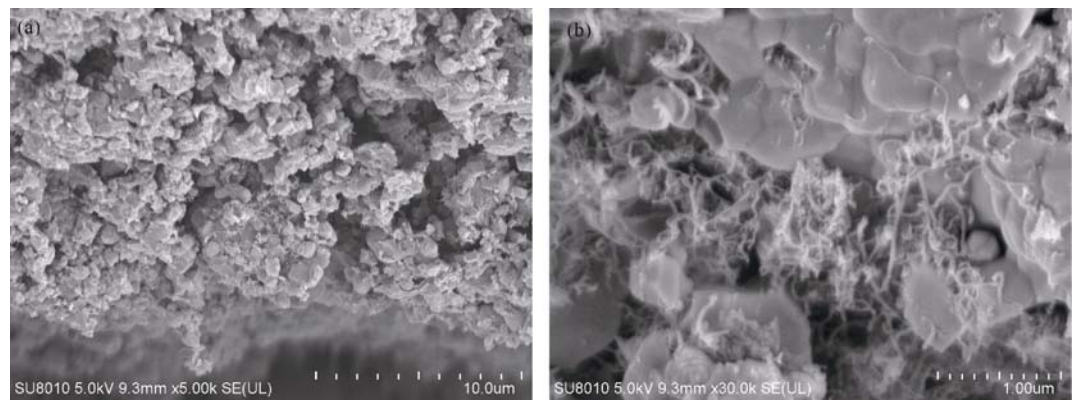


图 6 未浸渍 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单电池以乙醇为燃料运行 3.5 h 后阳极断面 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of cell without La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnation using ethanol as fuel after 3.5 h

5(b)是  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 2.4wt% 的单电池运行 7 h 后的断面照片,可以看出,积碳明显减少,其中碳的含量只有 9.961mol%(1.182wt%),说明  $\text{La}_2\text{O}_3$  对单电池有明显的抗积碳作用。

### 3 结论

通过研究阳极浸渍  $\text{La}_2\text{O}_3$  对单电池电性能和稳定性的影响,发现:当  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 0wt% 时,在 750℃ 下、乙醇水蒸气为燃料运行 3.5 h 后的单电池衰减比较严重,衰减率为 3.86%/h,阳极的碳沉积现象较严重,有大量碳纤维产生。随着浸渍量增加,单电池的抗积碳能力增强,单电池的稳定性也越好。当  $\text{La}_2\text{O}_3$  浸渍量为 2.4wt% 时,在 750℃ 下、乙醇水蒸气为燃料运行 7 h 后的单电池衰减较小,衰减率仅为 0.09%/h,碳沉积明显减少。在 Ni 基阳极上浸渍少量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  后,其积炭量明显减少。该方法简单易行,可为制备商业化抗积炭阳极提供思路。

### 参考文献:

- [1] ZHANG LEI-LEI, LI CHUANG, SONG ZHAO-YUAN, *et al.* Review of SOFC anode with resistance to carbon deposition. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2015, **35**(6): 6–10.
- [2] ZHANG JIAN-QIANG, SONG SHI-DONG. Preparation and performance of NiCu-CeO<sub>2</sub> anode for direct methane SOFC. *Chinese Journal of Power Sources*, 2014, **38**(12): 2270–2273.
- [3] GORTE R J, PARK S, VOHS J M, *et al.* Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Adv. Mater.*, 2000, **19**(12): 1465–1469.
- [4] FAN MUN-SING, ABDULLAH AHMAD ZUHAIIRI, BHATIA SUBHASH. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO<sub>2</sub>: preparation, characterization and activity studies. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2010, **100**: 365–377.
- [5] DJINOVIĆ PETAR, OSOJNIK ČRNIVEC ILJA GASAN, ERJAVEC BOŠTJAN, *et al.* Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, **125**: 259–270.
- [6] GONZALEZ-DELA CRUZ VICTOR M., PEREÑIGUEZ ROSA, TERNERO FATIMA, *et al.* In situ XAS study of synergic effects on Ni-Co/ZrO<sub>2</sub> methane reforming catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **116**(4): 2919–2926.
- [7] XU JUN-KE, SHEN LI-HONG, ZHOU WEI, *et al.* Mechanism of biogas reforming for hydrogen production over Ni-Co bimetallic catalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(3): 697–704.
- [8] SHI QIU-JIE, PENG ZI-QING, CHEN WEI-QING, *et al.* La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supported Ni-Fe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol. *J. Rare Earth.*, 2011, **29**(9): 861–865.
- [9] DE ROGATIS LOREDANA, MONTINI TIZIANO, LORENZUT BARBARA, *et al.* Ni<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for hydrogen production. *Energ. Environ. Sci.*, 2008, **1**(4): 501–509.
- [10] TSYGANOK ANDREY I, INABA MIEKO, TSUNODA TATSUO, *et al.* Rational design of Mg-Al mixed oxide-supported bimetallic catalysts for dry reforming of methane. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, **292**(1): 328–343.
- [11] KIM HYUN YOU, PARK JUNG-NAM, HENKELMAN GRAEME, *et al.* Design of a highly nanodispersed Pd-MgO/SiO<sub>2</sub> composite catalyst with multifunctional activity for CH<sub>4</sub> reforming. *Chemsuschem*, 2012, **5**(8): 1474–1481.
- [12] TOSCANI LUCI'A M, ZIMICZ M GENOVEVA, CASANOVA JORGE R, *et al.* Ni-Cu/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> bimetallic cermet for electrochemical and catalytic applications. *Int. J. Hydr. Ener.*, 2014, **39**: 8759–8766.
- [13] SONG SHI-DONG, HAN MIN-FANG, ZHANG JIAN-QIANG, *et al.* NiCu-Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> anode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells using hydrocarbon fuels. *J. Power Sources*, 2013, **233**: 62–68.
- [14] HE HONG-PENG, JOSEPHINE M HILL. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2007, **317**(2): 284–292.
- [15] 高国栋. 乙醇为燃料的固体氧化物燃料电池性能研究. 大连理工大学硕士学位论文, 2008.
- [16] DONG CHANG-QING, AN LU, YANG YONG-PING. Study on C atom adsorbed on Ni (111) surface with density function theory. *Renewable Energy Resources*, 2010, **28**(1): 66–71.
- [17] CHEN S Q, LIU Y. LaFe<sub>3</sub>Ni<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> supported nickel catalysts used for steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydr. Ener.*, 2009, **34**(11): 4735–4746.
- [18] JI KE-MING, MENG FAN-HUI, LI ZHONG. Recent advances in research on carbon deposition and deactivation of Ni supported catalysts. *Natural Gas Chemical Industry*, 2015, **40**(1): 83–88.