

## 浸渍 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米颗粒对 $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜性能的影响

刘雪娇<sup>1,2</sup>, 何振宇<sup>3</sup>, 吴昊<sup>1</sup>, 骆婷<sup>1</sup>, 孟燮<sup>1</sup>, 陈初升<sup>3</sup>, 占忠亮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学技术大学 材料科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:** 采用流延-共压-共烧结法制备了具有多孔|致密|多孔  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (YSZ-LSCF) 结构的透氧膜和多孔 YSZ-LSCF|致密 YSZ-LSCF|致密 YSZ|致密 YSZ-LSCF|多孔 YSZ-LSCF 结构的固体氧化物燃料电池。采用浸渍法在多孔层内壁上沉积了具有高催化活性的  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) 纳米颗粒, 随着 LNF 浸渍量的提高, 会在多孔层内壁上形成连续的导电网络, 增加电化学反应活性位点, 进而显著改善电极性能。当 LNF 浸渍量为 12wt% 时, 电极性能达到最优, 在 800℃ 时阴极和阳极极化阻抗分别为 0.26 和 0.08  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 在空气/ $\text{CH}_4$  梯度中氧渗透速率为 7.6  $\text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ , 比未浸渍前提高了 14 倍。阻抗谱分析表明空气侧氧还原反应中的电荷转移反应是氧渗透过程的速率控制步骤。

**关键词:** 透氧膜; 甲烷部分氧化; 纳米结构; 催化剂

中图分类号: TQ 028.8 文献标识码: A

## Influence of Impregnated Nano-scale $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Particles on the Oxygen Permeation Performance of $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Composite Membranes

LIU Xue-Jiao<sup>1,2</sup>, HE Zhen-Yu<sup>3</sup>, WU Hao<sup>1</sup>, LUO Ting<sup>1</sup>, MENG Xie<sup>1</sup>,  
CHEN Chu-Sheng<sup>3</sup>, ZHAN Zhong-Liang<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Department of Materials Sciences and Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** This paper reported on the fabrication of tri-layered oxygen transport membranes, “porous|dense|porous”  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (YSZ-LSCF), by the tape casting, tape lamination and co-firing techniques. Catalytically active nano-scale particles of  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) were impregnated into the porous scaffolds. In order to quantitatively determine the resistances of the oxygen reduction or evolution reactions against oxygen permeation, an additional dense YSZ layer was introduced inside the dense YSZ-LSCF permeation layer. Electrochemical measurements on the resulting five-layered solid oxide fuel cells showed a large reduction in the interfacial polarization resistances at the presence of these LNF catalysts, with the lowest values observed at the LNF loadings of 12wt%. In particular, the cathodic and anodic polarization resistances were 0.26 and 0.08  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  at 800℃, respectively. The oxygen permeation flux under the air/ $\text{CH}_4$  gradient was 7.6  $\text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ , which was 14 times higher than the measured value for the blank YSZ-LSCF membrane. Further impedance analysis indicated

收稿日期: 2017-3-15; 收到修改稿日期: 2017-5-11

基金项目: 国家自然科学基金(51672298) National Natural Science Foundation of China (51672298)

作者简介: 刘雪娇(1988-), 女, 博士研究生. E-mail: xuejiao8810@student. mail.sic.ac.cn

通讯作者: 占忠亮, 研究员. E-mail: zzhan@mail.sic.ac.cn

that the charge transfer step during oxygen reduction may limit the overall oxygen permeation process.

**Key words:** oxygen transport membranes; partial oxidation of methane; nanostructures; catalysts

陶瓷透氧膜材料(Oxygen transport membranes, OTMs)在高温下可同时传导氧离子和电子,在膜两侧氧浓度梯度存在的条件下,可以直接从空气中分离氧气,并隔绝氮气或其他气体<sup>[1]</sup>。利用透氧膜作为甲烷部分氧化反应(Partial oxidize methane, POM)的膜反应器,可以耦合制氧和甲烷部分氧化两个过程,从而简化工艺过程<sup>[2]</sup>;而且氧渗透过程温和,可以有效缓解催化剂局部过热导致的失活问题;此外,透氧膜表面可以连续提供高能的晶格氧,打破反应的热力学平衡,进而提高甲烷的转化率<sup>[3]</sup>。然而,透氧膜材料大规模应用于天然气化工领域,还需要进行大量的基础研究。首先,透氧膜两侧分别暴露于氧化和还原气氛中,因此膜材料在相当宽的氧分压范围内需具有良好的化学稳定性;其次,透氧膜必须具备较高的氧渗透速率,计算结果表明只有当氧渗透速率高于  $1 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  时才有实际应用价值<sup>[4]</sup>,这就要求材料必须具有很高的氧离子和电子混合电导率,且对氧吸附-解离-脱附等过程具有良好的催化活性<sup>[5]</sup>。

双相透氧膜  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}\text{-La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (YSZ-LSCF)在  $700\sim 900^\circ\text{C}$  内具有良好的混合电导率<sup>[6-8]</sup>,随着工作温度的降低, LSCF 相稳定性会得到明显改善,如从  $900^\circ\text{C}$  降低到  $850^\circ\text{C}$ ,其分解氧分压从  $2.5 \times 10^{-24}$  下降到  $7.9 \times 10^{-27} \text{ Pa}$ ,但与此同时,氧渗透速率会不可避免地急剧降低,如在空气/He 氧分压梯度下会从  $2.68 \times 10^{-2} \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$  降至  $1.34 \times 10^{-2} \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ <sup>[9]</sup>。本工作采用流延法制备具有多孔 YSZ-LSCF|致密 YSZ-LSCF|多孔 YSZ-LSCF 结构的三层透氧膜骨架,采用浸渍法在多孔层中沉积了对氧还原反应和甲烷的氧化反应均具有良好催化活性的  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF)纳米颗粒<sup>[10-11]</sup>,以期提高其在  $800^\circ\text{C}$  时的透氧性能。

由于透氧膜是氧离子-电子混合导体,氧离子和电子不经外电路即可在膜片内部传输,不能对其进行常用的电化学测量。Hebb-Wagner 极化法是指基于阻塞电子传导路径的设计并进行伏安特性测量的方法,常用于区分测量混合导体的氧离子电导率和电子电导率。基于此原理,本工作在透氧膜致密 YSZ-LSCF 层中插入一 YSZ 电子阻挡层,从而获得具有多孔 YSZ-LSCF|致密 YSZ-LSCF|致密 YSZ|致密 YSZ-LSCF|多孔 YSZ-LSCF 五层结构的等效固体氧化物燃料电池(SOFC),纯氧离子导体

隔膜 YSZ 的存在阻止了电子的内部传输,使得在外电路中进行伏安特性和交流阻抗测量成为可能。本工作采用该方法分别探究了空气侧和甲烷侧反应对透氧性能的影响,进而明确了氧渗透过程的速率控制步骤。

## 1 实验方法

### 1.1 制备多孔|致密|多孔骨架

采用流延法分别制备多孔 YSZ-LSCF、致密 YSZ-LSCF 和致密 YSZ 生坯膜片,其中 YSZ : LSCF=58 : 42(wt%),且在多孔膜片中添加 40wt% 石墨作为造孔剂。将生坯依次层叠并热压后切割成  $\phi 16 \text{ mm}$  的圆片,在  $600^\circ\text{C}$  保温 4 h 完成排胶,随后升温至  $1410^\circ\text{C}$  并保温 4 h 得到所需的透氧膜和燃料电池骨架。

### 1.2 浸渍 LNF 纳米颗粒

按照  $\text{La} : \text{Ni} : \text{Fe}=1.0 : 0.6 : 0.4$  (mol%)以及金属离子 : 柠檬酸=1 : 1.5 (mol%)的化学计量比分别称取金属硝酸盐和柠檬酸溶解于去离子水中,  $85^\circ\text{C}$  加热搅拌至溶解,最终得到离子浓度为  $2 \text{ mol/L}$  的前驱体溶液。将透氧膜和电池骨架放入溶液中浸泡 5 min 后取出,在  $80^\circ\text{C}$  烘干后将其在  $850^\circ\text{C}$  煅烧 2 h,多次重复浸渍-煅烧过程至所需浸渍量,浸渍量为 0、4wt%、8wt%、12wt%和 16wt%的样品分别记为 L0、L4、L8、L12 和 L16。

### 1.3 性能表征与测试

采用 S4800 场发射扫描电镜对电极微观形貌进行观察。将电池密封在氧化铝管上进行电化学测试,电池一侧暴露于空气中,另一侧通入 100 sccm 的空气或甲烷,升温至  $800^\circ\text{C}$  后用德国 Zahner IM6 电化学工作站测试电池的伏安曲线和交流阻抗谱,其中交流阻抗谱的测试频率为  $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LNF 纳米颗粒修饰电极的形貌

经  $1410^\circ\text{C}$  烧结 4 h 后透氧膜和燃料电池的断面微观结构如图 1(a)和(b)所示,从图中可以看到多孔层中孔洞较大,浸渍溶液易于渗入,采用阿基米德法测得孔隙率约为 55%;致密层中无明显开气孔,其中透氧膜中致密层厚度约为  $25 \mu\text{m}$ ,燃料电池中

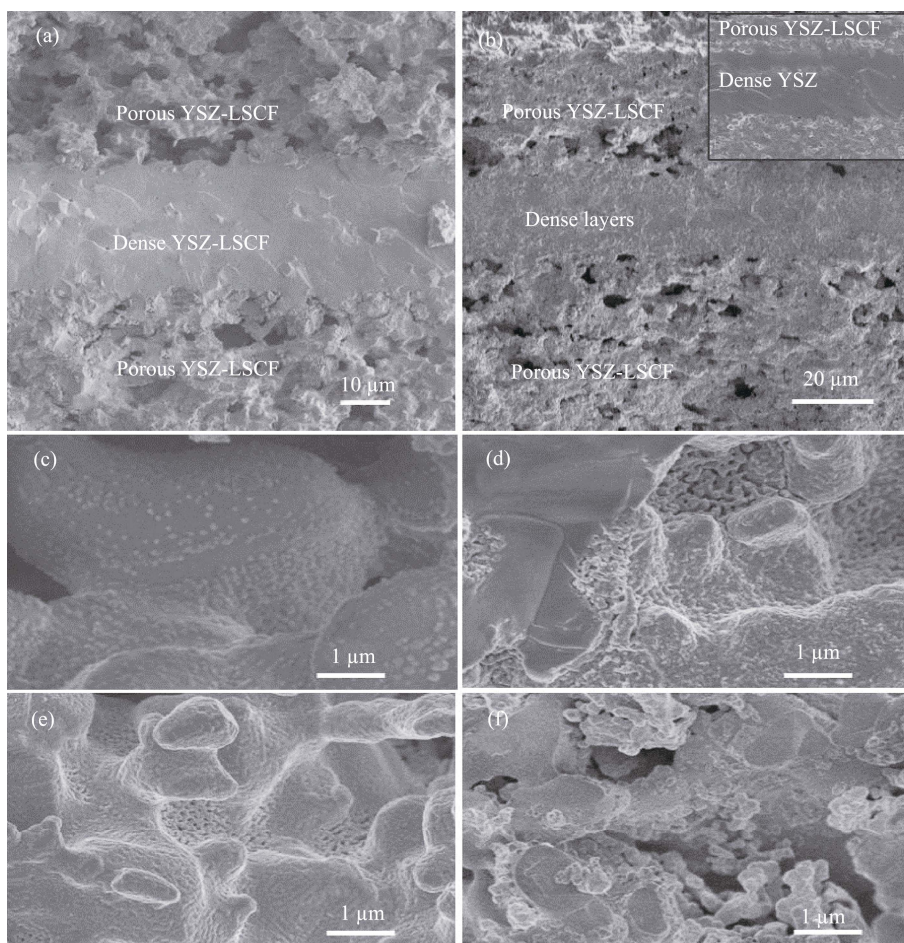


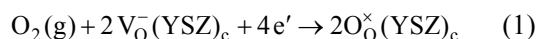
图 1 透氧膜(a)、燃料电池(b)及其多孔电极(c)~(f)微观结构的扫描电镜照片  
Fig. 1 SEM images of (a) OTM, (b) SOFC, (c) L4, (d) L8, (e) L12, and (f) L16

致密 YSZ 和致密 YSZ-LSCF 层厚度分别约为  $18\ \mu\text{m}$  和  $13\ \mu\text{m}$ 。

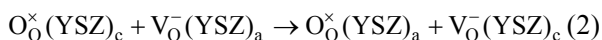
图 1(c)~(f)是浸渍 LNF 纳米颗粒后多孔层内壁的 SEM 照片,当浸渍量为 4wt%时, LNF 颗粒呈孤岛状分布在多孔骨架内壁上,随着浸渍量的增加,颗粒逐渐相互接触,构成附着在骨架上连续的网格(图 1(d)和(e)),为骨架表面电子的传输提供了快速通道;但当浸渍量提高至 16wt%时(图 1(f)),因为多次重复浸渍-煅烧过程, LNF 纳米颗粒出现粗化和团聚现象,并在孔内呈枝状生长。

## 2.2 对称阴极电池性能

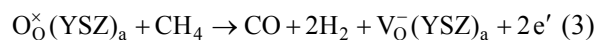
在透氧膜中氧的渗透过程通常包含三步:  
第一步是空气侧的阴极氧还原反应:



第二步是氧离子通过致密 YSZ-LSCF 层从空气侧经体相传输至甲烷侧:



第三步是甲烷侧发生阳极析氧反应,并将甲烷氧化:



在上述公式中,下标 c 和 a 分别代表反应发生在透氧膜的空气侧和甲烷侧。透氧膜中氧离子和电子均通过中间的致密层进行传输,在其中加入 YSZ 阻挡层形成燃料电池后,电子只能通过外电路传输,此时氧渗透速率受制于外部所加电流,通过测试其电化学性能可以探索上述三个反应对氧渗透过程的影响。

当两侧同时通入空气时,电池表现为对称阴极电池的性能。图 2(a)和(b)分别是 L0 和 L12 样品在  $800^\circ\text{C}$  时的交流阻抗谱。L0 样品的欧姆阻抗  $R_{\text{o}}$  和极化阻抗  $R_{\text{p,c}}$  分别为  $3.16$  和  $2.56\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,阻抗谱的低频弧大于高频弧。据文献报道,在阴极氧还原反应过程中,低频弧和高频弧分别与表面氧交换以及电荷转移反应相关<sup>[12]</sup>,这说明未浸渍 LNF 时,空白电池的氧还原反应动力学主要由表面氧交换过程控制。浸渍 12wt%LNF 后,电池的欧姆阻抗和极化阻抗均降低一个数量级,分别为  $0.20$  和  $0.26\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,电极性能得到明显改善。高电导率 LNF 的浸入可以显著改善电极的导电性能,从而降低 L12 样品的欧

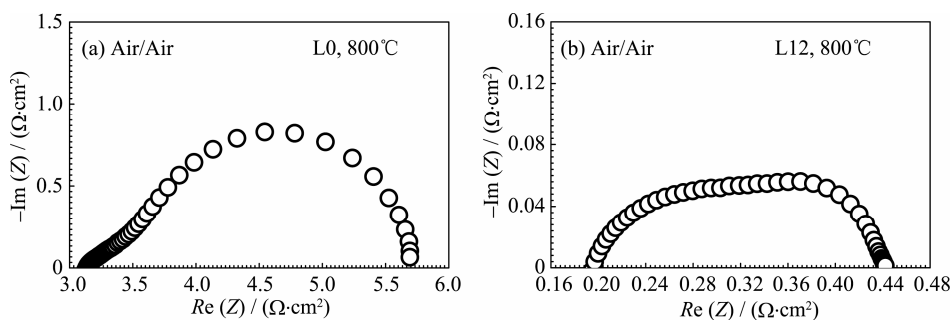


图 2 (a) L0 和(b) L12 样品在空气/空气中的阻抗谱

Fig. 2 EIS plots of (a) L0 and (b) L12 tested at air/air gradients

姆阻抗。此时, 阻抗谱低频弧明显减小, 电荷转移反应成为氧还原反应的速率控制步骤。电极极化性能的提升一方面是由于 LNF 可以显著改善表面氧交换过程, 另一方面是因为纳米 LNF 颗粒的浸入增加了电化学反应活性位点, 并大幅提高电极的比表面积, 延长了电化学反应的三相界面。

### 2.3 单电池性能

当两侧分别通入空气和甲烷时, 电池表现为单电池的性能, 此时电池的总阻抗  $R_{T,\text{SOFC}}$  由欧姆阻抗  $R_o$ 、阴极氧还原反应的极化阻抗  $R_{p,c}$  以及阳极析氧反应的极化阻抗  $R_{p,a}$  三部分组成。L0 和 L12 样品在空气/甲烷气氛中的阻抗谱如图 3 所示。二者的欧姆阻抗分别为  $3.17$  和  $0.45 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 然而由于阻抗谱低频弧并未与实部相交, 所以不能得到准确的总阻抗

和极化阻抗。

为了计算总阻抗  $R_{T,\text{SOFC}}$ , 实验测试了电池的伏安曲线, 此时  $R_{T,\text{SOFC}}$  可以根据伏安曲线的斜率进行计算。图 4 为 L0 和 L12 样品在空气/甲烷气氛中的伏安曲线, 二者的总阻抗分别为  $7.11$  和  $0.78 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 根据  $R_{p,a} = R_{T,\text{SOFC}} - R_o - R_{p,c}$ , 可计算出二者阳极析氧反应的极化阻抗  $R_{p,a}$  分别为  $1.39$  和  $0.08 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 说明 LNF 纳米颗粒的存在也显著提高了甲烷侧氧析出反应速率。

此外, 从图 4(b)中可以看到, 电池在低电流密度区存在明显的活化极化现象。这是因为浸入 LNF 后  $R_{p,c} > R_{p,a}$ , 二者相差约 3 倍, 阴极氧还原反应速率过慢会导致没有足够的氧离子传递到阳极进行电化学反应。

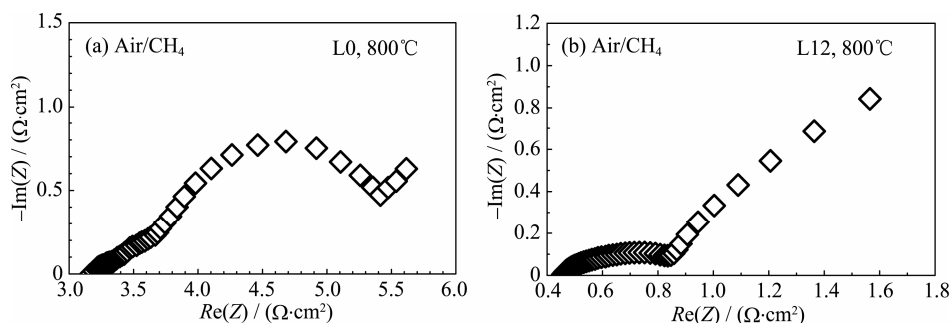


图 3 (a) L0 和(b) L12 样品在空气/甲烷气氛中的阻抗谱

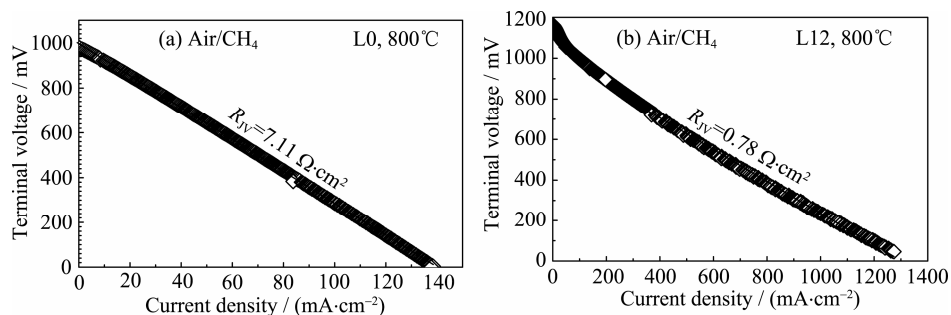
Fig. 3 EIS plots of (a) L0 and (b) L12 tested at air/CH<sub>4</sub> gradients

图 4 (a) L0 和(b) L12 样品在空气/甲烷气氛中的伏安曲线

Fig. 4 Voltage-current curves of (a) L0 and (b) L12 tested at air/CH<sub>4</sub> gradients



## 2.4 透氧膜性能

在燃料电池模式中, 欧姆阻抗来源于氧离子在致密 YSZ-LSCF 层和致密 YSZ 层中的体扩散阻抗; 在透氧膜模式中, 欧姆阻抗仅来源于致密 YSZ-LSCF 层中氧的体扩散阻抗, 所以其总阻抗  $R_{T,OTM}$  等于等效燃料电池的总阻抗  $R_{T,SOFC}$  与致密 YSZ 层的欧姆阻抗  $R_{O,YSZ}$  之差, 其中  $R_{O,YSZ}$  可根据 YSZ 电解质电导率计算得出<sup>[13]</sup>。

图 5(a)为不同 LNF 浸渍量时, 透氧膜各阻抗的数据汇总。随着浸渍量的提高,  $R_{p,c}$  不断降低, 而  $R_{p,a}$  在 LNF 含量为 12wt% 时降至最低, 进一步提高 LNF 浸渍量至 16wt%, 过多的纳米颗粒呈枝状分布于多孔层内壁会阻碍气体的扩散, 从而增大阳极极化。对比  $R_{p,c}$  和  $R_{p,a}$  可以看到, 除了 L16 样品外, 其他四个样品的  $R_{p,c}$  均大于  $R_{p,a}$ , 这说明在这些样品中空气侧的氧还原反应是整个氧渗透反应过程的速率控制步骤, 进而说明氧还原过程中的电荷转移反应主导了氧渗透过程。

透氧膜的氧渗透速率  $J$  与总阻抗  $R_{T,OTM}$  以及开路电压  $V_{OC}$  间符合如下公式:

$$J = 3.48 \times V_{OC} / R_{T,OTM} \quad (4)$$

从图 5(b)中可以看到在 800℃ 空气/甲烷气氛中, L0 样品的氧渗透速率仅为 0.5 mL/(cm<sup>2</sup>·min), 添加 LNF 后透氧性能得到明显改善, 其中 L12 样品性能最好, 氧渗透速率为 7.6 mL/(cm<sup>2</sup>·min), 远高于文献中报道的数值, 如 Chen 等<sup>[1]</sup>用 YSZ-LSCF 平板型透氧膜在 850℃ 仅获得 1 mL/(cm<sup>2</sup>·min) 的氧渗透速率。

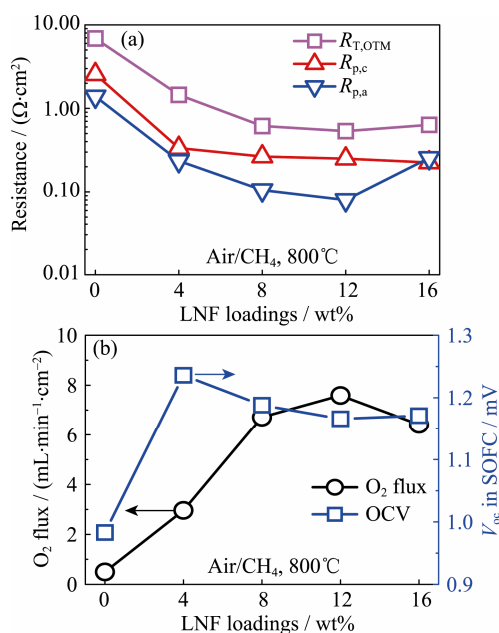


图 5 不同 LNF 含量时透氧膜的(a)阻抗数值和(b)氧渗透速率与开路电压

Fig. 5 (a) Resistances and (b) oxygen permeation flux & open circuit voltage of OTMs with varied LNF loadings

## 3 结论

采用流延法制备了具有多孔|致密|多孔 YSZ-LSCF 结构的透氧膜和多孔 YSZ-LSCF|致密 YSZ-LSCF|致密 YSZ|致密 YSZ-LSCF|多孔 YSZ-LSCF 结构的等效固体氧化物燃料电池, 并用浸渍法在多孔层中沉积 LNF 活性纳米颗粒。添加 LNF 纳米颗粒后, 透氧膜在 800℃ 时的氧渗透速率由 0.5 mL/(cm<sup>2</sup>·min) 提高至 7.6 mL/(cm<sup>2</sup>·min)。通过 Hebb-Wagner 极化法分析阻抗谱曲线可知, 氧渗透速率的提高是由于 LNF 纳米颗粒对空气侧的氧还原反应和甲烷侧的氧析出反应均具有良好的催化活性, 浸渍 12wt% LNF 后空气侧阴极极化阻抗和甲烷侧阳极极化阻抗分别为 0.26 和 0.08 Ω·cm<sup>2</sup>, 远低于未浸渍样品的 3.16 和 1.39 Ω·cm<sup>2</sup>, 且氧渗透速率主要受空气侧氧还原反应过程中的电荷转移反应控制。通过该方法可以明确氧渗透反应的动力学过程, 为进一步改善透氧膜性能提供理论指导。

## 参考文献:

- [1] CHEN TING, JIANG WAN, JIANG WERI-HUI, *et al.* Research progress in improvement of oxygen permeation properties for dual-phase mixed conducting membranes. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(12): 1233-1242.
- [2] THURSFIELD A, METCALFE I S. The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**(16): 2475-2485.
- [3] DIXON A G. Recent research in catalytic inorganic membrane reactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2003, **1**(1): 563-568.
- [4] STEELE B H. Oxygen ion conductors and their technological applications. *Materials Science and Engineering*, 1992, **13**(2): 79-87.
- [5] GEFFROYA P M, FOULETIER J, RICHET N, *et al.* Rational selection of MIEC materials in energy production processes. *Chemical Engineering Science*, 2013, **87**(9): 408-433.
- [6] YUAN RONG-HUA, HE WEI, ZHANG YU, *et al.* Preparation and characterization of supported planar  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ - $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 2016, **499**: 335-342.
- [7] ZHANG YU, YUAN RONG-HUA, GAO JIAN-FENG, *et al.* Oxygen permeation properties of supported planar  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ - $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 2016, **166**: 142-147.
- [8] ZHANG YU, YUAN RONG-HUA, HE ZHEN-YU, *et al.* Phase inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported planar  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ - $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  composite membrane. *Solid State Ionics*, 2016, **288**: 342-346.
- [9] HE WEI, HUANG HUA, CHEN MING, *et al.* Stability and oxygen transport property of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ . *Solid State Ionics*, 2014, **260**: 86-89.
- [10] SEREDA V V, TSVETKOV D S, IVANOV I L, *et al.* Oxygen non-stoichiometry, defect structure and related properties of  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . *Journal of Materials Chemistry*, 2015, **3**(11): 6028-6037.
- [11] LUO TING, LIU XUE-JIAO, MENG XIE, *et al.* In situ formation of  $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ -carbon nanotube hybrids as anodes for direct-methane solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2015, **299**: 472-479.
- [12] LIU XUE-JIAO, HAN DA, ZHOU YU-CUN, *et al.* Sc-substituted  $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$  mixed conducting oxides as promising electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 457-463.
- [13] FERGUS J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, **162**(1): 30-40.