

## 天然气中温 SOFCs 阳极材料钴掺杂氧化铈的制备与性能研究

郝红霞, 刘瑞泉

(新疆大学 化学与化工学院, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成了新型中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)阳极材料  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) (CDC), 并采用共压-共烧结法制备了以 NiO-CDC 复合阳极为支撑、以  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) 为电解质、以  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)-GDC 为复合阴极的单电池。利用 XRD 和 SEM 等方法对阳极材料进行了晶相结构、微观形貌和化学相容性等分析。在 400~700℃ 范围内, 以加湿天然气(3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 为燃料气, 氧气为氧化气测试了电池的 electrochemical 性能。结果表明: CDC 阳极材料具有良好的孔道结构; 八种不同阳极组成的单电池中 50wt% NiO-50wt%  $\text{Ce}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$  (C20C80) 阳极支撑的单电池具有最佳的 electrochemical 性能, 在 650℃ 时其最大电流密度为 148.84 mA/cm<sup>2</sup>, 最大比功率为 30.91 mW/cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 中温固体氧化物燃料电池; 过渡金属; 钴掺杂的氧化铈; 电导率

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

## Preparation and Properties of Cobalt-Doped Ceria (CDC) for IT-SOFCs Anodes in Natural Gas

HAO Hong-Xia, LIU Rui-Quan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:**  $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) (CDC) powders as the anode materials of intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) were prepared by sol-gel method. The NiO-CDC anode-supported cells were fabricated by dry-pressing process using  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) as electrolyte and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) as cathode. The crystal structure, morphology and chemical stability were investigated by XRD and SEM respectively. The performances of single cells were tested by using humidified natural gas (3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) as fuel and oxygen as oxidant in the temperature range from 400℃ to 700℃. The results show that the anode of the cell has good open-framework; The 50% NiO-50%  $\text{Ce}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$  (C20C80) anode-supported cell shows the best electrochemical performance among the eight cells composed of different anodes. The maximum current density and power density are 148.84 mA/cm<sup>2</sup> and 30.91 mW/cm<sup>2</sup> tested at 650℃, respectively.

**Key words:** IT-SOFCs; transition metal; cobalt-doped ceria; electrical conductivity

固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种新型的高效洁净的能源转化装置。传统的以氢气为燃料的 SOFCs 需要工作在 1000℃ 左右, 对连接材料和密封材料的要求较高, 降低了其使用的经济性。因此, 中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs)是 SOFCs 发展的必然趋势之一<sup>[1]</sup>。近年来, 世界各国都在研究 IT-SOFCs, 碳氢燃料由于其低成本、高能量、易于储运等优势, 受到人们的广泛重视。Gorte 等<sup>[2-4]</sup>研究了以甲烷、乙

烷、丁烷、丁烯、甲苯等为燃料的 SOFCs 在中低温时的电性能。孙凡、李茂华等研究了以 NiO-SDC 为阳极和以 NiO- $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  为阳极的天然气燃料电池在中温区的电性能<sup>[5,6]</sup>。实验表明, 阳极性能直接影响到以碳氢原料为燃料的 IT-SOFCs 的电池性能, 所以研究和开发新的以碳氢原料为燃料的 IT-SOFCs 阳极材料具有重要意义。

二氧化铈中  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  具有较小的氧化还原电

势(1.3 ~ 1.8 V),在不同氧化-还原气氛下可相互转换. 由于 Ce 离子在变价过程中可形成不稳定的氧空位,因此在催化剂、助催化剂和 IT-SOFCs 的阳极<sup>[7-9]</sup>等方面都具有独特的性能. 然而,由于自身的化学属性及结构特点等原因,CeO<sub>2</sub> 在实际应用中存在局限性<sup>[9,10]</sup>. 研究结果表明,将 CeO<sub>2</sub> 与其它金属氧化物相结合形成的 CeO<sub>2</sub> 基化合物(如 CeO<sub>2</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>, CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>, CeO<sub>2</sub>/BiO<sub>1.5</sub><sup>[12]</sup>等)与纯 CeO<sub>2</sub> 相比,离子传导能力和氧存储能力更强,反应活性和稳定性更好. 但目前研究应用于 IT-SOFCs 的阳极材料均以稀土氧化物、碱土金属氧化物为主作为掺杂剂,而以过渡金属掺杂的研究却鲜有报道.

与 Ce<sup>4+</sup> 相比,第一过渡金属离子具有小半径、低价态的特点. 将其掺杂到 CeO<sub>2</sub> 晶格中,必然导致晶格尺寸和氧空位浓度的变化<sup>[9,13]</sup>,从而引起一系列性能的改变. 钴氧化物与 CeO<sub>2</sub> 相结合所制备的材料催化性能很好<sup>[14]</sup>,具有潜在的应用前景. 本实验采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了不同比例的 Co 掺杂的氧化钪(CDC)材料,与不同质量的 NiO 复合制备出不同组成的复合阳极. 通过对其配比及性能的研究,探索获得 IT-SOFCs 较高性能阳极材料的新途径.

1 实验

1.1 电池粉体材料的制备

CDC 粉体采用溶胶-凝胶法制备. 按 Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30) 化学计量比,将分析纯的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 与适量 HNO<sub>3</sub> 溶液混合,加入 2 倍金属阳离子总摩尔数的柠檬酸,以适量氨水调节溶液 pH 值到 7 ~ 8. 在 70℃ 水浴中蒸发得到透明溶胶,继续在 170℃ 加热分解得到复合氧化物前驱体. 再将其于马弗炉中 800℃ 煅烧得所需粉体,粉体于 800℃ 恒温 5h,自然冷却至室温.

所制得的 5 种粉体分别表示为 C10C90、C15C85、C20C80、C25C75 和 C30C70.

Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC)、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) 均采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备<sup>[15,16]</sup>.

NiO 粉体采用 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 热分解方法制备.

1.2 电极材料的制备

采用研磨混合法制备 NiO 的质量分数为 40%、50% 和 60% 的 NiO-CDC 阳极粉体:将 NiO、CDC 粉体分别按表 1 比例称取后,放置于玛瑙研钵中手工研磨 6h,得到复合阳极粉体.

1.3 单电池的制备

1.3.1 阳极支撑的电解质片的制备

取 1.05g 研磨好的阳极粉体置于模具中,平整物料表面,然后称取 0.25g GDC 电解质置于阳极粉体上,于 110MPa 轴向压力下压制成 ϕ25.00mm × 1.25mm 圆片. 然后置于高温硅钼炉中,按给定升温速率(2℃/min)升至 1250℃,焙烧 8h,得到 ϕ21.00mm × 0.71mm 的阳极支撑单电池片.

1.3.2 涂布阴极材料制备单电池

将 LSCF 粉体与 GDC 以 6:4 质量百分比混合,加入适量无水乙醇,在超声波中分散震荡 1h. 待其混合均匀后,除去无水乙醇,再加入适量的由松油醇和乙烯纤维素(4:2)混合制成的粘结剂,制成阴极浆料. 将制成的阴极浆料涂于阳极支撑的陶瓷片的电解质一侧,放置 72h 自然风干,然后置于高温硅钼炉中于 1150℃ 二次烧结 3h,得到厚度为 0.78mm 单电池片.

1.4 样品结构与形貌分析

用日本 MAC 公司生产的 M18XCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制粉体 CDC 的物相进行结构分析,铜靶波长 0.154056nm,扫描范围 10° ~ 80°.

使用德国 LEO-1430VP 型扫描电子显微镜(SEM)对样品横断面的显微结构进行微观形貌分析.

表 1 单电池片组成表  
Table 1 Composition of the cells

Cell	Composite anode/ wt% (1.05g)	Thickness of anode/mm	Electrolyte (0.25g)	Thickness of electrolyte/mm	Composite cathode/ wt%
A	NiO(30)-C20C80(70)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
B	NiO(40)-C20C80(60)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
C	NiO(50)-C20C80(50)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
D	NiO(60)-C20C80(40)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
E	NiO(50)-C10C90(50)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
F	NiO(50)-C15C85(50)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
G	NiO(50)-C25C75(50)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)
H	NiO(50)-C30C70(50)	0.56	GDC	0.15	LSCF(60) + GDC(40)

1.5 电池性能的测试

实验前,先将电池和铜导线之间用铂丝连接,然后将其用高温水泥胶固定在陶瓷管横断面上,用 Ag-Pd 网来收集电流. 以湿天然气(3% H<sub>2</sub>O)为燃料气,流速为 50mL/min,氧气为氧化气,流速为 35mL/min,测试电池(组成如表 1)在 400 ~ 700℃ 的电池性能. 测试装置如图 1.

2 结果与讨论

2.1 粉体结构物相分析和化学相容性分析

图 2 为粉体 CDC 在 1250℃ 烧结 8h 的 XRD 图谱. 从图中可以看出,当  $x \leq 0.20$  时,粉体的相结构为单一的萤石型立方结构,与 CeO<sub>2</sub> 的标准 XRD 图谱相比衍射峰向高角度稍有偏移. 当  $x > 0.20$  时,粉体的衍射峰中出现明显的杂相,经过标定发现主要为 CoO. 上述结果表明,当  $x > 0.20$  时,Co 原子不能够完全替代 Ce 进入到晶格中,过量的 Co 以 CoO 第二相形式与主相共存,因此可以初步判断,Co 在 CeO<sub>2</sub> 中的固溶限在 20% 以下. 根据 Scherrer 方程<sup>[17]</sup> 计算得到样品的平均粒径为 17nm,并且不同掺杂比例样品的粒径基本一样,说明掺杂浓度对粒度的影响很小. 表2列出了由晶胞参数程序算得的粉体CDC的

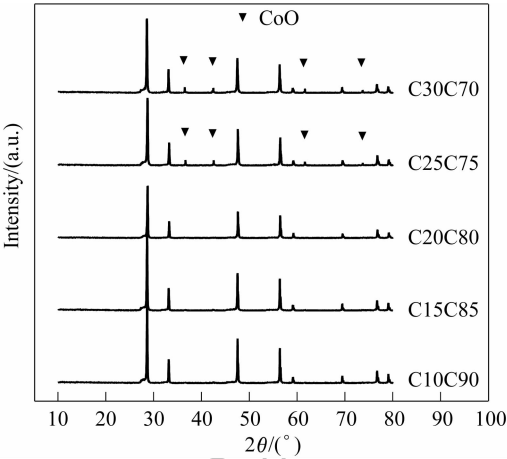


图 2 粉体 Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) 在 1250℃ 烧结 8h 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) powders sintered at 1250℃ for 8h

表 2 Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) 的晶格常数  
Table 2 Lattice constants of Ce<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ )

$x$	Lattice constant/nm	Lattice volume/nm <sup>3</sup>
	$a$	$V$
0.10	0.540676	0.15806
0.15	0.540440	0.15785
0.20	0.540247	0.15768
0.25	0.540225	0.15766
0.30	0.541440	0.15873

晶格常数和晶胞体积. 从表中可以看出,随着 Co 的掺杂,粉体的晶格常数  $a$  减少. 随着  $x$  的增加,粉体的晶格体积存在逐渐收缩的趋势,这主要是由于二价、三价钴离子半径 [ $r(\text{Co}^{2+}) = 0.090\text{nm}$ ,  $r(\text{Co}^{3+}) = 0.061\text{nm}$ ] 小于四价铈离子半径 [ $r(\text{Ce}^{4+}) = 0.097\text{nm}$ ] 所致<sup>[18]</sup>. 但当  $x > 0.20$  时,粉体的晶格体积缩小程度明显变缓. 由前面的分析结果可知,这主要是由于过量的 Co 原子以杂相形式存在,并未进入到晶格中造成的.

图 3 为复合阳极 NiO (50)-C20C80 (50) 在 1250℃ 烧结 8h 的 XRD 图谱(其它 7 组复合阳极的 XRD 图谱除复合 C25C75、C30C70 粉体时出现 CoO 第二相峰外,其余与图 3 相同),从图中可看出无新峰出现,说明复合阳极材料之间未相互发生反应,具有较好的化学相容性.

2.2 粉体透射电镜分析

图 4 为 C20C80 粉体在 800℃ 煅烧 5h 并经适当研磨分散后粉体颗粒的 TEM 照片. 由图可见,粉体颗粒具有近似球形的形状,粒度分布比较集中,粒径均

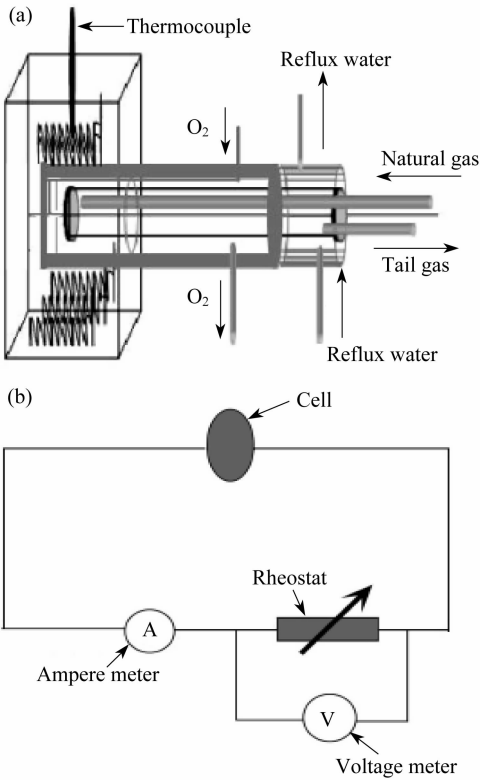


图 1 实验装置(a)及测试电路图(b)  
Fig. 1 Device diagram of the experiment (a) and the circuit diagram of the experiment (b)

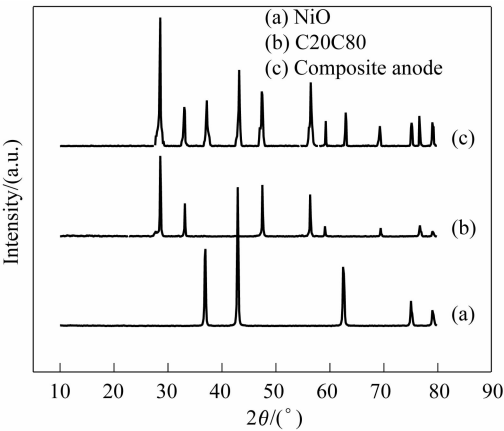


图 3 复合阳极 NiO (50)-C20C80 (50) 在 1250℃ 烧结 8h 的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the NiO (50)-C20C80 (50) composite anode sintered at 1250℃ for 8h

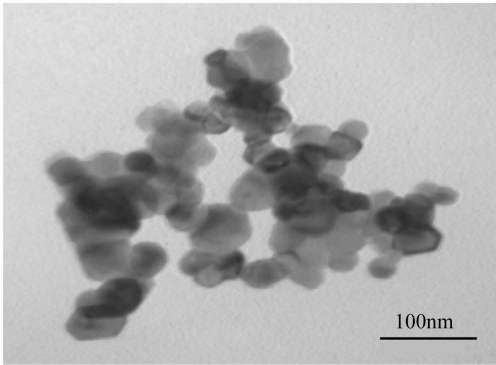


图 4 C20C80 粉体在 800℃ 煅烧 5h 后的 TEM 照片  
Fig. 4 TEM image of C20C80 powder calcined at 800℃ for 5h

约在 30~40nm 之间,符合固体氧化物燃料电池对阳极粉体的要求. 与根据 Scherrer 方程计算得到的平均粒径为 17nm 的结果有所偏差,说明有轻微团聚现象.

2.3 电池微观形貌分析

图 5 为单电池 C 阳极经还原后的各部分扫描电镜图像. (a) 为复合阳极横断面的扫描电镜图像,由图中可以看到阳极颗粒尺寸均匀、骨架结构完好、具有良好的孔隙结构,从而可以确保阳极具有良好的催化作用和较低的欧姆损失. (b) 为复合阴极 LSCF-GDC 横断面的扫描电镜图像,从图中可以看到阴极的结构疏松,有良好的孔道结构,有利于气体的扩散和消除浓差极化. (c) 为单电池横断面扫描电镜图像,从图中可以看到单电池断面平整,电极与电解质烧结完好,没有出现分层现象,电解质内部也没有出现断裂现象.

2.4 单电池的电化学性能

图 6 为不同掺杂比的阳极单电池的最大比功率-最大电导率图. 由图中可见,当 Co 的掺杂摩尔比为 20%,即电池 C 具有最大的比功率和最高的电导率,分别为 30.91mW/cm<sup>2</sup> 和 0.01472S/cm. 这可能是由

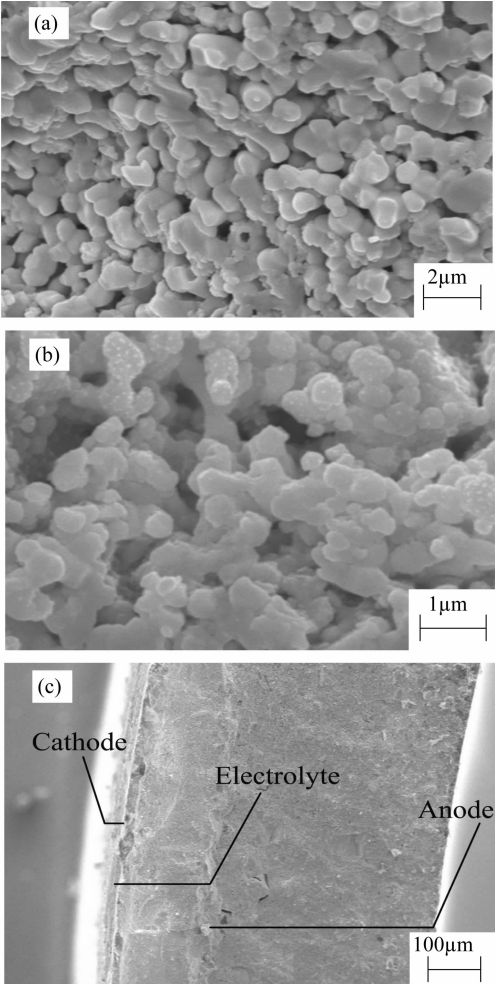


图 5 单电池 C 阳极经还原后的各部分横断面扫描电镜照片  
Fig. 5 SEM images of single cell C  
(a): The porous NiO (50)-C20C80 (50) anode; (b): The porous composite LSCF-GDC cathode; (c): The cross section of single cell

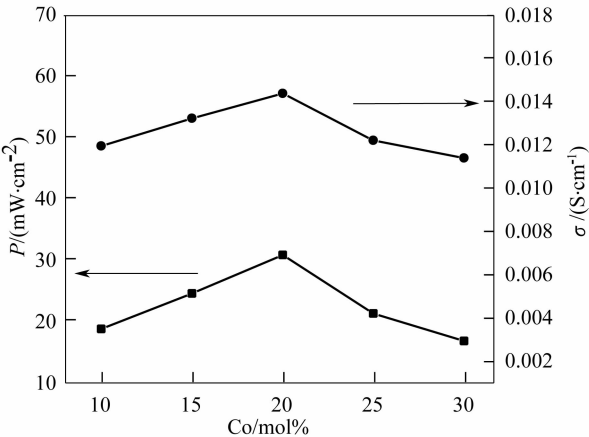


图 6 不同掺杂比的电池最大比功率-最大电导率图  
Fig. 6 Diagram of maximum power density and conductivity for single cells with different compositions

于当掺杂浓度低于临界掺杂浓度时,离子电导率随着掺杂水平的增加而增大,这是由静电作用导致结合焓下降造成的<sup>[19,20]</sup>;而当高于临界掺杂浓度时,由于掺

杂质在  $\text{CeO}_2$  中的固溶度有限,以及氧空位增加到一定浓度后将发生复合,这使得离子电导率反而随着掺杂浓度的增加而减小.

图 7 是阳极为不同  $\text{NiO}$ 、 $\text{C20C80}$  含量的电池在不同温度下的电流密度-电压、电流密度-比功率图.从图中可以看到,不同复合比的单电池随着温度的升高,电流密度和比功率随之增大,在  $650^\circ\text{C}$  时,电流密度和比功率达到最大值.温度继续升高达到  $700^\circ\text{C}$  时,电池的电化学性能出现衰减,主要原因是高温运行时  $\text{Ni}$  晶粒的粗化或烧结造成的三相界面和电导率的减小,特别是当燃料气中含有水蒸气时, $\text{Ni}$  的烧结速率相对于没有加水蒸气时会更快,而且烧结的程度与所加的水蒸气量没有明显的关系<sup>[21]</sup>.由图中可见,当  $\text{NiO}$  的质量含量为 30%,即电池 A 由于阳极材料中  $\text{NiO}$  含量较低,加上  $\text{Ni}$  的分散性较差,没有形成连续的电子通路,造成电池的电流密度和比功率很低.随着  $x$  的增大,电池的电流密度和比功率不断增大.当  $\text{NiO}$  的质量含量为 50%,即电池 C 的阳极材料由于具有较高的  $\text{NiO}$  含量,有相对较好的网络结构,能形成好的电子通道,电池的电流密度和比功率达到最

大值,分别为  $148.84\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $30.91\text{mW}/\text{cm}^2$ .当  $x$  继续增大,电池的电流密度和比功率反而下降.这可能是由于阳极含有大量的  $\text{NiO}$ ,其对碳氢化合物的裂解反应具有很大的促进作用而产生积碳所致.因此,设计阳极时,控制合适含量的  $\text{Ni}$  是关键.

### 3 结论

- 1) 采用溶胶-凝胶法制备了不同  $\text{Co}$  掺杂比的  $\text{CeO}_2$  粉体.当  $x \leq 0.20$  时,粉末的相结构为单一的萤石型立方结构.当  $x > 0.20$  时,粉末的衍射峰中出现明显的杂相,表明  $\text{Co}$  在  $\text{CeO}_2$  中的固溶限在 20% 以下.
- 2) 复合阳极  $\text{NiO}(50)\text{-C20C80}(50)$  在  $1250^\circ\text{C}$  烧结 8h 后,各物质之间未发生反应,说明复合阳极具有较好的化学相容性.
- 3) 采用共压-共烧结法制备出的  $\text{NiO}(50)\text{-C20C80}(50)/\text{GDC}/\text{LSCF-GDC}$  单电池,电极与电解质之间结合紧密,电池阳极和阴极具有良好的孔隙结构.

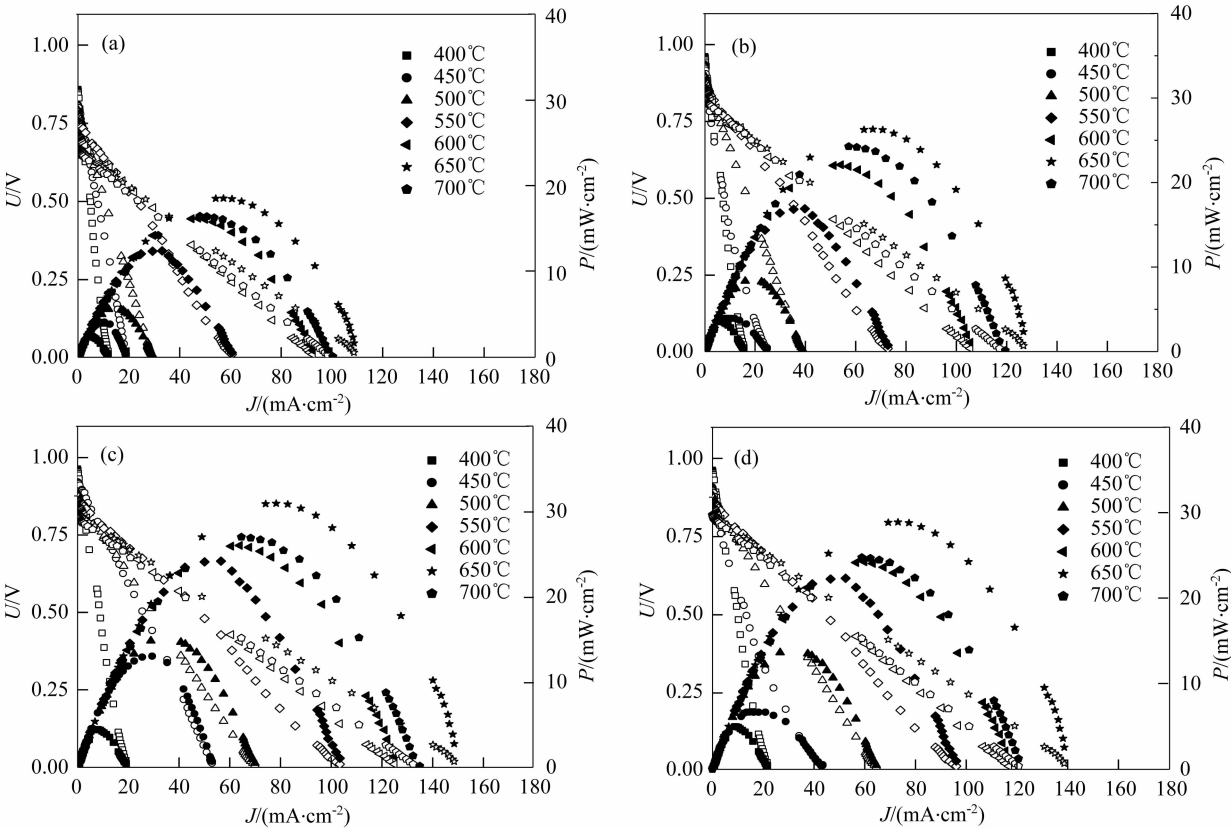


图 7 不同复合比的单电池在不同温度下的电化学性能

Fig.7 The electrochemical performance of the different composite single cells tested at different temperatures

The electrochemical performance of cell A (a), cell B(b), cell C (c) and cell D (d) tested at different temperatures

Explanation: The solid dots show the relation between current density and power density tested at different temperatures, and the hollow ones show the relation between current density and voltage tested at different temperatures

4) 制备的单电池 NiO-CDC/GDC/LSCF-GDC, 当 Co 的掺杂比为 20%, NiO: CDC 质量复合比为 5:5 时具有最佳电化学性能, 在 650℃ 时最大电流密度和功率密度分别达到 148.84 mA/cm<sup>2</sup> 和 30.91 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 参考文献:

- [1] Choy K, Bai W, Charojrochkul S, et al. *Journal of Power Source*, 1998, **71**(1-2):361-369.
- [2] Gorte R J, Park S, Vohs J M, et al. *Advanced Material*, 2000, **12**(19):1465-1469.
- [3] Kim H, Park S, Vohs J M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(7):A 693-A 695.
- [4] Park S, Gorte R J, Vohs J M. *Applied Catalysis A: General*, 2000, **200**(1-2):55-61.
- [5] 孙凡, 刘瑞泉, 王吉德, 等. 电源技术, 2007, **31**(6):462-464.
- [6] 李茂华, 刘瑞泉. 无机化学学报, 2008, **24**(2):195-200.
- [7] Natile M M, Glisenti A. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(13):3403-3414.
- [8] 林晓敏, 李莉萍, 罗微, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22**(4):531-534.
- [9] Murugan B, Ramaswamy A V. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(15):3983-3993.
- [10] Trovarelli A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38**(4):439-520.
- [11] 许大鹏, 王权泳, 张弓木, 等. 高等学校化学学报, 2001, **22**(4):524-530.
- [12] 李广社, 毛雅春, 李莉萍, 等. 高等学校化学学报, 1999, **20**(5):684-689.
- [13] Shan W J, Shen W J, Li C. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(25):4761-4767.
- [14] Bruce L A, Hoang M, Turney T W, et al. *Appl. Catal. A*, 1993, **100**(1):51-67.
- [15] Liu R Q, Xie Y H, Wang J D, et al. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(1-2):73-76.
- [16] Liu J B, Anne C C, Paulson S, et al. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(3-4):377-387.
- [17] 钱逸泰. 结晶化学导论, 第3版. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2005.
- [18] 张国芳, 薛燕峰, 许交兴, 等. 高等学校化学学报, 2007, **28**(4):603-607.
- [19] Mogensen M, Sammes N M, Tompsett G A. *Solid State Ionics*, 2000, **129**(1-4):63-94.
- [20] Wang D Y, Park D S, Griffith J, et al. *Solid State Ionics*, 1981, **2**(2):95-105.
- [21] 毛宗强. 燃料电池. 北京:化学工业出版社, 2005:293-300.