

原位析出制备高性能中温固体氧化物燃料电池阳极材料

甘 甜^{1,2}, 梅 杰¹, 李永丹^{2,3}

(1. 苏州科技大学化学与生命科学学院, 江苏 苏州 215009; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072;
3. 芬兰阿尔托大学化工学院, 芬兰 赫尔辛基 00076)

摘 要: 金属纳米颗粒的原位析出提供了高含量和均匀分布的金属纳米催化剂, 并且无需复杂的合成过程。为在固体氧化物燃料电池(SOFC)的实际电极中实施这一策略, 本工作用 Pechini 法制备了一系列不同含量 Ni 掺杂的 $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ (SNDC) 阳极材料, 并通过还原处理形成具有 Ni 纳米颗粒出溶的 SOFC 阳极材料。采用 SNDC15 为阳极时, 电解质支撑的单电池输出性能最高, 在 700 °C 以氢气和甲醇为燃料时单电池最大功率密度分别为 1.26 W/cm² 和 1.48 W/cm²。此外, 小尺寸的 Ni 颗粒与氧化物载体之间有强相互作用, 有效抑制了积碳的生长。单电池在 700 °C 甲醇为燃料时能稳定运行 10 h 以上。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阳极; 原位析出; 掺杂氧化铈; 甲醇燃料

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3260-10

网络出版时间: 2022-11-14



In-situ Fabrication of $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ Anode Materials for High-Performance Intermediate Temperatures Solid Oxide Fuel Cell

GAN Tian^{1,2}, MEI Jie¹, LI Yongdan^{2,3}

(1. School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, Jiangsu, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. School of Chemical Engineering, Aalto University, Kemistintie 1 Espoo P.O. Box 16100, FI-00076, Aalto, Finland)

Abstract: *In-situ* exsolution of metal nanoparticles affords a high content and uniform distribution of metal nanocatalysts without complex synthetic processes. To implement this strategy in practical electrodes for solid oxide fuel cells (SOFC), a series of Ni doped $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ (SNDC) anode materials were fabricated by the Pechini method. The *in-situ* exsolved Ni nanoparticles are uniformly distributed on the surface of the SNDC substrate after reduction. The maximum cell performance is achieved with SNDC15 as the anode of electrolyte supported single cell, and the maximum power density of the single cell is 1.26 W/cm² and 1.48 W/cm² when fed with hydrogen and methanol at 700 °C, respectively. Moreover, a strong interaction between Ni nanoparticles and the oxide support effectively inhibits the growth of carbon deposition. The single cell with methanol fuel exhibits a stable power output at 700 °C for 10 h.

Keywords: solid oxide fuel cells; anode; *in situ* exsolution; doped-ceria; methanol fuel

固体氧化物燃料电池(SOFC)在过去的几十年中受到了学术界和工业界的极大关注, 并可能在未来碳中和能源系统的研究中发挥重要作用。SOFC 燃料适用范围广, 包括 H₂、合成气和碳氢化合物等^[1]。开发先进抗积碳的 SOFC 阳极催化剂受到了

很多关注。镍/氧化钇稳定氧化锆(Ni/YSZ)阳极已经被广泛研究, 具有良好的导电性和较高的催化活性。然而, 由于 Ni 相的粗化和氧化还原循环过程中发生的体积变化, 以及其在碳氢燃料气氛下的积碳现象, 使得其长期稳定性和氧化还原稳定性受到很大挑

收稿日期: 2022-05-20。 修订日期: 2022-06-29。

基金项目: 苏州科技大学科研启动经费(332114509)。

第一作者: 甘 甜(1992—), 女, 博士, 讲师。

Received date: 2022-05-20. Revised date: 2022-06-29.

First author: GAN Tian (1992—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: gantiantg@usts.edu.cn

战性^[2]。因此,为解决 Ni/YSZ 阳极的上述问题,有必要开发新型金属催化剂和离子导体组成的复合电极^[3]。

与传统颗粒合成和分散技术相比,原位出溶方法代表一种更快、更具成本效益的工艺,具有更均匀的粒径分布,已被作为一种非常有前途的获得纳米电催化剂的策略,被广泛用在燃料电池和电解池等电化学能量转换装置^[4-5]。在钙钛矿氧化物阳极材料中,用可还原的过渡金属元素(如 Ni、Co、Mn、Fe、Ag、Ru 等)掺杂在 B 位,还原气氛下,其中的金属元素可通过原位出溶沉积到基体表面,获得表面纳米颗粒改性的催化剂^[6-7]。钙钛矿氧化物表面上的金属纳米颗粒作为电化学催化的活性位点,密度高且具有较高的比表面积,增强了阳极材料对碳氢燃料的催化活性和抗积碳能力。此外,生成的纳米颗粒与母体氧化物易结合锚定,从而防止团聚烧结导致的失活^[8]。

虽然钙钛矿材料的纳米颗粒出溶现象已经受到广泛关注,但是该过程可能伴随相分解和表面重构。金属离子在电极/电解质界面上的相互扩散也会导致形成杂相^[9]。同时,掺杂钙钛矿的离子电导率低于 Ni-YSZ 或 Ni-CeO₂ 阳极。因此,当其作为 SOFC 阳极时,催化活性仍然无法与最先进的阳极材料相媲美,进一步调整材料组分对于提高其性能至关重要^[10]。开发具有高催化活性的能够与萤石结构电解质化学稳定的氧化物,对于原位出溶纳米催化剂系统是十分重要的。

掺杂的氧化铈在保持与萤石结构的电解质化学稳定和热膨胀系数匹配的同时,在还原气氛中可以表现出混合离子-电子传导性质。其中,为了提高 CeO₂ 基氧化物的氧离子电导率,许多阳离子(如 Gd、Sm、Ca 和 La)的掺杂已被广泛研究,并且报道了 Gd 或 Sm 掺杂的 $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ 复合物显示了最高的氧离子电导。尤其是 Qi 等^[11]报道了 Ni 可以先掺杂到氧化铈主体中,然后作为纳米催化剂析出。在固体氧化物电解池中采用 $\text{Ce}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ 作为阴极直接电解二氧化碳。尽管析出 Ni 的电极显示出更理想的电催化性能,但 Ni 出溶需要在 1 000 °C 高温下还原 3 h。此外, $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CNO) 也被用在 SOFC 的阳极研究中, Li 等^[12]发现还原后的 CNO 中, Ni 纳米颗粒均匀地分布在 CNO 基底上,其具有高氧空位浓度和良好的吸水能力。因此, Ni@CNO 在 CH₄ 蒸汽重整过程中表现出较高的抗碳沉积能力。然而,其电极性能不如传统复合阳极

(即 Ni⁺掺杂的氧化铈),主要是由于 Ni 出溶后, CeO₂ 主体的离子电导率不足^[13]。此外,目前对 Ni 从 CeO₂ 的出溶没有深入的了解,这使得很难控制 Ni 的催化活性;另一方面,虽然单离子掺杂对 CeO₂ 结构的影响已被广泛研究,但双掺杂 CeO₂ 相关的工作还缺乏深入探索^[14-15]。因此,希望通过共掺杂来进一步改善此类氧化物的性能。

本工作采用溶胶凝胶法制备了一系列 Ni 掺杂的 $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ (SNDC) 阳极材料。研究了该材料的晶体结构、表面氧化物活性、抗积碳性能等。通过采用电化学交流阻抗谱(EIS)和单电池测试研究 SNDC 阳极的催化活性和阳极特性。在此基础上,为高性能阳极材料的开发提供有效途径。

1 实验

1.1 样品制备

采用 Pechini 法制备 $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15$), 并依次标记为样品 SDC, 样品 SNDC3, 样品 SNDC5, 样品 SNDC10, 样品 SNDC15) 阳极材料。根据化学计量比依次称取分析纯的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,柠檬酸(分析纯)和乙二醇(分析纯)作为络合剂加入溶液中。金属阳离子、柠檬酸和乙二醇的浓度分别为 0.2、0.6 mol·L⁻¹ 和 0.3 mol·L⁻¹, 并加入氨水将溶液的 pH 调至 6。所得溶液经 85 °C 水浴加热形成凝胶,将该凝胶在 350 °C 条件下充分燃烧得到蓬松状前驱体,将该前驱体粉末研磨后在 800 °C 煅烧 4 h 得到 SNDC 阳极粉末。为了表征,粉末在 700 °C 用 5% H₂-95% Ar 处理 2 h, 分别命名为样品 R-SNDC3、样品 R-SNDC5、样品 R-SNDC10 和样品 R-SNDC15。

复合电解质是由 70%(质量分数)SDC 和 30% ($\text{Li}_{0.67}\text{Na}_{0.33}$)₂CO₃ 通过固相反应制备得到。阴极材料包含 3% 复合电解质和 70% 锂化氧化镍(LiNiO₂)。具体制备过程与文献[16]相同。

1.2 单电池的制备

采用阴极和电解质双层共压,将电解质和阴极粉末在直径为 13 mm 的模具中铺匀,以约 500 MPa 的压力共压形成双层片。该双层片放入马弗炉,在空气气氛下以 5 °C/min 的升温速率升至 700 °C 后煅烧 1 h。待冷却降至室温,将阳极粉末与有机惰性黏合剂(V006, 贺利氏有限公司)按照 1:1 的质量比充分研磨混合,制成阳极浆料。随后通过丝网印刷法

将阳极浆料刷到双层片电解质的另一侧, 所刷阳极浆料在烘箱中烘干后, 转移到马弗炉中, 同样在空气气氛下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 1 h , 在该电池片阴阳极 2 侧均匀涂覆银浆, 在烘箱中烘干后, 放入马弗炉中在空气气氛下升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧, 移除银浆中有机杂质的同时, 在电极表面形成集流层, 待炉温降至室温, 最终得到的单电池片。

1.3 样品表征

使用 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪分析还原前后粉末的相结构。使用 JEOL 公司 JEM-200F 型透射电子显微镜观察样品的微观结构。使用日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜观察样品表面碳沉积, 并使用 NETZSCH 公司 STA449 型热分析仪测定在氧气环境下用热重分析(TGA)测量其积碳量。在石英管反应器中, 用 CH_3OH 程序升温表面反应(CH_3OH -TPSR)评估了样品中氧物种的活性。结合 HPR20 型在线质谱仪实时监测产生的 CO_2 信号强

度, 研究 CH_3OH 的氧化情况。采用 VERSASTAT 3 型电化学分析仪测试样品在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电化学阻抗谱和单电池性能。

2 结果与讨论

2.1 各材料的 XRD 晶体结构性质

图 1 为所有 SNDC 材料还原前后的 XRD 谱。由图 1a 可以看出, 通过溶胶凝胶法制备的阳极粉末经过煅烧后均具有面心立方萤石结构 SDC (JCPDS 75-0158) 的特征峰, 这表明, Ni 的掺杂成功地形成了 Ni—O—Ce 固溶体, 这是由于 Ni^{2+} 的离子半径($0.69\text{ }\text{\AA}$)小于 Ce 的离子半径($0.87\text{ }\text{\AA}$), 符合固溶体的 Vegard 定律。随着 Ni 掺杂量的增加, 在样品 SNDC10 和样品 SNDC15 样品的峰中, 还观察到对应 NiO(JCPDS 73-1519)的特征峰。如局部放大图(图 1b)所示, 证实这 2 种材料中 NiO 组分的存在。由图 1c 可见, 各样品的 SDC 相还原前后未发生改变, 对于样品 R-SNDC15, NiO 相消失, 取而代之的是

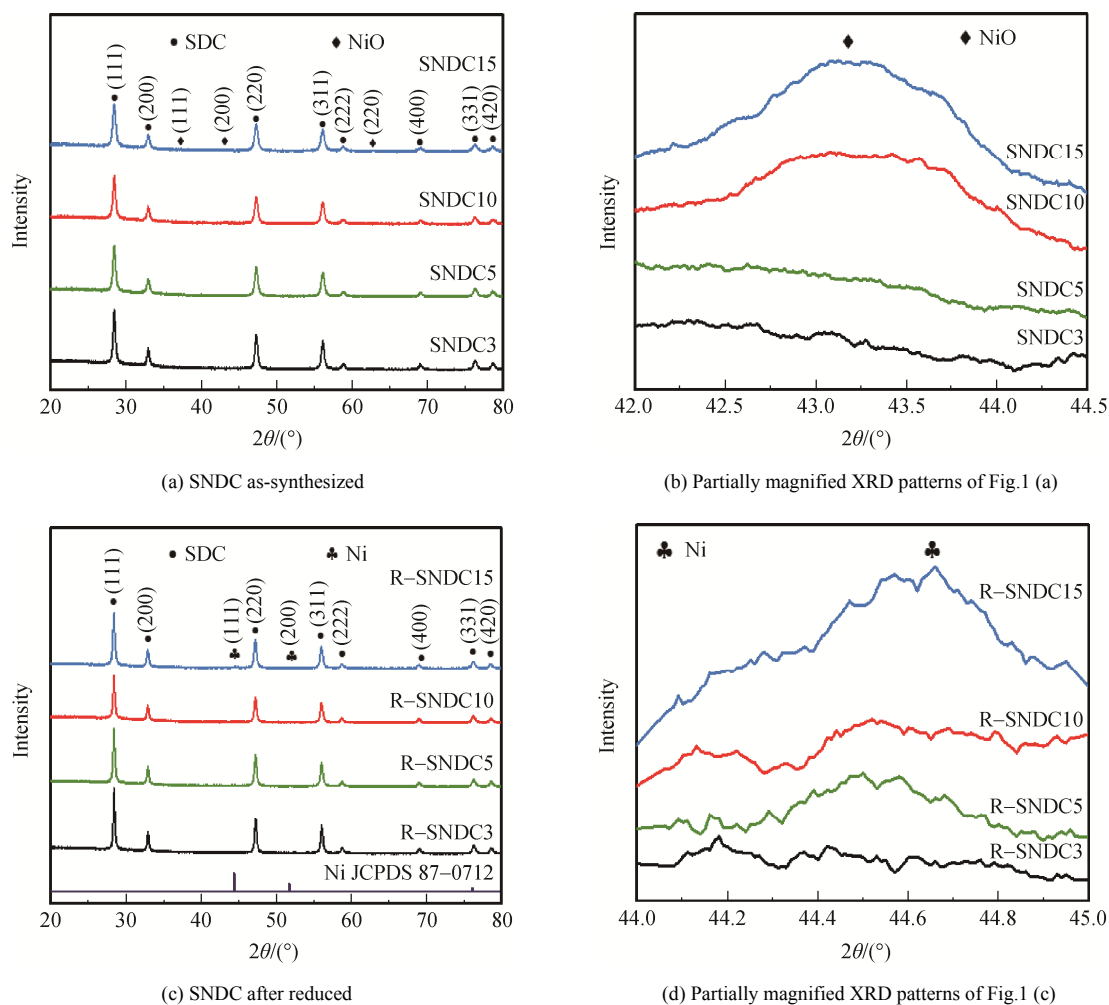


图 1 SNDC 材料还原前后的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of SNDC anodes before and after reduced at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h

出现了金属 Ni(JCPDS 87-0712)峰。其中, 由图 1d 可见, 样品 R-SNDC10 中 Ni 的衍射峰并不明显, 这可能与 Ni 的含量较低以及还原后小尺寸 Ni 金属颗粒高度分散有关, 低于仪器的检测限, 所以没有被检测到。

2.2 阳极材料的 SEM 分析

图 2 为还原前后各 SNDC 粉末的 SEM 照片。由图 2a~图 2c 可见, 样品表面平整, 基底上无明显的颗粒存在, 说明此时样品主要以 SNDC 固溶相存在。阳极材料在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下还原 2 h 后。由图 2d 可以看出, 还原后的样品 SNDC5 粉末表面没有发现金属纳米颗粒

的出溶, 整体形貌未发生明显改变。相比之下, 图 2e 和图 2f 中样品 SNDC10 和样品 SNDC15 的基体被分布均匀的 Ni 纳米颗粒所覆盖, 颗粒的平均尺寸在 $10\sim 15\text{ nm}$ 左右。基于此, SEM 照片印证了小尺寸、均匀分布的 Ni 颗粒的存在^[17-18]。相比于传统的浸渍技术, 这种原位析出手段形成的纳米颗粒与氧化物表面有更强的相互作用, 不仅能够表现出较高的催化活性, 而且在高温下也表现出较低的烧结团聚倾向^[19]。析出的纳米颗粒更容易保持较小的尺寸, 从而保证了燃料氧化较高的催化活性和作为阳极时 SOFC 优异的电化学性能^[20]。

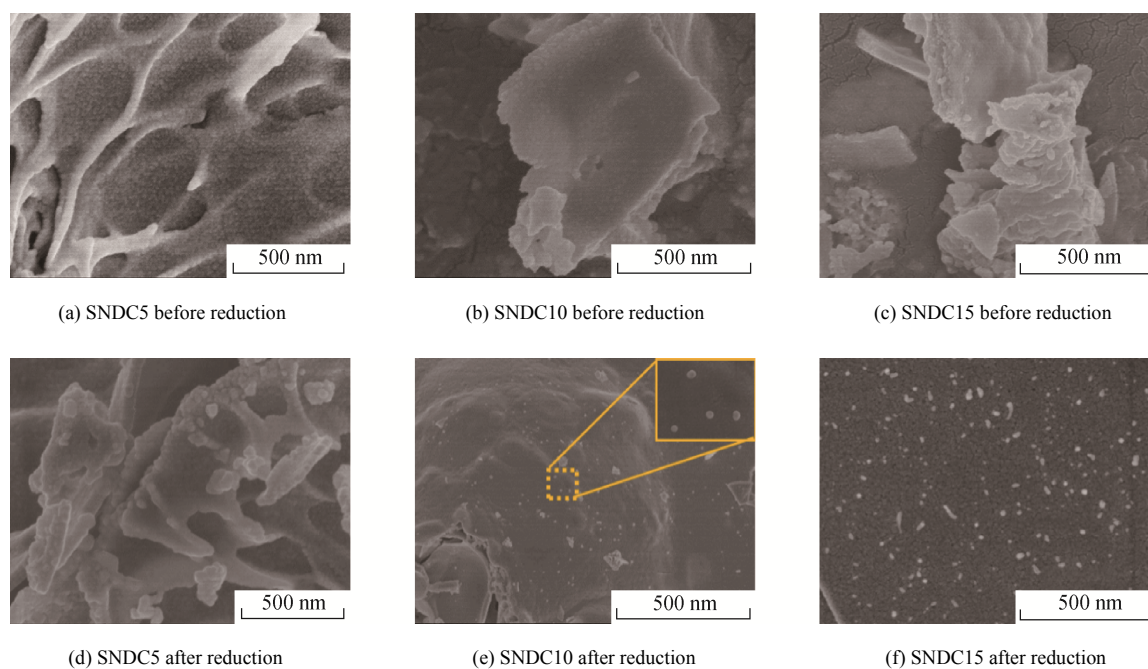


图 2 还原前后各 SNDC 粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of various SNDC powders before and after reduction

2.3 阳极材料的积碳分析

为了探究材料的抗积碳能力, 将还原后的不同 Ni 掺杂量的 SNDC 阳极材料在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 甲醇气氛中处理 4 h 进行积碳测试。图 3 为不同 Ni 掺杂量的 SNDC 阳极粉末在积碳后的 SEM 照片。由图 3a 可见, 样品 SNDC3 表面只有非常少量的碳沉积。根据图 3b~图 3d 中虚线标记区域所示, 随着 Ni 掺杂量的增加, 可见样品表面沉积的絮状碳含量相应地增加, 并且在样品 SNDC15 样品中积碳量最多, 这主要是由于样品 SNDC15 表面的 Ni 活性金属位点密度增加。但与传统镍基阳极相比, 积碳的量仍然较少, 这与活性金属的高分散和小尺寸有关。据文献[21]报道, 碳在金属颗粒上的生长遵循“尖端生长”机制, 即碳最初溶解在镍晶格中, 然后在金属颗粒-氧化物载体

界面处生长, 碳纤维将 Ni 颗粒从载体抬起而造成催化剂失活。如果界面相互作用足够强, 则碳纤维的形成将受到抑制。同时, 小尺寸的 Ni 颗粒也有利于避免积碳的生成^[22-23]。这里, 对于有金属纳米颗粒析出的样品 SNDC10 和样品 SNDC15, 嵌入粒子与氧化物载体之间存在强相互作用, Ni 纳米颗粒能够牢固结合在基体表面, 有效抑制了由积碳导致的阳极失活现象。

为了进一步考察分析样品表面积碳情况, 通过在氧气气氛下的 TGA 结果定量分析了样品的积碳含量。如图 3e 所示, 积碳自 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始被氧化, 直至 $625\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右质量损失曲线不再发生明显变化, 表明此时积碳已被完全氧化移除。样品 SNDC3、样品 SNDC5、样品 SNDC10 和样品 SNDC15 的质量损失分别为 0.6%、

2.8%、8.9%和 12.4%。综合 SEM 和 TGA 的结果可知，还原后能够产生更多 Ni 金属活性位的样品 SNDC15，

相比于同等 Ni 含量的其他类型阳极材料，拥有较强的在甲醇气氛下的抗积碳能力^[23–25]。

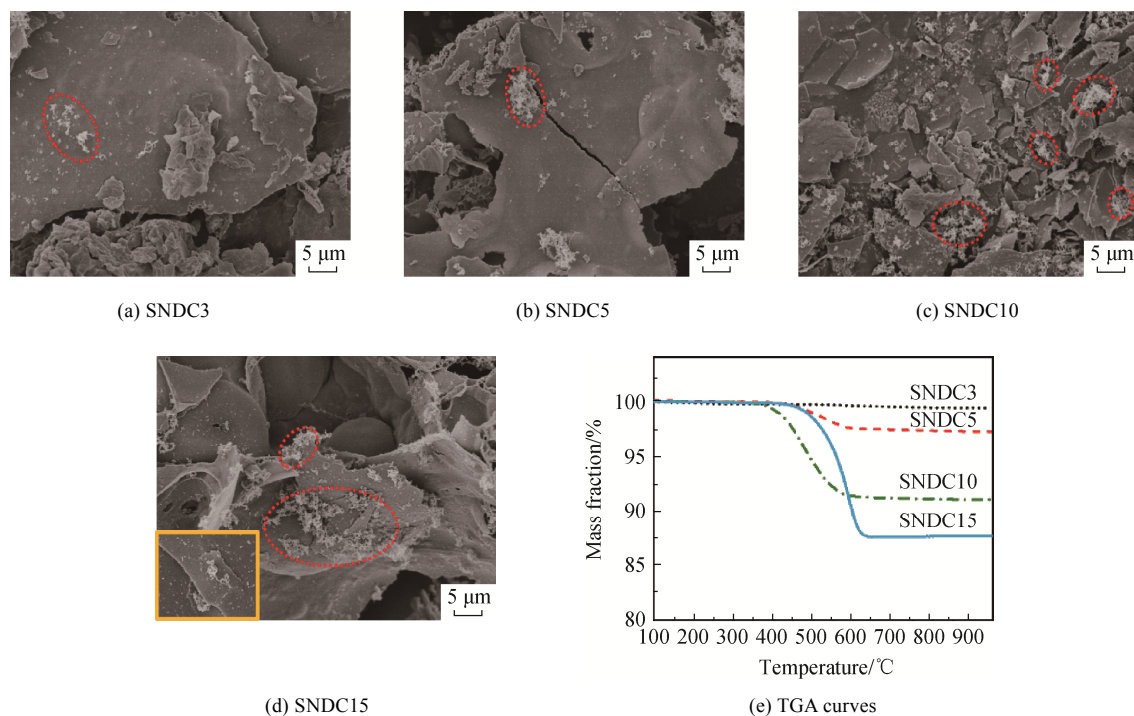
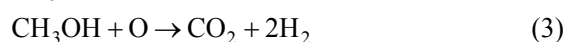


图 3 各阳极积碳后的 SEM 照片和 TGA 曲线
Fig. 3 SEM images and TGA curves of various anode powders after carbon deposition

2.4 各材料的甲醇程序升温表面反应(CH₃OH-TPSR)分析

各阳极粉末的 CH₃OH-TPSR 结果如图 4 所示。可能发生的反应如下：



式中：O 为阳极材料表面的氧物种，如晶格氧(O_{lat})和吸附氧(O_{ads})。对于不加催化剂的空白试验，CO 和 H₂ 的信号都在 700 °C 以上产生(图 4a 和图 4b)，同时，产物中未检测到明显的 CO₂ 信号(图 4c)，这对应于 CH₃OH 气体的直接分解[式(1)]。对于 SNDC 阳极材料的信号结果，CO 和 H₂ 的生成都是在 300 °C 左右开始的，这可能是由 CH₃OH 与阳极表面氧物种之间的反应[式(2)和(3)]所导致的。当温度高于 450 °C 时，CO 和 H₂ 的生成速率均显著增加，说明所有的阳极材料都能催化 CH₃OH 分解，且其催化活性均高于 SDC。在 380 °C 和 650 °C 左右观察到 2 个 CO₂ 峰。前者反映了 CH₃OH 和 CO 与表面吸附氧的反应，后者是 CH₃OH 和 CO 与晶格氧的

反应。在 551~666 °C 温度范围内，CO₂ 峰强度信号显著。峰值温度由小到大顺序为样品 SDC、样品 SNDC3、样品 SNDC5、样品 SNDC10、样品 SNDC15，表明表面氧反应活性由大到小顺序为样品 SNDC15、SNDC10、样品 SNDC5、样品 SNDC3、样品 SDC。

2.5 电化学性能测试

2.5.1 对称电池在氢气气氛下的电化学性能 图 5 为以各 SNDC 为电极的对称电池在 700 °C 氢气气氛下的 Nyquist 曲线和极化阻抗(R_p)与氢分压(p_{H₂})关系曲线。由图 5a 可见，随着阳极材料中 Ni 含量的增加，其 R_p 值会随之减小。以样品 SNDC3 为阳极时 R_p 值相对较大，约为 0.35 Ω·cm²，而样品 SNDC5、样品 SNDC10 和样品 SNDC15 的 R_p 值分别为 0.23、0.18 和 0.13 Ω cm²。由此可见，电极的催化活性随着活性位的增加而得到提高，表明催化活性与 Ni 含量之间存在强相关性。

为了对阳极过程有更深刻的理解，将使用样品 SNDC 阳极的对称电池在 700 °C 不同氢分压范围(100%、80%、60%、40%和 20%)下进行 EIS 测试，考察了 R_p 与 p_{H₂} 的关系。通常情况下，H₂ 在阳极表面的电化学氧化反应主要包括：

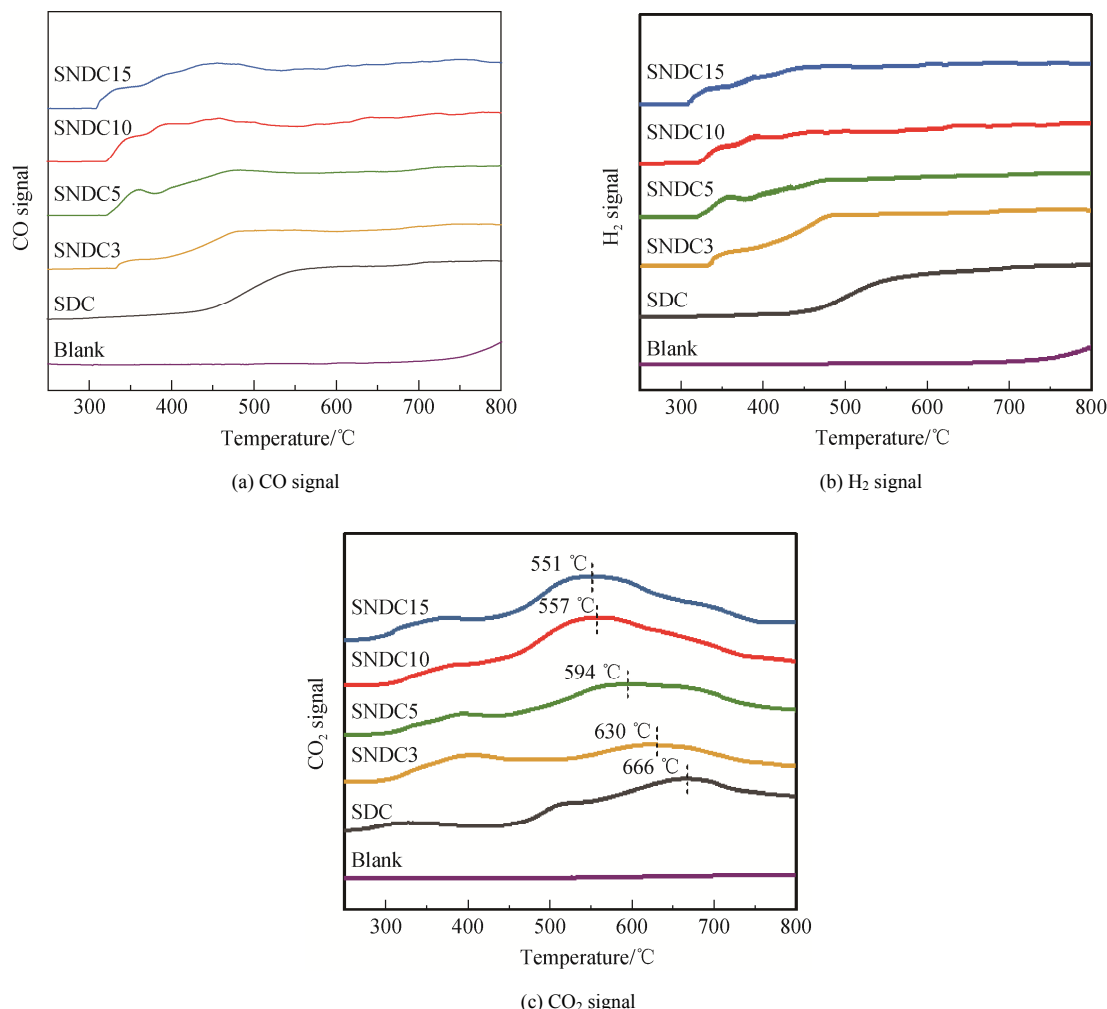


图 4 SNDC 粉末的 CH_3OH -TPSR 曲线
Fig. 4 CH_3OH -TPSR results of SNDC powders

根据 Mench 描述的氢吸附缓慢且电化学氧化反应相对较快的情况的表达式，极化电阻可写为：

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{dj} \right)_{j=0} = \frac{RT}{zFj_0^{\theta-1}} \left[\frac{k_{1f}p_{\text{H}_2} + k_{1b}}{k_{1f}p_{\text{H}_2}} \right] \quad (10)$$

式中： η 为过电位； j 为电流密度； R 为气体常数； z 为与反应相关的电荷数； F 为 Faraday 常数； $j_0^{\theta-1}$ 为氢气最大覆盖度时的交换电流密度； k_{1f} 为氢吸附速率系数； k_{1b} 为氢脱附速率系数。该式与气体扩散具有类似的 p_{H_2} 依赖性，对于足够小的 p_{H_2} 值， $R_p \propto p_{\text{H}_2}^{-1}$ 。

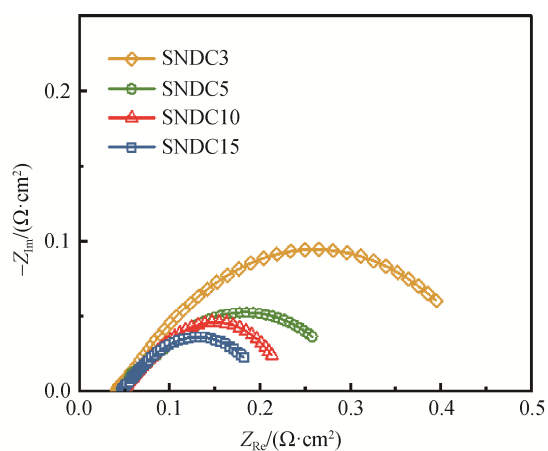
由图 5b 可见，所有 R_p 随着 p_{H_2} 的降低而增加，其中，样品 SNDC 的 R_p 和 p_{H_2} 对数关系曲线的斜率在 -0.32 到 -0.67 之间(图 5c)。其中，样品 SNDC3 和样品 SNDC5 的斜率分别是 -0.67 和 -0.42，表明

阳极上吸附 H 原子的表面扩散是阳极反应的速率控制步骤。随着 Ni 掺杂含量的增加，对于样品 SNDC10 和样品 SNDC15，其斜率分别为 -0.36 和 -0.32，阳极反应主要由 O^{2-} 的传导和氧化物与吸附 H 的表面反应所共同决定的，而不再是 H 原子的表面扩散。

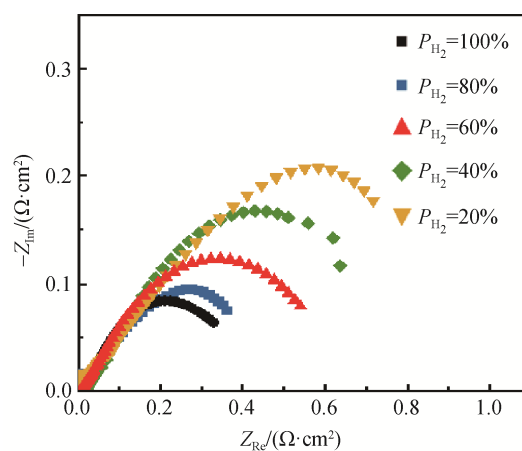
氧化铈的表面氧空位对其催化活性起着关键作用。吸附质在空位上结合强烈，有助于吸附质解离。此外，当化学吸附的氢原子在表面被氧化时，氧化剂通常是表面晶格氧。在 600 °C 时，Gd 掺杂 CeO_2 的表面氧空位浓度较低，对氧分压不敏感，因此催化氢气、氧化反应的速率可能主要由反应物种的化学吸附决定/限制^[26]。在这种情况下，可以通过增加气体中的氢气的浓度来促进氢气化学吸附过程。对于 $\text{Sm}_{0.20}\text{Ni}_x\text{Ce}_{0.80-x}\text{O}_{2-\delta}$ 材料，有研究发现，过渡

金属掺杂剂的加入进一步增强了储放氧能力, 并且析出的 Ni 颗粒能促进氢气在氧化铈表面的化学吸附, 这也是样品 SNDC10 和样品 SNDC15 比无镍析

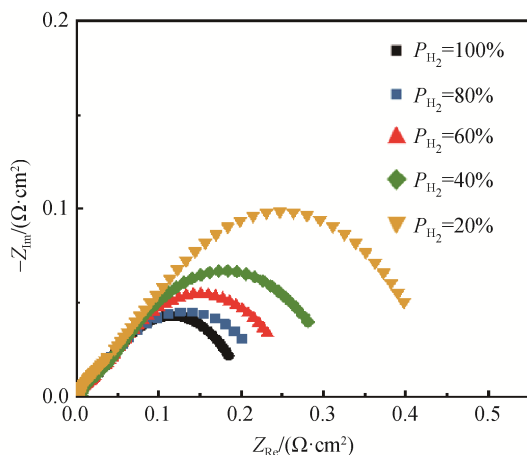
出的样品 SNDC3 和样品 SNDC5 的表面活性增加的一个原因, 样品 SNDC10 和样品 SNDC15 表现出优异的氢气催化氧化活性^[27–28]。



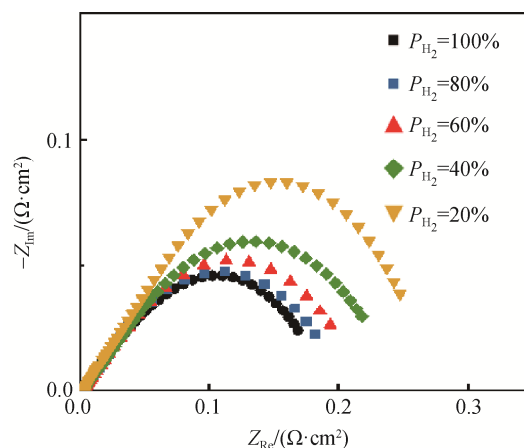
(a) Nyquist plots of the symmetric cells with H_2 as fuel



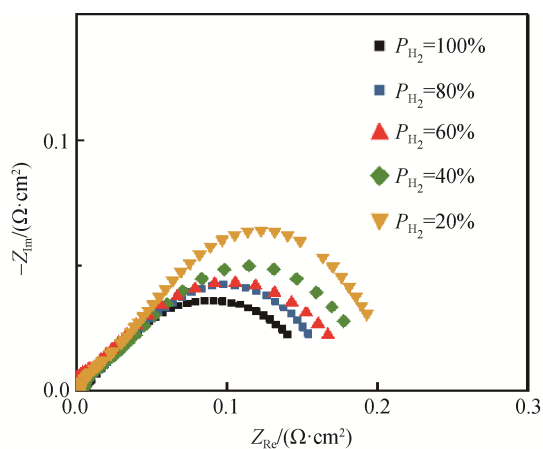
(b) SNDC3 anode under various P_{H_2}



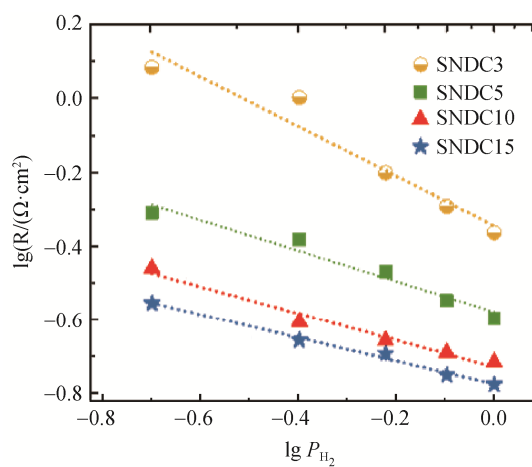
(c) SNDC5 anode under various P_{H_2}



(d) SNDC10 anode under various P_{H_2}



(e) SNDC15 anode under various P_{H_2}



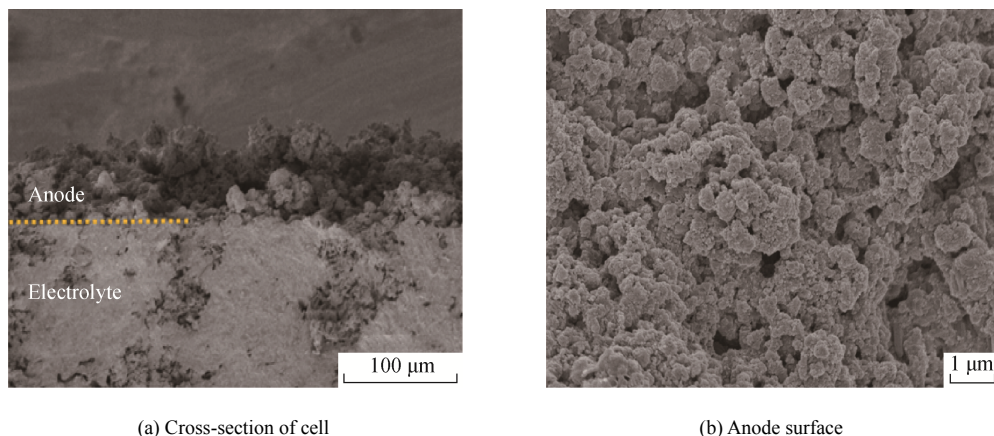
(f) R_p of the symmetric cells versus P_{H_2}

图 5 以各样品 SNDC 为电极的对称电池在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛下的 Nyquist 曲线和 R_p 与 P_{H_2} 关系曲线

Fig. 5 Nyquist plots of the symmetric cells with different anodes at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and R_p versus P_{H_2}

2.5.2 单电池 SEM 结果分析 以样品 SNDC15 为阳极的单电池测试前的 SEM 照片如图 6 所示。由图 6a 可见, 单电池横截面的 SEM 照片中阳极和阴极层都与致密的电解质紧密结合在一起, 不同层之间的界面清

晰可见。阳极、电解质和阴极层的厚度分别约为 30、500 μm 和 40 μm 。由图 6b 可以看出, 阳极疏松多孔, 表面呈平整均匀的微观结构, 无明显烧结现象, 足够高的孔隙率可以确保气体反应物和产物的扩散。



(a) Cross-section of cell

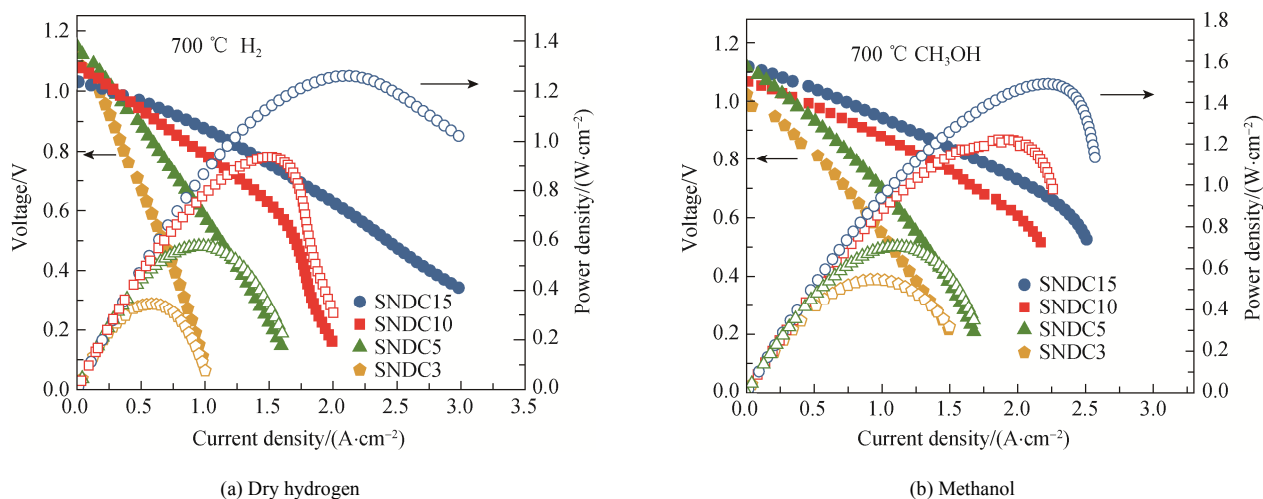
(b) Anode surface

图 6 以样品 SNDC15 为阳极的单电池测试前 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of a single cell with sample SNDC15 anode before test

2.5.3 单电池在氢气和甲醇燃料下的电化学性能 单电池测试前, 阳极先在氢气气氛下还原 2 h, 使得 Ni 颗粒充分从样品 SDC 中出溶。然后不同阳极的单电池在 700 $^{\circ}\text{C}$ 分别以氢气和甲醇为燃料进行电化学性能测试, 电池放电 I - V - P 曲线分别如图 7a 和图 7b 所示。电池的开路电压(OCV)均在 1.00 V 以上, 其不同燃料下的放电性能趋势一致, 由低到高依次为样品 SNDC3、样品 SNDC5、样品 SNDC10、样品 SNDC15。当以样品 SNDC15

为阳极时的电池性能最高, 其在氢气和甲醇燃料下的最大功率密度(P_{max})分别为 1.26 和 1.48 W/cm^2 。在使用相同的电解质和阴极的情况下, 随着阳极材料中 Ni 掺杂量的增加, 电池性能相应提升, 这是由于高掺杂量的样品 SNDC 材料能够保证阳极有足够多的用于电化学反应的活性位点, 同时催化剂能够提供的 TPB 密度增加^[29-30]。另一方面, Ni 从样品 SDC 中的出溶一定程度增加了氧空位, 从而提供更多的 O^{2-} 传导的路径。



(a) Dry hydrogen

(b) Methanol

图 7 采用不同阳极的单电池在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以干氢气和甲醇为燃料时的 I - V 和 I - P 曲线

Fig. 7 I - V and I - P curves of single cells with various anodes fed with dry hydrogen and methanol at 700 $^{\circ}\text{C}$

图 8 为在 700 $^{\circ}\text{C}$ 甲醇气氛下采用样品 SNDC5 和样品 SNDC15 阳极的单电池在 0.2 A/cm^2 恒定放

电电流密度下的单电池稳定性结果。由图 8 可见, 以样品 SNDC5 为阳极的电池输出电压在最初 8.5 h

内稳定在 0.90 V 左右, 在之后的 1 h 内逐渐下降到 0.80 V。相比之下, 样品 SNDC15 为阳极的电池能够稳定运行 10 h 以上, 电池稳定性有了显著提升, 这主要归因于样品 SNDC15 阳极较小的 Ni 颗粒尺寸和更高的表面氧反应活性, 有利于避免积碳的生成, 同时促进电极表面氧离子的传导并加速阳极表面积碳的移除。

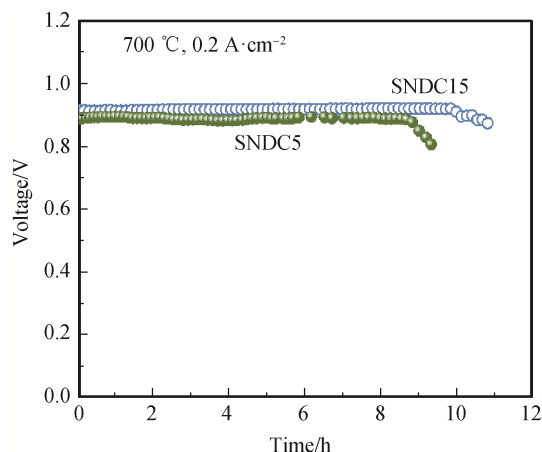


图 8 样品 SNDC5 和样品 SNDC15 为阳极的单电池在 700 °C 甲醇燃料下恒流放电时的稳定性

Fig. 8 Chronopotentiometry results of single cells with SNDC5 and SNDC15 anodes fed with methanol at 700 °C

3 结论

采用 Pechini 法制备系列不同 Ni 掺杂量的 SNDC 材料, 研究了氢气气氛还原后的样品 R-SNDC 作为 SOFC 的阳极材料。析出的 Ni 颗粒与氧化物载体之间存在较强的相互作用, 能够抑制积碳的生成。在样品 SNDC15 中, 其积碳量仅为 12.4%。相比于传统 Ni 基阳极, 样品 SNDC 抗积碳能力大大提升。纳米颗粒均匀分布在载体表面, 有利于提高阳极的催化活性。样品 SNDC 对称电池的 EIS 测试表明, 阳极反应的速控步骤可归因为由 O^{2-} 的传导和氧化物与吸附 H 的表面反应所共同决定。当采用表面氧活性最高的样品 SNDC15 为阳极、700 °C 以氢气和甲醇为燃料时, 单电池最大功率密度分别为 1.26 W/cm^2 和 1.48 W/cm^2 , 能够在甲醇气氛下稳定运行 10 h 以上, 表明样品 SNDC15 是一种很有前途的 SOFC 阳极材料。

参考文献:

[1] LIANG M, ZHU Y, SONG Y, et al. A new durable surface nanoparticles-modified perovskite cathode for protonic ceramic fuel cells from selective cation exsolution under oxidizing atmosphere[J].

Adv Mater, 2022, 34(10): 2106379.

- [2] NEAGU D, OH T S, MILLER D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown *in situ* by redox exsolution[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 8120.
- [3] DU Z, GONG Y, ZHAO H, et al. Unveiling the interface structure of the exsolved Co—Fe alloy nanoparticles from double perovskite and its application in solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(2): 3287–3294.
- [4] SUN Y F, ZHANG Y Q, CHEN J, et al. New opportunity for *in situ* exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent[J]. Nano Lett, 2016, 16(8): 5303–5309.
- [5] KIM K J, RATH M K, KWAK H H, et al. A highly active and redox-stable $\text{SrGdNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{4\pm\delta}$ anode with *in situ* exsolution of nanocatalysts[J]. ACS Catal, 2019, 9(2): 1172–1182.
- [6] QIN M, XIAO Y, YANG H, et al. Ru/Nb co-doped perovskite anode: Achieving good coking resistance in hydrocarbon fuels *via* core-shell nanocatalysts exsolution[J]. Appl Catal B, 2021, 299: 120613.
- [7] KIM J H, KIM J K, LIU J, et al. Nanoparticle ex-solution for supported catalysts: materials design, mechanism and future perspectives[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 81–110.
- [8] ISLAM Q A, PAYDAR S, AKBAR N, et al. Nanoparticle exsolution in perovskite oxide and its sustainable electrochemical energy systems[J]. J Power Sources, 2021, 492: 229626.
- [9] YANG Y, LI J, SUN Y. The metal/oxide heterointerface delivered by solid-based exsolution strategy: A review[J]. Chem Eng J, 2022, 440: 135868.
- [10] AGÜERO F N, BELTRÁN A M, FERNÁNDEZ M A, et al. Surface nickel particles generated by exsolution from a perovskite structure[J]. J Solid State Chem, 2019, 273: 75–80.
- [11] QI W, XIE K, LIU M, et al. Single-phase nickel-doped ceria cathode with *in situ* grown nickel nanocatalyst for direct high-temperature carbon dioxide electrolysis[J]. RSC Adv, 2014, 4(76): 40494–40504.
- [12] LI Q, WANG X, LIU C, et al. A direct-methane solid oxide fuel cell with a functionally engineered Ni—Fe metal support[J]. J Power Sources, 2022, 537: 231533.
- [13] MYUNG J, SHIN T H, HUANG X, et al. Enhancement of redox stability and electrical conductivity by doping various metals on ceria, $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Zr}$)[J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40(35): 12003–12008.
- [14] DÍAZ-ABURTO I, GRACIA F, COLET-LAGRILLE M. Mo-doped CeO_2 synthesized by the combustion method for carbon-air solid oxide fuel cell (CA-SOFC) applications[J]. Fuel Cells, 2019, 19(2): 147–159.
- [15] LI Q, WANG X, LI C, et al. A direct CH_4 metal-supported solid oxide fuel cell with an engineered Ni/Gd-doped CeO_2 anode containing Ni and MnO nanoparticles[J]. Compos Part B: Eng, 2022, 229: 109462.
- [16] ZHI X, GAN T, HOU N, et al. ZnO-promoted surface diffusion on $\text{NiO}-\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ anode for solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2019, 423: 290.
- [17] TAN J, LEE D, AHN J, et al. Thermally driven *in situ* exsolution of Ni nanoparticles from $(\text{Ni}, \text{Gd})\text{CeO}_2$ for high-performance solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(37): 18133–18142.
- [18] SHEN X, CHEN T, BISHOP S R, et al. Redox cycling induced Ni exsolution in $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{0.9}\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3}$ composite solid oxide fuel cell anodes[J]. J Power Sources, 2017, 370: 122–130.

- [19] STEIGER P, BURNAT D, MADI H, et al. Sulfur poisoning recovery on a solid oxide fuel cell anode material through reversible segregation of nickel[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(3): 748–758.
- [20] SHI N, XIE Y, YANG Y, et al. Review of anodic reactions in hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells and strategies to improve anode performance and stability[J]. *Mater Renew Sustain Energy*, 2020, 9(1): 6.
- [21] HAN Z, YANG Z, HAN M. Comprehensive investigation of methane conversion over Ni(111) surface under a consistent DFT framework: Implications for anti-coking of SOFC anodes[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 480: 243–255.
- [22] SHARMA Y C, KUMAR A, PRASAD R, et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2017, 74: 89–103.
- [23] WEI T, JIA L, LUO J L, et al. CO_2 dry reforming of CH_4 with Sr and Ni co-doped LaCrO_3 perovskite catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 144699.
- [24] YE R-P, LI Q, GONG W, et al. High-performance of nanostructured Ni/ CeO_2 catalyst on CO_2 methanation[J]. *Appl Catal B*, 2020, 268: 118474.
- [25] GAN T, DING G, ZHI X, et al. A $\text{LaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ coated $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composite anode for solid oxide fuel cells fed with methanol[J]. *Catal Today*, 2019, 327: 220–225.
- [26] BISHOP S R, DUNCAN K L, WACHSMAN E D. Surface and bulk oxygen non-stoichiometry and bulk chemical expansion in gadolinium-doped cerium oxide[J]. *Acta Mater*, 2009, 57(12): 3596–3605.
- [27] GUPTA A, WAGHMARE U V, HEGDE M S. Correlation of oxygen storage capacity and structural distortion in transition-metal-, noble-metal-, and rare-earth-ion-substituted CeO_2 from first principles calculation[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(18): 5184–5198.
- [28] COURTOIS X, PERRICHON V. Distinct roles of copper in bimetallic copper-rhodium three-way catalysts deposited on redox supports[J]. *Appl Catal B*, 2005, 57(1): 63–72.
- [29] LIU T, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Robust redox-reversible perovskite type steam electrolyser electrode decorated with *in situ* exsolved metallic nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(2): 582–591.
- [30] MENG X, WANG Y, ZHAO Y, et al. *In-situ* exsolution of nanoparticles from Ni substituted $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ perovskite oxides with different Ni doping contents[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 348: 136351.