

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

二甲醚燃料电池复合镍阳极的研究

高洁 王世忠*

(厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要 制备并表征了二甲醚(DME)固体氧化物燃料电池(SOFCs)系列Ni-Fe-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₃(LSGMC8.5)复合阳极, 电极中 Ni 与 Fe 的摩尔比分别为 9/1、8/2、7/3、5/5, 电极中 Ni-Fe 的总质量分数为 75%。利用多种技术考察了电极的物相组成, 电极以及电极/电解质界面的微观结构, 电极/电解质界面上进行的 DME 电化学氧化反应。结果表明, 复合阳极中 Fe 含量的增加促进了电极的烧结, 同时改变了电极/电解质界面的微观结构。电极催化 DME 电化学氧化的活性明显依赖于 Ni、Fe 的比例, Ni、Fe 的摩尔比为 8/2 的电极具有最高的电化学活性。Ni-Fe-LSGMC8.5 电极具有较高的催化 DME 氧化反应的活性与稳定性, 没有观察到电极中存在明显的积碳现象。

关键词: 二甲醚, 固体氧化物燃料电池, 镍-铁复合阳极, 积碳, 稳定性

中图分类号: O646.21

Study of Ni Composite Anodes for Dimethyl Ether Fuel Cell

GAO, Jie WANG, Shi-Zhong*

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract Series of Ni-Fe-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}O₃ (LSGMC8.5) composite anodes were prepared and characterized for solid oxide fuel cells(SOFCs) fueled with dimethyl ether(DME). The molar ratio of Ni to Fe was 9/1, 8/2, 7/3, and 5/5, respectively, and the total mass fraction of Ni-Fe in the electrode was 75%. Multiple techniques were applied to study the phase composition, the microstructure of the electrode, and the electrochemical oxidation of DME over the electrode/electrolyte interface. The results demonstrated that increase in the amount of Fe in the electrode improved the sintering activity of the electrode and changed the microstructure of the electrode and electrode/electrolyte interface. The activities for electrochemical oxidation of DME of the electrodes depended strongly on the molar ratio of Ni to Fe, and the electrode with a molar ratio of Ni to Fe at 8/2 exhibited the highest activity. The electrodes showed good activity and stability for DME oxidation, and no obvious coke deposition was observed.

Keywords: Dimethyl ether, Solid oxide fuel cells, Ni-Fe composite anodes, Coke deposition, Stability

中温固体氧化物燃料电池(ITSOFCs)作为一种高效、环境友好的电能生产方式, 是非常有发展潜力的新型能源。直接碳氢化合物 ITSOFCs 的开发是目前一个重要的课题。除氢燃料电池以外, 以甲烷、甲醇和丁烷等为燃料的 ITSOFCs 的研究均有初步的报道^[1-2]。二甲醚(DME)是碳氢化合物中尤为理想的一种燃料, 它的优点在于: 常温、常压下 DME 以气

态存在但非常容易液化, 室温及 4 × 10⁵ Pa 下 DME 以液态形式存在, 便于储存及应用; DME 具有高的反应活性, 可以直接作为 ITSOFCs 的燃料, 不需要重整装置; 反应中 NO_x 及含碳排放物较少, 环境污染小; 制备 DME 的原料丰富, 可以由合成气直接制成, 制备过程简单。Ishihara 实验室在国际上较早报道了以镓酸镧为电解质的直接 DME 燃料电池的性

Received: January 25, 2006; Revised: March 29, 2006. * Correspondent, E-mail: shizwang@sohu.com; Tel/ Fax: 0592-2184968.

福建省科技攻关计划重点项目(2003H046)及留学回国人员基金资助

能, 电池在 1073 K 下的功率密度达到 $0.8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 显示了以 DME 为燃料的 ITSOFCs 的可行性^[3].

本文在镍阳极的基础上, 制备了系列 Ni-Fe 镧酸镧复合阳极, 并以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5) 为电解质, 以 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ -LSGMC5 为复合阴极, 组成相应的单电池, 用多种技术对以 DME 为燃料时电极上进行的电化学反应进行了初步表征.

1 实验

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5) 电解质片和用于制备复合阳极的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$ (LSGMC8.5) 粉末均用固相法合成^[4], LSGMC5 电解质片的烧结温度为 1748 K, LSGMC8.5 粉末的烧结温度为 1573 K.

Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极的制备: 将制备好的 LSGMC8.5 粉末与适量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, 质量分数, 上海国药集团, 下同)、 Fe_2O_3 (99.99%) 置于烧杯中, 加入适量的蒸馏水使 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解, 然后加热搅拌, 共蒸发. 残留物在 973 K 预烧 2 h. 预烧后的样品加酒精用氧化铝研钵研磨 0.5 h 后, 在 1273 K 焙烧 6 h. 焙烧后的样品研磨后备用. 利用上述方法制备了 Ni、Fe 摩尔比分别为 9 1、8 2、7 3、5 5 的四种阳极, 分别表示为 Ni9-Fe1、Ni8-Fe2、Ni7-Fe3、Ni5-Fe5, 电极中 Ni-Fe 的总质量分数为 75%.

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)-LSGMC5 复合阴极的制备与文献一致^[5].

阳极/电解质/阴极三合一结构用下述方法制备: 首先将 Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极用丝网印刷方法制备于 LSGMC5 电解质片的一侧, 并在 1473 K 焙烧 2 h, 然后将 SSC-LSGMC5 复合阴极和 Pt 参比电极用同样方法制备于电解质片的另一面, 在 1223 K 空气下焙烧 2 h. 阴、阳极的有效面积均为 0.2 cm^2 . 电极表面铺有铂网作为集流网. Pt 导线将电极连至电化学仪器. 阴极和阳极的反应气体由氧化铝管输送至电极表面, 阳极反应气为 CH_3OCH_3 ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)- N_2 ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 混合气或含有室温下饱和水蒸气的 H_2 ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 阴极反应气为 O_2 ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

电化学测试在美国 AMETEK 公司的电化学综合测试仪 (VMP2/Z-40) 上进行. 阻抗实验的频率范围为 $1 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$, 交流阻抗的输入信号为 10 mV . 电极的晶相结构通过 Panalytical X pert 粉末衍射仪获得. 电极材料的微观结构利用扫描电子显微

镜(XI 30)观察.

2 结果与讨论

2.1 XRD

利用 XRD 测定了不同 Ni-Fe-LSGMC8.5 电极在 1248 K 通氢气 1 h 活化后的物相组成, 结果示于表 1. 表 1 显示, 电极中 Ni、Fe 主要以镍铁合金的形式存在, 同时电极中部分 LSGMC8.5 与镍发生反应, 生成新的复合氧化物.

2.2 电极/电解质界面微观结构

图 1 为 1473 K 焙烧的不同 Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极横断面的 SEM 图. 由图 1 可见, Ni9-Fe1 电极具有多孔结构, 电极/电解质界面结合较好. 随着铁含量的增加, 电极发生了一定的烧结现象, 电极的孔隙率减小. 电极/电解质界面的结合程度也随着铁含量的增加发生改变. Ni9-Fe1 电极与电解质的结合虽然较好, 但界面存在大量的孔洞. 随着铁含量的增加, 电极/电解质界面的结合程度增加, 电极/电解质界面区域的孔洞明显减小, 但当 Ni/Fe 比例增加至 5 5 时, 部分烧结的电极与电解质界面发生一定程度的剥离.

2.3 电化学表征

表 2 给出了由不同 Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极与 LSGMC5 电解质、SSC-LSGMC5 复合阴极所组成的单电池在不同温度, 以 DME 为燃气下的最大输出功率密度. 表 2 还同时列出了 1073 K、 H_2 为燃气时各电池的最大输出功率密度.

表 2 的结果表明, 以 DME 为燃气时电池的最大输出功率密度要低于以 H_2 为燃气时的值, 表明 Ni-Fe 复合阳极催化氢氧化的活性要高于其催化 DME 氧化的活性^[4]. 由表 2 的结果还可以看出, 电池活性明显依赖于电极的组成, 电池的最大输出功率密度随着阳极中 Fe 含量的增大而逐渐增加, 使用表 1 不同阳极中可能存在的物相

Table1 Possible phases in the composite anodes

Ni9-Fe1	Ni8-Fe2	Ni7-Fe3	Ni5-Fe5
Ni (01-070-1849); Ni_3Fe (01-088-1715); $\text{La}_2\text{NiO}_{4.14}$ (01-089-0129)	FeNi_3 (03-065-3244); $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (01-079-0951)	FeNi_3 (03-065-3244); La_2NiO_4 (01-070-0509)	$\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ (00-047-1405); $\text{La}_2\text{NiO}_{4.18}$ (01-079-0951)

Ni9-Fe1, Ni8-Fe2, Ni7-Fe3, Ni5-Fe5 denote the electrode with molar ratios of Ni to Fe of 9 1, 8 2, 7 3, 5 5, respectively.

The number in the parentheses in the table is the JCPDS card number.

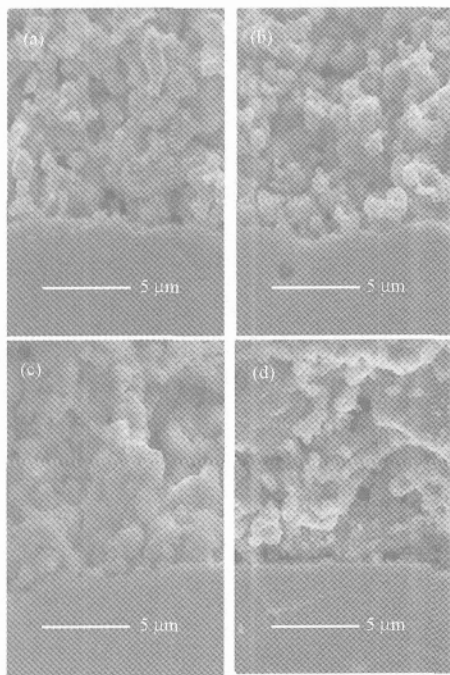


图1 Ni-Fe-LSGMC8.5 阳极的 SEM 图
Fig.1 SEM images of various Ni-Fe-LSGMC8.5 electrodes

(a) Ni9-Fe1 (b) Ni8-Fe2 ; (c) Ni7-Fe3 (d) Ni5-Fe5
LSGMC8.5 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$

表2 不同温度下不同阳极所组装的电池的最大功率密度
Table 2 Maximum power density of cells based on various anodes at different temperatures

Fuel	T/K	Maximum power density($W \cdot cm^{-2}$)			
		Ni9-Fe1	Ni8-Fe2	Ni7-Fe3	Ni5-Fe5
H ₂	1073	0.72	1.20	1.26	0.86
DME	1073	0.60	0.99	0.96	0.66
DME	1023	0.39	0.62	0.60	0.43
DME	973	0.18	0.47	0.32	0.25

Ni、Fe 摩尔比为 8 2 和 7 3 的复合阳极时电池具有最高的性能,随着 Fe 含量的进一步增加,电池最大输出功率密度值开始减小.不同温度下,阳极组分对所组成电池的输出功率密度的影响相近.作为典型的例子,图 2 示出以性能较好的 Ni8-Fe2 为阳极的 Ni8-Fe2/LSGMC5/SSC-LSGMC5 电池在不同温度下的输出功率特性.该电池在 1073 K、以 H₂ 为燃料时的最大输出功率密度为 $1.20 W \cdot cm^{-2}$,开路电位为 1.123 V.在 1073、1023、973 K,以 DME 为燃料时的最大输出功率密度分别为 0.99、0.62、0.47 $W \cdot cm^{-2}$,开路电位分别为 1.120、1.066、0.960 V.1073 K 下 H₂ 和 DME 气氛下的开路电位相近,表明该温度下 DME 燃料电池中直接参与电化学反应的物质可能

主要是氢.高温下,DME 非常容易在负载于 LSGMC5 上的镍、铁等催化剂上通过下式发生裂解反应^[6].



由于产物氢非常活泼,因此该条件下发生的电极反应可能主要为氢的氧化.另外,甲烷的完全氧化(式(2))以及部分氧化反应(式(3))同样是非常容易进行的电极过程.图 2 中 DME 电池的开路电位随温度的降低而降低,与氢氧化反应相反^[5],而与甲烷部分氧化反应的特性相近,因此以 DME 为燃料时电极上除了氢的完全氧化反应之外,式(3)同样可能是重要的电极过程.

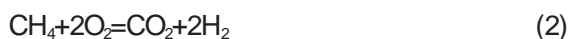


表 2 中所示各种电池的区别仅在于阳极材料的不同,所以不同电池之间性能的差别应该由阳极性质的差异所引起,有必要对阳极的性能进行深入研究.利用交流阻抗考察了不同阳极开路下的 DME 氧化反应.阻抗谱的高频交点对应于相应电池阳极一侧的欧姆电阻,阻抗环的大小对应于阳极的极化电阻.不同电极欧姆电阻按照 Ni8-Fe2、Ni7-Fe3、Ni9-Fe1、Ni5-Fe5 的顺序递增,例如 DME 中 1073 K 开路下四个电极的欧姆电阻分别为 0.096、0.119、0.230、0.311 $\Omega \cdot cm^2$.图 3 为不同 Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极在 DME 中 1073 K 开路下的阻抗谱.为了

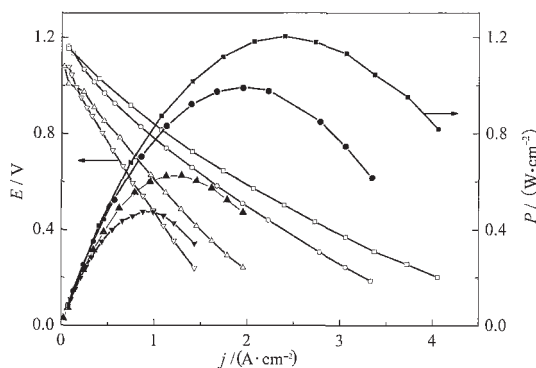


图2 Ni8-Fe2/LSGMC5/SSC-LSGMC5 电池不同温度下的功率输出曲线

Fig.2 Power output characteristics of Ni8-Fe2/LSGMC5/SSC-LSGMC5 cell at various temperatures

1073 K, H₂, 1073 K, DME ;
1023 K, DME, ▼ 973 K, DME
E: terminal voltage, P: power density,
j: output current density

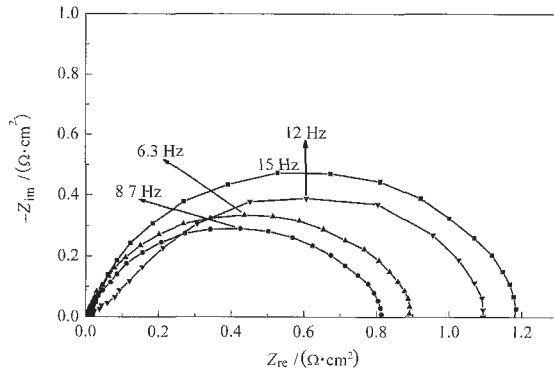


图3 四种阳极在 DME 中 1073 K 开路下交流阻抗谱
Fig.3 Impedance spectra of the four anodes at 1073 K under open circuit voltage in DME
Ni9-Fe1; Ni8-Fe2; Ni7-Fe3; ▼Ni5-Fe5

便于比较不同铁含量复合阳极极化电阻的大小, 谱图已经扣除了高频的欧姆电阻, 这样由阻抗谱的低频交点可以直接读出电极的极化电阻. 图 3 的结果表明, 随着铁含量的增加, 阻抗半圆大小呈先减小后增大的趋势, Ni8-Fe2 复合阳极对于 DME 氧化具有很好的电极活性, 在 1073 K 下的极化电阻仅为 $0.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 是一种优良的 ITSOFCs 阳极材料.

不同 Ni、Fe 摩尔比的 Ni-Fe-LSGMC8.5 复合阳极在 DME 中 1073、973 K 下的阳极极化曲线示于图 4(a、b). 图 4(a)显示, 1073 K、低电流密度下, 不同电极的极化曲线彼此交错, 且差别较小. 随着电流密度的增加, 不同电极之间活性的差别加大. 相同电流密度下, 不同电极极化过电位按照 Ni-Fe 摩尔比为 7.3、8.2、5.5、9.1 的顺序递增, 即在 1073 K、极化条件下, Ni7-Fe3 电极具有最高的活性. 图 4(b)所示的 973 K 的极化曲线的特点与图 4(a)相似, 只是低温下不同电极之间活性的差别加大, $0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下 Ni8-Fe2、Ni7-Fe3、Ni5-Fe5、Ni9-Fe1 的极化过电位分别为 0.100、0.158、0.228、0.281 V, 分别比 1073 K、 $0.4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下增长了 25%、105%、165%、167%, 可见随着温度的降低, 电极活性迅速衰减, 并且不同电极性能的差距加剧. Ni8-Fe2 性能随温度衰减最小, 表明这种电极可能是一种潜在的低温 DME 固体氧化物燃料电池阳极材料.

不同电极之间电极/电解质界面结合程度的区别可能是造成不同电极极化电阻以及欧姆电阻区别的重要原因. 由于电极/电解质界面附近的三相界是重要的活性区域, 而电极/电解质两相界面是重要的电荷传递区域, 因此电极/电解质界面的结合程度以

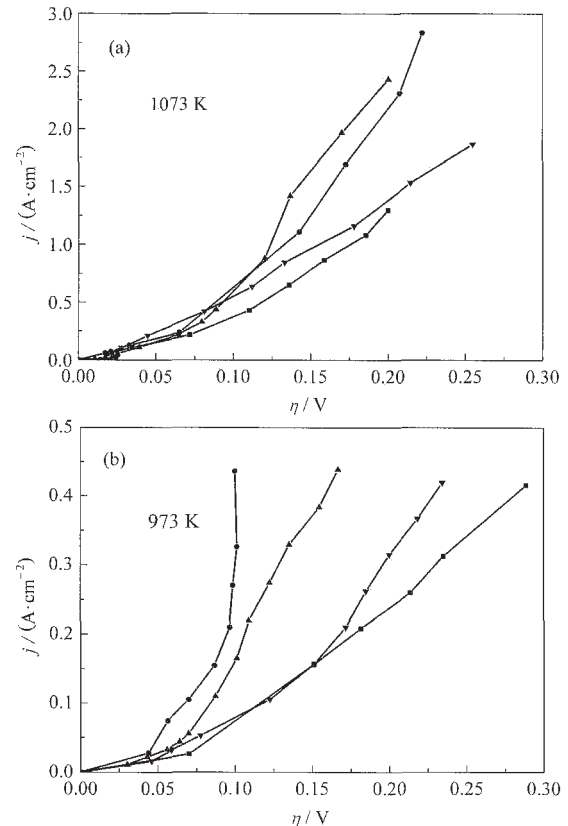


图4 四种阳极在 DME 中 1073、973 K 下的极化曲线
Fig.4 Anodic polarization curves of the four electrodes at 1073 and 973 K in DME
Ni9-Fe1; Ni8-Fe2; Ni7-Fe3; ▼Ni5-Fe5

及微观结构将显著影响电极的活性以及界面欧姆电阻. Ni8-Fe2 以及 Ni7-Fe3 电极与电解质界面的结合优于其它两种电极, 可能具有较大的两相界面面积以及三相界的长度, 因此具有小的欧姆电阻以及电极极化电阻. 铁掺杂引起电极活性变化可能同时存在其它的原因, 文献中发现 Fe 上非常容易发生氧的强吸附^[7], 而 DME 的主要裂解产物——氢的氧化主要由氢与吸附氧的化学过程决定^[8], 因此铁的引入同样可能由于氧吸附性质的改变引起电极活性的增加. 铁掺杂引起镍电极活性增加的原因仍有待于进一步研究.

2.4 电池稳定性的研究

为了考察 Ni-Fe 电极在以 DME 为燃气下的稳定性, 尤其是积碳特性, 测试了 Ni8-Fe2/LSGMC5/SSC-LSGMC5 电池在 1073 K、0.7 V 端电压下电池电流随时间的变化曲线, 结果示于图 5. 电流随着时间先迅速衰减, 约 2.5 h 后开始回升, 逐渐达到平衡. 0.7 V 下电池的起始功率密度为 $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最低

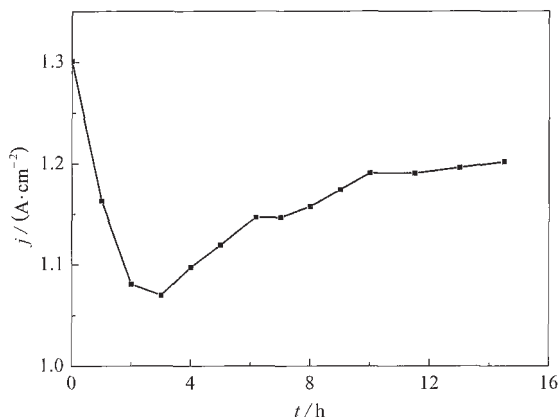


图5 以 Ni8-Fe2 为阳极, DME 为燃气电池在 1073 K、0.7 V 端电压下不同时间的电流响应

Fig.5 Current response as a function of time under a terminal voltage of 0.7 V at 1073 K of the cell fueled with DME using Ni8-Fe2 as an anode

点功率密度为 $0.73 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 平衡后为 $0.84 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 平衡后的功率密度比起始时下降仅为 7.7%, 具有较好的稳定性。

图 6(a-c) 分别是 Ni8-Fe2 复合阳极反应前, 在 DME 气氛中 0.7 V 下极化 15 h 后, 以及 DME 气氛中开路电位下放置 15 h 后电极的 SEM 图。由图 6(a) 可以看出, 反应前电极颗粒均匀并呈多孔结构, 与电解质接触很好。对比图 6(a) 与图 6(b) 可以发现, 经过极化后, 电极颗粒明显增大, 并且电极颗粒之间出现大孔; 同时, 电极表面和电极/电解质界面均出现了细小的颗粒。图 6(c) 的结果显示, 开路下放置 15 h 后电极的颗粒度与反应前相比略有增大, 但明显小于图 6(b) 中极化 15 h 后的电极颗粒, 表明电池经过较长时间运行后电极微观结构的变化主要由通过电极的

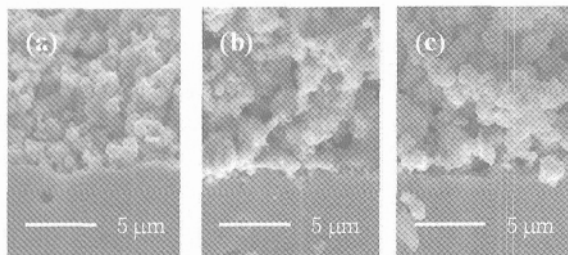


图 6 Ni8-Fe2 阳极稳定性实验前后的 SEM 图

Fig.6 SEM images of Ni8-Fe2 electrodes before and after the stability test

(a) fresh electrode (b) in DME under 0.7 V for 15 h ;
(c) in DME under open circuit voltage for 15 h

电流引起。图 6 中未观察到电极中大量积碳的现象, 显示负载于 LSGMC5 电解质上的 Ni8-Fe2 阳极具有良好的抗积碳作用。

图 5 中电流随时间衰减后又回升的现象可能与图 6 中显示的电极形貌在极化后发生变化有一定的关联。另外, Feng 等^[9]发现镍电极中掺入碳可以提高电极的电导率以及反应活性, 因此图 5 中电流的回升还有可能与电极上的积碳有关。虽然图 5、图 6 的结果肯定了负载于 LSGMC5 电解质上的 Ni-Fe 电极具有较好的稳定性以及抗积碳性能, 但仅凭电镜照片无法完全排除电极上积碳的存在。关于 DME 电池 Ni-Fe 电极有待于进一步深入研究。

3 结 论

Ni-Fe-La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.115}Co_{0.085}(LSGMC8.5) 复合阳极的性质明显依赖于电极的组成, 电极中 Fe 含量的增多会引起电极烧结程度的增加以及电极、电极/电解质界面结构的变化。电极催化 DME 以及氢氧化化的活性明显依赖于电极中 Ni 与 Fe 的摩尔比, Ni 与 Fe 摩尔比为 8 2 和 7 3 的复合阳极活性较高且相近。Ni-Fe-LSGMC8.5 电极具有较高的催化 DME 氧化反应的活性与稳定性, 没有观察到电极中存在明显的积碳现象。

References

- Mench, M. M.; Chance, H. M.; Wang, C. Y. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(1): A144
- Haraguchi, T.; Tsutsumi, Y.; Takagi, H.; Tamegai, N.; Yamashita, S. Electr. Eng. Japan, 2005, 150(3): 19
- Wang, S. Z.; Ishihara, T.; Takita, Y. Electrochem. Solid-State Lett., 2002, 5(8): A177
- Wang, S. Z.; Liu, X. Acta Phys.-Chim. Sin., 2004, 20(4): 391 [王世忠, 刘 旋. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2004, 20(4): 391]
- Zhang, W.; Wang, S. Z.; Gao, J. Battery Bimonthly, 2005, 35(5): 345 [张 伟, 王世忠, 高 洁. 电池(Dianchi), 2005, 35(5): 345]
- Wang, S. Z.; Ishihara, T. Chin. J. Catal., 2003, 24(9): 695 [王世忠, Ishihara, T. 催化学报(Cuihua Xuebao), 2003, 24(9): 695]
- Horita, T.; Sakai, N.; Kawada, T.; Yokokawa, H.; Dokiya, M. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(4): 1161
- Primdahl, S.; Mogensen, M. J. Electrochem. Soc., 1997, 144(10): 3409
- Feng, B.; Wang, C. Y.; Zhu, B. Electrochem. Solid-State Lett., 2006, 9(2): A80