

文章编号:1006-7736(2003)03-0029-04

Ni-SDC 多孔阳极制备研究*

孙明涛, 孙俊才, 季世军

(大连海事大学 船机修造工程实验室, 辽宁 大连 116026)

摘要:采用干压成形工艺制备了用于固体氧化物燃料电池(SOFC)的 Ni-SDC 多孔金属陶瓷阳极. 对成形压力和烧结制度对阳极基底密度和孔隙度的影响进行了研究. 用 SEM、XRD 等手段研究了 Ni-SDC 金属陶瓷的显微结构, 并用 SDC/TG 热分析仪测试了阳极的热重曲线. 阳极在 850~900 °C 氢气条件下还原 2 h 可以使 NiO 完全还原为金属 Ni. 制备的阳极具有较好的微观结构, 孔隙分布均匀, 金属 Ni 形成了网状的骨架, SDC 颗粒分布在金属 Ni 颗粒的表面.

关键词:固体氧化物燃料电池; NiO-SDC 阳极; 烧结; 制备工艺

中图分类号: TM911.47

文献标识码: A

0 引言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)传统的电解质材料是 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ), 通常在 1 000 °C 左右的高温下运行, 由此带来如电极的烧结、电解质与电极之间的界面化学扩散以及热膨胀系数不同的材料之间的匹配性能等问题, 而且高温运行使密封材料的选择和技术都很难, 与其相关的材料与组件的制造成本过高, 给 SOFC 商业化带来巨大困难. 所以降低固体氧化物燃料电池的运行温度, 发展中低温(400~800 °C)固体氧化物燃料电池成为研究的热点和发展趋势^[1]. 为了降低固体氧化物燃料电池的操作温度, 一方面应减少 YSZ 电解质层厚度, 减少离子传导的距离, 发展 YSZ 薄膜电解质的燃料电池; 另一方面应发展中低温下具有比 YSZ 高电导率的新型固体电解质材料. 笔者研究了元素掺杂的稀土氧化物电解质材料和掺杂氧化物/盐复合电解质材料^[2,3], 用于发展实用化的中低温固体

氧化物燃料电池.

阳极支撑型结构是制备薄膜型 SOFC 采用比较多的一种结构. SOFC 单元的制备是在阳极基底上采用电化学气相沉积、化学气相沉积、溶胶-凝胶、丝网印刷、泥浆浇注等方法来制备电解质薄膜^[4~5], 然后制备阴极层, 形成阳极/电解质/阴极的 SOFC 单元. 阳极通常采用 Ni 和电解质材料的复合多孔金属陶瓷. Ni 具有良好的导电性和催化活性, Ni 中加入一定量的电解质材料, 一方面可以将发生电极反应的三相界面由电解质与电极的结合面扩展到整个阳极体系, 另一方面还可以调节阳极层的膨胀系数, 使之与电解质薄膜的膨胀系数相匹配, 进而还可以添加金属 Co、Cu 或 Ti 等作为催化金属^[6,7], 或根据采用的电解质体系不同采用 Ni-GDC、Ni-LSGM 等作为阳极材料^[8,9]. 阳极基底的制备首先将 NiO 与氧化物混合, 制成薄片或薄带, 制备方法有带铸、湿化学法、流延等. 阳极基底中的 NiO 在还原气氛下可以还原为 Ni 并产生一定的孔隙率, 也可以加入一定量

* 收稿日期:2003-05-21.

基金项目:国家“863”计划资助项目(2001AA515080).

作者简介:孙明涛(1970-),男,内蒙古包头人,研究生.

的造孔剂,如石墨或其他的有机溶剂增加基底的孔隙度.由于制备方法不同,直接对阳极的微观结构产生影响,进而影响阳极的电导率和催化活性.因此,本文主要采用干压成形法,研究制备工艺对阳极的微观结构、孔隙率和密度等性能的影响.

1 试验方法

阳极的制备采用干压成形的方法.试验材料主要为商品 NiO 粉末(澳特钴镍大连有限公司)和自己制备摩尔分数为 20% 的 Sm_2O_3 掺杂的 CeO_2 (SDC)粉末.按比例称取 NiO 和 SDC 粉末,加入一定量的酒精和粘结剂,加入粘结剂的目的是改善粉末的成形性,否则粉末在成形的过程中容易出现分层或掉帽的现象.在行星球磨机上球磨一定的时间,使粉末充分混合均匀,混合好的粉料在烘箱中烘干后充分研磨.用油压机压成直径 20 mm 的圆片作为阳极预制坯.然后在空气中高温烧结,一般升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h,去除阳极预制坯中的添加剂.如果升温过快,添加剂挥发过快,容易使阳极产生裂纹.烧结后的阳极在还原炉中进行还原,气氛采用 H_2 和 Ar_2 的混合气体. H_2 气体流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 左右, Ar_2 气体流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 左右.

利用 RigkuD/MAX-3A 型 X 射线衍射仪测定阳极的结构,钴靶连续扫描,扫描速度为 $8^\circ/$

min,扫描范围为 $20\sim 100^\circ$,工作电压为 35 kV,工作电流为 30 A.扫描电子显微镜观察阳极的表面形貌和微观组织.采用 NETZSCH STA-409C 型热分析仪测量阳极预制坯在氢气下的 TG/DSC 曲线,确定其还原温度. H_2 流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$,保护气体 Ar_2 流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$.升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.用螺旋测微器测量阳极片烧结前后的尺寸(直径和厚度)变化.采用阿基米德液体浸渍法测量阳极的密度和开孔率,测量液体为酒精.

2 试验结果和讨论

2.1 成形压力和烧结制度对阳极的影响

成形压力不同压制阳极的生坯密度和孔隙度不同,导致烧结和还原后阳极基底的密度和孔隙度不同.图 1 是不同压力成形的阳极的密度和孔隙度关系曲线.从曲线可以看到,阳极的密度随成形压力的增大而增大.当单位压力大于 250 MPa 时,随着压力的增大阳极的密度增加趋缓,而孔隙度也变化较小.说明当到达一定压力,生坯很难被进一步压实,压力过大,退模时由于应变恢复容易使阳极基底分层.烧结后阳极的密度变大,孔隙度减小.而还原后阳极的密度又变小,孔隙度增大.还原后阳极的质量损失 12% 左右,与阳极预制坯中 NiO 还原为金属 Ni 造成的质量损失基本一致.

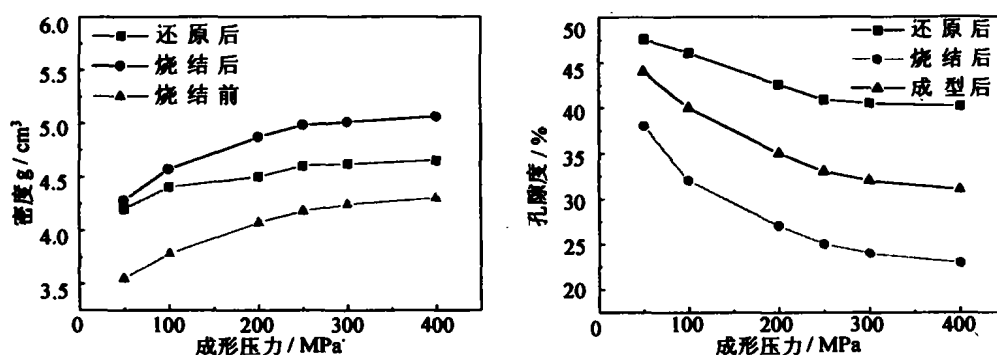


图 1 不同压力成形阳极的密度和孔隙度

取质量分数为 60% 的 NiO,40% 的 SDC 的混合粉末,以 250 MPa 的压力压制成直径为 20 mm、厚度为 1 mm 的阳极圆片,然后分别在不同的烧结温度和烧结时间条件下进行烧结.温度分别为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$;烧结时间分别为 5 h、10 h、15 h.烧结后的阳极 XRD 谱线上只有 NiO 和 SDC 的衍射峰,表明 NiO 和 SDC 之间

没有发生相互反应.随烧结温度的升高和烧结时间的延长,阳极的密度增加,孔隙度减小.烧结温度对阳极的烧结收缩致密化有更明显的影响.

图 2 为阳极还原前后的显微结构 SEM 照片.从图 2 可以明显看出,还原后阳极的显微空洞尺寸变大,孔隙增多.主要是由于 NiO 还原为金属 Ni 导致体积缩小,产生大量的孔隙造成的.其中

较大颗粒是金属 Ni 颗粒,基本连接成一个骨架,起催化和传递电子的作用.而小颗粒的 CeO_2 被包裹在金属 Ni 骨架中间,这样的结构有利于使阳极具有高的电导率和催化活性.

试验发现,压制的阳极在烧结试验过程中易产生细小的裂纹,并且阳极片发生翘曲.分析认为是阳极压制过程中本身存在一定的内应力,在加热过程中加热速度过快,造成受热不均匀而产生

热应力,原本的内应力与热应力的共同作用造成裂纹和翘曲.为了减少和避免裂纹和翘曲,采用缓慢升温 and 包埋处理(就是把阳极用粉料包埋起来),一方面可以在升温的过程中消除内应力,另一方面加热均匀消除热应力,从而可以使阳极的翘曲程度和微裂纹得到显著地改善.其结果参见图 2.



(a) 还原前



(b) 还原后

图 2 阳极还原前后的 SEC 照片(质量分数为 60% 的 NiO;40% 的 SDC 1 300 °C 烧结 10 h)

2.2 阳极的还原

图 3 是热分析仪测定的不同阳极在氢气气氛下的热重 TG 变化曲线,分别代表 NiO 粉末阳极,成形后没有烧结的 NiO- CeO_2 阳极和烧结后 NiO- CeO_2 的阳极.从图中可以看出,三种阳极在加热还原的条件下,TG 曲线上均有一个明显的失重台阶.失重台阶说明在加热还原过程中,NiO 被还原成金属 Ni,导致质量的降低.NiO 粉末阳极还原开始温度比较低,大约在 380 °C 其质量开始明显下降;加入 CeO_2 后的阳极失重的开始温度增高,约在 400 °C 明显失重;经过烧结以后阳极的还原开始温度继续明显升高,在约 460 °C 其质量明显下降.还原温度的升高,说明不同阳极还原的动力学存在明显差异.在 NiO 中加入 CeO_2 ,因为 CeO_2 为非电子和非质子导体,在 NiO 还原过程中有一定的抑制作用;而烧结后阳极的还原温度比没有烧结的阳极温度高,说明烧结后阳极孔隙度降低,阻止氢气在 NiO 粉末表面的吸附和扩

散,从而造成还原温度的升高和速度的变慢.还原过程没有明显的放热峰,说明还原过程是缓慢进行的.从热重曲线分析,烧结后的阳极在 440 °C 左右开始失重,表明开始发生还原反应,到 900 °C 曲线平稳,表明还原完全.

根据热分析结果,选择阳极的还原温度在 850~900 °C.图 4 是在还原装置中经过温度 850~900 °C 不同时间还原处理阳极的衍射图.从图 4 可以看出,还原 1 h 的阳极除了有 CeO_2 和 Ni 的衍射峰外,还有很小的 NiO 的峰存在,说明 NiO 没有完全还原为 Ni,而还原 2 h 的阳极中看不到 NiO 的衍射峰,只有 Ni 和 SDC 的衍射峰,说明阳极已经充分还原.对还原 1 h 的阳极进行第二次还原,其质量仍有损失,而还原 2 h 的阳极第二次还原后质量基本没有变化.表明阳极在 850~900 °C 经过 2 h 的还原处理就可以使得阳极中的 NiO 完全还原成金属 Ni,满足固体氧化物燃料电池的多孔阳极基底的要求.

以改善阳极烧结裂纹和翘曲问题.

(2) 阳极在 850~900 °C 氢气条件下还原 2 h 可以使 NiO 完全还原为金属 Ni.金属 Ni 形成了网状的骨架,SDC 颗粒分布在金属 Ni 骨架之间.制备的多孔阳极可以满足固体氧化物燃料电池支撑阳极基底要求.

3 结论

(1) 采用干压成形方法制备了 Ni-SDC 多孔阳极,成形压力和烧结工艺对制备阳极的密度和孔隙度有一定影响.烧结工艺研究表明,烧结温度对阳极的影响显著.通过缓慢升温 and 包埋烧结可

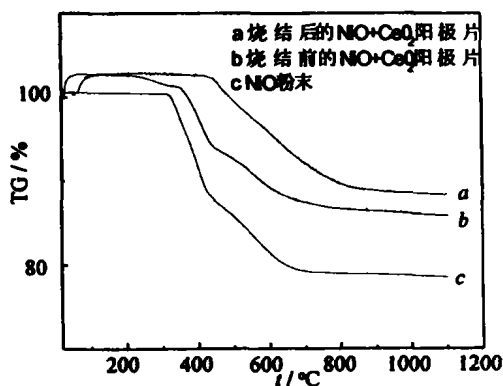


图3 阳极的热重曲线

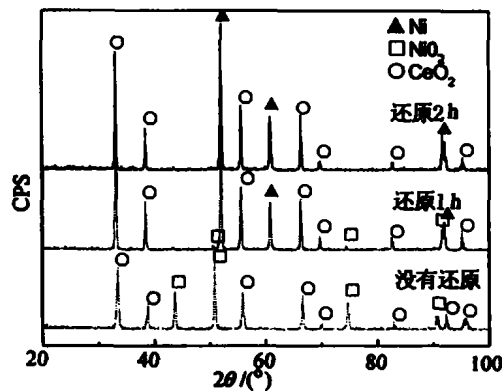


图4 不同时间还原阳极的XRD图

参 考 文 献:

- [1] ZHU B. Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications[J]. Journal of Power Sources, 2001, 93 (1-2): 82-86.
- [2] ZHU B, YANG X T, XU J, *et al.* Innovative low temperature SOFCs and advanced materials[J]. Journal of Power Sources, 2003, 118: 47-53.
- [3] ZHU B. Proton and oxygen ion-mixed-conducting ceramic composites and fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2001, 145: 371-380.
- [4] YOO Youngsung, KON Joonho. Performance of anode-supported SOFC single cells fabricated by slurry coating method and test of a short stack[R]. The Proceedings of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell forum[C], 2002. 191-198.
- [5] SERGE R, AUGUSTIN M. Sprayed thin-film electrolyte in anode-supported cells[A]. The Proceedings of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell forum[C], 2002. 76-81.
- [6] ELVIA Ramirez-Cabrera, ALAN Atkinson. Cu/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} Anodes for intermediate temperature SOFCs[A]. The Proceedings of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell forum[C], 2002. 531-538.
- [7] MESCHKE F, DIAS F J. Porous Ni/TiO₂ substrates for planar solid oxide fuel cell application[J]. Journal of Materials Science. 2001, 36(23): 5719-5728.
- [8] ANDREAS O S, PETER H. Electrochemical behavior of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} CeO₂ SOFC-anode[R]. The Proceedings of the Fifth European Solid Oxide Fuel Cell forum, 2002. 343-350.
- [9] 阎景旺, 董永来. 中温固体氧化物燃料电池阳极基底及负载型电解质薄膜的研制[J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 804-814.

Study on the preparation of Ni-SDC porous anode

SUN Mingtao, SUN Juncai, JI Shijun

(Materials & Technol. Inst., Dalian Maritime Univ., Dalian 116026, China)

Abstract: The porous Ni-SDC cermet, which has been used as the anode for solid-oxide fuel cells (SOFC) are fabricated by dry-pressing process. The effects of the press process and sintering process on the density and porosity were investigated. The microstructure of Ni-SDC cermet were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer. The TG curve that NiO was reduced to Ni was conducted by DSC/TG thermal analyzer. The results show that the NiO has been reduced in H₂ - Ar₂ at 850~900 °C for 2 hour to obtain Ni-SDC cermet. The microstructure and pore distribution of Ni-SDC cermet are homogeneous and the fine SDC grains were uniform dispersed in Ni skeleton network.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell; Ni-SDC anode; sintering; fabrication process