

文章编号 :1006-3471(2007)01-0050-08

Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ 包覆固体氧化物燃料电池 Ni-ScSZ 复合阳极制备及性能表征

刘仁柱, 黄波*, 叶晓峰, 王绍荣, 曹佳弟, 聂怀文, 温廷琰

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 功能陶瓷研究中心, 上海 00050)

摘要: 应用双层流延法制备 Ni-ScSZ 阳极支撑体-ScSZ 电解质复合膜素坯, 经共烧结得到复合膜。以硝酸铈和硝酸钆为原料, 柠檬酸作燃料, 由燃烧合成法制备 Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂(GDC) 包覆的 Ni-ScSZ 阳极。X-射线衍射(XRD)和电子显微镜(TEM 和 SEM)分析显示, Ni-ScSZ 阳极颗粒表面的包覆层是由直径小于 100 nm 的 GDC 微粒构成, 并与 Ni-ScSZ 阳极颗粒紧密烧结在一起。实验表明 2.0% (by mass) GDC 包覆的 Ni-ScSZ 阳极具有较佳的性能, 以其组装的单电池在 850 °C 用 H₂ 或 CH₄ 作燃料的最大功率密度分别是 825 和 848 mW/cm², 而由无包覆的 Ni-ScSZ 作阳极的单电池, 功率密度分别是 584 和 586 mW/cm²。由两种阳极材料组装的单电池, 分别在 700 °C 于 CH₄ 气氛下作长时间发电实验, 发现 2.0% (by mass) GDC 包覆的 Ni-ScSZ 阳极比 Ni-ScSZ 阳极具有较好的抗碳沉积性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池(SOFC); 甲烷氧化; 阳极; 碳沉积; 交流阻抗

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, 简称 SOFC)^[1]的开发研究已在发达国家得到广泛的关注并取得了令人瞩目的成就。其中以美国 Siemens Westinghouse Power 公司的圆筒形电池组最为著名, 该公司的主要成果是以实验数据证明了 SOFC 可以实现高效率 and 长寿命发电, 发电规模达到了 250 kW 级, 是目前世界上最大的装置水平^[2]。除此之外, 欧洲和日本的许多公司、研究所、大学等也均在积极开发研究 SOFC。与国外先进技术相比, 我国在 SOFC 方面的研究还处于初级阶段。其中, 中国科学院上海硅酸盐研究所的燃料电池课题组正在承担国家十五科技攻关项目“5 千瓦级平板型中温 SOFC”的研究, 一个含 58 片单电池的示范堆于 2004 年 4 月开始运行, 工作温度 850 °C, 开路电压达 60.3 V, 最大输出功率 450 W。

SOFC 区别于其它燃料电池的突出特点之一是采用全固态设计, 工作温度高(约 600 ~ 1 000 °C), 它不仅可以使用纯氢, 而且也可以用甲烷(天

然气的主要成分)等碳氢化合物作燃料。对传统的 SOFC 阳极材料(如 Ni-YSZ)除了努力提高它的电学活性外, 还必须考虑甲烷等碳氢化合物在该阳极的碳沉积对材料稳定性和催化活性的影响。碳沉积的起因是 Ni 对碳氢化合物的裂解反应有催化作用, 促使燃料裂解为氢气和单质碳。另一方面, 金属镍和单质碳还有形成合金的可能, 从而导致阳极的体积膨胀, 电极结构遭到破坏。目前已研究开发的碳氢化合物燃料电池阳极系统主要有 (1) Ni-YSZ 加水蒸气^[3-5] (2) 单纯氧化铈^[6-9] (3) 钙钛矿结构复合氧化物系^[10-21] (4) Cu-YSZ 系^[22-25]。其中, 对 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极, 若以甲烷作燃料, 必须严格控制 CH₄/H₂O 比, 该阳极可以有效地催化甲烷的内重整反应, 并避免碳沉积。但内重整反应会造成电解质-电极“三合一”组件温度分布的严重不均匀, 进而导致电极的剥离或“三合一”组件的脆裂, 使 SOFC 的安全稳定运行受到威胁。单纯氧化铈系统在中温下运行可能会由于氧化铈的电子导电率

或者是催化活性不够高而需要借助金属 Ni 来修饰电极. 至于 Cu-YSZ 系, 由于浸入的金属量不多, 致使电子导电率不足, 无论从电极的组分功能还是从结构角度看, 甲烷直接氧化的阳极均有改进的必要. 电子导体 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ 等钙钛矿结构的复合氧化物因具有抗碳沉积能力而被用来作为 SOFC 烃类燃料的阳极, 但以这种材料制成的电极导电性较差, 且强度低容易破碎, 难以成型大面积电极. 基于以上考虑, 本文应用燃烧合成法, 在已烧结的 Ni-ScSZ 阳极孔表面包覆一层 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 颗粒, 这样既不会显著影响阳极的强度和导电性能, 又可降低甲烷在阳极孔表面的碳沉积, 从而提高了 SOFC 的使用寿命.

1 实验过程

用乙醇和丁酮的共沸物作溶剂, 加入粉料 (ScSZ 或 NiO-ScSZ) 粘结剂 (PVB 10% ~ 15%), 分散剂 (三乙醇胺 2% ~ 3%), 造孔剂 (草酸氨 10% ~ 15%) 和增塑剂 (聚乙二醇 6% ~ 9%) 后球磨 4 h 制浆, 经过二次流延制得 Ni-ScSZ 阳极支撑体-电解质 ScSZ 复合膜素坯. 素坯经等静压, 脱脂后于 1450 °C 烧结 3 h, 得到大面积复合膜. 将制成的复合膜片切割成直径 14 mm 的圆片, 备作评价单电池发电性能的基板.

按摩尔比 Gd: Ce = 1: 4 取一定量的 Gd (NO_3)₃ · 6H₂O 和 Ce (NO_3)₃ · 6H₂O 连同化学量比的柠檬酸一起溶于蒸馏水中, 制成 Gd³⁺ 浓度为 2 mol/L 的溶液. 然后将上述制备的 Ni-ScSZ 阳极浸入此溶液, 在低于 200 mPa 真空度下保持 30 min, 待溶液充分浸润 Ni-ScSZ 后, 将其移置于烘箱内 75 °C 烘干, 再转移到预热至 450 °C 的坩埚电炉内稍停片刻, 而后升温至 600 °C, 保温 2 h, 重复上述步骤数次, 即得 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 包覆的 Ni-ScSZ 阳极.

应用固相法合成 ($\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}$)_{0.9}MnO₃, 然后, 把它与松油醇混合配成浆料, 经丝网印刷沉积到电解质 ScSZ 上, 于 1200 °C 下烧结 2 h 而成 PCM 阴极, 与 Ni-ScSZ/ScSZ 组合构成 Ni-ScSZ/ScSZ/PCM 单电池.

将上述单电池密封于 Al₂O₃ 管的一端, 管内通 H₂ 或者 CH₄, 管外通 O₂, 测试其放电的 I ~ V 曲线及复数阻抗谱. 电池性能测试温度 700 ~ 850 °C, 使用 IM6e 电化学工作站 (Zahner-Elektrik GmbH

FRG, Germany). 用 D/max-3A 型 X-射线衍射仪 (XRD, CuK α) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM2010 型) 分别分析、观察合成粉体的相组成及其微观形貌; XRD、扫描电子显微镜 (SEM, PHIL IPS515 型) 和 X-射线能量散射分析谱 (EDAX) 表征阳极表面及阳极孔隙内表面的结构、组成和形貌.

2 结果与讨论

2.1 燃烧合成 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 粉体的表征

图 1 给出以硝酸钆和硝酸铈为原料, 柠檬酸作燃料制备的 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 粉体 (经 500 ~ 900 °C 下煅烧 2 h) 的 X-射线衍射分析谱图. 由图可见, 燃烧合成的粉体经煅烧后成单一的 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 相. 根据 Scherrer 公式:

$$D = 0.89\lambda / (B \cos\theta) \quad (1)$$

D 是晶粒尺寸, λ 为铜靶的衍射波长 (0.154 056 nm), B 为校正过的衍射峰的半峰宽, θ 为衍射峰的位置 (2θ). 算得 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 粉体在 600 °C 煅烧 2 h 后晶粒尺寸为 49.84 nm, 于 900 °C 煅烧 2 h 后尺寸为 107.5 nm. 图 2 示出经 600 °C 煅烧 2 h 后粉体的 TEM 照片, 可见该燃烧合成的粉体为纳米级的超细 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$.

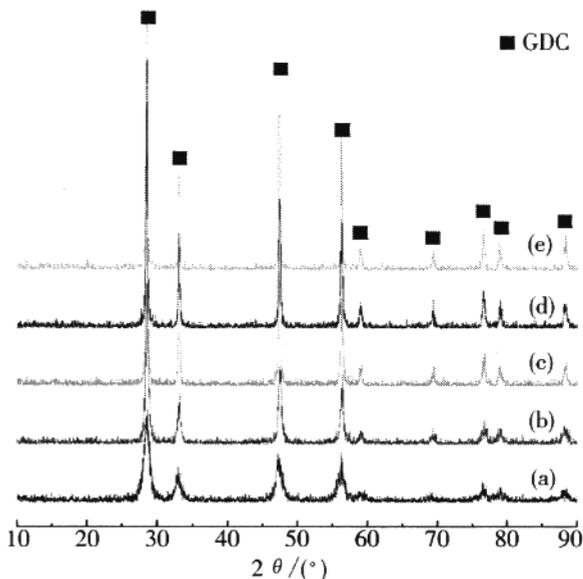


图 1 不同温度热处理的 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ 粉体的 X-射线衍射分析谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ obtained from gel precursor with different heat treatment temperature/°C (a) 500 (b) 600 (c) 700 (d) 800 and (e) 900

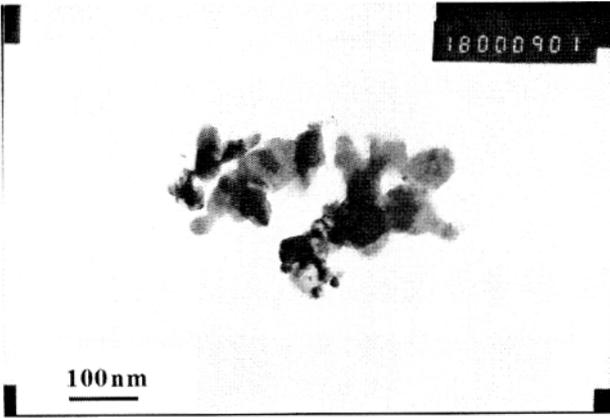


图2 燃烧合成的 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 粉体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM image of the combustion-synthesized $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ powder calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

2.2 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 包覆层的 XRD 和 SEM 分析

图 3、图 4 分别示出经 2.0% (by mass) GDC 包覆的 Ni-ScSZ 阳极(以下均用 GDC-Ni-ScSZ 阳极表示)表面的 XRD 谱图和 Ni-ScSZ 阳极及 GDC-Ni-ScSZ 阳极断面的微观形貌. 由图 3 可见 ,包覆 GDC 的 Ni-ScSZ 阳极出现了微弱的 GDC 衍射峰 ,说明该阳极材料孔表面有少量的 GDC 成分存在. 图 4 显示 ,包覆前的 Ni-ScSZ 颗粒能较好地烧结在一起 ,表面光滑 (a) ,而包覆 GDC 后 ,则其 Ni-ScSZ 颗粒相互密集并且表面被许多细小的 GDC 微粒裹覆. 这是因为 GDC 的烧结温度仅为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 ,而燃烧反应过程的温度一般可达 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高 ,反

应瞬间放出的热量足以使细小的 GDC 颗粒与 Ni-ScSZ 的颗粒烧结在一起 ,形成坚固的包覆层.

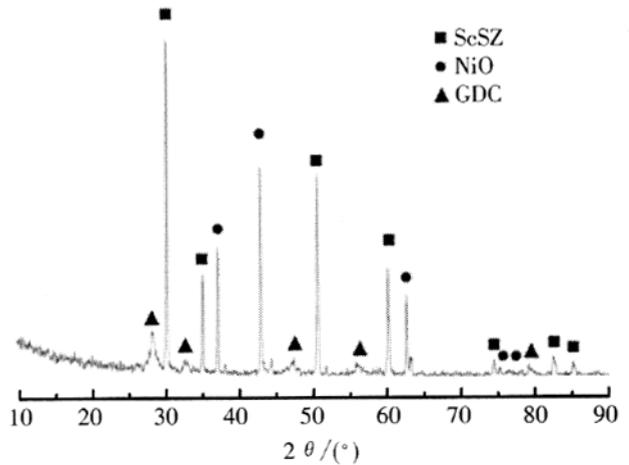
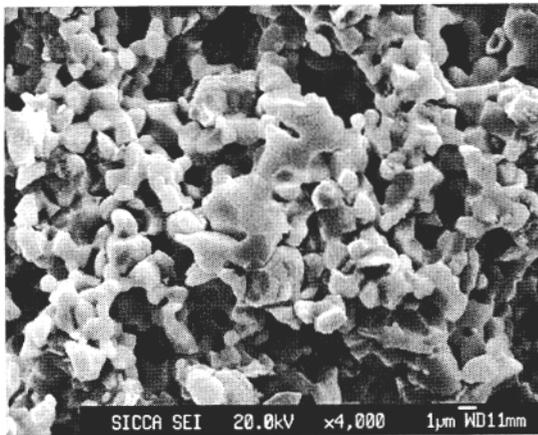


图3 GDC-Ni-ScSZ 阳极的 X-射线衍射分析谱图

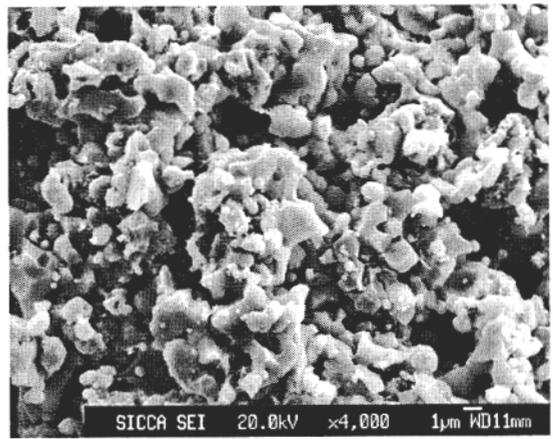
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the 2.0% (by mass) $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ coated Ni-ScSZ anode sintered at $600\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 单电池发电实验

图 5 和图 6 分别给出以 Ni-ScSZ 和 GDC-Ni-ScSZ 为阳极的单电池用氢气或甲烷作燃料于不同温度下的 $I \sim V$ 曲线和功率密度曲线. 据图 5 ,对以 Ni-ScSZ 作阳极的单电池 ,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下 ,其最大的功率密度依次是 584 、 466 、 345 和 212 mW/cm^2 (氢) 和 586 、 352 、 251 和 205 mW/cm^2 (甲烷) ;而以 GDC-Ni-ScSZ 作阳极的单电池 (图 b) ,与上述温度相对应的最大的功率密



a



b

图 4 Ni-ScSZ 阳极(a)和 GDC-Ni-ScSZ 阳极(b)断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM cross-sectional micrographs of the Ni-ScSZ anode(a) and GDC-Ni-ScSZ anode(b)

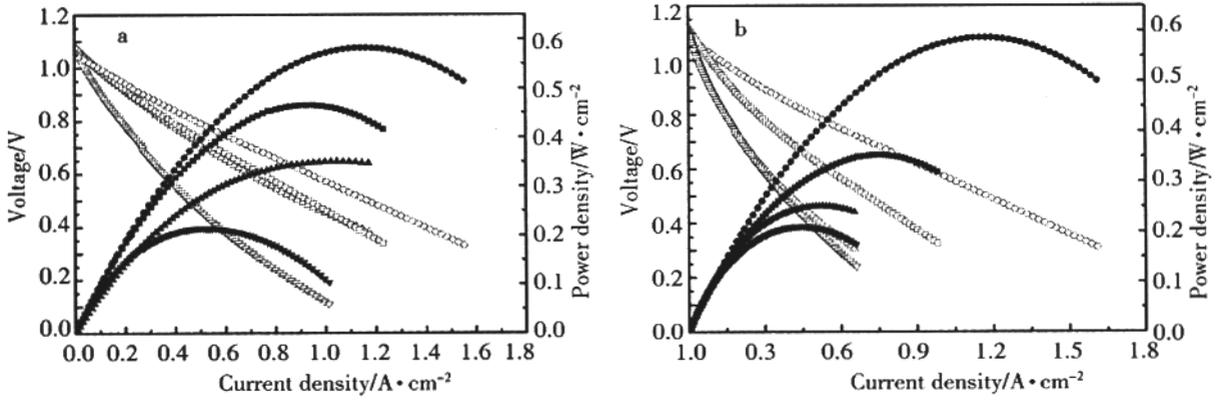


图 5 以 Ni-ScSZ 为阳极的单电池用氢气 (a) 或甲烷 (b) 作燃料于不同温度下的 $I \sim V$ 曲线和功率密度曲线
 Fig. 5 $I \sim V$ curves and variation of the power density with current density for a SOFC with Ni-ScSZ anode by using humidified hydrogen (a) or methane (b) full running at different temperature
 ○, ●) 850 °C, □, ■) 800 °C, ▲, △) 750 °C, ▼, ▽) 700 °C

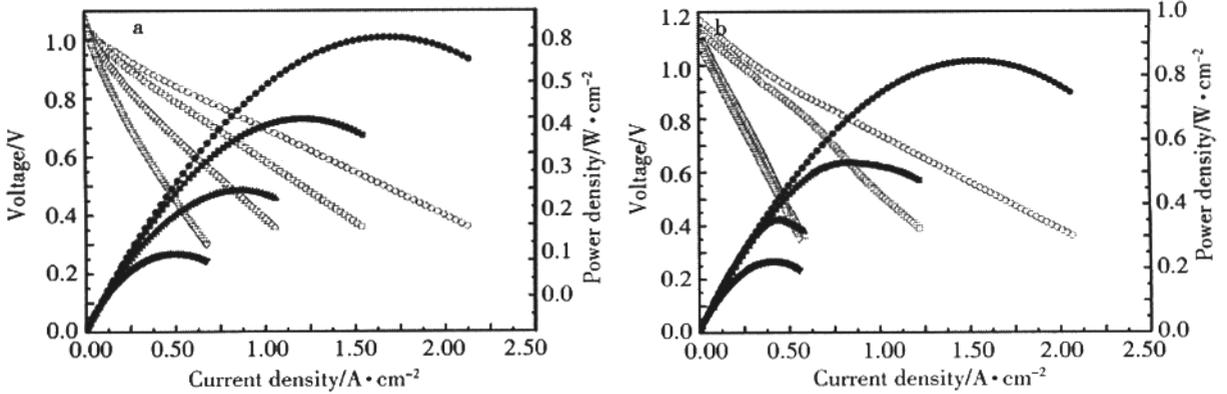


图 6 以 GDC-Ni-ScSZ 作阳极的单电池用氢气 (a) 或甲烷 (b) 作燃料于不同温度下的 $I \sim V$ 曲线和功率密度曲线
 Fig. 6 $I \sim V$ curves and variation of the power density with current density for a SOFC with GDC-Ni-ScSZ anode using humidified hydrogen (a) or methane (b) full running at different temperature
 ○, ●) 850 °C, □, ■) 800 °C, ▲, △) 750 °C, ▼, ▽) 700 °C

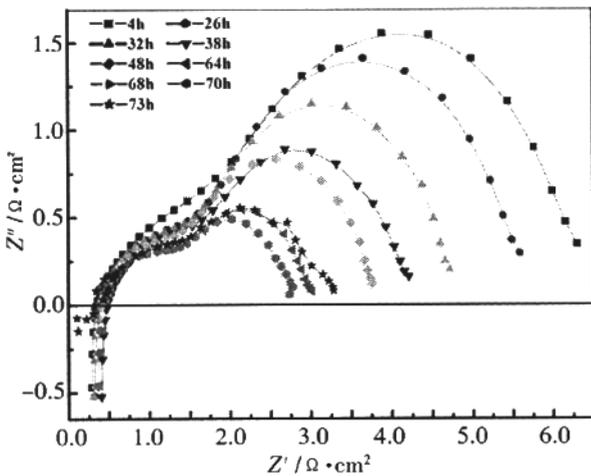


图 7 以 Ni-ScSZ 为阳极的单电池用 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ 作燃料于 700 °C 开路状态下衰变过程电化学阻抗谱
 Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of aging process for the Ni-ScSZ anode under open circuit using 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ full at 700 °C

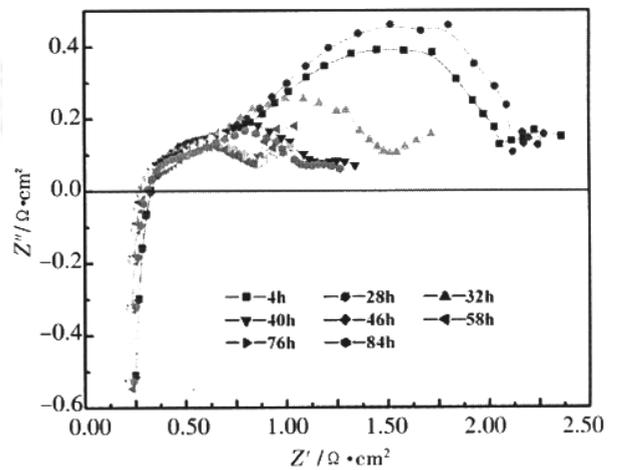


图 8 以 GDC-Ni-ScSZ 作阳极的单电池用 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ 作燃料于 700 °C 开路状态下衰变过程电化学阻抗谱
 Fig. 8 Electrochemical impedance spectra of aging process for the 2.0% (by mass) GDC coated Ni-ScSZ anode under open circuit using 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ full at 700 °C

度分别是 825、602、398 和 238 mW/cm^2 (氢) 和 848、529、350 和 224 mW/cm^2 (甲烷). 显然 ,GDC 在 Ni-ScSZ 表面的包覆极大地改善了该电极的电化学性能. 电化学交流阻抗谱实验也证实了这一点 ,即 Ni-ScSZ 阳极经过了 GDC 纳米颗粒包覆以后 ,其电池阻抗仅为包覆前的一半 ,说明 GDC 的存在加快了三相界面或气体/阳极/电解质三相接触点反应区的扩散 ,降低了阳极极化电阻 ,提高了阳极性能.

2.4 单电池稳定性实验

图 7、图 8 分别是以 Ni-ScSZ 和 GDC-Ni-ScSZ 作阳极甲烷为燃料的单电池在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下经不同时间运行后的交流阻抗图. 如图可见 ,对 Ni-ScSZ 阳极 经过 72 h 运行后 ,该电池的性能急剧下降 ;而对 GDC-Ni-ScSZ 阳极 则经 84 h 运行后 ,其性能方

呈略微下降. 扫描电子显微镜和 X-射线能量散射分析谱(EDAX)分别表明(图略) ,在靠近 Ni-ScSZ 阳极表面有较大量的碳沉积 ,且 Ni-ScSZ 阳极/ScSZ 电解质界面有微量的碳沉积(图 9) ,而对 GDC-Ni-ScSZ 阳极则仅在该表面附近出现少量的碳沉积 ,且 GDC-Ni-ScSZ/ScSZ 电解质界面几乎没有碳沉积(图 10) ,可见这一阳极具有较好的抗碳沉积性能.

3 结 论

1) 以硝酸铈和硝酸钆为原料 ,柠檬酸作燃料 ,应用燃烧合成法制备了 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ (GDC) 粉体 ,其颗粒尺寸为纳米级($< 100 \text{ nm}$) ;

2) 在 Ni-ScSZ 阳极表面包覆 GDC 颗粒. 包覆层中 GDC 颗粒与 Ni-ScSZ 的颗粒紧密结合 ;

3) GDC-Ni-ScSZ 阳极具有较佳的电化学性能 ,

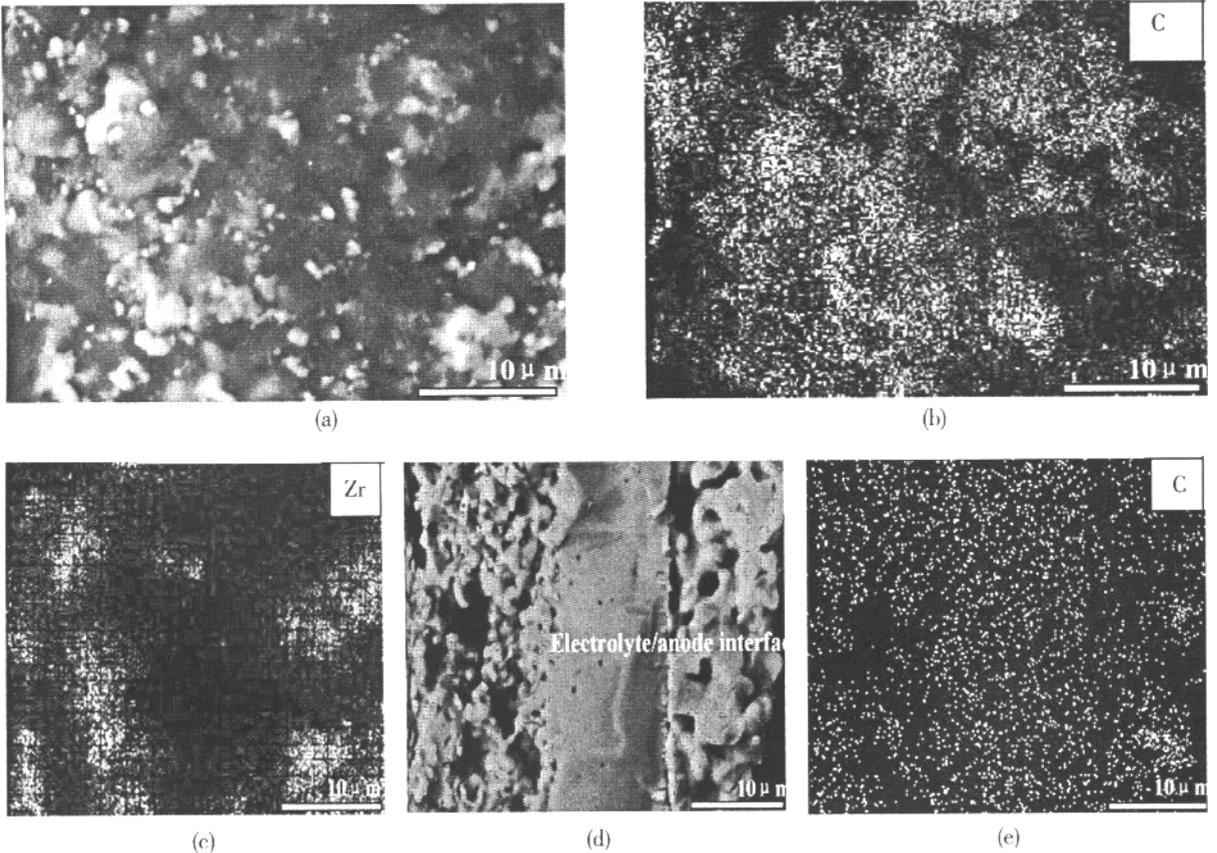


图 9 以 Ni-ScSZ 作阳极的单电池用湿润甲烷作燃料于 700 $^{\circ}\text{C}$ 开路状态下工作 73h 后的电子探针显微分析(EPMA) a)阳极自由面的 SEM 图像 ,b)阳极自由面的 C 沉积 ,c)阳极自由面的 Zr 沉积 ,d)阳极/电解质界面的 SEM 图像 ,e)阳极/电解质界面上的 C 沉积

Fig. 9 Electron probe microscopic analysis(EPMA) of the Ni/ScSZ anode operated by using humidified methane fuel under open circuit at 700 $^{\circ}\text{C}$ for 73 h

a) SEM image of the anode free surface , b) C mapping of the anode free surface , c) Zr mapping of the anode free surface , d) SEM image of anode/electrolyte interface , e) C mapping of anode/electrolyte interface

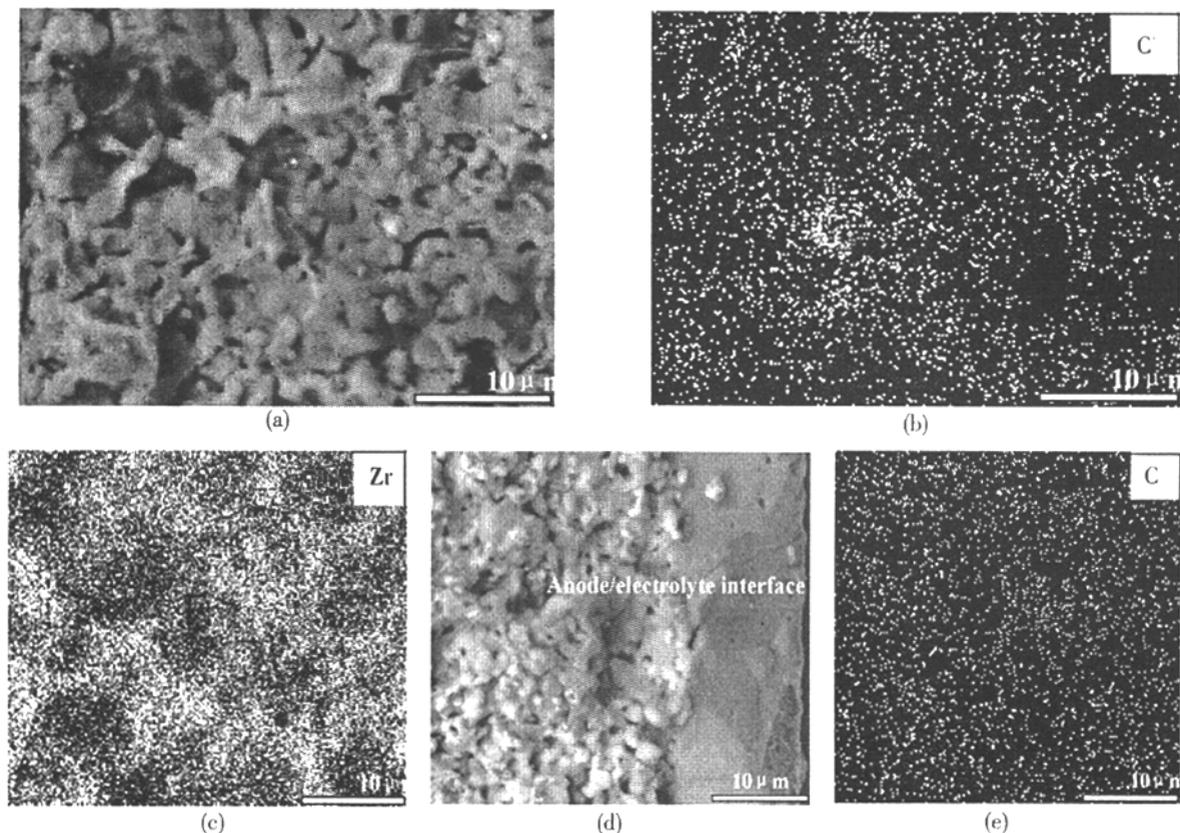


图 10 以 GDC-Ni-ScSZ 作阳极的单电池用湿润甲烷作燃料中 700°C 开路状态下工作 73h 后的电子探针显微分析(EPMA) a) 阳极自由面的 SEM 图像 b) 阳极自由面的 C 沉积 c) 阳极自由面的 Zr 沉积 d) 阳极/电解质界面的 SEM 图像 e) 阳极/电解质界面的 C 沉积

Fig. 10 Electron probe microscopic analysis (EPMA) of GDC-Ni-ScSZ anode operated by using humidified methane fuel under open circuit at 700°C for 84h a) SEM image of the anode free surface, b) C mapping of the anode free surface, c) Zr mapping of the anode free surface, d) SEM image of anode/electrolyte interface, e) C mapping of anode/electrolyte interface

该组成的单电池用 H_2 或 CH_4 作燃料在 850°C 下最大的功率密度分别是 825 和 $848 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 而以 Ni-ScSZ 作阳极的单电池, 在相同的原料和温度下功率密度分别是 584 和 $586 \text{ mW}/\text{cm}^2$;

4) GDC-Ni-ScSZ 阳极具有较好的抗碳沉积性能, 经过 84 h 运行后, 其性能方略微下降。

参考文献 (References):

- [1] Yi B L. Fuel cell—principle, technology and application[M]. Beijing :Chemical Industry Press, 2003.
- [2] Steve Herring. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Almquist Lecture 2004[C/OL], http://nuclear.inel.gov/papers-presentations/almquist_lecture3-25-04.pdf.
- [3] Ihara M, Yokoyama C, Abudula A, et al. Effect of the steam-methane ratio on reactions occurring on Ni/Yttria-stabilized zirconia cermet anodes used in solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 146(7) 2481-2487 (1999).
- [4] Takeguchi T, Furukawa S, Inoue M. Hydrogen spillover from NiO to the Large Surface area CeO_2 - ZrO_2 -Solid solutions and activity of the Ni/ CeO_2 - ZrO_2 Catalysts for partial oxidation of methane[J]. J Catalysis, 2001, (14-24):202.
- [5] Jiang S P, Duan Y Y, Love J G. Fabrication of high-performance Ni/ Y_2O_3 - ZrO_2 cermet anodes of solid oxide fuel cells by Ion Impregnation[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(9): A1175-A1183.
- [6] Takahashi T, Iwahara H, Suzuki Y. Proceedings of 3rd international symposium on fuel cells, Bruxelles 16-20-

- VI 1969 , Bruxelles , Presses Academiques Europeennes , 113-119.
- [7] Steele B C H , Kelly I , Middleton H , et al. Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors[J]. Solid State Ionics , 1988 , (28-30) :1547.
- [8] Olga A Marina , Carsten Bagger , Soren Primdahl , et al. A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode : preparation and performance [J]. Solid State Ionics , 1999 , 123 :199.
- [9] Perry Murray E , Tsai T , Barnett S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode[J]. Nature , 1999 , 400 :649-651.
- [10] Hui S , Petric A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells[J]. Journal of European Ceramic Society 2002 22 :1673-1681.
- [11] Marina O A , Canfield N L , Stevenson J W , et al. Thermal , electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate[J]. Solid State Ionics 2002 , 149 :21-28.
- [12] Fagg D P , Kharton V V , Kovalevsky A V , et al. The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials[J]. Journal of European Ceramic Society , 2001 , 21 :1831-1835.
- [13] Lepe F J , Urban F J , Mestres L , et al. Synthesis and electrical properties of new rare-earth titaniumperovskites for SOFC anode applications[J]. Journal of Power Sources , 2005 , 151 :74-78.
- [14] Irvine J T S , Slater P R , Kaiser A , et al. Optimisation of perovskite titanates and niobates as anode materials for SOFCs[C]. Lucerne/Switzerland : 4th European SOFC Forum , 2000 :471- 478.
- [15] Wang S , Jiang Y , Zhang Y , et al. Electrochemical performance of mixed ionic-electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell[J]. Solid State Ionics , 1999 , 120 :75-84.
- [16] Sauvet A L , Fouletier J , Gaillard F , et al. Surface properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-δ} for a solid oxide fuel cell under methane at intermediate temperature[J]. Journal of Catalysis , 2002 , (25-34) : 209.
- [17] Sfeir J. LaCrO₃-based anodes : stability considerations [J]. J Power Sources , 2003 , 118 :276.
- [18] Huang Y H , Dass R I , Xing Z L , et al. Double perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Science , 2006 312 :254-257.
- [19] Tao S , Irvine J T S. Synthesis and characterization of (La_{0.75} Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} , a redox-stable , efficient perovskite anode for SOFCs[J]. J Electrochem Soc , 2004 , 151 :A252.
- [20] Jiang S P , Chen X J , Chan S H , et al. La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics , 2006 , 177 :149-157.
- [21] Lepe F J , Fernández-Urbán J , Mestres L , et al. Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications[J]. J Power Sources , 2005 , 151 :74-78.
- [22] Park S , Vohs J M , Gorte R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell[J]. Nature , 2000 , 404 :265-267.
- [23] Lu C , Worrell W L , Wang C , et al. Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels[J]. Solid State Ionics , 2002 , (152-153) :393-397.
- [24] Kim H , Lu C , Worrell W L , et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc , 2002 , 149 (3) :A247-A250.
- [25] Gorte R G , Kim H , Vohs J M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon [J]. Power Sources , 2002 , 106 :10-15.

Fabrication and Performance of Ni-ScSZ Cermet Anode Modified by Coating with $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ for a SOFC

LIU Ren-zhu , HUANG Bo * , YE Xiao-feng , WANG Shao-rong ,
CAO Jia-di , NIE Huai-wen , WEN Ting-lian
(*Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences (SICCAS) ,
Shanghai 200050 , China*)

Abstract : A Ni-scandia-stabilized zirconia (Ni-ScSZ) cermet anode modified by coating with nano-sized gadolinium-doped ceria (GDC , $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$) was prepared using a simple combustion process for the solid oxide fuel cell (SOFC) running on methane fuel. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) indicated that the surface of Ni-ScSZ was coated by nano-sized GDC particles ($< 100\text{nm}$). Single cell testing showed that the 2.0% (by mass) GDC-coated Ni-ScSZ anode had better performance. The highest power densities of the cell with this anode were 825 and 848 mW/cm^2 at 850 $^{\circ}\text{C}$ in humidified hydrogen and methane , respectively , whereas the corresponding values were 584 and 586 mW/cm^2 for the cell with Ni-ScSZ anode. Electrochemical impedance spectra (EIS) illustrated that the cell with Ni-ScSZ anode exhibited far greater impedances than the cell with 2.0% (by mass) GDC-coated Ni-ScSZ anode. Then the short-term stability for the cells with the Ni-ScSZ and 2.0% (by mass) GDC-coated Ni-ScSZ anodes in 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ at 700 $^{\circ}\text{C}$ was checked over a relative long period of operation. No significant degradation in performance has been observed after 84 h of cell testing when 2.0% (by mass) GDC-coated Ni-ScSZ anode was exposed to 97% $\text{CH}_4/3\% \text{H}_2\text{O}$ at 700 $^{\circ}\text{C}$. Very little carbon was detected on the anodes , suggesting that carbon deposition was limited during cell operation.

Key words : solid oxide fuel cell (SOFC) ; methane oxidation ; anode ; carbon deposition ; electrochemical impedance spectroscopy