

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.06.018

二硫化钼作为固体氧化物燃料电池阳极的制备和性能研究

侯兆雨, 王中旭, 杨莉莉, 曾凡蓉, 王绍荣

(中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 通过 XRD 表征了不同气氛中热处理后二硫化钼(MoS_2)粉体的成分, 采用直流四端子法测试了材料的电导率, 利用丝网印刷法和还原气氛烧结制备了阳极, 按质量比 9 : 1 混合 MoS_2 和 Sc_2O_3 稳定 ZrO_2 (SSZ)粉体作为复合阳极材料, SSZ 作为电解质, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ 与 SSZ 混合作为复合阴极材料制备电解质支撑的单电池, 测试了其电化学性能。结果表明: MoS_2 在 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中可以稳定存在, 在 850 °C、50% $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ 气氛中电导率为 $4.50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在 850 °C 下, H_2 、250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中单电池最大功率密度分别为 $21.32 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $23.07 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并且在含硫气氛中放电时表现出良好的稳定性。

关键词: 二硫化钼; 复合阳极材料; 抗硫中毒

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)06-0810-09

The Preparation and Performance of Molybdenum Disulfide as Anode of Solid Oxide Fuel Cells

HOU Zhaoyu, WANG Zhongxu, YANG Lili, ZENG Fanrong, WANG Shaorong

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: The composition of molybdenum disulfide (MoS_2) powder after heat treatment in different atmospheres was characterized by XRD, the conductivity of the materials was tested by direct current four-terminal method. Scandia stabilized zirconia (SSZ) electrolyte supported single cell was prepared with MoS_2 -SSZ mixture (mass ratio 9 : 1) as anode material and $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ as cathode material. The anodes were prepared by screen printing and sintering in inert atmosphere. The electrochemical performance of the single cells was tested with the mixture of 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ as fuel. The results show that MoS_2 can exist stably in 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$, and its conductivity was $4.50 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in 50% $\text{H}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ at 850 °C. The maximum power densities of the single cell in H_2 and 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ were $21.32 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $23.07 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 850 °C, respectively, and good stability was shown when the cells were working in a sulfur-containing atmosphere.

Key words: molybdenum disulfide; composite anode materials; resistance to sulfur poisoning

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种高效、环保的新型能量转化技术, 其具有对燃料气不挑剔, 可以直接使用含有多种成分的化石燃料的优点, 引起人们的广泛关注^[1,2]。特别是我国的能源资源禀赋是富煤缺油少气, 因此以煤基气体燃料供 SOFC 发电既可以减少对于燃料重整或净化的复杂步骤, 也可以直接使用一些廉价的燃料气来降

低成本。然而, 由于煤气固有的高硫特征, 对于 SOFC 阳极的抗硫性能提出了特别的要求。

传统的阳极材料 Ni-YSZ(Y_2O_3 稳定 ZrO_2)在含硫气氛中会被毒化, 导致单电池性能的衰减, 不满足其需求^[3]。针对此问题, 国内外学者进行了研究, 通过改进传统阳极 Ni-YSZ 或开发新型阳极材料减少或抑制阳极的硫中毒现象。Yang^[4]等将 Nb_2O_5 涂覆到 Ni-YSZ 阳极在 50 ppm H_2S 的燃料中显示出耐硫性。对氧化铌的分析表明, 氧化铌涂

收稿日期: 2019-06-03。

修订日期: 2019-07-11。

基金项目: 国家自然科学基金(51672297, 51836004)。

通信联系人: 王绍荣(1964-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2019-06-03.

Revised date: 2019-07-11.

Correspondent author: WANG Shaorong (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: srwang@cumt.edu.cn

覆的 Ni-YSZ 阳极的耐硫性增强是由于氧化铈在含硫燃料中转化为相应的硫化铈。在钛酸盐型氧化物中, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 与 YSZ 以质量比 1:1 混合作为复合阳极材料, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 燃料气为纯甲烷时, 最大功率密度为 $2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 当燃料气中加入 $20\%\text{H}_2\text{S}$ 后, 最大功率密度提高到 $450\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。其中, H_2S 不是单纯的燃料转化, 它与甲烷的相互作用加快了 LST-YSZ 阳极催化过程^[5]。Vincent^[6]等人通过固相合成法制备 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.45}\text{Ba}_{0.15}\text{TiO}_3$ (LSBT) 阳极材料, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 燃料气为干 H_2 时, 性能较差, 改变燃料气为 $\text{CH}_4+0.5\%\text{H}_2\text{S}$ 时, 最大功率密度提高了近两倍, 燃料气为干 $\text{H}_2+0.5\%\text{H}_2\text{S}$ 时, 最大功率密度进一步提升, 燃料气中的 H_2S 似乎对反应起着促进作用, 最终提高了电极反应活性。Liu^[7]等表明具有烧绿石结构的 $\text{Gd}_2\text{Ti}_{1.4}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_7$ 阳极材料在含硫燃料中表现出良好的耐受性。在 $950\text{ }^\circ\text{C}$, $10\%\text{H}_2\text{S}$ 和 $90\%\text{H}_2$ 的混合气氛中, 极化阻抗仅 $0.2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 最大功率密度达到 $342\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且连续工作 6 天未出现性能衰减, 该材料对硫化氢的氧化具有良好的催化活性。Liu^[8]等人采用过渡金属硫化物作为新型阳极材料, 通过丝网印刷法制备单电池, 分析了 MoS_2 和 Pt 分别做阳极时的性能变化, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2S 气氛中, 虽然两个电池的最大电流密度几乎相同, 但对应的最大功率密度分别为 $24.9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $15.4\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在低电流密度区, Pt 的电极电位消耗更高, 表明 MoS_2 比 Pt 的催化活性高。添加 Au 与 MoS_2 做复合阳极, 电池性能进一步提升^[9]。廖^[10]等人通过溶胶凝胶法制备 Co-Mo 二硫化物阳极, 通过不同 Co/Mo 配比, 在保证电导率高的同时催化剂具有优越的耐硫性能。张^[11-13]等通过水热法制备 Co_9S_8 及 $(\text{Co}, \text{Ni})_8\text{S}_9$, 并且与 MoS_2 混合作为复合阳极材料, 在含硫气氛中进行电化学性能的测试, 表现出良好的性能, 通过恒流放电测试表明, 单电池在含硫气氛中可以稳定运行。

本文采用直流四端子法测量了高温下不同气氛中 MoS_2 样品的电导率, 并结合 MoS_2 粉体在高温下不同气氛中处理后的表征结果, 研究 MoS_2 在高温下的导电类型和机理。将 MoS_2 作为 SOFC 阳极材料, 测试了单电池在 H_2 、 $250\text{ ppm H}_2\text{S}$ – H_2 气氛中的电化学性能。

1 实验方法

1.1 粉体表征

MoS_2 粉体采用商业产品(国药), 称取 1.0 g 粉

体, 放置于 Al_2O_3 板上, 放入管式炉中, 先用 N_2 在室温下吹扫 1 h , 排除石英管内空气。随后通入所需气氛, 常温下吹扫 30 min 后开始升温, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在所需温度下保温 10 h 后降温, 待管式炉降到室温后, 通入 N_2 吹扫 30 min 后取出粉体, 对其进行 XRD 测试表征。

1.2 MoS_2 样品条/片制备

将二硫化钼粉体进行干压成型, 压强为 300 MPa 。干压后的样品经过 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结(埋烧), 气氛为 N_2 , 得到尺寸为 $26.56\text{ mm}\times 5.00\text{ mm}\times 2.34\text{ mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)的条状样品及 $\Phi 25\text{ mm}$ 、厚度约为 1 cm 的片状样品。

1.3 单电池制备

电解质制备: SSZ 采用商业产品(第一稀元素化学工业株式会社)。称取一定质量 SSZ 粉体, 加入其质量 3% 的 PVB、适量酒精放置于研钵中进行充分研磨, 手磨至酒精全部挥发, 取 $0.6\text{--}0.7\text{ g}$ 粉体倒入模具中干压成型, 压强为 300 MPa 。干压后的电解质片于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h , 得到 $\Phi 20\text{ mm}$, 厚度约为 0.40 mm 的致密电解质片。

阴极制备: LSM 采用商业产品($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$) $_{0.98}\text{--MnO}_3$ (青岛天尧), 将 LSM 与 SSZ 粉体按质量比 7:3 混合, 加入其质量 5% 淀粉及 70% 的乙基纤维素和松油醇($m(\text{LSM}+\text{SSZ}):m(\text{乙基纤维素}+\text{松油醇})=10:7$)放置于研钵中充分研磨, 制备阴极浆料。采用丝网印刷法将浆料丝印到电解质的一侧, 待电极干后, 于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 得到半电池。

阳极制备: 将 MoS_2 与 SSZ 按质量比 9:1 混合, 加入其质量 5% 淀粉及 70% 的乙基纤维素和松油醇($m(\text{MoS}_2+\text{SSZ}):m(\text{乙基纤维素}+\text{松油醇})=10:7$)放置于研钵中充分研磨, 制备阳极浆料。采用丝网印刷法将浆料丝印到电解质另一侧, 于 N_2 气氛, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 4 h , 得到 $\text{MoS}_2\text{--SSZ/SSZ/LSM--SSZ}$ 单电池。

1.4 测试

采用德国布鲁克(Bruker)公司的 /D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 利用 Cu 靶 Ka 辐射对粉体的相结构进行分析, 扫描速度 $10\text{ }^\circ/\text{min}$, 最小步长 0.0001 ° , 扫描角度 $10\text{--}80\text{ }^\circ$ 。

采用法国 Bio-Logic 公司 HCV-3048 型电化学工作站进行电导率及单电池电化学性能测试。其中, 电导率测试按照下述步骤进行: 先用 N_2 在室温下吹扫 1 h , 排空 Al_2O_3 管内空气, 随后通入测试气氛, 常温下吹扫 30 min 后开始升温。升温速率为: $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $94\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 30 min , 随后

3 °C/min 升温至 260 °C 并保温 30 min, 最后 3 °C/min 升温至 850 °C, 待温度稳定后, 开始测试 I-V 曲线。实验过程中, 不同氢分压气氛中测试氢气和保护气(氮气(普氮)或硫化氢(500 ppm H₂S-N₂))的总流量为 100 mL/min, 氢含量由低到高, 温度由高温到低温测试, 每个温度点取三组数据, 每组数据间隔 10 min, 降温速率为 5 °C/min。

采用美国赛默飞世尔(Thermo Fisher)公司的/ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 对样品的表面进行元素种类及化学态分析, 对样品进行宽谱扫描, 并窄扫 Mo、S 元素。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1(a)是 MoS₂ 在 850 °C, 不同气氛下煅烧 10 h 后的 XRD 图谱。由图可知: MoS₂ 粉体在高纯氩、普氮、100 ppm H₂-N₂ 气氛中检测出 MoO₂ 的衍射峰, 说明在高温下, MoS₂ 在几百 ppm 氧中会被氧化, 生成 MoO₂; 但是随着气氛中氧含量的减小, MoO₂ 的衍射峰减弱, 也说明 MoS₂ 对氧的

存在比较敏感。氮气和氩气的制备来源于空气的深冷分离, 所以含有微量的氧气, 其可能与硫化物反应生成氧化物, 当有少量氢气(如 100 ppm)时, 高温下氢气会率先与微量氧气反应生成水蒸气, 但水蒸气也可能与硫化物发生反应: $2\text{H}_2\text{O} + \text{MoS}_2 = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$; 由此可以解释 100 ppm H₂-N₂ 气氛中热处理后能检测出 MoO₂ 衍射峰的行为。但是可以预料, 当氢气浓度增加时, 氧化物可能变得不稳定。

图 1(b)是在不同温度下, MoS₂ 在 N₂ 气氛下煅烧后的 XRD 图谱。由图可知, 在 850 °C, N₂ 气氛中煅烧 10 h 后, 出现了 MoO₂; 随后提高煅烧温度, 在 1050 °C 下煅烧 4 h 后, 发现 MoO₂ 的衍射峰变强, 说明温度对 MoS₂ 也存在影响。提高煅烧温度, 加快 MoS₂ 被氧化的速度。

图 1(c)是 MoS₂ 在 850 °C, 不同气氛下煅烧 10 h 后的 XRD 图谱。由图可知: MoS₂ 粉体在 50% H₂-N₂、H₂ 气氛中检测出 Mo 的衍射峰。说明, MoS₂ 在高温下, 会被氢气还原生成 Mo 单质; 对于粉体而言, 其比表面积大, 容易跟测试气氛达到热力学平衡, 随着气氛中氢含量的增大, Mo 的

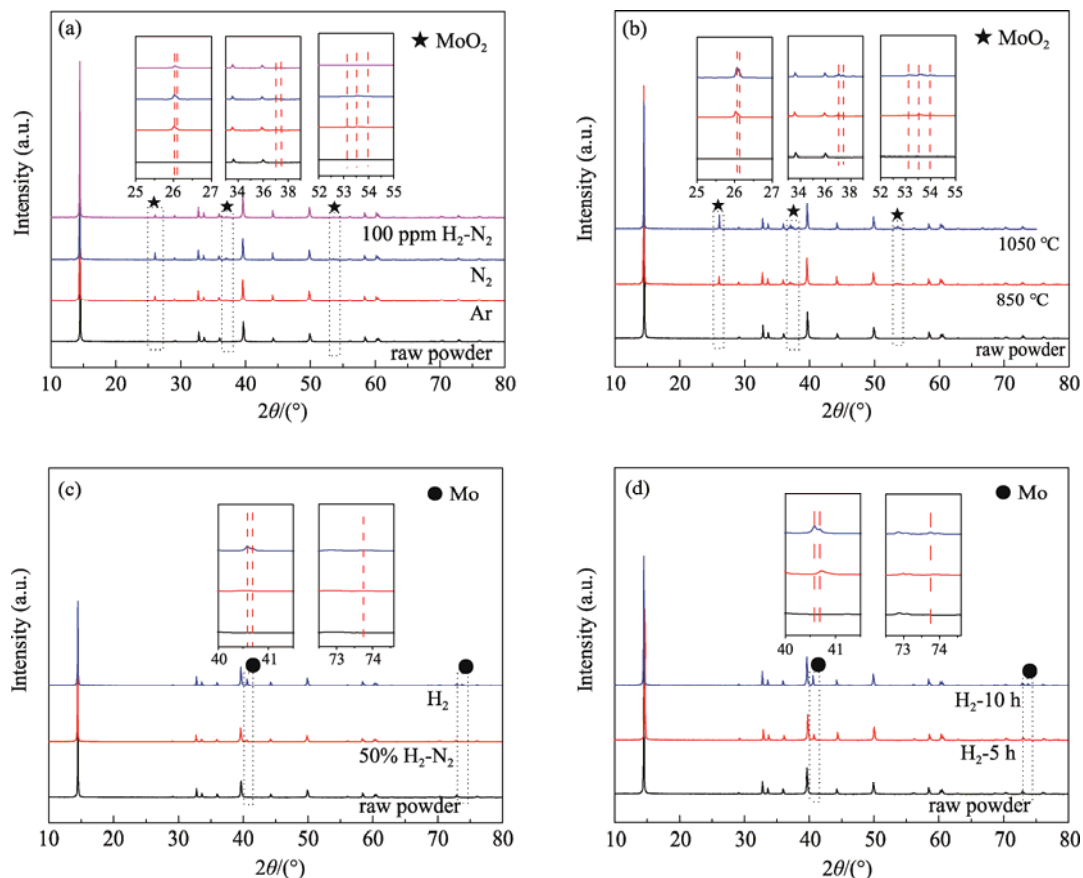


图 1 MoS₂ 在 850 °C, 不同气氛下煅烧后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MoS₂ calcined at 850 °C in different atmospheres
(a) Ar, N₂, 100 ppm H₂-N₂; (b) N₂; (c) 50% H₂-N₂, H₂; (d) H₂

衍射峰变强,也说明气氛中氢的含量对 MoS_2 粉体有影响。

图 1(d)是 MoS_2 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 气氛下煅烧不同时间的 XRD 图谱。由图可知,随着煅烧时间的增加,Mo 的衍射峰变强,说明煅烧时间的增加对 MoS_2 粉体的还原有影响。

氢气气氛中 Mo 的还原可能对应反应: $2\text{H}_2+\text{MoS}_2=\text{Mo}+2\text{H}_2\text{S}$;在高温下会达成化学平衡,由于我们在气氛配制中未加入 $2\text{H}_2\text{S}$,故平衡右移,产生少量金属 Mo,并且随着时间的增加,生成 Mo 单质的量会增加。

图 2 是 MoS_2 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ ppm H}_2\text{S-H}_2$ 气氛中下煅烧 10 h 后的 XRD。由图可知:在含硫气氛中, MoS_2 在高温下可以保持其相不发生变化。在实际应用时,基于天然气或者煤气燃料的高温合成气中会含有一定量的 H_2S ,所以会抑制 Mo 的生成而保持 MoS_2 的稳定。因此 MoS_2 作为 SOFC 阳极材料在煤基合成气中长期使用是可能的。

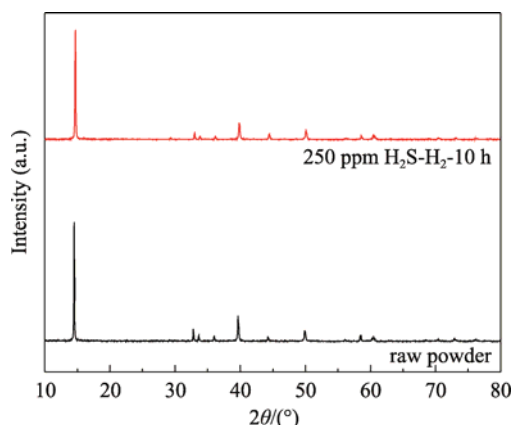


图 2 MoS_2 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ ppm H}_2\text{S-H}_2$ 气氛中下煅烧 10 h 后的 XRD

Fig.2 XRD patterns of MoS_2 calcined at $850\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ ppm H}_2\text{S-H}_2$ for 10 h

2.2 致密度分析

根据阿基米德排水法计算样品致密度。由表 1 可知,样品的致密度与不同气氛、温度及是否加 PVB 有以下关系:在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 保温可以烧结到 80% 以上的致密度,但之后随着温度的升高,样品的致密度呈减小趋势;改变气氛,对样品的致密度也有影响,其中在 N_2 中致密度最高。 MoS_2 属于层状结构,Mo-S 层以较强的共价键结合,而单层间通过范德华作用力结合在一起形成块体 MoS_2 ,作用力比较弱,所以想把 MoS_2 烧结致密,存在很大的难度。故最终选择 N_2 气氛、 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 作为 MoS_2 样品条烧结条件。

表 1 烧结后 MoS_2 片的相对致密度
Tab.1 Relative density of MoS_2 sheet after sintering

Temperature/ $^\circ\text{C}$		Atmospheres		
		N_2	Ar	5% $\text{H}_2\text{-N}_2$
1050	No PVB	84.91	-	-
	3%PVB	81.67	-	-
1100	No PVB	83.46	83.06	76.42
	3%PVB	79.00	77.33	-
1150	No PVB	82.20	82.64	78.28
	3%PVB	76.44	75.63	75.94

2.3 XPS 分析

通过 XPS 分析 MoS_2 样品条在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 埋烧 4 h 后的化学成分及价态。烧结过程采用埋烧,在样品条四周铺满一层 MoS_2 粉体,避免任何一处和 N_2 气氛接触。样品烧结完后,从气氛炉中取出,发现埋烧粉体中最前端粉体颜色发黑,根据 XRD 图谱分析为 MoO_3 ,其它部分颜色正常,从埋烧粉中取出样片条进行 XPS 分析,也证实样品条未和 N_2 气氛中微量氧发生反应。图 3 为样品的 XPS 分析结果。由图 3(a)可知,样品中存在着 Mo, S 元素,同时出现了 C, O 元素,可能是因为样品暴露在空气中,不可避免的造成的表面污染。图 3(b)为 Mo 3d & S 2s 的 XPS 图谱,由图可看到位于 229.4 eV 的 Mo 3d_{5/2} 的结合能峰和 232.5 eV 处 Mo 3d_{3/2} 的结合能峰,证明样品中的 Mo 以 Mo^{4+} 形式存在,同时,还可以看到位于 226.8 eV 处的 S 2s 峰位。图 3(c)为 S 2p 的 XPS 图谱,由图可看到位于 162.3 eV 的 S 2p_{3/2} 的结合能峰和 163.5 eV 处 S 2p_{1/2} 的结合能峰,证明样品中的 S 以 S^{2-} 形式存在。

2.4 电导率测试

图 4 是 MoS_2 电导率在不同氢分压下随温度的变化。由图可知: MoS_2 的电导率遵循半导体性质,随着温度的升高而增大;随着氢分压的降低,电导率也随之降低,可能存在少量的离子电导,但离子电导远远小于电子电导。图中可以明显看到,在 H_2 气氛中的电导率为其他三种氢分压下电导率的 2-3 倍,由图 1(c)、1(d)可知,随着氢分压的增大, MoS_2 被还原的速度也相应加快,并且随着通入纯氢时间的增加,生成 Mo 单质的量会增加。由于从 0.5% $\text{H}_2\text{-N}_2$ 开始测试,当测试气为纯氢时, MoS_2 样品条已经经历了 20 h 在含氢气氛中的吹扫,不可避免地会生成部分 Mo 单质,测试完成后,将样品取出,用万用表测量,发现 MoS_2 样品条表面的部分地方导电,说明生成的 Mo 单质,在部分地方形成连续的导电通路,而造成对 MoS_2 材料

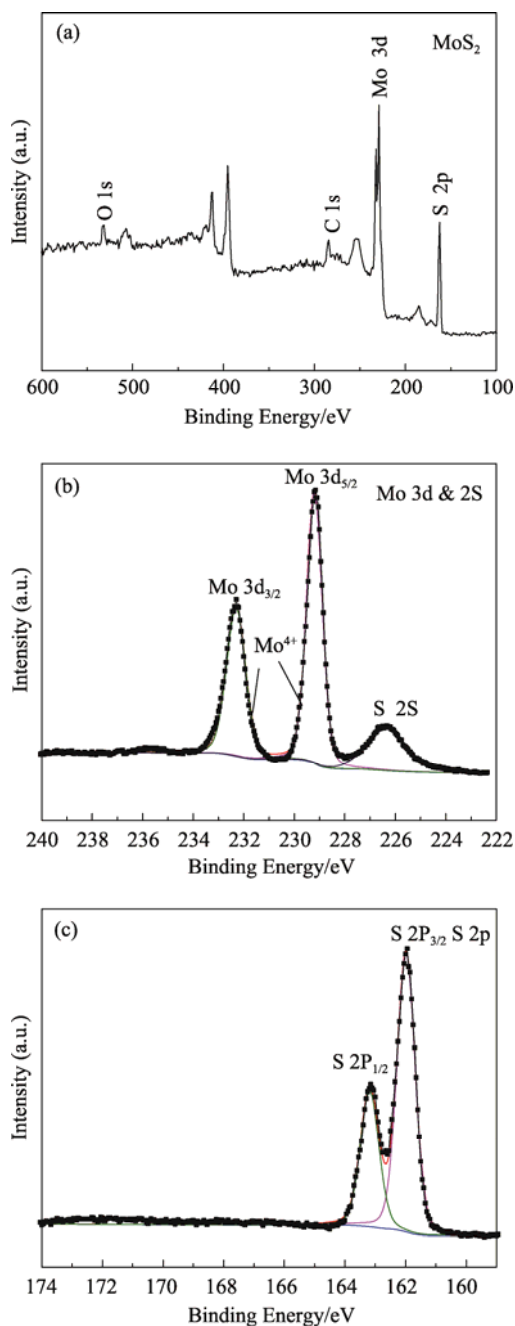


图 3 MoS₂ 材料的 XPS 图谱 (a) XPS 总谱; (b) Mo 3d;
(c) S 2p
Fig.3 XPS spectra of MoS₂ materials (a) XPS total spectrum;
(b) Mo 3d; (c) S 2p

的本征电导率测试的影响。图 5 是不同氢分压下 MoS₂ 电导率的 Arrhenius 曲线, 在 0.5% H₂-N₂、5% H₂-N₂、50% H₂-N₂、H₂ 气氛下所对应的活化能分别为 0.472 eV、0.425 eV、0.290 eV、0.112 eV。

根据 XRD 结果, 在测试气氛中添加 250 ppm H₂S, 调节不同氢分压测试 MoS₂ 电导率, 避免 MoS₂ 的还原对电导率测试的影响。图 6 和 7 为 MoS₂ 在 0.5% H₂-N₂-H₂S、5% H₂-N₂-H₂S、50%

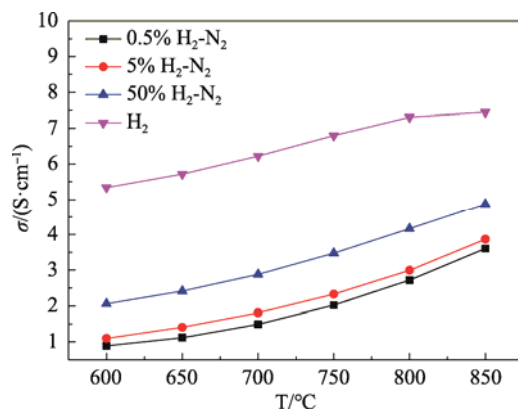


图 4 不同氢分压下 MoS₂ 电导率随温度的变化
Fig.4 Variation of MoS₂ conductivity with temperature under different hydrogen partial pressures

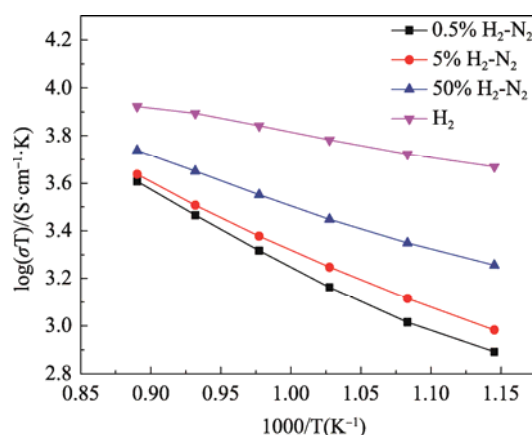


图 5 不同氢分压下 MoS₂ 电导率的 Arrhenius 曲线
Fig.5 Arrhenius curves of MoS₂ conductivity under different hydrogen partial pressures

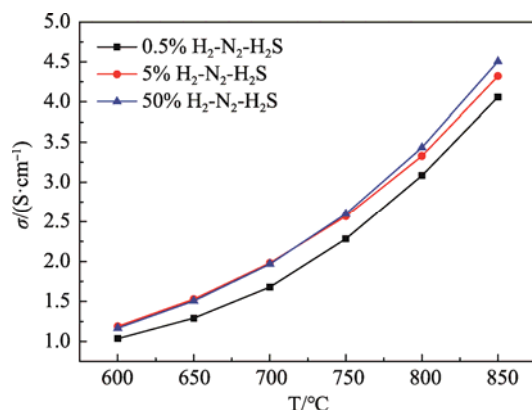


图 6 250 ppm H₂S 中不同氢分压下 MoS₂ 电导率随温度的变化

Fig.6 Variation of MoS₂ conductivity with temperature under different hydrogen partial pressures in 250 ppm H₂S

H₂-N₂-H₂S 气氛下 MoS₂ 电导率随温度的变化及电导率 Arrhenius 曲线。由图可知, MoS₂ 电导率随着温度的升高而增大, 并且随着氢分压的增大, 电导

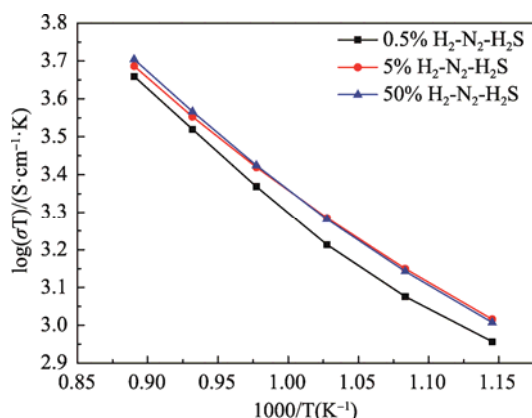


图 7 250 ppm H₂S 中不同氢分压下 MoS₂ 电导率的 Arrhenius 曲线

Fig.7 Arrhenius curves of MoS₂ conductivity under different hydrogen partial pressures in 250 ppm H₂S

率也略微增加。在 0.5% H₂-N₂-H₂S、5% H₂-N₂-H₂S、50% H₂-N₂-H₂S 气氛下对应的活化能分别为 0.461 eV、0.436 eV、0.457 eV, 说明加入 250 ppm H₂S 后, 有效地抑制了 MoS₂ 被还原的现象。在该条件下测得的电导率不受还原的 Mo 金属影响, 可以理解为 MoS₂ 的本征电导率。其在高浓度的氢气中略有增加, 可能含有离子电导的成分, 但需要进一步实验证实。综上所述, 使用该材料作为抗硫阳极材料具有一定的可行性。

对测试后的样品条进行 XPS 分析, 图 8 为测试气氛中未添加 H₂S 作为保护气的样品条的 XPS 图谱。图 8(a)为 Mo 3d & S 2s 的 XPS 图谱, 位于 229.4 eV 处的 Mo 3d_{5/2} 和 232.5 eV 处的 Mo 3d_{3/2} 代表着样品中存在 Mo⁴⁺, 还看到位于 227.7 eV 处的 Mo 3d_{5/2} 和 230.85 eV 处 Mo 3d_{3/2}, 表明样品中存在单质 Mo, 位于 232.65 eV 处的 Mo 3d_{5/2} 和 235.85 eV 处 Mo 3d_{3/2}, 表明样品中也存在 Mo⁶⁺,

以及位于 226.8 eV 处的 S 2s 峰位。图 8(b)为 S 2p 的 XPS 图谱, 位于 162.3 eV 的 S 2p_{3/2} 和 163.5 eV 处 S 2p_{1/2} 证明样品中的 S 以 S²⁻形式存在。Mo⁶⁺ 的存在可能是样品长时间处于空气气氛中部分被氧化所造成的, 由图 1(c)中 XRD 图谱分析及对测试后的样品表面用万用表测试, 判断 MoS₂ 在纯氢气气氛中会被还原生成 Mo 单质, 因此 XPS 图谱中可以检测到单质 Mo 的结合能峰, 同时样品被还原是一个由表及里的缓慢过程, XPS 测试有一定检测深度, 而且 MoS₂ 被还原也是部分表面处, 因此, 还是可以检测到 Mo⁴⁺ 的存在。

图 9 为测试气氛中添加 H₂S 作为保护气的样品条进行电导率测试后的 XPS 图谱。图 9(a)为 Mo 3d & S 2s 的 XPS 图谱, 位于 229.4 eV 处的 Mo 3d_{5/2} 和 232.5 eV 处的 Mo 3d_{3/2} 代表着样品中的 Mo 以 Mo⁴⁺形式存在, 同时, 还可以看到位于 226.8 eV 处的 S 2s 峰位。图 9(b)为 S 2p 的 XPS 图谱, 位于 162.3 eV 的 S 2p_{3/2} 和 163.5 eV 的 S 2p_{1/2} 证明样品中的 S 以 S²⁻形式存在。和未测试前的 XPS 图谱基本保持一致, 因此可以判断在含硫气氛中测试的 MoS₂ 电导率为其本征电导率, 添加 250 ppm H₂S 可以有效抑制样品在含氢气氛中的不稳定性。

2.5 单电池测试

图 10 为单电池 MoS₂-SSZ/SSZ/LSM-SSZ 在 H₂、250 ppm H₂S-H₂ 气氛下中 I-V-P 曲线及 EIS 图谱。图 10(a)、10(b)表示在 H₂ 气氛中 I-V-P 曲线及 EIS 图谱。由图 10(a)可知, 单电池的开路电压随着温度的降低而增大, 由 850 °C 时 1.175 V 增加至 700 °C 时 1.187 V, 说明电解质致密, 具备测试的基本条件。在 850 °C、800 °C、750 °C、700 °C 下对应的最大功率密度分别为 21.32 mW·cm⁻²、

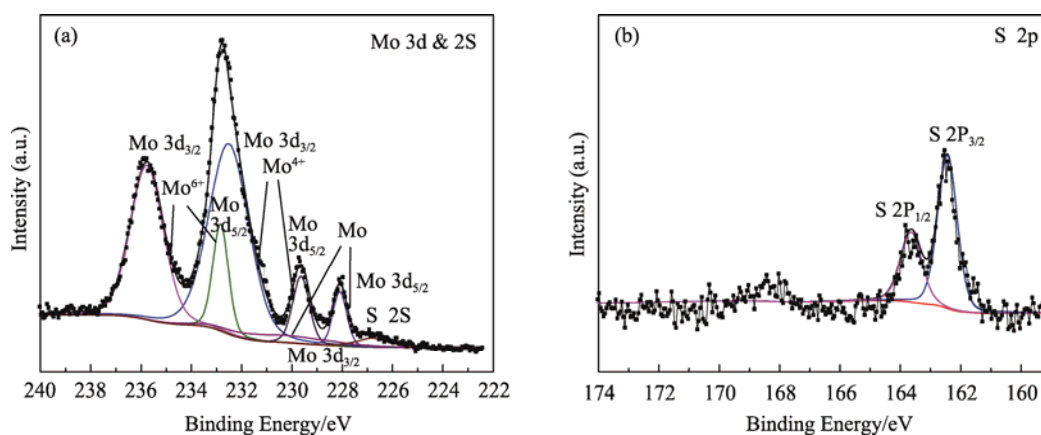


图 8 测试后 MoS₂ 材料的 XPS 图谱: (a) Mo 3d; (b) S 2p
Fig.8 XPS spectra of MoS₂ materials after testing (a) Mo 3d; (b) S 2p

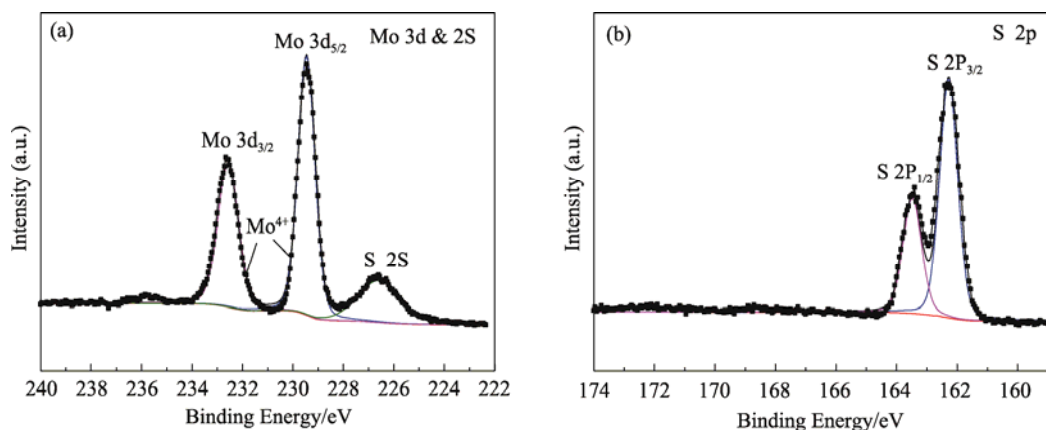


图 9 测试后 MoS_2 材料的 XPS 图谱 (a) Mo 3d; (b) S 2p
Fig.9 XPS spectra of MoS_2 materials after testing (a) Mo 3d; (b) S 2p

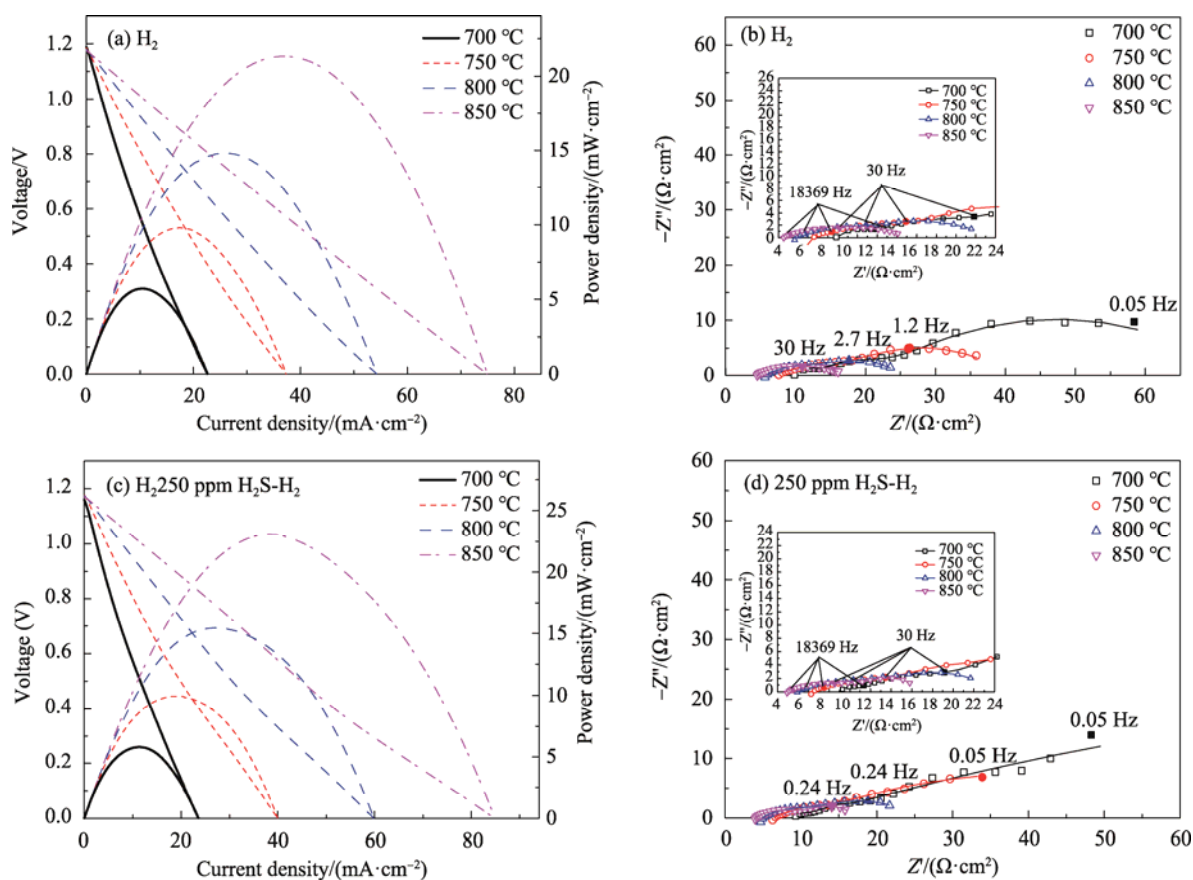


图 10 MoS_2 -SSZ/SSZ/LSM-SSZ 单电池在 H_2 (a, b)和 250 ppm H_2S - H_2 (c, d)气氛中 I-V 曲线及 EIS 图谱
Fig.10 I-V and EIS of MoS_2 -SSZ/SSZ/LSM-SSZ single cell in H_2 (a, b) and 250 ppm H_2S - H_2 (c, d)

$14.80 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $9.79 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.72 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大电流密度分别为 $74.88 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $54.23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $37.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $22.60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 850°C 下，单电池的欧姆阻抗为 $4.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，极化阻抗约为 $11.6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ；改变气氛，通入 250 ppm H_2S - H_2 气氛，由图 10(c)、10(d)所示，在 850°C 、 800°C 、 750°C 、 700°C 下对应的最大功率密度分

别为 $23.07 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $15.44 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $9.94 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.79 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，最大电流密度为 $84.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $59.80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $39.96 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $23.56 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在 850°C 下，单电池的欧姆阻抗略微下降至 $4.0 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，但极化阻抗小幅度增加至 $11.8 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。可能是由于在稳定的 MoS_2 的 Mo-edge 处，所有的 Mo 原子都被桥式硫原子覆盖，在阳极气氛

中, 硫化氢会吸附到 MoS_2 表面, 形成 $-\text{SH}$, 氢的解离与 $-\text{SH}$ 基团的形成是放热过程, 在能量上最有利^[14], 因此, 提高了电极催化活性。单电池测试中电化学性能在 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中优于纯 H_2 。

图 11 为单电池在 800 °C, 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中恒流放电的曲线图。单电池的开路电压稳定在 1.173 V, 随后施加一个恒定的 $16 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的输出电流后, 电压迅速下降至 0.75 V, 然后小幅度下降至 0.69 V 后又开始缓慢的上升, 在 3 h 后, 电压上升至 0.71 V。一旦停止输出电流, 电压迅速上升, 10 min 后至 1.162 V。后续工作中, 需增加单电池放电时间, 更为详细分析其变化趋势。

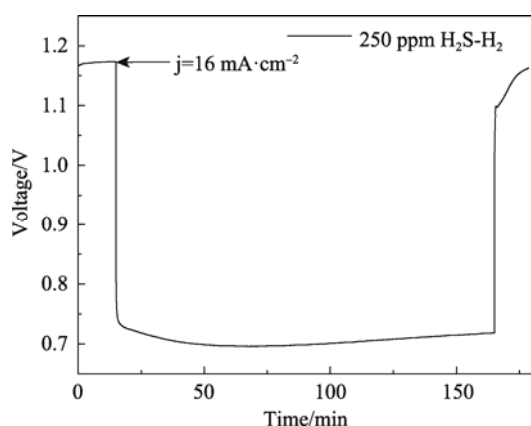


图 11 $\text{MoS}_2\text{-SSZ/SSZ/LSM-SSZ}$ 单电池在 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中的稳定性

Fig.11 Stability of $\text{MoS}_2\text{-SSZ/SSZ/LSM-SSZ}$ single cell in 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$

图 12 为单电池恒流放电前后的 I-V 及 EIS 图。测试后的单电池功率密度有所增加, 由 $15.44 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加至 $16.10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。同时, 欧姆阻抗由测试前的 $4.6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 略微减小至 $4.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 极化阻则抗略微增大。说明, 单电池在含硫气氛中可以稳定运行。由于 MoS_2 本身电导率较低, 因此它作为 SOFC 阳极材料来说, 所能提供的电子电导率较低, 导致单电池性能较差。后续工作中, 保证单电池在含硫化氢气氛中稳定运行的前提下, 需添加一些材料, 提高电极的电子电导率, 从而提升单电池整体电化学性能。

3 结 论

单电池 $\text{MoS}_2\text{-SSZ/SSZ/LSM-SSZ}$ 在 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 中性能比纯 H_2 中优异, 在 850 °C, 250 ppm $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 气氛中最高功率密度为 23.07

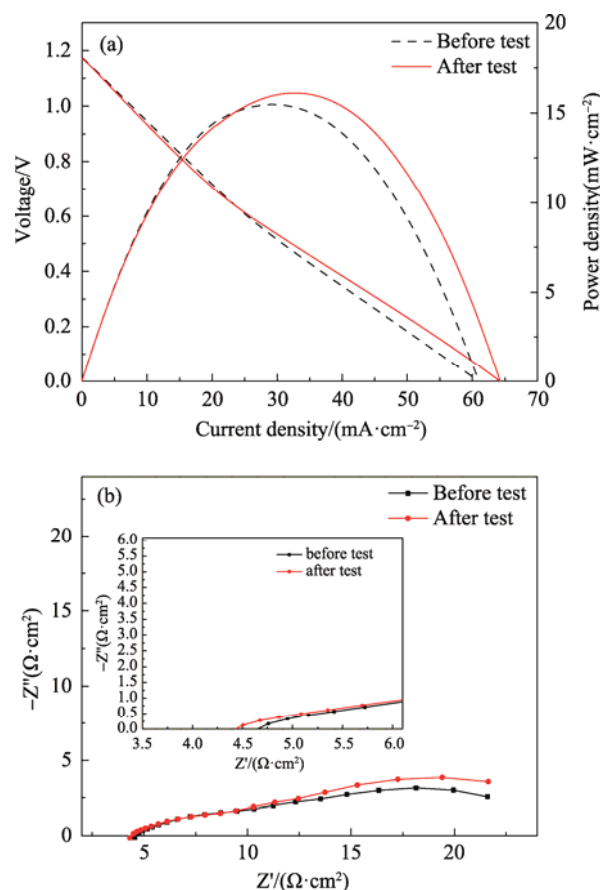


图 12 单电池恒流放电前后电化学性能的比较:

(a) I-V 曲线; (b) EIS 图谱

Fig.12 Comparison of electrochemical performance of single cell before and after constant current discharge

(a) I-V; (b) EIS

$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此, MoS_2 作为 SOFC 阳极材料在煤基合成气中长期使用是可能的。但测试结束后, 发现阳极从电解质上脱落, 说明想要把硫化物在氧化物电解质上烧上去很困难, 同时由于测得的 MoS_2 在高温下的电导率只有几个西门子, 当作为高温燃料电池阳极材料使用时, 有必要采取措施提高阳极的电导率。

参考文献:

- [1] VERDA V, QUAGLIA M C. Solid oxide fuel cell systems for distributed power generation and cogeneration [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(8): 2087-2096.
- [2] 毛宗强. 低温固体氧化物燃料电池[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2013.
- [3] 张忠祥. 固体氧化物燃料电池 Ni 基阳极的硫毒化及再生研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2014.
- [4] YANG L, LIU M. Novel sulfur-tolerant anodes for solid oxide fuel cells [J]. ECS Transactions, 2008, DOI: 10.2172/957506

- [5] VINCENT A L, LUO J L, et al. Promotion of activation of CH₄ by H₂S in oxidation of sour gas over sulfur tolerant SOFC anode catalysts [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 106(1): 114-122.
- [6] VINCENT A L, LUO J L, CHUANG K T, et al. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(3): 769-774.
- [7] ZHA S, CHENG Z, LIU M. A sulfur-tolerant anode material for SOFCs Gd₂Ti_{1.4}Mo_{0.6}O₇ [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(8): A406-A408.
- [8] LIU M, WEI G, LUO J, et al. Use of metal sulfides as anode catalysts in H₂S - air SOFCs [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 150(150): A1025-A1029.
- [9] XU Z R, LUO J L, CHUANG K T. The study of Au/MoS₂ anode catalyst for solid oxide fuel cell (SOFC) using H₂S-containing syngas fuel [J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 458-462.
- [10] 缪明生, 曲虹霞, 钟秦, 等. Co-Mo 系耐硫阳极催化剂的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36(4): 70-72.
- MIAO M S, QU H X, ZHONG Q, et al. New Chemical Materials, 2008, 36(4): 70-72.
- [11] 张宇轩, 钟巍. 制备钴镍黄铁矿作为固体氧化物燃料电池的耐硫阳极[J]. 广州化工, 2016, 44(5): 138-139.
- ZHANG Y X, ZHONG W. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(5): 138-139.
- [12] 张宇轩, 王绍荣, 钟巍, 等. 固体氧化物燃料电池耐硫阳极的制备与性能[J]. 中国矿业大学学报, 2016(4): 785-793.
- ZHANG Y X, ZHONG W. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, (4): 785-793.
- [13] ZHANG Y, SHAO J, TAO Y, et al. Pentlandite-MoS₂, as sulfur tolerant anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 477-483.
- [14] SUN M, NELSON A E, ADJAYE J. Adsorption and dissociation of H₂ and H₂S on MoS₂ and NiMoS catalysts [J]. Catalysis Today, 2005, 105(1): 36-43.