



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114614033 A

(43) 申请公布日 2022.06.10

(21) 申请号 202210506686.6

(22) 申请日 2022.05.11

(71) 申请人 深圳大学

地址 518060 广东省深圳市南山区南海大道3688号

(72) 发明人 陈彬 李俊彪 章远 曾尚  
袁荣华 谢和平

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44268  
专利代理师 徐凯凯

(51) Int. Cl.  
H01M 4/90 (2006.01)

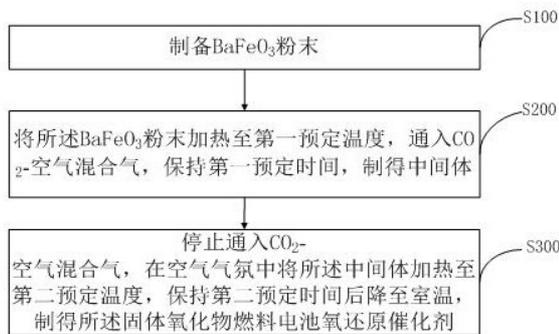
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

## (54) 发明名称

固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用,所述催化剂包括由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。本发明通过在钙钛矿表面形成碳酸盐包覆的致密薄膜保护层结构,使所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂具有低阻抗、低热膨胀系数、高CO<sub>2</sub>耐受性能力和高稳定性的优点,所述催化剂表面的碳酸盐可以起到促进氧吸附的作用,可以实现ORR催化活性的提升,由于具有较低的热膨胀系数和较高的ORR催化活性,可以应用于ORR催化和其他催化应用领域,并且由于热膨胀系数与SDC电解质材料匹配,可以用作SDC电解池的阴极。



1. 一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其特征在于,包括:  
由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。
2. 根据权利要求1所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其特征在于,所述双钙钛矿相和单钙钛矿相为Ba基钙钛矿材料或Sr基钙钛矿材料,所述碳酸盐为BaCO<sub>3</sub>或SrCO<sub>3</sub>。
3. 根据权利要求2所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其特征在于,所述双钙钛矿相为BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,所述单钙钛矿相为BaFeO<sub>3</sub>,所述碳酸盐为BaCO<sub>3</sub>。
4. 一种如权利要求3所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,包括:  
制备BaFeO<sub>3</sub>粉末;  
将所述BaFeO<sub>3</sub>粉末加热至第一预定温度,通入CO<sub>2</sub>-空气混合气,保持第一预定时间,制得中间体;  
停止通入CO<sub>2</sub>-空气混合气,在空气气氛中将所述中间体加热至第二预定温度,保持第二预定时间后降至室温,制得所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂。
5. 根据权利要求4所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,所述第一预定温度为650℃,所述CO<sub>2</sub>-空气混合气中CO<sub>2</sub>的体积分数为10%,所述第一预定时间为5h。
6. 根据权利要求4所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,所述第二预定温度为1000℃,所述第二预定时间为3h。
7. 根据权利要求4所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,所述BaFeO<sub>3</sub>粉末采用EDTA-柠檬酸盐络合法制得。
8. 根据权利要求7所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,所述BaFeO<sub>3</sub>粉末的制备方法包括:  
将Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O的水溶液混合并搅拌,得到前驱体溶液;  
向所述前驱体溶液中加入柠檬酸、EDTA和氨水,使溶液中的离子达到预定摩尔比,将溶液加热至第三预定温度并搅拌,形成凝胶状前驱体;  
将所述凝胶状前驱体加热至第四预定温度,保持第三预定时间,得到前驱体粉末;  
在第五预定温度下对所述前驱体粉末煅烧第四预定时间,得到所述BaFeO<sub>3</sub>粉末。
9. 根据权利要求8所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其特征在于,所述预定摩尔比为金属离子:EDTA:柠檬酸根离子:铵根离子=1:1:2:10,所述第三预定温度为80℃,所述第四预定温度为250℃,所述第五预定温度为1000℃,所述第三预定时间为8h,所述第四预定时间为5h。
10. 一种如权利要求1-3任一项所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂用于SDC电解池的阴极的应用。

## 固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氧还原反应催化剂领域,尤其涉及一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种全固态的电化学能量转换装置,可以将氢气、甲烷、乙醇等不同类型的碳氢燃料中的化学能直接转换为电能,具有转换效率高、污染排放低的优点,但其仍然面临着一些技术挑战,特别是在中低温范围(500-800°C)内,其阴极材料催化活性不足,限制了它在该温度范围内的功率密度与效率。因此需要开发具有高活性,同时与电池其他组件具有良好兼容性的阴极材料。常用的阴极催化剂有 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)、 $\text{SrNb}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (SNC)等,上述经典材料具有以下缺点:1、一般含Co导致其热膨胀系数过大,BSCF、LSCF、SNC的热膨胀系数依次约为 $23.0 \times 10^{-6}\text{K}$ 、 $17.5 \times 10^{-6}\text{K}$ 、 $19.1 \times 10^{-6}\text{K}$ ,与电解质材料SDC( $12.6 \times 10^{-6}\text{K}$ )不匹配,电池容易发生阴极剥落;2、稳定性、活性尚有待提高;3、易被空气中的 $\text{CO}_2$ 毒化。因此,需要开发出高ORR(氧化还原反应)活性、低膨胀系数、高 $\text{CO}_2$ 抗性的无钴基钙钛矿材料。

[0003] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

### 发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用,旨在解决现有阴极催化剂热膨胀系数过大、稳定性、活性较差以及不耐 $\text{CO}_2$ 毒化的问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其中,包括:

由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。

[0006] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其中,所述双钙钛矿相和单钙钛矿相为Ba基钙钛矿材料或Sr基钙钛矿材料,所述碳酸盐为 $\text{BaCO}_3$ 或 $\text{SrCO}_3$ 。

[0007] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其中,所述双钙钛矿相为 $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ,所述单钙钛矿相为 $\text{BaFeO}_3$ ,所述碳酸盐为 $\text{BaCO}_3$ 。

[0008] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,包括:

制备 $\text{BaFeO}_3$ 粉末;

将所述 $\text{BaFeO}_3$ 粉末加热至第一预定温度,通入 $\text{CO}_2$ -空气混合气,保持第一预定时间,制得中间体;

停止通入 $\text{CO}_2$ -空气混合气,在空气气氛中将所述中间体加热至第二预定温度,保持第二预定时间后降至室温,制得所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂。

[0009] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,所述第一预定温度为 $650^\circ\text{C}$ ,所述 $\text{CO}_2$ -空气混合气中 $\text{CO}_2$ 的体积分数为10%,所述第一预定时间为5h。

[0010] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,所述第二预定温度为1000℃,所述第二预定时间为3h。

[0011] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,所述BaFeO<sub>3</sub>粉末采用EDTA-柠檬酸盐络合法制得。

[0012] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,所述BaFeO<sub>3</sub>粉末的制备方法包括:

将Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O的水溶液混合并搅拌,得到前驱体溶液;

向所述前驱体溶液中加入柠檬酸、EDTA和氨水,使溶液中的离子达到预定摩尔比,将溶液加热至第三预定温度并搅拌,形成凝胶状前驱体;

将所述凝胶状前驱体加热至第四预定温度,保持第三预定时间,得到前驱体粉末;

在第五预定温度下对所述前驱体粉末煅烧第四预定时间,得到所述BaFeO<sub>3</sub>粉末。

[0013] 所述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,其中,所述预定摩尔比为金属离子:EDTA:柠檬酸根离子:铵根离子=1:1:2:10,所述第三预定温度为80℃,所述第四预定温度为250℃,所述第五预定温度为1000℃,所述第三预定时间为8h,所述第四预定时间为5h。

[0014] 一种如本发明上述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂用于SDC电解池的阴极的应用。

[0015] 有益效果:本发明公开了一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用,所述催化剂包括由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。本发明通过在钙钛矿表面形成碳酸盐包覆的致密薄膜保护层结构,使所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂具有低阻抗、低热膨胀系数、高CO<sub>2</sub>耐受性能力和高稳定性的优点,所述催化剂表面的碳酸盐可以起到促进氧吸附的作用,可以实现ORR催化活性的提升,由于具有较低的热膨胀系数和较高的ORR催化活性,可以应用于ORR催化和其他催化应用领域,并且由于热膨胀系数与SDC电解质材料匹配,可以用作SDC电解池的阴极。

## 附图说明

[0016] 图1为本发明实施例提供的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂制备方法的具体实施方式的流程图。

[0017] 图2为本发明实施例提供的BaFeO<sub>3</sub>粉末制备方法流程图。

[0018] 图3为本发明实施例BF通入CO<sub>2</sub>前后以及恢复空气处理后的XRD图。

[0019] 图4为本发明实施例BF钙钛矿的SEM图。

[0020] 图5为本发明实施例BF钙钛矿处理后的SEM图。

[0021] 图6为本发明实施例BF和BF-A的热膨胀曲线图。

[0022] 图7为本发明实施例BF和BF-A阻抗对比图。

[0023] 图8为本发明实施例BF与不同浓度CO<sub>2</sub>和不同时间活化后的阻抗对比图。

[0024] 图9为本发明实施例BF和BF-A稳定性对比图。

[0025] 图10为本发明实施例BF和BF-A 0h和600h稳定性测试后的阻抗对比图。

## 具体实施方式

[0026] 为使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚、明确,以下参照附图并举实施例对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 为了解决现有技术中的问题,本发明提供一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,其包括:

由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。

[0028] 本发明通过在钙钛矿表面形成碳酸盐包覆的致密薄膜保护层结构,使所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂具有低阻抗、低热膨胀系数、高CO<sub>2</sub>耐受性能力和高稳定性的优点,所述催化剂表面的碳酸盐可以起到促进氧吸附的作用,可以实现ORR催化活性的提升,由于具有较低的热膨胀系数和较高的ORR催化活性,可以应用于ORR催化和其他催化应用领域,并且由于热膨胀系数与SDC电解质材料匹配,可以用作SDC电解池的阴极。

[0029] 在一些实施方式中,所述双钙钛矿相和单钙钛矿相为Ba基钙钛矿材料或Sr基钙钛矿材料,所述碳酸盐为BaCO<sub>3</sub>或SrCO<sub>3</sub>。

[0030] 大多数的Ba、Sr基钙钛矿材料都可以适用于本发明的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,由于Ba、Sr具有较强的碱性,可以形成碳酸盐包覆结构,包覆在表面的碳酸盐可起到促进氧吸附的作用,可以实现ORR催化活性的提升,从而进一步应用于ORR催化和其他催化应用领域。

[0031] 在优选的实施例中,所述双钙钛矿相为BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,所述单钙钛矿相为BaFeO<sub>3</sub>,所述碳酸盐为BaCO<sub>3</sub>。

[0032] 以单钙钛矿BaFeO<sub>3</sub>为例,本发明还提供一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的制备方法,如图1所示,其包括:

S100、制备BaFeO<sub>3</sub>粉末,记为BF;

S200、将所述BaFeO<sub>3</sub>粉末加热至第一预定温度,通入CO<sub>2</sub>-空气混合气,保持第一预定时间,制得中间体,记为BF-C;

S300、停止通入CO<sub>2</sub>-空气混合气,在空气气氛中将所述中间体加热至第二预定温度,保持第二预定时间后降至室温,制得所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂,记为BF-A。

[0033] 具体地,本发明的制备方法首先对钙钛矿进行高温CO<sub>2</sub>处理,诱导表面CO<sub>2</sub>改变钙钛矿阴极表面的离子排布和形态,形成了碳酸盐修饰的表面包覆结构,大大提高了制得的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的ORR性能,并实现了低阻抗和低热膨胀系数,然后在CO<sub>2</sub>处理后通过在空气气氛中处理,可以去除钙钛矿活性位点所吸附的大量CO<sub>2</sub>,释放出活性位点,用于吸附氧气,催化ORR,同时空气氛围下更高的氧分压,可使催化剂内核部分的钙钛矿氧化物能够被重新强化烧结,提升催化剂强度,并增加能够吸附O<sub>2</sub>的ORR活性位点,保障了BF-A的活性与稳定性,最终制得新型的高活性、高稳定性、高耐CO<sub>2</sub>毒化的氧还原催化剂,本发明的制备方法易规模化,人力成本低,可用于大批量制备催化剂。

[0034] 在本实施例中,所述第一预定温度为650℃,所述CO<sub>2</sub>-空气混合气中CO<sub>2</sub>的体积分数为10%,所述第一预定时间为5h,所述BaFeO<sub>3</sub>粉末置于管式炉中加热。

[0035] 具体地,采用含有10%体积分数的CO<sub>2</sub>-空气混合气能够较快将原始BaFeO<sub>3</sub>转化为被

外部 $\text{BaCO}_3$ 壳覆盖,而内部内核为双相新形成的双钙钛矿 $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ 并保持单钙钛矿BF相。

[0036] 在一些实施方式中,所述第二预定温度为 $1000^\circ\text{C}$ ,所述第二预定时间为3h。

[0037] 在本实施例中,所述 $\text{BaFeO}_3$ 粉末采用EDTA-柠檬酸盐络合法制得。

[0038] 具体地,如图2所示,所述 $\text{BaFeO}_3$ 粉末的制备方法包括:

S101、将 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液混合并搅拌,得到前驱体溶液;

S102、向所述前驱体溶液中加入柠檬酸、EDTA和氨水,使溶液中的离子达到预定摩尔比,将溶液加热至第三预定温度并搅拌,形成凝胶状前驱体;

S103、将所述凝胶状前驱体加热至第四预定温度,保持第三预定时间,得到前驱体粉末;

S104、在第五预定温度下对所述前驱体粉末煅烧第四预定时间,得到所述 $\text{BaFeO}_3$ 粉末。

[0039] 在一些实施方式中,所述预定摩尔比为金属离子:EDTA:柠檬酸根离子:铵根离子=1:1:2:10,所述第三预定温度为 $80^\circ\text{C}$ ,所述第四预定温度为 $250^\circ\text{C}$ ,所述第五预定温度为 $1000^\circ\text{C}$ ,所述第三预定时间为8h,所述第四预定时间为5h,所述凝胶状前驱体在马弗炉中进行处理。

[0040] 本发明还提供一种如本发明上述的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂用于SDC电解池的阴极的应用。

[0041] 由于制备得到的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂具有很高的ORR活性和与SDC电解质材料匹配的热膨胀系数,因此本发明的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂可以用作SDC电解质的阴极。

[0042] 为了更好地了解制备出的固体氧化物燃料电池氧还原催化剂的性能,对所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂进行一系列测试,测试过程及结果如下:

#### 1、材料测试结果-XRD

如图3所示,BF表现出如其他地方报道的单相 $\text{ABO}_3$ 钙钛矿结构。BF-C(BF通 $\text{CO}_2$ 处理后)的XRD图谱与BF明显不同,含有碳酸盐的峰,表明经过 $\text{CO}_2$ 活化处理后,BF-C表面含有碳酸盐。BF-A(BF-C切换回空气处理后)的XRD与BF-C的XRD图谱区别不大,表示表面的碳酸盐在空气氛围下不会分解,BF-A在实际工作条件下(空气氛围)能够保持表面的碳酸盐成分。经过XRD精修分析,通过诱导表面 $\text{CO}_2$ 活化处理与空气再处理后,BF-A在高温下 $\text{CO}_2$ 氛围下形成了新的双钙钛矿BF相和碳酸钡,并保留了部分原BF相。

#### [0043] 2、材料测试结果-电镜形貌观察

如图4所示,在 $1000^\circ\text{C}$ 下烧制的原始BF阴极钙钛矿材料通过SEM显微观察,可以观察到疏松多孔的结构,展示出BF材料较好的烧结性。图5为经过 $650^\circ\text{C}$ 表面 $\text{CO}_2$ 诱导处理后的BF-A阴极材料表面SEM显微照片,可以观察到阴极表面形态发生了明显的变化,即有小颗粒覆盖了大团聚体的表面并填充了BF颗粒之间的孔隙,证明了 $\text{CO}_2$ 与材料表面发生了反应,生成了碳酸盐包覆的表面结构。

#### [0044] 3、材料测试结果-热膨胀系数

进一步,本实施例研究了BF的热膨胀行为,并通过将 $\text{DL}/\text{L}_0$ 的数据拟合为温度的函数来计算热膨胀系数(TEC),如图6所示,观察到热膨胀曲线随温度呈线性变化,这表明BF在整个温度范围内结构稳定,BF的平均TEC值为 $27.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,而处理过后的BF(BF-A)平均

TEC值为 $14.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,在中高温下BF-A的TEC值比BF的还低,甚至大幅度的降低了热膨胀系数达到BF的一半,符合钙钛矿材料在无钴基的情况下的高性能和优异的抗 $\text{CO}_2$ 性能,还能突出创新地降低TEC值,使得材料之间TEC平衡,与传统的电解质材料SDC电解质 ( $12.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) 非常匹配。BF-A和SDC相当的TEC值有利于防止阴极发生分层或裂纹的电解质界面。相比之下,发现BF-A的TEC低于大多数报道的铁基正极材料,例如 $\text{BaFe}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$  (BFC,  $18.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ),  $\text{La}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  (LBSF,  $15.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) 和  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_3$  (BSFS,  $17.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )。因此,这种通过 $\text{CO}_2$ 活化重构电极材料的手段可以有效降低电极的热膨胀,使其与电解质良好匹配,这意味着处理后的BF-A可能更适合作为SDC电解池的阴极。

#### [0045] 4、阻抗测试方法及结果

阻抗测试方法:样品阻抗测试是对称电池电化学阻抗谱(EIS)实现。对称电池的制备过程如下:通过干压0.4 g SDC粉末制备直径为12 mm、厚度为0.8 mm的致密SDC圆片,然后在 $1400^\circ\text{C}$ 下烧结5小时,首先将阴极粉末(BF)分散在甘油、乙二醇和异丙醇的预混合溶液中,通过行星研磨在400 rpm下持续半小时,由这些混合物制成胶体悬浮液,通过喷枪喷雾将悬浮液沉积在SDC圆片的两侧,并在空气气氛中在 $1000^\circ\text{C}$ 下煅烧2小时以获得多孔电极。测试设备为Solartron1287和1260A电化学工作站,测试频率范围为0.01Hz至100kHz,10mV的阻抗信号幅度,对称电池开路电压条件下完成阻抗谱测试;测试时样品环境: $\text{CO}_2$ -空气混合气中 $\text{CO}_2$ 浓度可调,涵盖1%-100%;测试温度范围:550到 $700^\circ\text{C}$ 。

[0046] 将不同浓度的 $\text{CO}_2$ 引入空气中,在550到 $700^\circ\text{C}$ 的不同浓度的 $\text{CO}_2$ 空气中对对称电池进行了测试,然后在550到 $700^\circ\text{C}$ 下将它们从空气中移除。电池首先在不含 $\text{CO}_2$ 的空气气氛中运行,然后将气氛切换为含1% $\text{CO}_2$ 的空气,最后切换回不含 $\text{CO}_2$ 的空气。如图7所示,对于BF阴极在 $650^\circ\text{C}$ 无 $\text{CO}_2$ 空气环境中的初始ASR (Area specific resistance,面积比阻抗,为图像中过纵坐标为0的直线与曲线相交两点横坐标差值)为 $0.029 \Omega \text{cm}^2$  ( $0.899 \Omega \text{cm}^2 - 0.87 \Omega \text{cm}^2$ ),当周围环境变为含1% $\text{CO}_2$ 的空气2小时后,BF的ASR增加到 $0.25 \Omega \text{cm}^2$ 。通过切换回不含 $\text{CO}_2$ 的空气气氛,BF阴极的ASR值迅速降至仅 $0.015 \Omega \text{cm}^2$  ( $0.885 \Omega \text{cm}^2 - 0.87 \Omega \text{cm}^2$ ), $\text{CO}_2$ 表面活化后的BF阴极显示出明显更小的极化电阻。为了评估BF阴极的 $\text{CO}_2$ 诱导的表面活化程度,测量了BF阴极在引入不同浓度(1%、10%、100%)和不同时间(0.5 h、2 h、5h)的 $\text{CO}_2$ 后ASR的变化,然后在 $650^\circ\text{C}$ 下在空气中处理5 h,结果如图8所示,我们发现原始BF的相对ASR值在 $\text{CO}_2$ 表面活化后会明显降低。其中,随着处理时间的增加, $\text{CO}_2$ 处理的BF的相对ASR值逐渐变好,在相同的处理时间条件下,在浓度为1%和浓度为10%的 $\text{CO}_2$ 处理的BF的相对ASR值优于浓度为100%的 $\text{CO}_2$ 处理的BF的相对ASR值。

[0047] 结果表明, $\text{CO}_2$ 处理后的BF阻抗相较于未进行 $\text{CO}_2$ 处理的BF阻抗大大降低。

[0048] 如图9所示,显示了BF和BF-A阴极在 $650^\circ\text{C}$ 空气中测试600小时期间电化学阻抗谱的演变,BF阴极首先在 $650^\circ\text{C}$ 下在含10% $\text{CO}_2$ 的空气中处理5小时,然后用不含 $\text{CO}_2$ 的空气替换,使经过 $\text{CO}_2$ 诱导的表面活化,经过短暂的稳定期后,阴极在无 $\text{CO}_2$ 空气下的ASR测量时间为600小时,从0到600小时,活化后的BF阴极的ASR仅从 $0.0256$ 增加到 $0.0282 \Omega \text{cm}^2$ ,增长率小至每1000小时 $0.004 \Omega \text{cm}^2$ ,它证明了活化后的BF阴极具有优异的 $\text{CO}_2$ 耐受性。如图10显示了对称电池在长期稳定性测试后的阻抗变化,可以看出BF的阻抗显着增加,而活化后的BF的阻抗几乎保持不变,具有良好的稳定性。结果表明,经过 $\text{CO}_2$ 表面活化后的BF阴极具有很高的稳定性。

[0049] 所有上述结果都是CO<sub>2</sub>诱导的表面重建作为一种实用的方法,用于进一步增强钙钛矿材料作为SOFC的ORE在中温下运行的活性。然而,钙钛矿的组成应该经过精心设计,使表面碳酸盐的形成处于适当的程度和形态,BF的高CO<sub>2</sub>耐受性和稳定性使其在单/双室SOFC中具有实际应用。

[0050] 综上所述,本发明公开了一种固体氧化物燃料电池氧还原催化剂及其制备方法与应用,所述催化剂包括由双钙钛矿相和单钙钛矿相组成的内核以及包覆于所述内核表面的碳酸盐。本发明通过在钙钛矿表面形成碳酸盐包覆的致密薄膜保护层结构,使所述固体氧化物燃料电池氧还原催化剂具有低阻抗、低热膨胀系数、高CO<sub>2</sub>耐受性能力和高稳定性的优点,所述催化剂表面的碳酸盐可以起到促进氧吸附的作用,可以实现ORR催化活性的提升,由于具有较低的热膨胀系数和较高的ORR催化活性,可以应用于ORR催化和其他催化应用领域,并且由于热膨胀系数与SDC电解质材料匹配,可以用作SDC电解池的阴极。

[0051] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

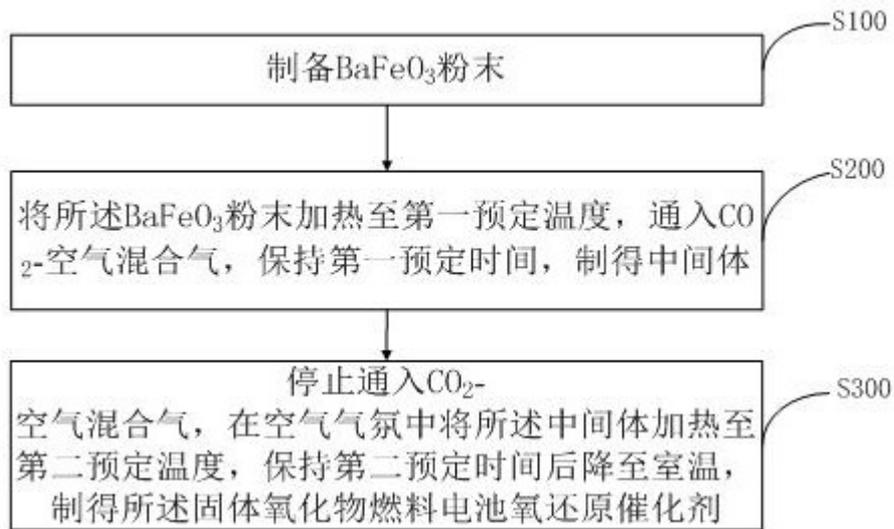


图1

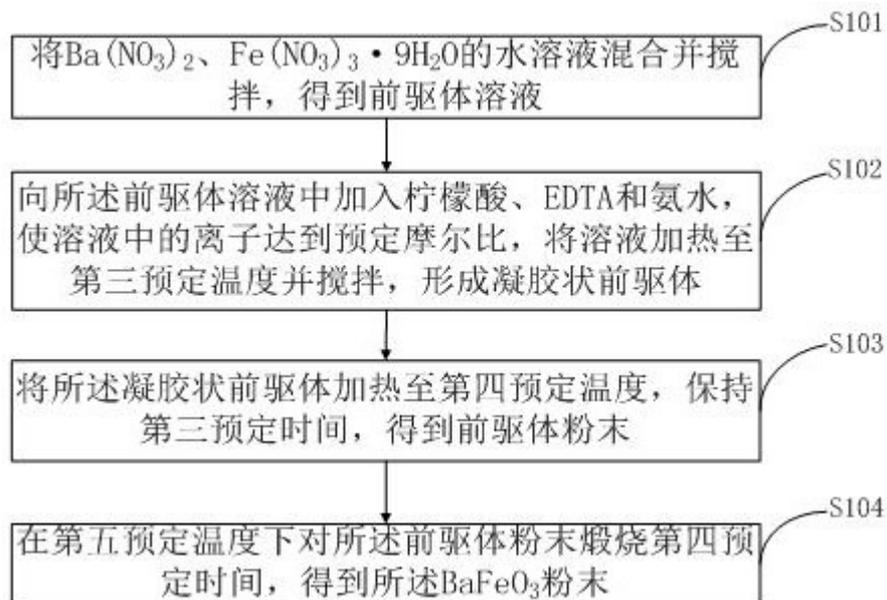


图2

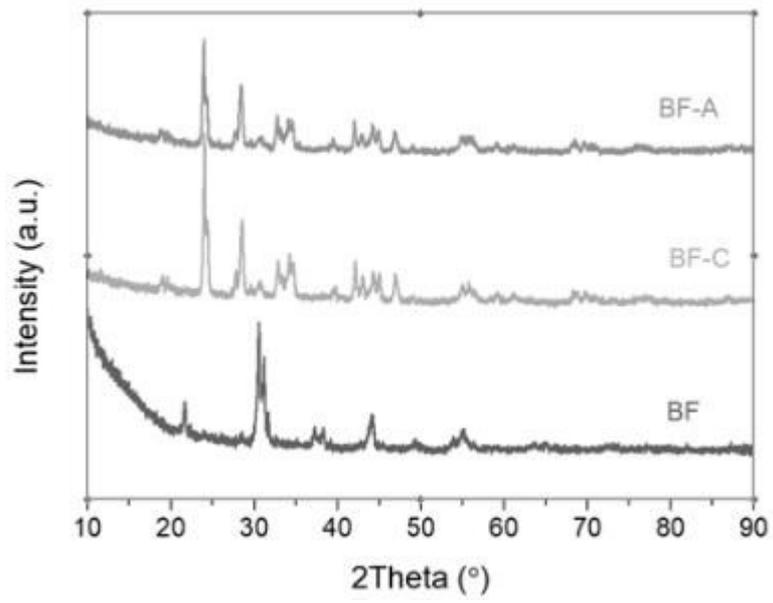


图3

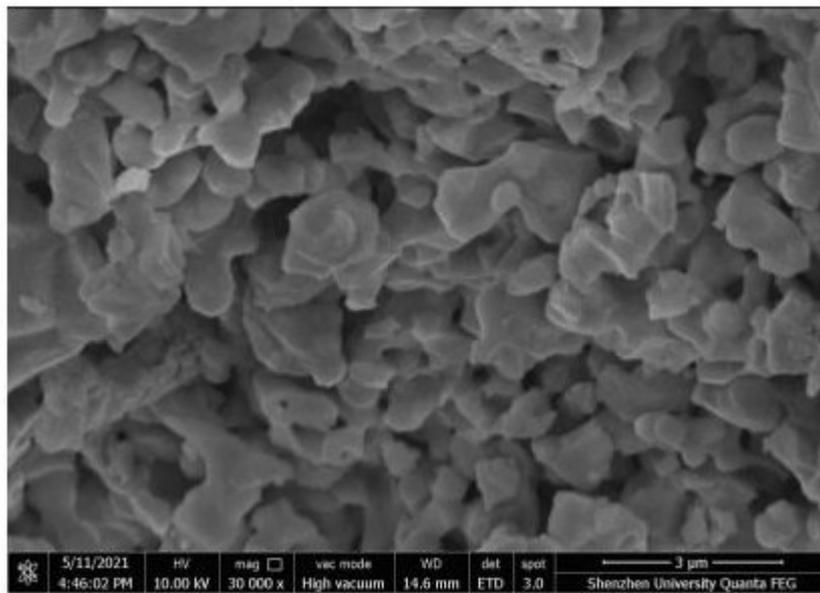


图4

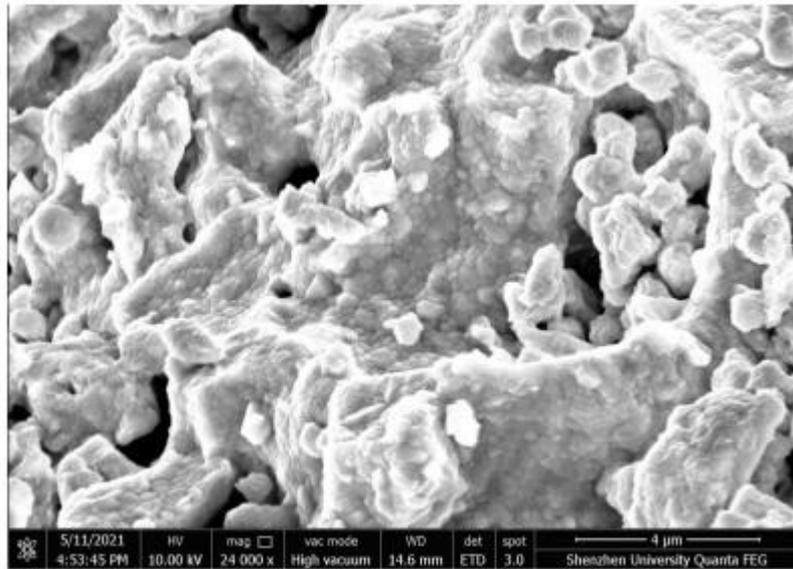


图5

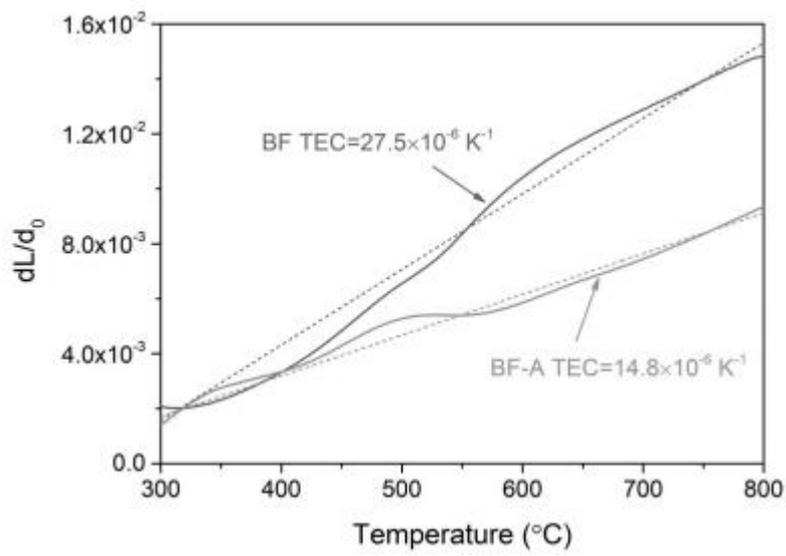


图6

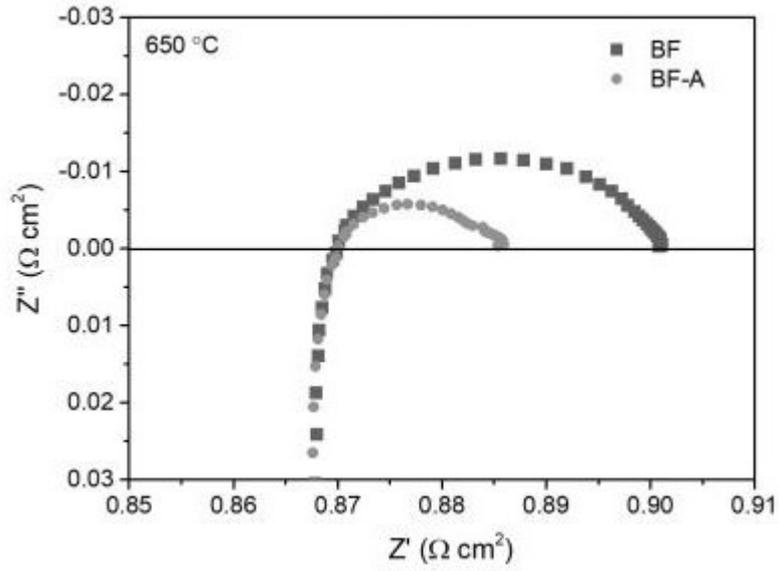


图7

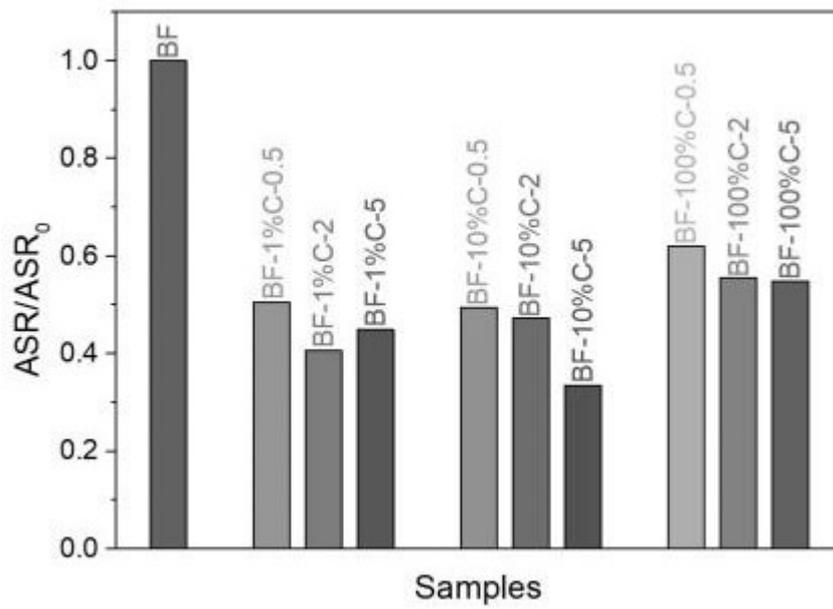


图8

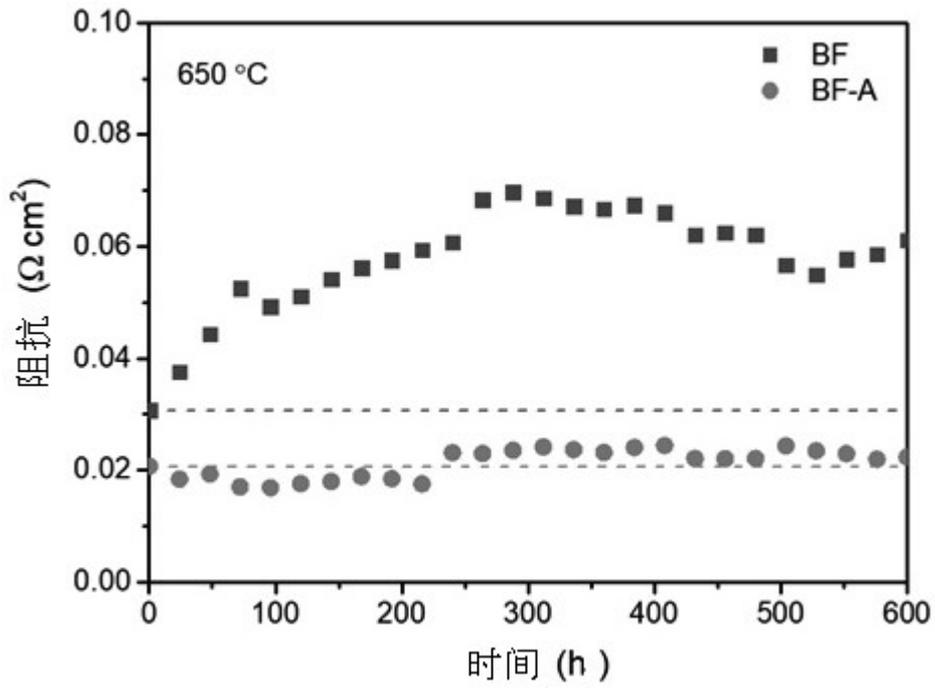


图9

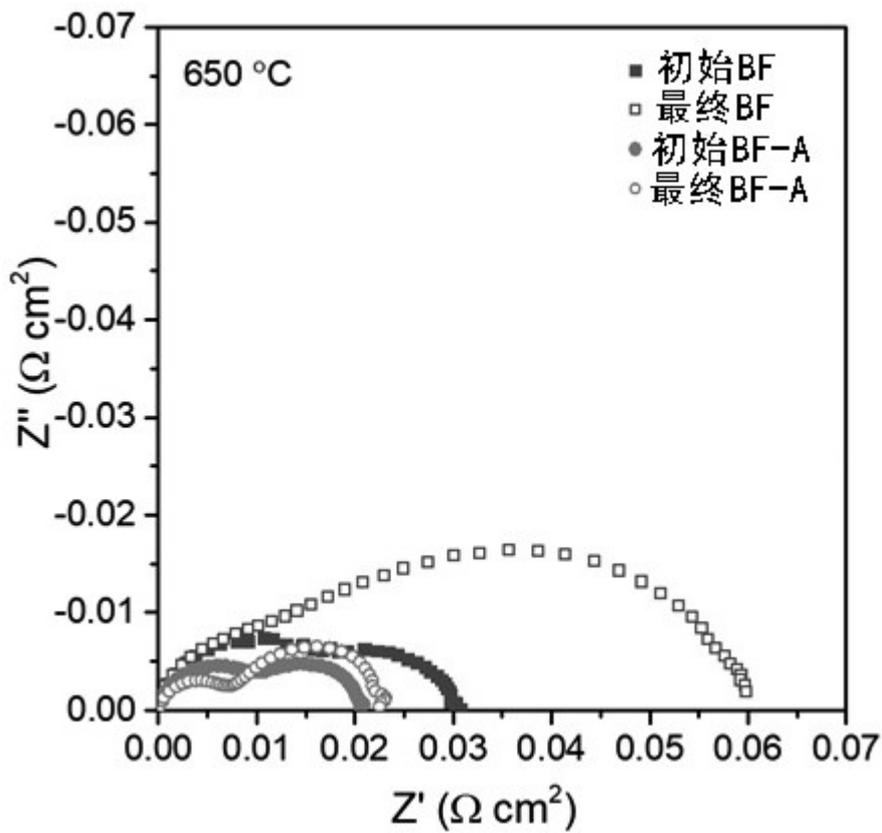


图10