



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105742679 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201410742487. 0

(22) 申请日 2014. 12. 08

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 程谟杰 刘中波

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

H01M 8/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种固体氧化物燃料电池阴极的改性方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高温固体氧化物燃料电池阴极的改性方法,所述改性方法包括如下步骤:(1)制备所述阴极改性处理液;分别将强酸与络合剂溶解于去离子水中,混合后搅拌均匀,其中,改性处理液中强酸的摩尔浓度为0.1M-17M,络合剂与酸的比例在0.01/1-1.5/1;(2)将步骤1)制备的阴极改性处理液均匀浸润到固体氧化物燃料电池阴极层中;(3)将阴极经过步骤3)处理过的电池烘干后,在高温下煅烧。该方法工艺简单,可应用于广泛组成的阴极材料,可直接应用于现有电池制备工艺上。经改性处理后电池的极化电阻显著降低,输出功率明显提高。

1. 一种固体氧化物燃料电池阴极的改性方法,其特征在于:包括如下步骤,

(1) 制备阴极改性处理液;阴极改性处理液由强酸和络合剂组成,分别将强酸与络合剂溶解于水中,混合后搅拌均匀;其中,强酸的摩尔浓度为 0.1M-17M,络合剂与酸的摩尔比例在 0.01/1-1.5/1;

(2) 将步骤(1)制备的阴极改性处理液均匀分散到固体氧化物燃料电池阴极层中,阴极改性液用量为完全浸润阴极层且没有液体渗出;

(3) 将阴极经过步骤(2)处理过的电池烘干后,在高温下煅烧。

2. 如权利要求1所述的改性方法,其特征在于:步骤(1)所述阴极改性处理液中的强酸为盐酸、硝酸、甲酸、乙酸中的一种或两种以上。

3. 如权利要求1所述的改性方法,其特征在于:步骤(1)所述阴极改性处理液配方中的络合剂包含柠檬酸铵、甘氨酸、尿素、乙二胺四乙酸氨中一种或两种以上。

4. 如权利要求1所述的改性方法,其特征在于:步骤(1)所述阴极改性处理液中的强酸的摩尔浓度优选为 0.1M-5M,络合剂与酸的摩尔比例优选 0.5/1-1/1。

5. 如权利要求1所述的改性方法,其特征在于:步骤(2)将阴极改性处理液分散到阴极层中方法可为滴加、喷涂法、刷涂法或溶液浸泡法。

6. 如权利要求1所述的改性方法,其特征在于:步骤(3)中阴极处理后电池烘干温度为 40°C -100°C;从 20-100°C起升温到煅烧温度的升温速率 1-4°C /min,高温煅烧温度 600°C -900°C,时间 1-4h。

## 一种固体氧化物燃料电池阴极的改性方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于固体氧化物燃料电池领域,具体涉及一种固体氧化物燃料电池阴极改性方法。

### 背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种将化学能直接转化为电能的发电装置。SOFC膜电极具有“三明治”结构,其中,致密的固体电解质膜位于中间层,多孔的阳极层和阴极层位于电解质层的两侧。在阴极侧,氧分子接受外电路的电子被还原为氧离子,氧离子通过致密的固体电解质膜传递到阳极,并氧化燃料、释放电子,释放的电子经外电路传递到阴极,从而实现对外电路的供电。SOFC的能量损失主要是由欧姆电阻和极化电阻造成,其中欧姆电阻除了材料本征的电阻外,主要是由电极材料/电解质界面处的接触电阻造成。为减少这种界面接触电阻,通常采用高温( $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ )煅烧的方式将电池的电极与电解质烧结到一起。

[0003] 但高温煅烧会减少固体氧化物燃料电池阴极、电解质、气体三相反应界面(TPB),并减少阴极比表面积及氧催化活性位,从而引起电池极化电阻的增大,最终导致固体氧化物燃料电池的性能的下降。

[0004] 为了降低固体氧化物燃料电池的电极极化电阻,一些高活性的组分被添加到阴极中【Tal Z. Sholklapper et al./Electrochemical and Solid-State Letters, 9, (2006), A376-A378; Mingjia Zhi et al./Energy&Environmental Science, 4, (2011), 417-420】。但是这些高活性组分往往通过浸渍法制备到阴极中,增加了电池制备的复杂。

[0005] 因此,本领域迫切需要一种有效解决高温煅烧导致固体氧化物燃料电池极化电阻增大的方法。该发明的创新点在于,通过由强酸和络合剂组成的处理液处理阴极后,可显著降低电池的极化电阻,该方法工艺简单并可应用于广泛组成的阴极材料。

### 发明内容

[0006] 为克服高温煅烧导致固体氧化物燃料电池极化电阻增大的问题,本发明提供了一种简单有效的阴极改性方法。

[0007] 本发明所提供的固体氧化物燃料电池阴极的改性方法包括如下步骤:

[0008] (1) 制备阴极改性处理液;阴极改性处理液由强酸和络合剂组成,分别将强酸与络合剂溶解于水中,混合后搅拌均匀,其中,改性处理液中强酸的摩尔浓度为0.1M-17M,优选为0.1M-5M,络合剂与酸的比例在0.01/1-1.5/1,优选比例为0.5/1-1/1;

[0009] (2) 将步骤(1)制备的阴极改性处理液均匀分散到固体氧化物燃料电池阴极层中,阴极改性液用量为完全浸润阴极层又没有液体渗出;

[0010] (3) 将阴极经过步骤(2)处理过的电池烘干后,在高温下煅烧。

[0011] 本发明步骤(1)所述阴极改性处理液配方中强酸为盐酸、硝酸、甲酸、乙酸中的一

种或两种以上；络合剂包含柠檬酸铵、甘氨酸、尿素、乙二胺四乙酸氨中一种或两种以上；。

[0012] 本发明步骤(2)将阴极改性处理液分散到阴极层中方法可为喷涂法、刷涂法或溶液浸泡法。

[0013] 本发明步骤(3)中阴极处理后电池烘干温度为 $40^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$ ；高温煅烧温度 $600^{\circ}\text{C}$ – $900^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 $1\text{--}4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，时间 $1\text{--}4\text{h}$ 。

[0014] 本发明的有益效果是：

[0015] 工艺简单，可应用于广泛组成的阴极材料，可直接应用于现有电池制备工艺上。所述的阴极改性方法有效的解决了高温煅烧导致的三相界面(TPD)的减少及阴极比表面积及氧催化活性位的降低，从而有效的减小了极化电阻，提高了电池输出功率。

## 具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] 配置阴极改性处理液，其中， $\text{HNO}_3$ 浓度 $7\text{mol/L}$ ，柠檬酸铵浓度为 $3.5\text{mol/L}$ 的。将改性处理液通过喷涂的方式浸润电池阴极层后，在 $60^{\circ}\text{C}$ 烘干，然后以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 $900^{\circ}\text{C}$ ，恒温 $2\text{h}$ 。电池阴极为 $\text{LSM/YSZ} = 6:4$ ， $1200^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $2\text{h}$ 烧结到 $\text{YSZ}$ 电解质层上。在 $800^{\circ}\text{C}$ 和 $0.8\text{V}$ 放电时，处理前电池功率为 $0.28\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.84\ \Omega\ \text{cm}^2$ ，处理后电池功率为 $0.61\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.58\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。

[0018] 实施案例 2

[0019] 配置阴极改性处理液，其中， $\text{HCl}$ 浓度 $14\text{mol/L}$ ，甘氨酸浓度为 $5\text{mol/L}$ 。将改性处理液通过喷涂的方式浸润电池阴极层后，在 $40^{\circ}\text{C}$ 烘干，然后以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 $800^{\circ}\text{C}$ ，恒温 $2\text{h}$ 。电池阴极为 $\text{LSCF6428}$ ， $1150^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $2\text{h}$ 烧结到 $\text{GDC}$ 电解质层上。在 $700^{\circ}\text{C}$ 和 $0.8\text{V}$ 放电时，处理前电池功率为 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.75\ \Omega\ \text{cm}^2$ ，处理后电池功率为 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.56\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。

[0020] 实施案例 3

[0021] 配置阴极改性处理液，其中， $\text{HCl}$ 浓度 $16\text{mol/L}$ ， $\text{EDTA}$ 浓度为 $2\text{mol/L}$ 。将改性处理液通过刷涂的方式浸润电池阴极层后，在 $50^{\circ}\text{C}$ 烘干， $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $900^{\circ}\text{C}$ ，恒温 $4\text{h}$ 。电池阴极为 $\text{BSCF}$ ， $1200^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $2\text{h}$ 烧结到 $\text{GDC}$ 电解质层上。在 $800^{\circ}\text{C}$ 和 $0.7\text{V}$ 放电时，处理前电池功率为 $0.8\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.55\ \Omega\ \text{cm}^2$ ，处理后电池功率为 $1.2\text{W}/\text{cm}^2$ ，极化电阻为 $0.42\ \Omega\ \text{cm}^2$ 。