

# Performance Investigation on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)-Based Composite Cathode for Intermediate Temperature Fuel Cells

Zhao Chao-yue, Zhu Wen-xia\*, Wang Ting, Zhang Jian

College of Sciences, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, China

## Email address:

270335673@qq.com (Zhao Chao-yue), zhuwenxia\_2000@163.com (Zhu Wen-xia)

\*Corresponding author

## To cite this article:

Zhao Chao-yue, Zhu Wen-xia, Wang Ting, Zhang Jian. Performance Investigation on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)-Based Composite Cathode for Intermediate Temperature Fuel Cells. *Science Discovery*. Vol. 4, No. 2, 2016, pp. 147-150. doi: 10.11648/j.sd.20160402.25

Received: April 21, 2016; Accepted: May 12, 2016; Published: May 19, 2016

**Abstract:** The  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (BSCF-SSC) cathodes with pores have been prepared by doping different amount of SSC powders into BSCF. The composite materials BSCF-SSC were investigated thoroughly by electrical conductivity and electrochemical impedance spectra. The results showed that addition of SSC enhanced not only conductivities of cathodes but also performance of cathodes.

**Keywords:** SOFC, Composite Materials, BSCF-SSC, Electrochemical Performance

## $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 基中温燃料电池复合阴极性能研究

赵超越, 朱文霞\*, 王婷, 张剑

理学院, 黑龙江八一农垦大学, 大庆, 中国

## 邮箱

270335673@qq.com (赵超越), zhuwenxia\_2000@163.com (朱文霞)

**摘要:** 采用固相混合法在  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) 中复合一定比例的  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC), 形成疏松多孔的复合阴极材料 (BSCF-xSSC)。对复合阴极材料进行了高温电阻测试; 利用阻抗谱测试研究了这些复合材料的电化学性能, 确定了掺入 SSC 量对阴极各项性能的影响。测试结果表明, 通过这种复合手段, 不但提高了阴极的电导率, 而且也改善了阴极的电化学性能。

**关键词:** SOFC, 复合阴极材料, BSCF-SSC, 电化学性能

## 1. 引言

随着科学技术的迅速发展, 整个人类社会对能源的需求在大大的增加, 由于目前我们使用的都是一些化石能源 (如: 煤、石油等), 这些能源的不可再生性使人类社会面临一场能源危机的考验; 环境污染, 能源紧缺已成为全

球关注的问题。对于解决能源问题, 现在很多国家都已经在积极的采取行动, 人类在急切地寻找高效、环保的能源, 比如: 发展太阳能、风能、核能和开发燃料电池能等。燃料电池是一种电化学发电装置, 不同于常规概念上的电池, 它可将燃料燃烧的化学能直接转化为电能, 它环保、洁净、无污染、噪声低, 且它的转化效率可高达 40%~60%, 这是一般能源装置所无法比拟的 [1-2]。燃料电池的种类很

多,其中固体氧化物燃料电池(SOFC)主要以固体氧化物为电解质,具有高效率、无腐蚀、无漏液、电池安装设备简单等优点,这是其他燃料电池所欠缺的[3-4]。SOFC主要由阴极、阳极、电解质和连接体构成,其中作为重要组成部分的阴极对SOFC的性能有着极大的影响。SOFC的阴极要求具有足够高的电子电导率和一定的离子导电性,此外还需要有较高的氧催化活性,常用的阴极材料是具有钙钛矿结构的复合氧化物,传统的材料是La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM),近年来发现具有电子和离子混合导电的材料性能优良,如La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCF)、Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>(SSC)等材料。在最近的研究中一种A位全部是碱土元素(Ba, Sr)、B位是Co和Fe两种过渡族元素的钙钛矿型复合氧化物Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF)引起了很大的关注,由于它在低温展现了优良的性能和高的氧扩散率,被Shao等人首次引进到SOFC电极材料中,在测试中用SDC作为电解质薄膜,使用氢气作为燃料气体、空气作为氧化剂气体时,BSCF阴极材料在低温展示了非常好的性能,使进一步降低SOFC运行温度成为可能[5]。尽管BSCF在600℃以下表现出好的性能,但它存在的明显缺点是电导率比一般的SOFC阴极材料低,基于这个原因,考虑以BSCF为基础,通过引入另一相材料进一步提高它的性能,即把比较高电导率的材料添加到阴极中去,希望借此提高阴极的电导率,进一步改善电极的氧催化性能。

在提高电导率方面,本研究已经进行了一种颇见成效的尝试,即添加高电导率的Ag组成Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ag复合材料,已经比较明显地改善了电极的电导率并提升了电极的电化学性能[6]。本次研究工作是把一定比例高电导率的Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>掺入到Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>中,制成复合电极材料,对复合材料的高温电性能、电化学性能进行研究,并与Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>进行比较。

## 2. 实验过程

### 2.1. 样品的制备方法

阴极粉体Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(BSCF)用改进的EDTA-pechini方法制备。Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>(SSC)用传统的固相合成法制备,这种方法合成的SSC颗粒比较大,因此合成后的粉体在使用前,先放在玛瑙罐中加入酒精球磨20小时。电解质材料Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC),粉体用溶胶-凝胶方法合成,这种方法合成粉体的粒度比较小,有利于烧结成比较致密的电解质。制备Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>(SDC)粉体的过程是:首先用数字电子天平按照一定的化学计量称取Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O(柠檬酸)样品,金属离子总摩尔数:柠檬酸=1:1.2。然后用适量的硝酸溶液先将Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶解制备成Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液,之后将Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>以及柠檬酸在烧杯中混合,加去离子水至500ml左右。当溶液混合均匀后,将烧杯放入80℃水域锅中,用搅拌器以大约210r/min的速率充分搅拌混合溶液直至溶液最后形成黄色胶体,取出胶体放在烘箱中80℃恒温干燥大约15小时后,点燃形成泡沫状粉末,最后用高温炉800℃恒温煅烧4小时,样品成单相结构[6]。

### 2.2. 阴极涂层的制备

按照10%、20%、30%、40%的比例将Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>(SSC)粉体混合在BSCF中,并放在研钵中研磨大约1小时,形成Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-xSm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>(BSCF-xSSC, x=0、10、20、30、40)复合阴极材料粉体。先将BSCF-xSSC阴极粉体用适量的松油醇和乙基纤维素混合形成浆料,手工将配好的浆料在电解质(SDC)片上涂成一定形状和面积的工作电极和参比电极,干燥后放在马弗炉中在空气的环境下进行1050℃恒温4小时烧结,形成20-25微米厚度的阴极层。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 高温电导率

高温电阻测试采用四端法,利用数字源表(Keithley 2400)在空气气氛下测量电阻,升温速率控制在10K/min,测试的温度范围为室温~850℃。四端法测试高温电阻的具体方法是:将待测粉末样品在大约400MPa下压成直径为13mm的圆片,放在箱式炉中,恒温烧结,具体烧结温度和烧结时间因样品而定,然后取出,将其用砂纸打磨成形状规则的条形,粘上四根银导线,如图1所示,外面两侧接数字源表的电流端,

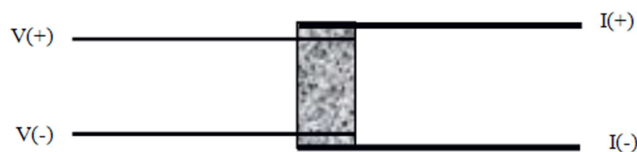


图1 四端法测量电阻的原理示意图。

内侧两根导线接数字源表的电压端,利用Visual Basic语言编制的高温电阻测试界面程序就可以控制数字源表和AI-808P程序温度控制器并测出样品的电阻值和温度,再根据公式(1)可求出被测样品的高温电阻率。

$$\rho = R \frac{a \cdot b}{L} \quad (1)$$

式中

$L$ ——内侧两电极间距

$a$ ——样品的宽度

$b$ ——样品的厚度

表1是BSCF、ssc和BSCF-SSC样品在主要温度点的电导率结果,测试温度为室温~850℃。从表中可以看到一个现象,在相同温度点,SSC含量越多,BSCF-SSC样品的电导率值越大。可见复合材料BSCF-SSC电导率要高于纯BSCF,这与高电导率的SSC的加入是有非常大的关系的,在700℃SSC的电导率可以达 $893.75 \cdot \text{cm}^{-1}$ ,大约是纯BSCF电导率的32倍。另外,据文献报道BSCF和SSC二者在烧结过程中发生了明显反应,生成了比较复杂的固溶物,固溶物的具体组成、结构更有利于电子电荷的跃迁和传输,从而使复合材料的电导率增加[7]。

表1 BSCF-SSC和SSC样品的电导率值。

Sample	$\sigma(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})/T (\text{ }^\circ\text{C})$					
	200	300	400	500	600	700
BSCF	1.56	7.72	18.4	25.8	27.6	27.7
BSCF-10SSC	5.17	19.6	39.5	50.4	49.5	46.1
BSCF-20SSC	31.4	72.0	102.0	95.9	80.3	69.6
BSCF-30SSC	107.4	175.4	201.3	176.0	142.9	118.9
BSCF-40SSC	174.7	228.4	229.9	190.4	152.9	126.8
SSC	1688.9	1583.1	1479.9	1322.2	1101.9	893.7

### 3.2. 阻抗谱分析

阴极样品的电化学性能测试，采用三电极法，在空气中测试范围从500~800℃；复合阴极材料被用于工作电极（WE）和参比电极（RE），银膏粘在工作电极的对面用于对电极。使用Solartron SI 1287电化学界面和SI 1260阻抗分析仪组成的电化学测试系统进行电化学性能测试，

包括交流阻抗谱测试（采用10mV AC 信号，频率范围在0.1~910KHz）和极化曲线测试。

图2是在650℃温度下测试的BSCF和BSCF-SSC电极的阻抗谱，电极均是烧结在 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质上，1050℃的温度烧结大约4小时，表2是利用等效电路图拟合出来的阻抗结果[8-9]。

表2 在650℃测试的阻抗拟合结果。

样品	T=650℃				
	BSCF	BSCF-10SSC	BSCF-20SSC	BSCF-30SSC	BSCF-40SSC
$R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	1.407	0.649	0.55	0.107	0.7

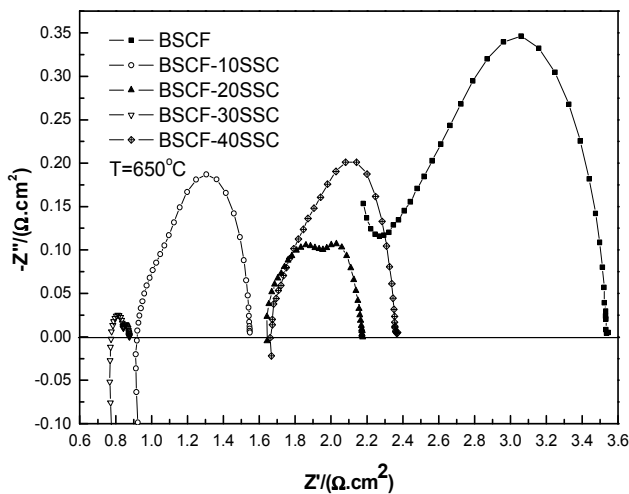


图2 在650℃测试的阻抗谱。

从图2和表2中看到两个现象，一是SSC的加入，使得电极阻抗明显减小，含30%的SSC的复合电极阻抗为 $0.107 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，而纯BSCF电极的阻抗为 $1.407 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，复合电极阻抗仅为BSCF电极阻抗的7.6%；二是SSC的含量并不是越多越好，当SSC的含量达到40%时，阻抗又开始增加。以上结果说明阻抗的减小主要由于复合了高电导率的SSC，使得复合电极的电导率得到提高，阻抗减小，但同时也注意到电极的性能不能单一的由电子电导率决定，还和电极的热膨胀、内部的催化活性等等因素有关，类似的结论已经在SSC-SDC 和LSCF-GDC中获得[10]。

### 3.3. 热循环对电极性能的影响

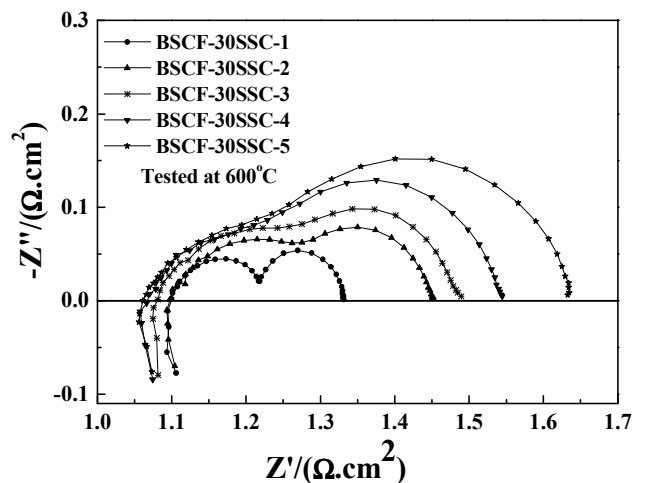


图3 在600℃测试的BSCF-30SSC阴极升降温的阻抗谱。

利用阻抗谱研究了BSCF-30SSC阴极材料在 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质片上经过反复升降温之后性能的退化情况，升降温范围500~800℃。600℃的测试结果如图3所示，由图可以看到经过5次升降温之后，电极的性能有所退化，总极化电阻随着循环次数的增加而增大，电阻增大为原来的2.5倍。这主要是因为经过高温循环时，由于电解质与阴极热膨胀性能不匹配，导致电极内部出现裂纹，使得导电通道被破坏，不能有效导电，裂纹区域的电化学反应不能正常进行，进而表现为极化电阻的增加。

值得注意的另一个问题是低频的半圆随着热循环次数增加更明显,这意味着在这种热循环条件下,电极中气体的扩散和吸附解离反应更容易受到热循环的影响。

### 3.4. 结论

本研究通过电导率测试和电化学阻抗谱测试手段研究了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 复合材料的性能。 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的加入,使得复合材料的电导率增加,同时也使复合阴极表现出了比纯BSCF好的电极性能,这主要归因于高的电导率和高含量的氧空位。热循环研究结果表明经过5次升降温之后,电极的性能有所退化,且在这种热循环条件下,电极中气体的扩散和吸附解离反应更容易受到热循环的影响。

### 致谢

本文为黑龙江八一农垦大学大学生创新创业训练计划项目(项目编号:XC2015069)、黑龙江八一农垦大学校级课题(编号:NDJY15B32)和黑龙江省教育科学十二五规划课题(编号:GJC1215044)阶段性成果之一。

### 参考文献

[1] 衣宝廉. 燃料电池—原理·技术·应用[M]. 化学工业出版社, 2003:1-15, 428-483.

- [2] 谢志翔, 赵海雷, 李月明, 陈婷. SOFC复合阳极材料 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MoO}_6/\text{GDC}$ 的制备及性能研究[J]. 陶瓷学报. 2016, 37(1):53-56.
- [3] 冯登满, 刘畅, 杨苗苗等. 固体氧化物燃料电池的发展与研究[J]. 科学展望. 2016:60.
- [4] 张倩, 陈静, 颜冬, 李箭. 固体氧化物燃料电池钴系双钙钛矿阴极材料研究进展. 中国科技论文[J]. 2015, 10(4):457-462.
- [5] Z. P. Shao, S. M. Halle. A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells [J]. Nature. 2004, 431:170-173.
- [6] 朱文霞, 吕喆, 王乐新等.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Ag 复合阴极材料的性能研究[J]. 电源技术. 2013, 37(8):1332-1335.
- [7] X. W. Zhu, Z. Lü, S. Y. Li, et al. Study on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  composite cathode materials for IT-SOFCs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008 (465): 274 - 279.
- [8] 朱文霞, 吕喆, 王乐新等.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  复合阴极材料的性能研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报. 2013, 25(1):78-82.
- [9] 朱文霞, 吕喆, 王乐新等.  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Ag 复合阴极材料的性能研究[J]. 佳木斯大学学报. 2013, 31(4):554-558.
- [10] E. P. Murray, M. J. Sever, S. A. Barnett. Electrochemical Performance of (La, Sr) (Co, Fe)O<sub>3</sub>-(Ce, Gd)O<sub>3</sub> Composite Cathodes [J]. Solid State Ionics. 2002, 148:27-34.