

文章编号:1673-9981(2021)02-0081-08

# 燃料中水蒸气对 $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿阳极材料结构和性能的影响\*

杨洪宇<sup>1</sup>, 覃铭霞<sup>1</sup>, 王子鸣<sup>1</sup>, 谭婷<sup>1</sup>, 宋琛<sup>2</sup>, 刘太楷<sup>2</sup>, 刘敏<sup>2</sup>, 杨成浩<sup>1</sup>

1. 华南理工大学环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省科学院新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650



**摘要:** 原位溶出技术在制备固体氧化物燃料电池(SOFC)阳极纳米催化剂具有十分广阔的前景, 同时也吸引了很多研究者的注意. 在 800 °C 和氢气气氛下还原  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (BSNFM) 制备出 NiFe 合金纳米颗粒均匀包覆陶瓷阳极的 SOFC 阳极材料, 同时研究了材料在不同湿氢和干氢气气氛下材料的结构、形貌及电化学性能. 结果表明: 在 800 °C 干燥氢气气氛下阳极材料转变为  $\text{K}_2\text{NiF}_6$  结构, 而在相同温度湿润氢气气氛下结构没有明显变化; 虽然  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  阳极材料在干氢气气氛下的电导率较低、极化阻抗较大、单电池的总阻抗也较大, 然而在干氢气气氛下却表现出了比湿润氢气气氛下更优异的电化学性能, 如在干氢气气氛下 800, 750 和 700 °C 时的功率密度分别达到了 904, 683 和 450  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 而在湿氢气气氛下相应的输出分别为 832, 620 和 413  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 在不同气氛下均表现出了极好的稳定性.

**关键词:** SOFC; 阳极; 钙钛矿; 氢气; 电化学性能

**中图分类号:** TM430.4540

**文献标识码:** A

**引文格式:** 杨洪宇, 覃铭霞, 王子鸣等. 燃料中水蒸气对  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  钙钛矿阳极材料结构和性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 81-88.

YANG Hongyu, QIN Mingxia, WANG Ziming, et al. Influence of water vapor in fuels on structure and performance of  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite ceramic anode[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 81-88.

随着社会的发展, 人类对能源的需求呈爆炸式增长, 尤其是对电力的需求更是急速提高, 而以燃煤及其他化石燃料燃烧产生的电力不仅效率低且污染排放极其严重, 而太阳能等新能源技术短期内又很难实现大规模应用, 而固体氧化物燃料电池(SOFC)技术因其能量转换效率高而引起广泛的关注<sup>[1]</sup>. SOFC 以氢气和简单烷烃等气体为燃料, 将燃料中的化学能直接转换成电能, 且余热可与燃气轮

机联用, 污染极低且效率极高, 使得 SOFC 被公认为理想的新一代能源技术<sup>[2-4]</sup>. 传统的 SOFC 使用的是 Ni-8YSZ(8%的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$ ) 阳极, 这种镍基阳极在氢气氛围下有良好的功率输出, 然而在碳氢燃料中由于 Ni 对 C—C 键的形成有一定的促进作用, 使得碳沉积在阳极内部, 造成阳极积碳和电化学性能下降, 严重的甚至使电池电极剥落<sup>[5]</sup>.

近年来, 人们发现许多钙钛矿材料可以作为

收稿日期: 2021-05-21

\* 基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502601); 广东省应用型科技研发专项(2017B090916002).

作者简介: 杨洪宇, 男, 内蒙古赤峰人, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池材料与器件开发.

通讯作者: 杨成浩, 男, 河南南阳人, 博士, 研究方向为固体氧化物燃料电池材料与器件开发.

SOFC的阳极,这类阳极不仅在氢气氛围下的表现可与Ni基阳极媲美,在碳氢燃料中也表现出了极好的催化活性.钙钛矿阳极材料主要有三种:一种是 $ABO_3$ 型立方相钙钛矿,如 $Sr_{0.95}(Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07})O_3$ , $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ , $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ , $(La_{0.7}Sr_{0.3})(Cr_{0.85}Ni_{0.1125}Fe_{0.0375})O_{3-x}$ <sup>[6-9]</sup>;第二种是 $A_{n+1}B_nO_{3n-1}$ ( $n=1,2,3\cdots$ )型的层状钙钛矿,它是在两层 $ABO_3$ 型钙钛矿之间插入 $n$ 层AO岩盐层,如 $Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co,Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+\delta}$ , $Pr_{0.8}Sr_{1.2}(NiFe)O_{4-\delta}$ , $(Pr_{0.5}Sr_{0.5})_{0.9}Fe_{0.9}Ru_{0.1}O_{3-\delta}$ <sup>[10-12]</sup>;第三种是双钙钛矿,如 $A_2FeMoO_{6-\delta}$ ( $A=Ca,Sr,Ba$ ), $(Pr_{0.4}Sr_{0.6})_3(Fe_{0.85}Nb_{0.15})_2O_7$ , $FeNi_3@PrBa(Fe,Ni)_{1.9}Mo_{0.1}O_{5+\delta}$ , $Sr_{1.95}Fe_{1.4}Co_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ <sup>[13-16]</sup>.其中, $SrFeO_3$ 基陶瓷阳极材料更是由于其具有离子电子混合导电性而成为了研究热点.但是,大家把更多的目光投向了新材料的设计和构筑,而对材料在实际应用的方面却鲜有报道<sup>[17]</sup>. $(Ba_{0.2}Sr_{0.8})_{0.9}Ni_{0.07}Fe_{0.63}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ (BSNFM)是一种高性能、高稳定性的阳极材料,而在实际运行中发现燃料气中水蒸气对材料的性质有很大的影响.本研究分别向电池中通入室温润湿的燃料气和未经过室温润湿的干燥燃料气,对其结构、形貌及电化学性能进行了整体评估,以期对未来这类 $SrFeO_3$ 基陶瓷阳极材料的实际应用提供一些参考.

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

采用传统的固相法制备 $(Ba_{0.2}Sr_{0.8})_{0.9}Ni_{0.07}Fe_{0.63}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ (BSNFM)阳极材料.首先按照化学计量称取一定量的 $BaCO_3$ , $SrCO_3$ , $Fe_2O_3$ , $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $MoO_2$ 粉末,并加入无水乙醇球磨24 h.然后,将混合物在1200 °C空气中煅烧10 h后得到A缺位 $(Ba_{0.2}Sr_{0.8})_{0.9}Ni_{0.07}Fe_{0.63}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ (BSNFM)阳极材料.

采用溶胶凝胶法制备 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)粉末.首先按照化学计量称取一定量的 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , $Sr(NO_3)_2$ , $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 原材料,然后将它们溶解于去离子水中,在100 °C下用200 r/min的加热磁力仪搅拌均匀.同时,称取与金属离子相同物质量的乙二胺四乙酸(EDTA)溶解于适量氨水中,待其完全溶

解后加入到硝酸盐溶液中.另外,将适量柠檬酸(CA)溶解于去离子水中,待完全溶解后加入到前述硝酸盐溶液中(其中金属离子与EDTA和CA的摩尔比为1:1:1.5),此后用氨水将溶液的pH调至8左右,待溶液由透明溶液变为透明凝胶后将凝胶移至鼓风烘箱中,在240 °C条件下烘干6 h后得到黑色蓬松粉体,再将粉末研磨均匀,在850 °C空气中煅烧2 h,最后得到LSCF粉末.

采用固相法制备 $La_{0.8}Sr_{0.2}Gd_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$ (LSGM)电解质前驱体粉末材料,具体操作方法参考文献<sup>[10-12]</sup>. $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (GDC)粉体催化剂材料,潮州三环(集团)有限公司生产.

### 1.2 单电池制备

称取上述制得的LSGM电解质前驱体粉末混入一定量的10%松油醇-乙醇(其中粉体质量与10%松油醇-乙醇溶液的质量比为20:1),研磨均匀.称取少量(约0.15 g)研磨过的粉末,使用直径为13 mm的模具通过干压法得到LSGM生坯电解质片.将生坯电解质片在1450 °C的条件下煅烧10 h,制得直径约11 mm、厚度约300  $\mu m$ 的LSGM电解质片.BSNFM阳极粉末与GDC粉末(质量比1:1)混合并球磨3 h,然后加入适量玉米淀粉(造孔剂)和粘接剂(PVB为10%和松油醇为90%的混合液)研磨均匀,其中BSNFM阳极粉末、GDC、粘接剂及玉米淀粉的质量比为10:10:20:1.LSCF-GDC阴极浆料,也采取上述相同的方法制备.除此之外,在阳极中额外加入粉体质量5%的玉米淀粉作为造孔剂,以保证阳极有足够的孔隙率.使用丝网印刷法将阳极和阴极浆料均匀地涂在LSGM电解质表面,厚度约30  $\mu m$ ,以保证阳极有足够的催化效率,其中阳极全部涂满,阴极涂覆面积约0.2  $cm^2$ ,然后将涂好的电池片在1100 °C下煅烧2 h,最后得到BSNFM-GDC|LSGM|SLCF-GDC纽扣全电池.

对于极化阻抗的测试,对称电池BSNFM-GDC|LSGM|BSNFM-GDC也采取上述方法.在两侧电极涂上一层薄薄的铂浆作为集流体,用银浆和陶瓷封接剂将纽扣电池密封在陶瓷管上用于电化学性能测试.

### 1.3 电化学测试及表征

使用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8, Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )对制备的粉末进行晶体结构分析,使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi

SU8010)对粉末形貌进行测试和表征。

对于单电池的测试,在测试之前将电池分别在湿氢(室温润湿的氢气)和干燥氢气条件下还原 2 h,气体流速为 50 sccm,由气体质量流量计(Alicat scientific M21)进行控制。

电化学性能和交流阻抗(EIS),使用 Zahner e4 电化学工作站进行测试。在极化阻抗的测试中,电化学工作站的频率范围设置为 100 KHz~50 mHz。

## 2 结果及讨论

### 2.1 X 射线衍射测试

图 1 为固相法合成的 BSNFM 粉末的 XRD 图谱。从图 1 可见:BSNFM 粉末的 XRD 图谱与标准卡片  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (PDF # 34-0641) 相对应,属于立方相钙钛矿结构,但 BSNFM 的衍射峰向低角度的偏移,说明晶胞体积变大,这可能是由于大离子半径的 Ba 的掺杂导致的;另外,还可以看到有较弱的  $\text{BaMoO}_4$  峰出现,这是由于在空气气氛中煅烧氧分压比较高,使得 B 位金属离子都处于较高价态,而为了使整个物质的电荷自洽,于是部分较高价态的 Mo 元素与 Ba 元素形成少量  $\text{BaMoO}_4$ 。从图 1 还可以明显的看到:干氢气氛下还原的粉末虽然保留有  $\text{ABO}_3$  结构的特征峰,但在  $32^\circ$  附近处出现了明显的 AO 岩盐层的特征峰,这表明在干氢气氛下  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿母体已经被还原为  $\text{A}_2\text{BO}_4$  ( $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) 结构的 RP 型层状钙钛矿,并且在  $43^\circ$  附近处出现 NiFe 合金(NFA)的特征峰<sup>[14,18-20]</sup>;在湿氢(室温润湿的氢气,3%的  $\text{H}_2\text{O}$ )气氛下与母体材料相比, $26^\circ$  左右的峰  $\text{BaMoO}_4$  消失,说明还原气氛下 Mo 元素全部进入到钙钛矿晶格中形成了  $\text{ABO}_3$  结构的单钙钛矿<sup>[21]</sup>,同样在  $43^\circ$  处也出现了 NFA 合金峰,除此之外则只有  $\text{ABO}_3$  结构的单钙钛矿特征峰,由此可以看出水蒸气的存在对 BSNFM 的结构有着根本性的影响。

图 2 为 BSNFM,  $\text{CeO}_2$  和 LSGM 之间的化学兼容性 XRD 图,曲线 a 为三种物质混合粉末煅烧后的 XRD 图,不同颜色的符号分别代表着与其颜色相同的不同物质的 XRD 特征峰,曲线 b, c 和 d 分别为煅烧后的 BSNFM 粉末、 $\text{CeO}_2$  和 LSGM 的 XRD 图。从图 2 可以明显的看到,存在 BSNFM,  $\text{CeO}_2$  和 LSGM 的典型峰,除此之外无其他杂峰,说明这三种物质具有良好的化学兼容性。

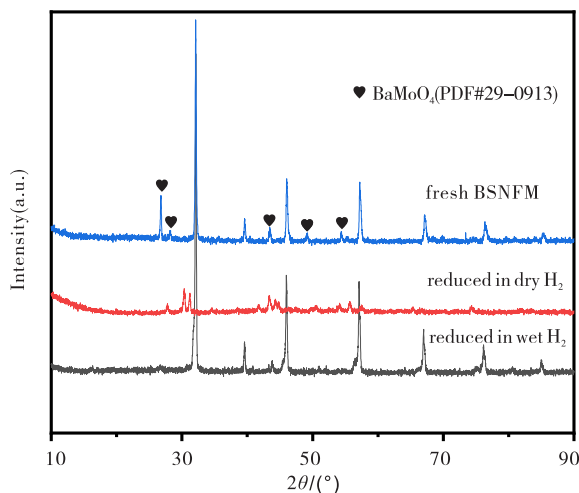


图 1 制备的  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (BSNFM) 阳极粉末的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of fresh  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (BSNFM)

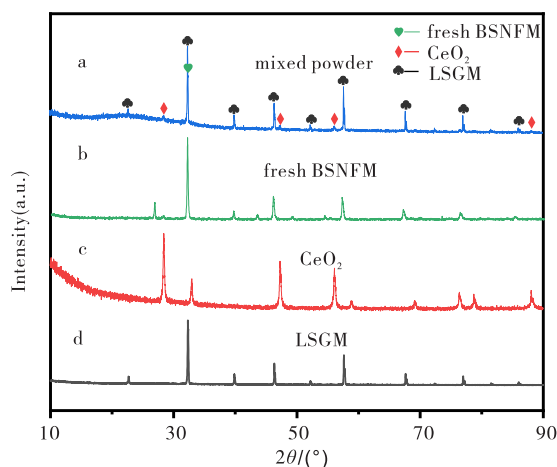


图 2 BSNFM 与  $\text{CeO}_2$  以及 LSGM 之间的化学兼容性 XRD 图

Fig. 2 Chemical stability between BSNFM,  $\text{CeO}_2$  and LSGM

### 2.2 SEM 分析

图 3 为粉末颗粒单电池多孔阳极在还原前后及在湿氢气中测试后全电池截面形貌图,其中图 3(a)、图 3(b)、图 3(c)及图 3(d)分别为多孔阳极还原前、湿氢气氛还原、干氢气氛还原和单电池还原后的表面形貌图。从图 3 可以看到:还原前的颗粒粒径在  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  且其表面非常光滑,而在湿氢和干氢气氛下还原后多孔阳极表面有纳米颗粒析出,并且析出的颗粒分布均匀地生长多孔电极表面;在湿氢气氛下析出的颗粒更小、分布更均匀,而干氢气氛下析

出颗粒较大,这可能导致析出颗粒的团聚,从而降低材料的长期稳定性;单电池还原后的电解质十分致密,电极有足够的孔隙率可使气体充分参与反应,并且电化学性能测试后电极与电解质紧密地结合在一

起,经过高温还原(800 °C,湿氢,10 h)运行后也没有脱落和松动现象,这些因素都为单电池的持续高性能输出奠定了良好基础。

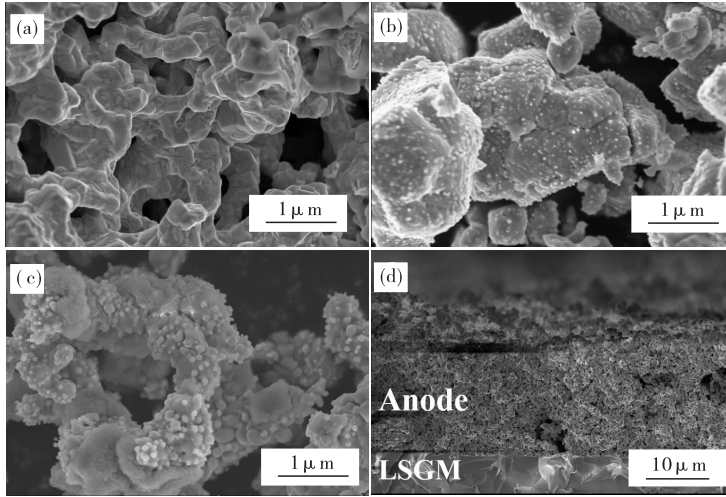


图3 单电池多孔BSNFM阳极的SEM图

(a)还原前;(b)湿氢气氛还原;(c)干氢气氛还原;(d)单电池在湿氢气氛下测试后的截面图

Fig. 3 SEM images of BSNFM porous anode

(a) fresh porous anode;(b) reduced in wet H<sub>2</sub>;(c) reduced in dry H<sub>2</sub>;

(d) cross-sectional SEM images of SOFC full cell after stability test in wet H<sub>2</sub>

### 2.3 电导率测试

采用四端子法对BSNFM阳极材料在干氢和湿氢气氛下的电导率进行了测试。首先取2.5 g的BSNFM母粉,将其压成条状,置于箱式电炉中1300 °C下煅烧10 h,以保证其有足够的致密度。随后,将

两个烧结后的电极条分别于干氢和湿氢气氛下还原2 h后进行测试。图4为BSNFM阳极在干氢和湿氢气氛下的电导率-温度图。从图4可以看出,随着温度的升高材料的电导率也增大,但是在750 °C左右达到极大值,此后温度再升高反而使材料的电导率

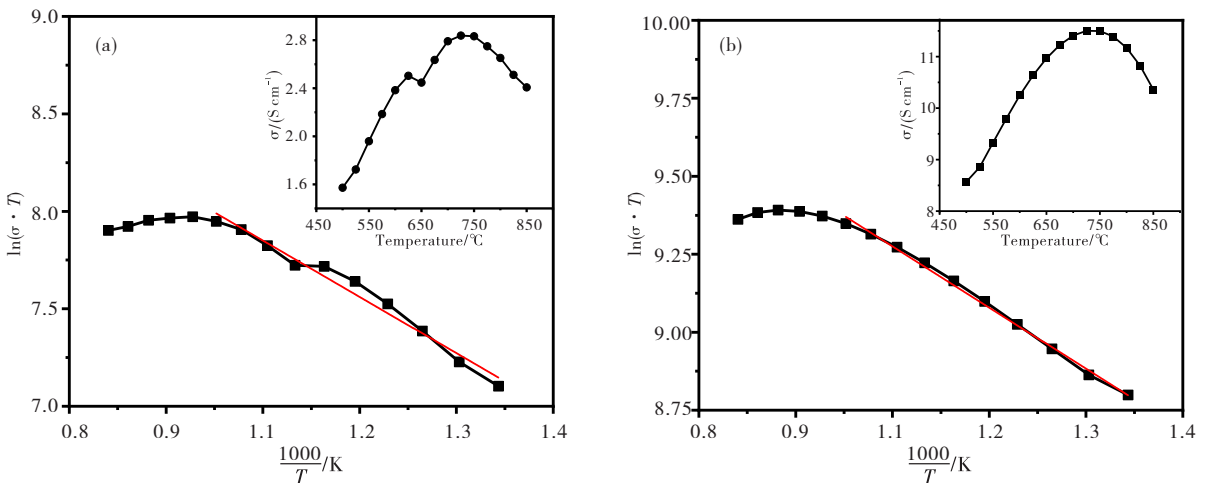


图4 BSNFM粉末在干氢气氛(a)下和湿氢气氛(b)下的电导率与温度关系图

Fig. 4 Electronic conductivity of  $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ni}_{0.07}\text{Fe}_{0.63}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  anode bar in dry H<sub>2</sub> (a) and wet H<sub>2</sub> (b)

降低.这是由于温度升高晶格氧流失,使材料内部出现大量氧空位,阻断了  $\text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Mo}^{5+}$  和  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  之间的电子跃迁,从而使得材料的电导率下降<sup>[22]</sup>.通过计算得到,BSNFM 在干氢气氛下的电子迁移活化能为 0.249 eV,在湿氢气氛下的电子迁移活化能为 0.169 eV.在燃料电池的运行过程中较低的活化能意味着更快速的电子迁移,以此来保证电池良好的性能.

#### 2.4 对称电池和单电池的电化学性能测试

在 700~800 °C 及湿氢和干氢气氛下 BSNFM-GDC|LSGM|BSNFM-GDC 对称电池的阻抗谱如图 5 所示.从图 5 可见,在 800,750 及 700 °C 湿氢气氛下的极化阻抗分别为 0.125,0.182 和 0.293  $\Omega$ ,而在干氢气氛下的极化阻抗出现了明显扩散阻抗.

由此可知,湿氢气氛下电池的极化阻抗更小,气体扩散更容易,说明电池运行过程中 BSNFM-GDC 陶瓷阳极中的损耗较低,电极的催化活性更高.

图 6 为 BSNFM-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在干氢、湿氢气氛下的 I-V-P 图.从图 6(a)可见:单电池在干氢气氛下的开路电压约为 1.15 V,与理论电压十分接近,这说明电池密封良好;电池在 800,750 及 700 °C 下的功率密度分别达到了 904,683 和 450  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,见图 6(a)中实心曲线.从图 6(b)可见,在湿氢气氛下,电池在 800,750 及 700 °C 下的功率密度分别为 832,620 和 413  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ,见图 6(b)中实心曲线.显然,在干氢气氛下电池的输出功率更高,这可能是由于 RP 型钙钛矿中有一层富氧岩盐层,这增加了晶格中氧的浓度,在电池运

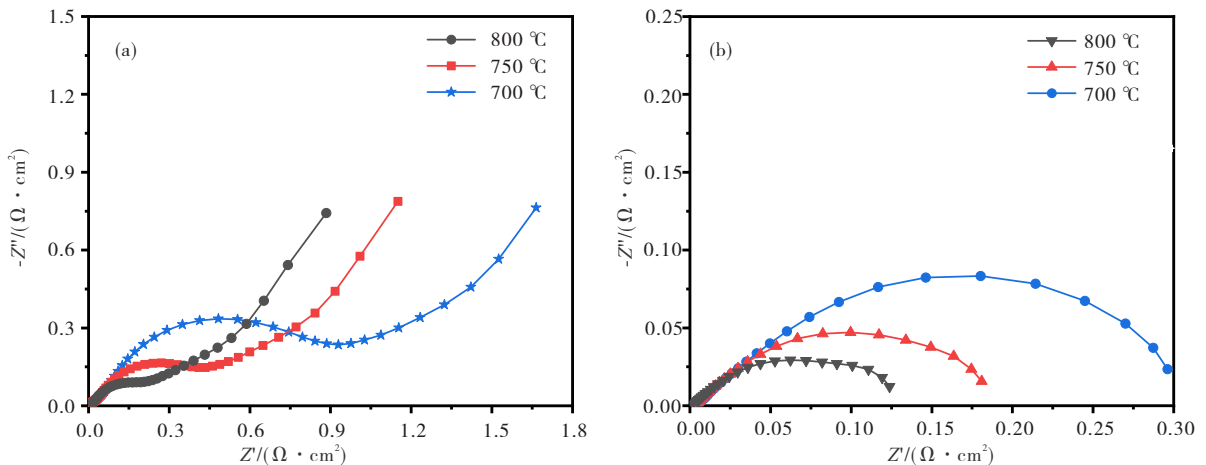


图 5 对称电池 BSNFM-GDC|LSGM|LSCF-GDC 在干氢气氛(a)和湿氢气氛(b)下的极化阻抗图

Fig. 5 Polarization impedance of symmetric cell with configuration BSNFM-GDC|LSGM|LSCF-GDC in dry  $\text{H}_2$  (a) and wet  $\text{H}_2$  (b)

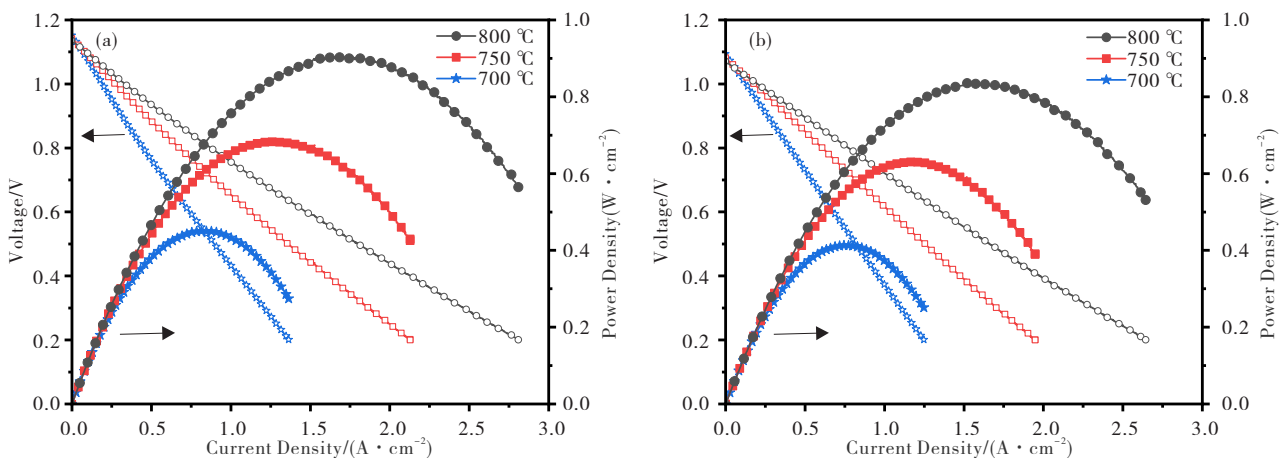


图 6 单电池在干氢(a)和湿氢(b)气氛下的 I-V-P 关系图

Fig. 6 Cell performance of the single cell by feeding dry  $\text{H}_2$  (a) and wet  $\text{H}_2$  (b) at different temperature.

行条件下就有更多的氧空位产生,增加了氧离子的传递效率,从而使电池表现出更强的电化学性能。

图7为BSFNM-GDC|LSGM|LSCF-GDC单电池在干、湿氢气气氛下的阻抗图。从图7可见:单电池在两种气氛下阻抗均表现出了类似的趋势,即随着电池工作温度的降低,欧姆阻抗和极化阻抗均有不同程度的升高,但是在干氢气气氛下电池的极化阻抗增加的更加显著;另一方面,相同温度不同气氛下

欧姆电阻都较为接近。这说明无论是RP型BSNFM还是立方型BSNFM均与电解质有良好的接触,而干氢气氛下单电池的极化阻抗则明显增加,这与前面测得的极化阻抗数据相吻合。

为了测试BSFNM-GDC|LSGM|LSCF-GDC单电池在实际运行中的稳定性,分别对单电池在干氢和湿氢气氛下的稳定性进行了测试。图8为在700℃及恒流密度为0.5 A/cm<sup>2</sup>的条件下干氢和湿

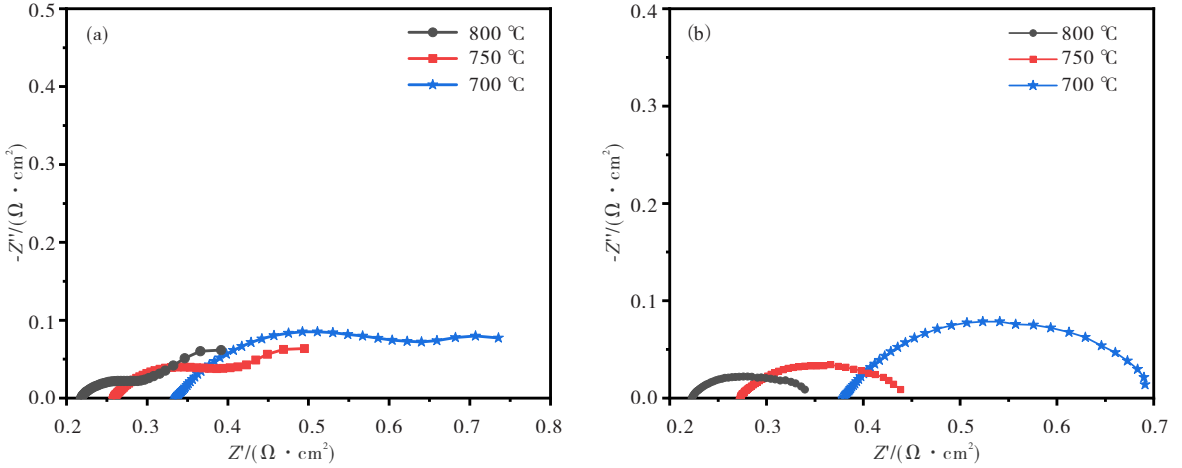


图7 单电池在干氢(a)及湿氢(b)气氛下的阻抗图

Fig. 7 Impedance spectra of the single cell by feeding dry H<sub>2</sub> (a) and wet H<sub>2</sub> (b) at different temperature

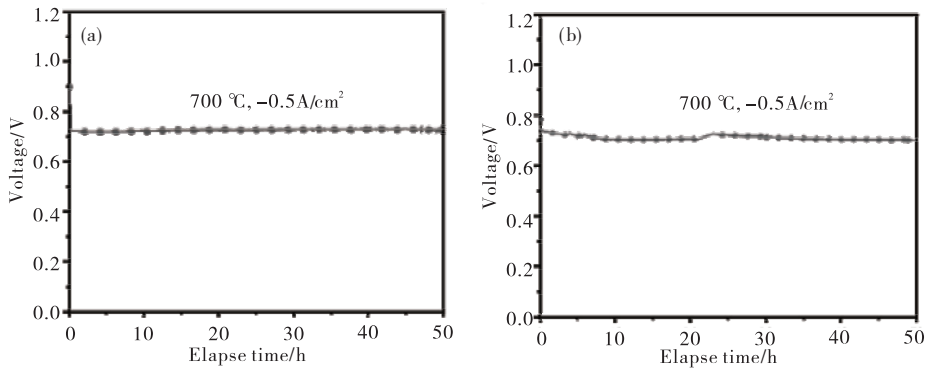


图8 单电池在干氢(a)及湿氢(b)气氛下的稳定性测试图

Fig. 8 Cell voltage versus elapse time of the single cell under a constant current density in dry H<sub>2</sub> (a) and wet H<sub>2</sub> (b)

氢气氛下电池电压随时间的变化情况。从图8可以清楚的看到:在进行50h的恒电流放电过程中,电池在两种气氛下的输出功率均十分稳定;同样的,由于温度与放电电流相同,在干氢气氛下电池的电电压略高一些,这也与之前得到的规律相吻合。稳定的输出表明,BSNFM阳极无论在干氢和湿氢气氛下均具有很好的稳定性,这说明BSFNM-GDC是一种十

分优秀的SOFC阳极材料。

### 3 结论

研究了BSNFM材料在不同气氛下的结构、形貌以及电化学性能,发现燃料气体中水蒸气的含量对其机构和电化学性能存在很大影响。

(1)在干氢气氛下还原后,阳极材料完全变成  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构,但是在湿氢下还原时阳极材料结构无明显变化。

(2)在高温和干氢与湿氢气氛下还原,都可以观察到阳极材料表面有 NiFe 合金纳米颗粒的析出。

(3)阳极材料在湿氢下的电导率更高,极化阻抗更低。

因此,如何平衡材料的结构、导电性和催化活性仍然是一个非常重要的挑战,尤其是在氧离子导体型 SOFC 的实际运行条件下,阳极的水蒸气使不可避免。以上结果对  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  钙钛矿阳极研究十分重要,希望在后续的研究中可以得到一组最佳的材料组成和操作参数。

### 参考文献:

[1] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies[J]. *Nature*, 2001, 414: 345-352.

[2] CHEN H, GUO Z, ZHANG L A, et al. Improving the electrocatalytic activity and durability of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathode by surface modification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(46): 39785-39793.

[3] XUE S, LI Y, ZHENG F, et al. Characterization of  $\text{CeO}_2$  microspheres fabricated by an ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Rare Met*, 2020, 40: 31-39.

[4] NEAGU D, TSEKOURAS G, MILLER D N, et al. In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(11): 916-23.

[5] WANG F, WANG W, QU J, et al. Enhanced sulfur tolerance of nickel-based anodes for oxygen-ion conducting solid oxide fuel cells by incorporating a secondary water storing phase[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(20): 12427-34.

[6] RUIZ-MORALES J C, CANALES-VÁZQUEZ J, PEÑA-MARTÍNEZ J, et al. On the simultaneous use of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(1): 278-284.

[7] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-Substituted  $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_3$  SOFC anodes: achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. *Joule*, 2018, 2(3): 478-496.

[8] WANG W, QU J, ZHAO B, et al. Core-shell structured  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  perovskite as a highly efficient and sulfur-tolerant anode for solid-oxide fuel

cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8545-8551.

- [9] SUN Y F, LI J H, CUI L, et al. A-site-deficiency facilitated in situ growth of bimetallic Ni-Fe nano-alloys: a novel coking-tolerant fuel cell anode catalyst [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 11173-81.
- [10] QIN M, TAN T, LI K, et al. In-situ exsolved FeRu alloy nanoparticles on ruddlesden-popper oxides for direct hydrocarbon fuel solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 21464-21472.
- [11] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 1439-1443.
- [12] TAN T, QIN M, LI K, et al. In-situ exsolved NiFe alloy nanoparticles on  $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$  for direct hydrocarbon fuel solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 29407-29416.
- [13] XU C, SUN W, REN R, et al. A highly active and carbon-tolerant anode decorated with in situ grown cobalt nano-catalyst for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119553-119562.
- [14] XUE S, SHI N, WAN Y, et al. Novel carbon and sulfur-tolerant anode material  $\text{FeNi}_3@\text{PrBa}(\text{Fe}, \text{Ni})_{1.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$  for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21783-21793.
- [15] YANG C. In situ fabrication of CoFe alloy nanoparticles structured  $(\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_3(\text{Fe}_{0.85}\text{Nb}_{0.15})_2\text{O}_7$  ceramic anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 704-710.
- [16] ZHANG L, ZHOU Q, HE Q, et al. Double-perovskites  $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6356-6366.
- [17] ZHU T, CHEN X, NI W, et al. Structural and electrochemical property evolutions of perovskite SOFC anodes: Role of fuel atmosphere in  $(\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{-1-Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31386-31393.
- [18] SUN Y, LI J, ZENG Y, et al. A-site deficient perovskite: the parent for in situ exsolution of highly active, regenerable nano-particles as SOFC anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20):

11048-11056.

- [19] LV X, CHEN H, ZHOU W, et al. Direct-methane solid oxide fuel cells with an in situ formed Ni-Fe alloy composite catalyst layer over Ni-YSZ anodes [J]. *Renewable Energy*, 2020, 150: 334-341.
- [20] LV H, LIN L, ZHANG X, et al. In situ exsolved FeNi<sub>3</sub> nanoparticles on nickel doped Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> perovskite for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019 (7): 11967-11975.
- [21] XU J, WU M, SONG Z, et al. In situ growth of LaSr(Fe,Mo)O<sub>4</sub> ceramic anodes with exsolved Fe-Ni nanoparticles for SOFCs: Electrochemical performance and stability in H<sub>2</sub>, CO, and syngas[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41 (8): 4537-4551.
- [22] DU Z, ZHAO H, YI S, et al. High-performance anode material Sr<sub>2</sub>FeMo<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.35</sub>O<sub>6-delta</sub> with in situ exsolved nanoparticle catalyst[J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (9): 8660-8669.

## Influence of water vapor in fuels on structure and performance of (Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.63</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite ceramic anode

YANG Hongyu<sup>1</sup>, QIN Mingxia<sup>1</sup>, WANG Ziming<sup>1</sup>, TAN Ting<sup>1</sup>, SONG Chen<sup>2</sup>, LIU Taikai<sup>2</sup>, LIU Min<sup>2</sup>, YANG Chenghao<sup>1</sup>  
 1. *School of Environmental and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2. *The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** In-situ exsolved nanoparticles on the surface of the solid oxide fuel cell (SOFC) anode materials have attracted extensive attentions. Herein, (Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.63</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSNFM) has been reduced in H<sub>2</sub> at 800 °C and utilized as SOFC anode materials. It is found that structure of the BSNFM anode was transform from ABO<sub>3</sub> to K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> (A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>) in dry H<sub>2</sub>, while it kept ABO<sub>3</sub> cubic perovskite structure in wet H<sub>2</sub> (3 vol% H<sub>2</sub>O). After reduction, the *in-situ* exsolved NiFe alloy (NFA) nanoparticles were evenly decorated on the anode substrate in two samples. Interestingly, the electronic conductivity of the sample reduced in dry H<sub>2</sub> was lower than that of the sample reduced in wet H<sub>2</sub>. While, electrochemical performance of the single cell with BSNFM anode reduced in dry H<sub>2</sub> was better than that of the single cell with BSNFM anode reduced in wet H<sub>2</sub>. The power density of the single cell with BSNFM anode reduced in dry H<sub>2</sub> is 904, 683, 450 mW/cm<sup>2</sup> at 800, 750 and 700 °C, while that of the single cell with BSNFM anode reduced in wet H<sub>2</sub> is 832, 620, 413 mW/cm<sup>2</sup> in wet hydrogen at 800, 750 and 700 °C

**Key words:** SOFC; Anode; Perovskite; Hydrogen; Electrochemical performance