**文章编号:**1673-9981(2021)02-0094-08

# 原位析出法制备 CoCu 纳米颗粒均匀修饰 $PrSr(CoCu)_{0.2}Mn_{0.8}O_{4-8}$ 陶瓷阳极材料\*

王子鸣1,谭 婷1,宋 琛2,刘太楷2,刘 敏2,杨成浩1

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:利用原位析法制备出 CoCu 合金(CCA)纳米颗粒均匀包覆的 Ruddlesden-Popper(RP)型 层状钙钛矿 PrSr(CoCu)<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub>O<sub>4-δ</sub>(RP-PSCCM)材料,通过 XRD 和 SEM 两种表征方法证明该 阳极的晶体结构和表面析出的颗粒情况. RP-PSCCM-CCA 阳极材料的电导率、对称电池的极化阻 抗及单电池的性能等测试结果表明, RP-PSCCM-CCA 具有优异的催化活性. RP-PSCCM-CCA 阳 极材料拥有较低的活化能,在 800 ℃时电导率达到 0.55 S/cm,优于传统的钙钛矿阳极.在 800 ℃ 下的 H<sub>2</sub> 气氛中, RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/RP-PSCCM-CCA-GDC 对称电池的极化阻抗达到 0.125 Ω・cm<sup>2</sup>, 而 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/LSCF-GDC 单电池的最大功率密度也达到了 696

mW/cm<sup>2</sup>,远超过其他的钙钛矿阳极,特别是 Cu 基阳极材料.以 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>为燃料时,单电池有着稳定的功率输出,表明 RP-PSCCM-CCA 是一种优异的抗积碳陶瓷阳极材料. 关键词:固体氧化物燃料电池;阳极;层状钙钛矿;合金纳米颗粒;原位析出

**中图分类号:**TM911.4 文献标识码: A

**引文格式:**王子鸣,谭婷,宋 琛等. 原位析出法制备 CoCu 纳米颗粒均匀修饰 PrSr(CoCu)<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub> O<sub>4-8</sub>陶瓷阳极材料[J]. 材料 研究与应用,2021,15(2):94-101.

WANG Ziming, TAN Ting, SONG Chen, et al. In-situ fabrication of CoCu alloy nanoparticles decorated PrSr(CoCu)<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub> O<sub>4-8</sub> ceramic anode materials[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2):94-101.

固体氧化物燃料电池(SOFC)因其清洁、燃料 适应性强(H<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>和水煤气等),能量转换效率高 (可达到 80%以上)等优点,具有广阔的应用前景, 被认为是一种很有前途的新型发电装置<sup>[1-3]</sup>.SOFC 结构简单,主要由阳极、阴极和电解质三部分构成, 其中阳极作为燃料极,其对燃料的催化活性直接影 响电池的最终性能<sup>[4-5]</sup>.镍(Ni)对氢气(H<sub>2</sub>)有着非 常高的催化活性,因而被广泛应用于 SOFC 阳极制 备. 但是,当使用碳氢燃料时,Ni 基阳极表面会发生 碳沉积,使得 Ni 基阳极的活性位点减少,甚至导致 阳极剥落,造成电池性能的大幅下降. 因此,开发出 具有优异催化活性的抗积碳阳极材料是 SOFC 的重 要研究方向之一<sup>[6-7]</sup>. 钙钛矿材料在碳氢燃料下有 着优良的电子/离子导电性和抗积碳性能,是一种极 具潜力的阳极材料. 但是,钙钛矿阳极材料的催化活 性不如传统的镍基阳极,一般要对其进行一系列的

收稿日期:2021-05-24

<sup>\*</sup>基金项目:国家重点研发计划(2018YFB1502603);广东省应用型科技研发专项(2017B090916002).

作者简介:王子鸣(1999-),男,河南南阳人,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.

修饰和改性[8].

研究发现<sup>[9-12]</sup>,通过 A 及 B 位掺杂可有效增强 材料的离子电导率、改善材料的氧离子传导能力和 催化活性,如在 A 位和 B 位掺杂过渡金属等.其次, 通过表面修饰的方式,如利用浸渍方法在多孔阳极 材料中载入纳米催化剂可以有效提高材料的催化活 性,但是这种方法载入的纳米催化剂存在与基体连 接不紧密、纳米颗粒易聚集长大及尺寸分布不均匀 的缺点[13]. 原位析出的方法近年来引起广泛的关 注,此方法操作简单、不需要额外的制备步骤、析出 的颗粒与基体连接紧密,而且析出的纳米颗粒在高 温下不易团聚<sup>[14-16]</sup>. Yang 等人<sup>[14]</sup>采用原位析出的 方法制备了 RP-Pr<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.12</sub> (Co, Fe)<sub>0.8</sub> Nb<sub>0.2</sub> O<sub>4+</sub> (RP-PSCFN)-CFA 阳极材料,在 900 ℃和 H<sub>2</sub> 气氛下还 原时,有大量的 CoFe 合金纳米颗粒的析出,而且阳 极材料的晶体结构由初始的立方相钙钛矿转变为层 状钙钛矿, RP-PSCFN-CFA 陶瓷阳极对 H<sub>2</sub> 有着优 异的催化性能,且其对碳氢燃料有着出色的催化活 性、优异的耐硫抗积碳性能及长期稳定性.

Cu 作为阳极催化剂具有电子导电率高和抗积 碳等优点,被广泛用于 SOFC 抗积碳阳极材料制备 研究<sup>[14]</sup>.但是,由于 Cu 熔点低,Cu 基阳极在高温下 容易团聚.本研究通过 B 位 Co 和 Cu 两种元素共掺 杂及原位析出的方法制备出 CoCu 合金(CCA)纳米 颗粒均匀包覆的 RP 型 PrSr(CoCu)<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>(RP-PSCCM)的 SOFC 阳极材料,有效地解决了在 Cu 高 温下团聚的问题.测试表明,RP-PSCCM-CCA 对氢 气和碳氢燃料具有优异的催化活性,在 800 ℃的 H<sub>2</sub> 气氛中最大功率密度为 696 mW/cm<sup>2</sup>,并且在碳氢 燃料下有着长达 60 h 稳定功率输出,这为 Cu 基 SOFC 阳极的开发提供了新的思路.

# 1 实验部分

#### 1.1 电极材料及浆料的制备

## 1.1.1 电极材料的制备

采用溶胶凝胶法制备出 $Pr_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.1}Cu_{0.1}$ -Mn<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>(P-PSCCM)粉体材料.首先按照化学计量 比分别称取 $Pr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Sr(NO_3)_2, Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Cu(NO_3)_2 和 Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, 将其溶于$ 一定量的去离子水中,然后按照摩尔比(柠檬酸:金属离子=2:1和EDTA:金属离子=1:1)加入柠 檬酸和 EDTA 作为络合剂,最后加入一定量的氨水 将溶液 pH 调制弱碱性.将所得溶液加热待其蒸发 至透明凝胶,将凝胶在 200 ℃烘箱中放置 10 h,待其 膨胀和干燥完全后置于研钵中研磨均匀,在 1000 ℃ 下煅烧 5 h(升温速率 2 ℃/min),冷却至室温即可 得到 P-PSCCM 粉体材料.同时,阴极材料  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-}$ (LSCF)和 Gd<sub>0.2</sub> Ce<sub>0.8</sub> O<sub>1.9</sub> (GDC)粉体则采用同样的方法制得<sup>[17]</sup>.

# 1.1.2 电极浆料的制备

按质量比称取一定量的 PSCCM 粉末和 GDC (PSCCM:GDC=1:1),在加入总质量 5%的淀粉 作为造孔剂,三者充分混合后加入同样质量的 10% 的 PVB 松油醇(10%的 PVB 和 90%的松油醇混合 于烧杯中在 60 ℃烘箱中充分溶解),在研钵中研磨 后作为阳极浆料.而阴极(LSCF-GDC)浆料也是按 照同样的方式制备.

## 1.2 对称电池和全电池的制备

 1.2.1 电解质 La<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.83</sub> Mg<sub>0.17</sub> O<sub>3-8</sub> (LSGM) 的制备

采用固相法制备电解质.首先按照化学计量比 分别称取 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,SrCo<sub>3</sub>,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 MgO 置于球磨罐 中,再加入一定量的无水乙醇作为溶剂,在球磨机上 球磨 24 h,然后在1200 ℃下煅烧 2 h,最后得到电解 质 LSGM 前驱体粉末.称取一定量的 LSGM 前驱 体粉末,加入 8%的浓度为 10%的 PVB 乙醇,将其 研磨均匀后得到 LSGM 粉末.称取 0.2 g 的 LSGM 粉末置于直径为 13 mm 的磨具中,在压片机上压结 成片,将其在 1400 ℃下煅烧 10 h,最后得到 LSGM 电解质片,其厚度为 300 μm 左右.

1.2.2 单电池及对称电池的制备

采用丝网印刷法将阴阳极浆料均匀地涂布在 LSGM电解质片的两面,其中阳极浆料全部涂满整 个电解质片,阴极浆料的有效面积为 0.2 cm<sup>2</sup>. 然后 在烘箱中烘干,再在 1100 ℃下烧结 2 h,最后得到完 整的 PSCCM-GDC/LSGM/LSCF-GDC 单电池. 在 两侧电极涂上一层薄薄的铂浆作为集流体,将单电 池固定在陶瓷管一端,用银浆和陶瓷封接后用于电 化学测试. 另外,利用丝 网印刷的方法将 PrSr-(CoCu)<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub>-GDC (RP-PSCCM-GDC)阳极浆 料均匀涂布在 LSGM 电解质两侧,在 1100 ℃下煅 烧 2 h 后制备出 LSGM 电解质支撑的对称电池,电 极面积为 0.2 cm<sup>2</sup>.

在电化学性能测试过程中,采用四电极测试法 进行测试.将制备完成的电池放入管式炉中测试,阳 极一侧处于燃料气氛(50 mL/min 的氢气+3%的 H<sub>2</sub>O)中,而阴极则处于空气气氛中,在700~800 ℃ 温度之间进行测试.

## 1.3 表 征

使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8),其中电 压为 40 kV、电流 100 mA,对材料还原前后的结构 进行 表征.使用扫描电子显微镜(SEM JSM-7600F),对材料还原前后及电池测试后的形貌进行 观测和表征.在电池测试时使用流量计(APEX, Alicat Scientific)对于气体流速进行控制,其中氢气 流速为 50 mL/min.使用电化学工作站(德国, ZAHNER),对电池的阻抗和电化学性能进行测量.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 阳极材料结构分析

图 1 为制备的 P-PSCCM 还原前后的 XRD 图. 从图 1 可见:利用溶胶凝胶法制备的 P-PSCCM 粉 末为立方相钙钛矿(图 1 中曲线 a),与 SrMnO<sub>3</sub> 的 晶体结构符合(JCPDS,No. 24-1213);在经过 800 ℃ 还原 5 h 后,P-PSCCM 粉末由立方相钙钛矿转变为 Ruddlesden-Popper(RP)型层状钙钛矿相(RP-PSCCM)(图 1 中曲线 b),还原后在 42 °和 56 °处有 CoCu 合金(CCA)峰的出现,说明在还原之后有 CCA 析出;将还原之后的 RP-PSCCM 粉末进行重 新烧结之后,该粉末又显示了纯的立方相钙钛矿(图 1 中曲线 c),这说明 PSCCM 有着在不同的气氛下 良好的氧化还原循环性.



**图 1** 制备的 P-PSCCM 还原前后的 XRD 图 (a)制备的 P-PSCCM 样品;(b)在 800 ℃下 H<sub>2</sub> 中还原 5 h 后 P-PSCCM 样品;(c)将还原后的样品在 800 ℃空气中重 新烧结 2 h 得到的样品

Fig. 1 XRD patterns of P-PSCCM before and after reduction (a) as prepared P-PSCCM powders; (b) P-PSCCM powders reduced at 800  $^{\circ}$ C in H<sub>2</sub> for 5 h; (c) the reduced P-PSCCM powders re-oxided at 800  $^{\circ}$ C in air for 2 h

#### 2.2 阳极材料和单电池的形貌分析

#### 2.2.1 阳极材料形貌

利用扫描电子显微镜(SEM)对于 P-PSCCM 粉 末在还原前后的形貌进行分析,图 2 为还原前后 P-PSCCM 粉末的 SEM 图. 从图 2(a)~图 2(b)发现, 在 800 ℃还原之后粉末表面有明显的析出的纳米颗 粒,颗粒直径大概在 50 nm 左右,而且与基体连接 紧密. 这说明在 H<sub>2</sub> 还原气氛下,B 位过渡金属 Co 和 Cu 的价态发生改变,产生 0 价金属,由于还原驱



#### 图 2 还原前后 P-PSCCM 粉末的 SEM 图

(a)制备的 P-PSCCM 粉末;(b)800 ℃下 H<sub>2</sub> 中还原 5h 后粉末;(c)将还原后的粉末在 800 ℃下空气中重新烧结 2 h 后粉末
 Fig. 2 SEM images of P-PSCCM powders before and after reduction

(a) as prepared P-PSCCM powders; (b) P-PSCCM powders after reduced at 800 °C in H<sub>2</sub> for 5 h;

(c) the reduced powders was re-oxided at 800  $^\circ C$  in air for 2 h

2021

动力使得金属元素析出晶格到达晶体表面,从而形成合金纳米颗粒.从图 2(c)可见,还原后的电极材料在 800 ℃空气中重复烧结之后,粉末表面纳米颗粒消失,表明在氧化气氛下,纳米颗粒化合价再次发生改变,0 价金属氧化成 2 价和 3 价金属,再次进入晶格内部,形成完整的 P-PSCCM 钙钛矿正极阳极材料,说明该阳极材料具有非常好的氧化还原稳定性.

2.2.2 单电池的截面形貌

图 3 为测试后单电池截面的 SEM 图. SEM 分 析发现,单电池经过电化学性能测试之后电池完好 无损,电池的 LSCF-GDC 阴极和 RP-PSCCM-CCA- GDC 阳极仍然与 LSGM 电解质紧密地连接在一起,且电解质致密无空隙出现,这有效防止了阴极和 阳极的接触,很好地起到隔离电子及传输氧离子的 作用.从图 3(a)~图 3(c)可见:多孔 LSCF-GDC 阴极的厚度为  $32.4 \mu$ m,其与 LSGM 电解质紧密连接 在一起,非常有利于氧离子的传输(图 3(a)和(b));同时,阳极也很疏松多孔,并且表面有纳米颗粒析出,阳极厚度为  $42.8 \mu$ m(图 3(a)和(c)),更有利于 氢离子与氧离子发生反应,且有效地扩大了反应的 三相界面,增加了反应位点,提高了电极的反应 速率.



图 3 测试后单电池截面的 SEM 图

(a)全电池;(b)LSCF-GDC/LSGM 阴极/电解质界面;(c)RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM 阳极-电解质界面

Fig. 3 SEM images of the single cell after electrochemical performance test

(a) SEM image of the whole cell; (b) SEM image of the LSCF-GDC/LSGM cathode/electrolyte interface;

(c) SEM image of the RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM anode/electrolyte interface  $% \mathcal{A}^{(1)}$ 

#### 2.3 阳极材料的电导率

SOFC 阳极材料的电导率传导电子对单电池的 极化阻抗和功率密度有非常重要的影响,所以研究 电极的电导率就尤为重要.将 P-PSCCM 粉末压结 成条经高温烧结后,采用四端子引线法在湿 H<sub>2</sub> 气 氛(50 mL/min+3%H<sub>2</sub>O)下和 500~800 ℃温度区 间对其电导率进行测试.由于阳极材料还原后的电 导率大幅高于还原前,此处重点研究还原后的 RP-PSCCM-CCA 阳极材料的电导率.

图 4 为电导率的测试结果,小图为阿伦尼乌斯 公式 拟合曲线. 从图 4 可见,在 800 ℃ 时 RP-PSCCM-CCA 电极材料的电导率达到了 0.55 S/ cm,随着温度的上升 RP-PSCCM-CCA 材料的电导 率不断增大.这主要是由于 RP-PSCCM 基体材料在 高温下有更多的氧空位产生,而 RP-PSCCM-CCA 被认为是一种 P 型半导体,是以电子空穴为载流 子,在产生大量氧空位时使电导率快速升高.从图 4 还可见, RP-PSCCM 的活化能为 0.90 eV,说明该



图 4 RP-PSCCM-CCA 的电导率曲线 Fig. 4 The conductivity curve of RP-PSCCM-GDC

材料的反应势垒较低,更容易发生燃料气体催化反 应,提高电极反应效率.

## 2.4 电化学性能测试

2.4.1 对称电池的阻抗测试

为了研究 RP-PSCCM-CCA 阳极材料的催化活 性,在 700~800 ℃下湿 H<sub>2</sub> 气氛(50 mL/min+3% H<sub>2</sub>O)中研究了 LSGM 电解质支持 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/RP-PSCCM-CCA-GDC 对称电 池的阻抗谱,图 5 为对称电池 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/RP-PSCCM-GDC 的阻抗谱. 从图 5 可见,在 700,750 和 800 ℃下对称电池的阻抗分别



图 5 对称电池 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/ RP-PSCCM-GDC 的阻抗谱

Fig. 5 The impedance spectrum of symmetrical cell RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/RP-PSCCM-CCA-GDC 为 0. 263, 0. 176, 0. 125 Ω • cm<sup>2</sup>. 与其他钙钛矿阳极 对比, RP-PSCCM 有着极小的极化阻抗<sup>[18-19]</sup>.

2.4.2 单电池的电化学性能

对以 RP-PSCCM-CCA-GDC 为阳极、LSCF-GDC 为阴极、LSGM 为电解质的电解质支撑单电池 RP-PSCCM-GDC/LSGM/LSCF-GDC,在 800 ℃下 湿 H<sub>2</sub> 气氛(50 mL/min+3%H<sub>2</sub>O)中进行电化学性 能分析.

图 6 为单电池 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/ LSCF-GDC 的电化学性能曲线.图 6(a)为 RP-PSCCM-GDC/LSGM/LSCF-GDC 单电池的阻抗 谱,其中实轴代表了该电池的阻抗,其中高频与实轴 的交点为电池的欧姆阻抗,低频与实轴的交点为电 池的总阻抗,极化阻抗为总阻抗与欧姆阻抗的差,从 图 6(a) 可见: 单电池的在 800 ℃的极化阻抗为 0.125 Ω·cm<sup>2</sup>,其远远小于其它的 Cu 基阳 极<sup>[20-21]</sup>,说明 RP-PSCCM-GDC 阳极具有非常高的 催化活性;单电池在 800 ℃的欧姆阻抗为 0.3 Ω· cm<sup>2</sup>,其是极化阻抗的 2.4 倍,这说明通过降低电解 质的厚度可以降低单电池的欧姆阻抗及提高其输出 功率;随着温度降低,极化阻抗和欧姆阻抗不断增 大,但是极化阻抗的增大幅度远远大于欧姆阻抗.说 明在温度变化的过程中,极化阻抗的影响力大于欧 姆阻抗,所以降低极化阻抗则是改善阳极性能的主 要方向.

图 6(b)为电流密度电压以及功率密度之间的关 系.从图 6(b)可见:单电池的开路电压(OCV)为 1.08 V,其与理论电压 1.1 V 接近,说明该单电池的电解质



图 6 单电池 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/LSCF-GDC 的电化学性能曲线 (a)单电池的 EIS 曲线;(b)单电池的 I-V-P 曲线 Fig. 6 Electrochemical performance RP-PSCCM-GDC/LSGM/LSCF-GDC single cell (a) EIS curve;(b) I-V-P curve

足够致密;单电池的最大功率密度为 696 mW/cm<sup>2</sup>, 大于其它一些含 Cu 的阳极,如CeO<sub>2</sub>-Co-Cu 复合阳 极(538.1 mW/cm<sup>2</sup>)<sup>[22]</sup>,La<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Cu<sub>0.2</sub> Fe<sub>0.8</sub> O<sub>3</sub> (573 mW/cm<sup>2</sup>)<sup>[23]</sup>和 Y<sub>0.08</sub> Sr<sub>0.92</sub> Ti<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (350 mW/ cm<sup>2</sup>)<sup>[24]</sup>等.说明当 Co 和 Cu 共掺杂进入 B 位,降低 了 B 位的平均价态,有效地促进了金属元素析出成 核,同时使得产生大量氧空位.在 H<sub>2</sub> 气氛下测试时 阳极由单钙钛矿转变成 RP 型钙钛矿,RP 型钙钛矿 由 AO 层和立方相钙钛矿层沿着 C 轴交替排列组 成,在还原气氛下两者之间成为氧空位的特殊传输 通道,从而加快了氧空位的传输.同时,CCA 纳米颗 粒从晶格中析出,与基体对 H<sub>2</sub> 进行共催化,进一步 改善了 H<sub>2</sub> 的 吸附 和 催化,有效地加快了反应 速率<sup>[25]</sup>. 图 7 为 RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/LSCF-GDC 单电池在湿丙烷一氮气(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 与 N<sub>2</sub> 的体积比 为 1:1)混合气氛下的电化学性能. 从图 7(a)可见, 在 800 ℃ 下 单电 池 的 最 大 功 率 密 度 达 到 361 mW/cm<sup>2</sup>,说明该阳极材料对碳氢燃料有着良好的 催化性能. 从图 7(b)可见,在 800 ℃下、电流密度为 0.2 A/cm<sup>2</sup> 的条件下,单电池的电压稳定在 0.5 V 左右,60 h 内没有明显的衰减,表现出很好的稳定 性,表明 RP-PSCCM-CCA-GDC 阳极材料具有优良 的抗积碳性能. 这是由于其中原位析出的 CCA 合金 纳米颗粒对丙烷很好的催化活性,而析出的 RP-PSCCM 多孔基体有很好的阳离子传导能力,能够 有效地防止碳的沉积,以及碳沉积导致的电池性能 下降.





Tig. 7 Electrochemical performance KI TSCEW ODC/ESOW/ESOF ODC single cen

(a) I-V-P curve of the single cell; (b) cell voltage of the single cell under a constant current rate of 0.2  $A/cm^2$ 

# 3 结 论

使用溶胶凝胶法制备的立方相钙钛矿 P-PSCCM 阳极材料,在800 ℃的湿H<sub>2</sub>下还原5h 后,晶体结构由P-PSCCM转变为RP-PSCCM,并有 50 nm 左右的 CCA 纳米颗粒均匀析出并包覆在 RP-PSCCM 基体表面.电导率测试表明,在800 ℃ 时 RP-PSCCM-CCA 电极材料的电导率达到了0.55 S/cm,随着温度的上升 RP-PSCCM-CCA 材料的电 导率不断增大. RP-PSCCM-CCA-GDC 基单电池在 800 ℃下 H<sub>2</sub> 中的最大功率密度为 696 mW/cm<sup>2</sup>,并 且在碳氢燃料下也有着稳定的功率输出,这说明 RP-PSCCM-CCA-GDC 阳极具有非常好的催化活 性和抗积碳性能,是一种具有广阔前景的阳极材料.

## 参考文献:

- [1] LI C, MA Y, XIAO Y, et al. Advances in perovskite photodetectors[J]. Info Mat, 2020, 2(6): 1247-1256.
- [2] SIVAPRAKASH SENGODANL S C, AREUM JUN, TAE HO SHIN, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Nature,2015, 14:

205-209.

- [3] XUE S, LI Y, ZHENG F, et al. Characterization of CeO<sub>2</sub> microspheres fabricated by an ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Rare Met, 20201, 40: 31-39.
- XU X, ZHONG Y, SHAO Z. Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo(electro)catalysis
  [J]. Trends in Chemistry, 2019, 1(4): 410-424.
- [5] JIANG San Ping, SIEW H C. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(4): 4405-4439.
- [6] DA SILVA A A A, BION N, EPRON F, et al. Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO<sub>2</sub> SOFC anode for ethanol internal reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 206: 626-641.
- [7] ROSELINA N R N, AZIZAN A. Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration [J].
   Procedia Engineering, 2012, 41: 1620-1626.
- [8] DUAN C, KEE R J, ZHU H, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. Nature, 2018, 557:217-222.
- [9] FLORENT T, MONA B, VINCENT D, et al. A-site order-disorder in the NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>5+ a</sub> SOFC electrode material monitored in situ by neutron diffraction under hydrogen flow[J]. Journal of materials Chemistry A, 2017: 11087-11095.
- [10] HOU N, LI P, LV T, et al.  $Sm_{0.5}Ba_{0.5}MnO_{3-\delta}$  anode for solid oxide fuel cells with hydrogen and methanol as fuels[J]. Catalysis Today, 2017, 298: 33-39.
- [11] LU X, YANG Y, DING Y, et al. Mo-doped Pr<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.4</sub> Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as potential electrodes for intermediatetemperature symmetrical solid oxide fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2017, 227: 33-40.
- [12] WITT S E, ALLEN A J, KUZMENKO I, et al. In situ structural and electrical conductivity characterization of Sr<sub>2</sub> MMoO<sub>6-δ</sub> double perovskite solid oxide fuel cell anode materials[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(6): 5353-5360.
- [13] PENNER S, GOTSCH T, KLOTZER B. Increasing complexity approach to the fundamental Surface and interface chemistry on SOFC anode materials[J]. Acc Chem Res, 2020, 53(9): 1811-1821.
- [14] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Adv Mater, 2012, 24(11): 1439-43.
- [15] YANG C, LI J, LIN Y, et al. In situ fabrication of CoFe alloy nanoparticles structured (  $\mathrm{Pr}_{0.4}~\mathrm{Sr}_{0.6}$  )\_3-

(Fe<sub>0.85</sub> Nb<sub>0.15</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Nano Energy, 2015, 11: 704-710.

- [16] CONNOR P A, YUE X, SAVANIU C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8 (23): 1800120.
- [17] LEE Y H, REN H, WU E A, et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode [J]. Nano Lett, 2020, 20(5): 2943-2949.
- [18] TAO S, IRVINE J T. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells[J]. Nat Mater, 2003, 2(5): 320-323.
- [19] YANG L, XIE K, XU S, et al. Redox-reversible niobium-doped strontium titanate decorated with in situ grown nickel nanocatalyst for high-temperature direct steam electrolysis[J]. Dalton Trans, 2014, 43(37): 14147-14157.
- [20] LAN R, COWIN P I, SENGODAN S, et al. A perovskite oxide with high conductivities in both air and reducing atmosphere for use as electrode for solid oxide fuel cells[J]. Sci Rep, 2016(6):31839.
- [21] MA M, QIAO J, YANG X, et al. Enhanced stability and catalytic activity on layered perovskite anode for high-performance hybrid direct carbon fuel cells [J].
   ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12 (11): 12938-12948.
- [22] SOLOVYEV A A, IONOV I V, SEMENOV V A, et al. Structural features of the magnetron sputtered CuO/GDC anodes for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1393: 012140.
- [23] PANG S, WANG W, CHEN T, et al. Systematic evaluation of cobalt-free Ln<sub>0.5</sub> Sr<sub>0.5</sub> Fe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3-8</sub> (Ln= La, Pr, and Nd) as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 176-181.
- [24] QIAO J, CHEN H, WANG Z, et al. Enhancing the catalytic activity of Y<sub>0.08</sub> Sr<sub>0.92</sub> TiO<sub>3-8</sub> Anodes through in situ Cu exsolution for direct carbon solid oxide fuel cells [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(29): 13105-13112.
- [25] PARK S, KIM Y, HAN H, et al. In situ exsolved Co nanoparticles on ruddlesden-popper material as highly active catalyst for CO<sub>2</sub> electrolysis to CO[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248: 147-156.

# In-situ fabrication of CoCu alloy nanoparticles decorated $PrSr(CoCu)_{0.2}Mn_{0.8}O_{4-\delta}$ ceramic anode materials

101

WANG Ziming1, TAN Ting1, SONG Chen2, LIU Taikai2, LIU Min2, YANG Chenghao1

 School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510651, China;
 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 this paper, CoCu alloy (CCA) nanoparticles decorated ruddlesden-popper (RP) type layered perovskite PrSr (CoCu)<sub>0.2</sub>  $Mn_{0.8}$  O<sub>4- $\delta$ </sub> (RP-PSCCM) ceramic anode has been in-situ reduction method. Crystal structure and morphology of the precipitated nanoparticles on the surface of the anode were confirmed by XRD and SEM. Conductivity of RP-PSCCM-CCA, polarization impedance of symmetric cell with RP-PSCCM-CCA anode in H<sub>2</sub> have been studied, the results indicate that RP-PSCCM-CCA shows a good catalytic activity. Moreover, the RP-PSCCM-CCA-GDC/LSGM/LSCF-GDC single cell exhibits a maximum power density of 696 mW/cm<sup>2</sup> at 800 °C, and excellent coking resistance in C<sub>3</sub> H<sub>8</sub>. Overall, RP-PSCCM-CCA has been demonstrated as promising anode materials for SOFCs.

Key words: solid oxide fuel cell; anode; layered perovskite; alloy nanoparticles; In-situ exsolved