

固体氧化物燃料电池阳极材料 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ (SFM) / Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) 的研究

王永昌, 田野*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:采用机械混合法合成了 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ (SFM) 和 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) 质量比为 7:3 的 SFM/SDC 复合材料。用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、H₂-TPR、EIS 等表征手段对其进行了表征, 并以 SFM/SDC | La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O₃ (LSGM) | Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (BSCF) 为单电池片进行电化学测试, 对其性能进行评价。结果表明, 复合材料取得了较好的放电性能, 即以氢气为燃料气, 850、800、750℃ 时分别取得了 630.6、548.4、426 mW/cm² 最大功率密度; 以甲醇为燃料, 850、800、750℃ 时分别取得了 551.6、426.8、335.3 mW/cm² 最大功率密度。

关键词: SFM/SDC 复合材料; 固体氧化物燃料电池; 阳极材料

中图分类号: TM91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0080-04

Investigation of composite material SFM/SDC as the anode material for solid oxide fuel cell (SOFC)

WANG Yong-chang, TIAN Ye*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: SFM/SDC composite is synthesized by the mechanical mixture method with a weight ratio of 7:3 between SFM and SDC. The composite is characterized by XRD, SEM, H₂-TPR and EIS to evaluate its electrochemical performance. The single pellet with a structure of SFM/SDC | La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O₃ (LSGM) | Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (BSCF) is measured. The results indicate the good electrochemical performance. When temperature is at 850, 800, 750℃, the maximum power density of the obtained composites using H₂ and methanol as fuel gas are 630.6, 548.4, 426 mW/cm⁻², and 551.6, 426.8, 335.3 mW/cm⁻², respectively.

Key words: SFM/SDC composite; solid oxide fuel cell; anode materials

近年来,传统的 Ni 基阳极材料由于具有较高的催化活性而得到广泛的研究。然而,当使用甲烷等非氢燃料时, Ni 基阳极材料存在硫中毒、积碳等问题,并且在氧化还原过程中存在 NiO ↔ Ni 相的转化,容易造成阳极材料的破坏^[1-4],因此其电池性能衰减很快。相比于 Ni 等金属阳极材料,陶瓷阳极材料具有离子-电子导电性、氧化还原稳定性、均匀分布的微观结构等优势。许多陶瓷材料因而被当作潜在的阳极材料来研究,主要是以 Cr 基和 Ti 基为代表的钙钛矿材料,如 (La_{1-x}Sr_x)_{0.9}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 和掺杂的 SrTiO₃^[5-8]。另外, Mo 基双钙钛矿材料也被当作阳极材料被广泛研究,如 Sr₂MMoO₆ (M = Mg、Fe、Co、Ni)^[9-14]。

最近,一种新型的钙钛矿材料 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ (SFM) 被广泛报道^[15-18]。这种材料能同时用作阳极和阴极,然而 SFM 单独用作阳极时,其电化学性能往往是有限的,如以 SFM 为阳极, LSGM 为电

质, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 为阴极的单电池,在 800℃ 下以 H₂ 为燃料气的电化学性能的最大功率密度仅为 291 mW/cm²。Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) 在中低温范围内是一个非常好的电解质,同时也是一个好的氧离子导体。相关文献报道,在 600℃ 和 700℃ 时, SDC 的氧离子电导率分别为 0.017 S/cm 和 0.041 S/cm^[19]。SFM 在 800℃ 氢气气氛下氧离子电导率仅为 0.007 S/cm^[94],由此可见, SFM 氧离子电导率远小于相同温度下的 SDC。笔者将 SDC 引入到 SFM 中制备了 SFM/SDC 复合阳极材料,并通过 XRD、SEM、H₂-TPR、EIS 等表征手段分析了 SDC 的加入对 SFM 材料化学相容性、催化性能以及放电性能的影响。

1 实验部分

1.1 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ (SFM) 的制备

SFM 阳极材料采用传统的固相反应法制备。

收稿日期: 2014-05-06

基金项目: 天津市自然科学基金(12JCYBJC14000)

作者简介: 王永昌(1988-), 男, 硕士生, 主要从事固体氧化物燃料电池阳极材料的研究, yongchangjimmy@sina.com; 田野(1974-), 男, 博士, 讲师, 主要从事燃料电池方向的研究, 通讯联系人, tianye@tju.edu.cn。

首先根据 SFM 元素的化学计量比准确称量 SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 , 依次放入球磨罐中, 加入适量的乙醇, 球磨 12 h 后放入烘箱中烘干。随后将烘干的粉末放入马弗炉中, 在空气中升到 900°C 煅烧 10 h。最后将煅烧后的粉末研碎, 过 200 目的筛, 并将粉末在 200 MPa 压力下压成直径约为 20 mm、厚度约为 2 mm 左右的片并放入马弗炉中, 在空气中升到 $1\ 250^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h, 研碎成细粉并过 300 目筛, 进而得到 SFM 粉末。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_3$ (LSGM)、 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF) 的制备方法在其他文献中已有报道^[22-23], 在此不再赘述。

1.2 SFM/SDC 复合材料的制备

利用 SFM 和 SDC 的质量比为 7:3 来制备复合材料。制备方法如下: 首先按照质量比 7:3 用电子天平精确称量 SFM 和 SDC 的质量, 然后放入玛瑙球磨罐中并加入适量的无水乙醇。随后放入球磨机中, 调节转速为 700~800 r/min, 球磨 20 h。取出放在烘箱中烘干, 最后放在研钵中研碎待用。

1.3 单电池的制备与测试

实验中测试的单电池为电解质支撑型。SFM/SDC 复合阳极和 BSCF 阴极均采用丝网印刷法在 LSGM 电解质基片上制备。在单电池制备前, 必须先准备 SFM/SDC 复合阳极和 BSCF 阴极的浆料。采用丝网印刷法将复合阳极浆料印刷至 LSGM 电解质片的一侧, 干燥后在马弗炉中, 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升到 1150°C 并煅烧 1 h, 待冷却至室温后, 取出半电池片。同理, 在 LSGM 电解质片的另外一侧刷上 BSCF 阴极浆料, 在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h。最后在刷有电极材料表面涂上薄薄的一层导电银浆作为积流层, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升到 400°C , 然后降温到室温, 至此最终的单电池片制备完成。

单电池测试是在实验室自制的不锈钢反应器夹具上进行, 电化学工作站为测试仪器。单电池的测试温度区间为 $750\sim 850^\circ\text{C}$, 以 H_2 、甲醇为燃料, O_2 为阴极气体。测试开始时, 阳极侧开始通入 $40\ \text{mL}/\text{min}$ H_2 , 将反应器温度以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 850°C 。之后将 H_2 流量增加为 $100\ \text{mL}/\text{min}$, 同时缓慢增加阴极 O_2 流量至 $100\ \text{mL}/\text{min}$, 开路电压稳定后即可开始测试。

1.4 材料的表征

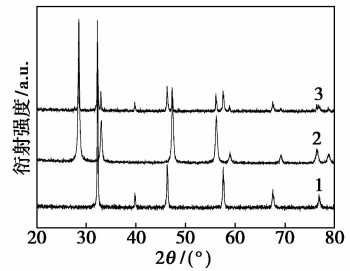
X 射线衍射 (XRD) 在德国 Bruker Corp 生产的 D8-S4 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。采用 Jade 6.0 软件进行结构的分析。单

电池的断面形貌观察是在日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 型高分辨场发射扫描电镜上进行。相关材料的程序升温还原 (H_2 -TPR) 在美国 Quanta-Chrome 公司生产的 ChemBET 3000 TPR/TPD 测试仪上进行, 采用热导检测器。

2 结果与讨论

2.1 复合材料 XRD 表征

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。



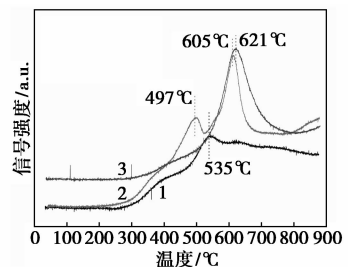
1—SFM; 2—SDC; 3—复合材料: SFM-30% SDC, $1\ 150^\circ\text{C}$, 1 h

图 1 不同样品的 XRD 谱图

为了表征 SFM 和 SDC 在高温下的化学兼容性, 称取一定量的复合材料放在高温马弗炉中于 $1\ 150^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h, 然后取出研碎待测。从图 1 的谱线 3 可以看出, 出现了很多峰, 通过软件 Jade 6.0 检峰, 发现是钙钛矿相和立方萤石相的一个组合, 而且没有任何二次相的生成。经过和谱线 1、谱线 2 比对发现, 谱线 3 中的峰是谱线 1、谱线 2 的峰的线性叠加。这表明复合材料在 $1\ 150^\circ\text{C}$ 下煅烧后, SDC 和 SFM 没有发生化学反应, 具有非常好的化学相容性, 同时验证了通过机械混合的方法向 SFM 中引入 SDC 是可行的。这与其他文献报道一致^[20]。

2.2 复合材料的 H_2 -TPR 表征

SFM、SDC、SFM/SDC 复合材料的 H_2 -TPR 曲线如图 2 所示。



1—SDC; 2—SFM/SDC; 3—SFM

图 2 不同样品的 H_2 -TPR 曲线

在进行 SFM/SDC 复合材料 H_2 -TPR 分析之前, 先将材料在高温马弗炉中于 $1\ 150^\circ\text{C}$ 预烧 1 h。SDC

在 TPR 温度测试范围内,在 535℃ 左右存在 1 个矮宽的还原峰,此峰对应的是 SDC 中晶格氧被氢气部分还原,导致 SDC 氧的化学计量数发生变化,但是 SDC 中晶格氧的数量有限,因此此峰的强度并不强。SFM 的 TPR 结果显示,在 TPR 的测试温度范围内,出现了 1 个比较宽的还原温度范围,大约在 300℃ 时开始出峰,在 621℃ 达到峰值,随后下降,在 800℃ 左右达到平缓。考虑到 SFM 中有 2 种变价离子以及晶格氧,这个宽的还原温度所代表的过程应该涉及到部分 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ 以及部分晶格氧的还原。由复合材料的 TPR 曲线可知,在测试温度范围内出现了 2 个还原峰,1 个峰在 497℃ 左右,另一个在 605℃ 左右,经分析,2 个峰对应的应该是 SDC 和 SFM 还原峰。从图 2 中 H_2 -TPR 结果来看,SDC 的加入使 SFM 的 H_2 -TPR 还原峰温度降低至 605℃,说明了 SDC 与 SFM 材料之间发生了相互作用,而还原温度的降低使得氢气更利于在阳极材料表面发生氧化反应,这在一定程度上提升了阳极材料的活性^[21]。

2.3 SFM/SDC|LSGM|BSCF 单电池的 SEM 分析

SFM/SDC|LSGM|BSCF 单电池的 SEM 分析如图 3 所示。

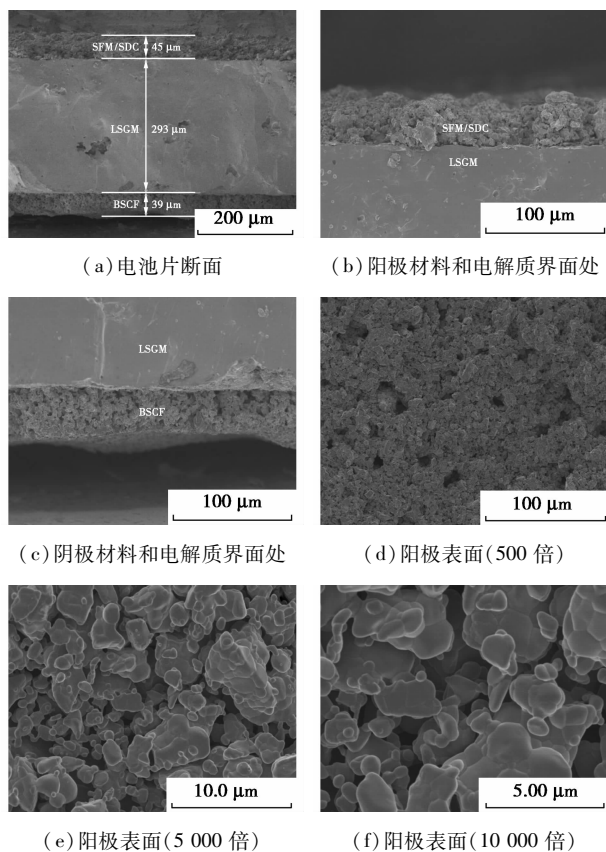


图 3 SFM/SDC|LSGM|BSCF 单电池的 SEM 分析

由单电池断面 SEM 结果可知,实验所制备的电解质支撑的单电池片阳极层厚度约为 45 μm ,电解质约为 293 μm ,阴极层约为 39 μm 。经过煅烧 20 h 的电解质 LSGM 具有较高的致密度,因而保证了电池具有较高的开路电压。由图 3(b)、图 3(c)可知,SFM/SDC 和 BSCF 均可以很好的附着在 LSGM 片上,并呈现出疏松多孔的微观结构,这有利于燃料气体顺利地扩散到三相界面发生电极反应。图 3(d)、图 3(e)、图 3(f)为 SFM/SDC 阳极材料表面的电镜结果。从图 3 中可以看出,阳极表面的颗粒粒径分布较为平均,大约在几个微米左右,同时阳极表面成疏松多孔性微观结构,这对燃料气体扩散到三相界面,减小浓差极化非常有利。

2.4 复合材料的放电测试

SFM/SDC|LSGM|BSCF 单电池片的性能图如图 4 所示。

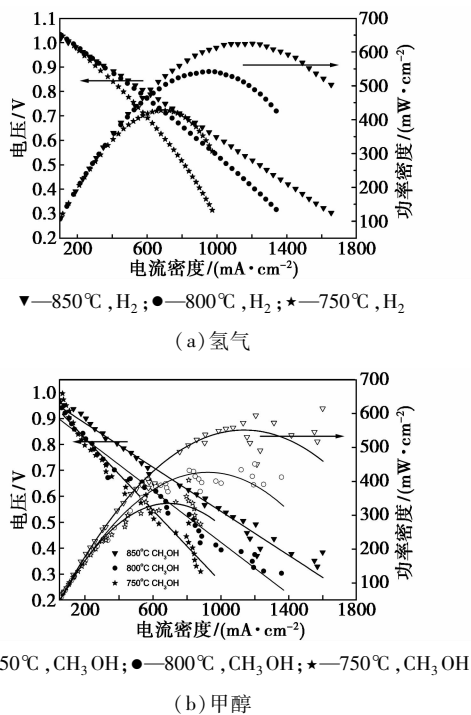


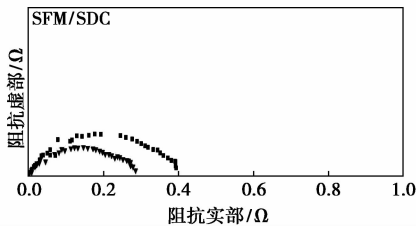
图 4 单电池片 SFM/SDC|LSGM|BSCF 的性能

从图 4 可以看出,复合材料 SFM/SDC 的单电池均取得了不错的电化学性能。以 H_2 为燃料气时,850、800、750℃ 时分别取得了 630.6、548.4、426 mW/cm^2 最大功率密度。且在这些温度下的开路电压大约在 1.05 V,接近理论电压,表明单电池片电解质致密性较好,不漏气。图 4(b)是以甲醇为燃料气时的电化学性能。结果显示,以甲醇为燃料气时,850、800、750℃ 时分别取得了 551.6、426.8、335.3 mW/cm^2 最大功率密度。实验开路电压在

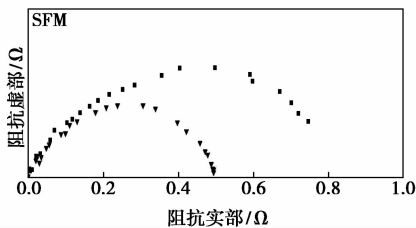
9.5 ~ 1.0 V 左右,这和 Li、Dong 等^[47] 实验结果一致。他们的研究表明,以 SFM 为阳极的单电池 SFM|LSGM|BSCF,以氢气为燃料时,在 850、800、750℃ 分别取得了 621、536、437 mW/cm^2 最大功率密度;甲醇为燃料时,分别取得了 535、390、310 mW/cm^2 最大功率密度。显然,复合材料 SFM/SDC 的电化学性能要优于单纯以 SFM 作阳极的电化学性能。

2.5 单电池片 SFM/SDC|LSGM|BSCF 在开路状态下的 EIS 机理分析

为了研究 SDC 对 SFM 材料催化活性的影响,对 SFM 和复合材料在 H_2 下的极化阻抗谱进行了分析,如图 5 所示。



(a) 在开路状态下以 SFM/SDC 为阳极单电池的交流阻抗谱



(b) 在开路状态下以 SFM 为阳极单电池的交流阻抗谱
▼—800℃, H_2 ; ■—750℃, H_2

图 5 单电池片 SFM/SDC|LSGM|BSCF 在开路状态下的 EIS 结果

由于测试用的单电池最大的区别就是所用阳极材料不同,为了更加清晰直观地比较电池的极化阻抗,将单电池的欧姆阻抗从总阻抗中减掉,直接比较 SFM 和复合材料分别在 750、800℃ H_2 下的极化阻抗。对于 SFM 在 750、800℃ 的极化阻抗分别为 0.50、0.80 Ω ,复合材料分别为 0.28、0.40 Ω 。对于这 2 种材料,在高频区曲线的一致性较好,而在低频区后差异逐渐表现出来,因为低频区表现的是材料对 H_2 吸附与解离的催化能力^[24-25]。换言之,SDC 的掺杂提高了 SFM 阳极材料的催化活性。

SDC 本身是一个良好的氧离子导体。SDC 的加入,在复合材料体相及表相会形成很多传导氧离子的微观路径,使之由表面扩展到体相,从而形成更多的三相界面,从而提升了复合材料本身的离子电

导率,降低材料的极化阻抗。从图 5 的结果来看,SDC 的加入使得复合材料的总的阻抗降低,从而提升了复合材料的电化学性能。

3 结论

SDC 的掺杂提高了 SFM 阳极材料的催化活性,形成更多的三相界面,使之由表面扩展到体相。以复合材料 SFM/SDC 的单电池均取得了不错的电化学性能。以氢气为燃料气,850、800、750℃ 时分别取得了 630.6、548.4、426 mW/cm^2 最大功率密度;以甲醇为燃料,850、800、750℃ 时分别取得了 551.6、426.8、335.3 mW/cm^2 最大功率密度。复合材料 SFM/SDC 的电化学性能要优于单纯以 SFM 做阳极的电化学性能。

参考文献

- [1] Steele B C H, Kelly I, Middleton H, *et al.* Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors [J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28/29/30:1547-1552.
- [2] Gong M Y, Liu X B, Tremblay J, *et al.* Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application [J]. *J Power Sources*, 2007, 168:289-298.
- [3] Yang L, Wang S Z, Blinn K, *et al.* Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs; $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-d}$ [J]. *Science*, 2009, 326:126-129.
- [4] Tao S W, Irvine J T S. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(14):1734-1737.
- [5] Tao S W, Irvine J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells [J]. *Nat Mater*, 2003, 2(5):320-323.
- [6] Bastidas D M, Tao S W, Irvine J T S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16:1603-1605.
- [7] Marina O A, Canfield N L, Stevenson J W. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(1/2):21-28.
- [8] Hui S Q, Petric A. Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(1):J1-J10.
- [9] Huang Y H, Dass R I, Denyszyn J C, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ An anode material for the solid oxide fuel cell [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153:A1266-A1272.
- [10] Huang Y H, Dass R I, Xing Z L, *et al.* Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *Science*, 2006, 312(5771):254-257.
- [11] Huang Y H, Liang G, Croft M, *et al.* Double-perovskite anode materials Sr_2MMoO_6 (M = Co, Ni) for solid oxide fuel cells [J]. *Chem Mater*, 2009, 21(11):2319-2326.

释汞储备液,得到汞质量浓度为 10 mg/L 的试验水样。

1.3 PZSS 的制备

取 10 mL 6 mol/L H_2SO_4 于烧杯中,在搅拌下加入不同锌硅摩尔比的硅酸钠和硫酸锌,调整合适的 pH,经活化和熟化后得到 PZSS。

1.4 除汞试验

取 100 mg/L 的试验水样于烧杯中,用 10% NaOH 溶液调节 pH 至 5.0 ~ 11.0,加入硫化钠和 $FeSO_4$ (150 mg/L) 溶液。硫化钠为标准用量的 10 ~ 12 倍^[8]。加入定量 PZSS,快速搅拌 2 min,缓慢搅拌 10 min,沉降 10 min,搅拌沉淀,静置,用吸管吸取液面下 2 cm 处清液,测定汞质量分数和余浊。

1.5 汞质量分数的测定

汞质量分数的测定采用原子荧光法测定。取 5 mL 清液于 10 mL 试管中,将试管置于原子荧光光度计中,每次进样 1 mL,记录测试结果。

2 结果与讨论

2.1 不同 SiO_2 质量分数的 PZSS 对除汞效果的影响

分别向 100 mL 含汞水样中投加 SiO_2 质量分数分别为 1.0、2.0、3.0、4.0 的 PZSS 进行絮凝实验,测定上清液的残汞质量分数、余浊,并计算其除汞率,结果如表 1 所示。

表 1 SiO_2 质量分数对残留汞量及余浊的影响

	$w(SiO_2)/\%$			
	1.0	2.0	3.0	4.0
上清液残汞质量浓度/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	69.96	57.70	25.15	23.07
余浊/FTU	1.78	1.19	1.19	0.59
除汞率/%	87.80	89.94	95.61	95.98

由表 1 可知,随着 SiO_2 质量分数的增加,汞的质量浓度呈下降趋势,当 SiO_2 质量分数为 4.0% 时,上清液中汞的质量浓度降低为 23.07 $\mu g/L$,汞去除率达到 95.98%。从余浊来看,随着 SiO_2 质量分数的增加,余浊逐步降低,当 SiO_2 质量分数为 4% 时,余浊值达到最小为 0.59 FTU,而加入硫化钠后处理液的浊度为 386 FTU。随着 SiO_2 质量分数的增加,硅酸聚合度逐渐增大,吸附了更多的锌离子,絮凝剂由电负性变为正电性,使吸附架桥和桥联卷扫能力增强,絮凝效果提高。由于硫化汞为电负性,故 PZSS 絮凝体能够吸附更多的电负性硫化汞颗粒,从而降低了液体中汞的质量浓度。

试验结果表明, SiO_2 质量分数为 4% 时,汞残留质量浓度和余浊均为最小,故后续试验中采用 SiO_2 质量分数为 4.0% 的 PZSS。

2.2 不同锌硅摩尔比的 PZSS 对除汞效果的影响

分别向 100 mL 含汞水样中投加 $n(Zn)/n(SiO_2)$ 分别为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 的 PZSS 进行

57-59.

- (上接第 83 页)
- [12] Graves C, Sudireddy B R, Mogensen M. Molybdate based ceramic negative-electrode materials for solid oxide cells [J]. ECS Trans, 2010, 28(11): 173-192.
- [13] Colis S, Stoeffler D, Panissod P. Structural defects in Sr_2FeMoO_6 double perovskite; Experimental versus theoretical approach [J]. J Applied physics, 2005, 98: 033905.
- [14] Wang Z M, Tian Y, Li Y D. Direct CH_4 fuel cell using Sr_2FeMoO_6 as an anode material [J]. J Power Sources, 2011, 196: 6104-6109.
- [15] Liu Q, Dong X, Xiao G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs [J]. Adv Mater, 2010, 22: 5478.
- [16] Xiao G, Liu Q, Zhao F, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O_3$ electrolyte [J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(5): B455-B460.
- [17] Zhang L, Liu Y Q, Zhang Y X, et al. Enhancement in surface exchange coefficient and electrochemical performance of $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ electrodes by $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ nanoparticles [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(7): 711-713.
- [18] Xiao G L, Chen F L. Ni modified ceramic anodes for direct-methane solid oxide fuel cells [J]. Electrochem Commun, 2011, 13(1): 57-59.
- [19] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell [J]. Solid State Ionics, 1989, 36: 71-75.
- [20] He B B, Zhao L, Song S X, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2012, 159: B619-B626.
- [21] Xiao G L, Jin C, Liu Q, et al. Ni modified ceramic anodes for solid oxide fuel cells [J]. J. Power Sources, 2012, 201: 43-48.
- [22] Huang Y H, Dass R I, Denyszyn J C, et al. Synthesis and characterization of $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ An anode material for the solid oxide fuel cell [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(7): A1266-A1272.
- [23] Shao Z P, Yang W, Cong S Y, et al. Investigation of the permeation behavior and stability of a $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen membrane [J]. J Membr Sci, 2000, 172(1/2): 177-188.
- [24] Noh H S, Lee H, Kim B K, et al. Microstructural factors of electrodes affecting the performance of anode-supported thin film yttria-stabilized zirconia electrolyte ($\sim 1 \mu m$) solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2011, 196(17): 7169-7174.
- [25] Chen G, Guna G Q, Abliz S, et al. Rapid degradation mechanism of Ni-CGO anode in low concentration of H_2 at high current density [J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8461-8467. ■