

# 燃料还原法原位制备高稳定性/ 催化活性 SOFC 钴基钙钛矿阳极

潘建隆, 马官军, 宋乐美, 郇宇, 魏涛

(济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

**摘要:** 受固体氧化物燃料电池(SOFCs)原位还原脱溶纳米金属阳极技术的启发, 本工作采用煅烧后的  $\text{Sr}_2\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{MoO}_6$  前驱体(包含其他相的钙钛矿)在空气气氛下与电解质共烧制备出单电池, 避免了为防止阳极氧化而需在还原/惰性气氛下制备电池的苛刻条件。制备电解质片上的阳极前驱体仅需在燃料侧原位还原 4 h, 便可形成纯相  $\text{Sr}_2\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{MoO}_6$  (R-SVCMO)阳极。结果表明, R-SVCMO 在活化能显著降低的同时电导率由  $2.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  提高至  $21.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。当 R-SVCMO 为阳极的单电池分别以  $\text{H}_2$  和湿  $\text{CH}_4$  为燃料气时, 在  $850^\circ\text{C}$  的最大功率密度( $P_{\text{max}}$ )分别达到 862 和  $514 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 显示出优秀的催化性能。还原前后阳极在  $100\sim 850^\circ\text{C}$  的平均热膨胀系数(TEC)分别为  $1.15\times 10^{-5}$  和  $1.23\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 均与传统 SOFC 电解质相近。因此, 还原过程不会导致阳极层体积产生变化, 可以显著提高电池结构稳定性(退化率仅为 0.13%)。加之 R-SVCMO 是在燃料气氛下合成的, 其作为阳极表现出极高的长期稳定性和催化活性。R-SVCMO 对湿  $\text{CH}_4$  的催化效率达到 60%, 并能够稳定运行 1450 h, 相应的单电池可在 0.7 V 稳定运行 450 h。综上所述, 本研究采用燃料原位还原法制备了具有优异电化学性能和结构稳定性的单电池。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 燃料还原制备技术; 高稳定性阳极; 甲烷燃料

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0911-09

## High Stability/Catalytic Activity Co-based Perovskite as SOFC Anode: *In-situ* Preparation by Fuel Reducing Method

PAN Jianlong, MA Guanjun, SONG Lemei, HUAN Yu, WEI Tao

(School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** Taking inspiration from the *in-situ* reduction technique employed for exsolved nano-metal as anodes in solid oxide fuel cells (SOFCs), this study utilized  $\text{Sr}_2\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{MoO}_6$ , which was synthesized in an ambient air environment, with perovskites of other phases to co-fire with the electrolyte under atmospheric conditions for direct fabrication of a single cell. By this way, the procedure of subjecting the cell to harsh preparative conditions in a reducing/inert atmosphere to prevent its anodic oxidation can be circumvented. After preparation of the anode precursor on the electrolyte sheet, we adopted a simple process of *in-situ* reduction at  $750^\circ\text{C}$  for 4 h on the fuel side to achieve formation of a pure phase  $\text{Sr}_2\text{V}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{MoO}_6$  (R-SVCMO) as anode. The results demonstrate a significant

收稿日期: 2024-01-11; 收到修改稿日期: 2024-03-08; 网络出版日期: 2024-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(51972146, 52072150, 52372194); 山东省重点基础研究项目(ZR2022ZD39)

National Natural Science Foundation of China (51972146, 52072150, 52372194); Shandong Province Key Fundamental Research Program (ZR2022ZD39)

作者简介: 潘建隆(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: pjl2812054@163.com

PAN Jianlong (1998-), male, Master candidate. E-mail: pjl2812054@163.com

通信作者: 郇宇, 副教授. E-mail: mse\_huany@ujn.edu.cn; 魏涛, 教授. E-mail: mse\_weit@ujn.edu.cn

HUAN Yu, associate professor. E-mail: mse\_huany@ujn.edu.cn; WEI Tao, professor. E-mail: mse\_weit@ujn.edu.cn

reduction in the activation energy of R-SVCMO, accompanied by an increase in conductivity from 2.7 to 21.6 S·cm<sup>-1</sup>. Moreover, when employing R-SVCMO as anode in a single cell with H<sub>2</sub> and wet CH<sub>4</sub> as fuel gases, the maximum power density ( $P_{\max}$ ) at 850 °C can reach up to 862 and 514 mW·cm<sup>-2</sup>, respectively, showcasing exceptional catalytic performance. The anodes before and after reduction exhibit average thermal expansion coefficient (TEC) of 1.15×10<sup>-5</sup> and 1.23×10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>, respectively, within the temperature range of 100–850 °C, comparable to those observed in conventional SOFC electrolytes. Therefore, the reduction process does not induce any volumetric changes in the anode layer, significantly enhancing its structural stability. Meanwhile, degradation rate of only 0.13% is occurred. It is worth noting that this R-SVCMO synthesis method can result in remarkable long-term stability and high catalytic activity as an anode material. The obtained R-SVCMO can achieve a 60% catalytic efficiency for wet CH<sub>4</sub> and last for 1450 h. Based on this R-SVCMO, the single cell can maintain stability for 450 h at 0.7 V. In conclusion, this study demonstrates an effective way of employing an *in-situ* fuel reduction method to prepare a single cell with exceptional electrochemical performance and structural stability.

**Key words:** solid oxide fuel cell; fuel reducing method; high stable anode; methane fuel

近年来, 具有混合离子/电子电导(MIEC)特性的钙钛矿氧化物作为固体氧化物燃料电池(SOFCs)阳极候选材料受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>。例如, 通过 La 掺杂 SrTiO<sub>3</sub> 钙钛矿制备高耐硫性阳极<sup>[3]</sup>; 原位还原法在 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.67</sub>Cr<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> 阳极表面脱溶出金属纳米颗粒, 提高 CH<sub>4</sub> 催化活性<sup>[4]</sup>; 不同元素掺杂的 Sr<sub>1.9</sub>VMoO<sub>6</sub><sup>[5]</sup>以及 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 钙钛矿<sup>[6]</sup>在 5% H<sub>2</sub>/Ar 中表现出较高的电导率(接近 1000 S·cm<sup>-1</sup>)。

然而钙钛矿氧化物作为 SOFCs 阳极材料仍存在一些缺点和不足: 1) Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>、Ba<sub>2</sub>MnMoO<sub>6</sub><sup>[7]</sup>、Sr<sub>1.9</sub>VMoO<sub>6</sub> 等钙钛矿氧化物材料需要在还原气氛中合成, 无法在空气气氛下与 Zr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (YSZ)、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM)等电解质烧结, 这增加了电池制备的难度。2) 钴基钙钛矿材料如 Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> (SCMO)可在空气气氛中直接合成, 且表现出优秀的催化能力<sup>[8]</sup>, 但在燃料气氛中易分解, 这限制了其作为 SOFCs 阳极的应用。3) 目前已报道的大部分钙钛矿材料都具有较高的热膨胀系数(TEC), 例如 Zhang 等<sup>[7]</sup>发现 Ba<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M=Co、Mn、Fe)的平均 TEC 均较高, Ba<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>在 1173 K 下甚至高达 1.8×10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>。又如在还原条件下, 钒酸锶的高温 TEC 为 2.16×10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup><sup>[5]</sup>, 远高于典型 SOFCs 电解质材料 YSZ、Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (SDC)和 LSGM 的 TEC (1.0×10<sup>-5</sup>~1.3×10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>)<sup>[8-11]</sup>。这种 TEC 不匹配的问题会导致电池在制备或测试过程中由于微观结构改变出现脱落/破损等问题。因此, 寻找一种可在空气中制备, 在还原气氛下结构稳定且与电解质 TEC 匹配的 SOFCs 阳极材料对提高其电化学性能和长期稳定性至关重要。

原位还原脱溶纳米金属颗粒已被广泛用于制备

高催化活性 SOFCs 阳极<sup>[12-14]</sup>。受此技术启发, 本工作提出燃料还原法原位制备 TEC 匹配的高稳定性/催化活性 SOFC 钴基钙钛矿阳极。基于文献[15]报道, Sr<sub>1.9</sub>VMoO<sub>6</sub> (SVMO)作为 SOFCs 阳极表现出高的电导率(2250 S·cm<sup>-1</sup>), 且在还原气氛下制备的材料对燃料催化有较好的结构稳定性, 不易出现相分解等问题。但在还原气氛下制备又会使阳极合成和电池组装条件更加苛刻。再考虑到 SCMO 对燃料气体优秀的催化能力, 本工作结合两者的优点, 基于掺杂策略和缺陷工程对 SCMO 的 B 位 Co 元素进行 V 取代, 制备 Sr<sub>2</sub>V<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>MoO<sub>6</sub> (SVCMO)阳极材料前驱体。虽然 SVCMO 前驱体在空气中煅烧不能合成纯相双钙钛矿结构, 但可以在空气中将其直接烧结到电解质上, 这为电池的空气一体化制备提供了极大的方便。随后将制成的电池阳极层在工作温度(750 °C)的燃料气氛中原位还原 4 h, 即可使前驱体中的绝缘相 SrMoO<sub>4</sub> 和 Sr<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 消失, 形成纯相的 R-SVCMO 阳极。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

以固相法按化学计量比称取 SrCO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 MoO<sub>3</sub> (国药化学试剂有限公司), 混合均匀后在 800 °C 预烧 10 h。再次充分研磨, 压制成药片, 在 1200 °C 空气气氛中煅烧 10 h, 合成 SCMO 和 SVCMO 前驱体。将 SCMO 前驱体在 750 °C 通入 H<sub>2</sub> 还原 4 h, 标记为 R-SCMO。将 SVCMO 前驱体在 750、700 和 650 °C 通入 H<sub>2</sub> 还原 4 h 标记为 R-SVCMO、R-SVCMO-1 和 R-SVCMO-2。将

SVCMO 前驱体在 750 °C 通入  $H_2$  还原 72 h 标记为 R-SVCMO-72 h。将 R-SVCMO 在 750 °C 再氧化, 记为 D-SVCMO。

以  $La_2O_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $MgO$  为原料(国药化学试剂有限公司)在 1420 °C 烧结得到厚度为 250~300  $\mu m$  的  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM)致密电解质。以化学计量比的  $Sm(NO_3)_3$ 、 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  和柠檬酸为原料(国药化学试剂有限公司), 采用溶胶-凝胶法合成  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ (SDC)。以化学计量比的  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_3$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、柠檬酸为原料, 采用溶胶-凝胶法在 1050 °C 合成  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF)阴极材料。

## 1.2 电池制备

**对称电池的制备:** 采用丝网印刷技术将 SDC 浆料涂覆在 LSGM 电解质两侧, 在 1300 °C 烧结 1 h 得到缓冲层(厚度为 5  $\mu m$ )。分别将 SCMO 和 SVCMO 复合阳极浆料涂覆在 SDC 上, 在 950 °C 空气中煅烧 5 h, 得到两种结构为|复合阳极|SDC|LSGM|SDC|复合阳极|的对称电池, 电极层厚度为 20~30  $\mu m$ 。

**非对称单电池的制备:** 在 LSGM 单侧涂覆 LSCF 浆料, 在 1100 °C 煅烧 5 h 得到阴极层。在另一侧 SDC 上分别涂覆 SCMO 和 SVCMO 浆料, 在 950 °C 煅烧 5 h 制成|复合阳极|SDC|LSGM|LSCF 单电池。测试组装好的 SVCMO 基单电池前, 在 750 °C 燃料气氛下原位还原 4 h 得到纯相 R-SVCMO 阳极。

## 1.3 样品表征

采用 Rigaku SmartLab 9KW 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析。采用场发射扫描电子

显微镜(SEM, GeminiSEM360)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2010F)观察样品形貌和电池结构。利用 X 射线光电子能谱(XPS)表征阳极材料的元素价态。使用 Vodo VDSORB-91x 分析仪研究样品的程序升温还原性能( $H_2$ -TPR)。采用 DIL1412STD 型仪器测试 TEC。采用 GDM-8351 型台式数字万用表和 DH1765-3 型直流电源通过直流四端法测试电导率。通过 IM6 型电化学工作站测试单电池和对称电池的电化学性能, 使用 MATLAB 分析弛豫时间分布(DRT)和电化学阻抗谱图(EIS)。利用气相色谱仪(GC)研究 R-SVCMO 对湿甲烷重整反应产物的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析及微观结构表征

在 1200 °C 空气下煅烧 10 h 后分别得到 SCMO 和 SVCMO 材料, 其 XRD 谱图见图 1(a, b)。两种材料在  $2\theta=19.5^\circ$  处均出现归属于(101)晶面的衍射峰, 这说明 B 位阳离子为层状有序排列。SVCMO 具有明显的钙钛矿结构, 但在  $2\theta=27.5^\circ$  和  $28.5^\circ$  处出现杂相, 主要为  $SrMoO_4$ 、 $Sr_3(VO_4)_2$  等高电阻相<sup>[16]</sup>。SCMO 在  $H_2$  下经 750 °C 还原 4 h 后出现明显的  $Sr_2MoO_4$  等杂相, 表明其在燃料气氛下结构不稳定。但具有杂相的 SVCMO 粉体在高温下经  $H_2$  还原后, 其杂相组分随还原温度升高明显减少, 在 750 °C 时基本还原为纯相 R-SVCMO。这是由于白钨矿  $SrMoO_4$  被还原为  $SrMoO_3$ <sup>[17]</sup>, 并且伴随着  $Sr_3(VO_4)_2$  消失转变为 R-SVCMO。另外如图 1(b)所示, R-SVCMO 在经过长达 72 h 的还原处理后仍然保持纯相结构, 不同于 SCMO 会发生其它相变, 这证明 R-SVCMO 在燃料气氛下的稳定性优异。

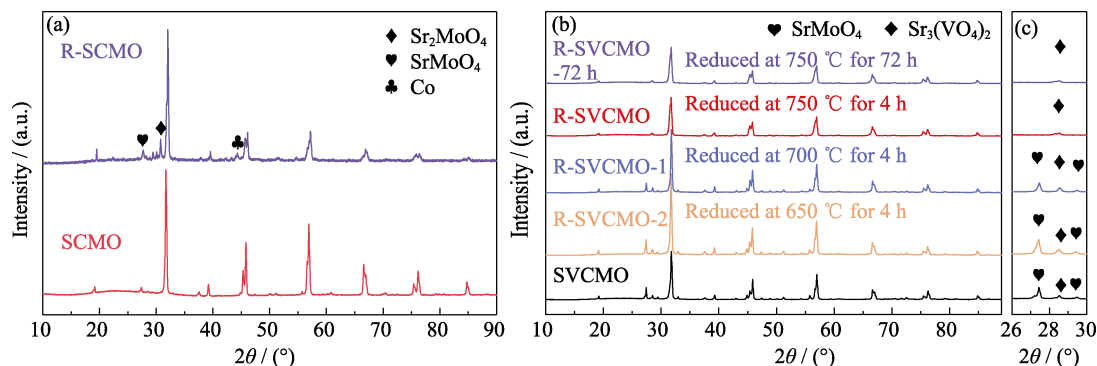


图 1 SCMO 和 SVCMO 在不同条件下煅烧前后的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of SCMO and SVCMO before and after calcination under different conditions  
(a) SCMO powders before and after  $H_2$  reduction at 750 °C for 4 h; (b) SVCMO powders before and after  $H_2$  reduction at different temperatures for 4 and 72 h; (c) Enlarged patterns of  $2\theta=26^\circ-30^\circ$  in (b)

SCMO 和 R-SVCMO 的 XRD 结构精修后的谱图见图 S1, 精修得到的晶格参数列于表 1。结果显示两种样品皆为四方双钙钛矿结构(PDF#15-0556, 空间群 I4/m)。(004)和(220)峰分裂反映 SCMO 和 R-SVCMO 有四方畸变<sup>[18]</sup>。相比于 SCMO 粉体, R-SVCMO 的晶格略微收缩, Co-O 平均键长缩短 1.12%的同时 Mo-O 平均键长增长了 1.29%, 而高价 V-O 平均键长远短于被取代的 Co-O。另外, 图 S2 给出了 D-SVCMO 的 XRD 谱图, 未出现其他杂相。SVCMO 的氧化还原循环稳定性优异, 在 SOFCs 对称电极材料应用方面更有吸引力<sup>[19-20]</sup>。

图 2(a)的 TEM 照片直观地给出了固相法合成的 R-SVCMO 颗粒的不规则形貌和尺寸。HRTEM 照片(图 2(b))中 0.280 nm 的晶格条纹间距对应钙钛矿主相(200)晶面。图 2(c)所示的 SAED 图样的特征衍射环具有多晶性质, 其归属于 R-SVCMO 的(101)和(200)晶面。出现的(101)晶面再次印证了其层状钙钛矿结构。图 2(d)为 R-SVCMO 颗粒的 EDX 元素分析谱图, 结果显示 V、O、Co、Mo 和 Sr 元素分布均匀, 并无  $\text{SrMoO}_4$ 、 $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$  等杂相存在, 印证了 R-SVCMO 的纯相晶体结构。

表 1 SCMO 以及 R-SVCMO 粉体 XRD 精修后的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of SCMO and R-SVCMO obtained by XRD Rietveld refinement

Parameter	SCMO	R-SVCMO
Space group	I4/m	I4/m
$a=b/\text{\AA}$	5.6374	5.6218
$c/\text{\AA}$	7.9128	7.8823
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90
Sr-O/ $\text{\AA}$	2.8130	2.8071
Co-O/ $\text{\AA}$	2.0765	2.0532
V-O/ $\text{\AA}$	—	1.7758
Mo-O/ $\text{\AA}$	1.8945	1.9191

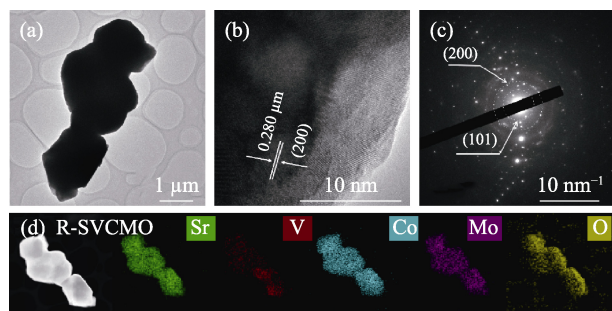


图 2 R-SVCMO 样品的微观结构

Fig. 2 Microstructure of R-SVCMO sample

(a) TEM image; (b) HRTEM image and (c) corresponding SAED pattern; (d) STEM image and corresponding EDX elemental mappings

## 2.2 热膨胀系数

电极材料的 TEC 与电解质兼容对于 SOFC 长期稳定运行至关重要<sup>[21]</sup>。热膨胀系数不匹配会在陶瓷电解质内部产生内应力<sup>[22]</sup>, 这会使 SOFCs 在制备和运行过程中易发生电极与电解质分层脱落或直接开裂的问题而缩短电池寿命<sup>[23]</sup>。图 3(a)是阳极 SCMO 和 R-SVCMO 以及 Li 等<sup>[24]</sup>测试的 LSGM 的热膨胀  $\Delta L/L_0$  对比。三种材料的  $\Delta L/L_0$  随温度呈现线性变化, 说明在工作温度范围内没有发生结构相变。图 3(b)给出 SCMO、SVCMO 和 R-SVCMO 在 100~850 °C 的 TEC 变化, 显示了非常高的热匹配性。图 3(c)对比了 SCMO、SVCMO、R-SVCMO 和文献报道的传统电解质材料以及其他钙钛矿阳极材料的 TEC。SVCMO 在还原前后, 其平均 TEC 分别为  $1.15 \times 10^{-5}$  和  $1.23 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 与文献中传统电解质<sup>[11,14-15]</sup> LSGM ( $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )、SDC ( $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.29 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) 和 YSZ ( $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) 高度匹配。而文献中其他钙钛矿阳极<sup>[7-9,17,26]</sup>的平均 TEC 远高于本工作报道的阳极。

## 2.3 XPS 分析

通过 XPS 分析了 SCMO 和 R-SVCMO 中各元素的价态分配, 并根据各元素峰面积计算了价态占比。图 4(a)给出了两种材料的 Co2p XPS 分析, 在 Co2p<sub>3/2</sub> 亚峰中, 781.5、779.8 eV 处的结合能峰对应 Co<sup>2+</sup>和 Co<sup>3+</sup><sup>[25]</sup>。通过峰面积计算, R-SVCMO 的 Co<sup>3+</sup>含量相较于 SCMO 增加了 42.7% (表 2)。这是因为在低价 V 离子取代 Co 离子的同时, 还原后 R-SVCMO 内有大量 Mo<sup>6+</sup>被还原为低价的 Mo<sup>5+</sup>, 这就需要更多的 Co<sup>2+</sup>失去电子成为 Co<sup>3+</sup>而达到电荷平衡<sup>[26]</sup>。图 4(b)为 SCMO 和 R-SVCMO 材料的 Mo3d XPS 谱图, 在 Mo3d<sub>5/2</sub> 亚峰中, 232.2、231.75 eV 处的结合能峰对应 Mo<sup>6+</sup>、Mo<sup>5+</sup>。拟合结果表明, 相较于 SCMO, 高温还原使得 R-SVCMO 内 Mo<sup>6+</sup>含量降低而 Mo<sup>5+</sup>含量明显上升。R-SVCMO 材料的 V2p XPS 谱图(图 4(c))中明显存在 V<sup>2+</sup>、V<sup>3+</sup>、V<sup>4+</sup>以及 V<sup>5+</sup>价态。这种 V、Mo、Co 在 B 位共存的多价态使得 R-SVCMO 材料内形成了更多小极化子, 这与其电导率增大的现象一致<sup>[18]</sup>。

图 4(d)的 O1s XPS 谱图中 SCMO 和 R-SVCMO 材料出现了晶格氧 O<sup>2-</sup>(O<sub>latt</sub>)、吸附氧 O<sup>-</sup>(O<sub>ad</sub>)以及吸附水的信号峰<sup>[27]</sup>。如图 S3, 虽然在 B 位高价 V 离子取代 Co 离子会降低 SVCMO 中的氧空位含量<sup>[21]</sup> (60.5%→55.4%), 但是高温还原使得 R-SVCMO 内 O<sub>ad</sub>含量升高到 65.5%。而 O<sub>ad</sub>含量增大意味着氧离子传递能力改善<sup>[28]</sup>, 这有利于降低电化学反应过程中的极化损失。



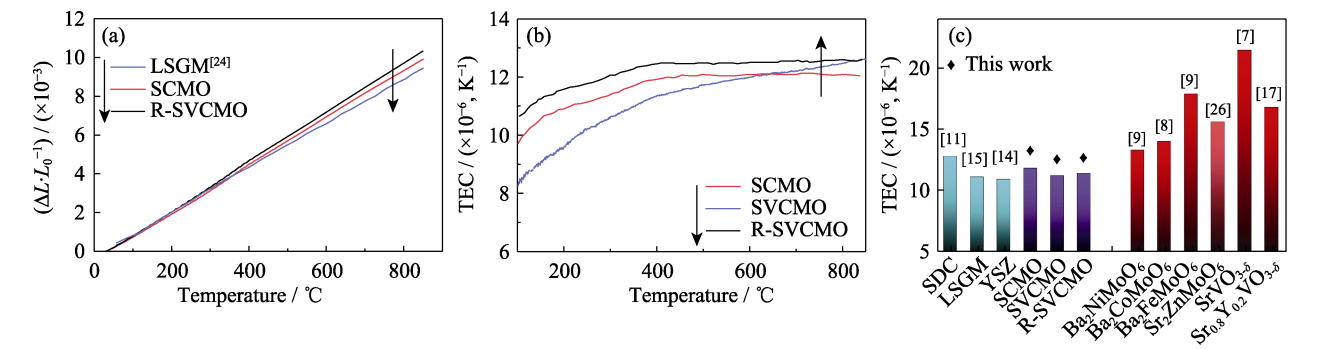


图 3 不同材料的热膨胀现象

Fig. 3 Thermal expansion of different materials

(a) Thermal expansion ( $\Delta L/L_0$ ) curves of electrolyte LSGM, anodes SCMO and R-SVCMO from room temperature to 850 °C; (b) TEC curves of SCMO, SVCMO and R-SVCMO in the range of 100–850 °C; (c) Comparison of TEC of SCMO, SVCMO and R-SVCMO with conventional electrolytes and other perovskite anode materials<sup>[7-9, 11, 14-15, 17, 26]</sup>

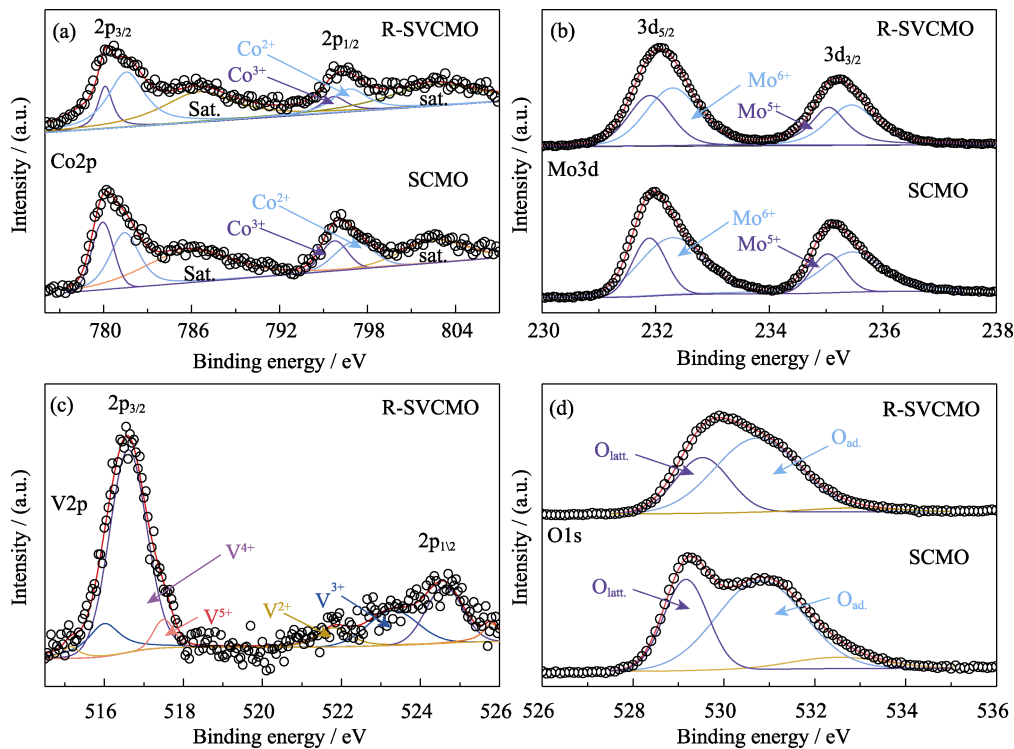


图 4 SCMO 和 R-SVCMO 材料的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra for SCMO and R-SVCMO

(a) Co2p, (b) Mo3d, (d) O1s XPS spectra for SCMO and R-SVCMO; (c) V2p XPS spectrum for R-SVCMO

表 2 XPS 计算的 SCMO 与 R-SVCMO 材料中不同价态 Mo 和 Co 元素以及不同形式 O 的面积含量百分比

Table 2 Area content percentages of Mo and Co elements in different valences, and different O types for SCMO and R-SVCMO samples based on XPS data

Sample	Valence ratio/%						
	Mo		O			Co	
	Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	O <sub>latt.</sub>	O <sub>ad.</sub>	H <sub>2</sub> O	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
SCMO	34.1	65.9	31.4	60.5	8.2	74.0	26.0
R-SVCMO	58.5	41.5	31.1	65.5	3.4	62.9	37.1

2.4 电导率以及 H<sub>2</sub>-TPR

图 5(a)为 SCMO 和 R-SVCMO 在 H<sub>2</sub> 气氛下电导率随温度的变化曲线。SCMO 样品的电导率随温度升高而增大, 但 800 °C 的电导率仍然仅为 2.7 S·cm<sup>-1</sup>。Pan 等<sup>[2]</sup>认为这主要是由于 SCMO 内有序的层状钙钛矿结构限制了电子在 Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>5+</sup>和 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>小极化子内传导。R-SVCMO 电导率随温度升高而降低, 表现出明显的金属性, 800 °C 依然能达到 21.6 S·cm<sup>-1</sup>, 比 SCMO 提高了 7 倍。这是因为随着钒元素引入, R-SVCMO 中 B 位多价态共存的元素能够通过双交

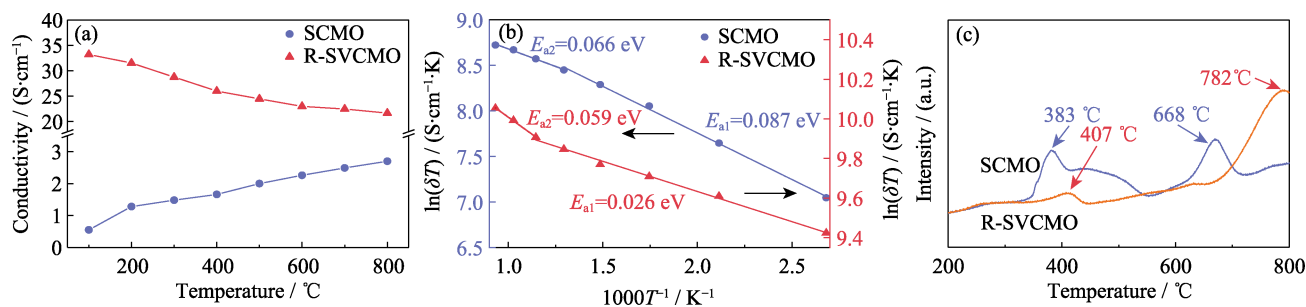


图 5 SCMO 和 R-SVCMO 在  $H_2$  气氛下测试的电导率和  $H_2$ -TPR 曲线

Fig. 5 Conductivity and  $H_2$ -TPR curves for SCMO and R-SVCMO in testing  $H_2$

(a) Temperature dependence of conductivity curves; (b) Arrhenius curves; (c)  $H_2$ -TPR curves; Colorful figures are available on website

换机制促进自由电子跳跃<sup>[18]</sup>。

如图 5(b)所示, SCMO 和 R-SVCMO 的阿伦尼乌斯曲线中电导率与温度的变化呈线性关系, 再次证明存在小极化子的导电机理<sup>[29]</sup>。钒离子掺杂大大降低了电子在 R-SVCMO 内传导的活化能<sup>[16]</sup>, 且在全温度范围内都远低于 SCMO。随着温度升高, SCMO (0.087→0.066 eV) 和 R-SVCMO (0.026→0.059 eV) 的活化能分别在 500 和 600 °C 发生转变, 这可能归因于 B 位离子价态随温度的变化促使小极化子浓度发生转变<sup>[30]</sup>。

图 5(c)为 SCMO、R-SVCMO 对  $H_2$  的催化分解反应能力。SCMO 在 383 °C 的还原峰对应其物相开始在  $H_2$  中分解, 而 668 °C 的还原峰则是其进一步分解为 Co、 $Sr_3MoO_6$  和  $SrMoO_4$  相<sup>[31]</sup>所导致的。由于 R-SVCMO 已在 750 °C  $H_2$  中还原 4 h 未发生分解, 所以 407 °C 的还原峰对应  $Co^{3+}$  转变为  $Co^{2+}$ , 即对应  $H_2$  催化还原的起始温度<sup>[20]</sup>。而 R-SVCMO 在 700 °C 及更高温度 (782 °C) 的还原峰则与  $H_2$  对  $V^{5+}$ 、 $V^{4+}$  和  $Mo^{6+}$  等的还原有关。

## 2.5 单电池的电化学性能

由于 SCMO 和 R-SVCMO 与 LSGM 会在高温下生成  $LaVO_3$  等杂质, 而与 SDC 是化学稳定的 (图 S4, 图 S5), 本工作以 SDC 为缓冲层, 以具有高 MIEC 和氧表面扩散系数的 LSCF 为阴极 (其 XRD 图谱如图 S6 所示) 制备了 SCMO/R-SVCMO|SDC|LSGM|LSCF 结构单电池。R-SVCMO 单电池的 SEM 照片 (图 S7) 显示出阳极层与 SDC 接触良好。测试组装好的单电池前, R-SVCMO 前驱体层先在 750 °C  $H_2$  中原位还原 4 h 得到纯相阳极。图 6(a, b) 给出了 SCMO 和 R-SVCMO 单电池在不同温度下以  $H_2$  为燃料的电流-电压-功率密度 ( $I$ - $V$ - $P$ ) 曲线。热激活的 SOFC 输出功率随工作温度升高而增大。SCMO 和 R-SVCMO 单电池在 850 °C 的最大功率密度 ( $P_{max}$ ) 分别为 468 和 862  $mW \cdot cm^{-2}$ 。同时, 测试了

两种电池的 EIS 谱图 (图 6(c, d)), 等效电路图如图 S8。欧姆阻抗  $R_\Omega$  随温度的变化较小, 而界面极化阻抗  $R_p$  随温度升高逐渐降低 (750、800 和 850 °C 下分别为 1.08、0.760、0.551  $\Omega \cdot cm^2$  (SCMO) 和 0.403、0.284、0.207  $\Omega \cdot cm^2$  (R-SVCMO))。

图 6(e)为两种电池在 750 °C、0.7 V 恒定电压下的长期稳定性。R-SVCMO 电池在 72 h 稳定性测试之后功率密度仍然稳定在 216  $mW \cdot cm^{-2}$ , 退化率仅为 0.13%。而 SCMO 电池的稳定性较差, 这与其相分解有关<sup>[31]</sup>, 在低氧气分压下, 单相双钙钛矿转化为金属 Co、 $Sr_3MoO_6$  和  $SrMoO_4$  的混合物。

为了研究 SCMO 及 R-SVCMO 阳极对单电池电化学反应机制的影响, 本工作制备了阳极|SDC|LSGM|SDC|阳极结构的对称电池, 并在不同工作温度的  $H_2$  气氛下测试其 EIS 谱图, 如图 7(a)所示。首先, 两种对称电池的欧姆阻抗和极化阻抗均随着温度升高明显降低。SCMO、R-SVCMO 在 750、800、850 °C 的  $R_p$  分别为 1.10、0.62、0.39  $\Omega \cdot cm^2$  和 0.51、0.32、0.14  $\Omega \cdot cm^2$ 。

以 DRT 技术分析两种对称电池在不同温度下的 EIS 数据, 如图 7(b)所示。每条 DRT 曲线在低频、中频和高频范围内有四个或五个峰, 每个区域的面积对应相应频率下电化学反应过程的阻抗。R-SVCMO 组分在高频区域的电荷转移过程对应的峰面积明显小于 SCMO, 这归功于其 B 位形成了更多小极化子, 有利于提高电子传输速率。R-SVCMO 在中频区域的阻抗更低, 是由于引入的氧空位更多, 加速了氧离子的传导<sup>[32]</sup>, 这与 O1s XPS 分析结果一致。这种混合氧离子/电子电导有效扩大了三相边界 (TPB) 范围<sup>[33]</sup>, 从而显著提高了阳极反应效率, 减少了阳极极化阻抗<sup>[19]</sup>。在低频区域, R-SVCMO 对应的阻抗面积积极大缩小, 这与其对燃料气体的吸附和解离速率有关。由此可以确定 V 元素取代和燃料原位还原法制备的 R-SVCMO 提升了对  $H_2$  催化活性, 减少了极化损失<sup>[34]</sup>。

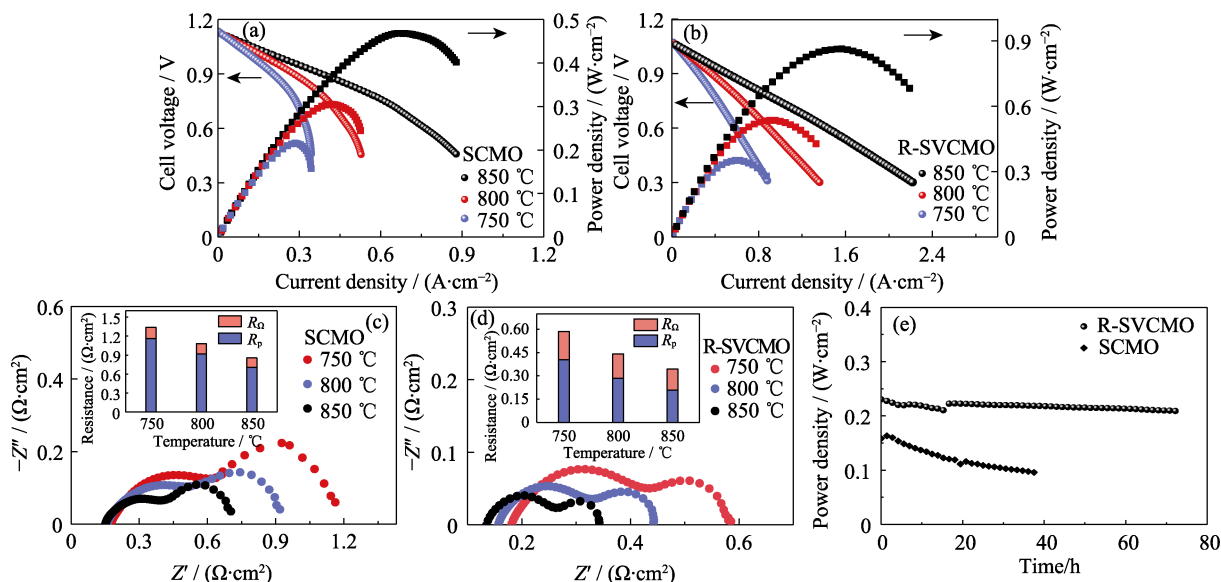


图 6 以 SCMO 和 R-SVCMO 为阳极的单电池电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of single cells with SCMO and R-SVCMO as anode materials

(a, b)  $I$ - $V$ - $P$  curves for single cells with (a) SCMO and (b) R-SVCMO as anodes obtained under  $H_2$  at different temperatures; (c, d) Electrochemical Impedance spectra for (c) SCMO and (d) R-SVCMO single cells under  $H_2$  at different temperatures; (e) Durability of single cells with SCMO and R-SVCMO as anodes under 0.7 V at 750 °C; Colorful figures are available on website

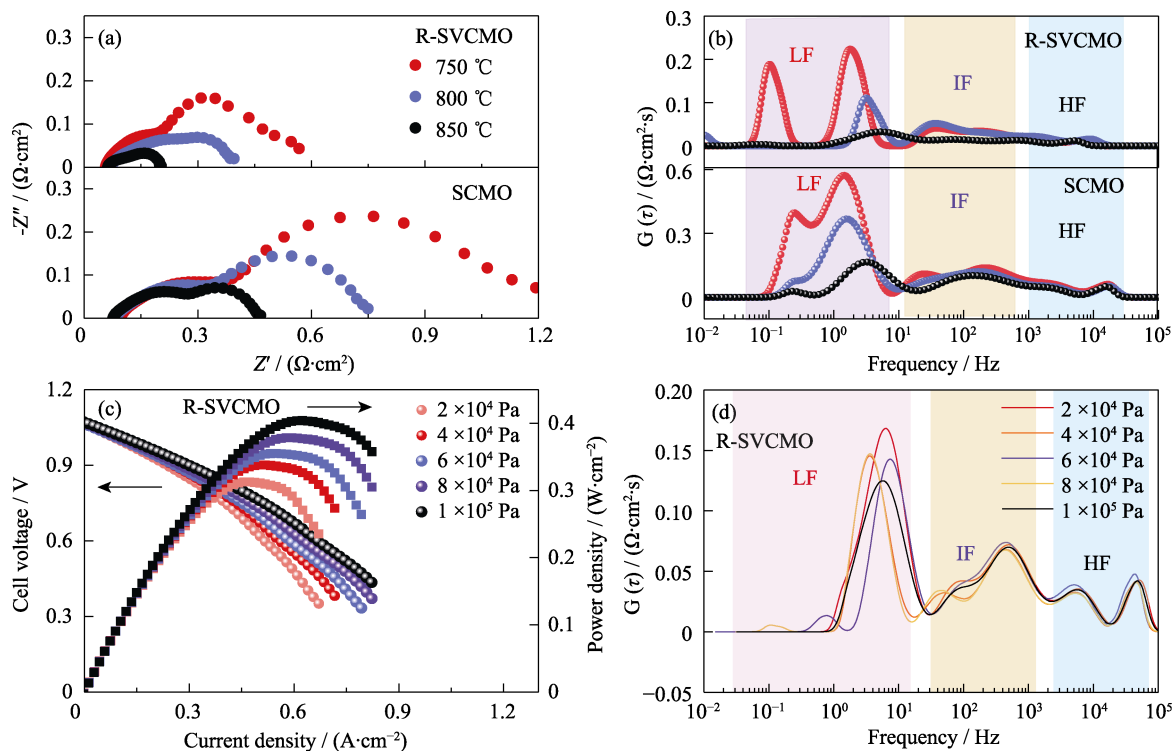


图 7 以 SCMO、R-SVCMO 为阳极或对称电极的单电池或对称电池的电化学性能

Fig. 7 Electrochemical performance of single cells or symmetric cells with SCMO and R-SVCMO as anodes or symmetric electrodes

(a) EIS and (b) DRT spectra of SCMO and R-SVCMO symmetric cells under  $H_2$  at different temperatures; (c)  $I$ - $V$ - $P$  curves and (d) DRT spectra of R-SVCMO single cell under different  $H_2$  partial pressures at 750 °C; Colorful figures are available on website

进一步地, 在 750 °C 测试了 R-SVCMO 单电池随  $H_2$  分压( $p_{H_2}$ )变化的  $I$ - $V$ - $P$  曲线(图 7(c)).  $P_{\max}$  随着  $H_2$  分压的降低而降低。当  $p_{H_2}=2.0 \times 10^4$  Pa 时,  $P_{\max}$  降至  $312 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。不同  $H_2$  分压下 EIS 的 DRT 分

析(图 7(d))能直观地说明  $H_2$  分压对电化学反应的影响。 $H_2$  分压主要影响 EIS 低频区的阻抗, 对高频区的阻抗影响较小, 这与其他研究人员的结论一致<sup>[35]</sup>。

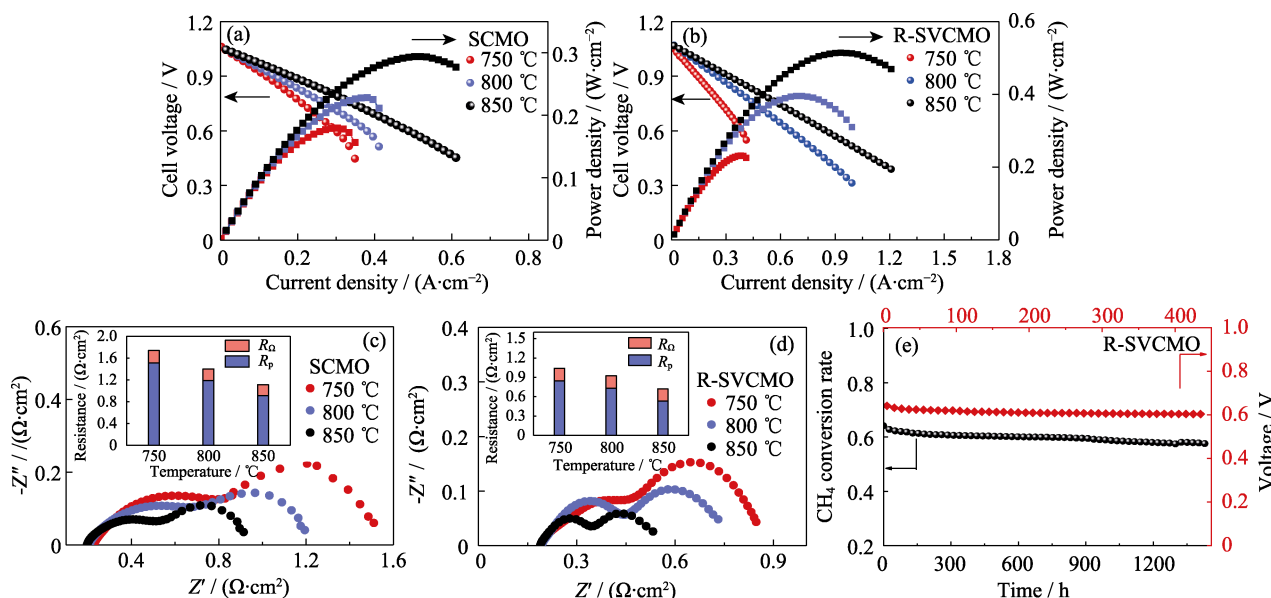


图 8 以 SCMO 和 R-SVCMO 为阳极的单电池在  $\text{CH}_4$  气氛下的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performance of single cells with SCMO and R-SVCMO as anodes in  $\text{CH}_4$  atmosphere (a, b)  $I$ - $V$ - $P$  curves of (a) SCMO and (b) R-SVCMO based SOFC with humidified  $\text{CH}_4$  as fuel gas at different temperatures; (c, d) EIS spectra of (c) SCMO and (d) R-SVCMO based SOFC in humidified  $\text{CH}_4$  at different temperatures; (e)  $\text{CH}_4$  conversion rate of R-SVCMO catalyst for  $\text{CH}_4$  reforming and R-SVCMO based single cell working at 0.7 V under humidified  $\text{CH}_4$  at 750 °C as a function of testing time; Colorful figures are available on website

SOFC 除了具有高能量转换效率优势之外, 还可以使用  $\text{H}_2$  以外的烷烃类燃料。在本工作中, 对 SCMO 和 R-SVCMO 为阳极的非对称单电池以湿  $\text{CH}_4$  为燃料在不同温度下进行了  $I$ - $V$ - $P$  性能测试。如图 8(a, b)所示, SCMO 和 R-SVCMO 单电池在 850 °C 下的  $P_{\max}$  分别为 304 和 514  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 8(c, d) 分别为不同温度下 SCMO 和 R-SVCMO 单电池在湿  $\text{CH}_4$  中的 EIS 谱图, R-SVCMO 单电池催化活性明显高于 SCMO。图 8(e)给出了 R-SVCMO 阳极粉体在 750 °C 对 5%  $\text{H}_2\text{O}/10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{CH}_4$  的转换率, 每 15 min 采用 GC 收集一次尾气, 通过各气体含量变化来分析其催化性能及稳定性。经过 1450 h 的连续测试, 其对湿  $\text{CH}_4$  的转换率一直稳定保持在 60% 左右, 具有  $\text{CH}_4$  转换率高以及长期稳定性优良的特点。并且以 R-SVCMO 为阳极的单电池可以在  $\text{CH}_4$  燃料气中以 0.7 V 工作电压稳定运行 450 h, 这再次说明了其优越的结构稳定性和良好的电催化性能。

### 3 结论

综上所述, 该工作结合 B 位掺杂策略和燃料原位还原工程开发的 R-SVCMO 钴基双钙钛矿可以作为高热膨胀匹配、高催化活性和高稳定的 SOFC 阳极材料:

1) SVCMO 阳极前驱体在空气中就可以被合成, 其 TEC 与电解质一致, 而且可以在空气中烧结到电

解质上制备单电池, 降低了电池制备成本。

2) 烧结到电解质上的阳极层仅在工作温度下通过燃料原位还原即可形成纯相 R-SVCMO, 其 TEC 也与电解质一致, 这提升了电池制备运行的长期稳定性。

3) 引入 V 元素以及燃料原位还原制备技术提升了该双钙钛矿阳极在燃料气氛下的结构稳定性。

4) R-SVCMO 单电池在 850 °C 以  $\text{H}_2$  与  $\text{CH}_4$  为燃料的  $P_{\max}$  分别达到 862 和 514  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在  $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  湿  $\text{CH}_4$  中, R-SVCMO 单电池的  $\text{CH}_4$  转换率达到 60%, 能持续运行 1450 h, 并且能在湿  $\text{CH}_4$  中以 0.7 V 电压稳定运行 450 h。

总而言之, 本工作以 B 位掺杂策略和燃料原位还原工程设计的具有高匹配度 TEC、高催化活性和优异长期稳定性的 R-SVCMO 双钙钛矿材料有望广泛用于 SOFC 阳极。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240025> 查看。

### 参考文献:

- [1] DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(44): 23988.
- [2] PAN K, HUSSAIN A M, HUANG Y L, *et al.* High performance



- SrFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.4</sub>Mo<sub>0.4</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramic anode supported low-temperature SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(11): 114503.
- [3] BILAL H M, MOTOLA M, QAYYUM S, *et al.* Recent advancements, doping strategies and the future perspective of perovskite-based solid oxide fuel cells for energy conversion. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 132603.
- [4] ZHOU S M, MIAO X B, ZHAO X, *et al.* Engineering electrocatalytic activity in nanosized perovskite cobaltite through surface spin-state transition. *Nature Communications*, 2016, **7**: 11510.
- [5] NIU B, JIN F, FU R, *et al.* Pd-impregnated Sr<sub>1.9</sub>VMoO<sub>6-δ</sub> double perovskite as an efficient and stable anode for solid-oxide fuel cells operating on sulfur-containing syngas. *Electrochimica Acta*, 2018, **274**: 91.
- [6] ZHENG K, ŚWIERCZEK K. Physicochemical properties of rock salt-type ordered Sr<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni) double perovskites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(16): 4273.
- [7] ZHANG Q, WEI T, HUANG Y H. Electrochemical performance of double-perovskite Ba<sub>2</sub>MMoO<sub>6</sub> (M=Fe, Co, Mn, Ni) anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2012, **198**: 59.
- [8] SUBOTIĆ V, BALDINELLI A, BARELLI L, *et al.* Applicability of the SOFC technology for coupling with biomass-gasifier systems: short- and long-term experimental study on SOFC performance and degradation behaviour. *Applied Energy*, 2019, **256**: 113904.
- [9] SHIRATORI Y. YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components. *Solid State Ionics*, 2003, **164**(1/2): 27.
- [10] SUN K, ZHANG J, JIANG T, *et al.* Flash-sintering and characterization of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolytes for solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2016, **196**: 487.
- [11] ZHANG J, PAYDAR S, AKBAR N, *et al.* Electrical properties of Ni-doped Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(15): 9758.
- [12] HOU N, YAO T, LI P, *et al.* A-site ordered double perovskite with *in situ* exsolved core-shell nanoparticles as anode for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(7): 6995.
- [13] XU K, ZHANG H, DENG W, *et al.* Self-hydrating of a ceria-based catalyst enables efficient operation of solid oxide fuel cells on liquid fuels. *Science Bulletin*, 2023, **68**(21): 2574.
- [14] SONG L, CHEN D, PAN J, *et al.* B-site super-excess design Sr<sub>2</sub>V<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Mo<sub>0.7</sub>O<sub>6-δ</sub>-Ni<sub>0.4</sub> as a highly active and redox-stable solid oxide fuel cell anode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(41): 48296.
- [15] YAREMCHENKO A A, BRINKMANN B, JANSSEN R, *et al.* Electrical conductivity, thermal expansion and stability of Y- and Al-substituted SrVO<sub>3</sub> as prospective SOFC anode material. *Solid State Ionics*, 2013, **247**: 86.
- [16] WANG F Y, ZHONG G B, LUO S, *et al.* Porous Sr<sub>2</sub>MgMo<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> ceramics as anode materials for SOFCs using biogas fuel. *Catalysis Communications*, 2015, **67**: 108.
- [17] DOS SANTOS-GÓMEZ L, LEÓN-REINA L, PORRAS-VÁZQUEZ J M, *et al.* Chemical stability and compatibility of double perovskite anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 2013, **239**: 1.
- [18] MA G J, CHEN D Z, JI S J, *et al.* Medium-entropy SrV<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mo<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> with high conductivity and strong stability as SOFCs-high-performance anode. *Materials*, 2022, **15**(6): 2298.
- [19] DEWA M, YU W, DALE N, *et al.* Recent progress in integration of reforming catalyst on metal-supported SOFC for hydrocarbon and logistic fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(67): 33523.
- [20] FARES A, BARAMA A, BARAMA S, *et al.* Synthesis and characterization of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0 and 0.2) perovskites as electro-catalysts for methanol oxidation in alkaline media. *Electroanalysis*, 2017, **29**(10): 2323.
- [21] XIA W W, LI Q, SUN L P, *et al.* Electrochemical performance of Sn-doped Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3-δ</sub> perovskite as cathode electrocatalyst for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **835**: 155406.
- [22] LI K, LI X, LI J, *et al.* Structural stability of Ni-Fe supported solid oxide fuel cells based on stress analysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(6): 611.
- [23] MORI M, SAMMES N M J S S I. Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method. *Solid State Ionics*, 2002, **146**(3/4): 301.
- [24] LI Y, YIN B, FAN Y, *et al.* Achieving high mechanical-strength CH<sub>4</sub>-based SOFCs by low-temperature sintering (1100 °C). *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(4): 3086.
- [25] FLORES-LASLUISA J X, HUERTA F, CAZORLA-AMORÓS D, *et al.* Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO perovskites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **556**: 658.
- [26] QIN M X, XIAO Y, YANG H Y, *et al.* Ru/Nb co-doped perovskite anode: achieving good coking resistance in hydrocarbon fuels via core-shell nanocatalysts exsolution. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **299**: 120613.
- [27] LING Y H, LI X W, CHUANG T C, *et al.* Double perovskite Sr<sub>2</sub>CoFeO<sub>5+δ</sub>: preparation and its performance as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **39**(3): 337.
- [28] XU C M, SUN W, REN R Z, *et al.* A highly active and carbon-tolerant anode decorated with grown cobalt nano-catalyst for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **282**: 119553.
- [29] ZHAO H L, XU N S, CHENG Y F, *et al.* Investigation of mixed conductor BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> with high oxygen permeability. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**: 17975.
- [30] HUAN Y, LI Y, YIN B, *et al.* High conductive and long-term phase stable anode materials for SOFCs: A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba). *Journal of Power Sources*, 2017, **359**: 384.
- [31] SEREDA V V, TSVETKOV D S, SEDNEV A L, *et al.* Thermodynamics of Sr<sub>2</sub>NiMoO<sub>6</sub> and Sr<sub>2</sub>CoMoO<sub>6</sub> and their stability under reducing conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**(30): 20108.
- [32] ALVAREZ M, LÓPEZ T, ODRIOZOLA J A, *et al.* 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an Mn<sup>2+</sup>/ZrO<sub>2</sub> photocatalyst: XPS, UV-Vis, XRD characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **73**(1/2): 34.
- [33] LUO L H, HU J X, CHENG L, XU X, *et al.* Performance of the composite cathode 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>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for medium-low temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(4): 441.
- [34] XIA J, WANG C, WANG X F, *et al.* A perspective on DRT applications for the analysis of solid oxide cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 2020, **349**: 136328.
- [35] SHI N, SU F, HUAN D, *et al.* Performance and DRT analysis of P-SOFCs fabricated using new phase inversion combined tape casting technology. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(37): 19664.

补充材料:

## 燃料还原法原位制备高稳定性/ 催化活性 SOFC 钴基钙钛矿阳极

潘建隆, 马官军, 宋乐美, 郇宇, 魏涛

(济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

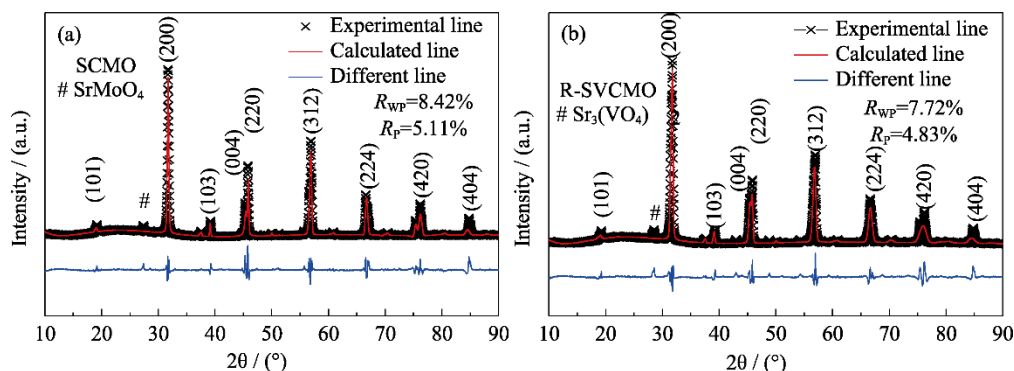


图 S1 (a) SCMO 和(b) R-SVCMO 的 XRD 精修图

Fig. S1 Rietveld refined XRD patterns of (a) SCMO and (b) R-SVCMO

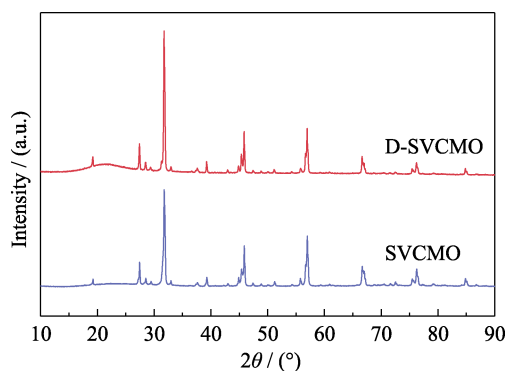


图 S2 复合阳极 SVCMO 和 D-SVCMO 的 XRD 图谱

Fig. S2 XRD patterns of SVCMO and D-SVCMO composite anodes

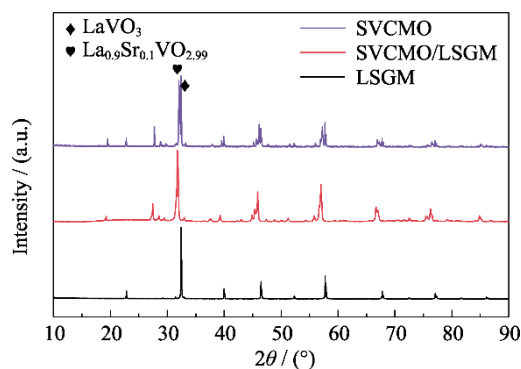


图 S4 SVCMO 与 LSGM 在空气下共烧 5 h 后的 XRD 图谱

Fig. S4 XRD patterns of SVCMO and LSGM after co-firing in air for 5 h

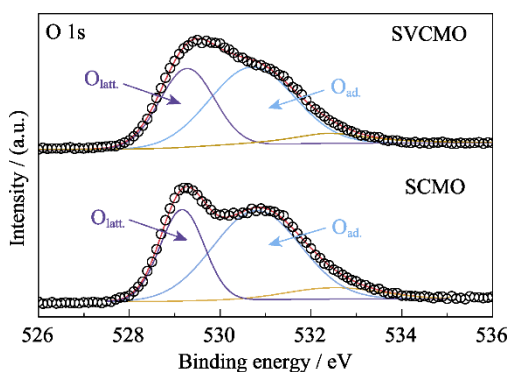


图 S3 SVCMO 和 SCMO 的 O1s XPS 谱图

Fig. S3 O1s XPS spectra for SVCMO and SCMO samples

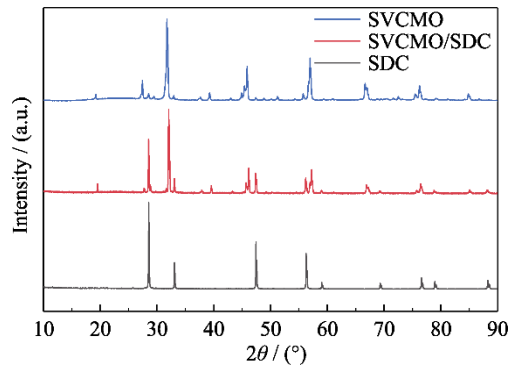


图 S5 SVCMO 与 SDC 在空气下共烧 5 h 后的 XRD 图谱

Fig. S5 XRD patterns of SVCMO and SDC after co-firing in air for 5 h

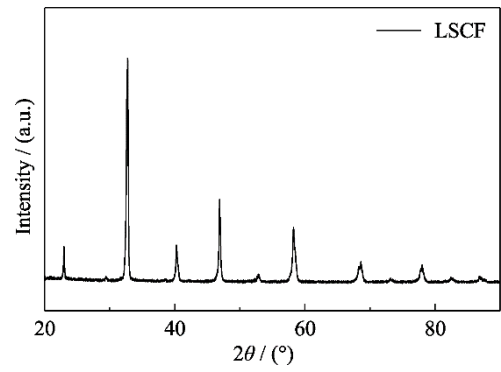


图 S6 LSCF 的 XRD 图谱  
Fig. S6 XRD pattern of LSCF

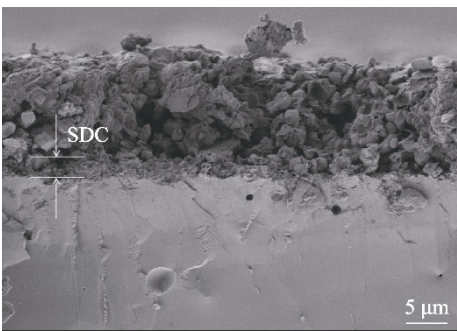


图 S7 R-SVCMO 单电池的 SEM 照片  
Fig. S7 SEM image of the single cell with R-SVCMO anode

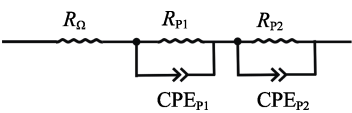


图 S8 电池 EIS 的等效电路图  
Fig. S8 Equivalent circuit for the fitting EIS of different cells