第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200503

钙钛矿阳极固体氧化物燃料电池在 CO–CO_2 燃料下的性能和稳定性

陈晓阳[1]，朱腾龙[1]，钟　秦[1]，韩敏芳[2]

(1. 南京理工大学化工学院，南京 210094；
2. 清华大学能源与动力工程系，电力系统及大型发电设备安全控制与仿真国家重点实验室，北京 100084)

摘　要：以原位析出纳米 Co–Fe 颗粒的 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN)钙钛矿为阳极，考察了直接使用 CO–CO_2 燃料时的阳极结构演变、单电池电化学性能和稳定性。结果表明：在 CO 燃料中，ABO_3 钙钛矿结构 LSCFN 转变为 A_2BO_4 层状钙钛矿结构；在 CO 中引入少量 CO_2 后，LSCFN 则以单钙钛矿结构为主，并有效抑制了碳沉积。单电池在 CO 燃料下的最大功率密度可达 0.6 W/cm^2(850 ℃)，并在 n(CO):n(CO_2)=5:1(摩尔比)燃料下运行超过 100 h。

关键词：固体氧化物燃料电池；钙钛矿阳极；碳基燃料；稳定性；电化学性能
中图分类号：TQ174.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)01–0014–06
网络出版时间：2020–12–17



Performance and Durability of Perovskite Anode Solid Oxide Fuel Cell Fueled by CO–CO_2

CHEN Xiaoyang[1], *ZHU Tenglong*[1], *ZHONG Qin*[1], *HAN Minfang*[2]
(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Department of Energy and Power Engineering, State Key Laboratory of Power Systems, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}F_{e0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN) anode structure, electrochemical performance and operating stability are characterized using CO–CO_2 mixed as fuel. Results show that, the ABO_3 perovskite structure of LSCFN is reduced to A_2BO_4 Ruddlesden-popper structure in CO fuel. While, the addition of CO_2 can shift the structure of LSCFN back to single perovskite, and inhibit coking effectively. The maximum output power density of single cell using pure CO fuel is 0.6 W/cm^2 at 850 ℃. And the cell operates for more than 100 hours when using CO:CO_2 mixed gas as fuel in molar ratio of 5:1.

Keywords: solid oxide fuel cell; perovskite anode; carbon-based fuel; durability; electrochemical performance

固体氧化物燃料电池(SOFC)可以直接使用多种燃料(如氢、合成气、天然气和液化石油气等)发电，在分布式发电、家庭热电联供、便携式电源等领域应用广泛。Ni-YSZ(YSZ，氧化钇稳定氧化锆)是商用 SOFC 单电池普遍采用的阳极，但易积碳、杂质耐受性低且氧化还原稳定性差。开发新型阳极材料，如钙钛矿氧化物等有望替代 Ni-YSZ 成为下一代阳极[1–2]，如掺杂的(La,Sr)$CrO_{3-\delta}$、(La,Sr)TiO_3、Sr_2(Fe,Mo)$O_{6-\delta}$、Sr(Ti,Fe)$O_{3-\delta}$ 和 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 等电子导电或混合电子/氧离子导电氧化物[3–7]。但是，上述氧化物普遍存在电导率低，阳极极化阻抗大，单电池输出功率密度低等问题，尤其是在低燃料浓度和低运行温度工况下，阳极极化阻抗迅速增大，这主要是由于缺少燃料电化学氧化的活性金属催化中心导致的[8]。

通过溶液浸渍法可以在阳极中引入高活性纳米金属催化剂[7, 9]。但浸渍沉积的纳米金属颗粒分散均匀度低，与氧化物阳极基体结合强度差，高温下长

收稿日期：2020–07–08。　修订日期：2020–08–17。
基金项目：国家自然科学基金(51702163)；江苏省重点研发计划(BE2017098)；电力系统国家重点实验室开放课题(SKLD20KM23)。
第一作者：陈晓阳(1992—)，男，博士研究生。
通信作者：朱腾龙(1988—)，男，博士，副教授；
韩敏芳(1967—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–07–08.　**Revised date:** 2020–08–17.
First author: CHEN Xiaoyang (1992–), male, Doctoral candidate.
E-mail: chenxiaoyangnjust@njust.edu.cn
Corresponding author: ZHU Tenglong (1988–), male, Ph.D., Associate Professor;
HAN Minfang (1967–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: zhutenglong@njust.edu.cn; hanminfang@tsinghua.edu.cn

期运行后的颗粒粗化明显。近年来兴起了一种通过原位析出在阳极表面构建纳米金属颗粒的方法，即在还原性气氛下，一些易被还原的过渡金属元素从钙钛矿氧化物的 B 位析出，以纳米颗粒的形式均匀“镶嵌”在钙钛矿氧化物的表面，具有制备工艺简单、纳米金属颗粒分布更均匀、界面稳定性高等优点，能够有效抑制纳米颗粒的团聚[8,10–12]。Madsen 等[10]报道了 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.82}Ru_{0.18}O_{3-\delta}$ 阳极表面纳米 Ru 颗粒的析出及单电池性能的提升现象。此后，通过原位析出构建高活性阳极成为 SOFC 领域研究的热点和前沿。

目前，在单钙钛矿、双钙钛矿和层状钙钛矿以及其他多种结构氧化物阳极中均发现了纳米金属颗粒的原位析出现象，析出的纳米金属颗粒以 Fe、Co、Ni、Ru、Pd 单质金属或 Ni–Fe、Co–Fe 等合金为主[13–20]，其中，部分钙钛矿氧化物在析出金属元素以后仍能保持相结构不变，如化学结构较稳定的 $LaTiO_3$ 和 $LaCrO_3$ 等；但部分含有大量 Fe、Co、Ni 等易还原和变价的钙钛矿氧化物会发生明显的结构转变，生成钙钛矿衍生结构，甚至完全分解，显著改变了阳极性质和电化学性能。因此，原位析出过程及其电化学性能调控成为了钙钛矿阳极走向实际应用的重大挑战和难题[15, 21]。Zhu 等[12, 22–25]针对阳极燃料气氛、还原温度和时长以及钙钛矿氧化物组成结构等方面开展了系统的研究工作，发现并阐明了原位析出过程对阳极电化学性能的影响规律，探索并构建了原位析出钙钛矿阳极性能评价方法和稳定运行策略。

在使用碳氢燃料时，原位析出钙钛矿阳极表现出较好的性能和稳定性。Yang 等[13]在 $Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 阳极中获得了原位析出的纳米 Co–Fe 合金颗粒，单电池在甲烷/丙烷等燃料下实现了长期稳定运行[13]。Neagu 等[11]的研究结果表明：与浸渍法相比，原位析出形成的“纳米金属–钙钛矿氧化物”界面在含碳燃料下可以更加有效地抵抗碳沉积。在前期研究中，钙钛矿阳极 SOFC 所采用的碳基燃料多为合成气、甲烷、丙烷等含氢元素的燃料，无氢燃料(如 CO)的研究较少，主要是由于阳极积碳的问题较难解决[26–29]。热力学数据计算结果表明：在 850 ℃时 CO 氧化和 H_2 氧化具有相似的标准 Gibbs 能，且 CO 氧化反应放热稍大于 H_2 氧化反应，因此 CO 有望成为 SOFC 的重要燃料[30]。在本团队前期研究工作中，$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN)阳极在甲烷、丙烷、甲烷-CO_2 等碳氢燃料下表现出较好的性能和稳定性，同时发现在甲烷中引入 CO_2 不仅可以发生干重整反应提高性能，还能够有效抑制积碳[31]。基于此，本工作中进一步探究了 LSCFN 阳极在 CO–CO_2 燃料下的应用。

1　实验

1.1　样品制备

$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN)粉体采用固相合成法制备，原料为 $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$、$SrCO_3$、$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$、Fe_2O_3 和 Nb_2O_5，制备流程与文献[32]相同。采用 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$ (LSGM，约 300 μm)作为电解质，LSCFN 同时作为阳极和阴极，通过丝网印刷并在 1 100 ℃煅烧 2 h 制备电解质支撑单电池。阴极和阳极表面分别涂覆铂浆和金浆，并在 900 ℃煅烧 1 h 作为电流收集层[31]。制备好的电池有效工作面积为 0.3 cm^2。

1.2　表征

将 LSCFN 粉体在 850 ℃和纯 H_2 中还原 2 h，然后将气氛切换为 CO 或 CO–CO_2(摩尔比 5:1)继续处理 10 h。采用 X 射线衍射仪(XRD，德国 Bruker D8 Advance)和 Raman 光谱仪(法国 HORIBA JOBIN YVON Aramis)表征处理前后的 LSCFN 粉体样品；使用扫描电子显微镜(SEM，美国 FEI Quanta 250F)观察微观形貌。在单电池测试过程中，先将 LSCFN 阳极在 850 ℃、纯 H_2 下还原 2 h。在测试单电池在纯 H_2 燃料下的基本性能后，将阳极燃料气改变为 CO–CO_2，阳极燃料气总流量为 60 mL/min，阴极则采用炉膛空气作为氧化剂。使用电化学工作站(美国 Princeton P4000，0.1 Hz~1 MHz，50 mV)进行阻抗谱和极化曲线测量。采用 van der Pauw 法测试 LSCFN 多孔电极在不同气氛中的电导率，所用电极为 YSZ 电解质支撑的 LSCFN 电极，$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC)作为隔离层，电极和隔离层均通过丝网印刷制备。

2　结果与讨论

图 1 为 LSCFN 粉体分别在 850 ℃的 H_2、CO 和 CO–CO_2 气氛中处理后的 XRD 谱。在 H_2 下还原 2 h 后，ABO_3 钙钛矿结构被完全还原为 Ruddlesden-Popper(R-P)层状钙钛矿结构，与文献[31–32]报道的结果一致。在 CO 中继续处理 10 h 后，LSCFN 仍然保持了 R-P 结构，主要是因为 CO 和 H_2 具有相似的有效氧分压。而在 CO–CO_2 中处理后，LSCFN 呈现为 ABO_3 相为主的结构组成，仅有极少量的 R-P 结构存在，这主要是由于 CO_2 提高了有效氧分压，导

致在 H_2 中还原得到的 R-P 结构被重新氧化成 ABO_3 结构[32]。

此外，在上述还原气氛中处理后，均可观测到位于约 44° 的 $Co_{1-x}Fe_x$ 衍射峰，即在 CO–CO_2 气氛下依然存在金属相的析出。通过计算 $Co_{1-x}Fe_x$ 合金的晶格常数，根据晶格常数和 Fe 含量的对应关系，可以确定合金中 Fe 的摩尔分数(x 值)[12, 23]。在 H_2、CO 和 CO–CO_2 气氛下析出的 $Co_{1-x}Fe_x$ 合金为体心立方结构，根据 XRD 谱计算的晶格常数分别为 0.028 626、0.028 622 nm 和 0.028 525 nm，对应的 x 值为 0.605、0.598 和 0.448，即析出的 Co–Fe 合金中的 Fe 含量随气氛还原性的增加而增加。

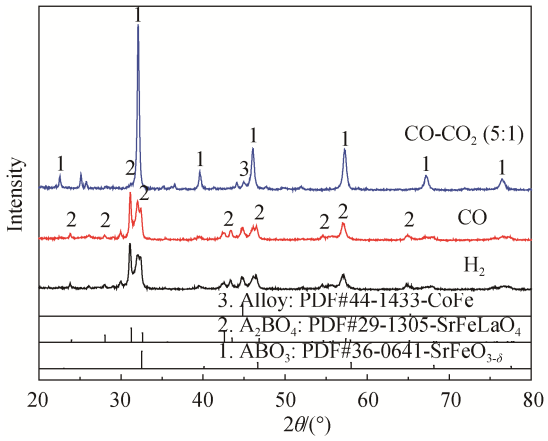
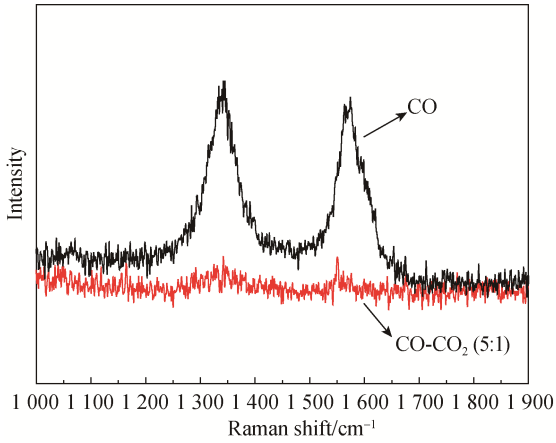


图 1　LSCFN 粉体在 850 ℃经不同气氛处理后的 XRD 谱

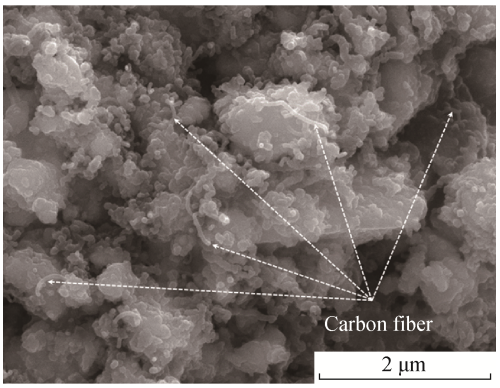
Fig. 1　XRD spectra of $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN) powder after annealing under different fuel atmospheres at 850 ℃

图 2a 为 LSCFN 粉体在 CO 和 CO–CO_2 气氛下处理后的 Raman 谱。在 CO 下处理后，出现了碳的 G 峰和 D 峰，主要是 CO 裂解产生的碳沉积。而 CO–CO_2 处理后的样品并未检测出现明显碳的存在，表明 CO_2 的引入可以有效避免或移除积碳。通过 SEM 观察可见(图 2b 和图 2c)，CO 气氛处理的 LSCFN 粉体表面出现了直径约 50 nm、长度约 0.4~1.0 μm 的纤维状物质。结合 Raman 分析结果可知，上述纤维状物质为 CO 分解产生的碳纤维。而经过 CO–CO_2 处理的阳极粉体表面并未观察到碳沉积。

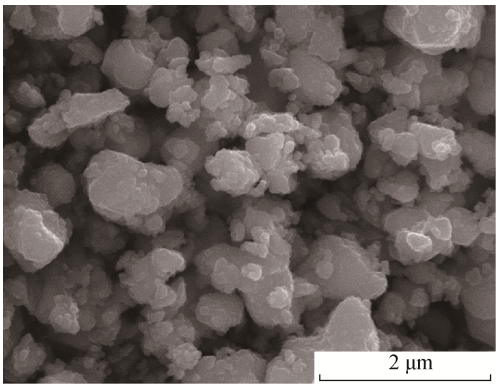
图 3 为单电池分别在 H_2 和 CO 燃料下的电化学性能。在 850 ℃，单电池在 H_2 下的最大功率密度(P_{max})约为 0.8 W/cm^2；将阳极燃料切换为 CO 后，单电池的开路电压(V_o)由 H_2 下的 1.076 V 增加至 1.085 V，P_{max} 约为 0.6 W/cm^2。其性能下降主要归因于阳极极化阻抗的增加，如图 3b 所示，在 CO 燃料下，低于 10 Hz 的响应显著增大，导致极化阻抗增大，阳极反应动力学变慢。



(a) Raman spectra



(b) Pure CO



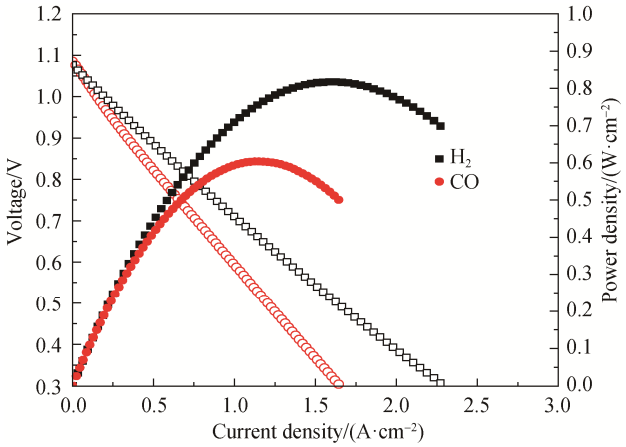
(c) CO–CO_2

图 2　LSCFN 在 850 ℃和 CO、CO–CO_2 气氛处理 10 h 后的 Raman 谱和 SEM 照片

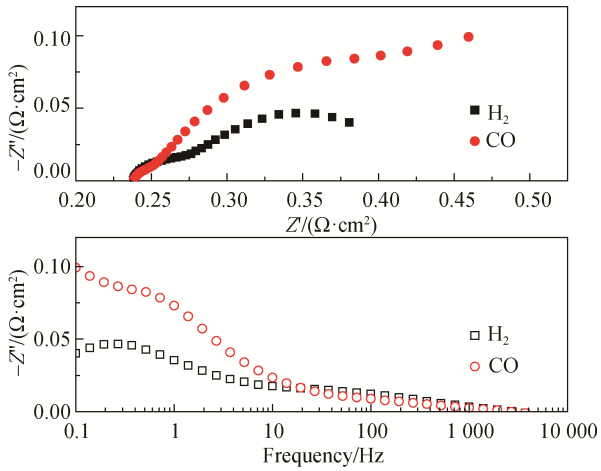
Fig. 2　Raman spectra and SEM images for LSCFN anode after annealing under pure CO and CO–CO_2 at 850 ℃ for 10 h

进一步地，评估了单电池采用不同 CO_2 含量的 CO 作为燃料时的电化学性能，结果如图 4 所示。单电池的开路电压和最大功率密度随 CO_2 含量的增加而降低，在 CO 体积分数为 90%、80%和 70%时，

P_{max} 分别为 0.50、0.45 W/cm^2 和 0.40 W/cm^2。图 4a 中的电流密度–电压曲线在高放电电压下表现出几乎相同的线性趋势，表明 LSCFN 阳极在较宽范围的 CO–CO_2 燃料中具有相似的活化极化特性。在高放电电流密度下，CO 含量较低的电流密度–电压曲线斜率增大，表明欧姆电阻变大，这也与图 4b 中 Nyquist 图的实轴截距随 CO 含量降低而增大的规律一致。从图 4b 还可以看出，低于约 10 Hz 的极化响应随 CO_2 含量的增加而明显降低，即单电池极化阻抗减小，这可能主要与 CO_2 引入导致 LSCFN 阳极结构发生改变相关。图 4c 对比了单电池的各种电化学性能指标随 CO_2 含量改变的变化趋势，由图 4c 可见，单电池最大功率密度随 CO_2 含量增加而降低的主要原因可能是开路电压的降低和欧姆电阻的增加。



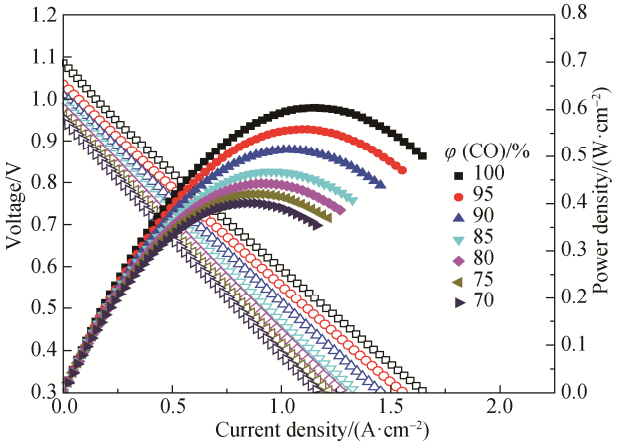
(a) *J–V–P* curves



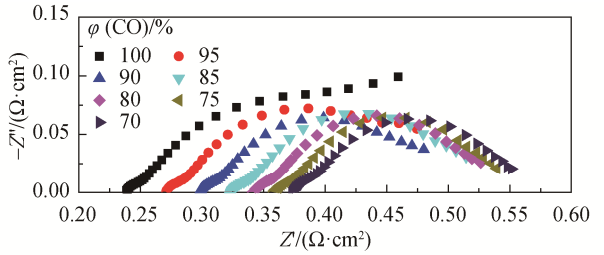
(b) EIS

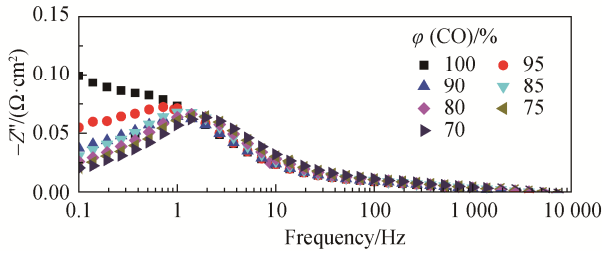
图 3　在 850 ℃，单电池分别在 H_2 和 CO 燃料下的电流密度–电压–功率密度(*J–V–P*)曲线和电化学阻抗谱(EIS)

Fig. 3　Current density–voltage–power density (*J–V–P*) curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of LSCFN anode cell under H_2 and CO fuels at 850 ℃

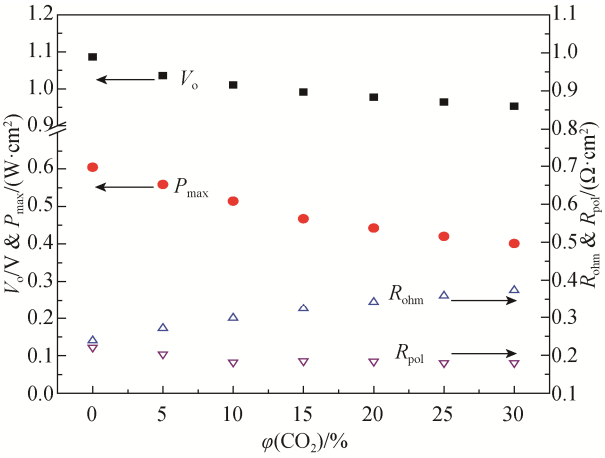


(a) *J–V–P* curves





(b) EIS



(c) Electrochemical properties

φ is volume fraction.

图 4　LSCFN 阳极电池在 850 ℃和 CO–CO_2 燃料下的电流密度–电压–功率密度曲线，EIS 谱和电化学性能对比

Fig. 4　*J–V–P* curves, EIS results and cell electrochemical properties of LSCFN anode cell under CO fuel with various CO_2 contents

图 5 为单电池在 850 ℃时采用 CO–CO_2 (5:1)燃料时的运行稳定性。在 250 mA/cm^2 的放电电流密度

下表现出较明显的衰减，电池放电电压由初始的 0.76 V 降至 20 h 后的 0.70 V。将放电电流密度减小至 150 mA/cm^2 后，单电池的衰减速率降低，并保持相对稳定的状态持续运行约 80 h。

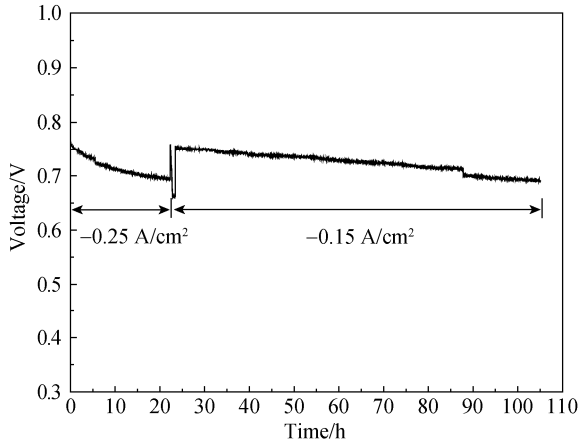


图 5 单电池在 CO–CO_2 燃料下的稳定性测试

Fig. 5 Long-term operation of LSCFN anode cell under CO–CO_2 fuel

为验证和解释图 4b 所示的欧姆电阻变化，采用 van der Pauw 法对多孔 LSCFN 阳极在不同 CO_2 含量的 CO 气氛中的电导率进行了表征，结果如图 6 所示。在 850 ℃和 H_2 中还原 2 h 后，其电导率约为 2.8 S/cm。气氛切换为 CO 后，电导率在几分钟内急剧增加至约 50~60 S/cm，表明出现了快速的积碳过程，导致阳极电导率的提高。当通入 5%(体积分数)的 CO_2 后，电导率降低至约 27.2 S/cm。此后，随 CO_2 加入量的增加，电导率随之降低，与图 4b 所示的欧姆电阻增加一致。上述电导率降低主要原因为：1) CO_2 将积碳逐渐清除；2) CO_2 的引入改变了 LSCFN 的相结构和组成，从而改变了阳极电导性能。

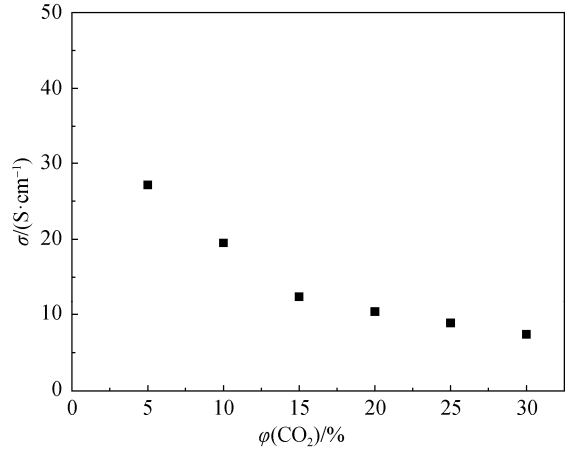


图 6 多孔 LSCFN 阳极在 850 ℃和 CO–CO_2 燃料下的 van der Pauw 直流电导率

Fig. 6 Lateral van Der Pauw direct current conductivity of porous LSCFN anode layer under CO–CO_2 fuel at 850 ℃

3 结论

1) LSCFN 在 CO 燃料下被还原为 R-P 结构，引入 CO_2 后则转变为 ABO_3 结构。

2) CO_2 的引入有效地消除了阳极表面的碳沉积，但同时改变了阳极电导率和极化阻抗。

3) LSCFN 阳极单电池在 CO–CO_2 燃料下表现出了高输出性能和较好的稳定性，表明该燃料体系可以用于 SOFC 发电。

参考文献:

[1] ATKINSON A, BARNETT S A, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells[J]. Nat Mater, 2004, 3(1): 17–27.

[2] 韩敏芳, 张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1548–1554.
HAN Minfang, ZHANG Yongliang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1548–1554.

[3] 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.

[4] ZHOU X, YAN N, CHUANG K T, et al. Progress in La-doped $SrTiO_3$ (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells[J]. Rsc Adv, 2014, 4(1): 118–131.

[5] LIU Q, DONG X, XIAO G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. Adv Mater, 2010, 22(48): 5478–5482.

[6] CHO S, FOWLER D E, MILLER E C, et al. Fe-substituted $SrTiO_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ composite anodes for solid oxide fuel cells[J]. Energ Environ Sci, 2013, 6(6): 1850–1857.

[7] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an effcient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Nat Mater, 2015, 14(2): 205–209.

[8] ZHU T, FOWLER D E, POEPPELMEIER K R, et al. Hydrogen oxidation mechanisms on perovskite solid oxide fuel cell anodes[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(8): F952–F961.

[9] GAO Z, MILLER E C, BARNETT S A. A high power density intermediate-temperature solid oxide fuel cell with thin $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ electrolyte and nano-scale anode[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(36): 5703–5709.

[10] MADSEN B D, KOBSIRIPHAT W, WANG Y, et al. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes[J]. J Power Sources, 2007, 166(1): 64–67.

[11] NEAGU D, OH T-S, MILLER D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8120.

[12] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-substituted $Sr(Ti, Fe)O_3$ SOFC anodes: achieving high performance *via* metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478–496.

[13] 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): 1439–1443.

[14] KWON O, SENGODAN S, KIM K, et al. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites[J]. Nat commun, 2017, 8: 15967.

[15] NEAGU D, TSEKOURAS G, MILLER D N, et al. *In situ* growth of

nanoparticles through control of non-stoichiometry[J]. Nat Chem, 2013, 5(11): 916–923.

[16] SHIN T H, OKAMOTO Y, IDA S, et al. Self-recovery of Pd nanoparticles that were dispersed over La(Sr)Fe(Mn)O_3 for intelligent oxide anodes of solid-oxide fuel cells[J]. Chemistry, 2012, 18(37): 11695–11702.

[17] 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): 11173–11181.

[18] DU Z, ZHAO H, YI S, et al. High-performance anode material $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ with *in situ* exsolved nanoparticle catalyst[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8660–8669.

[19] YANG Y, WANG Y, YANG Z, et al. Co-substituted $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ as anode materials for solid oxide fuel cells: Achieving high performance *via* nanoparticle exsolution[J]. J Power Sources, 2019, 438: 226989.

[20] 杜志鸿. 钙钛矿基固体氧化物燃料电池电极材料结构及性能的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
Du Zhihong. Struture and properties of perovskite-based electrode materials solid oxide fuel cells(in Chinese, dissertation). Beijing: University of Science and Technology Beijing.

[21] BIERSCHENK D M, POTTER-NELSON E, HOEL C, et al. Pd-substituted (La,Sr)$CrO_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ solid oxide fuel cell anodes exhibiting regenerative behavior[J]. J Power Sources, 2011, 196(6): 3089–3094.

[22] ZHU T, CHEN X, NI W, et al. Structural and electrochemical property evolutions of perovskite SOFC anodes: Role of fuel atmosphere in $(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$[J]. Int J Hydr Energ, 2019, 44(59): 31386–31393.

[23] CHEN X, NI W, WANG J, et al. Exploration of Co-Fe alloy precipitation and electrochemical behavior hysteresis using lanthanum and cobalt co-substituted $SrFeO_{3-\delta}$ SOFC anode[J]. Electrochim Acta, 2018, 277: 226–234.

[24] ZHU T, TROIANI H, MOGNI LV, et al. Exsolution and electrochemistry in perovskite solid oxide fuel cell anodes: Role of stoichiometry in Sr(Ti,Fe,Ni)O_3[J]. J Power Sources, 2019, 439: 227077.

[25] SONG J, ZHU T, CHEN X, et al. Cobalt and Titanium substituted $SrFeO_3$ based perovskite as efficient symmetrical electrode for solid oxide fuel cell[J]. J Materiomics, 2020, 6(2): 377–384.

[26] ZHAN Z, BARNETT S A. An octane-fueled solid oxide fuel cell[J]. Science, 2005, 308(5723): 844–847.

[27] BLUM L, BATFALSKY P, FANG Q, et al. SOFC stack and system development at Forschungszentrum Jülich[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(10): F1199–F1205.

[28] DUAN C, KEE RJ, ZHU H, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. Nature, 2018, 557(7704): 217–222.

[29] CHEN Y, DEGLEE B, TANG Y, et al. A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500℃ enabled by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis[J]. Nat Energy, 2018, 3(12): 1042–1050.

[30] HOMEL M, GÜR T M, KOH J H, et al. Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2010, 195(19): 6367–6372.

[31] ZHU T, YANG Z, HAN M. Performance evaluation of solid oxide fuel cell with *in-situ* methane reforming[J]. Fuel, 2015, 161: 168–173.

[32] YANG Z, XU N, HAN M, et al. Performance evaluation of $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ as both anode and cathode material in solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydr Energ, 2014, 39(14): 7402–7406.