

Co 掺杂 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 阳极 SOFC 制备及在掺氢天然气下的性能

张婉晨, 吕秋秋, 朱腾龙, 钟 秦

(南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094)

摘 要:天然气管道掺氢是实现大规模、长距离输氢的关键技术之一。通过固体氧化物燃料电池(SOFC)直接利用掺氢天然气发电或开展冷热电联供, 不需要进行氢气分离提纯, 就可实现能量的高效转化利用。针对掺氢天然气燃料对 SOFC 阳极性能及稳定性的需求, 采用高温固相合成法制备了 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STFC, $x=0.03, 0.05, 0.07$) 阳极, 研究了材料结构演变、多孔阳极导电特性及不同掺氢比甲烷燃料下的单电池性能及稳定性。结果表明, STFC 钙钛矿氧化物经过加湿氢气还原后表面析出纳米 Co-Fe 合金颗粒, 且析出组分随 Co 掺杂含量增大而增多。在 800 °C 和加湿氢气下, STFC 多孔电极的电导率为 3 S/cm; 在 800 °C 掺氢比 20% (体积分数) 甲烷燃料中, 单电池峰值功率密度达到 0.457 W/cm², 在 0.14 A/cm² 电流密度下连续运行 140 h, 表现出较好的性能及长期稳定性。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 钙钛矿阳极; 掺氢天然气; 电化学性能

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0001-08

网络出版时间: 2023-12-01



燃料电池是提升能源转换效率、降低二氧化碳排放、推进氢能应用的关键技术之一。固体氧化物燃料电池(SOFC)是运行温度最高的燃料电池, 具有全固态结构、模块化集成、燃料适用范围广等特点^[1-2], 在便携式电源、家庭热电联产、车辆增程电源及分布式发电等领域具有广阔的应用前景^[3-6]。除纯氢以外, SOFC 还可以采用多种工业副产氢、煤气、天然气、甲醇等燃料发电。目前, 我国已经开展了天然气管道掺氢示范, 以解决中西部地区可再生能源制氢的远距离输运问题。作为管道下游的高效用氢方式之一, 可以通过 SOFC 直接使用掺氢天然气发电或开展冷热电联供, 无需氢气分离过程, 实现能量的高效转化利用^[7-8]。

目前, 在 SOFC 单电池中, 以 Ni-YSZ 为代表的金属-陶瓷复合阳极是广泛使用的阳极, 在氢气和重整后的富氢燃料体系下具有优异的性能; 但在高比例含碳燃料下容易积碳, 在高燃料利用率等运行模式下容易发生金属镍的团聚与迁移^[1, 9-10]。

$\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (STF) 是潜在的替代阳极之一, 其具有优异的结构稳定性和混合离子-电子电导特性, 以及较好的耐氧化还原循环、燃料杂质和碳氢燃料的特性^[11]。研究表明, 在 STF 钙钛矿氧化物的 B 位引入过渡金属掺杂, 如 Co、Ni、Ru 等, 将其作为 SOFC 阳极时能够在还原性气氛中原位析出纳米金属颗粒, 表现出较优异的阳极催化活性^[12-15]。

目前, Co 掺杂 $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 多用于 SOFC 阴极材料, 如 Zhang 等的研究结果表明, $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ 具有较小的阴极极化电阻和优异的长期稳定性^[16]。前期研究工作^[12], 证实了 $\text{SrTi}_{0.3}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 作为 SOFC 阳极在氢气燃料下也表现出较好的性能输出, 但缺乏对其结构演变、导电特性及碳氢燃料下的性能研究。因此, 以 A 缺位的 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07$) 作为 SOFC 阳极, 系统研究了其材料结构演变、多孔阳极导电特性及不同掺氢比甲烷燃料下单电池的性能及稳定性。

收稿日期: 2023-07-07。 修订日期: 2023-08-21。

基金项目: 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项(BE2022029); 中央高校基本科研业务费专项(30920041108)。

第一作者: 张婉晨(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 朱腾龙(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-07-07. Revised date: 2023-08-21.

First author: ZHANG Wanchen (2000—), female, Master candidate.

E-mail: alisonzhangwanchen@163.com

Corresponding author: ZHU Tenglong (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhutenglong@njjust.edu.cn

1 实验

1.1 电极粉体制备

通过高温固相合成法制备 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07$) 电极粉体。根据各化学计量比, 称取相应质量的 SrCO_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 以乙醇为溶剂, 将上述原料混合均匀, 采用行星磨机以 300 r/min 球磨 48 h。将球磨后的前驱体溶液烘干并在 1 100 °C 煅烧 10 h; 再次球磨 48 h, 经过烘干、研磨、过筛等工艺, 得到钙钛矿电极粉体, 将样品分别标记为样品 STFC-3、样品 STFC-5 和样品 STFC-7。

1.2 单电池制备

称量电极粉体与丝印胶(质量比 1.0:1.5), 通过三辊机制备电极浆料。采用流延法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 电解质坯体, 经过冲压、成型、高温煅烧等工艺获得厚度约 300 μm 、直径约 15.5 mm 的电解质瓷片。采用丝网印刷法在 LSGM 电解质丝印 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC), 并在 1 350 °C 煅烧 4 h, 防止 STFC 电极与 LSGM 电解质在电池制备及高温运行工作时发生反应。之后依次丝印 STFC、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (LSCF-GDC) 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 电极浆料分别作为阳极与阴极, 并在 1 075 °C 共烧 3 h, 其中阴极有效工作面积为 0.5 cm^2 。最后在单电池阴、阳极丝印

1 mm^2 银网格, 在 600 °C 煅烧 1 h 形成集流层。

1.3 测试与表征

将 STFC 电极粉体在 800 °C 加湿氢气(约 4% H_2O , 体积分数)气氛中还原 3 h, 分别记为 R-STFC-3、R-STFC-5、R-STFC-7。采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D2 Advance)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo-VG Scientific Escalab 250)分析还原前后物相结构演变与价态变化; 通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT500HR)表征还原后电极粉体的微观形貌。采用 van der Pauw 法测试丝印制备的 STFC 多孔电极分别在空气和加湿氢气(~4% H_2O , 体积分数)气氛中的电导率。将单电池密封在氧化铝陶瓷管并置于高温管式炉升温, 阳极通入 50 mL/min 加湿氮气, 阴极暴露于炉膛空气中。当温度达到 800 °C 后, 将阳极侧切换为 50 mL/min 加湿氢气(~4% H_2O , 体积分数)还原 3 h, 之后进行电化学性能测试。采用电化学工作站(Princeton P4000A)测试不同温度、不同掺氢比甲烷燃料下单电池的放电曲线及电化学交流阻抗谱(EIS, 0.1 Hz~1.0 MHz, 50 mV)。采用蓝电电池测试系统(CT2001A)进行长期放电测试。

2 结果与讨论

对还原前后的 STFC 阳极进行物相分析及微观形貌表征, 结果如图 1 所示。在 1 100 °C 空气中煅

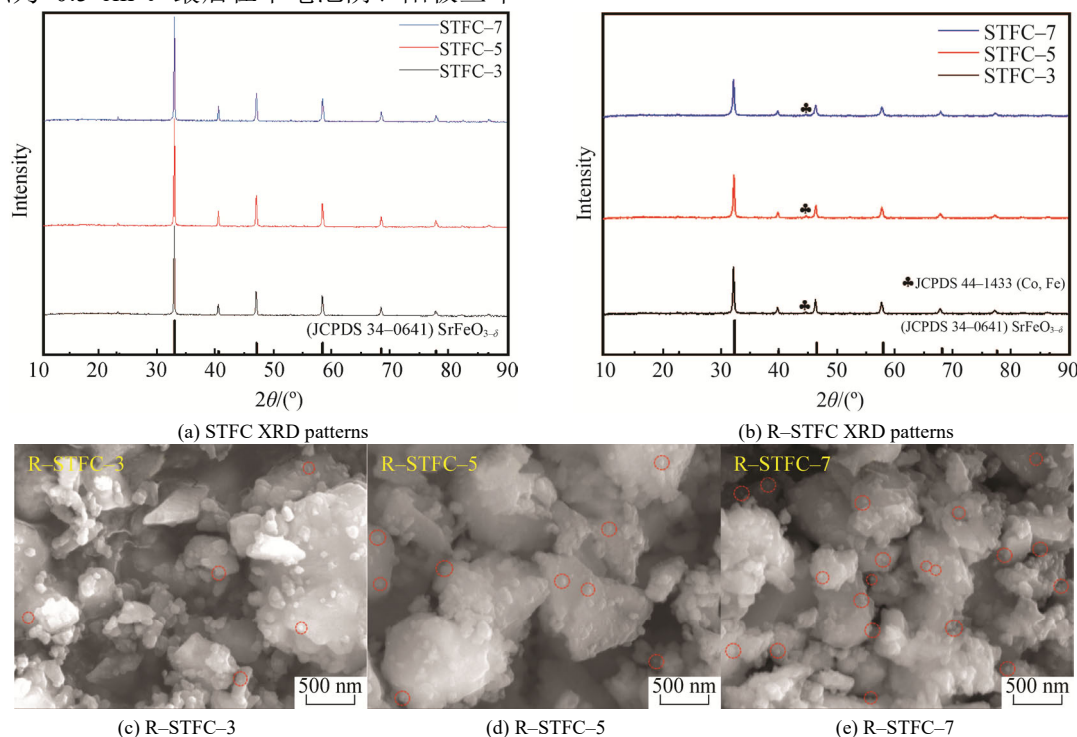


图 1 STFC 钙钛矿氧化物在空气煅烧及加湿氢气(~4% H_2O , 体积分数)还原 3 h 的 XRD 谱及 SEM 照片
Fig. 1 XRD spectra and SEM of STFC perovskite oxides after calcining in air and reducing with humidified hydrogen (~4% H_2O , in volume) for 3 h

烧 10 h 制备的 STFC 电极粉体均呈现立方钙钛矿 ABO_3 型结构, 衍射峰与 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (JCPDS 34-0641) 一致, 且没有检测到杂相生成。

由图 1b 可见, 经过 800 °C 加湿氢气 (~4% H_2O , 体积分数) 还原 3 h 后, STFC 仍呈现立方钙钛矿主体结构; 对比还原前, 各衍射峰强度降低、峰型变宽且略向低角度偏移, 这主要由于还原过程中失氧、B 位过渡金属元素价态降低、离子半径增大导致^[16-17]。同时, 还发现随 B 位 Co 掺杂量的增加, 还原后的主相各衍射峰强度逐渐降低、峰形变宽; 通过计算得到 STFC-3、STFC-5、STFC-7 的 Goldschmidt 容忍因子分别为 1.008 76、1.009 52、1.010 28, 表明 B 位 Co 掺杂含量的增加及 Ti 含量的减小在一定程度上降低了 STFC 钙钛矿氧化物在还原气氛中的结构稳定性。此外, 在约 44° 发现了以 Co-Fe 合金 (JCPDS 44-1433) 为主新的金属析出相, 结合 Jade 软件分析及文献[18-19] 计算, R-STFC-3、R-STFC-5、R-STFC-7 所析出的合金组成依次约为 $\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}$ 、 $\text{Co}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}$ 、 $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ 。

由图 1b 可见, 经过 800 °C 加湿氢气还原 3 h 后, STFC 基体结构表面析出了均匀分布的直径为 40~60 nm 的纳米颗粒, 其以小球状镶嵌于钙钛矿氧化物基体表面; 结合 XRD 结果分析这些纳米颗粒为 Co-Fe 合金。对比不同 STFC 析出情况, 还观察到随着 B 位 Co 掺杂含量增加, 钙钛矿表面析出的金属颗粒增多, 表明 Co 掺杂可以促进原位 Co-Fe 纳米金属颗粒的析出。

为了探究还原前后 STFC 中元素价态变化, 测量了 100~900 eV 结合能范围的 XPS, 并采用 XPSPEAK 软件进行分峰拟合。以 STFC-5 为例, 由图 2a 和图 2b 可见, 其中 Co 元素以 Co^{2+} (~779.8 eV)

和 Co^{3+} (~782.5 eV) 的混合化学价态存在; Fe 元素以 Fe^{2+} (~712 eV 和 ~725 eV) 和 Fe^{3+} (~710.1 eV 和 ~723 eV) 的混合化学价态存在, 且 Fe 2p 电子自旋分裂为 2p 3/2 和 2p 1/2 能级。此外, 经过还原后, 在约 778.2 eV 和 705.7 eV 处出现小峰, 分别对应析出的金属钴 (Co) 及金属铁 (Fe), 与 XRD 结果相一致。在图 2c 中的 O 1s 光谱上观察到, 还原后晶格氧峰面积降低, 吸收氧峰面积增加, 晶格氧 ($\text{O}_{\text{absorbed}}$) 和吸收氧 ($\text{O}_{\text{lattice}}$) 比值增大, 表明经过还原析出 Co-Fe 合金后, STFC 的平均价态降低, 氧空位增加。

进一步地, 为探究阳极在实际工况下的电导特性, 通过 van der Pauw 法对丝印多孔 STFC 电极在空气和氢气气氛中的电导率进行了表征, 结果如图 3 所示。从图 3a 可以看出, STFC 电极在 600~800 °C 空气中的电导率在 3~8 S/cm 之间, 且随着温度的升高呈近似线性增大。当处于低温 (<700 °C) 时, 表现出电导率随 Co 掺杂含量增加而增大的现象 ($\delta_{\text{STFC-7}} > \delta_{\text{STFC-5}} > \delta_{\text{STFC-3}}$), 当处于中高温 (>700 °C) 时, 表现出电导率随 Co 掺杂含量增加而下降的现象 ($\delta_{\text{STFC-7}} < \delta_{\text{STFC-5}} < \delta_{\text{STFC-3}}$)。

图 3b 为 STFC 电极在加湿氢气下不同温度的电导率。随着温度升高, 电导率增加但大幅低于空气气氛下的电导率。在 800 °C 时, 样品 STFC-3 多孔电极电导率达到约 3 S/cm。区别于空气气氛中的变化规律, 在还原性气氛中, STFC 多孔电极的电导率随 Co 掺杂含量的增加而降低。结合 XRD、XPS 结果分析此现象原因可能为: 随 STFC 钙钛矿氧化物 B 位 Co 掺杂含量增多, 虽然促进了 Co-Fe 纳米金属颗粒的析出, 但是持续析出易形成更多的氧空位和缺陷, 导致 STFC 的结构稳定性降低, 晶格膨胀, 宏观应变增大, 阻碍了电子传导 (图 3c)。

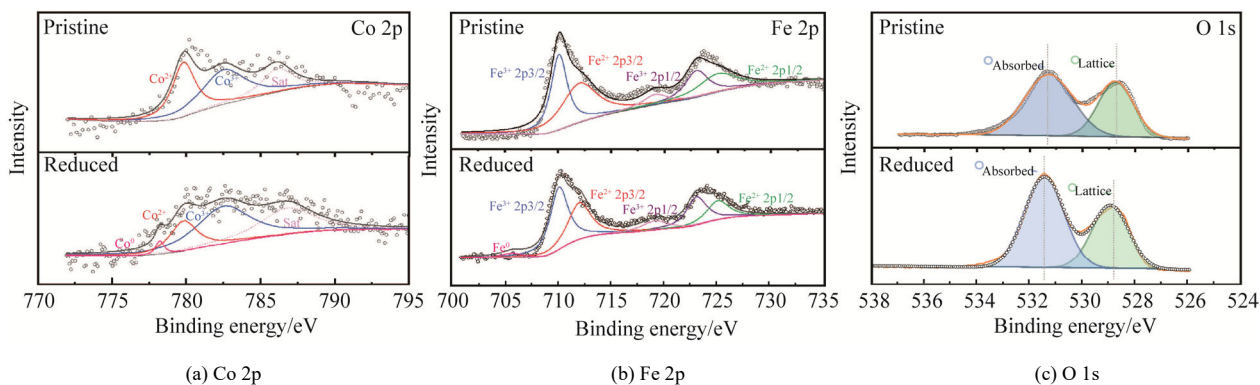
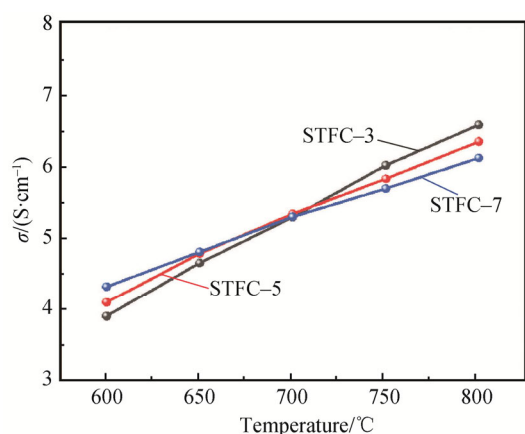
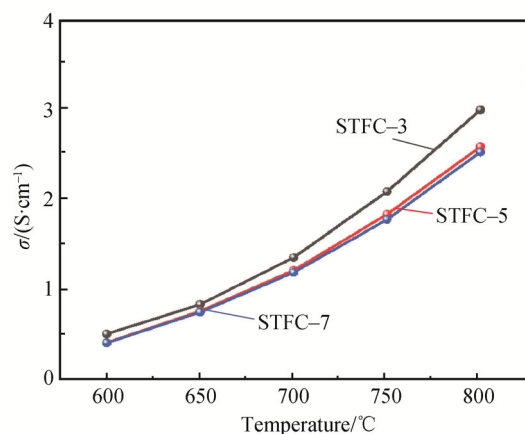


图 2 STFC-5 电极粉体在空气中及加湿氢气还原 3 h 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of STFC-5 electrode powder in air and humidified hydrogen reduction for 3 h

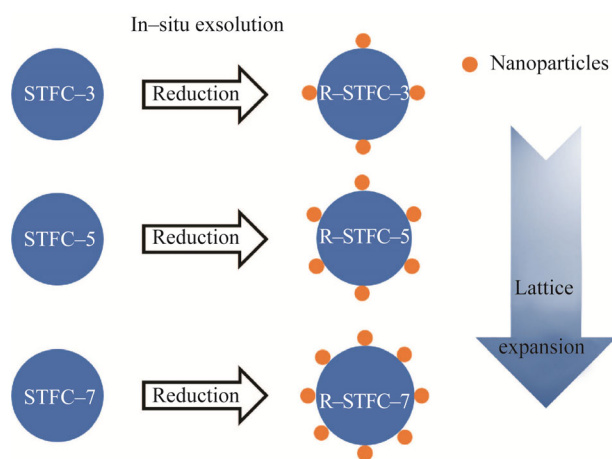


(a) Air



(b) Humidified hydrogen

σ is conductivity.



(c) Schematic illustration of in-situ exsolution

图 3 600~800 °C 下 STFC 多孔电极在空气和还原后加湿氢气中的范德堡电导率

Fig. 3 Vander-paw conductivity of STFC porous electrode in air and post-reduction humidified hydrogen at 600~800 °C

上述结果与我们前期研究结果及文献报道一致^[21], 即发生原位析出的钙钛矿阳极电导率主要与氧化物基体的结构组成、测试环境有效氧分压等因

素关联度较大, 与析出后分散的纳米金属颗粒关联度较低, 即原位析出的纳米金属颗粒分散在钙钛矿基体表面且不为连续相, 相互之间并未形成金属连通网络, 对阳极整体的电子导电性影响较小。

图 4 为 STFC 阳极单电池在加湿氢气下的电流密度-电压-功率密度(j - V - P)放电曲线及峰值功率密度比较。由图 4a、图 4b 和图 4c 可见, 不同温度下单电池的开路电压(OCV)均在 1.05 V 以上, 说明电池密封良好。在较宽的放电电压范围内, 得到的 j - V 曲线均接近线性, 这表明阴、阳极孔隙率较好, 浓差极化不显著。STFC 阳极单电池的峰值功率密度($P_{\max}$)、极限电流密度($j_{\max}$)均随着温度的升高而增大。由图 4d 可见, 随着 Co 掺杂含量的增加, STFC 单电池 $P_{\max}$ 不断减小; 800 °C 时 STFC-3、STFC-5、STFC-7 的 $P_{\max}$ 分别为 0.798、0.687、0.509 W/cm²。此外还发现, STFC 单电池 $P_{\max}$ 对温度的依赖性随 Co 掺杂含量的增大而降低, 表明 STFC 中 Co 掺杂含量增加促进了 Co-Fe 的析出, 有利于低温下单电池的电化学活性, 即在低温工作温度条件下能更有效地工作。

为了模拟掺氢天然气燃料下的性能, 测试了单电池在不同掺氢比甲烷下的电化学性能, 如图 5 所示。由图 5a 可见, 800 °C 下单电池的峰值功率密度、极限电流密度均随 H₂ 体积比例的增加而增加、随 CH₄ 比例的增加而降低。以 STFC-3 单电池为例, 在掺氢比为 80%、60%、40%、20% (体积分数) 天然气燃料中, 单电池的 $P_{\max}$ 分别为 0.506、0.467、0.414、0.338 W/cm²。由图 5b 可见, 在掺氢比为 20% (体积分数) 的燃料(10H₂-40CH₄) 中, STFC-3、STFC-5、STFC-7 阳极单电池的 $P_{\max}$ 分别为 0.457、0.388、0.339 W/cm², 均表现出较好的电化学性能。

图 6 为 STFC 阳极单电池在不同掺氢比的天然气下的 EIS 谱及弛豫时间分布(DRT)拟合结果。由图 6a 可见, 800 °C 下 STFC 阳极单电池的欧姆阻抗(R_{Ω})均表现出随 CH₄ 组成的增大而增大, 这可能是由于燃料 CH₄ 组成增大、H₂ 分压降低, 相应阳极侧的有效氧分压改变, 导致 STFC 电极电导率降低、 R_{Ω} 增大。此外, 单电池极化阻抗(R_p)随 CH₄ 组成的增大也逐渐增大; 以 STFC-7 单电池为例, 当 CH₄ 的组成从 20% 增大至 80% (体积分数) 时, R_p 从 0.212 Ω·cm² 增至 0.343 Ω·cm²。

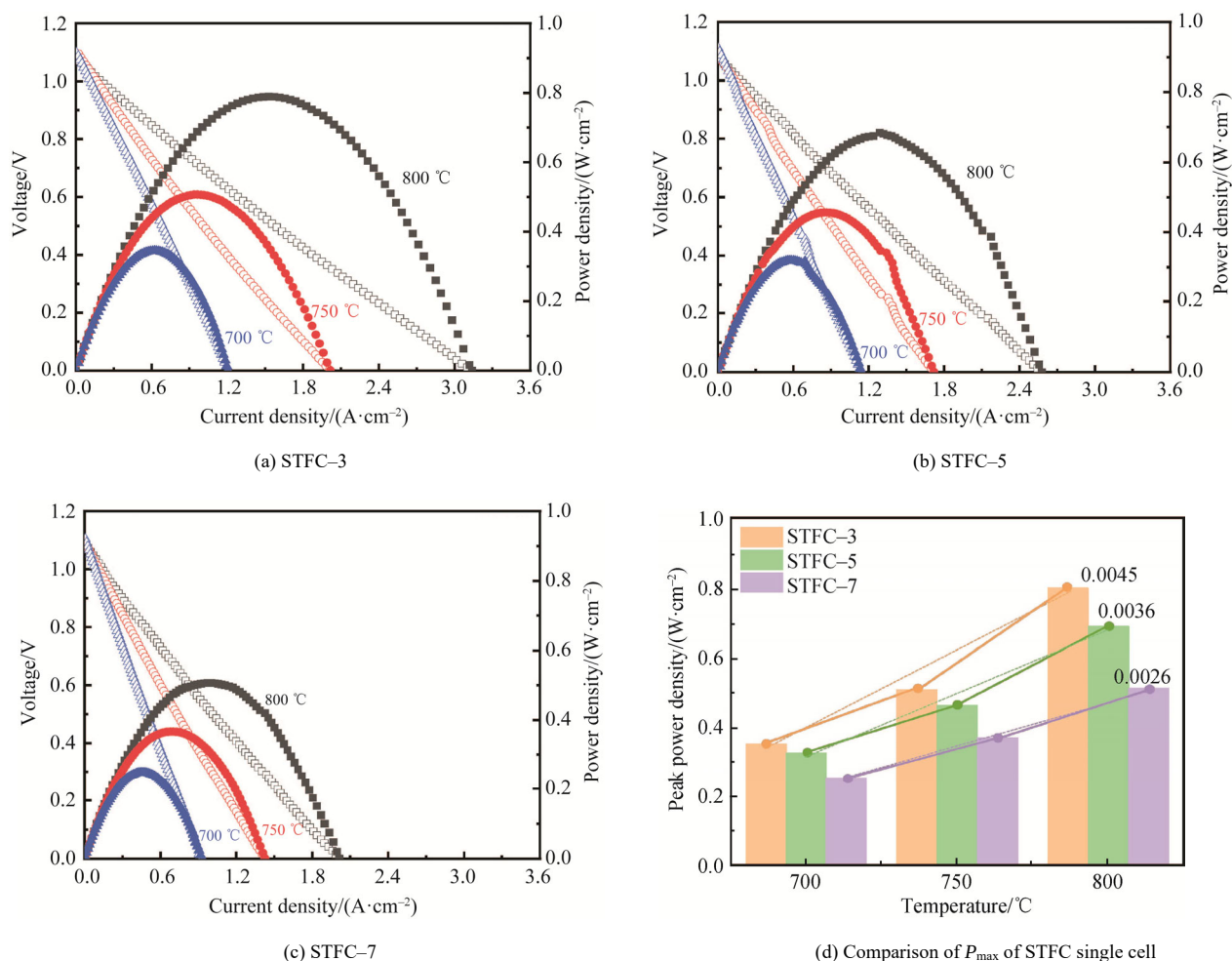
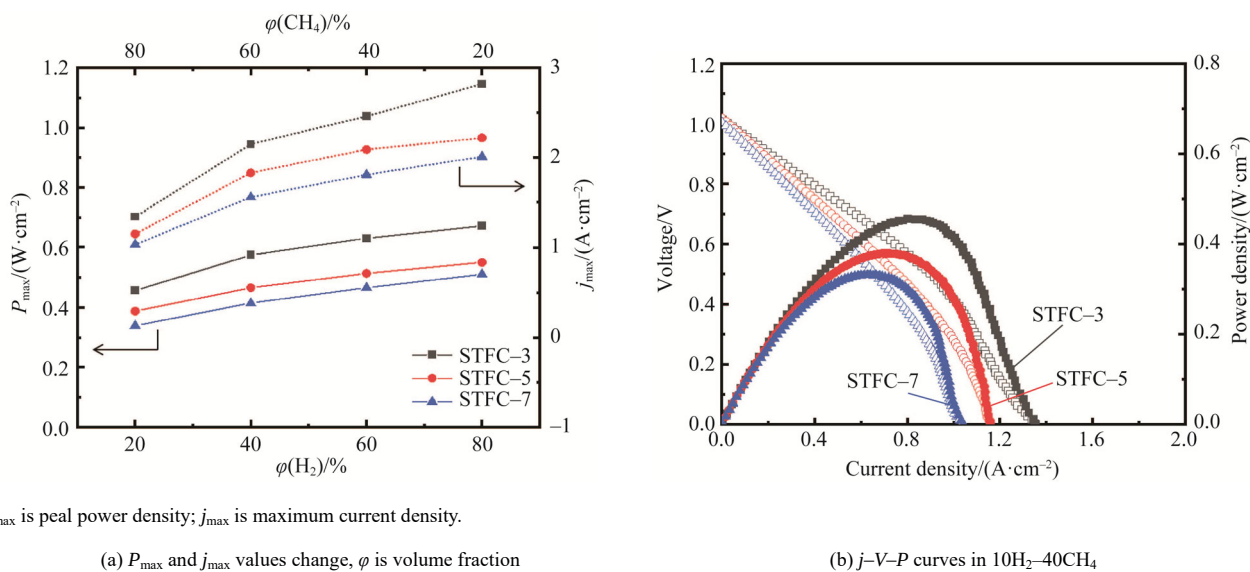


图 4 STFC 单电池在加湿氢气不同温度的电流密度-电压-功率密度(j - V - P)放电曲线及峰值功率密度比较
Fig. 4 Current j - V - P curves and comparison of $P_{\max}$ of STFC single cell at different temperatures under humidified hydrogen.



$P_{\max}$ is peal power density; $j_{\max}$ is maximum current density.

(a) $P_{\max}$ and $j_{\max}$ values change, ϕ is volume fraction

(b) j - V - P curves in 10 H_2 -40 CH_4

图 5 800 °C 时 STFC 阳极单电池在不同掺氢比天然气下的 $P_{\max}$ 、 $j_{\max}$ 变化及掺氢 20% (体积分数) 甲烷燃料下的 j - V - P 放电曲线

Fig. 5 Variation of $P_{\max}$ and $j_{\max}$ of STFC anode cell with different hydrogen doping ratio of natural gas and j - V - P curves with 20% (in volume) fuel doping ratio at 800 °C

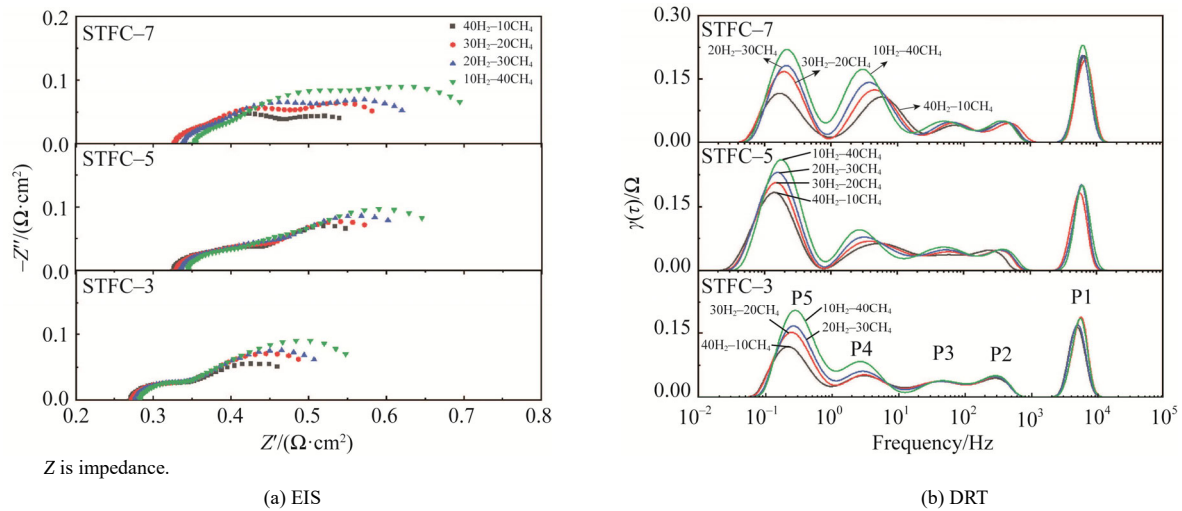


图 6 800 °C 时 STFC 阳极单电池在不同掺氢比天然气燃料下的 EIS 及 DRT 分析

Fig. 6 EIS result and DRT analysis of STFC anode cell at 800 °C with different hydrogen doping ratios of natural gas fuel

为了阐明 H_2 、 CH_4 组成对电化学机制的影响, 通过弛豫时间分布 DRT 进一步分析了 EIS 结果, 如图 6b 所示。每条 DRT 曲线均出现 5 个主要响应峰, 分别对应于电极表面气体扩散、离子表面交换和界面电荷转移等过程。由图 6b 可见, 其中高频 P1($10^4 \sim 10^3$ Hz)和中频 P2($10^3 \sim 10^2$ Hz)、P3($\sim 10^2$ Hz)响应随燃料中掺氢比例变化不大, 可以归因于电解质与阴极侧界面及表面响应。中低频 P4($\sim 10^1$ Hz)及低频 P5($1 \sim 10^{-1}$ Hz)响应随 CH_4 组成增大而逐渐略微增高, 此现象可能是由于 CH_4 催化氧化过程复杂、反应动力学慢导致。

图 7 为 800 °C 时 STFC-3 阳极单电池在掺氢比为 20% (体积分数) 的甲烷燃料($10H_2-40CH_4$)中的长期稳定性及运行后的阳极微观形貌。将 STFC-3 单电池在加湿 $10H_2-40CH_4$ 燃料和 0.14 A/cm^2 工况恒

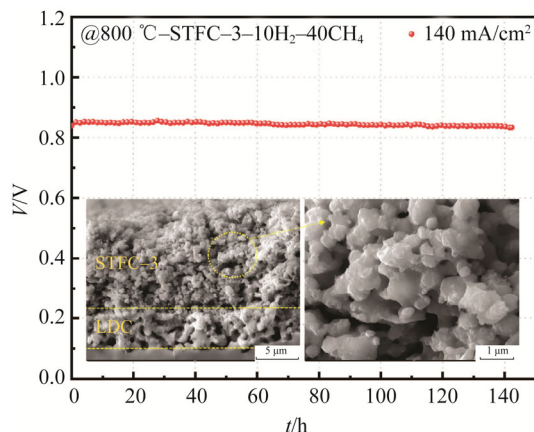


图 7 800 °C 时 STFC-3 阳极单电池在 $10H_2-40CH_4$ 的长期稳定性与运行后阳极侧及阳极放大后的 SEM 照片

Fig. 7 Long-term stability of STFC-3 anode cell at $10H_2-40CH_4$ at 800 °C and SEM image of anode side and anode amplification after operation

流放电, 发现单电池稳定运行约 140 h 未出现明显电压衰减, 表现出较好的长期稳定性。如图 7 中 SEM 所示, 长期运行后的电解质、隔离层及 STFC 阳极之间界面接触良好, 阳极结构未发生明显变化; 此外, 在阳极表面未观察到明显积碳现象, 表明 STFC 阳极在掺氢天然气中具有较优异的抗积碳性能。

3 结论

1) 高温固相法制备的 STFC 钙钛矿氧化物经过加湿氢气还原后, 表面析出纳米 Co-Fe 合金, 且析出组分随 Co 掺杂含量增大而增多, 但多孔阳极在加湿氢气中的范德堡直流电导率则随之减小。

2) STFC 阳极单电池在不同掺氢比天然气燃料中表现出较好的电化学性能; STFC-3 阳极单电池在掺氢比 20% (体积分数) 的甲烷燃料下的 $P_{\max}$ 达到了 0.457 W/cm^2 。

3) STFC-3 单电池在掺氢比 20% (体积分数) 的天然气燃料下以 0.14 A/cm^2 电流密度稳定运行约 140 h, 表现出较好的长期运行稳定性和抗积碳能力。

参考文献:

- [1] FAN L, ZHU B, SU P, et al. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: recent advances, challenges and opportunities[J]. Nano Energy, 2018, 45: 148–176.
- [2] ATKINSON A, BARNETT S, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells[J]. Nat Mater, 2004, 3(1): 17–27.
- [3] ABDALLA A M, HOSSAIN S, AZAD A T, et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2018, 82: 353–368.
- [4] CHAN S, KHOR K, XIA Z. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component

- thickness[J]. *J Power Sources*, 2001, 93(1/2): 130–140.
- [5] CHOUDHURY A, CHANDRA H, ARORA A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2013, 20: 430–442.
- [6] NAPOLI R, GANDIGLIO M, LANZINI A, et al. Techno-economic analysis of PEMFC and SOFC micro-CHP fuel cell systems for the residential sector[J]. *Energy Build*, 2015, 103: 131–146.
- [7] 沈丹丹, 姚才华, 刘京京. 碳中和背景下天然气掺氢应用与关键技术研究[J]. *上海节能*, 2022(3): 277–282.
- SHEN Dandan, YAO Caihua, LIU Jingjing. Shanghai Energy Conserv (in Chinese), 2022(3): 277–282.
- [8] 孙德强, 张俊武, 吴小梅, 等. 我国氢能产业发展现状、挑战及对策[J]. *中国能源*, 2022, 44(9): 27–35.
- SUN Deqiang, ZHANG Junwu, WU Xiaomei, et al. *Energy China* (in Chinese), 2022, 44(9): 27–35.
- [9] SUN C, STIMMING U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 247–260.
- [10] CHENG Z, WANG J, CHOI Y, et al. From Ni–YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: electrochemical behavior, *in situ* characterization, modeling, and future perspectives[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(11): 4380–4409.
- [11] ZHANG J, HAN F, LI C, et al. Electrochemical performance investigation of $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ fuel electrodes with different Fe contents for solid oxide electrochemical cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(4): 044520.
- [12] 倪维婕, 朱腾龙, 陈晓阳, 等. Co/Ni 掺杂 $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿电极材料制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(3): 313–319.
- NI Weijie, ZHU Tenglong, CHEN Xiaoyang, et al. *J Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2019, 47(3): 313–319.
- [13] ZHU T, TROIANI H, MOGNI L, et al. Exsolution and electrochemistry in perovskite solid oxide fuel cell anodes: role of stoichiometry in $\text{Sr}(\text{Ti, Fe, Ni})\text{O}_{3-\delta}$ [J]. *J Power Sources*, 2019, 439: 227077.
- [14] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-substituted $\text{Sr}(\text{Ti, Fe})\text{O}_{3-\delta}$ SOFC anodes: achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. *Joule*, 2018, 2(3): 478–496.
- [15] GLASER R, ZHU T, TROIANI H, et al. The enhanced electrochemical response of $\text{Sr}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$ anodes due to exsolved Ru–Fe nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(12): 5193–5201.
- [16] ZHANG S, WANG H, LU M, et al. Cobalt-substituted $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$: a stable high-performance oxygen electrode material for intermediate-temperature solid oxide electrochemical cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(7): 1870–1879.
- [17] NENNING A, VOLGGER L, MILLER E, et al. The electrochemical properties of $\text{Sr}(\text{Ti, Fe})\text{O}_{3-\delta}$ for anodes in solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(4): F364–F371.
- [18] CHEN X, NI W, WANG J, et al. Exploration of Co–Fe alloy precipitation and electrochemical behavior hysteresis using Lanthanum and Cobalt co-substituted $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ SOFC anode[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 277: 226–234.
- [19] OHNUMA I, ENOKI H, IKEDA O, et al. Phase equilibria in the Fe–Co binary system[J]. *Acta Mater*, 2002, 50(2): 379–393.
- [20] XI X, WANG X, FAN Y, et al. Efficient bifunctional electrocatalysts for solid oxide cells based on the structural evolution of perovskites with abundant defects and exsolved CoFe nanoparticles[J]. *J Power Sources*, 2021, 482: 228981.
- [21] AMAYA-DUEÑAS D, RIEGRAF M, NENNING A, et al. Operational aspects of a perovskite chromite-based fuel electrode in solid oxide electrolysis cells (SOEC)[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(7): 8143–8156.

Fabrication and Performance of Co Substituted $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ Anode SOFC under Hydrogen Blend Natural Gas Fuels

ZHANG Wanchen, LYU Qiuqiu, ZHU Tenglong, ZHONG Qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Extended Abstract

Introduction Mixing hydrogen into natural gas pipelines is one of the critical technologies for achieving large-scale and long-distance hydrogen transmission, which can be directly used for power generation or combined cooling, heating, and power supply through solid oxide fuel cells (SOFC), without the hydrogen separation and purification, enabling efficient energy conversion and utilization. Ni–YSZ metal-ceramic composite anodes are widely used in SOFC single cells, which have a superior performance under hydrogen and reformed hydrogen-rich fuel systems. However, carbon deposition susceptibly occurs under carbon-hydrogen fuels, and metal-nickel agglomeration migrates under high fuel utilization operating modes. $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ (STF) is one of the potential alternative anodes with superior structural stability and mixed ionic-electronic conductivity, as well as great resistance to redox cycling, fuel impurities and hydrocarbon fuels. It was indicated that the introduction of transition metal (*i.e.*, Co, Ni, Ru, *etc.*) doping into the B-site of STF perovskite oxides, which *in-situ* exsolved metal nanoparticles from substrate in reducing atmosphere, exhibiting a superior anodic catalytic activity. In this paper, A-deficient $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07$) was prepared as a SOFC anode. In addition, the material structure evolution, porous anode conductivity, electrochemical performance and stability of single-cell under methane fuels with different hydrogen doping ratios were also investigated.

Methods $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.03, 0.05, 0.07$) powder was prepared via a high-temperature solid-state reaction with SrCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The precursors were mixed and ball-milled in ethanol for 48 h, dried and calcined at 1100 °C for 10 h. Subsequently, the perovskite electrode powders were obtained (*i.e.*, denoted as STFC–3, STFC–5, STFC–7), Respectively. The

electrode slurry with the powder and a binder in a mass ratio of 1.0:1.5 was prepared by a three-roll mill. The $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) electrolyte pellets with a thickness of 300 μm and a diameter of 15.5 mm were prepared via tape casting and high-temperature sintering. $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC) was screen-printed on the LSGM electrolyte and calcined at 1350 °C for 4 h, to prevent the potential reaction between STFC and LSGM. Afterwards, the STFC, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (LSCF-GDC) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) electrode were screen-printed as anode and cathode, respectively, and then were co-fired at 1075 °C for 3 h. The effective area of the cathode was 0.5 cm^2 . Finally, 1 mm×1 mm silver grids were printed on the cathode and anode of the single cell, as a current-collector, calcined at 600 °C for 1 h.

The structural evolution of the materials obtained before and after reducing in humidified hydrogen (~4% H_2O , in volume) at 800 °C for 3 h was characterized by a model Bruker D2 Advance X-ray diffractometer (XRD) and a model Escalab 250X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The microscopic morphology of the electrode powder after reduction was characterized by a model JSM-IT500HR scanning electron microscope (SEM). The conductivity of the screen-printed STFC porous electrodes was tested in air and humidified hydrogen (~4% H_2O , in volume) atmospheres through the van der Pauw method. The stability and electrochemical performance (i.e., the discharge curves and electrochemical AC impedance spectra (EIS, 0.1 Hz~1.0 MHz, 50 mV) of single cells under different hydrogen blended methane fuels were investigated by a model P4000A electrochemical workstation (Princeton).

Results and discussion The peak power density (P_{max}) and limiting current density (j_{max}) of the single cell at 800 °C enhance with the increase of the volume ratio of H_2 . Taking STFC-3 cell as an example, the P_{max} of the single cell is 0.506, 0.467, 0.414, 0.338 W/cm^2 at different hydrogen ratios of 80%, 60%, 40%, and 20% (in volume), respectively. According to the EIS spectra and DRT results, the polarization resistances (R_p) of the STFC anode single cell gradually increase with the increase of CH_4 ratio, which mainly corresponds to the change of middle frequency P4 (~10 Hz) and low frequency P5 ($1\sim 10^{-1}$ Hz) responses, possibly due to the complexity of catalytic oxidation and slow reaction kinetics of CH_4 .

The STFC-3 single cell is operated at 0.14 A/cm^2 with humidified 10 H_2 -40 CH_4 (~4% H_2O , in volume). The STFC-3 cell can stably operate for 140 h without an obvious voltage decay, showing a superior long-term stability. The SEM images indicate that the interface contacts between the electrolyte, the barrier layer and the STFC anode is dense, without having anode structure changes. Moreover, little carbon deposition appears on the surface of the anode, indicating a decent coking-resistance property of STFC anode in hydrogen blended natural gas. It has significant guidance in response to the demand for high-performance and stability of SOFC with hydrogen and compressed natural gas.

Conclusions The Co-Fe alloy nano particles were exsolved on the surface of STFC perovskite oxide after humidified hydrogen reduction, and the exsolution enhanced with increasing Co doping content. At 800 °C, the conductivity of STFC-3 porous electrode under hydrogen atmosphere reached 3 S/cm, with a single cell maximum output power density of 0.457 W/cm^2 in methane fuel doping with 20% (in volume) hydrogen. The continuous operation at 0.14 A/cm^2 for ~140 h indicated good durability and coking resistant property.

Keywords solid oxide fuel cell; perovskite anode; hydrogen blend natural gas; electrochemical performance