

可逆固体氧化物电池  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$  基纤维燃料极的浸渍改性卢恺振<sup>1,3</sup>, 王乐莹<sup>1,3</sup>, 罗凌虹<sup>1,3</sup>, 程 亮<sup>2,3</sup>, 徐 序<sup>1,3</sup>, 吴也凡<sup>1,3</sup>

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 景德镇陶瓷大学国家日用及建筑陶瓷工程技术中心, 江西 景德镇 333001; 3. 景德镇陶瓷大学江西省燃料电池材料与器件重点实验室, 江西 景德镇 333001)

**摘 要:** 开发适合可逆操作的高性能燃料极材料对可逆固体氧化物电池的发展至关重要。为解决  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  燃料极材料催化活性差及离子电导率低等问题, 采用静电纺丝技术直接制备富含连通孔洞的  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$  (LST)/氧化钇稳定型氧化锆 (YSZ) 复合纤维, 构建了以 LST 骨架为电子通道主路、YSZ 颗粒为离子通道穿插的三维网络混合导体通路, 并通过浸渍  $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 纳米颗粒对燃料极骨架修饰改性, 增强燃料极与电解质层间的界面结合, 研究不同浸渍物对纤维基燃料极催化活性的影响。结果表明: 浸渍  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  的燃料极兼具有较强的氢氧化能力和氢还原能力, 在浸渍物和 Ni 纳米颗粒析出的共同作用下, 单电池在 850 °C、3% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  下的最高功率密度达到 342 mW/cm<sup>2</sup>; 在 850 °C、46.8% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 、1.3 V 下的电解电流密度达到 0.313 A/cm<sup>2</sup>。

**关键词:** 可逆固体氧化物电池; 燃料极; 复合纤维; 浸渍改性; 弛豫时间分布

中图分类号: TQ911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1676-11

网络出版时间: 2024-03-14



能源危机和全球变暖等问题正在影响全球发展, 寻找安全、高效、无污染的可再生能源成为了各国应对能源危机与气候问题的最佳途径。但太阳能、风能和潮汐能等可再生能源存在间歇波动、地域限制等问题。可逆固体氧化物电池(RSOCs)是一种在双模式下运行稳定且高效的能量转换装置, 其中固体氧化物燃料电池(SOFC)模式可在高温下将燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能, 而固体氧化物电解池(SOEC)模式可通过高温电解水或二氧化碳的方式将电能转化为化学能, 制备氢气以及一氧化碳、甲烷等燃料。RSOCs 这种双模式交替运行可实现可再生能源-电能的持续循环, 在能源互联网建设中具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。

RSOCs 燃料极在 SOFC/SOEC 双模式下需同时具有优异的氢氧化反应和析氢反应等催化活性。目前, 应用较广泛的为镍-氧化钇稳定型氧化锆 (Ni-YSZ) 金属陶瓷燃料极材料, 具有优异的催化活

性以及匹配的热膨胀系数, 但在使用含硫燃料气时极易硫中毒, 使用碳氢燃料时易积碳, 另外在长期高温运行下, Ni 金属颗粒会迁移并粗化, 减少活性位点, 这极大地影响了 RSOCs 在碳氢燃料中的长期稳定性和使用寿命<sup>[3-4]</sup>。寻找 Ni-YSZ 的替代物成为了 RSOCs 燃料极的主要研究方向, 而钙钛矿材料在使用含碳燃料和含硫燃料时极少发生积碳、硫中毒等现象, 通过 A/B 位掺杂以及表面改性等途径可获得优异的混合导电率和催化活性, 被认为是最有潜力的 RSOCs 燃料极材料<sup>[5-6]</sup>。

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  钙钛矿材料具有优异的抗积碳和抗硫中毒性能, 在还原气氛下的  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  混合价对提高了其电子电导能力, 近年来广泛应用于 RSOCs 燃料极<sup>[7-8]</sup>。但  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  燃料极离子导电差, 对燃料气的催化能力不够理想, 可通过浸渍具有催化活性的材料进行表面改性<sup>[9]</sup>, 其中  $\text{CeO}_2$  基材料在高温下可兼有离子与电子导电性, 优异的氧

收稿日期: 2023-08-23。 修订日期: 2023-10-17。

基金项目: 国家自然科学基金(51762026, 51802132); 江西省自然科学基金重点项目(20224ACB204010); 江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072); 江西省教育厅科技项目(GJJ2201009, GJJ2201010)。

第一作者: 卢恺振(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王乐莹(1988—), 女, 博士, 讲师;

罗凌虹(1966—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-23. Revised date: 2023-10-17.

First author: LU Kaizhen (1996—), male, Master candidate.

E-mail: jxjalkz@126.com

Correspondent author: WANG Leying (1988—), female, Ph.D., Lecturer.

LUO Linghong (1966—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wly8858@163.com; luolinghong@tsinghua.org.cn

化还原性能, 被广泛作为燃料极的催化剂<sup>[10-12]</sup>。Sun 等<sup>[13]</sup>使用  $\text{CeO}_2$  对  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$  进行表面改性提升电性能, 随着  $\text{CeO}_2$  质量分数达到 50%, 单电池在 900 °C、氢气和甲烷气氛下的功率密度分别提高到 172.3 mW/cm<sup>2</sup> 和 139.6 mW/cm<sup>2</sup>。Savaniu 等<sup>[14]</sup>采用  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  掺杂型  $\text{CeO}_2(\text{CGO})$  与 Cu 的复合浸渍提升  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  燃料极的导电性、燃料催化氧化性能和电流收集能力, 在 750 °C、潮湿氢气下单电池功率密度可达 0.54 W/cm<sup>2</sup>。Huang 等<sup>[15]</sup>采用过渡金属掺杂型  $\text{CeO}_2$  来提高  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的还原性, 形成更多的氧空位, 增强离子传导能力, 并加快燃料极在电解模式下对  $\text{CO}_2$  的吸附解离能力。

除了燃料极材料的组成, 其形貌也是影响 RSOCs 电性能的重要因素。传统颗粒基燃料极依靠造孔剂形成的孔隙连通性较差, 易形成较大的浓差极化, 而纤维基燃料极具有丰富的连通孔隙、三相界面以及活性位点, 能显著提高燃料气运输效率, 提升电极催化活性<sup>[16]</sup>。静电纺丝法是一种高效制备一维纳米纤维材料的技术, 被广泛应用于制备 RSOCs 电极材料<sup>[17-19]</sup>。常文博<sup>[20]</sup>采用静电纺丝+浸渍法制备了  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$  纤维基 SOFC 复合燃料极, 将 1000 °C 下的极化阻抗降低到 0.671  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Choi 等<sup>[21]</sup>采用单喷嘴静电纺丝方法, 制备了一种核壳型  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3 @\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}(\text{LSCM}@\text{SDC})$  燃料极材料, 其 SDC 壳层通过抑制 LSCM 纤维在高温下的粗化, 有效保证了活性反应位点的高密度, 其单电池可在 700 °C、含 2% $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{CH}_4$  条件下长期运行 100 h。Xu 等<sup>[22]</sup>通过静电纺丝技术制备了  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Cu}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}(\text{SFCuM})$  纳米管燃料极材料, 研究表明其三维多孔纳米结构为  $\text{CO}_2$  还原反应提供了更大的三相反应界面和更多的反应位点, 单电池在 750 °C 时的最大电解电流密度可达 1.68 A/cm<sup>2</sup>, 极化电阻可降低到 0.59  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。然而, 纤维基燃料极在电极制备以及高温处理过程中纤维形貌易遭破坏, 以及与电解质层间的界面结合较差等问题限制了其进一步发展。

本工作通过静电纺丝技术直接制备  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}(\text{LST})/\text{YSZ}$  复合纤维, 采用离子浸渍法将具有高催化活性的  $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}(\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$  负载于 LST/YSZ 复合纤维骨架, 制备得到纤维基燃料极, 增强燃料极与电解质层的界面结合, 提高燃料极的整体催化活性能。通过弛豫时间分布法(DRT)分析探究不同浸渍物对纤维基燃料极在 SOFC/SOEC 双模式下电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 LST/YSZ 复合纤维的制备

按照物质的量比 0.2:0.8:(3- $\delta$ )称取相应质量的六水硝酸镧  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、硝酸锶  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (分析纯)和钛酸四丁酯  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  (分析纯), 以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为粘结剂和一维模板, 55 °C 水浴加热制备 LST 前驱体溶液 [ $m(\text{PVP}):m(\text{金属离子}):m(\text{DMF})=1:2:18$ ,  $m$  为质量]。在加入钛酸四丁酯前需滴入浓硝酸防止  $\text{Ti}^{4+}$  发生水解 [ $m(\text{浓硝酸}):m(\text{DMF})=0.27:18.00$ ]。按照  $m(\text{PVP}):m(\text{YSZ}):m(\text{DMF})=0.4:1.0:5.0$  配制 YSZ 悬浮液, 搅拌均匀。按 LST 与 YSZ (日本 Tosoh 公司)的质量比为 5:5、6:4 和 7:3, 将 YSZ 悬浮液加入到冷却至室温的 LST 前驱体溶液中, 混合制得 3 种 LST/YSZ 电纺液。

选取针头内径为 0.19 mm 的注射器抽取 LST/YSZ 电纺液, 装入静电纺丝机内。静电纺丝参数如下: 正高压 15.5 kV, 负高压为 -1.88 kV; 温度 50 °C, 相对湿度 25%; 针头距接收板 24 cm, 推注速度 0.237 mL/h。纺丝结束后, 将收集到的 LST/YSZ 纺布置于 80 °C 烘箱中烘干, 最后经 1000 °C 煅烧并保温 3 h, 升温速率为 1 °C/min。

### 1.2 单电池的制备

通过干压法制备 YSZ 电解质坯体。称取 10 g YSZ 粉体与 7 g 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)酒精溶液(质量分数为 5%), 混合并研磨造粒。每次称取 0.28 g 经造粒烘干后的 YSZ 粉体, 置于压片模具中, 8 MPa 保压 2 min。将所得生坯片经 1450 °C 烧结 5 h, 得到约 340  $\mu\text{m}$  厚的致密 YSZ 电解质片。通过旋涂法在 YSZ 电解质片两侧分别涂敷 YSZ 过渡层和 GDC ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{CeO}_2$ )阻挡层浆料, 其中质量分数为 15% 的 YSZ 过渡层浆料由 YSZ 粉体与适量分散剂、粘结剂以及去离子水混合均匀配制而成, 按同样配方配制 GDC 阻挡层浆料, 涂敷浆料经 120 °C 烘干, 最后于 1250 °C 烧成 3 h, 分别形成约 2  $\mu\text{m}$  厚的 YSZ 过渡层及 GDC 阻挡层。

称取 LST/YSZ 复合纤维 [ $m(\text{LST}):m(\text{YSZ})=6:4$ ], 加入质量分数为 12% 的乙基纤维素(粘结剂)、质量分数为 5% 的三油酸甘油酯(分散剂)以及适量松油醇(溶剂), 研磨燃料极浆料, 通过丝网印刷至 YSZ 电解质片有 YSZ 过渡层的一侧, 烘干后于 1100 °C 烧成 3 h。按同样步骤配制  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  空气极浆料 [ $m(\text{LSCF}):m(\text{GDC})=6:4$ , 宁

波索福人能源技术有限公司], 通过丝网印刷涂敷至 YSZ 电解质片有 GDC 阻挡层的一侧, 烘干后经 950 °C 烧成 2 h。

以六水硝酸铈  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、九水硝酸铁  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、六水硝酸钴  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、六水硝酸镍  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)为原料, DMF 为溶剂, 分别制备 0.6 mol/L 的  $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CFO)、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CCO)、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CNO)前驱体溶液。在上述燃料极侧分别真空浸渍 5 次 CFO、CCO、CNO 前驱体溶液, 每次浸渍 3  $\mu\text{L}$ , 每浸渍 1 次需通过 450 °C 热处理后再浸渍下一次, 浸渍完全结束后通过 930 °C 煅烧 2 h, 得到的单电池结构为 CMO (M=Fe、Co、Ni)@LST/YSZ||YSZ||YSZ||GDC||LSCF/GDC。这 3 种燃料极的 LST/YSZ/CMO 质量比分别为 6.0:4.0:4.2、6.0:4.0:4.5、6.0:4.0:4.3, 由不同燃料极所制备的单电池分别记作 5CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 以及 5CNO@LY+YSZ。

### 1.3 表征及电化学测试

采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)对制备的复合纤维以及浸渍煅烧后的燃料极表面进行物相分析,  $\text{Cu K}\alpha$  为辐射源( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), 扫描范围为 20°~80°, 扫描速率为 5 (°)/min; 经电化学测试前后的 5CNO@LY+YSZ 燃料极采用 1 (°)/min 进行慢扫。通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F)表征复合纤维形貌以及测试后燃料极的断面形貌。采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI Talos F200X)进一步观察复合纤维的形貌及两相分布情况。

在上述制备单电池的燃料极和空气极表面涂敷薄层银浆(贵研铂业), 经 150 °C 烘干后, 采用导电胶(上海市合成树脂研究所)将电池封装在氧化铝管顶部(电池的燃料极朝内, 空气极朝外), 并将燃料极、空气极分别接出银线, 同样经 150 °C 固化。采用电化学工作站(PARSTAT 4000)测试单电池在 SOFC/SOEC 双模式下的循环伏安曲线(CV)和交流阻抗谱(EIS), CV 测试的扫描速率为 0.05 V/s, EIS 测试的频率范围为  $10^{-2}$ ~ $10^5 \text{ Hz}$ , 交流幅值为 10 mV。在 SOFC 模式下, 对燃料极侧通入燃料气[3% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ], 流量为 10 mL/min, 在 850 °C 保温并对电池进行电化学测试。在 SOEC 模式下, 将燃料气通过 80 °C 保温的水浴锅, 气路采用加热带(120 °C)保温防止水蒸气液化, 此时通入燃料极的气体组分为 46.8% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 。在 850 °C、1.3 V 下对电池进行电解测试。在 SOFC/SOEC 双模式下所测得的 EIS 数据通过香

港科技大学 Ciucci 课题组<sup>[23-24]</sup>开发的 DRT tools 软件进行弛豫时间分布分析, 使用的正则化因子为  $10^{-3}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维形貌及物相表征

图 1 为经 1 000 °C 煅烧的具有不同质量比的 LST/YSZ 复合纤维 SEM 照片。当  $m(\text{LST}):m(\text{YSZ})=5:5$  时, 主要呈现短棒状形貌(~150 nm), 短棒之间还存在大颗粒团聚体(300~600 nm), 这是由于电纺液中 YSZ 颗粒较多, 无法与 PVP 长链充分络合, 纺丝过程中发生分层导致电纺液状态不稳定。当  $m(\text{LST}):m(\text{YSZ})=7:3$  时, 主要呈现多孔短棒状(100~200 nm), 并且出现约 400 nm 的结节嵌入, 分析原因是电纺液中较少的 YSZ 颗粒降低了电纺液的粘度, 使得 PVP 长链充分展开且没有重叠, 在后续煅烧时容易发生纤维断裂。而质量比为 6:4 的 LST/YSZ 则展现出纵横交错的纤维形貌, 纤维表面光滑, 直径较均匀(150~200 nm), 纤维内部还分散嵌入了尺寸稍大于纤维直径的结节, 此结节为 YSZ 颗粒团聚体。对比分析可知, 质量比为 6:4 的 LST/YSZ 长径比远高于其他 2 种, 且嵌入体分布均匀, 能有效保证连续的导电通路, 因此后续实验表征及测试均采用质量比为 6:4 的 LST/YSZ 复合纤维。图 2b 为图 2a 纤维透射电子显微镜(TEM)照片红色框区域的 HRTEM 照片, 纤维主体晶格间距约为 2.76  $\text{\AA}$ , 与  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  的(110)晶面对应<sup>[25]</sup>, 而纤维内部嵌入体的晶格间距约为 2.57  $\text{\AA}$ , 与 YSZ 的(200)晶面对应<sup>[26]</sup>。图 2c~图 2d 是与图 2a 对应的 HAADF 照片以及元素分布图, 可看出 Y、Zr 元素是以嵌入体形貌在 La、Sr、Ti 元素对应的纤维形貌中分布, 与图 1b~图 1e 的 SEM 照片对应。

通过 X 射线衍射仪分别对复合纤维以及经浸渍煅烧后的 CMO (M=Fe、Co、Ni)@LY+YSZ 燃料极进行物相分析。由图 3 可得复合纤维的衍射峰分别与标准卡片  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  (JCPDS 79-0181)及 YSZ (JCPDS 70-4431)对应, 表明 La 元素固溶进入到  $\text{SrTiO}_3$  晶格中, 形成了稳定的立方晶相, 且无杂相产生。结合复合纤维的形貌表征, 充分说明通过静电纺丝法直接制得了由 YSZ 颗粒分散嵌入到 LST 主骨架构成的 LST/YSZ 复合纤维。此类方向各异的复合纤维形成了以电子通道为主路、离子通道穿插的三维网络状混合导体通路。

将 LST/YSZ 复合纤维用于制备 RSOCs 燃料极, 为进一步增强纤维基燃料极与电解质层的界面结

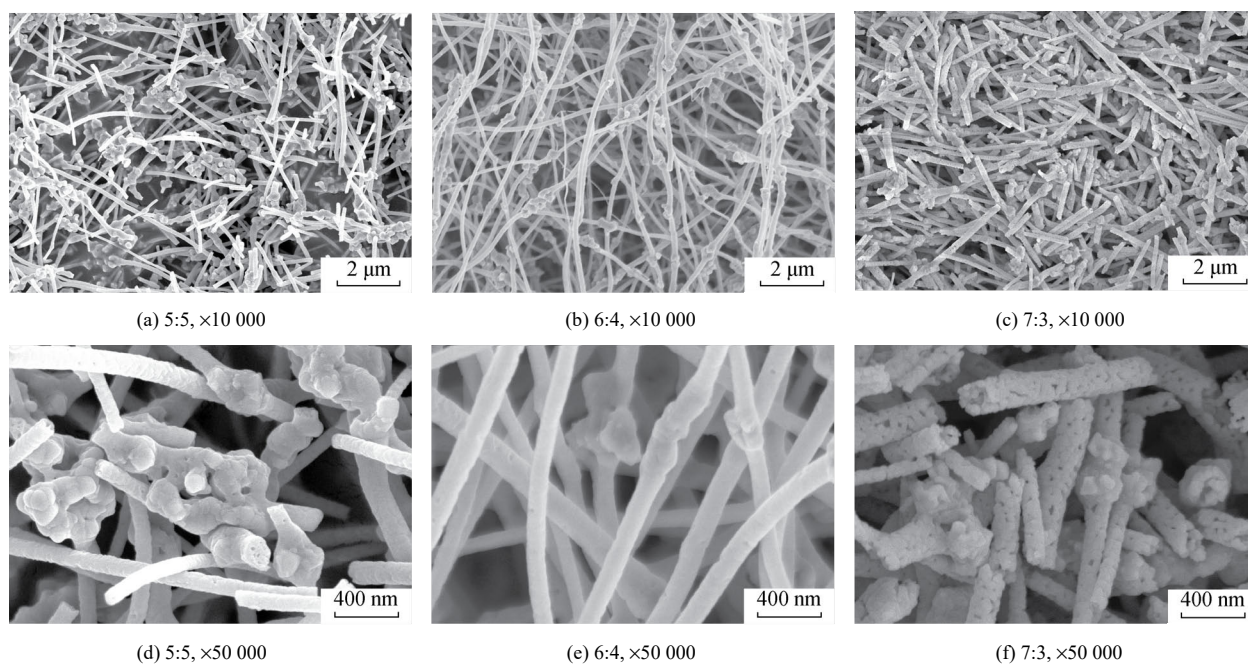


图 1 LST/YSZ 复合纤维(质量比=5:5、6:4、7:3)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of LST/YSZ composite fibers with mass ratio of 5:5, 6:4 and 7:3

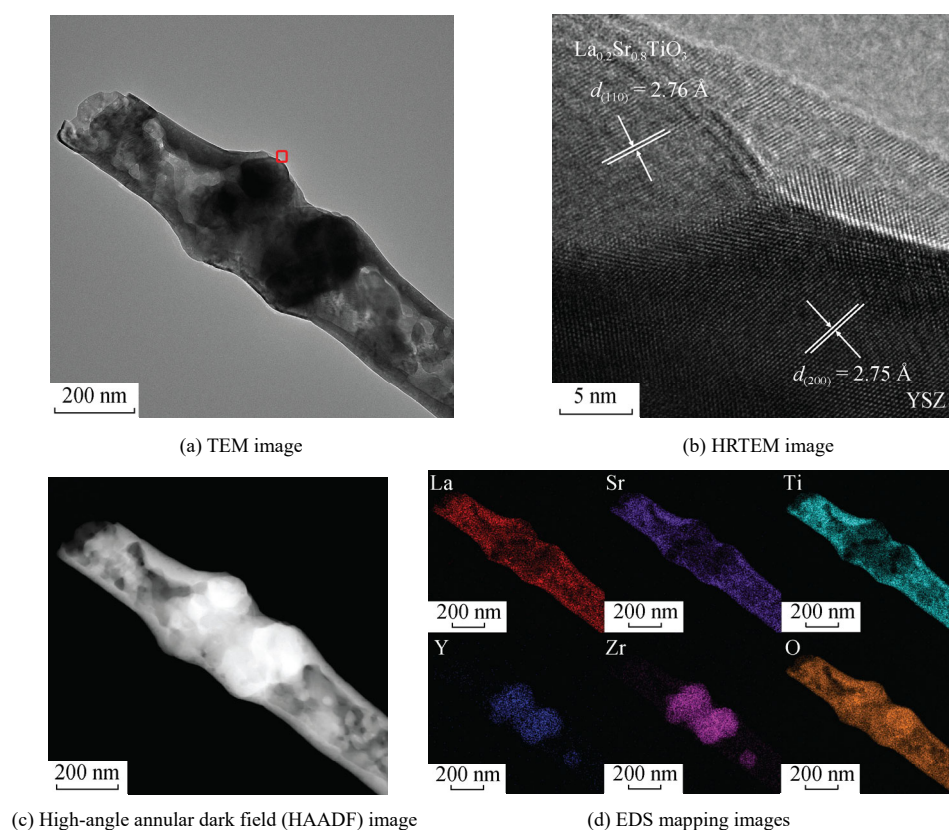


图 2 LST/YSZ 复合纤维的 TEM 及 EDS 照片

Fig. 2 TEM and EDS images of LST/YSZ composite fiber

合, 以及提高纤维基燃料极的催化活性, 采用不同浸渍物对燃料极做了修饰改性。从图 3 可以看出, 浸渍煅烧后制得的 CMO ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )@LY+YSZ

燃料极衍射峰与标准卡片  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  (JCPDS 79-0181)、8YSZ (JCPDS 70-4431) 以及  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 81-0792) 基本相对应, 说明浸渍物与燃料极骨架相

容性较好, 在煅烧后并无杂相产生。图 3 右侧为复合纤维与燃料极中 LST 物相的  $2\theta=32.378^\circ$  以及  $\text{CeO}_2$  物相的  $2\theta=28.541^\circ$  的放大衍射峰, 可以看出  $5\text{CFO@LY+YSZ}$  和  $5\text{CCO@LY+YSZ}$  燃料极中 LST 衍射峰基本无偏移,  $\text{CeO}_2$  衍射峰均稍往高角度偏移, 说明浸渍物中的过渡金属离子固溶进入到  $\text{CeO}_2$  晶格中; 而  $5\text{CNO@LY+YSZ}$  燃料极中 LST 和  $\text{CeO}_2$  衍射峰都存在往高角度偏移的现象, 表明此浸渍物中的 Ni 离子同时固溶进入到  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  晶格, 增加了氧离子空位, 从而减小了晶面间距。

## 2.2 测试后燃料极形貌及物相表征

图 4a、图 4d 和图 4g 为经电化学测试后的 CMO ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )@LY+YSZ 单电池的断面形貌, 均可观察到浸渍物进入到燃料极、过渡层与电解质层的界面处。另外, 在纤维基燃料极与 YSZ 电解质层之间的多孔 YSZ 过渡层, 在一定程度上提升了 YSZ

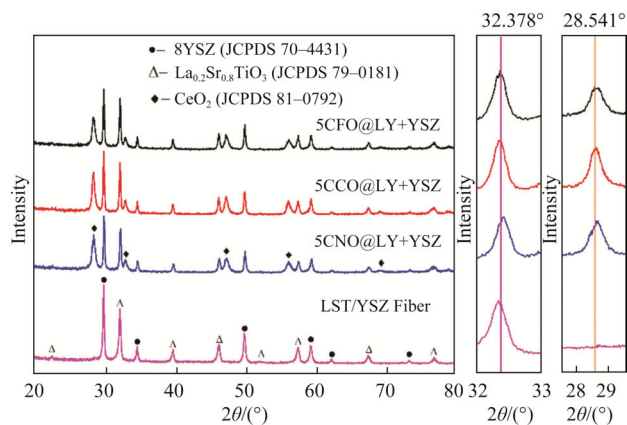


图 3  $5\text{CFO@LY+YSZ}$ 、 $5\text{CCO@LY+YSZ}$ 、 $5\text{CNO@LY+YSZ}$  燃料极和 LST/YSZ 纤维的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of  $5\text{CFO@LY+YSZ}$ ,  $5\text{CCO@LY+YSZ}$ ,  $5\text{CNO@LY+YSZ}$  fuel electrodes and LST/YSZ fiber

电解质层表面的粗糙度, 相当于增加了复合纤维与电解质之间的接触面积。而浸渍前的燃料极与电解

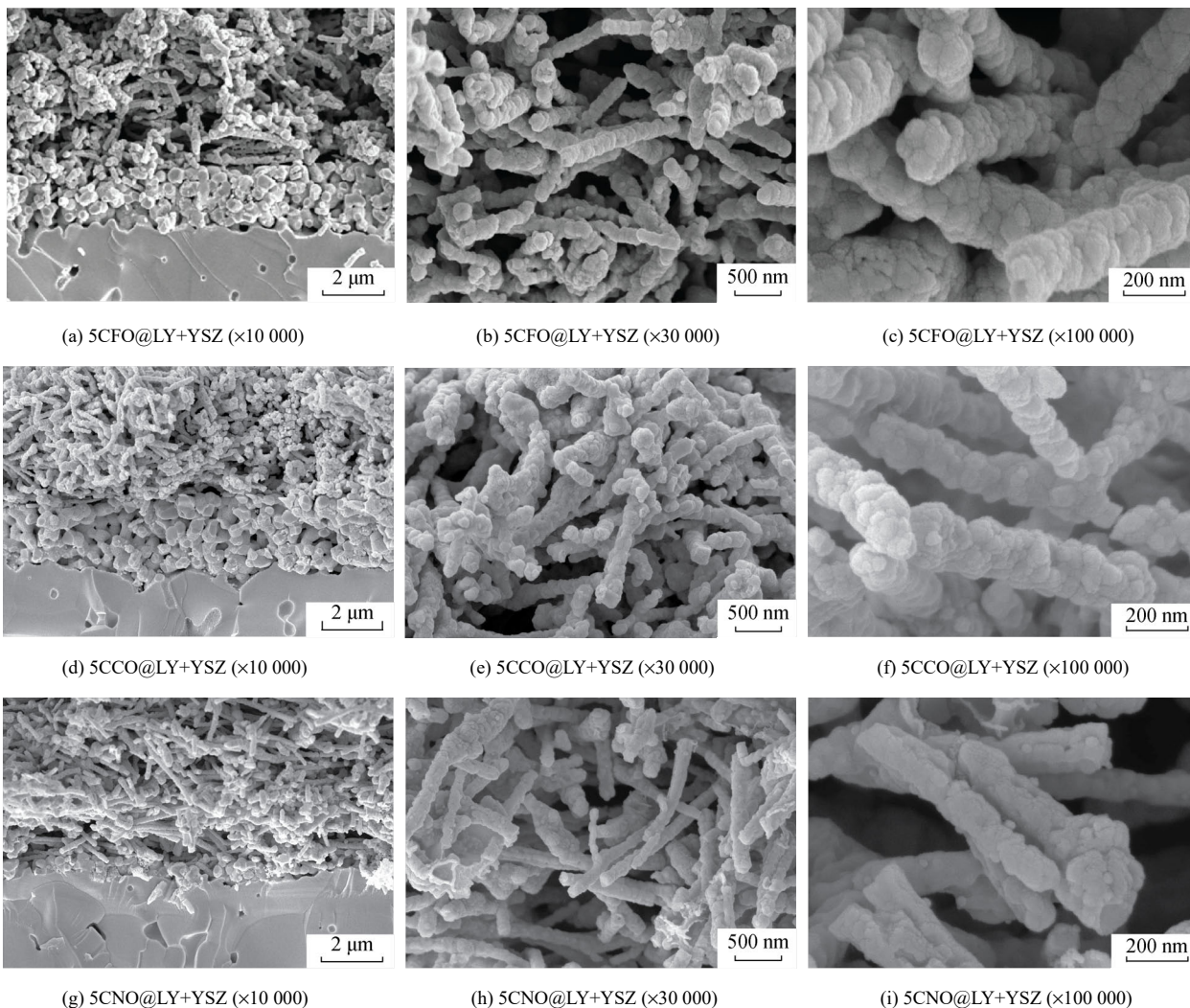


图 4  $5\text{CFO@LY+YSZ}$ 、 $5\text{CCO@LY+YSZ}$  和  $5\text{CNO@LY+YSZ}$  燃料极测试后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of  $5\text{CFO@LY+YSZ}$ ,  $5\text{CCO@LY+YSZ}$  and  $5\text{CNO@LY+YSZ}$  fuel electrodes after testing

质层之间的界面结合非常差, 难以进行后续的电性能测试以及相关表征, 因此在浸渍物的附着衔接以及 YSZ 过渡层的共同作用下, 明显改善了纤维基燃料极与电解质层的结合强度, 并提高电解质层与燃料极之间的离子传导。

图 4b~图 4c、图 4e~图 4f 以及图 4h~图 4i 分别为测试后  $\text{CMO}(\text{M}=\text{Fe}、\text{Co}、\text{Ni})@\text{LY}+\text{YSZ}$  燃料极形貌。相比 LST/YSZ 复合纤维形貌而言, 燃料极纤维形貌长径比较小, 呈现出短棒状形貌, 纤维表面被浸渍物 CMO 以颗粒形式(50~80 nm)均匀地包覆, 仍然保留了丰富、连通的孔隙, 构造出三维网络状纤维基燃料极, 其中  $5\text{CFO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  和  $5\text{CCO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  纤维基燃料极的纤维直径较大(150~200 nm), 而  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  燃料极的纤维直径较小(120~150 nm), 纤维表面除了浸渍物的均匀包覆, 还析出了直径为 20~50 nm 的纳米颗粒。将电化学测试前后的  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  燃料极进行物相分析(见图 5), 燃料极衍射特征峰均与  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  (JCPDS 79-0181)、8YSZ (JCPDS 70-4431)和  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 81-0792)卡片一一对应; 但在测试后的样品中观察到在  $44.347^\circ$  处出现一个小衍射峰, 这与 Ni 的标准衍射峰(JCPDS 89-7218)相对应, 表明  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  燃料极在还原气氛下测试过程中, 纤维表面析出的纳米颗粒为 Ni 金属。图 3 的 XRD 结果已表明,  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  中的 Ni 离子同时固溶进入到  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  晶格中, 而在还原工作态下部分 Ni 离子会发生析出现象, 这些析出颗粒可有效增加三相界面长度和催化反应活性位点, 将有助于提高燃料极的电化学性能<sup>[27]</sup>。

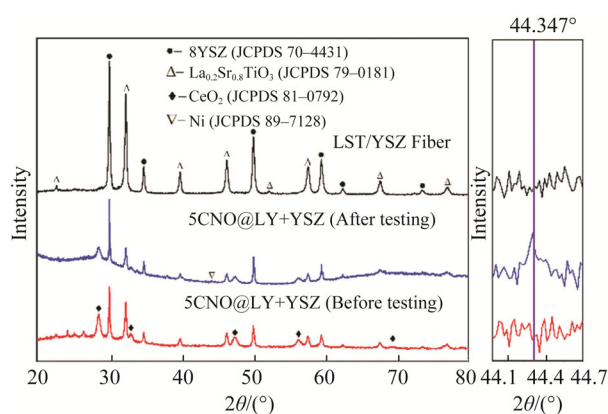


图 5  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  燃料极测试前后的 XRD 谱

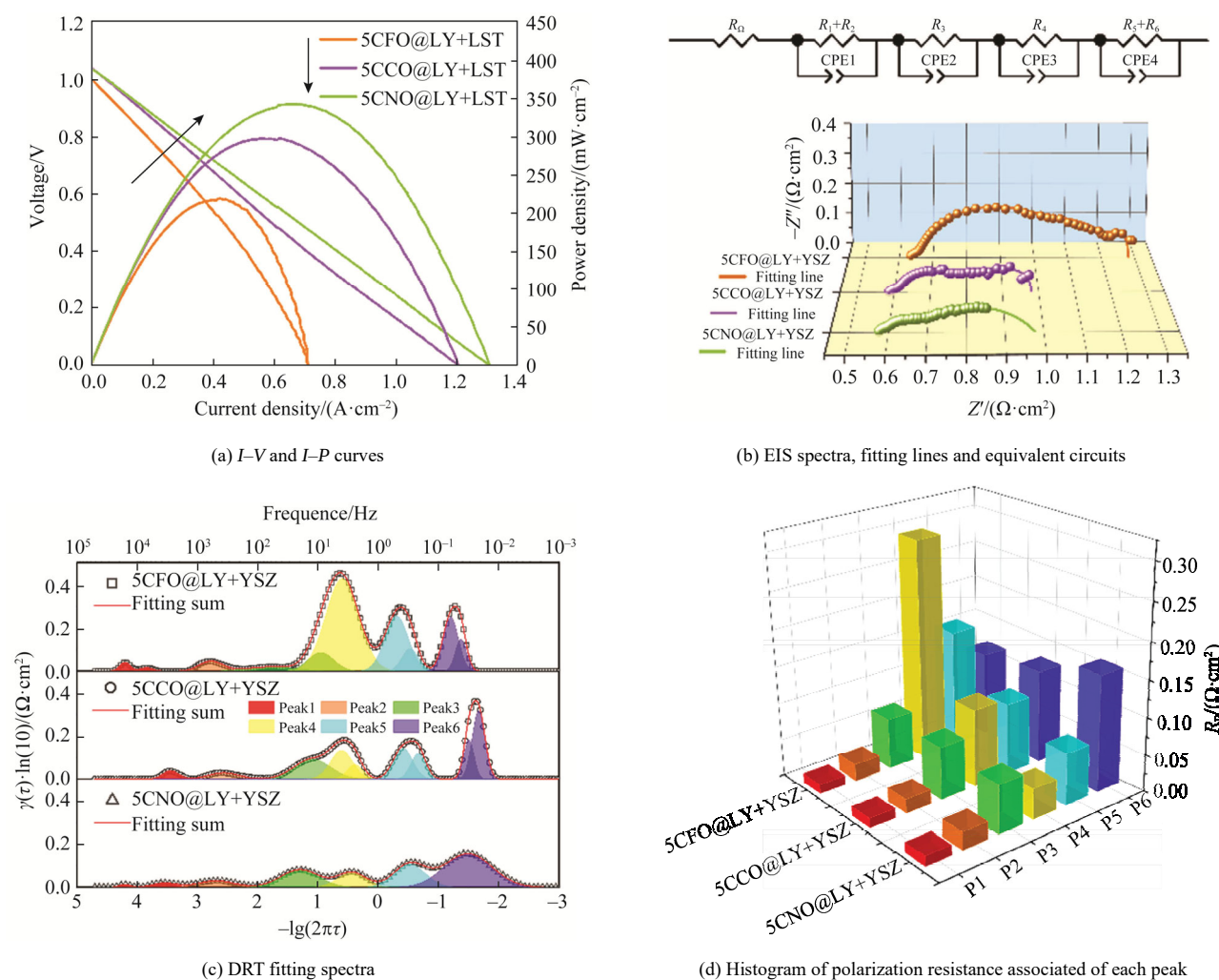
Fig. 5 XRD patterns of  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  fuel electrode before and after testing

### 2.3 SOFC 模式下的电化学性能

在 SOFC 模式下, 以 3% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  和

静态空气分别作为燃料极和空气极的气氛, 在  $850^\circ\text{C}$  下测试了  $5\text{CFO}@\text{LY}+\text{YSZ}$ 、 $5\text{CCO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  和  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  单电池的电化学性能。图 6a 为 3 种单电池的  $I-V/I-P$  曲线, 其最高功率密度分别为  $219、297\text{ mW}/\text{cm}^2$  和  $342\text{ mW}/\text{cm}^2$ , 显示出 CNO 对纤维基燃料极的表面修饰更有助于获得更好的 SOFC 性能。图 6b 为 3 种单电池的电化学阻抗谱,  $850^\circ\text{C}$  下其欧姆阻抗  $R_\Omega$  分别为  $0.630、0.585\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  和  $0.570\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ , 极化阻抗  $R_p$  分别为  $0.677、0.430\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  和  $0.370\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。与  $5\text{CFO}@\text{LY}+\text{YSZ}$ 、 $5\text{CCO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  单电池相比,  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  的  $R_\Omega$  最小, 说明 CNO 的浸渍更有利于增强 LST/YSZ 纤维、YSZ 过渡层以及 YSZ 电解质层的界面结合; 同样,  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  的  $R_p$  也最小, 表明 LST/YSZ 纤维表面均匀覆盖的 CNO 活性颗粒以及在工作状态下析出的纳米金属颗粒(见图 4i), 对燃料极的氢氧化反应具有更好的催化活性。结合图 4 的 SEM 照片分析, 纤维采用 CNO 浸渍修饰后, 纤维的直径尺寸仍较小, 其发达的连通孔隙保证了燃料气与燃料极的充分接触, 析出颗粒与经过修饰的复合纤维构成了更多的三相界面位点, 明显提升 SOFC 模式下的电化学性能。同时, 燃料极其丰富的连通孔洞有利于及时排出尾气, 并维持电化学反应的平衡状态, 防止反应逆向发生。

电极反应过程一般涉及到气体扩散、吸附解离、表面扩散、电荷转移等多个步骤, 不同步骤所对应的频率范围相互重叠, 导致等效电路法解析(EIS)图时存在主观差异现象。而 DRT 则是将阻抗谱数据由频域范围转换至时域范围, 反映了体系在小扰动下从一个平衡态过渡到另一个平衡态所需要的时间, 不同电化学过程反应的快慢可用弛豫时间的短长判定<sup>[28]</sup>。因此, 采用弛豫时间分布区分和分析电极反应涉及到的不同步骤, 对 EIS 测得的极化阻抗作进一步解析。图 6c 为  $5\text{CFO}@\text{LY}+\text{YSZ}$ 、 $5\text{CCO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  和  $5\text{CNO}@\text{LY}+\text{YSZ}$  单电池在  $850^\circ\text{C}$ 、SOFC 模式下的 DRT 分峰曲线, 并通过直方图形式对比各峰的积分面积, 即各子过程的极化电阻(见图 6d)。根据 DRT 各分峰的频率范围设计等效电路图, 通过 ZView 软件对 3 种单电池的 EIS 图进行拟合, 拟合曲线见图 6b。表 1 给出了 3 种电池 DRT 各分峰对应的阻值以及总极化电阻, 与图 6b EIS 拟合后的总极化电阻值基本一致。分析可得, 高频部分的 P1 和 P2 与燃料极、空气极中的氧离子运输有关<sup>[29]</sup>, 3 种电池的 P1、P2 峰面积对应



$R$  is resistance.  $R_0$  is ohmic resistance.  $R_p$  is polarization resistance. CPE is double-layer capacitance.

图6 5CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池在 850 °C、SOFC 模式[3% (体积分数)  $H_2O/H_2$ ]下的  $I$ - $V$ / $I$ - $P$  曲线、交流阻抗谱及相应的 DRT 图

Fig. 6  $I$ - $V$  and  $I$ - $P$  curves, electrochemical impedance spectra and the corresponding distribution of relaxation time (DRT) spectra of 5CFO@LY+YSZ, 5CCO@LY+YSZ and 5CNO@LY+YSZ single cells at 850 °C in SOFC mode (3% (in volume)  $H_2O/H_2$ )

表 1 5CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池 DRT 分峰的极化阻抗(850 °C、SOFC 模式)

Table 1 Polarization resistance associated of each DRT peak for 5CFO@LY+YSZ, 5CCO@LY+YSZ and 5CNO@LY+YSZ single cells at 850 °C in SOFC mode

| $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | P1       | P2       | P3       | P4      | P5       | P6       | SUM      |
|----------------------------------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|
| 5CFO@LY+YSZ                      | 0.013 03 | 0.022 68 | 0.068 47 | 0.297 7 | 0.160 62 | 0.114 86 | 0.677 36 |
| 5CCO@LY+YSZ                      | 0.012 98 | 0.019 34 | 0.071 82 | 0.104 4 | 0.095 81 | 0.125 66 | 0.430 01 |
| 5CNO@LY+YSZ                      | 0.013 85 | 0.023 97 | 0.066 29 | 0.041 7 | 0.070 94 | 0.156 89 | 0.373 64 |

阻抗值相近,说明 3 种浸渍物对氧离子扩散的贡献相当。中频 P3 对应着空气极氧还原反应的界面电荷转移过程,3 种电池的 P3 对应阻抗差值不超过  $0.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,表明 3 种电池空气极的极化电阻相近;中低频 P4 代表燃料极氢氧化反应的界面电荷转移过程,该过程受燃料极的三相界面(TPB)数量影响较大<sup>[30]</sup>。5CFO@LY+YSZ 单电池的 P4 阻值最大,占电池总极化的 43.9%,在总极化阻抗中占主要地位;

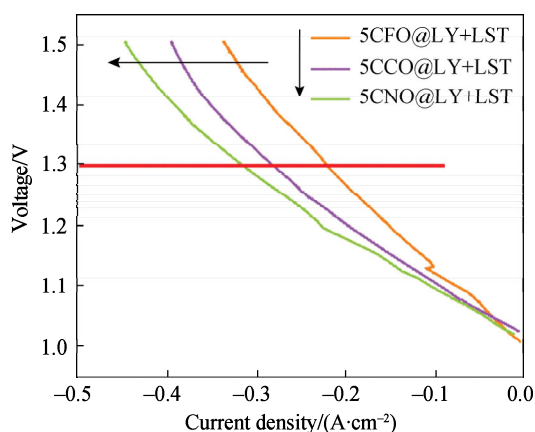
其次是 5CCO@LY+YSZ,拥有 P4 最小阻值的是 5CNO@LY+YSZ,仅占电池总极化的 11.17%,这主要是由于 5CNO@LY+YSZ 燃料极表面有大量纳米 Ni 活性颗粒析出,显著增加了 TPB 数量,提高了燃料极的界面电荷转移速率,并且经 CNO 改性后燃料极的界面电荷转移不再是整个氢氧化反应的速率限制步骤。低频 P5、P6 分别与电极表面的气体吸附解离、气体在孔隙中的扩散过程有关<sup>[31]</sup>。

5CNO@LY+YSZ 电池的 P5 阻值最小, P6 阻值最大, 说明 CNO 浸渍有助于提升燃料极对氢气的吸附解离, 但对气体扩散稍有阻碍, 分析原因是纤维表面的析出颗粒占据了小部分孔隙所致。

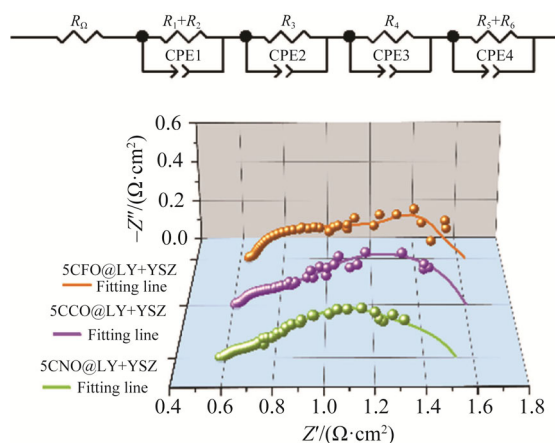
#### 2.4 SOEC 模式下的电化学性能

在 SOEC 模式下, 以 46.8% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  为燃料极气氛进行水电解测试。图 7a 为 850 °C、SOEC 模式下 5CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池的  $I$ - $V$  曲线, 在 1.3 V 下的电解电流密度分别为 0.219、0.280  $\text{A}/\text{cm}^2$  和 0.313  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,

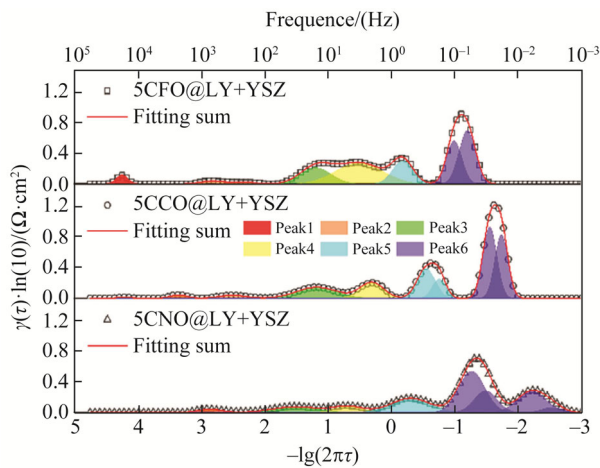
使用 CNO 浸渍改性后单电池的电解能力也有较为明显的提升。图 7b 为 3 种单电池在 1.3 V 下的 EIS 谱及拟合曲线, 欧姆阻抗  $R_\Omega$  与 SOFC 模式下的情况相似, 5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池的  $R_\Omega$  接近, 分别为 0.585  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 0.570  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 5CFO@LY+YSZ 的  $R_\Omega$  则明显偏大, 为 0.64  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 5CNO@LY+YSZ 在 SOEC 模式下的  $R_p$  也为最小, 表明 CNO 活性颗粒的修饰以及在工作状态下析出的 Ni 纳米金属颗粒(见图 4i), 对燃料极的氢还原反应也同样具有更好的催化活性。



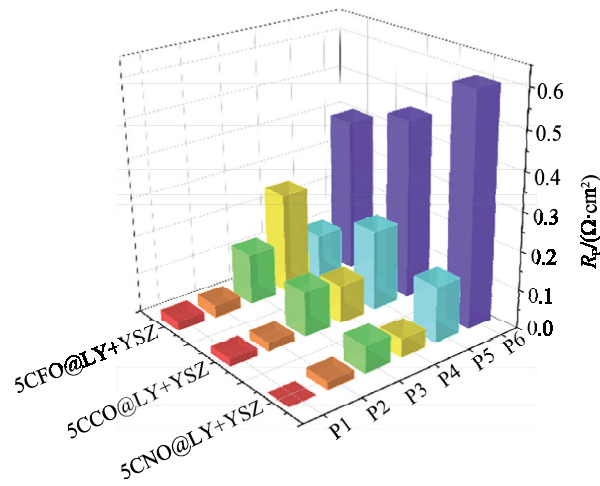
(a)  $I$ - $V$  and  $I$ - $P$  curves



(b) EIS spectra, fitting lines and equivalent circuits



(c) DRT fitting spectra



(d) Histogram of polarization resistance associated of each peak

图 7 5CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池在 850 °C、SOEC 模式[46.8% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ]下的  $I$ - $V$ / $I$ - $P$  曲线、交流阻抗谱及相应的 DRT 图

Fig. 7  $I$ - $V$  and  $I$ - $P$  curves, electrochemical impedance spectra and the corresponding DRT spectra of 5CFO@LY+YSZ, 5CCO@LY+YSZ and 5CNO@LY+YSZ single cells at 850 °C in SOEC mode (46.8% (in volume)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ )

对 3 种单电池在电解模式下的 EIS 进行了 DRT 分析以及拟合分峰(见图 7c), 设计等效电路图拟合 EIS 图(见图 7b)。表 2 给出了 3 种单电池在 SOEC 模式下 DRT 各分峰对应的阻值以及总极化电阻, 与

图 7b EIS 拟合后的总极化电阻值基本对应。分析可得, 水电解过程的 DRT 可分为 P1~P6 6 个峰, 其中高频部分的 P1 和 P2 代表着氧离子的扩散过程<sup>[29]</sup>, 3 种单电池的 P1、P2 阻值基本接近, 在 SOEC 模式

下电极具有相当的氧离子传导能力。中频区域的 P3 与 P4 则分别被认为是空气极与燃料极表面的氧化还原反应的极化损耗<sup>[30]</sup>，该过程受电极对水的催化能力的影响，5CNO@LY+YSZ 单电池的 P3、P4 阻值均为最小，这同样源于其丰富的三相界面数量。在 1.0~0.1 Hz 范围内的 P5 与气体的吸附解离过程有关，CFO@LY+YSZ 和 CNO@LY+YSZ 单电池的 P5 明显低于 5CCO@LY+YSZ 的；而 P6 (<0.1 Hz) 与电极孔隙的气体扩散过程有关<sup>[30]</sup>，可得出 P6 在 CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 的总极化电阻中分别占 41.0%、50.5%和 67.7%，表明 SOEC 模式下气体(水蒸气、氢气)在电极孔隙中的扩散过程是电解水的速率限制步骤。CNO@LY+YSZ

单电池因 Ni 金属颗粒的析出在一定程度上影响了气体扩散，导致其 P6 阻值最大，但其总极化电阻值仍为最低，这是源于其 P4 值大幅度降低所致。3 种单电池在 SOFC 与 SOEC 模式下的 P4 数值接近，且均按浸渍 CFO、CCO、CNO 的燃料极改性顺序减小，说明浸渍物的修饰改性对燃料极在 SOFC/SOEC 双模式下的催化活性影响是一致的。通过 CNO 的浸渍改性能够明显增强纤维基燃料极对氢气以及水的催化能力，这源于 Ni 纳米颗粒的析出更有利于氢气/水分子的吸附，不仅能够对氢气吸附/解离，还具有较强的与水分子形成活化络合物的倾向，兼具有较强的氢氧化能力和氢还原能力。

表 2 CFO@LY+YSZ、5CCO@LY+YSZ 和 5CNO@LY+YSZ 单电池 DRT 分峰的极化阻抗(850 °C、SOEC 模式)

Table 2 Polarization resistance associated of each DRT peak for 5CFO@LY+YSZ, 5CCO@LY+YSZ and 5CNO@LY+YSZ single cells at 850 °C in SOEC mode

| $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | P1       | P2       | P3       | P4       | P5       | P6       | SUM      |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5CFO@LY+YSZ                      | 0.025 31 | 0.030 45 | 0.131 65 | 0.260 35 | 0.120 50 | 0.402 27 | 0.970 53 |
| 5CCO@LY+YSZ                      | 0.019 51 | 0.021 89 | 0.116 24 | 0.097 49 | 0.206 78 | 0.464 85 | 0.926 76 |
| 5CNO@LY+YSZ                      | 0        | 0.021 31 | 0.069 69 | 0.047 69 | 0.145 04 | 0.596 57 | 0.880 30 |

### 3 结论

1) 通过静电纺丝法直接制得以 LST 为主骨架、YSZ 颗粒分散嵌入所构成的 LST/YSZ 复合纤维，纤维形貌明显，直径均匀(150~200 nm)。采用 CMO (M=Fe、Co、Ni)对 LST/YSZ 复合纤维基燃料极修饰改性，无杂相产生，燃料极呈现出短棒状形貌，浸渍物以颗粒形式(50~80 nm)均匀包裹在纤维表面，加强了燃料极与电解质层间的界面结合。

2) 以 CMO (M=Fe、Co、Ni)@LST/YSZ 为燃料极的单电池，在 SOFC/SOEC 双模式下的催化活性顺序从高到低依次均为 CNO，CCO，CFO。5CNO@LY+YSZ 单电池在 CNO 修饰以及 Ni 纳米颗粒析出的共同作用下，在 850 °C 下的最高功率密度可以达到 342 mW/cm<sup>2</sup>，在 46.8% (体积分数) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>、1.3 V 电解下的电流密度为 0.313 A/cm<sup>2</sup>。

3) 通过 EIS 和 DRT 的综合分析，发现纤维基燃料极经修饰改性能够对中低频段对应的界面电荷转移过程产生显著的影响。使用 CNO 进行纤维表面修饰，通过增加三相界面数量，提高 H<sub>2</sub> 吸附解离速率，易与水分子形成活化络合物，从而显著降低燃料极活化极化，同时具有较强的氢氧化能力和氢还原能力，提升 SOFC/SOEC 双模式下的电性能。

该复合纤维的直接制备以及浸渍修饰改性方法同样适用于其他纤维基电极材料，为 RSOCs 的性能提升提供了一种新思路。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO C H, LI Y F, ZHANG W Q, et al. Heterointerface engineering for enhancing the electrochemical performance of solid oxide cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(1): 53–85.
- [2] 杨志宾, 张盼盼, 雷泽, 等. 可逆固体氧化物电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 56–69.  
YANG Zhibin, ZHANG Panpan, LEI Ze, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 56–69.
- [3] CHENG Z, WANG J H, 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.
- [4] WANG Y, WU C R, ZU B F, et al. Ni migration of Ni-YSZ electrode in solid oxide electrolysis cell: An integrated model study[J]. *J Power Sources*, 2021, 516: 230660.
- [5] BILAL HANIF 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[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132603.
- [6] ZHANG M, DU Z H, ZHANG Y, et al. Progress of perovskites as electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(11): 13081–13095.
- [7] BLENNOW P, HANSEN K K, REINE WALLENBERG L, et al. Effects of Sr/Ti-ratio in SrTiO<sub>3</sub>-based SOFC anodes investigated by the

- use of cone-shaped electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 52(4): 1651–1661.
- [8] 胡潜骏.  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  纳米纤维基复合阳极的电化学性能及稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- HU Qianjun. Study on electrochemical performance and stability of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  nanofiber-based composite anodes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [9] BIN YOO K, PARK B H, CHOI G M. Stability and performance of SOFC with  $\text{SrTiO}_3$ -based anode in  $\text{CH}_4$  fuel[J]. *Solid State Ion*, 2012, 225: 104–107.
- [10] SEAL S, JEYARANJAN A, NEAL C J, et al. Engineered defects in cerium oxides: Tuning chemical reactivity for biomedical, environmental, & energy applications[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(13): 6879–6899.
- [11] LV H F, ZHOU Y J, ZHANG X M, et al. Infiltration of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  nanoparticles on  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  cathode for  $\text{CO}_2$  electroreduction in solid oxide electrolysis cell[J]. *J Energy Chem*, 2019, 35: 71–78.
- [12] 胡兴国, 刘立敏, 钱欣源, 等. 过渡金属 Fe、Mn 掺杂  $\text{CeO}_2$  浸渍改性高温固体氧化物电池 Ni-YSZ 电极的电化学性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(3): 401–411.
- HU Xingguo, LIU Limin, QIAN Xinyuan, et al. *J Ceram*, 2022, 43(3): 401–411.
- [13] SUN X F, WANG S R, WANG Z R, et al. Anode performance of LST-x $\text{CeO}_2$  for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 183(1): 114–117.
- [14] SAVANI C D, IRVINE J T S. La-doped  $\text{SrTiO}_3$  as anode material for IT-SOFC[J]. *Solid State Ion*, 2011, 192(1): 491–493.
- [15] HUANG Z D, ZHAO Z, QI H Y, et al. Enhancing cathode performance for  $\text{CO}_2$  electrolysis with  $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (M=Fe, Co, Ni) catalysts in solid oxide electrolysis cell[J]. *J Energy Chem*, 2020, 40: 46–51.
- [16] ZHANG C L, YU S H. Nanoparticles meet electrospinning: Recent advances and future prospects[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(13): 4423–4448.
- [17] LIU Z X, GU Y Y, BI L. Applications of electrospun nanofibers in solid oxide fuel cells—A review[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 937: 168288.
- [18] ZHANG W W, WANG H C, GUAN K, et al.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{CeO}_2$  heterostructured composite nanofibers as a highly active and robust cathode catalyst for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(30): 26830–26841.
- [19] ZHANG X X, ZHENG Y P, DING Z F, et al. Nanoscale intertwined biphasic nanofiber as active and durable air electrode for solid oxide electrochemical cells[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(23): 8592–8602.
- [20] 常文博. SOFC 钨掺杂钛酸锶阳极材料制备及电极性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- CHANG Wenbo. Study of the preparation and performance of the anode materia La doped  $\text{SrTiO}_3$  for solid oxide fuel cell[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [21] CHOI Y, CHO H J, KIM J, et al. Nanofiber composites as highly active and robust anodes for direct-hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14517–14526.
- [22] XU C M, ZHANG L H, SUN W, et al. Building efficient and durable 3D nanotubes electrode for solid oxide electrolytic cells[J]. *J Power Sources*, 2023, 556: 232479.
- [23] WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 184: 483–499.
- [24] LIU J P, CIUCCI F. The Gaussian process distribution of relaxation times: A machine learning tool for the analysis and prediction of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 331: 135316.
- [25] HOU Y T, WANG L J, BIAN L Z, et al. Excellent electrochemical performance of  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as a symmetric electrode for solid oxide cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(19): 22381–22390.
- [26] JANG D Y, KIM H K, KIM J W, et al. Low-temperature performance of yttria-stabilized zirconia prepared by atomic layer deposition[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 611–618.
- [27] WANG Z H, MENG Y J, SINGH M, et al. Ni/NiO exsolved perovskite  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  for semiconductor-ionic fuel cells: Roles of electrocatalytic activity and physical junctions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(1): 870–881.
- [28] ZHANG Y, SHEN L Y, WANG Y H, et al. Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{1.9}\text{O}_{2-\delta}$  coherent interface[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3495–3505.
- [29] LI Y H, SINGH M, ZHUANG Z C, et al. Efficient reversible  $\text{CO}/\text{CO}_2$  conversion in solid oxide cells with a phase-transformed fuel electrode[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(5): 1114–1126.
- [30] AMAYA-DUEÑAS D M, CHEN G X, WEIDENKAFF A, et al. A-site deficient chromite with *in situ* Ni exsolution as a fuel electrode for solid oxide cells (SOCs)[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(9): 5685–5701.
- [31] LI Z S, PENG M L, ZHANG X X, et al. Preparation of SOFC anodes at lower temperature with boosted electrochemical performance[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(6): 3616–3626.

## Impregnation Modification of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$ -Based Fiber Fuel Electrode for Reversible Solid Oxide Cells

LU Kaizhen<sup>1,3</sup>, WANG Leying<sup>1,3</sup>, LUO Linghong<sup>1,3</sup>, CHENG Liang<sup>2,3</sup>, XU Xu<sup>1,3</sup>, WU Yefan<sup>1,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 3. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Fuel Cell Materials and Devices, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

### Extended Abstract

**Introduction** The development of high-performance fuel electrode materials suitable for reversible operation is crucial for the

application of reversible solid oxide cells (RSOCs). The fuel electrode should have excellent catalytic activity such as hydrogen oxidation reaction and hydrogen evolution reaction in the solid oxide fuel cells/solid oxide electrolysis cells (SOFC/SOEC) dual mode. Conventional Ni-YSZ fuel electrode materials are susceptible to sulfur poisoning when using fuel gas containing sulfur impurities and carbon buildup when using hydrocarbon fuel.  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  perovskite materials have a superior resistance to coking and sulfur poisoning, which is widely used in RSOCs fuel electrodes in recent years. However, the poor ionic conduction and the non-ideal catalytic ability of fuel gas affect the further application of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  fuel electrodes. It is thus necessary for the improvement of the catalytic activity and the electrochemical performance of the fuel electrodes to optimize the microstructure and surface modification. In this paper,  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$  (LST)/YSZ-based fiber fuel electrode by  $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) impregnation modification was prepared, and the effect of impregnation on the electrochemical properties of fiber fuel electrode in SOFC/SOEC dual mode was investigated.

**Methods**  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$  (LST)/YSZ composite fibers were directly prepared by an electrospinning method. In the preparation, stoichiometric amounts of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  were weighed and dissolved with N, n-dimethylformamide (DMF) as a solvent and polyvinylpyrrolidone (PVP) as binder and one-dimensional template. The YSZ suspension was added to the LST precursor solution to obtain the LST/YSZ electrospinning solution for electrospinning. The high catalytic activity of  $\text{Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{CMO}$ ) was loaded on LST/YSZ composite fiber skeleton by an ion impregnation method to prepare the fiber fuel electrode. The electrolyte-supported single cells ( $\text{CMO}@\text{LST}/\text{YSZ}||\text{YSZ}||\text{GDC}||\text{LSCF}/\text{GDC}$ ) were fabricated to evaluate the electrochemical performance of the fiber fuel electrode.

The phase composition of the prepared composite fiber and the fuel electrode after immersion and calcination was determined by X-ray diffraction (XRD). The composite fiber morphology and the cross-section morphology of the tested fuel electrode were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The two-phase distribution of the composite fiber was determined by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The electrochemical performance of the fiber fuel electrodes in SOFC/SOEC dual-mode was tested *via* assembling a single cell. The impedance data were analyzed *via* the distribution of relaxation time (DRT), and the relationship between the microstructure and the electrochemical process was analyzed.

**Results and discussion** The electrospinning solutions with stable spinning are prepared *via* adjusting the LST:YSZ mass ratio. The LST:YSZ with a mass ratio of 6:4 shows a criss-cross fiber morphology and smooth surface with uniform diameters (*i.e.*, 150–200 nm) through the electrospinning and calcination. The composite fibers consist of the LST skeleton with YSZ particles dispersed and embedded, which is prepared directly by electrospinning, thus forming a three-dimensional network of mixed conductor channels with electronic channels as the main path and ionic channels interspersed. The LST:YSZ composite fiber was used to prepare a fuel electrode skeleton, and CMO precursor solution is prepared to impregnate and modify the fuel electrode. Compared with the fiber morphology, the morphology of fiber fuel electrode is smaller in length and diameter, showing a short rod-like morphology. The surface of the fiber is evenly covered by the impregnated CMO nanoparticles (*i.e.*, 50–80 nm), still retaining abundant and interconnected pores. The three-dimensional network fiber electrode is constructed. The impregnate uniformly wraps on the fiber surface to strengthen the interfacial bonding between the fuel electrode and the YSZ transitional layer.

The different impregnation modification has an effect on the catalytic activity of the fuel electrode in SOFC/SOEC dual mode. The fuel electrode using  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  as an impregnate has more Ni nanoparticles exsolution after the testing, effectively increasing the length of the three-phase interface and the active sites for the catalytic reaction. Based on the comprehensive analysis of EIS and DRT, the modified fiber fuel electrode can significantly affect the interfacial charge transfer process corresponding to the middle- and low- frequency. Ni nanoparticles exsolution can adsorb/dissociate hydrogen, and have a tendency to form an activated complex with water molecules, so that the fiber fuel electrode has great hydrogen oxidation capacity and hydrogen reduction capacity.

**Conclusions** LST/YSZ composite fiber with rich connected pores was directly prepared by an electrospinning technique. This fiber had a three-dimensional network hybrid conductor pathway with LST skeleton as the main electronic channel and YSZ particles as ion channel interspersed. The interface bond between the fuel electrode and the electrolyte layer was further enhanced *via* modifying the fuel electrode skeleton with CMO nanoparticles impregnation. The results showed that the fuel electrode with  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  impregnation had a high hydrogen oxidation and reduction capacity. Under the combined action of the impregnation and the precipitation of Ni nanoparticles, the single cell had the maximum power density of  $342 \text{ mW}/\text{cm}^2$  at  $850^\circ\text{C}$ , 3% (in volume fraction)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , and the current density of  $0.313 \text{ A}/\text{cm}^2$  under 46.8%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  for electrolysis at 1.3 V.

**Keywords** reversible solid oxide cells; fuel electrode; composite fiber; impregnation modification; distribution of relaxation times