

掺杂改性 NaYT₂O₄ 增强固体氧化物燃料 电池阳极抗硫中毒性能

渠吉发, 王旭, 张维轩, 张康喆, 熊永恒, 谭文轶

(南京工程学院 环境工程学院, 南京 211167)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种高效的能源转换装置,但是传统镍基阳极面临严重的硫中毒问题。本研究采用固相法制备了层状钙钛矿氧化物 NaYT₂O₄,并通过异价离子掺杂进行改性。Ni 成功进入钙钛矿层后形成 NaYT_{0.95}Ni_{0.05}O₄,掺杂的 Ni 不仅可以调控晶体的生长特性,还可以在还原条件下原位析出。层状钙钛矿中二维分布的碱金属和极性结构带来了优异的化学吸水能力和良好的抗硫中毒能力,材料的吸附氧比例可以借助 Ni 掺杂提升至 64.5%,表现出更加卓越的性能。所得材料作为 SOFC 阳极表现出良好的电催化活性,以 H₂ 为燃料的 SOFC 在 800 °C 的最大功率密度为 183.8 mW·cm⁻²,H₂ 燃料中添加 0.1% H₂S 不仅没有出现明显的毒化现象,最大功率密度还提升了 25.2%,并且 SOFC 能够在更易毒化的 700 °C 稳定工作 40 h,说明掺杂改性层状钙钛矿氧化物可以显著提升阳极的抗硫中毒性能。

关键词: 层状钙钛矿氧化物; 掺杂; 固体氧化物燃料电池; 阳极; 抗硫中毒

中图分类号: TB331; TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)05-0489-08

Enhanced Sulfur-resistance for Solid Oxide Fuel Cells Anode via Doping Modification of NaYT₂O₄

QU Jifa, WANG Xu, ZHANG Weixuan, ZHANG Kangzhe, XIONG Yongheng, TAN Wenyi

(School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Solid oxide fuel cells (SOFCs) are highly efficient energy conversion devices. However, the sulfur poison, which deteriorates traditional Ni-based anodes, restricts commercialization of the technology. Here, layered perovskite oxide NaYT₂O₄ was prepared using solid-state method and modified by partial substitution with different valence ions. Properties of NaYT₂O₄ before and after doping were systematically studied. Ni was doped into the perovskite layer and contributed to forming NaYT_{0.95}Ni_{0.05}O₄, which regulated growth characteristics of the crystal and *in-situ* exsolved in reduction conditions. Two-dimensional distribution of alkali metals and polar structures in the material provides advantages, including excellent chemical water absorption capacity and good sulfur-resistance. With an increased chemisorbed oxygen species of 64.5%, Ni-doped material becomes more outstanding. SOFC with NaYT_{0.95}Ni_{0.05}O₄ as composite anode showed superior electrocatalytic activity. The peak power density reached 183.8 mW·cm⁻² at 800 °C

收稿日期: 2024-11-04; 收到修改稿日期: 2025-01-14; 网络出版日期: 2025-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(51678291); 江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(21KJB530012, 23KJA610003)
National Natural Science Foundation of China (51678291); Basic Science (Natural Science) Research in Higher Education in Jiangsu Province (21KJB530012, 23KJA610003)

作者简介: 渠吉发(1990-), 男, 博士. E-mail: qujifa@njit.edu.cn

QU Jifa (1990-), male, PhD. E-mail: qujifa@njit.edu.cn

通信作者: 谭文轶, 教授. E-mail: twy@njit.edu.cn

TAN Wenyi, professor. E-mail: twy@njit.edu.cn

with H₂ as fuel. Furthermore, the power density increased by 25.2% with an addition of 0.1% H₂S in H₂. The modified cell could work stably even at 700 °C, a more toxic condition, for 40 h without significant poisoning effect. These results indicate that the modified layered perovskite oxides are excellent sulfur-resistance anodes.

Key words: layered perovskite oxide; doping; solid oxide fuel cell; anode; sulfur-resistance

人类社会的快速发展伴随着持续增长的能源需求,而过度使用化石燃料带来了严重的环境问题,开发与利用可再生能源有望从根本上解决该问题^[1]。SOFCs 可以高效地直接将化学能转换成电能,并且具有燃料可选范围广、无需贵金属等优点,受到了广泛关注^[2-4]。但是 SOFCs 目前仍面临一些问题需要解决,如以沼气为代表的可再生燃料气中常含有浓度较高的硫化物,体积分数为 0.005%的 H₂S 便可对最先进的 Ni 基阳极产生不可逆的毒化作用^[5]。虽然现有技术可以基本去除硫化物,但大大增加了发电成本,因此亟需开发抗硫中毒能力优异的高活性阳极^[2, 6]。

近年来,具有丰富物化性质的钙钛矿类氧化物(如 ABO₃ 型单钙钛矿)受到了广泛关注^[7]。其材料框架中活性阳离子的氧化还原电对可以接受或提供电化学反应所需的电子,晶格氧可以促进 Mars-van Krevelen 催化氧化过程,表现出良好的电催化活性,结合其良好的离子、电子传导能力,常被用于不同的催化反应^[8-9]。钙钛矿常具有一定的氧空穴,当其含碱性组分时,材料可以吸附水并解决硫中毒问题^[10-11]。此外,由于钙钛矿氧化物具有优异的结构稳定性,其 A 位或 B 位金属可以掺杂半径不同的外源离子,从而产生晶体畸变甚至调控氧空穴浓度,改变宿主阳离子的价态和氧化还原能,最终表现出更加丰富多变的物化性质^[12]。Ruddlesden-Popper(RP)型层状钙钛矿氧化物属于衍生钙钛矿,分子式表示为 A_{n+1}B_nO_{3n+1} 或 AO(ABO₃)_n(n=1、2、3...)。该类材料可以理解为岩盐(AO)层和钙钛矿(ABO₃)层沿着 c 轴交替排布,一般 A 位是碱金属、碱土或稀土金属离子, B 位是过渡金属离子,如 La₂NiO_{4+δ}、La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4+δ}、Sr₃Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{7-δ} 等^[13-15]。层状钙钛矿氧化物不仅具有单钙钛矿的特性,其有序(layered)的层状结构还带来了更加丰富多变的离子晶位、更高的结构可调性、更加灵活的氧化化学计量比等特性,被广泛用于氧还原/析出、氢析出、氮还原、二氧化碳转化等反应^[16-17]。n=1 的层状钙钛矿具有最稳定的结构和优异的抗硫中毒能力^[17]。

相较于传统镍基阳极,多数钙钛矿类化合物的催化活性略显不足,利用其可掺杂的特性开发新型

催化剂是一种高效提升催化活性的策略,如制备具有丰富氧空穴的层状钙钛矿氧化物或开发可原位析出高活性纳米颗粒的复合催化剂^[17-18]。掺杂外源离子可以调控氧空穴的浓度,影响活性离子的氧化还原能和相对位置,改变 O²⁻ 传导能力,最终提高催化反应速率^[9, 19]。Sandoval 等^[20]使用 La_xSr_{2-x}MnO_{4±δ} 作为对称燃料电池的电极材料,证实 0.25≤x≤0.6 时材料在氧化还原条件下均具有稳定的 I4/mmm 结构,还原气氛中[MO₆]八面体沿着 c 轴方向变形,并在钙钛矿层的赤道氧位置形成大量空穴,x=0.5 时表现出优异的电催化活性和最高的电子电导率。Jaiswal 等^[9]证实二维有序的 NaYTio₄ 可以产生化学吸附的水,部分取代岩盐层中的 Na 或 Y,使 TiO₆ 正八面体发生畸变或拉长,改变层状钙钛矿的内电场,显著提升析氢反应(HER)速率。Kim 等^[21]使用 SrGdNi_{0.2}Mn_{0.8}O_{4±δ} 作为 SOFCs 阳极,验证了钙钛矿层 B 位金属取代的可行性,并得到了原位析出的 Ni 纳米颗粒,在保留优异氧化还原稳定性的同时显著提升了电催化活性。因此,通过合理设计可以在不破坏层状钙钛矿氧化物结构的情况下引入高活性过渡金属,调控氧空穴浓度和促进高活性金属原位析出,改变反应物的吸附和脱附特性,最终得到稳定性和催化活性兼顾的新型催化剂。

本研究以具有 RP 结构的 NaYTio₄ 为母体,利用其二维分布的碱金属、极性结构产生的吸水能力和可调控的晶体结构解决 SOFCs 的硫中毒问题。使用固相法制备了掺杂 Ni 和 Co 的复合材料,并通过多种表征手段分析掺杂对材料晶体结构、微观形貌、还原特性、离子价态、氧空穴浓度等的影响,探究其作为 SOFCs 阳极的可行性及在 0.1% H₂S-H₂ 中的稳定性,最后基于实验结果深入探讨了该类材料催化活性和抗硫中毒能力的机理。

1 实验方法

1.1 粉体制备

采用固相法制备 NaYTio₄(NYTO)、NaYTio_{0.95}Ni_{0.05}O₄(NYTNO) 和 NaYTio_{0.95}Co_{0.05}O₄(NYTCO)。根据化学计量比分别称取相应质量的

Na₂CO₃、Y₂O₃、TiO₂、NiO 和 CoO, 其中 Na₂CO₃ 过量 20%(质量分数)用于弥补高温焙烧过程的热损失, Y₂O₃ 在 120 °C 马弗炉中处理 1 h 以去除杂质。采用适量乙醇为分散剂, 将上述原料以 400 r/min 速率球磨 2 h。所得前驱体烘干后在 1000 °C 焙烧 2 h, 得到所需材料。

1.2 电池制备

使用 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ}(SDC)电解质作为支撑体制备电池, 电解质厚度约 300 μm; 按层状钙钛矿与 SDC 质量比 7:3 制备阳极浆料, 通过喷涂法涂覆至电解质一侧, 于 1000 °C 焙烧 2 h。按 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF): SDC=7:3(质量比)制备复合阴极, 通过喷涂法涂覆至电解质另一侧, 于 1000 °C 焙烧 2 h。最终得到有效面积为 0.45 cm² 的 NYTO(NYTNO)/SDC|SDC|LSCF/SDC 电池。

1.3 表征和测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku, SmartLab, Cu-Kα 辐射源)测试材料的晶体结构。采用扫描电子显微镜(SEM, 国仪量子, SEM4000)观察不同材料的微观形貌。采用能谱仪(EDS, Oxford, Xplore 30)测试元素分布图。取 0.10 g 材料, 采用全自动程序升温化学吸附分析仪(Micromeritics, AUTOCHEM II 2920)进行氢气程序升温还原(H₂-TPR)和水程序升温脱附(H₂O-TPD)测试, 升温速率 10 °C/min, TPR 的还原气为 30 mL/min 的 10% H₂-Ar。TPD 测试前先还原复合材料, 然后在 50 °C 使用 3% H₂O-He 处理 1 h, 最后使用 30 mL/min 的 He 吹扫程序升温。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo, Nicolet iS20)定性分析材料还原态的化学键, 测试前进行吸水处理。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Kratos, AXIS-Ultra DLD)研究材料表面各元素的化学状态。采用电化学工作站(SourceMeter, Keithley 2460)测试电池的电化学性能和抗硫中毒能力。采用电化学综

合测试仪(Solartron 1260A/1287A)分析电化学阻抗, 电池阴极直接使用静态空气, 阳极使用 80 mL/min 的 H₂ 或 0.1% H₂S-H₂ 为燃料, 测试前电池阳极在 800 °C、H₂ 条件下还原 30 min。

材料的其余测试方法见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 掺杂对材料晶体结构的影响

首先通过 XRD 测试探究层状钙钛矿氧化物中 Ti 掺杂 Ni 和 Co 的可行性。图 1(a)是三种样品经高温焙烧后的 XRD 图谱, 其中 NYTO 与 JCPDS #50-0022 完全对应, 说明使用固相法在 1000 °C 焙烧 2 h 可以得到正方晶系的层状钙钛矿氧化物(Pbcm 空间群)。掺杂 Ni 和 Co 后, 2θ=29.20°处的衍射峰相对强度增加, 说明有少量 Y₂O₃ 杂质存在。晶体的(001)晶面衍射峰相对强度发生明显变化, 并且掺杂 Ni 使半高宽增大。这说明掺杂对晶体生长有调控作用, 掺杂 Ni 可以得到晶粒更小的材料。掺杂改性后(113)和(200)等晶面衍射峰向高角度偏移, 说明晶面间距变小, 这可能是由于晶体内部产生了晶体缺陷或更多氧空穴。此外, 图谱中没有出现 NiO、CoO 以及过量 Na₂CO₃ 的衍射峰, 这可能是由于其过度分散, 且含量低于 XRD 的检测下限, 但晶胞参数的变化说明部分掺杂离子进入了层状钙钛矿氧化物晶格。

图 1(b)是三种粉体还原后的 XRD 图谱, 可以看出 NYTO 的衍射峰明显向低角度偏移, 这是因为还原后部分元素价态降低, 如 Ti⁴⁺ 还原成 Ti³⁺, 离子半径增大导致晶胞体积增大^[9]。NYTNO 在 2θ=44.59° 和 51.85° 处的衍射峰相对强度略有增加, 对应于产生的 Ni 单质衍射峰。此外, 相比还原前, 晶胞仅有微弱变化, 这是因为晶格中的 Ni 被还原成金属单质,

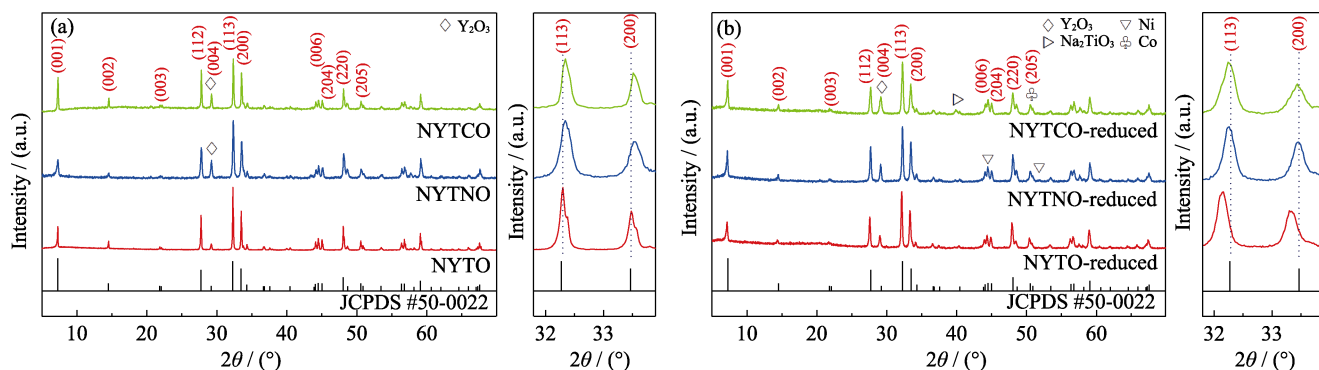


图1 NYTO、NYTNO 和 NYTCO (a)还原前和(b) 800 °C H₂ 还原 30 min 后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of NYTO, NYTNO and NYTCO (a) before and (b) after reduction in H₂ at 800 °C for 30 min

层状钙钛矿中产生的金属缺位抵消了增大的 Ti^{3+} 离子半径, 最终导致晶胞参数小于还原态的 NYTO。NYTCO 在 $2\theta=40.42^\circ$ 处的衍射峰相对强度变大, 可能对应于产生的杂相 Na_2TiO_3 , 并且 $2\theta=28.94^\circ$ 处的 (004) 晶面衍射峰相对强度明显增加, 说明还原条件破坏了部分结构, 产生了更多的 Y_2O_3 。

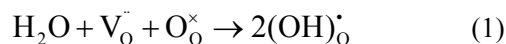
2.2 材料的基础物化特性

图 2 是三种材料还原前后的 SEM 照片, 可以看出掺杂 Ni 和 Co 对材料的微观形貌有显著影响。NYTO 还原前为形状不规则的颗粒, 掺杂 Ni 产生了明显的片状形貌, 掺杂 Co 使片状形貌更加明显。掺杂 Ni 和 Co 的材料均有少量针刺状物质, 可能是残留的含 Na 化合物。NYTO 还原后展现出层状钙钛矿氧化物特征, 具有明显的片状结构, 厚度分布区间较大, 但平面直径均小于 $3\ \mu\text{m}$ 。掺杂材料的片状结构面积更大, 且厚度较为集中, 约为 $0.8\ \mu\text{m}$, 说明掺杂可以改变晶体生长的择优取向, 有利于改善材料的催化活性^[22]。NYTNO 中没有观察到明显的小颗粒, 可能是 Ni 单质太少且高度分散, 不足以生成明显的颗粒。NYTCO 中分散的小颗粒可能对应于 XRD 图谱中的杂相 Na_2TiO_3 。

可原位析出的过渡金属对 SOFCs 阳极的催化活性有显著的积极影响, 为了研究并调控材料的还原特性和掺杂元素与层状钙钛矿氧化物基体之间的相互作用力, 进行了 H_2 -TPR 测试, 结果如图 3(a) 所示。NYTO 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 以上有多个还原峰, 对应于 Ti^{4+} 还

原成 Ti^{3+} , 这与 XRD 结果一致。NYTCO 在 $386.5\ ^\circ\text{C}$ 的还原峰对应于分散的 CoO ^[23], 说明 Co 更多以独立形式存在。NYTCO 高温段的还原峰积分面积与 NYTO 相近, 结合 XRD 结果可知该过程包含层状钙钛矿氧化物的分解。NYTNO 在 $425.1\ ^\circ\text{C}$ 有明显的 NiO 还原峰^[24], 说明有少量 Ni 独立存在, 且与基体相互作用力较弱。 $627.7\ ^\circ\text{C}$ 处的还原峰对应晶格 Ni 的析出过程^[25], 峰强度微弱证实析出的 Ni 较少, 因此 SEM 照片中并没有出现明显的纳米颗粒。高温段的还原峰面积相对于 NYTO 减小了 28.6%, 说明晶体内部有一定量的氧空穴, 限制了 Ti^{4+} 向 Ti^{3+} 的转变。上述结果说明掺杂适量 Ni 可以稳定层状钙钛矿氧化物中 Ti 的价态, 增加氧空穴浓度, 并且能够原位析出高活性 Ni。

一般认为, H_2O -TPD 曲线中 $200\ ^\circ\text{C}$ 以下对应于分子态水的脱附, $200\ ^\circ\text{C}$ 以上对应于 $-\text{OH}$ 的解离脱附^[26-27]。图 3(b) 中三种材料还原后均具有一定的储水能力, 这归因于材料中 $[\text{NaO}]^-$ 和 $[\text{YTiO}_3]^+$ 交替排布, 形成了极性层状结构, 其可以吸附极性水分子。吸附水分子与晶格氧、氧空穴发生如式(1)所示的吸附反应, 实现水分子的化学储存。NYTNO 高温段脱附峰与 NYTO 相近, 说明部分取代没有产生过多不利影响。虽然 NYTCO 的储水能力明显更强, 但主要为弱吸附, 对抗硫中毒能力贡献较小。综合上述结果, Ni 取代是更好的选择。



材料的本征特性对制备 SOFCs 有较大影响, 耐热性和在 CO_2 中的稳定性如图 S1 所示。经 $800\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 40 h 或在含 10% CO_2 的气氛中处理 30 min 后 NYTO 和 NYTNO 相结构完全没有变化, 说明材料具有优异的热稳定性。电极和电解质须有相近的热膨胀系数, 图 S2 为两种材料的热膨胀曲线。在 $200\sim 700\ ^\circ\text{C}$ 之间, 两种材料的热膨胀系数分别为 12.13×10^{-6} 和 $13.24\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$, 与 SDC 电解质接近, 说明复合阳极与电解质之间的应力可忽略不计^[28]。电导率是电子和离子传递能力的体现, 图 S3 是两种材料在不同气氛中的电导率。在 H_2 气氛中, 随着温度从 $600\ ^\circ\text{C}$ 升高到 $800\ ^\circ\text{C}$, NYTNO 的电导率从 $2.66\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增加到 $15.54\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这可能是因为析出的 Ni 单质形成了电子传输通道, 并且析出产生的缺位促进了 O^{2-} 的传输。此外, 当 H_2 中添加 3% 的 H_2O 或 0.1% 的 H_2S 时, 材料的导电能力略有不同, 这是因为 H_2O 和 H_2S 能够显著影响层状钙钛矿的氧空穴浓度, 从而改变材料的复合导电能力。烧结活性会影响阳极和电解质的匹配度, 测试发现两种材

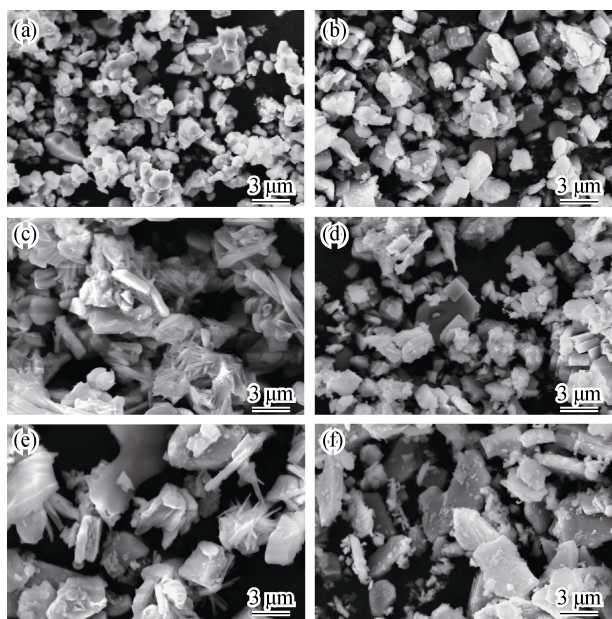
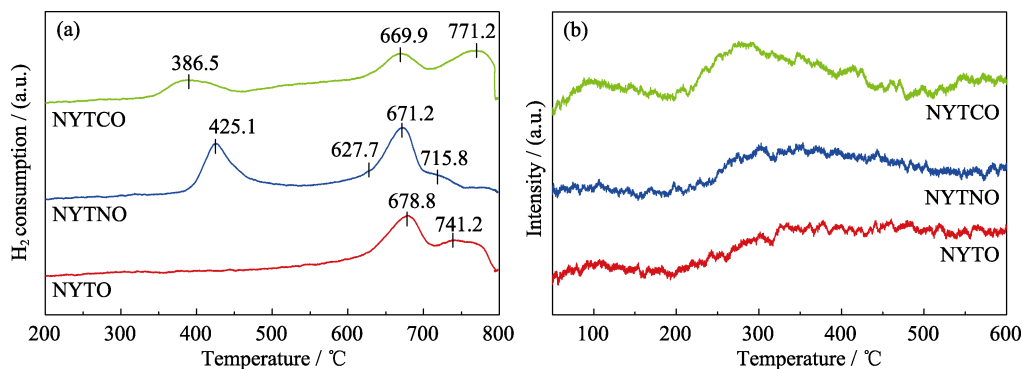


图 2 (a, b) NYTO、(c, d) NYTNO 和(e, f) NYTCO (a, c, e) 还原前和(b, d, f)还原后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of (a, b) NYTO, (c, d) NYTNO and (e, f) NYTCO (a, c, e) before and (b, d, f) after reduction

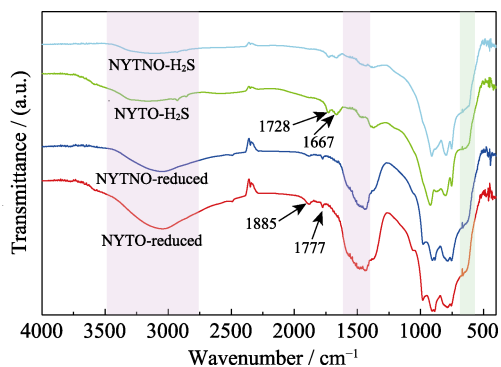
图3 NYTO、NYTNO 和 NYTCO 的(a) H₂-TPR 和(b) H₂O-TPD 曲线Fig. 3 (a) H₂-TPR and (b) H₂O-TPD curves of NYTO, NYTNO and NYTCO

料在 1000 °C 的收缩率分别为 12.93% 和 10.00%，说明使用喷涂法制备电池具有较高的可行性，并且掺杂 Ni 使得匹配度更高。

2.3 层状钙钛矿氧化物的化学键及元素状态

为了确认新型层状钙钛矿氧化物的化学键以及用于抗硫中毒 SOFCs 阳极的可行性，通过 FT-IR 谱图对比了 NYTO 和 NYTNO 两种材料还原后和使用 0.1% H₂S-H₂ 处理后的吸水能力，结果如图 4 所示。还原后的材料在 3500~2750 cm⁻¹ 和 1610 cm⁻¹ 附近有显著的吸收峰，分别对应 O-H 的拉伸振动和弯曲振动^[29-30]，这与 H₂O-TPD 结果一致。相对于普通吸附，O-H 存在红移，可能是吸附的水分子过多，相邻分子存在氢键或层状结构降低了 O-H 的伸缩振动频率^[31]。1400 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于化学吸附的氧或暴露空气中产生的碳酸盐。小于 1000 cm⁻¹ 的吸收峰是 Ti-O 和 Ti-OH 的典型振动^[29]。还原后的材料进一步使用 0.1% H₂S-H₂ 处理 30 min，O-H 的吸收峰发生明显变化，说明 H₂S 与 H₂O 存在竞争吸附。在 1885 和 1777 cm⁻¹ 处的弱吸收峰红移至 1728 和 1667 cm⁻¹，Ti-O 在 919.8 cm⁻¹ 处的吸收峰偏移至 912.6 cm⁻¹，说明少量 S 进入氧晶格或氧空穴，导致部分 Ti-O 或 La-O 的吸收特性产生变化^[32]。没有观察到 S-S 拉伸振动对应的吸收峰(600 cm⁻¹)^[33]，说明处理过程没有生成沉积 S 单质。上述结果说明层状钙钛矿化合物对 H₂S 有较强的吸附和催化作用，可以在 0.1% H₂S-H₂ 中稳定存在，并产生对催化活性有积极作用的晶格 S。

图 5(a) 是 NYTNO 还原前后的 O1s XPS 谱图。对于钙钛矿氧化物，528.9 eV 附近为晶格氧，531.1 eV 附近为吸附氧，吸附氧信号一般对应于氧空穴^[9, 19]。通过积分 XPS 谱图的峰面积，可以算出还原前后吸附氧的占比分别为 56.4% 和 64.5%，说明层状钙钛矿氧化物具有较高浓度的氧空穴，掺杂 Ni 可以使氧空穴浓度进一步增加。高浓度的氧空穴是化学吸附

图4 NYTO 和 NYTNO 还原和 H₂S 处理后的 FT-IR 谱图Fig. 4 FT-IR spectra of NYTO and NYTNO after reduction and H₂S treatment

水的基础之一，可以提高催化剂的催化活性和抗硫中毒能力。图 5(b) 是 NYTNO 还原前后的 Ni2p XPS 谱图，还原前几乎观察不到 Ni 信号，这可能是因为 Ni 含量低于设备检测下限。而还原后可以看到明显的 Ni2p_{3/2} 峰^[34]，说明还原过程使 Ni 在材料表面出现了一定程度的团聚，这与 H₂-TPR 结果一致。图 6 是 NYTNO 还原后的 EDS 元素分布图，可以看出 Na、Y、Ti 均匀分布，虽然 Ni 的信号较弱，但仍能确认 Ni 元素存在于材料的表面。

2.4 复合阳极材料的物相和微观形貌

图 7(a) 为 NYTNO 和 SDC 按质量比 7:3 混合并经 1000 °C 焙烧 2 h 后的 XRD 图谱。复合材料没有产生新的衍射峰，说明两种材料有很好的化学兼容性。图 7(b) 为全电池截面的 SEM 照片，复合阳极与 SDC 电解质接触紧密，阳极、电解质、阴极的厚度分别为 30、320 和 34 μm，说明直接喷涂 NYTNO/SDC 复合材料作为 SOFCs 阳极具有较高的可行性。

2.5 复合阳极 SOFCs 的电化学性能

图 8(a~c) 为 NYTO 和 NYTNO 复合阳极 SOFCs 在不同条件下的电流-电压-能量密度(I-V-P) 曲线。NYTO 复合阳极 SOFC 表现良好，在 800 °C 的 H₂ 中开路电压为 0.764 V，与已报道的 SDC 电解质支

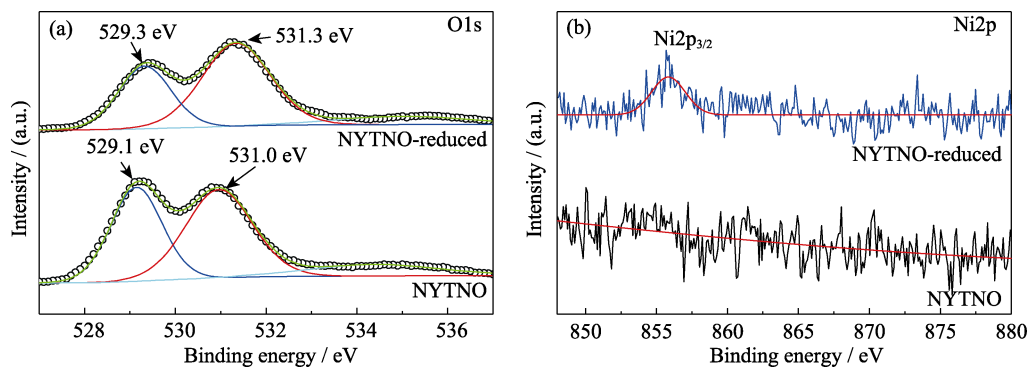


图 5 NYTNO 还原前后的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of NYTNO before and after reduction

(a) O 1s; (b) Ni 2p

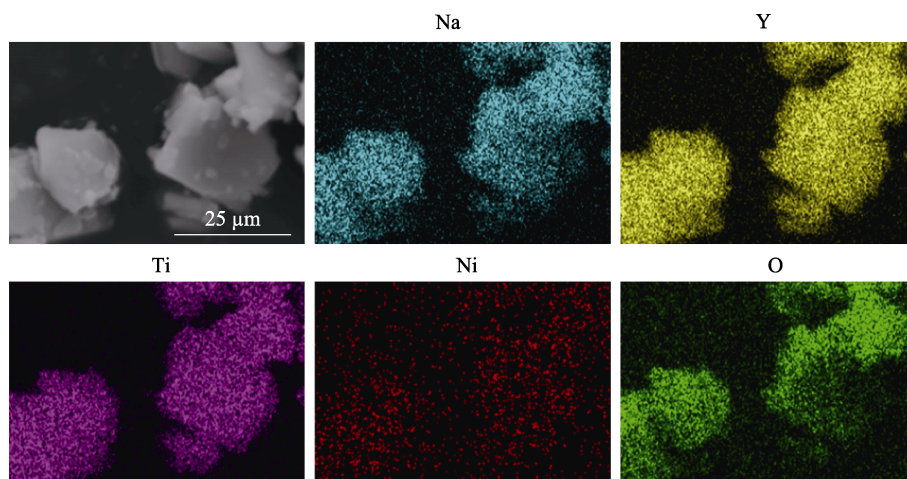


图 6 NYTNO 还原后的 EDS 元素分布图

Fig. 6 EDS elemental mappings of NYTNO after reduction

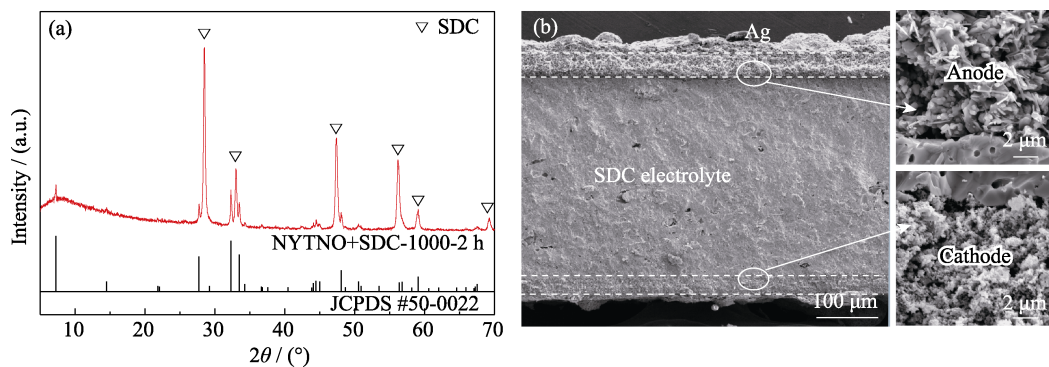


图 7 (a) NYTNO 和 SDC 混合物经 1000 °C 焙烧 2 h 后的 XRD 图谱; (b) 全电池截面的 SEM 照片

Fig. 7 (a) XRD pattern of NYTNO and SDC mixture sintered at 1000 °C for 2 h;

(b) Cross-sectional SEM images of fuel cell

撑电池数值接近^[35], 电池最大功率密度可达 $173.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明直接喷涂的层状钙钛矿氧化物可以用做 SOFCs 阳极。NYTNO 复合阳极 SOFC 的最大功率密度提升至 $183.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 说明 Ni 掺杂改性可以提升阳极对 H_2 的电催化活性。当使用 0.1% $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 为燃料时, SOFC 的最大功率密度显著增大, 800 °C 时为 $230.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 相比 H_2 燃料提升 25.2%,

说明硫化物反而可以提升层状钙钛矿氧化物的电催化能力, 这是因为化学吸附的硫化物可以促进 H_2 分子分解。除了优异的电催化活性, NYTNO 阳极还表现出良好的抗硫中毒能力。如图 8(c) 所示, 随着工作温度降低, SOFC 的开路电压略有下降, 但是最大功率密度并没有显著下降, 说明 H_2S 对电极的负面影响极小。

图 8(d)为两种电池在 800 °C 以 H₂ 和 0.1% H₂S-H₂ 为燃料时的电化学阻抗谱(EIS)图谱, 其中曲线与阻抗实轴的第一个交点代表欧姆阻抗, 两个交点的差值代表极化阻抗。可以看出燃料中添加 H₂S 后极化阻抗均显著降低, 证实高浓度的 H₂S 不仅没有对阳极产生毒化作用, 反而可以促进电化学过程。NYTNO 复合阳极 SOFC 以 0.1% H₂S-H₂ 为燃料时的欧姆阻抗略有增加, 这可能是因为独立的 Ni 单质受到毒化, 但是电池的总阻抗降低, 说明添加 0.05(摩尔分数)Ni 有更多的积极影响。

为了准确验证改性复合阳极的抗硫中毒能力, 对两种 SOFCs 在 0.1% H₂S-H₂ 中进行了稳定性测试, 测试温度为更易毒化的 700 °C, 电流密度为

150 mA·cm⁻², 结果如图 9(a)所示。NYTO 复合阳极 SOFC 的电压缓慢降低, 说明二维有序的碱金属、极性层状结构可以获得较好的抗硫中毒能力。NYTNO 为阳极时 SOFC 的电压曲线仅在前 10 h 有少许降低, 后续的 30 h 则保持稳定, 说明掺杂 Ni 增加的氧空穴进一步提升了抗硫中毒能力, 可以耐受 0.1% 的 H₂S, 被吸附的 H₂S 可以更快地转化为 SO₂。图 9(b)是 NYTNO 复合阳极 SOFC 在抗硫中毒能力测试前后的 EIS 图谱。测试 40 h 后电池的欧姆阻抗略有降低, 这是因为硫化物可以提高部分材料的电导率。而电池的极化阻抗有所增大, 结合稳定性测试后仅微弱烧结的微观形貌(图 S4), 说明 NYTNO 复合阳极具有优异的抗硫中毒能力和热稳定性。

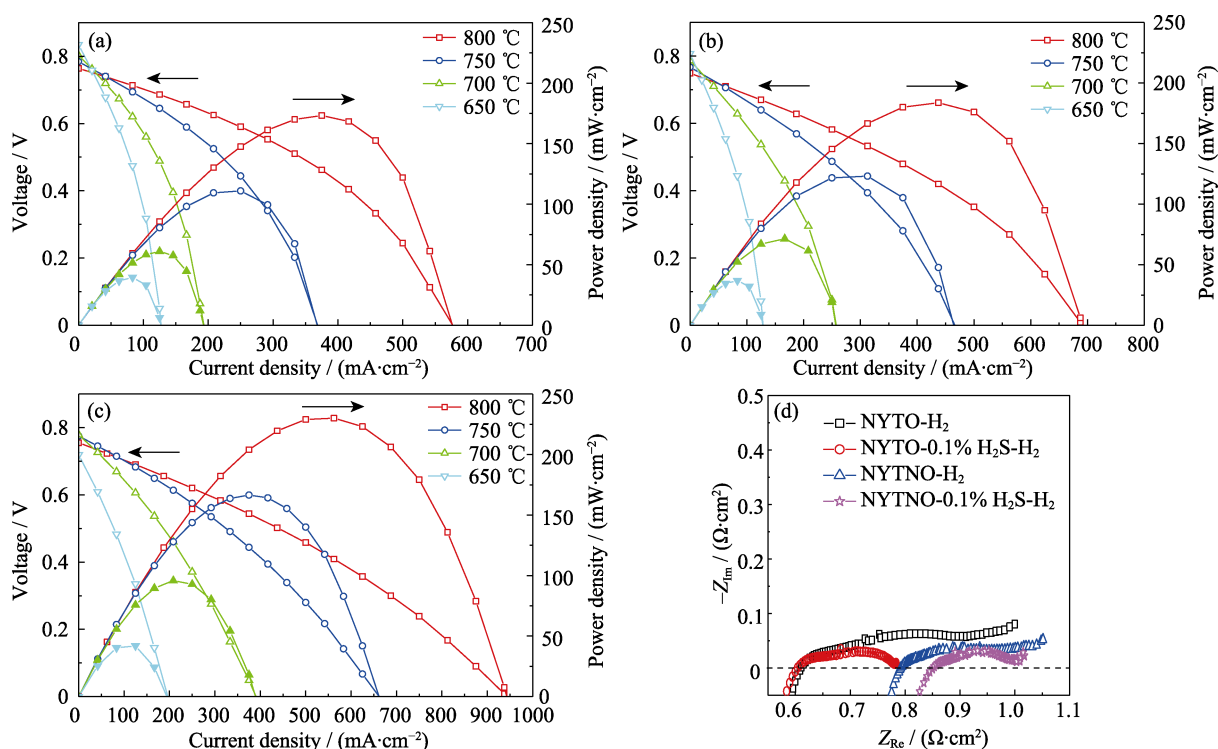


图 8 (a~c) 电池的 I - V - P 曲线; (d) 两种电池在 800 °C 分别以 H₂ 和 0.1% H₂S-H₂ 为燃料的 EIS 图谱

Fig. 8 (a-c) I - V - P curves of the cells; (d) EIS spectra of the cells with H₂ and 0.1% H₂S-H₂ as fuel at 800 °C
(a) NYTO anode and H₂ fuel; (b) NYTNO anode and H₂ fuel; (c) NYTNO anode and 0.1% H₂S-H₂ fuel

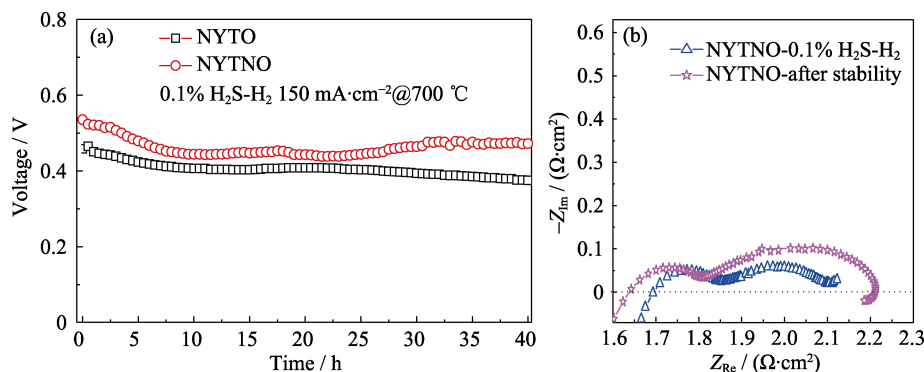


图 9 (a) NYTO 和 NYTNO 复合阳极 SOFCs 在 0.1% H₂S-H₂ 中的稳定性测试; (b) NYTNO 稳定性测试前后的 EIS 图谱

Fig. 9 (a) Durability test of SOFCs with NYTO and NYTNO as anodes in 0.1% H₂S-H₂;
(b) EIS spectra of NYTNO before and after stability test

3 结论

本研究开发了一种 RP 型 SOFCs 阳极, 所得材料可以通过掺杂异价离子实现改性, 改性后的复合材料表现出优异的电催化活性和抗硫中毒能力, 为 SOFCs 的发展提供了重要参考。具体结论如下。

1) 本研究使用固相法制备了具有二维分布碱金属和极性层状结构的 NYTO 和 NYTNO, 合适的掺杂元素进入层状钙钛矿氧化物晶格后可以调控晶体生长的择优取向。

2) 掺杂改性的 NYTNO 在还原条件下具有稳定的晶体结构, 可以原位析出 Ni, 并将层状钙钛矿的吸附氧比例提升至 64.5%。此外, 碱金属、极性层状结构和丰富的氧空穴可以吸附大量 H₂O 和 H₂S, 展现出 SOFCs 抗硫中毒阳极的重要特性。

3) NYTO 作为 SOFC 阳极具有良好的电化学性能和抗硫中毒能力, 掺杂 Ni 可以进一步提升电池的综合性能。借助进入晶格的 S, NYTNO 复合阳极 SOFC 在 800 °C 的最大功率密度提升至 230.1 mW·cm⁻², 比在纯 H₂ 中高 25.2%, 并且该电池可以在 700 °C 的 0.1% H₂S-H₂ 燃料中稳定工作 40 h, 没有出现硫中毒现象。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240459> 查看。

参考文献:

- [1] SHI H, TANG J, YU W, *et al.* Advances in power generation from ammonia via electrocatalytic oxidation in direct ammonia fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **488**: 150896.
- [2] SHAO Z, NI M. Fuel cells: materials needs and advances. *MRS Bulletin*, 2024, **49**: 451.
- [3] 魏康伟, 晏琳瑶, 郭志国, 等. 甲烷基固体氧化物燃料电池阳极的催化重整研究进展. *硅酸盐学报*, 2024, **52**(10): 3338.
- [4] SHI H G, LI Q J, TAN W Y, *et al.* Solid oxide fuel cells in combination with biomass gasification for electric power generation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, **28**(4): 1156.
- [5] LEE H S, LEE H M, PARK J Y, *et al.* Degradation behavior of Ni-YSZ anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) as a function of H₂S concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(49): 22511.
- [6] HANIF M A, IBRAHIM N, JALIL A A. Sulfur dioxide removal: an overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(22): 27515.
- [7] XIA C G, LI Z Q, WANG S Y, *et al.* Recent progress on efficient perovskite ceramic anodes for high-performing solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **62**: 331.
- [8] LIU X, QI H, WEN H, *et al.* Enhancing electrochemical performance and sulfur tolerance of Ni-based anodes coated by SrTi_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{0.3-x}O_{3-δ} perovskite with nano-nickel for solid oxide fuel cells. *Fuel*, 2023, **350**: 128853.
- [9] JAISWAL S, MONDAL R, KUSHWAHA V, *et al.* Tuning of redox energy of transition-metal ions through the utilization of interlayer potentials in layered perovskites: development of a titanium-based superior HER catalyst in an acidic medium. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, **6**(14): 7323.
- [10] SONG Y, WANG W, GE L, *et al.* Rational design of a water-storable hierarchical architecture decorated with amorphous barium oxide and nickel nanoparticles as a solid oxide fuel cell anode with excellent sulfur tolerance. *Advanced Science*, 2017, **4**(11): 1700337.
- [11] KIM J H, CHERN Z Y, YOO S, *et al.* Unraveling the mechanism of water-mediated sulfur tolerance via operando surface-enhanced raman spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **12**(2): 2370.
- [12] ZHENG H, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Perovskites with enriched oxygen vacancies as a family of electrocatalysts for efficient nitrate reduction to ammonia. *Small*, 2022, **19**(5): 2205625.
- [13] YANG G, SU C, RAN R, *et al.* Advanced symmetric solid oxide fuel cell with an infiltrated K₂NiF₄-type La₂NiO₄ electrode. *Energy & Fuels*, 2013, **28**(1): 356.
- [14] SANDOVAL M V, CARDENAS C, CAPOEN E, *et al.* Performance of La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4±δ} Ruddlesden-Popper manganite as electrode material for symmetrical solid oxide fuel cells. Part B. The hydrogen oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 2020, **353**: 136494.
- [15] ZHANG X, TONG Y, LIU T, *et al.* Robust Ruddlesden-Popper phase Sr₃Fe_{1.3}Mo_{0.5}Ni_{0.2}O_{7-δ} decorated with *in-situ* exsolved Ni nanoparticles as an efficient anode for hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells. *SusMat*, 2022, **2**(4): 487.
- [16] RICCIARDULLI A G, YANG S, SMET J H, *et al.* Emerging perovskite monolayers. *Nature Materials*, 2021, **20**(10): 1325.
- [17] XU X, PAN Y, ZHONG Y, *et al.* Ruddlesden-Popper perovskites in electrocatalysis. *Materials Horizons*, 2020, **7**(10): 2519.
- [18] 刘思成, 宗鹏飞, 王仲尧, 等. 析出型纳米颗粒 SOFC 稀土钙钛矿阳极催化材料研究进展. *中国稀土学报*, 2024, **42**(5): 816.
- [19] ZHENG X, LI B, SHEN L, *et al.* Oxygen vacancies engineering of Fe doped LaCoO₃ perovskite catalysts for efficient H₂S selective oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **329**: 122526.
- [20] SANDOVAL M V, PIROVANO C, CAPOEN E, *et al.* In-depth study of the Ruddlesden-Popper La₃Sr_{2-x}MnO_{4±δ} family as possible electrode materials for symmetrical SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(34): 21930.
- [21] KIM K J, RATH M K, KWAK H H, *et al.* A highly active and redox-stable SrGdNi_{0.2}Mn_{0.8}O_{4±δ} anode with *in situ* exsolution of nanocatalysts. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(2): 1172.
- [22] ZHAO Y, ZHU Y, ZHU J, *et al.* Atomic-resolution investigation of structural transformation caused by oxygen vacancy in La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+δ} titanate layer perovskite ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **104**: 172.
- [23] 赵秋娜, 罗明生, 刘清龙, 等. 树枝状介孔二氧化硅纳米球负载氧化钴催化剂催化氧化甲苯. *石油学报(石油加工)*, 2022, **38**(5): 1052.
- [24] WU M, YU H, NI J, *et al.* Coke-resistant ferrite anode decorated with *in-situ* exsolved ceria for carbonaceous fuel oxidation. *Journal of Power Sources*, 2022, **552**: 232266.
- [25] JIANG H, LIANG Z, QIU H, *et al.* A high-performance and durable direct-ammonia symmetrical solid oxide fuel cell with nano La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ni_{0.2}Mo_{0.1}O_{3-δ}-decorated doped ceria electrode. *Nanomaterials*, 2024, **14**(8): 673.
- [26] ZHANG L, MENG M, WANG X, *et al.* A series of copper-free ternary oxide catalysts ZnAlCe_x used for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming. *Journal of Power Sources*, 2014, **268**: 331.
- [27] DE OLIVEIRA L H, MENEGUIN J G, PEREIRA M V, *et al.* H₂S adsorption on NaY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **284**: 247.
- [28] PAN J L, MA G J, SONG L M, *et al.* High stability/catalytic activity Co-based perovskite as SOFC anode: *in-situ* preparation by fuel reducing method. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(8): 911.
- [29] MABAYOJE O, SEREDYCH M, BANDOSZ T J. Enhanced adsorption of hydrogen sulfide on mixed zinc/cobalt hydroxides: effect of morphology and an increased number of surface hydroxyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **405**: 218.
- [30] BINEESH K V, KIM D K, KIM M I L, *et al.* Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅ supported on TiO₂-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia. *Applied Clay Science*, 2011, **53**(2): 204.
- [31] ZHAO J, XU X, ZHOU W, *et al.* Proton-conducting La-doped ceria-based internal reforming layer for direct methane solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(39): 33758.
- [32] CRAVANZOLA S, CESANO F, GAZIANO F, *et al.* Sulfur-doped TiO₂ structure and surface properties. *Catalysts*, 2017, **7**(7): 214.
- [33] GUO Z, ZHANG Z, CAO X, *et al.* Fe-Ti bimetal oxide adsorbent for removing low concentration H₂S at room temperature. *Environmental Technology*, 2021, **43**(24): 3693.
- [34] 卫学玲, 包维维, 邹祥宇, 等. NF@Ni₃S₄@CoFe-LDHs 电极用于尿素辅助碱性析氧. *精细化工*, 2023, **40**(2): 349.
- [35] XUE K, CAI C K, XIE M Y, *et al.* Preparation and electrochemical performance of Pr_{1-x}Ba_{1-x}Fe₂O_{5+δ} cathode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **40**(4): 363.

补充材料:

掺杂改性 NaYTiO₄ 增强固体氧化物燃料 电池阳极抗硫中毒性能

渠吉发, 王 旭, 张维轩, 张康喆, 熊永恒, 谭文轶

(南京工程学院 环境工程学院, 南京 211167)

S1 实验方法

材料的热稳定性使用高温焙烧进行测试, 具体条件为 800 °C 的静态空气焙烧 40 h; 材料的 CO₂ 稳定性处理条件为在 800 °C 使用 H₂ 还原 30 min 后切换为 10% CO₂-N₂ 进一步处理 30 min, 然后使用 N₂ 保护降至室温; 采用热膨胀仪(耐驰, DIL 402)测试材料的热膨胀系数, 测试气氛为氩气; 采用四探针法测试混合电导率, 复合阳极粉体使用干压法制备成长方体条, 经 1000 °C 焙烧 2 h 后在 800 °C 还原 30 min, 测试条件为 100 mL/min 的 H₂、3% H₂O-H₂ 和 0.1% H₂S-H₂。

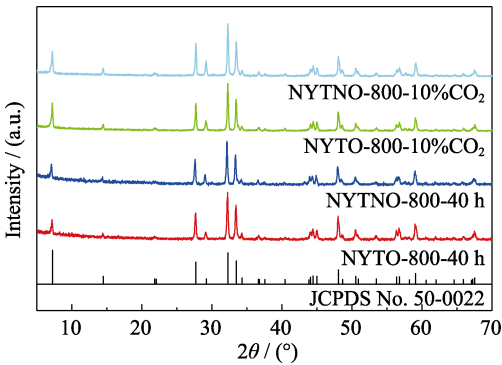


图 S1 NYTO 和 NYTNO 在 800 °C 静态空气焙烧 40 h 和 10% CO₂ 中处理 30 min 后的 XRD 图谱
Fig. S1 XRD patterns of NYTO and NYTNO after calcination at 800 °C with static air for 40 h and 10% CO₂ for 30 min

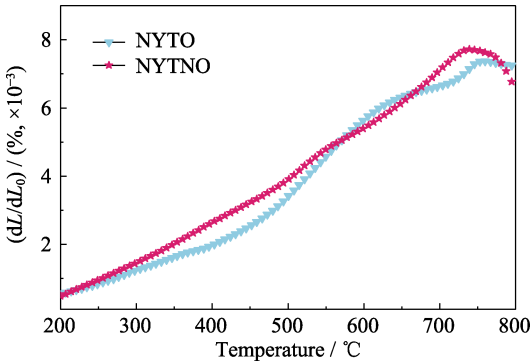


图 S2 NYTO 和 NYTNO 的热膨胀曲线
Fig. S1 Thermal-expansion curves of NYTO and NYTNO

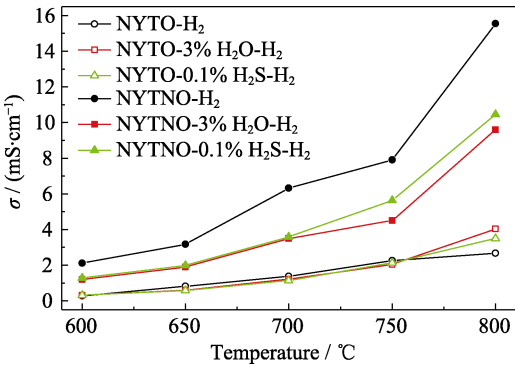


图 S3 NYTO 和 NYTNO 在 H₂、3% H₂O-H₂ 和 0.1% H₂S-H₂ 中的电导率
Fig. S3 Conductivities of NYTO and NYTNO in H₂, 3% H₂O-H₂ and 0.1% H₂S-H₂

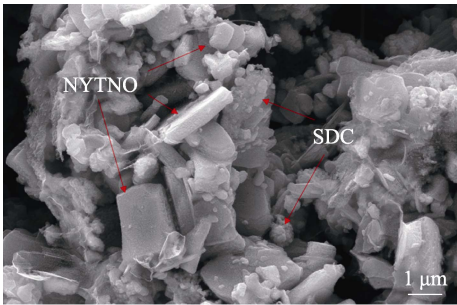


图 S4 NYTNO/SDC 复合阳极稳定性测试后的 SEM 照片
Fig. S4 SEM image of NYTNO/SDC anode after stability test