

文章编号:1000-2278(2011)03-0483-08

固体氧化物燃料电池阳极材料研究进展

刘 忻

(上海交通大学机械与动力工程学院燃料电池研究所,上海 200240)

摘 要

主要对 SOFC 阳极材料的最新研究进展进行综述。首先介绍了 SOFC 对阳极材料的基本要求,而后对目前各种阳极材料在性能方面的优势和不足进行了比较,其中较为详细地介绍了传统的金属陶瓷阳极和新型的钙钛矿型阳极的研究进展情况,最后对阳极材料的未来发展方向进行了展望。

关键词 固体氧化物燃料电池;阳极;金属陶瓷;钙钛矿

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引 言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell,简称 SOFC)属于第三代燃料电池,是在中高温运行条件下直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能高效率、环境友好地转化成电能的全固态发电装置。从可持续发展角度来看,SOFC 极具发展前景,被普遍认为是在未来会得到广泛应用的一种燃料电池。

阳极是 SOFC 的关键组件,因为它为蕴藏在燃料中的化学能转化为电能的过程提供了反应界面。通常来说,阳极包含着由具有一定渗透性的金属或混合导电氧化物材料、氧化物电解质以及孔隙三部分所构成的三相界面。在多孔结构中的传输反应网络较为复杂,因此许多研究者都在探究电池中这一组元的性质及其加工过程如何影响电池的性能。

1 SOFC 对阳极材料性能的要求

在 SOFC 中,阳极是燃料气体(H_2 或碳氢化合物)的氧化反应发生的场所,因此用于制备阳极的材料需满足一定要求。SOFC 的阳极对于材料的要求如下:

(1)阳极的主要功能是作为电催化剂,催化通过电解质传递过来的氧离子与燃料之间发生的氧化反

应,电化学反应所产生和消耗的电子通过外部电路进行输送,从而产生电流,因此阳极材料必须具备对于某些具体反应的较高电催化性能;

(2)必须有足够的电子电导率,以降低有效电阻;

(3)由于 SOFC 要经受热循环,因此阳极材料须在高温还原气氛中保持化学稳定、物相稳定和微观结构稳定,包括不与电解质、集电器发生相互作用,保持一定孔隙率以降低浓差极化电阻,保持良好的表面形貌以减小与其它组元的接触电阻;

(4)其热膨胀系数应与其他材料的热膨胀系数相匹配,从而保证接触界面的稳定;

(5)直接氧化 SOFC 阳极需要具有耐碳性和耐硫性;

(6)对于阳极支撑的 SOFC 则要考察其机械强度;

(7)在开发新材料的时候,除了以上要求外,还要考虑其性能的可重复性、成本等因素。

SOFC 中温化是目前的主要研究方向,而中温运行的 SOFC 需要新的阳极材料以与中温电解质相配合。一般来说,电极材料的选择依赖于特定的电解质,而合适的电极材料也会促进电解质的充分利用,相关的动力学机理在文献中已有过探讨^[1]。

2 SOFC 阳极材料

通常, H_2 被认为是燃料电池的首选燃料气体,但

收稿日期:2011-03-09

通讯联系人:刘忻, E-mail: mars631@yahoo.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

是由于 SOFC 的运行温度较高, 碳氢化合物燃料也可以被直接利用。这一点十分重要, 因为在未来, 大部分 H_2 来自重整天然气、液态碳氢化合物或煤炭气化, 所以燃料的直接利用技术有着巨大的效率优势, 而这也对阳极材料的性能提出了进一步要求。碳氢化合物(如 CH_4) 可以直接作燃料, 或者与水蒸气混合在 SOFC 系统中进行内部重整。后者需要较高的运行温度, 因为蒸气重整为吸热反应。在实际操作中, 通过外部重整或者部分氧化, 可以为 SOFC 提供碳氢化合物、氢气和一氧化碳的混合物。

2.1 金属陶瓷复合材料

目前应用最为广泛的 SOFC 阳极材料是将具有催化活性的金属成分分散到电解质材料基体中经烧结而形成的复合材料, 简称金属陶瓷(Cermet)。它可以满足阳极对电导率、电催化性、化学稳定性、导热性、微观结构和热膨胀系数等的要求, 还可以使碳沉积和硫中毒的影响降至较低程度。Ni 由于具有催化氢气氧化和碳氢化合物重整的电化学性能, 而被视为金属陶瓷复合材料的首选金属^[2]。它与电解质材料形成的复合材料可与电解质在热力学性能上进行良好的匹配, 也可防止 Ni 颗粒的团聚, 从而避免了表面积和三相界面面积减小的现象。例如, 在使用 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 为电解质的 SOFC 中, 阳极通常是 Ni/YSZ, 其中 Ni 的含量为 40~60%^[3]。这种材料一般是通过 NiO/YSZ 中的 NiO 被原位还原而得到 Ni 原子, 即 NiO/YSZ 通过共烧结而后在氢气还原的条件下得到复合材料。YSZ 的作用是提供承载 Ni 粒子的骨架和阻止在运行过程中 Ni 粒子团聚, 使阳极保持多孔的微观构造, 增大三相界面, 并且使阳极的热膨胀系数与其它组元相匹配。对阳极基片的要求如良好的电子电导率、透气性以及具有纹理细密的微观结构等要求, 可以使用 Ni/8YSZ(8mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2) 阳极来满足。阳极基片的陶瓷材料在整个单电池重量中占到 90% 以上, 所以它是最有希望节约材质的部分, 人们一直在寻找低成本物质来代替 NiO^[4]。由于阳极功能层的引入, Ni/8YSZ 阳极的作用可分为两方面, 即力学稳定性和电催化特性。正因为如此, 一些新的金属陶瓷复合材料被开发出来, 为了与 8YSZ 的热膨胀系数匹配从而避免制备过程中的变形现象, 以及降低制造成本, 如 Ni/ Al_2O_3 或 Ni/ TiO_2 ^[5]。然而在制备

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

过程中由于其会与阳极之间发生强烈的相互作用, 这种液相烧结现象会对材料的电化学性能造成不良影响。实际上, Ni 基阳极也有一些缺陷, 它容易被硫毒化, 并且可以催化生成碳纤维的反应^[6], 而这会导致碳沉积, 从而使镍粒子分散。另外它会与一些含 La 的电解质发生反应^[7], 而且 Ni 颗粒在长期高温运行后发生的团聚现象也是此类材料的缺陷之一。

目前已经研究出一些方法来弥补这些缺陷。其中之一是降低电池运行温度。在 YSZ 电解质和 Ni/YSZ 阳极之间插入掺杂 Y_2O_3 的 CeO_2 (CYO) 中间层所制得的电池可以直接氧化 CH_4 , 在 650℃ 其功率密度为 0.37W/cm²^[8]。之所以如此, 既是因为加入了 CYO 层, 也有赖于较低的运行温度避免了碳沉积。当用中温电解质 CGO 代替 YSZ 时, 阳极的性能和稳定性会得到改善, 电池运行温度得以降低, 因为 CeO_2 提供了额外的催化活性^[9]。杨乃涛等人以 NiO 和 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) 为原料, 通过静压成型, 高温焙烧以及 H_2 还原后, 制成了 Ni/CGO 阳极。研究结果表明, 金属相与 CGO 陶瓷相融合良好, 阳极与电解质结合紧密, 650℃ 时的功率密度可达 0.14W/cm²^[10]。

另一种方法是用其他金属代替 Ni, 比如 Cu^[11-13]。Cu 不会催化生成碳的反应, 但也不具备催化性, 它可以作为有效的电流收集器。为了得到较为理想的功率密度, 有必要加入 CeO_2 作为氧化反应的催化剂, 而 Cu 则提供了电子电导率。Cu 具有较 Ni 更低的熔点, 因此含 Cu 阳极必须在更低温度下运行, 以避免表面原子的损失^[14,15]。提高 Cu 基阳极的活性和稳定性的方法之一是将 Cu 和具有更高催化活性的金属(例如 Ni 或 Co) 形成合金。Kim 等人研究了 Cu-Ni 合金作为直接氧化 CH_4 的 YSZ 电解质 SOFC 的阳极在 800℃ 运行的性能^[16]。结果表明, 相比于纯 Ni 阳极, 合金阳极中生成碳的反应被极大地抑制了。用类似的方法, 包含 Cu-Ni 混合物的阳极或包含 Cu-Co 混合物的阳极在 700℃ H_2 作为燃料时显示出比铜基阳极更佳的性能。然而 Cu/YSZ 仍是两相陶瓷, 不能形成良好的结构。近期研究表明, 铜的存在会导致 YSZ 分解并形成单斜氧化锆, 这方面的研究有待进一步深入^[17]。雷泽等人采用干压法制备了 Cu/ CeO_2 阳极^[18]。测试表明, 此 SOFC 具有良好的电性能输出, 在 650℃ 以湿 H_2 和 CH_4 为燃料时的最大功率密度分别为 0.29 和

0.09 W/cm² ; 在 700℃ 以湿 H₂ 和 CH₄ 为燃料时的最大功率密度分别达到 0.48 和 0.21 W/cm²。优良的电性能主要归功于较小的电解质内阻和阴极极化电阻以及良好的阳极微观结构。另外, Co 有很好的催化性能, 能在还原环境下保持稳定且不容易被氧化, 与 Ni 相比对硫有更好的耐受度, 但其氧化电位较高, 价格昂贵, 不适合商业化^[19]。许多其它二元和三元金属合金与氧化物组成的阳极系统也有了一些研究进展, 特别是那些在中温条件具有高活性的材料, 包括 Ru/YSZ^[20], Cu/CeO₂/ScSZ^[21]以及 Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}^[22]。

使用金属陶瓷复合材料作为阳极的另一个劣势是它们在氧化还原循环反应中的体积变化导致了电池体系的不稳定性。当阳极暴露在氧化气氛中, 电池性能会下降, 甚至电池会破裂。

2.2 金属

一些贵金属和过渡金属对燃料气氧化反应有较高活性并在还原气氛中较稳定, 可用作阳极材料, 如 Ni、Fe、Co 和 Pt 等。目前在这方面, 铁素体钢正处于研究之中。一方面, 这种材料提供了金属陶瓷复合材料在循环氧化还原环境中稳定性不足的解决方案^[23], 因为它们在此过程中不必承受明显的体积膨胀和收缩。但另一方面, 这种材料的不足之处, 如氧化腐蚀或钢铁中 Cr 成分的扩散, 依然需要通过进一步的研究来克服。而且为了避免空气中的钢铁腐蚀问题, 电池制备过程中必须做好防护措施, 这也会加大制备的难度^[24]。因此, 一般使用等离子喷涂法沉积电解质层^[25,26], 或者在低氧分压气氛中进行电解质的烧结^[27]。

2.3 钙钛矿型氧化物

关于 SOFC 阳极的研究, 最主要的目的是找到类似于 Ni, 对 H₂ 的氧化和 CH₄ 重整具有催化活性, 同时具备足够的混合电导率、耐硫性和耐碳性的材料。大量研究集中于混合金属氧化物, 因为据推测这种材料对碳和硫不敏感。最近, 一些化合物因其在还原气氛中同时具有电子和离子电导率, 且其对于碳氢化合物氧化反应的催化活性比 CeO₂ 更佳, 而被视为阳极替代材料, 包括钙钛矿型(ABO₃)、烧绿石型(A₂B₂O₇)和钨铜矿型(A_{0.6}BO₃)等许多结构类型。其中钙钛矿结构因组成的灵活性及在大量氧空位存在时的稳定性, 为 SOFC 阳极提供了非常有吸引力的一个选择, 如(Sr, La)TiO₃, (Sr, Y)TiO₃, (La, Sr)(Cr, Mn)O₃, (La, Sr)CrO₃,

(La, Sr)(Al, Mn)O₃, (La, Sr)(Ti, Mn)O₃^[28]。Goodenough 探讨了钙钛矿化合物与阳极要求的符合情况^[29], 包括 (1) 电子电导率—钙钛矿氧化物在还原气氛中保留的混合价态提供了足够的电子电导率 (2) 催化活性—混合价态氧化还原对能够接受来自 H₂ 或者碳氢化合物燃料的电子, 以促进氧化物表面的解离 (3) 离子电导率—氧离子可以快速地从电解质向阳极扩散迁移。然而此材料的自身还原反应易导致体系分解, 因此这种阳极若含有在 SOFC 运行温度也能保持稳定的过渡金属, 输出性能会更好。最受关注的钙钛矿化合物有钛酸盐和铬酸盐, 因为它们还在还原气氛中较为稳定。

钛酸盐和钛酸盐-铈酸盐体系在高温还原条件所固有的稳定性, 使得早期的研究集中于此。钛酸锶(SrTiO₃)相对来说较难还原, 因此即便在高温还原条件下, 它的电导率依然不足。但是, 通过适当的掺杂, 可以使它获得一些化学缺陷, 包括阳离子空位, 阴离子空位等, 从而提高电导率。最初的研究以 La 或 Y 替代 Sr, 是为了引入阳离子空位时能够保持电中性, 例如 Sr_{1-3x/2}La_xTiO₃^[30]。这些含阳离子缺陷的物质在高温还原条件有着较理想的电导率, 据文献记载, 掺杂后的电导率可以达到 100 S/cm^[31,32]。孙秀府等人采用固相法合成了 La 掺杂的钛酸锶 Sr_{1-15x}La_xTiO₃(x=0.1~0.5)钙钛矿氧化物, 研究了不同 La 掺杂量对阳极材料的电导率以及其与电解质的相容性的影响^[33]。研究结果表明, 当 x=0.3 时电导率最高, 在 800℃ 时达到 103.5 S/cm。在 1400℃ 下它与 YSZ 电解质有着良好的化学相容性, 并且其在氧化和还原条件下都能保持稳定。也就是说, 它们可以在空气中制备, 而后在阳极运行条件下被还原。这种特性非常关键, 因为它意味着如果 SOFC 存在漏气现象, 重新制备阳极依然很方便, 这就增强了此法的可重复性。然而, 即便具备以上优点, 材料的氧离子电导性依然很差, 这是因为氧离子空位较少。同理, 掺杂 Nb 亦可增大电导率^[34]。若掺杂较高含量的 Nb 可制备出(Sr/Ba)_{0.6}Ti_{0.2}Nb_{0.8}O₃, 其表现出比相应的钙钛矿化合物更有前景的性能^[35]。然而, 此物质仍存在氧离子电导率不足的问题, 这个问题也存在于其它类似物质如(Ba, Sr, Ca, La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O₃ (M=Ni, Mg, Mn, Fe, Cr, In, Sn) 之中^[36]。此后, 富氧钙钛矿 Sr_{1-x}La_xTiO_{3-δ} 引起大量关注。这种物质由晶体学切变所分隔的钙钛矿片层构成, 这种构造为过量的氧提供

了空间。过量氧的存在使它易被还原,并且据记载其在高温还原条件的电导率为 $60\text{S/cm}^{[37]}$,但氧离子电导率依然有待提高。所以,其它体系也在研究之中。

钛酸盐已被证明在氧化还原循环反应中具有有良好的尺寸稳定性和化学稳定性,但是其对 H_2 氧化的电催化性能不佳^[38]。通过在 Ti 的位置引入掺杂元素 Mn、Ga 或 Sc,可以提高其活性。单相 $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5}$ 阳极在还原条件下, Mn^{3+} 被还原成 Mn^{2+} ,一些 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+} 从而提供了电子电导率^[39]。同时这些掺杂剂也具备提高氧离子电导率的潜质^[40-43]。引入钙钛矿结构的氧空位带来了足够高的氧离子电导率,补充了氧化物表面的 O^{2-} 离子。虽然这种掺杂方式可能会降低电子电导率,但依然可提高电池阳极的性能,尤其是使用 CH_4 作燃料时。含有这种成分的 SOFC 在使用湿 H_2 和 CH_4 为燃料的时候表现出十分出色的性能^[42]。使用 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-x}$ 也得到了类似的结果^[44]。另外,研究人员在 $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{38-\delta}$ /YSZ 复合阳极上观察到了非常有潜力的性能。其极化电阻 ($0.12\Omega\text{cm}^2$, 950°C) 比未掺杂体系降低了 15 倍^[42]。掺杂后的 SrTiO_3 阳极能够承受含氧、含碳和含硫的运行条件^[45,46],可是仍有进一步改善其电子电导的必要。

通过高温预还原的手段,钛酸盐获得了更高的电子电导率。例如,据记载 $\text{Sr}_{0.86}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$ 在 1400°C 经预还原后,其在 800°C 时的电导率增至 $82\text{S/cm}^{[31]}$ 。类似地, Karczewski 等人通过使用 NH_3 代替 H_2 进行预还原,得到了更高的电导率^[47]。而当使用 NH_3 在 1500°C 预还原 $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 后,实验中观察到了高达 600S/cm 的电导率。但是如此高温条件下的原位还原对于阳极支撑的 SOFC 来说,实用性并不强,因为它会导致体系中的不良反应。所以这种方法只能被应用于电解质支撑的体系。

另一种提高电子电导率的方法是引入其它过渡金属,例如 Cr 和 Mn 这样的呈现出多种氧化价态,并且又在还原条件下具有足够稳定性的元素。虽然纯钙钛矿铬酸盐的性能较差,但是若用其它过渡金属离子(如 Mn, Fe, V, Ni)部分替换 Cr 离子,其性能会有所改善^[48-52]。这方面研究的前驱者是 Irvine 和 Tao,他们研究了 Cr/Mn 混合体系以及 $(\text{La}/\text{Sr})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\sim0.1$)^[50,53]。这些材料能够在运行条件下保持稳定,其电导率实际上为 p 型,在氧化条件下的电导率

($\sigma=20\sim35\text{S/cm}$) 高于还原条件下的电导率 ($1\sim3\text{S/cm}$)。在较低蒸气浓度的 CH_4 燃料中,此阳极能够稳定运行。利用 SIMS 技术测出 1000°C 还原条件和氧化条件下的氧离子扩散系数分别为 3×10^{-8} 和 $4\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}^{[54]}$ 。因此,尽管随着氧分压的减小,电导率有略微的下降,但由于引入了氧离子空位的缘故,氧离子电导率还是有大幅度上升的。Kharton 等人通过详细的实验过程,证实了还原条件下氧离子电导率确有提升^[55]。但如同钛酸盐体系一样,其氧离子电导率依然相对较低。另外,其催化活性也不足。为了改善活性,研究人员尝试了加入电解质与金属(Ni 和 Cu)的复合体系。Liu 等人通过研究发现,向 $(\text{La}/\text{Sr})_{1-x}(\text{Cr}/\text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ /CGO 复合物中加入少量的 Ni(4%)可以促使其在碳氢燃料中的性能显著提高^[56]。Ni 带来了催化性能的提高,而且仅加入较低含量 Ni 似乎可以抑制碳的生成。其它可改善催化活性的添加剂有 CeO_2 和 Pd,加入此两种添加剂后的阳极在使用 CH_4 燃料时都没有碳沉积现象产生^[57,58]。近几年有文献提到了掺杂 Ce 的体系 $\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$,其使得阳极在 CH_4 燃料中的表现有一定进步^[59]。这种 Cr/Mn 体系相比于 Ni/YSZ 阳极,在含硫条件下的稳定性有所增强。

除了 Mn 元素,其它添加剂对于 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_3$ 的影响也被进行了研究。研究表明,对于所有添加剂而言,当掺杂 Ni 时的极化电阻最小,但其在低氧分压中的稳定性较差。Sauvet 等人发现,当复合物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ 化学式中的 x 值为 0.3, y 值为 0.05 时其催化活性最高^[49]。类似地 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 被证明是一种在氧化还原条件中足够稳定的物质, 900°C 时,它在空气和 5% H_2 中的电导率分别为 27 和 $1.4\text{S/cm}^{[60]}$ 。然而,一个值得关注的问题是,以上所提到的性能改良会不会是因为(或部分因为)还原气氛中析出的 Ni 所导致的。以 V 和 Ru 部分取代 Cr 的方法也被用来改善阳极的催化性能^[48]。钒酸盐钙钛矿,如 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_3$,由于其较高的电导率也得到了关注^[61,62]。但是这种相态在高氧分压时不稳定,在还原气氛中的体积变化过大是它的另一个缺陷。在掺杂 Mo 的钒酸盐 $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 中可以发现更大的应用潜力。这种物质经氧化后会转化成白钨矿结构,而且其氧化相和还原相的热膨胀系数很相近,也近似于 SOFC 其它组元的热膨胀系数^[63]。它的还原相的电子电导率非常高 ($>525\text{S/cm}$)。根据

Huang 等人在此领域的重要研究成果,含 Mo 的钙钛矿已被认为是很有希望的耐硫阳极备选材料^[64-66]。该小组研究了有潜力作为阳极的双钙钛矿材料 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ 它的运行温度区间为 $650^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 。这种物相具有长期氧化还原稳定性,当处于氧气不足的还原气氛中,其依然可以以双钙钛矿结构稳定存在,且会引入氧离子空位(通常 $\delta \approx 0.05$)^[67],这是由于存在具备可变配位数的 B 位阳离子而产生的。这种体系由此既可以提供高电子电导率,也具有一定的氧离子电导率。通过对多晶化合物 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ 在 H_2 和 CH_4 中电导率的测量,可以得知其在 800°C 的电导率达到 $10\text{S}/\text{cm}$ 。当 Mg 含量稍高时,此类复合物的性能最佳。此外,这类物质的稳定性和耐硫性也很好。更进一步的方法是在双钙钛矿化合物 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-x}$ 中用 La 替换 Sr 而得到 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$,其作为 SOFC 阳极具有更理想的性能^[68]。然而,这类材料也存在着 Mo 会扩散至电解质层的问题,但这可以通过在阳极和电解质层之间添加 Ce 基过渡层来克服。总之,钼酸盐阳极以其较高的功率密度和稳定性展示出极大的前景,值得继续深入探究。

至于其他材料,掺杂 TiO_2 的 YSZ/ScSZ 已被研究过,但因 Ti 在晶格中的固溶度低于 20%,从而导致电子电导率太低(900°C 时仅为 $0.1\text{S}/\text{cm}$)而不能满足阳极要求^[69]。关于烧绿石型材料 $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 也有少量研究成果,但是它必须通过高温预还原过程才能达到所需的较高电导率^[70],从而限制了它的应用前景。

对于使用纯陶瓷阳极的 SOFC,其性能一直明显劣于使用 Ni/8YSZ 阳极的 SOFC,因为纯陶瓷的电导率或催化活性不足。实际上,当使用由一种离子导体、一种电子导体和一种催化剂所组成的复合材料时,如 $(\text{Sr},\text{Y})\text{TiO}_3/\text{YSZ}/\text{Ru}$ ^[71], $(\text{Sr},\text{Y})\text{TiO}_3/\text{YSZ}/\text{Ni}$ ^[72], $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_3/\text{YSZ}/\text{Pd}-\text{CeO}_2$ ^[73],可以得到不错的开路电压和输出性能。一种颇有吸引力的方法是利用 $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_3$ 作阳极基片,配以较厚的 Ni/YSZ 阳极层,目的是将 $(\text{Sr},\text{La})\text{TiO}_3$ 在还原气氛中的高电导率及循环反应中的稳定性与 Ni/YSZ 金属陶瓷复合材料优越的电催化性能结合起来^[74]。用 $(\text{Sr},\text{Y})\text{TiO}_3/\text{YSZ}$ 作阳极基片,YSZ 作电解质制备的阳极支撑型半电池,其尺寸为 $5\times 5\text{cm}^2$ 。这种电池在 800°C 及 0.7V 条件下能够输出大约 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度,同时也表现出更好的抵御硫中

毒和抑制碳沉积的特性。而且在多次氧化还原循环中,电解质层没有出现明显的气体渗漏现象,证明了在电解质层满足可靠致密度的前提下,制备较大电池的可行性^[75]。

3 结论及展望

随着 SOFC 中低温化的研究趋势不断发展,研究中低温运行的高性能阳极就显得尤为重要。阳极性能与阳极材料组成和微观组织密切相关,传统的 Ni/YSZ 金属陶瓷复合材料虽然存在着一些缺点,但因其具有可靠的热力学稳定性和较好的电化学性能,目前仍被作为以 YSZ 为电解质, H_2 为燃料的 SOFC 阳极的首选材料。而钛酸盐、铬酸盐等钙钛矿结构的材料甚至双钙钛矿材料等都具有成为 SOFC 阳极替代材料的巨大潜力。而由离子导体、电子导体和催化剂所组成的复合阳极材料,将各种材料的优势合理地整合在一起,为阳极材料的研究开拓了新的发展方向。

参考文献

- 1 MCINTOSH S, GORTE R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10): 4845~4866
- 2 SETOGUCHI T, OKAMOTO K, EGUCHI K, et al. Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 1992, 139(10): 2875~2880
- 3 SPACIL H S. Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode. US Patent, 3503809. 1970
- 4 TIETZ F, DIAS F J, SIMWONIS D, et al. Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells. *Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20(8): 1023~1034
- 5 MESCHKE F, DIAS F J, TIETZ F. Porous Ni/ TiO_2 substrates for planar solid oxide fuel cell applications. *Mater. Sci.*, 2001, 36(23): 5719~5728
- 6 KEEP C W, BAKER R T K, FRANCE J A. Origin of filamentous carbon formation from the reaction of propane over nickel. *Catalysis*, 1977, 47(2): 232
- 7 STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, 414: 345~352
- 8 MURRAY E P, TSAI T, BARNETT S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*, 1999, 400(6745): 649~651

- 9 MOGENSEN M, KAMMER K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annu. Rev. Material Research*, 2003, 33: 321~331
- 10 杨乃涛, 孟秀霞, 谭小耀等. 中温固体氧化物燃料电池阳极的研究. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 409~414
- 11 WINCEWICZ K C, COOPER J S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternative. *Power Sources*, 2005, 140(2): 280~296
- 12 CRACIUM R, PARK S, GORTE R J, et al. A novel method for preparing anode cermets for solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 1999, 146: 4019~4022
- 13 KIRATZIS N, HOLTAPPELS P, HATCHWELL C E, et al. Preparation and characterisation of copper/yttria titania zirconia cermets for use as possible solid oxide fuel cell anodes. *Fuel Cells*, 2001, 1: 211~218
- 14 PARK S, VOHS J M, GORTE R J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature*, 2000, 404 (6775): 265~267
- 15 GORTE R J, PARK S, VOHS J M, et al. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Adv. Mater.*, 2000, 12: 1465
- 16 KIM H, LU C, WORRELL W L, et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 2002, 149(3): A247
- 17 RUIZ-MORALES JC, CANALES-VAZQUEZ J, MARRERO-LOPEZ D, et al. Is YSZ stable in the presence of Cu. *Mater. Chem.*, 2008, 18: 5072~5077
- 18 雷泽, 朱庆山, 韩敏芳. Cu-CeO₂ 基阳极直接甲烷 SOFC 的制备及其性能. *物理化学学报*, 2010, 26(3): 583~588
- 19 KIM H, PARK S, VOHS J M, et al. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell. *Electrochem. Soc.*, 2001, 148 (7): A693~A695
- 20 ZHAN Z, BARNETT S A. An octane-fueled solid oxide fuel cell. *Science*, 2005, 308(5723): 844~847
- 21 YE X F, HUANG B, WANG S R, et al. Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel. *Power Sources*, 2007, 164: 203~209
- 22 WISNIEWSKI M, BOREAVE A, GELIN P. Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}. *Catal. Commun.*, 2005, 6: 596
- 23 MALZBENDER J, WESSEL E, STEINBRECH R W. Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 2201
- 24 MARINA O A, CANFIELD N L, STEVENSON J W. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 2002, 149: 21~28
- 25 LANG M, HENNE R, SCHAPER S, et al. Development and characterization of vacuum plasma sprayed thin film solid oxide fuel cells. *Therm. Spray Technol.*, 2001, 10: 618
- 26 STOVER D, HATHIRAMANI D, VA?EN R, et al. Plasma-sprayed components for SOFC applications. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201: 2002~2005
- 27 MATUS Y B, DE JONGHE L C, JACOBSON C P, et al. Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5): 443~449
- 28 ATKINSON A, BARNETT S, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 17~27
- 29 RALPH J M, SCHOELER A C, KRUMPELT M. Materials for lower temperature SOFC. *Mater. Sci.*, 2001, 36: 1161~1172
- 30 SLATER P R, FAGG D P, IRVINE J T S. Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Chem.*, 1997, 7: 2495~2498
- 31 HUI S, PETRIC A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells. *Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 22(9): 1673~1681
- 32 HUI S Q, PETRIC A. Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions. *Electrochem. Soc.*, 2002, 149: J1~J10
- 33 孙秀府, 郭瑞松, 李娟. La 掺杂 SrTiO₃ 阳极材料性能研究. *电源技术*, 2006, 30(10): 842~844
- 34 BLENNOW P, HANSEN K K, WALLEMBERG L R, et al. Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 63
- 35 SLATER P R, IRVINE J T S. Niobium-based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterization. *Solid State Ionics*, 1999, 120: 125~134
- 36 SLATER P R, IRVINE J T S. Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O_{3-δ} (M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 1999, 124: 61~72
- 37 CANALES-VASQUEZ J, TAO S W, IRVINE J T S. Electrical properties in La₂Sr₄Ti₆O_{19.8}: a potential anode for high temperature fuel cells. *Solid State Ionics*, 2003, 159:

- 159~165
- 38 MARINA O A, CANFIELD N L, STEVENSON J W. Thermal, electrical and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 2002, 149: 21~28
 - 39 ESCUDERO J, IRVINE J T S, DAZA L J. Development of anode material based on La-substituted SrTiO_3 perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC. *Power Sources*, 2009, 192: 43
 - 40 MOREL B, LAURENCIN J, BULTEL Y, et al. Anode-supported SOFC model centered on the direct internal reforming. *Electrochem. Soc.*, 2005, 152(7): A1382~A1389
 - 41 OVALLE A, RUIZ-MORALES J C, CANALES-VAZQUEZ J, et al. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1997~2003
 - 42 RUIZ-MORALES J C, CANALES-VAZQUEZ J, SAVANIU C, et al. Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. *Nature*, 2006, 439: 568~571
 - 43 RUIZ-MORALES J C, CANALES-VAZQUEZ J, SAVANIU C, et al. A new anode for solid oxide fuel cells with enhanced OCV under methane operation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9: 1821
 - 44 FU Q X, TIETZ F, ST?VER D. $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 2006, 153(4): D74- D83
 - 45 MUKUNDAN R, BROSHA E L, GARZON F H. Sulfur tolerant anodes for SOFCs. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7(1): A5~A7
 - 46 CHENG Z, ZHA S, LIU M J. Stability of materials as candidates for Sulfur-resistant anodes of solid oxide fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 2006, 153: A1302
 - 47 KARCZEWSKI J, RIEGEL B, MOLIN S, et al. Electrical properties of $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ after reduction in different reducing conditions. *Alloys Compounds*, 2009, 473: 496~499
 - 48 SAUVET A L, FOULETIER J J. Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature. *Power Sources*, 2001, 101(2): 259
 - 49 SAUVET A L, IRVINE J T S. Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 1~8
 - 50 TAO S W, IRVINE J T S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials*, 2003, 2: 320~323
 - 51 VERNOUX P, GUILLODO M, FOULETIER J, et al. Alternative anode materials for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 425~431
 - 52 SFEIR J, BUFFAT P A, MOCKLI P, et al. Lanthanum Chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. *Catal.*, 2001, 202(2): 229~244
 - 53 Tao S. W., Irvine J. T. S.. Synthesis and characterization of , TAO S W, IRVINE J T S. Synthesis and characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs. *Electrochem. Soc.*, 2004, 151 (2): A252~A259
 - 54 RAJ E S, KILNER J A, IRVINE J T S. Oxygen diffusion and surface exchange studies on $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1747~1752
 - 55 KHARTON V V, TSIPI S E V, MAROZAU I P, et al. Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 101
 - 56 LIU J, MADSEN B D, LI Z Q, et al. A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002, 5(6): A122~A124
 - 57 JIANG S P, YE Y M, HE T M, et al. Nanostructured palladium- $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells. *Power Sources*, 2008, 185(1): 179~182
 - 58 CHEN X J, LIU Q L, CHAN S H, et al. Sulfur tolerance and hydrocarbon stability of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite anode under anodic polarization. *Electrochem. Soc.*, 2007, 154: B1206
 - 59 LAY E, GAUTHIER G, ROSINI S, et al. Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1562~1566
 - 60 TAO S W, IRVINE J T S. Structural and electrochemical properties of the perovskite oxide $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 725
 - 61 HUI S Q, PETRIC A. Conductivity and stability of SrVO_3 and mixed perovskites at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics*, 2001, 143(3- 4): 275~283
 - 62 CHENG Z, ZHA S W, AGUILAR L, et al. Chemical, electrical, and thermal properties of strontium doped lanthanum vanadate. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 1921
 - 63 AGUADERO A, DE LA CALLE C, ALONSO J A, et al. Structure, thermal stability and electrical properties of $\text{Ca}(\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{0.5})\text{O}_3$ as solid oxide fuel cell anode. *Power Sources*, 2009, 192: 78

- 64 HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells. *Science*, 2006, 312(5771): 254~257
- 65 HUANG Y H, DASS R I, DENYSZYN J C, et al. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6.5}$. *Electrochem. Soc.*, 2006, 153(7): A1266~A1272
- 66 HUANG Y H, LIANG G, CROFT M, et al. Double-perovskite anode materials Sr_2MMoO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) for solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.*, 2009, 21: 2319
- 67 MATSUDA Y, KARPPINEN M, YAMAZAKI Y, et al. Oxygen-vacancy concentration in $\text{A}_2\text{MgMoO}_{6.5}$ double-perovskite oxides. *Solid State Chem.*, 2009, 182 (7): 1713~1716
- 68 JI Y, HUANG Y H, YING J R, et al. Electrochemical performance of La-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6.5}$ in natural gas. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(8): 1881~1885
- 69 TAO S W, IRVINE J T S. Optimization of mixed conducting properties of Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 and Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 solid solutions as potential SOFC anode materials. *Solid State Chem.*, 2002, 165(1): 12~18
- 70 DENG Z Q, NIU H J, KUANG X J, et al. Highly conducting redox stable pyrochlore oxides. *Chem. Mater.*, 2008, 20(22): 6911~6916
- 71 KUROKAWA H, YANG L M, JACOBSEN C P, et al. Y-doped SrTiO_3 based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells. *Power Sources*, 2007, 164(2): 510~518
- 72 FU Q X, TIETZ F, SEBOLD D, et al. An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. *Power Sources*, 2007, 171(2): 663~669
- 73 KIM G T, GROSS M D, WANG W S, et al. SOFC anodes based on LST-YSZ composites and on $\text{Y}_{0.04}\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{O}_2$. *Electrochem. Soc.*, 2008, 155(4): B360~B366
- 74 PILLAI M R, KIM I W, BIERSCHEK D M, et al. Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ support. *Power Sources*, 2008, 185(2): 1086~1093
- 75 MA Q L, TIETZ F, SEBOLD D, et al. Y-substituted SrTiO_3 -YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: interaction between SYT and YSZ. *Power Sources*, 2010, 195(7): 1920~1925

Research Progress of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cell

LIU Xin

(Institute of Fuel Cell, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract

The recent research progress of anode materials for solid oxide fuel cell is reviewed. Firstly, the fundamental criteria for the anode materials are introduced. Secondly, the advantages and disadvantages of all sorts of anode materials at present are compared. Particularly, the recent studies of conventional cermet anode and new-style perovskite anode are described in detail. Finally, the future development directions are proposed.

Key words solid oxide fuel cell; anode; cermet; perovskite