

# 直接碳固体氧化物电池阳极催化剂研究概述

肖 杰, 郝森然, 吴 昊, 曾晓苑

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室,  
云南省先进电池材料重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 纵观全球, 能源危机和环境污染日益严重, 传统的燃煤火力发电方式会排放大量的温室气体且效率低下, 因此我们迫切寻求并开发煤炭等化石燃料清洁利用的新技术, 而直接碳固体氧化物燃料电池是一种很有前途的解决方案。在直接碳固体氧化物燃料电池中, 阳极电极催化剂是电池性能提升的关键。因此, 本文介绍了直接碳固体氧化物燃料电池的基本知识, 详细总结了各种阳极催化剂材料在直接碳固体氧化物燃料电池中的应用, 为直接碳固体氧化物燃料电池阳极材料的高效开发和研究提供了参考和方向。

[关键词] 直接碳固体氧化物燃料电池; 阳极催化剂; 燃料电极

[中图分类号] TM911 [文献标志码] A [文章编号] 1003-8884(2021)02-0006-03

DOI:10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.02.002

## 0 前言

目前, 富含碳的化石燃料仍然在世界能源需求中占主导地位, 尤其我国的能源结构以煤炭为主, 而传统的燃煤方式污染大、效率低, 因此, 急需开发高效清洁使用煤炭的发电技术。直接碳固体氧化物燃料电池 (Direct carbon solid oxide fuel cell, DC-SOFC) 是以氧离子导体为电解质的全固态结构的直接碳燃料电池, 是一种可将固体碳作为燃料, 通过电化学氧化的方式直接将其高效转化为电能的能量转换装置<sup>[1-2]</sup>。与熔融碳酸盐燃料电池<sup>[3]</sup>和熔融氢氧化物燃料电池<sup>[4]</sup>等不同的是, 固体氧化物燃料电池以固体氧化物为电解质, 且阴极、阳极亦为固态材料, 是一种全固态结构的电池。这种全固态的结构可以有效地避免液态金属阳极直接碳燃料电池和复

合电解质型直接碳燃料电池等电池漏液、腐蚀以及由于空气中 CO<sub>2</sub> 的存在引起电池性能衰减等问题。由于碳燃料相对于 H<sub>2</sub> 等燃料更为廉价且来源更广, 随着固体氧化物燃料电池技术的迅速发展, 直接碳固体氧化物燃料电池也受到了越来越多研究者的关注, 并有望成为新一代清洁能源技术<sup>[5]</sup>。接下来重点介绍各种阳极催化剂材料在直接碳固体氧化物燃料电池中的应用。

## 1 直接碳固体氧化物燃料电池阳极催化剂研究进展

直接碳固体氧化物燃料电池的阳极与一般的固体氧化物燃料电池的阳极有所不同, 除了要有较高的电催化活性、较好的物理化学稳定性、与电解质有较好的匹配能力, 以及要有一定的孔隙率之外, 还要具有一定的抗积碳和抗硫能力, 这一点在以煤炭燃料的 DC-SOFC 中尤其重要。目前, 已经报道的阳极材料主要分为以下几类:

### 1.1 纯金属阳极

最早, 贵金属 Pt 被用在直接碳固体氧化物燃料电池的阳极上, 但是由于纯金属 Pt 电极催化活性差, 且离子电导率低, 故以 Pt 为阳极的 DC-SOFC 性能较差, 这种电池在 800 °C 和 1 000 °C 的工作温度下分别仅能获得 6.5 mW 和 68 mW 的最大功率输

[收稿日期] 2020-12-29

[作者简介] 肖杰(1988-), 男, 江西南昌人, 讲师, 研究方向为燃料电池和电催化材料, 包括固体氧化物燃料电池、直接碳燃料电池以及金属空气电池。

[通信作者] 曾晓苑(1988-), 副教授, 研究方向为金属-空气电池、金属-二氧化碳电池和电催化。E-mail: zengxiaoyuan@kust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51904136, 51904130)

出<sup>[6]</sup>。逐渐地,越来越多的金属如 Ag、Ni、Sn、Cu 等贵金属或过渡金属被用作 DC-SOFC 的阳极材料<sup>[7-10]</sup>。然而,由于纯金属电极催化活性差,且离子电导率低,故以 Pt、Ni 等纯金属为阳极的 DC-SOFC 性能通常较差。另外,因为纯金属成本昂贵或与电解质材料匹配性较差的原因,不宜直接作为 DC-SOFC 的阳极材料。

## 1.2 金属陶瓷复合阳极材料

为了解决纯金属与电解质的匹配性和催化性不足等问题,研究者们将金属与陶瓷粉末(如氧化钇稳定的氧化锆 YSZ、氧化钆掺杂的氧化铈 GDC 等)结合,构成了各种金属基复合阳极材料,很好地解决了以上问题。以 Ni-YSZ 金属陶瓷为例,YSZ 陶瓷的加入能够有效地抑制金属 Ni 在高温下的团聚现象,避免了高温下 Ni 的烧结,保持了阳极材料的多孔结构,进而保证了 DC-SOFC 性能的稳定<sup>[11]</sup>。此外 Hideto Koide 等人研究发现 Ni/YSZ 比例的降低虽然增加欧姆电阻,却可以使极化电阻有效降低<sup>[12]</sup>。

类似于 Ni 基金属陶瓷复合阳极,Cu、Ag 等金属亦可与陶瓷材料复合。Ag 基金属陶瓷复合材料的研究和开发为了代替 Ni 金属来解决 Ni 金属阳极的积碳问题。同时 Ag 是一种很好的电荷收集材料,与 Cu 和 Ni 相比具有更好的稳定性。它在氧化和还原气氛以及大多数与之匹配使用的电解质中都是稳定的。研究发现,对于使用固体碳燃料的 DC-SOFC,当用作阳极材料时,可以将额外的催化材料(如 CeO<sub>2</sub>)添加到 Ag 金属陶瓷中用来保证其性能<sup>[13]</sup>。

由于 Ag 具有很好的电子导电率,而 GDC 具有很高的离子导电率,同时这两种材料对于 CO 的电化学氧化反应具有较高的催化活性。有鉴于此,Tang 等人<sup>[7]</sup>使用 Ag-GDC 复合材料作为阳极来催化 CO 的电化学氧化,同时将 Fe 基催化剂负载在碳燃料上以加速逆 Boudouard 反应。结果发现电池性能得到显著改善,最大功率密度达到了 45 mW·cm<sup>-2</sup>,比没有催化剂的电池高 10 倍。阻抗测试表明,通过在电池中添加催化剂,极化电阻减少了几十倍。在 70 mA 的恒定电流下放电时间达到了 10 小时。在此基础上,Xie 等人开发了以 Ag-GDC 为阳极的管

式 YSZ 电解质支撑型单电池,同样以负载了 Fe 的活性炭为燃料在 800 °C 下取得了 280 mW·cm<sup>-2</sup> 的最大输出功率密度<sup>[14]</sup>。

## 1.3 混合离子和电子导体阳极

DC-SOFC 中碳的氧化主要发生在阳极三相界面,这限制了阳极反应的速率。使用混合离子和电子导体(Mixed ionic and electronic conductor, MIECs)的目的是将碳氧化反应区从阳极/电解质界面扩展到阳极/固体燃料界面,使得 DC-SOFC 的性能得到提升。一些 MIECs 是优异的耐硫材料,因为硫常常存在于煤中,所以它对于煤炭电催化氧化具有很好的前景<sup>[15]</sup>。钛酸盐如 La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub> (LST) 和 La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.93</sub>Co<sub>0.07</sub>O<sub>3</sub> (LSCT) 等在还原性气氛中表现出了优异的稳定性,并且对硫有良好的耐受性和抗焦化能力<sup>[16-17]</sup>。它们能够很好地和 YSZ 电解质相容,因此被选作 DC-SOFC 的阳极。当使用 LST 和 LSCT 材料分别作为 DC-SOFC 的阳极时,在 800 °C 运行时电池产生的最大功率密度分别为 6 mW·cm<sup>-2</sup> 和 25 mW·cm<sup>-2</sup>。这可能由于在测试条件相同的情况下,LST 比 LSCT 的离子电导率更低导致的。

除此之外,La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCM) 和 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSFNb) 材料也表现出了作为新型直接碳固体氧化物燃料电池阳极材料的潜能<sup>[17-18]</sup>。Li 等<sup>[18]</sup>将 LSFNb 用作 SOFC 的阳极,其表现出了良好的耐硫性和氧化还原稳定性。同时,当将该材料用作 DC-SOFC 的阳极,以活性炭和玉米秸秆碳为燃料时,电池在 850 °C 时最大功率密度分别可达 302.8 mW·cm<sup>-2</sup> 和 218.5 mW·cm<sup>-2</sup>,表现出了优异的电化学性能。通过对放电后阳极的微观形貌进行表征发现,在 LSFNb 晶界沉积了一些直径约为 30 nm 的溶出物颗粒,进一步分析表明这些物质为 FeO,这些金属溶出物可以显著提高 LSFNb 阳极对气体燃料的催化活性。

## 2 总结与展望

直接碳固体氧化物燃料电池作为一种缓解能源危机,改善环境污染的有效途径手段,其研究工作具有重大的意义,尤其是对于煤炭的高效清洁利用。然而,实现这一技术的商业化应用,甚至完全取代传统的火力发电方式还有很长一段路要走。对于 DC

-SOFC 而言,阳极侧的电化学反应是整个电池的核心反应,因此也决定了电池的电化学性能以及寿命和稳定性。通过改善阳极微观结构,扩大碳燃料的电化学氧化的三相反应界面能显著改善电池性能并提高燃料利用率,同时提高阳极催化剂材料在还原气氛条件下的稳定性,是 DC-SOFC 阳极材料研究的重要方向。此外,通过开发碳燃料的连续供样系统,将进一步完善 DC-SOFC 系统的应用,从而为 DC-SOFC 的实用化提供可能。

#### [参考文献]

- [1] Jiang C, Ma J, Corre G, et al. Challenges in developing direct carbon fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2889.
- [2] Liu J, Zhou M, Zhang Y, et al. Electrochemical oxidation of carbon at high temperature: principles and applications [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 32(4): 4107-4117.
- [3] Dicks A L. Molten carbonate fuel cells[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(5): 379-383.
- [4] Zecevic S, Patton E M, Parhami P. Direct electrochemical power generation from carbon in fuel cells with molten hydroxide electrolyte[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2005, 192(12): 1655-1670.
- [5] 张英杰, 吴昊, 曾晓苑, 等. 直接碳固体氧化物燃料电池阳极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2020(3): 90-98.
- [6] Nakagawa N, Ishida M. Performance of an internal direct-oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(7): 1181-1185.
- [7] Tang Y, Liu J. Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11188-11193.
- [8] Dudek M, Tomov R, Wang C, et al. Feasibility of direct carbon solid oxide fuels cell (DC-SOFC) fabrication by inkjet printing technology[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 105: 412-418.
- [9] Yu B, Zhao Y, Li Y. A SnO<sub>2</sub>-samarium doped ceria additional anode layer in a direct carbon fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 387-393.
- [10] Abdalla A M, Hossain S, Azad A T, et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 353-368.
- [11] Khan T S, Hussain S, Anjum U, et al. In-silico screening of metal and bimetallic alloy catalysts for SOFC anode at high, intermediate and low temperature operations[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 281: 654-664.
- [12] Koide H, Someya Y, Yoshida T, et al. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 132(3-4): 253-260.
- [13] Cantos-Gómez A, Ruiz-Bustos R, Van Duijn J. Ag as an Alternative for Ni in Direct Hydrocarbon SOFC Anodes [J]. *Fuel Cells*, 2015, 11(1): 140-143.
- [14] 谢永敏, 王晓强, 刘江, 等. 管式电解质支撑型直接碳固体氧化物燃料电池的浸渍法制备及电性能[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(2): 386-392.
- [15] 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 & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4380-4409.
- [16] Tiwari P K, Yue X, Irvine J T S, et al. La and Ca-doped a-site deficient strontium titanates anode for electrolyte supported direct methane solid oxide fuel cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): 1030.
- [17] Zhu X, Li Y, Lü Z. Continuous conversion of biomass wastes in a La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> based carbon-air battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(9): 5057-5062.
- [18] Li J, Wei B, Cao Z, et al. Niobium doped lanthanum strontium ferrite as a redox-stable and sulfur-tolerant anode for solid oxide fuel cells[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(1): 254-263.

(下转第 18 页)

[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(7): 168 - 176.

理[J]. 煤矿安全, 2020, 51(8): 251 - 255.

[20] 王佳奇, 卢明银. 基于数字孪生的煤矿瓦斯事故安全管

## Research on the Construction of Digital Twin Mine Based on Data Perception

ZHANG Wei-guo, GE Qi-fa, ZHAO Yi, WEN Rui-heng

**Abstract:** Digital twin technology connects the physical world with the digital world, it adds or expands new capabilities for physical entities by means of virtual real interaction feedback, data fusion analysis, decision iteration optimization and other means. Based on industrial Internet, integrated communication technology and big data artificial intelligence application, digital twin mine realizes the whole process control of mine production and operation management. Aiming at the core foundation of data perception of digital twin mine which combined with the organizational structure of mining enterprises, this paper puts forward the solution of business digitalization in mining industry and the framework of mine total data perception capability, the development of a cooper mine data perception and three-dimensional management and control platform confirms the importance of mine data perception and business organization.

**Key words:** digital twin; data acquisition; data perception; mine production; management and control system



---

(上接第 8 页)

## Overview of Research on Anode Catalysts for Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells

XIAO Jie, HAO Sen-ran, WU Hao, ZENG Xiao-yuan

**Abstract:** Throughout the world, the energy crisis and environmental pollution are becoming more and more serious, and the traditional coal-fired thermal power generation will emit a large amount of greenhouse gases and is inefficient. Therefore, it is urgent to seek and develop new technologies for clean utilization of fossil fuels such as coal. Direct carbon solid oxide fuel cell is a promising solution. In direct carbon solid oxide fuel cells, anode electrode catalyst is the key to improve cell performance. Therefore, in this paper, first the basic knowledge of direct carbon solid oxide fuel cells is introduced, and then the application of various anode catalyst materials in direct carbon solid oxide fuel cells is summarized in detail. It will provide a reference and direction for the efficient development and research of anode materials for direct carbon solid oxide fuel cells.

**Key words:** Direct carbon solid oxide fuel cells; anode catalyst; fuel electrode

