

引文格式:孙航宇,宋怡璇,李晓艳,等. 生物质气 SOFC 阳极研究进展[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(2): 51-62.

SUN Hangyu, SONG Yixuan, LI Xiaoyan, et al. Research progress of SOFC anode fed with biogas[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(2): 51-62.

生物质气 SOFC 阳极研究进展

孙航宇¹, 宋怡璇², 李晓艳¹, 王亚丽¹, 刘 君¹, 杜国山¹, 陈宋璇³

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 北京化工大学, 北京 100029;

3. 中国盐湖工业集团有限公司, 青海 西宁 810008)

[摘 要] 固体氧化物燃料电池(SOFC)因其清洁高效和燃料灵活的优势,成为推动可再生能源利用的重要方向之一。生物质气来源广阔且储量丰富,是 SOFC 优质阳极燃料。SOFC 阳极是燃料氧化与电子传递、离子传导的核心场所,其性能直接决定电池的效率与稳定性。本文系统综述了生物质气 SOFC 阳极的工作原理、技术瓶颈及近年来的研究突破,指出碳沉积、硫中毒及焦油杂质干扰是制约其性能提升的三个核心挑战。针对上述难题,目前研究主要聚焦于三大改进策略:通过镍(Ni)基阳极与钙钛矿材料改性等提升抗硫毒性与抗积碳性;采用阳极结构设计优化燃料传输路径;结合模型理论计算与实验工况探究,借助热力学调控(如蒸汽重整)和动力学研究(如碱金属掺杂)抑制阳极副反应发生。未来应进一步深化多物理场耦合模型开发,开展抗毒阳极材料创新研究,并推动人工智能驱动的自适应调控系统构建与应用。

[关键词] 固体氧化物燃料电池; 生物质气; 阳极材料; 碳沉积; 结构优化

[中图分类号] TM911 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)02-0051-12

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.02.006

0 引言

能源短缺与环境污染已成为制约可持续发展的关键瓶颈,需通过构建低碳清洁的新能源开发体系以破解资源环境约束。固体氧化物燃料电池(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)是一种将化学能直接转化为电能的能量转换装置,具有能量转换效率高、燃料适应性强、污染物排放少等一系列优点,对于我国能源供给侧改革具有重要意义^[1,2]。

通常 SOFC 以氢气为典型阳极燃料,可表现出优异的电化学性能,但由于氢气体积能量密度低,

且具有储存和运输难等缺点,限制了氢气的利用^[3-5]。生物质作为一种可再生能源,目前约占全球一次能源消费的 10.7%,但发电贡献仅为 1.1%,在未来(2050 年)有望提升至 2%~5.1%,发展潜力巨大^[6]。

近年来,随着固体氧化物燃料电池的技术发展以及生物质气储量的激增,以生物质气作为 SOFC 的阳极燃料极具潜力。以生物质气为燃料时, Ni 基阳极(如镍掺杂氧化钪稳定氧化锆(Ni-ScSZ, Nickel Doped Scandium Oxide Stabilized Zirconia)、镍掺杂氧化钇稳定氧化锆(Ni-YSZ, Nickel Doped Yttrium Oxide Stabilized Zirconia))因高催化活性和导电性成为核心组件,但阳极性能受到生物质气中复杂组分的制约^[7,8]。本文旨在通过技术原理、研究进展等方面详细介绍生物质气 SOFC 阳极并提出其存在的问题,从阳极材料改性、结构优化、工况调整等方面分析阳极改进方法,同时对其发展前景做出展望。

[收稿日期] 2025-11-20 [修订日期] 2025-12-20

[录用日期] 2025-12-24 [出版日期] 2026-04-01

[第一作者] 孙航宇(1997—),女,江苏南通人,博士,工程师,从事新能源材料及模型研究。

[通信作者] 杜国山(1980—),男,辽宁沈阳人,硕士,教授级高级工程师,从事稀有金属研究及设计。

[基金项目] 中国博士后科学基金资助项目(编号 2024M763674),中国恩菲自研项目(编号 YZ2390,编号 YZ2436,编号 YG2490)。

1 生物质气SOFC工作原理

生物质气在固体氧化物燃料电池中作为阳极燃料的使用涉及一系列复杂的化学反应和物理过程。生物质气其主要成分包括可燃的一氧化碳(CO)、氢气(H₂)、甲烷(CH₄)等碳氢燃料,不可燃的二氧化碳(CO₂)、氮气(N₂)等组分,以及焦油、硫化氢(H₂S)等微量污染物。SOFC的主要工作原理如图1所示,空气从阴极通道流入,燃料从阳极通道流入^[9]。其中空气中的氧气在阴极与电解质接触面发生还原反应,生成的氧离子穿过电解质,到达阳极与电解质的交接层,并与阳极通入的生物质气燃料发生氧化反应。总的来说,阴极发生还原反应,得到电子并产生氧离子;阳极发生氧化反应,燃料利用氧离子生成电子;同时,阳极生成的大量电子通

过外电路传输到阴极,形成了由阴极到阳极的电流,组成了一个闭合回路^[10]。涉及到的化学反应见表1,其中CH₄通过反应(1)—(3)重整成合成气(H₂和CO)。

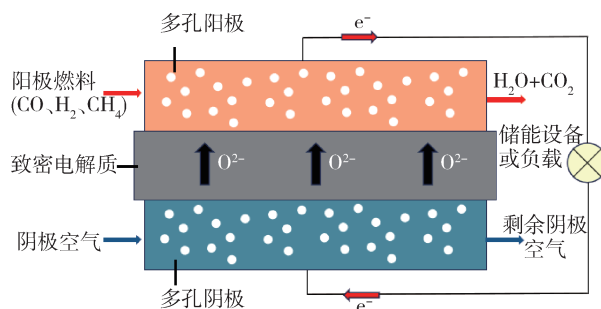


图1 生物质气固体氧化物燃料电池工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of biogas solid oxide fuel cell

表1 生物质气为燃料的SOFC阴阳极的化学反应

Table 1 Chemical reactions of anode and cathode of SOFC fueled by biogas

化学反应名称	方程式	编号
甲烷部分氧化(POM, Partial Oxidation of Methane)	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	式(1)
甲烷水汽重整(SRM, Steam Reforming of Methane)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	式(2)
甲烷干重整(DRM, Dry Reforming of Methane)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	式(3)
阳极与电解质表面发生的反应	$\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 2\text{e}^-$	式(4)
	$\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	式(5)
	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	式(6)
阴极与电解质表面发生的反应	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	式(7)
	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	式(8)
电池中发生的半反应	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	式(9)

整个过程中,生物质气中的化学能被转化为电能,而副产物仅为水,这使得SOFC成为一种清洁高效的能源转换技术。

2 生物质气SOFC研究进展及存在问题

2.1 存在问题

2.1.1 阳极表面碳沉积

生物质气作为SOFC燃料的研究始于对CH₄燃料的拓展,生物质气中主要燃料组分为CO、CH₄、H₂。早期研究表明,Ni-YSZ阳极在生物质气(如模拟沼气)中表现出较高的初始性能,然而,Ni基阳极在CH₄燃料中容易发生碳沉积,如图2所示,碳沉积主要发生在阳极表面,当碳基燃料在高温条件下不

完全氧化时,碳原子会在电极表面积累形成沉积物。这种沉积物会覆盖活性位点,阻碍燃料分子与电极的有效接触,从而降低电池的电化学反应效率。随着沉积层的增厚,阳极的有效工作面积减小,进而导致电池功率输出下降^[11]。长期碳沉积还可能引起电池内部热应力,导致材料结构破坏,进一步影响电池的机械稳定性和使用寿命。

2.1.2 硫中毒

生物质气中还含有硫化合物(如H₂S等),可能会造成催化剂中毒并导致环境污染。图3为H₂S与Ni-YSZ金属陶瓷阳极在宏观和分子水平上的相互作用示意图。H₂S通过化学吸附作用于Ni基阳极表面,阻碍H₂的电氧化反应,导致电压下降和长期性能衰减(耐受极限1.52 ppm)。Hagen等^[13]表明,在

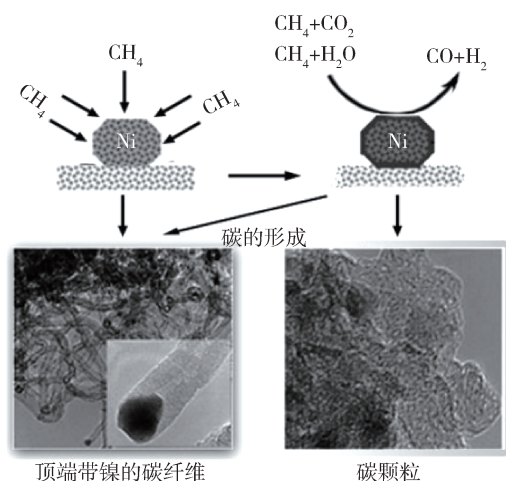


图2 含 Ni 阳极积碳形成示意图^[12]

Fig. 2 The pathways for coke formation in nickel particle^[12]

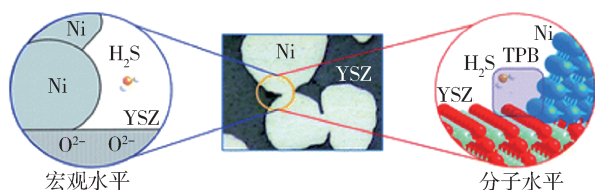


图3 H_2S 与 Ni-YSZ 金属陶瓷阳极在宏观和分子水平上的相互作用示意图^[15]

Fig. 3 The interaction between H_2S and Ni-YSZ cermet anodes at the macroscopic and molecular levels^[15]

富 CH_4 气氛下, 当 H_2S 浓度达到 2 ppm 且反应温度为 $850^\circ C$ 时, Ni-YSZ 阳极发生显著中毒现象, 其机理归因于电解质邻近区域 Ni 颗粒的渗透能力发生不可逆丧失。同时发现硫可毒化重整催化剂 (如 Ni 基催化剂), 致使甲烷转化效率降低。此外, H_2S 在燃烧时生成 SO_2 , 污染环境并腐蚀设备。Ge 等^[14] 发现生物质气中 H_2S 含量超过 10 ppm 时, Ni 基阳极活性显著下降, 需通过材料改性或燃料预处理缓解。Ni 基陶瓷金属阳极也容易被氧化剂重新氧化, 这可能会显著影响电池的完整性, 具体表现为: 阳极体积膨胀引发结构开裂、固相界面分离导致电阻率急剧升高 (如阳极-电解质界面接触劣化)。

2.1.3 焦油杂质干扰

此外, 生物质气中还含有焦油, 焦油中的大分子烃类 (如萘、多环芳烃) 在 SOFC 阳极的高温 ($600 \sim 800^\circ C$) 环境下可能发生裂解, 但若反应条件 (温度、催化剂) 不足, 部分碳会以固态形式沉积在

阳极表面, 从而导致 SOFC 性能下降。焦油对 SOFC 性能的影响取决于阳极材料 (种类、结构)、SOFC 的运行条件 (温度、电流密度和水分含量) 以及焦油的成分和含量 (积碳倾向随炔烃/烯烃比升高而增强, 高焦油浓度条件下该现象更为显著)。Millan 等^[16] 研究了生物质气化过程中形成的焦油对 SOFC 阳极性能和耐久性的影响。研究发现, 在干燥条件下, 焦油导致的碳沉积严重损害了燃料电池阳极, 导致电池性能下降和阳极极化电阻增大。其中, 纯苯的活性较高, 在还原的 Ni-O 催化剂上形成了更多的碳。此外, SOFC 的运行温度不同, 形成的碳类型也有所不同。

2.2 研究进展

为应对生物质气 SOFC 阳极面临的复杂挑战, 众多学者近年来致力于开发新型阳极体系以提升其抗积碳性、抗硫中毒能力及氧化还原稳定性。传统钙钛矿型阳极 (如 $LaCrO_3$ 基材料) 虽具备优异的催化活性, 但电导率偏低, 导致电流收集性能难以满足实际应用要求。此外, 传统钙钛矿型阳极对烃类燃料的催化转化效率低, 造成功率输出受限的结果^[17]。与此同时, 氧化铈-铜 (CeO_2-Cu) 的电极材料虽展现出一定抗硫潜力, 但对 CH_4 等碳氢燃料的催化活性不足^[18]。这些局限性促使科研人员重新审视阳极设计策略, 逐步转向多元改性、结构优化与工况调控的综合技术方案。生物质气作为 SOFC 燃料时, 其核心挑战基本聚焦于阳极环节。基于此, Wang 等^[19] 提出的“热力学-动力学协同调控”理论框架为突破上述瓶颈提供了重要启示。该研究通过热力学计算揭示了燃料组分与积碳倾向的定量关系, 并建立了动力学模型量化金属合金化对碳沉积的抑制效果, 为阳极改性指明了方向。受此启发, 本综述后续章节从阳极材料改性、结构优化与工况调控三个维度展开讨论, 联合采用这些创新策略, 以突破单一技术路径的局限, 形成“材料本征改性-微观结构重构-外部条件适配”的多层次协同增效体系, 为生物质气 SOFC 的工业化应用提供新的方向和可能性。

3 SOFC 阳极材料选择与改性

3.1 Ni 基阳极

3.1.1 Ni-YSZ

Ni-YSZ 是一种常用的阳极材料, 具有良好的导

电性和抗腐蚀性。Ni-YSZ 阳极在 H_2 燃料的 SOFC 中表现出较高的活性和稳定性。Milcarek 等^[20] 研究了 Ni-YSZ 阳极在生物质气 SOFC 中的性能。该研究发现, Ni-YSZ 阳极在生物质气 SOFC 中表现出良好的催化活性和稳定性, 能够有效地促进生物质气中的 CH_4 和其他小分子气体转化为可用的电力。

然而, Ni-YSZ 阳极在使用过程中可能出现碳沉积等问题, 影响其长期稳定性和性能。为了解决这一问题, 有学者采取策略来提高抗结焦性, 从而延长电池寿命。比如 Joshua 等^[21] 探讨了生物质气化过程中焦油对 Ni/YSZ 和 Ni/GDC (Gadolinium-Doped Ceria) SOFC 阳极的影响, 发现在电流密度为 $365 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 且 S/C 比为 1 的条件下, 通过蒸汽重整和部分氧化方法可以有效减少阳极上的碳沉积, 碳沉积量约减少 50%。此外 Dang 等^[22] 采用相转变-浸渍法制备了 BaO 表面修饰的 Ni-YSZ 阳极支撑型管式固体氧化物燃料电池, 经实验和密度泛函理论 (DFT, Density Functional Theory) 计算表明, BaO 能有效地捕获和分解 H_2O 分子生成 $\cdot OH$, 促进表面碳与水汽发生反应, 从而实现对碳沉积的高效抑制。

3.1.2 Ni-ScSZ

Ni-ScSZ 是一种新型的阳极材料, 具有较高的抗腐蚀性和导电性。Ni-ScSZ 阳极在 H_2 和天然气燃料的 SOFC 中表现出良好的性能, 与 Ni-YSZ 相比, Ni-ScSZ 阳极具有更高的抗烧结失活能力, 但其制造成本相对较高。

Lina 等^[23] 探索了 Ni-ScSZ 在以沼气为燃料的 SOFC 中的应用, 其通过在 Ni-ScSZ 中掺杂锡 (Sn) 改变了带状铸造浆料的热力学特性, 并增加了 Ni/ScSZ 阳极的孔隙率。与未掺杂的 Ni/ScSZ 电池相比, 掺杂锡 (Sn) 后的电池尽管电化学性能较好, 但在样品阳极上检测到的碳含量是未掺锡 (Sn) 阳极的 1.28 ~ 2.24 倍。Oshima 等^[24] 通过使用 Ni-ScSZ 陶瓷金属作为阳极材料, 在 1000°C 下, 电池电压稳定在 0.9 V 以上, 连续运行 50 h 未出现碳沉积, 研究还进行了模拟沼气中 H_2S 污染的测试, 结果显示 1 ppm 的 H_2S 污染会导致电压下降约 9%、内部重整反应速率下降约 40%, 但系统仍能稳定运行, 且停止 H_2S 供应后电池电压和反应速率可以完全恢复, 表明该系统对 1 ppm 级别的 H_2S 污染具有一定的耐受性。Seina 等^[25] 探讨了在低 CH_4/H_2O 环境下, Ni/XSZ 界面 (掺杂

元素 X 为 Y 或 Sc) 对 CH_4 内部重整 SOFC 性能的影响。通过 DFT 计算, 发现 Ni/ScSZ 阳极在 S/C 比为 0.15 时, 相较于 Ni/YSZ 阳极, 具有更高且更稳定的功率输出。Sumi 等^[26] 在 1273 K 下, 采用 3% H_2O-CH_4 为燃料, 系统对比了 Ni-ScSZ 和 Ni-YSZ 阳极在 SOFC 中的性能表现。实验结果表明, Ni-ScSZ 阳极的功率密度达到 $0.85 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 且 250 h 无衰减。而 Ni-YSZ 阳极初始功率密度为 $0.8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 250 h 后衰减至 $0.6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。ScSZ 体系的电导率 (约 $0.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 为 YSZ 的两倍, 且 YSZ 的电导率随时间的延长而降低, 降解率为 16%/1000 h。此外, Ni-ScSZ 阳极在阳极极化过程中表现出更低的过电位, 长期运行稳定性优于 Ni-YSZ 阳极。上述性能差异是源于 Ni-ScSZ 阳极上形成晶须状石墨优化了三相反应界面, 有效抑制碳沉积; 而 Ni-YSZ 阳极表面生成的无定形碳则堵塞催化活性位点, 导致性能退化。这一对比表明, 相较于 Ni-YSZ 阳极, Ni-ScSZ 阳极在 CH_4 燃料 SOFC 中兼具高活性与耐久性的优势。

3.1.3 Ni 基合金阳极材料

镍铜合金是 SOFC 阳极研究史上最早采用的合金材料体系之一, 通过制备 Ni 基或 Cu 基多元合金, 可以兼顾阳极的催化活性与导电性^[27]。在该合金阳极中, 发现 Ni 的含量对 CH_4 燃料中 SOFC 的稳定性有很大影响, Sariboga^[28] 发现, Ni 含量 < 6% 将具有稳定的长期性能。此外, 其他贵金属钌 (Ru)、钯 (Pd) 等或过渡金属 (如铁 Fe、钴 Co) 的引入可有效提升性能, 例如, 加入 5% 铬 (Cr) 的 Ni-Fe 合金在电解 4 h 后的抗氧化性能优于 Ni-Fe 合金^[29]。吴晓燕^[30] 通过在 Ni-YSZ 阳极浸渍适量的银颗粒, 提高了阳极的电导率, 改善了电池电化学反应能力, 阳极表面的碳沉积得到了高效抑制。然而, Ni 基合金阳极在实际应用中缓解碳沉积效果有限, 且综合成本过高, 限制了其进一步应用。

3.1.4 多层阳极材料

许多研究在设计中使用了双层阳极, 即每层阳极结构在 SOFC 中具有不同的功能, 这种结构类似于在阳极层上增设重整层。基于此构型特征, 研究文献中将其定义为“重整层-阳极层”双层复合阳极 (或简称为“双层阳极”)^[31]。在本综述中, 双层阳极设计指的是在 SOFC 阳极区域引入功能分层结构, 其中一层主要负责燃料重整与抗积碳, 另一层承担电化学氧化与电子传输。Drewery^[32] 在 Ni-GDC 阳

极 SOFC 上使用 Ni-YSZ 层, 目的是利用 Ni-YSZ 和 Ni-GDC 的催化性能分别氧化原料中的 H_2 和含碳燃料。尽管尝试了多种燃料混合物(合成气(H_2+CO)、丙烯醛和甘油), 但采用该策略所获得的电池最大功率密度仅为 $0.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。其他双层阳极包括 Ni-ScSZ 上附加的氧化铈催化层(LSCM- CeO_2 、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ - CeO_2), Ni-YSZ 上的氧化钆掺杂的二氧化铈(SDC, Samarium-Doped Ceria), Ni-GDC 上的二氧化铈(CeO_2)和两层 Ni-GDC^[33-37], 均表现出优异的电池功率输出和稳定性。这表明采用这种新型双层阳极设计可有效抑制焦化形成。

3.2 钙钛矿阳极

钙钛矿结构氧化物因其优异的电化学性能和催化活性, 成为 SOFC 阳极材料的研究热点。例如, 任丹^[38]通过对 SmCrO_3 基钙钛矿材料掺杂(如锶 Sr、钙 Ca)改性和引入锰(Mn)活性位点, 在 5% H_2 气氛下表现出 $9.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低极化电阻, 且对含硫燃料具有一定耐受性。针对碳氢燃料的催化活性不足问题, 朱腾龙^[39]以 SrFeO_3 基钙钛矿材料为基础, 选用 $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 两种钙钛矿结构氧化物材料, 通过 A 位缺位调控和过渡金属掺杂显著提升了 CH_4 的催化活性。研究表明, 优化后的阳极在 CO_2 - CH_4 混合燃料中可实现原位重整反应, 生成的合成气进一步参与电化学反应, 使电池功率密度提升至 $0.455 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 双钙钛矿阳极也是很有发展前景的阳极材料, 例如 A 位有序的双钙钛矿材料具有层状结构, 能有效提高氧迁移速率, 使双钙钛矿氧化物具有优异的电导率。同时其对燃料的催化活性较好, 具有和钙钛矿结构同样的良好掺杂容忍性。Qu 等^[40]报道了一种新型的双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ (SCFM), 该材料因优异的氧化还原可逆性可实现阴阳极功能切换, 不仅能高效催化 H_2 氧化, 还能在含硫生物质气中保持稳定, 有效抵抗硫中毒现象。

3.3 其他阳极材料

在生物质气 SOFC 阳极材料的研究领域, 除了上述提到的几种典型材料外, 还有许多其他类型的材料正在被探索和开发, 以满足不同应用场景的需求。

3.3.1 金属合金与双金属催化剂

双金属催化剂的双功能协同作用可以调控电极的电子性质和表面结构。同时, 合金化能够降低

碳-金属结合能, 促进碳物种与氧离子的氧化反应。与 Ni 类似, Co 具有较强的脱氢催化能力, 而 Co-Cu 复合阳极在直接甲烷燃料中表现出优异的抗积碳稳定性, 性能优于纯铜基阳极。Lee 等^[41]采用浸渍法合成了 Co-Cu- CeO_2 -YSZ 阳极, 该阳极在 800°C 的 CH_4 燃料中表现出 $250 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的最大功率密度(MPD, Maximum Power Density), 并可在潮湿的 CH_4 大气中稳定运行 500 h。在还原过程中, Liu 等^[42]将单相钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFMCo) 转化为负载有 Co-Fe 双金属纳米催化剂的 SFMCo 复合纳米材料, 在以丙烷为燃料、空气为氧化剂条件下, 该阳极在 800°C 下展现出 $161 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 MPD, 并在 0.7 V 下实现超过 68 h 的稳定运行。

3.3.2 六方晶系氧化物(如 CeO_2 基材料)

CeO_2 基材料因其高氧存储能力和可调节的表面氧空位特性, 成为潜在的抗积碳阳极候选材料, 通过掺杂 Zr、Mo 等元素, 可进一步提升其抗硫中毒与抗积碳性能。Isaac 等^[43]采用蒸发诱导自组装(EISA, Evaporation-Induced Self-Assembly)工艺在 YSZ 衬底上成功构建了 Mo 掺杂 CeO_2 /YSZ 介孔阳极, 在采用氢气或合成气作为燃料时, 该电极展现出优异的稳定性, 持续运行 60 h 后仍维持初始功率密度的 92%。电化学测试表明, 其最大功率密度达 $305 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较未优化样品($175 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)提升了 74%, 证实了介孔结构对三相界面扩展的促进作用。Mo 掺杂导致了晶格畸变和电子重构, 间接促进了氧空位生成, 再结合介孔网络的限域效应, Mo 掺杂 CeO_2 /YSZ 介孔阳极可提升阳极的氧传输效率与抗积碳能力。

3.3.3 非贵金属催化剂(过渡金属硫化物)

MoS_2 等二维层状非贵金属催化剂, 通过其暴露的活性边缘位点, 可有效提升 H_2 /CO 氧化反应动力学。过渡金属(Mo、W 等)资源储量丰富且成本低廉, 具有大规模工业化应用的潜力。Liu 等^[44]通过构建 MoS_2 与其他过渡金属(Fe、Co、Ni)硫化物的复合阳极体系, 在 SOFC 中实现了 H_2S 电化学转化的高效催化, 显著抑制了硫中毒现象。实验表明, 复合催化剂在 850°C 极端工况下仍可实现稳定运行, 其最大功率密度达 $115 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与传统的铂(Pt)催化剂相比, 复合催化剂在 $650 \sim 830^\circ\text{C}$ 的温度范围内表现出更高的活性。

4 阳极结构设计与优化

从 SOFC 阳极结构设计角度出发,抑制积碳的主要策略可概括为:依据功能分区对阳极进行梯度化与分层化构筑,对功能层、支撑层及导电层开展差异化材料改性与性能匹配;引入缓冲层作为扩散阻挡层或催化重整层,协同抑制积碳等不利副反应;优化电极微观形貌与孔道结构,强化传质过程并促进燃料高效转化。

4.1 功能层和支撑层的材料单独优化

根据阳极内氧离子分布的差异,可将其划分为功能层与支撑层。阳极功能层富含氧离子,电化学反应主要局限于阳极/电解质界面处的狭窄区域;而阳极支撑层内部处于低氧环境,加之甲烷浓度梯度的存在,使其成为碳沉积最敏感的区域^[45]。因此,针对这两层进行材料体系的针对性优化,是实现阳极抗积碳的关键路径之一。

典型的优化策略为功能-结构解耦设计。例如,在功能层中采用 Ni 基金属陶瓷作为高活性电催化组分,而在支撑层则选用电子导电性优异但催化活性较低的惰性材料,以实现活性与稳定性的协同调控^[46]。Kim 等^[47]成功报道了这一策略的应用:他们以掺杂铈镧钛酸钙钛矿($\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, SLT)作为阳极支撑层材料,该材料虽催化活性较低,但在典型阳极运行条件下具备良好的电子传导性与机械化学稳定性;同时以 Ni-YSZ 作为活性功能层, Ni-SDC 作为粘附层。实验结果表明,在 800℃ 下, SLT 支撑的电池在不同电流密度下均稳定运行超过 80 h,其抗积碳能力与氧化还原耐久性显著增强;而对比组的 Ni-YSZ 基电池,经扫描电子显微镜-能量色散 X 射线光谱仪(SEM-EDS)表征后,观察到了明显的碳沉积现象。

此外,鉴于其优异的化学与机械稳定性,氧化铝(Al_2O_3)亦被广泛研究作为阳极载体材料。Ni-SDC 基阳极负载 Al_2O_3 的复合结构在 700℃ 于甲烷燃料中表现出卓越性能,最大功率密度($P_{\max}$)可达 $0.79 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,且展现出极佳的碳耐受性,证实了通过载体材料优化提升阳极稳定性的可行性^[48]。

4.2 添加缓冲层及催化层

在阳极支撑层的外表面附着无催化活性的多孔缓冲层或阻挡层以期缓解碳沉积问题并保持整个阳极的高反应活性。长期稳定性测试表明,在

750℃ 和 $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下,添加 CeO_2 和二氧化锆(ZrO_2)缓冲层的 SOFC 电压保持稳定,SEM-EDS 测量中也未观察到明显的积碳和结构损伤;而对于 Ni-YSZ 阳极的 SOFC,随着时间的推移,电化学性能持续下降,表明添加缓冲层可提高 SOFC 的耐碳性能^[49]。此外,SLT-YSZ 复合层因其对生物质气成分的化学惰性,也被视为一种有效的阻隔屏障^[50]。但需注意的是,添加此类分离层会显著牺牲阳极的电化学性能,其主要原因在于层状结构会延长气体扩散路径,增加了燃料与气体产物的传质阻力^[49,50]。为了解决这一缺陷,有研究提出了采用重整层或催化层替代催化惰性层,与阳极层直接复合而非简单粘附^[51]。随着活性催化位点的引入,可以通过 CH_4 重整反应产生更多的合成气,既为电化学反应提供了更充足的直接燃料,也能抑制 Ni 基阳极的焦化反应,从而同步提升电池的碳容忍度与功率密度。例如,采用 $\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CNO) 作为 Ni-SDC 阳极负载 SOFC 的内重整层时,电池在生物质气燃料中的稳定性和 $P_{\max}$ 都得到了提高^[52]。此外,低温 SOFC ($\text{Ni}-\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$) 多功能阳极和 $\text{Ce}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ (CNR) 催化剂层在 500℃ 加湿 CH_4 时表现出超过 550 h 的稳定运行,没有结焦的迹象。这得益于 Ru 和 Ni 的协同作用,在相同工况下电池的 $P_{\max}$ 达到 $0.37 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,表明 CNR 重整层在提升重整反应活性与电池性能方面的显著优势^[53]。

4.3 微结构优化

在厚阳极支撑体中构建微通道是一种有效的结构优化策略。该结构可通过促进燃料扩散来显著降低浓度极化过电位,从而提升电池整体的电化学性能。研究还发现,与传统设计相比,通过相位反转技术引入微通道可以有效地将阳极扭曲度降低数倍^[54]。Wang 等^[55]的研究表明,在 600℃ 下,当 CH_4 /氩气(Ar)混合气体中 CH_4 体积分数分别为 30%、60% 和 80% 时,阳极带有微通道的纽扣式燃料电池的焦化耐久性显著优于半通道结构及无通道结构的燃料电池。微通道阳极碳耐受性的提升,得益于催化剂在阳极内部的深度渗透与均匀分布,从而显著促进了甲烷的重整反应。Rabuni 等^[56]也得出了同样的结论,即管状 SOFC 中 YSZ 微管的微通道有利于阳极($\text{Cu}-\text{CeO}_2$)的输送,从而提高了生物质气燃料的电化学性能和抗碳性能。Li 等^[57]通过相转化工艺制备了包含 6 个液滴状子通道的管状

Ni-YSZ微单片阳极,阳极支撑体均匀分布在各子通道之间。由于特殊的几何结构和微通道,当 CH_4 浓度分别为10%、15%和20%的模拟低热值气体(LCVGs, Low Calorific Value Gas)时,具有该结构的SOFC电池在 750°C 下表现出优异的功率输出, $P_{\max}$ 分别为 $1.77\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $2.03\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.22\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

5 阳极“理论计算-工况调整”研究

针对生物质气SOFC使用过程中存在的碳沉积、杂质毒性等问题,本节主要从热力学、动力学、模型和实验结合等手段介绍解决生物质气燃料SOFC问题的策略。

5.1 热力学

在SOFC阳极反应中,热力学通过吉布斯自由能变(ΔG)判断反应自发性, $\Delta G < 0$ 时反应可自发进行,反之需外部能量驱动。例如甲烷水汽重整(SRM)在高温下 $\Delta G < 0$,具备自发性;而甲烷直接电化学氧化反应因 ΔG 较高,则需依赖催化活性位点的作用才能高效进行。热力学计算还能通过平衡常数(K)预测反应限度,如甲烷干重整(DRM)反应中,温度升高有利于CO生成,但需控制转化程度以避免过度转化引发的积碳问题;同时,反应焓变(ΔH)可揭示反应的能量壁垒,碳沉积反应的强吸热特性的,需通过热力学调控手段(如添加 O_2 或 CO_2)提供所需活化能。此外,热力学分析可评估材料稳定性,例如 H_2S 在Ni-YSZ阳极表面吸附生成 Ni_3S_2 导致催化位点阻塞,需通过掺杂 CeO_2 或引入脱硫层抑制硫中毒^[58]。在实际工况中, CH_4 裂解反应是导致Ni基阳极降解的主要原因。为抑制烃类裂解反应、促进重整反应顺利进行,引入含氧介质(如 H_2O 或 CO_2)是一种可行的调控途径。图4为基于热力学计算得到的C-H-O三角形图,清晰展示了 H_2O 、C、CO、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 和 O_2 化学平衡混合物的组成,明确了不同温度、不同阳极进料组成下石墨碳的平衡沉积与非沉积区域^[59]。从热力学角度看,向反应体系中加入含氧气体后,富 CH_4 混合气组成会向非焦化区转移。从图中 CH_4 与含氧气体混合的气体组成曲线可以看出,向 CH_4 燃料中添加蒸汽是减少碳沉积最简单、最有效的方法,蒸汽可通过内部蒸汽重整反应将 CH_4 转化为合成气;同理,在 CH_4 燃料中添加 O_2 和 CO_2 也可有效解决碳沉积问题,保障SOFC长期稳定运行^[60,61]。此外,在高电流或特殊温度区域运

行,可营造不利于 CH_4 裂解反应的热力学环境,从而降低碳沉积概率;同时,利用碳的还原性,将沉积碳用于发电,也可作为消除积碳负面影响的一种特殊技术路径^[62]。

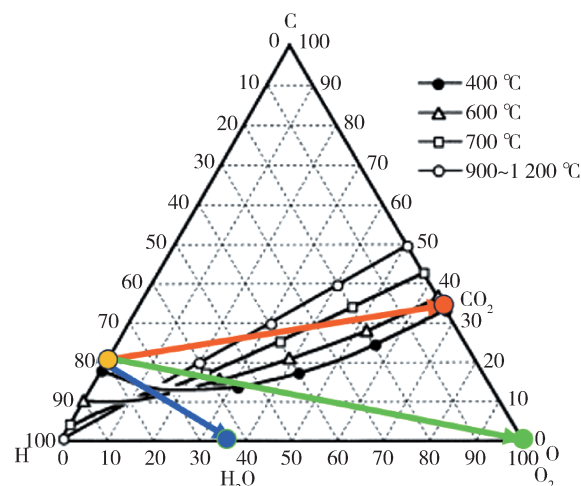


图4 标准气压下O、C、H三元图中计算出的积碳区^[59]

Fig. 4 Calculated carbon deposition region in the ternary diagram of O, C and H elements^[59]

5.2 动力学

在SOFC阳极反应中,动力学研究通过解析反应速率、反应路径及表观活化能,揭示材料、组分与工况之间的动态耦合作用机制。其核心作用体现为:动力学参数(如交换电流密度、极化电阻)直接决定阳极反应速率,例如Ni基阳极虽具有高甲烷氧化活性,但易因碳沉积失活,而Ni基金属陶瓷阳极中掺入或合金化其他金属可通过调控表面氧空位浓度优化反应路径^[63];动力学研究可识别多步反应的速率决定步骤(RDS, Rate-Determining Step),如碳沉积可能源于甲烷直接裂解($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)或CO歧化($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$),结合DFT计算与原位透射电子显微镜(TEM, Transmission Electron Microscope)观察可明确主导机制,从而指导抗积碳策略设计。孙良良等^[64]针对Ni-YSZ阳极在生物质气SOFC中的反应动力学特性展开研究,发现其动力学行为受温度、压力、催化剂种类及用量等多种因素影响。在实际工况中,相关动力学研究可为系统设计提供优化指导,包括通过Butler-Volmer方程与电化学阻抗谱(EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)量化温度、燃料组成(如 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 比)及电流密度对

极化损耗的影响。高温($>800^{\circ}\text{C}$)虽加速反应但会加剧Ni烧结,需通过流场设计或分段供氧抑制热失控。Ni基阳极的氧化物改性是缓解焦化问题的另一重要动力学手段,该方法将碱土金属氧化物(如氧化钡(BaO)、氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)等)掺入传统Ni基金属阳极中。少量碱性氧化物添加剂可提高阳极局部碱度^[65],增强蒸汽与 CO_2 的化学吸附能力,进而通过化学反应减少碳沉积量^[66]。此外,开发无Ni阳极也是改善阳极抗焦化的有效途径。

5.3 模型和实验结合

模型与实验结合具有多尺度耦合与机理验证的双重优势,能够为生物质气SOFC阳极材料在抗硫中毒、抗积碳性优化及工况适配方面提供理论指导,显著降低试错成本并加速研发进程。

Zhen等^[67]针对生物质气化合气燃料SOFC建立了二维多物理场模型,用以揭示其内部工作机理与性能规律,弥补了以往生物质气SOFC研究多集中于系统层面的不足。结果表明,以水蒸气为气化剂的生物质合成气,其SOFC放电性能最优,峰值功率密度可以达到大约 $1.024\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。Martin等^[68]通过构建三维流体动力学计算(CFD, Computational Fluid Dynamics)模型,利用COMSOL Multiphysics软件对SOFC进行了全面数值模拟。结果表明,无 CH_4 沼气为燃料时,逆向水煤气变换反应的吸热效应可降低冷却空气用量,同时使电池内部电流密度分布较纯 H_2 燃料更为均匀。该研究突破了传统二维模型的局限性,实现了对阳极支撑型SOFC单电池的多物理场耦合分析,为通过优化燃料组分调控热平衡、强化传质通道设计以改善电流分布均匀性提供了新思路。Lee等^[69]采用Aspen Plus平台对三种典型天然气SOFC系统进行了热力学模拟对比分析,系统考察了外重整比(ER, External Reforming Ratio)、燃料利用率(FU, Fuel Utilization)和水碳比(S/C)等关键参数对系统性能的影响规律。研究结果表明当水碳比为2.5、燃料利用率为0.75、外重整比为0.4时,采用引射器的系统获得了最高64.6%的电效率。该研究不仅验证了阳极尾气能量回收技术的可行性,还为实际工程设计提供了重要参数窗口,即需在保证足够蒸汽供应($\text{S/C}\geq 2.2$)与避免积碳风险($\text{FU}\leq 0.8$)之间寻求平衡,这对中温SOFC系统的商业化推广具有重要指导价值。

6 结语与展望

本文系统梳理了生物质气SOFC阳极的研究进展,重点探讨了其工作原理、材料创新、技术挑战及未来发展方向。近年来,通过开发新型阳极材料、优化电极结构设计及改进制备工艺,显著提升了生物质气SOFC的抗毒性、催化活性及经济性。然而,生物质气的复杂性和阳极材料的局限性仍是制约其商业化应用的关键瓶颈。针对上述问题,仍需进一步的研究和改进。

1) 抗毒阳极材料创新。开发双功能催化剂,通过构建金属-载体强相互作用界面(如 $\text{Ni-MoS}_2@\text{NC}$),利用电子重构降低碳-金属结合能,同时利用硫化物活性位点促进 H_2S 氧化为 SO_2 ,实现硫中毒原位修复;开发核壳结构催化剂(如 $\text{CeO}_2@\text{Ni-Mo}$),内核提供高密度活性位点,外壳通过氧空位调控抑制积碳,外层负载 CeO_2 增强硫容忍性;探索钙钛矿-金属间化合物复合结构,平衡抗硫性与催化活性。

2) 碳沉积防控体系构建。结合在线重整反应器与阳极微结构调控(如梯度孔隙设计),实现燃料分级转化;基于多模态数据融合开发基于机器学习的碳沉积预测模型,对实验数据(如燃料组分、温度、电流密度、极化电阻)与模拟结果(如CFD计算的浓度分布、DFT预测的表面反应能垒)进行整合,建立涵盖热力学边界、动力学参数(交换电流密度)及工况特征的多维数据库。在此基础上,通过提取关键特征(如 H_2/C 、 $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ 比、表面碳覆盖率),采用深度学习(如LSTM网络, Long Short-Term Memory)处理时间序列数据,结合具体算法筛选敏感参数,量化碳沉积风险等级。通过实验数据(如SEM-EDS观测的碳沉积形貌)验证模型精度,实现运行参数优化。

3) 多模态耦合。发展先进的原位和操作表征方法对于了解降解机理及在操作过程中实时诊断具有重要意义。将拉曼光谱、近红外光谱、傅里叶变换红外光谱等先进的光学表征手段与电化学阻抗谱、极化曲线等电化学测试手段相结合,有助于深入研究SOFC的反应动力学和传输现象。在未来的研究中,耦合操作方法将是揭示生物质气杂质与阳极之间复杂相互作用的有用工具。

生物质气SOFC阳极技术正处于从实验室研究

附表:正文符号说明

简写	英文名称	中文名称
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	固体氧化物燃料电池
Ni-ScSZ	Nickel Doped Scandium Oxide Stabilized Zirconia	镍掺杂氧化钪稳定氧化锆
Ni-YSZ	Nickel Doped Yttrium Oxide Stabilized Zirconia	镍掺杂氧化钇稳定氧化锆
GDC	Gadolinium-Doped Ceria	氧化钆掺杂氧化铈
SDC	Samarium-Doped Ceria	氧化钐掺杂二氧化铈
SCFM	$\text{Sr}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$	双钙钛矿氧化物
RP-SCFM	$\text{Sr}_3\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$	双钙钛矿氧化物
SFMCo	$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	单相钙钛矿氧化物
SLT	$\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$	掺杂镧钛酸锶钙钛矿
CNO	$\text{Ce}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	镍掺杂氧化铈
LSCM-CeO ₂	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3\text{-CeO}_2$	锶锰掺杂铬酸镧-氧化铈催化剂
CNR	$\text{Ce}_{0.90}\text{Ni}_{0.05}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	铈基多元掺杂复合氧化物
LCVGs	Low Calorific Value Gas	低热值气体
POM	Partial Oxidation of Methane	甲烷部分氧化
SRM	Steam Reforming of Methane	甲烷水汽重整
DRM	Dry Reforming of Methane	甲烷干重整
MPD	Maximum Power Density	最大功率密度
EISA	Evaporation-Induced Self-Assembly	蒸发诱导自组装
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectrometer	扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱仪
TEM	Transmission Electron Microscope	原位透射电子显微镜
RDS	Rate-Determining Step	速率决定步骤
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	电化学阻抗谱
CFD	Computational Fluid Dynamics	流体动力学计算
ER	External Reforming Ratio	外重整比
FU	Fuel Utilization	燃料利用率
DFT	Density Functional Theory	密度泛函理论
LSTM	Long Short-Term Memory	长短期记忆网络

向工程化应用的关键跨越期。未来研究应以“材料创新-工艺优化-系统集成”为主线,突破阳极存在的硫毒性抑制、碳沉积防控等核心技术壁垒,推动生物质能的高效清洁利用。

[参考文献]

[1] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes [J]. Nature, 2021, 591 (7849): 246-251.

[2] SHAO Z, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [J]. Nature, 2004, 431 (7005): 170-173.

[3] HAGEN A, LANGNICKEL H, SUN X. Operation of solid oxide fuel cells with alternative hydrogen carriers [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(33): 18382-18392.

[4] FARSI A, ROSEN M A. Performance analysis of a hybrid aircraft

propulsion system using solid oxide fuel cell, lithium ion battery and gas turbine [J]. Applied Energy, 2023, 329: 120280.

[5] 高寒. 以氢气和甲烷为燃料的固体氧化物燃料电池系统建模与优化 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.

GAO Han. Modeling and optimization of solid oxide fuel cell system using hydrogen and methane as fuel [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.

[6] COLPAN C O, HAMDUIIAHPUR F, DINCER I, et al. Effect of gasification agent on the performance of solid oxide fuel cell and biomass gasification systems [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 5001-5009.

[7] SAYAS S, VIVÓ N, DA COSTA-SERRA J F, et al. Toluene steam reforming over nickel based catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(33): 17472-17480.

[8] 李晓艳,付云枫,陈宋璇,等. 直接碳固体氧化物燃料电池研究进展[J]. 绿色矿冶,2025,41(2):10-17.

- LI Xiaoyan, FU Yunfeng, CHEN Songxuan, et al. Research progress in direct carbon solid oxide fuel cells [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 10–17.
- [9] HAJIMOLANA S A, HUSSAIN M A, DAUD W M A W, et al. Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15 (4): 1893–1917.
- [10] XU H, CHEN B, TAN P, et al. Modeling of all porous solid oxide fuel cells [J]. Applied Energy, 2018, 219: 105–113.
- [11] HAO Q, ZHU L, WANG Y, et al. Achieving near-zero emission and high-efficient combined cooling, heating and power based on biomass gasification coupled with SOFC hybrid system [J]. Fuel, 2024, 357: 129751.
- [12] LIU C, YE J, JIANG J, et al. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane [J]. ChemCatChem, 2011, 3(3): 529–541.
- [13] HAGEN A. Sulfur poisoning of the water gas shift reaction on anode supported solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 160(2): F111.
- [14] GE X M, CHAN S H, LIU Q L, et al. Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(10): 1156–1181.
- [15] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y M, 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] MERMELSTEIN J, MILLAN M, BRANDON N P. The impact of carbon formation on Ni - YSZ anodes from biomass gasification model tars operating in dry conditions [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(3): 492–500.
- [17] 陈晓, 郝森然, 曾晓苑, 等. 直接碳固体氧化物燃料电池钙钛矿阳极的研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 31–35.
- CHEN Xiao, HAO Senran, ZENG Xiaoyuan, et al. Research progress of perovskite anodes for direct carbon solid oxide fuel cells [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37 (1): 31–35.
- [18] THIEU C A, YANG S, JI H I, et al. Achieving performance and longevity with butane-operated low-temperature solid oxide fuel cells using low-cost Cu and CeO₂ catalysts [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(5): 2460–2473.
- [19] WANG W, SU C, WU Y, et al. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(10): 8104–8151.
- [20] TIAN J, MILCAREK R J. Siloxane deposition on the Ni-YSZ solid oxide fuel cell anode exposed to bio-syngas [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(4): 044503.
- [21] MERMELSTEIN J, MILLAN M, BRANDON N. The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(6): 1657–1666.
- [22] TRAN D L, TRAN Q T, SAKAMOTO M, et al. Modelling of CH₄ multiple-reforming within the Ni-YSZ anode of a solid oxide fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 507–519.
- [23] ARIFIN N A, TROSKIALINA L, STEINBERGER-WILCKENS R. Effects of Sn doping on the manufacturing, performance and carbon deposition of Ni/ScSZ cells in solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (51): 27575–27586.
- [24] SHIRATORI Y, OSHIMA T, SASAKI K. Feasibility of direct-biogas SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(21): 6316–6321.
- [25] MUTO S, WATANABE H. Atomic scale understanding of the role of Ni/XSZ interface in internal reforming SOFC in low CH₄/H₂O environment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 71: 811–819.
- [26] SUMI H, UKAI K, MIZUTANI Y, et al. Performance of nickel - scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H₂O - CH₄ [J]. Solid State Ionics, 2004, 174 (1–4): 151–156.
- [27] KIM H, LU C, WORRELL W L, et al. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(3): A247.
- [28] SARIBOČA V, ÖKSÜZÖMER F. The investigation of active Ni/YSZ interlayer for Cu-based direct-methane solid oxide fuel cells [J]. Applied Energy, 2012, 93: 707–721.
- [29] WEI W, GENG S, WANG F. Evaluation of Ni-Fe base alloys as inert anode for low-temperature aluminium electrolysis [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 107: 216–226.
- [30] 吴晓燕. 以污泥高温热解生物质气为燃料的 SOFCs 产电与抗积碳研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2016.
- WU Xiaoyan. Study on electricity generation and anti-carbon deposition of SOFCs fueled by high temperature pyrolysis biomass gas of sludge [D]. Harbin Institute of Technology, 2016.
- [31] LEE S H, KIM H. Dual layered anode support for the internal reforming of methane for solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5959–5966.
- [32] DREWERY M, HARVEY L, BRYANT G, et al. Utilization of glycerol and its derivatives in a nickel-based SOFC [J]. Energy Technology, 2019, 7(1): 80–85.
- [33] CHEN Y, ZHANG Y, LIN Y, et al. Direct-methane solid oxide fuel cells with hierarchically porous Ni-based anode deposited with nanocatalyst layer [J]. Nano Energy, 2014, 10: 1–9.

- [34] LEE J G, JEON O S, HWANG H J, et al. Durable and high-performance direct-methane fuel cells with coke-tolerant ceria-coated Ni catalysts at reduced temperatures [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 677–686.
- [35] HUANG B, ZHU X, HU W, et al. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM - CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3053–3059.
- [36] SUZUKI T, YAMAGUCHI T, HAMAMOTO K, et al. A functional layer for direct use of hydrocarbon fuel in low temperature solid-oxide fuel cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 940–943.
- [37] KIM S, KIM C, LEE J H, et al. Tailoring Ni-based catalyst by alloying with transition metals (M= Ni, Co, Cu, and Fe) for direct hydrocarbon utilization of energy conversion devices [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 225: 399–406.
- [38] 任丹. 钙钛矿结构 SOFC 阳极氧化物材料 $\text{Ln}_{1-x}\text{AxCr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ 的电化学性能研究 [D]. 黑龙江大学, 2008.
- REN Dan. Study on the electrochemical properties of perovskite structure SOFC anode oxide material $\text{Ln}_{1-x}\text{AxCr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ [D]. Heilongjiang University, 2008.
- [39] 朱腾龙. SrFeO₃ 基钙钛矿阳极结构演化、机理及应用研究 [D]. 中国矿业大学(北京), 2016.
- ZHU Tenglong. Structure Evolution, Mechanism and Application of SrFeO₃-based Perovskite Anodes [D]. China University of Mining and Technology(Beijing), 2016.
- [40] QIU P, YANG X, WANG W, et al. Redox-reversible electrode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13988–13995.
- [41] LEE S I, AHN K, VOHS J M, et al. Cu-Co bimetallic anodes for direct utilization of methane in SOFCs [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 8(1): A48.
- [42] YU N, LIU T, CHEN X, et al. Co-generation of liquid chemicals and electricity over Co-Fe alloy/perovskite anode catalyst in a propane fueled solid oxide fuel cell [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120890.
- [43] DIAZ-ABURTO I, COLET-LAGRILLE M, FUENTES I, et al. Fuel flexible SOFC with a Mo-doped CeO₂/YSZ mesoporous anode fabricated by the evaporation induced self-assembly (EISA) method [J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 621: 235295.
- [44] LIU M, WEI G, LUO J, et al. Use of metal sulfides as anode catalysts in H₂S-Air SOFCs [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(8): A1025.
- [45] HAN Z, YANG Z, HAN M. Comprehensive investigation of methane conversion over Ni (111) surface under a consistent DFT framework: Implications for anti-coking of SOFC anodes [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 243–255.
- [46] GROSS M D, VOHS J M, GORTE R J. A strategy for achieving high performance with SOFC ceramic anodes [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10(4): B65.
- [47] PILLAI M R, KIM I, BIERSCHEK D M, et al. Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with Sr_{0.8}La_{0.2}TiO₃ support [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1086–1093.
- [48] REN C, GAN Y, YANG C, et al. Fabrication and characterization of direct methane fueled thin film SOFCs supported by microchannel-structured microtubular substrates [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(2): 1831–1841.
- [49] LIN Y, ZHAN Z, BARNETT S A. Improving the stability of direct-methane solid oxide fuel cells using anode barrier layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1313–1316.
- [50] ROSENSTEEL W A, BABINIEC S M, STORJOHANN D D, et al. Use of anode barrier layers in tubular solid-oxide fuel cells for robust operation on hydrocarbon fuels [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205: 108–113.
- [51] ZHAN Z, BARNETT S A. An octane-fueled solid oxide fuel cell [J]. *Science*, 2005, 308(5723): 844–847.
- [52] ZHAO J, XU X, LI M, et al. Coking-resistant Ce_{0.8}Ni_{0.2}O_{2-δ} internal reforming layer for direct methane solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 282: 402–408.
- [53] CHEN Y, DEGLEE B, TANG Y, et al. A robust fuel cell operated on nearly dry methane at 500° C enabled by synergistic thermal catalysis and electrocatalysis [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(12): 1042–1050.
- [54] LU X, LI T, BERTEI A, et al. The application of hierarchical structures in energy devices: new insights into the design of solid oxide fuel cells with enhanced mass transport [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2390–2403.
- [55] WANG J, FAN D, YU L, et al. Efficient conversion of methane into power via microchanneled solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 453: 227848.
- [56] RABUNI M F, LI T, PUNMEECHAO P, et al. Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MT-SOFC) [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 287–294.
- [57] LI T, LU X, RABUNI M F, et al. High-performance fuel cell designed for coking-resistance and efficient conversion of waste methane to electrical energy [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(6): 1879–1887.
- [58] HAGEN A. Sulfur poisoning of the water gas shift reaction on anode supported solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 160(2): F111.
- [59] EGUCHI K, KOJO H, TAKEGUCHI T, et al. Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 411–416.
- [60] BALDINELLI A, BARELLI L, BIDINI G, et al. SOFC direct fuelling with high-methane gases: Optimal strategies for fuel dilution and upgrade to avoid quick degradation [J]. *Energy*

- Conversion and Management, 2016, 124: 492–503.
- [61] ASLANNEJAD H, BARELLI L, BABAIE A, et al. Effect of air addition to methane on performance stability and coking over NiO – YSZ anodes of SOFC [J]. Applied Energy, 2016, 177: 179–186.
- [62] IHARA M, MATSUDA K, SATO H, et al. Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode [J]. Solid State Ionics, 2004, 175 (1–4): 51–54.
- [63] YANG Q, CHAI F, MA C, et al. Enhanced coking tolerance of a MgO-modified Ni cermet anode for hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (46): 18031–18036.
- [64] 孙良良, 胡志敏, 罗凌虹, 等. Ru-Ni-YSZ 多维阳极在直接乙醇 SOFC 的应用研究[J]. 稀有金属材料与工程 [J], 2017, 46(8): 2322–2326.
- SUN Liangliang, HU Zhiming, LUO Linghong, et al. Application of Ru-Ni-YSZ multi-dimensional anode in direct ethanol SOFC [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(8): 2322–2326.
- [65] QU J, WANG W, CHEN Y, et al. Stable direct-methane solid oxide fuel cells with calcium-oxide-modified nickel-based anodes operating at reduced temperatures [J]. Applied Energy, 2016, 164: 563–571.
- [66] YANG Q, CHAI F, MA C, et al. Enhanced coking tolerance of a MgO-modified Ni cermet anode for hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (46): 18031–18036.
- [67] ZHU P, WU Z, YAO J, et al. Multi-physics field modeling of biomass gasification syngas fueled solid oxide fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2021, 512: 230470.
- [68] RAZBANI O, ASSADI M, ANDERSSON M. Three dimensional CFD modeling and experimental validation of an electrolyte supported solid oxide fuel cell fed with methane-free biogas [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(24): 10068–10080.
- [69] LEE K, KANG S, AHN K Y. Development of a highly efficient solid oxide fuel cell system [J]. Applied Energy, 2017, 205: 822–833.

Research progress of SOFC anode fed with biogas

SUN Hangyu¹, SONG Yixuan², LI Xiaoyan¹, WANG Yali¹, LIU Jun¹, DU Guoshan¹, CHEN Songxuan³

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3. China Salt Lake Industrial Group Co., Ltd., Xining 810008, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) is considered as an important direction to promote the utilization of renewable energy, due to its advantages of clean operation, high efficiency and fuel flexibility. Biogas is a high-quality anode fuel for SOFC because of its wide sources and abundant reserves. The SOFC anode acts as a critical component for fuel oxidation, electron transfer and ion conduction, which directly determines the electrochemical performance and long-term stability of the single cell. In this paper, the working principle, technical bottleneck and recent research breakthroughs of biogas SOFC anode were systematically reviewed, and carbon deposition, sulfur poisoning and interference of tar impurities were pointed out as the three major core challenges to improve performances of SOFC. In view of the above challenges, the current researches mainly focused on three major strategies: to enhance sulfur resistance and carbon deposition resistance through nickel (Ni)-based anodes and perovskite material modifications; to optimize fuel transport pathway by anode structure design; to inhibit side reactions by combining model-based theoretical calculations with experimental investigations through thermodynamic regulation (e. g. steam reforming) and kinetic study (e. g. alkali metal doping). Future efforts should be devoted to advancing multiphysics coupling models, innovating poison-resistant anode materials, and establishing AI-powered adaptive control systems.

Key words: solid oxide fuel cell; biogas; anode material; carbon deposition; structural optimization