第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200427

综 合 评 述

液态金属阳极固体氧化物燃料电池中的电解质腐蚀

马吉阳[1,2]，韩 岳[1]，贾礼超[1]，李 箭[1]

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院，武汉 430074；2. 华南理工大学环境与能源学院，广州 510006)

摘 要：近年来，由于具有极高的理论转化效率，液态金属阳极直接碳固体氧化物燃料电池受到关注；然而，液态金属电极对电解质的腐蚀是降低其性能和限制其寿命的关键因素之一。本文综述了液态金属和氧化物，主要是液态锑(Sb)和氧化锑(Sb_2O_3)，对固体氧化物燃料电池常用 ZrO_2 和 CeO_2 基电解质的化学和电化学腐蚀研究成果，并讨论了减缓腐蚀程度的途径与可能性。

关键词：直接碳固体氧化物燃料电池；液态锑阳极；电解质；腐蚀机理；耐蚀性
中图分类号：TG174.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0093–11
网络出版时间：2020–12–17

Electrolyte Corrosion in Liquid Metal Anode Solid Oxide Fuel Cell

MA Jiyang[1,2], *HAN Yue*[1], *JIA Lichao*[1], *LI Jian*[1]

(1. Center for Fuel Cell Innovation, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Liquid metal anode direct carbon solid oxide fuel cells have attracted recent attention due to the extremely high theoretical conversion efficiency. However, the corrosion of liquid metal electrodes to electrolytes is one of the key factors to degrade their performance and limit their life. This review represented the results on the chemical and electrochemical corrosion of liquid metal and oxides, *i.e*., mainly liquid antimony (Sb) and antimony oxide (Sb_2O_3), to the most frequently used ZrO_2 and CeO_2 based electrolytes in solid oxide fuel cells. The possible methods of reducing the degree of corrosion were discussed.

Keywords: direct carbon solid oxide fuel cell; liquid antimony anode; electrolyte; corrosion mechanism; corrosion resistance

随着经济快速发展，能源消耗与日俱增。目前，我国能源年消耗量占世界总消耗的 20%以上[1]，而且呈现上升态势。作为传统能源的补充，生物质能源可望发挥相当程度的作用，我国每年可供开发的生物质资源约相当于 7 亿 t 标准煤[2]。由于生物质燃料及其燃烧设备的特殊性，使得燃烧过程复杂，利用率较低，特别是在与燃煤耦合燃烧发电过程中仍会产生大量有害气、温室气体(SO_x、NO_x、CO_2 和 CO 等)和颗粒物；因此，开发高效、清洁生物质发电技术对于发展经济和改善环境均具有重要意义。

直接碳固体氧化物燃料电池(direct-carbon solid oxide fuel cell，DC-SOFC)是一种可以直接将固态碳燃料中的化学能转化为电能的新能源技术。与燃烧发电技术相比，DC-SOFC 具有如下优点：1) 能量转换效率高：理论值可高于 100%，实际效率高于 40%[3]，而传统燃烧发电技术仅为 20%~30%[4–5]；2) 燃料适用性广：农业生物质材料经碳化后，均可作为 DC-SOFC 的燃料[6–9]；3) 高度模块化设计：装机容量和安装位置灵活方便，可弥补生物质燃料分散度高、能量密度低等缺点[10]；4) 环境友好：避免了反应产物与空气的混合，降低了 CO_2 的捕集难度[11]。鉴于此，DC-SOFC 的研究受到学术界和工业界的关注，尽管还存在燃料在阳极内扩散和催化氧化受限以及界面接触不佳等有待解决的关键问题[12]。

收稿日期：2020–06–18。　修订日期：2020–08–11。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFE0124700)；国家自然科学基金(U1601207)。
第一作者：马吉阳(1987—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：贾礼超(1985—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–06–18.　**Revised date:** 2020–08–11.
First author: MA Jiyang (1987–), male, Ph.D., Assistant Research Fellow.
E-mail: majiyang@scut.edu.cn
Correspondent author: JIA Lichao (1985–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: jialc@hust.edu.cn

当采用液态金属作为 DC-SOFC 的阳极时，阳极可以浸润固态碳燃料，增强了阳极与碳燃料的界面接触，有助于提高能量转化效率；同时，液态金属还可以作为储能介质，在无燃料供给时，通过消耗阳极金属本身，保证燃料电池在短期内持续稳定的运行。阳极本身是良好的电子导体，减小了阳极集流的难度。此外，液态金属阳极的杂质耐受性较好，不易受硫、磷等杂质的影响，杂质和灰分等将浮于金属阳极表面，易于清除，更加突显液态金属阳极 DC-SOFC 的独特优势。

液态铁(Fe)[13]、银(Ag)[14]、铜(Cu)[15]、锡(Sn)[16–18]、铋(Bi)[18]、铅(Pb)[19–20]、锑(Sb)[21]等金属都曾被考虑作为 SOFC 的阳极，其中，Sb 因具有以下优点而受到更多的关注：1) Sb 及 Sb_2O_3 的熔点都在 650~750 ℃之间，与中低温 SOFC 工作温度(500~800 ℃)相匹配；2) 在 SOFC 工作温度下，碳(C)还原 Sb_2O_3 生成 Sb 反应的 Gibbs 自由能小于零，因此反应可以自发进行；3) 液态 Sb 是良好的电子导体，700 ℃电阻率仅为 0.06 Ω·cm²[21]；4) 开路电压相对较高，700 ℃时为 0.75 V[18]；5) 液态 Sb 的密度高于液态 Sb_2O_3，生成于液态 Sb 和电解质之间的液态 Sb_2O_3 会上浮至液态 Sb 表面，而不会阻碍反应的持续进行。因此，本综述着重讨论液态 Sb 阳极 DC-SOFC(Sb/DC-SOFC)中电解质的腐蚀问题。Sb/DC-SOFC 的工作原理如图 1 所示。

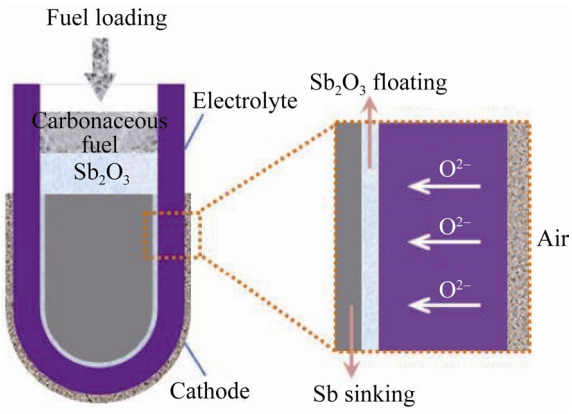


图 1　液态 Sb 阳极 DC-SOFC 工作原理示意图

Fig. 1　Schematic of operation principle of direct-carbon solid oxide fuel cell (DC-SOFC) with a liquid Sb anode

其中，阴极反应为：

$$O_2 + 4e^- = 2O^{2-} \quad (1)$$

阳极反应为：

$$2Sb + 3O^{2-} = Sb_2O_3 + 6e^- \quad (2)$$

$$3C + 2Sb_2O_3 = 3CO_2 + 4Sb \quad (3)$$

由此可见，氧离子(O^{2-})在阳极侧与液态 Sb 反应生成液态 Sb_2O_3，并释放电子；而低密度的液态 Sb_2O_3 自动上浮至液态 Sb 表面，与固态碳燃料发生反应而还原成液态 Sb。因此，在 Sb/DC-SOFC 工作时，固态电解质会与液态 Sb 和 Sb_2O_3 直接接触，从而受到腐蚀而减薄，这一问题直接关乎 Sb/DC-SOFC 的性能和寿命进而成为亟需解决的关键问题。

1　固体氧化物电解质的腐蚀

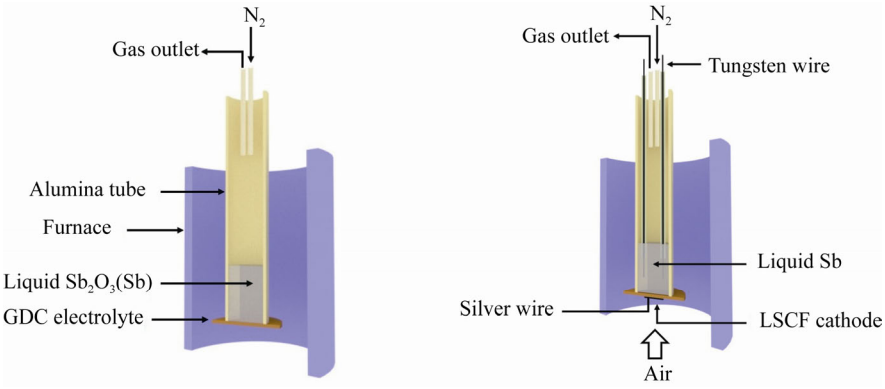
SOFC 中常用的电解质材料是低价氧化物掺杂的二氧化锆(ZrO_2)和二氧化铈(CeO_2)。目前关于 Sb/DC-SOFC 中电解质腐蚀的研究也主要集中在这 2 类电解质材料上。

1.1　CeO_2 基电解质的腐蚀

CeO_2 具有立方萤石结构，在 500~800 ℃具有较高的电导率。通过掺杂低价金属氧化物，如 Gd_2O_3 或 Sm_2O_3，CeO_2 晶格内形成大量的氧空位，其氧离子导电性进一步提高。因此，Gd_2O_3 或 Sm_2O_3(GDC 或 SDC)掺杂的 CeO_2 是最具潜力的中低温 SOFC(IT-SOFC)电解质材料。

迄今为止，关于液态 Sb 和 Sb_2O_3 对 GDC 腐蚀的研究较少。早期的研究表明：在 0.4 V 恒压下，对电池进行 35 h 放电，液态 Sb 对 SDC 没有腐蚀作用，在电解质和阳极界面处没有观察到 Sb 元素的扩散现象[22]。因此认为，CeO_2 基电解质在液态 Sb 阳极中具有良好的稳定性。但是，在随后的研究中发现：GDC 电解质在 700 ℃和 0.3 V 恒压下工作 16 h 后，表面受到了电化学腐蚀，晶界是最先发生腐蚀的区域，并且观察到了 Sb 沿晶界渗入的现象[23]。

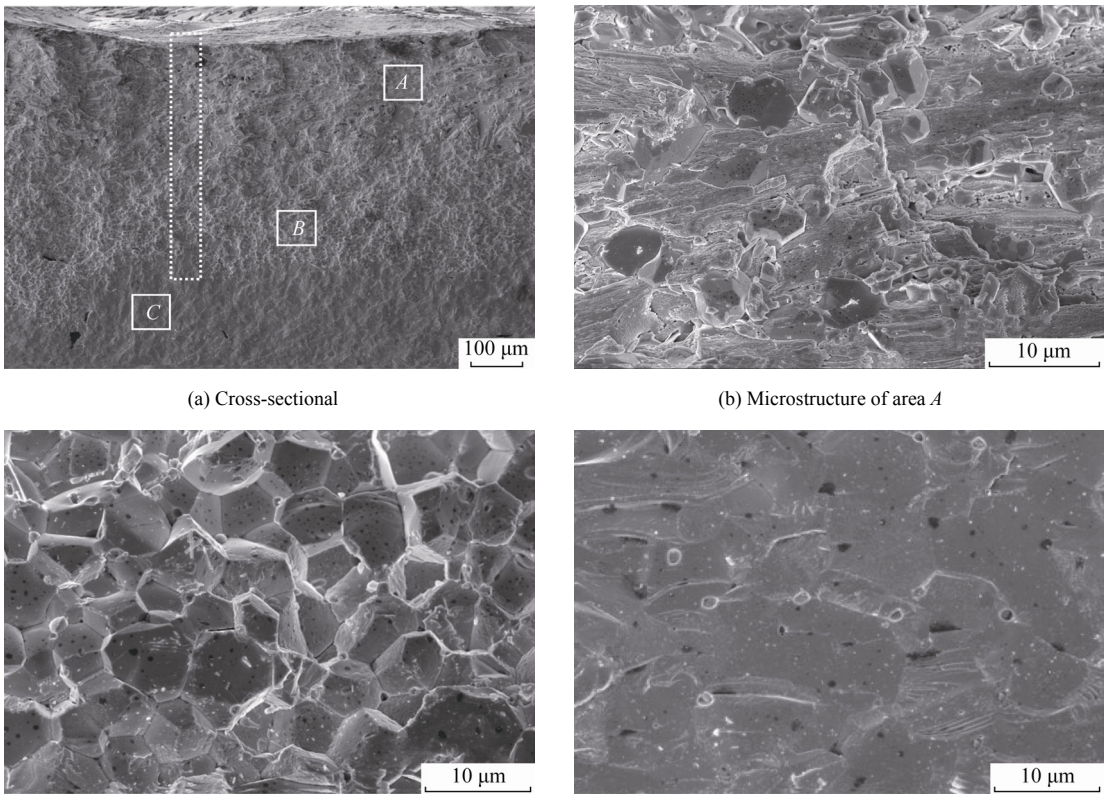
为了进一步探明 CeO_2 基电解质在 Sb/DC-SOFC 中的腐蚀，Ma 等[24]以 GDC 为研究对象，开展了系统的研究。采用以 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 为阴极的扣式电池，分别探索了化学(无电流)和电化学(通电流)模式(图 2)中，750 ℃时液态 Sb 和液态 Sb_2O_3 对 GDC 的腐蚀作用。图 3 为 750 ℃液态 Sb 化学腐蚀 100 h 后 GDC 截面的微观形貌和成分分布。GDC 表面的晶粒逐渐剥落，进入液态 Sb；而液态 Sb 沿 GDC 晶界向 GDC 内部渗透，从而进一步剥落 GDC 晶粒。与液态 Sb 相比，液态 Sb_2O_3 的化学腐蚀效果则完全不同，750 ℃，100 h 后，仅对表面层(约 15 μm)晶界有所侵蚀，如图 4 所示。由此可见，液态 Sb_2O_3 对 GDC 的腐蚀较之液态 Sb 要缓和许多。



(a) Chemical mode　　(b) Electrochemical mode

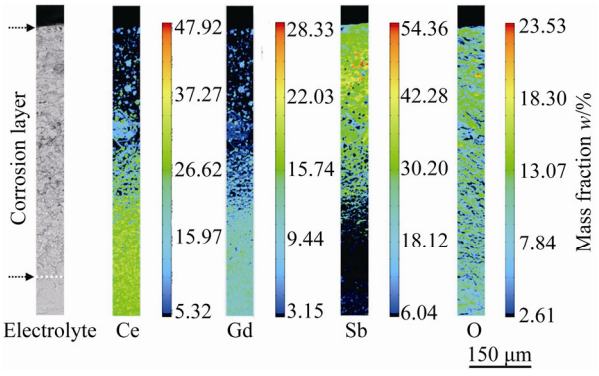
图 2　电解质腐蚀测试示意图[24]

Fig. 2　Apparatus for corrosion test of electrolyte[24]



(a) Cross-sectional　　(b) Microstructure of area *A*

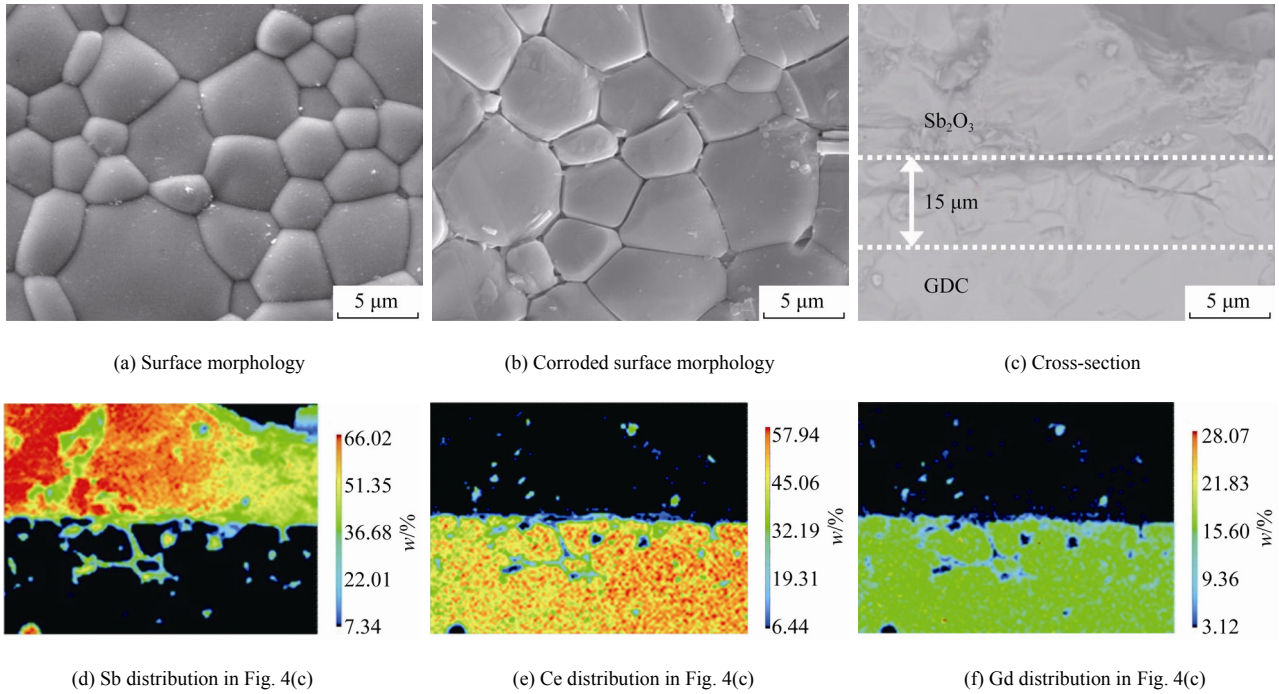
(c) Microstructure of area *B*　　(d) Microstructure of area *C*



(e) Element distribution

图 3　750 ℃液态 Sb 化学腐蚀 100 h 后，GDC 电解质的截面微观形貌和元素分布[24]

Fig. 3　Cross-sectional microstructure and element distribution of Gd_2O_3 (GDC) corroded chemically at 750 ℃ by liquid Sb for 100 h[24]



(a) Surface morphology　(b) Corroded surface morphology　(c) Cross-section

(d) Sb distribution in Fig. 4(c)　(e) Ce distribution in Fig. 4(c)　(f) Gd distribution in Fig. 4(c)

图 4　GDC 电解质表面形貌和界面成分分布[24]

Fig. 4　Surface morphologies and cross-sectional composition distribution of GDC electrolyte[24]

经施加 100 mA/cm^2 电流的 Sb/DC-SOFC 电化学腐蚀 100 h 后，电池的电压从起始电压 300 mV 增加到 470 mV；相应地，电池总阻抗(包括欧姆阻抗和极化阻抗)从 4.88 Ω·cm^2 降低到 2.56 Ω·cm^2，这些变化均由 GDC 电解质减薄而降低 Ohmic 阻抗和液态 Sb 渗入 GDC 晶界而降低极化阻抗所引起。图 5 为腐蚀后电解质的截面形貌和成分分析。由此可见，在阴极所对应的电解质区域，GDC 电解质明显减薄，厚度由原来的 1.0 mm 减薄至约 0.5 mm。在电化学腐蚀过程中，液态 Sb_2O_3 在液态 Sb 和 GDC 之间的界面上形成，并立即上浮。因此，液态 Sb 对 GDC 的腐蚀占据主导地位，所表现出的腐蚀现象和机理(图 5b)与液态 Sb 对 GDC 的化学腐蚀(图 3b)完全相同。但是，电化学腐蚀的程度远甚于化学腐蚀，即外加电流加剧了电解质的腐蚀，这会极大缩短 Sb/DC-SOFC 的寿命。

综上所述，液态 Sb 和 Sb_2O_3 在化学和电化学模式下均会对 GDC 电解质造成腐蚀。液态 Sb 对 GDC 的侵蚀程度强于液态 Sb_2O_3；液态 Sb 和 Sb_2O_3 首先腐蚀GDC电解质的晶界，然后沿晶界向体内渗入，破坏电解质的内部结构；电流的引入加速腐蚀的进程。

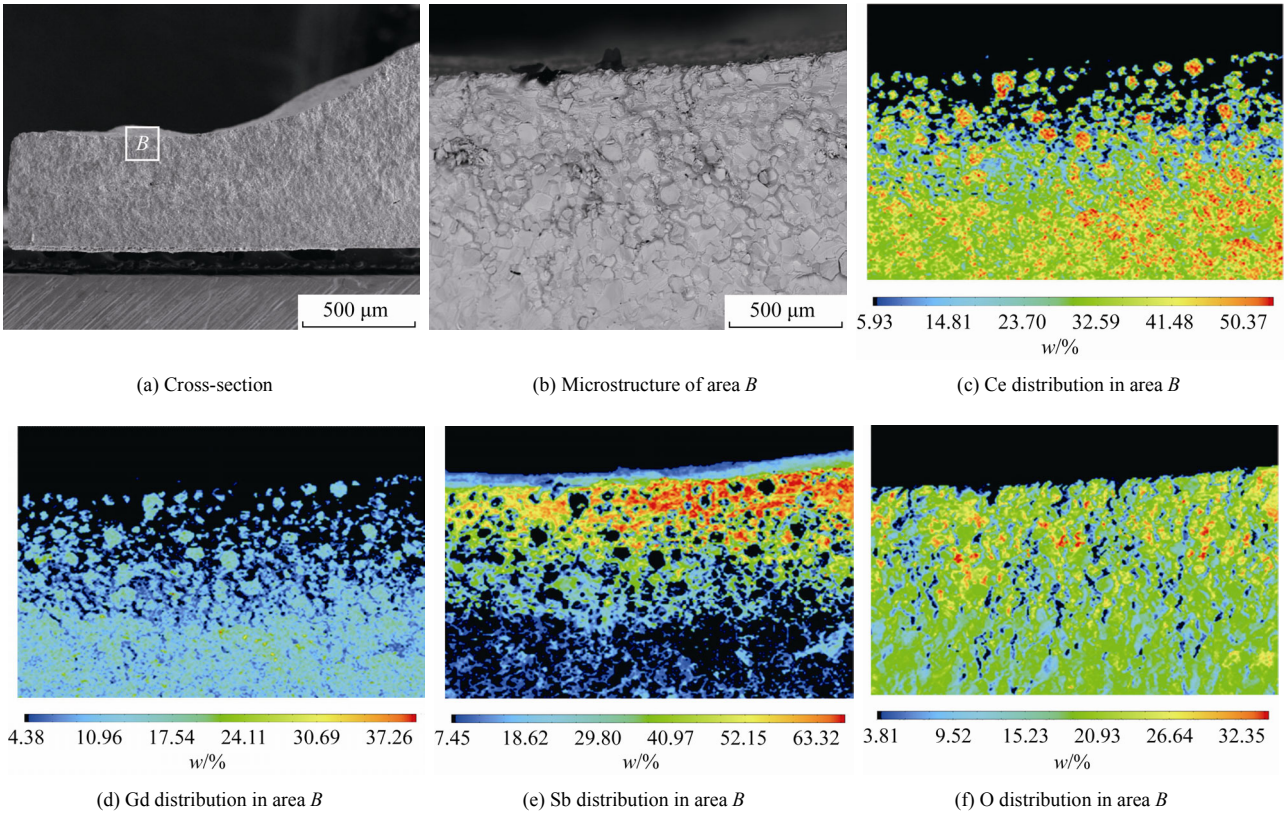
1.2　ZrO_2 基电解质的腐蚀

纯 ZrO_2 是多晶型材料，包括立方相(*c*-相)，四方相(*t*-相)，单斜相(*m*-相)。随着温度的降低，ZrO_2 从立方相转变为四方相(2 300 ℃)再转变为单斜相(1 200 ℃)，整个相变过程产生约 7%~8%的体积膨胀，致使材料发生开裂。如果在 ZrO_2 中加入一定量的稳定剂，如 CaO，MgO，Y_2O_3 和 Sc_2O_3 等，ZrO_2 则可以在室温下依然保持立方相结构。Sc_2O_3 和 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ 和 YSZ)具有较高的氧离子导电率，是 SOFC 中较为常用的固态电解质。

关于液态 Sb 和 Sb_2O_3 对 ZrO_2 基电解质的腐蚀，曾有过少量的报道，但所得结果和结论并不完全一致。Jayakumar 等[25]的研究表明：液态 Sb-Sb_2O_3 对 ScSZ 产生明显的电化学腐蚀(电解质减薄)，其严重程度随电流密度而加剧，但对 YSZ 没有影响。ScSZ 受到腐蚀的原因是由于 Sc^{3+}离子小于 Y^{3+}而具有更高的迁移性，以致 Sc^{3+}离子从 ScSZ 中溢出而进入液态 Sb，而余下的 ZrO_2 因立方晶体结构失稳而发生剥落，尽管剥落的 ZrO_2 并没有得到验证。在没有外加电流的情况下，没有观察到腐蚀现象，即不会对 ZrO_2 基电解质发生化学腐蚀。然而，Zhou 等[26]发现：液态 Sb-Sb_2O_3 体系对 ScSZ、YSZ 和 CaSZ ($Ca_{0.13}Zr_{0.87}O_{2-\delta}$)均有不同程度的腐蚀，主要是液态 Sb_2O_3 产生腐蚀作用；并认为腐蚀的本质是液态 Sb_2O_3 和电解质之间的化学反应，与电化学无关。虽然观察到了电解质减薄，但却没有发现腐蚀产物。Cao 等[23]对比研究了液态 Sb-Sb_2O_3 体系阳极对多晶 YSZ 和 GDC 的腐蚀，认为电流作用下 Sb^{3+}沿晶界扩散是腐蚀的原因，虽然没有观察到电解质减薄。

但该研究所用多晶电解质并不致密，因而使得所观察到的 Sb^{3+}沿晶界扩散现象存在疑问。

为了澄清上述研究结果之间的矛盾之处，Ma 等[27]以 YSZ 电解质为研究对象，分别采用上述化学和电化学模式，系统研究了液态 Sb 和 Sb_2O_3 对 YSZ 的腐蚀。如图 6 所示，在 750 ℃化学模式腐蚀 100 h 后，液态 Sb 在 YSZ 表面造成了大量的沿晶裂纹，但每个晶粒的表面并没有发生明显的变化(图 6a 和图 6b)；对与 YSZ 表面接触且凝固后的 Sb(图 6c)进行成分分析，发现其中仅有 Y 元素而没有 Zr 元素(图 6d)，该结果表明：在腐蚀过程中，YSZ 中的 Y 元素溶入液态 Sb，导致 YSZ 表面发生立方–四方–单斜结构相变，所伴随的体积变化产生了晶界裂纹。而液态 Sb_2O_3 的化学腐蚀导致 YSZ 表面层晶粒脱落和晶内微孔(图 7a)，使得原来光滑的表面变得粗糙，且腐蚀由表面沿晶界向体内发展(图 7b)。电子探针微区元素(EPMA)成分分析表明：和液态 Sb 的腐蚀一样，YSZ 中的 Y 元素也溶入了液态 Sb_2O_3(图 7c)，而 Zr 保留在 YSZ 晶体中(图 7d)。与液态 Sb 相比，液态 Sb_2O_3 的腐蚀则更为严重，可能是由于液态 Sb_2O_3 对 YSZ 的浸润性更好，更容易沿晶界渗入体内，更多的 Y 元素溶入液态 Sb_2O_3，在 YSZ 晶粒中留下微孔。

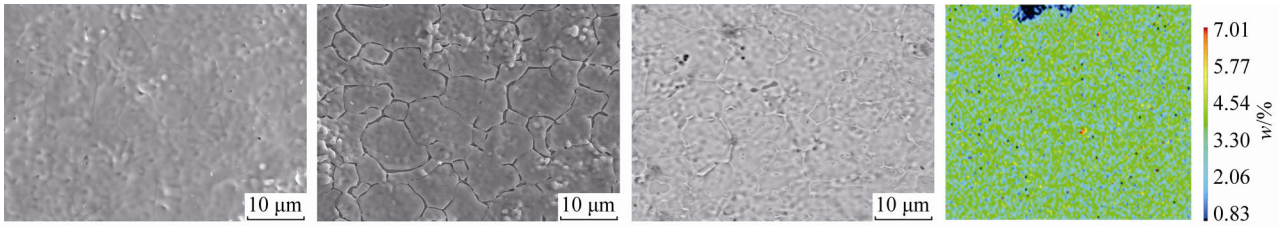


(a) Cross-section　(b) Microstructure of area *B*　(c) Ce distribution in area *B*

(d) Gd distribution in area *B*　(e) Sb distribution in area *B*　(f) O distribution in area *B*

图 5　在 750 ℃和 100 mA/cm^2 条件下工作 100 h 后，电池的截面形貌和成分分析[24]

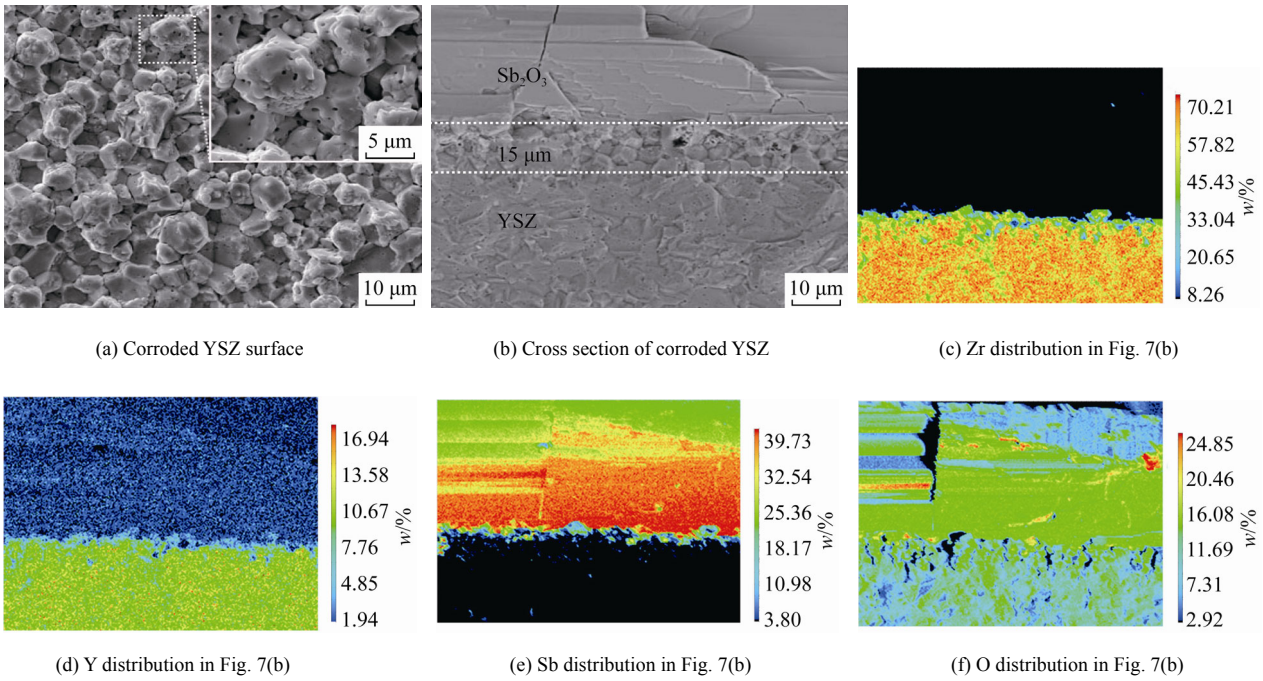
Fig. 5　Cross-sectional morphology and compositional analysis of the cell operated at 100 mA/cm^2 and 750 ℃ for 100 h[24]



(a) Original YSZ surface　(b) Corroded YSZ surface　(c) Bottom of solidified Sb　(d) Y element detected in Fig.6(c)

图 6　YSZ 表面被 750 ℃液态 Sb 腐蚀 100 h 前后的形貌及与 YSZ 表面接触且凝固的 Sb 和 Y 元素分布[25]

Fig. 6　Before and after chemical corrosion of Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) by liquid Sb at 750 ℃ for 100 h and solidified Sb, Y element at contact with YSZ [25]



(a) Corroded YSZ surface　(b) Cross section of corroded YSZ　(c) Zr distribution in Fig. 7(b)

(d) Y distribution in Fig. 7(b)　(e) Sb distribution in Fig. 7(b)　(f) O distribution in Fig. 7(b)

图 7　液态 Sb_2O_3 对 YSZ 电解质的化学腐蚀及腐蚀截面元素分布[25]

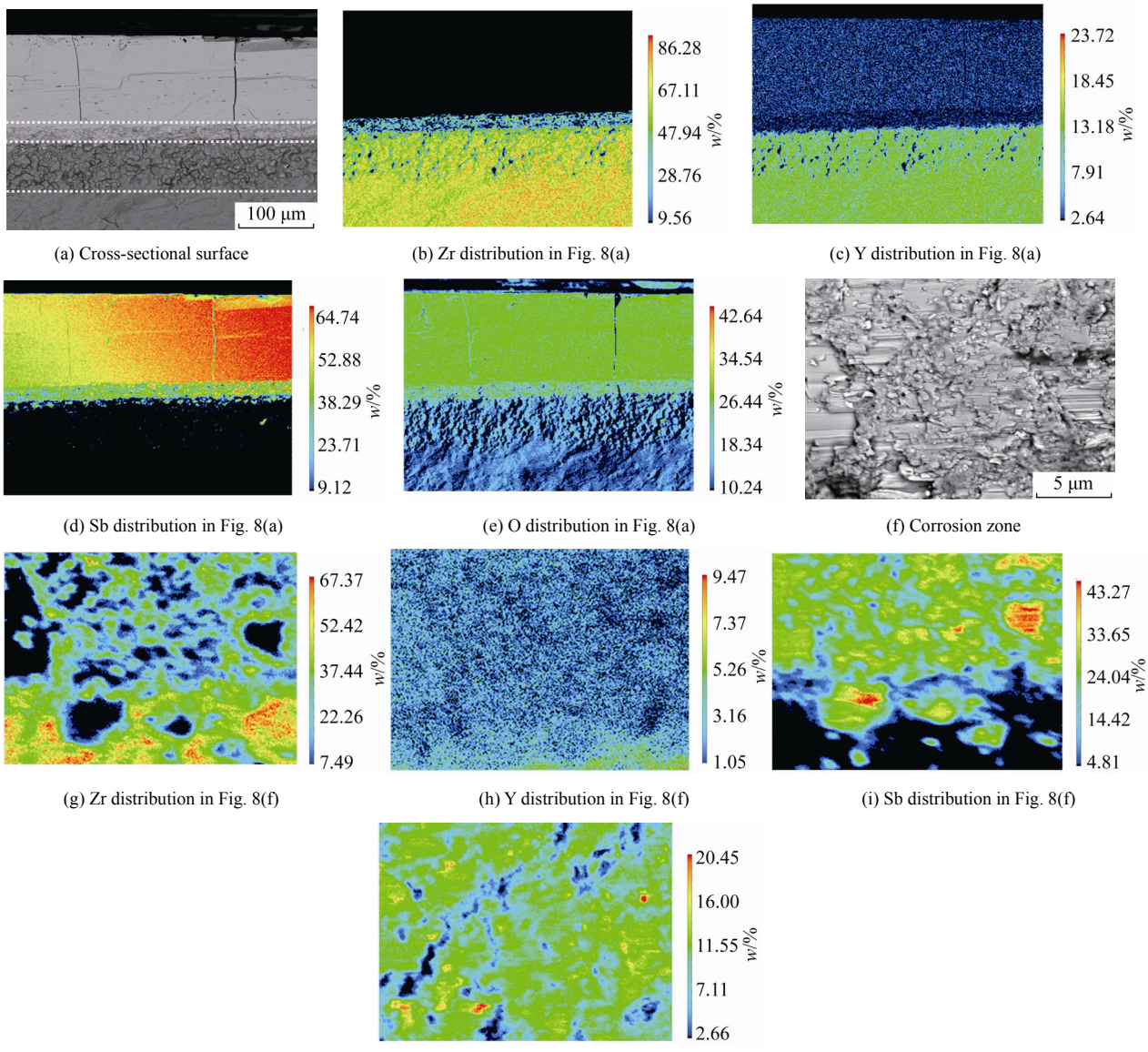
Fig. 7　Chemical corrosion of YSZ by liquid Sb and cross section element distribution[25]

与 GDC 的情况类似，外加电流加剧了液态 Sb 和 Sb_2O_3 对 YSZ 的侵蚀。在 750 ℃和 100 mA/cm^2 条件下，经液态 Sb 电化学腐蚀 70 h 后，YSZ 由表及里呈现 3 种微观形貌，即腐蚀层、过渡层和基体，腐蚀层之上是凝固 Sb_2O_3 (图 8a)。由图 8 可见，在电化学腐蚀过程中，YSZ 表面形成了液态 Sb_2O_3，而由于黏附作用而没能全部上浮，致使少量液态 Sb_2O_3 残留于液态 Sb 和 YSZ 之间。因此，液态 Sb 对 YSZ 的电化学腐蚀本质上是液态 Sb_2O_3 的腐蚀作用。由于 Y 溶入液态 Sb_2O_3 造成 YSZ 晶粒剥落，腐蚀层呈多孔形貌，液态 Sb_2O_3 填充其中，并渗入过渡层的晶界(图 8a 和图 8b 所对应的 EPMA 元素分布)。清洗后的表面证实了表面腐蚀层呈多孔形貌，并由原来的立方晶体结构转变成为四方和单斜结构(图 9)。

2　电解质热腐蚀耐受性的增强

Sb/DC-SOFC 中 ZrO_2 和 CeO_2 基电解质的腐蚀研究虽然不多，但对于 DC-SOFC 技术的发展和应用极为重要。因此，如何增强上述电解质材料对液态金属热腐蚀的耐受性，也成为 Sb/DC-SOFC 技术发展进程中不可回避的问题，但目前仅有少量的研究工作见诸报道。从上述关于 GDC 和 YSZ 电解质液态 Sb 和 Sb_2O_3 腐蚀的现象来看，晶界是固态氧化物电解质的薄弱区域，杂质及缺陷往往集中于此，并且能量较高，因而更易受侵蚀。因此，调控晶界将可能提高电解质的腐蚀耐受性。

实现晶界调控的方法之一是在其中添加其它金属氧化物，但必须考虑其对电解质基本特性的影响，如离子导电性、烧结性和机械强度等。经文献调研后发现，高熔点金属氧化物的加入能够提高热障涂层(通常为 ZrO_2 基材料)对熔盐(Na_2SO_4-60%V_2O_5)热腐蚀的耐受性[28–30]，金属氧化物烧结助剂也基本不改变固体氧化物电解质的导电性能[31–35]。因此，添加金属氧化物可能是增强电解质热腐蚀耐受性的有效方法之一。为此，Han 等[36]研究了添加 Fe_2O_3 对 GDC 液态 Sb 和 Sb_2O_3 热腐蚀耐受性的影响，旨在增强 GDC 晶界对液态 Sb 和 Sb_2O_3 侵蚀的抗力。Fe_2O_3 与 Sb_2O_3 在高达 800 ℃时仍保持良好相容性[37]，同时添加 Fe_2O_3 可提高电解质的晶界电导率[32]，而对晶粒的电学性能影响较小。研究结果表明：对于添加不同量 Fe_2O_3(0%、1%、2%和 3%，摩尔分数)的 GDC 电解质(GDC、GDCF-1、GDCF-2 和 GDCF-3)，经 750 ℃液态 Sb 化学腐蚀 100 h 后，腐蚀层厚度分别为 500，(148±7)、(58±2) μm 和 (230±10) μm (图 10)，表明 Fe_2O_3 的最佳添加量为 2%，所对应的 GDCF-2 表现出最强的耐蚀性，其腐蚀层厚度仅约为 GDC 的 1/8。经液态 Sb_2O_3 同样条件化学腐蚀后，GDCF-2 的腐蚀层厚度仅为 4 μm，约为 GDC(15 μm[25])的 1/3。而经液态 Sb 在 750 ℃



(a) Cross-sectional surface　(b) Zr distribution in Fig. 8(a)　(c) Y distribution in Fig. 8(a)

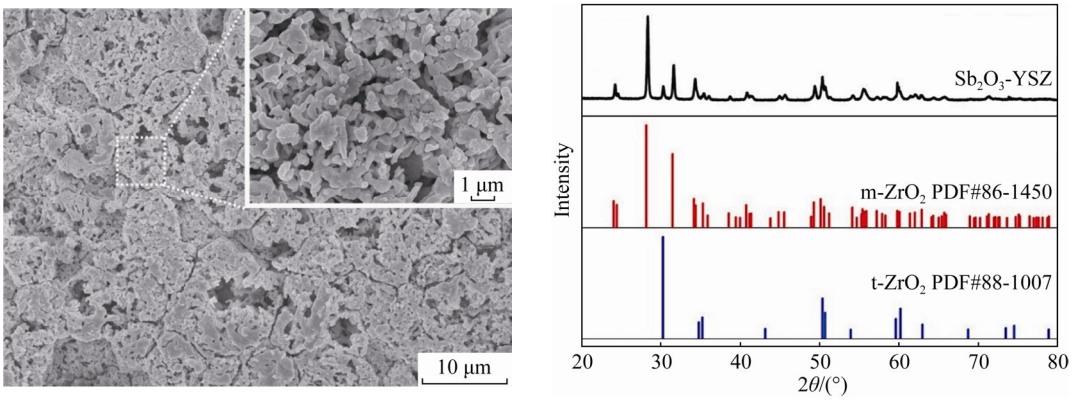
(d) Sb distribution in Fig. 8(a)　(e) O distribution in Fig. 8(a)　(f) Corrosion zone

(g) Zr distribution in Fig. 8(f)　(h) Y distribution in Fig. 8(f)　(i) Sb distribution in Fig. 8(f)

(j) O distribution in Fig.8(f)

图 8　750 ℃和 100 mA/cm^2 条件下，经液态 Sb 电化学腐蚀 70 h 后的 YSZ 及其腐蚀层的截面形貌和对应元素分析[25]

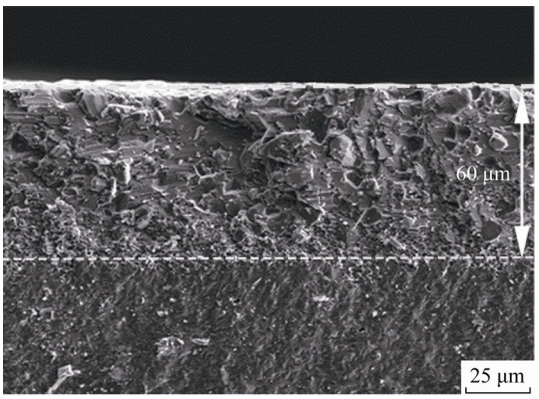
Fig. 8　Back-scattered electronic microscopic images and element mapping of cross-sectional surface and corrosion zone of YSZ corroded electrochemically for 70 h at 750 ℃ under a constant current density of 100 mA/cm^2[25]



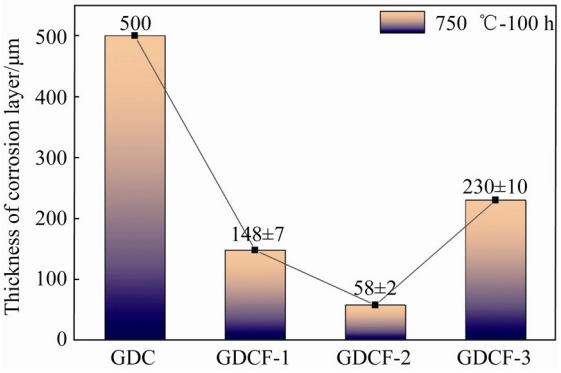
(a) Surface morphology　(b) XRD of corroded YSZ electrolyte surface

图 9　750 ℃和 100 mA/cm^2 条件下，经液态 Sb 电化学腐蚀 70 h 后的 YSZ 表面形貌及电解质表面 XRD 谱[25]

Fig. 9　Surface morphology and XRD patterns of YSZ electrolyte surface corroded by liquid Sb in electrochemical mode at 750 ℃ and 100 mA/cm^2 for 70 h[25]



(a) Cross-sectional surface of GDCF-2



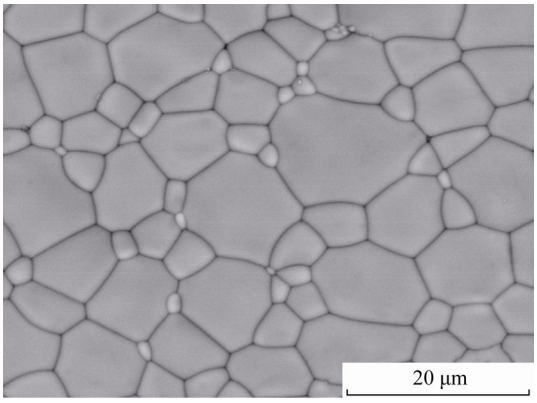
(b) Corrosion layer thickness

图 10 GDCF-2 在 750 ℃液态 Sb 化学腐蚀 100 h 后的形貌及添加 Fe_2O_3 对 GDC 电解质液态 Sb 化学腐蚀的抑制作用[39]

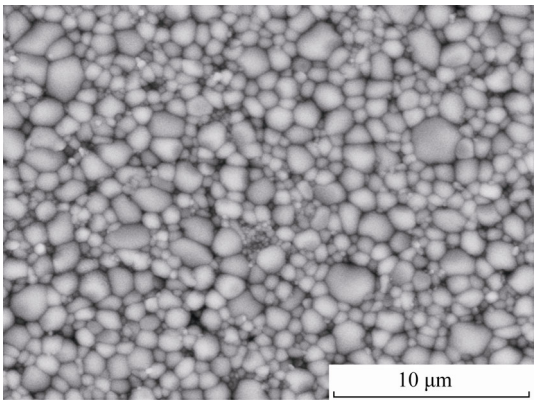
Fig. 10 Micromorphology of GDCF-2 after 100 h chemical etching of liquid Sb at 750 ℃ and inhibition of liquid Sb chemical etching GDC electrolyte by adding Fe_2O_3[39]

和 100 mA/cm^2 电化学腐蚀 100 h 后，GDCF-2 腐蚀层厚度为约 200 μm，为同等条件下 GDC 腐蚀层厚度(约 500 μm)的 40%。究其原因，Fe_2O_3 的作用主要体现在 2 个方面：1) 添加 Fe_2O_3 降低了 GDC 的烧结温度，1 325 ℃即可致密化，极大地细化晶粒，增加了液态 Sb 和 Sb_2O_3 沿晶界渗入的迂曲度，从而减缓腐蚀速率(图 11)；2) Fe 掺杂到 GDC 中后，GDC 晶界变得更“干净”，降低晶界能，使得液态 Sb 和 Sb_2O_3 不易沿晶界渗透。

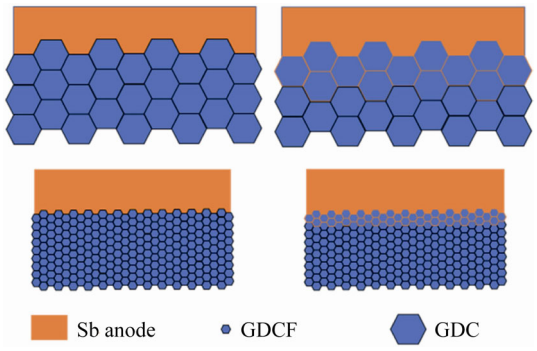
除添加金属氧化物外，电解质的制备工艺也能改变电解质微观形貌，从而起到调控晶界的作用。等离子喷涂[38]是一种常用的热喷涂技术，可以用于制备 SOFC 中的电解质层。如此所得的电解质并不呈现通常烧结所得的等轴晶粒微观形貌，而是扁长晶粒，垂直于喷涂平面的晶界较少，因此可以减缓



(a) Surface morphology of GDC sintered at 1 500 ℃



(b) Surface morphology of GDCF-2 sintered at 1 320 ℃

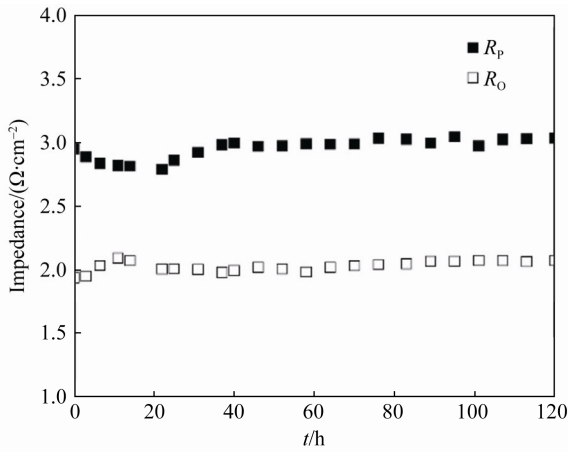


(c) Inhabitation of liquid Sb corrosion of GDC by grain refinement

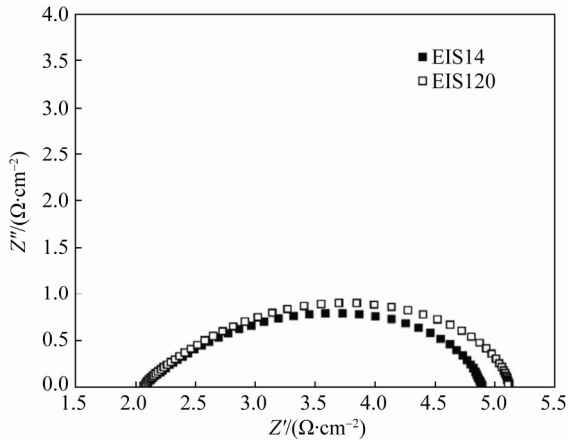
图 11 不同温度烧结后 GDC 和 GDCF-2 的表面形貌以及晶粒细化对液态 Sb 腐蚀速率的抑制作用[39]

Fig. 11 Surface morphologies of GDC and GDCF-2 sintered at different temperatures and inhabitation of liquid Sb corrosion of GDC by grain refinement[39]

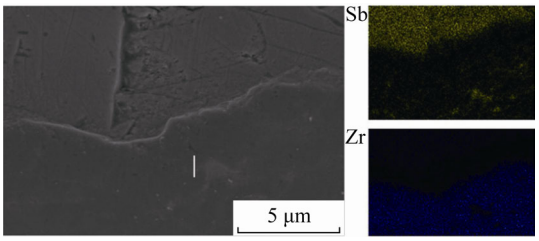
液态 Sb 通过晶界渗入体内而提高电解质对液态 Sb 腐蚀的耐受性。Cao 等[40]证明了这一判断，在 700 ℃和恒压 0 V 条件下，经液态 Sb 电化学腐蚀 120 h 后，等离子喷涂制备的 ScSZ 并未受到明显的腐蚀，因为电池的 Ohmic 阻抗(主要来源于电解质，与其厚度相关)波动较小，始终维持在 2 Ω·cm^2 水平，而能谱分析也表明 Sb 元素并未渗入 ScSZ 体内(图 12)。



(a) Ohmic (R_0) and polarization resistance (R_p) with testing time



(b) Impedance spectra acquired after 14 h and 120 h

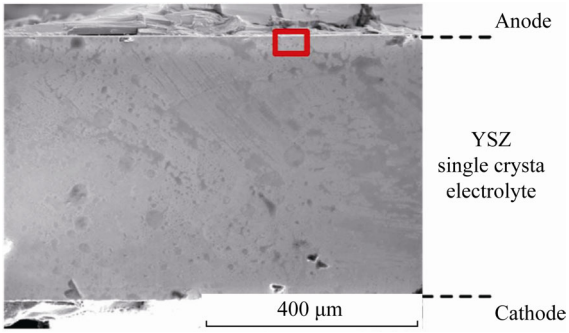


(c) Cross-sectional morphology and composition analysis of cell tested for 120 h

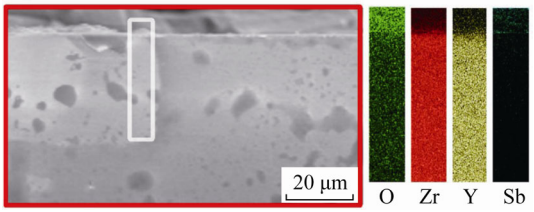
图 12　等离子喷涂制备的 ScSZ 电解质的液态 Sb 电化学腐蚀[40]

Fig. 12　Electrochemical corrosion of liquid Sb in Sc_2O_3 stabilized ZrO_2 (ScSZ) electrolyte prepared by plasma spraying [40]

与上述方法不同，采用单晶电解质是向另一个极端调控晶界，即消除晶界。Cao 等[23]研究了液态 Sb 对单晶 YSZ ($Y_{0.13}Zr_{0.87}O_{1.935-\delta}$)的电化学腐蚀。在 700 ℃和 0.73 V 恒压条件下放电 150 h 后，单晶 YSZ 并未受到明显的侵蚀，与阳极之间仍保持清晰的界面，Sb 元素(Sb_2O_3 中)集中于阳极一侧，并未渗入到单晶 YSZ 电解质中(图 13)。由此可见，采用单晶可以消除晶界对腐蚀抗力的弱化作用。但大面积单晶电解质不容易获得，且价格较贵，很难在实际 Sb/DC-SOFC 中得到应用；并且，对于单晶 YSZ，Y 元素的溶出而造成的腐蚀耐受性减弱仍然是一个有待解决的问题。



(a) Cross-sectional surface



(b) Element distribution

图 13　Sb/DC-SOFC 中单晶 YSZ 电解质的液态 Sb 电化学腐蚀截面微观形貌和电解质与阳极之间界面的元素分析[23]

Fig. 13　Cross-sectional morphology of single crystal YSZ electrolyte in Sb/DC-SOFC and element analysis at the interface of electrolyte and anode[23]

3　结语

迄今为止，关于液态 Sb 金属阳极 SOFC 中电解质腐蚀的研究较少。综述了其中液态 Sb 阳极对电解质材料腐蚀的研究结果和缓解电解质腐蚀程度的途径。最常用的 SOFC 电解质 YSZ 和 GDC 均面临着严重的热腐蚀问题。晶界是电解质的薄弱区域，液态 Sb 和 Sb_2O_3 沿晶界渗入体内而导致电解质腐蚀减薄是这 2 类电解质材料的共性问题，通过添加金属氧化物而细化晶粒和采用热喷涂制备技术而改变晶界取向均有助于缓解电解质的腐蚀程度。而对于 ZrO_2 基电解质，掺杂元素的溶出而导致的电解质表层相变和结构破坏是液态 Sb 和 Sb_2O_3 腐蚀的特征，稳定掺杂元素的相关研究仍有待于加强。

参考文献:

[1] DONG X, RAN Q, HAO Y. On the nonlinear relationship between energy consumption and economic development in China: New evidence from panel data threshold estimations[J]. Qual Quant, 2019, 53(4): 1837–1857.

[2] 赵思语，耿利敏. 我国生物质能源的空间分布及利用潜力分析[J]. 中国林业经济, 2019(5): 77–81.
ZHAO Siyu, GENG Limin. Chin Forest Econ (in Chinese), 2019(5): 77–81.

[3] 蔡位子. 直接碳固体氧化物燃料电池的反应机理及其催化剂应用探讨[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
CAI Weizi. Reaction mechanism and catalyst applications of direct carbon solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

[4] 蔡勖. 国内生物质发电现状及应用前景[J]. 科学技术创新, 2019(28): 195–196.
CAI Xu. Sci Technol Innov (in Chinese), 2019(28): 195–196.

[5] 马隆龙, 唐志华, 汪丛伟, 等. 生物质能研究现状及未来发展策略[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 434–442.
MA Longlong, TANG Zhihua, WANG Congwei, et al. Bull Chin Acad Sci (in Chinese), 2019, 34(4): 434–442.

[6] MCPHEE W A G, BATEMAN L, KOSLOWSKE M, et al. Direct JP-8 conversion using a liquid tin anode solid oxide fuel cell (LTA-SOFC) for military applications[J]. J Fuel Cell Sci Tec, 2011, 8(4): 1–5.

[7] DUAN N Q, TAN Y, YAN D, et al. Biomass carbon fueled tubular solid oxide fuel cells with molten antimony anode[J]. Appl Eng, 2016, 165: 983–989.

[8] DUAN N Q, CAO Y, HUA B, et al. Tubular direct carbon solid oxide fuel cells with molten antimony anode and refueling feasibility[J]. Energy, 2016, 95: 274–278.

[9] AHN S Y, EOM S Y, RHIE Y H, et al. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system[J]. Appl Eng, 2013, 105(5): 207–216.

[10] 刘跃岭, 景琪, 徐帆, 等. 直接利用生物质的化学燃料电池研究进展[J]. 化工进展, 2018, 324(9): 69–77.
LIU Y L, JING Q, XU F, et.al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2018, 324(9): 69–77.

[11] GIDDEY S, BADWAL S P S, KULKARNI A, et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology[J]. Cheminform, 2012, 38(3): 360–399.

[12] 王洪建, 曹天宇, 史翊翔, 等. 固体氧化物直接碳燃料电池新型阳极研究进展[J]. 无机材料学报, 2014. 29(7): 681–686.
WANG Hongjian, CAO Tianyu, SHI Yixiang, et.al. J Inorg Mater (in Chinese), 2014, 29(7): 681–686.

[13] YENTEKAKIS I V, DEBENEDETTI P G, Costa B. A novel fused metal anode solid electrolyte fuel cell for direct coal gasification: A steady-state model[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(9): 1414–1424.

[14] GOPALAN S, YE G, PAL U B. Regenerative, coal-based solid oxide fuel cell-electrolyzers[J]. J Power Sources, 2006, 162(1): 74–80.

[15] JACOB K T. A New Type of SOFC for conversion of high temperature heat to electricity without carnot limitation[J]. ECS Trans, 2011, 1(35): 573–582.

[16] TAO T, BATEMAN L, BENTLEY J, et al. Liquid tin anode solid oxide fuel cell for direct carbonaceous fuel conversion[J]. ECS Trans, 2007, 5(1): 463–472.

[17] ABERNATHY H, GEMMEN R, KIRK G, et al. Basic properties of a liquid tin anode solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2011, 196(10): 4564–4572.

[18] JAYAKUMAR A, LEE S, HORNE S A, et al. A comparison of molten sn and bi for solid oxide fuel cell anodes[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(3): B365–B369

[19] JAYAKUMAR A, VOHS J M, GORTE R J. Molten-metal electrodes for solid oxide fuel cells[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(21): 10237–10241.

[20] JAYAKUMAR A, JAVADEKAR A, KUNGAS R, et al. Characteristics of molten metals as anodes for direct carbon solid oxide fuel cells[J]. ECS Trans, 2012, 12(41): 149–158.

[21] JAYAKUMAR A, KUNGAS R, ROY S, et al. A direct carbon fuel cell with a molten antimony anode[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(10): 4133–4137.

[22] XU X, ZHOU W, ZHU Z. Samaria-doped ceria electrolyte supported direct carbon fuel cell with molten antimony as the anode[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 50(52): 17927–17933.

[23] CAO T, CHENG Y, GORTE R J, et al. Effect of grain boundary diffusion on electrolyte stability in direct carbon fuel cells with antimony anodes[J]. Ceram Int, 2017, 43(18): 16575–16579.

[24] MA J, DUAN N, HAN Y, et al. Hot corrosion of Gd_2O_3-doped CeO_2 electrolyte in solid oxide fuel cells with a liquid antimony anode[J]. J Power Sources, 2018, 401: 397–402.

[25] JAYAKUMAR A, JAVADEKAR A, GISSINGER J, et al. The stability of direct carbon fuel cells with molten Sb and Sb-Bi alloy anodes[J]. Am Instit Chem Eng, 2013, 59(9): 3342–3348.

[26] ZHOU X, OH T S, VOHS J M, et al. Zirconia-based electrolyte stability in direct-carbon fuel cells with molten Sb anodes[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(6): F567–F570.

[27] MA J, DUAN N, HAN Y, et al. Hot corrosion of yttria-stabilized zirconia by liquid antimony and antimony oxide[J]. J Power Sources, 2019, 434: 226761–226764.

[28] NEJATI M, RAHIMIPOUR M R, MOBASHERPOUR I. Evaluation of hot corrosion behavior of CSZ, CSZ/micro Al_2O_3 and CSZ/nano Al_2O_3 plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 4579–4590.

[29] AFRASIABI A, SAREMI M, KOBAYASHI A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al_2O_3 and YSZ/Al_2O_3[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 478(1–2): 264–269.

[30] NITHIN H S, DESAI V, RAMESH M R. Hot corrosion behavior of refractory and rare earth oxide reinforced CoCrAlY APS coatings at 700 ℃[J]. Indian I Met, 2018, 71(10): 2403–2413.

[31] TSIPIS E V, WAERENBORGH J C, KHARTON V V. Grain-boundary states in solid oxide electrolyte ceramics processed using iron oxide sintering aids: a Mössbauer spectroscopy study[J]. J Solid State Electrochem, 2017, 21(10): 2965–2974.

[32] ZHANG T S, MA J, KONG L B, et al. Iron oxide as an effective sintering aid and a grain boundary scavenger for ceria-based electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2004, 167(1/2): 203–207.

[33] ZHANG T S, MA J, CHAN S H, et al. Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents[J]. Solid State Sci, 2004, 6(6): 565–572.

[34] ZHANG T S, MA J, LENG Y J, et al. Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics[J]. Solid State Ionics, 2004, 168(1/2): 187–195.

[35] PADMANABHAM A, RAVI KUMAR V, SATYANARAYANA T, et al. Induced crystallization and the physical properties of $PbO–Sb_2O_3–As_2O_3$: MoO_3 glass system[J]. J Phy Chem Solids, 2009, 70(3–4): 669–679.

[36] HAN Y, MA J, DUAN N, et al. Enhanced resistance of gadolinium-doped cerium oxide to liquid antimony and antimony oxide corrosions by addition of iron oxide[J]. J Power Sources, 2020, 455: 227970.

[37] HUANG Y, RUIZ P. Antimony dispersion and phase evolution in the Sb_2O_3-Fe_2O_3 system[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(47): 22420.

[38] SINGH H, SIDHU B S, PURI D, et al. Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings—A review[J]. Met Corros, 2007, 58(2): 92–102.

[39] 韩岳, 液态锑阳极固体氧化物燃料电池阳极及电解质改性研究[M]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
Han Yue. Study on modification of anode and electrolyte in liquid antimony anode solid oxide fuel cell (in Chinese, dissertation). Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.

[40] CAO T, HUANG K, SHI Y, et al. Plasma-spray derived, corrosion-resistive electrolyte for liquid antimony anode direct carbon fuel cell[J]. J Power Sources, 2018, 403: 76–81.