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.0454-5648.20200455

综 合 评 述

固体氧化物燃料电池阳极的硫毒化与再生活化

李一倩[1,2]，李敬威[1]，吕 喆[1]

(1. 哈尔滨工业大学物理学院，哈尔滨 150001；2. 黑龙江大学物理科学与技术学院，哈尔滨 150080)

摘 要：固体氧化物燃料电池(SOFC)的阳极在使用含硫廉价燃料时极易发生硫中毒现象，导致电池性能迅速衰退。本综述在介绍 SOFC 电极反应机制的基础上，结合近些年的文献，对不同材料的阳极硫中毒现象进行了汇总，分析了阳极硫毒化和活化规律，深入探究了硫中毒物理与化学机制，总结了硫中毒阳极的再生及活化新方法，并分析了相关再生机制。

关键词：固体氧化物燃料电池；阳极；硫毒化；活化
中图分类号：TM911.4 **文献标志码**：A **文章编号**：0454–5648(2021)01–0126–10
网络出版时间：2020–12–17

Poisoning and Activation of Anode for Solid Oxide Fuel Cell

LI Yiqian[1,2], *LI Jingwei*[1], *LYU Zhe*[1]
(1. School of Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. College of Physical Science and Technology, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The anode of SOFC is easy to react with sulfur impurities in the cheap hydrocarbon and carbonaceous fuels, which lead to the loss of the SOFC electrochemical performance. This review introduces the electrode reaction mechanism of the SOFC and analysis the rule of the anode sulfur poisoning and activation on the basis of the literature in recent years, in addition, the physical and chemical mechanism of the sulfur poisoning are summarized and some new regeneration methods are also summarized.

Keywords: solid oxide fuel cells; anode; sulfur poisoning; activation

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种以氧化物陶瓷快离子导体作为固体电解质，以氧化物材料制备其阴极和阳极的全固态电化学发电装置，它可以将燃料电化学氧化释放的化学能直接转化为电能[1–3]。SOFC 能量转化效率较高，环境友好；高温运行环境可使其利用多种廉价金属和氧化物电极材料，且可直接使用各类廉价燃料；运行过程无噪音，无电解液漏液和腐蚀问题，其单电池和电池堆具有丰富多样的结构设计形式；SOFC 的余热温度较高，可以与汽轮机联合运行或进行热电联供。SOFC 的上述优点使其在大功率发电系统、分布式供电系统、家用热电联供系统(CHP)、交通工具辅助电源(APU)和小型便携电源等领域具有广泛的应用前景[4–10]，并使之成为新能源技术领域中的一个经久不衰的研究热点。

在 SOFC 运行期间，源自反应物或电池部件的一些元素(如 C、S 或 Cr 等)可能会导致电极失去活性而发生各种中毒现象，从而导致电池性能明显衰退[11–19]。当 SOFC 使用天然气、煤气或液化石油气等源自化石燃料的反应物时，阳极极易发生碳沉积和硫中毒。但在一定的运行环境下，电池的电极性能反而会有所提升，这种现象称之为活化作用[20]。在阳极发生硫中毒后能实现阳极电化学性能以及微观形貌恢复方法称之为再生方法。本综述将在介绍 SOFC 电极反应机制的基础上，结合近些年的文献，对不同材料的阳极硫中毒现象进行了汇总，分析了

收稿日期：2020–06–24。 修订日期：2020–07–28。
基金项目：国家自然基金(51372057，51872067，51802086)；黑龙江省自然科学基金 (LH2020E104)。
第一作者：李一倩(1989—)，女，博士，副教授。
通信作者：吕 喆(1972—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–24. **Revised date:** 2020–07–28.
First author: LI Yiqian (1989−), female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: 2016071@hlju.edu.cn
Correspondent author: LV Zhe (1972−), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lvzhe@hit.edu.cn

阳极硫毒化和活化规律，深入探究了硫中毒物理与化学机制，总结了硫中毒阳极的再生及活化新方法，并分析了相关再生机制。

1　SOFC 的基本原理与运行稳定性

SOFC 的基本结构是由固体电解质、阳极和阴极构成的“三明治”结构。在阳极，燃料气体发生电化学氧化反应，以 H_2 为例，阳极反应过程为氢气分子先在阳极颗粒表面的活性反应位点吸附，然后解离成氢原子，随后释放出电子变成氢离子，若 SOFC 使用氧离子导体为电解质，氢离子会与氧离子结合生成水分子，最后水分子从阳极表面脱附并释放出活性反应位点，这一过程使阳极带负电荷，阳极的电子会通过外电路负载向阴极流动，阴极处的氧气发生电化学还原反应，得电子生成氧离子，阴极消耗电子带正电，此过程使 SOFC 的阴极和阳极之间产生一定的电位差。完整的反应可以理解为氢气和氧气通过燃料电池发生电化学氧化还原反应生成水。

从 SOFC 的阳极反应机制可以看出，完整的阳极电化学反应需要满足如下条件：1) 向反应位点输送燃料；2) 在反应位点对反应物气体分子进行高效率的吸附和解离；3) 将反应生成的电子通过导电通道传导至负载和阴极；4) 在反应区提供氧离子；5) 及时脱附反应产物水。因此，阳极需要具有一定的气孔率和合理的孔结构以利于气体反应物和产物的流动与扩散；需要具有尽可能多的三相反应区以便于气体的吸附和反应；需要具有尽可能高的电子电导率和氧离子电导率。如果这些条件不能被充分满足，SOFC 的性能则会受到显著的影响，在 SOFC 长期运行过程中由于阳极变化而发生的性能衰退也与这些条件被破坏有关。SOFC 的燃料中只要含有少量的杂质，就可能导致阳极发生中毒进而造成 SOFC 性能的迅速衰退。

2　金属阳极硫毒化

较强的燃料适应性和选择性是 SOFC 的突出优点，多种具有可燃性、还原性的气体或组分均可作为 SOFC 的燃料。阳极是 SOFC 中燃料进行电化学氧化反应的场所，阳极为燃料与氧离子的电化学反应提供丰富的反应活性位点。目前普遍使用 H_2 为燃料，式(1)为氢气燃料在阳极处的电化学过程[21]。清洁 H_2 燃料是一种理想的燃料，但是 H_2 的储存和运输难度较大，并且价格比普通燃料昂贵，而碳氢燃料(沼气、天然气、煤合成气等)、碳质固体燃料(煤、生物质等)等[22–23]廉价燃料的使用是 SOFC 商业化的必然要求。但是，这些化石燃料或生物质燃料制品中经常含有的 H_2S 等含硫杂质(硫含量如表 1 和表 2 所示)极易导致阳极硫中毒。

在使用廉价燃料时，阳极会发生主反应式(1)之外的一系列有关 H_2S 的化学以及电化学过程[24–25]。H_2S 在高温阳极区域会热分解为 H_2 和单质硫[式(2)]，而这 2 种热分解产物均可与 O^{2-}发生电化学反应过程进而分别生成 H_2O 和 SO_2[式(3)和式(4)]，SO_2 将会与 H_2S 发生化学反应过程并生成硫单质[式(5)]。除此之外，H_2S 也可直接与 O^{2-}发生电化学反应[式(6)和式(7)]，反应产物将会参与式(3)与式(5)的反应过程。H_2S 化学以及电化学最终反应产物单质硫会进一步与阳极发生硫化反应，从而导致阳极失活。以 Ni 基阳极为例，硫化过程如式(8)和式(9)所示[26]。

$$H_2+O^{2-}\rightarrow H_2O+2e^- \quad (1)$$

$$H_2S\rightarrow H_2+S \quad (2)$$

$$S+2O^{2-}\rightarrow SO_2+4e^- \quad (3)$$

$$H_2+O^{2-}\rightarrow H_2O+2e^- \quad (4)$$

$$2H_2S+SO_2\rightarrow 2H_2O+3S \quad (5)$$

$$H_2S+3O^{2-}\rightarrow H_2O+SO_2+6e^- \quad (6)$$

$$H_2S+O^{2-}\rightarrow H_2O+S+2e^- \quad (7)$$

$$Ni+H_2S\rightarrow NiS+H_2 \quad (8)$$

$$3Ni+xH_2S\rightarrow Ni_3S_x+xH_2 \quad (9)$$

因此，阳极硫中毒通常可归结于 2 个原因[22]：1) H_2S 在阳极表面活性点处的物理/化学吸附，吸附过程会显著减少燃料气体在阳极表面的电化学活性位，直接降低阳极的电化学催化能力；2) H_2S 的化学和电化学反应产物单质硫与阳极材料发生硫化反应并生成金属硫化物，从而破坏阳极材料的组分与结构。

H_2S 对电极材料的毒化研究始于 20 世纪 80 年代[27]，近些年，研究人员对 SOFC 阳极材料的耐硫中毒能力进行了评估，对各种影响 SOFC 阳极硫中毒程度的因素也进行了系统的研究。有关金属阳极硫中毒研究结果表明：金属 Pt 对 H_2S 有较高的催化能力，但高温时硫中毒产物 PtS 的生成会加速 Pt/YSZ/Pt (YSZ，Y_2O_3 稳定的 ZrO_2)对称电池的衰退速率[28]。金属 Ni 基阳极是被普遍使用的传统阳极材料，H_2S 体积分数、操作温度、毒化时间、放电

电流和水蒸气含量对 Ni 基阳极电化学性能的影响程度和机制被详细分析[29–36]。Ni 基阳极对 H_2S 极为敏感，0.000 1% (体积分数)的 H_2S 即可导致 Ni 基阳极产生明显中毒现象[29–30]，升高 SOFC 工作温度以及降低 H_2S 体积分数都会较大程度地降低 Ni 基阳极的硫中毒程度，但是 H_2S 体积分数对 Ni 基阳极电化学性能的影响程度取决于工作温度。当 H_2S 体积分数由 5×10^{-6} 升高至 8×10^{-4} 时，900 ℃时阳极阻抗的增加率由 37%升高至 108%，600 ℃时阳极阻抗在不同气氛中的增加率几乎一致[32]。毒化时间对 Ni 基阳极性能衰退影响结果表明，SOFC 的电流密度在毒化初期会迅速下降，这是由于 H_2S 在阳极表面的物理/化学吸附导致了阳极反应活性位的迅速减少；随着毒化过程的进行，SOFC 电流密度衰退率则趋于平稳，此过程硫单质会与 Ni 基阳极发生缓慢硫化反应，当温度为 750、850 ℃和 1 000 ℃时，Ni/YSZ 电极性能衰退率趋于平稳所需的时间分别为 12、9 ks 和 4 ks[30]。

表 1 不同燃料的组分以及 H_2S 含量[22]

Table 1 Typical composition and H_2S concentration of some fuel sources[22]

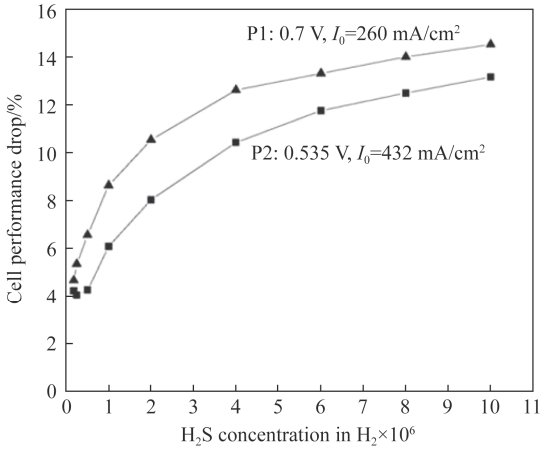
Fuel type	Typical composition	Volume fraction of H_2S/%
Coal syngas	H_2, CO, CO_2, H_2O, N_2	0.010–0.030
Biogas	H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, N_2	0.005–0.020
Sour (natural) gas	H_2, CO_2, CH_4, H_2O, N_2, C_2H_6	>1.000

表 2 碳质固体燃料组分及含量[23]

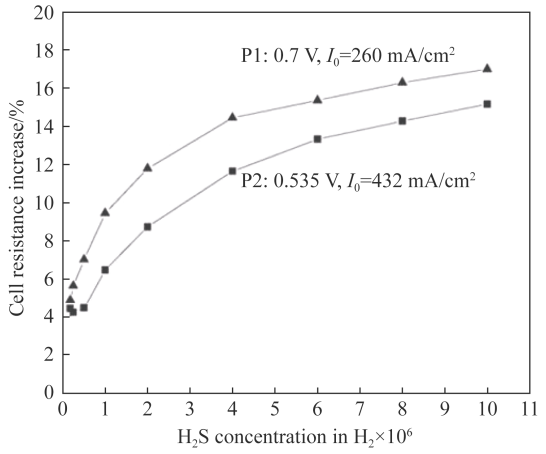
Table 2 Typical carbon solid fuel composition[23]

Material	Mass fraction/%					
	C	H	O	N	S	Ash
Wood (average)	51.6	6.3	41.5	0	0.1	1.0
Wheat straw	48.5	5.5	39.0	0.3	0.1	1.0
Barley straw	45.7	6.1	38.3	0.4	0.1	6.0
Rice straw	41.4	5.0	39.9	0.7	0.1	
Lignite	56.4	4.2	18.4	1.6		5.0

图 1 为放电电流密度对 SOFC 输出功率以及阻抗的影响规律。较高放电电流会给 Ni 基阳极提供较多的 O^{2-}，从而减小硫单质与阳极发生硫化反应的几率，因此 SOFC 在高电流密度下运行时，其电化学性能衰退率较小[33]。表 3 列出了高温时燃料中水蒸气体积分数对 SOFC 输出电压衰退率的影响。水蒸气含量的增加会明显降低 SOFC 输出电压的衰退速率，但是阳极硫中毒产物的最终形式并不会发生改变，除此之外，水蒸气的存在还会增强 SO_2 在阳极表面的吸附能力[34–35]。



(a) Power output



(b) Cell resistance

图 1 放电电流对 Ni 基阳极 SOFC 输出功率和阻抗的影响规律[33]

Fig. 1 Influence of discharge current on power output and cell resistance of a SOFC using Ni-based anode[33]

表 3 不同测试条件下电池电压衰退情况[35]

Table 3 Values of the drop in cell voltage at various testing conditions[35]

Test No.	T/℃	I/(A·cm^{-2})	φ(water)/%	$\varphi(H_2S)$/(%·h^{-1})	Fuel utilization/%	Voltage drop/mV
1	800	0.25	0	0.2	11	180
2	800	0.25	3	0.2	11	161
3	800	0.25	10	0.2	11	108
4	800	0.50	0	0.2	22	287

φ is volume fraction.

3 钙钛矿氧化物阳极的耐硫能力

由于金属基阳极对硫具有强敏感性而极易发生硫中毒，为了提升 SOFC 的耐硫中毒能力，研究者们对钙钛矿结构的氧化物阳极材料进行了广

泛的探索研究，其中，$Sr_{0.4}La_{0.6}TiO_{3-\delta}$ (LST)、$La_{1-x}Sr_xVO_{3-\delta}$(LSV)、$BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$(BZCYYb)和 $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (LSCrM)是公认的耐硫能力较强的阳极材料[37−53]。

研究发现：适量的 H_2S 不仅能提高 LST 基阳极的电导率，它还可提高混合燃料中 CH_4/H_2 的转化率。当 H_2S 的体积分数由 0.001%增加至 0.010%时，LST 基阳极的过电位会明显衰退 6%，而当 H_2S 的体积分数进一步增加至 0.5%时，其电化学性能反而会提升 20%[36]。在体积分数为 40%的 H_2S 燃料气氛中，$La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3-\delta}$/YSZ 复合阳极依旧能够保持良好的稳定性、耐硫性和电化学活性[38]。其他元素掺杂的 LST 基阳极研究结果表明，元素掺杂不仅能提高 LST 基阳极的电化学性能而且还能继续保持其良好的耐硫中毒能力[40−42]。LSV 作为一种新型耐硫钙钛矿阳极材料[43−45]，它在 5%~10%H_2S 气氛中可稳定工作 48 h，但是 LSV 对燃料的催化活性较差，因此 LSV 常与 Ni/YSZ 复合来提升阳极的催化能力；LSV 包覆在 Ni/YSZ 颗粒表面会有效减小 Ni 与 H_2S 的接触机会，从而会降低 Ni/YSZ 的硫中毒程度[46]。质子导电性型 BZCYYb 以及其复合阳极材料对 H_2S 有良好的耐受能力[47]，燃料中 H_2S 体积分数低于 0.003%并不会对 Ni-BZCYYb|BZCYYb|BZCYYb-LSCF 电池的电化学性能产生任何影响[48]，除此之外，Ni-Co/$PrBaMn_2O_{5+\delta}$(PBM)-BZCYYb 可在体积分数为 0.005%的 H_2S 气氛中稳定工作 36 h[49]。

$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ 以良好的氧化还原稳定性、热稳定性、适中的耐硫中毒能力备受关注，其电化学性能随着 Mn 的掺杂量升高而升高，但是耐硫能力随着 Mn 含量的升高而降低。当燃料中的 H_2S 体积分数为 0.1%时，20%(摩尔分数)的 Mn 掺杂会导致阳极过电位增大 2 倍[50]。在 1 000 ℃、0.001%H_2S 气氛下并没有发现 $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$(LSCrM)的硫中毒迹象[37]，因此，LSCrM 的耐硫中毒能力优于传统的 Ni 基阳极，但是当 H_2S 的体积分数达到 10%时，LSCrM 阳极会与 H_2S 发生氧化还原反应并生成 MnS 和 La_2O_2S 等杂相，从而导致电极性能迅速衰退[50]。虽然 LSCrM 的稳定性较高，但是它的电导率较低，对燃料的催化能力有限，因此研究人员常向阳极中引入电解质[YSZ、GDC(Gd_2O_3 掺杂的 CeO_2)、CeO_2 等]和贵金属(Ni、Co 等)以提升电极的电导率。对 LSCrM/GDC 阳极的硫中毒研究发现：在 850 ℃、0.5%(体积分数)的 H_2S 气氛中，LSCrM/GDC 阳极电流的衰退率为 1.4%/h，XRD 显示硫中毒产物为 MnS、La_2O_2S 和 MnOS 等[51]。以浸渍方式向 LSCrM 阳极引入适量 Ni/CeO_2、Ni、Co 催化剂并不会大幅降低其耐硫中毒能力，复合阳极的催化能力可被显著提升[52−53]。

新型双钙钛矿氧化物材料[$Sr_2MgMoO_{6-\delta}$(SMMO)，$Sr_2Fe_xMo_{2-x}O_{6-\delta}$ (SFMO)和 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ (PBMO)]因其具有混合离子导电特性、良好的耐硫中毒和抗碳沉能力而备受关注。SMMO 阳极可在 0.005%H_2S 燃料气氛中稳定工作，但是当 H_2S 的体积分数高达 0.014%时，也会出现明显衰退情况[54]。元素 V、Nb 在 SMMO 的 B 位掺杂可增加此材料的氧空位浓度，并分别提升材料的耐硫中毒能力和催化能力。溶胶凝胶法制备的 $Sr_2MgMo_{1-x}V_xO_{6-\delta}$ (x=0~0.2)可直接将沼气作为燃料来使用，即使燃料中 H_2S 的体积分数达到 1%也不会导致 $Sr_2MgMo_{0.95}V_{0.05}O_{6-\delta}$ 阳极产生明显中毒[55]。当以 $Sr_2Mg(Mo_{0.8}Nb_{0.2})O_{6-\delta}$ 为阳极时，甲烷转化率在阳极的催化作用下可稳定保持 50 h[56]。SMMO 基阳极材料与 SDC 和 GDC 电解质有良好的化学相容性，但是与 YSZ 和 ScSZ 电解质的相容性较差。SFMO 阳极的硫中毒研究结果表明，元素硫在 SFMO 基阳极表面的吸附能范围为–0.61~ –0.82 eV，而硫元素在 Ni(111)面的吸附能范围为 –3.84~ –5.48 eV[57−58]，此外，SFMO 基阳极的晶格间隙有限，元素硫很难进入 SFMO 晶格[59]，因此 SFMO 基阳极的耐硫中毒能力优于 Ni 基阳极。800 ℃时，0.01%H_2S 对 $Sr_2Fe_{4/3}Mo_{2/3}O_6$ 阳极的毒化作用较小，SOFC 输出功率高达 472 mW/cm^2[60]，除此之外，上述条件下，$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$/GDC 阳极支撑型 SOFC 的电化学性能衰退率为 0.055%/h[59]。PBMO 纳米颗粒常以浸渍的方式引入 Ni/YSZ 阳极用以提升复合阳极的电化学性能和耐硫中毒能力。在 800 ℃、甲烷气氛下，PBMO 的引入可将 SOFC 的最大功率密度由 0.61 W/cm^2 提升至 1.35 W/cm^2。1.0 A/cm^2 电流密度时，SOFC 的输出功率密度可在 24 h 内保持 0.8 W/cm^2 不衰退[61]。

4　硫对氧化物阳极材料的活化作用

尽管上述研究表明 H_2S 等含硫杂质会导致 Ni 基阳极和一些钙钛矿氧化物阳极发生毒化作用，但也有部分研究工作发现 H_2S 可以提升钙钛矿阳极的电化学性能。

以 $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3-\delta}$(LST)作为阳极的 SOFC 在 800 ℃时、CH_4 以及含有 0.5% H_2S 的 CH_4 燃料中的最大输出功率密度分别为 3 W/cm^2 和 30 W/cm^2。硫毒化过程会在 LST 阳极表面形成约 1 nm 厚的硫化

物层，其下为无序的 LST 层和 LST 钙钛矿层。硫化物层和无序 LST 层会显著提升 LST 阳极的催化能力[62]。此外，最近的研究发现：$La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(LSFNb)钙钛矿阳极具有极强的抗硫毒化能力，在高含量 H_2S 长期毒化过程中，其极化阻抗仍保持稳定。图 2 是以 LSFNb 为阳极的 SOFC 在 800 ℃、含有 0.02%H_2S 的 H_2 中的输出电压衰退曲线[63]。通入硫化氢的瞬间，LSFNb 阳极表面生成大量直径约为 5 nm 的 FeS 纳米颗粒，造成电池性能的瞬间提升，此后阳极表面硫化物层逐渐形成并覆盖活性位点，导致电池性能降低。但长期毒化过程中，硫化氢会通过陶瓷密封胶(Ceramabond 552)扩散至阴极气室，造成阴极硫中毒，这是该电池性能下降的主要原因。

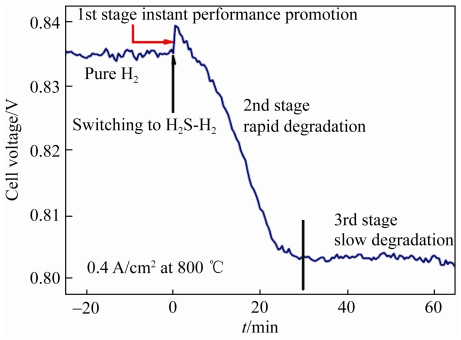


图 2 800 ℃、含有 0.02% H_2S 的 H_2 燃料中，以 LSFNb 为阳极的 SOFC 的输出电压衰退情况[63]

Fig. 2 Voltage evolution of SOFC with $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSFNb) anode at 850 ℃and H_2 with 0.02% H_2S[63]

5 硫中毒阳极的再生

目前，研究人员主要通过寻找替代型阳极材料[37–53]、安装脱硫装置[30]、加湿燃料[14, 34]、提升工作温度[31]等方法来抑制阳极硫中毒，但是从金属阳极材料(Ni、Au、Pt、Pd 等)过渡到钙钛矿氧化物阳极材料(LSCrM、LSV、LST 等)仅能提升阳极硫中毒阈值；安装脱硫装置既会提高系统成本，且脱硫能力有限而无法完全去除含硫杂质；加湿燃料并不会改变最终的硫中毒产物类型；提升工作温度则会降低 SOFC 的工作寿命，因此以上方法均不能使阳极彻底避免硫中毒，也不会从根本上解决阳极硫中毒问题。相比之下，在阳极硫中毒失效后设法最大程度恢复阳极组分、结构以及电化学性能，使阳极在含硫燃料条件下被毒化后获得再生，才是解决阳极硫中毒问题的关键所在。

目前，已报道 3 种再生方法可以有效地恢复硫中毒阳极的电化学性能、微结构以及组分。对硫中毒 Ni 基复合阳极的再生研究结果表明：若 Ni 基阳极在低于 0.0050%H_2S 气氛中被短时间毒化，通过移除 H_2S 并使电池保持适当电流放电即可在一定程度上恢复其电化学性能[29, 64–67]。但是此再生过程耗时较长，需要数十至上百小时，且电化学性能并不能被恢复至初始值。在此过程中，O^{2-}可与表层硫中毒产物 NiS 发生电化学反应[式(10)]，O^{2-}迁移至阳极处会失电子被氧化生成 O_2，O_2 会进一步与 S 和 NiS 发生氧化还原反应生成 SO_2[式(10)~式(12)]。除此之外，阳极气氛也可能会对硫中毒阳极的再生有促进作用，硫中毒产物 S 和 NiS 会与燃料 H_2 发生氧化还原反应[式(13)和式(14)]。以上过程均可以达到除硫的效果，但上述具体哪一种过程起主导作用并不十分清楚，即再生机理并不明确。

$$NiS+2O^{2-}\rightarrow Ni+SO_2+4e^- \quad (10)$$

$$2O^{2-}\rightarrow O_2(g)+4e^- \quad (11)$$

$$3O_2+2NiS\rightarrow 2NiO+2SO_2 \quad (12)$$

$$O_2+S\rightarrow SO_2 \quad (13)$$

$$H_2+S\rightarrow H_2S \quad (14)$$

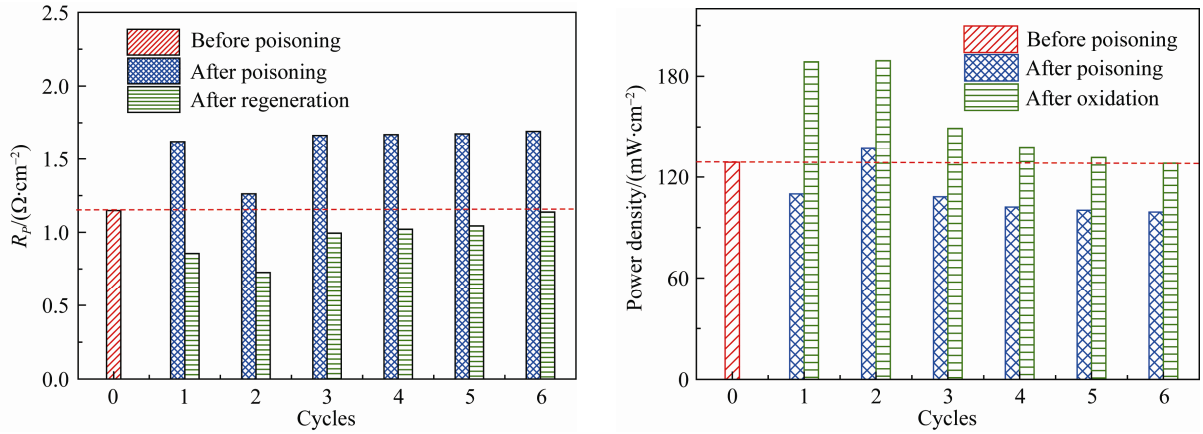
$$H_2+NiS\rightarrow Ni+H_2S \quad (15)$$

$$MnS+2O^{2-}\rightarrow S+MnO+4e^- \quad (16)$$

为了屏蔽燃料 H_2 对阳极再生的贡献，以及明晰 O^{2-}对硫中毒阳极的再生是否有效，Li 等[68]提出了通过电化学氧化进行硫毒化阳极再生的方案(ECOR)，在惰性气体(Ar)环境下通过采取电化学泵氧的方式向阳极输运 O^{2-}，进而实现硫中毒阳极再生，这一方案选取具有中等耐硫毒化能力且耐氧化还原循环的 LSCrM 阳极体系进行了研究。

混合导电型 LSCrM 可以为 O^{2-}的输运提供通路，理论上，阳极表面的中毒产物 MnS 可与 O^{2-}发生电化学反应并生成 MnO[式(16)]，除此之外，式(11)过程生成的 O_2 还可与金属硫化物和表面吸附硫单质发生氧化还原反应进而达到除硫效果。研究结果表明：Ar 气氛下、120 mA/cm² 泵氧电流可在 15 min 彻底清除硫中毒产物并恢复阳极的阻抗(图 3a)以及 SOFC 的最大输出功率密度(图 3b)，而且再生产物 MnO 纳米颗粒可提高阳极的催化能力(图 4c)，从而使再生后 SOFC 的电化学性能优于硫中毒前。多次硫中毒–电化学氧化过程会增加 MnO 的数量和尺寸(图 4e)，但是经历 6 次硫中毒–电化学氧化再生循环后，硫中毒 LSCrM 阳极电化学性能依旧能被有效恢

复(图 3b)。浸渍法制备的带有催化剂的 Ni/LSCrM 和 Co/LSCrM 复合阳极的电化学泵氧氧化再生研究结果表明[53]：电化学泵氧氧化方法并不能使硫中毒金属复合 LSCrM 阳极获得再生，反而导致复合阳极性失活。120 mA/cm^2 泵氧电流密度可清除 LSCrM 表面的硫中毒产物，但是并不能完全清除金属催化剂 Ni 或者 Co 表面的硫中毒产物，反而导致金属催化剂演变为金属–硫–氧共存的大颗粒化合物，电化学氧化后金属催化剂失去活性，大颗粒金属–硫–氧化合物占据在 LSCrM 表面和晶界处会降低阳极的比表面积，进而会妨碍 LSCrM 阳极性能的发挥(图 5c)。分析原因，可能与金属相催化剂并不具备输运 O^{2-}的能力有关，只有与 LSCrM 直接接触的催化剂表面的硫化物才可能发生电化学反应过程[式(10)]，而当泵氧电流为 120 mA/cm^2 时，由式(10)产生的最大氧分压仅为 105 Pa，此氧分压可能并不足以通过[式(12)和式(13)]来彻底清除催化剂表面的硫中毒产物。

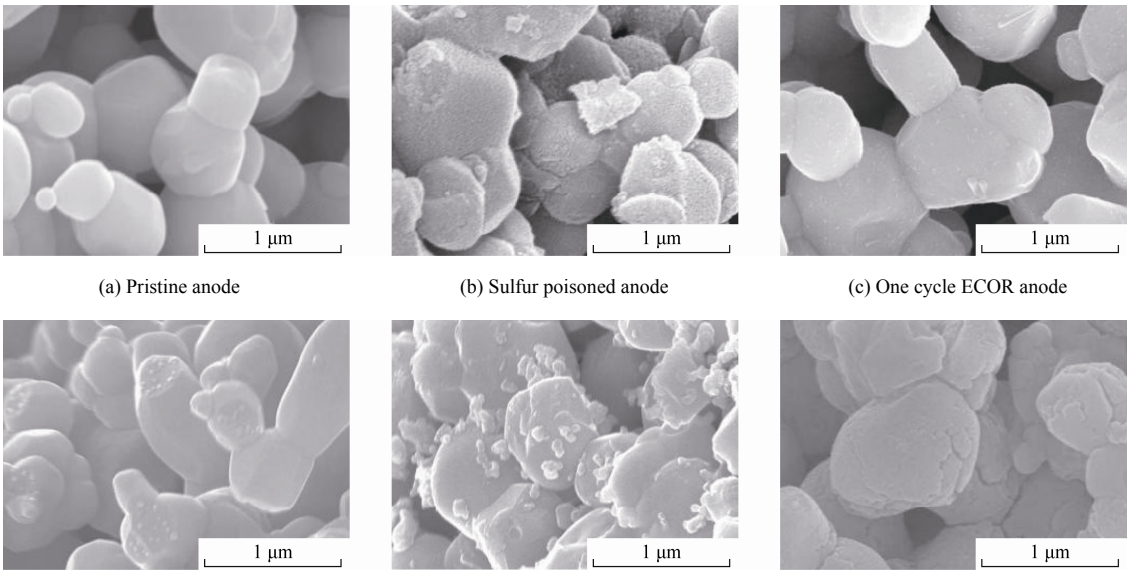


(a) R_p of LSCrM　　(b) P_{max} of SOFC

R_p is polarization impedance.

图 3　850 ℃时、六次毒化–电化学氧化过程中 LSCrM 阳极阻抗和 SOFC 最大输出功率密度(P_{max})变化情况

Fig. 3　R_p of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (LSCrM) anode and P_{max} of SOFC with $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (LSCrM) anode during six cycles sulfur poisoning and electrochemical oxidative regeneration process at 850 ℃



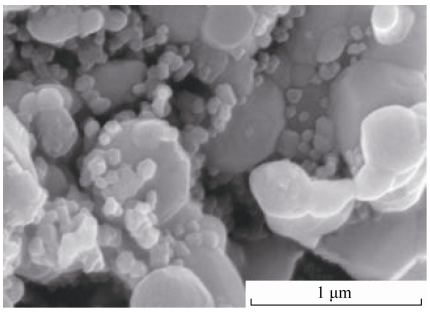
(a) Pristine anode　(b) Sulfur poisoned anode　(c) One cycle ECOR anode

(d) One cycle COR anode　(e) Six cycles ECOR anode　(f) Six cycles COR anode

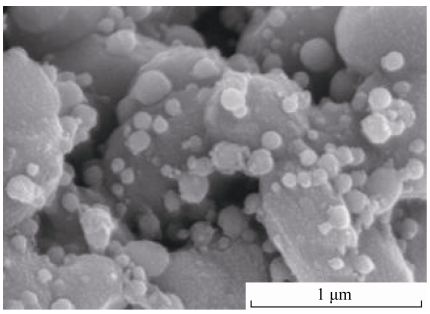
ECOR is electrochemical oxidative and reduction; COR is chemical oxidative and reduction.

图 4　LSCrM 阳极在不同环境中的微观形貌[68–69]

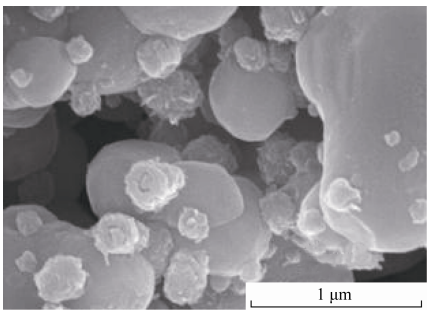
Fig. 4　Typical SEM images of the LSCrM anode[68–69]



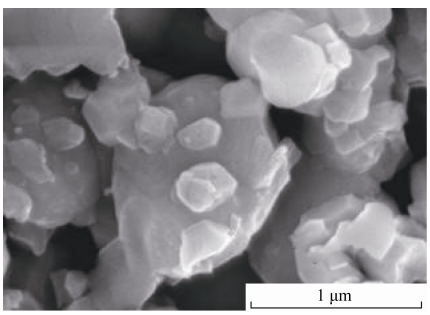
(a) Pristine anode



(b) Sulfur poisoned anode



(c) ECOR anode



(d) COR anode

图 5 Co/LSCrM 阳极在不同环境中的微观形貌[53]

Fig. 5 Typical SEM images of the Co/LSCrM anode[53]

在高温时利用氧气对硫中毒 LSCrM 基阳极进行化学氧化再生(COR)的方案也能够实现[53, 69]。研究发现：向阳极气室通入纯氧气 15 min 即可有效清除 LSCrM 阳极表面的硫中毒产物，并产生适量 MnO 催化剂纳米颗粒(图 4d)，从而使 SOFC 电化学性能获得完全恢复(图 6)。但是六次硫毒化–化学氧化过程会导致大量 MnO 生成并包覆在 LSCrM 阳极表面(图 4f)，进而导致 SOFC 的再生能力下降。与电化学氧化结果不同的是，化学氧化方法可实现硫中毒 Ni/LSCrM 和 Co/LSCrM 阳极性能的再生(图 7)，但是在纯氧环境中的化学氧化过程会导致金属催化剂颗粒增大(图 5d)，再生后复合阳极的电化学性能并不能超越硫中毒前的阳极性能。

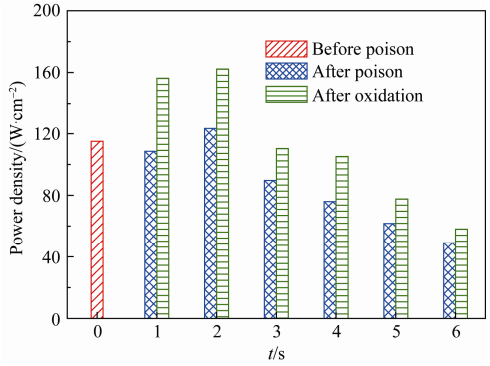
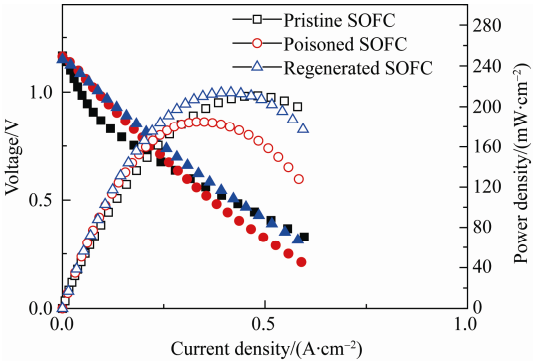
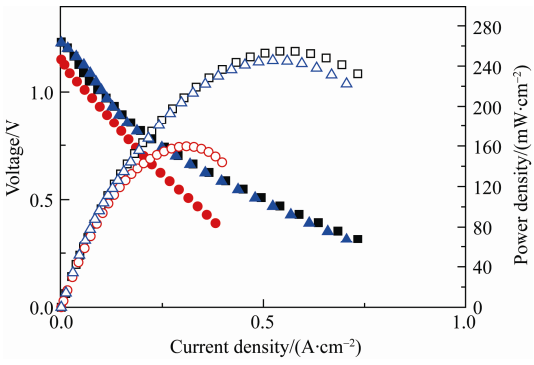


图 6 850 ℃时、六次毒化–化学氧化过程中以 LSCrM 为阳极的 SOFC 最大输出功率密度(P_{max})变化情况

Fig. 6 P_{max} of SOFC with LSCrM anode during six cycles sulfur poisoning and chemical oxidative regeneration process at 850 ℃



(a) Co-impregnated SOFC



(b) Ni-impregnated SOFC

图 7 毒化–化学氧化过程中催化剂修饰的 SOFC 在 850 ℃时最大输出功率密度(P_{max})变化情况

Fig. 7 P_{max} of catalyst impregnated SOFC during sulfur poisoning and chemical oxidative regeneration process at 850 ℃

6 总结

阳极硫中毒是 SOFC 在使用源自化石或生物质燃料时必须面对的一个难题。针对 SOFC 阳极的硫毒化问题已经开展了大量的研究，并已在材料的耐硫毒化特性、毒化规律和毒化机制方面取得了较多的研究成果。与传统的 Ni 基阳极相比，LST、LSV、LSCrM、SFMO 和 LSFNb 等钙钛矿结构的氧化物阳极材料表现出更为优越的耐硫毒化特性。硫不仅对 SOFC 阳极有毒化作用，而在 LST 和 LSFNb 氧化物阳极表面形成的纳米尺寸硫化物还会对阳极呈现活化作用，并会在一定程度上提升阳极的电化学性能。对于已经发生硫毒化的阳极，在高温下移除硫杂质后能够通过长期运行、化学氧化或电化学氧化的方式使阳极获得一定程度的再生，这在硫中毒 LSCrM 基阳极上已经得到了验证。未来可对更多氧化物阳极材料体系开展硫对阳极的活化以及硫中毒阳极的再生研究，以期最终解决 SOFC 在使用廉价燃料时的阳极硫中毒难题。

参考文献:

[1] SHU L N, SUNARSO J, HASHIM S S, et al. Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(59): 31275–31304.

[2] CAO Z Q, ZHANG Y H, MIAO J P, et al. Titanium-substituted lanthanum strontium ferrite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energ, 2015, 40: 16572–16577.

[3] LEI L B, KEELS J M, TAO Z T, et al. Thermodynamic and experimental assessment of proton conducting solid oxide fuel cells with internal methane steam reforming[J]. Appl Energ, 2018, 224: 280–288.

[4] SURANAT W, HIROSHI I, MOTOHIRO S, et al. Performance evaluation of a direct-biogas solid oxide fuel cell-micro gas turbine (SOFC-MGT) hybrid combined heat and power (CHP) system[J]. J Power Sources, 2013, 223: 9–17.

[5] PELLEGRINOS, LANZINI A, LEONE P. Techno-economic and policy requirements for the market-entry of the fuel cell micro-CHP system in the residential sector[J]. Appl Energ, 2015, 143: 370–382.

[6] NAPOLI R, GANDIGLIO M, LANZINI A, et al. Techno-economic analysis of PEMFC and SOFC micro-CHP fuel cells systems for the residential sector[J]. Energ Build, 2015, 103: 131–146.

[7] FRENZEL I, LOUKOU A, TRIMIS D, et al. Development of an SOFC based micro-CHP system in the framework of the European project FC-DISTRICT[J]. Energ Proc, 2012, 28: 170–181.

[8] BARELLI L, BIDINI G, GALLORINI F, et al. Design optimization of a SOFC-based CHP system through dynamic analysis[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(1): 354–369.

[9] NAIMASTER E J, SLEITI A K. Potential of SOFC CHP systems for energy-efficient commercial buildings[J]. Energ Build, 2013, 61: 153–160.

[10] SINGHAL S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications[J]. Solid State Ionics, 2002, 152–153: 405–410.

[11] MADI H, DIETHELM S, VAN J. Effect of steam-to-carbon ratio on degradation of Ni-YSZ anode supported cells[J]. ECS Trans, 2013, 57(1): 1517–1525.

[12] CRLETTI F, GANDIGLIO M, A. LANZINI A, et al. Large size biogas-fed solid oxide fuel cell power plants with carbon dioxide management: Technical and economic optimization[J]. J Power Sources, 2015, 294: 669–690.

[13] PAPADIAS DD, AHMED S, KUMAR R. Fuel quality issues with biogas energy—An economic analysis for a stationary fuel cell system[J]. Energy, 2012, 44(1): 257–277.

[14] LANZINI A, LEONE P, GUERRA C, et al. Durability of anode supported solid oxides fuel cells (SOFC) under direct dry-reforming of methane[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 254–263.

[15] RESTREPO V A, HILL J M. Carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to CO/H_2 feeds[J]. J Power Sources, 2010, 195(5): 1344–1351.

[16] FARRELLl B, LINIC S. Direct electrochemical oxidation of ethanol on SOFCs: improved carbon tolerance of Ni anode by alloying[J]. Appl Catal B: Environ, 2016, 183: 386–393.

[17] PAPURELLO D, LANZINI A, FIORILLI S, et al. Sulfur poisoning in Ni-anode solid oxide fuel cells (SOFCs): Deactivation in single cells and a stack[J]. Chem Eng J, 2016, 283: 1224–1233.

[18] CHENG Z, ZHA S W, LIU M L. Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 172(2): 688–693.

[19] CHENG Z, LIU M L. Characterization of sulfur poisoning of Ni–YSZ anodes for solid oxide fuel cells using in situ Raman microspectroscopy[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(13–14): 925–935.

[20] JIANG S P. Activation, microstructure, and polarization of solid oxide fuel cell cathodes[J]. J Solid State Electrochem, 2006, 11(1): 93–102.

[21] LANZINI A, MADI H, PAPURELLO D, et al. Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods[J]. Prog Energy Combust, 2017, 61: 150–188.

[22] GONG M, LIU X, TREMBLY J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application[J]. J Power Sources, 2007, 168: 289–298.

[23] PETER M K. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass[J]. Bioresource Technol, 2002, 83(1): 37–46.

[24] PETERSON D R, WINNICK J. Utilization of hydrogen sulfide in an intermediate-temperature ceria-based solid oxide fuel cell[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 1449–1454.

[25] YENTEKAKIS I, VAYENAS C. Chemical cogeneration in solid electrolyte cells: the oxidation of H_2S to SO_2[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136: 996–1002.

[26] SASAKI K, SUSUKI K, IYOSHI A, et al. H_2S poisoning of solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(31): A2023–A2027.

[27] PUJARE N U, SEMKOW K W, SAMMELLS A F. A direct H_2S/Air solid oxide fuel cell[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134: 2639–2640.

[28] LIU M, HE P, LUO J, et al. Performance of a solid oxide fuel cell utilizing hydrogen sulfide as fuel[J]. J Power Sources, 2001, 94: 20–25.

[29] ZHA S, CHENG Z, LIU M. Sulfur poisoning and regeneration of Ni-based anodes in solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2007, 54: B201–B206.

[30] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y M, et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: Electrochemical[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4: 4380–4409.

[31] MATSUZAKI Y, YASUDA I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration[J]. Solid State Ionics, 2000, 132: 261–269.

[32] CHENG Z. Investigations into the interactions between sulfur and anodes for solid oxide fuel cells (dissertation). Georgia State: Georgia Institute of Technology, 2008: 92.

[33] CHENG Z, ZHA S, LIU M. Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2007, 172: 688–693.

[34] LI T S, WANG W G. The mechanism of H_2S poisoning Ni/YSZ electrode studied by impedance spectroscopy[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2011, 14(3): B35–B37.

[35] LI T S, WANG W G. Sulfur-poisoned Ni-based solid oxide fuel cell anode characterization by varying water content[J]. J Power Sources, 2011, 196: 2066–2069.

[36] SINGHAL S C, RUKA R J, BAUERLE J E, et al. Anode development for solid oxide fuel cells. Final technical report[R]. The Department of Energy DOE/MC/22046-2371 (NITS Order No. DE87011136), Pittsburgh, 1986.

[37] MUNKUNDAN R, BROSHA E L, GARZON F H. Sulfur tolerant anodes for SOFCs[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7(1): A5–A7.

[38] VINCENT A L, LUO J L, CHUANG K T, et al. Promotion of activation of CH_4 by H_2S in oxidation of sour gas over sulfur tolerant SOFC anode catalysts[J]. Appl Catal Environ, 2011, 106: 114–122.

[39] MARINA O A, CANFIELD N L, STEVEVSON J W. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate[J]. Solid State Ionics, 2002, 149: 21–28.

[40] ROUSHANAFSHAR M, YAN N, CHUANG K T, et al. Electrochemical oxidation of sour natural gas over $La_{0.4}Ce_{0.6}O_{1.8}$-$La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3\pm\delta}$ anode in SOFC: A mechanism study of H_2S effects[J]. Appl Catal Environ, 2015, 176/177: 627–636.

[41] ROUSHANAFSHAR M, LUO J L, VINCENT A L, et al. Effect of hydrogen sulfide inclusion in syngas feed on the electrocatalytic activity of LST-YDC composite anodes for high temperature SOFC applications[J]. Int J Hydrogen Energ, 2012, 37: 7762–7770.

[42] VINCENT A L, LUO J L, CHUANG K T, et al. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195: 769–774.

[43] AGUILAR L, et al. A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H_2S) and sulfur-containing fuels[J]. J Power Sources, 2004, 135(1): 17–24.

[44] AGUILAR L, ZHA S W. LI S W, et al. Sulfur-tolerant materials for the hydrogen sulfide SOFC[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7: A324–A326.

[45] CHENG Z, ZHA S W, AGUILAR L, et al. A solid oxide fuel cell running on H_2S/CH_4 fuel mixtures[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9(1): A31–A33.

[46] TREMBLY J P, MARQUEZ A I, OHRN T R, et al. Effects of coal syngas and H_2S on the performance of solid oxide fuel cells: Single-cell tests[J]. J Power Sources, 2006, 158: 263–273.

[47] LI M, HUA B, JIANG S P, et al. $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ as highly active and carbon tolerant anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39: 15975–15981.

[48] YANG L, WANG S Z, BLINN K, et al. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$[J]. Science, 2009, 326: 126–129.

[49] HUA B, YAN N, LI M, et al. Anode-engineered protonic ceramic fuel cell with excellent performance and fuel compatibility[J]. Adv Mater, 2016, 28: 8922–8926.

[50] ZHA S W, TSANG P, CHENG Z, et al. Electrical properties and sulfur tolerance of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO_3$ under anodic conditions[J]. J Solid State Electrochem, 2005, 178: 1844–1850.

[51] CHEN X J, LIU Q L, CHAN S H, et al. Sulfur tolerance and hydrocarbon stability of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$/$Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ composite anode under anodic polarization[J]. J Electrochem Soc, 2007, 54(11): B1206–B1210.

[52] LI Y Q, ZHANG Y H, ZHU X B, et al. Performance and sulfur poisoning of Ni/CeO_2 impregnated $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ anode in solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2015, 285: 354–359.

[53] LI Y Q, NA L Y, LV Z, et al. Sulfur poisoning and the regeneration of the solid oxide fuel cell with metal catalyst-impregnated $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ anode[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45: 15650–15657.

[54] JI Y, HUANG Y H, YING J R, et al. Electrochemical performance of La-doped $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ in natural gas[J]. Electrochem Commun, 2007, 9: 1881–1885.

[55] WANG F Y, ZHONG J B, LUO S J, et al. Porous $Sr_2MgMo_{1-x}V_xO_{6-\delta}$ ceramics as anode materials for SOFCs using biogas fuel[J]. Catal Commun, 2015, 67: 108–111.

[56] ESCUDERO M J, GOMEZ DE PARADA I, FUERTE A, et al. Study of $Sr_2Mg(Mo_{0.8}Nb_{0.2})O_{6-\delta}$ as anode material for solid oxide fuel cells using hydrocarbons as fuel[J]. J Power Sources, 2013, 243: 654–660.

[57] JIA L C, WANG X, HUA B, et al. Computational analysis of atomic C and S adsorption on Ni, Cu, and Ni-Cu SOFC anode surfaces[J]. Int J Hydrogen Energ, 2012, 37: 11941–11945.

[58] WALKER E, AMMAL S C, SUTHIRAKUN S, et al. Mechanism of sulfur poisoning of $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ perovskite anode under solid oxide fuel cell conditions[J]. J Phys Chem C, 2014, 118: 23545–23552.

[59] HAN Z Y, WANG Y H, YANG Y R, et al. High performance SOFCs with impregnated $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ anodes toward sulfur resistance[J]. J Alloy Compd, 2017, 703: 258–263.

[60] XIAO G L, LIU Q, DONG X H, et al. $Sr_2Fe_{4/3}Mo_{2/3}O_6$ as anodes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195: 8071–8074.

[61] HUA B, LI M, SUN Y F, et al. Grafting doped manganite into nickel anode enables efficient and durable energy conversions in biogas solid oxide fuel cells[J]. Appl Catal Environ, 2017, 200: 174–181.

[62] YAN N, ZANNA S, KLEIN L H, et al. The surface evolution of $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3+\delta}$ anode in solid oxide fuel cells: Understanding the sulfur-promotion effect[J]. J Power Sources, 2017, 343: 127–134.

[63] LI J, WEI B, Yue X, et al. Investigations on sulfur poisoning mechanisms of a solid oxide fuel cell with niobium-doped ferrate perovskite anode[J]. Electrochimi Acta, 2020, 335: 135703.

[64] SHIRATORI Y, IJICHI T, OSHIMA T, et al. Internal reforming SOFC running on biogas[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(15): 7905–7912.

[65] HAGEN A, RASMUSSEN J F B, THYDEN K. Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels[J]. J Power Sources, 2011, 196(17): 7271–7276.

[66] HAUCH A, HAGEN A, HJELM J, et al. Sulfur poisoning of SOFC anodes: effect of overpotential on long-term degradation[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(6): F734–F743.

[67] ZHANG L, JIANG S P, HE H Q, et al. A comparative study of H_2S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(22): 12359–12368.

[68] LI Y Q, NA L Y, LV Z, et al. Regeneration of sulfur poisoned $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ anode of solid oxide fuel cell using electrochemical oxidative method[J]. Electrochim Acta, 2019, 304: 342–349.

[69] LI Y Q, WANG Z H, LI J W, et al. Sulfur poisoning and attempt of oxidative regeneration of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ anode for solid oxide fuel cell[J]. J Alloy Compd, 2017, 698: 794–799.