

锶钴掺杂铁酸镧修饰的直接碳固体氧化物燃料电池 银基阳极的催化性能

蔡位子^{1,2}, 童 鑫¹, 李玉芝³, 吴伟创¹, 王海林¹

(1. 华南农业大学工程学院, 广州 510640; 2. 华南理工大学, 广东省燃料电池技术重点实验室, 广州 510640;
3. 广东贝源检测技术股份有限公司, 广州 510663)

摘 要: 直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)银基阳极具有高化学稳定性和抗硫抗积碳性能, 然而受制于较差的催化性能, 使得 DC-SOFC 的电化学性能一直无法让人满意。锶钴掺杂铁酸镧(LSCF)是一种催化性能佳, 且兼具电子电导和离子电导的电极材料。通过 LSCF 修饰 DC-SOFC 的银基阳极(银-钆掺杂的氧化铈, Ag-GDC), 显著提高了银基阳极的催化性能和相应的电池输出性能。在 850 °C, 对应的 DC-SOFC 的最大功率密度由 224 mW/cm² 提高 264 mW/cm²。相应的半电池阻抗谱、电极材料的微观形貌和晶型结构、与恒电流放电测试表明, 在 LSCF 修饰后, Ag-GDC 的极化阻抗由 0.543 Ω·cm² 降低至 0.373 Ω·cm², 电极的微观形貌和晶型结构稳定, 对应电池的燃料利用率由 51.3% 提升至 57.9%。因此, LSCF 修饰的 Ag-GDC 是一种性能良好且化学稳定的 DC-SOFC 理想阳极材料, 有望推动 DC-SOFC 技术的进一步发展。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 直接碳燃料电池; 银基阳极; 锶钴掺杂铁酸镧; 复合阳极

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1241-07

网络出版时间: 2022-04-01



Catalytic Performance of Strontium Cobalt Doped Lanthanum Ferrite Modified Silver Anode for Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell

CAI Weizi^{1,2}, TONG Xin¹, LI Yuzhi³, WU Weichuang¹, WANG Hailin¹

(1. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Beiyuan Testing Technology Co., Ltd, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Silver anode for direct carbon solid oxide fuel cell (DC-SOFC) has great chemical stability and resistance to sulfur and carbon deposition. However, the electrochemical performance of DC-SOFC is still unsatisfactory due to the poor catalytic performance. Strontium cobalt doped lanthanum ferrite (LSCF) is an electrode material with good catalytic performance as well as electronic and ionic conductivity. In this paper, silver anode (silver-gadolinium doped cerium oxide, Ag-GDC) was modified with LSCF to improve the catalytic performance of the silver anode and the output performance of the corresponding cell. At 850 °C, the maximum power density of the corresponding DC-SOFC increases from 224 mW/cm² to 264 mW/cm². According to the results by impedance spectroscopy for the corresponding half-cell, microscopic morphology and crystal structure of the electrode material, and constant current discharge tests, the polarization resistance of Ag-GDC decreases from 0.543 Ω·cm² to 0.373 Ω·cm², the microstructure and crystal structure of the electrode become stable, and the fuel utilization of the corresponding cell increases from 51.3% to 57.9% after the LSCF modification. Therefore, LSCF-modified Ag-GDC is an ideal anode material for DC-SOFC with good performance and chemical stability, which is expected to promote the further development of DC-SOFC.

Keywords: solid oxide fuel cell; direct carbon fuel cell; silver anode; strontium cobalt doped lanthanum ferrite; composed anode

收稿日期: 2021-06-28。 修订日期: 2021-07-26。

基金项目: 广州市基础研究计划基础与应用基础研究项目(202102020685);

广东省科技计划项目(2017B010122001); 广东省燃料电池技术

重点实验室开放基金资助项目。

第一作者: 蔡位子(1988—), 男, 博士。

通信作者: 王海林(1972—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-06-28. Revised date: 2021-07-26.

First author: CAI Weizi (1988—), male, Ph. D..

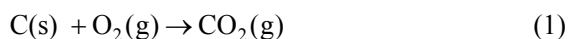
E-mail: wzcoi@scau.edu.cn

Correspondent author: WANG Hailin (1972—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: hlwang@scau.edu.cn

燃料电池被认为是未来最有应用前景的发电技术之一,其应用范围甚广,覆盖便携式备用电源、燃料电池汽车、分布式家用发电机组、大型电站^[1]。燃料电池作为一种高效、环保、无干扰的电化学能量转化装置,可直接将燃料中的化学能转化为电能^[2]。氢被认为是燃料电池的理想燃料^[3],但是目前氢气的生产、储存、输运等方面的问题一直没能得到很好地解决^[4]。如今化石燃料依然占据着世界能源市场的主要部分。尤其在中国“多煤、贫油、少气”的资源现状下,短期内绿色能源技术无法改变国内的能源结构。与氢不同的是,煤是地球上最丰富和常见的能源之一。然而,全球大约 40% 的煤炭直接燃烧发电,造成严重的空气污染和气候变化^[4]。此外,燃煤电厂的能量转化效率不尽如人意,且品质较好的煤炭资源(高发热量、低硫、低灰分)在过去数十年已接近用完,这意味着大量的能源资源被浪费,同时未来大量的污染物将被排放到大气中。全球变暖已成为未来全球气候变化的主要特征和趋势。人类迫切需要新型的洁净煤技术来替代传统的火电技术。

直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)被证实是一种能够直接将煤炭中的化学能转化为电能的新型洁净煤发电技术^[5–8]。DC-SOFC 的总反应方程式为:



DC-SOFC 的实际能量效率高达 70%,显著高于传统的火力发电技术^[4]。DC-SOFC 技术在煤炭发电领域具有巨大潜力。然而,DC-SOFC 技术面临的瓶颈是,传统的镍基阳极材料抗碳抗硫中毒能力差,尤其是使用含硫的煤炭燃料时,即使使用脱硫的无烟煤,其效果依然甚微。解决阳极材料的这一问题,一般运用抗积碳、抗中毒的钙钛矿材料或银基阳极材料替代镍基阳极材料,或在镍基阳极上做一些提高催化和抗积碳性能的修饰工作。一种优异的 DC-SOFC 阳极材料,除了抗积碳和抗中毒性之外,还要求其具有高催化活性、高电子电导率和离子电导率、强化学稳定性、适当的孔隙率、高机械强度,以及与电解质的热膨胀匹配性。过去的数十年,诸多学者对 DC-SOFC 的阳极材料进行了一系列的开发和研究^[9–13]。早在 1988 年,日本科学家 Nakagawa 和 Ishida 等开发的首款全固态的 DC-SOFC^[14],使用木炭作为燃料,以金属铂作为电池的阳极和阴极材料,在 800 °C 时最大功率密度约为

1~3 mW/cm²。他们在验证了电池性能的同时,通过焓能利用图表分析 DC-SOFC 的电极极化、碳气化和欧姆损失等造成的焓损失。此外,关于 DC-SOFC 的阳极反应,他们认为是由以下 2 个反应构成:



在阳极上发生电化学反应的不是固体碳,而是由逆 Boudol 反应(即反应 3)产生的 CO。CO 发生电化学反应之后生成的 CO₂,又扩散至碳燃料处继续发生逆 Boudol 反应。以此循环和耦合,使 DC-SOFC 可以持续不断地放电^[5]。Bai 等开发了一款镍基阳极支撑的锥管串接式小型 DC-SOFC 电堆,小电堆以铁负载的活性炭为燃料,开路电压为 3 V,最高功率为 2.4 W^[15]。Dudek 等发现在 Ni-YSZ 阳极表面浸渍适量金属铜颗粒,有利于电池性能的提高,在 800 °C 时电池的最大功率密度达到 118 mW/cm²^[16]。Xie 等制备了一款以 Cu-CeO₂-YSZ 为复合阳极的 DC-SOFC,电池在 850 °C 下的最大功率密度为 135 mW/cm²^[17]。随后 Yu 等发现在 Ni-YSZ 阳极中加入 10% 的 Fe,在 800 °C 时可将电池性能提高至 529 mW/cm²^[18]。Xiao 等系统研究了钙钛矿材料(SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O₃-La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃)作为 DC-SOFC 阳极的性能和机理,电池在 850 °C 的最大功率密度为 405 mW/cm²^[9]。Li 等以 Nb 掺杂的 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ 为 DC-SOFC 的阳极,以活性炭和玉米秸秆衍生碳为燃料,电池在 850 °C 时分别给出 302.8 mW/cm² 和 218.5 mW/cm² 的最大功率密度^[19]。Cai 等开发了抗硫性能优异的 Fe 掺杂的 La_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ (LST)钙钛矿材料作为 DC-SOFC 的阳极^[12]。研究发现掺杂 Fe 后,LST 的氧缺陷浓度提升,氧离子迁移活化能降低,材料的表面活性氧浓度提高,离子电导率显著提高,其对应的电池性能也提高至 292 mW/cm² (850 °C)。此外,该阳极材料表现出非常优越的抗硫中毒性能。电池在高含硫量的 CO 气氛(H₂S, 0.1%)下,稳定放电超过 110 h,并无中毒或性能衰退的迹象。Cai 等也开发一种 Ni 纳米颗粒修饰的 A 位欠缺 La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 阳极材料的 DC-SOFC^[13]。镍纳米颗粒的引入,提高了材料的可移动氧空位浓度和电催化催化活性,其对应的 DC-SOFC 性能在 850 °C 由 114 mW/cm² 提升至 153 mW/cm²。

除了镍基阳极和钙钛矿型阳极^[20–21],银基阳极是 DC-SOFC 普遍使用的一种复合阳极材料^[22–26]。

银具有良好的电子导电性, 抗硫抗积碳性和化学稳定性。与钪掺杂的氧化铈(GDC)构成 Ag-GDC 复合阳极, 显著提高了材料的离子电导率、抗烧结性能和孔隙率。Cai 等使用 Ag-GDC 为阳极材料, 自负载催化剂的紫荆叶生物炭为燃料, 构建新型 DC-SOFC^[23]。电池在 850 °C 下最大功率密度达 212 mW/cm², 可与担载 Fe 的活性炭的电池性能(201 mW/cm²)相比。Xiao 等以 Ag-GDC 为阳极材料, 褐煤为燃料, 850 °C 时得到 221 mW/cm² 的最大功率密度^[6]。以上工作均证明 Ag-GDC 作为 DC-SOFC 阳极的可行性和优越性。然而, 相较于镍基阳极, Ag-GDC 对于 CO 的电化学催化活性较差, 导致以 Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 性能普遍不高(200~300 mW/cm²)。镧钴铁(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})是催化性能优越的固体氧化物燃料电池(SOFC)电极材料, 也曾被作为阳极使用于 DC-SOFC, 并表现出不错的性能^[4]。原位析出纳米 Co-Fe 合金颗粒的 Nb 掺杂 LSCF 也被考察过在 CO-CO₂ 燃料下的性能和稳定性, 在 850 °C 时得到 600 mW/cm² 的最大功率密度^[27]。因此, 本研究通过纳米镧钴铁(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})修饰 Ag-GDC 的方式, 旨在保持 Ag-GDC 抗硫抗积碳性能的同时, 提高 Ag-GDC 的催化活性和 DC-SOFC 的输出性能, 阐明纳米催化剂与阳极催化活性的科学关联。

1 实验

1.1 原材料

镧钴铁 [(La_{0.60}Sr_{0.40})_{0.95}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_{3-δ}, LSCF-HP], 美国 Fuel Cell Materials 有限公司提供。钪掺杂氧化铈(Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}, GDC10-M), 美国 Fuel Cell Materials 有限公司提供。钇稳定氧化锆 [(ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}, YSZ], 日本 Tosoh Corporation。银浆(DAD-87, 70% Ag)上海合成树脂研究所提供。聚乙烯醇缩丁醛(PVB, M.W.40000-70000), 中国国药集团化学试剂有限公司提供。松油醇, 中国国药集团化学试剂有限公司。活性炭, 阿拉丁科技有限公司提供。六水硝酸铁(分析纯), 天津科密欧科学试剂有限公司提供。

1.2 阳极浆料的制备

Ag-GDC 阳极浆料制备方法: 称取质量分数为 30% 的 GDC10-M 粉末, 称取 Ag 的质量分数达到 70% 的银浆, 置于玛瑙研钵中研磨 0.5 h 后, 加入与 Ag-GDC 质量相等的 PVB 松油醇溶液(10%), 继续研磨 3 h, 直至得到均匀的浆料。对于 LSCF

修饰 Ag-GDC 阳极浆料, 在加入 PVB 松油醇的同时, 加入 Ag-GDC 质量的 10% 的 LSCF-HP 粉末, 同样研磨 3 h 后, 得到 LSCF-Ag-GDC 阳极浆料。

1.3 DC-SOFC 整电池的制备

扣式电解质支撑的 DC-SOFC 单电池的结构为 LSCF-Ag-GDC/YSZ/LSCF-GDC, 其电解质生胚由 YSZ 通过干压法^[28]制备而成, 质量为 0.20 g, 直径为 13 mm。生胚在 1400 °C 烧结 4 h 后, 得到致密的 YSZ 电解质支撑体(直径为 11 mm)。复合阴极浆料(LSCF-GDC)的制备方法之前已有报道^[12]。在 YSZ 电解质支撑体的一面通过涂刷法制备阳极层后, 再于另一面涂刷阴极层。阴极层的面积控制在 0.28 cm²。最后, 该三明治结构体在空气气氛下加热至 850 °C, 保温 4 h, 得到最终的 DC-SOFC 单电池。为测试阳极材料的催化活性, 制备了 LSCF-Ag-GDC/YSZ/LSCF-Ag-GDC 结构的半电池。

1.4 半电池和整电池的组装和性能测试

以银线为导线^[29], 使用 IVIUM 电化学工作站(荷兰艾唯 IVIUM 有限公司)进行电化学性能测试(交流阻抗谱测试、线性扫描伏安法、恒电流放电测试)。半电池的测试实验模拟阳极在炭燃料的实际气氛, 将其置于足量铁担载的活性炭颗粒内部以测试其阻抗谱。交流阻抗测试频率范围为 1.00 MHz~0.04 Hz, 扰动信号振幅为 10 mV。对于整电池来说, 电池通过银浆固定并密封在石英管的一端。银浆起连接件、密封剂和导电的作用。从石英管的另一端装载 0.4 g 的 Fe 负载的活性炭燃料。整电池置于管式电炉中, 由电炉提供工作所需温度。阴极直接暴露于空气中, 以静态空气中的氧气作为电池的氧化剂。

2 结果与讨论

2.1 电极微观结构

图 1 为 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 电极放电测试前后的微观结构。由图 1 可见, 放电测试后, Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 电极结构均匀多孔, 没有发现明显的烧结结构。疏松多孔的电极结构有利于燃料气在电极的扩散, 降低燃料的浓差极化。从微观结构的角度, 两电极的结构和形貌相似, 没有明显的差异, 这是由于 LSCF 的颗粒大小与 GDC 的颗粒大小相近。在测试之后, 可以看出 Ag-GDC 出现颗粒变大现象, LSCF-Ag-GDC 则变化不大, 这是因为 LSCF 和 GDC 一样起到分散并改善 Ag 烧结程度的作用。

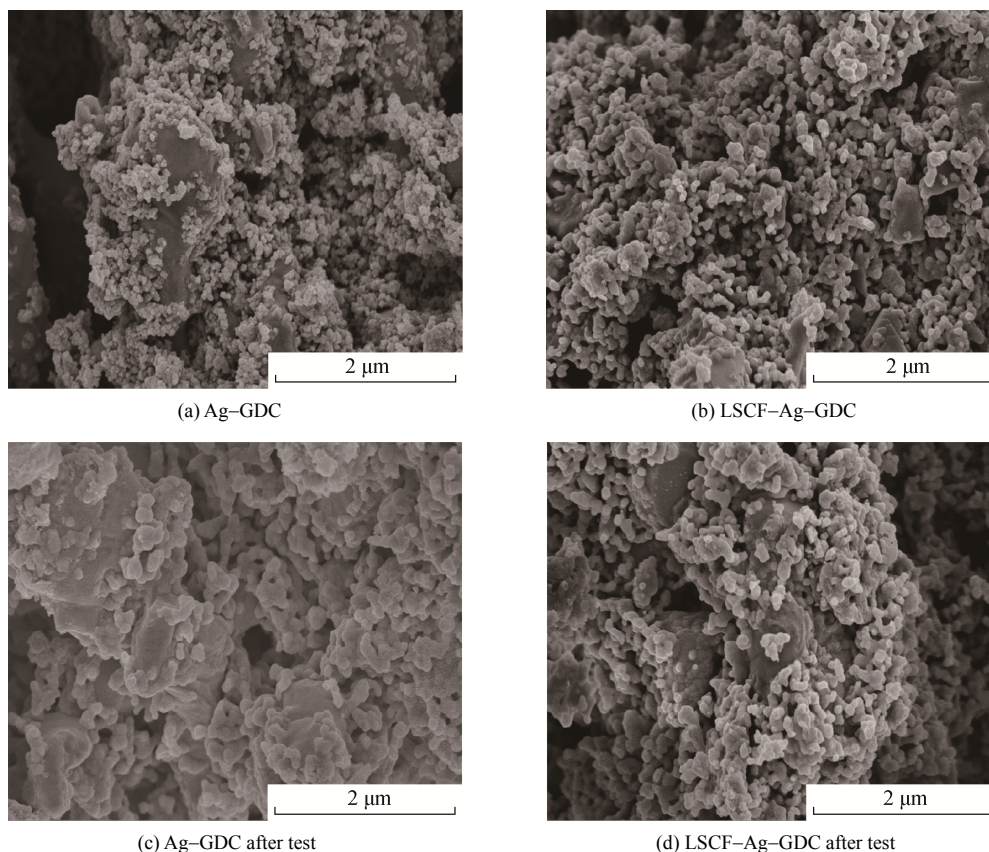


图1 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 电极微观结构图

Fig. 1 Microstructures of Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC electrodes

2.2 电极材料的 XRD 谱

图2为LSCF修饰前后的Ag-GDC电极材料的XRD谱。如图2所示,LSCF修饰后,Ag-GDC的晶型结构并没有发现变化,均保持面心立方结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。LSCF为钙钛矿型面心立方结构,其主峰处于 32.7° 处,与 CeO_2 的主峰稍有区别,其余次强峰均与 CeO_2 重叠。以上结果说明LSCF的加入并没有在结构上改变彼此的晶型,且以上电极材

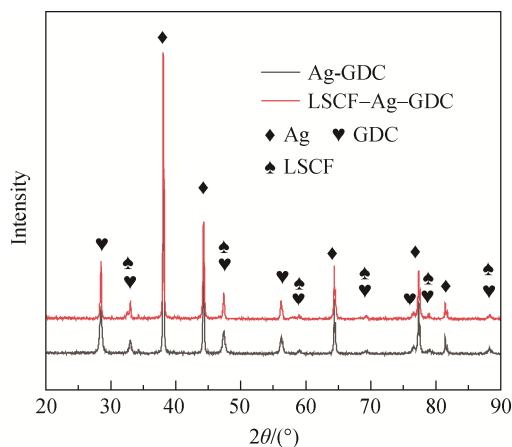


图2 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 电极材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC electrodes

料均通过高温热处理(850°C)。因此,可认为LSCF与Ag-GDC是化学兼容的。

2.3 电化学性能测试

图3为Ag-GDC和LSCF-Ag-GDC的半电池在阳极气氛和 850°C 的阻抗谱和拟合电路图。半电池的阻抗测试实验模拟阳极在炭燃料的实际气氛,将其置于足量铁担载的活性炭颗粒内部测试阻抗谱。对称电池的极化阻抗反映电极材料在发生电化学反应的阻抗大小,即电极材料在特定条件下的催化性能。通过对其极化阻抗的拟合,可大致判断电极材料发生电化学反应的物理化学过程。从图3的拟合电路图可见,2种材料在炭燃料实际气氛中大致发生3个物理化学过程。燃料电池的阳极极化阻抗大致分为浓差极化阻抗、阳极活化极化阻抗(包括气体分子的吸附、三相界面反应极化、产物分子的脱附等)。由于2种材料的对称电池测试条件完全一致,因此二者的浓差极化阻抗应当一致,其极化阻抗区别可归因于阳极活化极化阻抗的差别。表1列出等效电路拟合电阻值。 R_0 代表2电池的欧姆阻抗,其拟合电阻值一致。从表1可看出,LSCF修饰后,其中1个物理化学过程的拟合电阻值(R_2)

显著降低,另外 2 个物理化学过程的拟合电阻值(R_1 和 R_3)略微下降,总极化阻抗由 $0.543 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $0.373 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。LSCF 的修饰,显著地降低了 Ag-GDC 在 DC-SOFC 阳极气氛下的反应极化阻抗,提高了其电化学反应催化性能,这将有利于整电池的性能提高。

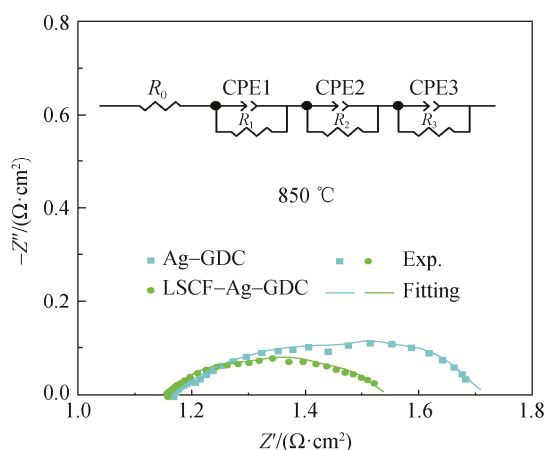


图 3 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 的半电池在阳极气氛和 850 °C 的阻抗谱与等效电路图

Fig. 3 Impedance spectra and equivalent circuit diagram of half cells with Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC under anode atmosphere and at 850 °C

表 1 基于等效电路的阻抗谱拟合数据

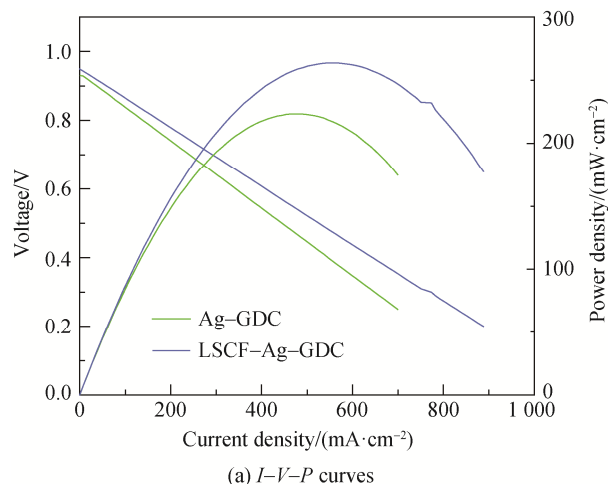
Table 1 Impedance spectra fitting data based on equivalent circuit

Sample No.	$R_0/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Ag-GDC	1.166	0.120	0.410	0.013
LSCF-Ag-GDC	1.167	0.106	0.257	0.010

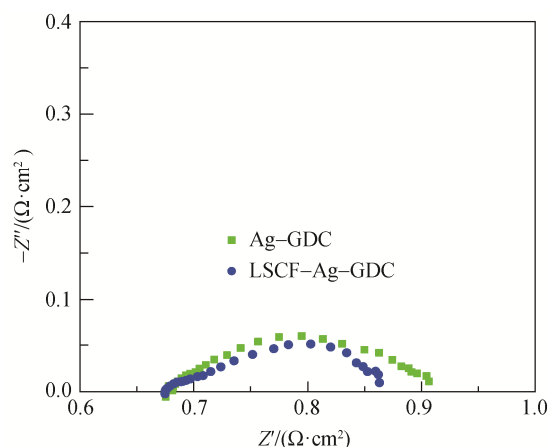
R_0 : Fitting ohmic resistance, $R_1 \sim R_3$: Fitting resistance of a specific physicochemical process.

图 4 和表 2 分别为以 LSCF 修饰前后的 Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 的电化学性能曲线和具体数据对比。如图 4a 所示, LSCF-Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 在 850 °C 下的开路电压为 0.95 V, 略高于 Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC (0.93 V), 且前者的最大功率密度为 $264 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 明显高于后者的最大功率密度 ($224 \text{ mW}/\text{cm}^2$)。交流阻抗曲线在高频处与实轴的相交处读数为电池的欧姆阻抗, 主要由电池的电解质贡献。在低频处与实轴的相交处读数为电池的总阻抗。总阻抗与欧姆阻抗的差值, 即阻抗谱的半圆弧, 为电池的极化阻抗。图 4b 是二者在开路下的交流阻抗谱。从交流阻抗谱可见, 二者的欧姆阻抗一致, 主要差异在于极化阻抗。在 LSCF 修饰后, DC-SOFC 的极化阻抗由 $0.231 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至

$0.188 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。如前所述, 由于 2 电池的工况一致, 因此, 二者的浓差极化阻抗应当一致, 其极化阻抗区别可归因于阳极活化极化阻抗的差别。所以, LSCF 的修饰显著提高了电池阳极对于 CO 的催化性能, 进而提高了电池的电化学输出性能。LSCF 是一种性能优越的阴极材料, 也曾用作阳极材料, 表现出不俗的催化性能和输出性能。由于 Ag 是纯电子导体, GDC 主要表现为氧离子导体, 因此, 可认为氢气或者一氧化碳的电化学反应是发生在阳极的三相界面。因此, 电极性能的高低取决于电极三相界线的长短。LSCF 是一种兼顾电子电导和离子电导的钙钛矿氧化物, 其电化学反应活性位点可认为是与燃料气接触的颗粒面, LSCF 又表现出不俗的电化学催化活性。所以, 对于催化性能较差的 Ag-GDC, LSCF 的修饰将有利于电极反应活性位点的扩充和催化性能的提高。



(a) $I-V-P$ curves



(b) Impedance spectra

图 4 分别以 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 在 850 °C 的 $I-V-P$ 曲线和阻抗谱

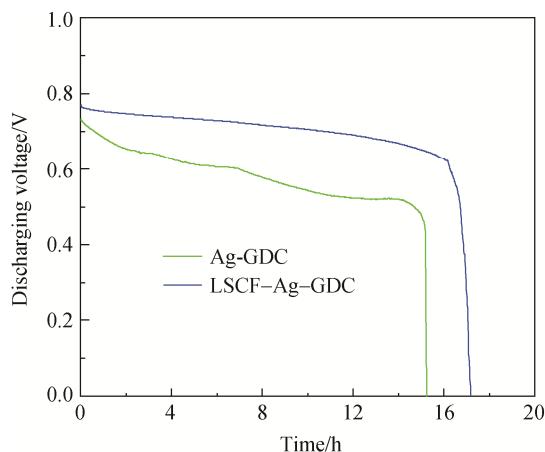
Fig. 4 $I-V-P$ curves and impedance spectra of DC-SOFC at 850 °C with Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC as anode, respectively

表 2 分别以 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 的电化学性能对比

Table 2 Electrochemical performance comparison of DC-SOFCs with Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC as anode, respectively

Anode materials	Open circuit voltage/V	Maximum power density/(mW·cm ⁻²)	Discharging current density/(mA·cm ⁻²)	Discharging time/h	Fuel utilization/%
Ag-GDC	0.93	224	215	15.3	51.3
LSCF-Ag-GDC	0.95	264	215	17.2	57.9

图 5 为 2 种电池在 850 °C 下的恒电流放电曲线。放电电流为 215 mA/cm²。LSCF-Ag-GDC 阳极的 DC-SOFC 放电电压为 0.77 V，高于 Ag-GDC 阳极的 DC-SOFC 的放电电压(0.73 V)。前者的放电平台较后者稳定，放电时间较后者长约 2 h(如表 2 所示)。2 电池的炭燃料装载量均为 0.4 g。对于前者，在整个放电过程中，有 3 715 C 的电子转移，如果根据 CO 的电化学氧化反应($\text{CO} + \text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$)，即 2 电子反应，那么 LSCF-Ag-GDC 阳极的 DC-SOFC 的燃料利用率为 57.9%。同理可得，Ag-GDC 阳极的 DC-SOFC 的燃料利用率为 51.3%。这说明 LSCF 的修饰，有利于炭燃料的利用率的提高。

图 5 分别以 Ag-GDC 和 LSCF-Ag-GDC 为阳极的 DC-SOFC 的恒电流放电曲线(850 °C, 215 mA/cm²)Fig. 5 Discharging curves of DC-SOFCs (850 °C, 215 mA/cm²) with Ag-GDC and LSCF-Ag-GDC as anode, respectively

3 结论

Ag-GDC 作为 DC-SOFC 的阳极材料，无需还原，化学稳定性高，抗硫抗积碳能力强，但其催化性能欠佳。通过 LSCF 的修饰，显著提高了 Ag-GDC 在 DC-SOFC 工况下的催化性能，其对应的 DC-SOFC 电池性能由 224 mW/cm² 提高至 264 mW/cm²。通过对 LSCF 修饰前后的 Ag-GDC 的半电池阻抗谱测试，表明 LSCF 的修饰，使 Ag-GDC 的极化阻抗由 0.543 Ω·cm² 降低至 0.373 Ω·cm²。这归因于 LSCF 的修饰有利于整体阳极材料的反应活性位点的扩充和催化性能的提高。扫描电子显微镜和 X 射线衍射

谱显示，LSCF 并没有改变 Ag-GDC 的微观形貌和晶型结构，说明 LSCF 和 Ag-GDC 是化学兼容的。另外，由于电极催化性能和电池输出性能的提高，使得炭燃料的燃料利用率也略有提高。因此，LSCF 修饰的 Ag-GDC 是一种性能良好且稳定的 DC-SOFC 阳极材料。

参考文献:

- [1] 邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 469–477.
SHAO Zhigang, YI Baolian. J Chin Acade Sci(in Chinese), 2019, 34(4): 469–477.
- [2] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 52–61.
HOU Ming, YI Baolian. Sci Tech Rev(in Chinese), 2016, 34(6): 52–61.
- [3] LIU T, WANG Y, ZHANG Y, et al. Steam electrolysis in a solid oxide electrolysis cell fabricated by the phase-inversion tape casting method[J]. Electrochem Commun, 2015, 61: 106–109.
- [4] KULKARNI A, CIACCHI F, GIDDEY S, et al. Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(24): 19092–19102.
- [5] LIU J, ZHOU M, ZHANG Y, et al. Electrochemical oxidation of carbon at high temperature: principles and applications[J]. Energy fuel, 2017, 32(4): 4107–4117.
- [6] WU H, XIAO J, ZENG X, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell-A green pathway for brown coal utilization[J]. Appl Energy, 2019, 248: 679–687.
- [7] JIAO Y, TIAN W, CHEN H, et al. In situ catalyzed Boudouard reaction of coal char for solid oxide-based carbon fuel cells with improved performance[J]. Appl Energy, 2015, 141: 200–208.
- [8] 马吉阳, 韩岳, 贾礼超, 等. 液态金属阳极固体氧化物燃料电池中的电解质腐蚀[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 136–152.
MA Jiyang, HAN Yue, JIA Lichao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 136–152.
- [9] XIAO J, HAN D, YU F, et al. Characterization of symmetrical SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-δ} electrodes in direct carbon solid oxide fuel cells[J]. J Alloys Compd, 2016, 688: 939–945.
- [10] GIDDEY S, KULKARNI A, MUNNINGS C, et al. Composite anodes for improved performance of a direct carbon fuel cell[J]. J Power Sources, 2015, 284: 122–129.
- [11] ZHU X, LI Y, LV Z. Continuous conversion of biomass wastes in a La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} based carbon-air battery[J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41(9): 5057–5062.
- [12] CAI W, CAO D, ZHOU M, et al. Sulfur-tolerant Fe-doped La_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ perovskite as anode of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. Energy, 2020, 211: 118958.

- [13] CAI W, ZHOU M, CAO D, et al. Ni-doped A-site-deficient $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as anode of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 21873–21880.
- [14] NAKAGAWA N, ISHIDA M. Performance of an internal direct-oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(7): 1181–1185.
- [15] BAI Y, LIU Y, TANG Y, et al. Direct carbon solid oxide fuel cell—a potential high performance battery[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(15): 9189–9194.
- [16] DUDEK M. On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 271: 121–127.
- [17] XIE Y, TANG Y, LIU J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17(1): 121–127.
- [18] YU F, ZHANG Y, YU L, et al. All-solid-state direct carbon fuel cells with thin yttrium-stabilized-zirconia electrolyte supported on nickel and iron bimetal-based anodes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(21): 9048–9058.
- [19] LI J, WEI B, WANG C, et al. High-performance and stable $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ anode for direct carbon solid oxide fuel cells fueled by activated carbon and corn straw derived carbon[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(27): 12358–12367.
- [20] LIU T, REN C, ZHANG Y, et al. Solvent effects on the morphology and performance of the anode substrates for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2017, 363: 304–310.
- [21] ZHANG T, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Thermal stability of an in situ exsolved metallic nanoparticle structured perovskite type hydrogen electrode for solid oxide cells[J]. *ACS Sustain Chem Engin*, 2019, 7(21): 17834–17844.
- [22] CAI W, LIU J, LIU P, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell fueled with char from wheat straw[J]. *Int J Energy Res*, 2019, 43(7): 2468–2477.
- [23] CAI W, ZHOU Q, XIE Y, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell operated on a plant derived biofuel with natural catalyst[J]. *Appl Energy*, 2016, 179: 1232–1241.
- [24] TANG Y, LIU J. Effect of anode and boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11188–11193.
- [25] ZHOU Q, CAI W, ZHANG Y, et al. Electricity generation from corn cob char through a direct carbon solid oxide fuel cell[J]. *Biomass Bioenergy*, 2016, 91: 250–258.
- [26] CAI W, ZHOU Q, XIE Y, et al. A facile method of preparing Fe-loaded activated carbon fuel for direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Fuel*, 2015, 159: 887–893.
- [27] 陈晓阳, 朱腾龙, 钟秦, 等. 钙钛矿阳极固体氧化物燃料电池在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 燃料下的性能和稳定性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 14–19.
CHEN Xiaoyang, ZHU Tenglong, ZHONG Qin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49 (1): 14–19.
- [28] 田丰源, 刘江. 固体氧化物燃料电池的制备工艺[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 136–152.
TIAN Fengyuan, LIU Jiang. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49 (1): 136–152.
- [29] LIU T, WANG Y, REN C, et al. Novel light-weight, high-performance anode-supported microtubular solid oxide fuel cells with an active anode functional layer[J]. *J Power Sources*, 2015, 293: 852–858.