

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



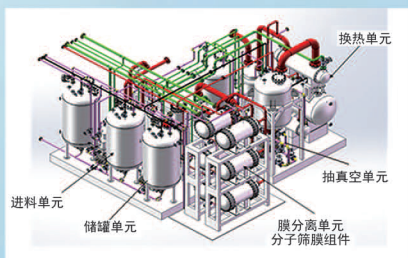
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

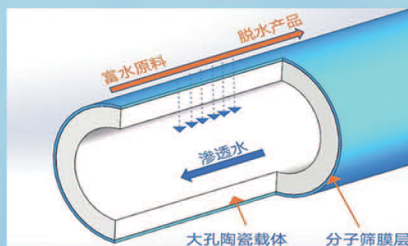


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

氨燃料固体氧化物燃料电池性能研究进展

倪士栋, 魏胜利*, 杜振华, 马万达, 路品智

(江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 氨 (NH_3) 是一种零碳燃料, 也是富氢载体, 具有较大储运优势。固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种清洁高效发电装置, 在分布式发电、热电联供、储能调峰等领域有广阔应用前景, NH_3 可直接用作 SOFC 阳极燃料以实现高效、清洁、低成本发电。该文简介了质子传导型和氧离子传导型氨 SOFC 的工作原理, 电解质、电极材料的选择以及 NH_3 在阳极的分解过程, 总结了氨 SOFC 的实验研究现状, 以单电池最大功率密度为评价指标, 综述了不同电解质/电极材料、电解质厚度、工作温度、电池结构类型等因素下 2 种传导类型的氨 SOFC 的性能表现, 并分析了造成电池性能差异的原因, 介绍了氨 SOFC 目前面临的挑战。最后, 对氨 SOFC 未来研究方向、热电联供系统的应用进行了展望。

关键词: 氨燃料; 固体氧化物燃料电池; 工作原理; 电解质; 电极材料; 电池性能

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0750-11

Research progress on performance of ammonia solid oxide fuel cells

NI Shidong, WEI Shengli*, DU Zhenhua, MA Wanda, LU Pinzhi

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: As a zero-carbon fuel and a hydrogen carrier, ammonia (NH_3) has great storage and transportation advantages. Solid oxide fuel cell (SOFC), a clean and efficient power generation device, shows promising application prospects in distributed power generation, combined heat and power generation, energy storage and peaking, etc. NH_3 can be used directly as SOFC anode fuel for efficient, clean, low-cost power generation. In this review, the working principles of proton-conducting and oxygen ion-conducting ammonia SOFC, as well as the electrolyte and electrode materials, and the decomposition process of NH_3 at the anode were firstly introduced. The experimental research status of ammonia SOFC was then summarized, followed by review on the performance of two types ammonia SOFC with different electrolytes and electrode materials, electrolyte thicknesses, temperatures, and cell structure type using the maximum power density of single cell as evaluation indicator, and analysis on the reasons for the difference in cell performance. Finally, the current challenges and the future research directions of ammonia SOFC with their application potential in combined heat and power system were discussed.

Key words: ammonia fuels; solid oxide fuel cells; working principles; electrolytes; electrode materials; cell performances

根据国际能源署 (IEA) 的数据, 2022 年全球 CO_2 排放量 > 368 亿 t, 比上一年增加了 0.9%^[1]。控制碳排放已成为全球共同的呼声, 在中国碳达峰、碳中和战略下, 开发利用清洁能源、提高能源利用效率, 成为社会发展的必然要求。氢 (H_2) 是具有

高能量密度的零碳能源, 被誉为“终极能源”^[2]。然而, 液态储氢需将温度降至 -253 °C, 气态储氢通常需将 H_2 加压到 35 或 70 MPa^[3]。此外, H_2 易燃 (最小点火能量约 0.017 mJ)、易爆 (爆炸极限为体积分数 4.0%~75.6%), 无色无味, 泄漏时不易被察觉^[4-5]。

收稿日期: 2023-04-18; 定用日期: 2023-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230320

基金项目: 江苏省高校优势学科建设工程资助项目 (014000319/2018-00391)

作者简介: 倪士栋 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: nishidong97@163.com。联系人: 魏胜利 (1978—), 男, 教授, E-mail: weishengli@ujs.edu.cn。

因此, H_2 严格的储运条件和高储运成本为其广泛应用带来了挑战。

氨 (NH_3) 同样是一种无碳能源, 也是氢能载体。相较于 H_2 , NH_3 易液化、易储存 (常压下 $-33\text{ }^\circ\text{C}$ 或常温下 $0.8\sim 1.0\text{ MPa}$ 储存), 储运成本低; 液氨的体积能量密度为 12.9 MJ/L , 远高于液氢 (8.6 MJ/L); NH_3 带有刺激性气味, 泄漏时易被察觉^[6-8]。同时 NH_3 生产工艺成熟, 全球年产量 $>1.8\text{ 亿 t}$, 不仅广泛用于农业肥料, 还可作为内燃机、燃料电池的替代燃料^[9-11]。

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是以固态致密金属氧化物为电解质的高温 ($500\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$) 燃料电池^[12]。相较于其他类型的燃料电池, SOFC 具有稳定的全固态结构, 可避免液态电解质泄漏; 无需使用铂等贵金属作为催化剂, 成本较低; 尾气余热利

用率较高, 可与其他设备联合运行; 燃料适用性广, 几乎适用所有可燃的燃料^[13]。

NH_3 可作为 SOFC 的燃料来改善使用 H_2 带来的储运问题。此外, “绿氨”的生产-储运-应用模式从源头上大幅降低了碳排放 (图 1), 进一步扩大了 SOFC 的优势^[14]。随着中国双碳战略的实施和 SOFC 研发的深入, 氨 SOFC ($NH_3\text{-SOFC}$) 有望在分布式发电、热电联供、组建微电网等领域提供清洁低碳的解决方案^[15-17]。

本文介绍了 $NH_3\text{-SOFC}$ 的工作原理、电解质电极材料、 NH_3 催化反应机理; 结合大量实验研究对 2 种传导类型的 $NH_3\text{-SOFC}$ 性能进行了综述, 探讨了不同因素 (电解质、电极、工作温度、电池结构等) 对电池性能的影响; 最后对现阶段 $NH_3\text{-SOFC}$ 面临的挑战进行了讨论, 并对未来研究方向提出了展望。

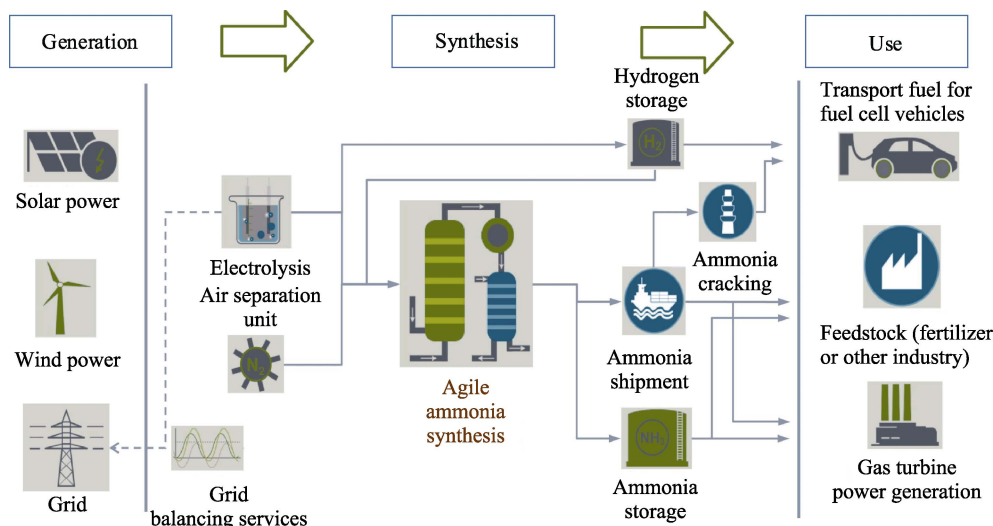


图 1 “绿氨”生产-储运-应用模式^[14]

Fig. 1 "Green ammonia" production-storage and transportation-application mode^[14]

1 $NH_3\text{-SOFC}$ 概述

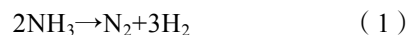
1.1 NH_3 用作 SOFC 的燃料及工作原理

通常 NH_3 在 SOFC 中有 2 种供给方式, 即直接供给型和间接供给型^[18]。在间接供给型 $NH_3\text{-SOFC}$ 中, NH_3 需要在外部重整反应器中裂解成 N_2 和 H_2 , H_2 作为 SOFC 实际燃料通入阳极参与反应, 由于 NH_3 的分解是吸热反应, 外部重整器需要热源来维持正常工作; 而在直接供给型 $NH_3\text{-SOFC}$ 中, SOFC 较高的工作温度为 NH_3 的裂解提供了条件, 因此 NH_3 无需经过外部重整器, 直接在阳极表面分解为 N_2 与 H_2 , 进而参与反应。

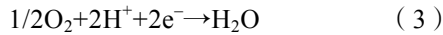
若按照电解质中离子的传导方式, $NH_3\text{-SOFC}$ 一般可分为 2 种类型: 质子传导型 $NH_3\text{-SOFC}$ ($NH_3\text{-SOFC-H}$) 和氧离子传导型 $NH_3\text{-SOFC}$

($NH_3\text{-SOFC-O}$), 工作原理如图 2 所示。在 $NH_3\text{-SOFC-H}$ 中, NH_3 在阳极重整产生的 H_2 在催化剂的作用下被氧化为质子 (H^+), 同时释放电子, H^+ 穿过电解质转移到阴极侧, 在阴极与电解质的边界处同 O_2 发生还原反应生成水。产生的水和未参与反应的 O_2 从阴极侧出口排出; 在 $NH_3\text{-SOFC-O}$ 中, O_2 在阴极和电解质边界处被还原成 O^{2-} , O^{2-} 穿过电解质向阳极迁移, 在阳极与电解质的边界处同 NH_3 重整生成的 H_2 发生氧化反应释放电子, 生成的水和未反应的燃料气从阳极排出。以上 2 种 $NH_3\text{-SOFC}$ 中发生的反应如式 (1)~(6) 所示。

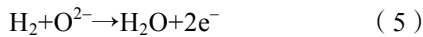
$NH_3\text{-SOFC-H}$ 中的阳极反应:



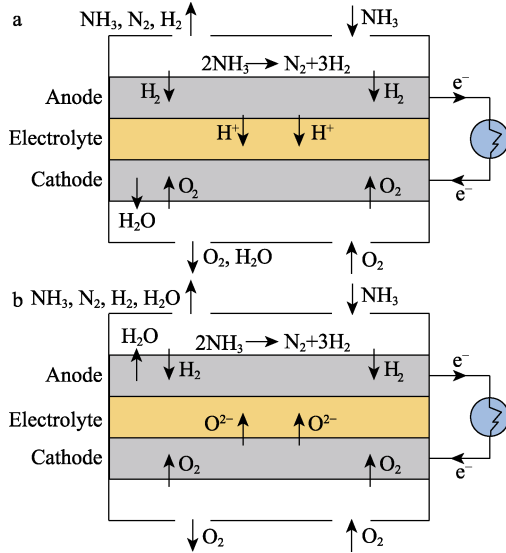
阴极反应:



NH₃-SOFC-O 中的阳极反应:



阴极反应:



a—NH₃-SOFC-H; b—NH₃-SOFC-O

图 2 NH₃-SOFC 工作原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of NH₃-SOFC work principle

1.2 NH₃-SOFC 电解质及电极材料

电解质属性是决定电池性能的关键因素之一。SOFC 的固体电解质应满足以下条件: (1) 较高的离子电导率; (2) 较高的离子迁移数; (3) 较低电子电导率; (4) 结构稳定性好; (5) 良好的化学稳定性; (6) 与其他元件有良好的热膨胀匹配性^[12,19]。

氧离子传导型电解质中, ZrO₂ 基电解质和 CeO₂ 基电解质广泛应用于 NH₃-SOFC 中。在 ZrO₂ 基材料中, Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (YSZ) 在高温下表现出较高的离子电导率[如(ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1} 在 800 °C 时的离子电导率约 0.037 S/cm], 是高温 SOFC (>800 °C) 中使用最广泛的电解质材料^[18]; Sc₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (ScSZ) 离子电导率要显著高于 YSZ, 但其长期高温下工作导致的老化问题会使其明显下降^[20-21]。当 <800 °C 时, CeO₂ 基电解质离子电导率比 YSZ 高出数倍, 且与电极有良好的相容性, 因此更适用于中低温 SOFC (500~800 °C), 如 Sm 掺杂 CeO₂ (Sm_xCe_{1-x}O₂, SDC), Gd 掺杂 CeO₂ (Gd_xCe_{1-x}O₂, GDC)^[20,22]。此外, 还有 LaGaO₃ 基电解质, 如 Sr 和 Mg 掺杂 LaGaO₃ (La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ}, LSGM)。质子传导型电解质中, BaCeO₃ 基电解质的质子电导率普遍较高且烧结性较好, 是 NH₃-SOFC-H 中最常见的电解质, 如 Y 掺杂 BaCeO₃ (BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ},

BCY)、Gd 掺杂 BaCeO₃ (BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-δ}, BCGO) 等, 但此种电解质化学稳定性较差, 容易与酸性气体 (CO₂、SO₂) 及 H₂O 发生反应生成 BaCO₃、BaSO₄ 和 Ba(OH)₂^[23]。相比之下, BaZrO₃ 基电解质在酸性气体和蒸汽氛围中更稳定, 但烧结性差, 如 Y 掺杂 BaZrO₃ (BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}, BZY)。BaCe_xZr_{1-x}O₃ 基电解质综合了以上 2 种电解质的优点, 使用较广泛, 如 Y 掺杂 BCZ (BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-δ}, BCZY) 等。

SOFC 的电极应具备以下条件^[24-25]: (1) 较高的电子电导率; (2) 较高的催化活性; (3) 较高的结构强度和良好稳定性; (4) 适当的孔隙率; (5) 与其他接触材料有优异的化学兼容性和热膨胀匹配性; (6) 低成本且易加工。相较于 Ru、Pt 等贵金属, Ni 同样具有较高的电子电导率和优异的催化活性, 且成本较低, 因此 Ni 成了阳极首选催化金属。阳极通常选择金属与离子传导材料组成的复合材料, 如 Ni-YSZ、Ni-SDC、Ni-GDC 等。在碳氢燃料 SOFC 中, Ni 对于 C—C 键的形成有良好的催化效果, 会使阳极内部出现积炭^[26-28]。但对于 NH₃-SOFC, Ni 基材料是较为理想且使用最广泛的阳极材料。此外, Cu 和 Fe 也是 NH₃-SOFC 阳极常见的催化金属^[29]。选择合适的阴极材料可以降低电池的极化电阻^[30], 按电极导电性质分类, 阴极材料可分为纯电子导体材料、混合质子-电子导体材料、混合离子-电子导体材料和三重质子-电子-离子导体材料。NH₃-SOFC 中常见的阴极材料通常为单掺或共掺的钙钛矿型材料, 如 Sr 掺杂 LaMnO₃ (La_{1-x}Sr_xMnO₃, LSM)、Sr 掺杂 LaCoO₃ (La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}, LSC)、Sr 掺杂 SmCoO₃ (Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}, SSC)、Sr 和 Fe 掺杂 BaCoO₃ (Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, BSCF) 等。LSM 是 NH₃-SOFC-O 中最成熟、使用最广泛的阴极材料^[31], LSC、SSC、BSCF 阴极在 2 种 NH₃-SOFC 中均有广泛使用。

1.3 NH₃ 催化反应机理

NH₃ 分解是一种高度依赖温度与催化剂的反应, SOFC 的工作温度区间与 NH₃ 分解温度区间高度吻合, 使 SOFC 阳极室成为天然的“分解器”。NH₃ 在阳极中的分解反应一般包括 3 个步骤^[32-34]:

(1) NH₃ 分子吸附在催化剂活性位点上; (2) NH₃ 中的 N—H 键连续断裂释放原子; (3) H 和 N 原子重组形成气态 H₂ 和 N₂, 从催化剂表面脱附。分解反应如式 (7)~(12)^[33]:



式中: *代表催化剂活性位点。催化剂材料的物化性质是影响 NH_3 分解速率的关键因素, GANLEY 等^[34]通过实验测得几种金属催化剂的催化活性由大到小顺序为: $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Ir} > \text{Fe} > \text{Pt} > \text{Cr} > \text{Pd} > \text{Cu}$ 。研究表明, N 原子在活性位点的脱附再结合过程是 NH_3 分解的限速步骤, 阳极催化活性取决于不同催化剂对 N 原子的结合与脱附能力^[35]。通常 NH_3 的分解速率会受到阳极室内气体分压和氢中毒效应 (H_2 分子占据催化剂上的吸附点位, 导致 NH_3 分解活性下降) 的影响, H_2 分压对 NH_3 分解速率的影响可用式 (13)^[19]来描述:

$$r_{\text{NH}_3} = -\frac{dP_{\text{NH}_3}}{dt} = kP_{\text{NH}_3}^a P_{\text{H}_2}^b \quad (13)$$

式中: r_{NH_3} 代表氨的分解速率, mL/min ; P_{NH_3} 和 P_{H_2} 分别代表 NH_3 和 H_2 的分压, Pa ; k 为反应速率常数。 a 和 b 的正负分别表示 NH_3 和 H_2 对氨催化分解的促进和抑制作用, a 和 b 随着催化剂、载体和温度的不同而变化。

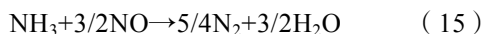
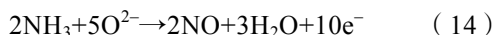
此外, NH_3 的进气流速是影响电池功率输出的另一个关键因素。大量的研究发现^[11,19], 电池功率密度随 NH_3 的流速呈先增大后减小的趋势。在相对低的流速下, NH_3 分解充分, 功率密度随着流速的升高而提高; 但流速过大会导致 NH_3 与催化剂的接触时间减少, 分解率明显降低; 另外, 高速气流会带走一部分 H_2 , 最终导致功率密度有所减小。

2 不同电解质下 NH_3 -SOFC 的性能

电解质与电极材料的选择决定了电池的性能, 本节着重阐述在不同电解质、电极、工作温度以及不同操作条件下 NH_3 -SOFC 的性能。

2.1 氧离子传导型 NH_3 -SOFC 的性能

1980 年, FARR 等^[36]和 VAYENAS 等^[37]首次将 NH_3 作为燃料通入固体电解质反应器中, 采用 YSZ 电解质、Pt 为阳极催化金属, 在 $600 \sim 900$ $^\circ\text{C}$ 下进行了实验。结果发现, 阳极主要产物是 NO , 同时伴有少量的副产物 N_2 , 反应如式 (14) ~ (15) 所示:



此后, 诸多国内外学者先后尝试使用 NH_3 作为阳极燃料, 开展了一系列的研究^[38-41]。 ZrO_2 和 CeO_2 基电解质对 O^{2-} 具有较好的传导能力, 是 NH_3 -SOFC-O 研究中最常见的 2 种电解质。

2.1.1 ZrO_2 基电解质

WOJCIK 等^[42]在 2003 年成功将 NH_3 用于 SOFC, 采用 YSZ 电解质, 设计了一种管式 SOFC (图 3)。在 $700 \sim 1000$ $^\circ\text{C}$ 下分别测试了无催化剂 Ag 阳极、Fe

催化剂 Ag 阳极、无催化剂 Pt 阳极的电池性能。发现 Pt 为阳极时, NH_3 -SOFC 的最大功率密度在 1000 $^\circ\text{C}$ 时约 $130 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 接近 H_2 -SOFC。在之后的研究中, YSZ 电解质被广泛应用在中高温 SOFC 中。

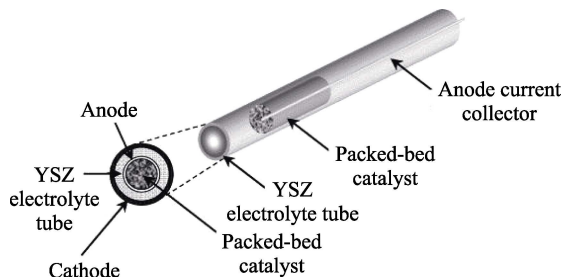


图3 管式 SOFC 结构示意图^[42]

Fig. 3 Schematic diagram of tubular SOFC structure^[42]

贵金属作为阳极电极时使用成本过高, Ni 基阳极在降低成本的同时也保证了良好的催化性能。MA 等^[38]通过干压工艺制备了 $30 \mu\text{m}$ 厚的 YSZ 电解质, 采用 Ni-YSZ 和 LSM-YSZ 作为阳极和阴极, 在 $750 \sim 850$ $^\circ\text{C}$ 下测得电池最大功率密度约为 299 、 $526 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 与同规格的 H_2 -SOFC 相差甚小。

阳极室的入口流速和压力直接影响了燃料的质量流量, 对阳极内的催化效率也产生了重大的影响, 合理设置燃料的流速和压力是保证 NH_3 分解率和电池功率密度的重要因素。STOECKL 等^[39]使用 YSZ 电解质、Ni-YSZ 阳极和 LSCF 阴极, 测试了 NH_3 在入口流量 $1 \sim 2 \text{ L}/\text{min}$ 的电池性能。结果发现, 适当增加燃料流速可提升电池功率密度, 但燃料流速过大时, 燃料气体与阳极催化金属之间的接触时间减少, NH_3 的分解率下降; 另外, 高速的燃料流速很容易带走产生的 H_2 , 电池的欧姆电阻也会明显增大。SHY 等^[40]采用 $3 \mu\text{m}$ YSZ 电解质、Ni-YSZ 阳极和 LSC-GDC 阴极, 设计了阳极进气加压型 SOFC, 在 $750 \sim 850$ $^\circ\text{C}$ 下测试了 NH_3 在 $0.1 \sim 0.3 \text{ MPa}$ 进气压力时的电池性能。 800 $^\circ\text{C}$ 、 0.1 MPa 下的最大功率密度为 $1078 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 当进气压力增至 0.3 MPa 时, 最大功率密度升至 $1148 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。加压能够明显降低气体扩散阻抗。因此, 开发加压 NH_3 -SOFC 与微型燃气轮机的混合动力系统具有广阔的前景。LIU 等^[41]利用流延成型工艺制备了 $15 \mu\text{m}$ 厚的 ScSZ 薄膜电解质, 采用 Ni/Fe-ScSZ 阳极和 LSM-ScSZ 阴极, 在 650 $^\circ\text{C}$ 下测得电池最大功率密度为 $266 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 同时发现, Fe/Ni 双金属阳极提高了 NH_3 的分解效率, 有效地改善了电池性能。

2.1.2 CeO_2 基电解质

CeO_2 基电解质更多地用在中低温 SOFC 的研究中, 且表现出比 YSZ 电解质更高的性能。MA 等^[43]

采用干压法制备了 50 μm 的 SDC 电解质,测得 NH_3 -SOFC 与 H_2 -SOFC 在 600 $^\circ\text{C}$ 时的最大功率密度分别为 168.1、191.8 mW/cm^2 , 700 $^\circ\text{C}$ 时分别为 252.8、271.2 mW/cm^2 , 2 种电池的性能非常接近, NH_3 和 H_2 的电池性能差异随温度的升高而减小。在上述研究基础上,LIU 等^[44]将 SDC 厚度减至 24 μm , 使用相同的电极,在 550、600、650 $^\circ\text{C}$ 下测得 NH_3 -SOFC 的最大功率密度分别为 167、291、467 mW/cm^2 , 电池性能得到了明显改善。

MENG 等^[45]烧制了 10 μm 厚的 SDC 致密薄膜电解质,采用 Ni-SDC 阳极与 BSCF 阴极,在 600 $^\circ\text{C}$ 时测得 NH_3 -SOFC 最大功率密度为 434 mW/cm^2 ,

650 $^\circ\text{C}$ 时可达 1190 mW/cm^2 。OH 等^[46]分别制备了仅 1 μm 厚 GDC 和 YSZ 薄膜电解质,采用 LSC-GDC 阴极,对比测试了 Ni-GDC、Ni-YSZ 阳极的电池性能, Ni-GDC 电池的最大功率密度在 550 $^\circ\text{C}$ 达到 342 mW/cm^2 , 650 $^\circ\text{C}$ 可达 1330 mW/cm^2 , 表现出非常可观的中低温性能。

从以上总结中可以发现,电解质的厚度对电池性能也产生了较大的影响,薄而致密的电解质在降低其电阻方面发挥了重要作用,从而实现更高的功率输出, CeO_2 基电解质对改善 NH_3 -SOFC-O 的中低温性能有着重要意义。表 1 总结了氧离子传导型 NH_3 -SOFC 研究现状。

表 1 氧离子传导型 NH_3 -SOFC 研究现状
Table 1 Research status on oxygen ion-conducting NH_3 -SOFC

阳极 阴极	电解质	电解质厚度/ μm	温度/ $^\circ\text{C}$	最大功率密度/ (mW/cm^2)	参考文献
Ni-YSZ LSM-YSZ	YSZ	30	650	86	[38]
			750	299	
			850	526	
Ni-YSZ LSCF	YSZ	10	700	286	[39]
			800	1078	
Ni-YSZ LSCF-GDC	YSZ	3	800	48	[42]
			900	94	
Pt Pt	YSZ	200	1000	130	[46]
			550	296	
			600	502	
Ni-YSZ LSCF-GDC	YSZ	1	650	911	[41]
			700	266	
			700	451	
Ni/Fe-ScSZ LSM-ScSZ	ScSZ	15	650	266	[41]
			700	451	
Ni-SDC SSC-SDC	SDC	50	500	65.1	[43]
			600	168.1	
Ni-SDC SSC-SDC	SDC	24	550	167	[44]
			650	467	
Ni-SDC BSCF	SDC	10	650	1190	[45]
			500	204	
Ni-GDC LSC-GDC	GDC	1	500	204	[46]
			550	342	
			600	557	
			650	1330	

2.2 质子传导型 NH_3 -SOFC 的性能

与 NH_3 -SOFC-O 相比, NH_3 -SOFC-H 具有诸多独特的优势:能够有效防止阳极 NO_x 的产生;反应产物水在阴极生成,可避免阳极 NH_3 燃料被稀释,提高 NH_3 的利用率;另外,质子导体型材料可在中低温下表现出较高的电导率,能够降低 SOFC 的工作温度^[47-48]。

2.2.1 BaCeO_3 、 BaZrO_3 基电解质

SrCeO_3 和 BaCeO_3 是最早发现的 2 种钙钛矿结构质子导体材料。IWAHARA 等^[49-51]研究发现, SrCeO_3 基材料在 H_2 和高温蒸汽环境下具有质子导电性,将其应用于固体电解质燃料电池中;其具有高温质子导电性,之后发掘了 SrZrO_3 、 BaZrO_3 等质

子导体材料。

BaCeO_3 基电解质是最早用于 NH_3 -SOFC-H 研究的电解质,但 BaCeO_3 基材料在含有 H_2O 的气氛中表现出较差的稳定性,通常会在 B 位掺杂如 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 等三价稀土元素离子来改善其稳定性与电导率^[52-53]。PELLETIER 等^[54]分别制备了 1300 μm 厚的 BCGO 和 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.19}\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (BCGP) 电解质,700 $^\circ\text{C}$ 时测得 BCGO 电解质下电池的最大功率密度仅为 25 mW/cm^2 , 而 BCGP 电解质下电池的最大功率密度约为 35 mW/cm^2 。在该研究基础上,MAFFEI 等^[55]制备了 1000 μm 厚的 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{O}_3$ (BCE) 电解质,发现 BCE 电解质下的电池性能与 BaCeO_3 基电解质的性能相似,700 $^\circ\text{C}$ 下最大功率密

度约为 32 mW/cm^2 。2 项研究都使用贵金属 Pt 作催化金属, 电池性能十分不理想, 可能是由电解质厚度过大所导致的。

MA 等^[56]烧制了 $50 \mu\text{m}$ 的 BCGO 电解质, 采用 Ni-BCGO 阳极和 LSC-BCGO 阴极, 在 650 、 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 测得 NH_3 -SOFC 的最大功率密度分别约为 184 、 384 mW/cm^2 , 与同温度下的 H_2 -SOFC 性能相差不大。XIE 等^[57]通过改进的 PECHINI 法^[58]制备了 $20 \mu\text{m}$ 的 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCNO) 薄膜电解质, 采用 Ni-BCNO 阳极、LSC-BCNO 阴极, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得 H_2 -SOFC 与 NH_3 -SOFC 最大功率密度分别为 335 、 315 mW/cm^2 , 2 种电池性能相差不大。结果表明, 随着电解质厚度的减小, 电池的性能大幅提升, 但同时也需要注意电解质过薄导致的漏电流加重问题^[59]。

Y 掺杂的 BaCeO_3 和 BaZrO_3 基材料能有效抑制阳极氢中毒现象, 表现出优异的氨催化分解性能。YANG 等^[60-61]制备了 $60 \mu\text{m}$ 的 $\text{BaCe}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY25) 电解质, 采用 Ni-BCY25 阳极和 SSC 阴极对 NH_3 分解速率和电池性能进行了测试。结果发现, BCY25 展现出良好的催化性能, NH_3 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下分解率可达 98.6% , $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池的最大功率密度为 216 mW/cm^2 。MIYAZAKI 等^[62]制备了 $60\sim 90 \mu\text{m}$ 厚的 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) 电解质, 以 Ni-BZY20 为阳极、Pt 为阴极, 在 $600\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测试了 NH_3 的分解速率和 NH_3 -SOFC 电池性能。结果发现, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 NH_3 的分解速率接近 100% , $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池的最大功率密度为 128 mW/cm^2 。MIYAZAKI 等^[63]以 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY20) 电解质、Ni- $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) 为阳极、LSCF 阴极, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时测得电池的最大功率密度达到了 340 mW/cm^2 。

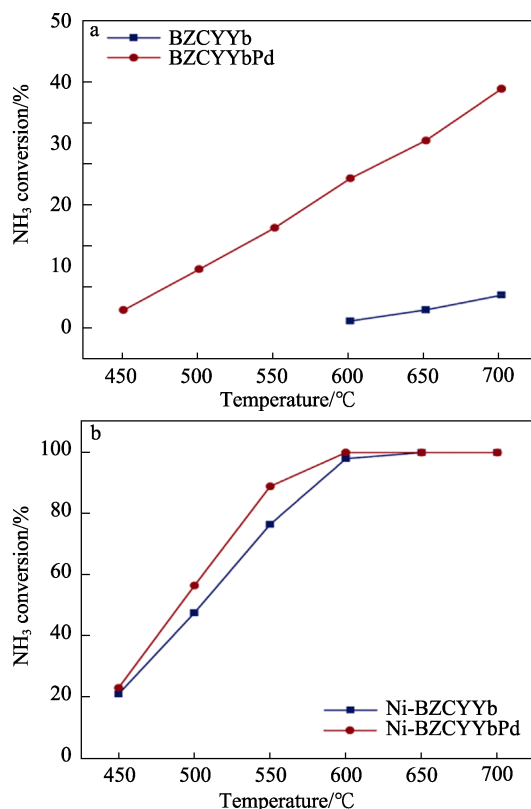
2.2.2 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 基电解质

BaZrO_3 基材料在含有 H_2O 和 CO_2 的气氛中稳定性较好, 但烧结活性较差^[64]。为了综合这 2 种材料的优点, 研究人员开发了 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 基材料, 既提高了电解质的化学稳定性, 又改善了导电性和烧结性^[65]。LIN 等^[66]制备了 $35 \mu\text{m}$ 的 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) 薄膜电解质, 采用 Ni-BZCY 阳极和 BSCF 阴极, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 测得电池的最大功率密度可达 420 mW/cm^2 。XIE 等^[67]制备了 $50 \mu\text{m}$ 的 BZCY 电解质, 使用 Ni-BZCY、LSC 作为阳极和阴极, 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 测得 NH_3 -SOFC 的最大功率密度为 300 mW/cm^2 。AOKI 等^[68]制备了仅 $1 \mu\text{m}$ 厚的 BZCY 电解质, 采用 Pd-BZCY 阳极和 LSCF 阴极测试了电池性能, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池的最大功率密度可达 580 mW/cm^2 , 其中低温下性能大幅提升, 而且掺有 Pd 的阳极具有优异的氢渗透性, 此外阳极三相边界

处的质子传导能力显著增强。

2.2.3 多掺杂型电解质

Y 和 Yb 双掺杂 $\text{BaZr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 也是具有前景的电解质材料, 如 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) 电解质可在中低温下传导质子和离子, 具有卓越的离子电导率和抗硫化稳定性^[69]。ZHANG 等^[70]制备了 $7 \mu\text{m}$ 厚的 BZCYYb 薄膜电解质, 以 Fe/Ni- $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF) 阴极, 测得 550 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电池的最大功率密度分别为 360 、 723 mW/cm^2 , $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电池的最大功率密度高达 1609 mW/cm^2 , 使用双金属提高了 NH_3 的催化活性, 通过第一性原理计算, 证明 Fe/Ni-BZCYYb 阳极高催化活性和耐久性归因于 NH_3 吸附强度和 N_2 脱附势垒的变化。HE 等^[71]研制了一种 Pd 掺杂电解质 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYbPd), 其可以在低温 NH_3 -SOFC 中稳定运行, 在 $450\sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 对比了 Ni-BZCYYb 和 Ni-BZCYYbPd 的氨转化率, 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 时测得电池的最大功率密度为 369 mW/cm^2 。相比 BZCYYb, 少量 Pd 的掺杂显著提升了低温下 NH_3 的催化活性与 H_2 的电化学氧化效率(图 4), 且由于 B 位阳离子的缺乏使电解质的质子导电性进一步提升。可见多掺杂型电解质与双金属催化剂有望在提高中低温下离子传导率和电池的稳定耐久性、改善中低温下 NH_3 分解效果等方面发挥重要作用, 具有广阔的研究前景。表 2 总结了质子传导型 NH_3 -SOFC 的研究现状。



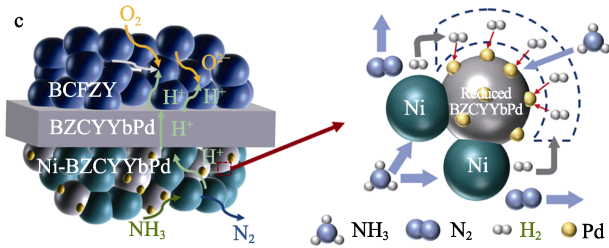


图 4 NH₃ 分解率测试结果 (a、b) 与阳极催化机制示意图 (c) [71]

Fig. 4 NH₃ decomposition rate test results (a, b) and schematic diagram of anode catalytic mechanism (c) [71]

2.3 管式 NH₃-SOFC 的性能

管式 SOFC 也是 SOFC 中常见的类型, 按结构还可细分为圆管式、扁管式和微管式等。相较于平板式 SOFC, 管式 SOFC 具有密封简单、模块化程度高、机械强度高、抗热冲击性能好等优势, 但也存在单位面积功率密度较低、制造成本较高等不足 [72]。

FOURNIER 等 [73] 分别以 YSZ 和 CaO 稳定的 ZrO₂ (CaSZ) 为电解质, 测试了 Ag、Pt 和 Ni 催化下的电池性能。在 800 °C 时, Ni 阳极下的 NH₃ 分

解率 > 90%, 明显高于前两者; 采用 YSZ 电解质和 Ni 阳极的电池最大功率密度为 75 mW/cm²。LUO 等 [74] 采用 Ni-YSZ 阳极、ScSZ 电解质, 在 700 °C 下测得电池的最大功率密度为 87 mW/cm², 800 °C 时最大功率密度增至 255 mW/cm², 电池性能随温度的升高增幅较明显。可见即便在中高温下, 氧离子传导型管式 NH₃-SOFC 的性能相较于平板式仍有一定差距。

扁管式 SOFC 相较于圆管式可以提高体积功率密度, 降低电池内阻。MAO 等 [75] 采用 Ni-Al₂O₃ 双金属阳极、YSZ 电解质, 测得 0.85 V、650 °C 下扁管式 SOFC 的最大功率密度为 101.2 mW/cm², 750 °C 下提升至 208.4 mW/cm², 发现双金属催化下的 NH₃ 分解率接近 100%。相比之下, 使用质子传导型电解质和双金属催化剂, 管式 SOFC 可以达到十分优异的性能。HOU 等 [76] 采用 Fe-CeO_x 阳极、BZCYYb 电解质和 PBSCF 阴极, 在 700 °C 下测得最大功率密度达到 1060 mW/cm²。PAN 等 [77] 在 Ni-BZCYYb 阳极内侧增加了 Fe 催化剂层, 在 600、650 °C 下测得最大功率密度分别为 327、685 mW/cm², 700 °C 时高达 1078 mW/cm²。

表 2 质子传导型 NH₃-SOFC 研究现状

Table 2 Status of research on proton-conducting NH₃-SOFC

阳极 阴极	电解质	电解质厚度/μm	温度/°C	最大功率密度/(mW/cm ²)	参考文献
Pt Pt	BCGO	1300	700	25	[54]
			700	35	
Pt Pt	BCE	1000	700	32	[55]
Ni-BCGO LSC-BCGO	BCGO	50	650	184	[56]
			750	384	
Ni-BCNO LSC-BCNO	BCNO	20	700	315	[57]
Ni-BCY25 SSC	BCY25	60	550	124	[60-61]
			650	216	
Ni-BZY20 Pt	BZY20	60~90	600	71	[62]
Ni-BCZY LSCF	BCY20	50~60	600	180	[63]
			700	340	
Ni-BZCY BSCF	BZCY	35	450	65	[66]
			750	390	
Ni-BZCY LSC	BZCY	50	700	300	[67]
Pd-BZCY LSCF	BZCY	1	500	340	[68]
			600	580	
Ni/Fe-BZCYYb PBSCF	BZCYYb	7	550	360	[70]
			600	723	
			650	1260	
Ni-BZCYYbPd BCFZY	BZCYYbPd	17	550	369	[71]
			600	509	
			650	724	

综上所述, 管式 SOFC 同样可以采用多掺杂型质子传导电解质和双金属催化剂的方式, 来提高中

低温下的 NH₃ 催化活性, 达到与平板式 SOFC 相当的输出性能, 以改善单位面积功率密度较低的问题。

3 NH₃-SOFC 当前挑战与未来研究趋势

3.1 稳定性和耐久性问题

长期运行的稳定性和耐久性是 SOFC 实现商业化的关键问题, 对 NH₃-SOFC 单电池的运行稳定性测试发现, 无论是平板式 SOFC 还是管式 SOFC, 输出功率虽有小幅波动, 但总体运行情况趋于平稳^[76-79]。在对电堆的测试中发现, 尽管 NH₃-SOFC 电堆功率比 H₂ 略低, 但两者稳定性几乎相当, NH₃-SOFC 能保持稳定的功率输出, 没有大幅的性能下降 (图 5a)^[80]。此外, 对使用直接氨和以外部分解的氨为燃料的电堆稳定性测试结果也表明, 直接氨 SOFC 的运行稳定性较为理想 (图 5b)^[81]。

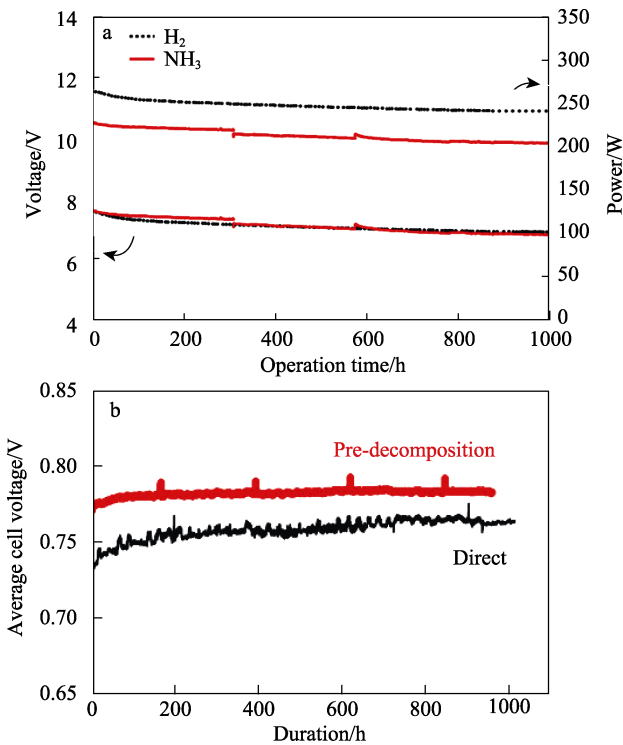


图 5 直接以 NH₃ 和 H₂ 为燃料的电堆稳定性测试结果 (a)^[80]; 以预分解 NH₃ 和直接 NH₃ 为燃料的电堆稳定性测试结果 (b)^[81]

Fig. 5 Stability test results of SOFC stack directly using NH₃ and H₂ (a)^[80]; Stability test results of SOFC stack with pre-decomposed NH₃ and direct NH₃ (b)^[81]

对于阳极催化金属为镍的 NH₃-SOFC, 镍氮化引起的金属颗粒结块、通道堵塞、三相界面 (TPB) 长度减少, 进而导致电池结构损坏、性能下降等现象被公认为是影响稳定性和耐久性的主要因素^[11]。中低温下未分解的氨会与 Ni 发生反应, 生成 Ni₃N, 如式(16)所示。但 Ni₃N 在较高的温度下或还原气氛中不稳定, 会分解成金属镍, 如式 (17)、(18) 所示。YANG 等^[82]测试了 Ni-YSZ 阳极在 NH₃ 气氛下的微观结构变化 (图 6)。相较于初始态表面光滑的

Ni 颗粒, 700 °C 时 Ni 颗粒表面变得粗糙, 出现许多直径 < 100 nm 的微孔; 600 °C 时 Ni 颗粒结块更明显, 结合 EDX 光谱分析发现, 600 °C 下的表面氮化更严重。此外, 在 600~700 °C 往复稳定性测试中发现, NH₃-SOFC 的开路电压 (OCV) 持续下降, 阳极支撑层破裂, 可归因为 Ni 反复氮化和分解会引起体积和应力的变化, 最终导致 Ni-YSZ 支撑层破坏, 电池严重退化。

镍氮化问题可通过提高运行温度与 NH₃ 的分解率来改善。在长期运行过程中, 操作温度和燃料流量需要不断进行动态调整, 但这会导致阳极反复地氮化、还原, 会使其微观结构变形, 对电池造成不可逆的损害^[11, 40]。

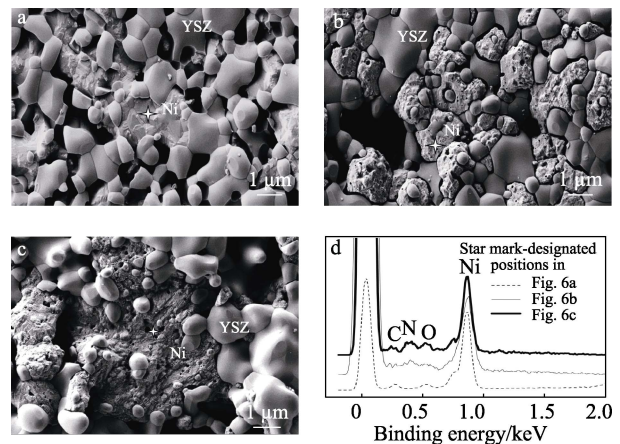
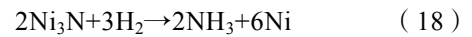
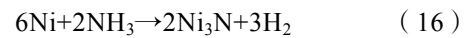


图 6 阳极表面原始态 (a)、700 °C 下通 66.7%NH₃-1.7% H₂O-31.6%N₂ 24 h (b) 及 600 °C 下通 66.7%NH₃-1.7%H₂O-31.6%N₂ 24 h 的 SEM 图 (c); 图 a~c 中标星号点的 EDX 光谱 (d), 其中, 物质前面的百分数为体积分数^[82]

Fig. 6 SEM images of anode surface initial state (a), 66.7%NH₃-1.7%H₂O-31.6%N₂ fueled at 700 °C for 24 h (b) and 66.7%NH₃-1.7%H₂O-31.6%N₂ fueled at 600 °C for 24 h (c); EDX spectra at the spots marked with a star in Fig. a~c (d), herein, the percent in front of the substance is the volume fraction^[82]

3.2 未来研究趋势

高温下可实现 NH₃ 充分分解, 有效缓解阳极镍氮化现象, 但随着 SOFC 向低温化发展, Ni 基阳极对 NH₃ 的催化活性会随温度下降而显著降低, 且加剧镍氮化, 从而导致电池性能下降。研究表明, 向 Ni 基催化剂中添加其他活性金属形成双金属甚至多金属催化剂体系, 可以进一步提高催化效果^[19]。在研究 NH₃-SOFC-H 的性能中, Ni-Fe、Ni-Fe-CeO_x

催化剂展现出了良好的催化活性和稳定性, 获得了可观的电池性能。此外, 对 Ni-Cr 和 Ni-Ba 双催化金属 SOFC 的研究中发现, Cr 或 Ba 的添加能够改善氨中毒对活性位点的影响, 提高中低温下阳极 NH_3 的催化活性, 表现出更好的运行稳定性且阳极表面结构保持完好^[83-84]。可见多金属催化剂提高催化活性的同时, 在改善氮化现象、提高稳定性方面有较好的前景。不仅如此, 多金属催化剂应用于管式 NH_3 -SOFC, 可有效改善电池单位面积功率密度较低的问题, 未来可以更多开展扁管式和微管式 SOFC 研究, 对中低温下电池性能、不同温度下耐久性循环测试等方面进一步探索。

NH_3 外部分解与电池一体化为解决低温下 NH_3 分解率低和镍氮化问题提供了思路, 即确保 NH_3 在进入阳极之前完全分解, WAN 等^[2]提供了 2 种设计 (图 7), 一种是在阳极外表面沉积一层对 NH_3 分解有高活性的催化剂层; 另一种是加装外部 NH_3 分解反应器, 与电池一体化。两种设计都需要合适的催化剂以保证 NH_3 分解的效果, 因此, 开发在较低工作温度下仍具有高催化活性和高稳定耐久性的催化剂, 成为未来的关键性工作。

未来 NH_3 -SOFC 的研究工作可以在开发中低温下具有高 NH_3 催化活性或对镍氮化具有高抗性的阳极材料、优化 NH_3 外部裂解装置与 SOFC 一体化结构设计、双金属或多金属催化剂催化效果和稳定耐久性研究等方面进行深入探索。

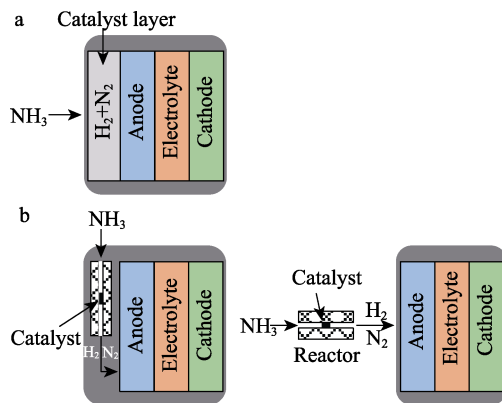


图 7 阳极表面沉积催化剂层的设计 (a) 与集成氨分解反应器的设计 (b)^[2]

Fig. 7 Design of catalyst layer deposited on anode surface (a); Design of an integrated ammonia decomposition reactor (b)^[2]

4 结束语与展望

“双碳”目标是推动中国能源技术革命的最大驱动力, 研发新型能源技术, 构建“低碳、清洁、安全、高效、可持续”的现代能源体系势在必行。

氨能是未来重要的能源载体, 以 NH_3 作为燃料的 SOFC 展现出较好的电池性能和应用前景。本文结合大量的实验研究, 综述了 NH_3 -SOFC-O 和 NH_3 -SOFC-H 的性能表现, 介绍了 NH_3 -SOFC 当前面临的挑战, 并对未来研究工作提出了建议。

(1) 电极、电解质材料属性与操作条件决定了电池性能, 质子传导型 NH_3 -SOFC 的性能比氧离子传导型好, 尤其是使用双金属催化剂和多掺杂型电解质, 在中低温下展现出较大的优势; 不同操作温度下 SOFC 的性能差异较大, 中低温下 NH_3 分解率下降是导致电池性能不佳的主要原因, 适当缩小电解质厚度、增大进气分压、降低入口流速, 可以提升电池的性能;

(2) Ni 是应用最广泛的阳极催化金属, 尽管使用 NH_3 燃料可避免阳极积炭, 但镍氮化导致阳极结构受损是影响 SOFC 稳定性和耐久性的关键因素; 双金属催化剂催化活性较好且利于改善氮化现象、提高运行稳定性。总体来看, NH_3 -SOFC 与 H_2 -SOFC 的性能和稳定性差距并不大, NH_3 有望成为优质替代燃料;

(3) 未来 NH_3 -SOFC 研究工作可聚焦于提高阳极催化效率、提升电池耐久性。SOFC 的低温化是发展趋势, 开发中低温下具有高 NH_3 催化活性或对镍氮化具有高抗性的阳极材料是未来关键性工作。另外, 双金属或多金属催化剂的耐久性、合理设计 NH_3 催化层与阳极功能层和支撑层的结构、优化 NH_3 外部裂解装置与 SOFC 一体化结构等研究工作还需进一步深入;

(4) SOFC 与燃气轮机、供暖设备、储能装置等组成的联合系统可用于热电联供、应急供电、电网调峰等场景。相较于碳氢燃料 SOFC 的利用模式, “绿氨”用于 NH_3 -SOFC 热电联供系统, 可实现低碳甚至近零排放, 提高燃料利用率与热电生产效率, 具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] IEA (2023). CO₂ Emissions in 2022, IEA, Paris[DB/OL]. [https://www.iea.org/reports/CO₂-emissions-in-2022](https://www.iea.org/reports/CO2-emissions-in-2022).
- [2] WAN Z J, TAO Y K, SHAO J, *et al.* Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 228: 113729.
- [3] CAO J W (曹军文), QIN X F (覃祥富), GENG G (耿嘎), *et al.* Current status and prospects of hydrogen storage and transportation technology[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* [石油学报(石油加工)], 2021, 37(6): 1461-1478.
- [4] ABDALLA A M, HOSSAIN S, NISFINDY O B, *et al.* Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 602-627.
- [5] KLERKE A, CHRISTENSEN C H, NØRSKOV J K, *et al.* Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(20): 2304-2310.

- [6] VALERA-MEDINA A, AMER-HATEM F, AZAD A K, *et al.* Review on ammonia as a potential fuel: From synthesis to economics[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 6964-7029.
- [7] GIDDEY S, BADWAL S P S, MUNNINGS C, *et al.* Ammonia as a renewable energy transportation media[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10231-10239.
- [8] XU Y M (徐也茗), ZHENG C M (郑传明), ZHANG Y H (张韫宏). Application prospect of ammonia energy as clean energy[J]. *Chemical Bulletin (化学通报)*, 2019, 82(3): 214-220.
- [9] GUO P Y (郭朋彦), NIE X X (聂鑫鑫), ZHANG R Z (张瑞珠), *et al.* Research status and development trend of ammonia fuel cells[J]. *Chinese Journal of Power Sources (电源技术)*, 2019, 43(7): 1233-1236.
- [10] JIAO F, XU B J. Electrochemical ammonia synthesis and ammonia fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1805173.
- [11] WANG B, LI T, GONG F, *et al.* Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell-A comprehensive review[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 235: 107380.
- [12] SUN K N (孙克宁). Solid oxide fuel cell[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2019: 3.
- [13] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27643-27674.
- [14] VALERA-MEDINA A, XIAO H, OWEN-JONES M, *et al.* Ammonia for power[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 69: 63-102.
- [15] JEERH G, ZHANG M F, TAO S W. Recent progress in ammonia fuel cells and their potential applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(2): 727-752.
- [16] WEI S L (魏胜利), MA W D (马万达), DU Z H (杜振华), *et al.* Research progress of new anode fuels for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition) (江苏大学学报: 自然科学版)*, 2023, 44(2): 151-158.
- [17] MA W D (马万达), WEI S L (魏胜利), DU Z H (杜振华), *et al.* Thermodynamic analysis for zero-carbon and low-carbon fuel on SOFC-engine hybrid power system[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University (西安交通大学学报)*, 2023, 57(1): 100-109.
- [18] RATHORE S S, BISWAS S, FINI D, *et al.* Direct ammonia solid-oxide fuel cells: A review of progress and prospects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(71): 35365-35384.
- [19] XU Q D, GUO Z J, XIA L C, *et al.* A comprehensive review of solid oxide fuel cells operating on various promising alternative fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 253: 115175.
- [20] WANG F F, LYU Y M, CHU D, *et al.* The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature[J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 35(13): 1551-1562.
- [21] YAMAMOTO O, ARATI Y, TAKEDA Y, *et al.* Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia[J]. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 137-142.
- [22] JAISWAL N, TANWAR K, SUMAN R, *et al.* A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 984-1005.
- [23] SHI H G, SU C, RAN R, *et al.* Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, 30(6): 764-774.
- [24] SUN C W, HUI R, ROLLER J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(7): 1125-1144.
- [25] TAHIR N N M, BAHARUDDIN N A, SAMAT A A, *et al.* A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 894: 162458.
- [26] PRAKASH B S, KUMAR S S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 149-179.
- [27] WEI S L (魏胜利), DU Z H (杜振华), YANG F (杨帆), *et al.* Research progress of carbon deposition in nickel based anode SOFCs[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition) (江苏科技大学学报: 自然科学版)*, 2022, 36(3): 51-58.
- [28] LIU Y, SHAO Z P, MORI T. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells-now and future[J]. *Materials Reports: Energy*, 2021, 1(1): 100003.
- [29] LI H W (李红伟), LEI F H (雷福红), LI Z Y (李忠英), *et al.* Research progress of iron-based oxygen reduction catalysts in fuel cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 233-243.
- [30] AHMAD M Z, AHMAD S H, CHEN R S, *et al.* Review on recent advancement in cathode material for lower and intermediate temperature solid oxide fuel cells application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(2): 1103-1120.
- [31] ABD AZIZ A J, BAHARUDDIN N A, SOMALU M R, *et al.* Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23314-23325.
- [32] MOLOUK A F S, YANG J, OKANISHI T, *et al.* Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 305: 72-79.
- [33] YU L, ABILD-PEDERSEN F. Bond order conservation strategies in catalysis applied to the NH₃ decomposition reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 864-871.
- [34] GANLEY J C, THOMAS F S, SEEBAUER E G, *et al.* A priori catalytic activity correlations: The difficult case of hydrogen production from ammonia[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 96(3): 117-122.
- [35] SHUSTOROVICH E, BELL A T. Synthesis and decomposition of ammonia on transition metal surfaces: Bond-order-conservation-Morse-potential analysis[J]. *Surface Science Letters*, 1991, 259(3): L791-L796.
- [36] FARR R D, VAYENAS C G. Ammonia high temperature solid electrolyte fuel cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127(7): 1478-1483.
- [37] VAYENAS C G, FARR R D. Cogeneration of electric energy and nitric oxide[J]. *Science*, 1980, 208(4444): 593-594.
- [38] MA Q L, MA J J, ZHOU S, *et al.* A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 86-89.
- [39] STOECKL B, SUBOTIĆ V, PREININGER M, *et al.* Characterization and performance evaluation of ammonia as fuel for solid oxide fuel cells with Ni/YSZ anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 298: 874-883.
- [40] SHY S S, HSIEH S C, CHANG H Y. A pressurized ammonia-fueled anode-supported solid oxide fuel cell: Power performance and electrochemical impedance measurements[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 80-87.
- [41] LIU L M, SUN K N, WU X Y, *et al.* Improved performance of ammonia-fueled solid oxide fuel cell with SSZ thin film electrolyte and Ni-SSZ anode functional layer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(14): 10857-10865.
- [42] WOJCIK A, MIDDLETON H, DAMOPOULOS I. Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 118(1/2): 342-348.
- [43] MA Q L, PENG R R, TIAN L Z, *et al.* Direct utilization of ammonia in intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(11): 1791-1795.
- [44] LIU M F, PENG R R, DONG D H, *et al.* Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 188-192.
- [45] MENG G Y, JIANG C R, MA J J, *et al.* Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 189-193.

- [46] OH S, OH M J, HONG J, *et al.* A comprehensive investigation of direct ammonia-fueled thin-film solid-oxide fuel cells: Performance, limitation, and prospects[J]. *Isience*, 2022, 25(9): 105009.
- [47] CAO J F (曹加锋), JI Y X (冀月霞), SHAO Z P (邵宗平). New insights into the proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2021, 49(1): 83-92.
- [48] CHEN L (陈力), ZHANG Q F (张琪斐), WANG L J (王丽君), *et al.* Research progress of proton-conducting solid oxide fuel cell materials and electrochemical performance[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2021, 31(11): 3217-3231.
- [49] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, *et al.* Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production[J]. *Solid State Ionics*, 1981, 3: 359-363.
- [50] IWAHARA H, UCHIDA H, MAEDA N. Studies on solid electrolyte gas cells with high-temperature-type proton conductor and oxide ion conductor[J]. *Solid State Ionics*, 1983, 11(2): 109-115.
- [51] IWAHARA H, UCHIDA H, ONO K, *et al.* Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(2): 529.
- [52] LÜ J D, WANG L, FAN L H, *et al.* Chemical stability of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres[J]. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(4): 505-510.
- [53] BHIDE S V, VIRKAR A V. Stability of BaCeO₃-based proton conductors in water-containing atmospheres[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(6): 2038.
- [54] PELLETIER L, MCFARLAN A, MAFFEI N. Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 262-265.
- [55] MAFFEI N, PELLETIER L, CHARLAND J P, *et al.* An ammonia fuel cell using a mixed ionic and electronic conducting electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 165-167.
- [56] MA Q L, PENG R R, LIN Y J, *et al.* A high-performance ammonia-fueled solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 95-98.
- [57] XIE K, MA Q L, LIN B, *et al.* An ammonia fuelled SOFC with a BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} thin electrolyte prepared with a suspension spray[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1): 38-41.
- [58] WANG G X, BRADHURST D H, LIU H K, *et al.* Improvement of electrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ using a Cr dopant effect[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 120(1/2/3/4): 95-101.
- [59] QIU R M, LIAN W C, OU Y Z, *et al.* Multifactor theoretical analysis of current leakage in proton-conducting solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 505: 230038.
- [60] YANG J, AKAGI T, OKANISHI T, *et al.* Catalytic influence of oxide component in Ni-based cermet anodes for ammonia-fueled solid oxide fuel cells[J]. *Fuel Cells*, 2015, 15(2): 390-397.
- [61] YANG J, MOLOUK A F S, OKANISHI T, *et al.* Electrochemical and catalytic properties of Ni/BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ} anode for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13): 7406-7412.
- [62] MIYAZAKI K, OKANISHI T, MUROYAMA H, *et al.* Development of Ni-Ba(Zr, Y)O₃ cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 148-154.
- [63] MIYAZAKI K, MUROYAMA H, MATSUI T, *et al.* Impact of the ammonia decomposition reaction over an anode on direct ammonia-fueled protonic ceramic fuel cells[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(10): 5238-5246.
- [64] HANIF M B, RAUF S, MOTOLA M, *et al.* Recent progress of perovskite-based electrolyte materials for solid oxide fuel cells and performance optimizing strategies for energy storage applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2022, 146: 111612.
- [65] KATAHIRA K, KOHCHI Y, SHIMURA T, *et al.* Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 138(1/2): 91-98.
- [66] LIN Y, RAN R, GUO Y M, *et al.* Proton-conducting fuel cells operating on hydrogen, ammonia and hydrazine at intermediate temperatures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2637-2642.
- [67] XIE K, YAN R, DONG D, *et al.* A modified suspension spray combined with particle gradation method for preparation of protonic ceramic membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(2): 576-583.
- [68] AOKI Y, YAMAGUCHI T, KOBAYASHI S, *et al.* High-efficiency direct ammonia fuel cells based on BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}/Pd oxide-metal junctions[J]. *Global Challenges*, 2018, 2(1): 1700088.
- [69] 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-δ}[J]. *Science*, 2009, 326(5949): 126-129.
- [70] ZHANG H, ZHOU Y C, PEI K, *et al.* An efficient and durable anode for ammonia protonic ceramic fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(1): 287-295.
- [71] HE F, GAO Q N, LIU Z Q, *et al.* A new Pd doped proton conducting perovskite oxide with multiple functionalities for efficient and stable power generation from ammonia at reduced temperatures[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(19): 2003916.
- [72] ZHANG X B, JIN Y M, LI D, *et al.* A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230135.
- [73] FOURNIER G G M, CUMMING I W, HELLGARDT K. High performance direct ammonia solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 198-206.
- [74] LUO Y, LIAO S T, CHEN S, *et al.* Optimized coupling of ammonia decomposition and electrochemical oxidation in a tubular direct ammonia solid oxide fuel cell for high-efficiency power generation[J]. *Applied Energy*, 2022, 307: 118158.
- [75] MAO X T, SANG J K, XI C Q, *et al.* Performance evaluation of ammonia-fueled flat-tube solid oxide fuel cells with different build-in catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(55): 23324-23334.
- [76] HOU M Y, PAN Y X, CHEN Y. Enhanced electrochemical activity and durability of a direct ammonia protonic ceramic fuel cell enabled by an internal catalyst layer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121483.
- [77] PAN Y X, ZHANG H, XU K, *et al.* A high-performance and durable direct NH₃ tubular protonic ceramic fuel cell integrated with an internal catalyst layer[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121071.
- [78] FUERTE A, VALENZUELA R X, ESCUDERO M J, *et al.* Ammonia as efficient fuel for SOFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(1): 170-174.
- [79] 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.
- [80] OKANISHI T, OKURA K, SRIFA A, *et al.* Comparative study of ammonia-fueled solid oxide fuel cell systems[J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(3): 383-390.
- [81] KISHIMOTO M, MUROYAMA H, SUZUKI S, *et al.* Development of 1 kW-class ammonia-fueled solid oxide fuel cell stack[J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(1): 80-88.
- [82] YANG J, MOLOUK A F S, OKANISHI T, *et al.* A stability study of Ni/yttria-stabilized zirconia anode for direct ammonia solid oxide fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28701-28707.
- [83] HASHINOKUCHI M, ZHANG M J, DOI T, *et al.* Enhancement of anode activity and stability by Cr addition at Ni/Sm-doped CeO₂ cermet anodes in NH₃-fueled solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 319: 180-185.
- [84] WANG Y H, YANG J, WANG J X, *et al.* Low-temperature ammonia decomposition catalysts for direct ammonia solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 064501.