

Ni 浸渍的 LST-SSZ 复合阳极及其直接 甲烷固体氧化物燃料电池研究

刘亚迪, 袁 春, 周玉存, 邹 杰, 辛显双, 王绍荣

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ (LST) 对于直接甲烷为燃料的固体氧化物燃料电池而言是一种具有潜力的阳极材料。本研究采用传统的固相反应法合成了 LST 粉体, 按照质量比 5: 5 混合 LST 和 $\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ (SSZ) 粉体, 以此复合阳极材料制备对称电池并测试其极化阻抗。在氢气气氛中 700、750 和 800℃ 时阳极极化阻抗分别为 5.3、3.0 以及 2.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。鉴于 LST 的电导率较低, 我们通过浸渍工艺加入 10wt% 的 Ni 来提高复合阳极的电导率和催化活性, 复合阳极测得的极化阻抗明显减小。以 10wt%Ni-LST-SSZ 作为阳极材料制备出的阴极支撑型单电池, 其在氢气和甲烷中的最大功率密度分别可达到 225 mW/cm^2 和 175 mW/cm^2 , 并且在甲烷燃料中放电时表现出了较好的稳定性。

关 键 词: 浸渍; 复合阳极材料; 极化阻抗; 甲烷

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Composite Anodes with Ni Impregnated LST-SSZ for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells

LIU Ya-Di, YUAN Chun, ZHOU Yu-Cun, ZOU Jie, XIN Xian-Shuang, WANG Shao-Rong

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) is one of the most attractive energy conversion devices because of their high efficiency, low pollution, and fuel flexibility. $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ (LST) anode material shows its potential utilization in direct oxidation of methane fuel without carbon formation. In this paper, LST powders were synthesized by traditional solid-state method, and then mixed with scandia-stabilized zirconia (SSZ) in mass ratio of 5: 5 to prepare the composite anode materials. Symmetrical cells with LST-SSZ composite anode were fabricated and measured. Their polarization resistances in hydrogen at 700℃, 750℃ and 800℃ were 5.3, 3.0 and 2.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. Considering the insufficient conductivity of LST, 10wt%Ni was impregnated into the composite anode to improve the anode performance. The polarization resistance of the symmetrical cell with 10wt% Ni impregnation load is obviously reduced. The maximum power density of a cathode supported single cell with 10wt%Ni-LST-SSZ composite anode are 225 mW/cm^2 and 175 mW/cm^2 in hydrogen and in methane at 750℃, respectively, and the single cell shows its stability running in methane fuels.

Key words: impregnation; composite anode materials; polarization resistance; methane

收稿日期: 2014-02-25; 收到修改稿日期: 2014-04-22

基金项目: 国家 863 计划项目(2011AA050702); 国家自然科学基金(51071169)

Chinese Government High Tech Developing Project (2011AA050702); National Natural Science Foundation of China (51071169)

作者简介: 刘亚迪(1987-), 女, 博士研究生. E-mail: lyd912@student.sic.ac.cn

通讯作者: 王绍荣, 研究员. E-mail: srwang@mail.sic.ac.cn

固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种可以将燃料的化学能直接转化为电能的全固态能量转换装置,具有效率高、燃料选择灵活等诸多优点,而引起了人们的广泛关注^[1-2]。碳氢化合物燃料储量丰富,价格低廉,能够直接使用碳氢化合物作为燃料的 SOFCs 备受关注。

SOFC 单电池一般由阳极、电解质和阴极三个部分组成。氧分子在阴极侧得到电子被还原成氧离子,氧离子在电极两侧氧浓度差的驱动下,通过电解质的传导到达阳极侧,与燃料气反应,放出电子,传到外电路形成电流进而带动负载工作^[3]。从阳极的功能和结构考虑,阳极材料必须满足以下要求:1)良好稳定性;2)足够的电导率;3)良好的相容性;4)合适的气孔率;5)良好的催化活性;6)对于直接碳氢化合物燃料的 SOFCs,阳极还要有一定的抗碳沉积能力^[4]。

传统的 Ni-YSZ(8mol%氧化钇掺杂的氧化锆)阳极易于催化碳氢化合物燃料裂解出现碳沉积现象,破坏阳极结构,从而影响电池性能。因此,人们研究了很多新型阳极材料,着力改善阳极的抗碳沉积能力,例如 Cu-CeO₂^[5]、Ru-CeO₂^[6]、掺杂的 LaCrO₃^[7-8]以及 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₃^[9]等,其中 SrTiO₃以其良好的化学稳定性及抗碳沉积性能引起了广泛关注。然而 SrTiO₃的电导率较低,通过 La³⁺或 Y³⁺在 A 位取代 Sr²⁺可以有效地提高其电导率^[10]。Marina 等^[11]就不同 La 掺杂量对 LST 电导率的影响开展了系统研究,发现当 La_xSr_{1-x}TiO₃(x=0.1~0.4)在氢气气氛中 1650℃煅烧后,在 SOFCs 阳极工作条件下的电导率为 80~360 S/cm。Pillai 等^[12]报道了当 La 的掺杂量为 0.2 时,La_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃(LST)表现出较高的电导率,并在甲烷中具有较强的稳定性。尽管如此,LST 的催化活性和离子电导率还是相对较低,可以通过复合具有离子导电性的材料,如 YSZ(氧化钇掺杂的氧化锆)^[13]、SDC(氧化钐掺杂的氧化锆)^[14]以及 GDC(氧化钪掺杂的氧化锆)^[15]等来提高其离子导电性。通过 B 位过渡金属的取代来提高它的催化活性。在氧化还原过程中过渡金属的催化活性排序如下 Co > Mn > Ni > Fe > Cr^[10]。另外,还可以通过直接浸渍过渡金属元素提高其催化活性。Yoo 等^[16]制备了 La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{0.98}Co_{0.02}O₃(LSTC)-GDC 阳极材料,浸渍 Ni 作为复合阳极,当以氢气为燃料在 800℃运行 30 h 后,其最大功率密度可达 924 mW/cm²。

本工作采用传统的固相法合成 LST 粉体,测量并表征了所制得 LST 粉体的物理和化学性能。以 YSZ 电解质作为支撑体,分别制备了 LST-SSZ 复合

阳极和 10wt%Ni-LST-SSZ 复合阳极的对称电池,并测试其在氢气和甲烷中的极化阻抗。将 10wt%Ni-LST-SSZ 复合阳极的阴极支撑型单电池,测试并表征了单电池的电化学性能和长期稳定性。

1 实验方法

1.1 粉体的制备

采用传统的固相反应法合成 LST 粉体。将 La₂O₃(99.9%, 国药集团上海化学试剂公司)原料粉体先在 1000℃煅烧 3 h 以去除其中吸附的 H₂O 及 CO₂。按照 LST 的化学计量比称量 La₂O₃、SrCO₃(99%, 国药集团上海化学试剂公司)和 TiO₂(99.58%, 湖北仙桃中星电子材料有限公司)粉体,加入酒精,球磨混合 4 h。混合粉体在 950℃煅烧 4 h 得到初始粉体;再加入酒精,球磨 4 h,在 1200℃和 1400℃煅烧 4 h,最终得到不同的 LST 粉体。将 1400℃煅烧粉体在 800℃氢气气氛下还原 10 h,以质量比 5:5 球磨混合 LST 和 SSZ(99.99%, 日本 Daiichi Kigenso 公司)粉体。

1.2 对称电池的制备

采用流延方法制备 YSZ 电解质素坯,将其切割成 $\phi 19$ mm 的圆片,并在 1400℃烧结 4 h,得到 $\phi 15.2$ mm $\times$ 400 μ m 的致密电解质膜片。将 LST 与 SSZ 混合粉体与松油醇、乙基纤维素等(质量比 10:7)混合研磨 2 h 得到 LST-SSZ 浆料。采用丝网印刷法将其涂覆到 YSZ 电解质两侧对称位置。1200℃烧结 4 h 后,得到 LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ 对称电池。用去离子水溶解 Ni(NO₃)₂·6H₂O,配成 4 mol/L 的溶液。根据阳极质量计算出当 Ni 的负载量为 10wt% 时,所需要浸渍的溶液质量,除以溶液浓度得到所需浸渍溶液的体积。然后用移液枪进行溶液浸渍。保护试样其它区域,使 Ni(NO₃)₂ 溶液充分注入到 LST-SSZ 复合阳极的气孔中,试样在 700℃灼烧保温 20 min,使硝酸盐分解。反复多次,直到 Ni 的浸渍量达到 LST-SSZ 复合阳极质量的 10wt% 为止,从而得到 10wt%Ni-LST-SSZ/YSZ/10wt%Ni-LST-SSZ 的阳极对称电池。

1.3 单电池制备

以 LSM((La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃)材料作为阴极支撑体,通过多层流延、素坯共热压的方法制备 SSZ/LSM-SSZ/LSM 的复合膜素坯,将其切割成 $\phi 22$ mm 的圆片,并在 1250℃烧结 4 h,得到 $\phi 17.6$ mm 的阴极支撑半电池,其中电解质的厚度约为 16 μ m,活性层的厚度约为 16 μ m,阴极支撑层的厚度约为 470 μ m。阳极的制备方法与对称电池相同。将 LST-SSZ 复合阳

极浆料丝网印刷到电解质上, 在 1200 °C 烧结 4 h, 得到 LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM 阴极支撑单电池。将 Ni 浸渍到 LST-SSZ 复合阳极中, 反复多次, 直到浸渍量达到 10wt% 为止, 制得组成为 10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM 的单电池。

1.4 测试

采用日本理学 Rigaku 公司的 RLNT-2000 型粉末衍射仪(CuK α 靶、扫描速度 10 °/min、扫描角度 20°~80 °)对合成材料的相结构结晶度进行分析。

称量一定量的 LST 粉体, 加入 3wt% 的 PVB(聚乙烯醇缩丁醛), 混合研磨造粒后干压成长方体试样。在 1500 °C 高温下煅烧 4 h, 得到致密度在 90 % 以上的条形试样。采用 NETZCH DIL 420C 热膨胀仪分析材料的热膨胀特性, 升温速率为 5 °C/min, 测量温度范围为 25~1250 °C。将样品条在氢气气氛中 800 °C 还原 2 h 后, 采用直流四端子的方法测量材料在氢气气氛下的电导率。

使用德国 ZAHNER 公司的 IM6ex 电化学工作站测量对称电池的极化阻抗以及单电池的 I - V 曲线和 EIS 阻抗图谱, 单电池测量装置如文献[5]所示, 实验中燃料气氢气和甲烷的流量均为 30 mL/min, 氧气的流量为 20 mL/min。

使用日本电子株式会社(JEOL)JXA-8100 型电子探针显微镜对称电池及单电池的界面结合情况, 电极断面的颗粒、气孔分布等微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 是 950 °C、1200 °C 和 1400 °C 不同温度合成的 LST 粉体的 X 射线衍射图谱, 可以看出, 球磨混合后的粉体, 经过 950 °C 煅烧, 已初步形成 LST 的立方相钙钛矿结构, 但略有杂峰。当煅烧温度到达 1200 °C 时, 杂峰明显减少, 基本形成单一的 LST 钙钛矿结构。随着煅烧温度继续升高, 钙钛矿结构更加完全, 杂峰消失。将 1400 °C 煅烧粉体在 800 °C、97 %H₂-3 %H₂O 的条件下还原 10 h, 发现 LST 粉体没有明显的相转变, 说明 LST 粉体有着良好的化学稳定性。由于 Sr²⁺ 的离子半径为 0.140 nm, 而 La³⁺ 的离子半径为 0.132 nm, 因此用 La³⁺ 取代 Sr²⁺ 会导致材料的晶格常数变小^[11]。SrTiO₃ 是立方相结构, 其晶格常数为 $a=b=c=0.3905$ nm, 本实验合成的 LST 粉体, 通过 X 射线衍射图谱计算出来的晶格常数为 $a=b=c=0.3901$ nm, 略小于前者。

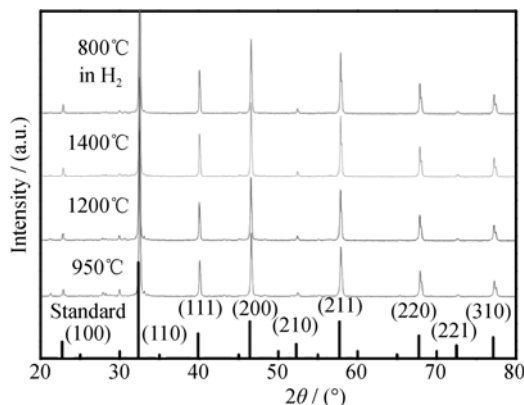


图 1 950 °C、1200 °C 和 1400 °C 合成和 800 °C 还原后的 LST 粉体的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of LST powders sintered at 950 °C, 1200 °C and 1400 °C, and reduced at 800 °C for 10 h

图 2 是 LST 在空气气氛下的热膨胀曲线。其平均热膨胀系数为 $11.47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (温度区间为 25~1250 °C), 与报道的 YSZ 和 SSZ 的热膨胀系数相匹配^[11]。

图 3 为采用直流四端子法得到的 LST 电导率的 Arrhenius 曲线, LST 的电导率随温度升高而升高。在氢气气氛下 750 °C 时的电导率为 0.52 S/cm, 满足作为阳极材料的要求。

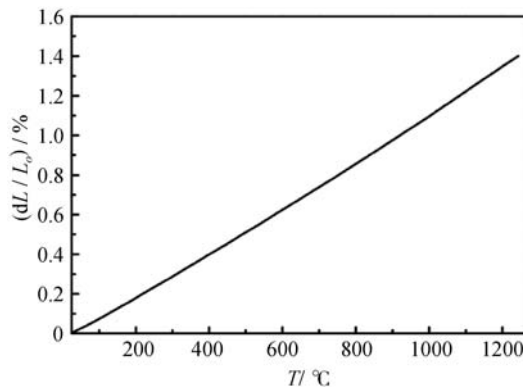


图 2 LST 在空气中的热膨胀曲线

Fig. 2 Thermal expansion behavior of LST samples in air

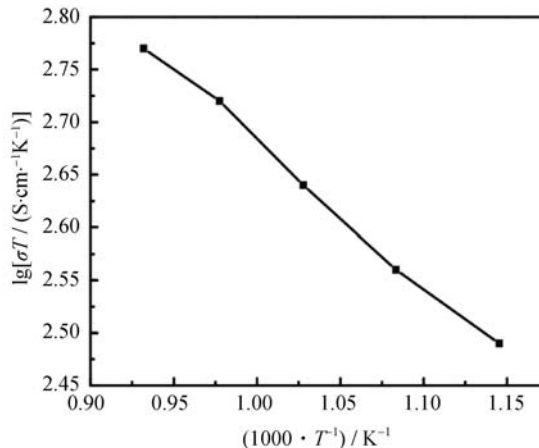


图 3 LST 在氢气气氛下的电导率 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Arrhenius plot of conductivity of LST sample in hydrogen

2.2 对称电池测试

LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ 阳极对称电池在氢气气氛下的交流阻抗谱图如图 4 所示。

从图 4 (a)中可以看出其极化阻抗在 700、750 和 800 °C 时分别为 5.25、3.0 和 2.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。图 4 (b) 是其相应的波特图谱。极化阻抗较大, 表明复合阳极材料需要优化。阻抗谱中低频弧较大, 根据对 EIS 的一般理解, 可能电极中的气体扩散相对困难, 电极的气孔率有待提高。

图 5 显示了阳极对称电池的断面 SEM 照片。从图中可以看出 LST-SSZ 复合阳极与电解质 YSZ 的界面结合良好, 但 LST-SSZ 复合阳极的微观结构有待优化。

考虑到较多的 Ni 担载量, 可能导致阳极的碳沉积, 并且目前阳极的气孔率相对较低, 确定了 10wt% 的催化剂担载量。图 6 显示了 10wt%Ni-LST-SSZ 对称电池在氢气和甲烷中极化阻抗以及波特图谱。从图 6 (a)中可以看出在氢气气氛下其极化阻抗在 700、750 和 800 °C 时分别为 1.0、0.62 和 0.37 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 已与传统阳极材料的极化阻相当。与没有浸渍 Ni 的对称电池相比, 浸渍 Ni 阳极的极化阻抗明显降

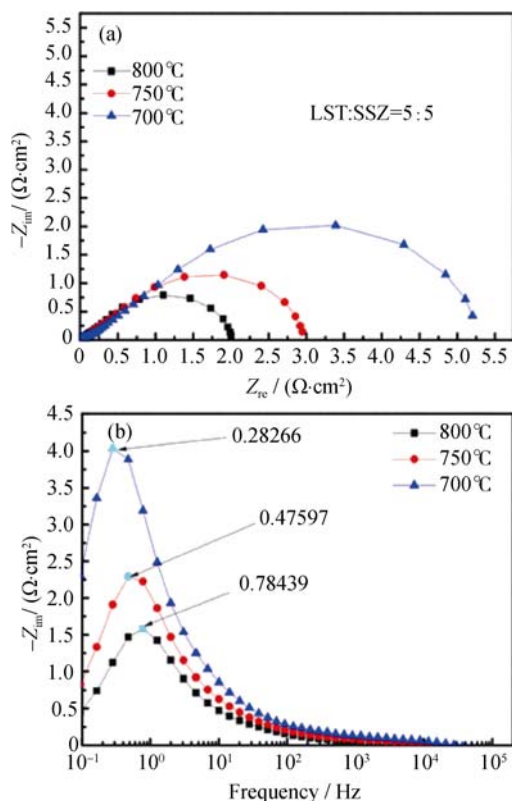


图 4 LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ 阳极对称电池的阻抗谱图及波特图谱

Fig. 4 EIS and Bode plots of LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ anode symmetric cells

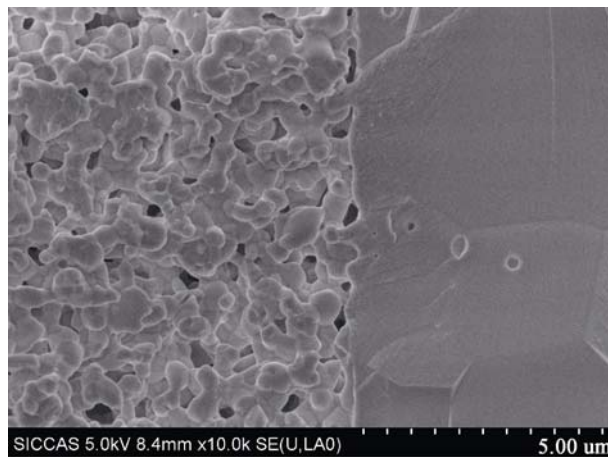


图 5 LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ 阳极对称电池的断面 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of LST-SSZ/YSZ/LST-SSZ anode symmetric cell

低。这是由于 Ni 有着良好的电导率及催化活性, 因此显著地提高阳极的性能。当工作气氛由氢气切换为甲烷后, 其极化阻抗有所增大。如图 6(c)所示; 在 700、750 和 800 °C 下该阳极的极化阻抗分别为 3.5、1.5 和 1.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 但仍然优于未浸渍 Ni 的 LST-SSZ 复合阳极的性能。图 6(b)和(d)为相应的波特图谱。从 EIS 谱图上看, 低频弧部分较大, 可能的原因包括, CH_4 分子量大、扩散较慢; 阳极浸渍 Ni 后气孔率更低, 影响气体扩散。

从图 7 的 SEM 显微结构图中可以看出, 10wt% 的浸渍担载量相对较小, 浸渍的 Ni 填充在 LST-SSZ 复合阳极材料的气孔中, 并没有形成联通的网络结构, 对阳极的电导率提高有限, 但对催化活性应有明显改善, 故极化阻抗明显减小。在甲烷气氛中测试后, 高倍率的 SEM 图片中观察到了少量的纤维状物(如图 7 所示), 可能是 Ni 催化甲烷裂解后沉积的纳米碳纤维, 该现象已有较多报导^[17]。但由于 Ni 的浸渍量较少, 碳沉积量较少, 并且可能在较大电流下达到积炭和氧化的平衡, 因此不会影响电池的正常工作。

2.3 单电池测试

10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM 的单电池在 750 °C 氢气和甲烷中的 $I-V-P$ 图谱图 8(a)所示, 其开路电压分别为 1.11 V 和 1.062 V, 说明复合膜中电解质基本烧结致密。电池的最大功率密度分别为 225 mW/cm^2 和 175 mW/cm^2 。从交流阻抗谱上看, 欧姆阻抗均为 0.21 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 略大于一般阳极支撑型单电池该温度下的欧姆阻抗。极化阻抗分别为 1.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 3.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 8(b)所示)。对比 Yuan 等^[18]制备的 NiO-SSZ(NiO: SSZ=7: 3)作为阳

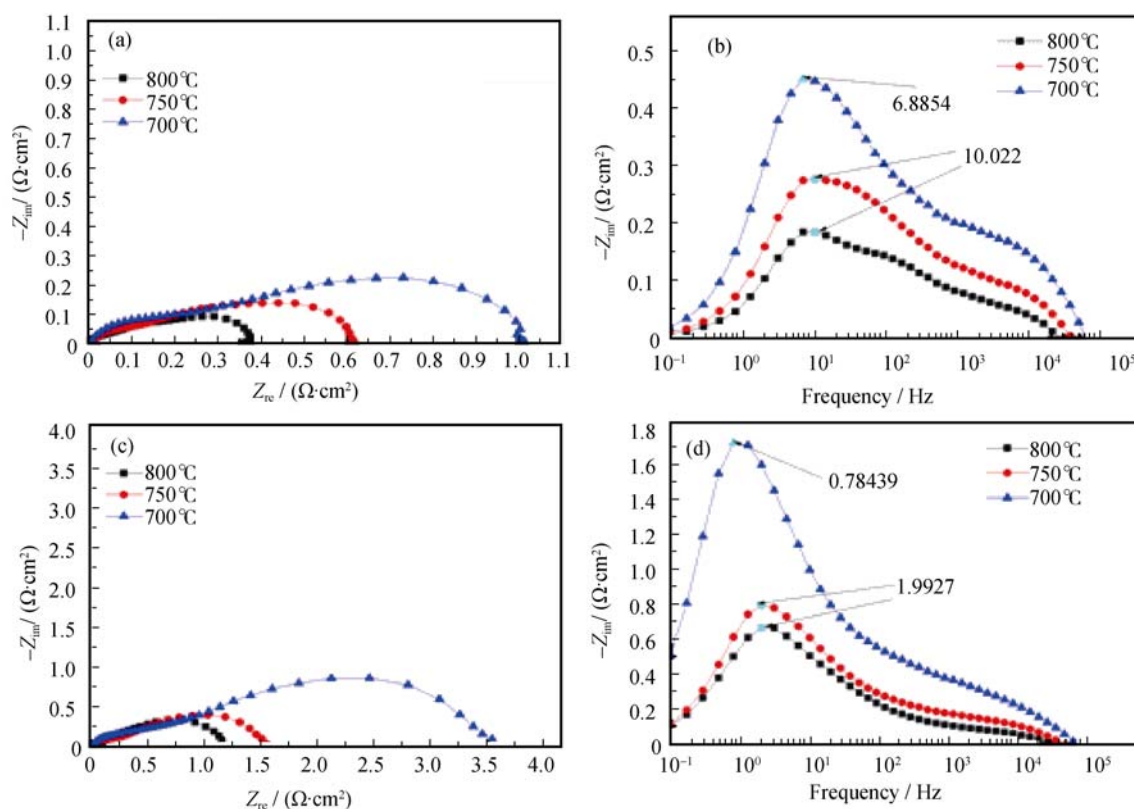


图 6 10wt%Ni-LST-SSZ/YSZ/10wt%Ni-LST-SSZ 阳极对称电池(a, b)在氢气气氛中和(c, d)在甲烷气氛中阻抗谱图及波特图谱
Fig. 6 EIS and Bode plots of 10wt%Ni-LST-SSZ/YSZ/10wt%Ni-LST-SSZ anode symmetric cells in (a, b) hydrogen and (c, d) methane

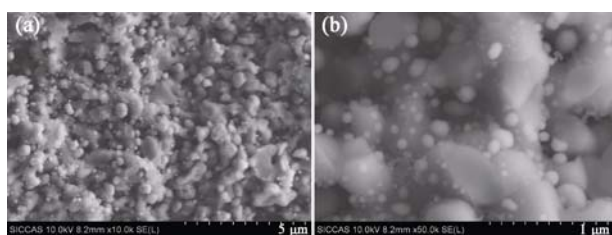


图 7 测试后 10wt%Ni-LST-SSZ/YSZ/10wt%Ni-LST-SSZ 阳极对称电池的断面 SEM 形貌

Fig. 7 Cross-sectional SEM images of the anode in 10wt%Ni-LST-SSZ/YSZ/10wt%Ni-LST-SSZ anode symmetric cell after test

极的阴极支撑型单电池, 其在 750 °C 氢气中的最大功率密度为 325 mW/cm², 欧姆阻抗和极化阻抗分别为 0.125 Ω·cm² 和 2.1 Ω·cm²。由此可知, 采用 LST 作为阳极主体材料, 浸渍 Ni 后, 既大幅度地减少了传统阳极中 NiO 的使用量, 又可保证阴极支撑型单电池在氢气中的性能仅有小幅度降低。特别重要的是, LST 作为阳极主体材料的 Ni 修饰型阳极可以具有明显的抗碳沉积能力, 使其有可能在直接甲烷 SOFC 中应用。图 9 是该单电池在甲烷燃料中恒压放电的曲线图, 在最初的 4 h 内, 电池性能由于 LSM 阴极材料的电流活化效应而持续提

高, 之后基本保持稳定, 直到实验结束的 9 h 内未见明显衰减。当然, 后续工作中还需要测试其更长时间的稳定性。

3 结论

采用固相法合成的 LST 粉体有着良好的化学稳定性和化学相容性。将其与 SSZ 等比例混合作为复合阳极材料时, 其在氢气中 700、750 和 800 °C 时的极化阻抗分别为 5.25、3.0 和 2.0 Ω·cm²。当有 10wt% 的 Ni 浸渍到复合阳极中时, 其极化阻抗明显减小, 氢气气氛下 700、750 和 800 °C 时分别为 1.0、0.62 和 0.37 Ω·cm²。以 10wt%Ni-LST-SSZ 作为阳极制备成阴极支撑型 SOFC 单电池, 在 750 °C 以氢气和甲烷为燃料时, 最大功率密度分别可达 225 mW/cm² 和 175 mW/cm², 相差并不大。欧姆阻抗均为 0.21 Ω·cm², 极化阻抗分别为 1.8 和 3.5 Ω·cm², 该单电池在甲烷燃料中恒压放电 9 h, 性能基本稳定, 少量碳沉积未影响电池输出。可见 10wt%Ni-LST-SSZ 复合材料作为直接甲烷 SOFC 的阳极材料极具潜力, 提高气孔率并浸渍高活性催化剂、考察其长期稳定性等是后续工作的重点。

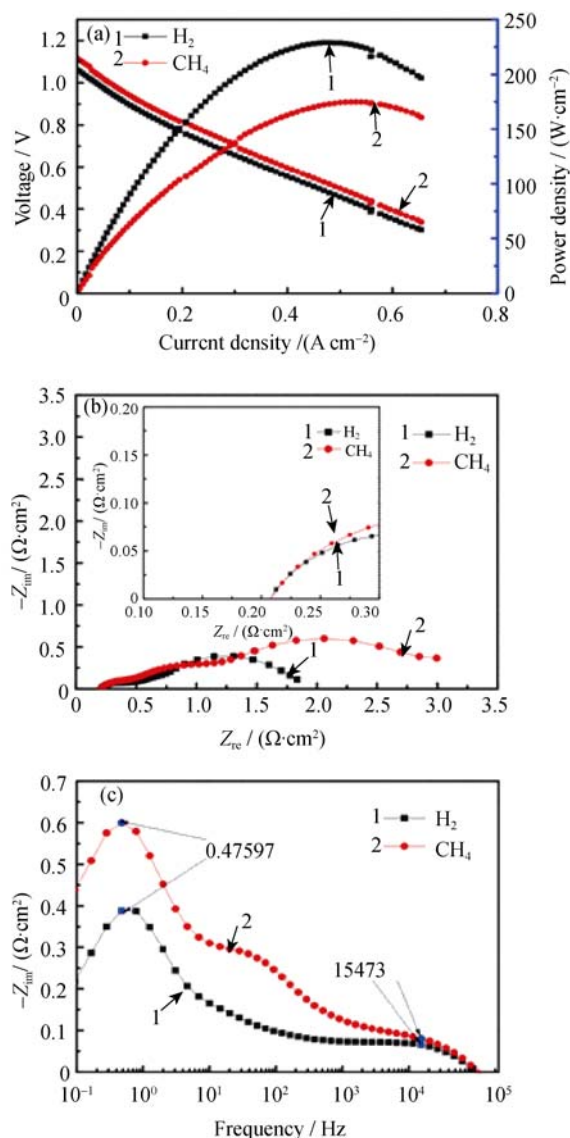


图 8 10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM 单电池的性能
Fig. 8 The performance of 10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM single cell

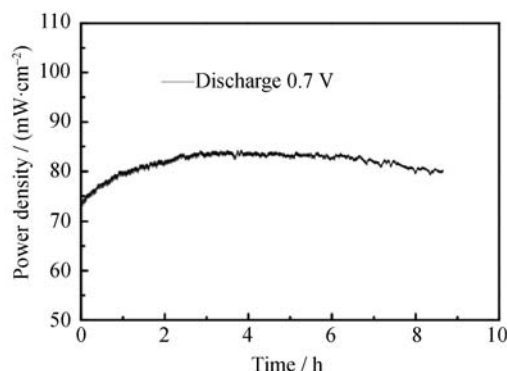


图 9 10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM 单电池在甲烷燃料中的稳定性
Fig. 9 Performance stability of 10wt%Ni-LST-SSZ/SSZ/LSM-SSZ/LSM single cell running in methane fuel

参考文献:

- [1] SAVANI C D, MILLER D N, IRVINE J T S, *et al.* scale up and anode development for La-doped SrTiO₃ anode-supported SOFCs. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(6): 1718–1723.
- [2] ZHANG X H, ZHANG J, YUAN C, *et al.* Synthesis and properties of LST-x%Bi₂O₃ anode materials for solid oxide fuel cells. *Advanced Materials Research*, 2011, **347–353**: 3325–3329.
- [3] ZHOU X, YAN N, CHUANG K T, *et al.* Progress in La-doped SrTiO₃ (LST)-based anode materials for solid oxide fuel cells. *RSC Advances*, 2014, **4**(1): 118–131.
- [4] ATKINSON A, BARNETT S, GORTE R J, *et al.* Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials*, 2004, **3**: 17–27.
- [5] YE X F, HUANG B, WANG S R, *et al.* Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel. *Journal of Power Sources*, 2007, **164**(1): 203–209.
- [6] ZHAN Z L, BARNETT S. Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(9/10): 871–879.
- [7] TAO S, IRVINE J T, PLINT S M, *et al.* methane oxidation at redox stable fuel cell electrode La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(43): 21771–21776.
- [8] RUIZ-MORALES J C, CANALES-VAZQUEZ J, PENA-MARTINEZ, *et al.* On the simultaneous use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2006, **52**(1): 278–284.
- [9] LIU Q, DONG X, XIAO G, *et al.* A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs. *Advanced Materials*, 2010, **22**(48): 5478–5482.
- [10] HUI SAND, PETRIC A. Valuation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**: 1673–1681.
- [11] MARINA O A, IELD N L, STEVENSON J W, *et al.* Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 2002, **149**(1/2): 21–28.
- [12] PILLAI M R, KIM I, BIERSCHEK D M, *et al.* Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with Sr_{0.8}La_{0.2}TiO₃ support. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(2): 1086–1093.
- [13] KIM G, GROSS M D, WANG W, *et al.* SOFC Anodes Based on LST-YSZ Composites and on Y_{0.04}Ce_{0.48}Zr_{0.48}O₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(4): B360–B366.
- [14] KIM H S, YOON S P, YUN J W, *et al.* Sr_{0.92}Y_{0.08}TiO_{3-δ}/Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} anode for solid oxide fuel cells running on methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(21): 16130–16139.
- [15] YOO K, PARK B H, CHOI G M, *et al.* LST-GDC composite anode on LaGaO₃-based solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 2011, **192**(1): 515–518.
- [16] YOO K B, PARK B H, CHOI G M, *et al.* Stability and performance of SOFC with SrTiO₃-based anode in CH₄ fuel. *Solid State Ionics*, 2012, **225**: 104–107.
- [17] YE XIAOFENG, ZHOU J, WANG S R, *et al.* Research of carbon deposit formation and judgement in Cu-CeO₂-ScSZ anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(1): 505–510.
- [18] YUAN C, LIU Y, ZHOU Y, *et al.* Fabrication and characterization of a cathode-support solid oxide fuel cell by tape casting and lamination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(36): 16584–16589.