

泛氢燃料质子导体固体氧化物燃料电池研究进展

薛子轩^{1,2}, 殷超凡^{1,2}, 姚跃超², 王彦敏^{2,3}, 孙跃跃¹,
刘峥嵘¹, 周玉存², 周峻¹, 吴锴¹

(1. 西安交通大学 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049; 2. 北京怀柔实验室, 北京 101400; 3. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 在全球能源结构转型与碳中和目标驱动下, 质子传导型固体氧化物燃料电池(Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells, P-SOFCs)兼具中低温(400~600 °C)高效发电、出色的燃料兼容性与高能量转换效率的优势, 成为清洁能源技术的研究热点。本文分析了泛氢燃料 P-SOFCs 的发展前景, 围绕泛氢燃料电池技术瓶颈, 聚焦材料设计、反应机制以及表征手段三个核心维度, 综述了碳氢燃料与氨燃料 P-SOFCs 体系的研究进展与技术挑战。针对碳氢燃料电池碳沉积问题, 深入探讨了碳沉积的形成机理、表征手段以及影响因素, 指出了重整催化剂改性、质子导体电解质优化和新型电极设计等前沿改进策略; 针对直接氨燃料电池(Direct Ammonia Fuel Cells, DAFCs)性能问题, 系统阐述了催化剂活性、载体种类、氮化腐蚀机制、氢分压、氨气流量以及阳极微结构等关键影响因素; 根据 DAFCs 的前沿工作, 总结了阳极改性、阳极催化层构筑以及新型电池结构设计等新型改进策略, 为推动泛氢燃料 P-SOFCs 商业化应用指明未来发展方向。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 质子导体; 碳氢燃料; 氨气; 综述

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1324-17

Research Progress on Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells with Hydrogen-containing Fuel

XUE Zixuan^{1,2}, YIN Chaofan^{1,2}, YAO Yuechao², WANG Yanmin^{2,3}, SUN Yueyue¹,
LIU Zhengrong¹, ZHOU Yucun², ZHOU Jun¹, WU Kai¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China; 3. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Driven by global energy transition and carbon neutrality goals, proton-conducting solid oxide fuel cells (P-SOFCs) have become a research hotspot in clean energy technology due to their advantages of efficient medium-to-low temperature power generation (400–600 °C), excellent fuel compatibility, and high energy conversion efficiency. This review analyzes the development prospects of hydrogen-containing fuel P-SOFCs. Addressing key technological bottlenecks, this review focuses on three core dimensions including material design,

收稿日期: 2025-03-29; 收到修改稿日期: 2025-06-04; 网络出版日期: 2025-06-27

基金项目: 国家自然科学基金(52377212); 北京怀柔实验室项目(ZD2022006A); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-057)
National Natural Science Foundation of China (52377212); Program of Beijing Huairou Laboratory (ZD2022006A); Key R&D Program of Shaanxi Province (2023-YBGY-057)

作者简介: 薛子轩(1996–), 男, 博士研究生. E-mail: xuezixuanx@hotmail.com

XUE Zixuan (1996–), male, PhD candidate. E-mail: xuezixuanx@hotmail.com

通信作者: 周玉存, 研究员. E-mail: zhouyucun@hrl.ac.cn; 周峻, 副教授. E-mail: zhoujun@mail.xjtu.edu.cn

ZHOU Yucun, professor. E-mail: zhouyucun@hrl.ac.cn;

ZHOU Jun, associate professor. E-mail: zhoujun@mail.xjtu.edu.cn

reaction mechanisms, and characterization techniques to summarize research progress and technical challenges in hydrocarbon-fueled and ammonia-fueled P-SOFC systems. For hydrocarbon-fueled P-SOFCs, the carbon deposition issue is thoroughly examined. Their formation mechanisms, characterization methods and influencing factors on carbon deposition are discussed in depth. Advanced improvement strategies are highlighted, including modification of reforming catalysts, optimization of proton-conducting electrolytes, and novel design of electrodes. Regarding direct ammonia fuel cells (DAFCs), challenges related to insufficient anode durability are addressed. Critical influencing factors are identified as catalyst activity, support types, nitridation corrosion mechanisms, hydrogen partial pressure, ammonia flow rate, and anode microstructure. Based on cutting-edge research, novel improvement strategies, such as anode modification, optimization of anode catalytic layers and innovative cell structure designs, are summarized. This review outlines future development directions to advance the commercialization of hydrogen-containing fuel P-SOFCs.

Key words: solid oxide fuel cell; proton conductor; hydrocarbon fuel; ammonia; review

随着全球工业化进程加速与人工智能时代的全面到来, 能源需求呈现指数级增长态势。在化石能源资源枯竭与环境承载压力的双重约束下, 能源结构转型已成为国际社会共同面临的战略课题^[1]。传统热机系统(如内燃机)受制于卡诺循环理论效率极限, 不仅造成大量能源浪费, 更导致温室气体过量排放^[2-4]。燃料电池作为一种高效的能量转换装置, 通过电化学反应将燃料化学能直接转化为电能, 突破传统热力学限制, 在提升能源系统综合效率(60%~85%)、增强电网稳定性、促进可再生能源整合等方面展现出显著优势, 为实现能源梯级利用与碳中和目标提供了创新路径^[5-6]。

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)作为高温燃料电池的典型代表, 其工作温度区间通常维持在 600~1000 °C。这种高温特性赋予其两大核心优势: 其一, 基于热力学原理实现更高的能量转换效率; 其二, 余热可通过热电联产系统实现二次利用, 综合能源利用率可达 85%以上^[7]。

SOFCs 具有优异的燃料适应性, 燃料包括氢气、天然气、甲醇、氨气等^[8-9]。研究显示, 年发电 7000 h 的 200 MW 级 SOFCs 电厂年燃料消耗量(84×10^9 MJ)较天然气(126×10^9 MJ)与燃煤电厂(252×10^9 MJ)显著降低^[10]。此外, 其全固态结构设计有效规避了液态电解质泄漏与腐蚀风险, 提升了系统的可靠性^[9]。

根据载流子传输机制差异, SOFCs 可分为基于氧离子导体电解质(Oxygen-ion Conducting Solid Oxide Fuel Cells, O-SOFCs)和基于质子导体电解质(Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells, P-SOFCs)两个技术路线^[11]。1981 年, Iwahara 团队^[12-13]首次验证质子传导氧化物在氢-空气燃料电池中应用的可行性, 开启质子导体在氢能系统的应用探索。1999 年, Kreuer^[14]发现了立方钙钛矿型质子导体在低温下展现出较高的质子电导率, 该领域迎来了较快发展。BaZr(Ce)O_{3-δ} 基钙钛矿材料凭借其优异的化学稳定性与质子传导率, 已成为当前研究焦点^[15]。如图 1 所示, P-SOFCs 的独特优势在于其阴极侧水蒸

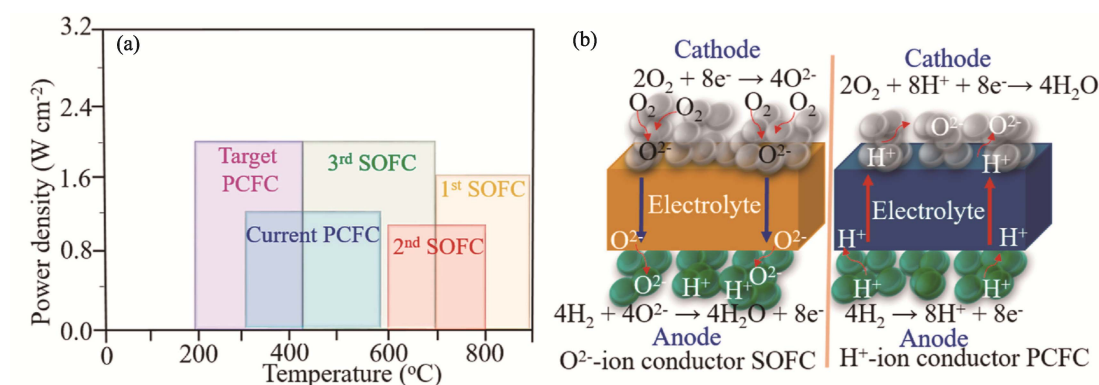


图 1 P-SOFCs 与 O-SOFCs 的比较^[16]

Fig. 1 Comparison of P-SOFCs and O-SOFCs^[16]

(a) Performances comparison of P-SOFCs and O-SOFCs; (b) Schematic illustration of ionic transport mechanism of O-SOFCs and P-SOFCs

气生成机制^[16], 不仅规避了燃料侧水分压升高导致的效率衰减问题, 而且有效抑制了氨气作为燃料生成的 NO_x 副产物^[17-18]。相较于质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) 对高纯度氢气的严苛要求, P-SOFCs 展现出较好的燃料耐受性, 可兼容含 CO 的天然气、液态碳氢燃料及粗氢等非纯化燃料^[19-20]。

氢能作为零碳能源载体, 其规模化应用仍面临制备-储存-输配技术瓶颈^[21]。现阶段主流制氢途径包括甲烷蒸气重整、煤气化、电解水等, 根据全生命周期碳排放强度可划分为灰氢(化石能源制氢)、蓝氢(化石能源制氢结合碳捕集-碳封存技术)和绿氢(可再生能源发电结合电解水制氢)^[22-23]。然而, 绿氢生产成本显著高于灰氢(表 1), 严重制约了商业化进程。在此背景下, 具有高氢密度、易储运特性的泛氢燃料(氨、甲醇、烷烃等)成为纯氢过渡期的重要解决方案^[24-25]。本文聚焦泛氢燃料 P-SOFCs 技术前沿, 系统剖析泛氢燃料电池存在的关键科学问题, 结合最新研究进展梳理技术发展方向, 为推进 P-SOFCs 的商业化应用提供参考。

1 碳氢燃料 P-SOFCs

氢虽被视为燃料电池的理想燃料, 但其能源与环境效益存在显著的路径依赖性^[26]。当采用化石能源制氢时, 高温重整过程中的热力学损失叠加氢气储存提纯环节, 将严重削弱系统的整体能效^[27]。在此背景下, 碳氢燃料直接利用策略展现出显著优势, 通过规避中间转化步骤, 可有效降低系统熵增, 提高系统能效, 并降低碳排放强度^[28]。

表 1 不同产氢途径氢气成本^[25]

Table 1 Hydrogen cost in different hydrogen production pathways^[25]

Type	Hydrogen production technology	Cost/(RMB·kg ⁻¹)
Grey hydrogen	Coal gasification	7–11
	Steam methane reforming (SMR)	9–18
Blue hydrogen	Coal gasification with carbon capture, utilization and storage	9–20
	SMR with carbon capture storage	13–24
	Carbon capture storage	2–9
Green hydrogen	Water electrolysis	20–62

基于原料来源差异, 碳氢燃料可分为传统型与可再生型两大体系^[29]。传统碳氢燃料以合成气及天然气裂解气为代表, 其优势在于产业链完善与生产成本低廉, 但存在硫化物污染、焦油生成及碳氢比失衡等固有缺陷^[30]。相比之下, 可再生碳氢燃料(如生物甲烷、电合成甲醇及纤维素乙醇)凭借低碳氢比、无硫特性及负碳潜力, 成为可持续发展的重要方向^[31-32]。

燃料分子结构对 P-SOFCs 电化学性能的影响机制如图 2 所示。烷烃燃料电池的峰值功率密度与碳链长度呈正相关, 这归因于长链烃中 C–H 键解离能降低。而醇类燃料则呈现相反趋势, 羟基的电子效应导致 C–C 键解离能随碳链增长显著升高。值得注意的是, 高氧碳比燃料可有效抑制积碳, 其中甲醇 (O/C=1, H/C=4) 凭借其分子结构优势与适中的重整温度, 成为仅次于氨与纯氢的优选燃料^[33]。

1.1 碳氢燃料 P-SOFCs 工作原理

在 SOFCs 碳氢燃料利用技术中, 燃料转化路径

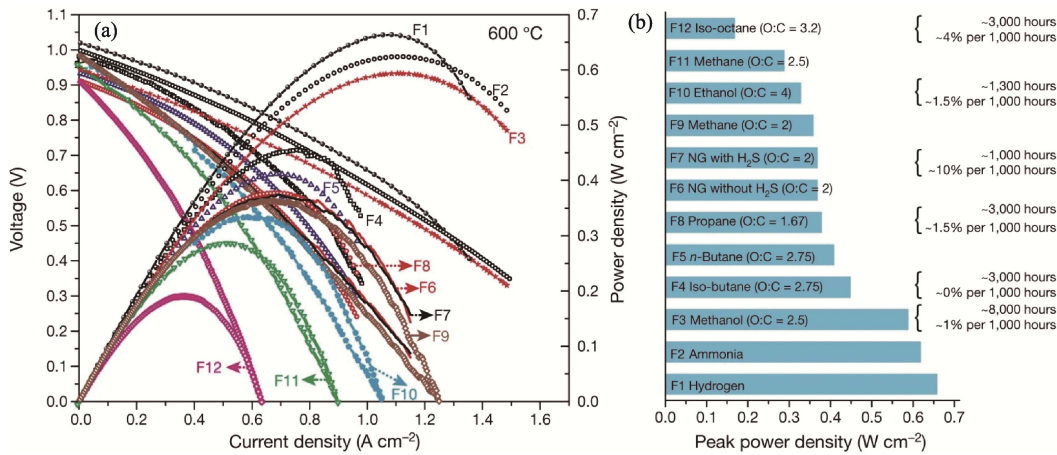


图 2 燃料分子结构对 P-SOFCs 电化学性能的影响^[33]

Fig. 2 P-SOFCs performance across a range of fuels^[33]

(a) Current density versus voltage (j - V) and current density versus power density (j - P) curves of P-SOFCs under a range of fuels;
(b) Peak power densities, lifetime and degradation rates of P-SOFCs on 12 different fuel streams at 600 °C

主要遵循四类反应机制: (1)水气重整; (2)自热重整; (3)部分氧化; (4)直接氧化。各技术路线在系统集成度与反应动力学层面呈现显著差异^[34]。

1.1.1 水气重整

以甲烷为例, 甲烷水气重整如下式所示:



水气重整虽可降低阳极积碳率, 但需外置重整器(体积占比达系统的 40%)与复杂的热管理系统(热损失约 15%)^[34]。Yang 等^[35]设计了甲醇水气重整 MSR(Methanol Steam Reforming)-SOFCs 联产系统, 利用燃烧余热(650~750 °C)实现燃料汽化效率>95%, 但甲烷化副反应($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)导致电压效率下降 12%。未来可连接用于燃烧阳极废气的尾燃烧器, 提高燃料利用率, 并研究堆内积碳和电极脱落问题, 以提高 SOFCs 长期发电的运行性能。

1.1.2 自热重整

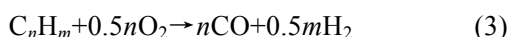
自热重整耦合放热反应如下式所示:



通过碳氢燃料直接氧化产生热量驱动, 进而发生甲烷的蒸气重整以及部分干重整的反应, 可将系统紧凑度提升 60%^[36]。但是该反应的压力通常需要 30~50 bar (3~5 MPa), 这会加速 Ni 基催化剂的烧结, 导致催化活性下降。Hao 等^[37]在 Ni 金属陶瓷阳极表面引入含 CeO_2 的重整层, 负载非贵金属催化剂 (Cu、Ni、Co), 形成梯度功能化阳极。Co/CeO₂ 催化剂在重整层区域优先催化乙醇, 阻止积碳向 Ni 阳极扩散, 电池运行 200 h 后阳极无积碳。

1.1.3 部分氧化

部分氧化反应如下式所示:



利用高选择性催化剂将烃类燃料部分氧化, 产生热量的同时联产合成气, 无需外部水蒸气供应, 适用于缺水环境或移动式发电场景^[38]。传统的双腔室燃料电池结构阳极和阴极分别位于两个独立的气体腔室中, 通过高致密的固体氧化物电解质隔开,

物理隔离燃料与氧化剂, 避免直接混合, 因此电池结构复杂且密封要求高。

如图 3 所示, 单腔室结构的 SOFCs 通过摒弃传统双腔室的密封组件, 显著降低了系统复杂性与制造成本。主要设计可分为共面电极设计、流过式以及流通式全多孔设计。在共面电极设计中, 阳极与阴极以共面形式集成于电解质基板的同一侧, 形成平面化电极阵列。这种设计消除了异面电极的对位精度要求, 简化了多层结构堆叠工艺, 提升了电极-电解质热膨胀系数匹配度, 并且增强了电池堆的抗热震性能。全多孔设计放弃了传统致密电解质, 大幅度降低了电解质材料的烧结温度, 扩展了电解质材料可选择范围^[39]。但同时燃料/氧化剂混合引发以下问题: (1)催化剂选择性要求提升; (2)燃料不完全氧化导致电化学利用率低、系统净电效率低; (3)燃料/空气混合比例接近爆炸极限, 需精密控制气体流量。

1.1.4 直接氧化

直接甲烷转化技术规避了传统两步法限制, 降低了系统复杂度并提高了能源效率。目前直接甲烷 P-SOFCs 是解决传统陶瓷燃料电池的技术和经济挑战的有前途的电化学装置^[40]。然而, P-SOFCs 的催化剂 Ni 对甲烷的转化反应动力学缓慢, 易发生碳沉积, 限制了镍基阳极燃料电池的广泛应用^[41]。Hong 等^[42]将 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) 质子导体电解质与双金属催化剂 (Ni-Rh/Co) 结合, 制备直接甲烷 P-SOFCs, 加入 Rh 与 Co 促进了 C-O 键断裂, 通过 O*物种动态清除表面碳, 在 600 °C 下将甲烷 CO₂ 的干重整与 P-SOFCs 结合, 实现了甲烷直接转化与高效发电。

1.2 碳氢燃料 P-SOFCs 的碳沉积问题

碳沉积问题作为制约碳氢燃料 SOFCs 产业化进程的关键瓶颈, 其形成机制与阳极表面复杂的化学反应密切相关。在镍基阳极体系中, 碳沉积主要源于以下三种竞争性反应路径的协同作用: (1)高温

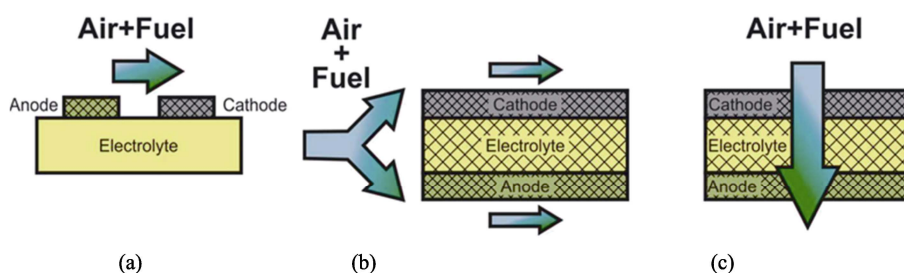


图 3 单腔室 SOFCs 示意图^[39]

Fig. 3 Schematics of single chamber SOFCs^[39]

(a) Single chamber SOFCs with coplanar electrodes; (b) Single chamber SOFCs with fully porous electrolyte in flow-by configuration; (c) Single chamber SOFCs with fully porous electrolyte in flow-through configuration

裂解主导型沉积。当操作温度高于 700 °C 时, 甲烷分子在 Ni 催化表面发生逐级脱氢反应($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_2^* \rightarrow \text{CH}^* \rightarrow \text{C}^*$), 该链式反应最终在阳极三相界面处形成致密石墨化碳层, 不可逆地覆盖活性位点^[43-44]。(2)Boudouard 反应诱导型沉积。在低温工况(<600 °C)下, CO 歧化反应的吉布斯自由能显著降低, 特别是在富 CO 燃料体系中, 碳纳米纤维快速生长, 将堵塞阳极孔隙^[45]。(3)不完全氧化衍生型沉积。燃料重整过程失稳导致的低碳烃(如 C_2H_4)残余, 通过表面聚合反应生成无定形碳沉积物, 该过程通常伴随 CH_2^* 中间体的环化缩合反应, 形成具有三维网络结构的焦炭^[46]。

基于 SOFCs 阳极碳沉积的多尺度表征与机理研究的实验表明^[47], 碳沉积在阳极表面呈现形态多样性, 主要包括无序 I 型碳(无定形碳)、金属催化生成的 II 型碳(石墨薄片/碳纳米管等)以及碳原子嵌入金属晶格形成的 III 型碳(金属碳化物)^[48]。其中, Ni/Fe/Cu 等阳极催化剂的双重角色尤为关键——既作为电化学反应活性位点, 又通过纳米限域效应催化碳纳米结构的定向生长^[49]。

碳沉积的动态演化主要分为四个阶段: (1)阳极表面尚未形成连续碳层, 电流密度稳定; (2)局部碳网络提升阳极导电性, 电流密度反常升高; (3)纳米多孔碳层导致燃料传质阻力剧增, 性能显著衰减; (4)致密碳层完全阻隔气固反应界面, 最终引发电池失效^[47]。进一步分析显示, 碳原子沿 Ni 晶界扩散形成亚表面碳化层, 引发晶格畸变, 碳化物相变产生的拉伸应力导致表面剥落, 剥离的 Ni 碎片通过奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化形成微米级团聚体, 紧接着破坏阳极骨架, 最终损害电池结构^[50]。

除此之外, 质子导体电解质在碳氢燃料电池运行中易与 CO_2 生成碳酸盐等副产物, 碳酸盐化会消耗表面活性氧物种, 削弱电解质对阳极积碳的氧化清除能力。与此同时, 碳酸盐覆盖层会阻断质子传输路径, 降低碳清除速率, 导致更严重的积碳现象。

1.3 碳沉积表征手段

基于碳氢燃料 SOFCs 的耐久性研究需求, 构建多尺度碳沉积表征技术体系是揭示阳极劣化机制的核心路径。目前碳沉积的表征策略可分为原位动态监测与非原位静态分析两大类。原位表征技术在电池运行过程中通过嵌入式传感器实现实时动态追踪, 典型手段包括原位傅里叶变换红外光谱、原位拉曼光谱等。对失效阳极进行离线多模态分析的非原位表征技术主要涵盖 X 射线光电子能谱、扫描电子显

微镜-能谱联用等^[51]。常见的 SOFCs 阳极碳沉积表征手段如图 4 所示。

1.3.1 扫描电子显微成像-能谱联用(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, SEM-EDS)

SEM-EDS 在碳沉积表征中展现出独特优势。通过二次电子(Secondary Electrons, SE)与背散射电子(Backscattered Electrons, BSE)双模式协同分析, 能够精准关联碳物种形貌和成分。SEM 可清晰区分具有典型形貌特征的结晶碳, 其 BSE 模式对原子序数敏感的特性为碳沉积空间分布提供了独特判据, SE 图像则因碳物种导电性差异形成明场反差^[52-53]。结合 EDS 线扫描技术, 精确解析碳元素在界面处的梯度分布特征, 为构建碳沉积三维演化动力学模型提供了关键实验参数。

Dewa 等^[54]通过 SEM-EDS 联用技术系统研究了乙醇燃料电池中重整催化剂($\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$)对碳沉积行为的调控机制。对比实验表明(图 4(a)), 浸渍催化剂的金属支撑电池经运行后, EDS 分析仅在阳极-金属载体界面处检测到微量焦炭沉积, 且碳物种以 I 型碳形式存在; 而不含催化剂的电池则呈现出全域性碳沉积特征, SEM-EDS 实现了对碳沉积位置、沉积范围及碳物种类型的精准表征。但是 SEM 对多孔阳极中碳的立体包覆模式解析力不足, 难以区分积碳种类, 并且无法捕捉碳沉积的实时生长过程, 限制了其应用。

1.3.2 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)

III 型碳作为金属晶格间隙固溶体, 其扩散行为会引发显著的晶格畸变效应。XRD 技术通过监测特征峰位移可有效表征此类碳的渗透现象。以 Ni 基体为例, 碳原子嵌入会导致 Ni(111)晶面间距从 0.204 nm 扩张至 0.252 nm, 形成 Ni_3C 金属碳化物^[55]。

然而, 传统 XRD 因扫描速率限制, 难以原位监测高温动态过程。针对此问题, Neofytidis 等^[56]开发了耦合气氛调控的原位高温 XRD-HR-SEM 联用方案。将 Ni/GDC(Gadolinium-doped Ceria)置于 CH_4/N_2 混合气中, 在 800 °C 下实现了晶相的实时追踪, 实验结果如图 4(b)所示, 图中 C_{gr} 与 C_{A} 分别为石墨碳与无定形碳的特征峰。原位 XRD 图谱在 $2\theta \approx 26.1^\circ$ 、 43.9° 和 51.2° 处分别检测到石墨(002)、(101)晶面的特征衍射峰。含有三元催化剂的阳极 XRD 图谱显示 GDC 峰仅有轻微偏移, 碳沉积量显著减少。尽管 XRD 技术在 III 型碳的表征中发挥重要作用, 但其对 I 型(无定形碳)与 II 型(石墨碳)碳的沉积过程动态监测仍存在局限性。

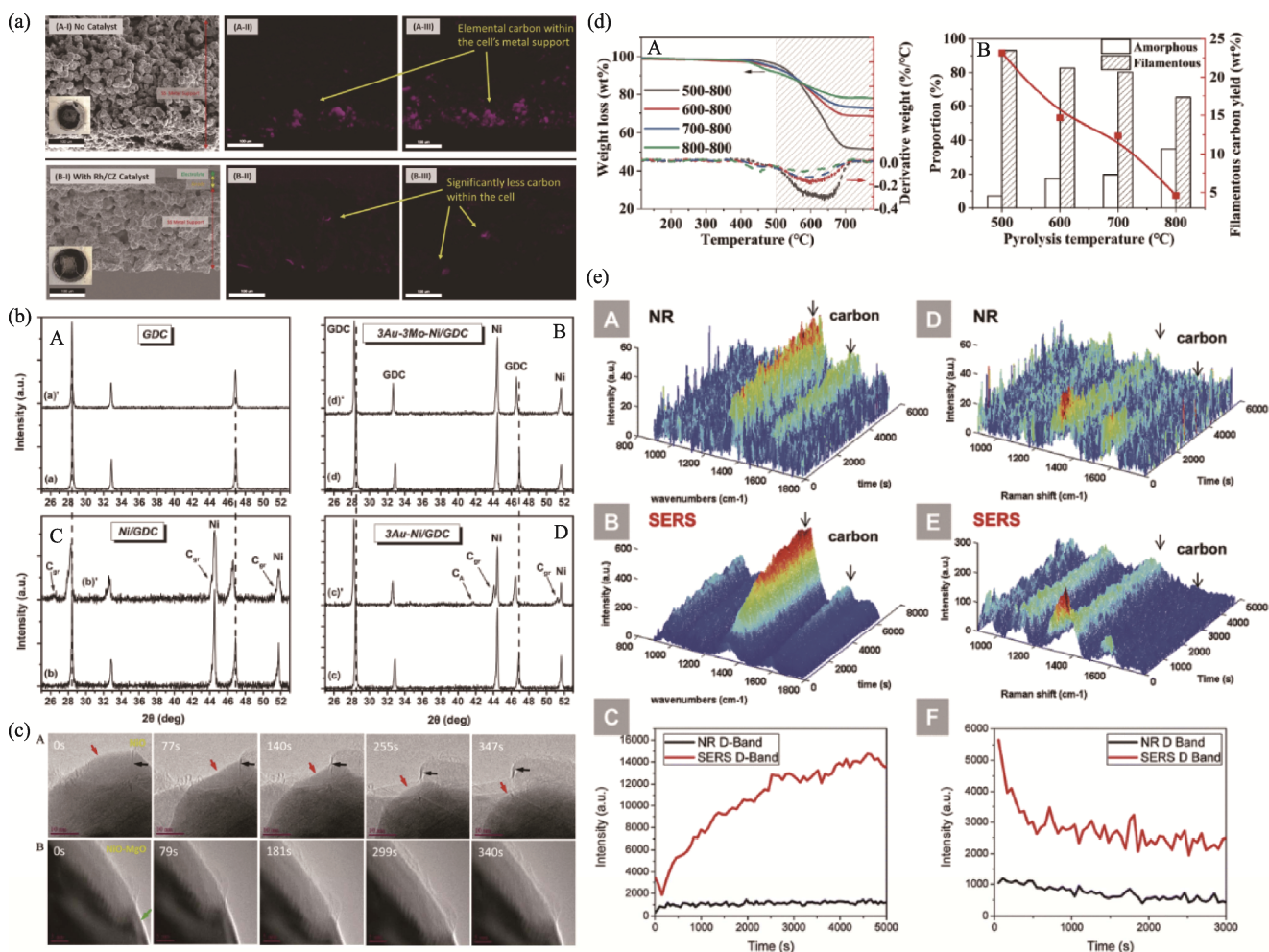
图 4 常见的 SOFCs 阳极碳沉积表征手段^[54, 56, 59, 61, 67]

Fig. 4 Common characterization methods for carbon deposition on SOFCs anodes^[54, 56, 59, 61, 67]

(a) SEM images and EDS carbon elemental mappings of the spent cell. (A-I, A-II and A-III: spent cell without catalyst; B-I, B-II and B-III: spent cell with catalyst)^[54]; (b) XRD patterns of different SOFCs anode materials (A: GDC; B: Au-Mo-Ni/GDC; C: Ni/GDC; D: Au-Ni/GDC)^[56]; (c) HR-TEM images of formation of the graphitic layer in NiO (A) and MgO-modified NiO (B)^[59]; (d) TPO results of the carbon deposits (A: weight loss curves and derivative plots; B: yields of different types of carbon deposits at different pyrolysis temperatures)^[61]; (e) Time-resolved normal Raman and SERS analysis of coking and carbon removal on nickel surface (carbon deposition on (A) blank Ni and (B) Ag@SiO₂ loaded Ni, and (C) integrated intensity of the carbon D-band; removal of carbon deposition on (D) blank Ni and (E) Ag@SiO₂ loaded Ni, and (F) integrated intensity of the carbon D-band)^[67]

1.3.3 高分辨率透射电子显微成像 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM)

HR-TEM 及其选区电子衍射 (SAED) 技术是表征 SOFCs 阳极碳沉积类型的有效手段。通过 SAED 图谱可精准识别碳物种的结晶状态。I 型碳沉积呈现典型的晕圈/刺环衍射图案。而随着积碳发展为 II 型碳, 衍射斑点特征逐渐显现^[57-58]。然而该技术需将多孔阳极样品减薄至 70 nm 以下, 对 SOFCs 阳极的复杂三维结构具有破坏性, 存在显著限制。且高昂的设备购置维护成本使其难以替代 SEM-EDS 等常规检测手段^[47]。

尽管存在技术局限性, HR-TEM 在碳沉积机理研究方面仍展现出独特优势。Sun 团队^[59]通过动态

观测原位 HR-TEM 发现, 在 C₂H₂/H₂ 气氛中, 镍基催化剂表面的碳沉积源于中间相 III 型碳分解 (图 4(c)), 而氧化镁修饰的氧化镍催化剂可有效抑制石墨层形成。原位 HR-TEM 实现了原子级的动态追踪, 明确了碳原子的迁移路径以及不同碳相的结构演变, 直观精准地捕捉了碳核形成的瞬态过程, 为分子动力学模拟提供了理论参数。

You 等^[60]通过 HR-TEM 揭示了金属颗粒尺寸与碳包覆行为的关联规律。小粒径的金属颗粒表面形成较厚的有序碳条纹包覆层, 导致活性位点快速失活。相较而言, 大粒径镍钴合金催化剂碳包覆层的厚度较薄、曲率半径较大。HR-TEM 检测手段精准捕捉了不同 Co 含量合金催化剂颗粒的粒径变化, 直观量化了颗粒尺寸-催化剂活性/抗积碳能力关系,

科学指导了合金催化剂的设计与开发。

1.3.4 程序升温氧化(Temperature-programmed Oxidation, TPO)与程序升温还原(Temperature-programmed Reduction, TPR)

TPO 与 TPR 是研究催化剂积碳行为的关键分析技术。在 TPO 实验中, 通入含氧载气使积碳分阶段氧化, I 型碳因结构松散、缺陷位点丰富, 优先于 200~400 °C 宽温域内氧化。随后 II 型碳在 400~600 °C 区间内被催化氧化, 其峰型尖锐化与金属颗粒(如 Ni、Co)表面的氧活化作用密切相关。其中高度有序的石墨碳因化学惰性需在 500~700 °C 高温区完成氧化, 对应特征性尖峰。

TPR 技术则通过 H₂ 与碳物种的相互作用揭示其化学活性^[47]。物理覆盖的致密碳层会阻碍金属氧化物还原, 导致还原峰强度降低或峰温向高温偏移。并且 II 型碳可在低温区(<300 °C)与 H₂ 反应生成 CH₄, 其峰面积直接反映活性碳含量。通过解析 TPO/TPR 谱图中峰温、峰形及峰面积的演变规律, 可定量评估积碳类型(如 I 型碳对应低温加氢峰)、覆盖程度(还原峰面积衰减率)及与催化剂的键合强度(峰温偏移量), 为优化抗积碳催化剂设计提供关键依据。

Xiao 等^[61]通过氧化温度窗口定位碳类型, 反映碳沉积在催化反应中的动态演变(图 4(d)), TPO 能够区分碳结构的细微差异, 提供碳沉积的化学状态信息。但是 III 型碳因空间阻隔难以被 TPO 氧化, 可以与 SEM、XRD 结合, 从而全面理解碳沉积物“结构-组成-性能”^[62]。

1.3.5 拉曼光谱

拉曼光谱作为一种非破坏性分析技术, 通过检测入射光与物质相互作用产生的非弹性散射信号, 可以有效表征分子振动模式并揭示化学键类型及晶体结构信息。该技术可在高温、反应性气体等复杂工况下运行, 从而原位表征电化学界面, 是研究碳沉积过程的理想手段^[63]。

碳基材料的一级拉曼光谱通常在 1360 cm⁻¹ D 带(无序带)和 1575 cm⁻¹ G 带(石墨带)处呈现两个特征峰。当体系中存在金属碳化物时, D、G 带会出现特征性位移, 具体表现为 1339.14 和 1596.6 cm⁻¹ 处的双峰信号^[64]。在表面碳沉积的动态过程中, I 型碳结构逐渐向 II 型碳转变。这种结构演化可通过 D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)进行量化分析, I_D/I_G 越小表明材料中结晶石墨相的相对含量越高, 因此 I_D/I_G 被广泛用于评估碳沉积物的石墨化程度^[64-65]。

然而, 传统拉曼光谱的信号强度不足, 制约了其在 SOFCs 碳沉积研究中的应用。为解决这一技术

瓶颈, 表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)通过金属纳米结构诱导的增强效应, 可将检测灵敏度提升至常规拉曼光谱的百万至百亿倍量级^[66]。当特定波长的光激发金属纳米颗粒(如金、银、铜)时, 其表面自由电子在电磁场驱动下形成局域表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), 进而在纳米颗粒间隙、尖端或粗糙表面等微观结构区域产生高度局域化的“热点”效应^[65]。

Liu 团队^[67]通过构建 Ag@SiO₂ 核壳结构, 在保证银纳米颗粒高温稳定性的同时, 实现了 SOFCs 阳极表面甲烷碳沉积反应的原位动态监测(图 4(e))。在湿丙烷气氛中, 碳沉积速率在反应初期呈显著增长趋势, 通过脉冲式丙烷供给策略可有效抑制碳沉积的过度生长。除此之外, 原位拉曼光谱实验为质子导体反应机制提供了直接证据。在干燥 H₂ 气氛中, Ni/BZY 阳极的碳特征峰(I_D/I_G)强度保持稳定; 切换至湿润还原气氛后, 碳信号在 60 min 内完全消失, 并伴随碳酸根峰(1060 cm⁻¹)瞬时出现与衰减, 证实了 *OH 介导的碳清除机制(*C→*CO₃²⁻→CO₂)^[33]。这种基于 SERS 的定量分析方法为 SOFCs 运行过程中碳沉积行为的实时监测与精准调控提供了技术支持。

1.4 碳沉积抑制策略

1.4.1 碳沉积影响因素

碳沉积行为受多因素协同调控, 其影响因素可系统归纳为热力学条件、催化剂表面特性及电解质材料特性三个方面。Sasaki 等^[68]提出了 C-H-O 体系热力学平衡模型(非催化体系), 系统分析了燃料电池在热力学平衡条件下碳沉积的形成规律及其对操作条件的影响, 碳沉积的形成受控于温度、气体压力与燃料 C/O 比。在热力学平衡条件下, 碳沉积行为呈现出显著的温压依赖性。在高温下燃料体系 C/O 比>1 时即进入热力学稳定的碳沉积区, 且该区域的边界随温度降低向低 C/O 比方向显著扩展, 需采用更高的水碳比才能有效抑制积碳。压力因素方面, 低压环境促进气相碳物种挥发, 而高压条件会显著增强碳原子向金属体相的渗透深度。对燃料选择而言, 传统烃类燃料因其本征高 C/O 比特性始终位于沉积区核心位置, 而含氧燃料通过分子内氧原子提供的原位氧化能力, 将热力学状态迁移至非沉积区。这种热力学模型为燃料电池抗积碳设计提供了关键依据。

结合密度泛函理论(DFT)计算发现, 镍基催化剂表面碳沉积行为具有显著结构依赖性。甲烷在 Ni(111)晶面优先脱氢形成 CH 中间体, 并可通过表面溢流氧化为 CO 完成脱碳; 而 Ni(211)阶梯缺陷

面则因强 C 吸附促进 C-C 偶联, 成为石墨化碳核生长的关键位点^[44]。研究进一步揭示, 金属-碳(M-C)键强度是影响催化剂碳沉积的重要因素。相较于纯镍(M-C 键能为-7.0 eV), Ni-Fe/Ni-Cu 合金因电子结构重构使 C 吸附能显著降低, 同时甲烷脱氢能垒提升 20%, 从动力学源头减少了 C 生成(SEM 显示 Ni-Fe 合金碳纤维密度降幅超过 90%)。虽然合金化显著提升抗积碳性能(Ni-Cu 耐久性提升 300%), 但是 M-H/M-O 键弱化导致氢氧化反应活性下降(峰值功率密度降低 15%~25%)^[69]。

电池的抗积碳性能还由电解质材料离子传导机制与界面反应动力学的协同作用决定, 不同类型电解质在抗积碳机制与适用工况上存在显著差异。以氧离子导体(如 YSZ)为例, 高晶格氧迁移率($>10^{-2}$ S/cm²)赋予该体系独特的动态抗积碳特性。通过电解质-阳极界面处的快速氧离子传输, 可将体相晶格氧持续输送至反应界面, 实现表面吸附碳物种(*C)的原位氧化, 形成自清洁效应。然而, 该机制在高温(>700 °C)烃类燃料运行条件下面临挑战。高温条件可促进氧离子传导速率, 但同步增强的烃类裂解反应动力学会导致碳沉积速率远超氧输运能力, 进而引发阳极积碳问题^[70]。

P-SOFCs 阳极因缺乏原位生成的水而存在固有热力学积碳倾向。但采用质子导体(如钕掺杂锆酸钡, BZY)作为电池阳极时, 通过缩短 C/H 迁移路径可以显著增强表面 C 与质子化中间体(*H、*OH)的耦合效率, 形成甲酰基(*CHO)→羧基(COOH)→CO₂ 的逐级氧化路径。通过在碳氢燃料中加入一定量的水蒸气, 生成高活性羟基, 直接参与碳氧化循环, 使反应能垒较氧离子体系降低 40%, 因此质子导体在中低温工况下展现出抗积碳特性。

然而在 500~700 °C 工况下, 水蒸气分压调控面临双重约束。水碳比过低将突破积碳边界, 过高则稀释燃料导致性能衰减; 同时 BZY 有限的水吸附容量在低温下制约碳清除速率。因此, 如何精准调控水蒸气分压与优化质子导体材料设计, 成为实现积碳生成/清除热力学平衡的关键影响因素^[33]。

1.4.2 抗碳沉积碳氢燃料 P-SOFCs 发展前沿

当前, 碳氢燃料电池技术正经历从材料体系到系统集成的全方位革新, 目前创新方向主要分为重整催化剂改性、电解质材料开发及新型电极设计等领域。针对烷烃水气重整过程, 通过将干重整催化剂与燃料电池耦合, 可显著提升电池的抗积碳性能与催化活性, 因此开发高效、稳定的重整催化剂是当前的研究热点。在催化剂活性与稳定性改性方面,

Babakouhi 等^[71]采用机械化学-浸渍复合法制备的 10%Ni/Al₂O₃-10%CeO₂ 催化剂, 在 700 °C 甲烷干重整-部分氧化耦合反应中实现了 83% 的甲烷转化率。深入研究表明, 其抗积碳能力源于 CeO₂ 助剂诱导的氧空位动态调节机制, 不仅促进了反应物活化, 还通过持续的表面氧迁移有效清除了积碳前驱体。类似地, Guo 等^[72]开发的 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂在 800 °C 低浓度煤层气部分氧化重整中具有 99.4% 的 CH₄ 转化率与 98.9% 的 CO 选择性。Ni-Mo 合金与生成的 Mo₂C 相不仅可以抑制镍颗粒烧结, 还优化了 CH₄ 解离路径。

当前, 催化剂改性的创新方向已向高分散纳米结构设计、等离子体催化技术与高熵合金催化剂延伸。首先是高分散纳米结构设计, Gutta 等^[73]通过共浸渍法合成了 Cu-Ni/Al-MCM-41 催化剂, 优化 Si/Al 比例以增强金属分散度与合金形成, 其在 550 °C 下的 H₂ 产率超越传统 Pt/Al₂O₃ 和 Cu/ZnO/Al₂O₃ 体系, 形成的 Cu-Ni 合金有效抑制了 Ni 颗粒烧结。其次, 等离子体催化技术作为新兴方向, 通过激发态物质与催化剂的协同作用, 使其富含的高能活性物种在低温反应中显著降低反应活化能, 促进反应物分子解离与重组, 从而在更低温度下实现高效催化。等离子体催化技术与镍基催化剂耦合, 可在低温下快速引发反应并提升比活性。最后在高熵合金催化剂设计上, 结合计算模拟与原位表征技术进一步推动材料筛选。Nie 等^[74]利用主动学习从 14443 种候选组合中筛选出 4 种高熵尖晶石氧化物, 通过 XGBoost 分类器预测单相结构, 回归器评估水煤气变换活性, 其催化性能显著优于 Pt/Al₂O₃。

在电解质材料开发方面, 质子导体体系因兼具高离子传导与抗积碳特性备受关注。传统 BaCeO₃ 基材料虽具有优异质子电导率, 但其与 CO₂ 反应生成碳酸盐的问题制约了实际应用。BaZrO₃ 基材料化学稳定性优异, 但烧结困难(1700 °C 仍存在孔隙与 Ba 挥发问题)^[75]。为此, 研究者通过多元素掺杂与异质结构设计来改善其性能, Choi 等^[76]开发的 BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}(BZCYb4411) 电解质在 500 °C 的 CO₂ 气氛中暴露 8 h 后仍保持结构稳定, 其电导率(5.6×10^{-3} S/cm)为传统 BZY 的 3 倍(图 5)。Murphy 等^[77]通过引入 Hf 来提升 BaHf_xCe_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} 体系与 CO₂/H₂O 的反应吉布斯自由能, 抑制碳酸盐的形成, 提高阳极碳氧化清除能力, 使全电池在 CO₂/H₂ 混合气氛中稳定运行 700 h。此外, Choi 等^[78]通过构建 BZY/BCY 双层电解质, 利用 BCY 层的高烧结活性诱导 BZY 致密化,

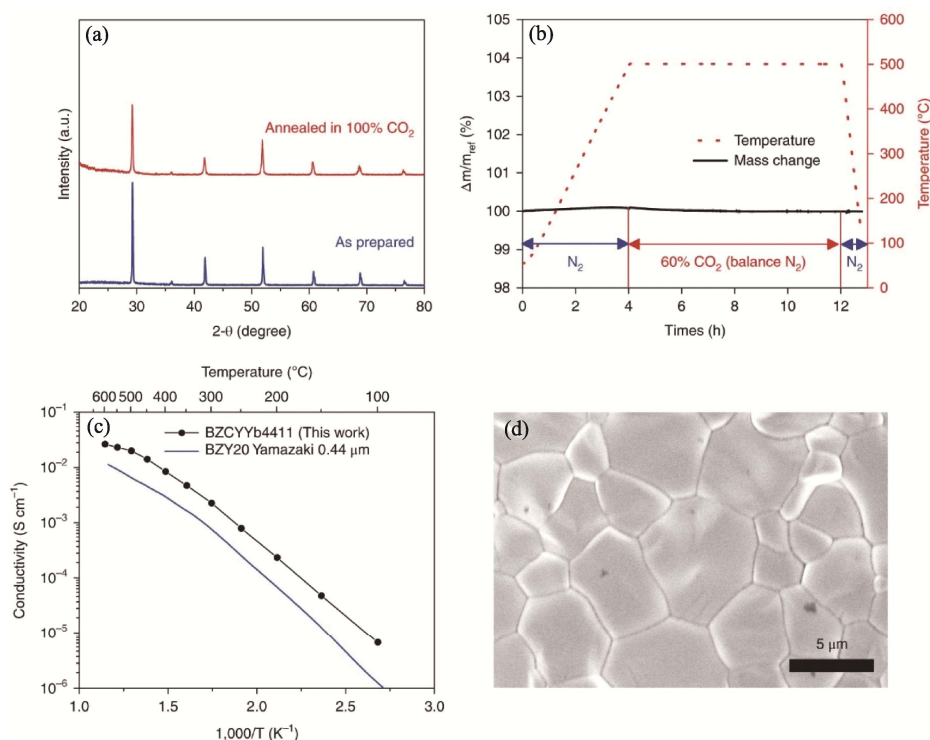


图 5 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质的物化性质^[76]

Fig. 5 Physicochemical properties of $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte^[76]

(a) XRD patterns before and after exposure to 100% CO_2 at 500 °C; (b) Thermogravimetric analysis profile on exposure to 60% CO_2 (balance N_2) at 500 °C; (c) Conductivity under humidified N_2 atmosphere ($p_{\text{H}_2\text{O}}=3.1\times 10^3$ Pa) compared to that of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY20) sintered under similar conditions; (d) SEM image of the as-sintered surface morphology

解决了单一材料体系的结构缺陷。计算材料学的介入进一步加速材料创新, Luo 等^[79]通过高通量筛选获得新型质子导体电解质材料 $\text{BaSn}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, Sn 掺杂设计通过双位点协同效应显著抑制了 CO_2 化学吸附, 为电解质抗碳酸化提供了新策略。

在新型电极设计方面, Cheng 等^[80]采用固相反应法制备 $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{-BCZY}$ 陶瓷阳极, Cu 掺杂降低了 Ni 的 d 带中心, 抑制甲烷裂解石墨化路径, 使积碳量降低且碳结构非晶化。双金属合金化(如 Ni-Co、Ni-Fe)可有效阻断碳链聚合副反应, 实现电池长周期稳定运行。

同时, 原位出溶技术制备的钙钛矿型催化剂具有高浓度氧空位、高度分散纳米颗粒以及金属-载体强相互作用等优异特性, 通过其高效的催化性能、动态氧迁移机制以及纳米限域效应赋予了燃料电极优异的抗积碳性能^[81-82]。Hong 等^[83]在 BZCYYb 阳极上负载 Ni-Rh 双金属催化剂, Ni-Rh 合金与 BZCYYb 共同促进了 H_2 溢出与迁移。通过原位红外光谱等实验验证了催化剂在低温下的 H^+ 溢出效应与氧空位再生构成了持续碳清除循环, 显著提升了直接甲烷 P-SOFCs 的低温活性与稳定性。Wang 等^[84]通过 Ce 掺杂调控 $\text{PrCr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 中 Ni-Rh 合金出溶, 700 °C 下 CH_4/CO_2 转化率达 88%, H_2 产

率>93%, 30 h 衰减率仅 3.3%。原位出溶的 Ni-Rh 纳米颗粒在氧化-循环中实现了 Ni 的可逆溶出/回溶, 避免了活性金属的团聚, 动态维持了催化位点的密度。

当前碳氢燃料电池技术通过重整催化剂改性、电解质材料开发及新型电极设计的协同创新, 构建了动态氧循环与质子迁移耦合的抗积碳新机制, 提高了 P-SOFCs 阳极的抗积碳能力。未来需通过高熵材料设计、界面工程与可再生能源耦合, 进一步解决低温运行的抗积碳挑战, 推动燃料电池在碳氢燃料体系中的关键应用。

2 氨燃料 P-SOFCs

相较于碳氢燃料, 氨气(NH_3)凭借独特的物化性质, 正成为极具潜力的无碳能源载体。在储运性能方面, 液氨在标准条件下的质量储氢密度高达 17.6 g/100 g, 远超液氢(5.5 g/100 g), 单次运输能量密度达 3.6 kWh/kg, 是压缩氢气的 1.5 倍; 其液化仅需 1 MPa(氢气需 70 MPa), 储罐建造成本可降低约 40%。安全性方面, 氨气可燃范围狭窄, 爆炸风险显著低于氢气。更重要的是, 氨气不含碳、硫元素, 燃烧或电化学氧化产物仅为氮气和水, 彻底规避了 CO_2 与硫化物的排放问题, 使得绿氨成为实现碳中

和目标的重要技术路径^[85]。

DAFCs 通过一步电化学转化将氨气直接转化为电能, 无需燃料重整装置, 大幅简化系统结构并提升能量转化效率。根据工作温度, DAFCs 主要分为低温型与高温型两类。低温型以碱性膜燃料电池为代表, 通常在 80~200 °C 运行; 高温型则基于 SOFCs 技术, 工作温度区间为 600~800 °C。高温型的核心优势在于阳极可直接催化氨气裂解为氢气和氮气, 或通过直接电化学氧化反应产生电能, 省去了外部裂解装置, 显著降低系统复杂度^[86]。

高温直接氨固体氧化物燃料电池 (Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cells, DA-SOFCs) 根据电解质传导机制也可分为氧离子传导型与质子传导型。氧离子传导模式下, 氨气在阳极可能因高温氧化生成微量 NO_x, 存在环境风险。而 P-SOFCs 凭借中温运行特性与质子迁移机制, 能有效抑制氮氧化物的生成。研究表明, 质子传导路径通过选择性传输 H⁺ 而非 O²⁻, 可阻断阳极氮元素的深度氧化反应, 从而赋予氨燃料应用更优的环境兼容性与长期稳定性。这一特性使 P-SOFCs 成为 DAFCs 领域极具前景的技术方向。

2.1 直接氨燃料 P-SOFCs 影响因素

2.1.1 金属催化剂的活性

在 DA-SOFCs 中, 高温氨分解是核心反应步骤。氨气在金属催化剂表面遵循逐步脱氢路径。NH₃ 吸附后依次脱氢生成 NH₂*、NH* 和 N* 中间体(*表示吸附态), 最终通过两个 N 缔合为 N₂ 并脱附完成分解。其中 N₂ 脱附步骤的能垒最高, 通常为反应的决速步骤; 而对于 Rh、Ir 等贵金属, NH₃ 吸附能力弱, N-H 键断裂成为决速步骤^[87]。改善金属催化剂电子结构, 降低反应活化能可以提高 DA-SOFCs 电池性能。

单金属催化活性与氮吸附焓及金属-氮结合能 ($\Delta E_0(\text{M-N})$) 呈现火山型曲线关系, 钌 (Ru) 基催化剂在接近热力学平衡条件下展现出优于铁基体系的低温活性与抗中毒能力^[88]。双金属催化剂通过几何效应与电子效应协同调控活性位点, 可以显著提升性能。Wu 等^[89] 结合第一性原理计算与分子动力学模拟, 以 M-N 结合能为描述符筛选出 Fe/Ni-Pt-Pt(111)、Fe-Ag-Ag(111) 等双金属体系, 其 $\Delta E_0(\text{M-N})$ 约为 138 kcal/mol, 理论活性接近火山曲线顶点。实验表明, 通过调控金属 (Fe、Co、Ni) 负载量及反应条件, 可定向合成具有阶梯式活性位点与界面结构的催化剂, 为结构敏感型反应提供设计思路。

高熵合金 (High-entropy Alloys, HEAs) 是一类由

5 种及以上金属元素以相近的原子比组成的先进合金材料。其核心特征是通过高构型熵效应抑制金属间化合物形成, 倾向于形成单一固溶体相, 通过不同元素邻域产生独特的 d 带中心调控, 实现多活性位点协同催化。针对传统试错法开发高熵材料效率低的问题, Saidi 等^[90] 将 DFT 与机器学习深度融合, 通过构建涵盖元素特性 (电负性、原子半径)、金属特性 (晶格常数、d 带中心) 及化学环境 (配位数、局域应力) 的多维度特征集, 建立高熵合金表面 H/N/NH_x 吸附能预测模型。基于此筛选出 Co₂₅Mo₄₅Fe₁₀Ni₁₀Cu₁₀ 高熵合金, 其氮吸附能与钌相当, 实验验证其氨分解效率相较传统催化剂 1% (质量分数) Pt/ γ -Al₂O₃ 提升 20 倍, 且稳定性优异。该研究证实氮吸附能是影响金属催化剂活性的重要因素, 是催化剂理性设计重要的理论依据。同时, 将不同金属元素电子结构杂化可以显著优化反应路径, 从而提高催化剂活性和稳定性。

2.1.2 载体种类

在适用 DA-SOFCs 的氨分解非均相催化剂设计中, 载体特性对反应动力学与催化剂稳定性具有决定性影响。镍作为仅次于钌的高活性金属, 虽储量丰富且成本较低, 但其纳米颗粒 (<5 nm) 在高温 (>400 °C) 下易发生烧结团聚, 导致活性位点急剧减少。通过构建强金属-载体相互作用 (Strong Metal-support Interaction, SMSI), 可有效抑制颗粒粗化并改善金属电子结构^[91]。

Okura 等^[92-93] 采用钙钛矿载体 (如 LaAlO₃、SrZrO₃) 负载金属 Ni, 发现尽管钙钛矿比表面积小于传统氧化物 (Al₂O₃、ZrO₂), 但其具有较高的热稳定性以及中等强度的碱性位点, 可用于 DA-SOFCs 阳极材料, 不同载体镍基催化剂的氨气转化率对比如图 6 所示。二氧化碳程序升温脱附 (CO₂ Temperature-programmed Desorption, CO₂-TPD) 表征显示, SrZrO₃ 和 BaZrO₃ 表面强碱性位点可加速氮原子脱附, 使 Ni/SrZrO₃ 的氨分解活性较 Ni/Al₂O₃ 提升 2.3 倍。然而, 部分钙钛矿 (如 NaNbO₃) 活性较低并且在还原气氛中结构易坍塌, 导致活性骤降。因此, 载体的碱性位点强弱以及稳定性是催化剂设计的关键评判标准。

除此之外, 氧化还原型载体 (如 CeO₂/BaCeO₃ 基质子导体) 通过氧空位调控金属-载体电子转移, 可以进一步增强 Ni 活性。研究表明, Ni-Ru/CeO₂ 双金属体系因 CeO₂ 的氧缺陷动态调节金属-载体电子转移, 促进了 H₂O 解离与 N₂ 脱附, 其氨分解速率较传统氧化物 (Al₂O₃、ZrO₂) 载体体系提升 45%^[94]。Zhao

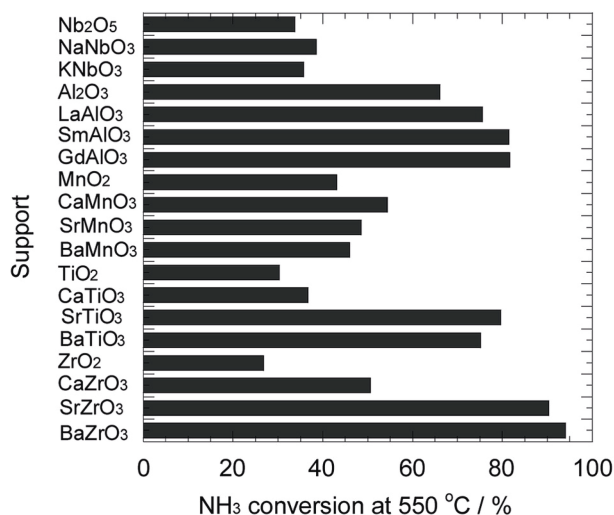


图 6 在 550 °C 下不同载体镍基催化剂的氨转化率^[93]

Fig. 6 Ammonia conversions at 550 °C for ammonia decompositions on nickel-based catalysts with different supports^[93]

等^[95]以质子导体 BZCYYb 负载 FeCo 合金, 利用其质子迁移能力加速 H 与 N 的缔合解离, 在 600 °C 实现了 100% 的氨转化率, 并且避免了氮化物的生成。Yang 等^[96]进一步将 Ni/BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ}(Ni/BCY25) 应用于质子传导燃料电池阳极, 其氨转化率(600 °C, 98.6%)远超传统 Ni/YSZ(72.3%)和 Ni/GDC(85.1%) 阳极, 且抗氢气毒化能力显著增强。

综上所述, DA-SOFCs 氨分解催化剂的性能优化高度依赖载体特性的精准设计。钙钛矿载体具有热稳定性与碱性位点平衡的优势; 氧化还原型载体可以通过氧空位调控电子转移增强活性; 质子导体载体则依托质子迁移能力与抗毒化特性实现高效转化。各类载体的优势与局限性可以为开发后续催化剂提供重要参考。

2.1.3 氨气劣化

氨气的强还原性与腐蚀特性对 DAFCs 的长期稳定性构成严峻挑战。相较于氢气, 氨气在高温下可引发更剧烈的金属氧化与颗粒粗化现象。Lee 等^[97]通过对比实验发现, 在湿氨气气氛中, Ni-YSZ 阳极的氧化速率较干氢气气氛提升 3.2 倍, 其本质机制源于氨分解产生的表面氮物种(N*)通过形成 N-H 键网络将 H₂O 分解能垒从 1.45 eV 降至 0.87 eV, 显著促进了羟基(OH*)与氧(O*)的生成, 从而加速了镍的氧化腐蚀进程。

Singh 等^[98]发现在 600 °C 氨燃料长期运行过程中, 阳极表面镍颗粒因直接接触高浓度氨气, 显著粗化, 而在氢燃料中粗化率仅为 15%。值得注意的是, 阳极/电解质界面处因氨气分压降低, 其镍颗粒粗化程度与氢燃料相当, 证实局部氨浓度梯度是驱

动镍迁移的关键因素。理论计算表明, 吸附态氮原子(N*)可降低镍表面能, 通过 Ostwald 熟化机制促进颗粒团聚。尽管高温(>600 °C)运行未检测到 Ni₃N 相, 但系统降温至 300~500 °C 时, 残留氨气会引发镍氮化反应, 导致阳极/电解质界面分层失效。

除此之外, 温度是避免氮化相析出的核心约束, DA-SOFCs 在操作时维持 600~700 °C 以规避 Ni₃N 生成, 停机时通过惰性气体吹扫将温度急速降至 300 °C 以下, 避免氮化相析出。因此 DA-SOFCs 的性能优化需综合考虑操作条件的精准控制(温度窗口、升降温速率)。

2.1.4 其他影响因素

DA-SOFCs 的性能受氨分解强吸热性与燃料传输动力学的协同影响, 核心因素包括温度、氨流量(流速)及 H₂ 分压等。Yun 等^[99]通过研究 H₂ 和 NH₃ 工况下的电池欧姆电阻, 证实了氨分解引发的电池局部吸热效应(图 7)。进一步分析氨流量的临界阈值效应, 发现在低温工况下, 随着流速提升, 未完全分解的氨分子会占据氢氧化反应活性位点, 引发竞争吸附抑制效应, 导致电池峰值功率密度(Peak Power Density, PPD)下降。在高温工况下, PPD 呈现先升高再下降的趋势。当流速超过一定阈值后, 局部温度骤降与氨分解不充分形成负反馈。这既降低了电解质电导率, 又抑制了电极活性, 最终导致 PPD 随流速继续增加而下降。该研究反映了热-电耦合条件下燃料传输与反应动力学的复杂交互作用对电池性能的影响。

H₂ 分压与阳极微结构也是影响 DA-SOFCs 性能的核心因素。H₂ 作为氨分解反应的产物之一, 其分压升高会通过 Le Chatelier 平衡抑制原理反向抑制氨分解动力学, 并且 NH₃、H₂ 在催化剂活性位点存在竞争关系, 导致氨分解速率和氢氧化反应效率降

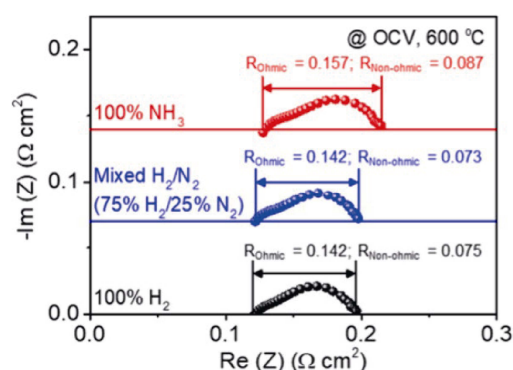


图 7 在 OCV 和 600 °C 条件下 DA-SOFCs 采用不同燃料的电化学阻抗谱图^[99]

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra at OCV and 600 °C of DA-SOFCs supplied with various fuels^[99]

低, 进一步影响电池性能。与此同时, 阳极微结构也是影响 DA-SOFCs 性能的重要因素, Kishimoto 等^[100]根据 Ni-孔隙界面面积密度与气体曲折因子等参数建立了片状(Ni/YSZ-F)和板状(Ni/YSZ-V)阳极催化剂微结构-动力学关联模型, 微观结构差异导致相同条件下 Ni/YSZ-V 的氨分解量较 Ni/YSZ-F 提升 3 倍。同时当 H_2 分压增加时, 氨分解速率下降, 从物理模型上验证了 H_2 分压与阳极微结构对 DA-SOFCs 阳极性能的关键调控作用。

2.2 直接氨燃料 P-SOFCs 发展前沿

阳极侧的电催化反应动力学与结构劣化机制是决定 DA-SOFCs 性能的核心要素。当前直接氨燃料 P-SOFCs 的研究围绕三大维度展开: (1) 镍基催化剂本征活性提升; (2) 抗粗化/氮化微结构设计; (3) 氨分解-电化学氧化耦合过程优化。镍基材料凭借仅次于钎的氨分解活性及优异的电子电导率, 成为非贵金属阳极的首选体系, 但其面临高浓度氨冲击下的三重挑战——镍颗粒粗化、亚表面氮化以及氢中毒。解决高浓度氨气引发的阳极劣化问题并提升低温分解效率的主要策略包括阳极改性、阳极催化层构筑与新型电池结构设计。

2.2.1 阳极改性

高活性金属可通过协同调控 N-H 键断裂与 N_2 缔合解离能力来提升阳极催化性能。其中, Fe、Mo、Cr 等高 M-H 结合能金属可加速 N-H 键解离, 而 Pd、Cu、Ir 等则促进 N-N 键缔合解离。Zhang 等^[101]在 Ni-BZCYYb 阳极表面负载 Fe 纳米颗粒形成 FeNi 合金, DFT 计算表明 Fe 可增强 NH_3 吸附并降低 N_2 脱附能垒($\Delta E=0.17$ eV), 有效抑制镍粗化与氮化, 验证了 d 带中心与 NH_3 吸附能力的关系。近期, 该团队^[102]引入微量 Ru 和 Cu 形成 Ru-Cu-Ni 合金, 其表面氮脱附能垒(1.67 eV)较纯 Ni(1.84 eV)显著降低,

证实 Cu 对氮脱附的促进作用。Jeong 等^[103]采用原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)技术在 NiO-BZCYYb 阳极表面均匀修饰 Pd 纳米颗粒, 有效抑制了 Ni_3N 生成, 经 150 次循环的样品在 500 °C 下功率密度达 344.7 mW/cm²(提升 2.15 倍), 且恒流测试中电压衰减率由 17% 降至 2%。

原位出溶技术通过材料设计实现活性组分可控析出与分散, 既抑制了金属颗粒的粗化, 又促进了氧空位的富集, 显著强化了氨分解与界面电荷传输效率, 为提升电极催化性能提供了多重优势。Song 等^[104]开发了 Ni 掺杂 BZCYYb 钙钛矿材料, 通过可控相分离避免了 Ni 颗粒粗化, 保证了氨催化活性。Liu 等^[105]设计的质子导体钙钛矿阳极材料 Ni-Ba($Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}$)_{0.94}Ru_{0.03}Fe_{0.03}O_{3- δ} 经二次氧化还原处理后, RuFe 纳米颗粒密度提升至 137 μm^{-2} , 同时氧空位浓度增加, 显著强化了 NH_3 吸附与界面电荷传输。

通过金属组分协同设计、表面合金化修饰及原位析出纳米结构, 可同步提升催化活性与抗劣化能力, 为高性能 DA-SOFCs 提供有效解决方案。

2.2.2 阳极催化层构筑

为缓解高浓度氨气对阳极的直接侵蚀, 研究人员通过在阳极表面构筑功能性催化层, 可以在提升氨分解效率的同时优化热-化学兼容性。He 等^[106]在 Ni-BZCYYb 阳极表面涂覆 $Sr_2Fe_{1.35}Mo_{0.45}Cu_{0.2}O_{6-\delta}$ (SFMC) 催化层, 其独特的酸性位点可以显著促进 NH_3 裂解动力学。如图 8 所示, SFMC 修饰的管状电池在 650 °C 湿 H_2 与 NH_3 中分别实现了 1.77 和 1.02 W/cm² 的峰值功率密度, 其中 Mo 组分通过调控表面酸性加强了氨气的裂解与解离, 最大限度地减少了高浓度 NH_3 对 Ni 金属陶瓷阳极的破坏性影响。

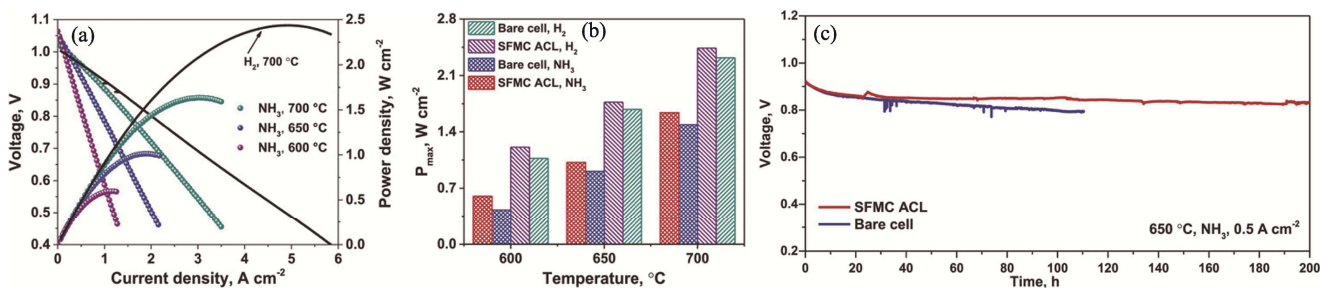


图 8 SFMC 修饰的 P-SOFCs 的电化学性能和耐久性^[106]

Fig. 8 Electrochemical performance and durability of SFMC-modified P-SOFCs^[106]

- (a) Current density versus voltage (j - V) and current density versus power density (j - P) curves of the cell with the SFMC-modified Ni-BZCYYb anode at 600–700 °C using wet H_2 and dry NH_3 as fuels and ambient air as an oxidant; (b) Comparisons on the PPD of the cells with the bare Ni-BZCYYb and SFMC active catalytic layer (ACL) modified Ni-BZCYYb anodes at 600–700 °C in wet H_2 and dry NH_3 ; (c) Operation stabilities of the single cells with the bare Ni-BZCYYb and SFMC-modified Ni-BZCYYb anodes at 650 °C under a current density of 0.5 A/cm² using dry NH_3 as fuel

Lan 等^[107]采用 Fe 催化层修饰 Ni-BZCYYb 阳极, 700 °C 下功率密度达 585.05 mW/cm², 提升了 26.2%。这得益于 Fe 的高 M-N 结合能, 强化了 NH₃ 吸附与 N₂ 脱附, 优化了氨分解动力学。然而, Fe 催化层在运行 300 h 后因生成 Fe_xN 及颗粒团聚导致孔隙率下降。Fe 催化层可短期提升 DA-SOFCs 初始性能, 但长期运行中材料发生退化, 限制了其实际应用。Liang 等^[108]利用 Pr_{0.6}Sr_{0.4}(Co_{0.2}Fe_{0.8})_{0.85}Ru_{0.15}O_{3-δ} 催化层原位析出 CoFeRu 合金纳米颗粒, 仅用少量的 Ru 组分优化了氮脱附路径, 提升了催化效率与抗氮化能力, 同时纳米颗粒分布均匀, 延长了催化剂寿命。

当前研究揭示催化层设计需协同以下要素: (1)精准调控活性位点的 NH₃ 吸附/脱附平衡; (2)抑制高温下金属氮化与颗粒粗化; (3)匹配质子导体电解质的界面特性。通过开发 Ru/Fe 等多元合金体系, 优化催化剂稳定性以及与电池界面的相容性, 有望实现高效 DA-SOFCs 的工程化应用。

2.2.3 新型电池结构设计

在电池结构上, SOFCs 主要划分为平板式与管式, 管状电池凭借其独特的几何构型, 展现出氨燃料电池商业化应用的显著潜力。一方面, 金属陶瓷骨架与催化剂的三维互锁结构可强化机械稳定性与热循环耐受性; 另一方面, 管式构型便于模块化堆

叠, 为系统集成提供工程便利。Liu 等^[109]开发了管式双环电流收集系统, 并在阳极表面的嵌入式催化反应器中采用了 Ru/Al₂O₃ 催化剂, 通过局域化氨分解反应抑制镍基体的氮化腐蚀, 使电池在长期运行中保持结构完整性, 反应器如图 9(a)所示。

针对氨燃料传质效率与反应动力学瓶颈, Dang 等^[110]提出网格辅助相变-真空浸渍联用策略(图 9(b))。首先通过相变诱导形成树突状微通道网络, 随后将 Ru-GDC 纳米纤维催化剂精准填充至微通道内, 构建分级多孔反应界面。该设计实现了氨分解产物(H₂)的定向传输与快速扩散, 使电池 PPD 提升约 40%, 并在 100 h 恒流测试中保持电压衰减率低于 3%, 显著优于传统平板式结构。此类微纳尺度反应器与宏观管式架构的协同设计, 为开发高稳定性 DAFCs 提供了新范式。

3 结论

全球工业化与数字化进程的加速演进, 正推动能源体系向低碳化与零碳化方向深度转型。面对传统化石能源的资源约束与环境压力, 以可再生碳氢燃料和绿氨为代表的低碳/零碳能源载体展现出显著优势。相较传统化石燃料 30%~40%的发电效率,

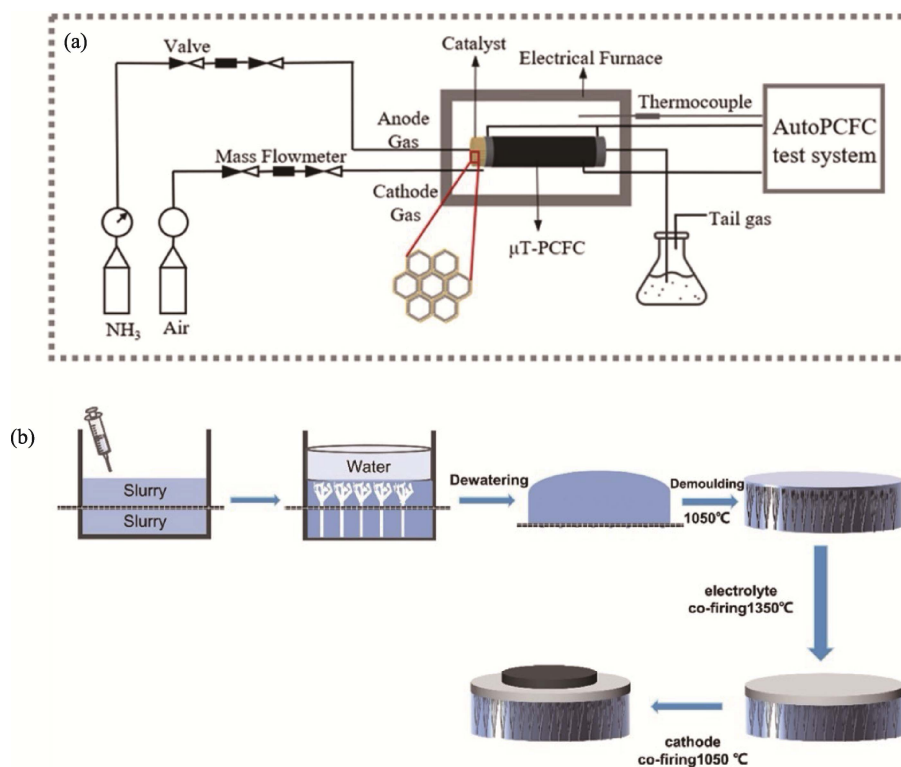


图 9 新型 DA-SOFCs 结构设计方案^[109-110]

Fig. 9 Novel structural design schemes for DA-SOFCs^[109-110]
(a) Test schematic diagram of tubular catalyst embedded P-SOFCs^[109]; (b) Illustration of the cell anode preparation using the grid-assisted phase transformation method^[110]

碳氢/氨燃料通过 P-SOFCs 实现直接电化学反应, 突破了卡诺循环限制, 将系统综合效率提升至 60%~85%。P-SOFCs 具有独特的质子传导机制以及较低的工作温度, 优化了泛氢燃料氧化的反应路径, 避免了副产物(NO_x)的生成, 抑制了阳极 Ni 颗粒烧结, 在碳氢燃料与氨燃料的应用中展现出独特优势。然而泛氢燃料 P-SOFCs 依然存在的几个核心问题限制了其商业应用: (1) 质子导体电解质材料稳定性差、大面积单体制造工艺复杂以及界面兼容性差等; (2) 高浓度泛氢燃料对阳极催化剂的劣化; (3) 由于燃料的内重整和 P-SOFCs 独特的反应机理, 泛氢燃料 P-SOFCs 在电堆水/热管理等系统集成上仍面临多维度挑战。

本文针对泛氢燃料 P-SOFCs 材料劣化问题, 总结了泛氢燃料电池运行原理和劣化表征方法, 阐述了泛氢燃料电池性能的劣化机制, 剖析了影响燃料热分解与电化学反应性能的关键因素。从当前前沿泛氢燃料电池材料创新、反应器集成、表征手段等角度出发, 为实现商业化应用, 泛氢燃料 P-SOFCs 在应对电池劣化方面仍需做以下优化和探索: (1) 发展先进高温非破坏性原位检测手段, 探查泛氢燃料在不同材料上的劣化机理, 建立阳极/催化剂材料构效关系, 加速阳极/催化剂材料迭代; (2) 结合机器学习对电池组件材料进行高通量筛选, 根据理论计算完成新型电池组件材料的设计与优化; (3) 开发新型阳极-电解质-催化层界面调控策略, 实现催化-电氧化的耦合集成。

参考文献:

- [1] KOVAČ A, PARANOS M, MARCIUŠ D. Hydrogen in energy transition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(16): 10016.
- [2] ALLAHVERDYAN A E, HOVHANNISYAN K V, MELKIKH A V, *et al.* Carnot cycle at finite power: attainability of maximal efficiency. *Physical Review Letters*, 2013, **111**(5): 050601.
- [3] FAYYAZBAKHS A, BELL M L, ZHU X, *et al.* Engine emissions with air pollutants and greenhouse gases and their control technologies. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **376**: 134260.
- [4] WANG Z, DONG B, WANG Y, *et al.* Analysis and evaluation of fuel cell technologies for sustainable ship power: energy efficiency and environmental impact. *Energy Conversion and Management*, 2024, **21**: 100482.
- [5] TUOFU H, CHANGHAO H, QINGYUN H, *et al.* A coordination analysis of stakeholder interests on the new subsidy policy of hydrogen fuel cell vehicles in China: from the perspective of the evolutionary game theory. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(58): 24493.
- [6] HASSAN Q, HSU C Y, MOUNICH K, *et al.* Enhancing smart grid integrated renewable distributed generation capacities: implications for sustainable energy transformation. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2024, **66**: 103793.
- [7] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: decade of progress, future perspectives and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(54): 27643.
- [8] WEBER A. Fuel flexibility of solid oxide fuel cells. *Fuel Cells*, 2021, **21**(5): 440.
- [9] ZHANG D, WANG Z, CUI D, *et al.* Thermodynamic and electrochemical performance coupling analysis of single ammonia-fueled tubular solid oxide fuel cell toward low operating temperatures. *Journal of Power Sources*, 2024, **623**: 235362.
- [10] ABDELKAREEM M A, ELSAID K, WILBERFORCE T, *et al.* Environmental aspects of fuel cells: a review. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**: 141803.
- [11] ZHANG W, HU Y H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: from materials to devices. *Energy Science & Engineering*, 2021, **9**(7): 984.
- [12] IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, *et al.* Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics*, 1981, **3/4**: 359.
- [13] IWAHARA H, UCHIDA H, TANAKA S. High temperature type proton conductor based on SrCeO_3 and its application to solid electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics*, 1983, **9/10**: 1021.
- [14] KREUER K D. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 1999, **125**(1): 285.
- [15] VIGNESH D, SONU B K, ROUT E. Factors constituting proton trapping in BaCeO_3 and BaZrO_3 perovskite proton conductors in fuel cell technology: a review. *Energy & Fuels*, 2022, **36**(14): 7219.
- [16] RASAKI S A, LIU C, LAO C, *et al.* A review of current performance of rare earth metal-doped barium zirconate perovskite: the promising electrode and electrolyte material for the protonic ceramic fuel cells. *Progress in Solid State Chemistry*, 2021, **63**: 100325.
- [17] WANG M, SU C, ZHU Z, *et al.* Composite cathodes for protonic ceramic fuel cells: rationales and materials. *Composites Part B: Engineering*, 2022, **238**: 109881.
- [18] WANG B, LI T, GONG F, *et al.* Ammonia as a green energy carrier: electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review. *Fuel Processing Technology*, 2022, **235**: 107380.
- [19] ZHAO Y, MAO Y, ZHANG W, *et al.* Reviews on the effects of contaminations and research methodologies for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(43): 23174.
- [20] FERGUSON K, DUBOIS A, ALBRECHT K, *et al.* High performance protonic ceramic fuel cell systems for distributed power generation. *Energy Conversion and Management*, 2021, **248**: 114763.
- [21] GUILBERT D, VITALE G. Hydrogen as a clean and sustainable energy vector for global transition from fossil-based to zero-carbon. *Clean Technologies*, 2021, **3**(4): 881.
- [22] BORETTI A. There are hydrogen production pathways with better than green hydrogen economic and environmental costs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(46): 23988.
- [23] EL-ADAWY M, DALHA I B, ISMAEL M A, *et al.* Review of sustainable hydrogen energy processes: production, storage, transportation, and color-coded classifications. *Energy & Fuels*, 2024, **38**(23): 22686.
- [24] AZIZ M, WIJAYANTA A T, NANDIYANTO A B D. Ammonia as effective hydrogen storage: a review on production, storage and utilization. *Energies*, 2020, **13**(12): 3062.
- [25] HUI Y, WANG M, GUO S, *et al.* Comprehensive review of development and applications of hydrogen energy technologies in China for carbon neutrality: technology advances and challenges. *Energy Conversion and Management*, 2024, **315**: 118776.
- [26] LIU H, CLAUSEN L R, WANG L, *et al.* Pathway toward

- cost-effective green hydrogen production by solid oxide electrolyzer. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(5): 2090.
- [27] MEGÍA P J, VIZCAÍNO A J, CALLES J A, *et al.* Hydrogen production technologies: from fossil fuels toward renewable sources. A mini review. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(20): 16403.
- [28] RONG H, ZHAO D, BECKER S, *et al.* Entropy production and thermodynamics exergy investigation on an ammonia-methane fueled micro-combustor with porous medium for thermophotovoltaic applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **49**: 384.
- [29] MONTAZERINEJAD H, EICKER U. Recent development of heat and power generation using renewable fuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **165**: 112578.
- [30] WANG B, GUPTA R, BEI L, *et al.* A review on gasification of municipal solid waste (MSW): syngas production, tar formation, mineral transformation and industrial challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(69): 26676.
- [31] RAVINDRAN M X Y, ASIKIN-MIJAN N, ABDULKAREEM-ALSULTAN G, *et al.* A review of carbon-based catalyst for production of renewable hydrocarbon rich fuel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(2): 112330.
- [32] YE Z B, ZOU G C, WU Q W, *et al.* Preparation and performances of tubular cone-shaped anode-supported segmented-in-series direct carbon solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(7): 819.
- [33] DUAN C, KEE R J, ZHU H, *et al.* Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. *Nature*, 2018, **557**(7704): 217.
- [34] MOGENSEN M, KAMMER K. Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 2003, **33**: 321.
- [35] YANG H, HAN C, LI W, *et al.* Experimental evaluation of SOFC fuel adaptability and power generation performance based on MSR. *Fuel Processing Technology*, 2023, **250**: 107919.
- [36] LEI F, GU Y, ASHAR A, *et al.* Integrated autothermal reformer, heat exchanger and solid oxide fuel cell in single-stack for aircraft gas-turbine applications. *ECS Meeting Abstracts*, 2024, **MA2024-02**(48): 3340.
- [37] HAO N H, KIM Y, LEE K, *et al.* High performance of direct ethanol-fueled protonic ceramic fuel cells via ethanol steam reforming using non-noble metal catalysts. *Electrochimica Acta*, 2024, **481**: 143994.
- [38] WANG C, LIAO M, JIANG Z, *et al.* Sorption-enhanced propane partial oxidation hydrogen production for solid oxide fuel cell (SOFC) applications. *Energy*, 2022, **247**: 123463.
- [39] KUTERBEKOV K A, NIKONOV A V, BEKMYRZA K Z, *et al.* Classification of solid oxide fuel cells. *Nanomaterials*, 2022, **12**(7): 1059.
- [40] QIU P, SUN S, YANG X, *et al.* A review on anode on-cell catalyst reforming layer for direct methane solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(49): 25208.
- [41] BAHARUDIN L, RAHMAT N, OTHMAN N H, *et al.* Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: a review. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, **61**: 102050.
- [42] HONG K, SUTANTO S N, LEE J A, *et al.* Ni-based bimetallic nano-catalysts anchored on BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} for internal steam reforming of methane in a low-temperature proton-conducting ceramic fuel cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(10): 6139.
- [43] SHISHKIN M, ZIEGLER T. Direct modeling of the electrochemistry in the three-phase boundary of solid oxide fuel cell anodes by density functional theory: a critical overview. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(5): 1798.
- [44] GALEA N M, KNAPP D, ZIEGLER T. Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: suggestions for coke reduction. *Journal of Catalysis*, 2007, **247**(1): 20.
- [45] OLMOS-ASAR J A, MONACHINO E, DRI C, *et al.* CO on supported Cu nanoclusters: coverage and finite size contributions to the formation of carbide via the Boudouard process. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(5): 2719.
- [46] SKABELUND B B, MILCAREK R J. Review of thermal partial oxidation reforming with integrated solid oxide fuel cell power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **168**: 112852.
- [47] SHABRI H A, OTHMAN M H D, MOHAMED M A, *et al.* Recent progress in metal-ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: a review. *Fuel Processing Technology*, 2021, **212**: 106626.
- [48] MOSEENKOV S I, KUZNETSOV V L, ZOLOTAREV N A, *et al.* Investigation of amorphous carbon in nanostructured carbon materials (a comparative study by TEM, XPS, Raman spectroscopy and XRD). *Materials*, 2023, **16**(3): 1112.
- [49] YAO D, WU C, YANG H, *et al.* Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of waste plastics on Ni-Fe bimetallic catalyst. *Energy Conversion and Management*, 2017, **148**: 692.
- [50] JIAO Z, SHIKAZONO N, KASAGI N. Study on degradation of solid oxide fuel cell anode by using pure nickel electrode. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(20): 8366.
- [51] KUHN J, KESLER O. Method for *in situ* carbon deposition measurement for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 430.
- [52] DYUKOV V G, NEPIJKO S A. Chapter four - progress in determining of compound composition by BSE imaging in a SEM and the relevant detector disadvantages//HYTCH M, HAWKES P W. Advances in imaging and electron physics. Amsterdam: Elsevier, 2020, **215**: 107.
- [53] BROWN H G, D'ALFONSO A J, ALLEN L J. Secondary electron imaging at atomic resolution using a focused coherent electron probe. *Physical Review B*, 2013, **87**(5): 054102.
- [54] DEWA M, ELHARATI M A, HUSSAIN A M, *et al.* Metal-supported solid oxide fuel cell system with infiltrated reforming catalyst layer for direct ethanol feed operation. *Journal of Power Sources*, 2022, **541**: 231625.
- [55] DUDEK M, TOMCZYK P, SOCHA R, *et al.* Biomass fuels for direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, **8**(3): 3229.
- [56] NEOFYTIDIS C, DRACOPOULOS V, NEOPHYTIDES S G, *et al.* Electrocatalytic performance and carbon tolerance of ternary Au-Mo-Ni/GDC SOFC anodes under CH₄-rich internal steam reforming conditions. *Catalysis Today*, 2018, **310**: 157.
- [57] GONG Y, PATEL R L, LIANG X, *et al.* Atomic layer deposition functionalized composite SOFC cathode La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}-Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}: enhanced long-term stability. *Chemistry of Materials*, 2013, **25**(21): 4224.
- [58] PAN J L, MA G J, SONG L M, *et al.* High stability/catalytic activity Co-based perovskite as SOFC anode: *in-situ* preparation by fuel reducing method. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(8): 911.
- [59] SUN C, SU R, CHEN J, *et al.* Carbon formation mechanism of C₂H₂ in Ni-based catalysts revealed by *in situ* electron microscopy and molecular dynamics simulations. *ACS Omega*, 2019, **4**(5): 8413.
- [60] YOU X, WANG X, MA Y, *et al.* Ni-Co/Al₂O₃ bimetallic catalysts

- for CH₄ steam reforming: elucidating the role of Co for improving coke resistance. *ChemCatChem*, 2014, **6**(12): 3377.
- [61] XIAO H, ZHU L, LI S, *et al.* Influence of pyrolysis temperature on carbon deposition from the perspective of volatile evolution during the *ex-situ* pyrolysis-catalysis of plastic. *Combustion and Flame*, 2024, **265**: 113480.
- [62] HUANG Y, LI X, ZHANG Q, *et al.* Carbon deposition behaviors in dry reforming of CH₄ at elevated pressures over Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO catalysts. *Fuel*, 2022, **310**: 122449.
- [63] LI X, BLINN K, CHEN D, *et al.* *In situ* and surface-enhanced Raman spectroscopy study of electrode materials in solid oxide fuel cells. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, **1**(3): 433.
- [64] DRESSELHAUS M S, JORIO A, HOFMANN M, *et al.* Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 2010, **10**(3): 751.
- [65] DRASBÆK D B, WELANDER M M, TRAULSEN M L, *et al.* *Operando* characterization of metallic and bimetallic electrocatalysts for SOFC fuel electrodes operating under internal methane reforming conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(10): 5550.
- [66] STILES P L, DIERINGER J A, SHAH N C, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, **1**: 601.
- [67] LI X, LEE J P, BLINN K S, *et al.* High-temperature surface enhanced Raman spectroscopy for *in situ* study of solid oxide fuel cell materials. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(1): 306.
- [68] SASAKI K, TERAOKA Y. Equilibria in fuel cell gases: II. The C-H-O ternary diagrams. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150**(7): A885.
- [69] KIM S, KIM C, LEE J H, *et al.* Tailoring Ni-based catalyst by alloying with transition metals (M=Ni, Co, Cu, and Fe) for direct hydrocarbon utilization of energy conversion devices. *Electrochimica Acta*, 2017, **225**: 399.
- [70] ZHANG W, WEI J, YIN F, *et al.* Recent advances in carbon-resistant anodes for solid oxide fuel cells. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, **7**(10): 1943.
- [71] BABAKOUHI R, ALAVI S M, REZAEI M, *et al.* Hydrogen production through combined dry reforming and partial oxidation of methane over the Ni/Al₂O₃-CeO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **60**: 503.
- [72] GUO Z, CHEN T, LI X, *et al.* Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst for partial oxidation reforming of low concentration coal bed methane and its application on SOFC. *Fuel*, 2024, **378**: 132857.
- [73] GUTTA N, VELISOJU V K, TARDIO J, *et al.* CH₄ cracking over the Cu-Ni/Al-MCM-41 catalyst for the simultaneous production of H₂ and highly ordered graphitic carbon nanofibers. *Energy & Fuels*, 2019, **33**(12): 12656.
- [74] NIE S, XIANG Y, WU L, *et al.* Active learning guided discovery of high entropy oxides featuring high H₂-production. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, **146**(43): 29325.
- [75] NIE H, LIU Z, XIAO M, *et al.* Recent advances and challenges in perovskite-based protonic ceramic electrolytes: design strategies and fabrication innovations. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(10): 2416651.
- [76] CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y, *et al.* Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells. *Nature Energy*, 2018, **3**(3): 202.
- [77] MURPHY R, ZHOU Y, ZHANG L, *et al.* A new family of proton-conducting electrolytes for reversible solid oxide cells: BaHf_{1-x}Ce_{0.8-x}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(35): 2002265.
- [78] CHOI S M, LEE J H, AN H, *et al.* Fabrication of anode-supported protonic ceramic fuel cell with Ba(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{3-δ}-Ba(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{3-δ} dual-layer electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(24): 12812.
- [79] LUO Z, HU X, ZHOU Y, *et al.* Harnessing high-throughput computational methods to accelerate the discovery of optimal proton conductors for high-performance and durable protonic ceramic electrochemical cells. *Advanced Materials*, 2024, **36**(18): 2311159.
- [80] CHENG P C, LEE S W, LEE K R, *et al.* Carbon resistant Ni_{1-x}Cu_x-BCZY anode for methane-fed protonic ceramic fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(30): 11455.
- [81] WANG J, ZHANG D, LIU T, *et al.* Self-assembled FeRu bimetallic nanocatalysts for efficient and durable mutual CO-CO₂ conversion in a reversible solid oxide electrochemical cell. *Science China Materials*, 2024, **67**(5): 1471.
- [82] LUO Y, CHANG X, WANG J, *et al.* Precise regulation of *in situ* exsolution components of nanoparticles for constructing active interfaces toward carbon dioxide reduction. *ACS Nano*, 2025, **19**(1): 1463.
- [83] HONG K, CHOI M, BAE Y, *et al.* Direct methane protonic ceramic fuel cells with self-assembled Ni-Rh bimetallic catalyst. *Nature Communications*, 2023, **14**: 7485.
- [84] WANG A, LI T, WANG X, *et al.* Enhanced stability of a direct-methane and carbon dioxide protonic ceramic fuel cell with a PrCrO₃ based reforming layer. *Ceramics International*, 2023, **49**(15): 25240.
- [85] AWAD O I, ZHOU B, HARRATH K, *et al.* Characteristics of NH₃/H₂ blend as carbon-free fuels: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(96): 38077.
- [86] JIAO F, XU B. Electrochemical ammonia synthesis and ammonia fuel cells. *Advanced Materials*, 2019, **31**(31): 1805173.
- [87] DUAN X, JI J, QIAN G, *et al.* Ammonia decomposition on Fe(110), Co(111) and Ni(111) surfaces: a density functional theory study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **357**: 81.
- [88] SCHÜTH F, PALKOVITS R, SCHLÖGL R, *et al.* Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: catalysts for ammonia decomposition. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6278.
- [89] WU H, LIU C, GUO W. Computational screening of bimetallic catalysts: application to ammonia decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, **126**(1): 192.
- [90] SAIDI W A, SHADID W, VESER G. Optimization of high-entropy alloy catalyst for ammonia decomposition and ammonia synthesis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12**(21): 5185.
- [91] PAN C J, TSAI M C, SU W N, *et al.* Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **74**: 154.
- [92] OKURA K, OKANISHI T, MUROYAMA H, *et al.* Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on-site generation of hydrogen. *ChemCatChem*, 2016, **8**(18): 2988.
- [93] OKURA K, MIYAZAKI K, MUROYAMA H, *et al.* Ammonia decomposition over Ni catalysts supported on perovskite-type oxides for the on-site generation of hydrogen. *RSC Advances*, 2018, **8**(56): 32102.
- [94] LI X, CHEN J, HUANG Y, *et al.* Performance-enhanced direct ammonia protonic ceramic fuel cells using CeO₂-supported Ni and Ru catalyst layer. *Frontiers in Energy*, 2024, **18**(6): 875.
- [95] ZHAO X, TENG Q, TAO H, *et al.* FeCo alloy-decorated proton-conducting perovskite oxide as an efficient and low-cost ammonia decomposition catalyst. *Catalysts*, 2024, **14**(12): 850.
- [96] 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. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(13): 7406.

- [97] LEE H, KIM J, BAEK J, *et al.* Effects of water on the degradations in the Ni-YSZ anode of the direct ammonia solid oxide fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154764.
- [98] SINGH V, MUROYAMA H, MATSUI T, *et al.* Influence of cell design on the performance of direct ammonia-fueled solid oxide fuel cell: anode- vs. electrolyte-supported cell. *ECS Transactions*, 2017, **78(1)**: 2527.
- [99] YUN J, XIONG G, KIM S, *et al.* Understanding direct-ammonia protonic ceramic fuel cells: high-performance in the absence of precious metal catalysts. *ACS Energy Letters*, 2024, **9(11)**: 5520.
- [100] KISHIMOTO M, FURUKAWA N, KUME T, *et al.* Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(4)**: 2370.
- [101] ZHANG H, ZHOU Y, PEI K, *et al.* An efficient and durable anode for ammonia protonic ceramic fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15(1)**: 287.
- [102] ZHANG H, XU K, XU Y, *et al.* *In situ* formed catalysts for active, durable, and thermally stable ammonia protonic ceramic fuel cells at 550 °C. *Energy & Environmental Science*, 2024, **17(10)**: 3433.
- [103] JEONG H J, CHANG W, SEO B G, *et al.* High-performance ammonia protonic ceramic fuel cells using a Pd inter-catalyst. *Small*, 2023, **19(22)**: 2208149.
- [104] SONG Y, CHEN J, YANG M, *et al.* Realizing simultaneous detrimental reactions suppression and multiple benefits generation from nickel doping toward improved protonic ceramic fuel cell performance. *Small*, 2022, **18(16)**: 2200450.
- [105] LIU Z, DI H, LIU D, *et al.* Boosting ammonia-fueled protonic ceramic fuel cells with RuFe nanoparticle exsolution: enhanced performance via secondary redox treatment. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(15)**: 2420214.
- [106] HE F, HOU M, DU Z, *et al.* Self-construction of efficient interfaces ensures high-performance direct ammonia protonic ceramic fuel cells. *Advanced Materials*, 2023, **35(42)**: 2304957.
- [107] LAN H, CHU J, CHEN X, *et al.* Effect of increasing Fe catalytic decomposition layer of ammonia on the performance and stability of ammonia electrode. *Journal of Power Sources*, 2024, **593**: 233987.
- [108] LIANG M, SONG Y, XIONG B, *et al.* *In situ* exsolved CoFeRu alloy decorated perovskite as an anode catalyst layer for high-performance direct-ammonia protonic ceramic fuel cells. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34(48)**: 2408756.
- [109] LIU Y, JIAN J, XU X, *et al.* An anode-supported tubular proton conductor fuel cell with an inner ceramic ammonia cracking component. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2025, **22(2)**: e14969.
- [110] DANG H, SONG L, SHI G. Efficient ammonia conversion in proton conducting fuel cells: combined application of dendritic anodes and nanofiber catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **85**: 715.