

# 基于液态金属阳极的固体氧化物燃料电池碳基燃料转化与利用

谷鑫<sup>1</sup>, 蒋一东<sup>2</sup>, 史翊翔<sup>1</sup>, 蔡宁生<sup>1</sup>

(1.清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 2.福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350108)

**摘要:** 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 因其高发电效率、高燃料适应性、低排放优势备受关注。然而, 现有 SOFC 采用固态阳极, 直接供给碳或碳氢化合物等复杂燃料将导致电极内燃料输运困难、结焦、积碳、毒化等问题, 一直是研究人员持续攻关的重要挑战。液态金属阳极是一类新型 SOFC 阳极, 因其液态自修复属性而具有抗结焦积碳等特性, 可实现碳与碳氢化合物燃料的快速稳定转化。本文首先对液态金属阳极的运行原理进行了简要介绍, 并针对现有的几类常见液态金属电极的反应特性进行了总结, 其中在 SOFC 常规运行温度 (700~800 °C) 下, 液态锑阳极对应的金属氧化物为液态, 可以通过密度作用下的自然对流实现电极内部氧的高效输运, 具有良好的反应特性, 是目前转化各类碳基燃料最具潜力的液态金属电极。因此, 本文重点归纳了固态碳燃料与各类碳氢燃料在液态锑阳极中的转化机制, 并对液态金属阳极的催化作用与杂质耐受特性分别进行了综述。最后, 面向液态金属阳极中金属-金属氧化物自循环造成的理论效率损失, 本文通过热力学计算提出了一种基于液态金属阳极的自热重整策略, 在此基础上将液态金属阳极 SOFC 作为一种气电联产的“电化学重整器”, 并将反应生成的 H<sub>2</sub>、CO 等简单气体小分子通入下游传统 SOFC 中, 实现能量的梯级利用, 有望发展一种燃料适应性广、能量效率高的综合性发电技术。

**关键词:** 液态金属阳极; 固体氧化物燃料电池; 碳; 碳氢燃料; 能量效率

**中图分类号:** TQ53; TK114 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)02-0015-15

## Carbon-based fuel conversion and utilization in liquid metal anode solid oxide fuel cells

GU Xin<sup>1</sup>, JIANG Yidong<sup>2</sup>, SHI Yixiang<sup>1</sup>, CAI Ningsheng<sup>1</sup>

(1. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**Abstract:** Solid oxide fuel cells (SOFCs) have attracted much attention in the area of power generation due to their high energy efficiency and low pollution emissions. However, when complex fuels such as carbon or hydrocarbons are used directly, traditional SOFCs with solid anodes face challenges such as poor fuel transportation, coking and carbon deposition in anode, which has always been a critical issue that researchers continue to tackle. Liquid metal anode (LMA) is a new type of SOFC anode with self-repairing and anti-coking and carbon deposition properties, which exhibits obvious advantages in the conversion of carbon and hydrocarbon fuels. This paper first briefly introduces the operating principle of liquid metal anodes, then the reaction characteristics of several common types of existing liquid metal electrodes are summarized. Among them, the metal oxide corresponding to the liquid antimony anode is in a liquid state at the conventional operating temperature of SOFC (700~800 °C), which allows for efficient oxygen transport within the electrode through natural convection driven by density differences. Therefore, the liquid antimony anode exhibits excellent reaction characteristics,

收稿日期: 2025-01-02; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.QZ25010201

基金项目: 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流资助项目(22361142836); 国家自然科学基金联合基金资助项目(U22B2071)

作者简介: 谷鑫(2000—), 男, 河北石家庄人, 博士研究生。E-mail: gux21@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者: 蒋一东(1996—), 男, 广西柳州人, 副教授, 博士。E-mail: jyd@fzu.edu.cn

引用格式: 谷鑫, 蒋一东, 史翊翔, 等. 基于液态金属阳极的固体氧化物燃料电池碳基燃料转化与利用 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 15-29.

GU Xin, JIANG Yidong, SHI Yixiang, et al. Carbon-based fuel conversion and utilization in liquid metal anode solid oxide fuel cells [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 15-29.



which is the most promising liquid metal electrode for converting various carbon-based fuels. Then, the conversion mechanism of solid carbon fuels and various types of hydrocarbon fuels in liquid antimony anodes is summarized, and the catalytic effect and impurity tolerance characteristics of liquid metal anodes is reviewed. Finally, considering that the metal-metal oxide self-circulation in the liquid metal anode will cause theoretical efficiency loss, this paper conducts theoretical calculations and proposes an autothermal reforming strategy based on liquid metal anodes. Based on this, the liquid metal anode SOFC is conceptualized as an "electrochemical reformer" for combined gas and electricity production, then the generated  $H_2$  and  $CO$  are introduced into a downstream conventional SOFC, enabling the cascade utilization of energy. This approach holds promise for developing a comprehensive power generation technology with wide fuel adaptability and high energy efficiency.

**Key words:** Liquid metal anode; solid oxide fuel cell; carbon; hydrocarbon fuel; energy efficiency

## 0 引言

在当今能源紧张与环境挑战日益严峻的背景下,迫切需要发展高效且清洁环保的发电技术。燃料电池具有发电效率高、污染物近零排放等优势,相较传统火力发电技术具有明显优势。燃料电池可以突破卡诺循环的热力学效率限制,将燃料化学能直接转化为电能,从而大幅提升发电效率<sup>[1-2]</sup>。更为关键的是,燃料电池在运行过程中无噪音产生,并且不会排放氮氧化物和颗粒物等污染物,空气-燃料双室运行使阳极  $CO_2$  自然富集,天然具有碳捕集、利用和储存 (CCUS) 的特性,是真正意义上的绿色发电技术<sup>[3-4]</sup>。此外,燃料电池内部不存在活动部件,可极大延长其使用寿命<sup>[5]</sup>。上述优势为燃料电池发电产业的持续发展提供了坚实有力的技术支撑,对推动能源领域的绿色转型具有重要意义。

在过去的数十年里,研究者对多种类型的燃料电池开展了深入研究,其中包括质子交换膜燃料电池 (PEMFC)<sup>[6-7]</sup>、碱性燃料电池 (AFC)<sup>[8]</sup>、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)<sup>[9-10]</sup> 以及固体氧化物燃料电池 (SOFC)<sup>[11-12]</sup>。在这些电池类型中,SOFC 因其燃料适应性广泛和发电效率高的特点,在燃料电池发电领域展现出明显优势<sup>[13]</sup>。SOFC 主要由阳极、阴极以及固体氧化物电解质 3 部分构成。其运行过程中,氧气在阴极侧发生还原反应转化为氧离子,并通过固态氧离子导体迁移至阳极侧;与此同时,燃料在阳极与氧离子发生电化学氧化反应并释放电子,进而产生电能<sup>[14]</sup>。SOFC 是目前运行温度最高的一类燃料电池,其通常运行在  $600 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$  下,可以显著改善电极反应动力学<sup>[15]</sup>,并且可以大幅提升其燃料适应性,适配多种类型的燃料,如煤、生物质等固态燃料<sup>[16-17]</sup>,油、酒精等液态燃料<sup>[18-19]</sup> 以及氨、天然气、合成气等气态燃料<sup>[20-22]</sup>。相比之下,PEMFC 和 AFC 只能使用高纯度氢气作为燃料<sup>[6]</sup>。此外,由于 SOFC 无需使用腐蚀性的熔融碳酸盐或昂贵的贵金属催化剂,不仅有效降低了其生产成本,还显著延长了其运行寿命<sup>[11,23]</sup>,进一

步提升了其在能源领域的应用价值和竞争力。因此,基于 SOFC 实现煤炭、煤油、生物质等多种燃料的高效发电已经成为当前能源领域的前沿研究热点。

## 1 固态阳极 SOFC 中碳与烃类燃料转化

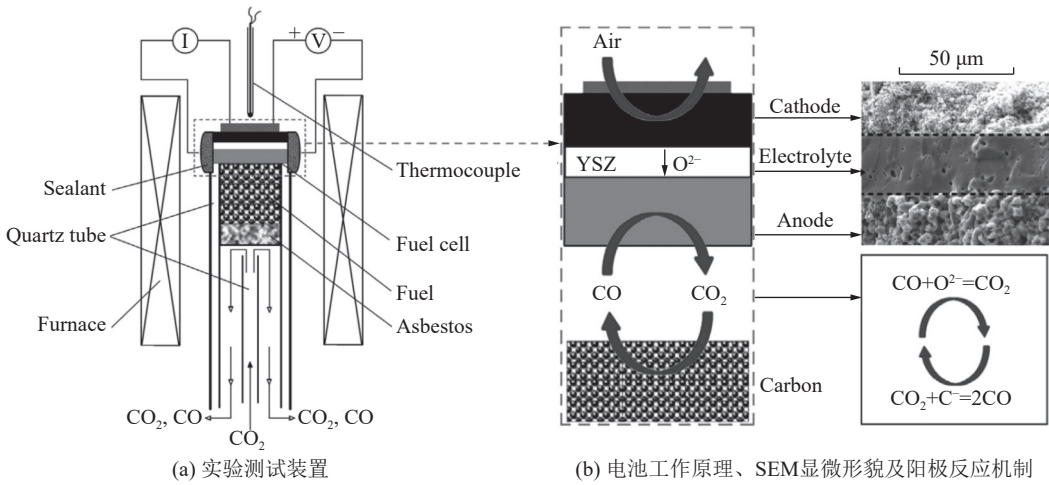
### 1.1 固态阳极 SOFC

基于固态阳极的直接碳 SOFC 结构与工作原理如图 1 所示。由于碳燃料在固态阳极内部输运困难,且固-固反应点位受限,因此难以直接在固态阳极中实现高效电化学转化。针对该问题,目前研究者首先通过 Boudouard 式 (1) 将固态碳燃料气化为  $CO$ ,然后  $CO$  通过扩散进入多孔固态阳极中参与电化学反应对外输出电能<sup>[25]</sup>。



Boudouard 气化反应装置与 SOFC 可以直接耦合在同一个反应器中,因此可以被视为直接碳燃料电池,但由于  $CO$  作为 SOFC 的反应物需要通过式 (1) 来生成,SOFC 的电化学性能与 Boudouard 反应速率密切相关。目前研究者通常通过在碳燃料中担载各类催化剂<sup>[26]</sup>,或对燃料进行预处理<sup>[24]</sup>,以提升其反应速率与碳燃料转化率。华南理工大学 CAI 等<sup>[27]</sup>在活性炭上担载  $CaO$  催化剂,有效提升了式 (1) 中  $CO$  的产生速率,将直接碳燃料电池功率密度由  $258 \text{ mW/cm}^2$  提升至  $373 \text{ mW/cm}^2$ 。南京工业大学 JIAO 等<sup>[24]</sup>提出对工业煤焦进行碱处理,以提升 Boudouard 反应速率,实验结果表明,碱处理后的煤焦反应活性大幅提升,因此阳极腔室内  $CO$  分压升高,电池 OCV 提升约 50%,并且与未处理的煤焦相比,电池峰值功率密度由  $62 \text{ mW/cm}^2$  大幅提升至  $220 \text{ mW/cm}^2$ 。

Boudouard 气化反应速率同样与碳燃料种类密切相关。华南理工大学重点针对各类碳燃料,包括褐煤<sup>[28]</sup>、工业焦炭<sup>[29]</sup>、棉花秸秆生物炭<sup>[30]</sup>、稻壳生物炭<sup>[31]</sup>、麦秸秆碳<sup>[32]</sup>、玉米芯碳、甘蔗渣碳<sup>[33]</sup> 等燃料开展了相关测试,阐明了不同碳燃料供应下 SOFC 的电化学特性。GU 等<sup>[30]</sup>以棉花秸秆生物炭

图 1 固态电极直接碳燃料电池<sup>[24]</sup>Fig. 1 Solid electrode direct carbon fuel cell<sup>[24]</sup>

作为燃料，其中的 K 和 Ca 元素天然可以作为 Boudouard 气化反应的催化剂促进碳燃料向 CO 转化，电池在 850 °C 下峰值功率密度达到 900 mW/cm<sup>2</sup>。此外，华南理工大学也在直接生物质碳燃料电池的组堆工作方面开展研究<sup>[34]</sup>，构建了 12 电池电堆，以活性炭和紫荆树枝木为燃料在 800 °C 下实现了 13.1 W 峰值功率。

对于固态电极直接碳 SOFC，如何实现碳燃料的高效连续进给是核心难题之一。传统的阳极支撑管式电池构型中，碳燃料需要被预先填充在管内<sup>[35]</sup>，但是随着碳燃料逐渐被消耗，CO 的产生速率逐渐下降，导致电池工作电压快速降低<sup>[36-38]</sup>。针对这一问题，上海硅酸盐研究所 ZHOU 等<sup>[39]</sup>提出了一种阴极支撑管式直接碳燃料电池，将电池的阳极暴露在外侧，从而可以在管外供给碳燃料，有利于直接碳 SOFC 的燃料连续供给。

传统固态阳极 SOFC 在使用丙烷、柴油燃料时也采用了与直接碳 SOFC 类似的燃料预处理策略<sup>[40]</sup>，将 SOFC 与水蒸气重整器<sup>[41-42]</sup>或催化部分氧化反应器<sup>[43-44]</sup>耦合，首先将碳基燃料转化为氢气与一氧化碳，然后进入 SOFC 中参与电化学反应输出电能。

### 1.2 固态阳极转化碳基燃料面临的挑战

尽管 SOFC 与质子交换膜燃料电池等仅能使用纯氢的燃料电池相比，展现出了更强的燃料适应性，可以直接使用含有一氧化碳的氢气或合成气燃料<sup>[45]</sup>，然而传统固态阳极 SOFC 直接使用更为复杂的固态碳或碳氢燃料时却仍存在许多亟需解决的问题。对于煤等固态燃料，由于固体燃料颗粒与阳极颗粒之间呈固-固点接触，导致反应面积大幅降低，并且进一步还会造成燃料在电极内的输运困难等一系列问题<sup>[46-48]</sup>；而对于气态或液态碳氢燃料而言，其在固态阳极的反应活性位点容易发生结焦与

积碳现象，导致电极反应活性位点失活，造成电池性能的快速下降<sup>[49-50]</sup>。因此，目前的 SOFC 在使用天然气等碳氢燃料时，需要额外配备重整与净化设备，首先将甲烷转化为合成气，然后供给 SOFC 电堆进行发电，以保证电堆的使用寿命。然而，当使用煤油、柴油等成分更为复杂的碳氢燃料时，整个系统中所涉及的重整、净化装置就会变得更加复杂，燃料处理模块的体积可以达到系统总体积的一半以上，大幅降低了 SOFC 的功率密度与能量密度。在固态碳燃料方面，虽然通过添加催化剂、优化运输路径等手段，在一定程度上改善了直接碳燃料电池的运行性能，实现了碳的直接电化学转化，可是在电池运行寿命上仍面临严峻挑战<sup>[17, 51]</sup>。

另一方面，煤、煤油等复杂燃料通常含有 0.1% ~ 1% 的硫分<sup>[52]</sup>，如果这些燃料未经脱硫处理直接通入传统 SOFC，固态阳极会出现严重的硫中毒现象，使电池性能迅速下降<sup>[53-54]</sup>。因此，传统的固态阳极 SOFC 一般都需要对燃料进行杂质的预先脱除<sup>[55-57]</sup>。以目前 SOFC 应用最为广泛的 Ni - YSZ 阳极为例，相关硫毒害实验结果表明，在含 15 ppm 的硫化氢的氢气为燃料条件下，电池在仅运行 1.5 h 后便出现了 30% 的性能衰减<sup>[58]</sup>。针对这一现象，现有研究表明，硫化氢会在阳极活性位点发生物理吸附与化学吸附，导致电化学反应活性位点失活<sup>[59-60]</sup>。此外，燃料中的硫化氢会与阳极中的 Ni 反应生成硫化镍，造成镍电极的失活，阻碍电化学反应的进行<sup>[61]</sup>。因此，无论是 H<sub>2</sub>S 的吸收过程，还是硫化物的生成过程，均会导致阳极的稳定性、电导率以及催化活性出现明显下降<sup>[62]</sup>。针对这一问题，华南理工大学开发了一种 Fe 掺杂的 La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub><sup>[63]</sup> 钙钛矿阳极，其电化学性能与 Ni-YSZ 相当，在 850 °C 下实现了 292 mW/cm<sup>2</sup> 的峰值功率密度，并且在含

1 000 ppm 硫化氢的 CO 供应下, 可连续运行 110 h 无明显衰减, 然而其在更长时间尺度上的耐硫性仍需进一步验证。

综上所述, 现有固态阳极 SOFC 在转化复杂的固态碳或碳氢燃料时, 仍然面临较大挑战, 亟需发展能够直接高效利用复杂燃料的新型 SOFC 阳极<sup>[64-65]</sup>。

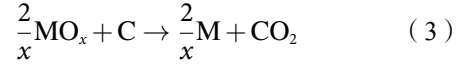
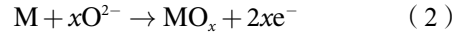
## 2 液态金属阳极燃料转化与反应特性

### 2.1 液态金属阳极简介

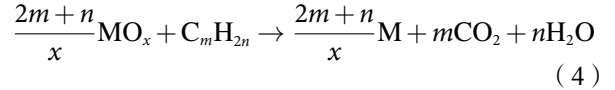
液态金属阳极 (liquid metal anode, LMA) 是一种新型的 SOFC 阳极。区别于传统固态阳极, 液态金属阳极在转化碳和碳氢化合物燃料方面展现出明显优势<sup>[66]</sup>。通过将固-固界面转化为固-液界面, 可以有效增加固体燃料的反应面积, 并改善液相阳极中的燃料输运; 针对煤油等碳氢燃料, 液态金属电极的自清洁能力可以避免焦化和积碳的影响<sup>[67-68]</sup>。此外, LMA-SOFC 对于燃料中的硫元素具有良好的杂质耐受特性<sup>[69]</sup>, 无需额外的净化分离流程。因此, 基于液态金属阳极的 SOFC 是实现碳、油类等多种复杂燃料直接高效转化利用的潜在技术路线。

为了寻找到适合 SOFC 且电化学性能良好的液态金属阳极材料, 研究者已经对 Sn<sup>[70]</sup>、Sb<sup>[71-72]</sup>、Cu<sup>[73]</sup>、Pb<sup>[74]</sup>、Ag<sup>[75]</sup>、Bi<sup>[76]</sup> 和几种液态合金<sup>[74, 77]</sup> 进行了研究。研究表明, 金属的电化学氧化是 SOFC 液态金属阳极中的主要电化学反应<sup>[66, 78]</sup>。液

态金属阳极内的反应过程主要可以分为两个步骤: 电化学反应, 液态金属被电化学氧化成金属氧化物; 化学反应, 金属氧化物被燃料还原。当使用固态碳作为燃料时, 液态金属阳极中的循环反应式为:



使用碳氢化合物作为燃料时, 金属氧化物被燃料还原的反应式则如式 (4) 所示:



液态金属阳极总反应动力学受电极反应-传递耦合特性控制, 电极内反应速率与传递速率的缓慢均会导致阳极总反应动力学迟缓。对于液态金属电极电化学氧化反应 (2), 由于液态金属的摩尔体积浓度远大于气体, 因此大多数液态金属阳极相较传统固态阳极具有良好的反应动力学特性; 此外, 燃料与金属氧化物之间的反应 (3) 与 (4) 也具有较好的动力学特性。然而, 液态金属电极目前面临的主要问题在于如何实现燃料与金属氧化物在电极内的快速输运从而维持高效的电极反应<sup>[79]</sup>, 因此电极内的传递过程是限制目前液态金属阳极反应速率的主要因素。表 1 总结了目前常用的几种液态金属电极的主要特性, 下面结合表 1 对其进行逐一介绍。

表 1 不同液态金属电极主要性能参数与电极特性描述

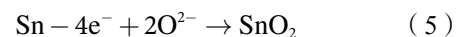
Table 1 Main performance parameters and electrode characteristics of different liquid metal electrodes

电极种类	对应氧化物	金属熔点/°C	金属氧化物 熔点/°C	开路电压 (700°C) /V	电极特性
Sn	SnO <sub>2</sub>	232	1 630	0.93	界面生长固态SnO <sub>2</sub> 绝缘层导致电池损坏
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156.6	2 000	1.01	界面生长固态In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 绝缘层导致电池损坏
Pb	PbO	327.4	885	0.60	885°C以上PbO为液态, 无界面绝缘层, 电池可稳定运行, 但铅的毒性和较低的开路电压限制其应用
Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	271	828	0.48	界面生长固态Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 电导层, 可平稳放电, 但开路电压低, 且燃料难以穿过液态金属层与界面Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 反应
Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	630	656	0.75	液态Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 可在浮力作用下自发离开反应界面, 电极可长效稳定运行, 且燃料可快速还原氧化锡实现电极自循环, 同时开路电压较高

### 2.2 液态锡 (Sn) 电极

大多数金属氧化物的熔点远高于金属本身的熔点, 甚至显著高于 SOFC 的工作温度<sup>[74]</sup>。在众多液态金属阳极材料中, 锡 (Sn) 是目前研究最为广泛的金属之一, 其作为液态金属阳极的电化学反应如式 (5) 所示, 放电产物为二氧化锡 (SnO<sub>2</sub>), 在

700°C 下开路电压为 0.93 V。



锡金属本身熔点较低, 仅为 232°C, 然而 Sn 经电化学氧化后所生成的产物 SnO<sub>2</sub>, 其熔点却高达 1 630°C, 远远高于 SOFC 的常规工作温度范围<sup>[70]</sup>, 因此在以液态锡为阳极的 SOFC 运行中, 随着锡金

属的电化学氧化, 在阳极与电解质的界面处会不可避免地形成一层固态的薄层  $\text{SnO}_2$ , 并且由于  $\text{SnO}_2$  本身几乎没有氧离子电导, 这一薄层的存在严重阻碍了后续电化学反应的顺利进行, 如图 2a 所示, 在电池由开路电压向 0 V 扫描过程中, 由于界面氧化锡绝缘层的生成, 导致  $I$ - $V$  曲线向电流减小的方向转折, 使得电池的输出功率快速下降<sup>[81-82]</sup>。

为了有效降低固态绝缘金属氧化物沉积对反应的不利影响, 目前主要采取两种策略: 一方面, 改善燃料在液态金属电极内的扩散速率, 使之能够快速穿过液态锡层, 从而将生成的固态氧化锡层及时还原消除, 然而研究表明, 在 700 ~ 800 °C 的温度区

间内, 仅有  $\text{H}_2$  在液态金属阳极中的扩散速度能够满足要求, 而  $\text{CO}$  至少需要 45 min 才能扩散穿过厚度为 5 mm 的液态锡层; 另一方面, 则是要提升阳极与电解质界面附近的氧元素扩散速率, 将其快速输运至液态锡阳极的表面与燃料反应, 而通过适当提升工作温度, 可以大幅提升液态锡中燃料以及氧元素的扩散速率。TAO 等<sup>[70]</sup> 成功制备了管式液态锡阳极 SOFC, 并以 JP-8 煤油作为燃料, 在 1000 °C 的高温条件下对电池进行了测试。实验结果表明, 电池能够在功率密度 100 mW/cm<sup>2</sup> 的放电条件下稳定运行超过 100 h。因此, 液态锡电极只有在 1000 °C 以上的高温下运行才能维持良好的电化学反应特性。

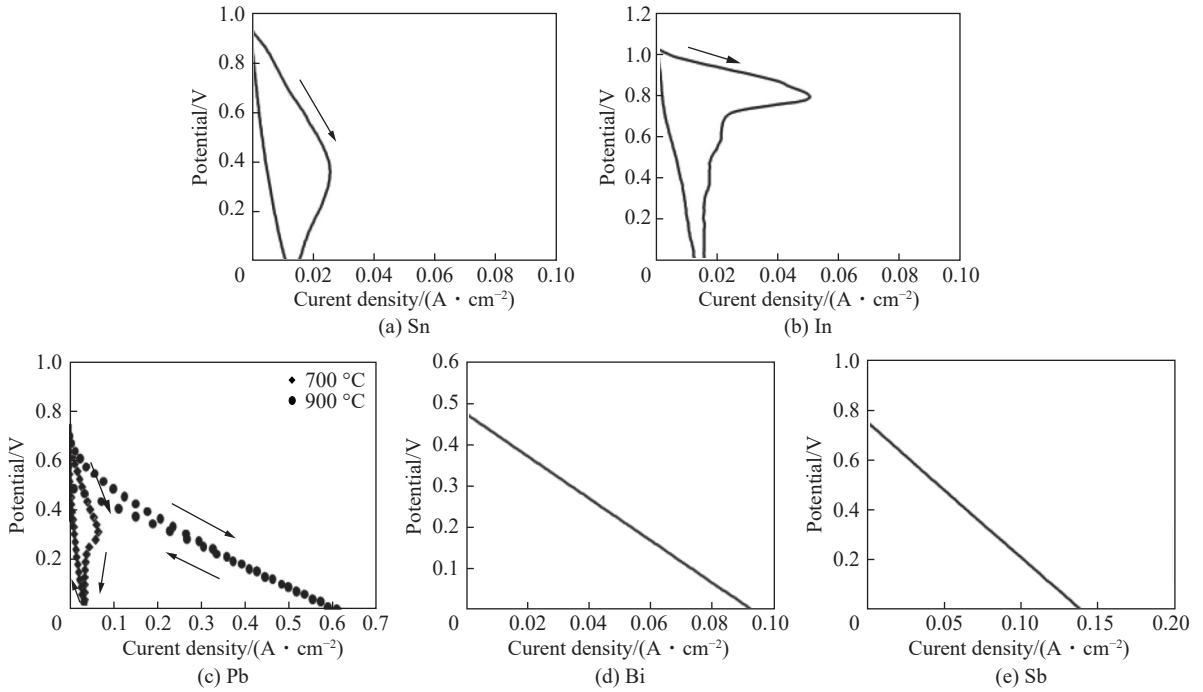
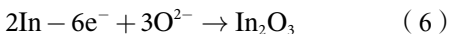


图 2 使用不同液态金属电极的 SOFC 在 700 °C 下的  $I$ - $V$  曲线<sup>[74, 80]</sup>

Fig. 2  $I$ - $V$  polarization curve for fuel cells with pure metal anodes at 700 °C<sup>[74, 80]</sup>

### 2.3 液态铟 (In) 电极

金属铟的熔点仅为 156.6 °C, 但其放电氧化产物  $\text{In}_2\text{O}_3$  的熔点却高达 2000 °C, 因此在液态铟阳极燃料电池运行时其金属氧化物同样会以固态的形式存在, 并沉积在电极电解质反应界面, 对应电极反应方程如式 (6) 所示, 电池在 700 °C 下开路电压为 1.01 V<sup>[80]</sup>。



由于固态的  $\text{In}_2\text{O}_3$  几乎不存在离子电导性, 因此界面固态  $\text{In}_2\text{O}_3$  层的生成同样会导致电池性能快速下降, 液态铟阳极 SOFC 的  $I$ - $V$  曲线特征与液态锡阳极 SOFC 高度类似, 如图 2b 所示, 均在扫描过程中出现了明显的电流反向弯折, 难以直接应用于

液态金属阳极 SOFC 中。

### 2.4 液态铅 (Pb) 电极

铅的熔点为 327.4 °C, 其放电产物氧化铅 ( $\text{PbO}$ ) 的熔点为 885 °C, 远低于  $\text{SnO}_2$  和  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 因此可以通过调整电池运行温度来灵活改变  $\text{PbO}$  在电极中的相态。液态铅电极反应方程如式 (7) 所示, 电池在 700 °C 下开路电压为 0.6 V<sup>[80]</sup>。

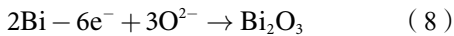


当液态铅阳极 SOFC 运行在 700 °C 时, 其  $I$ - $V$  曲线同样出现了明显的反向弯折 (图 2c), 这是由于该温度下  $\text{PbO}$  为固态, 因此会停留在电极-电解质界面形成绝缘层, 使电极电化学性能快速下降; 然而, 当电池运行温度提高到 900 °C 时,  $I$ - $V$  曲线

中的反向弯折现象消失, 电池最大电流密度可以达到  $0.6 \text{ A/cm}^2$ , 这是由于此时氧化铅为液态, 并且密度低于液态铅金属, 因此放电生成的氧化铅可以在浮力作用下通过自然对流自发离开反应界面, 保证了电极电解质界面在放电过程中的自清洁, 另一方面液态氧化铅的上浮为其与燃料的反应提供了良好的条件, 因此理论上可以实现燃料电池的持续高效稳定运行。然而, 由于铅具有较强的毒性, 且电池开路电压相对较低, 因此液态铅金属并未作为 SOFC 电极被广泛使用。

## 2.5 液态铋 (Bi) 电极

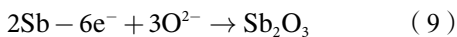
铋金属熔点为  $271 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其放电产物氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 熔点为  $828 \text{ }^\circ\text{C}$ , 因此在实际运行中同样可以以固态或者液态的形式在液态铋阳极 SOFC 中存在, 其电极反应如式 (8) 所示, 电池在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  下的开路电压为  $0.48 \text{ V}$ <sup>[80]</sup>。



尽管  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  熔点同样高于常规 SOFC 的运行温度。然而, 与  $\text{SnO}_2$  等绝缘金属氧化物不同,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  具有较高的氧离子电导率, 在  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  以上时高达  $1 \text{ S/cm}$ <sup>[83]</sup>, 因此即使放电生成的固态氧化铋沉积在电极电解质反应界面上, 电极中的铋金属- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  界面可作为新的电化学反应界面维持反应进行, 因此其 I-V 曲线具有良好的线性度, 无反向弯折现象, 如图 2d 所示。这使得即使液态铋阳极 SOFC 中 85% 的铋金属被氧化为  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 电池仍能保持较为稳定的电化学性能<sup>[76]</sup>。然而, 液态铋阳极的开路电压过低, 在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时仅为  $0.48 \text{ V}$ , 这导致即使是转化固态碳燃料, 其理论电效率也仅为 45% 左右。更重要的是, 即使固态  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的堆积不影响电化学反应的持续进行, 但由于燃料无法穿过液态铋层, 界面处的氧化铋难以被燃料还原, 因此大幅限制了氧化还原循环的顺利进行。

## 2.6 液态锑 (Sb) 电极

锑金属熔点为  $630 \text{ }^\circ\text{C}$ , 而其放电产物氧化锑的熔点仅为  $656 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其电极反应如式 (9) 所示, 电池在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  下开路电压为  $0.75 \text{ V}$ 。



与上述其他金属电极相比, 锑金属对应氧化物  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  熔点较低, 此可以在相对较低的运行温度 (如  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下构建出全液态的电极, 并且  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的密度小于 Sb, 因此液态锑阳极的电化学氧化产物  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  可以在浮力作用下通过自然对流离开反应区并浮到液态锑电极的表面, 与液态锡金属的氧元素扩散相比, 大幅提升了氧输运速率, 因此具有良好的电化学性能, 电池 I-V 曲线具有较高线性度, 无

反向弯折, 如图 2e 所示。此外, 液态氧化锑的上浮大幅改善了燃料还原的过程, 一方面除氢气燃料外, 煤炭、煤油等燃料难以穿过液态金属层直接到达反应界面, 而氧化锑的自然上浮在液态锑电极上方创建了大量的燃料还原反应活性位, 另一方面液态氧化锑与煤炭的液-固反应位点可以显著改善其反应特性。当  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  被燃料还原为金属锑时, 金属锑在重力作用下可以循环回到电化学反应界面重新参与反应。有关这一循环过程, 清华大学 JIANG 等<sup>[84]</sup>构建了描述液态锑电极的二维轴对称多物理场耦合模型, 其流场演化规律表明液态 Sb 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  密度差驱动下的对流作用是液态锑电极内物质运输的主要动力源, 对流氧输运速率较扩散快约 3 个数量级。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和 Sb 的物质循环使燃料电池能够使用固态碳燃料连续运行, 并且灰分会漂浮在锑熔池表面, 避免了其对燃料电池性能的影响。由于液态锑电极在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  左右的常规 SOFC 运行温度下具有良好的反应-传递特性, 且开路电压相对较高, 使得其成为目前液态金属阳极 SOFC 转化复杂燃料最具有应用潜力的液态金属电极。

由于液态锑阳极具有良好的电化学反应与燃料转化特性, 美国宾夕法尼亚大学 JAYAKUMAR 等<sup>[72]</sup>开发了一种液态锑阳极 (LAA) SOFC, 使用淀粉、石墨等固体碳燃料在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时即可保持  $350 \text{ mW/cm}^2$  的稳定功率密度, 验证了 LAA-SOFC 相较其他液态金属阳极在燃料转化上的优势。然而, LAA-SOFC 在实际应用中面临的最大挑战在于液态锑阳极对于电解质的腐蚀问题<sup>[77]</sup>, 电池在  $0.4 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$  电流密度下连续运行 225 h 后, ScSZ 电解质厚度由  $100 \text{ } \mu\text{m}$  下降至  $24 \text{ } \mu\text{m}$ , 严重限制了 LAA-SOFC 的运行寿命。此外, 华中科技大学 MA、清华大学 CAO 等在以 YSZ<sup>[85-86]</sup>、GDC<sup>[87]</sup> 为电解质的电池中也观察到不同程度的腐蚀现象, 并且通过离线表征发现液态锑电极主要通过破坏电解质的晶界逐渐渗透进入其内部, 从而导致电解质的腐蚀。针对这一问题, 清华大学 CAO 等<sup>[88]</sup>率先提出采用等离子喷涂工艺制备电解质层, 强化电解质内部晶界, 抵抗液态锑电极对于电解质的腐蚀, 电池在连续运行 120 h 后未出现电解质的腐蚀减薄。在此基础上, 该团队采用等离子喷涂工艺制备了大面积管式电池, 并构建了  $10 \text{ W}$  级 LAA-SOFC 四管电堆, 在 RP-3 煤油燃料供给与  $10 \text{ A}$  放电下稳定运行  $72 \text{ h}$ <sup>[89]</sup>。

## 2.7 液态金属合金电极

除采用纯金属电极外, 目前也有研究者采用 Sb-Bi、Sb-Pb、Sn-Sb、In-Sb<sup>[74]</sup> 和 Sb-Ag<sup>[90]</sup> 合金作为

液态金属电极, 电池的开路电压与合金组分中开路电压较高的金属保持一致, 并且在放电过程中被优先电化学氧化。以摩尔比为 1:1 的 Sb-Bi 电池为例, 其在 700 °C 下的开路电压为 0.73 V, 与液态铈阳极 SOFC 接近, 并且根据放电后电极表征结果, 电池中的金属氧化物以  $Sb_2O_3$  为主, 表明铈金属被优先氧化<sup>[74]</sup>。此外, 华中科技大学 DUAN 等<sup>[90]</sup> 针对 Sb-Ag 合金电极电池进行测试, 发现随着电极中银比例的提高, 电池初始电化学性能逐渐变差, 但在放电过程中存在明显的电极活化现象, 最终电池电化学性能与纯铈电极基本一致。由于液态金属合金化并未明显改变电极电化学性能, 因此目前针对液态金属阳极 SOFC 的研究仍然以纯金属电极为主。

### 3 液态金属阳极燃料转化特性

在液态金属阳极中, 燃料转化路径主要可为两大类: 一是液态金属在电极-电解质界面发生电化学氧化反应, 生成金属氧化物, 随后燃料与金属氧化物发生化学反应实现燃料的转化利用; 二是与现有 SOFC 阳极类似, 燃料在液态金属电极-电解质反应界面直接进行电化学氧化反应。由于液态铈阳极中的金属氧化物是液态, 可以通过密度作用下的自然对流进行电极内部氧的高效运输, 在燃料转化利用上相较锡等金属氧化物为固态的液态金属电极具有明显优势, 因此本节重点针对煤、煤油等燃料在液态铈阳极中的转化特性研究进展进行综述。

#### 3.1 间接化学转化

##### 3.1.1 固态碳燃料

目前研究者针对固态碳燃料在液态铈阳极 SOFC 中的转化进行了较为详尽的研究, 充分展现了其相较传统固态阳极 SOFC 的优势。宾夕法尼亚大学的科研人员通过程序升温反应测试, 对糖焦、淀粉、碳黑、石墨等固态碳燃料在液态铈电极中的转化特性展开了深入研究<sup>[72]</sup>, 具体测定了这些固态碳燃料各自的起始反应温度, 以及它们随温度变化而呈现出的反应动力学特性, 实验结果如图 3 所示。其中糖焦与淀粉这两种固态碳燃料的起始反应温度大致都处于 600 °C 左右, 并且在达到  $Sb_2O_3$  熔点 (656 °C) 时已经基本实现完全氧化。碳黑的起始反应温度相对更高, 约为 660 °C。而石墨则要到 750 °C 才开始发生反应, 直至温度升高至 800 °C 时, 才会具备较高的反应速率。清华大学王洪建等<sup>[91]</sup> 测定了太西脱灰煤与  $Sb_2O_3$  反应的动力学特性, 并展现了商用煤燃料在 LAA-SOFC 中直接使用的可行性。该研究分析了在不同温度条件下尾气的组分, 进而深入剖析了氧化过程中一氧化碳的生成机制,

以及由此所导致的燃料利用率损失等问题。在生物质固态碳燃料转化利用方面, 华中科技大学 DUAN 等<sup>[92]</sup> 重点针对椰壳活性炭与热解玉米淀粉进行研究。由于热解玉米淀粉内含有相对较高比例的石墨化碳, 限制了  $Sb_2O_3$  与燃料之间的反应速率, 因此电池放电过程中, 燃料还原氧化铈的速率远低于铈金属电化学氧化速率, 液态铈电极被不断消耗, 导致放电电压快速下降, 当电压降至 0 时, 燃料利用率仅为 6.2%。控制其他测试条件不变, 仅将电池运行温度提升至石墨反应温度 (800 °C) 后, 燃料利用率即显著提升至 63.3%。

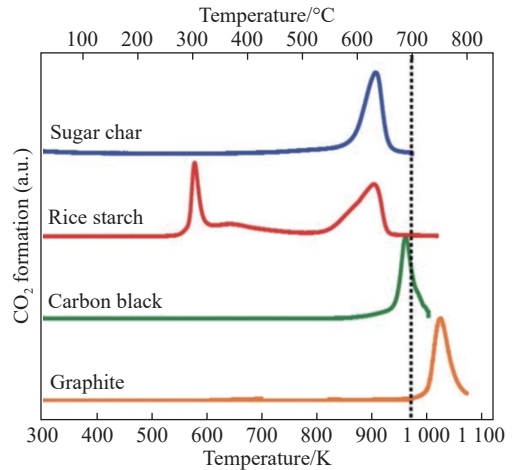


图 3 不同形式碳质燃料与  $Sb_2O_3$  的温度程序反应结果<sup>[72]</sup>

Fig. 3 Temperature programmed reaction plots for various forms of carbonaceous fuel mixed with  $Sb_2O_3$ <sup>[72]</sup>

当碳燃料过量时, 在液态金属电极中除发生氧化铈的还原反应外, 同样也会不可避免地发生 Boudouard 气化反应生成 CO。由于 CO 难以穿过液态金属电极直接到达反应界面参与电化学反应, 为了充分利用 CO 的化学能, 华中科技大学 DUAN 等<sup>[93]</sup> 提出将液态金属阳极中生成的 CO 通入传统的固态金属电极 SOFC, 从而进一步利用 CO 进行发电。与液态金属阳极 SOFC 单级发电相比, 这一串级发电策略将碳燃料发电效率由 30.8% 提升至 41.8%, 实现了能量的高效梯级转化利用。

上述系列研究成果表明, 在液态铈阳极的典型工作温度范围 (700 ~ 800 °C) 内, 大多数固态碳燃料都能够实现相对较好的转化效果。同时, 固态碳燃料中的石墨碳含量对  $Sb_2O_3$  与碳燃料反应的动力学特性具有十分显著的影响。一旦碳燃料的氧化速率过慢, 将会严重限制 Sb- $Sb_2O_3$  循环正常进行, 进而导致电池性能出现衰减。因此, 针对不同类型的碳燃料, 需要明晰其石墨碳含量, 在此基础上合理选择运行温度, 以实现碳燃料的充分转化利用。

在液态铈金属阳极中, 由于热力学平衡限制,

煤等固态碳燃料与金属氧化物反应均生成高比例（60%~95%） $\text{CO}_2$ 。通过改变金属氧化物种类，或在液态金属床层中加入熔融碳酸盐以调控碳氧化位点的氧活度，可以生成高比例  $\text{CO}$ ，是实现煤气化的潜在路线<sup>[94]</sup>。清华大学张格培在锌-锡液态金属床层中加入碱金属碳酸盐（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{K}_2\text{CO}_3$ ），使液态金属熔体具有更好地煤气化特性，在 900 °C 下产气速率大幅提升，尾气中  $\text{CO}$  占比可达 87%<sup>[95]</sup>。

### 3.1.2 碳氢燃料

碳氢燃料是当前被广泛应用的另一类燃料，主要包含了固态（如废弃塑料、沥青、生物质等）、液态（油类、醇类等）以及气态（甲烷等小分子烃类）三种相态。现有 SOFC 在使用复杂碳氢燃料时，仍需要复杂的重整与杂质脱除流程，限制了发电效率与燃料适应性的进一步提升。液态铈阳极 SOFC 有望实现碳氢燃料的直接高效转化利用，然而针对其中反应机理的研究仍相对较少，目前只有煤油等少数碳氢燃料的转化机理得到了一定的阐释。

在液态铈阳极中，由于反应温度相对较高，碳氢燃料除了会被  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  氧化之外，还可能伴随着裂解反应发生。清华大学 JIANG 等<sup>[89,96]</sup> 针对煤油在液态铈阳极中的转化路径与反应机理进行了研究。通过研究不同温度下煤油在铈与氧化铈中热解与氧化反应的尾气组分，提出了煤油在液态铈电极中的转化路径，如图 4 所示。在正常运行的 LAA 中，煤油从反应器底部注入后，率先在  $\text{Sb}$  层发生裂解反应，生成  $\text{H}_2$ 、小分子碳氢化合物以及煤油焦。由于这些产物的密度低于  $\text{Sb}$  金属，所以在生成后会迅速上浮进入  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  层。在  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  层中，裂解产生的  $\text{H}_2$  几乎能够全部被氧化，在此过程中会释放出热量。对于小分子烃，由于其停留时间较短，并受反应动力学特性的限制，仅有部分能够被氧化，具体氧化程度与小分子烃的种类和停留时间相关。热解形成的煤油焦中含有较高比例的无定形碳，能够被  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  较为充分地氧化。此外，由于煤油焦处于固态，它们会在  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  层上方堆积，因此具有较长的停留时间，可以被氧化铈充分氧化，从而实现较为高效的转化。在明晰煤油在液态铈阳极反应机理的基础上，该团队实现了直接煤油液态铈阳极 SOFC 连续 650 h 稳定运行，是目前有报道的液态金属阳极 SOFC 的最长运行时间<sup>[89,96]</sup>。

碳氢燃料在液态金属电极中，除发生热解和还原等化学反应外，部分液态合金在烷烃的裂解和脱氢反应中展现出卓越的催化性能<sup>[68,97-98]</sup>，因此会对燃料在液态金属电极中的转化产生显著影响。相较于固态催化剂，液态金属具有耐结焦、积碳等自清

洁特性，因此在具有固态产物形成或形成倾向的反应中有望实现高稳定性连续运行。此外，液态金属表面组元均匀性也有望实现反应的高选择性。Upham 等人针对 Sn-Pt 合金进行了从头算分子动力学 (AIMD) 模拟，发现合金中的溶质金属天然呈现单原子分散状态，可以极大的增强其催化活性，如图 5 所示。RAMAN 等<sup>[100]</sup> 通过对 Ga-Rh 合金的在线表征与 AIMD 模拟相结合的方法，深入揭示了液态合金表面单原子分散的 Rh 原子在催化过程中所具备的高度动态性和选择性特征，同时详细阐释了液态合金在催化过程中的协同作用机制。PALMER 等<sup>[101-102]</sup> 针对液态 Cu-Bi、Ni-In 等非贵金属液态合金进行研究，实现了甲烷干重整与甲烷催化裂解的高效耦合，展现了合金化单原子分散条件下非贵金属液态金属的催化潜力。通过采用具有催化效果的液态金属作为 SOFC 阳极，综合考虑碳氢燃料在液态金属电极中的催化脱氢、热解、部分氧化等过程，可以实现高效发电的同时，有效进行复杂碳氢燃料的重整，从而形成基于液态金属阳极 SOFC 的气电联产策略<sup>[96]</sup>。

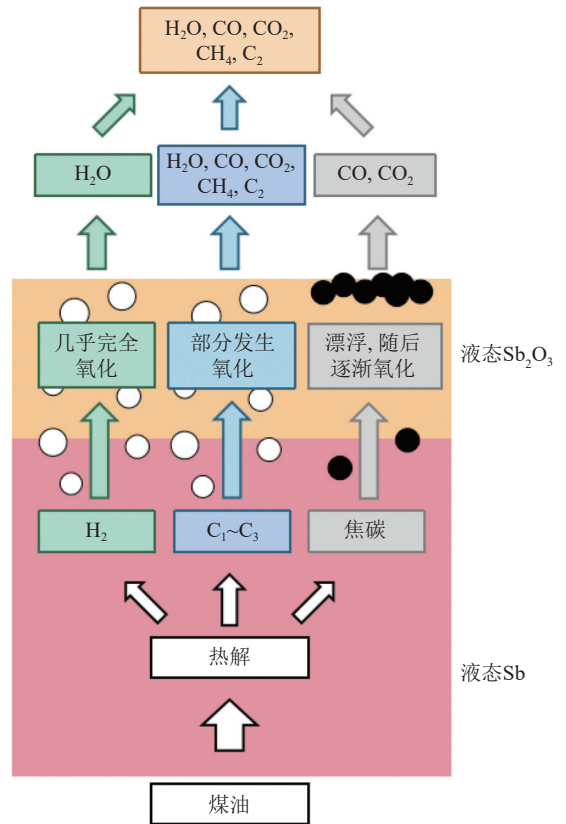


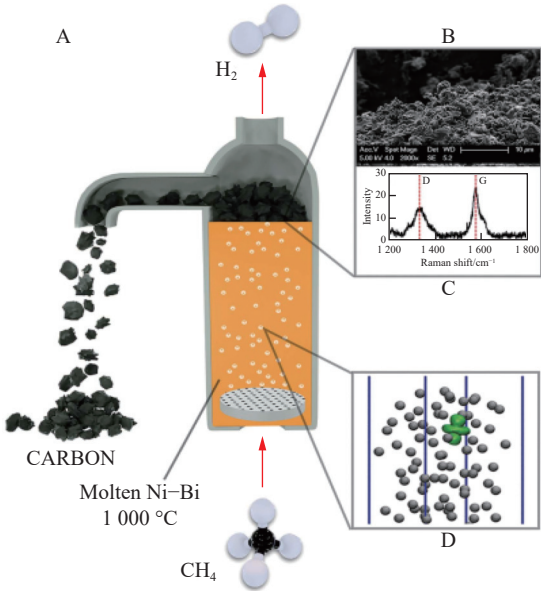
图 4 煤油在液态铈阳极中的反应路径<sup>[89]</sup>

Fig. 4 Reaction pathway of kerosene in liquid antimony anode<sup>[89]</sup>

## 3.2 直接电化学转化

燃料除在液态金属电极中发生间接化学转化



图 5 液态金属合金催化裂解反应过程与单原子分散机理<sup>[99]</sup>Fig. 5 Catalytic cracking reaction process of liquid metal alloy and single atom dispersion mechanism<sup>[99]</sup>

外, 还可以直接在液态金属阳极和电解质的界面处发生电化学氧化反应。当电池运行电压处于燃料和液态金属的开路电压之间时, 不会发生液态金属的直接电化学氧化<sup>[78]</sup>, 此时燃料在电极中会发生直接电化学氧化, 电极反应类似于传统的 Ni-YSZ 固态阳极。碳在液态金属电极中的直接电化学转化最先由 CAO 等<sup>[25]</sup>发现, 通过将炭黑与液态铈阳极直接混合填料的方式, 在 800 °C 下实现了 1.17 V 的电池开路电压, 明显高于液态铈阳极电化学氧化的开路电压 (约 0.7 V), 说明碳燃料在液态铈阳极与电解质界面发生了直接电化学氧化。在直接电化学转化模式下, 可以规避液态金属阳极中因金属-金属氧化物循环而产生的理论效率损失。然而, 由于燃料在液态金属中的溶解度极低 (约  $10^{-4}$  mol/L), 难以通过扩散到达液态金属电极-电解质反应界面, 因此电极反应动力学相对迟缓, 需要通过提高电极-电解质反应界面面积进行改善。

通过借鉴传统 Ni-YSZ 阳极构型, 将液态金属电极均匀地分散在多孔电解质中, 可以将有效反应界面扩展至电极体相, 此时液态金属阳极的反应机理如图 6 所示。HU 等<sup>[103]</sup>采用该阳极构型制备了 Sn-YSZ 复合阳极, 其中锡金属以直径约 1  $\mu\text{m}$  的液滴形式分散。实验结果表明, 在 750 °C 下以氢气与甲醇为燃料时, 电池的开路电压分别为 1.09 V 和 1.06 V, 均高于该温度下 Sn 金属直接电化学氧化的开路电压 (约 0.9 V), 表明燃料在电极-电解质反应界面发生了直接电化学氧化反应。然而, 由于受到液态金属表面张力影响, 复合 Sn-YSZ 阳极中分

散的微米级锡液滴之间大部分呈孤立状态, 相互之间不存在连接, 导致复合阳极整体的电子电导率较低, 并且该阳极构型与传统多孔阳极高度相似, 因此同样存在固体燃料的运输与碳氢燃料的积碳导致反应活性位点失活问题, 限制了它的实际应用。

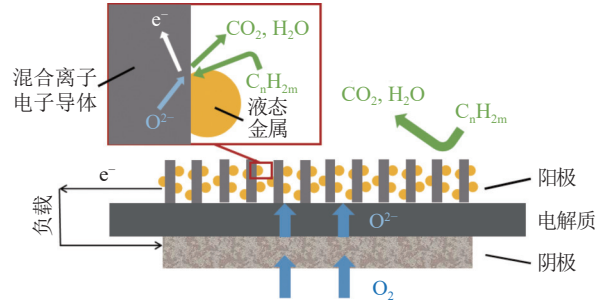


图 6 基于多孔电解质载体的液态金属阳极反应原理示意

Fig. 6 Schematic diagram of the liquid metal anode reaction based on a porous electrolyte

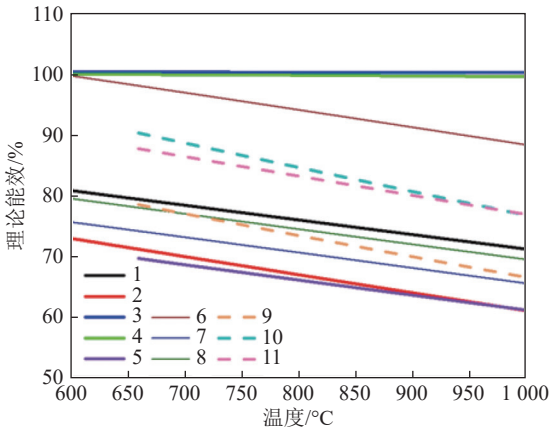
#### 4 液态金属阳极杂质耐受特性

与现有固态阳极相比, 液态金属阳极在复杂燃料转化中的另一大优势便是优异的杂质耐受特性。TAO 等<sup>[70]</sup>以含硫量为 0.14% 的 JP-8 煤油作为燃料直接通入液态锡阳极 SOFC 中, 实现了 100 h 的连续稳定运行, 初步展现了其良好的耐硫特性。然而, NIELSEN 等<sup>[104]</sup>研究表明, 含硫燃料通入液态锡阳极 SOFC 后, 硫元素可能会以 SnS 的形式富集在液态锡电极中, 并且无法被一般的碳燃料还原, 当 SnS 达到溶解度上限时可能会对电极电解质反应界面造成破坏, 因此需要针对电极中生成的 SnS 开发有效的脱硫方法, 以实现高硫燃料下电极的再生。清华大学 WANG 等<sup>[105]</sup>、CAO 等<sup>[106]</sup>以含硫量为 0.19% 的无烟煤作为燃料, 实现了 48 h 的连续稳定运行, 充分展现出液态铈阳极具备一定的耐硫潜力。JIANG 等<sup>[69]</sup>的研究表明, 铈电极在  $1000 \times 10^{-6}$  硫化氢气体作用下, 可连续稳定运行 10 h 无明显衰减, 并且在 20 g 铈电极内一次性引入 1.76 g 黄铁矿 (FeS<sub>2</sub>) 开展加速毒化测试, 电池性能同样可以在 20 h 内保持稳定。结合离线表征结果, 硫、铁等元素在引入液态铈电极后, 会在电极体相内形成杂质元素富集区, 而不会黏附于界面的电化学反应活性位点, 说明铈电极在电化学氧化过程中具有良好的界面自清洁特性。此外, 液态铈电极在太西脱灰煤供应下可实现连续 40 h 以上的稳定电化学氧化<sup>[106]</sup>, 说明其对煤中所含的氮、磷元素以及残余灰分中的硅、铝、镁、铁、钙等多种氧化物均具有良好的杂质耐受性<sup>[91]</sup>, 这些杂质由于密度相对较低, 大部分

以浮渣的形式存在于铈电极上方，不会对电化学反应界面产生明显的毒化。以上研究充分展现了液态金属阳极在燃料杂质耐受性上的独特优势。

### 5 液态金属阳极能量效率提升

LMA 由于具备多燃料适应性、可耐受多种杂质，在处理复杂燃料上相较传统 SOFC 具有明显优势。然而，由于液态金属电极中难以发生燃料直接电化学氧化（如 3.2 节所述），因此需要通过金属-金属氧化物中间氧化还原对实现燃料转化，导致燃料电池能量效率降低。考虑到传统 SOFC 中可发生 H<sub>2</sub>、CO 等简单气体小分子的直接电化学氧化，且 LMA-SOFC 与传统 SOFC 运行温度匹配，因此将二者相结合，将 LMA-SOFC 作为一种气电联产的“电化学重整器”，有望发展一种燃料适应性广、能量效率高的综合性发电技术。如图 7 所示，本节以液态铈阳极（LAA）为例，总结了不同燃料转化过程的理论效率，并基于此开展基于 LAA-SOFC 的增效途径分析。



- 直接电化学氧化
1. 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>→2H<sub>2</sub>O
  2. 2CO+O<sub>2</sub>→2CO<sub>2</sub>
  3. C+O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>
  4. CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O
  5. 4Sb+3O<sub>2</sub>→2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 重整与部分氧化  
(然后通过反应1与2进行电化学氧化)
6. CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>
  7. 2CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>→2CO+4H<sub>2</sub>
  8. CH<sub>4</sub>+mH<sub>2</sub>O+nO<sub>2</sub>→xCO<sub>2</sub>+yCO+zH<sub>2</sub>(ΔH=0, CO:H<sub>2</sub>=1:5)
- 液态铈阳极燃料转化  
(然后通过反应1、2和5进行电化学氧化)
9. 2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C→4Sb+3CO<sub>2</sub>
  10. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3C→2Sb+3CO
  11. 2Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3CH<sub>4</sub>→4Sb+3CO<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>

图 7 不同燃料转化过程理论能效对比

Fig. 7 Comparison of the theoretical efficiencies of different fuel conversion processes

研究人员对 LAA 中包含式 (1) 和式 (2) 的两步反应所对应的燃料转化过程展开了深入且细致的

研究<sup>[72]</sup>。图 8a 为碳在液态铈阳极中完全氧化的转化过程。包括碳在内的大部分燃料与氧化铈反应过程是吸热的，但由于液态铈熔池具有较大的热容量与较高的热导率，因此还原反应所需热量能够通过液态铈的电化学氧化反应来提供，不需要额外供给热量。因此，LAA-SOFC 的理论效率可以由铈氧化的吉布斯自由能变 (ΔG<sub>Sb</sub>) 与燃料完全氧化的焓变 (Δh<sub>fuel</sub>) 之比来确定。以碳燃料为例，LAA-SOFC 在 750 °C 下的理论效率可计算为：

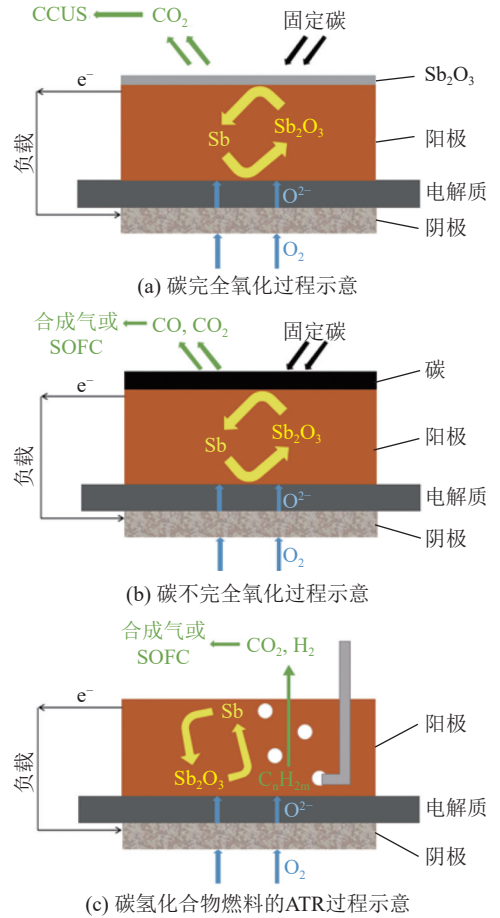


图 8 碳和碳氢燃料在 LAA 中的转化过程示意

Fig. 8 The schematic of the conversion process of carbon and hydrocarbon fuels in LAA

$$\eta_{\text{theo}} = \frac{\Delta G_{\text{Sb}+\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3}}{\Delta H_{\text{C}+\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2}} = 75.3\% \quad (10)$$

根据图 7 中式 (5) 与式 (9) 的能量效率对比，采用碳燃料的 LAA-SOFC 的理论效率高于铈金属电化学氧化的理论效率 (64.3%, 750 °C)，这是因为碳

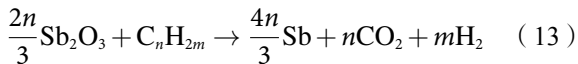
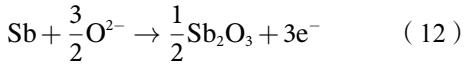
还原 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程消耗了铈金属电化学氧化所释放的热量。通过采用还原反应所需热量更大的燃料，可以进一步提高 LAA-SOFC 的理论效率。例如，当液态铈阳极中的碳燃料过量时，可以限制其中的氧活度，从而使尾气中产生较多的 CO<sup>[92]</sup>，如

图 8b 所示, 生成的 CO 可以在下游传统 SOFC 中直接电化学氧化输出电能<sup>[93]</sup>。该系统在 750 °C 下的理论效率可以计算为:

$$\eta_{\text{theo}} = \frac{\Delta G_{\text{Sb}+\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3} + \Delta G_{\text{CO}+\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2}}{\Delta H_{\text{C}+\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2}} = 86.7\% \quad (11)$$

系统实际理论效率介于式 (10) 和式 (11) 之间, 具体值取决于尾气中 CO 浓度。

碳氢燃料也能被  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  氧化, 该过程的理论能量效率计算方法与式 (10) 相同, 750 °C 下 LAA-SOFC 中  $\text{CH}_4$  完全电化学氧化的理论效率为 74.1%。与传统 SOFC 相比, 该效率低于重整后进行电化学氧化的理论效率 (图 7, 式 (6)), 但略高于催化部分氧化 (CPOX) 后的理论效率 (图 7, 式 (7))。这是由于重整过程具有较高的理论氢产率, 然而该反应是强吸热反应, 需要外部供给额外的热量<sup>[107]</sup>。与甲烷重整相比, CPOX 是放热反应, 但其效率相对较低<sup>[108]</sup>。因此, 将吸热的重整反应与放热的 CPOX 反应相结合, 以获得热中性的自热重整 (ATR) 反应可以更好地实现燃料的转化利用<sup>[109-110]</sup>。在 LAA-SOFC 中, 由于铈金属的电化学氧化是强放热过程, 而碳氢燃料与氧化铈之间的还原反应是吸热反应, 因此可以替代 CPOX 与重整反应, 实现基于液态铈阳极的 ATR 过程, 如图 8c 所示。此时, 自热重整反应的氧源是氧化铈, 而非  $\text{O}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}$ 。阳极侧电化学与化学反应可表示为



在 LAA-SOFC 阳极侧生成的合成气可以进一步在传统 SOFC 中发生电化学氧化并释放电能。若以  $\text{CH}_4$  为燃料, 则式 (12) 和式 (13) 的总反应为微放热反应, 每摩尔  $\text{CH}_4$  反应的总焓变为 -8.58 kJ, 该体系在 750 °C 时的理论效率为 84.8%, 计算方法与式 (10) 相同。基于 LAA-SOFCs 的 ATR 工艺与 CPOX 相比具有同等的氢气产率, 但理论效率更高, 同时, 由于 LAA-SOFCs 中空气与燃料被分离, 因此产品气中不含氮气, 大大提高了产品气中燃料的浓度; 与甲烷重整相比, 采用 LAA-SOFCs 的 ATR 工艺不需要蒸汽源, 设备构成上更加简单。通过控制碳氢燃料在液态金属电极中的停留时间、反应温度等方式, 使其被氧化铈部分氧化, 并将反应界面铈金属电化学氧化释放的热量用于碳氢燃料在液态金属电极中的重整与还原反应, 从而使液态金属阳极 SOFC 总体上以接近自热的状态运行, 并将重整后的气体通入下游传统 SOFC 中进行发电, 从而实现燃料的高效梯级利用, 是提升液态金属阳

极 SOFC 发电效率的有效手段。

## 6 结 论

LMA 由于其特殊的液态属性, 在直接转化固态碳与碳氢燃料方面展现了抗结焦、抗积碳、耐毒化等优势, 目前已实现了如煤、煤油、生物质碳等多种商用燃料的直接转化与利用, 是一种极具潜力的碳基复杂燃料转化阳极。本文阐释了 LMA-SOFC 的运行机制, 重点综述了 LMA-SOFC 转化复杂碳基燃料及燃料中杂质的研究进展, 探讨了 LMA 在燃料转化方面仍面临的挑战, 并结合现有研究给出了可能的解决方案。

尽管 LMA 在现有研究中展现出针对复杂燃料极高的耐受性与稳定性, 但目前对于 LMA 转化煤炭等实际燃料的研究仍相对较少, 未来需针对以下几个方面开展相关研究:

1) 长期运行中灰分累积对 LMA 的影响机制: LMA-SOFC 可直接使用煤炭燃料, 无需脱灰处理, 但电池长期运行会导致 LMA 中灰分的大量累积, 可能会对液态电极的电化学性能、电极内部的自然对流过程以及燃料与金属氧化物之间的反应产生影响, 需要明晰其对 LMA 的影响机制。

2) 重金属杂质在 LMA 中的富集特性: 煤炭中含有砷、铅、镉等重金属, 在电池运行过程中会富集在 LMA 中。为实现 LMA 重金属的高效脱除, 首先需要明确各类重金属杂质元素在电极中的富集特性, 从而提出针对性的脱除策略。

3) LMA 的除渣及毒化再生策略: 为保障 LMA 在直接煤炭供应下的长期稳定运行, 需要针对电极开展定期排渣工作, 同时虽然液态金属电极相较传统固态电极在抗硫等元素毒化上具有显著优势, 但煤炭中的硫分等元素在达到液态金属电极溶解度上限后同样会析出造成电极毒害, 因此需要发展相应的电极除渣与毒化再生方法, 保障电池长期稳定运行。

4) LMA-SOFC 的成组放大方法: 开展 LMA-SOFC 的成组放大是实现其规模化应用的必要条件, 但高温液态金属给电池组堆过程的集流、密封等结构设计带来了严峻挑战, 需要重点针对电池组堆过程中的相关工程问题开展研究, 发展模块化的 LMA-SOFC 电堆设计方法, 从而实现电池的灵活组堆与功率放大。

## 参考文献 (References):

- [1] BOLDRIN P, BRANDON N P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications[J]. *Nature Cataly-*

- sis, 2019, 2: 571–577.
- [2] KIRUBAKARAN A, JAIN S, NEMA R K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(9): 2430–2440.
- [3] STAFFELL I, SCAMMAN D, VELAZQUEZ ABAD A, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 463–491.
- [4] ALI ABDELKAREEM M, ELSAID K, WILBERFORCE T, et al. Environmental aspects of fuel cells: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141803.
- [5] SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32: 810–853.
- [6] JIAO K, XUAN J, DU Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*, 2021, 595(7867): 361–369.
- [7] WANG Y, CHEN K S, MISHLER J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(4): 981–1007.
- [8] BIDAULT F, BRETT D J L, MIDDLETON P H, et al. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 39–48.
- [9] ANTOLINI E. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(12): 4274–4293.
- [10] MEHMETI A, PEDRO PÉREZ-TRUJILLO J, ELIZALDE-BLANCAS F, et al. Exergetic, environmental and economic sustainability assessment of stationary Molten Carbonate Fuel Cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 168: 276–287.
- [11] BRETT D J L, ATKINSON A, BRANDON N P, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(8): 1568–1578.
- [12] ORMEROD R M. Solid oxide fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 32(1): 17–28.
- [13] LYU Y M, XIE J T, WANG D B, et al. Review of cell performance in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(17): 7184–7207.
- [14] KOYTSOUMPA E I, BERGINS C, KAKARAS E. The CO<sub>2</sub> economy: Review of CO<sub>2</sub> capture and reuse technologies[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 132: 3–16.
- [15] HUANG K, WAN J, GOODENOUGH J B. Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(5): 1093–1098.
- [16] CAO T Y, HUANG K, SHI Y X, et al. Recent advances in high-temperature carbon–air fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 460–490.
- [17] GIDDEY S, BADWAL S P S, KULKARNI A, et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(3): 360–399.
- [18] LINDERMEIR A, KAH S, KAVURUCU S, et al. On-board diesel fuel processing for an SOFC–APU: Technical challenges for catalysis and reactor design[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70(1–4): 488–497.
- [19] BADWAL S P S, GIDDEY S, KULKARNI A, et al. Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications—A comprehensive review[J]. *Applied Energy*, 2015, 145: 80–103.
- [20] 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.
- [21] GÜR T M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 54: 1–64.
- [22] DE LORENZO G, FRAGIACOMO P. Energy analysis of an SOFC system fed by syngas[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 93: 175–186.
- [23] MENZLER N H, TIETZ F, UHLENBRUCK S, et al. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(12): 3109–3135.
- [24] JIAO Y, ZHAO J H, AN W T, et al. Structurally modified coal char as a fuel for solid oxide-based carbon fuel cells with improved performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 106–114.
- [25] CAO T Y, WANG H J, SHI Y X, et al. Direct carbon fuel conversion in a liquid antimony anode solid oxide fuel cell[J]. *Fuel*, 2014, 135: 223–227.
- [26] ZHONG Y J, SU C, CAI R, et al. Process investigation of a solid carbon-fueled solid oxide fuel cell integrated with a CO<sub>2</sub>-permeating membrane and a sintering-resistant reverse Boudouard reaction catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 1841–1848.
- [27] CAI W Z, LIU J, YU F Y, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell fueled by Ca-loaded activated carbon[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(33): 21167–21176.
- [28] WU H, XIAO J, ZENG X Y, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell—A green pathway for brown coal utilization[J]. *Applied Energy*, 2019, 248: 679–687.
- [29] XIE Y M, LI J L, HOU J X, et al. Direct use of coke in a solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(10): 1168–1174.
- [30] GU X F, YAN X M, ZHOU M Y, et al. High efficiency electricity and gas cogeneration through direct carbon solid oxide fuel cell with cotton stalk biochar[J]. *Renewable Energy*, 2024, 226: 120471.
- [31] CAI W Z, TONG X, YAN X M, et al. Direct carbon solid oxide fuel cells powered by rice husk biochar[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(4): 4965–4974.
- [32] CAI W Z, LIU J, LIU P P, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell fueled with char from wheat straw[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(7): 2468–2477.
- [33] QIU Q Y, ZHOU M Y, CAI W Z, et al. A comparative investigation on direct carbon solid oxide fuel cells operated with fuels of biochar derived from wheat straw, corncob, and bagasse[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 121: 56–63.
- [34] CHEN Q Y, QIU Q Y, YAN X M, et al. A compact and seal-less

- direct carbon solid oxide fuel cell stack stepping into practical application[J]. *Applied Energy*, 2020, 278: 115657.
- [35] LIU R Z, ZHAO C H, LI J L, et al. A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(2): 480–482.
- [36] CAI W Z, LIU J, XIE Y M, et al. An investigation on the kinetics of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(8): 2207–2216.
- [37] XIE Y M, TANG Y B, LIU J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(1): 121–127.
- [38] 谢永敏, 王晓强, 刘江, 等. 管式电解质支撑型直接碳固体氧化物燃料电池的浸渍法制备及电性能 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(2): 386–392.
- XIE Yongmin, WANG Xiaoqiang, LIU Jiang, et al. Fabrication and performance of tubular electrolyte-supporting direct carbon solid oxide fuel cell by dip coating technique[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(2): 386–392.
- [39] ZHOU J, YE X F, SHAO L, et al. A promising direct carbon fuel cell based on the cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 74: 267–270.
- [40] 史继鑫. 微管式固体氧化物燃料电池电堆与系统特性研究 [D]. 清华大学, 2024.
- [41] YANG P Z, ZHANG Y Q, YANG C, et al. Thermodynamic performance comparison of a SOFC system integrated with steam reforming and dry reforming by utilizing different fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 300: 117981.
- [42] LAOSIRIPOJANA N, ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 943–951.
- [43] 张瑞宇, 王雨晴, 任佳伟. 基于丙烷催化部分氧化的微管式固体氧化物燃料电池系统特性研究 [J]. *发电技术*, 2024, 45(3): 486–493.
- ZHANG Ruiyu, WANG Yuqing, REN Jiawei. Characteristics research of a micro-tubular solid oxide fuel cell system based on catalytic partial oxidation of propane[J]. *Power Generation Technology*, 2024, 45(3): 486–493.
- [44] MAJEWSKI A J, DHIR A. Direct utilization of methane in microtubular-SOFC[J]. *ECS Transactions*, 2015, 68(1): 2189–2198.
- [45] 龚思琦, 曾洪瑜, 史翊翔, 等. 基于甲烷催化部分氧化的 SOFC 性能研究 [J]. *燃烧科学与技术*, 2019, 25(1): 60–65.
- GONG Siqi, ZENG Hongyu, SHI Yixiang, et al. Study of performance of SOFC based on catalytic partial oxidation of methane[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2019, 25(1): 60–65.
- [46] KULKARNI A, CIACCHI F T, GIDDEY S, et al. Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 19092–19102.
- [47] JAIN S L, NABAE Y, LAKEMAN B J, et al. Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27–32): 1417–1421.
- [48] LI C, SHI Y X, CAI N S. Effect of contact type between anode and carbonaceous fuels on direct carbon fuel cell reaction characteristics[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(10): 4588–4593.
- [49] WANG D W, QU J F, JULIÃO P S B, et al. Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: A mini review[J]. *Energy Technology*, 2019, 7(1): 33–44.
- [50] MCINTOSH S, GORTE R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4845–4865.
- [51] ZHOU P W, JIAO P Y, LI P S, et al. Anodes for carbon-fueled solid oxide fuel cells[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(2): 193–203.
- [52] GONG M Y, LIU X B, TREMBLY J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(2): 289–298.
- [53] BAO J E, KRISHNAN G N, JAYAWEERA P, et al. Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part I. Accelerated testing[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 607–616.
- [54] BAO J E, KRISHNAN G N, JAYAWEERA P, et al. Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part II. ppm and sub-ppm level testing[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 617–624.
- [55] LI X, ZHU Z H, DE MARCO R, et al. Modification of coal as a fuel for the direct carbon fuel cell[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(11): 3855–3862.
- [56] LI X, ZHU Z H, DE MARCO R, et al. Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13): 4051–4058.
- [57] GIDDEY S, BADWAL S P S, KULKARNI A, et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(3): 360–399.
- [58] MATSUZAKI Y, YASUDA I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 132(3–4): 261–269.
- [59] SHAO L, SI F Z, FU X Z, et al. Archiving high-performance solid oxide fuel cells with titanate anode in sulfur- and carbon-containing fuels[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 270: 9–13.
- [60] CHENG Z, WANG J H, CHOI Y, et al. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: Electrochemical behavior, *in situ* characterization, modeling, and future perspectives[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4380–4409.
- [61] NIAKOLAS D K. Sulfur poisoning of Ni-based anodes for solid oxide fuel cells in H/C-based fuels[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 486: 123–142.
- [62] 李一倩, 李敬威, 吕喆. 固体氧化物燃料电池阳极的硫毒化与再生活化 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 126–135.
- LI Yiqian, LI Jingwei, LYU Zhe. Poisoning and activation of anode for solid oxide fuel cell[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(1): 126–135.
- [63] CAI W Z, CAO D, ZHOU M Y, et al. Sulfur-tolerant Fe-doped  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$  perovskite as anode of direct carbon solid

- oxide fuel cells[J]. *Energy*, 2020, 211: 118958.
- [64] YU X K, SHI Y X, WANG H J, et al. Using potassium catalytic gasification to improve the performance of solid oxide direct carbon fuel cells: Experimental characterization and elementary reaction modeling[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 252: 130–137.
- [65] 韩敏芳, 彭苏萍. 碳基燃料固体氧化物燃料电池发展前景 [J]. *中国工程科学*, 2013, 15(02): 4–6.
- HAN M, PENG S. Prospect of carbon-based solid oxide fuel cells[J]. *Strategic Study of Chinese Academy of Engineering*, 2013, 15(02): 4–6.
- [66] TOULEVA A, YUFIT V, SIMONS S, et al. A review of liquid metal anode solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2013, 3(3): 91–105.
- [67] ESRAFILZADEH D, ZAVABETI A, JALILI R, et al. Room temperature CO<sub>2</sub> reduction to solid carbon species on liquid metals featuring atomically thin ceria interfaces[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 865.
- [68] DAENEKE T, KHOSHMANESH K, MAHMOOD N, et al. Liquid metals: Fundamentals and applications in chemistry[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(11): 4073–4111.
- [69] JIANG Y D, CAO T Y, SHI Y X, et al. Liquid antimony anode for converting sulfur-containing coal in direct carbon fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(8): 084507.
- [70] TAO T, MCPHEE W A, KOSLOWSKE M T, et al. Advancement in liquid tin anode - solid oxide fuel cell technology[J]. *ECS Transactions*, 2008, 12(1): 681–690.
- [71] WANG H J, SHI Y X, CAI N S. Effects of interface roughness on a liquid-Sb-anode solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35): 15379–15387.
- [72] JAYAKUMAR A, KÜNGAS R, ROY S, et al. A direct carbon fuel cell with a molten antimony anode[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 4133–4137.
- [73] JACOB K T. A new type of SOFC for conversion of high temperature heat to electricity without Carnot limitation[J]. *ECS Transactions*, 2011, 35(1): 573–582.
- [74] JAVADEKAR A, JAYAKUMAR A, GORTE R J, et al. Characteristics of molten alloys as anodes in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(12): B1472.
- [75] JAVADEKAR A, JAYAKUMAR A, PUJARA R, et al. Molten silver as a direct carbon fuel cell anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 239–243.
- [76] JAYAKUMAR A, LEE S, HORNÉS A, et al. A comparison of molten Sn and Bi for solid oxide fuel cell anodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): B365.
- [77] JAYAKUMAR A, JAVADEKAR A, GISSINGER J, et al. The stability of direct carbon fuel cells with molten Sb and Sb–Bi alloy anodes[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(9): 3342–3348.
- [78] TOLEUOVA A, MASKELL W C, YUFIT V, et al. Mechanistic considerations of liquid metal anode SOFCs fueled with hydrogen[J]. *ECS Transactions*, 2015, 68(1): 1557–1566.
- [79] ABERNATHY H, GEMMEN R, GERDES K, et al. Basic properties of a liquid tin anode solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(10): 4564–4572.
- [80] JAYAKUMAR A. Molten metal anodes for direct carbon-solid oxide fuel cells[D]. Philadelphia, PA, USA: University of Pennsylvania, 2012.
- [81] TAO T, BATEMAN L, BENTLEY J, et al. Liquid tin anode solid oxide fuel cell for direct carbonaceous fuel conversion[J]. *ECS Transactions*, 2007, 5(1): 463–472.
- [82] CAO T Y, SONG P D, SHI Y X, et al. Carbonate-tin composite liquid anode for solid oxide direct carbon fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(9): 6324–6331.
- [83] CHEN R, ZHANG S L, LI C J, et al. Plasma-sprayed high-performance (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub> electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2021, 30(1-2): 196–204.
- [84] JIANG Y D, LIU C J, GU X, et al. Development of liquid antimony anode-based fuel cells: Effects of reaction-induced convection on mass transfer and electrochemical performance[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 319: 118874.
- [85] MA J Y, DUAN N Q, HAN Y, et al. Hot corrosion of yttria-stabilized zirconia by liquid antimony and antimony oxide[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 434: 226764.
- [86] CAO T Y, CHENG Y, GORTE R J, et al. Effect of grain boundary diffusion on electrolyte stability in direct carbon fuel cells with antimony anodes[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 16575–16579.
- [87] MA J Y, DUAN N Q, HAN Y, et al. Hot corrosion of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> electrolyte in solid oxide fuel cells with a liquid antimony anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 397–402.
- [88] CAO T Y, HUANG K, SHI Y X, et al. Plasma-spray derived, corrosion-resistant electrolyte for liquid antimony anode direct carbon fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 403: 76–81.
- [89] 蒋一东. 液态锡阳极燃料电池反应机理与管式电堆关键技术研究 [D]. 清华大学, 2023.
- [90] DUAN N Q, XUE Y, MA J Y, et al. Liquid antimony-silver alloys as anodes for direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397: 170–176.
- [91] 王洪建. 液态锡阳极直接碳燃料电池阳极机理与反应特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [92] DUAN N Q, TAN Y, YAN D, et al. Biomass carbon fueled tubular solid oxide fuel cells with molten antimony anode[J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 983–989.
- [93] DUAN N Q, CAO Y, CHI B, et al. Conceptual and feasibility study on lab-scale series power generation by carbon-air and conventional solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 510–515.
- [94] 曹天宇, 张格培, 史翊翔, 等. 锌-锡液态金属碳气化的实验研究 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41(10): 2490–2494.
- CAO Tianyu, ZHANG Gepei, SHI Yixiang, et al. Experimental study of Zn-Sn based liquid metal carbon gasification[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(10): 2490–2494.
- [95] 张格培. 液态金属碳气化的反应特性的实验研究 [D]. 清华大学, 2017.
- [96] JIANG Y D, GU X, SHI J X, et al. Co-generation of gas and elec-

- tricity on liquid antimony anode solid oxide fuel cells for high efficiency, long-term kerosene power generation[J]. *Energy*, 2023, 263: 125758.
- [97] WANG K, LI W S, ZHOU X P. Hydrogen generation by direct decomposition of hydrocarbons over molten magnesium[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 283(1-2): 153–157.
- [98] ZURAIQI K, ZAVABETI A, ALLIOUX F M, et al. Liquid metals in catalysis for energy applications[J]. *Joule*, 2020, 4(11): 2290–2321.
- [99] CHESTER UPHAM D, AGARWAL V, KHECHFE A, et al. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon[J]. *Science*, 2017, 358(6365): 917–921.
- [100] RAMAN N, MAISEL S, GRABAU M, et al. Highly effective propane dehydrogenation using Ga-Rh supported catalytically active liquid metal solutions[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 9499–9507.
- [101] PALMER C, TARAZKAR M, KRISTOFFERSEN H H, et al. Methane pyrolysis with a molten Cu–Bi alloy catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 8337–8345.
- [102] PALMER C, UPHAM D C, SMART S, et al. Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 83–89.
- [103] HU B X, KEANE M, PATIL K, et al. Direct methanol utilization in intermediate temperature liquid-tin anode solid oxide fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2014, 134: 342–348.
- [104] NIELSEN B C, GERDES K, O’CONNOR W, et al. Partitioning of coal contaminants in the components of liquid tin anode solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 211: 192–201.
- [105] WANG H J, CAO T Y, SHI Y X, et al. Liquid antimony anode direct carbon fuel cell fueled with mass-produced de-ash coal[J]. *Energy*, 2014, 75: 555–559.
- [106] CAO T Y, SONG P D, SHI Y X, et al. Oxy-combustion of coal in liquid-antimony-anode solid oxide fuel cell system[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(3): 2841–2848.
- [107] IULIANELLI A, RIBEIRINHA P, MENDES A, et al. Methanol steam reforming for hydrogen generation *via* conventional and membrane reactors: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 29: 355–368.