

天然气和甲烷固体氧化物燃料电池中的 Ni-LCCM-GDC 阳极性能研究

方 亮 刘瑞泉*

(新疆大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了纳米粉体 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) (LCCM), 并采用共压-共烧结法制备了以复合阳极 $\text{Ni-La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 为支撑、GDC 为电解质、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-GDC 为复合阴极的单电池。利用 XRD 和 SEM 等方法对阳极材料进行了晶相结构、化学相容性、微观形貌分析。在 500~750 °C 范围内, 分别以湿天然气(3% H_2O) 和甲烷为燃料气, 氧气为氧化气测试了单电池的电化学性能, 同时检测了以甲烷为燃料气的阳极尾气组成。结果表明: 复合阳极材料具有良好的化学相容性; 阳极和阴极具有较好的孔隙结构。以天然气和甲烷为燃料气的单电池在 700 °C 时最大电流密度分别为 $131.96 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $162.36 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 最大比功率分别为 $28.61 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, $31.03 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在 500~750 °C 范围内阳极尾气中均检测出 CO , CO_2 , 在 700 °C 时 CO , CO_2 含量达到最大值, 分别为 2.39254%, 6.20891%。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 复合阳极; 阳极性能; 阳极尾气

中图分类号: O611.6; TM911.4; O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0839-07

Performance of the Ni-LCCM-GDC Anode for Solid Oxide Fuel Cells in Natural Gas and Methane

FANG Liang LIU Rui-Quan*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046)

Abstract: The article carried out the Sol-Gel Method to synthesize $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) (LCCM) nanopowders. The $\text{Ni-La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) anode-supported cells were fabricated by dry-pressing process using GDC as electrolyte and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)-GDC as cathode. The crystal forms, chemical stability and microstructures were investigated by XRD and SEM. The electrical properties of single cell were tested by using humidified natural gas (3% H_2O) and methane as fuel respectively, oxygen as oxidant in the temperature range from 500 °C to 750 °C. We also detected the composition of anode tail gas by using methane. The results show that the composite anode have good chemical compatibility, anode and cathode have the better pore microstructure. At 700 °C, the maximum power density is $28.61 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ for humidified nature gas, $31.03 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ for methane. Carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO_2) were detected in the anode tail gas at 500~750 °C. The maximum contents of CO and CO_2 are 2.39254%, 6.20891% at 700 °C, respectively.

Key words: SOFCs; composite anode; electrical property; anode tail gas

收稿日期: 2009-10-26。收修改稿日期: 2009-12-31。

国家自然科学基金资助项目(No.50662005)。

*通讯联系人。E-mail: liu.rq@163.com

第一作者: 方 亮, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体氧化物燃料电池。

固体氧化物燃料电池(SOFCs)是一种把燃料的化学能直接转化为电能的高效能源转化装置,由于其对环境友好、燃料选择灵活,在能源日益缺乏的今天,受到人们广泛的关注^[1-2]。传统的 SOFCs 大多以氢气为燃料,但氢气存在价格昂贵、储存困难等缺点,限制了 SOFCs 的应用^[3]。因此使用廉价的碳氢化合物(如天然气)作燃料,成为 SOFCs 发展的趋势^[4-5]。天然气在 SOFCs 阳极表面利用方式主要有直接电化学氧化、蒸汽重整、部分氧化重整等^[6],其中直接电化学氧化具有设备简单、开路电压高、不需要稀释气体(如氮气)等优点,正成为研究的热点。然而相对蒸汽重整,直接电化学氧化的缺点是天然气与氧离子反应活性低,制约了 SOFCs 的性能^[7-8],因此研究和开发直接电化学氧化且对天然气有较高催化活性的阳极材料具有重要意义。

钙钛矿型氧化物(ABO₃)由于具有良好的化学和结构稳定性,一些钙钛矿型氧化物表现出良好的混合离子和电子导电能力以及一定的催化活性,因此满足 SOFCs 阳极材料的要求^[9]。由于 CeO₂ 中 Ce⁴⁺/Ce³⁺在不同氧化还原气氛下可相互转换,Ce 离子在变价过程中可形成不稳定的氧空位,因此在 SOFCs 中具有一定的阳极催化作用^[10-12]。Tao 等^[13]研究了钙钛矿型氧化物 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃(LSCM),以它作为阳极,在没有添加 Ni 的情况下得到了与传统阳极材料 Ni/YSZ 相媲美的电性能。Lay 等^[14]研究了 La_{0.65}Ce_{0.1}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} 在 SOFCs 中的阳极性能,发现在 LSCM 中掺杂一定量的 Ce 后,以湿甲烷为燃料气,电池的开路电压(OCV)比 LSCM 作为阳极时高。李茂华等^[15]研究了以 NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-SDC 为复合阳极的单电池,得到了较好的电性能及稳定性。本工作将钙钛矿型氧化物 LaCrO₃,用 Ce⁴⁺、Mn²⁺进行双掺杂,制备了 La_{1-x}Ce_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)(LCCM)系列粉体;并以 Ni-La_{0.9}Ce_{0.1}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}(GDC)为复合阳极,分别研究了天然气和甲烷为燃料气时的电池性能;同时以甲烷为燃料气,利用气相色谱仪检测了阳极尾气的组成和含量,初步探讨了甲烷在阳极表面的反应方式。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氧化镧(天津光复精细化工研究所),硝酸铈铵(上海帝阳化工有限公司),硝酸铬(天津东丽区天大

化学试剂厂),碳酸锰(天津博迪化工试剂厂),氧化钬(上海跃龙有色金属有限公司),硝酸铟(天津河东区红岩试剂厂),硝酸钴(天津福晨化学试剂厂),硝酸铁(天津恒兴化学试剂制造有限公司),硝酸镍(天津化学试剂三厂),柠檬酸(天津恒兴试剂),以上试剂均为分析纯。Ag-Pt 浆(西安宏星电子浆料有限公司)。

管式炉(自制),游标卡尺(无锡锡工量具,0.02 mm),恒温磁力搅拌器(江苏金坛医疗仪器厂),台式压片机(日本 SHIMADZU SSP-10A),数字型万用表(MASTECH MY-61),箱式高温烧结炉(合肥科晶材料技术有限公司,KSL-1700X),X 射线衍射仪(日本 MAC 公司,M18XCE),扫描电子显微镜(德国,LEO-1430VP),气相色谱仪(日本 SHIMADZU,GC-2014)。甲烷转化炉(日本 SHIMADZU,MTN-1)。

1.2 电池粉体材料的制备

LCCM 粉体采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备^[16]。按 La_{1-x}Ce_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)化学计量比称取适量的 La₂O₃,MnCO₃溶解在热硝酸中,待反应完全后加入适量的(NH₄)₂Ce(NO₃)₆·Cr(NO₃)₃·9H₂O,加蒸馏水稀释至 1 000 mL。搅拌 0.5 h,加入 2 倍金属阳离子总物质的量数的柠檬酸,继续搅拌 2 h,以适量氨水调溶液 pH 值至 7~8。在 70 °C 水浴中蒸发 36 h 得到溶胶,在干燥箱中 170 °C 下加热溶胶得到复合氧化物前驱体。将前驱体转移至马弗炉中,800 °C 煅烧并恒温 3 h,自然冷却至室温。制得的 4 种粉体分别表示为 L95C5CM,L90C10CM,L85C15CM,L80C20CM。

GDC,LSCF 均采用以上方法制备。

NiO 采用 Ni(NO₃)₂ 热分解方法制备。

1.3 单电池的制备

(1) 将 NiO,L90C10CM,GDC 粉体分别按表 1 比例混合,放置玛瑙研钵中,以无水乙醇为分散剂,手工研磨 5 h 得到复合阳极粉体。取 1.1 g 复合阳极粉体平铺于钢制模具中,在 6 MPa 轴向压力下预压,然后称取 0.3 g GDC 电解质平铺在预压的阳极表面,在 120 MPa 压力下共压成直径为 25 mm,厚度为 1.25 mm 的圆片。在箱式高温烧结炉中以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 1300 °C,烧结 6 h,得到直径约为 21.54 mm,厚度约为 0.72 mm 的陶瓷片。

(2) 将 LSCF 粉体与 GDC 以 7:3(*w/w*)比例混合,充分研磨后加入适量无水乙醇,在超声波中震荡 0.5 h,烘干后继续研磨 3 h 得到复合阴极粉体。向该粉体中加入适量的由松油醇和乙烯纤维素 4:2(*w/*

表 1 单电池片组成表

Table 1 Composition of the cells

Cell	Composite anode / wt% (1.1 g)	Thickness of anode / mm	Electrolyte (0.3 g)	Thickness of electrolyte / mm	Composite cathode / wt%
A	NiO(50)-GDC(50)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)
B	NiO(50)-L90C10CM(10)+GDC(40)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)
C	NiO(50)-L90C10CM(20)+GDC(30)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)
D	NiO(50)-L90C10CM(30)+GDC(20)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)
E	NiO(50)-L90C10CM(40)+GDC(10)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)
F	NiO(50)-L90C10CM(20)+GDC(30)	0.58	GDC	0.2	LSCF(70)+GDC(30)

Explanation: Cell A, B, C, D and E were tested by using humidified natural gas (3% H₂O); Cell F was tested by using methane.

w)混合制成的粘结剂,制成阴极浆料。将阴极浆料均匀涂敷于陶瓷片的电解质一侧,放置 48 h 自然风干,然后置于烧结炉中以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 1 150 °C 二次烧结 3 h,得到直径为 21.52 mm,厚度 0.78 mm 的单电池片。

1.4 样品相结构与形貌分析

用日本 MAC 公司生产的 M18XCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制粉体 LCCM 进行物相分析,铜靶波长 0.154 056 nm,扫描范围 10°~80°。

使用德国 LEO-1430VP 型扫描电子显微镜(SEM)对单电池表面和横断面进行微观形貌分析。

1.5 电池性能的测试

用 Ag-Pt 浆料在单电池片阴、阳两极涂布成网状结构,将铂丝粘结在阴极和阳极两侧,然后置于马弗炉中,500 °C 恒温 0.5 h 制成 Ag-Pt 网集流体。用高温水泥胶将单电池片固定在陶瓷管横断面上。将铂丝与铜线相互连接,最后按图 1 连接测试电路。

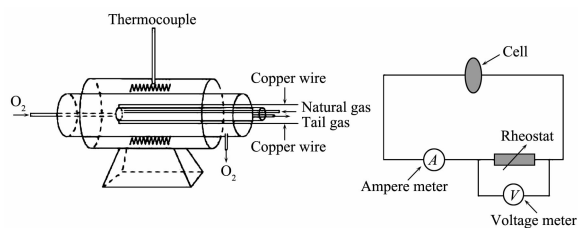


图 1 实验装置及测试电路图

Fig.1 Device diagram of the experiment and the circuit diagram of the experiment

测试前,在 500 °C 下,用 H₂ 还原复合阳极 2 h。分别以湿天然气(3% H₂O)、甲烷为燃料气,流速均为 50 mL·min⁻¹,氧气为氧化气,流速为 40 mL·min⁻¹,在 500~750 °C 范围内测试电池(组成如表 1)的电性能。

1.6 阳极尾气分析

利用日本岛津公司 GC-2014 型气相色谱仪和

MTN-1 型甲烷转化炉对电池 F 阳极尾气进行检测,根据外标法定量。进样方式:六通阀切换;进样量:1 mL;色谱柱:TDX-01 填充柱(2m×Φ 4mm);载气:N₂(流量 40 mL·min⁻¹);甲烷转化炉温度:400 °C;加氢流量:50 mL·min⁻¹;进样口温度:100 °C;柱温:70 °C;检测器:FID,150 °C;检测时间:36 min。

2 结果与讨论

2.1 粉体结构物相和化学相容性分析

图 2 为 LCCM 粉体在 1 300 °C 烧结 6 h 的 XRD 图。从图中可看出,当 $x \leq 0.10$ 时,粉体的相结构为单一的钙钛矿结构,与 LaCrO₃ 标准卡片(PDF No. 24-1006)相比衍射峰向高角度略有偏移。当 $x > 0.10$ 时,粉体的衍射峰出现明显的杂相,经标定发现主要为 CeO₂。上述结果表明,当 $x > 0.10$ 时,Ce⁴⁺不能完全替代 La³⁺进入到晶格中,过量的 Ce⁴⁺以 CeO₂ 第二相的形式与主相共存,因此可以初步判断,Ce⁴⁺在 LaCrO₃ 中的固溶限在 10mol% 以下。

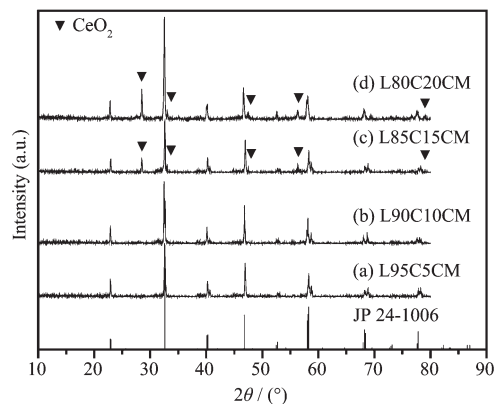
图 2 粉体 La_{1-x}Ce_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 在 1 300 °C 烧结 6 h 的 XRD 图Fig.2 XRD patterns of the La_{1-x}Ce_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) powders sintered at 1 300 °C for 6 h

图 3 为复合阳极 NiO-L90C10CM-GDC(5:2:3) 在 1 300 °C 烧结 6 h 的 XRD 图。从图中可看出,经高温

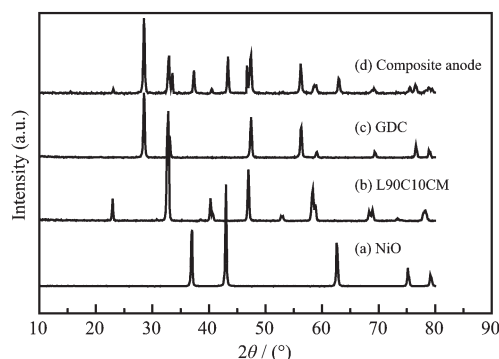


图 3 复合阳极 NiO-L90C10CM-GDC (5:2:3)在 1 300 °C 烧结 6 h 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the NiO-L90C10CM-GDC (5:2:3) composite anode sintered at 1 300 °C for 6 h

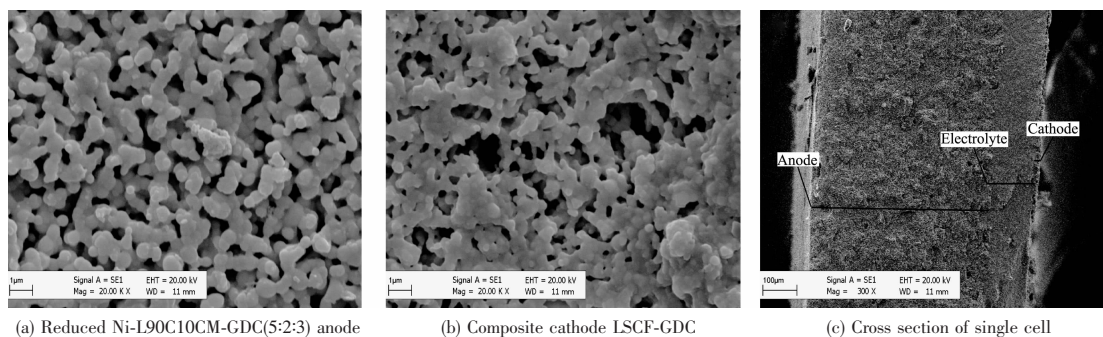


图 4 单电池 C 扫描电镜图

Fig.4 SEM images of single cell C

2.3 单电池的电化学性能

图 5 为 6 组单电池在 500~750 °C 范围内的电流密度(J)-电压(U)、电流密度(J)-比功率(P)图。空心点代表不同温度下电池对应的电流密度和电压值,实心点代表不同温度下电池对应的电流密度和比功率值。从图中可看出,6 组单电池在一定范围内,随着温度升高,电流密度-比功率曲线的最大值随之增大,在 700 °C 时,曲线的最大值最高。当温度升高至 750 °C 时,电池的电化学性能出现衰减,这主要是由于单电池在 750 °C 时开路电压最低及电流密度开始下降所致。如电池 c、f 在 700 °C 时最大电流密度都达到最大值,分别为 131.96 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、162.36 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;750 °C 时降至 117.07 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、148.91 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。造成电流密度下降的原因主要有两方面:(1) 电池在高温运行时阳极中 Ni 粒的烧结导致了电导率的减小,由于本实验采用加湿的燃料气,同时反应产物含有水,因此会加快 Ni 粒的烧

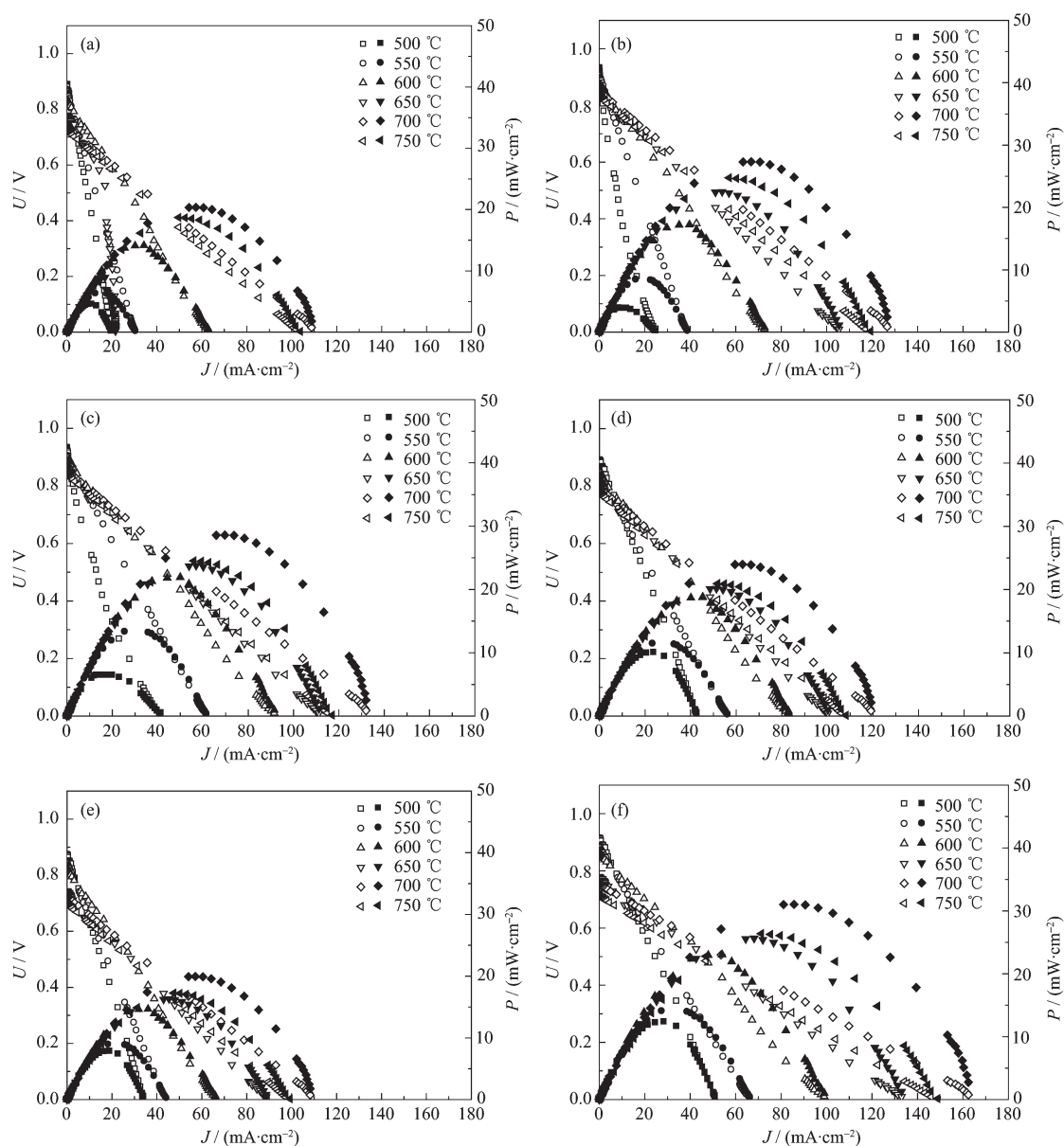
烧结后,复合阳极中 3 种物质均保持各自的相结构,无新峰出现。表明复合阳极材料之间未相互发生反应,具有较好的化学相容性。

2.2 电池微观形貌分析

图 4 为单电池 C 各部分的扫描电镜图。a 是还原后所得 Ni-L90C10CM-GDC(5:2:3)阳极的表面扫描电镜图。由图可知,还原后的阳极颗粒骨架结构完好,孔隙分布均匀,且相互连通。这些孔隙是由于阳极中的 NiO 还原成单质 Ni 造成的,它们的存在有利于燃料气体的扩散,减小了浓差极化。b 为复合阴极的表面扫描电镜图。由图可知,阴极表面具有良好的孔道结构,这些孔道有利于氧气的扩散,增大了三相反应界面。c 为单电池横断面的扫描电镜图。由图可知,单电池电极与电解质之间界面清晰,烧结完好,无明显扩散现象,电解质较致密。

结^[12,17];(2) 天然气和甲烷在高温下会裂解,产生的积碳堵塞了阳极表面,导致阳极性能衰减^[17],特别是温度超过 700 °C 时积碳现象更明显^[18]。李茂华等^[15]以 $\text{NiO-La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 为复合阳极, GDC 为电解质, LSCF-GDC 为复合阴极,以加湿天然气为燃料气在 600 °C 测试 4 h,能谱图(EDX)上出现了微小碳峰,表明天然气在高温运行时存在裂解反应。

从图 5 还可以看出,在以天然气为燃料气的 5 组电池中, NiO-L90C10CM-GDC 质量比为 5:2:3 (电池 C) 的单电池性能最佳。在 700 °C 时,电流密度 $J_{\text{max}}=131.96 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,功率密度 $P_{\text{max}}=28.61 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电池 C 比电池 A、B 性能好,这是由于阳极中 L90C10CM 含量的增大,并没有显著降低阳极的电导率却提高了阳极对天然气的内部重整能力,当 L90C10CM 含量继续增大时,尽管能改善对天然气的内部重整,但同时也会增大阳极的电阻^[19-20],同时



Explanation: The solid dots show the relation between current density and power density tested at 500~750 °C, and the hollow ones show the relation between current density and voltage tested at 500~750 °C

图5 不同复合比的单电池在 500~750 °C 范围电化学性能

Fig.5 Electrochemical performance of cell A(a), B(b), C(c), D(d), E(e), F(f) tested at 500~750 °C

由于 GDC 含量的减少降低了复合阳极氧离子电导率,减少了电极的三相界面区域^[22],导致了电池 D、E 性能的下降。电池 C 与电池 F 组成完全相同,但电池 C 的电性能比电池 F 稍差,这是由于两者所用的燃料气不同,前者用的是天然气,后者用的是甲烷。天然气中含有少量硫化物等杂质,会使电池阳极性能降低^[17]。

2.4 单电池阳极尾气分析

图 6 为电池 F 阳极尾气在 700 °C, 最大电流密

度为 162.36 mA·cm⁻² 时的气相色谱图。根据外标法定量,尾气中 CO、CH₄、CO₂ 含量分别为 2.392 54%、75.051 32%、6.208 91%,这表明 CH₄ 在复合阳极表面反应方式是不完全氧化和完全氧化共存。图 7 为电池 F 阳极尾气在 500~750 °C 范围内的色谱叠加图,其最大电流密度及阳极尾气中 CO、CO₂ 含量如表 2 所示,图 8 为 CO、CO₂ 含量与温度关系图。从图 8 和表 2 可看出:在 500~700 °C 温度范围内,随着温度升高,阳极尾气中 CO、CO₂ 含量随之增大,其中

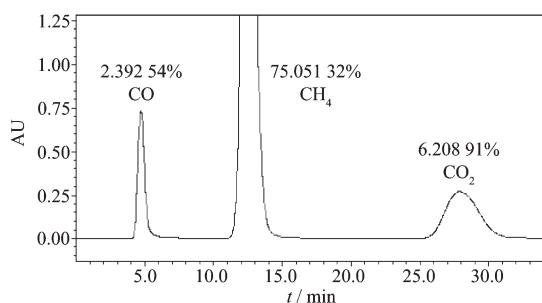


图 6 电池 F 阳极尾气在 700 °C 时的色谱图

Fig.6 Chromatogram of the anode tail for cell F at 700 °C

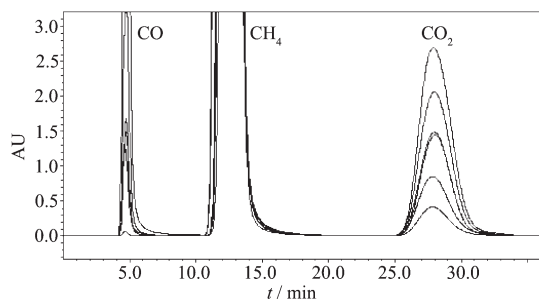


图 7 电池 F 阳极尾气在 500~750 °C 范围内的色谱图

Fig.7 Chromatogram of the anode tail for cell F at the different temperature

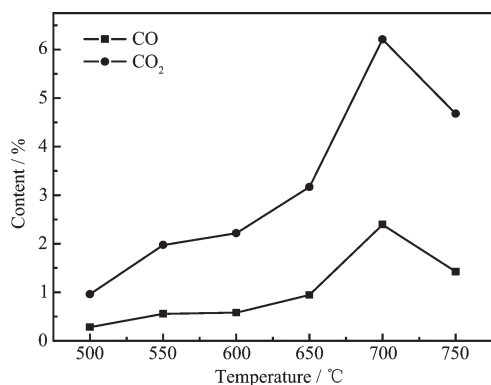
图 8 CO, CO₂ 含量与温度关系图Fig.8 Dependence of CO and CO₂ contents on temperature

表 2 电池 F 阳极尾气含量与最大电流密度关系表

Table 2 Relation between the maximum current density and contents of the anode tail gas for cell F

Temperature / °C	Maximum current density / (mA·cm ⁻²)	Contents of CO / %	Contents of CO ₂ / %
500	50.92	0.280 90	0.960 06
550	66.16	0.558 51	1.972 24
600	98.97	0.579 70	2.217 38
650	133.01	0.943 25	3.166 57
700	162.36	2.392 54	6.208 91
750	148.91	1.423 40	4.677 26

CO₂ 含量增加的速率明显高于 CO, 当温度达到 700 °C 时, CO 和 CO₂ 含量均达到最大值, 分别为 2.392 54% 和 6.208 91%。这是由于随着温度升高, 电池 F 电流密度开始增大, 此时 CH₄ 完全氧化和不完全氧化速率都加快, 其中完全氧化速率更快, 因此 CH₄ 在复合阳极表面反应方式以完全氧化为主。当温度升至 750 °C, CO 和 CO₂ 含量开始下降, 因为此时电流密度下降, CH₄ 在复合阳极表面反应程度降低, 导致了 CO 和 CO₂ 含量的下降。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备 La_{1-x}Ce_xCr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$), 当 $x \leq 0.1$ 时, 粉体的相结构为单一的钙钛矿结构。当 $x > 0.1$ 时, 粉体中出现明显的杂相, 表明 Ce 在 LaCrO₃ 中固溶限在 10mol% 以下。

(2) 复合阳极 NiO-La_{0.9}Ce_{0.1}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-GDC 在 1300 °C 烧结 6 h, 各物质之间未发生反应, 表明复合阳极具有较好的化学相容性。

(3) 采用共压-共烧结法制备了 Ni-L90C10CM-GDC(5:2:3)/GDC/LSCF-GDC 单电池, 电极与电解质之间烧结完好, 电池阳极和阴极具有良好的孔隙结构。在 700 °C 时, 以天然气为燃料气, 最大电流密度和最大比功率分别为 131.96 mA·cm⁻², 28.61 mW·cm⁻²; 以甲烷为燃料气, 最大电流密度和最大比功率分别为 162.36 mA·cm⁻², 31.03 mW·cm⁻²。

(4) 在 500~750 °C 范围内, CH₄ 在复合阳极表面反应方式是部分氧化和完全氧化共存。在 500~700 °C 范围内随着温度升高, 尾气中的 CO, CO₂ 含量随之增大, 其中 CO₂ 含量增加的速率明显高于 CO, 700 °C 时 CO, CO₂ 含量达到最大值, 分别为 2.392 54% 和 6.208 91%。

参考文献:

- [1] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. *Nature*, **1999**, **400**:649-651
- [2] Weber A, Ivers-Tiffée E. *J. Power Sources*, **2004**, **127**:273-283
- [3] Park S, Vohs J M, Gorte R J. *Nature*, **2000**, **404**:265-267
- [4] Zhao X Y, Yao Q, Li S Q, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **185**:104-111
- [5] LIU Jiang(刘江). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2006**, **18**(7/8):1026-1032
- [6] YOU Hong-Xin(由宏新), MAO Xiao-Feng(毛晓峰), DING

- Xin-Wei(丁信伟), et al. *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2003**, **23**:8-11
- [7] Lin Y B, Zhan Z L, Liu J, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:1827-1835
- [8] Gorte R J, Vohs J M. *J. Catal.*, **2003**, **216**:477-486
- [9] ZHENG Yao(郑尧), ZHOU Wei(周嵬), RAN Ran(冉然), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2008**, **20**(2/3):413-421
- [10] Natile M M, Glisenti A. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(13):3403-3414
- [11] Murugan B, Ramaswamy A V. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**(15):3983-3993
- [12] HAO Hong-Xia(郝红霞), LIU Rui-Quan(刘瑞泉). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**, **24**(3):539-544
- [13] Tao S W, Irvine J T S. *Nat. Mater.*, **2003**, **2**:320-323
- [14] Lay E, Gauthier G, Rosini S, et al. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**:1562-1566
- [15] LI Mao-Hua(李茂华), LIU Rui-Quan(刘瑞泉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):195-200
- [16] Liu R Q, Xie Y H, Wang J D, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**(1/2):73-76
- [17] MAO Zong-Qiang(毛宗强). *Fuel Cell (燃料电池)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2005**.
- [18] Liu J, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **2003**, **158**:11-16
- [19] Tao S W, Irvine J T S. *Chem. Rec.*, **2004**, **4**:83-95
- [20] Sfeir J, Buffat P A, Mckli P, et al. *J. Catal.*, **2001**, **202**(2):229-244
- [21] Ding C S, Lin H F, Sato K, et al. *Scr. Mater.*, **2009**, **60**(4):254-256