

# 电化学催化净化 $\text{NO}_x$ 的电池结构和材料研究进展

曹雨萌, 唐晓龙\*, 易红宏, 刘潇, 高月明, 张亚杰, 李典泽  
(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 综述了有关电化学催化净化  $\text{NO}_x$  技术的研究进展, 阐述了电化学催化净化  $\text{NO}_x$  的机理, 分析了电池结构和电极材料对于净化  $\text{NO}_x$  的影响, 电池结构主要包含叠层电池结构、多层电池结构、管式电池结构, 电极材料可分为阴极材料、阳极材料和电解质材料; 最后分析了该项技术的研究重、难点以及发展趋势。

**关键词:** 电化学催化; 脱硝; 电池结构; 氧离子导体; 钙钛矿

中图分类号: O646; X51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0041-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.010

## Research progress of the cell structures and materials of electrochemical-catalytic $\text{DeNO}_x$

CAO Yu-meng, TANG Xiao-long\*, YI Hong-hong, LIU Xiao, GAO Yue-ming, ZHANG Ya-jie, LI Dian-ze

(Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The research progress of electrochemical-catalytic  $\text{DeNO}_x$  has been considered. The concept and mechanism of electrochemical-catalytic  $\text{DeNO}_x$  technology are presented. The electrode structure, the catalytic materials and their influences on the  $\text{NO}_x$  removal efficiency are further reviewed. Cell structure consists of laminated cell construction, multilayer cell structure, as well as a tubular structure. Electrode materials can be classified into cathode, anode and electrolyte materials. Finally, the development and difficulty of electrochemical-catalytic  $\text{DeNO}_x$  technology are prospected.

**Key words:** electrochemical-catalytic; denitrification; structure of cells; oxygen ion conductors; perovskite

氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 是目前主要的大气污染物之一, 主要来源于化石燃料的燃烧和机动车尾气的排放<sup>[1-3]</sup>。选择性催化还原法 (SCR) 由于具有高效的选择性, 是目前应用最为广泛的脱硝技术。该方法在富氧的条件下具有较高活性且选择性很高, 但是仍然存在催化剂中毒以及氨泄漏等问题<sup>[4]</sup>。因此, 各国学者致力于研究新型高效氮氧化物脱除技术, 电化学催化净化  $\text{NO}_x$  技术由于具有简单的操作流程、易于控制以及没有二次污染等优点而备受国内外学者的关注, 是目前较为新颖的一类脱硝技术。

有研究发现,  $\text{NO}$  在大于  $450^\circ\text{C}$  的条件下可以完全分解生成  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ , 而无  $\text{N}_2\text{O}$  生成<sup>[5-6]</sup>。但是  $\text{NO}$  分解生成的氧分子在催化剂表面很难脱附出来, 覆盖在催化剂表面使活性位降低, 导致催化剂失

活<sup>[7]</sup>。利用电化学反应器可以成功地脱附氧分子, 避免催化剂失活。本文中介绍了电化学催化净化  $\text{NO}_x$  技术和反应机理, 综述了电池结构和电极材料对脱硝效率的影响, 并对该技术未来可能的发展做出了展望。

## 1 电化学催化简介

### 1.1 电化学催化的概念

电化学催化净化技术是一种将 SOECs (solid oxide electrolysis cells) 与 NEMCA (non-faradaic electrochemical modification of catalysis activity) 效应相结合的新技术<sup>[8]</sup>。基本原理是通过给固态氧化物电解池施加额外功率或电压, 电极催化剂表面通过固体电解质泵入或泵出离子, 使电极催化剂表面

收稿日期: 2015-12-15; 修回日期: 2016-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (211177051); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-12-0776); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (FRF-TP-13-041)

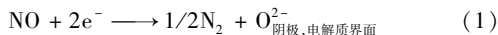
作者简介: 曹雨萌 (1991-), 女, 硕士生; 唐晓龙 (1977-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境催化材料、大气污染控制研究, 通讯联系人, 010-62332747, txiaolong@126.com。

富集有助于反应的离子或氧化空位,进而使催化反应速率显著增大,发生 NEMCA 效应。有研究表明,利用电化学催化净化 NO,在任意 NO 转化率下, N<sub>2</sub> 的选择性接近 100%<sup>[9]</sup>。

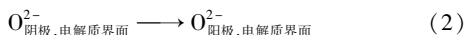
## 1.2 电化学催化净化 NO 的反应机理

Nakamura 等<sup>[10]</sup> 的实验发现, N<sub>2</sub> 的生成量与电流的改变呈正相关,这也就意味着电流的形成是 NO 分解产生的氧离子从阴极运输到阳极的结果。图 1 为电化学催化净化 NO 的反应示意图,其机理是在固态氧化物电解池的阴极-电解质-空气三相界面处发生分解反应, NO 直接被电解成 N<sub>2</sub> 和 O<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup> 经过电解质泵出到阳极-电解质-空气三相界面处发生氧化反应,被氧化为 O<sub>2</sub>。具体的反应过程如下。

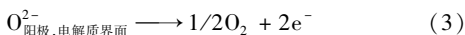
(1) 阴极-电解质-空气三相界面处:



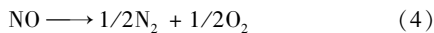
(2) 电解质处:



(3) 阳极-电解质-空气三相界面处:



(4) 总反应:



(5) 竞争反应:

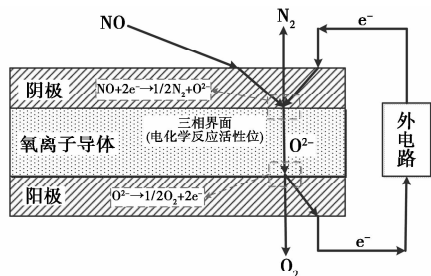
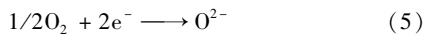


图 1 电化学催化分解 NO 反应示意图

## 2 固体电解质电池结构

赵沁<sup>[11]</sup> 以 YSZ 为电解质,贵金属 Pd 为电极制得 3 层结构固态氧化物电解池,测得在有 O<sub>2</sub> 的条件下,反应温度为 700℃ 时,在 Pd/YSZ/Pd 电池上 O<sub>2</sub> 有选择性地分解,高压作用会使阴极三相界面处的 YSZ 还原, O<sub>2</sub> 优于 NO 在部分还原的 ZrO<sub>2</sub> 上被吸附,因此为 O<sub>2</sub> 的离子化提供了新的途径。这种电池结构包含阴极、固体电解质、阳极 3 层结构。采用这种结构电池脱硝的效率较低,因此,各国学者纷纷在此基础上做出了改进,衍生出了叠层电池结构、多层电池结构以及管式电池结构。

## 2.1 叠层电池结构

在电极阴极层外负载 NO<sub>x</sub> 吸附层可以增加阴极的选择性,降低 O<sub>2</sub> 的竞争吸附作用;Hamamoto<sup>[12]</sup> 课题组通过负载具有 NO<sub>x</sub> 选择性的多层电极成功地降低了 NO<sub>x</sub> 分解的电压,他采取浸渍法将已经制备好的电池结构浸入到 KNO<sub>3</sub> 的饱和溶液中,得到结构为 NiO-GDC + KNO<sub>3</sub>/Pt-GDC/GDC/Pt-GDC/NiO-GDC + KNO<sub>3</sub> 的固态氧化物电解池,实验结果表明,在工作电压为 ±4 V,频率为 0.25 Hz 的条件下,具有吸附层电池的脱硝效率远远高于没有吸附层的电池,并且在低温 225 ~ 300℃ 之间就有较好的脱硝活性。为了在 O<sub>2</sub> 存在的条件下提升吸附和分解 NO<sub>x</sub> 的能力,Bredikhin 等<sup>[9]</sup> 在阴极上负载了一层多孔工作电极,电池结构为(工作电极)/Pt(阴极)/YSZ/Pt(阳极),理想模型如图 2 所示,分别考察了 NiO-YSZ 和 LSCF-YSZ 混合金属氧化物作为工作电极对于脱硝效率的影响,实验发现,工作电极的微观结构对脱硝效率的影响较大,气体在工作电极气孔上的吸附量与孔的直径和深度有关。

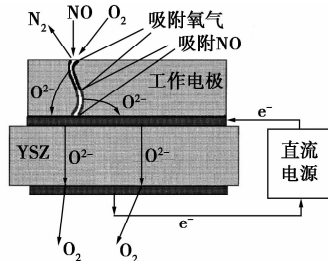


图 2 (工作电极)/Pt(阴极)/YSZ/Pt(阳极) 叠层电化学反应器结构图

Park 等<sup>[13]</sup> 在 Pt/YSZ/Pt 电池结构上负载了一层 La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + YSZ 混合电极,在 700℃ 的条件下分别考察这 2 种电池的活性,未负载的电池在电流密度为 300 mA/cm<sup>2</sup> 时脱硝效率最高只有 32%;而负载混合电极的电池在 250 mA/cm<sup>2</sup> 达到最高为 83%。在阴极层上负载一层金属氧化物与氧离子导体混合的电极,不仅可以增加更多的氧空位促进 NO 的吸附分解,还可以增大三相界面的密度。Song 等<sup>[14]</sup> 分别考察了 3 种不同组分电极的脱硝效率,结果发现,在电流密度为 200 mA/cm<sup>2</sup> 时,[(La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + YSZ)/Pt] 与 [(La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + YSZ + Pt)/Pt] 分解 NO 的效率可达 85%,而纯铂电极仅有 27% 的分解效率。Yang 等<sup>[15]</sup> 分别在活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y 型分子筛上负载 Pt 作为多孔工作电极,实验发现,这 2 种材料均对 NO<sub>x</sub> 去除起到促进作用。Shao 等<sup>[16]</sup> 在阴极为

( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}$ ) $_{0.99}\text{MnO}_3$  与  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  的混合物上分别负载了  $\text{K-Pt-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ba-Pt-Al}_2\text{O}_3$  吸附层,实验发现, $\text{O}_2$  存在的条件下, $\text{K-Pt-Al}_2\text{O}_3$  吸附层大大提高了  $\text{NO}$  的分解率,而  $\text{Ba-Pt-Al}_2\text{O}_3$  对于  $\text{NO}$  的脱除效果却没有显著提升。吸附层对于  $\text{NO}_x$  还原效率的提升,主要是因为  $\text{NO}_x$  在三相界面处被吸附和表面扩散作用的提升,很有可能形成了一个利于  $\text{NO}_x$  分解的简短而有效的路径。

## 2.2 多层电池结构

多层电池结构是将电极层与电解质层交替堆叠成一定层数,这种方法制得的电池是对称的,阴极与阳极的使用材料相同,上一个电池的阳极同时充当下一个电池的阴极, $\text{NO}$  的分解与  $\text{O}_2$  贯穿于整个电池堆。Hansen 课题组<sup>[17]</sup>选取  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  作为电解质层, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  与 GDC 的混合物作为电极层,将电极与电解质层交替堆叠至 13 层,相当于串联 6 个电池,反应器结构如图 3 所示。实验发现, $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3/\text{GDC}$  多孔电池堆在  $350^\circ\text{C}$  时  $\text{NO}$  的去除率为 22%,在  $600^\circ\text{C}$  的条件下活性最高,浸渍过硝酸铈的电极选择性和活性均有所提高。

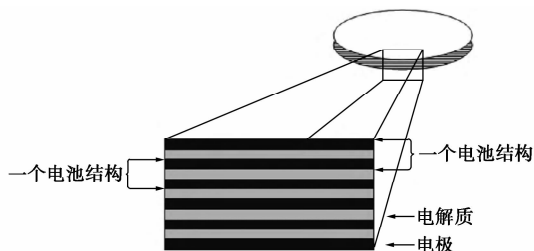


图3 多层电化学反应器结构图

## 2.3 管式电极结构

Li 等<sup>[18]</sup>将多孔 Pt 电极材料均匀地沉积在 YSZ 管的内部和外部,并在管壁外侧负载一层 BaO 来增加活性位;实验发现,在  $350^\circ\text{C}$  的条件下  $\text{Pt-BaO}/\text{YSZ}$  管式反应器在前 90 s 能够完全吸附气体中的  $\text{NO}$ ,在 2 000 s 时吸附饱和,饱和容量为  $45.6 \mu\text{mol}$ 。Hamamoto 等<sup>[19]</sup>在多孔电极管的内壁和外壁浸渍涂覆催化层,随后按照顺序在管的内壁和外壁涂覆电解质层、电极层和  $\text{NO}_x$  吸附层,模拟柴油机尾气实验发现,高电压条件下,在电解质内部传入和传出氧离子是平衡的。管式反应电极中阴极与阳极不在同一个气氛中,可以有效地吹走附着在活性位上的  $\text{O}_2$ ,阻隔背景气中的  $\text{O}_2$  对阳极的影响。另外,可以在管式电池内部通入还原性气体,与电解质搬运过来的  $\text{O}_2$  反应,从而促进电催化反应的正向进行。但是管式电极的制备较为困难,目前研究较少。

## 3 电极材料

### 3.1 固体电解质材料

#### 3.1.1 氧化钇稳定氧化锆

去除吸附在电极活性位和三相界面处的  $\text{O}_2$  是电化学分解  $\text{NO}_x$  反应的前提条件。氧化钇稳定氧化锆是一种很好的高温氧离子的导电材料,其中以  $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$  的晶体在电化学中应用最为广泛。文献<sup>[20]</sup>报道,YSZ 材料具有储存  $\text{NO}_x$  的能力, $\text{NO}_x$  可与 YSZ 上的  $\text{Zr}^{4+}$  阳离子结合成为硝酸盐,并且 YSZ 上的氧空位会吸附  $\text{NO}_2$  气体分子。Song 等<sup>[14]</sup>以 YSZ 为电解质材料,Pt 为电极材料制得的电化学反应器的结构为  $\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{Pt}$ ,实验测得其在电流密度较低的条件时就有脱硝性能,并且在电流密度为  $300 \text{mA}/\text{cm}^2$  时  $\text{NO}$  的转化率为 32%。Gao 等<sup>[21]</sup>以 YSZ 为电解质制备出电极结构为  $\text{Pt}/\text{YSZ}/\text{Au}$  的电化学反应器,实验发现,工作温度在大于  $500^\circ\text{C}$  时有利于  $\text{NO}_x$  的分解。

#### 3.1.2 稀土金属掺杂氧化铈

目前的制备工艺很难将 YSZ 的工作温度降至  $800^\circ\text{C}$  以下,因此需要更多的实验研究来改进并完善薄膜制备技术,稀土金属掺杂氧化铈材料由于其中温下具有较高的离子电导率,逐渐成为学者们研究的重点。GDC (gadolinia doped ceria) 作为氧离子导体材料,在低温下具有较高的电导率。Shao 等<sup>[16]</sup>选取  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  材料为电解质层,制得的电化学反应器结构为  $\text{LSM} + \text{GDC}/\text{GDC}/\text{Pt}$ ,实验测得在  $500^\circ\text{C}$  的条件下,脱硝效率可达 60%,电流效率为 5.3%, $\text{N}_2$  选择性为 95%。不同于 YSZ 离子导电特性,GDC 既是离子导体又是电子导体,并且比 YSZ 具有更好的催化活性。Bu 等<sup>[22]</sup>选取  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  材料作为电解质层, $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Mn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  材料与 SDC 的混合物作为电极层,实验发现,LBMM-SDC/SDC/LBMM-SDC 电池在  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  时脱硝效率达到最高为 83.6%,此后随着温度升高效率急剧下降。

虽然采用电解质薄膜化技术可降低 YSZ 的工作温度使之低于  $800^\circ\text{C}$ ,但由于 YSZ 材料本身的电导率、机械性能以及薄膜制备技术,目前无法将温度降低至  $500^\circ\text{C}$  以下。因此,在中低温下具有较好离子导电性能的材料是目前电化学领域研究的重点。

### 3.2 阴极材料

#### 3.2.1 贵金属材料

Hibino 等<sup>[23]</sup>选取不同的贵金属材料作为电极

层,YSZ 作为电解质层,测试电极的阻抗会随着温度的升高而下降,在 800℃ 的条件下,电阻抗  $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Au} < \text{Rh}$ , 贵金属的脱硝效率依次为  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Au}$ 。在此实验的基础上, Hibino 将 Pd 电极在 1450℃ 的条件下煅烧,并分别负载 Pt、Au、Rh 这 3 种贵金属,发现负载过 Rh 的电极催化脱硝效率和电流效率明显高于未负载的电极,而负载过 Pt、Au 贵金属电极的脱硝效率却不如未负载的好<sup>[24]</sup>。Hansen<sup>[25]</sup>课题组在有氧的条件下考察 Ni、Au、Pt 3 种贵金属材料对于 NO 的还原活性,反应温度为 400~600℃,实验结果表明,除了在 400℃ 的 Pt 材料,其他材料对 NO 的还原活性低于对 O<sub>2</sub> 的还原活性。

### 3.2.2 钙钛矿型材料

虽然贵金属材料作为阴极材料具有一定的选择性,但是由于其较为昂贵的价格不适于在工业上的应用推广,并且在高温下不稳定使其脱除 NO<sub>x</sub> 的催化活性降低,因此需要性能更为优良的材料来代替贵金属材料;具有八面体结构的钙钛矿材料由于其具有良好的离子导电性和电子导电性,并且比较容易脱附氧,而被很多学者作为阴极材料的研究对象。镧系的钙钛矿型材料是目前研究最为广泛的一类材料。

Wachsman 等<sup>[26]</sup>通过程序升温反应在无氧条件下考察不同镧系钙钛矿催化剂分解 NO 的活性,实验发现,催化脱除 NO<sub>x</sub> 的活性顺序为  $\text{LaCrO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3$ ;在加入 O<sub>2</sub> 的条件下,  $\text{LaRuO}_3$  仍具有较好的选择性。他将  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  与 YSZ 材料共压成电池结构,考察其脱硝活性并与使用 Pt 为电极的电池进行对比,结果发现,当反应电流为 225 mA 时, Pt 电池催化脱除 NO 的效率为 50%,而  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  电池在 45 mA 时的脱硝效率就有 50%。Hansen<sup>[27]</sup>选取  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  作为阴极材料,实验得到  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$  在 400℃ 的条件下活性和还原性最好,经分析,随着 Sr 含量的增加,结构中会产生更多的 Fe(IV) 和氧离子空位,由于 Fe(III) 是还原 O<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的活性催化组分,因此 Sr 含量越高催化活性就越低。Chen 等<sup>[28]</sup>采取微波辅助溶胶-凝胶自燃法制备出  $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$  与不同含量 YSZ 混合的电极材料作为电辅助催化脱除 NO 的阴极,实验发现,电极孔隙度随着 YSZ 含量的增加而下降。

贵金属材料价格昂贵且存在易毒性,而钙钛矿材料既有良好的电化学性能,又有较好的微观结构

和 NO 选择性,是电极材料研究使用的重点。钙钛矿材料的筛选和组分比例的确定是目前电化学领域研究的热点。

### 3.3 阳极材料

阳极材料一般可分为 2 大类,一类是将 NiO 与氧离子导体按照一定比例混合而成的电极材料,通常为 Ni-YSZ 或是 Ni-GDC;另一类是与阴极相同的贵金属或是钙钛矿型材料。金属氧化物 NiO 在高温条件下会造成晶格中的氧脱离,形成氧空位,将 NiO 与氧离子导体混合制成阳极材料能够很好地脱附活性位中的氧分子,从而促进 NO 的分解。Huang 等<sup>[29]</sup>以 Ni-YSZ 为阳极制得电化学催化剂 Ni-YSZ/YSZ/LSM-Cu,并对其进行模拟烟气脱硝实验;在反应温度为 600℃ 的条件下,NO 的转化率可达 78%。

在电化学催化 NO<sub>x</sub> 中,阳极材料的主要作用是为电化学氧化提供场所。由于大部分学者将固体电解质材料和阴极材料作为研究的重点,而有关阳极材料相关文献少之又少,因此对于阳极材料的筛选是以后需要研究的一个方面。

## 4 结论及展望

电化学催化反应器的电池结构对 NO<sub>x</sub> 的脱除有着重要的影响,相比于传统反应电池结构,吸附层的叠层电极结构具有更好的脱硝效率。如果能够将叠层电极结构与多层电极结构相结合,在多层电极上负载一层具有选择性的吸附层使 NO 的竞争吸附作用增强,将会使 NO<sub>x</sub> 的脱除效率大大提高。

通过对前人的文献总结以及实验中遇到的问题,归纳出电化学催化净化 NO<sub>x</sub> 技术未来值得研究的重要方向。

(1) 电催化反应条件的优化。实验表明,在高温条件下放电反而会有部分 NO 生成;优化反应条件(如温度、电压等)使反应向着分解的方向进行,有待进一步研究。

(2) 阴极材料的筛选与改性,吸附层材料的研究。O<sub>2</sub> 与 NO 在阴极的活性位上会存在竞争吸附,对阴极材料的改性或是负载一层吸附 NO 的薄膜有助于增强 NO 的吸附性能。

(3) 反应器的设计与优化。O<sup>2-</sup> 在阳极-电解质-空气三相界面处失去电子生成 O<sub>2</sub>,同时部分吸附在阳极表面的氧空位上难以脱附掉,因此需要在反应器的阳极处通气体吹扫,脱附出吸附在阳极表面的 O<sub>2</sub>,从而使电催化反应保持较高的反应速率与

脱除效率。

### 参考文献

- [1] Chen P, Schönebaum S, Simons T, *et al.* In situ monitoring of De-NO<sub>x</sub>-SCR on zeolite catalysts by means of simultaneous impedance and DRIFT spectroscopy [J]. *Procedia Engineering*, 2015, 120: 257 – 260.
- [2] Ellmers I, Vélez R P, Bentrup U, *et al.* SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 The influence of the Fe content [J]. *Catalysis Today*, 2015, 11(1): 337 – 346.
- [3] Boroń P, Chmielarz L, Casale S, *et al.* Effect of Co content on the catalytic activity of CoSiBEA zeolites in N<sub>2</sub>O decomposition and SCR of NO with ammonia [J]. *Catalysis Today*, 2014, 11(1): 507 – 517.
- [4] Xu L, Shi C, Zhang Z, *et al.* Enhancement of low-temperature activity over Cu-exchanged zeolite beta from organotemplate-free synthesis for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in exhaust gas streams [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 200: 304 – 310.
- [5] Zhu J, Xiao D, Jing L, *et al.* Kinetics and mechanism of NO decomposition over La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite-type oxides [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, 236(s1/s2): 182 – 186.
- [6] Masui T, Uejima S, Tsujimoto S, *et al.* Direct NO decomposition over C-type cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions [J]. *Catalysis Today*, 2015, 242: 338 – 342.
- [7] Masui T, Nagai R, Imanaka N. Effect of the introduction of oxide ion vacancies into cubic fluorite-type rare earth oxides on the NO decomposition catalysis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 220(220): 181 – 184.
- [8] Vernoux P, Gaillard F, Bultel L, *et al.* Electrochemical promotion of propane and propene oxidation on Pt/YSZ [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 412 – 421.
- [9] Bredikhin S, Maeda K, Awano M. Low current density electrochemical cell for NO decomposition [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152(12): 727 – 733.
- [10] Nakamura T, Sakamoto Y, Saji K, *et al.* NO<sub>x</sub> decomposition mechanism on the electrodes of a zirconia-based amperometric NO<sub>x</sub> sensor [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2003, 93(1): 214 – 220.
- [11] 赵沁. O<sub>2</sub> 存在下 NO 在固体电解质电池上的电化学消除研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
- [12] Hamamoto K. Influence of NO<sub>x</sub> absorbent on NO<sub>x</sub> decomposition property of Gd doped CeO<sub>2</sub> based electrochemical cells [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2011, 119(1386): 89 – 92.
- [13] Park S, Song H S, Choi H J, *et al.* NO decomposition over the electrochemical cell of lanthanum stannate pyrochlore and YSZ composite electrode [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1): 625 – 629.
- [14] Song H S, Moon J, Hwang H J. Electrochemical decomposition of NO over composite electrodes on YSZ electrolyte [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(6): 981 – 986.
- [15] Yang J C, Dutta. High temperature amperometric total NO<sub>x</sub> sensors with platinum-loaded zeolite Y electrodes [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2007, 123(2): 929 – 936.
- [16] Shao J, Hansen K K. Enhancement of NO<sub>x</sub> removal performance for (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.99</sub>MnO<sub>3</sub>/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> electrochemical cells by NO<sub>x</sub> storage/reduction adsorption layers [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 90(5): 482 – 491.
- [17] Werchmeister R M L, Hansen K K, Mogensen M. Electrochemical removal of NO<sub>x</sub> with porous cell stacks [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(11): 1554 – 1561.
- [18] Li X, Vernoux P. A new NO<sub>x</sub> storage-reduction electrochemical catalyst [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 61(3): 267 – 273.
- [19] Hamamoto K, Suzuki T, Fujishiro Y, *et al.* Tubular solid oxide electrolysis cell for NO<sub>x</sub> decomposition [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(8): 1050 – 1053.
- [20] Hernández W Y, Hadjar A, Klotz M, *et al.* NO<sub>x</sub> storage capacity of yttria-stabilized zirconia-based catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130/131: 54 – 64.
- [21] Gao J, Viricelle J P, Pijolat C, *et al.* Improvement of the NO<sub>x</sub> selectivity for a planar YSZ sensor [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2011, 154(2): 106 – 110.
- [22] Bu Y F, Dong D, Lu G, *et al.* New insights into intermediate-temperature solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte act as a catalyst for NO decomposition [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 158/159(3): 418 – 425.
- [23] Hibino T, Inoue T, Sano M. Electrochemical reduction of NO by alternating current electrolysis using yttria-stabilized zirconia as the solid electrolyte: Part I. Characterizations of alternating current electrolysis of NO [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1): 19 – 29.
- [24] Hibino T, Inoue T, Sano M. Electrochemical reduction of NO by alternating current electrolysis using yttria-stabilized zirconia as the solid electrolyte: Part II. Modification of Pd electrode by coating with Rh [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 130(1): 31 – 39.
- [25] Hansen K K. Electrochemical reduction of O<sub>2</sub> and NO on Ni, Pt and Au [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(5): 591 – 595.
- [26] Wachsmann E D, Jayaweera P, Krishnan G, *et al.* Electrocatalytic reduction of NO<sub>x</sub> on La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>B<sub>1-3</sub>B'<sub>3</sub>O<sub>3-δ</sub>: Evidence of electrically enhanced activity [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 136/137: 775 – 782.
- [27] Hansen K K. Electrochemical reduction of oxygen and nitric oxide at low temperature on La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3+δ</sub> cathodes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(9): 3274 – 3277.
- [28] Chen Y, Feng X, Xiao J. Effect of electrode microstructure on the sensitivity and response time of potentiometric NO<sub>x</sub> sensors based on stabilized-zirconia and La<sub>5/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>NiO<sub>4</sub>-YSZ sensing electrode [J]. *Solid-State Electronics*, 2014, 95(20): 23 – 27.
- [29] Huang T J, Wu C Y, Wu C C. Effect of temperature and concentration on treating NO in simulated diesel exhaust via SOFCs with Cu-added LaSrMnO<sub>3</sub> cathode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 672 – 677. ■