

多孔电解质固体氧化物燃料电池的制备及抗积碳性能研究

刘志军, 邱家欣, 张拓, 刘凤霞, 许晓飞, 魏炜*
(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁大连 116000)

摘要:采用共压法制备了孔隙率约为10%的具有多孔电解质的纽扣式固体氧化物燃料电池(Porous Solid Oxide Fuel Cell, P-SOFC)。在700°C对P-SOFC和普通SOFC进行了电化学测试。结果表明,P-SOFC在运行中的电化学性能衰减程度以及阻抗增加程度为普通SOFC的3/5和1/5;在长时间运行8h后还能保持0.85V的高电位,普通SOFC的碳元素分布比P-SOFC聚集。由此可见,具有多孔的电解质结构能提高电池放电的可持续性和稳定性,该结构通过改变阳极氧碳比增加电池的抗积碳性能,使电池在甲烷氛围中长时间保持稳定的功率输出。

关键词:多孔结构;固体氧化物燃料电池;抗积碳;电解质

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0199-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.036

Preparation of porous electrolyte solid oxides fuel cell and study on its anti-carbon deposition properties

LIU Zhi-jun, QIU Jia-xin, ZHANG Tuo, LIU Feng-xia, XU Xiao-fei, WEI Wei*

(Research & Design Institute of Fluid and Powder Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China)

Abstract: The co-pressure method is utilized to prepare a button-type porous electrolyte-containing solid oxide fuel cell (P-SOFC) with a porosity of about 10%. Electrochemical tests are conducted on P-SOFC and ordinary SOFC, respectively at 700°C. Results show that the electrochemical performance attenuation degree and impedance increase degree of P-SOFC during operation are 3/5 and 1/5 respectively that of ordinary SOFC. P-SOFC can maintain a potential as high as 0.85 V after 8 hours of long-term operation. The ordinary SOFC has more concentrated carbon element distribution than P-SOFC. It can be seen that a porous electrolyte structure can improve the sustainability and stability of battery discharge. This structure increases the anti-carbon deposition performance of the battery through changing the ratio of oxygen to carbon at anode, allowing the battery to maintain stable power output for a long time in a methane atmosphere.

Key words: porous structure; solid oxide fuel cell; resistance to carbon deposition; electrolyte

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是一种全固态电池,具有高效、环保、燃料的多样性的特点^[1-4]。SOFC以阳极、阴极和电解质构成三明治结构,电解质位于中间隔绝阳极和阴极,通常电解质是致密的^[5]。电解质的致密性是为了阻止燃料气体和氧气气体之间的直接混合,同时提供足够的离子传输通道。这种致密性有助于确保氧气离子只能通过电解质的晶格结构传输,从而促使电池正常工作。甲烷是最常见的含碳燃料,广泛应用于能源、工业等领域。碳氢燃料现代供应非常丰富且能够作为燃料电池的首选燃料,其体积能量密度与氢气相比更大,方便运输储存,因此甲烷为首选燃料的SOFC能够更快地应用于商业化^[6-7]。Ni基

阳极载体因其价格低廉、化学兼容性好、催化活性高等优点,被认为是实际应用的最佳选择。目前SOFC普遍使用Ni基阳极,Ni会催化甲烷的重整反应,然而在催化重整过程中会在阳极形成积碳,导致燃料电池破裂使得电池失效^[8]。

阳极掺杂金属的方法能够使得燃料电池阳极有更好的抗积碳性能,还能提高甲烷燃料利用率^[9-10]。其中,通过浸渍或添加一些金属氧化物表现出很好的抗积碳性能^[9-10]。通过改性阳极使得阳极在碳氢燃料下表现出很好的抗积碳性能^[11-16]。目的都是通过改性阳极使甲烷燃料在Ni陶瓷阳极上拥有更好的甲烷催化效应。最近,有研究者通过改变Ni基阳极的气体氛围在燃料中添加一定的其他气体成分

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-09-13

作者简介:刘志军(1969-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为储能科学与技术研究,liuzj@dlut.edu.cn;魏炜(1978-),女,博士,副教授,研究方向为二氧化碳捕集利用与封存、超临界流体和新型材料研究,通讯联系人,hjweiwei@dlut.edu.cn。

调整电池的 O/C (氧碳比)^[17], 形成一种类似单气室条件, 使得总燃料组成在阳极的氧碳比发生改变, 进而提高 SOFC 的抗积碳效果^[17-21]。这种方式相对于改性更加经济、便利。因此, 控制阳极的 O/C 是一种高效控制抗积碳的方法, 且控制 O/C 的方法可以通过多种宏观调控。Rao 等^[20]通过改变 O/C 方法引入 5% 氧气使得甲烷燃料下 SOFC 中碳活性显著下降, 仅仅通入 1.25% 燃料阳极就能够让单电池稳定运行。Aslannej 等^[21]通过在 500 sccm 的甲烷中添加 100 sccm 的空气能够让扣式电池在甲烷燃料条件下稳定运行 100 h。Wang 等^[17]通过改变阳极孔结构、甲烷浓度和操作电流密度来调节氧碳比, 虽然提高了电池的输出功率, 但也导致较快的积碳和电池的衰减。

抗积碳可以通过改变氧碳比的方法来抑制燃料电池在甲烷气体氛围中积碳的产生。但是都是通过改变进气的气体组成或间歇式通气, 增加了运营成本。具有多孔电解质的 SOFC 通过电池内部 O/C 改变抗积碳, 降低了成本提高了安全性。因此, 笔者制备了具有 300 μm 电解质厚度的 P-SOFC, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对 P-SOFC 进行形貌表征与分析, 通过能量弥散 X 射线谱 (EDS) 对阳极表面积碳的分布进行分析, 通过电化学测试对燃料电池的性能变化、阻抗变化以及电压降变化进行表征与分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NiO 粉末、8YSZ (摩尔分数为 8% 的 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2)、LSM ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$), 宁波索福人能源技术有限公司生产; 可溶性淀粉、PVB (航空级)、 α -松油醇、乙基纤维素, 阿拉丁生产; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司生产; 陶瓷胶, 北京华清能源科技有限公司生产。

行星式球磨机, XQM-20 型, 长沙天创粉末技术有限公司; 玛瑙研钵、高温马弗炉、管式马弗炉, 龙口市源邦电炉制造有限公司生产; 扫描电子显微镜, JEM-F200, 日本电子株式会社生产; 能量弥散 X 射线谱 (JSM-7900F)、Reference 600+ 型电化学工作站, 美国 Gamry 公司生产; 陶瓷管、压片机 (ZYP-30TS 型), 上海新诺仪器设备有限公司生产; 压片模具 (直径 20 mm)。

1.2 全电池的制备

用电子天平称量质量比为 3:2:1 的 NiO 粉末、8YSZ 粉末、可溶性淀粉加入球磨罐中, 加入适量乙

醇, 球磨 24 h 后取出再次加入质量比为 1:0.03 的 PVB 于球磨罐中球磨 1 h 后取出烘干, 烘干后混合阳极粉末过 150 目筛网备用。

用电子天平称量适量的 8YSZ 粉末, 加入质量比为 1:0.03 的 PVB 并放入玛瑙研钵中, 加入适量的无水乙醇进行湿法研磨, 研磨至乙醇完全蒸发, 往复 3 次后放入烘箱中于 75℃ 烘干, 过 150 目筛网获得共压法所需的 YSZ 电解质粉末记为 1 号。再次称量一定量的 8YSZ, 加入质量比为 1:0.1 的可溶性淀粉, 两者放入球磨罐中加入适量乙醇, 与阳极粉体在行星式球磨机中对称球磨 24 h, 再次加入质量比为 1:0.03 的 PVB 于球磨罐中球磨 1 h, 取出粉体烘干并过 150 目筛网得到所需的多孔 YSZ 电解质粉末记为 2 号。

采用共压法制作半电池, 称取适量的电解质粉末, 用一定压力预压, 再次放入适量阳极粉末, 用 200 MPa 压力终压一定时间。脱模后放入马弗炉中在空气氛围下 1400℃ 烧结 4 h 后取出阳极-电解质半电池, 分别取 1 号、2 号电解质粉体, 获得普通 SOFC 电池、多孔电解质 SOFC 电池分别记为 1 号、2 号电池 (孔隙率约 10%)。

将阳极粉末中的 NiO 替换成 LSM, 再自制适量粘结剂 (α -松油醇:乙基纤维素质量比为 9:1) 加入玛瑙研钵中制成膏状阴极, 采用丝网印刷法刷在 1、2 号半电池电解质表面, 再放入马弗炉中于 1100℃ 烧结 2 h 得到全电池。其中电池有效面积为 0.7 cm^2 。

1.3 表征与测试

将电池密封在电池反应测试器中, 如图 1 所示。集流采用多孔银胶, 几乎不影响气体扩散性, 燃料气体为甲烷燃料、氢气等。银线为导电测试线。利用日本电子株式会社生产的超高分辨场发射扫描电子显微镜、能量弥散 X 射线谱观察自制单电池形貌以及元素分布。利用 Gamry 电化学测试站对单电池采用四线法进行 $I-V$ 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试。电池在 H_2 氛围中还原 1 h 后置于 20 sccm 甲烷和

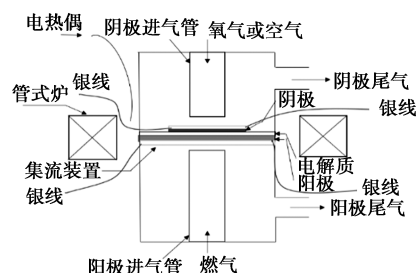


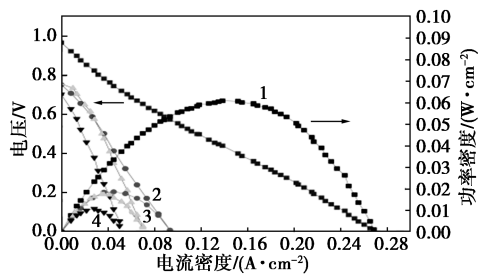
图 1 电池反应测试器

180 sccm 氮气氛围中, 阴极处于 2.5 sccm 氧气和 198 sccm 氮气氛围中于 700°C 进行测试。

2 结果与讨论

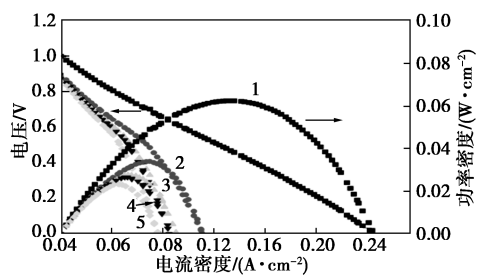
2.1 单电池性能测试

不同电池电化学性能随时间变化情况如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出, 1 号燃料电池通过甲烷测试前开路电压为 1.05 V, 功率密度达到 61 mW/cm²。过 2 h 后开路电压达到 0.78 V, 功率密度仅仅只达到 19 mW/cm², 初始 2 h 功率密度下降了 69.4%, 导致 1 号电池几乎失效, 6 h 后开路电压达到 0.7 V。功率密度分别为 17、10 mW/cm², 电池已经失效。由图 2(b)可知, 在 0 h 开路电压为 0.98 V, 2、4、6 h 和 8 h 后开路电压分别为 0.86、0.85、0.85、0.83 V, 开路电压下降缓慢, 功率分别为 62、34、26、25、19 mW/cm²。初始 2 h 功率密度只下降了 45.6%, 并且能够长时间持续高电位工作。由图 2(c)可知,



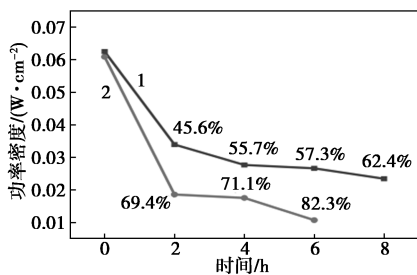
1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h

(a) 1号燃料电池随时间变化性能



1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h; 5—8 h

(b) 2号燃料电池随时间变化性能



1—多孔 SOFC; 2—致密 SOFC

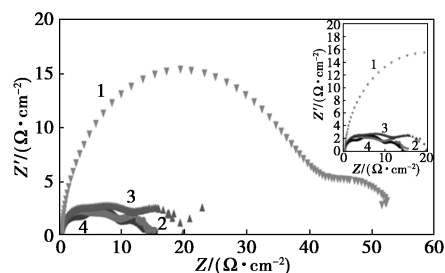
(c) 不同燃料电池功率密度随时间的变化

图 2 不同电池电化学性能随时间变化情况

2、4、6 h 后 1 号电池功率下降率为 69.4%、71.1%、82.3%, 最终失效。而 2 号电池在 2、4、6、8 h 后功率下降率为 45.6%、55.7%、57.3%、62.4%, 还能维持较高电位工作。

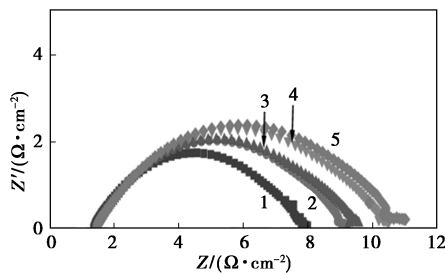
2.2 EIS 分析

不同电池在开路时的阻抗随时间变化情况如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b)中可以看出, 在开路条件下, 1 号燃料电池在 0 h 时整个电池由阳极扩散引起的阻抗为 13 Ω, 2 h 后阻抗为 17 Ω, 4 h 后阻抗为 21 Ω, 6 h 后阻抗达到 50 Ω, 电池几乎失去其电化学性能, 整体阻抗增加 160.0%。2 号燃料电池在 0、2、4、6、8 h 时阻抗分别为 7.8、9.1、9.6、10.4、10.8 Ω, 整体阻抗增加 37.8%。从图 3(c)可知, 1 号电池在 2、4、6 h 后的阻抗增长率为 9.2%、39.7%、160%; 2 号电池在 2、4、6、8 h 后的阻抗增长率为 15.1%、16.1%、30.9%、37.8%。



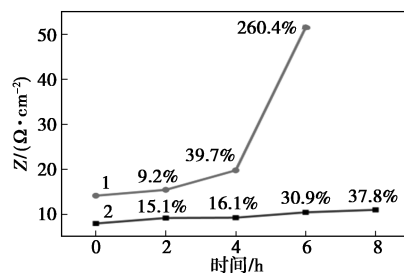
1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h

(a) 1号电池开路时阻抗随时间变化



1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h

(b) 2号电池开路时阻抗随时间变化



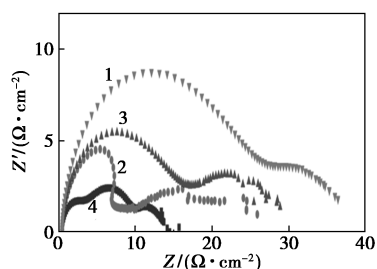
1—致密 SOFC; 2—多孔 SOFC

(c) 不同电池开路阻抗随时间的变化情况

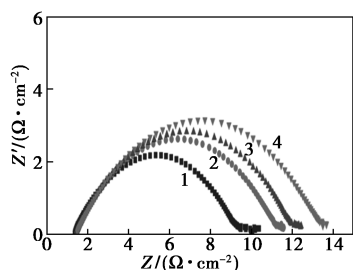
图 3 不同电池在开路时的阻抗随时间变化情况

不同电池在 10 mA 运行时的阻抗随时间变化

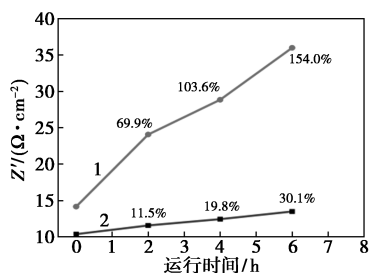
情况如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 可知,在 10 mA 电流运行条件下,1 号燃料电池在 0、2、4、6 h 时整个电池由阳极扩散引起的阻抗分别为 14、24、28、35 Ω ,整体阻抗共增加 154.0%。2 号燃料电池在 0、2、4、6 h 时阻抗分别为 10、11、12、13 Ω ,整体阻抗共增加 30.1%。从图 4(c) 可知,1 号电池在 2、4、6 h 后的阻抗增长率分别为 69.9%、103.6%、154.0%;2 号电池在 2、4、6 h 后的阻抗增长率分别为 11.5%、19.8%、30.1%。



1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h
(a) 1 号电池 10 mA 运行时阻抗



1—0 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h
(b) 2 号电池 10 mA 运行时阻抗



1—致密 SOFC; 2—多孔 SOFC
(c) 不同电池 10 mA 运行阻抗随时间的变化

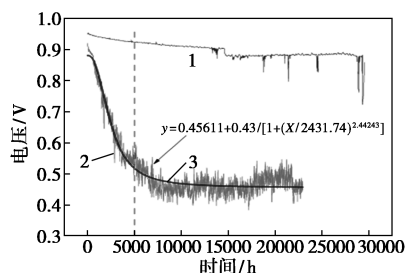
图 4 不同电池在 10 mA 运行时的阻抗随时间变化

由于积碳引起的阳极催化活性降低,导致 1 号电池阳极扩散的阻抗增长明显大于 2 号电池。P-SOFC 对积碳有去除的影响。因此,2 号电池阻抗变化较小、能够在长时间甲烷气氛下保持一定的稳定运行。

2.3 稳定性分析

电池在 10 mA 下运行的电压降如图 5 所示。由图 5 可知,1 号电池在 0~5 000 s 时电压下降剧

烈,达到 0.42 V 电池几乎失去电化学性能,而后维持稳定是因为电池积碳导致出现裂痕使得电池破裂、电池失效。而 2 号电池在 10 mA 下,长期维持稳定在 0.85 V 以上,具有良好地抗积碳性能。多孔电解质制备方法简单可行,可以让气体在内部通过对阳极催化层反应导致电池起到一定的抗积碳作用提升电池稳定性。



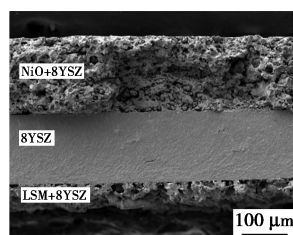
1—多孔 SOFC; 2—致密 SOFC

图 5 电池在 10 mA 下运行的电压降

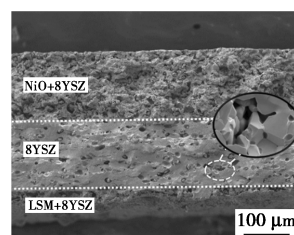
多孔电解质可以防止阳极阴极接触短路同时使得阴极氧气从内部到达阳极与阳极催化层形成的碳反应减轻积碳,进而改变了阳极催化层的氧碳比,让电池在甲烷燃料下能够有良好的稳定性

2.4 SEM-EDS 分析

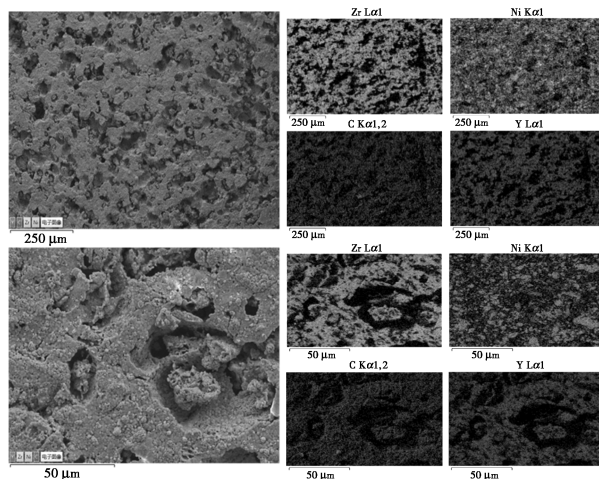
1 号燃料电池和 2 号燃料电池分别运行 6 h 和 8 h 后的 SEM 图及 EDS 分析如图 6 所示。由图 6 (a)、图 6(b) 可知,P-SOFC 有一定的通孔,能够让



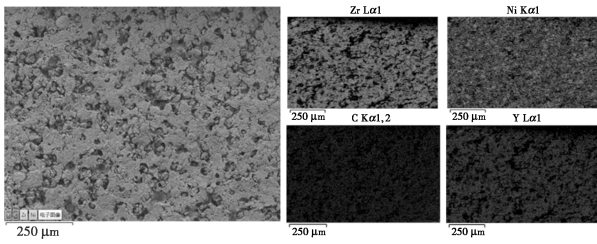
(a) 1 号电池截面 SEM 图



(b) 2 号电池截面 SEM 图



(c) 1 号电池阳极表面 EDS 图分析



(d) 2号电池阳极表面 EDS 图分析

图 6 甲烷为燃料电池的 SEM 图与 EDS 图

阴极的氧气到达阳极,与阳极催化层的积碳产生反应,减少积碳的生成。由图 6(c)可知,1号电池中存在积碳,积碳分布较为明显,表面积碳影响了电池催化层的扩散效率,导致电池的功率以及其他性能和稳定性下降。由图 6(d)可知,2号电池积碳较少,原因是积碳在氧气通过后被消除,不过会产生 NiO 导致电池性能下降,不过整体稳定性以及运行性能维持较好的水平。因此电池效率下降比较缓慢,能够有良好的稳定性。

3 结论

通过共压法制作了普通与多孔电解质纽扣式固体氧化物燃料电池。电化学性能测试表明:P-SOFC 在运行中的性能衰减程度远小于普通 SOFC,在长时间运行后还能保持一定的电化学性能,P-SOFC 功率下降为普通 SOFC 的 3/5、阻抗增长为 1/5。EIS 分析结果表明,多孔电解质 SOFC 扩散阻抗随时间增长的较为缓慢,8 h 后仅仅增加 30.1%,而普通 SOFC 6 h 后扩散阻抗增加 154%,进而使得功率衰减。SEM 和 EDS 表征结果表明:多孔电解质 SOFC 成功制备且孔隙率约为 10%,碳元素在普通 SOFC 中分布比 P-SOFC 更聚集。具有多孔电解质结构的 SOFC 能增加 SOFC 在甲烷燃料下运行的稳定性,能够提高抗积碳效果进而提升工作时长。多孔电解质可以防止阳极阴极接触短路,同时使得阴极氧气从内部到达阳极与阳极催化层形成的碳反应减轻积碳,进而改变了阳极催化层的氧碳比,让电池在甲烷燃料下能够有良好的稳定性。

参考文献

- [1] 吴雨泽,王宇璐,范红途.固体氧化物燃料电池(SOFC)系统的研究现状[J].能源研究与利用,2019,(1):40-46.
- [2] 朱庆山.SOFC 的研究现状与发展趋势[A].中国化学会.中国化学会第二十五届学术年会论文摘要集(上册)[C].中国化学会:中国化学会,2006:625.
- [3] Dwivedi S.Solid oxide fuel cell:Materials for anode,cathode and electrolyte[J].International Journal of Hydrogen Energy,2020,45(44):23988-24013.
- [4] 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.
- [5] 林剑春,李伟章,王文广,等.中低温固体氧化物燃料电池电解质的研究进展[J].中国陶瓷,2023,59(11):1-10.
- [6] Pillai M,Lin Y,Zhu H,*et al.*Stability and coking of direct-methane solid oxide fuel cells:Effect of CO₂ and air additions[J].Journal of Power Sources,2010,195(1):271-279.
- [7] Rabuni M F,Li T,Punmeechao P,*et al.*Electrode design for direct-methane micro-tubular solid oxide fuel cell (MT-SOFC) [J]. Journal of Power Sources,2018,384:287-294.
- [8] 杨霞,王燕超,刘书贤,等.SOFC 镍基阳极材料抗积碳研究进展[J].电源技术,2022,46(10):1088-1092.
- [9] Park K,Lee S,Bae G,*et al.*Performance analysis of Cu,Sn and Rh impregnated NiO/CGO91 anode for butane internal reforming SOFC at intermediate temperature[J].Renewable Energy,2015,83:483-490.
- [10] Qu J,Wang W,Chen Y,*et al.*Stable direct-methane solid oxide fuel cells with calcium-oxide-modified nickel-based anodes operating at reduced temperatures[J].Applied Energy,2016,164:563-571.
- [11] Sumi H,Yamaguchi T,Shimada H,*et al.*Direct butane utilization on Ni-(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92}-(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{1.95} composite anode-supported microtubular solid oxide fuel cells[J].Electrocatalysis,2017,8:288-293.
- [12] Zhao J,Xu X,Zhou W,*et al.*MnO-Co composite modified Ni-SDC anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J].Fuel Processing Technology,2017,161:241-247.
- [13] Qu J,Wang W,Chen Y,*et al.*Stable direct-methane solid oxide fuel cells with calcium-oxide-modified nickel-based anodes operating at reduced temperatures[J].Applied Energy,2016,164:563-571.
- [14] Wu X,Zhou X,Tian Y,*et al.*Preparation and electrochemical performance of silver impregnated Ni-YSZ anode for solid oxide fuel cell in dry methane[J].International Journal of Hydrogen Energy,2015,40(46):16484-16493.
- [15] 程亮,罗凌虹,林囿辰,等.Ni/YSZ 阳极浸渍 CeO₂ 及 BaO 对 SOFC 电池抗积碳的影响[J].陶瓷学报,2017,38(5):746-751.
- [16] 程亮,罗凌虹,石纪军,等.Ni/YSZ 阳极浸渍 La₂O₃ 对 SOFC 电池抗积碳的影响[J].无机材料学报,2017,32(3):241-246.
- [17] Wang R,Wang T,Ma Y,*et al.*Control of carbon deposition over methane-fueled SOFCs through tuning the O/C ratio at the anode/electrolyte interface [J]. Journal of Power Sources,2022,544:231854.
- [18] Pillai M,Lin Y,Zhu H,*et al.*Stability and coking of direct-methane solid oxide fuel cells:Effect of CO₂ and air additions[J].Journal of Power Sources,2010,195(1):271-279.
- [19] Jiao Y,Zhang L,An W,*et al.*Controlled deposition and utilization of carbon on Ni-YSZ anodes of SOFCs operating on dry methane[J]. Energy,2016,113:432-443.
- [20] Rao M,Chen Z,Ling Y,*et al.*Partial oxidation of methane enabling complete coking resistance of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells[J].Materials Letters,2022,328:133130.
- [21] Aslannejad H,Barelli L,Babaie A,*et al.*Effect of air addition to methane on performance stability and coking over NiO-YSZ anodes of SOFC[J].Applied Energy,2016,177:179-186. ■