

阳极支撑型锥管串接式直接碳固体氧化物 燃料电池组的制备及性能

叶梓滨, 邹高昌, 吴琪雯, 颜晓敏, 周明扬, 刘江

(华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006)

摘要: 针对阳极支撑型直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)的浓差极化阻抗大的问题, 本研究采用改进后的凝胶注模法制备了阳极支撑型锥管状固体氧化物燃料电池(SOFC)。通过适当增加溶剂的含量, 改善了浆料的流动性, 提高了成品的质量; 通过增大造孔剂的含量, 提高了阳极的孔隙率, 减小了气体的扩散阻力。改进后的 SOFC 以氢气为燃料, 在 800 °C 运行时, 开路电压为 1.05 V, 电化学阻抗谱的极化阻抗更小, 电池的最大功率密度为 $0.67 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (阴极有效面积为 2.2 cm^2), 明显优于改进前的 SOFC。改进后的 SOFC 直接采用担载质量分数 5% K 的活性炭为燃料, 在 800 °C 运行时, 开路电压为 1.030 V, 接近理论电压, 最大功率密度达 $0.74 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 以 400 mA 进行恒流放电, 碳燃料的有效利用率为 31%, 高于改进前电池的碳燃料的有效利用率 17%。将改进后的 4 个锥管状单电池串联成电池组, 直接采用担载质量分数 5% K 催化剂的活性炭为燃料, 在 800 °C 运行时, 最大功率达 8.0 W, 高于改进前的 4 节 DC-SOFC 电池组(4.1 W), 该电池组碳燃料的有效利用率为 15%, 峰值功率密度可达 $0.91 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 超过了文献报道的最高值。

关键词: 直接碳固体氧化物燃料电池; 凝胶注模法; Boudouard 反应; 锥管串接式; 钾催化剂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0819-09

Preparation and Performances of Tubular Cone-shaped Anode-supported Segmented-in-series Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell

YE Zibin, ZOU Gaochang, WU Qiwen, YAN Xiaomin, ZHOU Mingyang, LIU Jiang

(School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To solve the problem of large concentration polarization impedance of anode-supported direct carbon solid oxide fuel cell (DC-SOFC), tubular cone-shaped anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell (SOFC) was prepared by an improved gel-casting method. By appropriately increasing content of the solvent, fluidity of the slurry and quality of the obtained product were improved. By increasing content of the pore-forming agent, the porosity of the anode was increased, reducing the diffusion resistance of gas. As-improved SOFC was fueled by hydrogen and operated at 800 °C with an open-circuit voltage of 1.05 V. The polarization impedance of the electrochemical impedance spectrum decreased while the maximum power density was $0.67 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the active

收稿日期: 2023-12-27; 收到修改稿日期: 2024-02-18; 网络出版日期: 2024-03-08

基金项目: 国家自然科学基金(91745203, U1601207)

National Natural Science Foundation of China (91745203, U1601207)

作者简介: 叶梓滨(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1193676345@qq.com

YE Zibin (1998-), male, Master candidate. E-mail: 1193676345@qq.com

通信作者: 刘江, 教授. E-mail: Jiangliu@scut.edu.cn

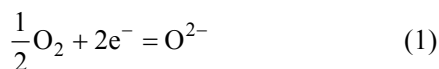
LIU Jiang, professor. E-mail: Jiangliu@scut.edu.cn

area of the cathode was 2.2 cm^2 . These SOFC electrochemical performances were significantly higher than that before improvement. Activated carbon loaded on the anode with 5% (in mass) K as catalyst was directly used as the fuel of SOFCs. Using this anode-supported direct carbon, the DC-SOFC was prepared, showing an open circuit voltage of 1.030 V and a peak power density of $0.74 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C . This DC-SOFC was discharged at a constant current of 400 mA, and its effective utilization rate of carbon fuel was 31% which was higher than that before improvement (17%). Four improved tubular cone-shaped single cells were connected in series to form a four-cell stack, showing a peak power of 8.0 W and a corresponding power density of $0.91 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 800°C , which was higher than that before improvement (4.1 W), exceeding the maximum of previous reported DC-SOFC, and displayed an effective utilization rate of 15% for carbon fuel.

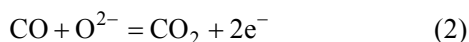
Key words: direct carbon solid oxide fuel cell; gel-casting; Boudouard reaction; tubular cone-shaped segmented-in-series; potassium catalyst

过度开采和消耗化石燃料导致全球气候变暖, 人类生存正面临巨大的威胁^[1]。为了减少温室气体排放, 实现能源转型, 各国采取了各种积极的减碳政策^[2]。生物质是一种重要的可再生能源, 具有来源广泛、成本低、对环境污染小等优点, 是化石燃料的优良替代品^[3]。直接碳固体氧化物燃料电池 (Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell, DC-SOFC)^[4-5] 可以直接将碳的化学能转化为电能^[6], 其结构为全固态, 所用的燃料也为固体碳, 不存在泄漏、腐蚀、失效等问题^[7]。DC-SOFC 在 800°C 运行时, 理论能量转化效率可达 100% 以上^[8], 并且可以实现气电联产, 减少对环境的污染^[9]。

DC-SOFC 的原理如下^[10-11]: 采用氧化钇稳定的氧化锆 (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 电解质支撑的全固态结构 SOFC, 电池的阴极暴露在空气中, 在阳极腔室内填充固体碳, 将系统加热到工作温度 (一般 800°C 以上)。当外电路连通时, 阴极的氧气从外电路接受电子被还原成氧离子 (反应(1))。



阳极侧, 碳与氧在高温下的平衡气体主要为 CO, CO 与通过电解质传递过来的氧离子之间的电化学氧化反应如反应(2)所示。



生成的 CO_2 扩散到碳燃料上发生逆向 Boudouard 反应 (反应(3))。



生成的 CO 再扩散到阳极, 发生反应(2)。通过反应(2)和反应(3)相互耦合, 达到消耗碳燃料产生电能的目的, 没有被利用的 CO_2 和 CO 气体则作为尾气排出。

本课题组在 DC-SOFC 领域做了大量关于碳燃

料和 DC-SOFC 电池组的研究^[12-13]。唐玉宝等对比了石墨和活性炭作为燃料对 DC-SOFC 性能输出的影响, 发现活性炭表现得更好^[14]; 又以 Ag-GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) 作为电极, 将铁基催化剂加入到活性炭中, 使电池的性能得到明显提升^[15]。谢永敏^[16]制备了 YSZ 支撑的管式 DC-SOFC, 将电池的外壁作为阳极, 800°C 时开路电压可以达到 1.1 V, 电池的放电时间明显变长。颜晓敏等^[17]利用浸渍提拉法制备了三节 YSZ 支撑的长管式电池组, 以担载质量分数 5% 铁的活性炭作为燃料, 在 800°C 运行时, 功率密度为 $0.16 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。生物质炭是一种来源广泛的燃料^[18-19], 可以从玉米芯、花生壳、树叶等获取。Cai 等^[20]将紫荆树的落叶碳化, 树叶炭因为担载钙, 以其为燃料的 DC-SOFC 的输出性能优于担载铁的活性炭^[21]。Qiu 等^[22]对比了麦秸秆、玉米芯和甘蔗渣等生物质炭, 发现碳燃料的无序化和燃料中所含的 K_2CO_3 对电池的影响比较大。不同类型碳燃料的表面积、化学组成、表面氧官能团等会对电池的性能输出造成一定的影响^[23]。

已有 DC-SOFC 工作大部分基于电解质支撑的 SOFC, 由于欧姆电阻大, 输出功率密度均不高^[24-25]。采用阳极支撑型 SOFC 可显著减小电解质的厚度^[26], 从而提高电池的输出性能。在阳极支撑型 SOFC 制备过程中, 多孔阳极支撑体是关键, 可采用注浆成型^[27]、浸渍成型^[28]、热压铸成型^[29]和凝胶注模^[30]等方法制备。

凝胶注模法是一种利用单体在一定条件下发生聚合反应, 从而原位固化陶瓷粉末的方法^[31], 具有成型速度快, 利用模具可制备复杂形状器具的优点^[32]。Zhang 等^[33]采用凝胶注模法制备 SOFC 阳极支撑体, 电池的有效面积为 0.5 cm^2 , 在 800°C 运行时, 使用氢气燃料, 功率密度最大可达

$0.65 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本课题组最近的工作也表明, 利用凝胶注模法制备的锥管状阳极支撑型 SOFC, 使用氢气燃料的单节电池在 800°C 的峰值功率密度达到 $0.69 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$; 相同条件下, 两节串联电池组(阴极有效面积 4.1 cm^2) 的峰值功率密度可以达到 $0.56 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [34]。然而, 在 DC-SOFC 中, 阳极反应是 CO 的电化学氧化。与 H_2 相比, CO 分子的质量和体积比较大, 参与阳极反应时, 遇到的扩散阻力大。特别是阳极支撑型 DC-SOFC 中阳极的厚度加剧了这种扩散阻力的负面影响, 导致 DC-SOFC 的输出性能明显低于使用氢气燃料的 SOFC[35]。为降低阳极支撑型 DC-SOFC 的扩散极化, 提高其输出性能, 本研究改进了凝胶注模法制备阳极支撑型 SOFC 的工艺, 增大造孔剂和溶剂的含量, 并调整添加剂用量, 通过仔细控制干燥和烧结过程, 制备了锥管状 SOFC。同时, 采用担载质量分数 5% K 的活性炭燃料, 组装并测试了四节串联的锥管串接式 DC-SOFC 电池组, 分析了 SOFC 及碳燃料的微观结构和电池性能。

1 实验方法

原料和化学试剂来源见表 S1。

1.1 凝胶注模法制备阳极支撑体

将氧化镍(Inco 公司)与 YSZ(宜兴市熠辉耐磨材料有限公司)按质量比 1:1 称取, 加入无水乙醇, 在滚磨机上以 $130 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 滚磨 8 h 得到预混的浆料, 并在红外灯下干燥。将 3.2 g 丙烯酰胺(Acrylamide, AM)、0.4 g *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(*N,N'*-Methylene Diacrylamide, MBAM)、3.3 g 聚乙二醇(Polyethylene

Glycol, PEG-600)增塑剂、0.6 g 柠檬酸铵(Ammonium Citrate, AC)分散剂、11.8 g 去离子水加入到玛瑙研钵中, 研磨 5 min, 再加入 6 g 石墨($12 \mu\text{m}$)造孔剂, 研磨 2 min, 然后加入 20 g 的 NiO-YSZ 混合粉末, 继续研磨 3 min。在三辊研磨机继续研磨浆料 5 min, 得到均匀的阳极浆料。与球磨方式相比, 研钵研磨和三辊研磨机不会破坏浆料中的造孔剂, 保证了浆料的流动性和阳极支撑体的多孔结构。如图 1(a)所示, 将喷有高烷基硅油脱模剂的中空锥管状金属模具放置在培养皿上面, 将阳极浆料注入其中, 用另外一个实心锥管状金属模具上下挤压模具内部的浆料, 使浆料充分接触模具表面, 最后将实心锥管状金属模具完全扣紧中空锥管状金属模具, 隔绝空气, 避免对反应产生影响。将模具和培养皿放入 90°C 烘箱中, 静置 20 min。生坯脱模后, 在 90°C 烘箱中干燥 4 h(图 1(b-1)), 再在 1100°C 预烧 2 h(图 1(b-2))。

1.2 SOFC 单电池的制备

采用浸渍法在上述阳极支撑体上制备阳极功能层: 称取 3 g NiO、3 g YSZ(Tosoh 公司)、0.18 g 邻苯二甲酸二辛酯(Dioctyl Phthalate, DOP)增塑剂、0.18 g PEG-600 增塑剂、0.18 g 三乙醇胺(Triethanolamine, TEA)分散剂、0.2 g 聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl Butyral, PVB)黏结剂、11.8 g 无水乙醇, 混合后以 $280 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 球磨 2.5 h。如图 1(a)中最后一个步骤所示, 将预烧后的阳极支撑体固定在锥状海绵棒上, 在阳极功能层浆料中浸渍 3 s, 待坯体干燥后, 再浸渍 1 次, 最后将带有阳极功能层的坯体在 1100°C 预烧 2 h(图 1(b-3))。

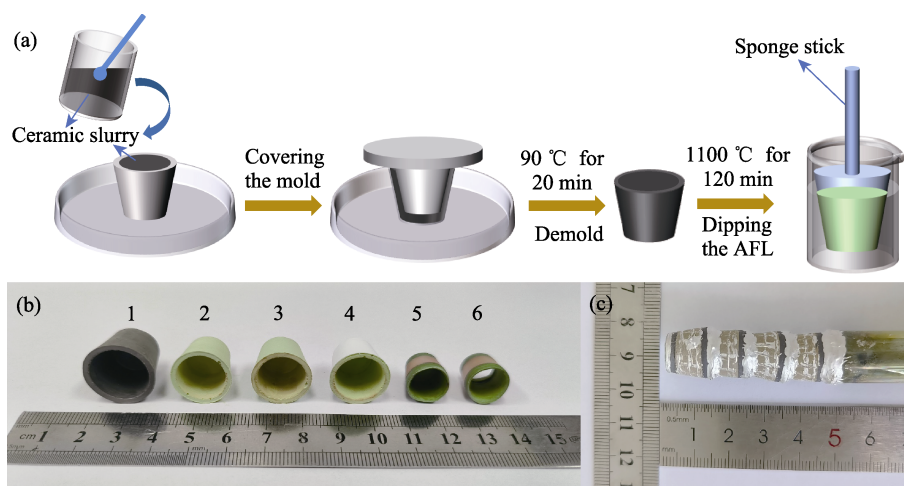


图 1 固体氧化物燃料电池的制备过程

Fig. 1 Preparation of solid oxide fuel cells

(a) Illustration of process for preparing anode supports; (b) Photo of a series of tubular cone-shaped SOFCs at different preparation stages (2–6) in contrast to green anode support (1); (c) The segmented-in-series four-cell stack; The tubular cone-shaped SOFCs marked with 2–6 are pre-sintered anode support, anode support with a co-sintered functional layer, anode support coated with electrolyte layer, completed tubular cone-shaped cell with one end closed, and completed tubular cone-shaped cell with both ends open, respectively

采用浸渍法制备电解质膜：称取 5 g YSZ(Tosho 公司)、0.05 g Al_2O_3 烧结助剂、0.18 g DOP 增塑剂、0.18 g TEA 分散剂、0.18 g PEG-600 增塑剂、0.2 g PVB 黏结剂和 14.2 g 无水乙醇，混合后以 $280 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 球磨 3 h。将带有阳极功能层的阳极支撑体在其中浸渍 3 s，待电解质干燥后，将坯体从锥状海绵棒取下(图 1(b-4))。为实现锥管状电池之间的相互串联，将部分坯体的封闭端用手术刀轻轻刮去，形成两端敞开的锥管状电池，然后在 1400°C 对所制坯体烧结 6 h。

采用 Ag 和 $\text{GDC}(\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta})$ 复合的金属陶瓷制备阴极材料：按质量比 $\text{GDC}:\text{Ag}=3:7$ 称取 GDC 和银导电胶 DAD-87，加入到质量分数 10% PVB-松油醇中，浆料在玛瑙研钵中研磨 40 min，再转至三辊研磨机中研磨 20 min，将制备好的阴极浆料保存于称量瓶中。用刷子沾适量的阴极浆料在烧结完成的电解质上均匀涂刷 5 次，每刷一次后在 140°C 鼓风干燥箱中干燥 15 min，最后，在 850°C 煅烧 2 h。图 1(b-5)所示为烧结完成的一端封闭的全电池，图 1(b-6)所示为烧结完成的两端敞开的全电池，所有单节电池的阴极有效面积均为 2.2 cm^2 。

1.3 担载质量分数 5% K 的活性炭燃料的制备

首先将粒状活性炭($247\sim 464 \mu\text{m}$)装入破碎机(RS-FS1401，合肥荣事达小家电有限公司)中破碎 6 次，每次 1 min，破碎后的活性炭用孔径为 $148 \mu\text{m}$ 的网筛进行筛分，去除破碎后大颗粒的活性炭。称取 20 g 活性炭和 1.86 g 碳酸钾，钾质量为活性炭和碳酸钾总质量的 5%，与适量的无水乙醇混合，以 $280 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速球磨 6 h，在红外灯下干燥，最后用玛瑙研钵研磨并保存起来。

1.4 电池和电池组的组装和测试

单电池的组装：利用银导电胶在阴极表面画银网格，作为阴极的电荷收集器。用刷子沾适量的银导电胶在阳极表面均匀涂刷 2 次，作为阳极的电荷收集器。用小口端封闭的锥管状单电池进行性能测试，利用银导电胶将锥管状单电池固定在尺寸相当的石英管中，银线作为导线，将电池的阳极和阴极引出，单电池的阴极有效面积为 2.2 cm^2 。

电池组的组装：在串联前，按上述方法，在各节单电池的阴、阳极表面制备电荷收集器。采用银导电胶作为封接剂和连接材料，将一个一端封闭的电池与几个两端敞开的电池相互串联，形成电池组。图 1(c)为四节电池组，第一节电池的顶端封闭，第二、三、四节电池的两端均敞开，各节电池的阴极有效面积均为 2.2 cm^2 ，电池组的总面积为

8.8 cm^2 。利用银导电胶将电池组固定在尺寸相当的石英管中，银线作为导线，将第一节电池的阴极和第四节电池的阳极引出，如图 2 所示。单电池在氢气条件下的测试过程见文献[34]。

DC-SOFC 单电池测试：测试前，将 0.8 g 担载 5% K 的活性炭装入锥管状电池的阳极中，之后塞入高温棉，防止碳燃料移动。石英管的出口端连接带有塞子的硅胶导气管，导气管的另外一端伸入水中，进行液封，保证气密性，并排出废气，如图 2 所示。DC-SOFC 升温及测试过程与上述单电池在氢气条件下的测试过程一致。

DC-SOFC 电池组测试：将 2.4 g 担载 5% K 的活性炭装入四节电池组的阳极中，其他步骤与 DC-SOFC 单电池测试前的操作一致。将电池组升温到 800°C ，待阳极还原完全，电池的开路电压稳定后，测试整个电池组的输出性能，电池组进行放电。

2 结果与讨论

2.1 凝胶注模法改进后浆料性能

前期工作^[34]利用未改进的凝胶注模工艺制备阳极支撑体，发现阳极浆料存在流动性差的问题，这会导致浆料与模具表面接触不均匀，坯体出现缺陷，所制备的支撑体成品率低，工艺周期也比较长。此外，在测试制备的电池时，存在电池极化比较大的现象，并且阳极的孔隙率偏低，因此本研究进一步改进了凝胶注模工艺。

改进方法所用成分的含量如表 1 所示。与前期工作^[34]相比，提高凝胶注模成型浆料中溶剂含量、降低浆料黏度，使浆料均匀流动到模具中，可以避免成品表面出现缺陷。AM 单体的占比从原来的 7.9%降低到 7.1%，可以避免阳极支撑体在有机物进行升温排胶过程中出现缺陷。溶剂的占比从原来的 20.7%上升到 26%，使浆料体积空间增大。为增强三维网状结构，保证 MBAM 交联剂与 AM 单体发生原位固化反应，将交联剂 MBAM 占比提升至 0.9%^[36]。柠檬酸铵作为一种良好的分散剂，可以使浆料中的颗粒带电，形成比较稳定的浆料体系，但在加热固化过程中，会放出氨气，因此降低其占比至 1.3%。选用 $12 \mu\text{m}$ 的石墨作为造孔剂，并且提高其占比至 13.2%，以增强气体在阳极支撑体中的扩散性。在采用凝胶注模工艺制备阳极支撑体的过程中，需要加热以提高固化反应速率。但由于坯体的各个部分所处的位置不同，在加热过程中存在温度梯度，导致不同位置的固化时间存在差异，使坯体内形成内应

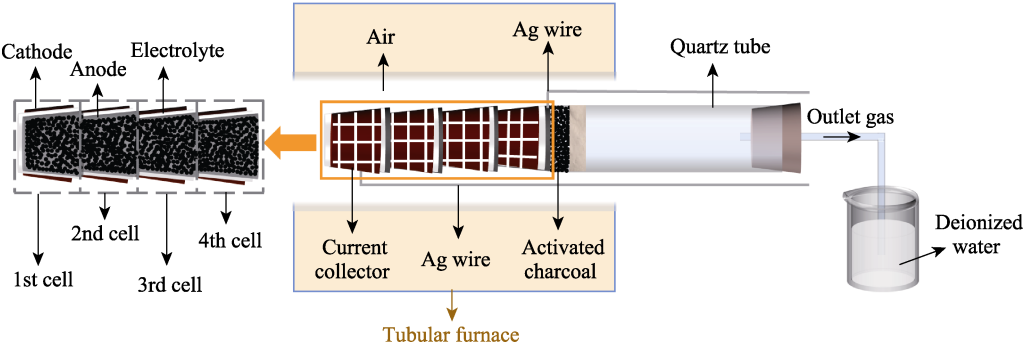


图 2 四节电池组测试示意图

Fig. 2 Illustration of testing system of the segmented-in-series four-cell stack

表 1 凝胶注模成型浆料成分对比

Component	Ref.[34]	Ref.[37]	This work
NiO-YSZ	49.7%	57.5%	44.2%
AM	7.9%	11.5%	7.1%
MBAM	0.8%	0.6%	0.9%
Deionized water	20.7%	17.2%	26%
Graphite	10%	11.5%	13.2%
AC	1.7%	—	1.3%
Polyacrylic acid	—	1.7%	—
TEA	1.0%	—	—
PEG-600	8.2%	—	7.3%

力^[38]。此外, 坯体在干燥和脱模时会出现一定变形, 干燥后的坯体存在残余内应力。在排胶过程中, 高分子有机物网络软化后释放出残余内应力, 过大的

内应力导致坯体出现裂痕。内应力的大小与坯体的强度相关, 在塑料工业中一些高分子聚合材料也存在柔韧性较差的现象, 通常会添加短链的增塑剂来降低高分子之间的作用力, 提高材料的柔韧性^[39]。聚乙二醇作为增塑剂可以提高坯体的柔韧性, 减小内应力^[40], 从而保证坯体在排胶过程中的完整性, 它在浆料中也能起到一定的分散作用。TEA 的主要作用是分散浆料中的颗粒, 但是过多的 TEA 与聚乙二醇会导致有机分子链相互缠绕, 增大浆料黏度^[41]。PEG-600 的分子链更短, 为提高浆料的流动性, 选用 PEG-600 为增塑剂, 并将其占比降低至 7.3%。

2.2 氢气燃料 SOFC 的输出性能

为了解制备的锥管状 SOFC 的质量, 首先采用氢气为燃料, 测试凝胶注模法改进前后 SOFC 单电池的基本电化学性能。图 3 为工艺改进前后 SOFC 单电池的电化学性能和电池截面的 SEM 照片。

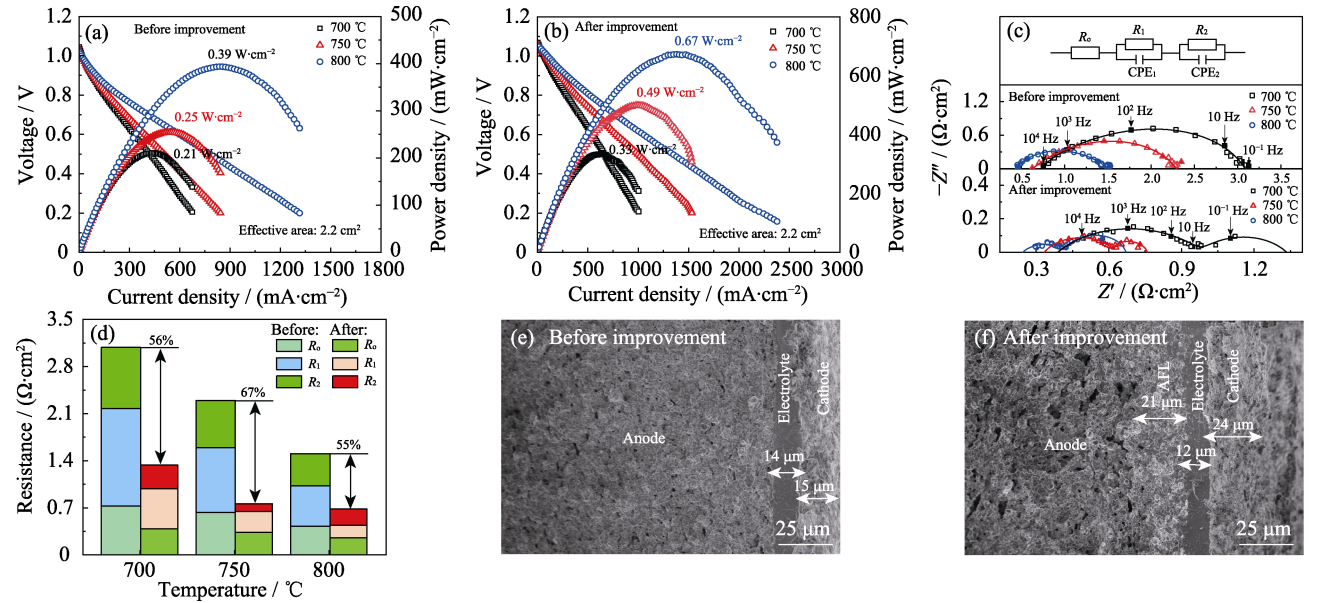


图 3 工艺改进前后以氢气为燃料的 SOFC 单电池的电化学性能及其微观结构

Fig. 3 Electrochemical performance and microstructure of hydrogen-fueled SOFC single cell before and after process improvement

(a, b) Output performances; (c) Electrochemical impedance spectra; (d) Comparison of the corresponding fitted resistances;

(e, f) Microstructures of the SOFC observed by SEM. Colorful figures are available on website

从图 3(a, b)可以看出, 在 800 °C 时, 凝胶注模工艺改进前后 SOFC 的开路电压分别为 1.02、1.05 V, 说明工艺改进后电池的电解质烧结致密度高, 密封性好。在 800 °C 时, 工艺改进前后 SOFC 的最大功率密度分别为 0.39 和 0.67 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。改进后 SOFC 的伏安特性曲线比较稳定, 没有明显的电极极化和浓差极化。由于电池的阴极有效面积为 2.2 cm^2 , 这样的功率密度可以接受。对开路状态下的电化学阻抗谱进行等效电路模拟, 模拟结果如图 3(c)所示。拟合电阻结果如图 3(d)所示, 改进后电池在 700、750 和 800 °C 的总阻抗分别下降了 56%、67%、55%。如图 3(e)所示, 改进前 SOFC 的阳极支撑体孔隙比较小, 气体运输阻力大, 因此极化阻抗偏大。如图 3(f)所示, 改进后 SOFC 的阳极支撑体更加多孔, 极化阻抗降低。在电解质和阳极支撑体之间增加了厚度为 21 μm 的阳极功能层, 其孔隙率较低, 有利于拓展阳极反应三相界。电解质层致密, 厚度为 12 μm , 阴极也是多孔的, 厚度为 24 μm 。利用氢气还原阳极支撑体半电池, 采用阿基米德排水法测得工艺改进前后支撑体的孔隙率分别为 36%、50%, 说明改进后的阳极支撑体的孔隙率更高, 与图 3 中的电池截面微观结构图一致。

2.3 DC-SOFC 的输出性能

采用担载质量分数 5% K 的活性炭为燃料, 测试 DC-SOFC 的电化学性能。制备担载 K 的活性炭燃料时, 分别球磨 2 和 6 h, 结果表明, 球磨 6 h 能

将催化剂和活性炭混合均匀, 进而提高电池性能。

图 4 为采用担载质量分数 5% K 的活性炭作为燃料的 DC-SOFC 电化学性能。图 4(a)所示为输出性能, 电池在 700、750 和 800 °C 的峰值功率密度分别为 0.35、0.56、0.74 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 显著高于已报道的阳极支撑型 DC-SOFC 在 800 °C 的峰值功率密度为 0.53 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [35]。图 4(b)所示在 700、750 和 800 °C 下电池的开路电压分别达到 0.990、1.018、1.030 V, 接近理论值(1.013、1.025、1.040 V)。对开路状态下的电化学阻抗谱进行等效电路模拟, 模拟结果如图 4(c)所示。拟合电阻结果如图 4(d)所示, 电池的欧姆阻抗(R_0)和极化阻抗(R_1+R_2)随着温度升高而减小, 这与电池的电化学性能表现一致。图 4(e)为 800 °C 电池以 400 mA 恒流放电的曲线。放电前期, 有一个比较明显的平台, 电压缓慢下降; 放电 2.0 h, 电压出现较大幅度下降; 放电 2.7 h, 电压下降速率又变缓; 放电 4.0 h, 电压又快速下降; 4.5 h 时放电结束。担载质量分数 5% K 的活性炭的质量为 0.8 g, 产生的电量为 6445 C。一个碳原子完全被氧化为 CO_2 可以放出 4 个电子, 计算得到碳消耗量为 0.2 g, 考虑到所用燃料中含有的 K_2CO_3 成分以及活性炭中质量分数 20% 的灰分(热重分析测得), DC-SOFC 中使用的 0.8 g 燃料中含碳量约为 0.64 g, 因此碳的有效利用率为 31%。未改进凝胶注模法制备的 DC-SOFC 直接采用担载质量分数 5% K 的活性炭为燃料, 碳的有效利用率仅为 17%。以上结果充分体现出改进凝胶注模法的效果。

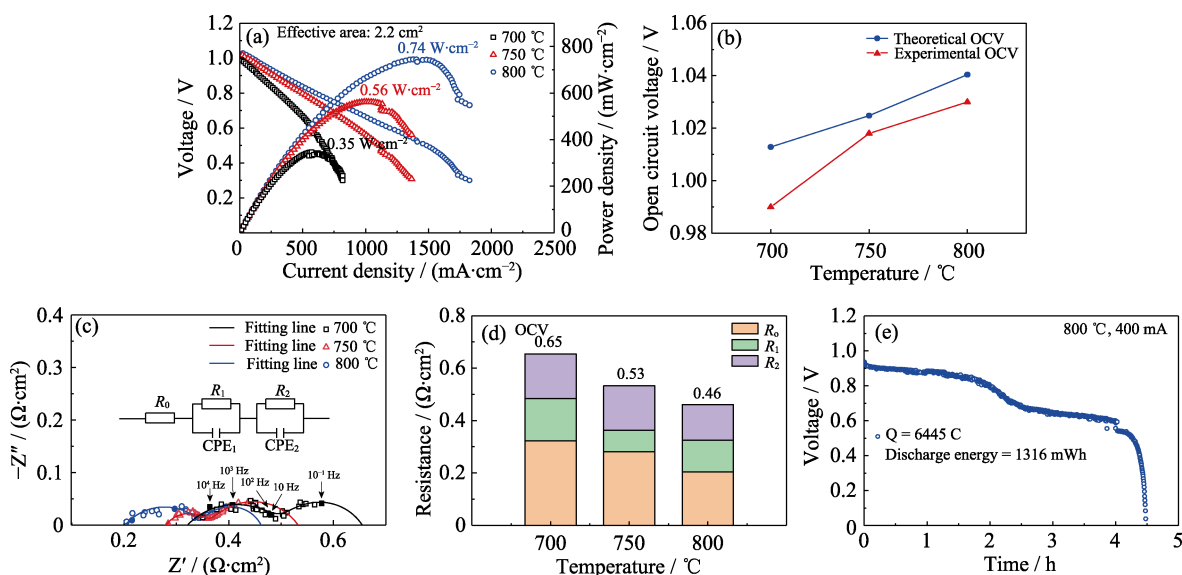


图 4 以担载质量分数 5% K 的活性炭为燃料的 DC-SOFC 单电池的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of a single DC-SOFC using 5% (in mass) K activated carbon

(a) Output performances; (b) Open circuit voltages; (c) Electrochemical impedance spectra; (d) Comparison of the corresponding fitted resistances; (e) Discharge characteristics. Colorful figures are available on website

2.4 测试后阳极表面和截面的元素分布

为表征材料和器件的稳定性, 对测试后阳极表面和截面进行元素分析(图 5)。图 5(a, e)为 DC-SOFC 测试后的阳极表面和截面的微观结构, 阳极电荷收集器附着在阳极表面, 阳极表面和截面微观结构呈现多孔, 没有出现积碳现象。对阳极表面和截面微观结构进行 EDS-mapping 分析。从图 5(b, c)可以看出, 阳极表面可以检测到碳、钾元素, 但是含量不高, 说明只有部分燃料残留在阳极表面。从图 5(d)可知, 银作为电荷收集器均匀地分布在阳极表面, 并且未堵住阳极表面的气孔, 可以很好地起到集流作用。从图 5(f, g)可以看出, 碳、钾元素主要分布在阳极表面, 并没有出现元素大规模扩散到阳极截面的现象。

2.5 DC-SOFC 电池组的输出性能和放电特性

以 2.4 g 担载质量分数 5% K 活性炭作为四节电池组的燃料, 研究了凝胶注模法改进前后的电池组的输出性能和放电特性。

从图 6(a)可以看出, 凝胶注模法改进前四节锥管直接串接式电池组在 800 °C 运行时的开路电压为 3.2 V, 明显偏低, 最大的功率为 4.1 W。凝胶注模法改进前电池的成品率低, 坯体容易出现缺陷, 单体电池串联成四节电池组后, 坯体问题被进一步放大。凝胶注模法改进后四节锥管直接串接式电池组在 800 °C 运行时的开路电压可达 4.0 V, 最大功率为 8.0 W, 电池组的有效面积为 8.8 cm², 峰值功率

密度可达 0.91 W·cm⁻², 大于单电池功率密度 0.74 W·cm⁻²。这一现象是这种串接式结构电池组特有的, 一般由 6 节以下电池构成的电池组的功率密度会大于单节电池的功率密度^[42], 具体原因还不清楚。本工作中四节串联的 DC-SOFC 性能远高于之前报道的锥管串接式电池组的性能。Bai 等^[43]利用浸渍法制备的三节直接碳电池组在 850 °C 时的最大功率密度为 0.47 W·cm⁻²。Liu 等^[37]利用凝胶注模法制备的四节锥管串接式电池组在 800 °C 时的最大功率密度为 0.21 W·cm⁻²。而本工作制备的四节电池组的优异电化学性能也进一步证明改进工艺的有效性。在电池组以 400 mA 恒流放电的过程中(图 6(b)), 可以明显看出凝胶注模法改进前的电池组在恒流放电过程中, 电压随时间变化单调下降, 没有出现明显的平台。凝胶注模法改进后, 电池组在恒流放电过程中首先出现一个小平台, 然后缓缓下降, 放电 0.91 h 时, 电压的下降速率开始变快, 放电 1.37 h 时, 电压迅速下降, 1.52 h 时放电完成。经计算可得, 改进前后电池组产生的电量分别为 5756 和 8768 C, 产生的能量分别为 791 和 1956 mWh, 改进后电池组产生的电量和能量明显得到了提升。将改进前后的电池组产生的电量转化为有效碳燃料的质量, 分别为 0.18 和 0.27 g, 则碳燃料的有效利用率分别为 10%和 15%。改进后的四节电池组虽然有更高的电压和功率, 但与相应的单电池相比, 放电时间缩短, 碳燃料利用率降低。这可能是由于电池组中各节电池之间接口有漏气, 进而影响碳燃料的利用率。

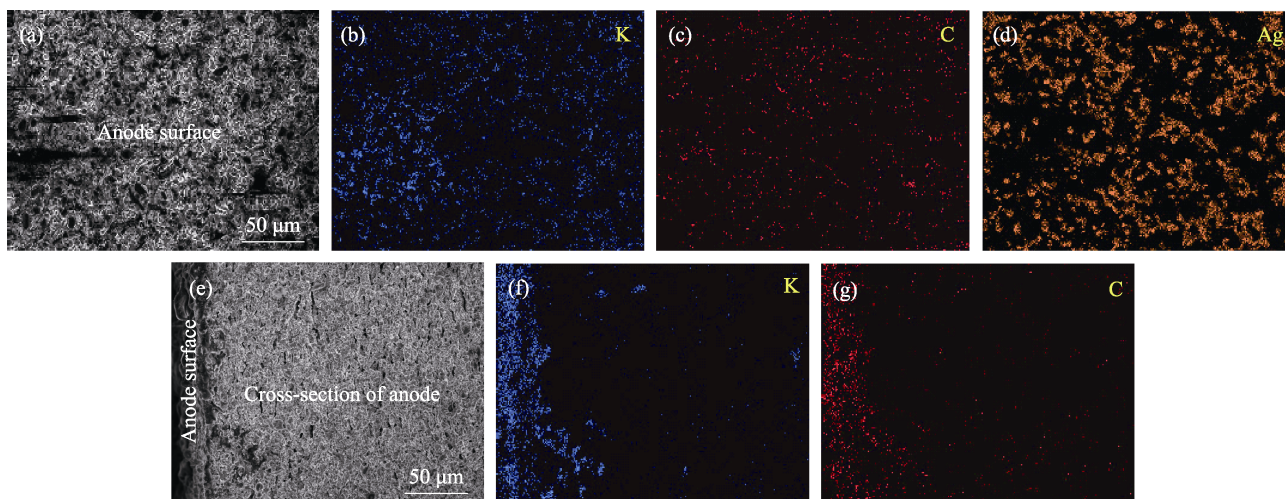


图 5 测试后的 DC-SOFC 阳极微观结构

Fig. 5 Microstructure of the DC-SOFC anode after testing

(a-d) Surface SEM image (a) and EDS mappings of K (b), C (c) and Ag (d); (e-g) Cross-sectional SEM image (e) and EDS mappings of K (f) and C (g)

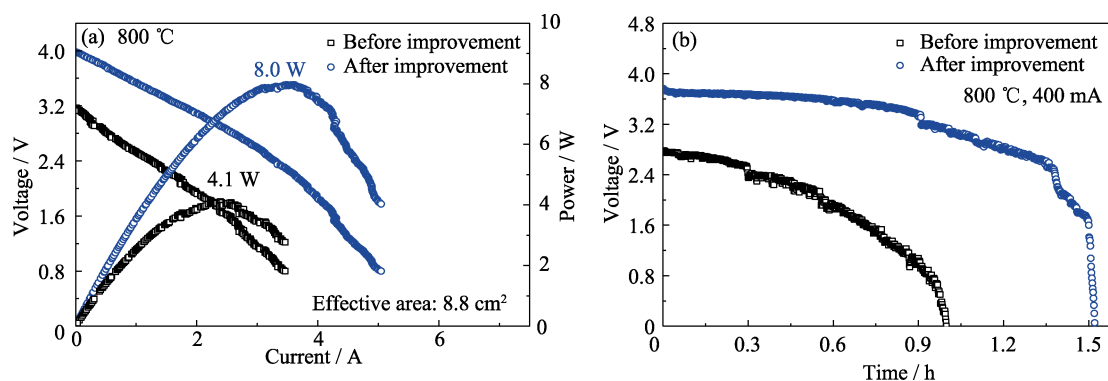


图 6 采用担载质量分数 5% K 活性炭作为燃料的锥管串接式电池组的(a)输出性能及(b)放电特性
Fig. 6 (a) Output performance and (b) discharge characteristic of the tubular cone-shaped segmented-in-series stack fueled by 5% (in mass) K-loaded activated carbon

3 结论

本研究通过提高溶剂和造孔剂占比, 调节添加剂用量, 改进凝胶注模法制备的阳极浆料, 成功获得了高性能的 SOFC 锥管状阳极支撑体。采用担载质量分数 5% K 催化剂的活性炭作为燃料, DC-SOFC 表现出优异的电化学性能。对阳极的表面和截面进行 EDS 测试, 发现 C 元素和 K 元素并没有迁移到阳极内部。四节电池组的有效面积为 8.8 cm^2 , 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时峰值功率密度可达 $0.91 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于目前已报道的 DC-SOFC。由于电池组串联个数较多, 电池的有效面积较大, 置于电池内部的碳燃料量受电池容积的限制, 导致电池放电时间缩短, 放电容量减小。本研究中 DC-SOFC 使用的燃料是一次性加入阳极室的, 随着碳燃料的消耗, 可提供逆向 Boudouard 反应的活性位点变少, 难以维持高电流的放电, 因此电池性能出现衰减。如果能连续提供燃料, 将从根本上解决 DC-SOFC 的长期稳定性问题, 这是今后研究的工作目标。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230597> 查看。

参考文献:

- [1] KILKIS S, KRAJACIC G, DUIC N, *et al.* Advances in integration of energy, water and environment systems towards climate neutrality for sustainable development. *Energy Conversion and Management*, 2020, **225**: 113410.
- [2] XU G Y, SCHWARZ P, YANG H L. Adjusting energy consumption structure to achieve China's CO_2 emissions peak. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2020, **122**: 109737.
- [3] SIVABALAN K, HASSAN S, YA H, *et al.* A review on the characteristic of biomass and classification of bioenergy through direct combustion and gasification as an alternative power supply. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, **1831**: 012033.
- [4] TANG Y B, LIU J, SUI J. A novel direct carbon solid oxide fuel cell. 11th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Vienna, 2009.
- [5] 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. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(2): 480.
- [6] LIU G Y, ZHOU A N, QIU J S, *et al.* Utilization of bituminous coal in a direct carbon fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(20): 8576.
- [7] RADY A C, GIDDEY S, BADWAL S P S, *et al.* Review of fuels for direct carbon fuel cells. *Energy & Fuels*, 2012, **26**(3): 1471.
- [8] GIDDEY S, BADWAL S P S, KULKARNI A, *et al.* A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, **38**(3): 360.
- [9] DEEPI A S, PRIYA S D, NESARAJ A S, *et al.* Component fabrication techniques for solid oxide fuel cell (SOFC) — a comprehensive review and future prospects. *International Journal of Green Energy*, 2022, **19**(14): 1600.
- [10] NAKAGAWA N, ISHIDA M. Performance of an internal direct-oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, **27**(7): 1181.
- [11] XIE Y M, TANG Y B, LIU J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, **17**(1): 121.
- [12] CARBONELL M S, VILLAGRACIA A C, ONG H L, *et al.* Review-bibliometrics and current research trends on direct carbon-solid oxide fuel cells utilizing biomass as fuel. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, **170**(4): 044510.
- [13] 刘江, 颜晓敏. 直接碳固体氧化物燃料电池. *电化学*, 2020, **26**(2): 175.
- [14] 唐玉宝, 刘江. 以活性炭为燃料的固体氧化物燃料电池. *物理化学学报*, 2010, **26**(5): 1191.
- [15] TANG Y B, LIU J. Effect of anode and boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(20): 11188.
- [16] 谢永敏. 直接碳固体氧化物燃料电池的反应机理及其在电-气联产方面的应用. 广州: 华南理工大学博士学位论文, 2015.
- [17] YAN X M, ZHOU M Y, ZHANG Y P, *et al.* An all-solid-state carbon-air battery reaching an output power over 10 W and a specific energy of 3600 Wh kg^{-1} . *Chemical Engineering Journal*, 2021, **404**: 127057.
- [18] ELLEUCH A, BOUSSETTA A, YU J S, *et al.* Experimental investigation of direct carbon fuel cell fueled by almond shell biochar: Part I. Physicochemical characterization of the biochar

- fuel and cell performance examination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(36)**: 16590.
- [19] ZHOU Q, CAI W Z, ZHANG Y P, *et al.* Electricity generation from corn cob char through a direct carbon solid oxide fuel cell. *Biomass & Bioenergy*, 2016, **91**: 250.
- [20] CAI W Z, ZHOU Q, XIE Y M, *et al.* A direct carbon solid oxide fuel cell operated on a plant derived biofuel with natural catalyst. *Applied Energy*, 2016, **179**: 1232.
- [21] 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(33)**: 21167.
- [22] 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, corn cob, and bagasse. *Biomass & Bioenergy*, 2019, **121**: 56.
- [23] LI X, ZHU Z H, DE MARCO R, *et al.* Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195(13)**: 4051.
- [24] HUIJSMANS J P P. Ceramics in solid oxide fuel cells. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, **5(4)**: 317.
- [25] LI C J, LI C X, XING Y Z, *et al.* Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC. *Solid State Ionics*, 2006, **177(19–25)**: 2065.
- [26] MOON H, KIM S D, HYUN S H, *et al.* Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33(6)**: 1758.
- [27] DING J, LIU J, YUAN W S, *et al.* Slip casting combined with colloidal spray coating in fabrication of tubular anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(16)**: 3113.
- [28] BAI Y H, LIU J, WANG C L. Performance of cone-shaped tubular anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack fabricated by dip coating technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34(17)**: 7311.
- [29] XIAO J, CAI W Z, LIU J, *et al.* A novel low-pressure injection molding technique for fabricating anode supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39(10)**: 5105.
- [30] PILLAI M R, GOSTOVIC D, KIM I, *et al.* Short-period segmented-in-series solid oxide fuel cells on flattened tube supports. *Journal of Power Sources*, 2007, **163(2)**: 960.
- [31] YOUNG A C, OMATETE O O, JANNEY M A, *et al.* Gelcasting of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74(3)**: 612.
- [32] MORALES M, LAGUNA-BERCERO M A. Microtubular solid oxide fuel cells fabricated by gel-casting: the role of supporting microstructure on the mechanical properties. *RSC Advances*, 2017, **7(29)**: 17620.
- [33] ZHANG L, JIANG S P, WANG W, *et al.* NiO/YSZ, anode-supported, thin-electrolyte, solid oxide fuel cells fabricated by gel casting. *Journal of Power Sources*, 2007, **170(1)**: 55.
- [34] 叶梓滨, 周明扬, 邹高昌, 等. 凝胶注模法制备锥管串接式阳极支撑固体氧化物燃料电池及其性能研究. *陶瓷学报*, 2023, **44(4)**: 761.
- [35] YU F Y, ZHANG Y P, YU L, *et al.* All-solid-state direct carbon fuel cells with thin yttrium-stabilized-zirconia electrolyte supported on nickel and iron bimetal-based anodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(21)**: 9048.
- [36] YU J L, WANG H J, ZHANG J, *et al.* Gelcasting preparation of porous silicon nitride ceramics by adjusting the content of monomers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, **53(3)**: 515.
- [37] LIU Y, TANG Y B, DING J, *et al.* Electrochemical performance of cone-shaped anode-supported segmented-in-series SOFCs fabricated by gel-casting technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37(1)**: 921.
- [38] HUANG Y, MA L G, LE H R, *et al.* Improving the homogeneity and reliability of ceramic parts with complex shapes by pressure-assisted gel-casting. *Materials Letters*, 2004, **58(30)**: 3893.
- [39] MA L G, HUANG Y, YANG J L, *et al.* Effect of plasticizer on the cracking of ceramic green bodies in gelcasting. *Journal of Materials Science*, 2005, **40(18)**: 4947.
- [40] YANG J, YU J, HUANG Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(14)**: 2569.
- [41] XIANG J H, HUANG Y, XIE Z P. Study of gel-tape-casting process of ceramic materials. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, **323(1/2)**: 336.
- [42] MINH N Q. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76(3)**: 563.
- [43] BAI Y H, LIU Y, TANG Y B, *et al.* Direct carbon solid oxide fuel cell—a potential high performance battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(15)**: 9189.

补充材料:

阳极支撑型锥管串接式直接碳固体氧化物 燃料电池组的制备及性能

叶梓滨, 邹高昌, 吴琪雯, 颜晓敏, 周明扬, 刘 江

(华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006)

表 S1 原料和化学试剂

Table S1 Raw materials and chemical reagents

化学试剂	生产公司	纯度
NiO	加拿大 Inco 公司	98%
YSZ	宜兴市熠辉耐磨材料有限公司	99.9%
丙烯酰胺	上海阿拉丁生化科技有限公司	分析纯
<i>N, N</i> -亚甲基双丙烯酰胺	上海阿拉丁生化科技有限公司	分析纯
柠檬酸铵	上海麦克林生化科技有限公司	分析纯
聚乙二醇	上海阿拉丁生化科技有限公司	99.0%
邻苯二甲酸二辛酯	上海麦克林生化科技有限公司	99.0%
三乙醇胺	上海麦克林生化科技有限公司	99.0%
聚乙烯醇缩丁醛	上海阿拉丁生化科技有限公司	99.0%
Al ₂ O ₃	淄博信富盟化工有限公司	99.0%
GDC	中国科学院宁波材料技术与工程研究所	99.50%
银导电胶 DAD-87	上海合成树脂研究所	99.99%
粒状活性炭	上海阿拉丁试剂有限公司	触媒载体用
碳酸钾	上海麦克林生化科技有限公司	99%