第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190371

基于对称双阴极结构固体氧化物燃料电池乙醇燃料内直接重整的电化学性能

汝艳雷[1,2]，王建新[2]，李卓斌[3]，邬荣敏[3]，夏长荣[1]，官万兵[2]

(1. 中国科学技术大学纳米科学技术学院，江苏 苏州 215123；2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，浙江 宁波 315201；3. 浙江浙能技术研究院有限公司，杭州 311121)

摘　要：对乙醇燃料应用到新型对称双阴极结构固体氧化物燃料电池中直接内重整反应运行进行了探索研究。结果显示，将乙醇以一定的水醇比通入到电池中在输出功率密度为 0.137 W/cm^2@0.8 V 下运行超过 100 h 依然保持稳定，电池内部发生轻微的积碳现象，表明该新型结构电池可进行碳基燃料直接内重整运行，具有较好的应用前景。

关键词：乙醇燃料；内重整；对称双阴极；固体氧化物燃料电池
中图分类号：TM911　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0442–05
网络出版时间：2019–12–12



Electrochemical Performance of Direct Internal Reforming of Ethanol As Fuel for Solid Oxide Fuel Cell Based on Double-sided Cathodes Structure

RU Yanlei[1,2], *WANG Jianxin*[2], *LI Zhuobin*[3], *WU Rongmin*[3], *XIA Changrong*[1], *GUAN Wanbing*[2]

(1. Nano Science and Technology Institute, University of Science & Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. Zhejiang Energy R&D Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

Abstract: The performance of direct internal reforming of ethanol as a fuel in a flat tube solid oxide fuel cell based on double-sided cathodes was investigated. The results show that the cell can operate stably for 100 hours with a power density of 0.137 W/cm^2@0.8 V when ethanol is injected into the cell at a constant water to carbon ratio. A slight carbon deposition only occurs inside the cell. The structure cell can be applied for direct internal reforming of carbon-containing fuels, indicating a promising potential for use.

Keywords: ethanol fuel; internal reforming; double-sided cathodes, solid oxide fuel cell

能够直接且有效的将化学能转换为电能的前景使固体氧化物燃料电池(SOFC)具有很大的发展技术优势，它最大特点是具有较高的能量转换效率(在热和能量的结合模式下运行可以高达 80%)与燃料的普遍性(可应用碳基燃料或 H_2)[1−2]。SOFC 具有广泛的燃料适应性主要归结于 O^{2-}是穿过电解质膜的特性。因此，很多碳氢化合物已经被研究作为燃料应用到 SOFC，如甲烷、合成气、醇类等燃料[3−7]。

醇类燃料因液体性质，具有更为安全、小体积等优势而在可移动式 SOFC 应用中被广泛关注，其中以乙醇是典型代表之一[1,8]。相比于氧化 H_2 或甲

收稿日期：2019–05–31。　修订日期：2019–06–28。
基金项目：国家重点研发计划(2018YFB1502600)；国家自然科学基金(51702333)；浙江省能源集团有限公司科技项目(ZNKJ-2018-008)。
第一作者：汝艳雷(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：官万兵(1980—)，男，博士，研究员。

Received date: 2019–05–31.　**Revised date:** 2019–06–28.
First author: RU Yanlei (1995–), male, Master candidate.
E-mail: ruyanlei@nimte.ac.cn
Correspondent author: GUAN Wanbing (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wbguan@nimte.ac.cn

醇，氧化乙醇会更困难，由于乙醇在阳极区域发生更复杂的反应，如热分解、内重整、催化氧化等[1]，如下式所示：

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O+H_2 \quad (1)$$

$$C_2H_5OH+H_2O \rightarrow 2CO+4H_2 \quad (2)$$

$$C_2H_5OH+3O^{2-} \rightarrow 3H_2+2CO_2+6e^- \quad (3)$$

通过上述反应产生如 H_2、CO、CO_2 和 CH_4 等物质，这些新的产物在活性阳极催化层发生电化学氧化反应产生电能。因此，为了验证乙醇直接作为 SOFC 燃料的可能性，Corre 等[9]将乙醇水蒸气通入平板型 Ni–YSZ 作为支撑体的 SOFC 中，结果发现：最大输出功率密度为 0.23 W/cm^2，但即使乙醇燃料在高的水醇比下电池内部仍然发生严重的积碳现象。近年来，有研究者尝试了直接将干乙醇作为燃料通入 SOFC 中，结果发现：电池发生严重的积碳现象，性能发生严重的衰减[10]。因此，对于 Ni–YSZ 为支撑体的 SOFC 而言，以乙醇为燃料直接内重整存在严重的积碳现象，这会快速的增大燃料电极的损耗，导致电池快速衰减，其寿命往往很短，只有 5 h[11]。

为了直接采用乙醇为燃料，往往需要对电极材料做改性。Nobrega 等[12]在活性阳极 Ni–YSZ 外添加催化层 Ir–CGO，提高了无水乙醇的蒸汽重整效率，电池稳定运行超过 100 h；Brittany Farrell 等[13]通过在阳极 Ni–YSZ 表面浸喷 Sn，与 Ni 形成 Sn–Ni 合金，Sn/Ni 合金阳极抑制了 Ni 催化的碳致降解的形成，使电化学随时间的变化更小，碳沉积更少。通过在阳极中添加催化材料的方法，对直接应用乙醇燃料具有显著的改善作用，这为改善 SOFC 的电催化性能，解决乙醇燃料积炭问题提供了探索思路[14]。

对上述研究报道进行分析可以发现，乙醇燃料直接内重整反应，通过在 Ni–YSZ 结构上添加新材料，其促进催化反应发生的依然是金属 Ni[15]。所不同的是添加进的活性物质其颗粒尺寸往往为纳米级，即比表面积更大。程亮等[16]在单电池 Ni/YSZ 阳极孔洞中浸渍的 La_2O_3 颗粒约 90 nm，浸渍改性的电池比未浸渍的电池具有更稳定的电性能。基于纳米材料的催化活性，乙醇燃料被催化重整的效果优于传统电池 Ni–YSZ 电极催化效果。因此，通过在阳极支撑体系中增大自身活性位点的方法改善乙醇燃料直接内重整效果，可能不失为一种更简单有效的方法。

近年来，有研究者开发了一种基于对称双阴极结构的 Ni–YSZ 阳极支撑的固体氧化物燃料电池[17–20]，该结构电池支撑体厚度较传统超薄电池厚 10 倍左右，孔隙率达到 40%(体积分数)，较传统也提高 1.5 倍，即表面活性位点可能增大 10 倍以上。

基于该种新结构电池，本工作尝试采用乙醇燃料直接通入阳极中，探索其进行内重整反应运行的可能性。

1　实验

1.1　样品制备

首先采用挤出成型法制备约 6 mm 厚的支撑体 Ni–3YSZ，随后在 1 100 ℃预煅烧，燃料极中的关键材料活性阳极 Ni–8YSZ 被印刷在煅烧后的 Ni–3YSZ 支撑体上，厚度约为 20 μm。烘干后将黏稠状的 8YSZ 电解质丝印在燃料支撑体两侧，然后采用程序升温的方法在 1 300 ℃煅烧 4 h 得到了电解质完全致密的、厚度约为 8~10 μm 的半电池。此后，在半电池的两侧丝印上粘糊状的 GDC 浆料，并在 1 300 ℃下煅烧 2 h，得到厚度为 1~3 μm 的 GDC 阻隔层。最后，用黏糊状的 LSCF–GDC 浆料采用丝网印刷的方法丝印在半电池上，然后在 1 100 ℃煅烧，形成 30~50 μm 厚的空气极，即形成全电池：LSCF–GDC/GDC/8YSZ/Ni–8YSZ/Ni–3YSZ/Ni–8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF–GDC，电池单侧有效面积为 35 cm^2，两侧总面积约为 70 cm^2。

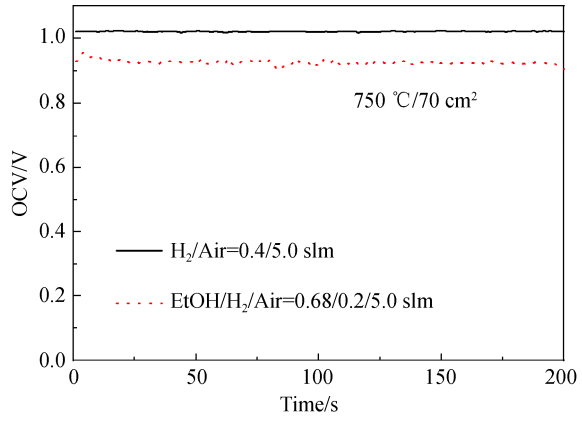
1.2　样品表征

将制备好的若干片新型中空对称双阴极结构平板电池放在干燥的烘箱里储存备用。从烘箱中选取一片电池进行组装测试，后放进程序升温炉以 2 ℃/min 的升温速率加热至 750 ℃。测试过程中，电池燃料极预先通入 N_2 排出里面的残余空气，再通 0.2 SLM H_2 2 h，把燃料极的 NiO 还原成 Ni 单质，再往阴极通 5.0 SLM 空气。待电压稳定后，进行完 H_2 下的相关实验，乙醇放电实验需要向燃料极通入 0.68 SLM 潮湿的乙醇蒸汽和 0.2 SLM 载气 N_2。

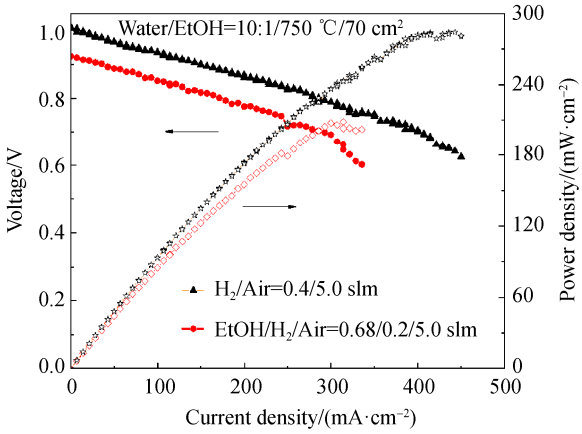
电流–电压 (*I*–*V*) 曲线和电化学阻抗由 VMP3B–20 型电化学工作站采集，测量 *I*–*V* 曲线采用扫描速率为 10 mV/s 的线性扫描伏安法。电化学阻抗谱测试在 0.1~100 kHz、10 mV 交流幅值范围内进行。用 feg250 型热场发射扫描电子显微镜对电池进行微观形貌分析。采用 GC–7820 型气相色谱仪对尾气进行了实验分析。

2 结果与讨论

乙醇条件下的 OCV 为 0.925 V 左右，H_2 的 OCV 可达 1.027 V，如图 1a 所示。水醇比为 10:1 (摩尔比)的乙醇蒸汽及 H_2 的 IV 性能，如图 1b 所示。结果显示，H_2/Air=0.4/5.0 SLM，电池放电性能为 20 A@0.8 V，水醇比为 10:1 时电池放电性能为 12 A@0.8 V，乙醇的放电性能低于 H_2 的放电性能，与文献报道一致[21]。



(a) OCV

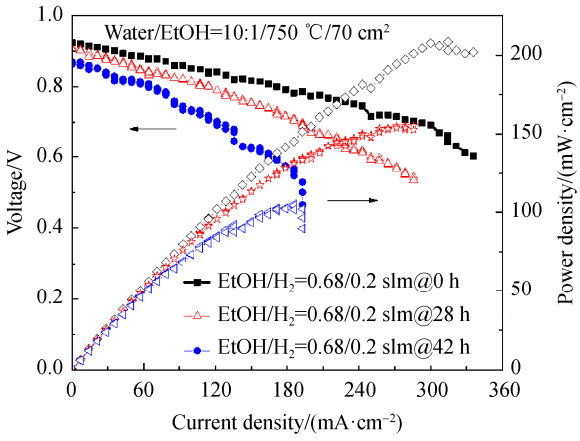


(b) *I–V* curves

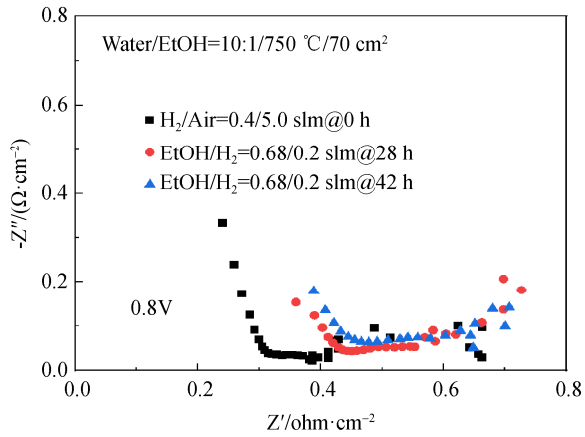
图 1 H_2、乙醇蒸汽分别作燃料下的 OCV 和 *I–V* 曲线

Fig. 1 OCV (open circuit voltage) and *I–V* curves of ethanol and H_2 as fuel respectively

图 2 为不同运行时间工况下乙醇燃料对应的 *I–V* 曲线与阻抗曲线。从图 2 可以看出，乙醇持续放电 48 h 后，放电性能从初期的 12 A@0.8 V 下降到 8 A@0.8 V。由此可以看出，随着乙醇不断通入，电池的性能在不断衰减。从图 2b 也可以发现，欧姆阻抗、极化阻抗的增加和 OCV 的下降使得电池的性能在缓慢衰减。OCV 下降的原因可能是电池在运行工况下，密封性略微变差；阻抗增加的原因可能是乙醇燃料在阳极表面裂解产生积碳，破坏阳极内部微观结构，阻塞原料和反应产物气体的传输，导致在阳极内部发生了扩散极化和活化极化。



(a) *I–V* curves



(b) EIS curves

图 2 不同运行时间下，乙醇的 *I–V* 与 EIS 曲线

Fig. 2 *I–V* and EIS curves of the ethanol at different operating times

图 3 为不同运行工况下电池尾气中各组分的选择性和转化率，由图 3 可见，电池在 OCV 下，CO_2 的选择性为 5.5%；在 12 A@0.8 V 下持续放电，CO_2 的选择性为 33.25%，提高了 6 倍左右。与此同时，乙醇在开路和恒流条件下(12 A@0.8 V)的转化率分别为 45%和 71%，乙醇的转化率提高了 1.5 倍左右。这主要归因于内重整产生的 H_2 和 CO 被用来发电，以致乙醇的催化内重整等反应向正方向进行。

图 4 为水醇比为 10:1 条件下的实验 *V–T* 曲线。由图 4 可见，H_2 在 15.4 A 下持续放电 17 h，衰减率约为 10%/100 h；水醇比为 10:1 的乙醇蒸汽在

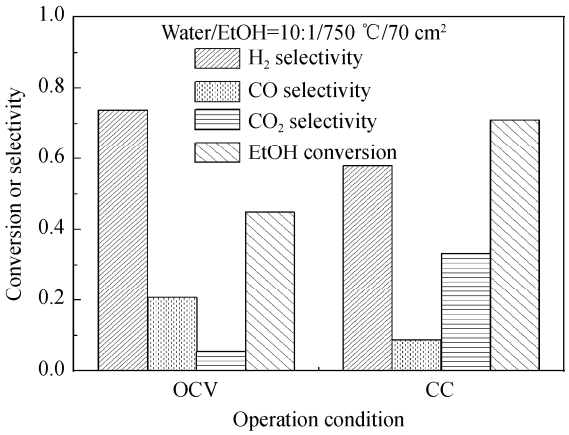


图 3　不同运行工况下电池尾气中各组分的选择性和转化率

Fig. 3　Selectivity and conversion of components in cell exhausts at different operating conditions

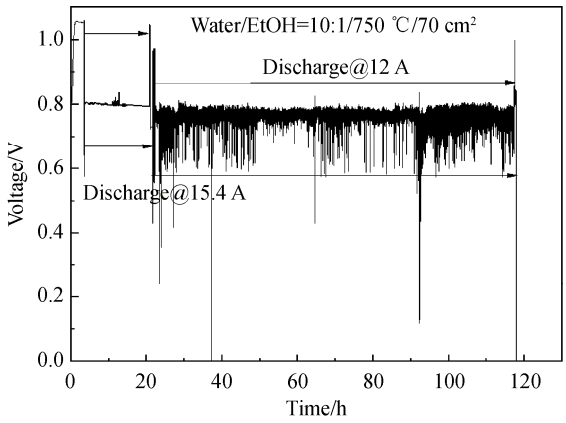
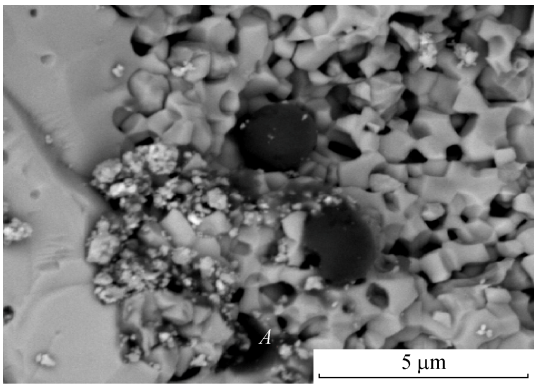
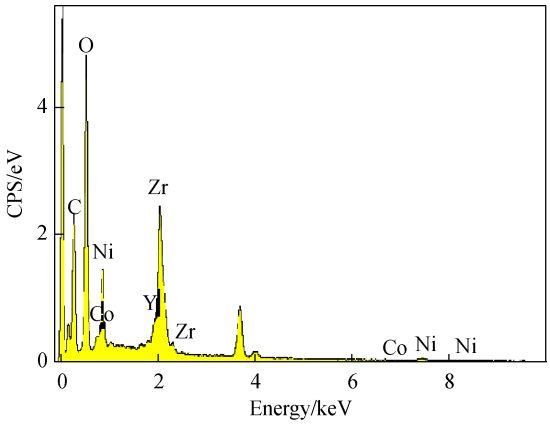


图 4　水醇比为 10:1 条件下的实验 *V*–*T* 曲线

Fig. 4　*V*–*T* curve of the experiment at the condition of water to ethanol ratio of 10:1



(a) SEM photograph



(b) EDS spectrum of point *A* in Fig. 7(a)

图 5　水醇比 10:1 下电池持续输出 100 h 后阳极断面的 SEM 照片和 EDS 谱

Fig. 5　SEM photograph and EDS spectrum of anode section of the cell at the water to ethanol ratio of 10:1 after 100 h continuously outputting

12 A 下持续放电 100 h，衰减率约为 2%/100 h，可见乙醇做燃料的衰减率是 H_2 的 1/5。乙醇放电趋势稳定，电池内部发生轻微的积碳，电池并未发生破损，因此验证了乙醇燃料应用到 SOFC 的可行性。

实验通过扫描电子显微镜对电池持续输出 100 h 后的阳极断面进行了结构和成分的分析，如图 5 所示。由图 5 可见，在活性阳极孔隙内存在黑色碳，这可能是造成电池性能衰减的主要原因。因此，如何进一步抑制碳沉积是延长乙醇内重整寿命的关键。

3　结论

潮湿的乙醇蒸汽直接应用到新型对称双阴极结构的固体氧化物燃料电池中运行超过 100 h，衰减率约为 2%/100 h，电池内部仅仅发生轻微的积碳现象，表明该结构电池具备碳基液态燃料内重整反应特性。乙醇燃料运行过程中，电池欧姆阻抗和极化阻抗略有增加，OCV 略有下降，电池性能发生缓慢衰减，其中阻抗的增加可能是因为电池阳极发生了积碳现象。

参考文献:

[1] YANG B C, KOO J, SHIN J W, et al. Direct alcohol–fueled low–temperature solid oxide fuel cells: a review[J]. Energy Technology, 2019, 7(1): 5–19.

[2] WANG W, QU J, JULIAO 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.

[3] CHEN B, XU H, TAN P, et al. Thermal modeling of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells[J]. Appl Energ, 2019, 237: 476–486.

[4] GE Xiao–Ming, CHAN Siew–Hwa, LIU Qing–Lin, et al. Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization[J]. Adv Energ Mater, 2012, 2(10): 1156–1181.

[5] SUMI H, YAMAGUCHI T, SHIMADA H, et al. Internal partial oxidation reforming of butane and steam reforming of ethanol for anode-supported micro tubular solid oxide fuel cells[J]. Fuel Cells, 2017, 17(6): 875–881.

[6] POMFRET M B, STEINHURST D A, OWRUTSKY J C. Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes operating on humidified ethanol fuel feeds: An optical study[J]. J Power Sources, 2013, 233: 331–340.

[7] GIRONA K, SAILLER S, GELIN P, et al. Modeling of gradual internal reforming process over Ni–YSZ SOFC anode with a catalytic layer[J]. Can J Chem Eng, 2015, 93(2): 285–296.

[8] 高国栋. 乙醇为燃料的固体氧化物燃料电池性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
GAO Guodong. Research on performance of SOFC using ethanol as fuel. (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2008.

[9] CORRE G P, IRVINE J T. Studies on direct ethanol use in SOFCs[J]. ECS Transactions, 2011, 35(1): 2845–2854

[10] NOBREGA S D, GALESCOM V, GIRONA K, et al. Direct ethanol solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming[J]. J Power Sources, 2012, 213: 156–159.

[11] LIANGLIANG S, ZHIMIN H, LINGHONG L, et al. Application of Ru nano flowers doped Ni–YSZ anode in ethanol-fueled SOFC[J]. Rare Metal Mat Eng, 2017, 46(8): 2322–2326.

[12] NOBREGA S D, FONSECA F C, GELIN P, et al. Gradual internal reforming of ethanol in solid oxide fuel cells[J]. Energy Procedia, 2012, 28: 28–36.

[13] FARREL B, LINIC S. Direct electrochemical oxidation of ethanol on SOFCs: Improved carbon tolerance of Ni anode by alloying[J]. Appl. Catal. B– Environ, 2016, 183: 386–393.

[14] 高珠, 刘鹏翔, 苏海兰, 等. 固体氧化物燃料电池阳极材料的抗积炭方法[J]. 工业催化, 2018, 26(10): 43–47.
GAO Zhu, LIU Pengxiang, SU Hailan, et al. Ind Catal (in Chinese), 2018, 26(10): 43–47.

[15] AZIMOVA M A, MCINTOSH S. On the choice of anode electrocatalyst for alcohol fuelled proton conducting solid oxide fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158(12): B1532–B1538.

[16] LIANG C, LING–HONG L, JI–JUN S, et al. Ni/YSZ anode impregnated La_2O_3 on anti–carbon deposition of SOFC cell[J]. J Inorg Mater, 2017, 32(3): 241–246.

[17] LIU W, ZOU Z, MIAO F, et al. Anode–supported planar solid oxide fuel cells based on double-sided cathodes[J]. Energy Technol, 2019, 7(2): 240–244.

[18] LI X, WANG Y, LIU W, et al. Reliability of CO_2 electrolysis by solid oxide electrolysis cells with a flat tube based on a composite double-sided air electrode[J]. Compos Part B–Eng, 2019, 166: 549–554.

[19] 邹志文, 刘武, 蒋龙, 等. 中空对称双阴极结构电池的高温抗氧化还原特性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47: 308–312.
ZOU Zhiwen, LIU Wu, JIANG Long, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47: 308–312.

[20] 卜瑶, 官万兵, 刘武. 稀薄燃料气氛下中空全对称双阴极SOFC的电化学特性[J]. 硅酸盐学报, 2018, 6: 873–878.
BU Yao, GUAN Wanbing, LIU Wu, J Chin Ceram Soc, 2018, 6: 873–878.

[21] LEONE P, LANZINI A, ORTIGOZA–VILLALBA G A, et al. Operation of a solid oxide fuel cell under direct internal reforming of liquid fuels[J]. Chem Eng J, 2012, 191: 349–355.