

低浓度煤层气固体氧化物燃料电池性能分析及优化

王鑫鑫¹, 周福宝², 凌意瀚¹, 王祖婧³, 王绍荣³

(1. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学, 煤矿瓦斯与火灾防治教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 井下抽采煤层气的 CH₄ 浓度低、具有爆炸风险, 利用困难。为此提出了低浓度煤层气为燃料的固体氧化物燃料电池 (SOFC) 安全高效发电新方法, 开展了可消除低浓度煤层气爆炸风险的变压吸附脱氧提浓实验和大尺寸 SOFC 单片电池堆实验, 建立了 SOFC 多场耦合数值模型。结果表明: 变压吸附可使 CH₄ 体积分数提高 1.36 倍, 脱氧率达 84.5%, 满足 SOFC 安全高效利用要求; 低浓度煤层气燃料单电池功率密度达 110.2 mW/cm², 但长期放电后阳极积碳, 导致性能衰减; 数值模拟表明降低放电电压、提高燃料 O₂ 和 CH₄ 体积比、减少阳极进气流速可减少积碳, 但会降低发电性能。

关键词: 低浓度煤层气; 固体氧化物燃料电池; 积碳; 脱氧提浓; 多场耦合

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2599-12

网络出版时间: 2022-08-24



Performance and Optimization of Solid Oxide Fuel Cell Using Low-Concentration Coal Mine Methane

WANG Xinxin¹, ZHOU Fubao², LING Yihan¹, WANG Zujing³, WANG Shaorong³

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. Key Laboratory of Gas and Fire Control for Coal Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: CH₄ concentration of underground drainage coal mine methane is rather low, which is of the explosion risk and difficult to be used. Therefore, a safe and high-efficiency power generation method of low concentration coal mine methane (LC-CMM) was proposed based on the solid oxide fuel cell (SOFC). The deoxygenation and methane enrichment experiment based on the pressure swing adsorption (PSA) was conducted to eliminate the explosion risk of LC-CMM, the large-scale SOFC single cell experiment using the LC-CMM was carried out, and the multi-physics coupling model of SOFC was developed. The results show that the CH₄ concentration can be increased by 1.36 times, the deoxygenation ratio can reach 84.5% through the PSA experiment, and the produced gas can meet the requirement of safe and efficient power generation of SOFC. The power density of large-scale single cell using LC-CMM can reach 110.2 mW/cm², but the anodic carbon deposition occurs after the long-term discharging, thus causing the SOFC performance degradation. The results of numerical simulation show that the decrease of discharging voltage, the increase of volume ratio between O₂ and CH₄ of fuel and the decrease of fuel inlet rate can decrease the carbon deposition, but reducing the power generation performance of SOFC.

Keywords: low-concentration coal mine methane; solid oxide fuel cell; carbon deposition; deoxygenation and methane enrichment; multi-physics coupling

收稿日期: 2022-02-14。 修订日期: 2022-03-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52104229); 中央高校基本科研业务专项资金资助(2021QN1105); 江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室重大自主研究项目(2020ZDZZ02C); 第二届腾讯基金会科学探索奖资助。

第一作者: 王鑫鑫(1991—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 凌意瀚(1986—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-02-14. Revised date: 2022-03-19.

First author: WANG Xinxin (1991—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xxw@cumt.edu.cn

Correspondent author: LING Yihan (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lyhy@cumt.edu.cn

中国煤层气地质储量丰富^[1–2], 2020 年全国煤层气总产量达 204 亿 m^3 , 其中煤矿井下抽采量达 146 亿 m^3 ^[3]。然而, 井下抽采煤层气的 CH_4 体积分数 $[\varphi(\text{CH}_4)]$ 一般小于 30%, 被称为低浓度煤层气, 其利用困难, 利用率仅 40%左右^[4]。另外, 中国煤矿每年通风排放煤层气 $[\varphi(\text{CH}_4)<0.75\%]$ 达 150~200 亿 m^3 。 CH_4 的全球增温潜势约为 CO_2 的 25 倍^[5], 大量低浓度煤层气被直接排空, 造成了严重的清洁能源浪费和大气温室效应, 煤层气排空约占我国总 CH_4 排放量的 33%^[6]。因此, 低浓度煤层气利用对于增加中国天然气资源供给、减少温室气体排放和保障煤矿安全均具有重要意义, 从而有力支撑中国“双碳”战略目标的实现。

国内外现有的低浓度煤层气利用技术主要包括变压吸附提浓、内燃机发电、多孔介质燃烧和乏风蓄热逆流氧化等^[4, 7–11]。低浓度煤层气中 CH_4/N_2 的吸附分离选择性差^[12], 因此变压吸附提浓效果受到限制; 内燃机受到 Carnot 热效率制约, 其发电效率仅 25%左右^[9], 难以利用 CH_4 体积分数低于 8% 的超低浓度煤层气, 且排放大量 NO_x 污染物[约 1 000 $\text{mg}/(\text{N}\cdot\text{m}^3)$]^[13]。多孔介质燃烧和乏风蓄热逆流氧化发电需经过热机循环, 发电效率低。因此, 亟需研发一种新型的低浓度煤层气清洁高效利用技术。

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种绿色高效的新型能量转化装置^[14–17], 具备全固态陶瓷结构、不含贵金属和燃料适应范围广等显著优势, 被列入《国家能源技术革命创新行动计划(2016—2030 年)》。SOFC 可通过电化学反应将低浓度煤层气的化学能直接转化为电能, 避免了传统燃烧发电的多级能量转化过程, 破解了 Carnot 循环热效率限制, 避免了 NO_x 等污染物排放, 且电化学反应不受着火浓度极限制约, 因此基于 SOFC 有望实现(超)低浓度煤层气的清洁高效利用。低浓度煤层气作为一种廉价的清洁能源, 可大幅降低 SOFC 发电成本, 以低浓度煤层气为燃料的技术路径对于 SOFC 的快速推广应用也具有重要意义。然而, 低浓度煤层气是甲烷和空气的混合气, 其 CH_4 体积分数可能位于 5%~16% 的爆炸区间, 因此在 SOFC 高温运行环境(600~1 000 $^{\circ}\text{C}$)下具有很高的爆炸风险。另外, CH_4 在 SOFC 阳极反应可能导致积碳, 堵塞气体流动通道, 使阳极催化活性大幅降低甚至引发机械破坏, 从而导致 SOFC 性能快速衰减^[18–20]。为此, 提出了结合脱氧提浓预处理的低浓度煤层气燃料 SOFC 安全高效发电新方法: 基于 O_2 、 N_2 和 CH_4 的吸附动

力学分离选择性^[21], 利用变压吸附方法脱除(超)低浓度煤层气中大部分 O_2 和部分 N_2 , 从而将其转化为无爆炸危险性的高浓度 CH_4 和高浓度 O_2 , 上述两部分气体分别作为 SOFC 阳极燃料和阴极氧化性气体, 保障了 SOFC 运行安全性, 可调控燃料的 O_2 和 CH_4 体积分数比抑制积碳, 同时阴极使用高浓度 O_2 可提高 SOFC 发电效率。通过实验验证了该技术路线的可行性, 并利用数值模拟方法优化了 SOFC 运行工况条件, 以提高低浓度煤层气为燃料的 SOFC 抗积碳和电化发电性能。

1 实验及数值模拟方法

为验证上述(超)低浓度煤层气变压吸附脱氧提浓辅助 SOFC 发电的可行性, 分别开展(超)低浓度煤层气单塔变压吸附脱氧提浓实验和 SOFC 单片电池堆发电实验, 并利用多场耦合数值模拟方法, 优化 SOFC 放电电压、低浓度煤层气燃料 O_2 和 CH_4 体积分数比、气体流速等参数, 从而提高 SOFC 抗积碳和电化性能。

1.1 实验方法

1.1.1 (超)低浓度煤层气单塔变压吸附脱氧提浓实验 采用如图 1a 所示的单塔变压吸附分离系统, 主要包括储气罐、吸附塔、电磁阀和各类传感器(压力、流量和体积分数)等。吸附塔直径和高度分别为 5 cm 和 130 cm, 塔内填充 1.95 kg 吸附剂, 储气罐体积为 30 L。将 CH_4 、 O_2 和 N_2 混合形成 4.5% $\text{CH}_4/20\% \text{O}_2/75.5\% \text{N}_2$ 的超低浓度煤层气模拟气, 进气总流量为 1 L/min。变压吸附实验过程包括以下 3 个步骤: 1) 抽真空: 打开阀门 V_4 , 利用水环真空泵将吸附塔压力降低至 -85 kPa, 同时产出高浓度 O_2 ; 2) 充压: 打开阀门 V_1 , 将(超)低浓度煤层气通入储气罐, 直至储气罐压力达到 15 kPa; 3) 吸附: 打开阀门 V_2 , 储气罐内气体进入吸附塔, 当吸附塔压力上升为正压后打开阀门 V_3 , 产出高浓度 CH_4 。

1.1.2 模拟预处理后低浓度煤层气燃料 SOFC 单片电池堆实验 目前大量 SOFC 实验均采用直径约 1 cm 的纽扣电池, 为探究实际应用场景下低浓度煤层气燃料 SOFC 发电性能, 采用大尺寸 SOFC 单片电池堆, 其包括 10 cm×10 cm 阳极支撑单电池 $\text{NiO}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}/(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\cdot\text{O}_{1.9}/[\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.9}(\text{NiO}-\text{YSZ}|\text{YSZ}|\text{GDC}|\text{LSCF}-\text{GDC}, \text{宁波 SOFCMAN})$ 、自制的蓝玻璃密封环、集流用银网和镍毡、含流道的不锈钢顶底板(Crofer@22 APU 不锈钢)、阴极和阳极侧进气

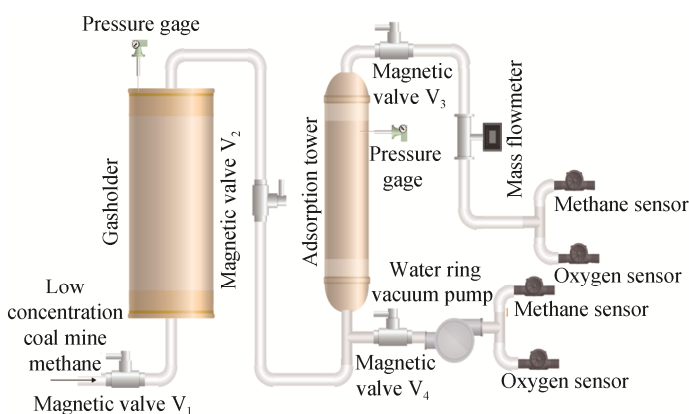
及排气管, 阴极有效面积为 65 cm^2 , 具体结构如图 1b 所示。实验过程为: 1) 密封: 将单片电池堆放入井式电炉中, 电池堆上方放置总质量 10 kg 的不锈钢板, 使电池堆各部分紧密接触, 之后升温至 850°C 并保温 0.5 h , 使蓝玻璃材料软化后达到密封效果; 2) 阳极还原: 在 750°C 向电池堆阳极通入 200 mL/min H_2 , 阴极通入 1000 mL/min 干燥空气, 将电池阳极的 NiO 还原为 Ni , 还原时间为 7 h ; 3) 测试: 向阳极分别通入经水浴湿润的 400 mL/min H_2 和 $40 \text{ mL/min CH}_4 + 50 \text{ mL/min 空气} + 300 \text{ mL/min N}_2$ ($10.3\% \text{ CH}_4 - 2.5\% \text{ O}_2$, 模拟脱氧提浓处理后的低浓度煤层气), 向阴极通入 1200 mL/min 干燥空气, 测试单片电池堆的电化学性能和阳极尾气成分。

1.2 SOFC 单电池多场耦合数值模型

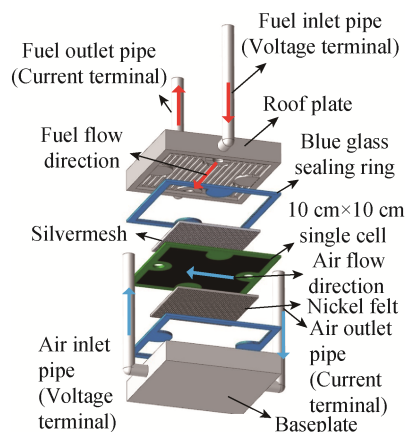
为优化低浓度煤层气为燃料的 SOFC 工况参数, 以提高 SOFC 电化学性能并减少阳极积碳, 建立考虑 SOFC 内气体渗流扩散、催化重整反应、电极反应动力学和电荷传输等过程的多场耦合模型。根据上述实验采用的 SOFC 单片电池堆, 选取垂直于电池片的横截面, 构建 SOFC 二维几何模型, 包括阴极、电解质、阳极和阳极气体通道, 其厚度分别为 $10 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ 、 0.45 mm 和 1 mm , 如图 1c 所示。为简化运算和提高收敛速率, 做出以下假设:

1) 本模型为等温模型, 忽略不同区域的温度差;

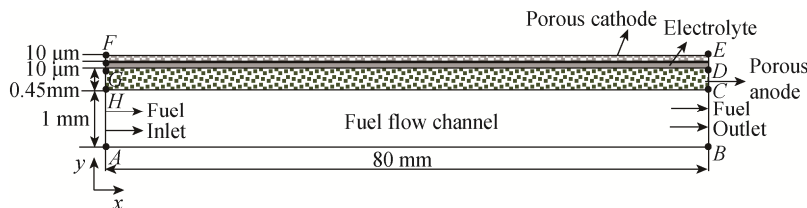
2) 由于 H_2 的电化学反应速率远高于 CO , 且 CO 可经水汽变换反应快速转化为 H_2 , 因此阳极电化学反应仅考虑 H_2 的电化学氧化^[22]; 3) 阳极的部分氧化重整不直接发生, 而是先发生 CH_4 完全氧化反应, 之后再发生 CH_4 干/湿重整反应^[23]。多物理场控制方程如表 1 所示。表 1 中各变量符合的含义为: $\mathbf{u}$ 为气体速度矢量; p 为气体压力; R 和 F 分别为通用气体常数和 Faraday 常数; φ_e^a, φ_i^a 分别为阳极的电子电势和离子电势; φ_e^c, φ_i^c 分别为阴极的电子电势和离子电势; i_a, i_c 分别为阳极和阴极的电流密度; ω_i, j_i, R_i 分别为 i 气体的质量分数、扩散通量和源汇项, R_i 的数值可根据 i 气体参与的各类阳极(电)化学反应计量数比和反应速率计算, 如表 2 所示; D_{ij} 为 i 气体在 j 气体中的扩散系数, 可利用空气模型计算多孔阳极内气体扩散系数 D_{DG_j} ; M_i 为 i 气体的摩尔质量。表 1 中其余各参数含义及其取值如表 3 所示。边界条件设置如下: 图 1c 中 AH 为燃料入口边界, 定义入口流速和入口气体各组分的摩尔含量; BC 为出口边界, 相对压力为 0 Pa ; AB 和 GD 为气体流动扩散的壁面边界, 设置为无滑移; HC 边界接地, 电势为 0 V ; EF 边界的电势为电池的工作电压。利用 COMSOL MULTIPHYSICS 数值模拟软件对上述模型进行求解。



(a) Pressure swing adsorption experiment device



(b) Schematic diagram of solid oxide fuel cell (SOFC) single cell stack



(c) Geometric model of multi-physics numerical simulation of the SOFC single cell

图 1 实验装置和数值模拟几何模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment device and geometric model of numerical simulation

表 1 SOFC 多场耦合模型控制方程^[24–25]Table 1 Governing equations of the multi-physics coupling model of SOFC^[24–25]

Physical field	Governing equation
Gas flow in channel and porous anode	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$ $\frac{\mu}{k} \mathbf{u} = -\nabla p - \frac{2}{3} \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)]$
Gas diffusion	$\rho \frac{\partial \omega_j}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \omega_j + \mathbf{j}_j) = R_j, \mathbf{j}_j = -\sum_{j=1}^{N-1} \rho D_{\text{DG}_j} \nabla \omega_j$ $D_{\text{DG}_j} = (D_j D_{k,j}) / (D_j + D_{k,j}), D_{k,j} = 0.33 d_p \sqrt{8 R_g T / (\pi M_i)}$
Charge transfer	Anode: $\nabla \cdot (-\sigma_e^a \nabla \varphi_e^a) = -A_a i_a, \nabla \cdot (-\sigma_i^a \nabla \varphi_i^a) = A_a i_a$ Cathode: $\nabla \cdot (-\sigma_e^c \nabla \varphi_e^c) = -A_c i_c, \nabla \cdot (-\sigma_i^c \nabla \varphi_i^c) = A_c i_c$ Electrolyte: $\nabla \cdot (-\sigma_i \nabla \varphi_i) = 0$
Electrode kinetics	Anode: $i_a = i_{0,a} \left(\exp \frac{\alpha_a^a F \eta_{\text{act}_a}}{RT} - \exp \frac{-\alpha_c^a F \eta_{\text{act}_a}}{RT} \right), i_{0,a} = i_{0,a}^{\text{ref}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{ref}}} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^{\text{ref}}} \right)^{-1}$ Cathode: $i_c = i_{0,c} \left(\exp \frac{\alpha_a^c F \eta_{\text{act}_c}}{RT} - \exp \frac{-\alpha_c^c F \eta_{\text{act}_c}}{RT} \right)$
Electrochemical reaction thermodynamics	Electromotive force: $E = RT/4F \cdot \ln(p_{\text{O}_2}^{\text{ca}} / p_{\text{O}_2}^{\text{an}})$

表 2 低浓度煤层气在 SOFC 阳极的(电)化学反应及其速率^[25–26]Table 2 Electrochemical and thermochemical reactions and their reaction rates of low-concentration coal mine methane at anode^[25–26]

Reaction and reaction rate equation	Reaction rate constant
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (Partial oxidation) $R_{\text{FOX}} = k_0 [\text{CH}_4] [\text{O}_2]^{2.0}$	$k_0 = 3.0 \times 10^8 \exp \left(-\frac{90\,000}{RT} \right)$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (Wet reforming) $R_{\text{SR}} = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right) / \text{DEN}^2$	$k_1 = 8.336 \times 10^{17} \exp \left(-\frac{28\,879}{T} \right),$ $K_1 = 10\,266.76 \times 10^6 \exp \left(-\frac{26\,830.0}{T} + 30.11 \right)$
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ (Dry reforming) $R_{\text{DR}} = \frac{k_4 k_5 K_4 p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2}}{k_4 K_4 p_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} + k_4 p_{\text{CH}_4} + k_5 K_4 p_{\text{CO}_2}}$	$k_4 = 2.61 \times 10^{-3} \exp \left(-\frac{4\,300}{T} \right)$ $k_5 = 5.35 \times 10^2 \exp \left(-\frac{7\,500}{T} \right)$ $K_4 = 5.17 \times 10^{-8} \exp \left(\frac{8\,700}{T} \right)$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (Water-gas shift) $R_{\text{SH}} = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) / \text{DEN}^2$	$k_2 = 12.19 \exp \left(-\frac{8\,074.3}{T} \right)$
$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (H_2 electrochemical oxidation) $R_{\text{EO}} = A_a i_a / 2F$	$K_{\text{CH}_4} = 6.65 \times 10^{-9} \exp \left(\frac{4\,604.28}{T} \right)$ $K_{\text{H}_2} = 6.12 \times 10^{-14} \exp \left(\frac{9\,971.13}{T} \right)$ $K_{\text{CO}} = 8.23 \times 10^{-10} \exp \left(\frac{8\,497.71}{T} \right)$ $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.77 \times 10^5 \exp \left(-\frac{10\,666.35}{T} \right)$
$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$	

1.3 性能表征

采用北京七星华创 CS200 质量流量控制器调控气体流量。使用燃料电池测试系统(KFM2150, KIKUSUI, 日本)分析 680–780 °C 运行温度下单片电池堆电流密度–电压–功率(J – V – P)放电曲线和 20 kHz~

0.1 Hz 范围内电化学交流阻抗谱(EIS)。利用日本岛津气相色谱仪(GC-2014)分析 SOFC 阳极尾气组分。变压吸附脱氧提浓产品气成分测试采用在线式甲烷和氧气浓度检测仪(APEG-DCH₄ 和 APEG-DO₂, 深圳安帕尔科技有限公司)。

表 3 SOFC 多场耦合模型参数取值^[27-28]Table 3 Parameter values of the SOFC multi-physics coupling model^[27-28]

Parameter	Value
Ion conductivity $\sigma_i^a, \sigma_i^c, \sigma_i$	0.5 S/m
Anode electronic conductivity σ_e^a	48 S/m
Cathode electronic conductivity σ_e^c	16 S/m
Operation temperature T	1 003 K
Charge transfer coefficients $\alpha_a^a, \alpha_c^a, \alpha_a^c, \alpha_c^c$	0.5
Porosity ε	0.1
Anode permeability k	$1 \times 10^{-13} \text{ m}^2$
Anodic effective specific surface area A_a	$3.748 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$
Anodic exchange current density $i_{0,a}^{\text{ref}}$	115 A/m ²
Cathode exchange current density $i_{0,c}$	57.5 A/m ²
Anode pore diameter d_p	1 μm

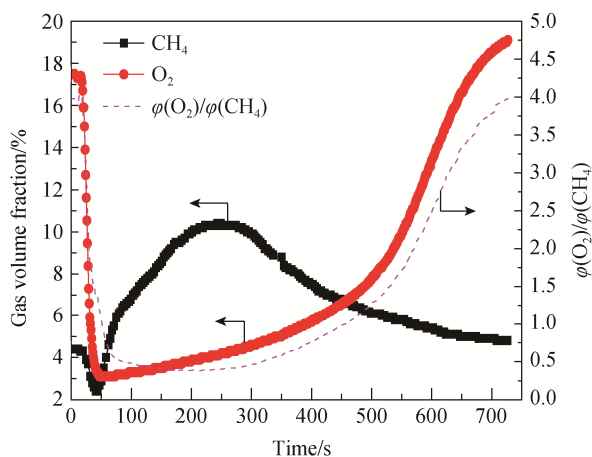
2 结果与讨论

2.1 单塔变压吸附脱氧提浓实验结果

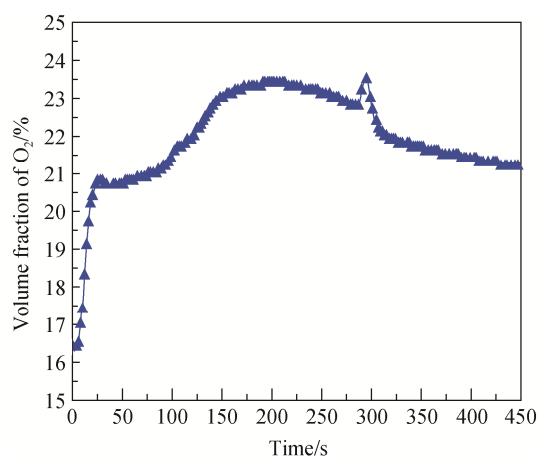
低浓度瓦斯变压吸附脱氧提浓方法是基于

CH₄、O₂ 和 N₂ 在吸附剂微孔内的扩散速率差异实现气体分离的。由于 CH₄、N₂ 和 O₂ 的分子动力学直径依次减小 [$d(\text{CH}_4)$:3.82 Å, $d(\text{N}_2)$:3.68 Å, $d(\text{O}_2)$:3.43 Å], 微孔内 CH₄ 的扩散速率最慢、N₂ 次之、O₂ 最快, 因此 O₂ 和 N₂ 被吸附剂优先吸附, 吸附塔自由空间剩余的 CH₄ 被浓缩, 从而在吸附阶段产出超低 O₂ 浓度、高 CH₄ 浓度气体, 解吸阶段 O₂ 脱附产出高浓度 O₂。

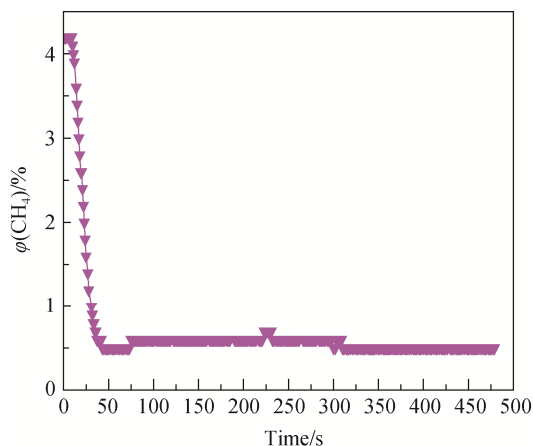
如图 2a 所示为(超)低浓度煤层气变压吸附脱氧提浓吸附阶段产气的 CH₄ 和 O₂ 体积分数变化曲线。由图 2a 可见, 该方法可将 CH₄ 体积分数由 4.5%提高至 10.4%, CH₄ 体积分数提高 1.36 倍; 将 O₂ 体积分数由 20%降低至 3.1%, 脱氧率达到 84.5%; 将 O₂ 和 CH₄ 体积分数比 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 从 4.50 降低至 0.38。当 O₂ 体积分数低于失爆氧浓度(约 12%)时, 混合气体不具有爆炸危险性, 因此通过变压吸附脱氧提浓可产出不具有爆炸危险性的高浓度 CH₄ 气体。燃料中 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 是影响 SOFC 性能的关键



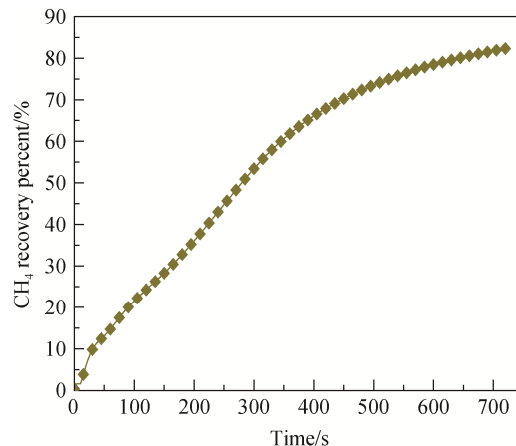
(a) Volume fraction of CH₄ and O₂ produced at the adsorption stage



(b) Volume fraction of O₂ produced at the desorption stage



(c) Volume fraction of CH₄ produced at desorption stage



(d) CH₄ recovery percent at adsorption stage

图 2 低浓度煤层气变压吸附脱氧提浓实验结果

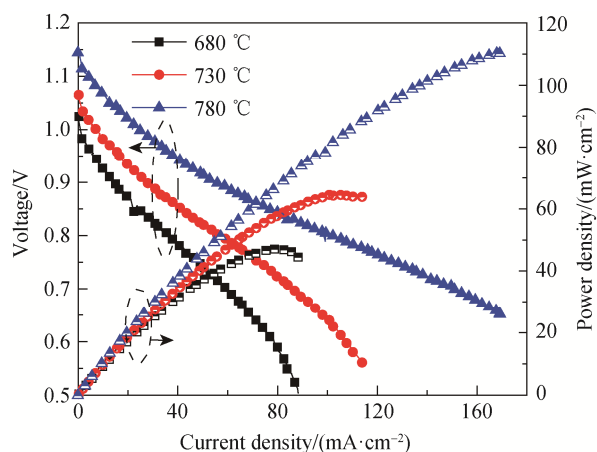
Fig. 2 Experimental results of pressure swing adsorption experiment using low-concentration coal mine methane

变量, 由图 2a 可见, 通过改变吸附产气时间等参数可大范围连续调整产出气体的 $c(\text{O}_2)/c(\text{CH}_4)$, 从而为优化调控 SOFC 性能提供了有效手段。另外, 图 2b 所示为抽真空阶段产出气体的 O_2 体积分数变化曲线。由图 2b 可见, O_2 体积分数可被提高至 23.4%, 该富氧气体用于 SOFC 阴极, 可提高 SOFC 发电效率。图 2c 和图 2d 分别为抽真空解吸气中 CH_4 体积分数和吸附阶段 CH_4 回收率随时间变化曲线。由图 2c 可见, 抽真空初期解吸气中的 CH_4 体积分数较高, 但其随时间延长快速降低, 之后基本稳定在 0.5% 左右。由图 2d 可见, 吸附阶段 CH_4 的回收率随时间延长而增加, 700 s 后 CH_4 回收率可以达到 82.5%, 由此说明了本方法 CH_4 回收率较高, 低浓度瓦斯中的大部分 CH_4 可用于 SOFC 阳极电化学反应, 产生电能。

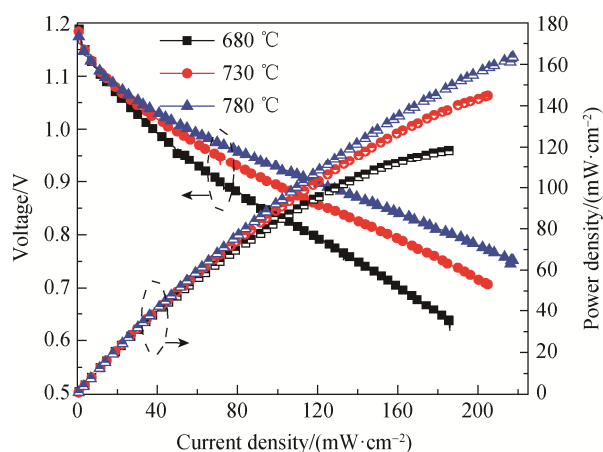
2.2 SOFC 单片电池堆实验结果

2.2.1 电化学性能 图 3a 为在 680~780 °C 以含

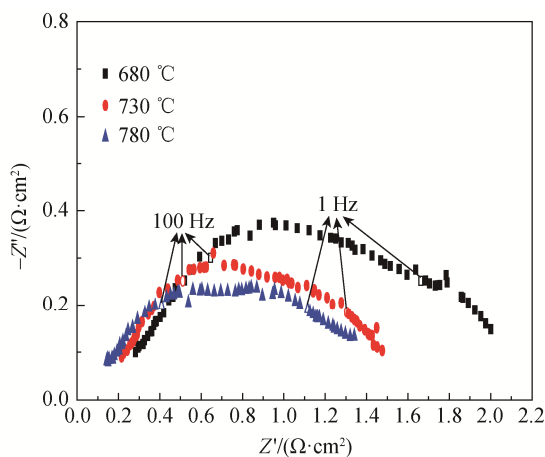
10.3% CH_4 -2.5% O_2 的低浓度煤层气(40 mL/min CH_4 +50 mL/min 空气+300 mL/min N_2)为燃料的 SOFC 单片电池堆电流密度-电压-功率(J - V - P)放电曲线。由于电极催化活性随温度升高而增强, SOFC 的峰值功率密度和开路电压均随温度升高而明显提升。680、730 °C 和 780 °C 对应的单片电池堆峰值功率密度分别为 46.87、64.5 mW/cm^2 和 110.2 mW/cm^2 , 开路电压分别为 1.02、1.06 V 和 1.15 V。图 3b 为 SOFC 使用 H_2 时的 J - V - P 放电曲线, 对比图 3a 和图 3b 可见, SOFC 使用低浓度煤层气时的峰值功率密度约为其使用 H_2 燃料时的 67.5%。低浓度煤层气下开路电压也明显小于 H_2 燃料下的, 这是因为阳极使用含有 O_2 的低浓度煤层气时, SOFC 阴极和阳极间氧分压差降低, 开路电压与阴阳极间氧分压差呈正相关, 从而导致开路电压降低。以 H_2 和低浓度煤层气为燃料的 SOFC 交流阻抗谱分别如图 3c 和图 3d 所示, 欧姆阻抗和极化阻抗均随温度



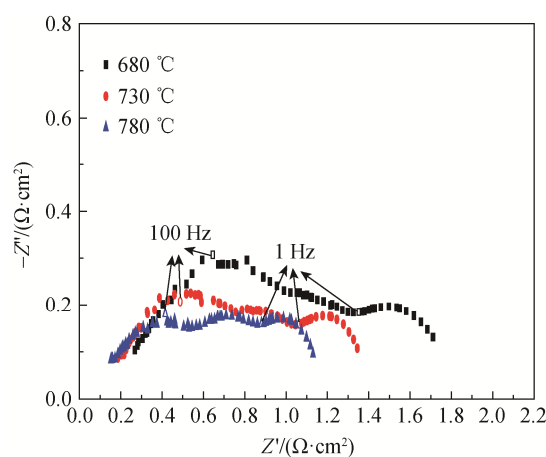
(a) J - V - P curves using low-concentration coal mine methane



(b) J - V - P curves using hydrogen



(c) EIS curves using low-concentration coal mine methane



(d) EIS curves using hydrogen

图 3 以低浓度煤层气和氢气为燃料的 SOFC 单片电池 J - V - P 放电曲线和交流阻抗曲线

Fig. 3 Current density-voltage-power density (J - V - P) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves of single cell using low concentration coal mine methane and hydrogen

升高而降低。680 °C 时使用 H_2 和低浓度煤层气的 SOFC 极化阻抗分别约为 $1.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1.72 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而欧姆阻抗均约为 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。以低浓度煤层气为燃料的 SOFC 极化阻抗大于以 H_2 为燃料的, 其主要原因为: 低浓度煤层气中燃料含量低, 燃料在阳极的扩散传质速率慢, 从而产生较大的浓差极化阻抗; 高温下低浓度煤层气在 Ni 基阳极产生积碳, 覆盖阳极的催化活性位点, 使阳极活化极化阻抗增大。

2.2.2 内重整性能 含有 CH_4 、 O_2 、 H_2O 和 N_2 的低浓度煤层气在 SOFC 的 Ni 基阳极发生 CH_4 部分氧化、干/湿重整、水煤气变换等复杂反应过程 (见表 2)。图 4a 和图 4b 为开路情况下低浓度煤层气 (40 mL/min CH_4 +50 mL/min 空气+300 mL/min N_2) 在 SOFC 阳极发生反应后尾气的组分。由图 4a 和图 4b 可见: 随工作温度升高, Ni 基阳极内 CH_4 的

应消耗量增多, 导致排出阳极的 CH_4 体积分数降低; 随温度升高, 阳极反应产生的 H_2 和 CO 体积分数增加, 而 CO_2 和 O_2 体积分数减少, 说明阳极的部分氧化、干/湿重整反应速率随温度升高而加快, 从而使 CO_2 、 O_2 消耗量和 H_2 、 CO 产生量增加。 H_2 和 CO 是直接参与 SOFC 电化学反应的活性气体, H_2 、 CO 产量增大有利于减少浓差极化, 提高 SOFC 的电化学性能。780 °C 时从 SOFC 阳极排出气体中 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 和 O_2 体积分数分别为 10.80%、4.70%、4.10%、0.16% 和 0.05%。由图 4c 和图 4d 可见, 低浓度煤层气在 SOFC 阳极反应的 CH_4 转化率和 CO 选择性均随温度升高而增大, 780 °C 时 CH_4 转化率和 CO 选择性可分别达到 60% 和 97%, 表明 SOFC 阳极对低浓度煤层气内重整具有较高的催化性能。

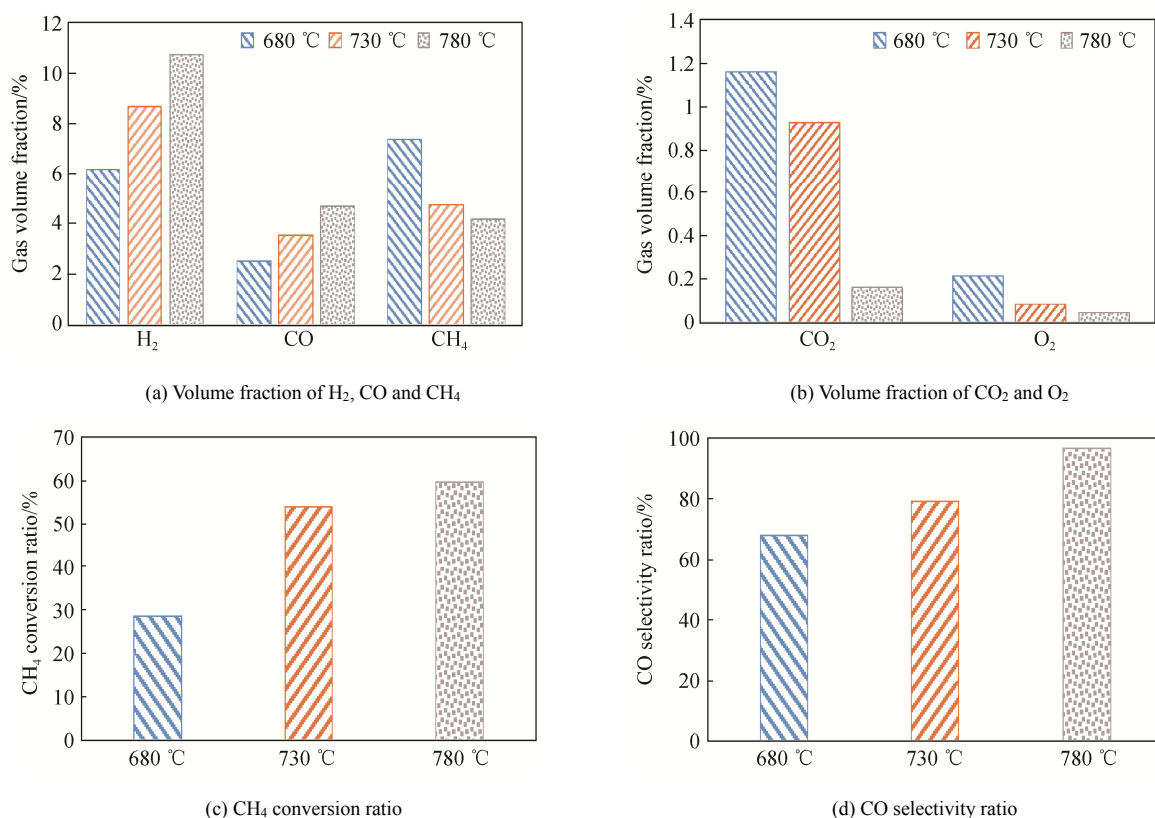


图 4 开路下低浓度煤层气燃料 SOFC 单电池阳极内重整性能

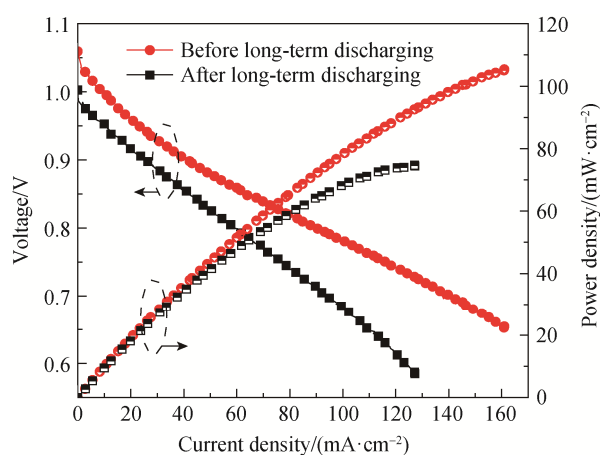
Fig. 4 Internal reforming performance of SOFC anode using low concentration coal mine methane under open circuit

2.2.3 长期放电前后性能对比 另外采用 1 个 SOFC 单电池堆开展以低浓度煤层气 (45 mL/min CH_4 +60 mL/min 空气+300 mL/min N_2) 为燃料长期放电前后的性能对比分析。图 5a 为 780 °C 以 $70 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度进行 170 h 长期放电前后的 J - V 曲线。由图 5a 可见, 长期放电后电池的电化学性能发生衰减, 开路电压由 1.06 V 降低至 1.00 V, 峰值

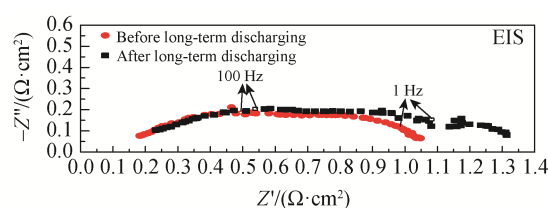
功率密度由 $105 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 减小至 $75 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。长期放电前后单电池的 EIS 和弛豫时间分布 (DRT) 如图 5b~图 5c 所示, 长期放电后电池的欧姆阻抗基本不变, 但极化阻抗由 $0.87 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $1.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明长期放电过程中 SOFC 电极性能发生劣化。为揭示低浓度煤层气为燃料长期放电造成电极劣化的原因, 利用 DRT 对长期放电前后的交流阻抗

谱进行深入分析。弛豫时间分布方法可以大幅提高交流阻抗谱的频率分辨率,从而获取 SOFC 电极动力学过程的数量及其含义^[29]。图 5c 的 DRT 图中每个峰均代表 1 个电极反应动力学过程,而峰面积与相应过程的阻抗成正比。根据现有研究总结的不同频率范围 DRT 峰代表的电极动力学过程含义^[29–30],图 5c 中 $P_g(0.01\sim0.30\text{ Hz})$ 代表气体扩散过程, $P_{m1}\sim P_{m3}(0.3\sim100.0\text{ Hz})$ 代表电极表面质量传递过程, $P_c(100\sim1\,000\text{ Hz})$ 代表三相界面电荷转移过程。由图 5c 的 DRT 图可知,长

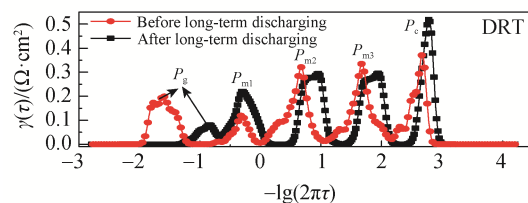
期放电后,SOFC 电荷转移阻抗 P_c 和表面质量传递阻抗 P_{m1} 大幅增加,其原因可能是阳极表面和阳极-电解质三相界面产生积碳,从而阻碍了气体在阳极表面吸附-解离和阳极三相界面电荷转移过程。图 5d 为长期放电后 SOFC 单电池横截面的扫描电子显微镜背散射照片。由图 5d 可见,阳极外侧和阳极-电解质界面均存在较多积碳,说明低浓度煤层气为燃料长期放电后 SOFC 阳极将出现积碳,积碳是导致 SOFC 性能衰减的重要原因。



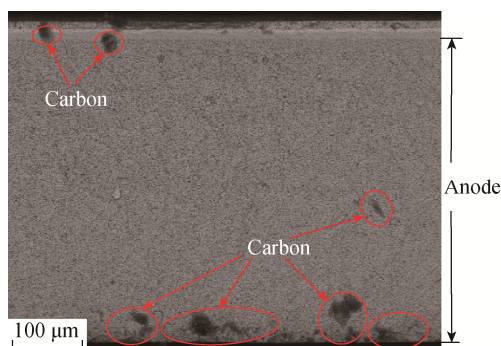
(a) J - V - P curves before and after the long-term discharging



(b) EIS curves before and after long-term discharging



(c) DRT curves before and after long-term discharging



(d) Sectional SEM image of SOFC single cell after the long-term discharging

γ is relaxation time distribution function; τ is the relaxation time.

图 5 以低浓度煤层气为燃料 SOFC 长期放电前后的 J - V - P 曲线、EIS 及其 DRT 图和横截面 SEM 照片

Fig. 5 J - V - P , EIS and distribution of relaxation time (DRT) curves of SOFC single cell before and after the long-term discharging test and the sectional SEM image of single cell after the long-term discharging test

3 基于数值模拟的低浓度煤层气燃料 SOFC 工况条件优化

3.1 数值模型验证及放电电压的影响规律

根据低浓度煤层气燃料 SOFC 单电池实验条件,设置数值模型的进气流速为 0.052 m/s , CH_4 、 O_2 、 H_2O 体积分数分别为 10.3%、2.5%、2.0%,温度为 $730\text{ }^\circ\text{C}$ 。如图 6a 所示,利用该数值模型计算得

出的 J - V 放电曲线与实验结果基本吻合,根据曲线斜率随电流密度变化规律可将 J - V 曲线分为 3 段,完全反映了 SOFC 的活化、欧姆和浓差极化过程,由此说明了本数值模型的正确性。

利用多场耦合数值模拟方法优化 SOFC 的运行工况条件,提高低浓度煤层气燃料 SOFC 电化性能,并减少 SOFC 阳极积碳、提高长期放电稳定性。为量化研究阳极积碳情况,基于热力学平衡理论定

义积碳倾向性因子 α_c ^[31]。引起 SOFC 阳极积碳的反应主要包括 CH_4 裂解反应和 CO 歧化反应, 如式(1)和(2)所示:



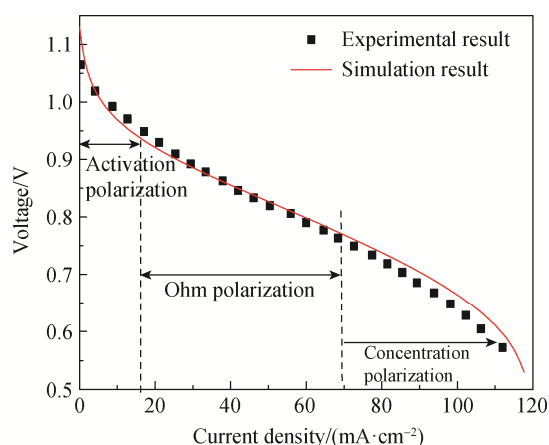
根据化学反应的热力学平衡理论可计算反应式(1)和式(2)发生的倾向性。定义阳极发生积碳的倾向性因子 α_c 为 CH_4 裂解反应倾向性 α_{c,CH_4} 和 CO 歧化反应倾向性 $\alpha_{c,\text{CO}}$ 中的较大值, 如式(3)所示:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_c = \max(\alpha_{c,\text{CH}_4}, \alpha_{c,\text{CO}}) \\ \alpha_{c,\text{CH}_4} = k_{\text{eq},7} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \\ \alpha_{c,\text{CO}} = k_{\text{eq},8} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \end{array} \right. \quad (3)$$

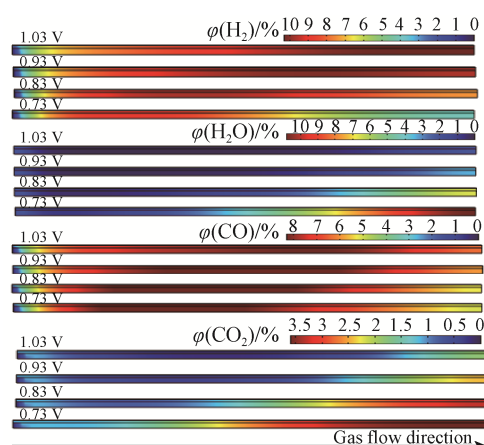
上式中 $k_{\text{eq},7}$ 和 $k_{\text{eq},8}$ 分别为 CH_4 裂解和 CO 歧化的平衡常数^[31], $k_{\text{eq},7} = 4.161 \times 10^7 \exp(-10\,614/T)$,

$k_{\text{eq},8} = 5.744 \times 10^{-12} \exp(20\,634/T)$ 。 $\alpha_c > 1$ 则说明达到热力学平衡时会产生积碳, 且 α_c 数值越大则热力学上积碳的倾向性也越大。

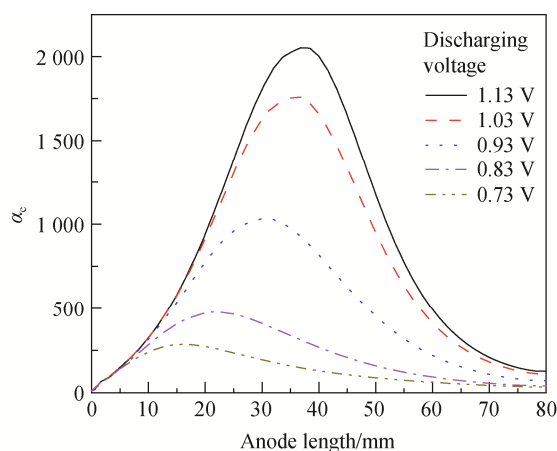
图 6b 为以 10.3% CH_4 -2.06% O_2 -2% H_2O 为燃料、不同放电电压情况下 SOFC 阳极 H_2 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 体积分数分布。由图 6b 可见, 沿流动方向阳极的 H_2 、 CO 浓度先增大后减小, 阳极入口段 H_2O 和 CO_2 体积分数先增大后减小, 阳极出口段 H_2O 和 CO_2 体积分数增大。上述气体体积分数变化说明: CH_4 在阳极入口段先发生较强的完全氧化反应, 生成 H_2O 和 CO_2 ; 之后发生 CH_4 干/湿重整反应, 消耗 H_2O 、 CO_2 生成 H_2 、 CO ; 而在阳极中后部电催化氧化反应作用下 H_2 、 CO 被转化为 H_2O 和 CO_2 。由图 6b 可见, 随放电电压降低, 阳极出口段 H_2 和 CO 体积分数降低、 H_2O 和 CO_2 体积分数提高, 燃料利用率提高, 这是因为放电电压减小时放电电流密度增大, 电催化氧化反应随之增强。图 6c 为不同



(a) Comparison of experimental and simulation results of J - V curves



(b) Different gas concentrations at anode under different voltages



(c) Anodic carbon activity α_c under different voltages

图 6 数值模拟与实验结果对比及放电电压影响规律

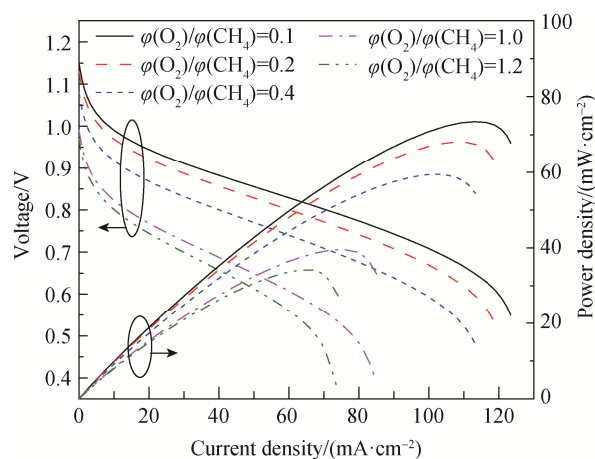
Fig. 6 Comparison of experimental and simulation results and the influence rule of discharging voltage

放电电压下距离阳极外侧边缘 0.1 mm 平行线上积碳倾向性因子 α_c 的分布情况。由图 6c 可见, 随放电电压降低, α_c 逐步减小, 且阳极内 α_c 峰值出现的位置向气体入口方向移动, 原因是阳极电流密度随放电电压降低而增大, 导致阳极 H_2 电化学氧化反应增强, 产生大量 H_2O , H_2O 作为氧化性气体可与 CH_4 、 CO 反应, 从而避免 CH_4 裂解和 CO 歧化反应产生积碳。因此, 降低放电电压可减少阳极积碳, 但同时将导致电化学极化增加、发电效率降低, 应综合考虑阳极积碳和发电效率, 选取适宜的放电电压。

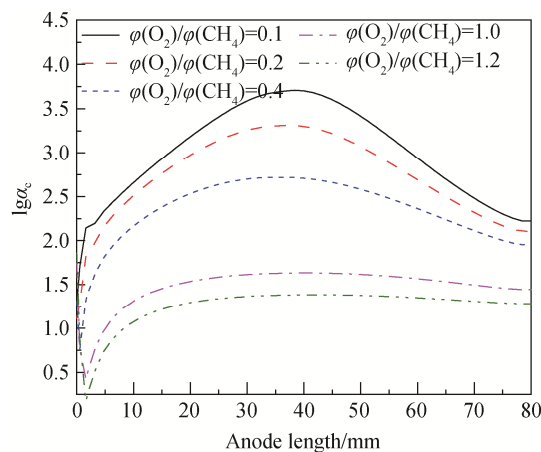
3.2 低浓度煤层气 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 和进气流速的影响规律

将甲烷和氧气的体积分数比作为反映低浓度煤层气组分的关键变量, 考察其对 730 °C 下 SOFC 电化学性能和阳极积碳的影响规律, 由图 2a 可见, 通过变压吸附脱氧提浓预处理方法可灵活调整 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 。图 7a 和图 7b 为流速 0.052 m/s 时不

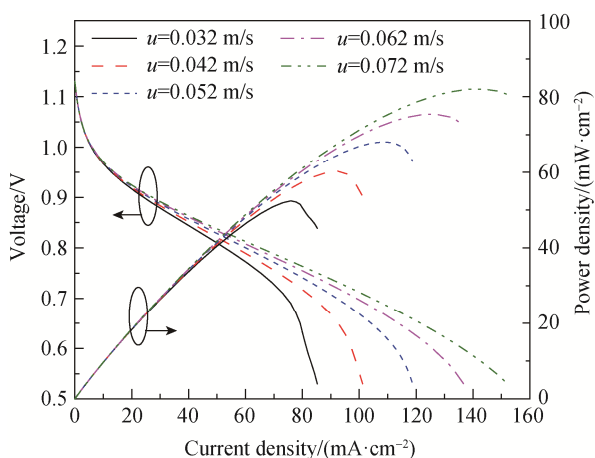
同 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 情况下 SOFC 的电流密度–电压–功率 (J – V – P) 放电曲线及开路下积碳倾向性因子 α_c 的分布曲线。由图 7a 可见, 随 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 增大, SOFC 开路电压降低, 这是由于阳极氧分压随 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 增大而增大, 导致阴极和阳极间氧分压差减小。随 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 增大, 浓差极化变得更加显著, SOFC 峰值功率密度也随之减小, 这是因为 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 增大使完全氧化反应增强、 CH_4 的干/湿重整等产氢反应减弱, 导致参加阳极电化学反应的 H_2 体积分数降低。由图 7b 可见, 当 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 为 0.1~0.4 时, α_c 在阳极中部的数值较大; 当 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 为 1.0~1.2 时, α_c 在距离阳极气体入口端 1~2 mm 以内和 10 mm 之后的数值较大。需要注意的是, α_c 随 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 增大而大幅减小, 由此说明提高 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 有助于避免阳极积碳产生。因此, 增大 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 将会降低 SOFC 的电化学性能, 但有利于减少阳极积碳。选取最优的 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 时应综合考虑 SOFC 电化学



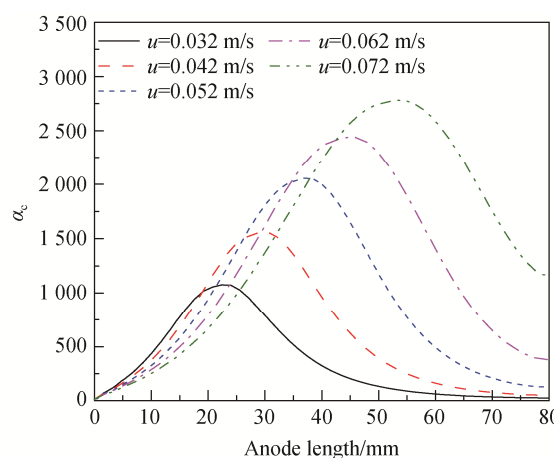
(a) J – V – P curves using the fuel with different $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$



(b) Distribution of α_c using the fuel with different $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ under open circuit



(c) J – V – P curves under different fuel inlet rates



(d) Distribution of α_c with different fuel inlet rates under open circuit

图 7 不同 $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ 和进气流速情况下 SOFC 的 J – V – P 放电曲线及积碳因子分布

Fig. 7 J – V – P curves and carbon activity distribution under different $\varphi(O_2)/\varphi(CH_4)$ and fuel inlet rates

性能和阳极积碳 2 方面情况, 使电化学性能保持在较优水平, 同时减少积碳, 提高 SOFC 长期放电稳定性。

进气流速也是影响 SOFC 性能的重要工况参数之一。图 7c 和图 7d 为 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4) = 0.2$ 时不同进气流速下 SOFC 的 $J-V-P$ 放电曲线和积碳倾向性因子 α_c 分布曲线。由图 7c 可见, 低浓度煤层气进气流速增大可提高 SOFC 电化学性能, 原因是流速增大使更多低浓度煤层气深入 SOFC 多孔阳极内部, 参与内重整反应, 从而产生更多的 H_2 , 阳极浓差极化随之减小。当进气流速由 0.032 m/s 提高至 0.072 m/s 时, SOFC 峰值功率密度由 52.38 mW/cm^2 增长至 82 mW/cm^2 。然而, 由图 7d 可见, 气体流速增大将使阳极的积碳倾向性因子 α_c 增加, 且 α_c 峰值位置随流速增大向阳极出口端移动。因此, 选择最优的气体流速时也应综合考虑 SOFC 电化学性能和阳极积碳情况, 保持较高电化学性能的同时减少积碳, 避免 SOFC 性能快速劣化。

4 结论

1) 提出了变压吸附脱氧提浓预处理辅助 SOFC 发电的(超)低浓度煤层气清洁、安全和高效利用新方法, 低浓度煤层气变压吸附产出不具有爆炸危险性的高浓度 CH_4 和高浓度 O_2 , 分别作为 SOFC 阳极燃料和阴极氧化性气体, 避免低浓度煤层气在 SOFC 高温环境的爆炸风险, 并且可提高 SOFC 发电效率。

2) 单塔变压吸附脱氧提浓方法可将(超)低浓度煤层气的 CH_4 体积分数由 4.5% 提高至 10.4% , 将 O_2 体积分数由 20.0% 降低至 3.1% , 消除其爆炸危险性, 通过调整吸附产气时间等参数可调控产出气体的 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 。

3) 以低浓度煤层气为燃料的 SOFC 单片电池堆开路电压和峰值功率密度可分别达到 1.15 V 和 110.2 mW/cm^2 , 功率密度约为 H_2 燃料下的 67.5% , 开路下 CH_4 转化率和 CO 选择性可分别达到 60% 和 97% , 但长期放电后阳极出现积碳, 导致其电化学性能衰减。

4) SOFC 多场耦合数值模拟结果表明降低 SOFC 放电电压、提高阳极燃料的 $\varphi(\text{O}_2)/\varphi(\text{CH}_4)$ 、减少阳极进气流速可减少阳极积碳, 但将使 SOFC 发电效率或性能降低, 因此需综合考虑积碳和 SOFC 发电性能, 选择适宜的工况参数, 保持较高的电化学性能, 同时减少阳极积碳、提高长期放电稳定性。

参考文献:

- [1] 刘长林, 朱杰, 车长波, 等. 新一轮全国煤层气资源评价方法与结果[J]. 天然气工业, 2009, 29(11): 130–132.
LIU Chenglin, ZHU Jie, CHE Changbo, et al. Nat Gas Ind (in Chinese), 2009, 29(11): 130–132.
- [2] 朱庆忠, 杨延辉, 左银卿, 等. 对于高煤阶煤层气资源科学开发的思考[J]. 天然气工业, 2020, 40(1): 55–60.
ZHU Qingzhong, YANG Yanhui, ZUO Yinqing, et al. Nat Gas Ind (in Chinese), 2020, 40(1): 55–60.
- [3] 秦勇, 申建, 史锐. 中国煤系气大产业建设战略价值与战略选择[J]. 煤炭学报, 2022, 47(1): 371–387.
QIN Yong, SHEN Jian, SHI Rui. J China Coal Soc (in Chinese), 2022, 47(1): 371–387.
- [4] WANG X X, ZHOU F B, LING Y H, et al. Overview and outlook on utilization technologies of low concentration coal mine methane[J]. Energ Fuels, 2021, 35: 15398–15423.
- [5] NISBET E G, DLUGOKENCKY E J, BOUSQUET P. Methane on the rise—Again[J]. Science, 2014, 343(31): 493–495.
- [6] MILLER S M, MICHALAK A M, DETMERS R G, et al. China's coal mine methane regulations have not curbed growing emissions[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1–8.
- [7] 杨颖, 曲冬蕾, 李平, 等. 低浓度煤层气吸附浓缩技术研究与发展[J]. 化工学报, 2018, 69(11): 4518–4529.
YANG Ying, QU Donglei, LI Ping, et al. CIESC J (in Chinese), 2018, 69(11): 4518–4529.
- [8] NIE B S, PENG C, GONG J, et al. Explosion characteristics and energy utilization of coal mine ultra-lean methane[J]. Combust Theor Model, 2021, 25 (1): 73–95.
- [9] ZHOU F B, XIA T Q, WANG X X, et al. Recent developments in coal mine methane extraction and utilization in China: A review[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2016, 31: 437–458.
- [10] 李磊. 低浓度瓦斯发电技术研究现状及展望[J]. 矿业安全与环保, 2014, 41(2): 86–89, 96.
LI Lei. Mining Safety & Environmental Protection (in Chinese), 2014, 41(2): 86–89, 96.
- [11] 康建东, 兰波, 邹维峰. 煤矿五床式乏风瓦斯蓄热氧化装置设计与应用[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(2): 136–139.
KANG Jiandong, LAN Bo, ZOU Weifeng. Coal Sci Technol (in Chinese), 2015, 43(2): 136–139.
- [12] DELGADO J A, ÁGUEDA V I, GARCIA J, et al. Simulation of the recovery of methane from low-concentration methane/nitrogen mixtures by concentration temperature swing adsorption[J]. Sep Purif Technol, 2019, 209: 550–559.
- [13] 张军梅, 刘强, 王志强. 低浓度瓦斯燃气内燃发电机组烟气脱硝装置优化设计研究[J]. 能源与节能, 2020, 6: 81–83.
ZHANG Junmei, LIU Qiang, WANG Zhiqiang. Energy and Energy Conservation (in Chinese), 2020, 6: 81–83.
- [14] GÜR T M. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas[J]. Prog Energ Combust Sci, 2016, 54: 1–64.
- [15] 杜志鸿, 李媛媛, 赵海雷, 等. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿陶瓷阳极缺陷结构设计与性能调控[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 9–13.
DU Zhihong, LI Yuanyuan, ZHAO Hailei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 9–13.
- [16] 凌意瀚, 韩绪, 杨洋, 等. 高熵稳定双钙钛矿阴极材料 $\text{SmBa}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})_2\text{O}_{5+\delta}$ 的制备及性能优化[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 219–225.

- LING Yihan, HAN Xu, YANG Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 219–225.
- [17] 王子鸣, 谭婷, 宋琛, 等. 原位析出法制备 CoCu 纳米颗粒均匀修饰 $\text{PrSr}(\text{CoCu})_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$ 陶瓷阳极材料[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 94–101.
- WANG Ziming, TAN Ting, SONG Chen, et al. Materials Research and Application (in Chinese), 2021, 15(2): 94–101.
- [18] LI T, YANG Y, WANG X X, et al. Enhance coking tolerance of high-performance direct carbon dioxide-methane solid oxide fuel cells with an additional internal reforming catalyst[J]. J. Power Sources, 2021, 512: 230533.
- [19] WANG X X, WEI K W, KANG J H, et al. Experimental and numerical studies of a bifunctional proton conducting anode of ceria-based SOFCs free from internal shorting and carbon deposition[J]. Electrochim Acta, 2018, 264: 109–118.
- [20] YUE W X, LI Y F, ZHENG Y. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: *In situ* characterization, mechanism research, and surface engineering[J]. Nano Energ, 2019, 62: 64–78.
- [21] BAE Y S, LEE C H. Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure[J]. Carbon, 2005, 43: 95–107.
- [22] MATSUZAKI Y, YASUDA I. Electrochemical oxidation of H_2 and CO in a H_2 – H_2O –CO– CO_2 system at the interface of a Ni–YSZ cermet electrode and YSZ electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(5), 1630–1635.
- [23] MA R S, XU B, ZHANG X, et al. Catalytic partial oxidation (CPOX) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons—A review[J]. Catal Today, 2019, 338, 18–30.
- [24] JANARDHANAN V M, DEUTSCHMANN O. CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes[J]. J Power Sources, 2006, 162: 1192–1202.
- [25] AKHTAR N, DECENT S P, KENDALL K. Numerical modelling of methane-powered micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2010, 195: 7796–7807.
- [26] ABASHAR M E E. Coupling of steam and dry reforming of methane in catalytic fluidized bed membrane reactors[J]. Int J Hydrogen Energ, 2004, 29: 799–808.
- [27] GUVELIOGLU G H, STENGER H G. Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2005, 147: 95–106.
- [28] XU H R, CHEN B, TAN P, et al. Modeling of all-porous solid oxide fuel cells with a focus on the electrolyte porosity design[J]. Appl Energ, 2019, 235: 602–611.
- [29] 施王影, 贾川, 张永亮, 等. 固体氧化物燃料电池电化学阻抗谱差异化研究方法和分解[J]. 物理化学学报, 2019, 35(5): 509–516.
- SHI Wangying, JIA Chuan, ZHANG Yongliang, et al. Acta Phys Chim Sin (in Chinese), 2019, 35 (5): 509–516.
- [30] WANG X X, MA Z K, ZHANG T. Charge-transfer modeling and polarization DRT analysis of proton ceramics fuel cells based on mixed conductive electrolyte with the modified anode-electrolyte interface[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(41): 35047–35059.
- [31] WANG Y Z, YOSHIBA F, KAWASE M, et al. Performance and effective kinetic models of methane steam reforming over Ni/YSZ anode of planar SOFC[J]. Int J Hydrogen Energ, 2009, 34: 3885–3893.