



CH₄/CO₂直接内重整环境下平管型SOFC电堆的稳定性

冯仰光 林科迪 张旸 林王林 官万兵

Stability of flat tube SOFC stack with CH₄/CO₂ direct internal reforming

FENG Yangguang, LIN Kedi, ZHANG Yang, LIN Wanglin, GUAN Wanbing

引用本文:

冯仰光, 林科迪, 张旸, 林王林, 官万兵. CH₄/CO₂直接内重整环境下平管型SOFC电堆的稳定性[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(10): 2126–2135. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.12.15.002

FENG Yangguang, LIN Kedi, ZHANG Yang, LIN Wanglin, GUAN Wanbing. Stability of flat tube SOFC stack with CH₄/CO₂ direct internal reforming[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(10): 2126–2135. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.12.15.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.12.15.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池稳定性研究进展

Research progress on the stability of perovskite solar cells

工程科学学报. 2020, 42(1): 16 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.24.006>

欧洲固体氧化物燃料电池（SOFC）产业化现状

Commercialization and future development of the solid oxide fuel cell (SOFC) in Europe

工程科学学报. 2020, 42(3): 278 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.10.001>

二维过渡金属碳化物/碳氮化物（MXene）的稳定性及改进方法

Stability and improvement of two-dimensional transition metal carbides and/or carbonitrides (MXene)

工程科学学报. 2022, 44(11): 1881 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.06.16.008>

阴离子F掺杂SOFCs阴极La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}的氧还原性能

Oxygen reduction performance of F-doped La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} solid oxide fuel cells cathode

工程科学学报. 2022, 44(6): 1014 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.05.21.005>

多模型自适应控制理论及应用

Survey of multi-model adaptive control theory and its applications

工程科学学报. 2020, 42(2): 135 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.25.006>

甲烷干重整与二氧化碳甲烷化的工艺耦合研究

Study on process coupling between dry reforming of methane and methanation of carbon dioxide

工程科学学报. 2024, 46(11): 2110 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.01.26.003>

CH₄/CO₂ 直接内重整环境下平管型 SOFC 电堆的稳定性

冯仰光¹⁾, 林科迪¹⁾, 张 眇^{2)✉}, 林王林³⁾, 官万兵²⁾

1) 浙江启明电力集团有限公司, 舟山 316000 2) 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 宁波 315201 3) 浙江大学海洋学院, 舟山 316021

✉通信作者, E-mail: zhangyang@nimte.ac.cn

摘要 构建了一个由三片平管型固体氧化物电池组成的电池堆, 并对氢气和 CH₄/CO₂ 干重整条件下的电堆发电特性进行了对比分析, 探究了 CH₄/CO₂ 比例和电流密度对电堆瞬时和长期催化重整性能的影响, 并分别监测了每片电池的性能变化。结果显示: 在 750 °C 时, 使用氢气为燃料与干重整气为燃料的最大放电功率分别为 100.0 W 与 81.1 W, 电池堆的非电池部分功率消耗分别为 17.6 W 和 9.8 W。在 15 A 的恒电流测试中, 氢气环境下电池堆在 100 h 后电压衰减率为 0.0130%·h⁻¹; 而在 CO₂/CH₄ 条件下, 电池堆在 360 h 后电压增长率为 0.0096%·h⁻¹。长期运行中, 远离燃料入口的第三片电池是电池堆性能衰减的主要因素。模拟仿真结果表明, 随着电池离进气口距离增加, 气体流速和含量因流道阻力和扩散效应而逐渐降低。这些发现证实了平管型电池在甲烷干重整过程中具有出色的稳定性, 体现出其潜在优势与可靠性。

关键词 CH₄ 发电; 内部干重整; 平管型; SOFC; 稳定性

分类号 TM911.44

Stability of flat tube SOFC stack with CH₄/CO₂ direct internal reforming

FENG Yangguang¹⁾, LIN Kedi¹⁾, ZHANG Yang^{2)✉}, LIN Wanglin³⁾, GUAN Wanbing²⁾

1) Zhejiang Qiming Electric Power Group Co., Ltd., Zhoushan 316000, China

2) Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

3) College of Oceanography, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China

✉Corresponding author, E-mail: zhangyang@nimte.ac.cn

ABSTRACT Solid oxide fuel cells (SOFCs) are highly efficient and eco-friendly energy conversion devices that can utilize hydrocarbon fuels such as natural gas and biogas. However, the commonly used yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode materials are prone to carbon deposition, which can block the porous structure of the anode and lead to the degradation of cell performance and even cell failure. A dry reforming strategy using CO₂ for CH₄ reforming can shift the CH₄ fuel from coking to non-coking zones, thereby eliminating the possibility of carbon deposition from a thermodynamic perspective. This approach not only simplifies the system and reduces power generation costs, but also enables the reuse of CO₂. The reforming reaction is endothermic and can significantly affect the internal thermal field distribution within the cell. Traditional planar cells, which have an axisymmetric design, can develop localized thermal stresses on one side during CH₄ reformation at the anode, potentially causing cell warping or cracking. To address this issue, a thick anode support with a through-hole structure can be used as a catalytic layer. This modification enhances cell symmetry, creating a quasi-centrosymmetric flat-tube SOFC that allows for an isotropic distribution of thermal stresses and significantly reduces the risk of cell warping or fracture. In this study, a stack of three flat-tube SOFCs was constructed, and the power-generation characteristics of the stack under hydrogen and CH₄/CO₂ dry reforming conditions were compared. In addition, the performance changes in each cell were

收稿日期: 2024-12-15

基金项目: 浙江启明电力集团有限公司资助项目(CF059108002021002); 宁波市重点研发计划资助项目(2023Z145)

monitored. As per the results, the maximum power output of the three-cell stack at 750 °C on using hydrogen and dry reforming gas as fuels were 100.0 and 81.1 W, respectively, with power consumptions of the non-cell parts of the stack being 17.6 and 9.8 W, respectively. $I-V$ curves indicated that at a CO_2/CH_4 flow of 1.2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}/0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, the stack's dry reforming performance approached its limit, making significant increases in output power unlikely with higher CO_2 content. At a 1 : 1 CO_2/CH_4 feed ratio, the tail gas measurements indicated a fuel utilization rate of 55.8% at 18 A. During a constant current test at 15 A, after 100 h in a hydrogen environment, the stack voltage degradation rate was 0.130%· h^{-1} . The interfacial resistance increasing from an initial 11.1 mΩ to 17.5 mΩ (growth rate: $\sim 0.554\% \cdot \text{h}^{-1}$), which is much higher than that of the stack. This indicates that stack degradation was primarily due to the increase in interfacial resistance rather than a decline in the single-cell performance. Under CO_2/CH_4 conditions, after 360 h of operation, the stack voltage growth rate was 0.0096%· h^{-1} , with the interfacial resistance stabilizing at $\sim 31 \text{ m}\Omega$ (growth rate: $\sim 0.0183\% \cdot \text{h}^{-1}$). This further supports the excellent dry-reforming performance of the stack. Long-term operation suggested possible fuel starvation in Cell-3 (the cell farthest from the fuel inlet), which caused partial oxidation and reduced the catalytic activity. This was inferred to be the main factor in stack performance degradation. Simulation results confirmed that as the gas passes through the stack, the gas flow velocity and content decrease in subsequent cells owing to the flow channel resistance and diffusion effects. These findings demonstrate that the degradation range of the flat-tube stack under CH_4/CO_2 dry reforming is relatively small. This indicates that the flat-tube stack exhibits relatively stable methane dry reforming performance, reflecting its potential advantages and reliability in CH_4/CO_2 dry reforming applications.

KEY WORDS CH_4 power generation; internal dry reforming; flat tube; solid oxide fuel cell; stability

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)技术是一种高效且环境友好的能源转换技术,它将燃料中的化学能直接转化为电能。与传统的火力发电技术相比, SOFC 不经过热机循环,因此能量转换效率更高,且排放更低。SOFC 的工作温度通常在 800 ~ 1000 °C 之间,这使得它具有良好的燃料适应性,可使用天然气、沼气以及其他碳氢燃料^[1-2]。尽管 SOFC 具有优良的燃料适应性,但在使用碳氢燃料时,目前常用的 Ni-YSZ(钇稳定的氧化锆)阳极材料会面临碳沉积的问题。这是由于 Ni 对 C—H 键断裂具有优异的催化活性,导致在电池运行过程中形成碳颗粒,这些碳颗粒会堵塞阳极的多孔结构,从而降低电池的性能,甚至导致电池失效^[3-4]。为了减轻碳的不良影响,在碳氢燃料中引入水蒸气进行湿重整是一种常见的方法^[5-6]。在高温条件下,碳氢燃料与水蒸汽反应生成合成气(主要由 CO 和 H₂ 组成),随后产生的 CO 进一步与水蒸气发生逆水汽反应,生成 H₂ 和 CO₂^[7-9]。

CO₂ 作为全球变暖的主要温室气体之一,其排放对环境造成了严重影响。为了减轻 CO₂ 排放对环境的影响,避免使用或再利用 CO₂ 的技术变得至关重要。近年来,研究人员提出采用 CO₂ 代替水进行干重整的策略,这样不仅可以简化系统,降低发电成本,还能实现 CO₂ 的再利用^[10-11]。Sasaki 等^[12-13]通过热力学计算建立了 C—H—O 三元相图,结果表明,引入 CO₂ 可以将 CH₄ 燃料从积碳区转移到非积碳区,从热力学角度消除了积碳的可能性。

Assabumrungrat 等^[14]的研究也表明,在高温下运行可以显著降低 CO₂ 与 CH₄ 的体积比值,从而减少积碳的风险。相比于湿重整,干重整生成的合成气具有更高的燃料浓度,这对于提高燃料利用率具有积极作用^[15]。然而,干重整对电极衰减的影响比湿重整更大,其耐用性也不如湿重整^[16]。

对于 SOFC 而言,重整过程可以通过内重整或者外重整两种方式进行^[17]。外重整需要在外部集成一个单独的重整系统,而内重整则可以直接在 Ni-YSZ 阳极上进行。虽然外重整的转化效率更胜一筹,但会增加额外的成本。直接内重整可以省去外部重整器,简化整个系统,因此近年来受到广泛的关注。Goula 等^[18]研究表明,当 CO₂/CH₄ 的比例为等摩尔时,干重整的催化反应速率最大,电池输出功率也最高。Lanzini 等^[19-20]的研究结果则表明 CO₂ 与 CH₄ 的体积比值在 1.5 ~ 2.0 范围内有利于 CH₄ 的转化,并有助于在尾气中获得高浓度的 H₂ 和 CO。

除了重整技术的研究,其他一些研究集中在提高对 CH₄ 干重整反应的催化活性和镍基阳极对积碳的耐受性方面。Shiratori 等^[21]在 NiO 中引入少量 Mg,提高了阳极催化活性,将阳极的过电位降低了 25%。Wang 等^[22]研究了在 Ni-YSZ 阳极上负载了 Al₂O₃ 与 SnO₂ 催化剂的特性,发现加入适量的 Al₂O₃ 可以提高内重整性能,但过量的氧化铝会使其电化学性能变差,而加入 SnO₂ 可以提高阳极的抗积碳能力,但对电化学性能产生了负面影响。

此外, 水滑石结构的 Mg/Al 催化剂^[23], 萤石结构的 $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ 基催化剂^[24-25], 钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂^[26], 也都展现了一定的催化活性. 然而, 这些材料的催化活性较低, 成本较高, 限制了它们的进一步应用. 因此, 重点仍需解决 Ni-YSZ 的抗积碳能力.

重整反应属于吸热过程, 会显著改变电池内部的热场分布. 为了提升传统 Ni-YSZ 电极的重整能力, 可以通过优化电池构型来实现. 传统平板型电池采用轴对称结构设计, 在阳极侧进行 CH_4 重整反应时, 会导致电池单侧出现局部热应力, 从而可能引发电池弯曲甚至开裂^[27]. 为解决这一问题, 可以采用厚的阳极支撑体作为催化层, 并在其中设计通孔结构. 这种改进可以有效提升电池对称性, 构建出准中心对称的平管型 SOFC, 能够实现热应力的各向同性分布, 显著降低了电池弯曲甚至断裂的风险^[28]. 此外, 这种设计还可以增加反应活性位点, 延长反应通道, 为 CH_4 催化重整反应提供充分的反应时间. 同时, 平管型 SOFC 因其较高的结构对称性, 还具有更优良的抗氧化还原性和热循环稳定性, 从而在实际应用中表现出更优异的性能和可靠性^[29-30]. 因此, 本文以平管型固体氧化物燃料电池为研究对象, 重点研究在 CO_2/CH_4 比例、电流密度等因素影响下, 甲烷干重整环境下电池的瞬态、稳态性能, 并利用各电池独立测量的方法, 对各个单电池性能变化规律与机理开展研究, 为 SOFC 的商业化和优化提供重要的理论依据和技术支持.

1 实验

本工作采用挤出成型工艺制备平管型电池支撑体 (NiO-3YSZ , 3% 物质的量浓度 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2), 随后在支撑体的一侧依次丝网印刷活性阳极功能层 (NiO-8YSZ , 8% 物质的量浓度 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2), 电解质层 (8YSZ) 与缓冲层 ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$, GDC). 随后, 将制备后电池在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h. 待电池烧结完成降温后, 在缓冲层上丝网印刷阴极层 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, LSCF), 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h. 上述所有浆料均采购自浙江氢邦科技有限公司. 最终, 得到阳极支撑的平管型固体氧化物燃料电池, 其构造为 $\text{NiO-3YSZ}|\text{NiO-8YSZ}|8\text{YSZ}|GDC|LSCF$, 如图 1(a) 所示, 该全电池尺寸为 $155\text{ mm} \times 63\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 有效活性面积为 60 cm^2 .

电堆由三片上述工艺制备的电池组装而成, 如图 1(b) 所示, 在空气出口侧的电池与连接板之

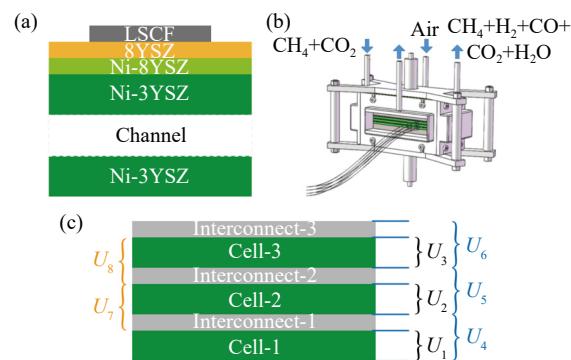


图 1 (a) 电池结构示意图; (b) 电堆结构示意图; (c) 电堆内部引线位置

Fig.1 (a) Schematic diagram of the cell structure; (b) schematic diagram of the stack structure; (c) position of internal wiring within the stack

间嵌入引线(图 1(c)), 从而实时监测运行过程中单电池的电压(U). 将装配好的电堆放入电炉中加热至 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持恒温. 接着通入气体, 首先在阳极侧通入 $0.6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 吹扫 5 min, 以便排出孔道内空气. 随后, 停止通入 N_2 , 并在阳极侧通入 $0.6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 H_2 进行阳极还原, 同时阴极通入 $1.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的空气. 经过约 4 h 的还原过程, 电堆还原完成. 还原后, 停止通入 H_2 , 并在阳极通入 CH_4 和 CO_2 的混合气, 开展电化学性能测试.

电化学性能采用浙江氢邦科技有限公司的 500 W 测试设备表征, 包括开路电压(Open-circuit voltage, OCV)、瞬时电流-电压($I-V$)及长期稳定性测试中电压与时间的关系. 利用电化学工作站 (VMP3B-20, Bio-Logic) 测量电化学交流阻抗谱, 频率范围设置为 $10\text{ }~\text{Hz}$ 以 Ar 作为载气, 通过具有 TDX-01 柱和热导检测器的在线气相色谱仪(GC-7820, 山东鲁南分析仪器有限公司)对阳极尾气进行成分分析. 利用日立 S4800 冷场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM) 观察电池的微观结构.

2 结果和讨论

2.1 CH_4/CO_2 比例对电堆瞬时放电性能的影响

首先, 对三片单电池组成的电堆在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用 H_2 为燃料的初始放电性能进行研究, 控制空气流量为氢气的三倍, 电流-电压-功率($I-V-P$)曲线如图 2(a) 所示. 结果显示, 在氢气流速为 1、2、3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 电堆对应的 OCV 分别为 3.208、3.322、3.377 V, 表明电堆密封良好, 无显著气体泄漏问题. 进一步分析 $I-V$ 曲线, 当氢气流速为 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, $I-V$ 曲线在大电流段($>25\text{ A}$)下降较快, 表明在这一条件下电堆的气体扩散过程较慢, 可能是由于

燃料供应不足所致。然而,当氢气流速从 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加至 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,电堆的最大放电功率从 61.5 W 显著增加至 95.5 W ,且 $I-V$ 曲线在大电流段仍保持直线,显示出燃料供应充足。随着氢气流量进一步增加至 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,电堆的最大放电功率略微提高至 100.0 W ,但放电性能提高幅度较小,表明在这一流量下,电堆的性能已接近其极限,或者存在其他限制因素,如电极反应动力学或电池内部的传质限制。

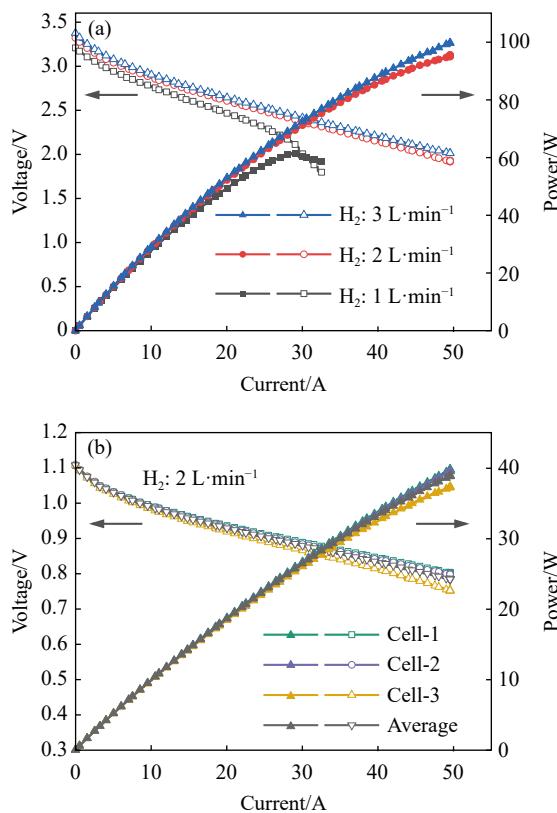


图 2 (a) 不同氢气流量下电堆的 $I-V-P$ 曲线; (b) H_2 为 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下电堆内各单电池的 $I-V-P$ 曲线

Fig.2 (a) $I-V-P$ curves of the stack under different hydrogen flow rates; (b) $I-V-P$ curves of individual cells within the stack under H_2 being $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

为深入了解电堆内部各单电池性能的差异,我们利用电堆内部引线进行了详细研究(图 2(b))。当氢气流速为 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,电池 1、2、3 的 OCV 分别为 1.107 、 1.109 、 1.108 V ,均接近 1.1 V ,这进一步证实了电池的气密性良好,且安装一致性较高。然而,三片电池的最大功率分别为 39.9 、 39.6 、 33.6 W ,显示出一定的性能差异。特别是电池 3,由于其位置远离电堆燃料气入口,导致其燃料供应相对较少,从而功率较低。三片电池的最大功率总和为 113.1 W ,高于电堆总功率,表明约有 17.6 W 的功率损耗在连接件、夹具等部件上,约占总功率的

15.6%。

基于上述电池,进一步研究其使用 CH_4/CO_2 混合气时的 $I-V-P$ 放电性能,如图 3(a)所示。研究中控制 CH_4 流速恒定在 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,通过调整 CO_2 流速来控制干重整的程度及尾气组成。结果显示,在 CO_2/CH_4 流量比例分别为 2.0 、 1.5 和 1.0 时,电堆的 OCV 分别为 3.007 、 3.075 、 3.138 V ,表明电堆无明显密封问题。随着 CO_2 含量的降低,阳极的氧分压也随之降低,这导致阳极与阴极间的氧分压差进一步增加,从而使得 OCV 上升。电堆的 $I-V$ 曲线随电流的增加仍保持线性,表明在干重整燃料气条件下,电堆未出现活化极化与浓差极化现象。

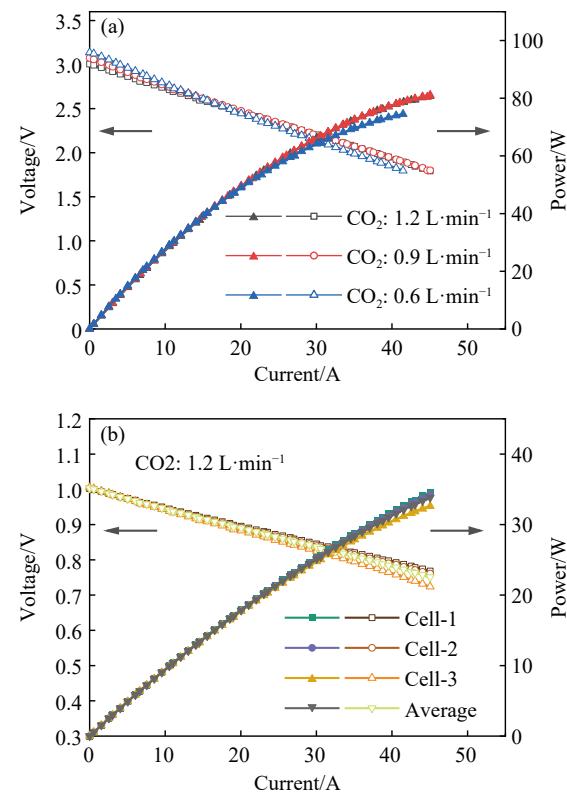


图 3 (a) 不同 CO_2/CH_4 比例下电堆的 $I-V-P$ 曲线; (b) CO_2 为 $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下电堆内各单电池的 $I-V-P$ 曲线

Fig.3 (a) $I-V-P$ curves of the stack under different CO_2/CH_4 flow rates; (b) $I-V-P$ curves of individual cells within the stack under CO_2 being $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

在 CO_2 流量分别为 1.2 、 0.9 、 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,电堆的最大功率分别为 80.8 、 81.1 、 74.5 W 。显然,随着 CO_2 含量的增加,电堆的输出功率也随之升高,这表明 CO_2 的存在促进了 CH_4 的重整反应,使其产生了更多的 H_2 与 CO 。这些中间产物是电堆放电过程中的重要燃料,它们的增加有助于提高电堆的输出功率。然而,由于 CO_2 本身并非燃料气,过多的 CO_2 会降低燃料气浓度,从而导致电堆输

出功率降低。因此, 存在一个最佳的 CO_2/CH_4 比例, 以实现电堆输出功率的最大化。这一比例不仅取决于重整反应的效率, 还受到燃料气浓度和电池内部传质效率的影响。 $I-V$ 曲线表明, CO_{24} 流量为 $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 电堆的干重整性能已接近其极限, 进一步增加 CO_2 流量也难以大幅度提高电堆输出功率。

同样的, 基于电堆内部引线, 对于 CO_2/CH_4 流量比例为 2 时的单体电池性能分别进行研究(图 3(b))。该条件下, 三片电池的 OCV 分别为 1.002、1.003、1.005 V, 数值接近, 表明气氛改变为 CO_2/CH_4 并未影响电堆的气密性与装配一致性。三块电池的最大输出功率分别为 33.2, 30.1, 27.3 W, 远离电堆燃料气入口处的功率逐渐降低, 与氢气环境下的变化规律一致。三片电池的功率相加总和为 90.6 W, 相比于电堆输出功率, 约有 9.8 W 的功率损失在连接体等其他部件上, 约占总功率的 10.8%。

平管式 SOFC 使用 CO_2/CH_4 燃料时展现出与氢气燃料相当的放电性能, 表明其内部发生了干重整反应。为了深入探究该电池的内在反应, 进一步借助气相色谱技术对不同电流条件下尾气的组成展开研究, 以此来明确其干重整的程度。 CO_2 与 CH_4 的干重整反应为吸热反应, 其反应生成的合成气中 H_2 与 CO 体积比例呈现 1:1 的关系, 具体的化学反应方程式如式(1)所示:



然而, 该反应需要吸收的热量较大, 导致反应速率较为缓慢, 在实际过程中不可避免地会伴随着一些副反应的发生, 其中逆水气反应较为典型, 其具体的化学反应方程式如式(2)所示:



逆水气反应的能量需求相对较低, 该反应一旦发生, 就会进一步促使 CO 的含量增加, 从而致使 H_2 与 CO 体积比例低于 1。为了更加深入地研究 CH_4 干重整的反应详情以及燃料的利用状况, 利用气相色谱对不同放电电流下尾气的组成进行表征分析(图 4)。鉴于干重整反应的 CO_2 与 CH_4 的体积需求比例为 1:1, 因此选用 CO_2 与 CH_4 均为 $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下开展电堆的重整反应研究。

当电流处于 0 A 时, 即开路状态下, 尾气中 CH_4 与 CO_2 的体积含量分别为 2.49% 与 1.29%, 如此低的 CH_4 与 CO_2 残留值充分表明干重整反应非常彻底, 即平管型 SOFC 对 CH_4 干重整反应具有良好的催化活性; 而此时 H_2 与 CO 的体积含量分别为

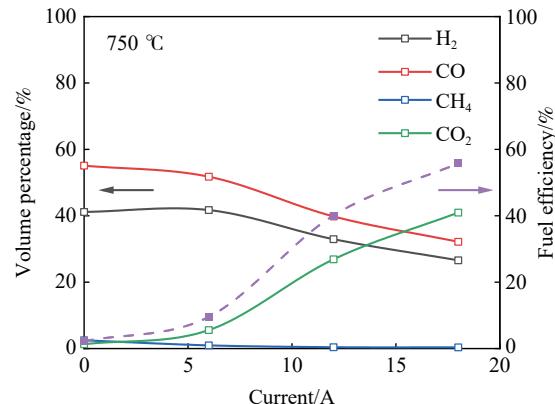


图 4 电堆不同放电电流下的尾气组成及燃料利用率

Fig.4 Tail gas composition and fuel efficiency of the stack under different discharge current

41.13% 与 55.09%, 显然, H_2 的含量低于 CO 的含量, 表明除了干重整反应之外, 在电堆内部也发生了一定的逆水气反应, 进而导致了 CO 含量的上升。

基于开路状态下的尾气组成, 并且在暂时忽略其他可能引发积碳的反应的前提下, 能够对干重整反应(式(1))与逆水气反应(式(2))在整个反应体系中的占比进行大致的估算。假设干重整反应所发生的物质的量为 x mol, 即各有 x mol 的 CO_2 与 CH_4 发生反应; 逆水气反应所发生的物质的量为 y mol, 即各有 y mol 的 CO_2 与 H_2 发生反应。由于尾气中 CO 与 H_2 的含量与这两个反应的进行程度密切相关, 所以它们之间存在着特定的数量关系, 即 CO 与 H_2 的含量则满足以下关系式(3)与(4):

$$M_{\text{CO}} = (2x+y) \times 22.4 \quad (3)$$

$$M_{\text{H}_2} = (2x-y) \times 22.4 \quad (4)$$

其中, M_{CO} 与 M_{H_2} 分别为尾气中 CO 与 H_2 的体积。通过对这组二元一次方程进行求解, 可以得出, $x = (M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2}) / (4 \times 22.4)$, $y = (M_{\text{CO}} - M_{\text{H}_2}) / (2 \times 22.4)$ 。干重整反应占比 θ 可定义为式(5):

$$\theta = x / (x+y) = (M_{\text{CO}} + M_{\text{H}_2}) / (3M_{\text{CO}} - M_{\text{H}_2}) \times 100\% \quad (5)$$

代入 OCV 状态下 M_{CO} 、 M_{H_2} 的数值, 可得干重整反应占比 θ 为 77.5%。计算结果表明, 干重整反应在整个反应中占据主导地位, 逆水气反应占比相对较小。

在 SOFC 中, H_2 与 CO 作为燃料气, 通过电化学反应对外释放电能, 因此, 随着电流的增加, H_2 与 CO 作为反应物不断被消耗, 其含量也会逐渐降低, 而反应产物 CO_2 的含量则会随之逐渐升高。从反应机理来看, 一方面, CO_2 含量的增加会推动 CH_4 干重整反应(式(1))朝着正向进行; 另一方面, CH_4

本身也可作为燃料气直接参与 SOFC 的电化学反应。所以, 虽然 CH_4 的含量较低, 但其仍然随着电流的增加而持续降低。以 CO_2 作为 CH_4 反应完成的标志产物, 不同电流下的燃料利用率可以依据式(6)来进行计算:

$$\eta = 1 - M_{\text{CO}_2} / (1 - M_{\text{CO}_2}) \times 100\% \quad (6)$$

其中, η 为 CH_4 的燃料利用率, M_{CO_2} 为尾气中 CO_2 的体积。根据实测尾气值可以发现, 当电流为 18 A 时, 燃料利用率达到 55.8%。可以合理推测, 当达到最大放电电流时, 燃料利用率还有望进一步提升。

2.2 CH_4/CO_2 干重整环境下电堆的稳定性

针对电堆在 750 °C 时, 氢气流量为 2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、空气流量为 6 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的工况下, 采用 15 A 的放电电流对电堆开展恒流放电测试。测试过程中, 通过原位监测技术对电堆以及其内部单电池的电压随时间的变化进行了实时记录, 并绘制出了相应的 $V-t$ 曲线, 如图 5 所示。显然, 在经历约 104 h 的持续放电后, 电堆的电压几乎没有出现明显的衰减现象。这一结果直观地展现出该电堆具备良好的稳定性, 能够在长时间的稳定放电运行, 有效维持输出水平。为了更加精确地量化电堆的电压衰减情况, 根据曲线拟合斜率计算电堆的电压衰减率仅为 0.0130% $\cdot \text{h}^{-1}$ 。与此同时, 电池 1、2、3 的电压增长率为分别为 0.0148% $\cdot \text{h}^{-1}$ 、0.0147% $\cdot \text{h}^{-1}$ 及 0.0158% $\cdot \text{h}^{-1}$ 。电堆整体的电压衰减, 单电池的电压增长, 而非衰减, 表明电堆所表现出的微弱衰减并非源于单电池性能的下降, 而是归因于界面电阻的增加。电堆总电压与三片单电池电压之和的差值为界面电压的损耗, 除以总电流即为界面电阻。通过计算, 界面电阻从初始的 11.1 mΩ 逐步增加至 17.5 mΩ, 其

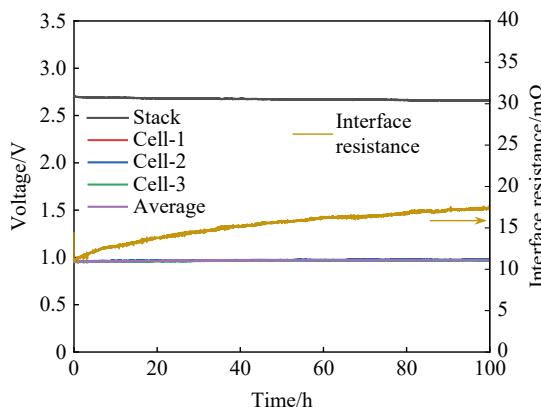


图 5 H_2 为燃料时, 电堆及内部单电池在恒流放电工作条件下的电压及界面电阻随时间变化

Fig.5 Voltages of the stack and individual cells and interface resistance under constant current discharge conditions when H_2 is used as the fuel

增长率为 0.554% $\cdot \text{h}^{-1}$, 远高于单电池的衰减率。这一结果为后续针对电堆性能优化提供了重要的参考依据, 有助于制定更为精准有效的调控策略。

针对 CH_4 干重整条件下的长期稳定性同样展开研究, CO_2 、 CH_4 流速分别为 1.2、0.6 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气流速设置为 7.2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 放电电流设置为 15 A, 电堆及内部单电池的电压随时间变化的 $V-t$ 曲线如图 6(a) 所示。值得注意的是, 在实验进行到 70 ~ 90 h 这个时间段时, 由于电子负载设备突发故障需要进行检修维护, 无法进行放电测试。为确保电堆的安全与稳定, 在不停止供气的前提下, 电堆临时调整为开路状态, 并将燃料气切换为纯氢(1 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$), 同时将空气流速下调至 3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (图 6(b)), 以避免潜在异常对电堆造成损害。待设备检修完毕后, 放电测试流程恢复正常。开路状态前后, 电堆的 OCV 并没有发生明显变化, 表明该操作对电堆性能无明显影响。从整体的测试结果来看, 电堆在经历 360 h 的长期测试之后, 其电压几乎没有明显衰减, 展示出该电堆在 CH_4 干重整条件下具备良好的稳定性, 为其实际应用提供了坚实可靠的性能保障。

为了更加精确地量化电堆在 CH_4 干重整条件

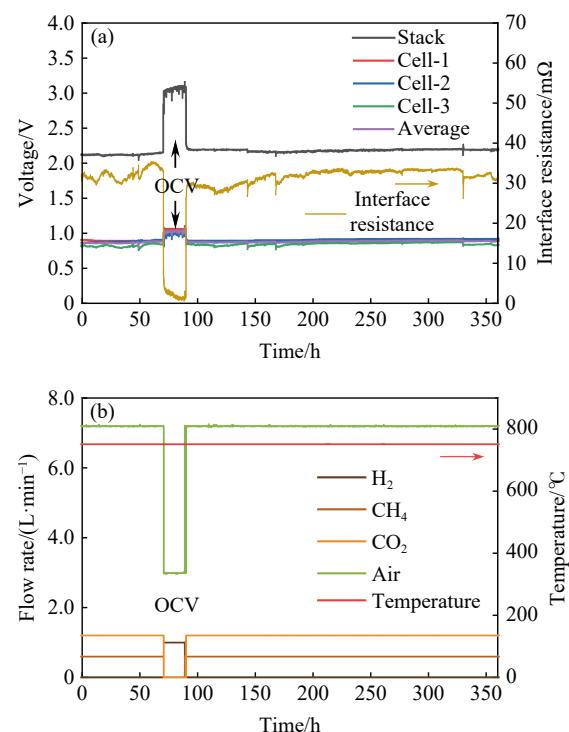


图 6 CO_2/CH_4 为燃料时, 电堆及内部单电池在恒流放电工作条件下的(a)电压以及气体流量与(b)温度随时间的变化

Fig.6 (a) Voltage flow rate and (b) temperature of the stack and individual cells under constant current discharge conditions with respect to time when CO_2/CH_4 is used as fuel

下的电压衰减情况, 依据放电段曲线数据进行了拟合斜率计算, 结果表明电堆的电压衰减率仅为 $0.0096\% \cdot h^{-1}$ 。进一步对比分析在氢气燃料条件下电堆的性能表现可以发现, 平管式 SOFC 在 CH_4 干重整条件下展现出更高的稳定性。这种优越的稳定性可能归因于干重整过程的吸热特性, 其吸收的热量能够有效地平衡放电过程中产生的电化学放热, 从而在电堆内部形成了一种相对稳定的热环境。这种稳定的热环境显著降低了电池所承受的热应力, 而热应力的降低对于减缓电堆的整体衰减速度起到了至关重要的作用。此外, 电堆在 CH_4 干重整条件下的界面电阻也表现出良好的稳定性 ($31\text{ m}\Omega$)。通过拟合斜率计算得出, 界面电阻的增长率约为 $0.0183\% \cdot h^{-1}$, 其稳定性进一步支持了电堆在干重整条件下的优异性能。

根据各单电池的电压引线监测所获取的电压曲线进行拟合计算, 得到了各个单电池的衰减率分别为 $0.0021\% \cdot h^{-1}$ 、 $0.0157\% \cdot h^{-1}$ 、 $0.0165\% \cdot h^{-1}$ 。显然, 电池 2 和电池 3 的衰减率远大于电池 1。值得关注的是, 电池 3 的电压波动十分明显, 表明电池 3 在运行过程中极有可能存在燃料气供应不足的问题。由于燃料气供应短缺, 导致电池内部的电化学反应无法充分且稳定地进行, 进而直接影响了电池的性能表现, 使得电池 3 的性能出现明显下降, 最终成为电堆性能衰减的关键因素之一, 为后续针对电堆性能优化提升的研究工作提供了参考依据和数据支撑。

为了能够更加全面且深入地剖析长期稳定性测试过程中干重整反应与电化学放电反应的内在机制和相互关系, 着重对 CH_4 干重整条件下的长期稳定性测试期间的尾气含量展开研究。图 7(a) 为 CO_2 、 CH_4 流速分别为 1.2 、 $0.6\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 放电电流 15 A 时电堆的尾气组成随时间的变化情况。结果显示, 在最初的 50 h 左右的时间段内, 随着测试的持续推进, 尾气中 H_2 与 CO 的含量呈现出逐渐降低的趋势, 与此同时, CO_2 的含量则稳步逐渐升高。在电堆放电过程中, H_2 与 CO 作为燃料参与电化学反应, 不断被消耗, 从而导致其含量下降, 而反应产物 CO_2 的量则相应增加, 表明电堆的放电性能在这个阶段逐步得到提升。

随着反应时间进一步延长, CH_4 含量在后期几乎保持不变, 并且趋近于零, 表明 CH_4 在重整反应或放电反应中被充分消耗殆尽。相比之下, H_2 与 CO 的含量在后期仅略有下降, 而 CO_2 却出现了显著增加, 表明在测试后期阶段, 电堆的干重整性能

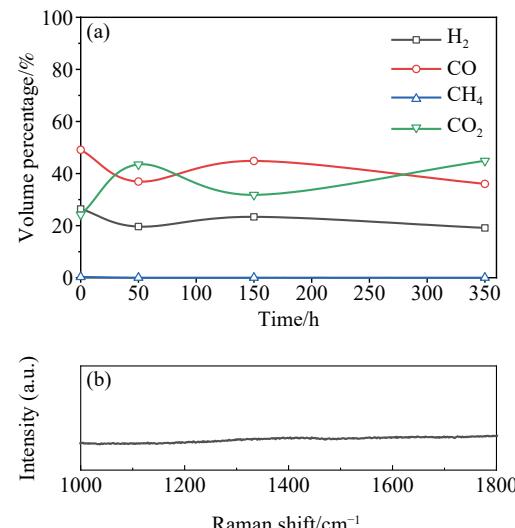


图 7 电堆在使用 CO_2/CH_4 为燃料长期 (a) 放电时的尾气组成和 (b) 放电后电池孔道的拉曼光谱

Fig.7 (a) Tail gas composition of the stack when using CO_2/CH_4 as the fuel for long-term discharge and (b) Raman spectra of the anode support surface after long-term durability tests

出现了一定程度的下降趋势。尽管长期运行后电池的催化性能有所下降, 但通过拉曼光谱分析阳极支撑体孔道表面时(图 7(b)), 并未发现碳相关的峰, 表明阳极并未出现碳沉积现象, 因此电池性能的衰减并非由阳极碳沉积引起。

电堆在前期能够有效消耗过多的 CO_2 并将其转化为 H_2 与 CO , 然而在后期, 干重整能力略有下降, 导致 CO_2 积累、含量显著上升。结合图 6(a) 中电堆及内部单电池电压随时间变化的 $V-t$ 曲线进行综合分析, 可以合理推断, 在长期恒流放电过程中, 由于电池 3 离进气口较远, 可能存在燃料缺失情况, 导致电池 3 阳极发生部分氧化现象, 从而减弱其催化活性, 影响了整个电堆的干重整能力。电池 3 的干重整反应减少, 导致其相对于电池 1、2 的反应热量增加, 进而增加了电池 3 的热应力, 这也可能是电池 3 在长期恒流放电过程中性能变化的一个重要因素。

为验证电池与进气口距离对气体流量的影响, 进一步利用 COMSOL 仿真软件对电堆断面进行建模分析, 探究其内部流量分布特性。通过构建简化的二维几何模型, 设置了如气体进/出气口、燃料气流道、电池以及阳极孔道等电堆关键结构。根据实际工况, 设置 CO_2 、 CH_4 分别以 1.2 、 $0.6\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通入, 模拟了电堆内部气体流动行为, 并分析了气体流速分布情况(图 8)。仿真结果清晰表明了电堆内部气体的流动规律, 由于电池 1 距离进气口最近, 混合气体在进入电堆气腔后优先进入电

池 1, 其流速较高. 随着电池离进气口距离增加, 气体在经过电堆时受到流道阻力和扩散效应的影响, 后续电池内气体流速逐渐降低, 含量也随之减少. 电堆内部的气体分布存在明显不均匀性, 远离流道的电池单元气体含量较少. 为了深入理解电池各部位的流速分布情况, 我们选取三片电池进出口以及中间位点进行定量化分析, 如表 1 所示. 以入口处为例, 电池 1、2、3 的流速分别为 0.1203 、 0.1187 、 $0.1046 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 相比于电池 1, 电池 3 的流速下降了约 13%. 气体流速分布结果与电堆性能内各电池稳定性吻合, 也为优化电堆结构设计提供了重要参考依据.

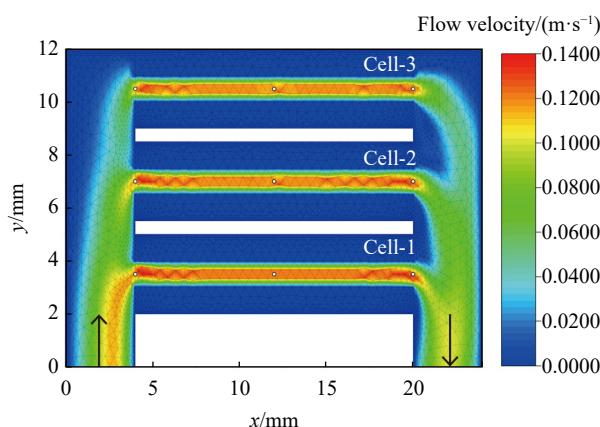


图 8 电堆在使用 CO_2/CH_4 为燃料时的气体流速分布

Fig.8 Flow velocity distribution of the stack when using CO_2/CH_4 as the fuel

表 1 电堆内三块电池各位置的流速

Table 1 The flow velocity of each position of the three cells in the stack

Position	Cell-1	Cell-2	Cell-3	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Inlet	0.1203	0.1187	0.1046	
Middle	0.1224	0.1213	0.1187	
Outlet	0.1302	0.1289	0.1179	

对长期恒流放电后的单电池进行微观结构分析, 如图 9 所示. 电池 1 的断面图像显示, 电解质层厚度约为 $9 \mu\text{m}$, 电极与电解质无明显开裂脱层现象(图 9(a)). 在该图像中, 基于材料的不同导电性呈现出不同的亮度表现. 由于 Ni 具有良好的导电性, 在图像中呈现出较亮的区域即为 Ni 颗粒, 而与之相对应, 较暗的部分则为 YSZ 颗粒. 这种清晰的颗粒分布与界面结合状态表明电池 1 在长期恒流放电过程中保持了相对稳定的结构完整性.

电池 2 与电池 3 的断面图像显示, 电极与电解质整体也保持良好的接触, 但电池 2 的阳极与电

解质层之间局部区域出现了明显脱落现象(图 9(d)), 表明随着电堆运行, 电池 2 局部产生了一定的热应力. 重整反应是吸热过程, 电化学反应是放热过程, 重整产物 CO 与电化学反应产物 H_2O 的水汽反应也是放热过程. 这三种反应的热量循环可能导致电池 2 局部区域的温度波动, 从而引发热应力的产生. 由于阳极与电解质材料的热膨胀系数存在差异, 在热应力的作用下, 两者之间出现了失配现象, 进而导致阳极与电解质局部脱落. 此外, 电池 2 的阴极与电解质间部分区域也出现了明显的纵向裂纹(图 9(e)箭头指向位置), 这些裂纹的存在进一步破坏了电池结构的完整性, 增加了电子与离子传输的阻力, 从而致使电池性能下降.

通过 ImageJ 软件分析电池 1、2、3 断面图像可知, 三块电池的 Ni 颗粒平均粒径分别为 (1.00 ± 0.02) , (1.32 ± 0.04) , $(2.4 \pm 0.2) \mu\text{m}$, 表明电池 3 的阳极中出现了少量 Ni 颗粒团聚的现象. 图 9(f) 中黄圈位置也能明显观察到 Ni 颗粒团聚现象, 很可能是由于还原气氛不足导致 Ni 被部分氧化. Ni 颗粒作为阳极中的关键活性成分, 其团聚与细化以及部分氧化会改变阳极的微观结构与电化学活性位点, 进而对电池 3 的整体性能产生不利影响, 成为电池 3 在长期恒流放电过程中性能变化的一个重要微观结构因素.

3 结论

本文比较了 H_2 和 CH_4/CO_2 干重整条件下电堆及单电池的电化学特性, 探究了 CH_4/CO_2 比例和电流密度对电堆瞬时和长期催化重整性能的影响, 并分别监测了每片电池的性能变化.

(1) 当氢气流量为 $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 三片电池所组成的电堆 OCV 为 3.377 V , 最大放电功率为 100.0 W , 非电池部件消耗功率为 17.6 W . 当氢气流量为 $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 在 15 A 电流下恒流放电约 100 h , 电压衰减率为 $0.0130\% \cdot \text{h}^{-1}$, 各单电池性能反而提高, 表明电堆所表现出的衰减并非源于电池自身性能的下降, 而是由于电堆各部件之间的界面电阻逐渐增加所导致.

(2) 在不同比例的 CH_4/CO_2 直接内部干重整条件下, 电堆 OCV 最大值为 3.138 V , 最大放电功率为 81.1 W , 非电池部件消耗功率为 9.8 W . 在 15 A 电流、 CO_2/CH_4 流量比例为 2 的条件下恒流放电约 360 h , 电压衰减率为 $0.0096\% \cdot \text{h}^{-1}$. 在电堆内部的三片单电池中, 远离燃料进气口的电池 3 存在燃料供应不足的情况, 是电堆衰减的主要原因. 从整

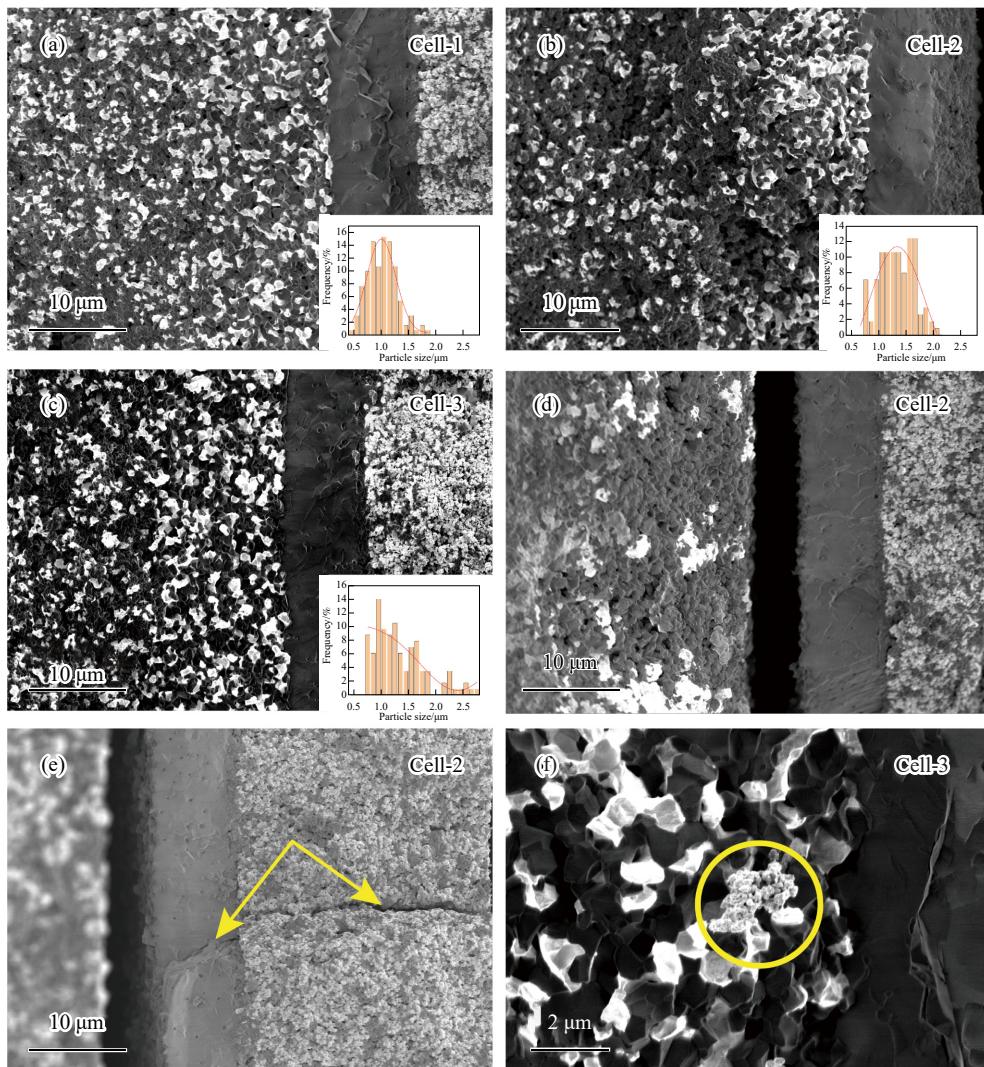


图 9 (a) 电池 1、电 (b, d, e) 池 2 及 (c, f) 电池 3 测试后的断面 SEM 图像 (内嵌图为粒径分布图)

Fig.9 SEM images of cross sections of (a) Cell-1, (b, d, e) Cell-2 and (c, f) Cell-3 after the test (Distribution maps of particle size are inset)

体上来看, 平管型电堆在 CH_4/CO_2 干重整条件下的衰减幅度相对较小, 表明平管型电堆具备较为稳定的甲烷干重整性能, 在 CH_4/CO_2 干重整应用场景中具有潜在的优势与可靠性。

参 考 文 献

- [1] Hu Y, Han C J, Li W Y, et al. Experimental evaluation of SOFC fuel adaptability and power generation performance based on MSR. *Fuel Process Technol*, 2023, 250: 107919
 - [2] Peng J X, Huang J, Wu X L, et al. Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: A review. *J Power Sources*, 2021, 505: 230058
 - [3] Helveg S, López-Cartes C, Sehested J, et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 2004, 427(6973): 426
 - [4] Sciazzko A, Komatsu Y, Nakamura A, et al. 3D microstructures of solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes with carbon deposition. *Chem Eng J*, 2023, 460: 141680
 - [5] Iulianelli A, Liguori S, Wilcox J, et al. Advances on methane steam reforming to produce hydrogen through membrane reactors technology: A review. *Catal Rev*, 2016, 58(1): 1
 - [6] Zhang H T, Sun Z X, Hu Y H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2021, 149: 111330
 - [7] Khan M S, Miura Y, Fukuyama Y, et al. Methane internal steam reforming in solid oxide fuel cells at intermediate temperatures. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47(29): 13969
 - [8] McIntosh S, Gorte R J. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4845
 - [9] Murray E P, Tsai T, Barnett S A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*, 1999, 400(6745): 649
 - [10] Barelli L, Ottaviano A. Solid oxide fuel cell technology coupled with methane dry reforming: A viable option for high efficiency plant with reduced CO_2 emissions. *Energy*, 2014, 71: 118
 - [11] Xia W, Li X H, Bai T, et al. Study on process coupling between dry reforming of methane and methanation of carbon dioxide. *Chin J Eng*, 2024, 46(11): 2110
- (夏伟, 黎小辉, 白婷, 等. 甲烷干重整与二氧化碳甲烷化的工艺

- 耦合研究. 工程科学学报, 2024, 46(11): 2110)
- [12] Sasaki K, Teraoka Y. Equilibria in fuel cell gases. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(7): A878
- [13] Sasaki K, Teraoka Y. Equilibria in fuel cell gases: II. The C–H–O ternary diagrams. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(7): A885
- [14] Assabumrungrat S, Laosiripojana N, Piroonlerkgul P. Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1274
- [15] Barelli L, Bidini G, Cinti G. Steam *vs.* dry reformer: Experimental study on a solid oxide fuel cell short stack. *Catalysts*, 2018, 8(12): 599
- [16] Sumi H, Lee Y H, Muroyama H, et al. Comparison between internal steam and CO₂ reforming of methane for Ni-YSZ and Ni-ScSZ SOFC anodes. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(8): B1118
- [17] Ben-Mansour R, Haque M A, Habib M A, et al. Effect of temperature and heat flux boundary conditions on hydrogen production in membrane-integrated steam-methane reformer. *Appl Energy*, 2023, 346: 121407
- [18] Goula G, Kiousis V, Nalbandian L, et al. Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄ + CO₂ mixtures in SOFCs. *Solid State Ionics*, 2006, 177(19–25): 2119
- [19] Lanzini A, Leone P, Guerra C, et al. Durability of anode supported solid oxides fuel cells (SOFC) under direct dry-reforming of methane. *Chem Eng J*, 2013, 220: 254
- [20] Guerra C, Lanzini A, Leone P, et al. Optimization of dry reforming of methane over Ni/YSZ anodes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources*, 2014, 245: 154
- [21] Shiratori Y, Sasaki K. NiO–ScSZ and Ni_{0.9}Mg_{0.1}O–ScSZ-based anodes under internal dry reforming of simulated biogas mixtures. *J Power Sources*, 2008, 180(2): 738
- [22] Wang F, Wang W, Ran R, et al. Aluminum oxide as a dual-functional modifier of Ni-based anodes of solid oxide fuel cells for operation on simulated biogas. *J Power Sources*, 2014, 268: 787
- [23] Shiratori Y, Sakamoto M, Uchida T, et al. Hydrotalcite-dispersed paper-structured catalyst for the dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(34): 10807
- [24] Nguyen T G H, Tran D L, Sakamoto M, et al. Ni-loaded (Ce, Zr) O_{2-δ}-dispersed paper-structured catalyst for dry reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 4951
- [25] Nguyen T G H, Sakamoto M, Uchida T, et al. Development of paper-structured catalyst for application to direct internal reforming solid oxide fuel cell fueled by biogas. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(21): 10484
- [26] Zhu T L, Yang Z B, Han M F. Performance evaluation of solid oxide fuel cell with *in situ* methane reforming. *Fuel*, 2015, 161: 168
- [27] Nikooyeh K, Jeje A A, Hill J M. 3D modeling of anode-supported planar SOFC with internal reforming of methane. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 601
- [28] Zhang H, Liu W, Wang J X, et al. Power generation from a symmetric flat-tube solid oxide fuel cell using direct internal dry-reforming of methane. *J Power Sources*, 2021, 516: 230662
- [29] Guan W B, Du Z G, Wang J X, et al. Mechanisms of performance degradation induced by thermal cycling in solid oxide fuel cell stacks with flat-tube anode-supported cells based on double-sided cathodes. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19840
- [30] Jiang C Y, Gu Y C, Guan W B, et al. 3D thermo-electro-chemo-mechanical coupled modeling of solid oxide fuel cell with double-sided cathodes. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 904