固体氧化物燃料电池阳极积碳的研究进展

谢静[1]，黄佳原[2]，徐明益[3]

（1.中国石油大学(北京)信息科学与工程学院，北京102249；2.中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司，河南洛阳471039；3.中国石油大学(北京)新能源与材料学院，北京102249）

摘要：从阳极材料改性和工作条件优化等方面综述抑制固体氧化物燃料电池(SOFC)阳极积碳的研究进展。在阳极材料改性方面，可以改性Ni基阳极材料或开发Cu基等抗积碳阳极，替代传统Ni基材料，解决积碳问题。在工作条件优化方面，抑制积碳的重要手段有：提高水碳比，适当增加燃料中H_2、CO_2含量，提高电池工作时的电流密度，合理选择工作温度。

阳极是固体氧化物燃料电池(SOFC)燃料进行电化学氧化的场所。传统的以镍基-氧化钇稳定的氧化锆(Ni-YSZ)为阳极材料的燃料电池，具有高电化学催化活性、高离子电导率和电子电导率以及优越的高温稳定性等。以碳氢化合物为燃料、在阳极内进行重整，可充分利用SOFC本身的废热提高整体能量效率；但由于Ni对碳氢键断裂具有高催化活性，阳极易出现碳沉积现象[1-2]。阳极沉积大量的碳会堵塞燃料扩散的通道，降低反应活性，影响电池稳定性，甚至损坏阳极材料，造成燃料电池性能不可逆的损失。以碳氢化合物为燃料，同时抑制碳沉积的SOFC电池，是近年相关研究的热点。

本文作者从积碳原因出发，以SOFC阳极材料改性及工作条件优化为切入点，阐述目前直接含碳燃料供给SOFC的阳极积碳的研究进展。

1积碳

当SOFC以CH_4为燃料进行阳极内重整时[2-6]，一方面，CH_4在高温条件下易发生自身分解生成碳，此反应是一个强吸热反应[式(1)]；另一方面，CH_4经重整后产生的CO也会发生歧化反应，导致积碳[式(2)]；此外，CO与H_2的反应也会产生积碳[式(3)]。

$$CH_4 \rightarrow C+2H_2 \qquad \Delta H(298K)=75kJ/mol \quad (1)$$

$$2CO \rightarrow CO_2+C \qquad \Delta H(298K)=-173kJ/mol \quad (2)$$

$$CO+H_2 \rightarrow H_2O+C \qquad \Delta H(298K)=-131kJ/mol \quad (3)$$

当反应温度＜600℃时，CH_4分解反应和CO歧化反应受到动力学限制，碳沉积速率很低，并随温度升高而增大；当反应温度＞700℃时，CO歧化反应受到自身热力学平衡的限制，碳沉积速率很低，而高温下CH_4的分解反应由于动力学和热力学的双重作用，成为了碳沉积的主要原因。在600~900℃时，CH_4分解反应在Ni-YSZ阳极上的反应活化能是104kJ/mol[2]。积碳活性α_c可用来判断阳极热力学积碳的程度和趋势，不同反应的α_c分别为[5-6]：

$$\alpha_{c,CH_4} = K_{p,CH_4} \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (4)$$

$$\alpha_{c,CO} = K_{P,CO} \cdot \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \quad (5)$$

$$\alpha_{c,CO-H_2} = K_{P,CO-H_2} \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (6)$$

式(1)-(3)中：K_{P,CH_4}、$K_{P,CO}$ 和 $K_{P,CO-H_2}$ 均为平衡常数；P 为对应下标气体的平衡分压。当 α_c 大于 1 时，反应会发生热力学积碳现象。

拉曼光谱显示，阳极沉积的碳有石墨和无定形碳两种形式，对应的拉曼位移分别为1580cm^{-1}和1360cm^{-1}[7-8]。虽然$Ni_{0.9}$-$Fe_{0.1}$基阳极沉积的碳以更容易消除的无定形碳居多，但传统的Ni-YSZ阳极沉积的碳仍以石墨碳为主[8]。一方面，当大量的碳沉积在阳极时，不仅会降低阳极孔隙率，堵塞孔道，影响燃料及产物的扩散，而且会沉积在阳极催化剂的活性位，降低阳极催化活性和反应稳定性；另一方面，碳会与Ni反应生成NiC，会降低活性组分含量，降低电导率，进而降低SOFC的发电性能[9]。

2阳极材料改性

研究表明，当燃料为H_2时，以Ni-YSZ金属陶瓷为阳极的SOFC，在750°C时的输出功率密度可达1.7W/cm^2[10]。作为一种优良的重整催化剂，Ni在催化阳极碳氢化合物中碳氢键断裂的同时，也会促进碳碳键的生成和增长，因此会在活性组分Ni表面出现严重的积碳[11-12]。对现有Ni基阳极的改性，一般集中在添加或改变助剂和载体上。通过降低活性组分对碳的吸附和催化活性，提高活性组分分散度，以达到抑制积碳的目的。A.Gunji等[12]研究并制备了Ni-Sc_2O_3-CeO_2-ZrO_2阳极材料，以含3%H_2O的湿CH_4混合气作为阳极燃料，工作温度为900°C、电极面积为0.2cm^{2}时，制备的SOFC功率密度达到了0.64W/cm^2；150h的稳定性实验显示，70h后的输出电压可维持在0.81V左右，电流密度为0.5A/cm^{2}时，积碳量仅为0.1mg。T.Takeguchi等[13]探究了CH_4和C_2H_6在Ni基阳极的积碳现象，并阐述了可能的积碳机理。C_2H_6及CH_4的分解反应、CO的歧化反应均会引起碳在Ni活性位上的沉积。而且沉积的碳以碳纳米管和碳纤维的形式存在，虽然向Ni-YSZ阳极中掺杂10%的CaO助剂之后，体现了良好的抗积碳性能，但电化学活性也因此降低。

K.Cheng等[14]向Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$(SDC)阳极中掺杂10%的Cu，制备了富$CuCu_{0.1}$/$Ni_{0.95}Cu_{0.05}$/SDC阳极材料，经过2h的干CH_4实验，积碳量为12.7%，仅为相同条件下使用$Ni_{0.95}Cu_{0.05}$/SDC为阳极时通入2h干CH_4后阳极积碳量的1/10，说明铜的加入抑制了积碳。F.Wang等[15]

发现，Al2O3掺杂的Ni-YSZ阳极表现出较SnO_2
掺杂更好的抗积碳性能，主要是因为Al_2O_3
作为阳极抗烧结抑制剂，与NiO结合，会生成尖晶石结构的NiAl2O4，抑制碳沉积。

Cu不仅具有催化碳氢化合物积碳的活性，还具有较高的电子电导率，因此Cu基阳极材料受到了广泛关注。由于Cu本身不具有电化
学催化活性，一般要与具有电催
化活性的物质相结合，来提高阳极电化学性能。CeO_2
不仅具有良好的电化学催化活性，还具有在还原条件下生成氧空位提高阳极离子电导率的优势，可与Cu结合，制备Cu-CeO_2金属陶瓷阳极材料[16]。G.Kaur等[17]制备Cu-Co/CeO_2
-YSZ阳极，考察Cu-Co合金负载量对阳极n-C_4H_{10}积碳的影响，其中，Cu-
Co负载量为25%的阳极，在800℃下功率密度为275mW/cm^2
时，由积碳
引起的性能衰减最慢。
A.C.Tavares等[18]制备了Cu-
SDC阳极材料，在阳极材料中加入Ni和CeO_2来提高比表面积，以加湿的CH_4
为燃料，运行64h后，阳极虽然发生积碳，但并
不严重；在阳极通入H_2
后，即可解决由积碳带来的失活问题。A.Fuerte等[1
9]考察了以CH_4/H_2
(体积比8：2)为燃料，金属负
载量40%(摩尔分数)、n(Cu)：n(Co)为1：1的CuCo40-CeO_2
阳极材料的抗积碳性能。阳极材料为CuCo40-CeO_2
的电池，发电性能优于阳极为Cu40-CeO_2
的电池。添加的Co在提高材料发电性能的同时，提高了阳极的抗积碳性能。值得注意的是，并不是所有积碳都是有害的，有些SOFC在阳极出现少量积碳后，性能得到提高。这主要是由于沉积的碳是石墨结构的碳，具备高导电性，在一定程度上提高了阳极的电子电导率[20]。

3工作条件优化

Ni具有高电化学活性以及成本优势，广泛用作SOFC的阳极材料。

当燃料为以CH_4
为主要成分的碳氢化合物时，水碳比(SC)是影响积碳的重要因素，提高SC是抑制阳极积碳的重要手段。一方面，水蒸气可与碳发生式(3)的逆反应，气化沉积的碳，能降低SOFC阻抗并提高SOFC的发电性能；但水含量的增加，会导致阳极产生较大的温度梯度，增加局部热应力，对电池本身提出了更高的要求。A.Weber等[21-22]发现，SC为0时，积碳现象严重，导致SOFC开路电压降低，同时阻抗增大；将SC提高至0.5后，虽然会影响电池的开路电压，但积碳也得到很大的抑制。J.Kuhn等[23]结合热
力学计算与实验结果发现，虽然SC对CH_4
的积碳过程影
响较为复杂，而且在1.0≤SC
≤2.0时无法避免积碳，但提高SC可降低积碳量；另外，
以H_2+CO重整气为燃料、电池运行温度为600℃时，若SC高于1.04，阳极积碳可得到很好的抑制。

燃料中H_2、CO和CO_2的存在，在不同程度上会影响阳极积碳。H_2
是SOFC的理想燃料，燃料中含有H_2
时，既能提高电池的发电性能，也可由产物H_2O提高燃料的SC，从而抑制CH_4
的阳极积碳现象；增加H_2含量还会促进式(1)的逆反应，抑制CH_4
的分解，并起到抗积碳的作用。K.Nikooyeh等[24]通过提
高H_2/CH_4体积比，降低CH_4在Ni基阳极在800℃下的积碳量，当H_2/CH_4为1.5时，积碳量为0.2gC/gNi。

当燃料中含有CO时
，虽然CO可在Ni-
YSZ阳极上发生电化学氧化反应，但反应速率仅约为H_2
的1/3，而且CO会因发生式(2)所示的歧化反应而积碳，因此燃料中CO含量较高时，会对电池性能产生不利影响。在9

50℃下，以CO/H_2
混合气为燃料时，燃料电池的开路
电压会因CO含量不同而降低50%~90%[21]。CO_2作为CO或CH_4
电化学反应
的产物，虽然会稀释燃
料气浓度，但也能与碳发生歧化反应的逆反应
，来减少积碳[24]。CO_2还能与CH_4发生干重整反应，生成CO和H_2，抑制CH_4分解积碳，如CH_4/CO_2
之比大于1.4时，CH_4的转化率接近100%[25-26]。增加CO_2
含量
，会导致
阳极快速失活，缩
短电池寿命。A.Lanzini等[26]在积碳
后阳极的程序升温氧化实验中发现：使用CH_4/CO_2
混合燃料气，电池阳
极的积碳现象被抑制，但运行约200h后即
出现性能衰减，稳定性变差。以H_2、CO和CO_2
组成的合成气
作为燃料时，合成气的组成
对积碳的影响也很大。H.Miao等[9]发现：合成气组成
为40%H_2-20%CO-20%CO_2-20%H_2
O时，SOFC能稳定运行超过360h而不积碳；当合成
气组成为50%H_2-30%CO-10%CO_2-10%H_2
O时，S
OFC运行50h就
由于出现严重积碳导致性能衰
减。由此可见，合理控制燃料气组成，尤其是适当提高H_2、H_2O和CO_2含量，对抑制碳沉积十分重要。

V.Alzate-
Restrepo等[27]发现：在开路条件下，虽然增加H_2含量可抑制积碳，但燃料中H_2
/CO组成为75/25时，积碳现象最严重，甚至较纯CO更为严重。此时碳沉积受动力学控制，积碳由式(3)所示的反应速率常数更
快的积碳反应生成
。H.Sumi等[28]发现，CO对电解质支
撑SOFC性能影响很大，在750℃时，增加H_2
O含量，有利于生成电化学反应速率更快的H_2；与增加的CO_2含量相比，通过增加H_2
O的含量，
更能提高电池发电性
能，抑制CO的阳极积碳发生。增大电流密
度可抑制阳极碳沉积，如Ni-$(Sc_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$
(ScSZ)阳极，当电流密度达到0.5A/cm^2
时就能避免阳极积碳[12]。诸多研究表明
，阳极沉积的碳可在阳极直接与O_2^-发生电化学反应而气化，从而达到消碳的目的。

另外，电流密度的增加，可提高阳极一侧具有消碳作
用的H_2O和CO_2
的含量，间接抑制了积碳[12，21，29-30]
。Y.Lin等[31]分析了电流密度对CH_4
在阳极支撑SOFC阳极积碳的影响。在750℃、0.4A/m^2
时，SOFC运行1h即出现严重失活；0.8A/m^2
时却能稳定运行300h以上，同时，阳极产物中的H_2O和CO_2含量也随之增加。

随着电池阳极燃料组成的改变，工作温度对阳极积碳的影响也发生改变。热力学分析发现，在750℃下，阳极燃料
组成为20%CO-15%H_2-10%CO_2-5%H_2O-2%CH_4
-48%N2时，SOFC开路电压下阳极的积碳速率高达0.104mg/s；同时，积碳速率在920℃达到了最小值0.004mg/s[11]。这就意味着当温度小于920℃时，升高温度对抑制阳极积碳是有利的。

从SOFC阳极热力学积碳C-H-O三角相图可知，随着反应温度的增加，热力学积碳区域逐渐缩小，表明升温一定程度有利于抑制SOFC的阳极积碳[32]。当阳极燃料为H_2和CO的混合气时，应合理控制SOFC阳极反应体系中C-H-O的比例，尽可能处在热力学积碳区以外，防止阳极产生大量积碳，保证SOFC能够长期稳定的运行。当阳极以CH_4为燃料时，升温不利于抑制积碳[11]。主要是因为阳极发生了以CH_4分解为主的积碳反应，升高温度不仅会促进热力学平衡向成碳方向移动，而且会提高式(1)所示CH_4分解反应的动力学反应速率，导致更加严重的积碳现象。此外，在不同工作温度下的积碳失活现象不尽相同。

T.Chen等[33]以合成气为燃料，分析了不同温度下电池性能下降的原因：在750℃下，积碳导致阳极靠近表面的部分结构被破坏，使得阳极电导率下降，电池的性能下降；在650℃下，积碳致使阳极孔道堵塞，阻碍了气体扩散，导致电极反应不能有效进行，引起电池性能下降。由此可见，通过控制温度来防止积碳对阳极产生的不可逆结构损坏同样重要。

4结论

传统的Ni基阳极具有易积碳的缺点，解决碳氢化合物在阳极的积碳现象显得至关重要。本文作者从阳极材料改性方面和工作条件优化方面综述了抑制SOFC阳极积碳的诸多手段。在阳极材料改性方面，可以改性Ni基阳极材料或开发如Cu基等抗积碳阳极替代传统Ni基材料。在工作条件优化方面，提高水碳比，适当增加H_2、CO_2含量，提高电池电流密度，合理选择工作温度防止积碳阳极产生不可逆结构损坏是抑制积碳的重要手段。

参考文献：

[1] GORTE R J, PARK S, VOHS J M, *et al*. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell[J]. Adv Mater, 2010, 12(19): 1 465-1 469.

[2] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: a review[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2014, 36: 149-179.

[3] NGUYEN V N, DEJA R, PETERS R, *et al*. Methane/steam global reforming kinetics over the Ni/YSZ of planar pre-reformers for SOFC systems[J]. Chem Eng J, 2016, 292: 113-122.

[4] XIAO J, XIE Y M, LIU J, *et al*. Deactivation of nickel-based anode in solid oxide fuel cells operated on carbon-containing fuels[J]. J Power Sources, 2014, 268: 508-516.

[5] FAN P, ZHANG X, HUA D, *et al*. Experimental study of the carbon deposition from CH_4 onto the Ni/YSZ anode of SOFCs[J]. Fuel Cells, 2016, 16(2): 235-243.

[6] SUWANWARANGKUL R, CROISET E, ENTCHEV E, *et al*. Experimental and modeling study of solid oxide fuel cell operating with syngas fuel[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 308-322.

[7] LI W Y, SHI Y X, LUO Y, *et al*. Carbon deposition on patterned nickel/yttria stabilized zirconia electrodes for solid oxide fuel cell/solid oxide electrolysis cell modes[J]. J Power Sources, 2015, 276: 26-31.

[8] LI K, JIA L C, WANG X, *et al*. Methane on-cell reforming in nickel-iron alloy supported solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2015, 284: 446-451.

[9] MIAO H, WANG W G, LI T S, *et al*. Effects of coal syngas major compositions on Ni/YSZ anode-supported solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2010, 195(8): 2 230-2 235.

[10] CHEN K F, LI N, AI N, *et al*. Polarization-induced interface and sr-segregation of in situ assembled $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ electrodes on Y_2O_3-ZrO_2 electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(46): 31 729-31 737.

[11] SINGH D, HERNÁNDEZ-PACHECOE, HUTTON P N, *et al*. Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis[J]. J Power Sources, 2005, 142(1-2): 194-199.

[12] GUNJI A, WEN C, OTOMO J, *et al*. Carbon deposition behaviour on Ni-ScSZ anodes for internal reforming solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2004, 131(1-2): 285-288.

[13] TAKEGUCHI T, KANI Y, YANOT, *et al*. Study on steam reforming of CH_4 and C_2 hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets[J]. J Power Sources, 2002, 112(2): 588-595.

[14] CHENG K, CHEN H, WENG W J, *et al*. Effects of dual Cu incorporation on carbon deposition in SDC anode[J]. J Alloys Compd, 2012, 541: 65-69.

[15] 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]. J Power Sources, 2014, 268: 787-793.

[16] SHAIKH S P S, MUCHTAR A, SOMALU M R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. Renewable Sustainable Energy Rev, 2015, 51: 1-8.

[17] KAUR G, BASU S. Study of carbon deposition behavior on Cu-Co/CeO_2-YSZ anodes for direct butane solid oxide fuel cells[J]. Fuel Cells, 2014, 14(6): 1 006-1 013.

[18] TAVARES A C, KUZIN B L, BERESNEV S M, *et al*. Novel copper-based anodes for solid oxide fuel cells with samaria-doped ceria electrolyte[J]. J Power Sources, 2008, 183(1): 20-25.

[19] FUERTE A, VALENZUELA R X, ESCUDERO M J, *et al*. Effect of cobalt incorporation in copper-ceria based anodes for hydrocarbon utilisation in intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2011, 196(9): 4 324-4 331.

[20] SUBOTIC V, SCHLUCKNER C, SCHROETTNER H, *et al*. Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes[J]. J Power Sources, 2016, 302: 378-386.

[21] WEBER A, SAUER B, MULLER A C, *et al*. Oxidation of H_2, CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 152-153: 543-550.

[22] TABATA Y, CHIBA R, ARAKAWA M, *et al*. Carbon deposition behavior in methane stream on nickel based anode in SOFCs operated at 1 073 K[J]. Electrochem, 2008, 76(10): 747-751.

[23] KUHN J, KESLER O. Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes (Ⅱ). Steam: carbon ratio and current density[J]. J Power Sources, 2015, 277: 455-463.

[24] NIKOOYEH K, CLEMMER R, ALZATE-RESTREPO V, *et al*. Effect of hydrogen on carbon formation on Ni/YSZ composites exposed to methane[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, 347(1): 106-111.

[25] LANZINI A, LEONE P. Experimental investigation of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(6): 2 463-2 476.

[26] LANZINI A, LEONE P, GUERRA C, *et al*. Durability of anode supported solid oxides fuel cells(SOFC) under direct dry-reforming of methane[J]. Chem Eng J, 2013, 220: 254-263.

[27] ALZATE-RESTREPO V, HILL J M. Carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to CO/H_2 feeds[J]. J Power Sources, 2010, 195(5): 1 344-1 351.

[28] SUMI H, LEE Y H, MUROYAMA H, *et al*. Effect of carbon deposition by carbon monoxide disproportionation on electrochemical characteristics at low temperature operation for solid oxide fuel cells [J]. J Power Sources, 2011, 196(10): 4 451-4 457.

[29] KE K, GUNJI A, MORI H, *et al*. Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH_4 fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(5-6): 541-547.

[30] HAN Z Y, YANG Z B, HAN M F, *et al*. Cell-protecting regeneration from anode carbon deposition using in situ produced oxygen and steam: a combined experimental and theoretical study[J]. J Mater Sci Technol, 2018, 34(12): 2 375-2 383.

[31] LIN Y, ZHAN Z, LIU J, *et al*. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(23-24): 1 827-1 835.

[32] LIU M, ARAVIND P V, WOUDSTRA T, *et al*. Development of an integrated gasifier-solid oxide fuel cell test system: a detailed system study[J]. J Power Sources, 2011, 196(17): 7 277-7 289.

[33] CHEN T, WANG W G, MIAO H, *et al*. Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas[J]. J Power Sources, 2011, 196(5): 2 461-2 468.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/165764.html