

Journal of Electrochemistry

Volume 26
Issue 2 Special Issue : High Temperature
Electrochemistry

2020-04-28

Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells

Jiang LIU

School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China,;
jiangliu@scut.edu.cn

Xiao-min YAN

Recommended Citation

Jiang LIU, Xiao-min YAN. Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(2): 175-189.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191148

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss2/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191148

Article ID:1006-3471(2020)02-0175-15

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(2): 175-189

Http://electrochem.xmu.edu.cn

直接碳固体氧化物燃料电池

刘江*, 颜晓敏

(华南理工大学, 环境与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 碳是重要的能量载体. 直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)是一种直接使用固体碳为燃料的能量转换装置,通过电化学反应,DC-SOFC 可将碳所蕴含的化学能直接而连续地转换成电能,转换效率高,产生的 CO₂ 浓度高,易于捕集和后续处理. 本文系统地介绍 DC-SOFC 的结构组成、工作原理、研究现状和发展趋势,重点介绍了作者课题组在 DC-SOFC 研究方面的成果和进展,包括单电池和电池组的研制、采用生物质碳和煤炭为燃料时的性能和 DC-SOFC 在气电联产中的应用探索.

关键词: 直接碳固体氧化物燃料电池;电化学氧化;Boudouard 反应;生物质碳;煤炭;气电联产

中图分类号: O646;TM912

文献标识码: A

目前人类使用的大部分燃料均含有丰富的碳,虽然可再生能源和氢能将在世界能源结构中占有愈发重要的地位,但在可预见的将来,世界的能源仍将以富含碳的化石燃料为主^[1]. 特别值得关注的是,我国以煤炭为主的能源结构在今后相当长的一段时间内不会改变. 然而,传统的燃烧发电方式,即火力发电,不仅效率低,还产生大量的污染物,如硫氧化物、氮氧化物等有害气体;此外,由于效率低,导致温室气体 CO₂ 排放量大,加剧全球气候变化^[2]. 因此,急需探索和发展高效清洁使用碳基能源的技术,特别是发电技术^[3].

燃料电池是一种通过电化学反应的方式将燃料的化学能高效地转换成电能的发电技术. 近年来针对使用碳燃料的燃料电池研究呈显著的增长趋势^[4-11]. 这些直接使用碳为燃料的燃料电池被称为直接碳燃料电池(direct carbon fuel cell, DCFC),DCFC 的类型可按使用的电解质不同来划分,电解质包括熔融氢氧化物(molten hydroxide)^[12-14]、熔融碳酸盐(molten carbonate)^[15-17]和固体氧化物(solid oxide)^[18]. 在使用固体氧化物电解质的 DCFC 研究过程中,研究者还在阳极室采用熔融碳酸盐或者液态金属,以加速固体碳跟阳极之间的传质速率,构成所谓的复合型(hybrid)DCFC^[19-27]. 然而,这些高温液态物质的引入增加了电池结构的复杂性.

为此,人们针对 He 作为载气^[28]或 CO₂ 作为气化剂开展了研究^[29].

作者课题组从 2009 年开展全固态直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)研究^[7],这种 DC-SOFC 无需任何液体媒介或气体,利用固体氧化物燃料电池(SOFC)工作温度下阳极上发生的 CO 电氧化反应产生的 CO₂,现场将碳燃料转化成 CO,从而达到使用碳燃料高效发电的目的. 该 DC-SOFC 装置简单,输出性能高,产物为高浓度 CO₂,便于 CO₂ 捕集或封存. 同时,DC-SOFC 的运行不需要水,有望开发成高效的适用于煤矿坑口发电的技术. 由于碳燃料的高能量密度和安全性以及 DC-SOFC 的极简结构(没有任何气体装置),近期可将其开发成备用电源或移动电源. 下面重点介绍作者课题组在 DC-SOFC 研发方面的工作.

1 工作原理

顾名思义,DC-SOFC 就是直接使用固体碳为燃料的 SOFC,其基本结构如图 1 所示. 其中,SOFC 由两多孔电极中间夹一层致密的电解质组成,碳燃料置于阳极室. 阴极反应跟 SOFC 的完全一致,在工作温度下,例如 800 °C,氧从外电路获得电子形成氧离子(方程(1)),该氧离子在化学位梯度作用下,穿过传导氧离子的电解质到达阳极.



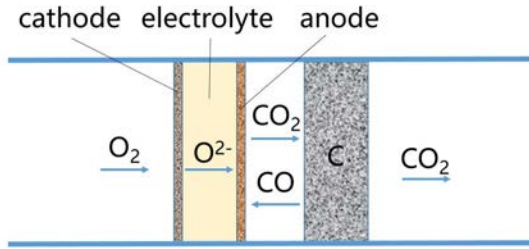


图 1 DC-SOFC 的工作原理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of working principle for DC-SOFC

一般情况下, 固体碳很难在固体阳极上发生直接的电化学反应。由于固-固接触很难保证化学反应所需的近距离接触, 即使开始有部分反应, 这种固-固接触的反应也不可持续, 这是困扰早期研究者的一个问题, 在阳极室中采用熔融碳酸盐或液态金属, 可能就是出于解决这个问题的考虑。然而, 热力学计算结果表明, 足量的碳和氧在高温下的平衡气体产物是以 CO 为主的(图 2)。当温度为 800 °C 时, 其平衡气体产物中 CO 占到 89%, 而 CO 气可直接在阳极跟氧离子发生电化学反应生成 CO₂, 并将电子传递给外电路(方程(2))。



电池启动时, 阳极室内的 CO 可以由残留在阳极室的空气(即: 电池启动前, 阳极室不需要完全隔绝空气)和碳燃料在电池工作温度下生成, 这些 CO 参与反应(2)后生成的 CO₂ 扩散到碳燃料上, 发生逆向 Boudouard 反应, 生成更多 CO:



所生成的 CO 扩散到阳极, 发生电化学反应(2)。这样, 通过反应(2)和(3)的耦合, 就实现了不断消耗碳并向外输出电的过程。显然, DC-SOFC 发电并不需要碳燃料跟阳极有直接的接触, 如图 1 所示。

以上 DC-SOFC 的工作原理, 最早由 Nakagawa 和 Ishida 提出^[30]。作者课题组的工作从很多方面证明了这一原理^[18,31-32]。例如, 作者分别采用促进阳极反应(2)的催化剂 GDC(掺钐氧化铈, Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})和促进逆向 Boudouard 反应(3)的催化剂 Fe, 使 YSZ(钇稳定化氧化锆)电解质支撑的 DC-SOFC 的输出性能提高了近 10 倍^[31]。作者还设计了一个采用 CO 燃料模拟 DC-SOFC 阳极反应的实验, 结果表明, 采用 CO 为燃料的 SOFC 性能

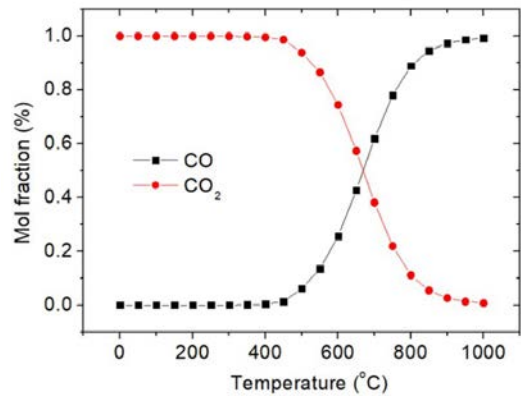


图 2 过量的碳和氧的平衡气体成分热力学计算结果

Fig. 2 Equilibrium gas composition for a system of excessive carbon and oxygen based on thermodynamic calculation

跟 DC-SOFC 的性能几乎完全一致^[32]。这些实验有力地证明了 DC-SOFC 的运行就是通过反应(2)和(3)的耦合实现的。

将上述反应(1)、(2)、(3)相加, 得到的总反应是:



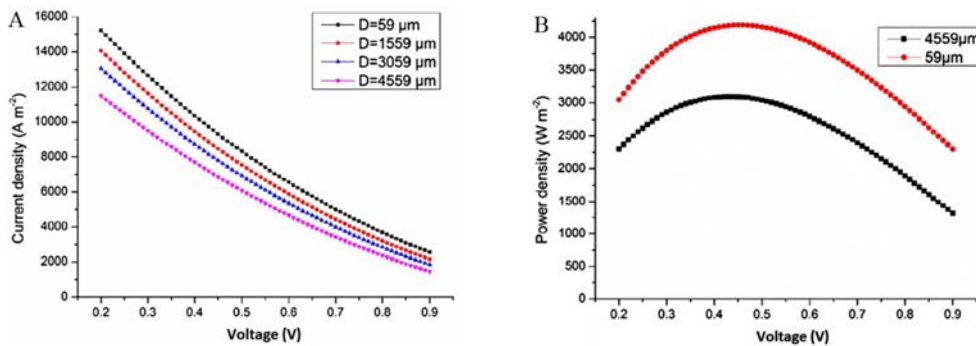
基于该反应的燃料电池的理论效率(反应的吉布斯自由能变化 ΔG 与反应焓 ΔH 的比)甚至略大于 100%, 这是由于反应(4)在很宽的温度范围内(例如: 0~1000 °C), 其熵变 ΔS 为正。由于 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, 反应(4)是个自发的放热反应, ΔH 和 ΔG 均为负值, 因此吉布斯自由能变化 ΔG 的绝对值大于焓变 ΔH 。这意味着, 理论上, 一些外部热量($Q = T\Delta S$)可通过反应(4)直接转换成电能。表 1 列出了一些相关的热力学数据。

上面从热力学平衡角度考虑了 DC-SOFC 的可行性, 然而, 在实际的运行中, 电池的性能还受动力学因素影响。首先, 通过阳极反应(2)产生的 CO₂ 要及时扩散到碳燃料上, 同时在碳燃料上发生的逆向 Boudouard 反应也应该足够快, 且产生的 CO 要能够及时地扩散到阳极, 显然, 这个过程的有效性跟阳极和碳燃料之间的距离有关。对此动力学过程的初步计算和模拟也证明了 DC-SOFC 的可行性^[33-34]。图 3 所示为 DC-SOFC 在不同的碳燃料与阳极距离 D 时的输出电流密度(A)和功率密度(B)与电池电压的关系(850 °C), 可见, 电池的性能的确随着 D 的增大而衰减, 但同时也证明 DC-SOFC 在

表 1 标准状态(压力 100 kPa)下碳的完全电化学氧化反应的部分热力学数据

Tab. 1 Selected standard thermodynamic data (under 100 kPa) for complete oxidation of carbon

Temperature/°C	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/\Delta H$
700	-394.54	1.31	-395.82	100.43%
750	-394.65	1.21	-395.88	100.42%
800	-394.75	1.11	-395.94	100.40%
850	-394.86	1.01	-395.99	100.38%

图 3 不同的阳极和碳燃料之间的距离 D 对 DC-SOFC 在 850 °C 下输出性能的影响:(A) 伏安特性曲线;(B) 功率密度与电池电压的关系^[34]Fig. 3 Effect of anode-to-carbon distance, D , on the output performance of a DC-SOFC operated at 850 °C: (A) Current density vs. voltage; (B) Power density vs. voltage^[34].

D 为 5 mm 内的性能都是可以接受的^[34]。

如果阳极室中的各组分始终处于热力学平衡状态,则电池反应产生的尾气主要成分为 CO,然而实际上,电池反应产生的气体跟反应(2)和(3)的相对速率密切相关.通过阳极反应(2)消耗 CO 和产生 CO₂ 的速率 r_1 可以通过调整电池工作电流来控制,即:

$$r_1 = I/2F \text{ (mol}\cdot\text{s}^{-1}) \quad (5)$$

如果用 r_2 来表示消耗 CO₂ 和产生 2CO 的逆向 Boudouard 反应速率,假设阳极室各气体成分能够瞬间达到压力平衡,则电池产生 CO 的速率为:

$$r_{\text{CO}} = 2r_2 - r_1 \quad (6)$$

产生 CO₂ 的速率为:

$$r_{\text{CO}_2} = r_1 - r_2 \quad (7)$$

当 $r_2 \leq 0.5r_1$ 时,电池没有 CO 产生,排出的气体为 CO₂;而当 $r_2 \geq r_1$ 时,电池没有 CO₂ 产生,排出的气体为纯的 CO,为此,DC-SOFC 还可用于生产 CO 的气电联产^[32].当用于发电时,为使电池的转化效率尽量高,应该尽量加大电池的工作电流,同时适度放慢逆向 Boudouard 反应的速率;反之,如果

DC-SOFC 的主要目的是生产 CO,则要尽量加快逆向 Boudouard 反应的速率,同时适度减小工作电流^[33]。

2 研究现状

2.1 DC-SOFC 单电池的研究

虽然 DC-SOFC 的工作原理在 1988 年就提出来了^[30],但此后近 20 年中相关的研究工作很少. Gür 等在 1992 年对 DC-SOFC 进行了初步研究^[35],但当时他们认为 DC-SOFC 的机理是氧气透过电解质从阴极传递到阳极,与置于阳极室的碳发生直接氧化反应,为使产物气体更多地生成 CO₂,他们还特意将碳燃料的温度降低.即便是基于对反应机理的错误理解,他们的工作也是有意义的,进一步证明了 SOFC 可直接采用碳燃料运行. 2008 年,他们又提出了一种流化床型 DC-SOFC 装置,采用氦气将碳粉吹进 SOFC 中,在 900 °C 得到了超过 20 mW·cm⁻² 的输出,但由于氦气在阳极室显著降低了有效燃料气氛(CO)的浓度,使得开路电压只有 0.65 V^[28]。

虽然 Nakagawa 和 Ishida 提出的 DC-SOFC 反

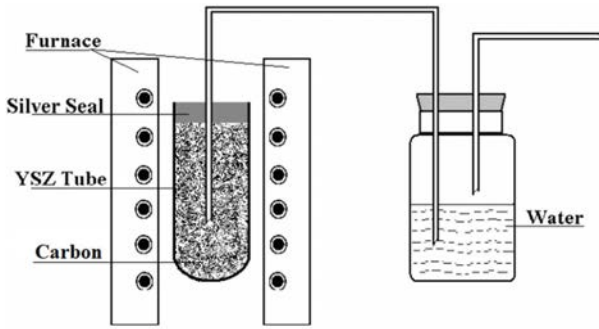


图 4 管式 DC-SOFC 测试装置示意图^[36]
 Fig. 4 Schematic illustration of testing setup in a tubular DC-SOFC^[36]

应机理不涉及任何需要由外部提供的气体，但在他们的实验装置中还是采用了氮气吹扫^[30]，这实际上会减少阳极中 CO 的分压，从而降低电池性能。2009 年，作者课题组制备和测试了完全没有外部气体提供的 YSZ 电解质支撑的管式 DC-SOFC，如图 4 所示，采用银为阴极和阳极，直接采用石墨为燃料，在 800 °C 得到了 47 mW 的输出(有效面积 ~ 5.1 cm²)，开路电压达到 0.85 V^[36]。之后，作者采用活性炭代替石墨燃料，得到了接近 1 V 的开路电压，并且首次实现了在恒定电流下放电 37 h，证实了 DC-SOFC 的自维持性^[37]。基于对 DC-SOFC 反应机理的理解，作者在阳极采用促进 CO 氧化反应的催化剂 GDC(掺钐的氧化铈)，使 DC-SOFC 在 800 °C 的输出性能从 4 mW·cm⁻² 提高到 24 mW·cm⁻²，在此基础上，在碳燃料中负载促进逆向 Boudouard 反应的氧化铁催化剂，使电池的输出达到 45 mW·cm⁻²^[31]。促进逆向 Boudouard 反应的催化剂除了 Fe 以外，

作者还采用了 Co、Ni^[38]和 Ca 的氧化物或碳酸盐^[39]。

针对 YSZ 电解质管的制备，作者做了一些优化工作。在 YSZ 电解质中添加 4wt.% 的 Al₂O₃，采用浸渍法制备，采用 LSM(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)-YSZ(重量比为 6:4)阴极，Ag-GDC(重量比为 7:3)阳极，电池的有效面积(阴极面积)为 1.2 cm²，负载 5wt.%Fe 的活性炭燃料，在 800 °C 得到了开路电压为 1.09 V，峰值功率密度为 158 mW·cm⁻²，850 °C 的开路电压和峰值功率密度分别为 1.11 V 和 252 mW·cm⁻²^[40]。

目前普遍使用的 YSZ 电解质，虽然在氧化和还原气氛下都非常稳定，但其氧离子导电率不够高，上述 YSZ 电解质支撑的管式 DC-SOFC 运行时，欧姆损失占总电阻的一半以上。为此，作者尝试了采用具有更高氧离子导电率的电解质材料 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.6}(LSGM)，用浸渍法制备成电解质管，Ag-GDC(重量比 45:55)作阴极和阳极材料，制备了有效面积为 1.9 cm² 的管式 SOFC，采用负载 5wt.%Fe 的活性炭燃料，在 850 °C 的工作温度下，得到 383 mW·cm⁻² 的输出，比相同工艺条件下制备的 YSZ 电解质电池高出 30%。阻抗谱研究表明，二者的差别主要来自欧姆电阻的不同^[41]。

为减小电解质的欧姆电阻造成的损失，还可以将其薄膜化。作者制备了 Ni-YSZ 阳极支撑的锥管式 SOFC，单节锥管的大开口端外径约为 1.1 ~ 1.2 cm，小开口端的外径约为 1.0 ~ 1.1 cm，管长约为 1.2 ~ 1.5 cm，电解质层的厚度约 20 μm，单电池的有效面积为 2.3 cm²。采用 0.2 g 负载 5wt.%Fe 的活性炭为燃料，在 850 °C 得到的开路电压为 1.1 V，最大输出功率密度达到 424 mW·cm⁻²，如图 5 所示^[42]。该电池在 0.5 A 的恒电流下放电时，起始电压 ~

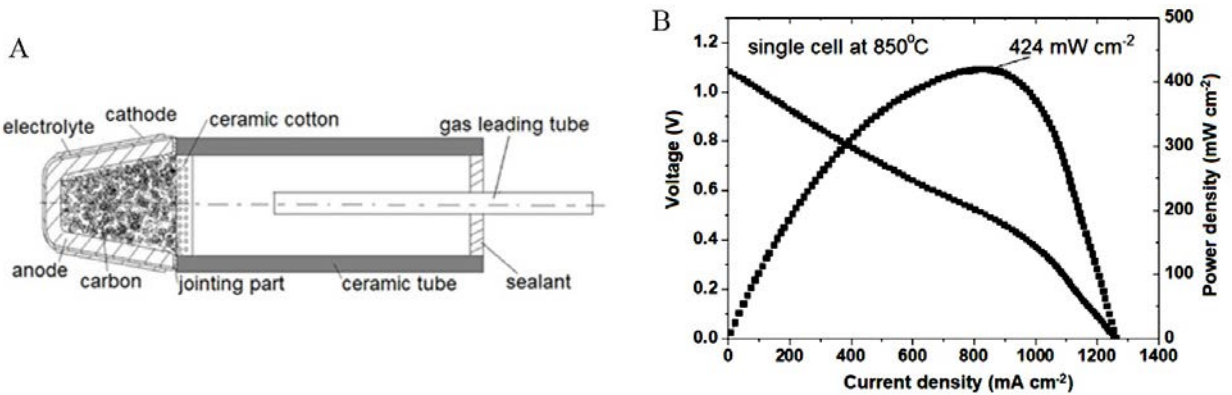


图 5 Ni-YSZ 阳极支撑的锥管式 DC-SOFC(A)及其在 850 °C 的输出性能曲线(B)^[42]
 Fig. 5 A Ni-YSZ anode-supported cone-shaped DC-SOFC (A) and its output performance at 850 °C (B)^[42]

0.75 V, 随后缓慢下降, 1 小时后, 电压降到 ~ 0.65 V, 随后迅速降为零. 这个衰减过程的主要原因是随着碳的消耗, 燃料的表面积变小, 燃料上发生的逆向 Boudouard 反应产生的 CO 不足以维持电池在所设定的恒电流下运行. 可计算出这个过程的放电容量为 $0.5 \text{ A}\cdot\text{h}$, 按照碳燃料消耗为四电子过程考虑, 碳燃料的利用率约为 28%.

针对阳极支撑的 DC-SOFC, 在 Ni-YSZ 阳极中掺入部分氧化铁, 可改善阳极支撑体的微观结构, 从而使电池的性能得到提高. 实验表明, $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ -YSZ(制备时 $\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ 与 YSZ 的重量比为 1:1) 阳极支撑的扣式 DC-SOFC(有效面积 0.5 cm^2) 在 800°C 的峰值功率输出可达到 $\sim 530 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$, 该电池内盛 2.5 g 5wt.%Fe 催化剂的活性炭燃料, 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{cm}^2$ 的恒电流密度下持续放电达 15 h, 放电平台稳定在 0.86 V ^[43].

Ni-YSZ 阳极支撑的 DC-SOFC 在启动时并不需要事先采用氢气将阳极中的 NiO 还原成 Ni, 在 DC-SOFC 升温过程中, NiO 可直接被阳极室产生的 CO 还原, 这个过程类似于 DC-SOFC 的反应机理: 当电池升到一定温度时, 阳极室中残留的空气跟碳燃料反应生成 CO, 根据热力学数据计算的结果表明, 当温度高于 400°C 时, NiO 就能被 CO 完全还原成 Ni:



所生成的 CO_2 扩散到碳燃料处, 发生逆向 Boudouard 反应生成更多 CO, 如此, 通过反应(3)

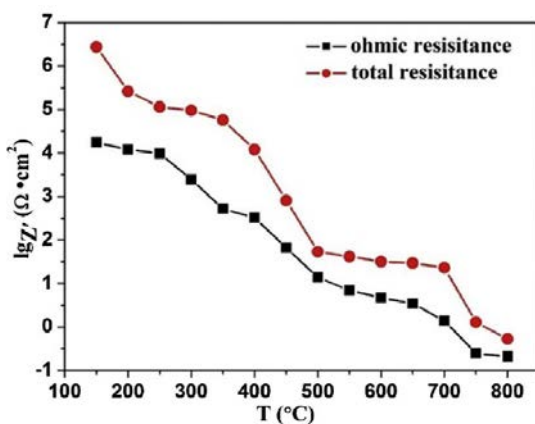


图 6 Ni 基阳极支撑的 DC-SOFC 在升温启动过程中欧姆电阻随温度的变化^[43]

Fig. 6 Ohmic resistance as a function of temperature during starting operation of a Ni-based anode-supported DC-SOFC^[43]

和反应(8)的耦合, 可实现阳极在 DC-SOFC 中的现场还原. 作者的实验已验证了这点: 图 6 所示为 Ni-YSZ 阳极支撑的 DC-SOFC 在升温过程中的欧姆电阻和总电阻的变化情况, 当电池温度升到 800°C 时, 欧姆电阻和总电阻分别降到了 $0.208 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.525 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 与氢气下运行的电池相当, 证明阳极已经完全还原^[43].

DC-SOFC 的性能还可以同时从结构和电极方面进行优化, 采用 LSGM 材料, 先将其制备成两面多孔骨架中间夹一层致密层的片式结构, 然后在两面的多孔骨架中采用浸渍法制备 $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ (SFMO) 电极, 制备成电解质厚度 $\sim 17 \mu\text{m}$ 的对称电极 SOFC, 采用负载 5 wt.%Fe 的活性炭燃料, 在 800°C 时得到 $0.63 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ 的功率密度^[44].

2.2 管式与片式 DC-SOFC 电池组

作者课题组长期致力于锥管串接式 SOFC 电池组的研制, 已形成自己的特色^[45-57]. 将三个锥管式 SOFC 串联, 电池组的总有效面积为 5.2 cm^2 , 将 1.2 g 负载 Fe 催化剂的活性炭加入管式电池组内, 其输出性能如图 7 所示, 在 850°C , 电池组的开路电压为 3.0 V , 峰值输出功率为 2.4 W , 相当于功率密度 $464 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$. 这个电池组的外径约为 1.2 cm , 长度约为 3.0 cm , 由此可算出该电池组的体积功率密度达 $710 \text{ mW}\cdot\text{cm}^3$. 虽然 DC-SOFC 运行系统还包括很多其他部分, 但基于该电池组得出的功率密度显示了将其作为便携式电源的潜力^[42].

采用管式 SOFC 比较容易实现 DC-SOFC 的运行. 一般情况下, 管式 SOFC 的阳极在内侧, 直接将碳燃料盛放在管式电池的內部, 在工作温度下, 电池就可以运行. 然而, DC-SOFC 的运行时间跟所承载的碳燃料的量有关, 而将碳燃料置于管式电池的內部, 其承载量受电池自身容积的限制. 为此, 作者设计了将碳燃料置于管式电池的外部, 由一容器盛放, 这样就可以一次装载更多的碳, 使电池能够连续工作更长时间. 图 8 所示为三节串联的管式 DC-SOFC 示意图, 其中 YSZ 电解质的厚度 $\sim 200 \mu\text{m}$, 每节电池的有效面积为 3.4 cm^2 . 图 8 (A) 表示碳燃料盛放在电池组内部, 图 8 (B) 表示碳燃料置于电池组外部, 显然, 利用将电池外部包围起来的容器, 可以盛放更多的碳燃料. 作者的实验表明, 该三节串联电池组内部可盛放 3 g 碳燃料(负载 5wt.%Fe 的活性炭), 而通过外部容器, 可盛

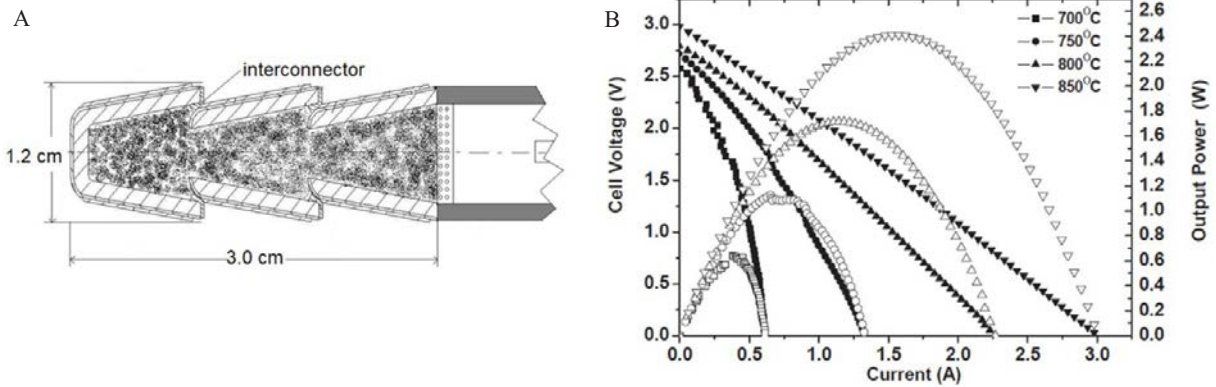


图 7 三节串联的阳极支撑锥管串接式 DC-SOFC 电池组(A)及其在不同温度下的输出性能(B)^[42]

Fig. 7 A 3-cell-stack of anode-supported cone-shaped DC-SOFC (A) and its output performances at different temperatures (B)^[42]

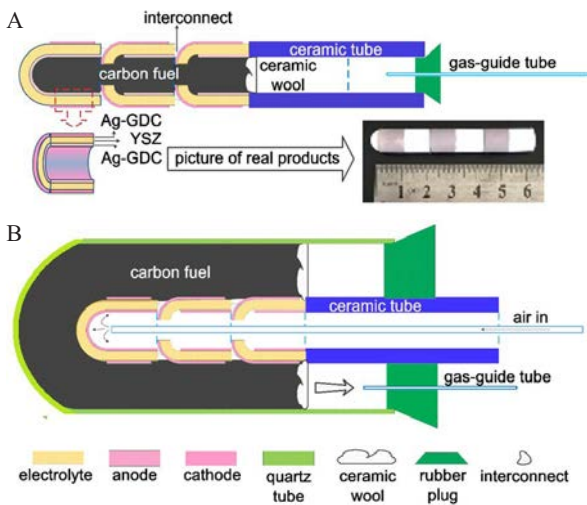


图 8 碳燃料分别置于电池管内(A)和管外(B)的管式三节串联 DC-SOFC 电池组示意图^[58]

Fig. 8 Schematic illustrations of a 3-cell-stack DC-SOFC with carbon loaded inside (A) and outside (B) of the tubular cells^[58]

放 17 g 碳燃料. 图 9 所示为这两种 DC-SOFC 在 800 °C 时的输出性能和放电性能比较. 从图 9(A) 可看出, 两种电池组的开路电压均为 3 V, 内部盛有 3 g 碳燃料的电池组的峰值功率为 3.2 W, 而在外部盛放 17 g 碳燃料的电池组的峰值功率为 4.0 W, 两者输出功率的差别可解释为更多的碳燃料能够提供更充足的 CO, 使电池组在大电流下运行时能够保持相对高的电压. 图 9(B) 所示为两种电池组在 800 °C 下以 1 A 的恒电流放电的情况, 可见, 二者在放电初期均有一个平稳的放电平台, 电压约为 2 V. 内部盛有 3 g 碳燃料的电池组放电时间

为 3.5 h, 外部盛放 17 g 碳燃料的电池组的放电电压虽然随着时间缓慢下降, 但持续放电了 19 h. 两种电池组的放电容量分别为 3.5 A·h 和 19 A·h, 放电能量分别为 6.9 W·h 和 31.6 W·h, 碳燃料利用率分别为 13.1% 和 12.5%^[58].

采用一外部容器可盛放更多的碳, 使 DC-SOFC 的一次连续工作时间更长. 作者从上述工作得到启发, 可采用一开口容器, 将碳置放其中, 采用一平板 SOFC 单电池或电池组将开口盖住, 这样就构成了 DC-SOFC 装置. 与管式 SOFC 相比, 平板式 SOFC 有其特别的优点, 例如容易实现大批量制备. 比起阳极支撑的 SOFC, 电解质支撑的 SOFC 虽然具有更高的欧姆电阻损耗, 但其制备更容易实现, 且可选电极材料多样, 运行时也更稳定, 因此作者尝试采用片式电解质支撑的 SOFC 组装 DC-SOFC 装置.

针对便携式应用要求电压高、体积小等特点, 作者提出了单片电解质 SOFC 电池组的设计. 如图 10 所示, 在单片电解质上打孔, 用于电池两面不同电极的电连接, 然后分别在电解质两面制备阴极和阳极, 最后采用电连接材料通过连接孔将电解质一面的一个电池单元的阴极和另一面的另一个电池的阳极连接起来, 形成多节串联的电池组. 为使 DC-SOFC 能够持续运行, 还在电解质上打一小孔, 用于排出电池工作时产生的气体. 将此电池组封装在盛有碳燃料的容器上, 构成了 DC-SOFC 电池组, 向其提供工作温度环境, 该电池组就能产生电能^[59-60].

作者的实验中采用流延法制备了打孔的电解质片, 烧结前在电解质片生坯上打孔. 烧结后的致

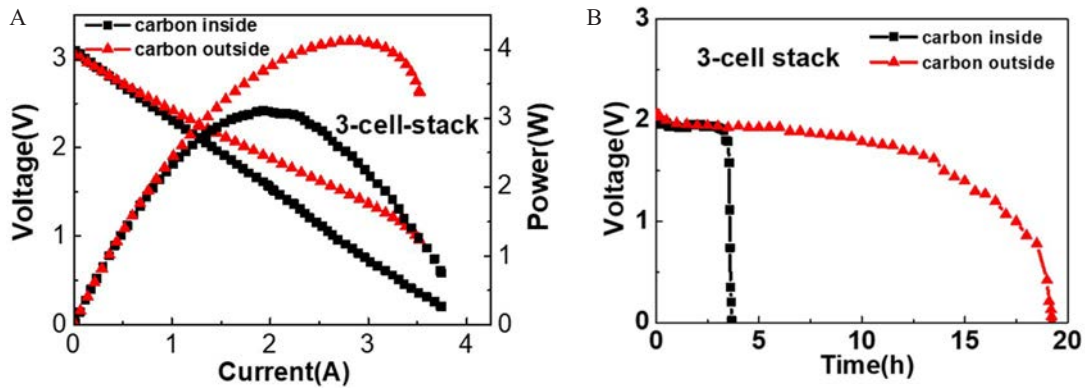


图 9 碳燃料分别置于内部和外部的管式三节串联 DC-SOFC 电池组在 800 °C 的输出性能(A)和在 1 A 的恒电流下的放电性能(B)^[58]

Fig. 9 Output performances (A) and discharging characteristics under a constant current of 1 A (B) for 3-cell-stacks of DC-SOFC with carbon loaded inside and outside the tubular cells^[58]

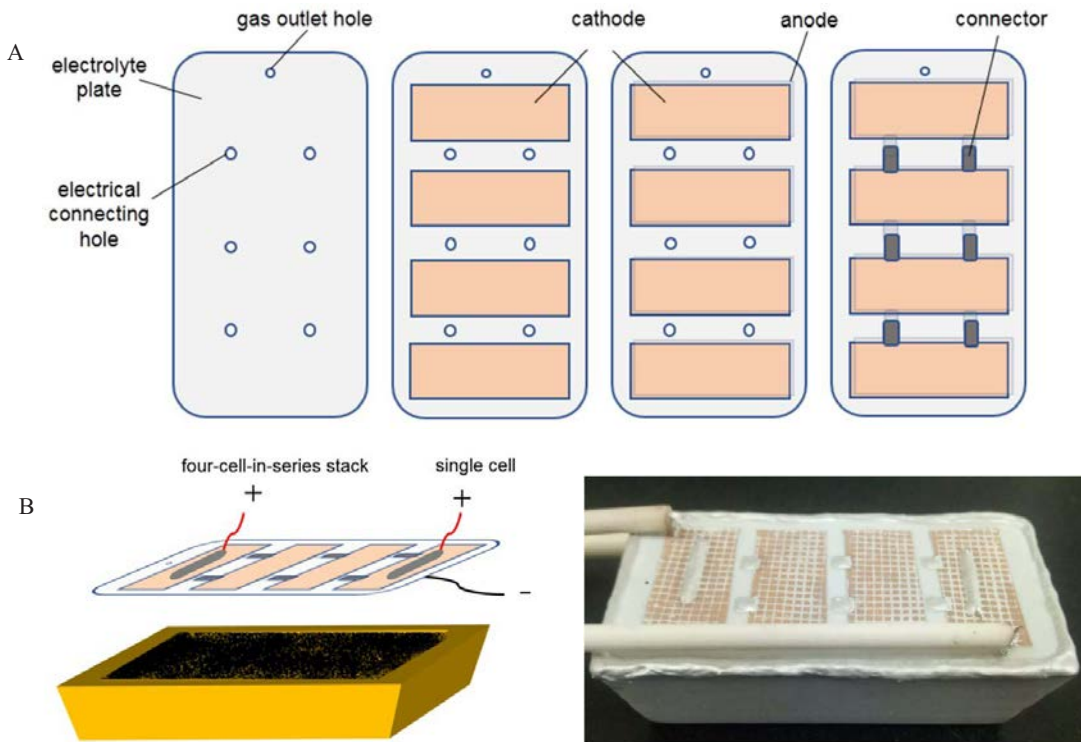


图 10 基于单片电解质的 DC-SOFC 电池组示意图:(A)通过在单片电解质上打孔,实现多节电池的串联;(B)将电池组片盖在盛放碳燃料的容器上;(C)经适当的封接,构成多节串联的 DC-SOFC 电池组^[60]

Fig. 10 A DC-SOFC stacks based on a single electrolyte plate: (A) Multiple cells electrically connected in series through punched holes on the electrolyte; (B) A stack plate covering a container loaded with carbon fuel; (C) A stack formed by proper sealing^[60]

密电解质片的尺寸为 3 cm × 6 cm, 每个电池单元的面积 为 22 mm × 10 mm, 电池单元相互之间的间隔为 4 mm, 如图 10 (A) 所示. 电极材料采用 Ag-GDC (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}) (重量比为 7:3), 采用涂刷

法制备在电解质的两面上. 采用银浆进行封接, 银为连接材料和电荷搜集材料. 尺寸为 6 cm × 3 cm × 1.5 cm 的氧化铝容器中盛放 5 g 担载 5wt.%Fe 的活性炭, 将片状电池组封接在该容器的开口, 采

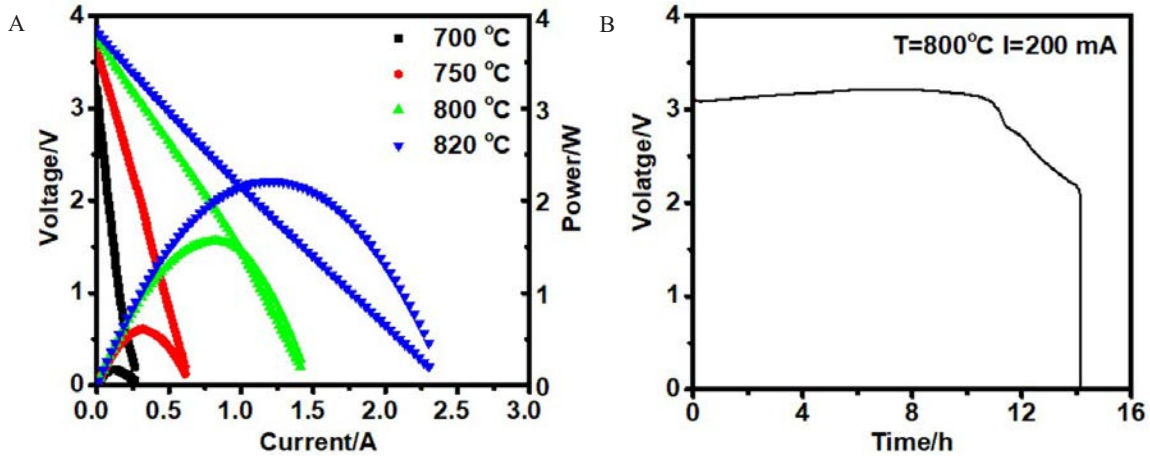


图 11 基于单片电解质的 4 节串联 DC-SOFC 电池组在不同温度下的输出性能(A)和在 800 °C 下以 200 mA 的恒电流放电的性能(B)^[60]

Fig. 11 Output performances of a 4-cell-stack DC-SOFC based on a single electrolyte plate operated at a variety of temperatures (A) and discharging characteristics at a constant current of 200 mA and 800 °C (B)^[60]

用银丝引线将电流引出,如图 10(B)和(C)所示。

图 11 所示为该电池组的输出性能和在 800 °C 时以恒定电流 200 mA 放电的性能,可见,电池组的开路电压和输出功率均随工作温度的升高而升高,在 820 °C 时开路电压达 3.82 V,输出峰值功率为 2.2 W.图 11(B)显示该电池组在 200 mA 的恒电流下放电 14 h,在稳定放电的 10.5 h 中,放电平台电压大于 3 V,整个放电过程产生的能量约为 8.6 W·h,碳燃料利用率约 6.3%^[60].

2.3 采用生物质碳燃料的 DC-SOFC

生物质是重要的可再生资源,可提供丰富的碳.每年秋收后都有大量的农业副产物产生,如麦秸、稻草、玉米秸秆、玉米芯、甘蔗渣、椰壳等等,为不影响来年的耕种,这些农业副产物被当做废物直接在田地里烧掉,不仅浪费资源,还造成大气环境污染.同时,生活中大量的废弃塑料也是富含碳的资源,但由于缺乏有效的利用技术,大部分作为垃圾,造成城市环境污染.作者课题组先后采用来源于农业副产物和废弃塑料的生物质碳作为 DC-SOFC 的燃料,取得了令人鼓舞的结果,为高效使用这些生物质碳资源提供了一种新的选择。

2.3.1 以紫荆花树叶碳为燃料

作者将紫荆花树的落叶(实验室后院拾得)通过高温裂解得到的碳用作 DC-SOFC 的燃料,并将电池的性能与采用担载 5wt.%Fe 催化剂的活性炭的电池性能比较,发现采用树叶碳的电池甚至略

微好于采用实验室优化的担载 5wt.% Fe 催化剂的活性炭燃料的电池性能,如图 12 所示^[61].采用树叶碳燃料的 DC-SOFC 的峰值功率密度为 ~ 210 mW·cm⁻²,略高于采用担载 Fe 催化剂活性炭燃料的 (~ 200 mW·cm⁻²).作者对树叶碳进行了 XRD 和能谱分析,发现树叶碳中含有大量的碳酸钙(CaCO₃)成分,还有少量的碳酸钾(K₂CO₃)和氧化镁(MgO)

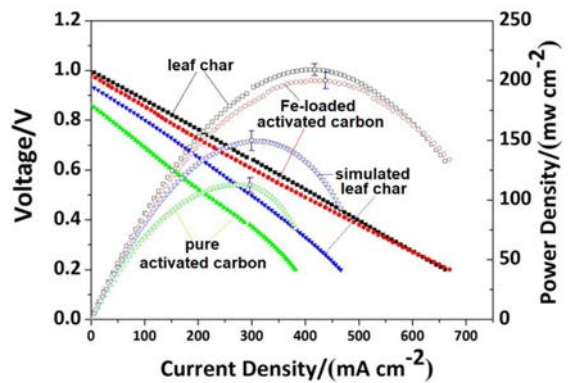


图 12 采用紫荆花树叶碳、担载 Fe 催化剂的活性炭、模拟树叶碳成分的机械混合碳和未加催化剂的活性炭燃料的 DC-SOFC 性能^[61]

Fig. 12 Performances of DC-SOFC with various carbon fuels: char derived from leaves of orchard tree, activated carbon loaded with Fe as a catalyst, carbon mechanically prepared with a simulated composition of the leaf char, and activated carbon without any catalyst^[61]

等. 已有研究表明,碱金属和碱土金属都是很好的逆向 Boudouard 反应催化剂^[62-63],这就解释了树叶碳具备如此良好性能的原因. 由于催化剂的量对碳燃料的性能也有重要影响,作者通过对树叶碳进行热重分析,同时对树叶碳完全氧化后的灰分进行能谱分析,估算出树叶碳中各组分的重量比例为 60%的碳和 40%的矿物质,其中矿物质的成分主要为:90.5wt.%的 CaCO_3 、6.5wt.%的 K_2CO_3 和 3.0wt.%的 MgO . 作者按照这个比例将各组分进行机械混合,模拟树叶碳的成分制备成碳燃料,用于 DC-SOFC 的测试,结果发现电池的性能明显低于天然树叶碳和担载 5wt.%Fe 催化剂的活性炭,峰值功率密度只有 $152 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,但高于没有担载 Fe 催化剂的活性炭. 对此作者给出的解释是,天然树叶中,起到催化作用的矿物质是以原子量级的均匀程度分散在碳中的,而人工混合不能达到这样的均匀程度,因此通过在植物生长过程中富集的催化剂成分能够起到更好的作用. 这个发现为今后寻找和获取合适的生物质碳燃料提供了思路^[61].

2.3.2 麦秸秆、玉米芯、甘蔗渣碳燃料的对比

作者还采用我国富产的农业副产物玉米芯^[64]、麦秸^[65]、甘蔗渣^[66]和椰壳^[67]等来源的生物质碳作为 DC-SOFC 的燃料,结果表明这些来源的生物质碳均可作为 DC-SOFC 的燃料,但性能方面有所差别,主要是由于不同农作物副产物中所含的矿物成分不同. 图 13 所示为热重和能谱分析得到的麦秸秆、甘蔗渣和玉米芯碳中所含的矿物成分^[66]. 可

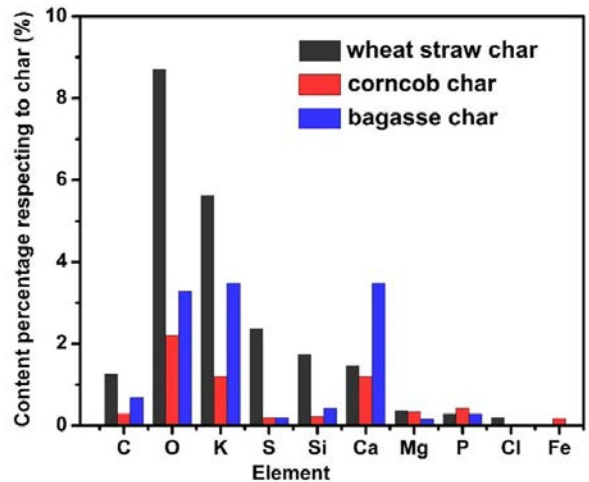


图 13 来源于麦秸秆、玉米芯和甘蔗渣的生物质碳中的矿物成分^[66]

Fig. 13 Composition of minerals from wheat straw, corncob and bagasse^[66]

见,麦秸秆中虽然含有催化逆向 Boudouard 反应的 K,但还含有大量的 S 和 Si,这些元素使得麦秸秆碳的灰分达到 22wt.%; 甘蔗渣碳中主要含 K 和 Ca,这两种元素都是有利的促进逆向 Boudouard 反应的催化剂,甘蔗渣碳的灰分含量为 9wt.%;玉米芯碳的灰分最少,只有 5wt.%,其主要成分也是 K 和 Ca. 不同来源生物质碳的性质决定了它们作为 DC-SOFC 燃料时能给出的输出性能,如图 14 (A)所示,采用甘蔗渣碳燃料的 DC-SOFC 输出性能最好,800 °C 的峰值功率密度为 $260 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,采用麦秸碳的电池性能最差,功率密度为 187

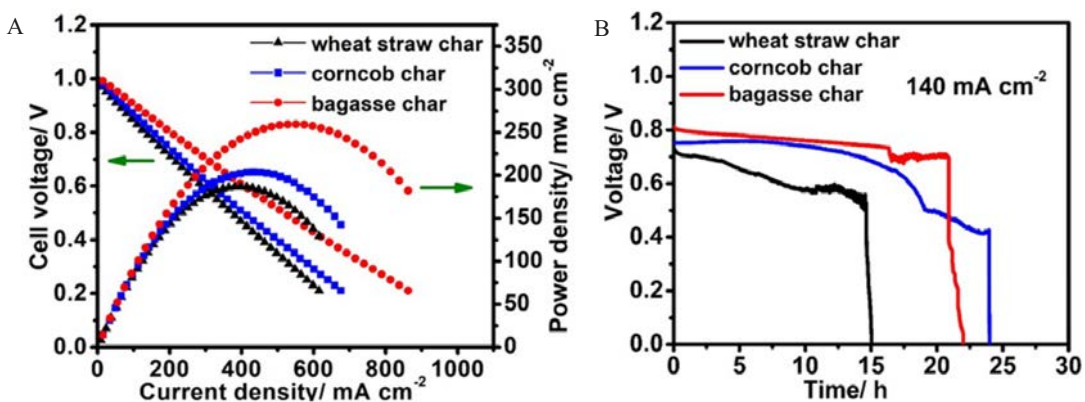


图 14 采用来源于麦秸秆、玉米芯和甘蔗渣的生物质碳燃料的 DC-SOFC 在 800 °C 的输出性能(A)和在 $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流下的放电曲线(B)^[66]

Fig. 14 Output performances (A) and discharging characteristics at a constant current density of $140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (B) for DC-SOFC operated at 800 °C, with fuels of biochars derived from wheat straw, corncob and bagasse^[66]

$\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 采用玉米芯碳的居中, 功率密度为 $204 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 图 14(B) 所示分别为采用三种生物质碳燃料的 DC-SOFC 在 800°C 下以恒定的电流密度 $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 放电的特性曲线, 每个电池中承载生物质碳的量均为 0.5 g . 结果表明, 三种电池均有相对稳定的放电平台, 其中, 采用甘蔗渣碳的电池的放电电压最高, 在 $0.7 \sim 0.8 \text{ V}$; 采用麦秸秆碳的电池放电电压最低, 且随时间下降比较明显; 采用玉米芯碳的电池放电电压居中. 这些放电性能跟图 14(A) 所示的输出性能趋势是一致的. 由于玉米芯碳所含的灰分最少, 因此采用玉米芯碳的电池放电时间最长, 约 24 h , 燃料利用率约 21.4% ; 麦秸秆碳的灰分最多, 相应的电池放电时间最短, 仅为 15 h , 燃料利用率约 13.4% ; 采用甘蔗渣碳的电池的放电时间为 22 h , 燃料利用率为 19.8% ^[66].

2.3.3 以椰壳碳为燃料

作者还对采用椰壳碳的 DC-SOFC 进行了研究, 发现椰壳经高温裂解得到的碳是非常好的 DC-SOFC 燃料, 这除了跟椰壳中也含有丰富的促进逆向 Boudouard 反应的催化剂 K 、 Ca 、 Mg 等成分有关外, 可能还与椰壳碳特殊的微观结构有关, SEM 测试结果表明, 椰壳炭颗粒显示具有纳米孔结构, 如图 15(A) 所示. 采用椰壳炭的 DC-SOFC 在 800°C 的峰值功率密度为 $255 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 负载 $5 \text{ wt.}\%$ Fe 的催化剂后, 可使性能提高到 $274 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 15(B) 所示. 在 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒定电流密度下, 承载 0.5 g 的纯椰壳炭和负载 $5 \text{ wt.}\%$ Fe 催化剂的椰壳炭的 DC-SOFC 分别连续放电 11.5 h 和 17.6 h ,

燃料利用率分别达到了 26% 和 39% ^[67].

2.4 采用煤炭燃料的 DC-SOFC

将 DC-SOFC 用于煤炭发电, 除了可得到很高的转化效率, 还由于参与阳极反应的氧化剂是经电解质“过滤”后的氧离子, 即不含空气中的其他成分, 特别是氮气成分, 因此排放气体为高浓度的 CO_2 , 有利于碳捕获和后处理; 同时, DC-SOFC 发电还不需要水. 因此, DC-SOFC 是一种潜在的高效洁净煤技术.

谢永敏博士等对直接使用焦炭燃料的 DC-SOFC 进行了初步研究^[68], 他们制备了有效面积为 5 cm^2 的 YSZ 电解质支撑的管式电池, 采用 Ag-GDC 作电极材料, 电池管内加入 0.5 g 焦炭或负载 $5 \text{ wt.}\%$ Fe 催化剂的焦炭, 测试结果表明, 在 850°C 的工作温度下, 采用焦炭燃料的 DC-SOFC 的峰值功率密度为 $149 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 在焦炭上负载 $5 \text{ wt.}\%$ 的 Fe 催化剂后, 电池的峰值功率密度升到 $217 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 对焦炭的成分分析表明, 该焦炭中不像前述生物质碳中含有大量的促进逆向 Boudouard 反应的催化剂成分, 只含有微量的 Ca ($0.33 \text{ wt.}\%$), 这就解释了使用未加催化剂的焦炭的 DC-SOFC 不如使用生物质碳的电池性能高, 而在焦炭上负载 Fe 催化剂使电池性能得到显著提高.

肖杰博士等研究了采自云南省宣威市的褐煤用于 DC-SOFC 的性能, 他们直接采用原煤作 DC-SOFC 的燃料, 在 850°C 的工作温度下, 得到了 $\sim 211 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的输出. 将该褐煤通过高温热裂解制成焦炭, 使电池的性能略有提高 ($\sim 221 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$),

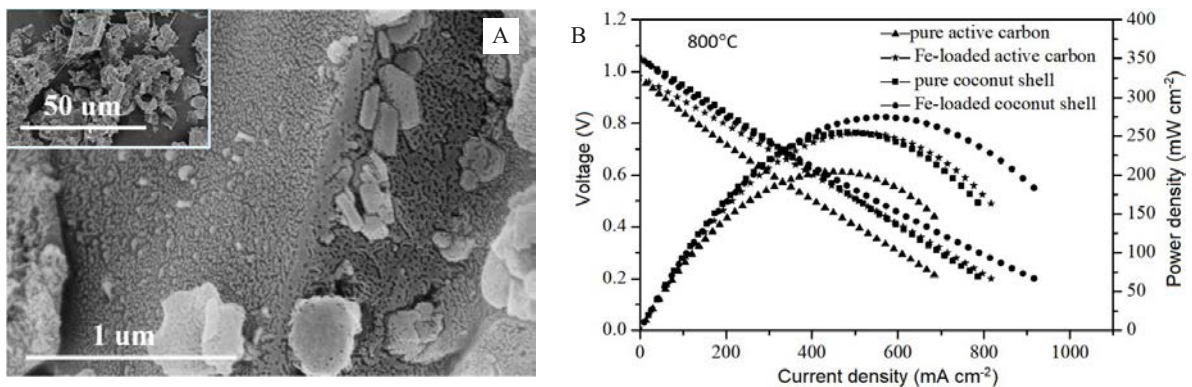


图 15 椰壳炭的微观结构(A)及使用椰壳炭和活性炭为燃料的 DC-SOFC 在 800°C 的输出性能比较(B)^[67]

Fig. 15 Microstructure of biochar derived from coconut shell (A) and performance comparison for DC-SOFC operated with coconut shell char and activated carbon (B)^[67]

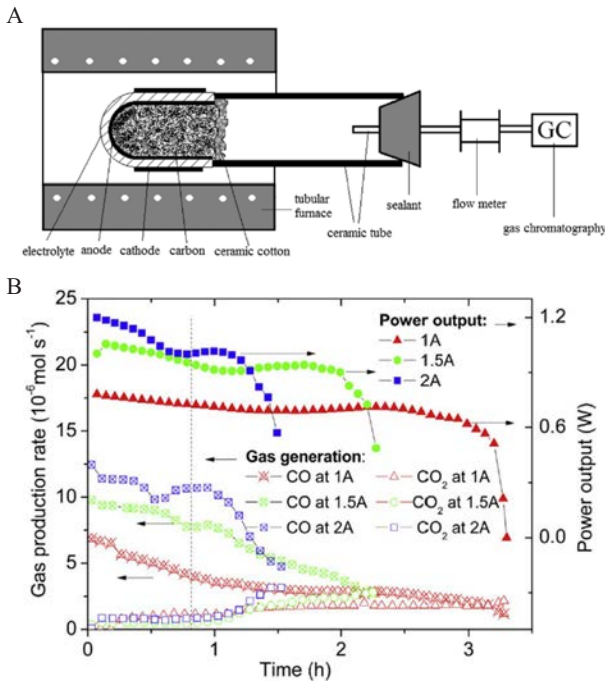


图 16 DC-SOFC 用于气电联产的测试装置(A)和在不同的运行电流下得到的电功率输出与气体产物情况(B)^[70]

Fig. 16 A DC-SOFC set for gas-electricity cogeneration (A) and output power and produced gas composition at different operating currents and 800 °C (B)^[70]

该电池内盛 0.5 g 褐煤焦炭燃料, 以 0.1 A 的恒定电流放电 ~ 13.7 h, 燃料利用率约 30.7%^[69].

2.5 DC-SOFC 在气电联产方面的应用

CO 是一种重要的化工原料, 图 1 表明, 在高温时过量的碳跟氧的平衡产物是 CO, 对 DC-SOFC 的动力学过程初步探讨结果也表明, 如果碳燃料上发生的逆向 Boudouard 反应的速率明显大于 DC-SOFC 阳极上 CO 的电化学氧化反应, 那么 DC-SOFC 运行过程中的主要产物气体就是 CO, 这样, 通过 DC-SOFC 就可以实现 CO 气体和电的气电联产. 据此, 作者对 DC-SOFC 的气电联产性质进行了初步研究^[70].

如图 16(A)所示, 作者采用浸渍法制备了 YSZ 电解质管, 厚度 ~160 μm , 阳极材料为 Ag-GDC (质量比为 7:3), 阴极材料是 LSM-YSZ (质量比为 6:4), 电池的有效面积为 3.5 cm^2 , 内部盛放 1 g 担载 5wt.% Fe 催化剂的活性炭燃料. 将此电池封接在一陶瓷管上, 并外接检测电池尾气的气相色谱仪 (GC). 将电池置于一管式电炉中已获得工作温

度环境. 图 16(B)所示为电池在 800 °C 工作温度下、以 1 A、1.5 A 和 2 A 的恒定电流运行时所测得的输出功率及 CO 和 CO₂ 产生速率随电池运行时间的变化情况. 可见, 电池的输出功率和 CO 产率均随运行时间的增加而下降, 因为电池中的碳燃料随着运行时间被逐渐消耗, 导致可供逆向 Boudouard 反应的活性点变少, 从而产生 CO 的速率变慢, 电池电压下降, 功率变低. 同时, CO₂ 的产率却随着时间略有增加, 这跟前面的动力学分析结果是一致的, 因为逆向 Boudouard 反应是消耗 CO₂ 的反应, 其速率变慢了, CO₂ 的产率就增加了. 从图中还可以看出, 所有气体的产率都随着运行电流的增加而增加, 特别是在电池运行的初期, 大电流下 CO 的产率远远大于 CO₂ 的产率. 当然, 这里需要说明的是, 这个初步的实验是基于在电池中固定的有限碳燃料, 在实际的应用中, 可采用流化床设计, 就能够消除输出功率和气体产率随时间的变化.

作者还采用两节串联的管式 DC-SOFC 做了气电联产实验, 如图 17(A)所示, 这两节串联的电池组的有效面积为 8 cm^2 , 内部盛放 1.4 g 担载

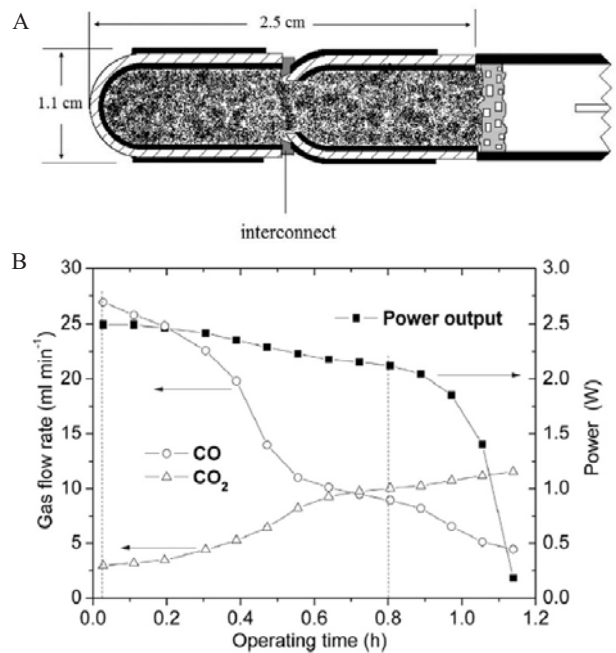


图 17 两节串联的管式 DC-SOFC 示意图(A)及其在 800 °C 时的电功率输出和产物气体情况(B)^[70]

Fig. 17 A schematic illustration of a tubular 2-cell-stack DC-SOFC (A) and its output power and produced gas composition at 800 °C (B)^[70]

5wt.%的 Fe 催化剂的活性炭燃料。图 17(B)所示为该电池组在 800 °C 的工作温度下以 2 A 的恒定电流密度运行时输出功率及 CO 和 CO₂ 的产生速率随时间的变化,可见,起始时,其输出功率达到 2.5 W,同时 CO 的产生速率达到 27 mL·min⁻¹。

3 结论及展望

直接碳固体氧化物燃料电池可高效地将碳所蕴含的化学能直接而连续地转换成电能,由于碳的能量密度高、安全性好,DC-SOFC 有望在便携式电源、备用电源和小型发电站等领域得到应用。DC-SOFC 的碳燃料来源广泛,可发展成为一种高效清洁煤发电技术。同时,DC-SOFC 也可能为广大的农村或偏远地区有效地使用生物质发电提供一个技术途径,因为大量的生物质碳是 DC-SOFC 的高质量燃料,特别是来源于某些富含天然逆向 Boudouard 反应催化剂的植物的生物质碳,活性高、成本低、对环境的影响小。此外,DC-SOFC 还是一种潜在的高效气电联产技术。

为进一步推进 DC-SOFC 的实用化进程,需要加强以下几个方面的工作:1)在现有 DC-SOFC 单电池和电池组的基础上进行放大,解决其工程化方面的问题;2)加强碳燃料的研究,包括来源、成分、加工等,解决其大规模生产问题;3)解决碳燃料的连续供应和残渣的去除问题。

参考文献(References):

- [1] Birol F. World Energy Outlook 2018. IEA (International Energy Agency)[EB/OL]. Paris, 2018. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>.
- [2] Chen S(陈硕), Chen T(陈婷). Air pollution and public health: Evidence from sulfur dioxide emission of coal-fired power station in China[J]. Economic Research Journal(经济研究), 2014, 49(8): 158-169.
- [3] Zou C N(邹才能), Zhao Q(赵群), Zhang G S(张国生), et al. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era[J]. Natural Gas Industry(天然气工业), 2016, 36(1): 1-10.
- [4] Dicks A L. The role of carbon in fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 128-141.
- [5] Carlson E J. Program on technology innovation: systems assessment of direct carbon fuel cells technology. EPRI report[R]. Palo Alto: EPRI 2006. CA 1013362.
- [6] Cao D X, Sun Y, Wang G L. Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 250-257.
- [7] Rady A C, Giddey S, Badwal S P S, et al. Review of fuels for direct carbon fuel cells[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(3): 1471-1488.
- [8] Giddey S, Badwal S P S, Kulkarni A, et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(3): 360-399.
- [9] Gür T M. Critical review of carbon conversion in "carbon fuel cells"[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(8): 6179-6206.
- [10] Cao T Y, Huang K, Shi Y X. Recent advances in high-temperature carbon-air fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(2): 460-490.
- [11] Zhong Y J, Su C, Cai R, et al. Process investigation of a solid carbon-fueled solid oxide fuel cell integrated with a CO₂ permeating membrane and a sintering-resistant reverse Boudouard reaction catalyst[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(3): 1841-1848.
- [12] Kacprzak A, Kobylecki R, Bis Z. Influence of temperature and composition of NaOH-KOH and NaOH-LiOH electrolytes on the performance of a direct carbon fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 409-414.
- [13] Guo L, Calo J M, Kearney C, et al. The anodic reaction zone and performance of different carbonaceous fuels in a batch molten hydroxide direct carbon fuel cell[J]. Applied Energy, 2014, 129: 32-38.
- [14] Zecevic S, Patton E M, Parhami P. Carbon-air fuel cell without a reforming process[J]. Carbon, 2004, 42(10): 1983-1993.
- [15] Cooper J F, Selman R. Electrochemical oxidation of carbon for electric power generation: a review[J]. ECS Transactions, 2009, 19(14): 15-25.
- [16] Jia L J, Tian Y, Liu Q H, et al. A direct carbon fuel cell with(molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(17): 5581-5586.
- [17] Elleuch A, Yu J S, Boussetta A, et al. Electrochemical oxidation of graphite in an intermediate temperature direct carbon fuel cell based on two-phases electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(20): 8514-8523.
- [18] Liu J, Zhou M Y, Zhang Y P, et al. Electrochemical oxidation of carbon at high temperature: principles and applications[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4107-4117.
- [19] Nabae Y, Pointon K D, Irvine J T S. Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(1): 148-155.
- [20] Jayakumar A, Küngas R, Roy S, et al. A direct carbon fuel cell with a molten antimony anode[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 4133-4137.

- [21] Xu X Y, Zhou W, Liang F L, et al. A comparative study of different carbon fuels in an electrolyte-supported hybrid direct carbon fuel cell[J]. *Applied Energy*, 2013, 108: 402-409.
- [22] Hao W B, He X J, Mi Y L. Achieving high performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source[J]. *Applied Energy*, 2014, 135: 174-181.
- [23] Elleuch A, Halouani K, Li Y D. Investigation of chemical and electrochemical reactions mechanisms in a direct carbon fuel cell using olive wood charcoal as sustainable fuel[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 350-361.
- [24] Yu J S, Zhao Y C, Li Y D. Utilization of corn cob biochar in a direct carbon fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 312-317.
- [25] Jain S L, Lakeman J B, Pointon K D, et al. Electrochemical performance of a hybrid direct carbon fuel cell powered by pyrolysed MDF[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(6): 687-693.
- [26] Jiang C R, Ma J J, Bonaccorso A D, et al. Demonstration of high power, direct conversion of waste-derived carbon in a hybrid direct carbon fuel cell[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(5): 6973-6980.
- [27] Ahn S Y, Eom S Y, Rhie Y H, et al. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell(DCFC) system[J]. *Applied Energy*, 2013, 105: 207-216.
- [28] Li S W, Lee A C, Mitchell R E, et al. Direct carbon conversion in a helium fluidized bed fuel cell[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27/32): 1549-1552.
- [29] Wu Y Z, Su C, Zhang C M, et al. A new carbon fuel cell with high power output by integrating with *in situ* catalytic reverse Boudouard reaction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1265-1268.
- [30] Nakagawa N, Ishida M. Performance of an internal direct oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988, 27(7): 1181-1185.
- [31] Tang Y B, Liu J. Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11188-11193.
- [32] Xie Y M, Tang Y B, Liu J. A verification of the reaction mechanism of direct carbon solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17 (1): 121-127.
- [33] Cai W Z, Liu J, Xie Y M, et al. An investigation on the kinetics of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(8): 2207-2216.
- [34] Xu H R, Chen B, Liu J, et al. Modeling of direct carbon solid oxide fuel cell for CO and electricity cogeneration [J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 353-362.
- [35] Gür T M, Huggins R A. Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell[J]. *Journal of The Electrochemistry Society*, 1992, 139(10): L95-L97.
- [36] Tang Y B, Liu J, Sui J. A novel direct carbon solid oxide fuel cell[J]. *ECS Transactions*, 2009, 25(2): 1109-1114.
- [37] Tang Y B, Liu J. Fueling solid oxide fuel cells with activated carbon[J]. *Acta Physico - Chimica Sinica*, 2010, 26(5): 1191-1194.
- [38] Liu J(刘江), Tang Y B(唐玉宝), Sui J(隋静). A direct carbon solid oxide fuel cell: Chinese Patent, ZL200910192848.8[P]. December 28, 2011.
- [39] 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[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(33): 21167-21176.
- [40] Xie Y M, Tang Y B, Liu J. An Al₂O₃-doped YSZ electrolyte-supporting solid oxide fuel cells fabricated by dip-coating and its direct operation on carbon fuel[J]. *ECS Transactions*, 2013, 57(1): 3039-3048.
- [41] Zhang L, Xiao J, Xie Y M, et al. Behavior of strontium- and magnesium-doped gallate electrolyte in direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 272-277.
- [42] Bai Y H, Liu Y, Tang Y B, et al. Direct carbon solid oxide fuel cell - a potential high performance battery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(15): 9189-9194.
- [43] 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[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(21): 9048-9058.
- [44] Xiao J, Han D, Yu F Y, et al. Characterization of symmetrical SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-δ} electrodes in direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 939-945.
- [45] Liu J(刘江). Cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cell/stack: Chinese Patent, ZL200510101483.3 [P]. November 7, 2007.
- [46] Timurkutluk B, Timurkutluk C, Mat M D, et al. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56: 1101-1121.
- [47] Sui J, Liu J. An electrolyte-supported SOFC stack fabricated by slip casting technique[J]. *ECS Transactions*, 2007, 7

- (1): 633-637.
- [48] Sui J, Liu J. Slip-cast $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ cone-shaped SOFC[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(4): 1335-1337.
- [49] Zhang Y H, Liu J, Yin J, et al. Fabrication and performance of cone-shaped segmented-in-series solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, 5(6): 568-573.
- [50] Bai Y H, Liu J, Gao H B, et al. Dip-coating technique in fabrication of cone-shaped anode-supported solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 554-557.
- [51] 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[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(17): 7311-7315.
- [52] Ding J, Liu J. A novel design and performance of cone-shaped tubular anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(2): 769-773.
- [53] Xiao J, Liu J, Ding J. Electrochemical performance of cone-shaped tubular anode supported solid oxide fuel cells fabricated by low-pressure injection moulding technique[J]. *ECS Transactions*, 2011, 35(1): 609-614.
- [54] Wang H D, Liu J. Effect of anode structure on performance of cone-shaped solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(5): 4339-4345.
- [55] 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[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 921-925.
- [56] Bai Y H, Wang C L, Ding J, et al. Direct operation of cone-shaped anode-supported segmented-in-series solid oxide fuel cell stack with methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(12): 3882-3886.
- [57] Liu Y, Bai Y H, Liu J. Carbon monoxide fueled cone-shaped tubular solid oxide fuel cell with $(\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}-5\% \text{MgO})/\text{YSZ}$ anode(vol 160, F13, 2013)[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(4): X5-X5.
- [58] Wang X Q(王晓强), Liu J(刘江), Xie Y M(谢永敏), et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell stack for portable applications[J]. *Acta Physico - Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2017, 33(8): 1614-1620.
- [59] Liu J(刘江), Zhang L(张莉), Liu Y(刘燕), et al. A solid oxide fuel cell stack based on a single piece of electrolyte plate: Chinese Patent, ZL201420173772.0[P]. October 8, 2014.
- [60] Wang W, Liu Z J, Zhang Y P, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell stack on a single electrolyte plate fabricated by tape casting technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 794: 294-302.
- [61] 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[J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 1232-1241.
- [62] Risnes H, Fjellerup J, Henriksen U, et al. Calcium addition in straw gasification[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 641-651.
- [63] Quyn D M, Hayashi J, Li C Z. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the gasification of a victorian brown coal in CO_2 [J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(12/13): 1241-1251.
- [64] Zhou Q, Cai W Z, Zhang Y P, et al. Electricity generation from corn cob char through a direct carbon solid oxide fuel cell[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 91: 250-258.
- [65] Cai W Z, Liu J, Liu P P, et al. A direct carbon solid oxide fuel cell fueled with char from wheat straw, *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(7): 2468-2477.
- [66] 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[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 121: 56-63.
- [67] Qiu Q Y(丘倩媛), Chen Q Y(陈倩阳), Liu Z J(刘志军), et al. Biochar derived from coconut as fuel for the direct carbon solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 2019, 47(3): 352-360.
- [68] Xie Y M(谢永敏), Li J L(李江霖), Hou J X(侯金醒), et al. Direct use of coke in a solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 2018, 46(10): 1168-1174.
- [69] Wu H, Xiao J, Zeng X Y, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell — a green pathway for brown coal utilization[J]. *Applied Energy*, 2019, 248: 679-687.
- [70] Xie Y M, Xiao J, Liu D D, et al. Electrolysis of carbon dioxide in a solid oxide electrolyzer with silver-gadolinium-doped ceria cathode[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(4): F397-F402.

Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells

LIU Jiang*, YAN Xiao-min

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

Abstract: Carbon is richly reserved in coal, biomasses, and many other nature resources. It is usually used as an energy source through oxygen oxidation reaction. The oxidation is generally realized through combustion which causes serious air pollution. Besides, the conversion efficiency of generating electricity through the combustion process is limited by Carnot efficiency. A direct carbon solid oxide fuel cell (DC-SOFC) is a solid oxide fuel cell (SOFC) directly operated with solid carbon as the fuel. It can convert the chemical energy of carbon into electricity with high efficiency. The concentration of produced CO₂ from a DC-SOFC is so high that enables easy capture and segregation of CO₂. Here we systematically introduce the configuration, reaction process, research and development status, and prospects of DC-SOFC. Especially, we give a comprehensive review concerning research progress in DC-SOFC, including development and fabrication of single cells and stacks, DC-SOFC operating with biomass char and coal as the fuel, and gas-electricity cogeneration using DC-SOFC.

Key words: direct carbon solid oxide fuel cell; electrochemical oxidation; Boudouard reaction; biomass char; coal; gas-electricity cogeneration