

生物质气固体氧化物燃料电池稳定性研究

材物2101班：徐剑 指导教师：李凯 论文类型：毕业论文

摘要：固体氧化物燃料电池是一种将燃料中的化学能转换为电能的绿色能源转化装置，具有清洁、高效、燃料适应性强等特点。SOFC在使用生物质气作为燃料时，其中的含碳气体容易引发电池阳极积碳，导致性能和稳定性的下降。鉴于此，开发新型催化剂，对生物质气中的含碳气体进行催化重整十分必要。

本文通过在泡沫镍集流体上原位合成NiW-CeO₂催化剂，构筑整体式重整反应器，使阳极泡沫镍在起到集流的同时，可以实现生物质气的重整催化，提高SOFC在生物质气燃料中的稳定性能。实验对比了含有重整反应器和空白电池的电化学性能，结果表明，相比空白电池，含有重整反应器的电池在600°C、650°C、700°C和750°C下的最大功率密度分别提高了15.2%、13.3%、13.8%和9.0%。长期稳定性测试结果可知，含有重整反应器的电池电压持续衰减418 h后才开始迅速下降，其衰减速率仅为空白电池的50%，具有优异的稳定性能。由于生物质气重整后的组分比例常受反应条件的影响，因此使用COMSOL建立数值模型，研究组分波动对其内部反应的影响。模拟结果表明，随着H₂/CO比例升高，燃料在流道前段被快速消耗，流道后段反应强度降低，流速梯度变化减小，导致浓差极化加剧，功率峰值逐渐下降。

关键词：SOFC；生物质气；整体式重整反应器；COMSOL；长期稳定性

1 研究背景

能源的可持续发展是人类社会进步的重要保障，而传统低效的燃料技术过度消耗了大量不可再生资源，导致全球气候变化的加剧和传统能源的逐渐枯竭，能源转型已成为全球共识。近年来，中国政府高度重视能源转型和可持续发展，明确提出“碳达峰、碳中和”目标，推动新型能源结构的大力发展。国家能源局在《2025年能源工作指导意见》中提出非化石能源发电装机占比提高到60%，非化石能源在能源消费总量中占比提高到20%。这一目标展现了中国不断深化绿色低碳转型，培育发展壮大新能源产业的决心。探索新的能源结构并挖掘潜在的可再生能源，已成为未来发展的必然趋势。

生物质气是生物质高温厌氧分解产生的含氢气、一氧化碳、甲烷等的可再生能源，生物质气杂质多、热值低，传统燃烧发电效率低且污染大，因此开发高效清洁的生物质能发电系统至关重要。燃料电池作为高效绿色能源技术，按电解质分为多种类型，其中固体氧化物燃料电池（SOFC）凭借纯固态、高效率、燃料灵活性等优势，能量转化效率高达65%，极具应用前景。生物质气化条件特殊，而SOFC燃料适应性强，二者结合可高效利用生物质能，拓展SOFC应用领域。目前，SOFC是唯一

可直接使用生物质气的电池，随着技术优化，其在生物质能利用中的前景将更广阔，有望在全球能源消耗中占比提升，助力可持续发展和能源转型。

2 发展现状

2019年，哈尔滨工业大学吴晓燕等采用 MnFe_2O_4 作阻挡层，在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下以生物质气为燃料进行电池性能测试。研究表明，Ni-YSZ阳极上添加 MnFe_2O_4 阻挡层后，电池的放电性能有所下降，但其抗积碳性能显著提高，且在浆料中添加16%石墨的阻挡层效果最佳。2020年，Bochentyne等采用反向微乳液法制备了Pr和Sm共掺杂的 CeO_2 化合物，并将其用作直接生物气供给的SOFC阳极催化层。测试结果表明，Pr、Sm共掺杂的 CeO_2 作为催化层的单电池出现轻微积碳，与单掺Pr或Sm的 CeO_2 相比，电池稳定性显著提升。2020年，清华大学吕泽伟等采用 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ （GDC）浸渍和Ni-GDC重整催化层两种方法对传统的SOFC阳极YSZ进行改性，并在增湿 H_2 和模拟沼气条件下，对修饰电池和裸电池进行了对比研究。结果表明，当 CO_2/CH_4 比值为0.5-1.5时，GDC渗透会导致电池性能下降，而Ni-GDC催化层修饰的电池在模拟沼气时尽管催化层中会发生积碳现象，但整体电池性能和稳定性比裸电池和GDC渗透修饰的电池更加优越。2023年，Troskialina等在 750°C 下使用沼气作燃料对Sn掺杂的Ni/YSZ和未掺杂的Ni/YSZ阳极进行测试。结果表明，SOFC的电化学性能对Sn的掺杂量十分敏感，掺0.38 wt% Sn/Ni的Sn-Ni/YSZ阳极表现最佳，但长期（150小时）测试中出现了逐渐降解现象。2025年，天津理工大学邵宇晴等以纽扣SOFC为对象，研究不同 N_2/H_2 值的混合气为燃料下的阳极组织和电池性能变化情况。结果表明，随着 N_2/H_2 值的增加，燃料 H_2 中浓度被稀释，阳极三相界面表面积下降进而导致电池电压降低、浓差极化电阻增加以及Ni颗粒粗化，最终使电池性能退化。

近年来，国内外以生物质气为燃料的SOFC技术发展迅速，通过添加阻挡层、掺杂元素、改变催化层等多种材料改性方法在提升电池性能和抗积碳能力，但SOFC工作过程中仍然存在积碳问题，导致电池性能退化，严重制约了SOFC的长期稳定性和商业化应用前景。鉴于此，开发新型催化剂，对生物质气中的含碳气体进行催化重整十分必要。

3 相关分析

3.1 催化剂性能分析

本研究采用溶胶凝胶法制备了NiW-CeO₂（NWC）和Ni-CeO₂（NC）两种催化剂。XRD分析显示，烧结态NC催化剂主要包含NiO和CeO₂两相，还原后转变为Ni和CeO₂；而NWC催化剂烧结态含有WNiO₄和CeO₂两相，还原后生成Ni₄W、W和CeO₂三个物相，其中Ni₄W等金属相增强了对反应物的吸附与活化能力。SEM图像发现，还原后的NWC催化剂呈多孔结构，颗粒堆积更密集，孔洞更明显，且Ni和W元素分布均匀，

活性组分更分散，活性位点更多。BET测试结果显示，NWC催化剂比表面积达 $184.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，远高于NC催化剂的 $92.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，表明NWC催化剂与生物质气接触面积更大，能提供更多的活性位点。图3.1中燃料尾气的组分和浓度直接验证了NWC催化剂在催化重整效果和稳定性方面均优于NC催化剂。

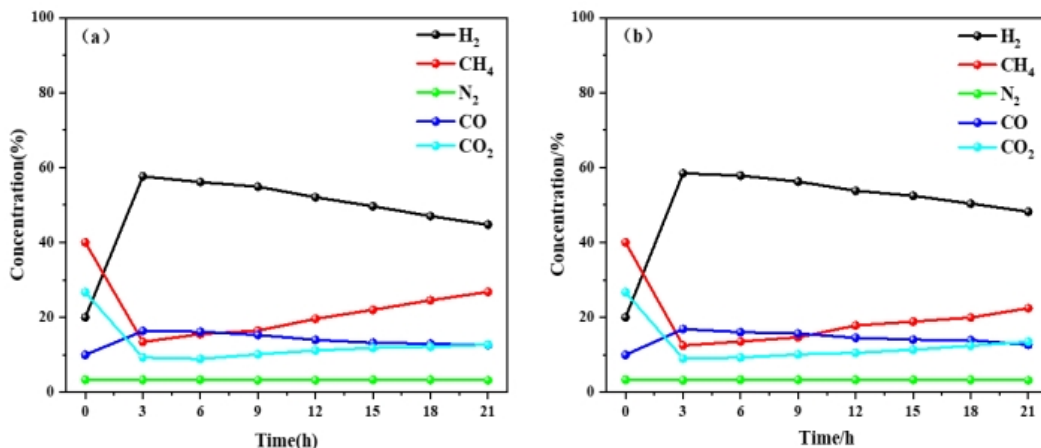


图3.1 NWC催化剂 (a) NC催化剂 (b) 对模拟生物质气催化重整后的尾气含量图

3.2 生物质气SOFC电化学性能测试

将性能更优的NiW-CeO₂催化剂原位负载于泡沫镍集流体，构建整体式重整反应器，并应用于SOFC阳极。电化学性能测试表明，与空白电池相比，含重整反应器的电池在600~750 °C下的最大功率密度分别提升了15.2%、13.3%、13.8%和9.0%，且电池开路电压在对应温度下也有所增加，表明催化层的存在有效促进了甲烷的催化重整反应，提高了燃料利用率。阻抗谱分析显示，含重整反应器的电池欧姆阻抗略高于空白电池，而极化阻抗明显低于空白电池，归因于重整反应器加快了生物质气的催化重整，使更多H₂和CO参与电化学反应。图3.2是两种电池的恒电流稳定性测试结果，从图中可知，含重整反应器的电池在750 °C、600 mA·cm⁻²条件下持续放电418 h后电压才迅速下降，衰减速率仅为空白电池的50%，证明含重整反应器的电池具有更高的稳定性。

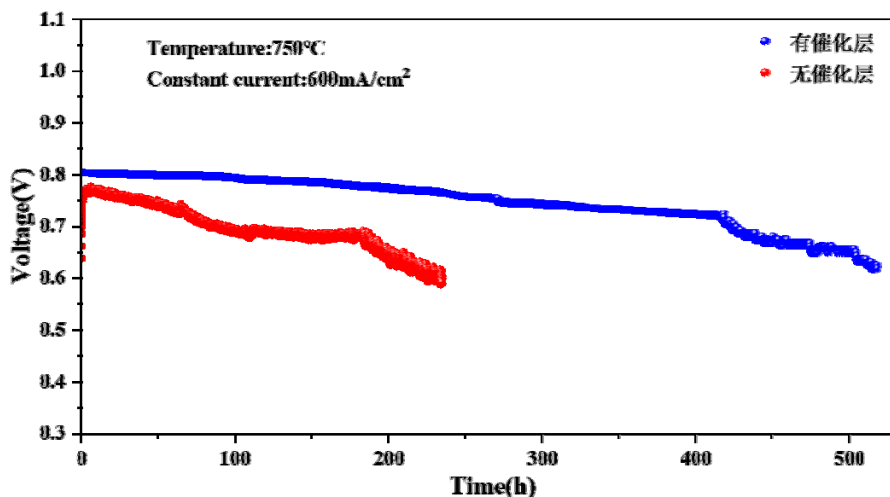


图 3.2 Ni-YSZ 空白电池和 NiW-CeO₂/Ni-YSZ 电池的恒电流稳定性测试

3.3 组分比例波动对电池性能研究

在生物质气催化重整过程中，由于反应条件的差异，重整反应产物中的CO和H₂的比例会发生波动。因此，本文利用COMSOL软件模拟燃料原始组分中不同H₂/CO比例（1:1至4:1）对SOFC的影响。结果表明，随着H₂/CO比值升高，燃料在流道前段的浓度下降速度加快，H₂、CO和CO₂的出入口浓度差减小。这是因为H₂分子更小、扩散速率更快，优先在流道前段快速扩散至阳极三相界面并发生反应，导致燃料在流道前段迅速消耗，后段反应趋缓。速度场分布显示，随着H₂/CO比值提高，阳极气体流速在流道中的变化梯度减小，原因在于H₂的快速反应消耗降低了后段反应的强度。极化曲线和功率曲线分析表明，H₂/CO比例增加时，SOFC的功率峰值逐渐下降，这是由于H₂占比增加导致流道后段反应物浓度降低，浓差极化现象加剧，限制了电池输出功率的提升。

4 研究结论

本课题通过对比实验筛选出性能优异的NiW-CeO₂催化剂，然后在泡沫镍集流体上原位合成NiW-CeO₂催化剂，构筑整体式重整反应器，研究其对生物质气SOFC稳定性的影响。同时，生物质气催化重整时由于反应条件的不同，气体组分比例会发生波动，本文通过COMSOL搭建SOFC三维模型，模拟不同H₂/CO比例下的电池反应情况，探究其内在规律。实验表明，NiW-CeO₂催化剂性能优于Ni-CeO₂催化剂，具有更高的催化活性和稳定性。泡沫镍基整体式重整反应器与单电池结合后，显著提升了电池的电化学性能和稳定性，衰减速率仅为空白电池的50%。COMSOL模拟显示，H₂/CO比例升高会导致燃料在流道前段快速消耗，形成浓度断层，从而限制了电池输出功率的提升，降低了功率峰值。