

# 直接碳固体氧化物燃料电池研究进展

李晓艳<sup>1</sup>, 付云枫<sup>1</sup>, 陈宋璇<sup>1</sup>, 杜国山<sup>1</sup>, 李星<sup>2</sup>

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

**[摘要]** 直接碳固体氧化物燃料电池是一种输出效率高、结构简单和燃料利用率高的能量转化装置。虽然直接碳固体氧化物燃料电池的发展历史悠久,但是研究深入程度较低。本文系统地介绍了直接碳固体氧化物燃料电池的工作原理、热效应、结构类型,并着重综述了有关直接碳固体氧化物燃料电池在碳燃料和阳极材料方面的国内外研究进展,分析了电池的优缺点,以及相关的文献专利,展望了 DC-SOFC 的未来发展趋势。

**[关键词]** 生物质碳; 煤炭; 热效应; 碳燃料; 阳极材料; 电池结构

**[中图分类号]** TM911.4; O613.71 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0010-08

**DOI:**10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.002

## 0 前言

目前,煤炭约占世界一次能源消费的 30%,占全球电力生产能源消耗的 40% 以上,在可预见的未来,煤炭仍将是世界能源组合中的主要能源。然而,传统燃煤发电转换效率低,且煤炭的燃烧排放大量温室气体,会加速全球气候变化。煤炭作为不可再生能源,储藏量有限,而人类对能源的需求却在不断增加。因此,开发一种清洁、高效的发电技术或装置迫在眉睫。

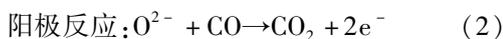
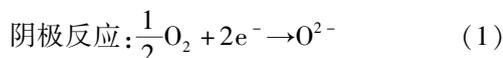
燃料电池是一种将燃料中的化学能转换成电能的新型发电装置,被世界公认为 21 世纪的革命性绿色能源装置。在多种燃料电池中,固体氧化物燃料电池(SOFC)具有发电效率高、不需要贵金属催化剂、燃料适用范围广等优点,在分布式电站、增程式电源、热电联供等领域有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。其中,直接碳固体氧化物燃料电池(DC-SOFC)是一种

直接以固体碳为燃料的全固态结构的电化学发电装置。近些年来,因其具有碳燃料来源广泛(既可以是煤和石油焦,又可以是秸秆、草和谷壳等生物质)、不需要气体装置、管理方便、成本低以及易于捕集或封存二氧化碳等突出优势<sup>[2-3]</sup>,引起了国内外研究者的广泛关注,有望成为未来热门的高效碳发电技术。本文主要综述了 DC-SOFC 的工作原理、电池结构类型、碳燃料种类以及电池的优缺点等,分析了国内外相关的研究现状和近年来文献专利情况,并讨论了 DC-SOFC 未来发展面临的问题和挑战。

## 1 DC-SOFC 简介

### 1.1 工作原理

DC-SOFC 是一种以固体碳为燃料直接运行的固体氧化物燃料电池。1988 年, Nakagawa 和 Ishida 开发了一种全固态的 DC-SOFC,该电池采用多孔 Pt 作为阴极和阳极,以 YSZ 作为电解质,以木炭为燃料<sup>[4]</sup>,在温度 800 °C 和 1 000 °C 下,单电池最大的功率密度分别为 3.3 mW/cm<sup>2</sup>、34 mW/cm<sup>2</sup>,这表明了 DC-SOFC 电池的可行性,其工作原理如图 1 所示。在 DC-SOFC 的正常运转中,首先空气中的 O<sub>2</sub> 被吸附到阴极上,然后 O<sub>2</sub> 在多孔阴极上接受电子被还原成 O<sup>2-</sup>;随后, O<sup>2-</sup> 通过电解质到达阳极与 CO 发生反应,产生 CO<sub>2</sub> 并释放电子。



**[收稿日期]** 2024-08-15

**[基金项目]** 中国五矿科创基金项目(2023KC10)。

**[作者简介]** 李晓艳(1989—),女,内蒙古呼和浩特人,博士,高级工程师,从事新能源材料领域技术研发工作。

**[通信作者]** 杜国山(1980—),男,辽宁沈阳人,硕士,教授级高级工程师,主要从事稀有金属研究及设计工作。

**[引用格式]** 李晓艳,付云枫,陈宋璇,等.直接碳固体氧化物燃料电池研究进展[J].绿色矿冶,2025,41(2):10-17.

LI Xiaoyan, FU Yunfeng, CHEN Songxuan, et al. Research progress in direct carbon solid oxide fuel cells [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 10-17.

由此产生的  $\text{CO}_2$  会扩散到碳燃料的表面,从而发生逆向 Boudouard 反应,产生更多的  $\text{CO}$ 。



部分的  $\text{CO}$  会扩散到阳极的三相界面 (TPB) 再次发生反应。式(2)和式(3)循环进行,解决了固体碳的传质问题,从而就能很好地通过消耗碳燃料来持续发电。

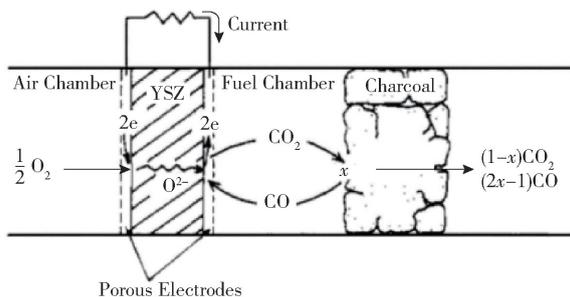


图1 DC-SOFC 原理示意图

此外,电池的输出性能与碳燃料和阳极之间的距离成负相关。要想获得良好的电池输出性能,碳燃料与阳极之间的距离需要控制在 5 mm 以内<sup>[5]</sup>。同时,电池反应产生的气体与式(2)和(3)的相对速率密切相关,可通过改变工作电流进行控制<sup>[6]</sup>,只有二者反应速率匹配,才能保证电池稳定运行。

## 1.2 热效应分析

SOFC 的高工作温度 (750 ~ 1 000 °C)、电池阳极腔内高度耦合的电化学氧化反应和碳燃料处的逆 Boudouard 反应,导致目前有关 DC-SOFC 热效应的研究少之甚少。Xu 等<sup>[7]</sup> 建立了一个多物理模型来研究操作和结构参数对管状 DC-SOFC 热行为的影响,发现 DC-SOFC 的性能在很大程度上取决于运行参数,且 DC-SOFC 中的温度场高度不均匀,阳极过程对电池中的温度变化贡献最大;此外,碳燃料和阳极之间的较小距离有利于改善 DC-SOFC 中的温度均匀性。Zhou 等<sup>[8]</sup> 选择碳室和阳极之间的距离作为参数来表征  $\text{CO}-\text{CO}_2$  的逆扩散对电池性能的影响,研究表明电池的输出性能随着阳极和碳室之间距离的增加而降低。因此,如何提高 Boudouard 反应速率而不显著提高 DC-SOFC 的温度对于发展高性能和高耐久性的 DC-SOFC 来说至关重要。韩振<sup>[9]</sup> 建立了二维管式 DC-SOFC 多物理场耦合数值模型,证明了阳极碳室内置导热棒有助于碳室维持较高的局域温度,可提高碳室最低温度,加

速 Boudouard 反应,从而提高电池性能,此外,导热棒的使用可使 DC-SOFC 获得更均匀的温度分布,有利于延长 DC-SOFC 的寿命。该设计的提出对于改善 DC-SOFC 性能和耐久性提供了一个新的思路。

## 1.3 电池结构类型

目前常见的直接碳固体氧化物燃料电池结构主要有平板式、管式和锥形结构。有关直接碳固体氧化物燃料电池的研究,如阳极优化研究等,大多采用平板式结构。

Wang 等<sup>[10]</sup> 在单一的 YSZ 电解质板上制备了四电池串联的平板式固体氧化物燃料电池,具体如图 2 所示。研究中采用质量分数 5% 的载铁活性炭为燃料,在温度 820 °C 下电池的开路电压为 3.82 V,输出功率为 2.2 W;在温度 800 °C 下,该电池以 200 mA 的恒定电流在超过 3 V 的放电平台上可持续放电 10.5 h。该研究表明了开发用于便携式或分散式电源的直接碳固体氧化物燃料电池的可行性。

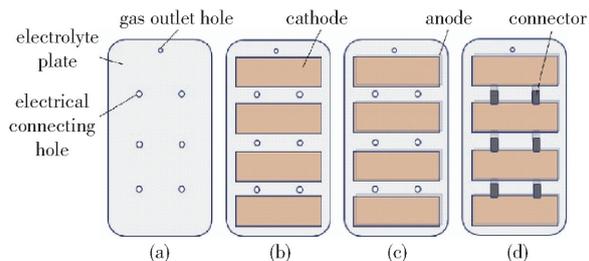


图2 平板式串联电池示意图

管式结构由板式结构演变而来,其密封更加简单,需要密封的区域面积更小。Liu 等<sup>[11]</sup> 在传统的阳极支撑管状固体氧化物燃料电池的基础上,成功制备了由  $\text{NiO}-\text{YSZ}$  阳极支撑管、 $\text{NiO}-\text{ScSZ}$  阳极功能层、 $\text{ScSZ}$  电解质膜和  $\text{LSM}-\text{ScSZ}$  阴极组成的直接碳燃料电池,具体如图 3 所示。以炭黑为燃料,以氧气为氧化剂,对 DC-SOFC 进行了初步检测。该电池在温度 850 °C、800 °C 和 750 °C 下的最大功率密度分别为  $104 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、 $75 \text{ mW}/\text{cm}^2$  和  $47 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。这些结果证明了在管状固体氧化物燃料电池中可以直接将碳转化为电能的可行性。

锥式结构从管式结构发展演变而来。Bai 等<sup>[12]</sup> 将三个相同的锥式结构串联组成一个电池堆(图 4),并在不同的电流下运行。在温度 850 °C 时,该电池堆的最大功率密度为  $465 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,体积功率密度为  $710 \text{ mW}/\text{cm}^3$ 。在此实验结果的基础上认为 DC-SOFC 具有发展为高性能电池的潜力。

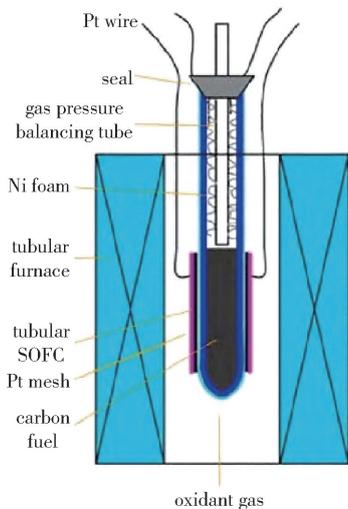


图3 管式结构 DCFC

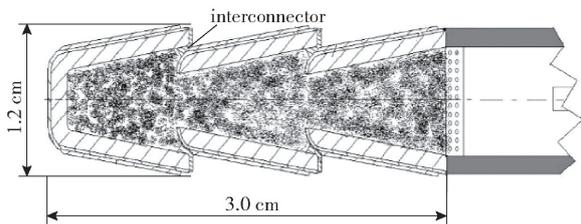


图4 锥形结构 DC-SOFC

## 2 国内外研究进展

DC-SOFC 在 1988 年就被日本学者首次制备,但在以后的很长一段时间中,因碳燃料流动性差、电化学反应涉及多电子转移、动力学路径多等问题一直没有得到太多的关注。近些年,随着“双碳”目标的提出以及 SOFC 电池技术的迅猛发展,DC-SOFC 也越来越受到关注。尽管如此,DC-SOFC 目前仍然处于实验室研究阶段,距离投入实际运行和商业应用还有一段距离。

目前,有关 DC-SOFC 的研究主要集中于固体碳燃料源和阳极材料性能的优化研究。

### 2.1 DC-SOFC 碳燃料

DC-SOFC 的碳燃料主要分为煤炭燃料和生物质碳燃料。煤炭是一种深埋在地底下的植物遗体经过一系列漫长而复杂的物理和化学反应后形成的不可再生的固体可燃性矿物,具有体积能量密度高、便于运输、价格低廉等优点。使用煤炭作燃料的 DC-SOFC 理论效率可达 100%,但目前的实际效率在 60%~80%,这是因为煤炭中含有多种元素,有些元素起催化促进作用,而有些元素起抑制作用,从而影响电池输出性能<sup>[13-17]</sup>。基于此,人们选用一些高品

位煤炭或对煤炭燃料进行一系列的改性处理来解决低品位煤炭中杂质较多、电化学氧化活性较低等问题。

Dudek 等<sup>[18]</sup>探究采用神户钢铁公司生产的“超级煤(Hyper-coal)”作为 DC-SOFC 的燃料的可行性。由于硬煤和褐煤含有一定量的杂质,而这些杂质会抑制燃料电池阳极的活性,无灰煤不含有这些杂质,而生产无灰煤成本最低和最有效的方式就是神户钢铁公司的“超级煤”工艺。研究表明,采用“超级煤”作为燃料的直接碳固体氧化物燃料电池输出电流和功率均稳定,说明采用“超级煤”作为燃料是可行的。

Tang 等<sup>[19-20]</sup>先研究了基于全固态结构管式 YSZ 电解质支撑、以纯石墨为燃料的 DC-SOFC 的电池输出性能,随后,又采用活性炭作为燃料,得出以下结论:以活性炭作为燃料的 DC-SOFC 的寿命长于以石墨作为燃料的 DC-SOFC,在碳燃料表面添加催化剂,增强 CO 在阳极的电化学氧化和促进 Boudouard 反应,可以显著改善碳燃料的性能。

Jiao 等<sup>[21]</sup>在将工业煤焦用作燃料之前,先对其进行碱处理达到结构改性的目的,改性后的碳微晶尺寸减小,微孔表面积增大,并生成含氧官能团。这些改进有助于提高改性炭的 Boudouard 反应性,从而提高相关电池的功率输出,即煤焦结构对煤焦燃料的性能有重要影响。然而,综合目前许多学者的研究结果,煤炭燃料即使通过改性处理提升了输出性能,但是作为 DC-SOFC 燃料,其综合性能仍旧不够理想。

煤炭的开采和使用会给环境带来破坏,而生物质是一种广泛分布的可再生能源,包括农林废弃物、有机生活垃圾等。每年大部分农作物残留被以露天焚烧的方式进行粗放处理,不仅污染环境,而且影响周边居民的身体健康,也造成了大量的能源浪费。因此,将生物质中的能量合理利用可实现变废为宝<sup>[22]</sup>。自人类诞生以来,生物质碳就被用于烹饪、取暖和照明。陆地植物每年产生的生物质储存的能量是目前全球能源需求的 3~4 倍。目前,生物能源和生物质燃料的应用越来越多<sup>[23]</sup>。生物质碳一般是指植物或者植物衍生物经过热处理或者化学处理得到的富碳材料。

Dudek 等<sup>[24]</sup>研究了以木炭为燃料的 5 种小型 DC-SOFC 的电性能,这些电池均由固体电解质(8YSZ)和 LSM-GDC 复合阴极构成,但所用阳极材

料不同,测试结果表明木炭具有足够高的能量密度,可作为DC-SOFC的燃料。An等<sup>[25]</sup>研究了直接利用竹炭作为固体氧化物燃料电池燃料的可行性,分别利用竹炭(BC)、去灰化竹炭(DC)和活化竹炭(AC)作为燃料,比较DC-SOFC的逆Boudouard反应性和电池性能,结果表明,在850℃温度下,以BC和DC为燃料的电池的峰值功率密度分别为121 mW/cm<sup>2</sup>和73 mW/cm<sup>2</sup>。此外,在BC上负载人工催化剂,可以显著提高其逆Boudouard反应活性,并获得更高的电池输出功率。这些研究结果表明竹生物炭是一种很有前景的碳中性燃料,是一种高效利用生物质再生资源进行持续发电的方案。

吴昊<sup>[26]</sup>进行了以褐煤作为DC-SOFC燃料的可行性分析,并对比了以改性褐煤以及掺杂后褐煤为燃料的DC-SOFC的输出性能。采用原始褐煤和热解褐煤碳作为燃料,在850℃温度下电池的最大输出功率密度可分别达到211.4 mW/cm<sup>2</sup>和221 mW/cm<sup>2</sup>;以生物质海带碳掺杂的褐煤碳为燃料,在850℃温度时电池的最大输出功率密度可达到296.4 mW/cm<sup>2</sup>;相比单一的以热解褐煤为燃料的电池,以掺杂后褐煤为燃料的电池性能有很明显的提升。郝森然<sup>[27]</sup>研究了以梧桐叶作为燃料的可行性,发现相比传统的煤炭燃料,梧桐叶生物质碳的电化学性能更高,在850℃温度下燃料电池的最大功率密度达到了249 mW/cm<sup>2</sup>,负载了5%的Fe催化剂后,其最大功率密度更是提高到272 mW/cm<sup>2</sup>,这主要归功于梧桐叶含有天然丰富的孔洞结构和大量的Boudouard反应金属催化剂Ca元素,其反应活性得到提高。以上研究结果表明,生物质碳用作DC-SOFC的燃料有很大的潜力。

丘倩媛等<sup>[28]</sup>对废弃椰壳进行热裂解处理,制备了椰壳碳,其表面存在大量纳米尺寸的介孔,有利于反应气体的扩散,同时含有丰富的逆向Boudouard反应催化成分。对采用椰壳碳作为燃料的DC-SOFC的性能进行了研究测试,结果表明,在温度800℃下,DC-SOFC最大功率密度为255 mW/cm<sup>2</sup>,其性能与使用负载Fe催化剂的活性炭的SOFC相接近,这为分布式发电的应用提供了新的燃料。

随着全球环境的恶化,人们渐渐意识到火力发电给环境带来的影响。近年来,人们不断研究新的清洁能源发电技术,一方面减少火力发电量,另一方面满足日益增长的电量需求。虽然煤炭用作DC-SOFC燃料时可以为电池提供较大的功率密度,但

从能源利用及发展的长远角度出发,寻求性能优异的生物质碳作为DC-SOFC的碳燃料非常有必要<sup>[29]</sup>。由于生物质碳有着得天独厚的结构,且含有Ca、K、Fe等可起催化作用的金属催化剂,采用生物质碳作为碳燃料,DC-SOFC的电池性能大幅提高,未来生物质碳将会是更优的选择。

## 2.2 DC-SOFC 阳极材料

Ag具有高稳定性,在氧化还原气氛中具有催化活性,是一种良好的电荷收集材料。Tang等<sup>[17]</sup>采用Ag作为阳极,以YSZ为电解质制备了DC-SOFC,其在800℃下的最大功率密度为4 mW/cm<sup>2</sup>。输出性能较差主要是由阳极不均匀的孔隙导致的。为了解决这一问题,通常会添加额外的催化材料,如CeO<sub>2</sub>。2010年,Tang<sup>[17]</sup>等首次将Ag和Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(Ag-GDC)用作DC-SOFC的阳极材料。由于GDC的引入阻止了银在高温下的烧结,形成疏松多孔结构,降低了极化电阻,相比于以Ag作电极材料,以Ag-GDC作电极的DC-SOFC系统的电化学输出性能提高了5倍。苑莉莉等<sup>[30]</sup>制备了Ag-GDC复合电极材料,并将其与传统阴极(掺Sr的锰酸镧与YSZ的复合材料)进行了比较,发现Ag-GDC作为阴极材料时其活性远大于LSM-YSZ,并且Ag-GDC作为阳极材料时不需要还原,不存在积碳的问题,所以Ag-GDC是一种很好的DC-SOFC电极材料。

蔡位子等<sup>[31]</sup>利用LSCF修饰DC-SOFC的银基阳极(Ag-GDC),显著提高了银基阳极的催化性能和电池的输出性能。Ag-GDC在进行修饰前就是一种稳定性较好但催化性能一般的阳极材料,经过修饰后材料的催化性能显著增强,提高输出功率,减少极化阻抗。LSCF修饰没有改变银基阳极的微观形貌和晶型结构,表明LSCF和银基可以兼容,从而说明LSCF修饰的Ag-GDC是一种性能优秀的阳极材料。采用银基阳极的DC-SOFC具有优异的电化学性能。然而,由于Ag成本太高,有关DC-SOFC银基电极的研究仍然有限。因此,需要降低成本和开发新型复合银基材料。

作为DC-SOFC的关键部件之一,理想的阳极材料需要具有高催化活性、低成本和高化学稳定性。镍是DC-SOFC的最佳催化剂。然而,镍金属和电解质之间的热相容性通常较差,在电池运行过程中易剥落。为了克服这一问题,通常会添加一定量的YSZ与Ni结合,构成Ni-YSZ复合阳极材料。同时,添加YSZ可以有效抑制镍在高温下的团聚和烧

结,保持阳极的孔隙率,从而提高 DC-SOFC 的性能。根据电解质选用的不同,还有镍/钨稳定氧化锆(Ni-ScSZ)、镍/钐掺杂的二氧化铈(Ni-SDC)和镍/钐掺杂二氧化铈(Ni-GDC)等作为复合阳极。然而,对于采用 Ni-YSZ 阳极的 DC-SOFC,由于阳极和固体碳之间存在固态界面,通常会出现较大的极化电阻。

艾承毅等<sup>[32]</sup>制备了 LSGM 电解质支撑型的采用 PrBaFe<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> 基阳极的单电池,在一定的条件下对没有掺杂 Ni 的 (PrBa)<sub>0.95</sub>Fe<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>6-δ</sub> (PBFT) 和掺杂了 Ni (PrBa)<sub>0.95</sub>Fe<sub>1.7</sub>Ti<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>6-δ</sub> (PBFTN) 材料进行还原处理,还原处理后 PBFT 或 PBFTN 材料的表面会析出 Fe 或者 FeNi 合金纳米颗粒,析出 FeNi 颗粒的 PBFTN 材料具有更加优秀的催化性能。以其为阳极、采用纯纳米活性炭作燃料的单电池在温度 800 °C 下,最大功率密度可达 698 mW/cm<sup>2</sup>,阻抗值为 0.26 Ω cm<sup>2</sup>,恒流 20 h 无明显衰减。这表明 PBFTN 材料在用作固体碳燃料电池的阳极材料方面具有潜力。

此外,钙钛矿也是一种很有潜力的 DC-SOFC 阳极材料。Ai 等<sup>[33]</sup>成功合成了钙钛矿材料 (PrBa)<sub>0.95</sub>Fe<sub>1.7</sub>Ti<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>6-δ</sub> (PBFTC),并将其应用于 DC-SOFC 的阳极。在温度 800 °C 的气氛下,PBFTC 的相结构保持稳定,同时有 CoFe 合金纳米颗粒在表面析出,有助于提高电池的输出性能。以 PBFTC 为阳极、以活性炭为燃料的 DC-SOFC 的最大功率密度可达 386 mW/cm<sup>2</sup>。

### 3 DC-SOFC 的优点和不足

#### 3.1 优点:输出功率高和结构简单

传统火力的发电效率低,即使我国煤炭的储藏量较大,但是长期以往会造成资源的浪费,也会污染环境。碳的能量主要通过氧化释放,1 mol 碳完全氧化可以释放大约 393 kJ 的能量。传统碳氧化的方法是燃烧,存在效率低、污染大的问题,但是通过电化学氧化的方法,碳的化学能可以高效、环保地转化为电能。直接固体碳燃料电池是一种将固体碳的化学能直接转化为电能的高效、清洁的电化学发电装置,具有全固态结构,不需要任何净化气体和液体介质。

Liu 等<sup>[34]</sup>比较了由三个单电池堆叠的 DC-SOFC 和采用氢燃料的 SOFC 的输出性能,在温度 850 °C 下,DC-SOFC 的最大功率密度为 465 mW/cm<sup>2</sup>,体积功率密度为 710 mW/cm<sup>3</sup>,结果表

明 DC-SOFC 和氢燃料 SOFC 的输出性能相当,燃料利用率高。总而言之,DC-SOFC 具有功率密度高、配置简单和安全性能好等优点,在便携式能源中具有广阔的应用前景。

#### 3.2 缺点:稳定性差

DC-SOFC 以固体碳作为燃料,固体碳的来源丰富,便于运输和储藏,但是固体碳流动性较差,不利于在电池运行中添加,难以保证电池长期稳定工作<sup>[35]</sup>。小规模便携式的 DC-SOFC 在碳减排方面的作用很小,发展大规模、可连续供给的固体氧化物燃料电池的相关技术很有必要。

Li 等<sup>[36]</sup>将流化床与 DC-SOFC 结合,制备了氦气流化床式直接固体碳燃料电池。流化床更有利于固体颗粒和流动气体的接触。固体碳燃料在氦气流化床式直接碳燃料电池内发生化学反应转化为电能,并通过反应物的气相色谱分析提出了一种碳的反应方案,即 CO 作为中间产物在阳极发生电氧化。Zhu 等<sup>[37]</sup>设计了 U 型管连续固态燃料加注实验装置(图 5),并使用该装置研究废弃柳叶制成的生物质碳是否可以用作 DC-SOFC 的燃料持续发电。在温度 800 °C 下,该电池最大功率密度可以达到 330 mW/cm<sup>2</sup>。如图 6 所示,非连续燃料供给 DC-SOFC 电池放电性能很快就衰减了,而连续燃料供给的电池持续运转 1 000 min 后,电池性能没有明显的衰减。该结构也给后续连续燃料供给装置设计提供了参考。

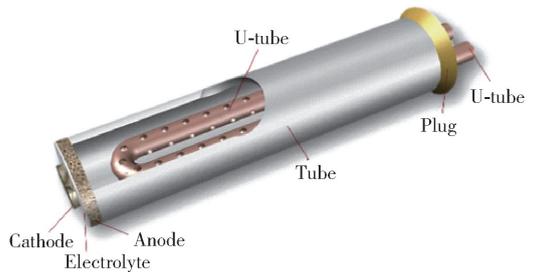


图 5 U 型管连续燃料供给装置

此外,使用固体燃料还会导致阳极反应动力学过程缓慢,从而降低电池性能。为了解决该问题,许多研究对阳极结构进行优化和燃料处理。

Ma 等<sup>[38]</sup>为解决由使用固体燃料引起的阳极反应动力学过程缓慢的问题,采用水滴模板技术制备了具有双尺度多孔结构的蜂窝状和尺寸合适的阳极结构。使用该阳极结构的电池性能优异,在温度 800 °C 下,DC-SOFC 电池的最大功率密度可以达到 765 mW/cm<sup>2</sup>。结果表明,碳燃料和阳极结构尺寸的

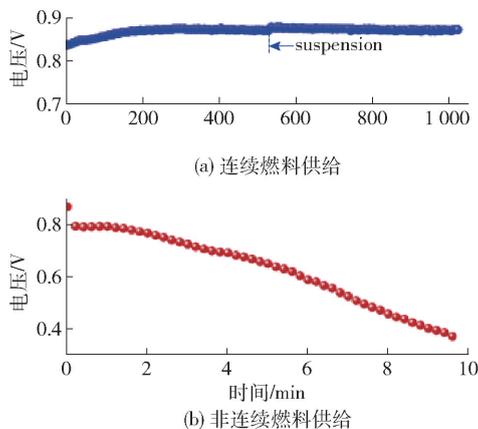


图6 连续和非连续燃料供给电池放电时间对比

匹配可以很好地改善阳极上的传质过程。

综上所述,DC-SOFC 的输出性能良好,但是固体燃料的使用会给阳极带来影响。未来 DC-SOFC 的使用要实现商业化,需解决工作状态下燃料的连续供给问题和阳极结构优化等问题。

## 4 有关 DC-SOFC 的文献和专利

### 4.1 文献分析

使用 Web of Science 数据库进行 DC-SOFC 相关的文献检索,结果由图 7 所示。

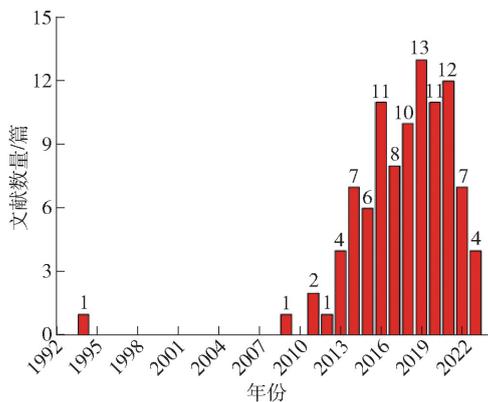


图7 全球 DC-SOFC 文献数量分布

由图 7 可知,DC-SOFC 的出现时间较早,但是没有得到关注,所以在较长的一部分时间中再没有相关文献的发表。从 2009 年起,DC-SOFC 开始逐渐被少部分学者关注,文献的数量出现小幅上涨。

此外,全球文献数量变化趋势不稳定,没有出现连续上升或下降的现象,而是呈现高低交错的波动,这表明相关研究进展缓慢,相关问题仍需要大量时间攻克,在未来很长一段时间,DC-SOFC 的研究可能会继续保持目前的状态。

### 4.2 专利分析

由于 2000 年之前的专利申请时间较早,且绝大多数已经过期失效,因而仅对 2000 年之后的数据进行分析。

通过对相关专利数据库进行检索(检索截止日期为 2022 年 12 月 31 日),得到全球 DC-SOFC 相关专利申请 26 项,趋势如图 8 所示。由图 8 可知,国内外 DC-SOFC 专利申请量不多,且长期处于一个较低的水平,表明全球对直接碳固体氧化物燃料电池的相关技术研究较少。2019 年由于山东理工大学在连续申请了 5 个专利,这一年的专利数量激增。

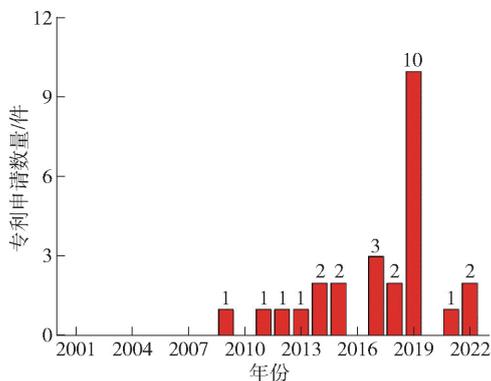


图8 DC-SOFC 在全球专利申请趋势

通过对技术来源国进行分析,发现专利布局全部为中国人,且申请单位多数为高校和科研院所,企业单位极少,这也说明 DC-SOFC 现在仍然处于研发阶段,研究难度较大。图 9 为 DC-SOFC 技术领域国内申请人专利申请量排名。排名前三位的申请人分别为华南理工大学、山东理工大学和北京理工大学。未来,随着 SOFC 的飞速发展,且碳燃料与氢燃料相比运输储存方便,并可实现二氧化碳的捕集,DC-SOFC 应该会受到重视。



图9 DC-SOFC 技术中国主要申请人专利申请量排名

## 5 总结与展望

直接碳燃料电池(DCFCS)是一种高效、低环境

影响的能源转换器,它可以直接使用碳作为发电燃料。目前,DC-SOFC 相关技术的研究尚处于起步阶段,需要解决的问题较多。在 DC-SOFC 的发展道路上,面临着如何在工作状态下高效地进行燃料的添加以及解决固体燃料导致的阳极反应动力过程缓慢等难题。开发 U 型等特殊结构的燃料连续供给装置以及对阳极材料进行孔结构的设计等为解决 DC-SOFC 面临的难题提供了很好的思路。同时,燃料处理也是解决阳极反应动力学过程缓慢的有效途径,调控燃料的特性可以从两方面入手:一方面,调整燃料本身的理化性质,如增加燃料的比表面积和表面含氧官能团;另一方面,添加一些催化剂,如 Fe、Ca、K 等。此外,进一步探究阳极反应机理同样值得重视。

### [参考文献]

- [1] 李晓艳,李星,魏甲明,等. 固体氧化物电解池的发展及研究现状[J]. 中国有色冶金,2024,53(2):1-12.
- [2] CAO D, SUN Y, WANG G. Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(2): 250-257.
- [3] 郝森然,陈晓,曾晓苑,等. 直接使用煤炭燃料的碳燃料电池研究进展[J]. 有色设备,2022,36(1):7-9,14.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 刘江,颜晓敏. 直接碳固体氧化物燃料电池[J]. 电化学, 2020, 26(2): 175-189.
- [7] XU H, CHEN B, ZHANG H, et al. The thermal effect in direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017,118:652-662.
- [8] ZHOU M, WANG X, ZHANG Y, et al. Effect of counter diffusion of CO and CO<sub>2</sub> between carbon and anode on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 343:115127.
- [9] 韩振. 直接碳固体氧化物燃料电池设计及数值模拟研究[D]. 镇江:江苏科技大学,2020.
- [10] WANG W, LIU Z, ZHANG Y, 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.
- [11] LIU R, ZHAO C, LI J, et al. A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(2): 480-482.
- [12] BAI Y, LIU Y, TANG Y, et al. Direct carbon solid oxide fuel cell-a potential high performance battery [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(15): 9189-9194.
- [13] LIU G Y, ZHANG Y T, ZHOU A N, et al. A comparative study on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells powered with different rank coals[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(8): 6835-6844.
- [14] GONZALEZ-SALAZAR M A, KIRSTEN T, PRCHLIK L. Review of the operational flexibility and emissions of gas- and coal-fired power plants in a future with growing renewables[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1497-1513.
- [15] JIAO Y, XUE X T, AN W T, et al. Purified high-sulfur coal as a fuel for direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(7): 2501-2513.
- [16] CAO T, HUANG K, SHI Y X, et al. Recent advances in high-temperature carbon-air fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 460-490.
- [17] 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.
- [18] DUDEK M, TOMCZYK P, SOCHA R, et al. Use of ash-free "hyper-coal" as a fuel for a direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(23): 12386-12394.
- [19] TANG Y, LIU J, SUI J. A novel direct carbon solid oxide fuel cell [J]. *ECS Transactions*, 2009, 25(2): 1109.
- [20] 唐玉宝,刘江. 以活性炭为燃料的固体氧化物燃料电池(英文)[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1191-1194.
- [21] JIAO Y, ZHAO J, AN W, et al. Structurally modified coal char as a fuel for solid oxide-based carbon fuel cells with improved performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 106-114.
- [22] 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, corncob, and bagasse [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 121: 56-63.
- [23] GUO M, SONG W, BUHAIN J. Bioenergy and biofuels: history, status, and perspective [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 712-725.
- [24] DUDEK M, TOMCZYK P, SOCHA R, et al. Biomass

- fuels for direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8(3): 3229–3253.
- [25] AN W, SUN X, JIAO Y, et al. Inherently catalyzed boudouard reaction of bamboo biochar for solid oxide fuel cells with improved performance [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 4559–4568.
- [26] 吴昊. 以褐煤为燃料的直接碳固体氧化物燃料电池的制备和性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [27] 郝森然. 高性能电解质支撑型直接碳固体氧化物燃料电池关键材料的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- [28] 丘倩媛, 陈倩阳, 刘志军, 等. 以椰壳生物质炭为燃料的直接碳固体氧化物燃料电池 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(3): 352–360.
- [29] 乔金硕, 陈海涛, 王振华, 等. 生物质碳在直接碳固体氧化物燃料电池中的应用 [J]. *北京理工大学学报*, 2021, 41(7): 781–790.
- [30] 苑莉莉, 蔡位子, 张亚鹏, 等. Ag-GDC 复合电极的性能及其在直接碳 SOFC 中的应用 [J]. *中国稀土学报*, 2015, 33(6): 724–730.
- [31] 蔡位子, 童鑫, 李玉芝, 等. 锶钴掺杂铁酸镧修饰的直接碳固体氧化物燃料电池银基阳极的催化性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(5): 1241–1247.
- [32] 艾承焱, 乔金硕, 王振华, 等. 原位析出纳米合金的 PrBaFe<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> 基阳极构筑及其在固体碳燃料电池中的应用研究 [J]. *化工学报*, 2022, 73(8): 3708–3719.
- [33] AI C, QIAO J. Synthesis and electrochemical performance of layered double perovskite anode for direct carbon solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2306(1): 012011.
- [34] LIU J, ZHOU M, ZHANG Y, et al. Electrochemical oxidation of carbon at high temperature: principles and applications [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4): 4107–4117.
- [35] 郭祥, 乔金硕, 王振华, 等. 碳燃料固体氧化物燃料电池结构研究进展 [J]. *化工学报*, 2023, 74(1): 290–302.
- [36] LI S, 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): 1549–1552.
- [37] ZHU X, LI Y, LÜ Z. Continuous conversion of biomass wastes in a La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> based carbon-air battery [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(9): 5057–5062.
- [38] MA M, YANG X, REN R, et al. Honeycombed porous, size-matching architecture for high-performance hybrid direct carbon fuel cell anode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(27): 30411–30419.

## Research Progress in Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells

LI Xiaoyan<sup>1</sup>, FU Yunfeng<sup>1</sup>, CHEN Songxuan<sup>1</sup>, DU Guoshan<sup>1</sup>, LI Xing<sup>2</sup>

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Direct carbon solid oxide fuel cell (DC-SOFC) is an energy conversion device with high output efficiency, simple structure and high fuel utilization. Although the development of direct carbon solid oxide fuel cells has a long history, the research depth is low. In this paper, the working principle, thermal effect and structure type of direct carbon solid oxide fuel cell were systematically introduced. The research progress of carbon fuel and anode materials of direct carbon solid oxide fuel cell at home and abroad was reviewed. The advantages and disadvantages of the battery and the related literature patents were analyzed. The future development trend of DC-SOFC was prospected.

**Key words:** biomass carbon; coal; thermal effect; carbon fuel; anode material; battery structure