

直接使用煤炭燃料的碳燃料电池研究进展

郝森然, 陈晓, 曾晓苑, 肖杰*

(昆明理工大学冶金与能源工程学院, 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室,
云南省先进电池材料重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 在全球能源危机和环境污染严重的大背景下, 清洁高效的发电技术—直接碳燃料电池技术越来越受到人们的关注。而中国又是煤炭资源的消耗大国, 传统的火力发电技术带来的环境污染问题和能源浪费问题十分严重, 因此, 将煤炭燃料应用在直接碳燃料电池上成为一个迫切又关键的解决方案。本文详细介绍了不同种类的煤炭燃料在直接碳燃料电池上的应用, 为解决煤炭的清洁高效利用问题提供了重要的参考。

[关键词] 直接碳燃料电池; 煤炭燃料; 清洁高效发电技术

[中图分类号] TM911.4

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2022)01-0007-03

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.01.002

0 前言

中国作为一个化石能源的消费大国, 煤炭燃料仍然占据着非常重要的地位, 但是煤炭燃料的传统利用方式不但发电效率低, 而且还会带来严重的环境污染问题, 因此, 急需开发一种清洁高效利用煤炭燃料发电的技术^[1]。直接碳燃料电池(Direct carbon fuel cell, DCFC)是一种无需燃烧就可以直接将燃料中的化学能转化为电能的发电装置, 具有发电效率高、对环境污染小、燃料选择范围广等优点^[2-4]。相比使用H₂的燃料电池来说, 直接碳燃料电池最大的优势之一就是可以使用价格低廉、便于运输的煤炭燃料, 因此也得到了越来越多的研究者的关注^[5]。接下来我们将阐述煤炭燃料在直接碳燃料电池中的应用与研究。

1 不同煤炭燃料在直接碳燃料电池中的应用

直接碳燃料电池的燃料选择范围非常广泛, 中国丰富的煤炭资源使其具有得天独厚的优势, 无论是低品质的褐煤还是高品质的无烟煤, 抑或是这些煤炭的衍生物等, 所有的煤炭燃料都可以被尝试用来作为直接碳燃料电池的燃料^[6]。经过整理, 大致可以分为以下几类:

1.1 褐煤

褐煤是煤化程度最低的煤, 含有大量的灰分与挥发性杂质, 易风化, 不耐运输, 随着近些年来我国的优质煤几乎被开采殆尽, 褐煤在我国逐渐占据了主导地位^[6]。但是由于褐煤的煤化程度较低, 燃烧后会产生大量的有害物质, 既污染了环境, 又严重危害了人们的身体健康, 因此, 褐煤的清洁高效利用就变得十分重要。于是人们将目光转移到了直接碳燃料电池技术上。在Rady^[7]等人的一项研究中, 他们以褐煤为燃料, 测试了直接碳燃料电池在850℃下的性能, 获得了33.3 mW cm⁻²的峰值功率密度, 初步证实了褐煤燃料的可行性。之后, Wu^[6]等人以云南的宣威褐煤为燃料, 在YSZ电解质支撑的直接碳燃料电池上进行了试验与探究, 他们发现, 由于褐煤中含有大量的催化金属和含氧官能团, 因此, 以褐煤为燃料的电池具有很好的电化学性能, 其最大功率密度达到了211.4 mW cm⁻², 但是, 由于褐煤中的有害杂质较多, 对电极的损害较大, 所以, 该电池在

[收稿日期] 2021-11-01

[作者简介] 郝森然(1995—), 男, 山西运城人, 硕士研究生, 研究方向为直接碳固体氧化物燃料电池。

[通信作者] 肖杰(1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为固体氧化物燃料电池、金属空气电池。E-mail: jiexiao@kust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51904136, 51904130)

[引用格式] 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.

0.1 A 电流下的放电时间仅有 4 个小时,所以,他们又对褐煤燃料进行了进一步的改性处理—高温热解,除去了其中大部分的有机挥发性杂质,而对逆向布多尔反应(Boudouard)起催化作用的金属催化剂成分得到保留,装电池测试后得到了 221 mW cm^{-2} 的最大功率密度,同时,它的放电时间和放电稳定性也得到了极大的提升和改善,平稳地放电将近 14 小时。这些都充分的表明了褐煤作为直接碳燃料电池燃料具有很大的发展潜力,针对褐煤燃料杂质多、碳含量低等缺点,合理的改性处理方法也将助力褐煤在直接碳燃料电池中得到更好地应用。

1.2 烟煤

烟煤^[8]是一种煤化程度介于褐煤与无烟煤之间的煤炭,是中国分布最广和种类最多的煤炭。相比于褐煤,无论是煤化程度,还是灰分杂质的含量等,烟煤都要优于褐煤。但是,烟煤燃烧时也会产生大量的污染,因此,不少人也将其作为直接碳燃料电池的燃料,以期探究烟煤在直接碳燃料电池上的应用前景。N. Kaklidis^[9]等人以混合了碳酸盐的烟煤为燃料,测试了 Cu-CeO₂ 为阳极的 YSZ 电解质支撑的管式燃料电池,在 800 °C 的工作温度下获得了 4.6 mW cm^{-2} 的峰值功率密度,之后他们将烟煤在 HCl 和 HF 溶液中进行脱矿质处理,并且获得了 5.5 mW cm^{-2} 的峰值功率密度,脱质处理后的烟煤获得了更高的电化学性能,但是仍然不是很高。之后, Liu^[10]等人为了研究烟煤中挥发性物质、灰分和化学结构对电池性能的影响,他们以陕北煤田的烟煤作为燃料,测试了 YSZ 电解质支撑的固体氧化物燃料电池在 650 ~ 850 °C 的电化学性能,并且在 850 °C 时获得了 31.3 mW cm^{-2} 的最大功率密度,通过一系列的表征分析后他们发现,烟煤热解的小分子产品可有效提高 DCFC 性能,而且,煤粉的粒径和灰分含量也是影响 DCFC 性能的重要因素。Chien^[11]等人也对烟煤燃料进行了研究,他们采用 NiO-YSZ 阳极支撑的混合直接碳燃料电池,用烟煤做燃料,在 800 °C 的工作温度下获得了 115.3 mW cm^{-2} 的峰值功率密度,并且获得了 1.00 V 的开路电压,同时在 0.7 V 恒电压条件下的放电时间也达到了 40.1 h,之后他们又对烟煤进行了酸溶液脱矿质的改性处理,同样的,在 800 °C 的工作温度下进行了相关的测试,发现其开路电压未发生变化,仍然是 1.00 V,但是电池的最大功率密度和放电时间均得到了极大的提高,

分别为 165.4 mW cm^{-2} 和 47.2 h,他们通过对煤成分的分析表明,含有高固碳、低硫、中等挥发性物质和水分的煤获得了良好的电池性能,而且他们发现,原烟煤之所以放电时间短是因为在放电过程中,煤燃料发生了团聚现象,随着放电过程的推移,反应生成的灰分持续堆积,严重影响了阳极的电催化活性,导致电池性能降低,同时,由于燃料扩散困难,导致电池无法长时间维持高电位放电,使得阳极腔室还原气氛降低,镍阳极被氧化成氧化镍,造成电池失活,因此,还需要开发合适的供料系统。还是同样的混合直接碳燃料电池系统,在 2020 年, Xie^[12]等人以平顶山的烟煤为燃料,采用 Ag 纳米催化颗粒掺杂的 Ni-YSZ 作为阳极材料,在 750 °C 的工作温度下获得了 403 mW cm^{-2} 的峰值功率密度,同时,电池的放电时间达到了 14 小时,燃料的转换率达到了惊人的 97.22%,法拉第效率也达到了 61.06%,这充分说明了只要电极材料合适,烟煤也可以作为直接碳燃料电池的优良燃料。因此,针对烟煤作燃料的电池的开发仍然值得我们投入更多的精力。

1.3 无烟煤

无烟煤^[11]是煤化程度最高的煤,远高于褐煤和烟煤,但是近些年来随着优质无烟煤的大量开采与消耗,传统的利用方式导致了优质煤炭资源的巨大浪费,使得人们只能退而求其次的大量使用低品位的褐煤,因此也加剧了环境的污染问题,为了更好的利用优质的无烟煤资源,也有不少人将无烟煤开发用于直接碳燃料电池。N. Kaklidis^[9]等人于 2014 年的一项研究中,使用了无烟煤作为燃料,但是效果并不是很理想,仅取得了 3.4 mW cm^{-2} 的峰值功率密度。之后,在 Jiang^[13]等人的一项研究中,他们的混合直接碳燃料电池装载了 1.6 克的无烟煤,获得了大约 60 mW cm^{-2} 的峰值功率密度,同时,他们的电池在 20 ~ 40 mA cm⁻² 电流密度范围内的放电时间超过了 120 小时,显示出了无烟煤杂质含量少,碳含量高在电池耐久性方面的潜力。但是 Chien^[11]等人的研究表明,无烟煤虽然具有最高的碳含量,但是这一特质仅仅决定了电池的放电时间,而在所有等级的煤炭中,无烟煤具有高晶体的石墨结构等,挥发性物质较少,导致了它的电化学活性并不如等级比它低的褐煤与烟煤,因此,在不经过任何改性处理的条件下,无烟煤并不是直接碳燃料电池的最佳燃料。因此, Xie^[14]等人对无烟煤进行了适当的改性,他们

将无烟煤与碳酸盐混合均匀,制成混合直接碳燃料电池系统的燃料,增加了煤中的固体碳与电池阳极之间的电化学反应位点,提高了电子和离子的传输效率。同时,他们使用 Cu 改性 Ni 泡沫作为三维外阳极,该结构富含电化学反应位点,并且当填充熔融碳酸盐和无烟煤时有利于电子和离子传输,此外, Ni 泡沫表面形成的 Cu-Ni 合金层具有优异的抗焦性,能够防止积灰,从而有效地提高了电解质负载的 HDCFC 的耐久性。因此,使用以无烟煤为燃料的 HDCFC 系统在 750 °C 下实现了 378 mW cm⁻² 的最大功率密度。此外,该电池在 100 mA cm⁻² 的电流密度下稳定运行超过 13 小时,这为开发高性能 HD-CFC 燃料提供了新思路。

2 总结与展望

直接碳燃料电池作为一种有望改变煤炭燃料传统利用方式的新型发电装置,它在清洁高效利用煤炭燃料方面的巨大优势,使它获得了越来越多的关注。而煤炭目前仍然在我国以及大部分发展中国家中的化石能源中占据着重要的地位,尤其是在发电方面,煤炭燃料的地位仍然牢不可动,因此,如何使它们得到更加高效的利用,我们还需要更多的尝试,当然,这些尝试也不能仅限于煤炭的种类,对煤炭燃料性质进行改性及调控也是十分必要的。此外,连续供料系统的开发也应该得到更多的重视,这样,使用固体煤炭燃料的直接碳燃料电池才更加具有实际应用的意义。

[参考文献]

- [1] AYUB A, IBRAHIM U. Direct carbon fuel cell-cleaner and efficient future power generation technology[J]. *Advanced Journal of Graduate Research*, 2019, 6(1): 14-30.
- [2] JIANG C R, MA J J, CORRE G, et al. Challenges in developing direct carbon fuel cells [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(10): 2889-2912.
- [3] 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.
- [4] LIU G, ZHANG Y, ZHOU A, 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.
- [5] 张英杰, 吴昊, 曾晓苑, 等. 直接碳固体氧化物燃料电池阳极材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 96-104.
- [6] WU H, XIAO J, ZENG X, et al. A high performance direct carbon solid oxide fuel cell-A green pathway for brown coal utilization[J]. *Appl Energy*, 2019, 248: 679-687.
- [7] RADY A C, GIDDEY S, KULKARNI A, et al. Direct Carbon Fuel Cell Operation on Brown Coal with a Ni-GDC-YSZ Anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 178: 721-731.
- [8] LIU G Y, ZHOU A N, QIU J S, et al. Utilization of bituminous coal in a direct carbon fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(20): 8576-8582.
- [9] KAKLIDIS N, KYRIAKOU V, GARAGOUNIS I, et al. Effect of carbon type on the performance of a direct or hybrid carbon solid oxide fuel cell[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(36): 18792-18800.
- [10] LIU G Y, ZHOU A N, QIU J S, et al. Utilization of bituminous coal in a direct carbon fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(20): 8576-8582.
- [11] CHIEN A C, ARENILLAS A, JIANG C, et al. Performance of direct carbon fuel cells operated on coal and effect of operation mode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(5): F588-F593.
- [12] XIE H, ZHAI S, CHEN B, et al. Coal pretreatment and Ag-infiltrated anode for high-performance hybrid direct coal fuel cell[J]. *Appl Energy*, 2020, 260.
- [13] JIANG C R, MA J J, ARENILLAS A, et al. Comparative study of durability of hybrid direct carbon fuel cells with anthracite coal and bituminous coal[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(41): 18797-18806.
- [14] XIE H, ZHAI S, LIU T, et al. Cu-modified Ni foams as three-dimensional outer anodes for high-performance hybrid direct coal fuel cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410.

(下转第 14 页)

An Overview of the Research on Silicon-Metal Matrix Composite Lithium Storage Materials

QIAO Jing-han, YANG Zong-yang, SHI Lei, CHENG Jia-xu,
DONG Peng, ZHANG Ying-jie, ZHOU Zhong-ren

Abstract: Replacing traditional graphite anodes with high-capacity silicon materials to improve the energy density of lithium-ion batteries is a current research hot spot. Due to the low conductivity of silicon anode and the serious volume expansion effect during lithium intercalation, the silicon anode has poor rate capability and unsatisfactory cycle performance, and it is difficult to achieve commercial application. The composite of metals with excellent electrical conductivity and silicon with high lithium storage capacity is regarded as one of the effective modification strategies. This article introduces the research progress of the structure design, synthesis method and electrochemical performance of silicon-metal-based anode materials, and discusses the improvement mechanism of lithium storage performance.

Key words: silicon anode; Silicon-metal matrix composites; lithium ion battery



(上接第 9 页)

Research Progress of Carbon Fuel Cells Directly Using Coal

HAO Sen-ran, CHEN Xiao, ZENG Xiaoyuan, XIAO Jie

Abstract: Under the background of global energy crisis and serious environmental pollution, the clean and efficient power generation technology-direct carbon fuel cell technology, has attracted more and more attentions. China is a big consumer of coal resources, where traditional thermal power generation technology brings about serious environmental pollution and energy waste problems. Therefore, the application of coal fuel to direct carbon fuel cells has become an urgent and critical solution. This paper gives a detailed introduction to the application of different types of coal fuels in direct carbon fuel cells, which provides an important reference for addressing the issue of clean and efficient utilization of coal.

Key words: direct carbon fuel cell; coal fuel; clean and efficient power generation technology

