

工业尺寸固体氧化物燃料电池高效及阳极安全运行条件研究

王怡戈^{a,b} 李航越^{a,b} 吕泽伟^{a,b} 韩敏芳^{*,a,b} 孙凯华^c

(^a 清华大学能源与动力工程系 电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室 北京 100084)

(^b 清华大学能源与动力工程系 燃料电池与储能研究中心 北京 100084)

(^c 徐州华清京昆能源有限公司 徐州 221001)

摘要 固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是一种清洁高效的能源转化装置,如何提高SOFC的发电效率,并保证阳极不发生局部氧化,是工业界与学术界的焦点问题之一。建立了工业尺寸SOFC的效率测试与评价方法,通过对比多组高燃料利用率下的电池效率测试结果,发现在相同燃料利用率下,电压会随电流的增大而下降。因此,较低的电流有利于达到更高的效率,较大的电流则有利于输出更高的功率。此外,研究了高燃料利用率下放电时电压波动与阳极局部氧化的关联,通过分析阳极Ni的临界氧化条件,提出了避免发生阳极局部氧化的电池安全运行条件:电池的输出电压应高于Ni的临界氧化电动势。基于所采用的电池和测试参数,发现在各个电流及温度下,SOFC发电效率大于50%时,对应的燃料利用率一般在77%~90%这一区间内,当燃料利用率为87.10%时,电池具有最大的发电效率。尽管对于不同材料、结构和制备工艺的SOFC,其最高效率所对应的工况会有所差异,但所提出的效率测试及评价方法和阳极安全运行的判断条件具有一定的普适性,可以根据实际需求中高功率、高效率及长期稳定运行的重要程度,确定相应的高效及阳极安全运行条件。

关键词 固体氧化物燃料电池; 高效率; 高燃料利用率; 阳极局部氧化; 安全运行条件

Study of Operating Conditions for High Efficiency and Anode Safety of Industrial-Size Solid Oxide Fuel Cell

Wang, Yige^{a,b} Li, Hangyue^{a,b} Lyu, Zewei^{a,b} Han, Minfang^{*,a,b} Sun, Kaihua^c

(^a Department of Energy and Power Engineering, State Key Laboratory of Control and Simulation of Power System and Generation Equipments, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(^b Department of Energy and Power Engineering, Center for Fuel Cell & Energy Storage, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(^c Xuzhou Huatsing Jingkun Energy Co. Ltd., Xuzhou 221001, China)

Abstract Solid oxide fuel cell (SOFC) has been regarded as one of the promising energy conversion technologies since it provides higher efficiency and lower pollution than conventional power systems. How to improve the SOFC efficiency is one of the focus issues in both industry and academia. Besides, when industrial-size SOFC is operated at high fuel utilization (U_{fuel}) to achieve high efficiency, the Ni anode in the downstream region may be locally oxidized due to the high oxygen partial pressure. Thus, operating conditions for both high efficiency and anode safety are required. In this work, a method for the measurement and evaluation of SOFC efficiency was established. By comparing the test results under different conditions (current, fuel flow rate, and temperature) with high fuel utilization, it was found that at the same fuel utilization, the voltage decreased as the current increased. Therefore, the lower current is beneficial for higher efficiency, while the higher current is beneficial for higher power. The relationship between voltage fluctuation and local oxidation of anode during operation at high fuel utilization was also studied. After analyzing the critical condition of Ni oxidation, the cell output voltage higher than the critical electromotive force of Ni oxidation was proposed as the safe operating condition to prevent local oxidation of anode. Based on the cell samples and test parameters used in this work, it was found a high efficiency of over 50% was corresponding to the fuel utilization range of 77% to 90%. And the maximum electrical efficiency was always corresponding to $U_{\text{fuel}}=87.10\%$. Although the operating conditions corresponding to the maximum efficiency of SOFC cells or stacks with different materials, structures, and fabrication processes may vary, the measurement and evaluation methods, as well as the judgment of the safe operating condition proposed in this study, are still helpful. In practical application, the operating conditions could be determined based on such testing results according to the importance of efficiency, power and long-term stability.

Keywords solid oxide fuel cell; high efficiency; high fuel utilization; local oxidation of anode; safe operating condition

* E-mail: hanminfang@tsinghua.edu.cn; Tel.: 010-62790686

Received January 22, 2022; published April 4, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFB1502203).

项目受国家重点研发计划(No. 2018YFB1502203)资助。

1 引言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)可以通过电化学反应将燃料的化学能直接转化为电能,在分布式发电系统^[1-2]、动力电源^[3-4]和大型电站^[5-6]等领域具有广阔的应用前景,目前已在日本^[7-8]、欧洲^[9-10]及美国^[11]等地区得到了一些示范应用. 理论上 SOFC 的发电效率不受卡诺循环最高效率的限制,与热机相比具有明显的优势. 然而,在实际应用中,现阶段 SOFC 的发电效率并不足以满足大规模商业化推广的经济成本要求. 目前,国际领先的 SOFC 发电效率一般在 50%~60%^[2,5]. 以日本为例,在新能源与工业技术发展机构(New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO)的支持下,家用热电联供系统 Enec-farm 在 2011 年开始推广应用,经过十年改进,其电池发电效率从 46.5%逐渐提高至 55%^[2]. 2020 年 9 月, NEDO 启动新的项目,提出要进一步优化电池性能与运行策略,在 2024 年之前将发电效率提高至 65%^[8]. 我国 SOFC 技术起步较晚,目前与国际领先水平相比还具有一定的差距,因此在国家重点研发计划中提出了 2023 年之前将发电效率提高至 60%的技术目标.

SOFC 的发电效率计算公式为:

$$\eta_{\text{ele}} = \frac{I \times V}{v_{\text{fuel}} \times \Delta h_{\text{LHV}}} \quad (1)$$

其中, η_{ele} 为电池的发电效率, I 和 V 分别为电池的工作电流和输出电压,单位分别为 A 和 V, v_{fuel} 为阳极氢气摩尔流量,单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Delta h_{\text{LHV}} = 241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为氢气的低位热值.

燃料电池的燃料利用率计算公式为:

$$U_{\text{fuel}} = \frac{I}{nFv_{\text{fuel}}} \quad (2)$$

其中 n 为电化学反应转移电子数目, $n=2$; $F=96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为法拉第常数. 将 Eq. 2 代入 Eq. 1 中,得到:

$$\eta_{\text{ele}} = \frac{nF}{\Delta h_{\text{LHV}}} \times U_{\text{fuel}} \times V \quad (3)$$

式中 $nF/\Delta h_{\text{LHV}}$ 为常数,因此,燃料电池的发电效率由燃料利用率和输出电压共同决定. 于是,电池高效发电需要在较高的燃料利用率下运行. 在 SOFC 的相关研究中,有很大一部分采用纽扣电池进行实验,由于电池面积很小($0.45 \sim 1 \text{ cm}^2$),燃料流量往往是过量的,因此燃料利用率一般在 10%以下. 这部分的工作往往聚焦于电池结构、电极材料和制备工艺的改进^[12],主要关注的是电池的峰值功率密度、欧姆电阻及极化电阻等电化学特性^[13]. 然而,在 SOFC 的实际应用中,经济成本是不得不考虑的一个问题. 对于工业尺寸的单电池,在过量的燃料流量下,虽然可以得到更高的电池性能,但由于燃料利用率很低,有大量燃料并未参加电化学反应,因此

并不能作为实际运行的工况条件. 于是,结合 SOFC 的实际运行场景需求,针对工业尺寸的大电池,在高燃料利用率下开展实验,从而建立效率测试和评价方法,是非常必要的^[14].

此外,高燃料利用率下运行时还需考虑 SOFC 阳极局部氧化的问题^[15-17]. 这是由于燃料利用率提高时,阳极侧的氢分压降低,水分压升高,从而导致阳极侧的氧分压升高, Ni 颗粒易被氧化^[18]. 对于工业尺寸的 SOFC 而言,其工作面积大,表面组分分布不均,阳极出口附近的氧分压更高,更容易发生 Ni 的氧化^[16]. Ni 颗粒的氧化不仅会导致阳极反应位点减少及阳极反应活性下降,也可能导致传导电子的 Ni 连通网络断裂^[19]和电池欧姆电阻增长^[20],这些都会造成电池性能的明显衰减. 在极端情况下,氧化过程中 Ni 颗粒的体积膨胀可能会导致阳极或电解质开裂^[21-23],造成电池严重退化甚至失效. 因此,需要探究高燃料利用率下避免阳极发生局部氧化的运行条件,从而保证电池的安全运行.

综上所述,选择适宜的运行条件,不仅可以提高 SOFC 的发电效率,还可以避免阳极局部氧化,对于提高 SOFC 的经济效益和长期运行稳定性非常关键. 因此,本工作建立了电池效率测试与评价方法,通过对比多组高燃料利用率下的电池效率测试结果,确定了高效发电的运行条件. 此外,本工作研究了高燃料利用率下电压波动与阳极局部氧化的关联,通过分析 Ni 的临界氧化条件与输出电压的关系,提出了电池的阳极安全运行条件.

2 结果与讨论

2.1 电池高功率输出与效率特征

电池在经过还原及初期性能活化后进入稳定状态,在 $720 \text{ }^\circ\text{C}$ 、阳极气氛为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 氢气(以体积分数为 10%的水蒸气加湿)、阴极气氛为 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 空气的条件下进行电流-电压(I - V)曲线测试和开路电压(Open Circuit Voltage, OCV)下的电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试,从而评估电池的初始性能.

如图 1a 所示,电池的 OCV 为 1.060 V ,与该条件下的理论 OCV (1.061 V)非常接近,表明电池电解质致密且密封良好,不存在漏气现象. 电池在 0.7 V 下的功率密度为 $0.384 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,性能良好. 图 1b 是电池 EIS 测试结果, Nyquist 图中高频阻抗与实轴的交点为 $0.391 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,在此基础上,我们基于本课题组^[24]所开发的电化学阻抗谱处理软件 EISART,补偿了测试过程中电压引线及电流引线之间的互感对高频数据的影响,得到欧姆电阻为 $0.343 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

由图 1a 可见,电池的峰值功率密度为 $0.452 \text{ W} \cdot$

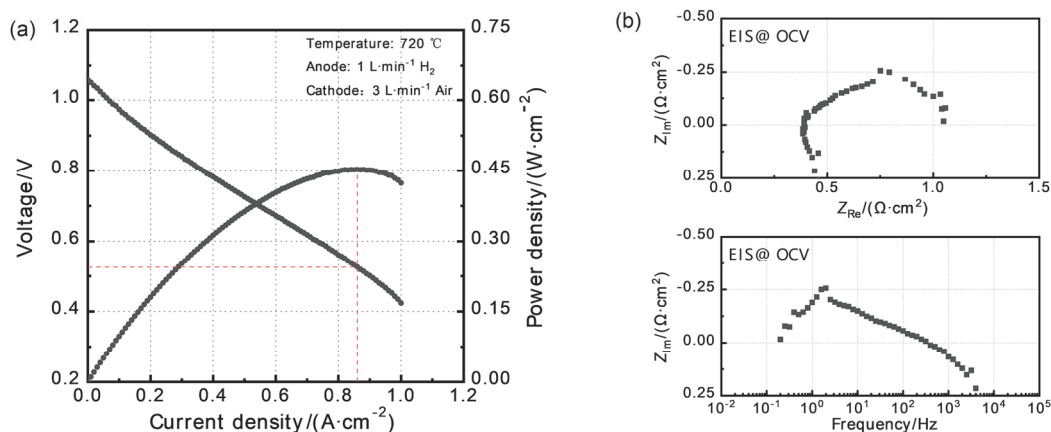


图1 720 °C、1 L·min⁻¹ 氢气及 3 L·min⁻¹ 空气条件下电池的(a) I - V 曲线和(b)电化学阻抗谱
Figure 1 (a) I - V curve and (b) EIS result of the cell at 720 °C with 1 L·min⁻¹ H₂ and 3 L·min⁻¹ air

cm⁻², 其对应的电流为 86 A, 由于阳极氢气流量为 1 L·min⁻¹, 此时燃料利用率为 59.93%, 此工况下的电压为 0.526 V, 电池发电效率仅为 25.18%。由此可见, 在过量的燃料流量下, 虽然在峰值功率所对应的电流下可以实现电池的高功率输出, 但此时发电效率过低, 不能充分发挥 SOFC 能量转化效率高这一优势。为了进一步说明这一问题, 我们在同批次的另一片电池上测试了不同燃料流量下的 I - V 曲线, 结果见补充材料中图 S1 所示。从图中我们可以发现: 当燃料流量增大时, 电池性能也随之提高, 但表现为先快后慢的趋势。在小的流量范围内, 提高燃料流量对电池性能的提升效果明显, 但是当流量大于 0.6 L·min⁻¹ 时, 提高燃料流量对性能的提升效果不再明显, 主要表现在 80 A 以上的大电流下电压的提升。此外, 当燃料流量固定时, 输入的能量固定, 因此峰值功率所对应的发电效率即为该流量下的最大发电效率。由于峰值功率随燃料流量的变化不是线性的, 于是, 随着燃料流量增大, 最大发电效率逐渐减小。需要注意的是, 随着燃料流量的提高, 峰值功率所对应的输出电压也逐渐降低, 电池阳极更可能发生局部氧化。因此, 探究电池在低燃料流量、高燃料利用率下高效发电且保证阳极安全的运行条件非常必要。

进一步地, I - V 曲线是在固定燃料流量的条件下, 从 0 A 开始逐渐增大电流测量对应的电压, 且每个电流下测量电压的时间一般在数十秒; 考虑到 I - V 曲线中 0 A 附近的低燃料利用率工况功率低、效率低, 不会作为实际工况, 且在研究运行条件时应当在每次调节参数后稳定运行一段时间, 因此, 本工作采用恒定电流放电、逐渐减小阳极氢气流量的测试方法, 测试多个高燃料利用率工况, 且每个工况下稳定数分钟, 以此来测量和评价电池的发电效率, 从而更贴近实际运行需求。

2.2 工作电流与燃料流量对发电效率的影响

在 720 °C 下, 测试了电池在不同工况下的输出电压, 结果如图 2 所示。从图中可以发现, 每次调节氢气

流量后, 电压需要经过一段时间才能达到稳定, 在高燃料利用率下尤为明显。因此, 取每次调节气量 5 min 后的电压数据的平均值作为该工况下的输出电压, 从而计算发电效率, 结果如图 3 所示。由图可见, 在恒流放电条件下, 随着氢气流量的减小, 虽然燃料利用率提高, 但电池的各项极化损失也会增大^[15], 从而导致电池的输出电压下降。因此, 电池的发电效率并不会随着燃料利用率的提高而持续提高, 而是先增大后减小, 存在一个最大值, 该规律在三个放电电流下一致。最大发电效率对应的工况如表 1 所示。

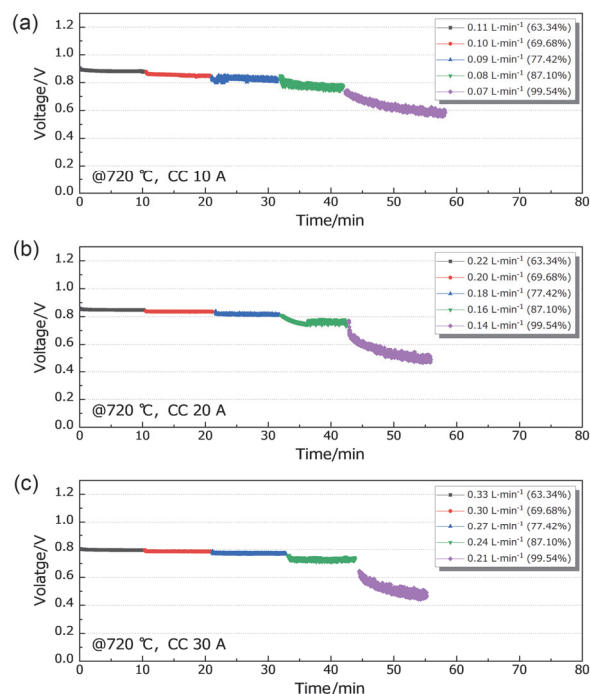


图2 电流分别为(a) 10、(b) 20和(c) 30 A 时恒电流放电逐渐减小氢气流量时电压随时间的变化

Figure 2 Change of voltage with time at decreasing fuel flow rate under constant current operation of (a) 10, (b) 20 and (c) 30 A

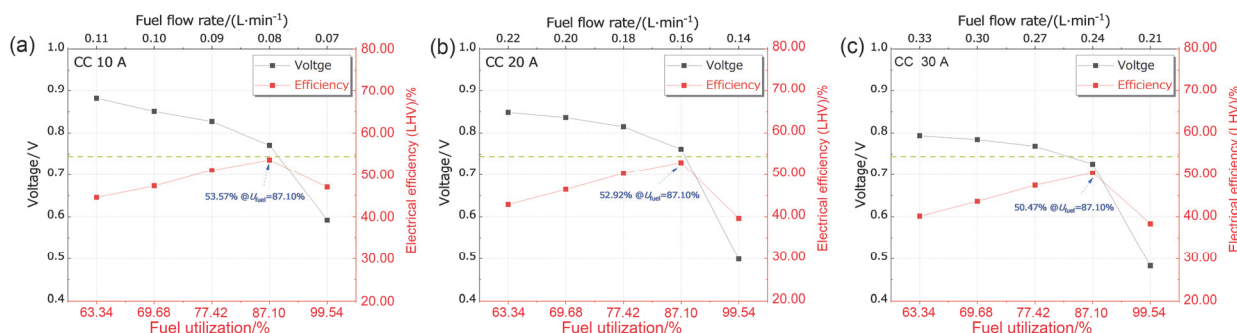


图3 电流为(a) 10, (b) 20 和(c) 30 A 时电压和发电效率随燃料利用率的变化

Figure 3 Variations of voltage and efficiency with fuel utilization under currents of (a) 10, (b) 20 and (c) 30 A

表1 最大发电效率对应工况

Table 1 Operating conditions corresponding to the maximum electrical efficiency

Current/A	$\eta_{\text{ele,max}}^a/\%$	$U_{\text{fuel}}^b/\%$	Fuel flow rate/(L·min ⁻¹)	Voltage/V	Power/W
10	53.57	87.10	0.08	0.771	7.71
20	52.92	87.10	0.16	0.761	15.23
30	50.47	87.10	0.24	0.726	21.78

^a Maximum electrical efficiency; ^b Fuel utilization.

可以看到, 在三个恒流放电条件下, 最大发电效率所对应的燃料利用率均为 87.10%。其中, 10 A 对应的发电效率最高, 为 53.57%。然而, 若只追求最高的发电效率, 选择 10 A、0.08 L·min⁻¹ 这一工况, 此时输出功率仅有 7.71 W; 而当工况为 30 A、0.24 L·min⁻¹ 时, 虽然发电效率降低至 50.47%, 但其输出功率增大至 21.78 W。由此可见, 较低的电流有利于达到更高的效率, 较大的电流则有利于输出更高的功率。实际应用中, 需要综合考虑电池的输出功率和发电效率, 从而确定适宜的运行条件。

此外, 当 SOFC 集成在发电系统中运行时, 合理设计系统结构, 充分利用高温尾气中的热能^[25], 能够进一步提高系统的总体效率^[26-29]。在低电流密度下, 电池具有更高的发电效率, 但发电功率较低, 尾气中的热能也更低; 而在高电流密度下, 尽管发电效率降低, 但发电功率明显提高, 且更大的燃料流量和更大的极化损失会使尾气具有更高的热能。因此, 可以根据 SOFC 供能系统的实际需求选择合适的运行条件: 当热、电负荷均较低时, 选择低电流工况, 从而提高系统整体效率, 具有更高的经济效益; 当热、电负荷较大时, 选择高电流工况, 从而满足电能和热能的供应。

从 Eq. 3 中可以看出, 当发电效率固定时, 燃料利用率 U_{fuel} 和电压 V 互为反比例关系。因此, 以燃料利用率为横轴, 电压为纵轴, 作出一系列等效率线, 并将上述不同电流下的测试结果绘入图中, 如图 4 所示。根据图中 35%~55% 这一系列等效率线和测试结果, 可以确定出电池高效运行的工况范围。若要求电池的发电效率在 50% 以上, 输出功率至少为 15 W, 得到电池合适的运行工况范围如图中阴影部分所示: 当电流为 20 A 时, 燃料利用率在 77%~90% 之间; 当电流为 30 A 时, 燃料利

用率在 87% 左右。

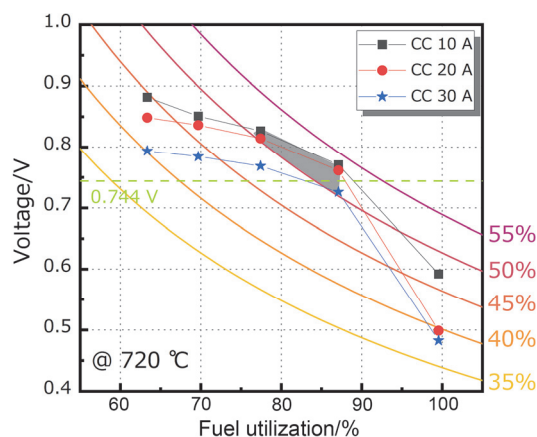


图4 不同燃料利用率下的电压测试结果与 35%~55% 等效率线的比较(图中阴影部分为发电效率大于 50%、输出功率大于 15 W 的工况范围)

Figure 4 Voltage test results under different fuel utilization compared to the iso-efficiency curves of 35%~55% [The shaded region is the operating conditions with high efficiency (>50%) and high power (>15 W)]

需要明确的是, 对于不同材料、结构和制备工艺的电池, 由于其性能水平不同, 其最高效率所对应的燃料利用率会有所不同, 测试中所选择的燃料流量的数值间隔也会使结论略有差异。在世界范围内, 德国 Julich 研究中心的电堆能够在 85% 的燃料利用率下高效运行^[16]; 日本产业技术综合研究所(Advanced Industrial Science and Technology, AIST)的多个单电池、电堆在 75%~80% 的燃料利用率下连续运行超过 10000 h, 也有部分电堆尝试在 85% 的燃料利用率下进行稳定性测试, 最长连续运行 9000 h^[8]。由此可见, 上文中所建立的效率测试及评价方法以及燃料利用率为 77%~90% 这一高效运行区

间具有重要的指导意义。

根据图 1 中 I - V 曲线的变化规律可知, 恒定氢气流量下, 电压会随着电流的增大而下降; 而图 2 表明, 恒定电流下, 电压会随着氢气流量的增大而提高。然而, 从图 4 中可以看出, 当电流、燃料流量同比例增大而燃料利用率保持恒定时(即固定横坐标), 大电流下的电压更低, 因此发电效率更低。

发生这一现象的原因是: 阳极入口组分为 100% H_2 , 当燃料利用率为 U_{fuel} 时, 阳极出口处表面氢气含量为:

$$x_{H_2, outlet} = 1 - U_{fuel} \quad (4)$$

因此, 当电流和燃料流量同比例增大, 燃料利用率 U_{fuel} 保持恒定时, 不同工况下阳极出口处的表面氢气含量 $x_{H_2, outlet}$ 相等。本课题组之前的模拟工作表明, 当进、出口组分恒定时, 不同工况下阳极表面的组分分布也具有相似性^[15]。

阳极三相界面(Triple phase boundary, TPB)处氢气含量 $x_{H_2, TPB}$ 与阳极表面氢气含量 $x_{H_2, surf}$ 之间满足:

$$x_{H_2, TPB} = x_{H_2, surf} - \frac{j}{j_{lim, an}} \quad (5)$$

其中, j 为电流密度, $j_{lim, an}$ 为阳极极限电流密度。

阳极 TPB 处能斯特电动势为:

$$E_{TPB} = E_0 - \frac{R_g T}{2F} \ln \frac{x_{H_2O, TPB}}{x_{H_2, TPB} \sqrt{x_{O_2, Cathode}}} \quad (6)$$

其中, E_0 是标准状态下的可逆电压, $x_{H_2O, TPB}$ 和 $x_{O_2, Cathode}$ 分别是阳极 TPB 处的水蒸气含量和阴极侧氧气含量。

电池输出电压为:

$$U = E_{TPB} - \eta_{act, an} - \eta_{act, ca} - \eta_{ohm} \quad (7)$$

其中, $\eta_{act, an}$, $\eta_{act, ca}$ 和 η_{ohm} 分别为阳极活化极化损失、阴极活化极化损失和欧姆极化损失。

因此, 虽然阳极表面氢气含量 $x_{H_2, surf}$ 不变, 但当电流密度 j 增大时, 阳极 TPB 处的氢气含量 $x_{H_2, TPB}$ 会下降, 导致 TPB 处能斯特电动势 E_{TPB} 下降, 此外, 各项极化损失 $\eta_{act, an}$, $\eta_{act, ca}$, η_{ohm} 也会随电流密度的增大而增大, 两者共同导致了燃料利用率相等时, 大电流下电压和发电效率更低的这一现象。

2.3 运行温度对发电效率的影响

分别在 720、750 和 800 °C 下对电池在 20 和 30 A 的发电效率进行测试。不同温度下, 恒电流放电, 逐渐减小氢气流量, 输出电压随时间的变化如图 5 所示。需要说明的是, 该测试在 2.2 节中测试的一周后进行, 由于电池在这段时间内恒电流运行、发生了一定程度衰减, 因此 720 °C 相同工况下测得的电压略低于 2.2 节中所示结果。由电压数据计算得各工况下的发电效率, 结果如图 6 所示。

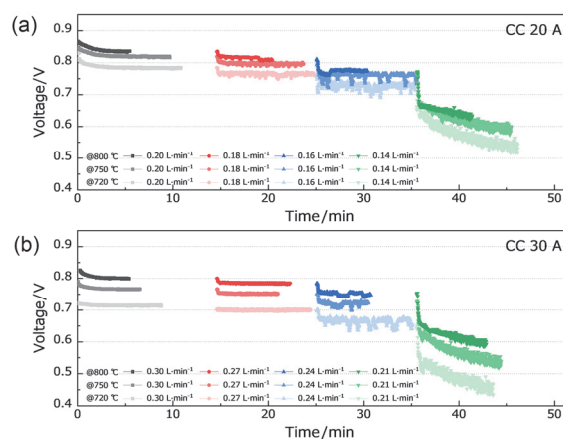


图 5 电流分别为(a) 20 和(b) 30 A 时不同温度(720, 750 和 800 °C)下恒电流放电逐渐减小氢气流量时电压随时间的变化

Figure 5 Change of voltage with time at decreasing fuel flow rate under constant current operation of (a) 20 and (b) 30 A at different temperatures (720, 750 and 800 °C)

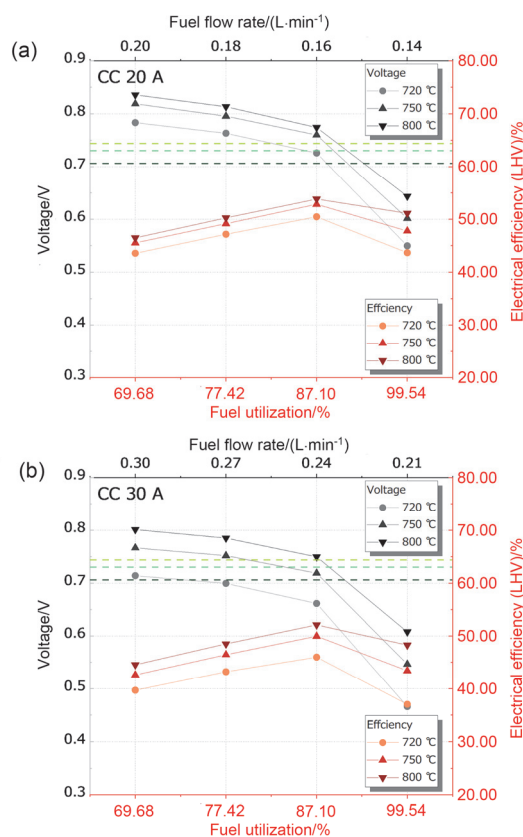


图 6 不同温度(720, 750 和 800 °C)下, 电流为(a) 20 和(b) 30 A 时电压和发电效率随燃料利用率的变化

Figure 6 Variations of voltage and electrical efficiency with fuel utilization under different currents of (a) 20 and (b) 30 A at different temperatures (720, 750 and 800 °C)

可以看到, 在各个温度及电流下, 最大发电效率仍对应于燃料利用率为 87.10%这一工况。发电效率高于 50%、输出功率大于 15 W 的工况范围如图 7 中阴影部

分所示, 由图可见, 800 °C、20 A 下所对应的燃料利用率区间最大, 为 77%~90%。降低温度, 提高电流, 均会导致发电效率降低, 符合条件的燃料利用率范围缩小。当电池在 800 °C、30 A、0.24 L·min⁻¹ 下运行时, 电池发电效率为 52.10%, 输出功率为 22.49 W, 该工况下电池可实现高效率大功率运行。

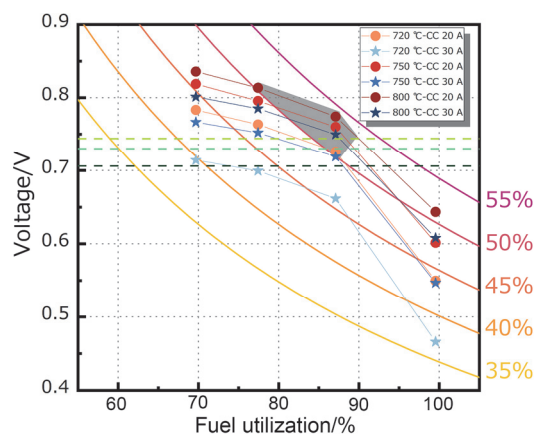


图 7 不同温度(720, 750 和 800 °C)下, 不同燃料利用率下的电压测试结果与 35%~55% 等效率线的比较(图中阴影部分为发电效率大于 50%、输出功率大于 15 W 的工况范围)

Figure 7 Voltage test results under different fuel utilization compared to the iso-efficiency curves of 35%~55% at different temperatures (720, 750 and 800 °C) [The shaded region is the operating conditions with high efficiency (>50%) and high power (>15 W)]

此外, 随着温度提高, 各工况下的输出电压都上升, 但温度对电压的提升效果在 30 A 下比 20 A 下更加显著。例如, 当温度从 750 °C 提高至 800 °C 时, 在 20 A、87.10% 的燃料利用率下, 电压从 0.744 V 提高至 0.760 V, 效率仅从 52.83% 提高至 53.81%, 而功率从 15.20 W 提高至 15.48 W; 而在 30 A、87.10% 的燃料利用率下, 电压从 0.720 V 提高至 0.750 V, 效率从 49.96% 提高至 52.10%, 功率从 21.60 W 提高至 22.49 W。这是由于 SOFC 的输出电压由能斯特电动势和各项极化损失共同决定, 如 Eq. 7 所示。当温度提高时, 各项极化损失减小, 导致输出电压提高; 然而, 温度提高还会导致能斯特电动势 E_{TPB} 的减小。因此, 电流越小, 电池电压越接近 OCV 时, 提高温度对电压的提升效果越不显著。因此, 在考虑温度对电压的影响时, 还需要考虑电流的大小。此外, 升高温度的区间及阴极材料对温度的敏感性等因素也会影响提高温度对电压的提升效果。

2.4 电压波动与阳极局部氧化的关系

从图 2 中还可以发现, 随着燃料利用率增大, 调整氢气流量后电压达到稳定的时间延长。取每次调节气量 5 min 后的电压数据的极差 $\Delta V = V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$ (最大电压和最小电压之间的差值) 来衡量该工况下电压的波动, 如表 2 所示。从表中可以发现, 随着燃料利用率的提高, 电压的波动也会更加显著。这一现象与 Sasaki 等^[20]在

2019 年所报道的相似, 但该工作是在纽扣电池中使用高水蒸气分压来模拟高燃料利用率的工况, 而本文则是针对工业尺寸单电池实际测试了高燃料利用率下的多个工况。

表 2 不同燃料利用率下的电压波动

Table 2 Voltage fluctuation under different fuel utilizations

Fuel utilization/%	$\Delta V/\text{mV}^a$		
	10 A	20 A	30 A
63.34	7	2	2
69.68	15	3	3
77.42	40	14	8
87.10	57	49	35
99.54	73	85	100

^a $\Delta V = V_{\text{max}} - V_{\text{min}}$, which reflects the voltage fluctuation.

如前文所述, 阳极局部氧化往往会导致电池欧姆电阻的增长^[15,18-19]。在 EIS 测量中, 高频阻抗与实轴的交点可以反映电池的欧姆电阻^[30]。然而, 对于工业尺寸的电池, 测量 100 mHz~10 kHz 的全频率阻抗一般需要 10 min 以上, 且测量时长主要花费在低频部分。而在线监测 10 kHz 这一特定频率的高频阻抗随时间的变化, 不仅可以使阻抗数据和电压数据有一致的采样间隔, 还能够通过该高频阻抗的实部随时间的变化来分析欧姆电阻的演变, 从而判断阳极是否发生局部氧化。为了探究高燃料利用率下电压的下降与波动是否与阳极局部氧化相关, 我们在电压波动最显著的 99.54% 的燃料利用率下进行恒流放电, 同时在线监测电池 10 kHz 的阻抗实部随时间的变化, 如图 8 所示。

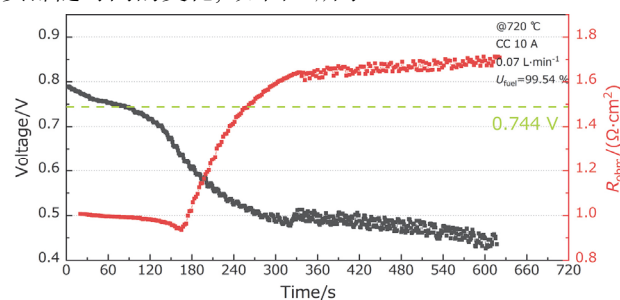


图 8 高燃料利用率(99.54%)下电压和 10 kHz 阻抗实部随时间的变化
测试条件: 720 °C, 10 A 恒流放电, 阳极氢气流量为 0.07 L·min⁻¹

Figure 8 Changes of voltage and the real part of 10 kHz impedance over time at a high fuel utilization (99.54%)

The test conditions were 720 °C, 10 A, and 0.07 L·min⁻¹ H₂.

可以看出, 欧姆电阻的变化与电压的变化可以很好地对应: 在初始 180 s 中欧姆电阻轻微下降, 随后欧姆电阻急速上升, 对应电压轻微下降后急速下降; 300 s 后欧姆电阻增长缓慢, 但仍在持续波动。与之对应, 电压也在持续波动。欧姆电阻的初始下降可能来自于恒流放电过程中电池温度的上升^[31], 而欧姆电阻的急速上升和持续波动, 反映了阳极的局部氧化以及一段时间后的氧化还原动态平衡。这一现象说明, 在 99.54% 的燃料利

用率下运行时, 电池阳极发生了局部氧化, 且该氧化过程持续的时间尺度为分钟量级, 在大约 5 min 后 Ni 的氧化还原达到了动态平衡, 从而解释了调整气量后电压的快速下降和持续波动。

进一步地, 我们将不同温度下电压的波动情况进行统计, 如表 3 所示。从图 5、表 3 中可以看出, 随着温度的提高, 电压的波动明显缓解。

表 3 不同燃料利用率下的电压波动(ΔV)^a

Table 3 Voltage fluctuation (ΔV) under different fuel utilizations

Fuel utilization/%	20 A			30 A		
	800 °C	750 °C	720 °C	800 °C	750 °C	720 °C
69.68	5	5	6	4	4	4
77.42	8	15	23	5	5	7
87.10	13	41	53	19	33	45
99.54	38	61	73	45	62	63

^a $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$, which reflects the voltage fluctuation.

为了解释这一现象, 我们对阳极 Ni 发生氧化的临界判据进行分析, Ni/NiO 达到相平衡时, 对应的临界氧分压为:

$$p_{\text{O}_2}^* = \frac{1}{K_{\text{Ni}}} \quad (8)$$

其中, K_{Ni} 为 $2\text{Ni(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NiO(s)}$ 的反应平衡常数。结合阴极的氧分压, 可以计算出 Ni 的临界氧化电动势:

$$E^* = \frac{R_g T}{2F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{Cathode}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}^*}} \quad (9)$$

临界氧分压 p_{O_2} 会随温度的升高而增大, Ni 的临界氧化电动势 E^* 则会随温度的升高而降低^[18]。当阳极局部的电势 E_{Anode} 低于 Ni 的临界氧化电动势 E^* 时, 此区域的 Ni 会发生氧化。阳极局部电势 E_{Anode} 受到温度、组分分布及电流所导致的局部活化极化损失的影响^[15], 相同燃料利用率下, 温度提高会导致阳极局部电势 E_{Anode} 上升。相同燃料利用率下, 高温下阳极局部电势 E_{Anode} 更不易低于 Ni 的临界氧化电动势 E^* , Ni 更不易被氧化, 因此电压波动更小。

2.5 电池阳极安全运行条件

如上文所述, 通过比较阳极局部的电势 E_{Anode} 和 Ni 的临界氧化电动势 E^* 的大小关系可以判断出该区域是否会发生氧化。文献中, 往往通过在阴极侧设置参比电极来测量纽扣电池的阳极电势^[20]。然而, 对于工业尺寸的电池, 其表面组分、温度和电流密度都分布不均, 不同区域的阳极电势并不相等, 很难直接测得某一局部的阳极电势^[32-33]。因此, 实际运行过程中需要确定一个易测量的物理量来判断电池发生局部氧化的风险。

考虑到电池的输出电压 U 是在阳极电势的基础上减去阴极极化损失和欧姆极化损失, 因此当电压 U 高于

Ni 的临界氧化电动势 E^* 时, 电池各处的阳极局部电势都将在临界氧化电动势 E^* 之上, 即:

$$E_{\text{Anode}} > U > E^* \quad (10)$$

于是, 我们将“电池的输出电压高于 Ni 的临界氧化电动势”作为电池的安全运行条件, 该条件虽略有些保守, 但能够保证电池各区域都没有发生局部氧化的风险。为了验证这一安全运行条件的可行性与普适性, 我们在同批次的另一个电池上测试了 87.10% 的燃料利用率下, 电压和 10 kHz 的阻抗实部随时间的变化, 如图 9 所示。在此工况下, 电压始终高于 800 °C 下 Ni 的临界氧化电动势 0.706 V, 因此没有发生局部氧化的风险。与之对应, 欧姆电阻保持稳定, 无明显增长; 电压仅在调整流量后的 1 min 中内快速下降, 之后不再下降, 也未发生明显波动。

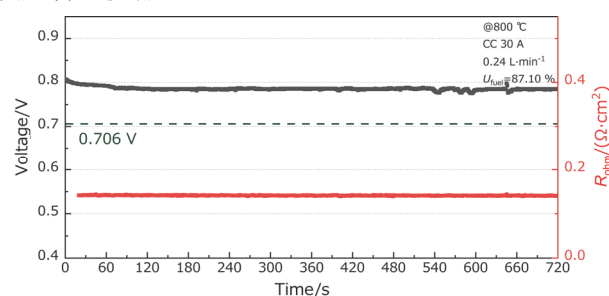


图 9 高燃料利用率(87.10%)下电压和 10 kHz 阻抗实部随时间的变化
测试条件: 800 °C, 30 A 恒流放电, 阳极氢气流量为 0.24 L·min⁻¹

Figure 9 Changes of voltage and the real part of 10 kHz impedance over time at a high fuel utilization (87.10%)

The test conditions were 800 °C, 30 A, and 0.24 L·min⁻¹ H₂.

上述关于阳极安全运行条件的讨论有助于进一步完善高燃料利用率下电池效率的测试与评价方法。为了避免电池在高燃料利用率下测试时发生局部氧化, 同时提高测试数据的准确性, 应当注意高燃料利用率下的测试时长和停止条件: 当电压高于 Ni 的临界氧化电动势时, 由于电池没有发生氧化的风险, 可以适当延长在各个工况下的测试时间, 从而获得更准确的电压数据; 但当电压低于 Ni 的临界氧化电动势时, 为了防止电池阳极氧化, 应及时停止测试。

由 Eq. 9 可以计算得到 720、750 和 800 °C 下 Ni 的临界氧化电动势 E^* , 并将其绘制在上文的图 3、图 4、和图 6 至图 9 中, 从而与各工况下的输出电压进行直观对比。在 2.2 节和 2.3 节中我们得到了电池效率高于 50%、功率大于 15 W 的若干工况, 通过判断上述工况是否符合安全运行条件, 可以进一步优化电池的运行条件。如表 4 所示, 工况 3 (720 °C、30 A、燃料利用率为 87.10%) 在上文中被认为是满足高效率、高功率输出的工况, 但其电压低于 Ni 的临界氧化电动势, 可能会导致阳极局部氧化。其他工况均满足安全运行条件, 可以根据实际需求中高功率、高效率及长期稳定运行的重要程度, 选择合适的运行条件: 工况 7 (800 °C、30 A、燃料

表4 满足高效率(>50%)、高功率(>15 W)运行工况参数及评价

Table 4 Parameters and evaluation of conditions with high efficiency (>50%) and high power (>15 W)

No.	Temperature/°C	E^*/V	Current/A	$U_{fuel}^b/\%$	U^c/V	Power/W	$\eta_{ele}^d/\%$	Evaluation of this condition
Before degradation (1 st day)								
1	720	0.744	20	77.42	0.814	16.28	50.31	$U > E^*$, Higher power
2	720	0.744	20	87.10	0.761	15.23	52.92	$U > E^*$, Higher efficiency
3	720	0.744	30	87.10	0.726	21.78	50.47	$U < E^*$, not safe enough
After degradation (7 th day)								
4	750	0.730	20	87.10	0.760	15.20	52.83	$U > E^*$, Better for stability
5	800	0.706	20	77.42	0.813	16.27	50.26	$U > E^*$, Higher power
6	800	0.706	20	87.10	0.774	15.48	53.81	$U > E^*$, Higher efficiency
7	800	0.706	30	87.10	0.750	22.49	52.10	$U > E^*$, Higher power & efficiency

^a critical electromotive force of Ni oxidation, ^b Fuel utilization, ^c Cell voltage, ^d Electrical efficiency

利用率为 87.10%)同时满足高功率和高效率输出;然而,已有研究中指出,温度提高、过电势增大均会导致电池长期运行过程中的衰减加剧^[34].因此,工况 4 (750 °C、20 A、燃料利用率为 87.10%)虽然功率略低,但其温度更低,运行电压更高,更有利于电池的长期稳定运行.

3 结论

在过量的燃料流量下,SOFC 虽然在峰值功率所对应的电流下可以实现高功率输出,但此时发电效率过低,不能充分发挥 SOFC 能量转化效率高这一优势.因此,探究电池在低燃料流量、高燃料利用率下高效发电且保证阳极安全的运行条件非常必要.通过测试 SOFC 在高燃料利用率下、不同工作电流-氢气流量下的发电效率,对电池的高效运行条件进行了分析.研究发现,相同的燃料利用率下,电压会随电流的增大而下降,因此较低的电流有利于达到更高的效率,较大的电流则有利于输出更高的功率.基于本工作中所采用的电池和测试参数,发现在各个电流、温度下,SOFC 发电效率大于 50%时,对应的燃料利用率一般在 77%~90%这一区间内,当燃料利用率为 87.10%时,电池具有最大的发电效率.尽管对于不同材料、结构和制备工艺的 SOFC,由于其性能水平不同,其最高效率所对应的燃料利用率会有所不同,测试中所选择的燃料流量的数值间隔也会使结论略有差异,但本文所提出的效率测试及评价方法以及高效发电的燃料利用率区间具有一定的普适性.

通过监测电池高频阻抗随时间的变化,可以分析出高燃料利用率下放电时电压的快速下降和持续波动的原因:电池阳极发生局部氧化,一段时间后 Ni 的氧化还原达到动态平衡,该过程持续的时间尺度是分钟量级.通过分析 Ni 的临界氧化条件与电池输出电压、阳极局部电势之间的关系,将“电池的输出电压高于 Ni 的临界氧化电动势”作为电池的阳极安全运行条件.结合效率测试结果,根据实际需求中高功率、高效率、长期稳定运行的重要程度,可以确定相应的高效安全运行条件,从而提高 SOFC 在实际运行中的经济效益.

4 实验部分

4.1 电池制备与基本测试

本工作使用徐州华清京昆能源有限公司批量生产的工业尺寸阳极支撑平板式 SOFC 进行实验测试,电池的尺寸为 12.4 cm×12.4 cm,有效面积为 10 cm×10 cm.电池的阳极支撑层和阳极功能层为 NiO-YSZ,电解质为 YSZ,隔离层为 GDC (Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}),阴极为 LSCF (La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}).电池的各层厚度及详细制备工艺流程可参考本课题组之前的工作^[24,35-36].

将制备好的电池装入端板后在温控电阻炉中进行测试,阳极侧通入氢气,阴极侧通入空气,气体供应均由质量流量计(Sevenstar CS200A)进行控制.电池两侧采用银网集流,并从两侧端板上引出电流引线和电压引线,连接至电子负载(Itech IT8514C+)和电化学工作站(Zahner Zennium),从而测试电池的电化学性能.电池密封及接线等具体测试方法可参考本课题组之前的工作^[36-37].

电池在 720 °C、阳极 1 L·min⁻¹ (101.325 kPa, 0 °C 下体积,下同)的氢气(以体积分数为 10%的水蒸气加湿),阴极气氛为 3 L·min⁻¹ 空气的条件下还原 5 h.之后在该条件下 10 A 恒流放电 48 h,完成初期性能活化^[24,35-36],进入稳定状态.在对电池进行基本性能测试后,开展探究电池效率的变工况测试.

4.2 电池效率测试

如上文所述,SOFC 的发电效率由燃料利用率和电压共同决定.因此,为了探究工业尺寸 SOFC 的高效率运行条件,需要测试电池在不同燃料利用率下的输出电压.本工作的测试方法为:在某一电流下进行恒电流放电,逐渐减小阳极氢气流量 v_{fuel} ,从而提高燃料利用率 U_{fuel} ,在每一工况下至少保持 10 min.虽然等比例改变电流 I 和氢气流量 v_{fuel} 可以使燃料利用率 U_{fuel} 保持不变,但不同电流下的输出电压会有所区别,因此本工作选取 10, 20 和 30 A 作为放电电流,开展三组实验,具体测试参数如表 5 所示.

表5 测试参数

Table 5 Testing parameters

Fuel utilization/%	Fuel flow rate of dry H ₂ /(L·min ⁻¹)		
	10 A	20 A	30 A
63.34	0.11	0.22	0.33
69.68	0.10	0.20	0.30
77.42	0.09	0.18	0.27
87.10	0.08	0.16	0.24
99.54	0.07	0.14	0.21

References

- [1] Nakao, T.; Inoue, S.; Uenoyama, S.; Takuwa, Y.; Suzuki, M. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 43.
- [2] Suzuki, M.; Inoue, S.; Shigehisa, T. *ECS Trans.* **2021**, *103*, 25.
- [3] Ballard, A.; Domanski, T.; Rees, L.; Nobbs, C.; Lawrence, N.; Heffer, K.; Harman, J.; Evans, C.; Barnard, P.; Mukerjee, S.; Selby, M. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 117.
- [4] Sumi, H.; Nakabayashi, S.; Kawada, T.; Uchiyama, Y.; Uchiyama, N.; Ichihara, K. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 149.
- [5] Vora, S. D.; Jesionowski, G.; Williams, M. C. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 27.
- [6] Santhanam, S.; Ullmer, D.; Willemin, Z.; Varkarakis, E.; Beetschen, C.; Antonetti, Y.; Ansar, A. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 159.
- [7] Hara, D. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 3.
- [8] Horita, T. *ECS Trans.* **2021**, *103*, 1023.
- [9] Mai, A.; Grolig, J. G.; Dold, M.; Vandercruysse, F.; Denzler, R.; Schindler, B.; Schuler, A. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 63.
- [10] Noponen, M.; Torri, P.; Göös, J.; Puranen, J.; Kaar, H.; Pylypko, S.; Roostar, M.; Öunpuu, E. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 91.
- [11] Vora, S.; Williams, M.; Jesionowski, G. *ECS Trans.* **2021**, *103*, 3.
- [12] Fu, C.; Yan, D.; Jia, L.; Pu, J.; Chi, B.; Li, J. *J. Ceram.* **2020**, *41*, 869.
- [13] Futamura, S.; Tachikawa, Y.; Matsuda, J.; Lyth, S. M.; Shiratori, Y.; Taniguchi, S.; Sasaki, K. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F3055.
- [14] Min, G.; Park, Y. J.; Hong, J. *Energy Convers. Manage.* **2020**, *209*, 112614.
- [15] Li, H.; Cui, T.; Han, M. *ECS Trans.* **2021**, *103*, 831.
- [16] Fang, Q.; Blum, L.; Peters, R.; Peksen, M.; Batfalsky, P.; Stolten, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 1128.
- [17] Nehter, P. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 252.
- [18] Klotz, D.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 110.
- [19] Brus, G.; Miyoshi, K.; Iwai, H.; Saito, M.; Yoshida, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 6927.
- [20] Kawasaki, T.; Matsuda, J.; Tachikawa, Y.; Lyth, S. M.; Shiratori, Y.; Taniguchi, S.; Sasaki, K. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 9386.
- [21] Feng, Y.; Ding, X.; Ma, Z.; Li, Y.; Zeng, F.; Zhou, J.; Wang, S. *J. Ceram.* **2021**, *42*, 360.
- [22] Wang, Y.; Shi, W.; Li, H.; Han, M.; Sun, Z. *ECS Trans.* **2019**, *91*, 707.
- [23] Heo, Y. H.; Lee, J. W.; Lee, S. B.; Lim, T. H.; Park, S. J.; Song, R. H.; Park, C. O.; Shin, D. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 797.
- [24] Lyu, Z.; Liu, S.; Wang, Y.; Li, H.; Liu, Z.; Sun, Z.; Sun, K.; Zhang, S.; Han, M. *J. Power Sources* **2021**, *510*, 230432.
- [25] Yang, B.; Chen, Z.; Qin, Z. *Urban Gas* **2019**, *4*.
- [26] Lyu, Z.; Meng, H.; Zhu, J.; Han, M.; Sun, Z.; Xue, H.; Zhao, Y.; Zhang, F. *Appl. Energy* **2020**, *270*, 115220.
- [27] Peters, R.; Deja, R.; Blum, L.; Pennanen, J.; Kiviahio, J.; Hakala, T. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 6809.
- [28] Calise, F.; Dentice d'Accadia, M.; Palombo, A.; Vanoli, L. *Energy* **2006**, *31*, 3278.
- [29] Nakamura, K.; Ide, T.; Kawabata, Y.; Nakajima, T.; Dohkoh, T.; Tsuji, M.; Akabane, S.; Hatae, T. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 114516.
- [30] Ramos, T.; Søgaard, M.; Mogensen, M. B. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F434.
- [31] Lang, M.; Bohn, C.; Henke, M.; Schiller, G.; Willich, C.; Hauler, F. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F1460.
- [32] Brus, G.; Iwai, H.; Sciazko, A.; Saito, M.; Yoshida, H.; Szmyd, J. S. *J. Power Sources* **2015**, *288*, 199.
- [33] Sugihara, S.; Iwai, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 25227.
- [34] Blum, L.; Fang, Q.; Groß-Barsnick, S. M.; de Haart, L. G. J. (Bert.; Malzbender, J.; Menzler, N. H.; Quadackers, W. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 8955.
- [35] Lyu, Z.; Han, M.; Sun, Z.; Sun, K. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 763 (in Chinese). (吕泽伟, 韩敏芳, 孙再洪, 孙凯华, 化学学报, **2021**, *79*, 763.)
- [36] Wang, Y.; Lyu, Z.; Han, M.; Sun, Z.; Sun, K. *ECS Trans.* **2021**, *103*, 1261.
- [37] Cui, T.; Li, H.; Lyu, Z.; Wang, Y.; Han, M.; Sun, Z.; Sun, K. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2011009 (in Chinese). (崔同慧, 李航越, 吕泽伟, 王怡戈, 韩敏芳, 孙再洪, 孙凯华, 物理化学学报, **2022**, *38*, 2011009.)

(Zhao, C.)