

SOFC单电池测试方法

屠恒勇

(上海交通大学机械与动力工程学院燃料电池研究所,上海 200240)

[摘要] 固体氧化物燃料电池(SOFC)性能的测试结果能揭示材料和制备方法及其性能之间的复杂关系,确定燃料电池内部损耗的各种来源,并指导有关材料和制备技术的研发。在SOFC进入商业化发展的前期,测试方法的标准化有助于建立基础研究和开发研究间的有效和可靠联系,实现各研究机构所得测试结果的可比性,从而推动基础研究成果转化为现实的生产力。本文综述了国际上有关单电池标准测试系统的建立和步骤的制定以及测试结果报告的标准化,指出了在我国建立完善的SOFC发电技术标准体系的重要性和迫切性。

[关键词] 固体氧化物燃料电池;性能测试;测试步骤;标准化

[中图分类号] TM9 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)02-0033-06

1 前言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种通过电化学反应将燃料中的化学能直接转变成电能的全固态发电器件,它不需经过从燃料化学能→热能→机械能→电能的转变过程,具有许多优点,其中突出的优点在于燃料的广泛适用性,即氢气、一氧化碳和碳氢化合物都可作为燃料,因此可广泛地采用氢气、一氧化碳、天然气、液化气、煤气、生物质气、甲醇和乙醇等多种碳氢燃料。SOFC具有广泛的应用领域,其主要应用包括分布式电站、家庭电站、车辆辅助电源、不间断电源和军用电源等。SOFC的开发研究以及商业化受到了世界上许多国家的普遍重视,国际上普遍看好其应用前景。

SOFC材料和制备方法决定着其性能,有效的电池性能测试方法能揭示材料和制备方法及其性能之间的复杂关系,查明燃料电池内部损耗的各种来源,如燃料渗漏、活化损耗、欧姆损耗和浓差损耗,并指导有关材料和制备技术的研发。但目前从事基础研究的学术界和从事开发研究的工业界采用各自的电池性能测试方法,测试方法的非标准化

使基础研究和开发研究间难以建立有效和可靠的联系,从而导致开发研究难以推动基础研究成果转化为现实的生产力。SOFC的基础研究主要采用纽扣电池进行性能表征,但纽扣电池电极的有效面积较小,在获得电流和功率密度数值时会产生较大的误差,在氧化-还原循环过程中承受非常小的应力,并对燃料利用率的测量不能提供实际的方法。相对而言,SOFC的开发研究必须采用大尺寸电池进行性能表征,以切实反映实际的应用环境。另外,在各研究机构之间具体电池性能测试条件的选择方面存在着差异,其中包括电池形状、密封与无密封设计、中心气流与边缘气流、电池启动条件和性能测试步骤等,这些差异均导致各研究机构的测试结果不一致。目前,SOFC进入了商业化发展的前期,对此国内外均开始寻求电池性能测试方法的标准化,以实现各研究机构所得测试结果的可比性。例如,在欧盟第五和第六框架计划资助下,欧盟形成了燃料电池性能测试和标准化网络,其主要目的在于对各种燃料电池系统的测试步骤进行协调和标准化。

平板式SOFC,尤其是中温SOFC(500~800℃),

[收稿日期] 2012-11-15

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“973计划”资助项目(2012CB215404);国家自然科学基金资助项目(51072040)

[作者简介] 屠恒勇(1961—),男,浙江省鄞县人,副教授,研究方向为固体氧化物燃料电池系统、燃料电池发电系统的控制与优化;

E-mail:hytu@sjtu.edu.cn

是目前国际上 SOFC 研究的前沿和热点,其最突出的优点是在保证高功率密度的同时,可使用廉价的不锈钢等合金作为连接体材料,降低了对密封等其他材料的要求,可采用低成本的陶瓷制备工艺,可大幅降低 SOFC 的制造成本。其中, Ni-YSZ(YSZ: 钇稳定氧化锆)阳极支撑中温 SOFC 近年来在国际上得到了广泛的重视,国内外许多研发单位发展中低温 SOFC,优良的电池堆性能也已有报道,部分研发单位具备了较大规模的生产能力。因此,本文仅对 Ni-YSZ 阳极支撑 SOFC 单电池的标准化测试方法进行阐述,同样也可推广至电解质支撑 SOFC 单电池。

2 SOFC 单电池和测试实验系统

为正确评价 SOFC 单电池的性能以指导电池的研发,需选择大面积和固定尺寸的电池,从而有助于测试者对来自不同研究机构所制备得的 SOFC 单电池性能进行比较,目前一般选择电池支撑体尺寸为 $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 或 $100 \times 100 \text{ mm}^2$,相应的阴极面积一般为 $40 \times 40 \text{ mm}^2$ 或 $90 \times 90 \text{ mm}^2$ 。在性能测试之前,测试者应该了解单电池的基本参数,包括材料、各层厚度、支撑体尺寸和电极面积等,这些参数必须满足支撑体尺寸的最大误差、电池的最大弯曲度、最大漏气率和电池材料与测试支架的稳定性等要求。SOFC 单电池阳极和阴极侧的底板一般采用惰性和气密性的氧化铝材料,根据电池尺寸大小在底板上加工气体流道,以使压降最小,并使气体均匀地分布在电极表面,降低极化损失。丹麦技术大学采用的单电池性能测试支架见图 1,气体导管均采用氧化铝陶瓷材料。测量电池温度的热电偶应位于测试支架内,与电池相距 1 cm 以内。SOFC 单电池测试用的加热炉可选择常规的高温炉,最高工作温度为 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$,加热元件安装在炉壁上,高温炉底部一方面用于支撑测试支架,另一方面提供气体管路、热电偶、集电导线和电压测量导线的通道。阳极支撑 SOFC 单电池一般支撑体朝下置于测试支架内,为获得良好的集电效果,与电极接触面采用金属网,其中阳极侧采用镍网,阴极侧则选用铂金网。在长期测试中发现,铂金网中的 Pt 会逐渐挥发迁移至电解质^[1],导致 Pt 缺失,从而降低电接触以及阴极的电化学性能;因此对于电池的长期稳定性实验,应该采用 Au 来取代 Pt, Au 在 $650 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 工作温度不会产生这一问题。在电池两边的金属网由两个网组成,一个是目数高的网,另一个为目数低

的网,与电极直接接触的是目数高的网,这些网的目数是影响测试结果的重要因素之一。实验表明,采用目数高的精细 Ni 网可产生更高的性能水平,分别采用 Ni 网尺寸为 0.125 mm 和 0.6 mm 所测得的性能结果^[2]见图 2。这主要是由于精细 Ni 网增加了与阳极的接触点数目,使电子传输至外电路更加容易,从而降低了整个系统的电阻。集电导线和电压测量导线与目数低的网直接连接,这些导线必须能承受大的电流,一般选用铂金线或高温导线。在与阴极侧接触的铂金网上,加载 $20\ 000\text{ Pa}$ 或更大的机械负载,以确保金属网与电极间的良好接触和电池的密封。SOFC 单电池测量时采用的密封材料可为金环、银浆和微晶玻璃,在电池性能测试前完成封接并进行系统的检漏实验,确保燃料气和氧化气的有效分离。



图1 阳极支撑 SOFC 单电池性能测试支架

Fig.1 Testing housing for anode-supported SOFC single cell testing

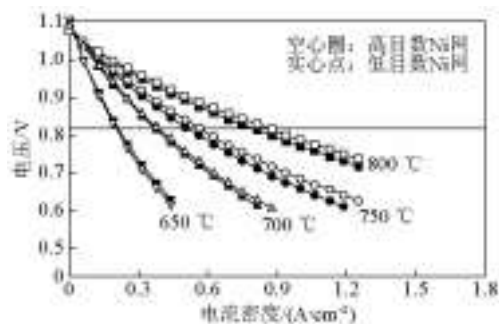


图2 阴极为 LSM 的 $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 阳极支撑 SOFC 单电池的电流密度-电压曲线

Fig.2 Current density-voltage curves for $50 \times 50 \text{ mm}^2$ anode-supported single cells with LSM cathode

注:燃料:氢气(含 3%水)= $1\ 000\text{ mL/min}$;
氧化剂:空气= $1\ 000\text{ mL/min}$

3 SOFC 单电池测试用设备

SOFC 单电池测试用设备由若干个子系统所组成,其中包括了提供燃料和氧化气体的装置,可对流速、压力、温度和湿度进行控制,还包括了电子负载和阻抗分析仪,可用来精确测得电池的电化学性

能,温度控制系统则用来控制电池的温度,以及电池的升温 and 降温过程。这些系统都由一台计算机控制,此计算机同时收集单电池测试数据,一个典型的SOFC单电池测试系统见图3。

4 SOFC 单电池测试用燃料的选择

燃料的组成是SOFC单电池测试中的一个重要参数,相应的燃料是直接与应用相关的,固定电站用SOFC电池堆首先是采用内重整或外重整的天然气,基于SOFC固定电站应用的最高效率是通过天然气内重整来实现的。对于运输上的应用,SOFC电池堆首先采用柴油为燃料,重整方式包括催化部分氧化重整、蒸气重整和自热重整。欧盟项目Real-SOFC和FCTESTnet所确定的测试用燃料组成^[4]见表1、表2,其中通过外重整、催化部分氧化重整和自热重整所得的气体组成都包含一氧化碳,这对测试环境提出了较高的安全要求,这可能限制了小型实

验室采用这些测试步骤,对此可采用水煤气变换反应来形成一氧化碳。

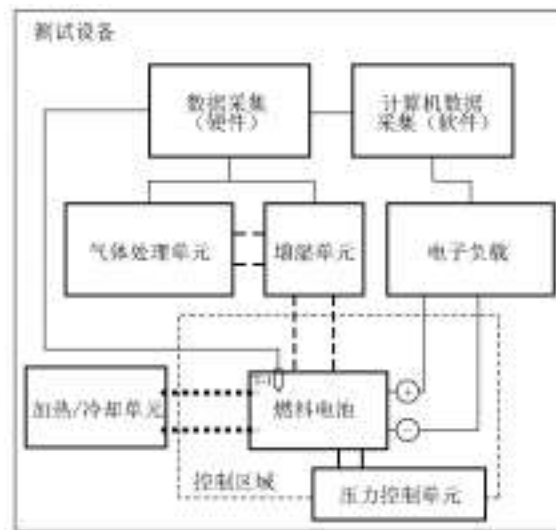


图3 SOFC单电池测试系统
Fig.3 SOFC single cell testing system

表1 RealSOFC项目所确定的6种SOFC单电池测试用燃料组成

Table 1 The six gas compositions for SOFC single cell testing defined by the RealSOFC project

RealSOFC重整过程	氢气 NA	甲烷(天然气)		柴油		
		蒸气内重整	蒸气外重整	蒸气外重整	部分氧化	自热重整
H ₂ /C	NA	NA	2.5	2	0.5	1.8
O ₂ /C	NA	NA	NA	NA	NA	0.44
气体组成						
H ₂	97		56.6	56.2	21.2	24.3
H ₂ O	3	66.7	25.7	18.6	21.6	24.5
CO			11.3	15.6	13.3	11.6
CO ₂			5.7	8.5	0.8	7.3
CH ₄		33.3	0.7	1.1	0.8	0.1
N ₂					42.3	32.2
高级碳氢化合物						

注:RealSOFC为欧盟项目名称;NA为不涉及

表2 FCTESTnet项目简化的4种代表性燃料组成

Table 2 Reduction into four representative compositions by the FCTESTnet

FCTESTnet	氢气	蒸气内重整-CH ₄	蒸气外重整-柴油&CH ₄	部分氧化&柴油-自热重整
H ₂	97		56	23
H ₂	3	67	22	24
CO			14	13
CO ₂			7	3
CH ₄		33	1	
N ₂				37

5 SOFC 单电池测试启动和电池活化

SOFC单电池测试启动升温过程一般与密封过程同时进行,针对不同的密封方式,测试者可自己决定升温程序,单电池升温过程在空气进行,升温速率一般选择为1℃/min,升降温速率的选择取决于性能测试支架与单电池的热膨胀系数匹配性,速率过高会对性能测试支架产生热冲击。德国Jülich研究中心的研究表明^[2],在900℃还原或通电流活化可使电池的电化学性能稳定,相比而言在800℃还原会导致较低的性能和需较长时间使电池的电化

学性能达到稳定,SOFC单电池阳极的各种还原步骤见表3,所推荐的电池活化条件为在0.3 A/cm²电流密度下通电流4 h。因此,电池测试者需根据实验

结果确定SOFC单电池阳极还原和电池活化的条件,以使电池在测试过程中稳定,所测得的结果具有可比性。

表3 各种SOFC单电池阳极还原步骤

Table 3 Various reduction procedures for anodes in SOFC single cells

步骤	每个阶段的停留时间/min				氢气流量/ (mL·min ⁻¹)	水流量/ (mL·min ⁻¹)	氩气流量/ (mL·min ⁻¹)	空气流量/ (mL·min ⁻¹)
	1	2	3	4				
					0	0	500	500
1	30	30	120	75	80	0	500	580
2	30	30	60	15	160	10	500	660
3	30	30	120	5	320	20	500	820
4	30	5	5	5	640	30	360	1 000
5	30	5	5	5	1 000	30	0	1 000

6 SOFC单电池测试步骤

SOFC单电池在经过测试支架上安装、升温、密封和活化后进入测试阶段,测试过程中一般选择燃料和氧化气体的流量较大,使实际的电池燃料利用率较低,由此可降低测试结果对支架形状和非完美密封的敏感性,单电池电流密度-电压曲线与氢气流量(相应于燃料利用率)的关系^[3]见图4,从图4可了解到对应于高的燃料利用率,电池的电化学性能较差,随着燃料利用率的降低,电池的电化学性能逐渐升高直至收敛,因此可以此来确定单电池测试时燃料的最低流量。SOFC单电池的电化学性能测试一般在600~900℃进行,从高温逐渐向低温进行,温度间隔为50℃。另外,各电流密度/电压测量点之间的时间间隔对于单电池性能有着重要影响,对应于各种时间间隔的德国Jülich研究中心单电池电流密度-电压曲线见图5。图5说明在较短的时间间隔条件下电化学平衡尚未达到,而时间间隔为30 s以上时电流密度/电压测量点收敛。

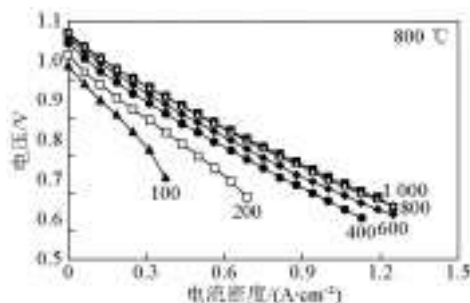


图4 LSM-型SOFC单电池的电流密度-电压曲线与氢气流量(mL/min)的关系

Fig.4 Current density-voltage measurements of an LSM-type SOFC as a function of the hydrogen flow (mL/min)

注:空气流量:1 000 mL/min

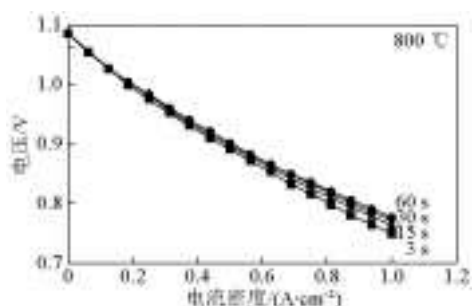


图5 SOFC单电池的电流密度-电压曲线与测量点之间时间间隔的关系

Fig.5 Current-voltage plots as a function of the hold-time between individual points for SOFC single cell

注:氢气流量:1 000 mL/min,空气流量:1 000 mL/min

SOFC单电池电化学性能测试结束后,电池从测试支架取下必须按照确定的控制程序,单电池被置于开路状态,冷却过程必须缓慢降温以避免对测试支架的热冲击,燃料和氧化气体流量也必须保持恒定,使温度冷却至室温时电池的电极结构保持与工作时的一致性,有助于后续的电极显微结构分析。

以下具体介绍各种测试步骤^[4]。

1)单电池电流密度-电压曲线测试。燃料和氧化气体流量选为在电流密度为1.25 A/cm²下其利用率为50%,测试过程是以恒电流方式进行,即控制电流,然后测量电压,电流密度从0(也就是在开路状态)开始,到1.25 A/cm²结束,步长为0.05 A/cm²,在每个测量点保持120 s,所得的电压为最后5 s所测值的平均值。

2)单电池的稳定性测试。燃料和氧化气体流量选为在电流密度为1.25 A/cm²下其利用率为50%,测量时电流密度控制在0.5 A/cm²,测量时间至少3 000 h,在稳定性测试开始、每间隔500 h和稳

定性测量结束后,分别进行单电池电流密度-电压曲线测量。鉴于测试过程中所设定的电流密度和燃料利用率,与实际系统的工作条件相比,这一测试步骤所确定的条件是较为温和的。

3)较为严酷条件下的单电池性能测试。为测试在接近实际工作条件下的单电池性能和稳定性,需要采用较为严酷条件下的测试步骤。为避免对流动和气密性的敏感性,一般采用低的燃料利用率(即20%),通过调节燃料成分至燃料利用率为40%,就可实现较为严酷的实验条件,另外电流密度则从 0.5 A/cm^2 增大到 0.8 A/cm^2 。这里限定的测试步骤是单电池电流密度-电压曲线测试和单电池的稳定性测试步骤的组合,主要是在较短的时间段进行性能、短期稳定性测试,也可扩展至长期稳定性的测试。一般测试步骤为:基于在较为严酷条件下所采用的燃料成分和流速,进行单电池电流密度-电压曲线测试,稳定性测试的时间为50 h;或者测试时间扩展至3 000 h,在稳定性测试开始、每间隔500 h和稳定性测试结束后,分别进行单电池电流密度-电压曲线测试。

4)基于甲烷内重整的单电池性能测试。基于甲烷内重整的单电池性能测试步骤定义为没有预重整,这一步骤的缺陷在于在单电池或电池堆的入口处因较高的重整速率而引起过度冷却,从而产生较大的温度梯度导致电池破裂,通过在燃料气中添加10%的氢气可减缓入口处的重整速率。因此,单电池或电池堆的入口燃料成分为甲烷和水的混合物,实际的燃料利用率为60%,在电流密度为 0.8 A/cm^2 时,相应于 $21.8 \text{ mL}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 的低的流速,这将引起对流动和气密性的敏感性,燃料与50%氮气混合可降低这一敏感性,这里氮气仅起稀释燃料作用,而不会影响电池的性能。

7 SOFC单电池测试结果分析和表达

SOFC单电池的开路电压是一个非常重要的性能参数,不同的电池表现出不同的漏气率,这些都取决于电池电解质的气密性、电解质的电子-离子混合导电性和测试支架的气密性。根据实验所测得的开路电压,测试者可确定所制备的电解质薄膜是否致密或存在着缺陷,另外还可判断电池测试支架密封的可靠性,这对于整个电池测试结果的有效性而言是非常重要的。单电池性能一般由电流密度-

电压曲线来表达,而单电池稳定性的确定则建立在电池电压与时间的关系上。单位面积电阻(ASR)定义为电流密度-电压曲线的斜率,是评价所测电池性能的重要参数,可用来比较不同工作温度下不同电池的性能,其随时间的变化成为电池性能衰减的指标。基于所测得的单电池电流密度-电压曲线,单位面积电阻可通过直线拟合计算得到,一般以 $0.65 \sim 0.75 \text{ V}$ 的测量点直线拟合的斜率来表达,也可采用下述公式: $\text{ASR}(V=0.7 \text{ V}) = (V_{0.75} - V_{0.65}) / (J_{0.65} - J_{0.75})$ 计算出在 0.7 V 处的单位面积电阻。

另外,不同所测电池性能的比较也可通过比较在 0.7 V 处的电流密度值,在确定温度下这一数值的计算是通过二价或三价多项式函数的内插值或外推值来实现的。为了正确而又全面地表达测试结果,比较不同电池的性能,测试结果报告必须标准化。报告必须全面包括有关电池的技术数据以及电池测试过程的全部细节,测试者不仅记载所观察到的现象,而且还需给出对结果的分析意见。德国Jülich研究中心的测试报告模板^[3]见图6,很明显这一标准报告非常有利于集中对若干个电池的电化学性能进行比较,有助于对测试结果的解释和分析以及与其他电池研究机构的交流,并可用于指导电池制备工艺的优化。

8 结语

本文主要介绍了德国Jülich研究中心、欧盟项目RealSOFC和FCTESTnet所制定的SOFC单电池测试步骤和结果表达标准,这些标准目前在国外正在加紧完善之中,以推动SOFC发电技术的产业化进程。相比而言,我国的SOFC技术水平相对较为落后,尚未建立SOFC发电技术方面的国家标准体系。目前SOFC技术从实验到大规模普及和使用等产业化进程还面临着一些技术难题及市场挑战,系列标准的研究和制定也需要一个漫长的过程。现在应该及时开展此项工作,在此过程中既要考虑我国SOFC技术的国家标准与国际标准保持同步,也要兼顾我国的国情和自主知识产权技术,以保证所制定的SOFC技术国家标准更适合我国的国情。建立日益完善的SOFC发电技术标准体系,将有力地推动我国SOFC的产业化进程,指导和规范SOFC市场的发展,实现我国新能源产业更加健康、快速和稳步的发展。

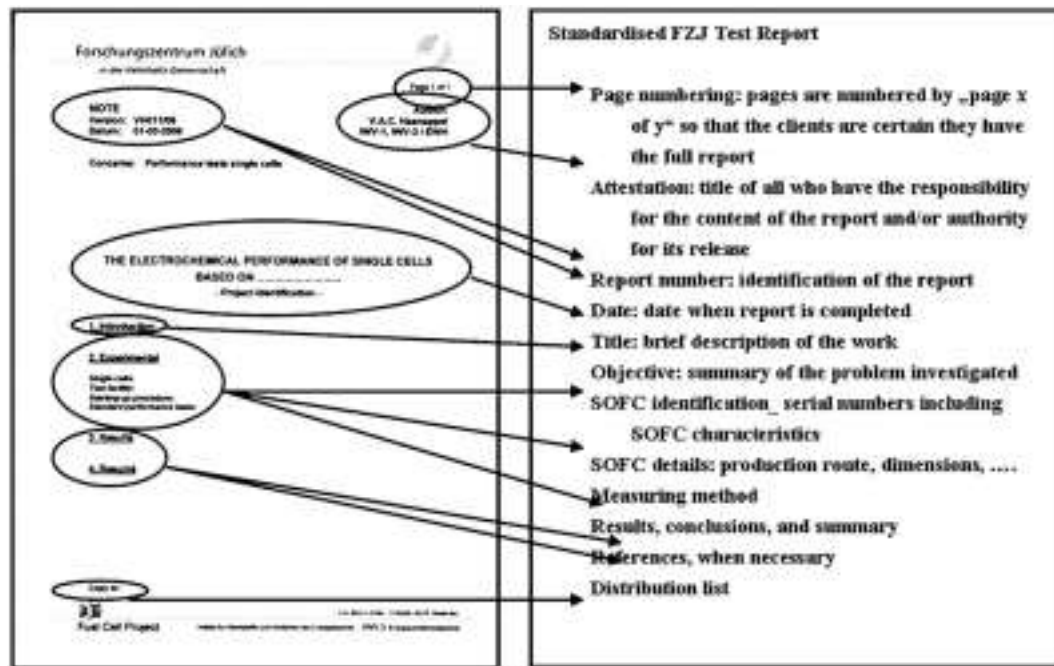


图6 德国 Jülich 研究中心的标准 SOFC 单电池测试报告

Fig.6 Copy of a standardized FZJ test report for SOFC single cell

参考文献

[1] Karunaratne M S A, Reed R C. Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures[J]. *Acta Mater*, 2003, 51:2905–2919.

[2] Haanappel V A C, Jordan N, Mai A, et al. Advances in research, development and testing of single cells at Forschungszentrum Jülich[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2009, 6: 021302-1 - 021302-10.

[3] Haanappel V A C, Smith M J. Quality assurance and solid oxide fuel cell testing at Forschungszentrum Juelich[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2007(4): 194–202.

[4] Report of FCTESTnet Fuel Cell Testing Network - SOFC test procedures[R].

Standardization in testing methods for SOFC single cells

Tu Hengyong

(Institute of Fuel Cell, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

[Abstract] Performance testing results of solid oxide fuel cell (SOFC) reveal complex relationship between materials, fabrication methods and performances. These results can be used in understanding various degradations in SOFC and guidance in development of materials and fabrication technologies. Standardization in testing methods contributes to building of effective and sound connections between basic research and technology development, before SOFC technology approaching pre-commercial implementation. The comparison can be made in regard to testing results from different institutions. Therefore, the standardization pushes conversion of results of basic research into real productive forces. This paper reviews the system construction, procedure formulation and standardized reporting of results for SOFC single cell testing in the world. The paper points out the importance and urgency in establishing complete standardization systems in SOFC technology for power generation in our country.

[Key words] solid oxide fuel cell; performance testing; testing routines; standardization