第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190373

基于对称双阴极结构固体氧化物燃料电池的快速热稳定性

杜志广[1,3]，张　华[3]，蒋　龙[1]，邬荣敏[2]，卢连妹[3]，李卓斌[2]，王建新[3]，官万兵[3]

(1. 长江大学物理与光电工程学院，湖北 荆州 434023；2. 浙江浙能技术研究院有限公司，杭州 311121；
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，浙江 宁波 315201)

摘　要：研究了基于对称双阴极结构电池堆单元和电池短堆从室温到运行温度的多次快速升降温的热稳定性性能。结果显示：由于新结构电池可进行阴极侧电子收集的 2 次施压操作，且快速升降温后电池堆单元和电池短堆性能维持稳定并还略有上升。因此，无论是电池堆单元还是电池短堆，该结构的电池具有良好的热稳定性与可拆卸的电子收集功能。这种可承受快速升降温和可拆卸电子收集与 2 次施压的特性为对称双阴极结构电池的快速启动、重复再利用打下了基础，是大面积固体氧化物燃料电池的新型特性，在某些特殊领域具有较强的应用潜质。

关键词：对称双阴极；热循环；阳极支撑；固体氧化物燃料电池
中图分类号：TM911.4　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0423–05
网络出版时间：2019–12–12



Rapid Thermal-cycling Stability of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Based on Double-sided Cathodes

DU Zhiguang[1,3], *ZHANG Hua*[3], *JIANG Long*[1], *WU Rongmin*[2], *LU Lianmei*[3], *LI Zhuobin*[2], *WANG Jianxin*[3], *GUAN Wanbing*[3]
(1. School of physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China;
2. Zhejiang Zheneng technology institute Co., Ltd, Hangzhou 311121, China; 3. Institute of New Energy Technology, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Abstract: The thermal stability of the stack repeating unit and short stacks was investigated for a flat tube anode-supported solid oxide fuel cell based on double-sided cathodes under rapid cycling condition from room temperature to operating temperature. The cell can experience a secondary pressure on cathode sides due to its anti-destructive characteristics, and the performance of the stack repeating unit and short stack can be improved slightly or keep stable during rapid thermal cycles. The cell characteristics of experiencing rapid thermal cycling and secondary pressure give a foundation for its rapid start-up and reuse, indicating a new feature of large-scale solid oxide fuel cell and having broad potential applications.

Keywords: double-side cathodes; thermal cycles; anode-supported; solid oxide fuel cells

高温固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell，SOFC)是一种以燃料气和氧气为原料直接通过电化学反应产生电和热的全固态能量转化设备[1–2]，具有清洁、高能量效率等优点[3]，受到众多科研工作者的广泛关注。固体氧化物燃料电池主要由阴极、电解质和阳极 3 部分组成，在阴极侧，氧分子被还原为氧离子，传输通过高温下传导氧离子的电解质膜，到达阳极与燃料发生反应，释放 H_2O、CO_2、热能

收稿日期：2019–06–02。　修订日期：2019–08–11。
基金项目：国家重点研发项目(2018YFB1502600)；国家自然科学基金(51702333)；浙江省能源集团有限公司科技项目(ZNKJ-2018-008)。
第一作者：杜志广(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：官万兵(1980—)，男，研究员。
蒋　龙(1977—)，男，副教授。

Received date: 2019–06–02.　**Revised date:** 2019–08–11.
First author: Du Zhiguang (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 201771143@yangtzeu.edu.cn
Correspondent author: GUAN Wanbing (1980–), male, Professor.
JIANG Long (1977–), male, Associate Professor.
E-mail: wbguan@nimte.ac.cn
jianglong@yangtzeu.edu.cn

以及电子，电子流经外电路产生电能。因固体氧化物燃料电池需要运行在高的温度(650–1 000℃)下，故电极材料可以不使用铂等贵金属作为催化剂，而使用 Ni 等常用工业催化剂作为阳极材料，钙钛矿型材料作为阴极材料，大大降低了固体氧化物燃料电池的价格，并且高温也使得含碳燃料(如甲烷、乙醇等)在燃料电池中的应用成为可能[4–7]。但高的运行温度也带来了许多挑战，其中，与电池自身密切相关，如：电池启动时间长，电池组元因局部热应力分布不均而破碎、抗氧化循环性能不高、抗破坏强度低等众多问题[8–11]，这些都在很大程度上限制了固体氧化物燃料电池技术的发展。

目前固体氧化物燃料电池领域电池结构主要包括传统超薄平板型、管型以及平管型等结构[12]。传统超薄平板型结构电池抗破坏载荷较低，非对称结构易于发生应力诱导的结构破坏[8]。因此这种结构电池在电堆制造过程中需要小心翼翼，同时需要配置热匹配严格一致的金属连接板和密封件材料，给电堆制造带来了更高的要求。管型结构电池对于电池密封要求大幅度降低，其最大难点在于电子收集，体积能量密度不高，因此对其集成及其应用环境提出了更高的要求[13]。平管型结构电池囊括了平板型和管型结构电池的优势，早在 2004 年，大阪燃气公司和京瓷就实现了家用 700 W 级平管型固体氧化物燃料电池热电联产系统的住宅式应用[14]，2010 年韩国能源研究所燃料电池研究中心也宣布针对阳极支撑的扁管型 1 kW 级 SOFC 电池堆研制成功[15]。但由于上述平管型电池依然为非完全对称结构，尽管优势明显，但不可避免依然存在应力诱导结构变形破坏问题。

为了提升电池抗破坏特性，发展可靠性更高的结构电池，解决电池自身面临的若干问题，近年来官万兵等[16]提出了一种新型结构的固体氧化物燃料电池，即对称双阴极固体氧化物燃料电池，这是一种全对称型结构的电池，还同时兼具平板型与管型的优势。前期研究显示：这种结构电池具有较强的抗破坏载荷、抗氧化循环等能力[17–19]。本工作基于上述结构电池，对其电堆单元及其电池短堆的快速热循环进行研究，进一步探索其特性优势，为其在特种环境下的应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

对称双阴极 SOFC (对称双阴极结构固体氧化物燃料电池)的全电池结构为 LSCF/GDC/8YSZ/NiO–8YSZ/NiO–3YSZ/NiO–8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF，尺寸为 102 mm×47 mm×5 mm，中间带有 11 个 2.5 mm×2.5 mm 方孔均匀分布在阳极支撑体 NiO–3YSZ 上，该孔结构采用挤出成型工艺成型，其他功能层如活性阳极层 NiO–8YSZ (厚度约为 20 μm)、电解质层 8YSZ (厚度约为 10 μm)、阻隔层 GDC (厚度约为 3 μm)以及活性阴极层 LSCF (厚度约为 30 μm)分别都通过丝网印刷制备技术获得，全电池双侧有效面积为 70 cm^2，如图 1a，该电池烧制工艺可参考文献[16–20]报道。电池测试前首先开展电池装配，为保证电池阴阳极的电流收集，在阴极两侧与阳极端面均涂敷一层银浆，并对阴极板和阳极端板加压，以保证阴极和阳极界面的接触，其装配与施压原理示意如图 1b 所示。按照如图 1 所示的组堆流程，分别连接成两单元电池短堆和 5 单元电池短堆，其结构示意如图 1c、图 1d 所示。

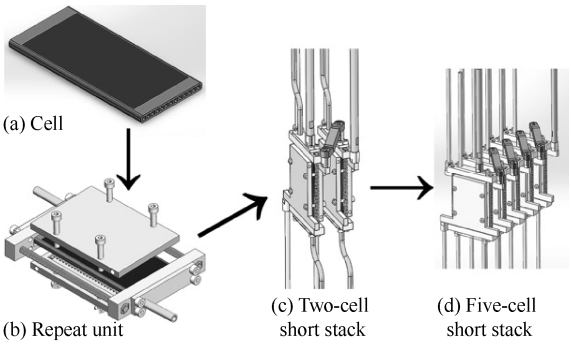


图 1 对称双阴极结构 SOFC 组堆路线图
Fig. 1 Schematic diagram of stack assembly

随后，将组装好的的电池置于高温炉中进行热稳定性性能检测。首次升温时阴阳极通气量均为零，在后续的热循环实验过程中均通适量还原性气体如 H_2 对阳极支撑体进行适当保护，阴极侧也通入适量空气，确保电池始终在电池运行气氛下进行。热稳定性检测过程中，以 2~5 ℃/min 由室温加热 750 ℃(升温时间约 3~5 h)保温，保温过程中进行电化学性能检测。测试完成后，将电池以随炉温自然冷却的速率一起降至室温(约 3 h)。

1.2 样品表征

采用国产 BT-SOFC-500W 型燃料电池测试平台记录实验过程中电池或电池短堆电压、电流及电池或电池短堆附近温度等相关信息，并进行电化学性能检测。*I*–*V* 曲线由扫描速率为 0.1 A/s 的阶梯恒流放电技术得到。

2　结果与讨论

2.1　电池堆单元的快速热稳定性

电池堆单元(含金属连接板、电池部件)在实验过程中电压及温度随时间变化的趋势如图 2 所示。电池在初始升温至 750 ℃后在燃料极通入 0.4 L/min H_2，空气极通入 5.0 L/min 空气，还原 2 h 后电池开路电压(Open Circuit Voltage，OCV)稳定在 1 V 左右。然后对电池进行电压–电流特性放电测试(见图 3 中的黑色曲线：cycle 0)，0.8 V 电压对应的功率密度为 137.2 mW/cm^2。电池堆单元在每次升降温热循环的 OCV 和 0.8 V 对应功率密度如图 4 所示。电池堆单元在每次热循环完全冷却后进行 2 次加压，图 2 结果显示 OCV 均能维持初始还原后的值 1.0 V 左右，0.8 V 对应功率密度在热循环 2 次加压后不降反升。如此往复开展了 7 次快速热稳定性能检测，结果显示，7 次快速热循环其对应的输出性能与初始性能相比均不降反升，且后 6 次性能较

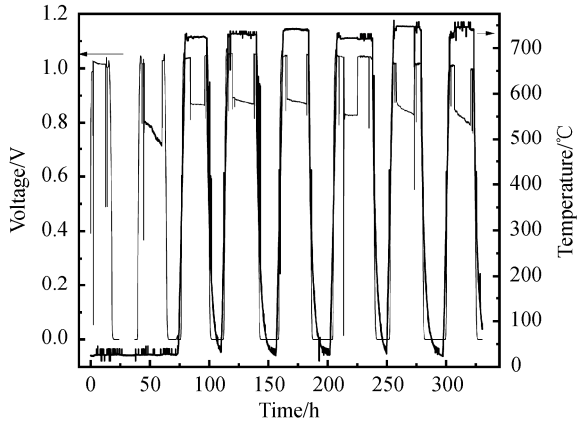


图 2　电池堆单元快速热循环稳定性

Fig. 2　Rapid thermal cycling stability of stack repeating unit

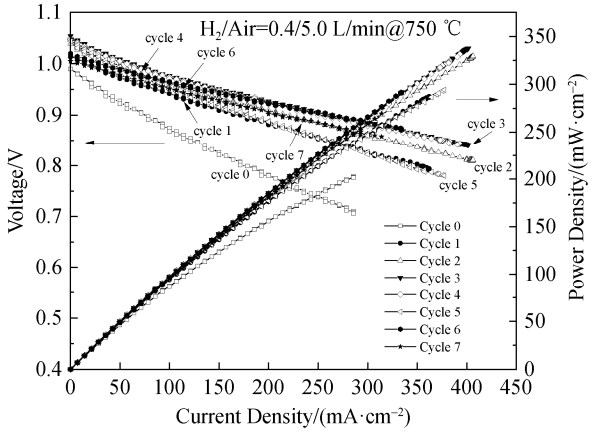


图 3　电池堆单元热循环过程 *I–V* 曲线

Fig. 3　*I–V* curves of stack repeating unit during thermal cycling

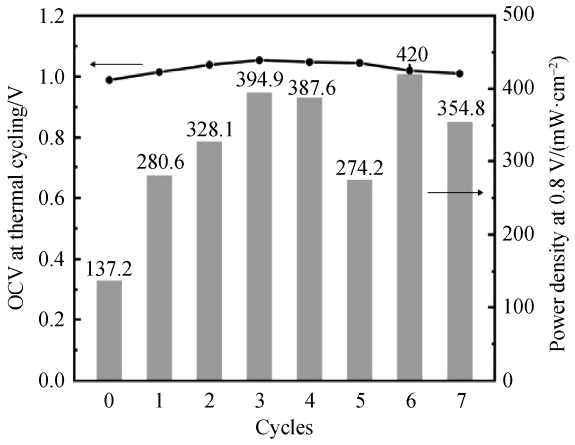


图 4　电池堆单元热循环过程 OCV 和 0.8 V 对应功率密度

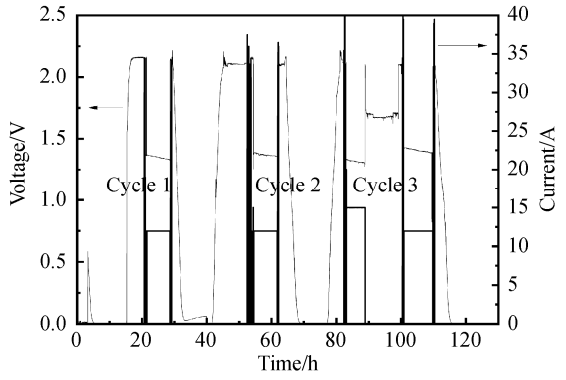
Fig. 4　OCV and power density of stack repeating unit during thermal cycling at 0.8 V

为稳定，表明电堆单元间开展界面施压对电池堆单元性能提升有一定的促进作用。

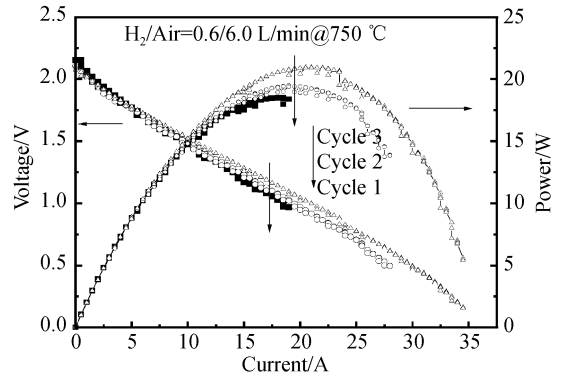
2.2　电池短堆的快速热稳定性

两电池堆单元通过金属连接件构成两单元电池短堆，经历 3 次热循环和 2 次施压操作，整个过程中 2 单元短堆的电压–电流随时间的变化趋势如图 5a 所示，2 单元短堆的开路电压在 3 次热循环期间依次为 2.152、2.104、2.108 V，均接近理论值；在热循环期间，两单元短堆的电压–电流特性曲线如图 5b 所示，经历热循环、阴极板拆卸重新装配及 2 次施压操作后，1.3 V 对应的功率依次为 16.99、17.59、18.92 W，2 单元短堆的性能维持稳定并略有上升，表明 2 单元电池短堆同对称双阴极结构 SOFC 电池堆单元一样，具有良好的快速热稳定性与可拆卸电子收集功能。

将 5 个相同的电池堆单元通过金属连接件连接组成 5 单元电池短堆，进行了 2 次升降温热稳定性实验，5 单元电池短堆快速热稳定性如图 6 所示，由图 6 可以发现，5 单元电池短堆在经历 2 次升降温热循环、阴极板拆卸重装和 2 次施压后仍能保证一定的电化学性能，通过追踪各单电池初始性能以及热循环期间的性能(如图 7 所示)，发现各电池堆单元的 OCV 均维持在 1.05 V 以上，说明整个实验过程中各单电池均保持良好的气密性，对称双阴极结构电池易高温密封的优势得到了很好的体现；各电池堆单元在 0.8V 电压下对应的功率在热循环后均有不同程度的起伏波动，这可能是由于气流分配不均，导致 5 单元电池短堆在大电流放电情况下，某些电堆单元放电出现气流不足，因此出现电压波动现象。但热循环前后电堆单元均能维持在 15 W 左



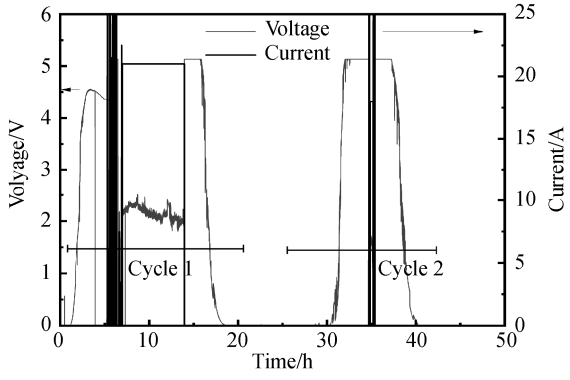
(a) Rapid thermal-cycling stability of 2-cell short stack



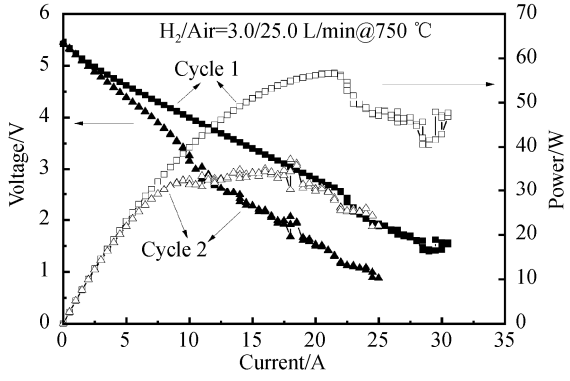
(b) *I–V* curves of 2-cell short stack

图 5 两单元短堆热循环稳定性

Fig. 5 Rapid thermal-cycling stability of 2-cell short stack



(a) Rapid thermal-cycling stability of 5-cell short stack



(b) *I–V* curves of 5-cell short stack

图 6 5 单元短堆热循环稳定性

Fig. 6 Rapid thermal-cycling stability of 5-cell short stack

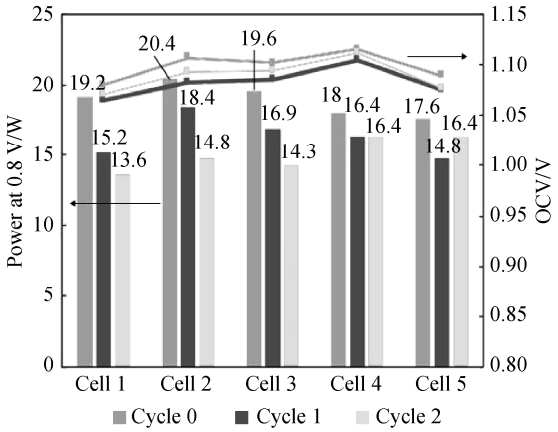


图 7 5 单元短堆中各单元的初始性能和两次热循环性能

Fig. 7 Initial and 2 thermal-cycling performance of single cells in 5-cell short stack

右的水平(如图 7 所示)，表明电池堆单元快速升降温热稳定性与可拆卸二次施压电子收集功能表现良好。

3 结论

对称双阴极结构 SOFC 电池堆单元经历 7 次热循环及 2 次加压后，OCV 维持稳定的同时，热循环期间电池 0.8 V 对应的功率密度较初始 137.2 mW/cm^2 有较大提升；电池短堆经历多次升降温热循环、拆卸及 2 次装配施压操作后，电池短堆也能维持较高的 OCV 和良好的电化学性能。电池的对称结构可以耐受升降温过程中产生的较大的热应力，说明对称双阴极结构 SOFC 具有良好的升降温热稳定的优良特性和可拆卸 2 次施压电子收集功能，对称双阴极结构 SOFC 的这种热循环稳定性和可拆卸 2 次施压电子收集功能使其有望在大面积高温 SOFC 快速启动和重复利用方面取得一定应用。

参考文献:

[1] MINH N Q. Solid oxide fuel cell technology-features and applications[J]. Solid State Ion, 2004, 174(1–4): 271–277.

[2] SINGH P, MINH N Q. Solid oxide fuel cells: technology status[J]. Inter J Appl Ceram Technol, 2010, 1(1): 5–15.

[3] DAMO U M, FERRARI M L, TURAN A, et al. Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Energy, 2019,168(C): 235–246.

[4] YANG B C, KOO J, SHIN J W, et al. Direct alcohol-fueled low-temperature solid oxide fuel cells: A Review[J]. Energy Technology, 2019,7(1): 5–19.

[5] SAADABADI S A, THATTAI A T, FAN L, et al. Solid oxide fuel cells fueled with biogas: potential and constraints[J]. Renewable Energy, 2019,134: 194–214.

[6] HUSSAIN A M, WACHSMAN E D. Liquids-to-power using low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy Technol, 2019,7(1): 20–32.

[7] WEI K, WANG X, BUDIMAN R A, et al. Progress in Ni-based anode materials for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. J Mater Sci, 2018, 53(12): 8747–8765.

[8] 苏峰. 质子导体固体氧化物燃料电池的低温化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
SU Feng. (in Chinese, dissertation). Hefei: University of science and technology of China, 2016.

[9] FRANDSEN H L, RAMOS T, FAES A, et al. Optimization of the strength of SOFC anode supports[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(5): 1041–1052.

[10] KIM Y J, LEE M C. Evaluation of the thermal and structural stability of planar anode-supported solid oxide fuel cells using a 10×10 cm^2 single-cell test[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2019, 44(11): 5517–5529.

[11] SONG B, RUIZ T E, BERTEI A, et al. Quantification of the degradation of Ni–YSZ anodes upon redox cycling. J Power Sources[J]. 2018, 374: 61–68.

[12] 侯丽萍, 张暴暴. 固体氧化物燃料电池的系统结构及其研究进展[J]. 西安工程科技学院学报, 2007(2): 267–270.
HOU Liping, ZHANG Baobao. J Xi'an Univ Eng Sci Technol(in Chinese), 2007(2): 267–270.

[13] BAGOTSKY V S, SKUNDIN A M, VOLFKOVICH Y M. Handbook of Fuel Cells[M]. Chichester: Wiley, 2010: 8–11.

[14] SUZUKI M, SOGI T, HIGAKI, et al. Development of SOFC residential cogeneration system at Osaka Gas and Kyocera[J]. ECS Transact, 2007, 7(1): 27–30.

[15] LIM T H, PARK J L, LEE S B, et al. Fabrication and operation of a 1 kW class anode-supported flat tubular SOFC stack[J]. Inter J Hydrogen Energy. 2010, 35(18): 9687–9692.

[16] 官万兵, 王建新, 王泽深, 等. 一种平板型电极支撑的陶瓷电解质电池及其制备方法. [P]. CN Patent, CN106033819A. 2016–10–19.
GUAN Wanbing, WANG Jianxing, WANG Zheshen, et al. [P]. CN Patent, CN106033819A. 2016–10–19.

[17] LIU W, ZOU Z W, MIAO F X, et al. Anode-supported planar solid oxide fuel cells based on double-sided cathodes[J], Energy Technol, 2019, 7(2): 240–244.

[18] 卜瑶, 官万兵, 刘武, 等. 稀薄气氛下中空对称双阴极固体氧化物燃料电池的特性研究[J]. 硅酸盐学报，2018, 46(6): 873–878.
BU Yao, GUAN Wanbing, LIU Wu, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(6): 873–878.

[19] 邹志文, 刘武, 蒋龙, 等. 中空对称双阴极结构电池的高温抗氧化还原特性[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 308–312.
ZOU Zhiwei, LIU Wu, JIANG Long, et al. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 47(3): 308–312.

[20] LI X X, WANG Y D, LIU W, et al. Reliability of CO_2 electrolysis by solid oxide electrolysis cells with a flat tube based on a composite double-sided air electrode[J]. Composites Part B, 2019, 166: 549–554.