第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200579

固体氧化物燃料电池的变工况特性

康　伟[1]，邓占锋[1]，宋　洁[1]，梁丹曦[1]，刘少名[1]，孙晓彤[1]，骆　婷[2]，杨小春[3]，王绍荣[3]

(1. 先进输电技术国家重点实验室(全球能源互联网研究院有限公司)，北京 102209；
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所，上海 315201；3. 中国矿业大学化工学院，江苏 徐州 221116)

摘　要：以大面积电池和千瓦级电堆为研究对象，在确定的燃料成分、流量、和工作温度下，系统研究了电流阶梯变化、电流脉冲变化、电堆热启停以及冷热循环(冷启停)等工况下电堆的输出性能。结果表明：在小电流区域，电堆的电压和功率能够快速跟踪电流变化；在大电流区域，电池的电压出现波动和弛豫，电堆的功率也出现弛豫。热启停实验结果表明，SOFC 电堆对电流的 on-off 变化具有足够的耐受性，一定数量的热启停不会导致电堆性能的明显衰减。而冷热循环会导致应力释放，引起接触电阻变化，从而使电堆性能衰减，5 次以上热循环可使应力释放趋于缓和。

关键词：固体氧化物燃料电池；电堆；变工况；碳基燃料
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0042–07
网络出版时间：2020–12–17



Performance Change of Solid Oxide Fuel Cell Stacks Against Varous Factors

KANG Wei[1], *DENG Zhanfeng*[1], *SONG Jie*[1], *LIANG Danxi*[1], *LIU Shaoming*[1], *SUN Xiaotong*[1], *LUO Ting*[2], *YANG Xiaochun*[3], *WANG Shaorong*[3]

(1. State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology
(Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd), Beijing 102209, China;
2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 315201, China;
3. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: The response of a large area single cell and a kW class stack against step current change, hot start-up and thermal cycling (cold start-up) were systematically investigated when the current change, gas composition, flow rate and operating temperature were fixed. The results show that the voltage and power of the stack can quickly track the corresponding current changes in the small current area. The on-off of current test results show that SOFC stack is sufficiently tolerant, and a certain amount of on-off of current test cannot cause the significant degradation of the stack performance. However, the thermal cycling will lead to stress release and changes in contact resistance, thus result in the degradation of the stack performance. The more than 5 heat cycles can ease the stress release to a modest way.

Keywords: solid oxide fuel cell; stack; various operating condition; carbon containing fuel

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将化学能转化为电能的能量转换装置[1–2]，其高的能量转化效率和广泛的燃料适应性是该技术被人们广泛关注的原因[3–6]。SOFC 系统在我国的潜在应用场景包括用天然气、沼气、石油液化气等进行分布式热电联供，在提供稳定的电力供应的同时，为居民或商业用途提供热能。结合 SOFC 发电系统和充电桩的充电设施可在离网地区为电动车充电，一方面可以

收稿日期：2020–08–05。　修订日期：2020–09–03。
基金项目：国家电网有限公司科技资助项目-固体氧化物燃料电池发电系统关键技术研究(SGRIDLKJ[2017]720)。
第一作者：康　伟(1983—)，男，硕士。
通信作者：王绍荣(1964—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–05.　**Revised date:** 2020–09–03.
First author: KANG Wei (1983–), male, Master.
E-mail: kangwei@geiri.sgcc.com.cn
Correspondent author: WANG Shaorong (1964–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: srwang@cumt.edu.cn

缓解居民小区的电力容量扩容压力，尽快为电动车解决清洁的电力来源问题；另一方面还可降低电网建设投资。此外，结合我国环境保护的需求，以城市有机固废热解气、化工驰放气等为燃料的 SOFC 也具有很好的商业化前景。

然而，目前我国的 SOFC 技术与发达国家相比还有很大的差距[7]，国外已进入商业示范阶段，日本的家用 Enefarm 产品已安装 30 余万套，而我国尚缺乏商业化产品，SOFC 电堆动态输出特性尚不明确，动态调控策略和系统集成技术尚不成熟，且缺乏多场景的长时间的应用示范。究其原因，一方面是我国前期投入少且经费分散，导致很多团队只能主要对材料基础开展研究，没有余力研究电堆和系统集成；另一方面，由于 SOFC 属于长线研发产品，很多企业由于缺乏政策指导且国内 SOFC 技术尚未成熟而未布局 SOFC 相关技术，导致 SOFC 配套的辅助部件(BOP)产业链不健全，控制对象不确定，难以深入开展控制策略研究。

近年来，随着氢能燃料电池技术受到越来越多的关注，很多大型企业对 SOFC 的投入显著增加，SOFC 系统集成的需求越来越高。考虑到电堆是系统集成的心脏，电堆的保护是整个 BOP 控制的基本目标，人们有必要对电堆的运行特征进行全面的分析和了解。在先前的工作中[8]，以中国科学院上海硅酸盐研究所自主研发的阳极支撑型单电池和全球能源互联网研究院提供的采用相似结构的阳极支撑型单电池构成的千瓦级电堆为研究对象，集中研究了稳定工况下温度、燃料成分等对电堆性能的影响，探讨了阳极反应机理和电堆的热效应。本工作则针对该千瓦级电堆的变工况特征进行研究，以期为系统研制过程中的动态调控策略研究提供基础。重点探讨电流变化模式对电堆输出电压和功率的影响，并研究电堆的冷启停、热启停特征。针对 SOFC 工作温度降低的趋势[9–10]，所述单电池采用阳极支撑型固体氧化物燃料电池(SOFC)，电解质为 8%(摩尔分数)氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)，阳极为 Ni-YSZ，阴极与电解质的阻隔层为 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$(CGO)，阴极为 $La_{0.8}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$(LSCF)与 CGO 的复合电极，阴极活性面积为 55 cm^2。电堆由 60 片相似结构的单电池构成，工作温度 750 ℃。

1　实验

设备及实验程序的设置见文献[8]。热启停实验中，当电池、电堆温度稳定到工作温度后，控制燃料气流量、空气流量一定，燃料与空气的流量比例选定为 1:4。电堆中单片电池单位活性面积对应的流量与单电池测试相同。在这些相对稳定的外部环境下，集中探讨了不同的电流变化模式(梯度变化及脉冲变化)下电压与功率的变化情况，讨论了电压弛豫的特性。特别是当电流以接近 on-off 方式进行大范围快速变化时，功率的跟随弛豫特性。

针对冷启停(即电堆冷热循环)实验，当电堆实施升降温时，按照图 1 所示的电堆升降温程序对电堆进行温度循环，为保证还原后的阳极不会再次被氧化，电堆在 400 ℃以上降温时需要通入小流量的氢氮混合气，保持阳极为还原气氛。温度在 400 ℃以下时可以关闭氢气，电堆随炉降温。待电堆降温至室温后，可以重新升温进行冷热循环测试。此时，由于冷态时电堆燃料腔室内可能混入空气，热循环也可能破坏电堆的密封，故检漏、气体置换等操作步骤仍然是必要的，而且需要在 400 ℃以下完成，气体置换的目的仍然是完全赶出燃料腔室内的空气。置换完成后，通以氢、氮混合气体，在还原气氛保护下升温，以避免阳极 Ni 的氧化。

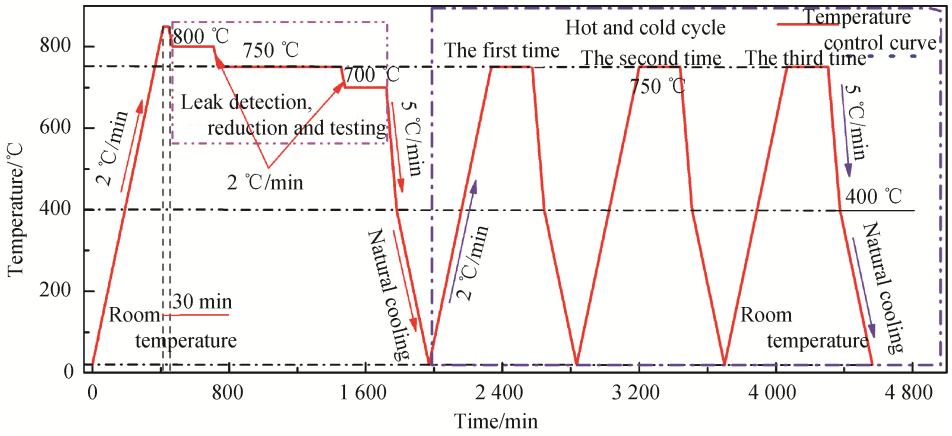


图 1　电堆测试的典型升降温程序

Fig. 1　Temperature program for the first sealing, reduction and the following thermal cycling

2 结果与讨论

2.1 梯度电流变化下的电压和功率跟随情况

单电池的变电流响应如图 2 所示，以电流变化步幅 3 A 进行阶跃性变化，在每个电流值停留 30 s，然后快速跳跃到新的电流值。测试结果表明，当电流值在 12 A 以下时，电压能够快速响应电流的变化，且基本呈水平状态；但是，当电流值大于 15 A 以上时，明显表现出较大幅度的震荡现象，说明气流或者局部的气体分压呈紊乱状态。

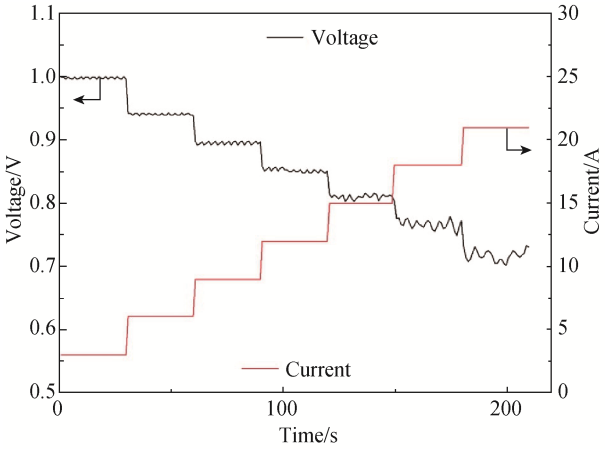


图 2 电流阶跃变化时单电池的电压变化

Fig. 2 Voltage response for the step increase of cell current

对于电堆的实验，设定工作温度为 750 ℃、氢气为 18 L/min、空气为 72 L/min。在电流阶跃变化中，设定电流变化步幅为 1 A，间隔为 30 s。从图 3a 可以看出，对于阶跃电流变化，当电流密度较小时，电流发生变化对应的功率曲线的变化能形成对应关系，即随着电流的变化，功率几乎是瞬时响应；控制恒流模式下功率变化的波峰波谷的差值一般不大于 10 W。结合图 3b 和图 3c 判断当电流不大于 17 A 时，功率随电流瞬时响应。当电流密度较大时，电流变化对应的功率曲线变化虽然也能形成对应关系，但当功率冲上一个最高值以后，明显有回落现象，表现为电压响应的明显滞后现象，且恒流控制状态下的功率变化的波峰波谷的差值大于 50 W，说明大电流下电池功率明显不稳定(可能来源于气流和各种物种扩散的弛豫现象)。结合图 3b 和图 3c 判断当电流在 17 A 以上时，响应时间还是秒级，但波动明显增加。

2.2 脉冲电流变化下的电压和功率跟随情况

对于单电池的热启停实验，电流按照 2 A—20 A—2 A 的模式，实现近似 on-off 状态的测试。这对应于电堆基本上从待机的状态快速进入工作状态。在这样的测试下，虽然电流能够快速变化，但电压呈现出明显的弛豫现象(图 4)。从局部放大图 4b 可见弛豫的时间在数秒的量级。说明燃料电池的控制需要补充适当的快速响应储能体系，比如超级电容器或者蓄电池，才能响应荷载的快速变化。

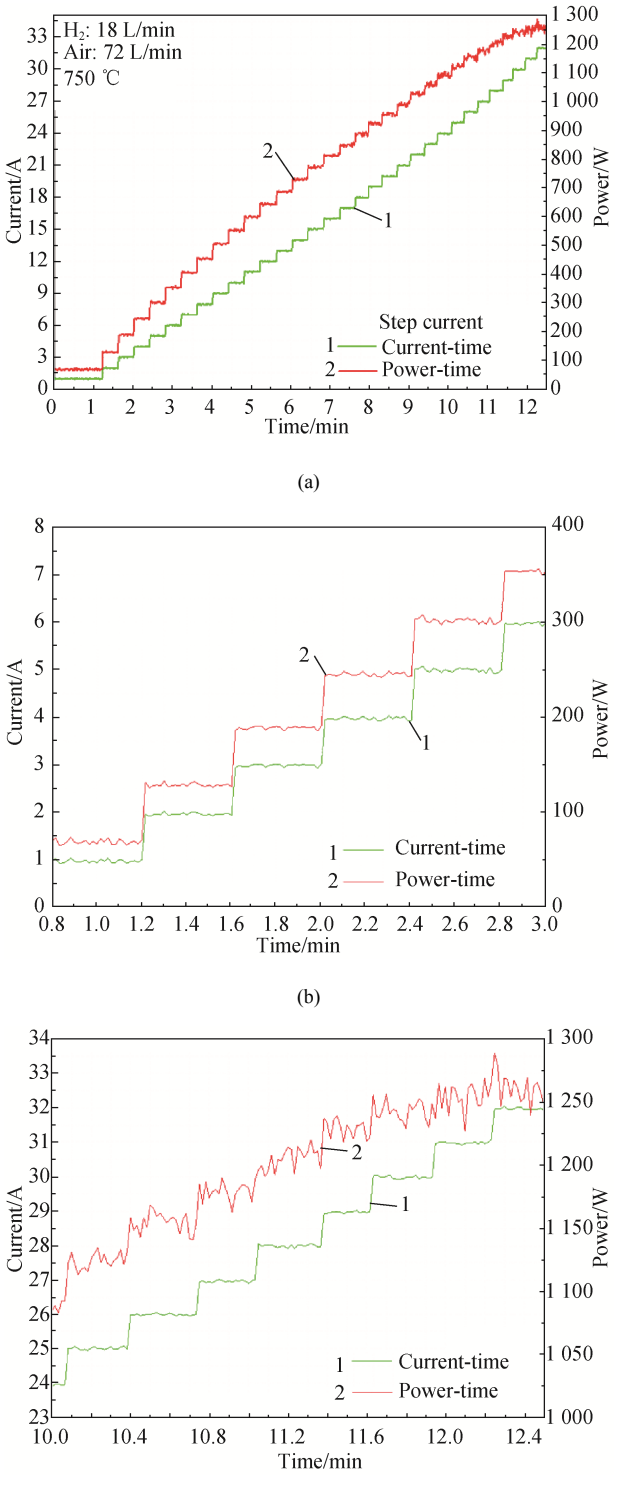
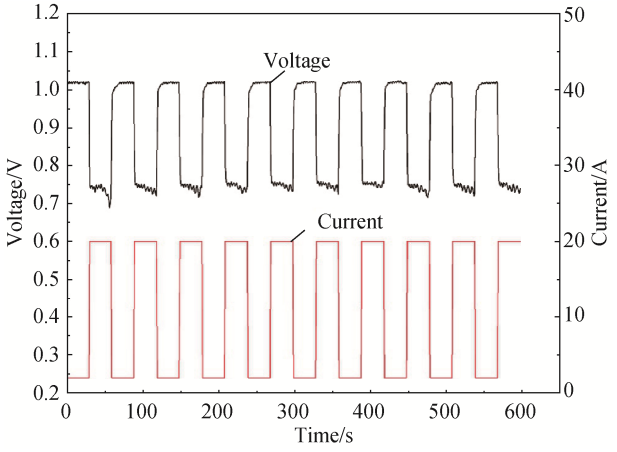
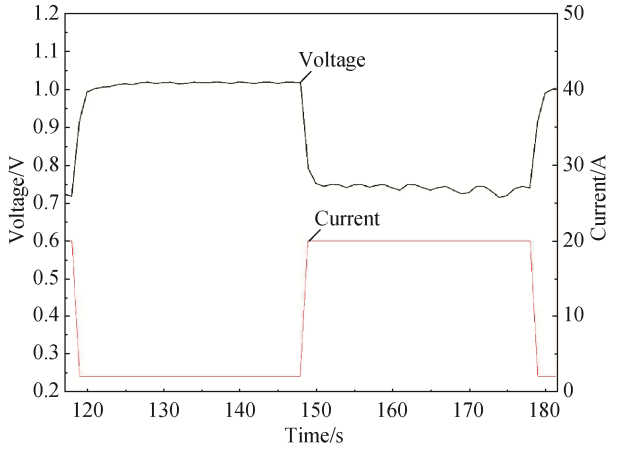


图 3 电流阶跃变化时电堆的功率变化

Fig. 3 Response of power for the step increase of stack current



(a)



(b)

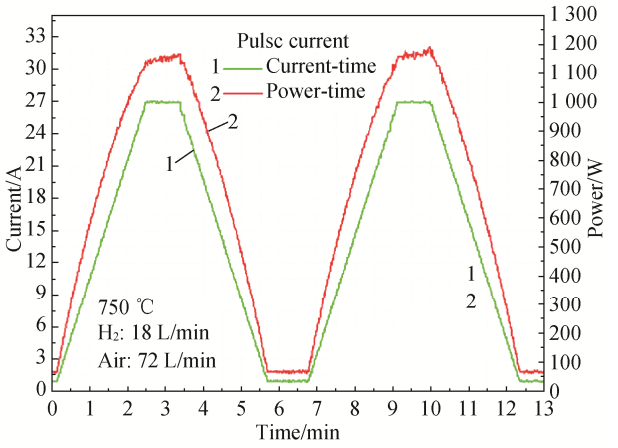
图 4　单电池热启停时的电压变化(a)和局部放大(b)

Fig. 4　Voltage response against the on-off of current

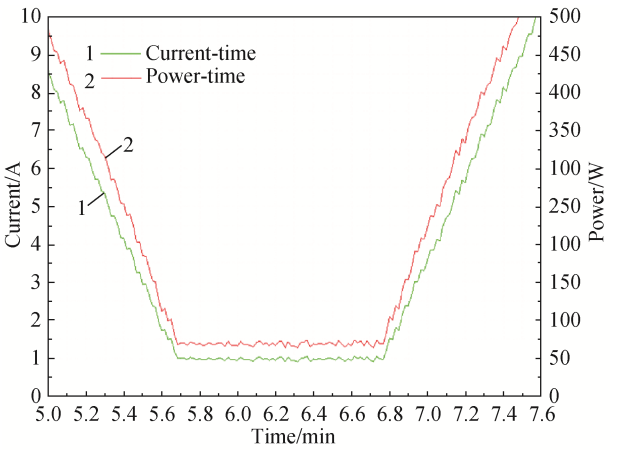
在电堆的电流循环实验中，设定电流变化步幅为 0.3 A，间隔时间为 2 s，按照 0~27 A 的方式变化。图 5 为电流循环变化时的功率变化曲线。当电流密度较小时，如 5 图所示功率曲线的变化比较平滑，可判断是瞬时响应(响应时间低于 1 s)；当电流密度较大时，功率出现明显波动，如图 5c 所示功率曲线的波峰波谷差值约为 25~40 W，且在电池维持在 27 A 的时间内，功率从 1 150 W 呈不规律状态逐渐增大至 1 200 W，表现出明显的弛豫现象。

在 SOFC 中，电流密度越大，单位时间内电池单位面积上消耗的氢气和氧气就越多，而电化学反应主要发生在三相界面处。由于电池结构及气体扩散等因素，氢气和氧气供应至三相界面的速率是有限的，当供应量不能满足工作电流瞬时调节所需的流量时就会导致电堆输出功率出现波动，即电堆输出功率达到稳定状态需要一定的响应时间。

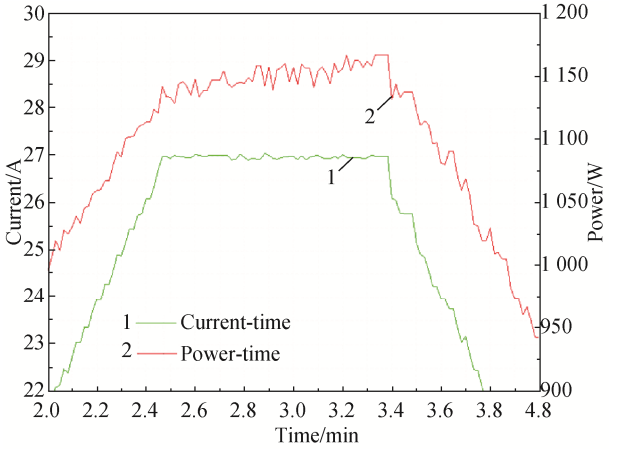
从上述结果可看出，在低电流密度下，不论电流以何种方式变化，输出功率几乎是瞬时响应，而在高电流密度下，输出功率需要一定的响应时间才能达到稳定状态，且电流密度越高，功率波动的幅度就越大。



(a)



(b)



(c)

图 5　电堆的电流变化对功率的影响(a)、低电流密度区(b)和高电流密度区(c)

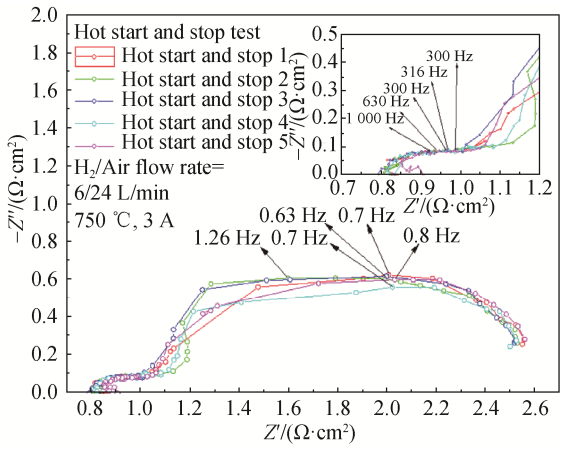
Fig. 5　Power response of the stack against current change(a), low current density area (b) and high current density(c)

2.3 热启停对电堆性能的影响

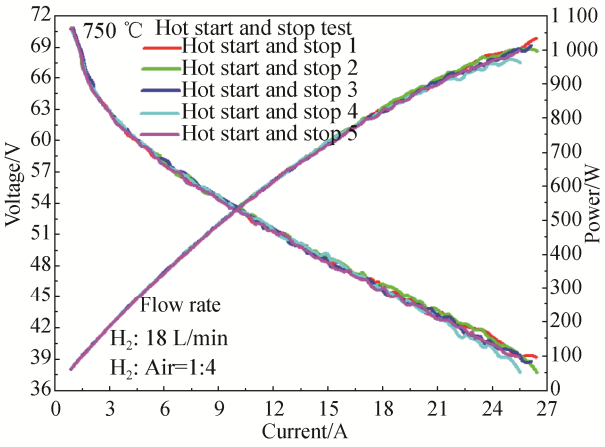
热启停是在电堆正常工作状态下瞬间切断电流，其可能对电堆输出性能造成一定的影响。本测试将通过测试设备控制电流瞬间切断，然后再重新连通，测试热启停对电堆输出性能的影响。

根据参考工况，设定电堆工作温度为 750 ℃，测试 EIS 性能时设定氢气流量为 6 L/min，空气流量为 24 L/min，放电电流为 3 A；测试 *I*–*V* 性能时设定氢气流量为 18 L/min、空气流量为 72 L/min。测试结果见图 6。

从图 6a 中 EIS 谱可知，随着热启停次数的变化，欧姆阻抗分别约为 0.91、0.82、0.79、0.81、0.84 (Ω·cm^2)，极化阻抗分别为 1.64、1.71、1.75、1.69、1.73 (Ω·cm^2)，总阻抗分别为 2.55、2.53、2.53、2.5、2.57 (Ω·cm^2)。该结果表明热启停对欧姆阻抗和极化阻抗的影响较小。



(a)



(b)

Z′ and *Z*″ are real part and imaginary parts, respectively.

图 6 热启停对电堆阻抗(a)及输出功率的影响(b)

Fig. 6 Impedance and performance of the stack after current cycling

从图 6b 中 *I*–*V* 曲线可知，随着热启停次数增多，开路电压分别为 71.0、70.8、70.8、70.6、70.6 V，当电压为 42 V 时，功率分别约为 940、940、920、920、910 W。

从开路电压来看，热启停次数对开路电压没有影响。从 *I*–*V* 曲线来看，随着热启停次数的增多，*I*–*V* 和 *I*–*P* 曲线基本重合，从输出功率来看，随着热启停次数增多，输出功率总体呈微小幅度的降低，说明热启停次数对电堆输出性能影响较小。

综上所述，热启停 1~5 次对电堆输出性能影响较小。

2.4 冷启停对电堆性能的影响

冷启停也称为冷热循环，是一项直接影响电堆输出性能的重要因素。本测试将对电堆做 5 次冷热循环，测试其对电堆输出性能的影响。

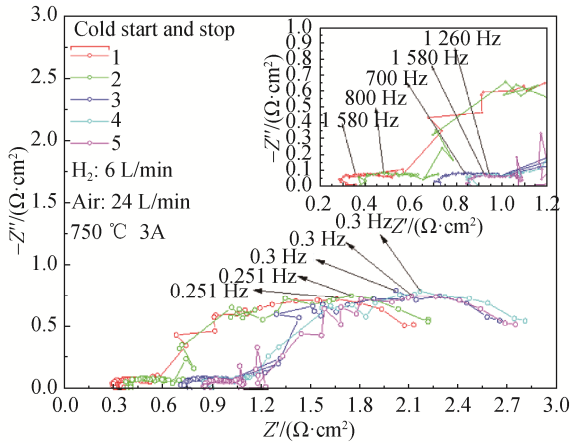
根据参考工况，设定工作温度为 750 ℃，每次测试后降温至室温，然后再次升温至 750 ℃进行测试。测试 EIS 性能时设定氢气流量为 6 L/min，空气流量为 24 L/min，放电电流为 3 A；测试 *I*–*V* 性能时设定氢气流量为 18 L/min、空气流量为 72 L/min。测试结果见图 7。

以上数据说明随着冷热循环次数的增多，欧姆阻抗和总阻抗明显增大，而极化阻抗变化较小，且在第 3 次冷热循环时，欧姆阻抗变化最大，而在第 4~5 次冷热循环时，欧姆阻抗基本没有变化。说明在前 3~4 次冷热循环中欧姆阻抗变化最明显，但当冷热循环达到 4~5 次时欧姆阻抗已经基本稳定。

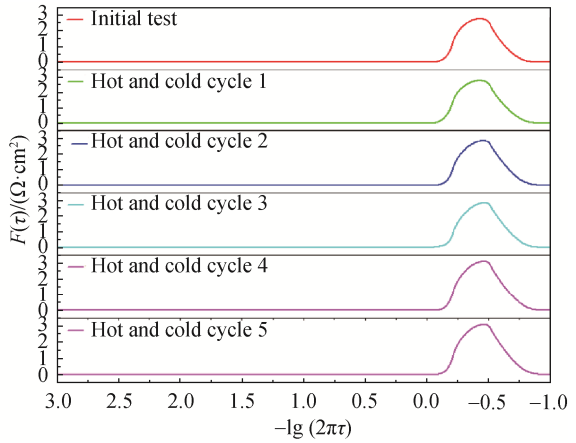
利用弛豫时间分布函数(DRT)对阻抗谱数据进行深入分析，从 DRT 图可看出在低频区存在 1 个明显的极化峰 P_1，随着冷热循环次数的增多，极化峰 P_1 的位置和峰面积没有明显的变化，说明冷热循环次数对电极结构和气体扩散没有影响。

从图 7c 可知，随着冷热循环次数增多，开路电压分别为 71.6、7.18、71.7、71.8、71.8 V，当电压为 42 V 时，功率分别约为 1 390、1 240、1 095、1 050、1 020 W。

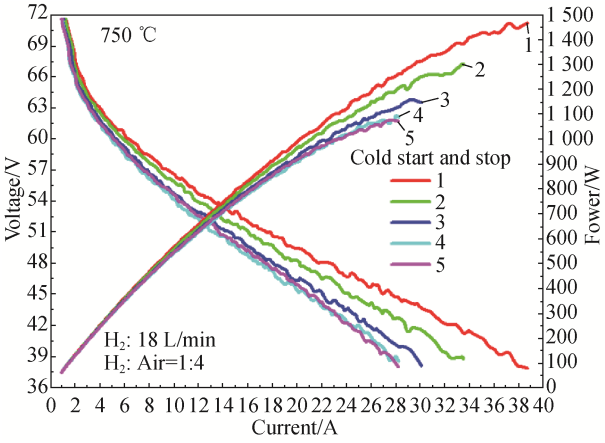
从开路电压来看，冷热循环对开路电压基本没有影响。从 *I*–*V* 曲线斜率变化状态来看，曲线主要表现出活化极化和欧姆极化两种现象，没有明显的浓差极化导致的极限电流现象。通过对比可以看出，随着冷热循环次数增大，活化极化区曲线斜率基本没有变化，而欧姆极化区显示曲线斜率逐渐增大，与 EIS 测试中欧姆阻抗的变化状态相符。



(a)



(b)



(c)

图 7　冷启停对阻抗(a)弛豫时间分布(b)及电堆输出功率(c)的影响

Fig. 7　Change of the stack impedance and performance after thermal cycling

从 *I–P* 曲线来看，随着冷热循环次数的增多，电堆输出功率呈先减小后逐渐稳定的变化趋势。在第 1~2 次冷热循环中输出功率降幅为 150 W、在第 2~3 次冷热循环中输出功率降幅为 145 W、在第 3~4 次冷热循环中输出功率降幅为 45 W、在第 4~5 次冷热循环中输出功率降幅为 30 W。对比以上数据，判断在 1~3 次冷热循环中输出功率降幅明显，但是 4~5 此冷热循环后输出功率逐渐趋于稳定。

综上，电堆前 3 次冷热循环对于电堆输出性能的影响非常大，在经历 4~5 次冷热循环后其输出性能已经趋于稳定，建议在设计系统发电功率时采用经历 5 次冷热循环后的电堆输出功率为依据，以确保输出功率满足设计要求。

电堆前 3 次冷热循环的性能衰减主要来自于欧姆阻抗的变化，由于电解质本身的衰减小，与电极的结合面也没有大的变化(如果有变化会在极化阻抗中表现出来)，因此推断欧姆阻抗的变化可能来自于接触电阻的变化。表现为热应力释放的现象。

3　结论

SOFC 单电池和电堆均可以应对快速的电流变化。在小电流区域，电堆的电压和功率能够快速跟踪相应的变化；在大电流区域，电池的电压出现波动和弛豫，电堆的功率也出现弛豫。这是由于大电流变化导致的对于反应气体扩散的需求。从一个侧面说明以反应气体变化控制电堆功率变化的时间尺度在数秒量级。SOFC 电堆对于电流的 on-off 即热启停现象具有足够的耐受性，一定数量的热启停不会导致电堆性能的明显衰减。这种耐受性来源于电堆的材料具有足够的耐热性，即使是电极材料也经历过烧结热处理，对于热启停电流变化导致的热冲击具有足够的耐受能力。但是，电堆的冷热循环会导致应力释放，引起接触电阻变化，从而使性能衰减。不过这种应力释放在 5 次热循环以后就趋于缓和，系统额定功率设计时可以参考电堆多次热循环后的功率进行设计。

参考文献:

[1] MINH N Q. Ceramic fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563–588.

[2] 王绍荣. 固体氧化物燃料电池简介[J]. 上海节能, 2007(3): 32–34. WANG Shaorong. Shanghai Energy Convers (in Chinese), 2007(3): 32–34.

[3] SINGHAL S C. Advances in solid oxide fuel cell technology[J]. Solid State Ionic, 2000, 135(1–4): 305–313.

[4] HUIJSMANS J P P, BERKEL F P F V, CHRISTIE G M. Intermediate temperature SOFC–a promise for the 21st century[J]. J Power Sources, 1998, 71(1/2): 107–110.

[5] STAMBOULI A B, TRAVERSA E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a

review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Renew Sust Energ Rev, 2002, 6(5): 433–455.

[6] YAMAMOTO O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15/16): 2423–2435.

[7] 刘少名, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 欧洲固体氧化物燃料电池(SOFC)产业化现状[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 278–288.
LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, XU Guizhi, et al. Chin J Eng (in Chinese), 2020, 42(3): 278–288.

[8] 刘少名, 邓占锋, 宋洁, 等. 固体氧化物燃料电池堆的稳定工况特性[J]. 硅酸盐学报, 2021, 44(1): 26–33.
LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, SONG Jie, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 44(1): 26–33.

[9] LI J. Solid oxide fuel cells: Development status and key technologies[J]. J Funct Mater Devices, 2007, 13(6): 683–690.

[10] WACHSMAN E D, KANG T L. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. Science, 2011, 334(6058): 935–939.