

集流体对平板型固体氧化物燃料电池性能的影响机制

张纪豪^{1,2}, 权蒙蒙¹, 孙凯华², 韩敏芳^{1,2,3}

(1. 中国矿业大学低碳能源与动力工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 徐州华清京昆能源有限公司, 江苏 徐州 221005;
3. 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084)

摘 要: 工业尺寸固体氧化物燃料电池面积大、且存在翘曲, 可靠集电是 SOFC 高效输出的重要保障。以长条形阳极支撑半电池为基体, 分割阴极制备成 4 个面积 $2.0\text{ cm} \times 2.1\text{ cm}$ 的绝缘阴极区域, 每个区域覆盖不同面积银网构成差异性集电。在各绝缘区域分别开展电化学阻抗谱测试和电流-电压特性曲线扫描, 结果表明: 开路下 25% 银网覆盖区域阻抗实部显著高于其他区域, 拉载时同等输出电压下电池电流密度随银网面积的减少而单调递减。测量同类电池阴阳极电导率, 并表征微观构造。相关参数代入模型, 得出沿流道方向电流与电压分布: 无银网覆盖阴极存在累积的水平电流, 造成总输出电流减小及电流密度分布不均, 影响电极极化过程, 恶化电池输出性能。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 集流体; 接触电阻; 分割电池; 水平电流

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0019-11

网络出版时间: 2023-12-13



随着电子信息工业的高速发展, 人们对电能的需求急剧增加, 目前主要的电能产生方式依然离不开化石燃料的燃烧, 效率低的同时又给环境带来严重污染, 迫使人们寻找更为清洁高效的能源转化方式。燃料电池作为一种清洁高效的发电方式, 通过电化学反应将燃料中的化学能转化为电能, 逐渐成为高效能源转化方式的研究热点^[1]。与其他燃料电池相比, 固体氧化物燃料电池(SOFC)具有全固态、燃料应用范围广、不需要贵金属作为催化剂、高功率密度和超高热电综合能量效率等特点, 是最有前景的燃料电池^[2-4]。当前 SOFC 相关产业仍处于商业化前期, 电池堆可靠性问题仍是 SOFC 大规模商业化应用的重大挑战^[5-8]。

工业尺寸 SOFC 工作面积多为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 或 $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$, 且存在翘曲, 功率输出需集流体与电池电极可靠接触。在电池堆装配中, 电池的翘曲及螺栓压紧力的不均, 可造成厘米级别电极与集流体不接触。集流体与电极接触不良产生的接触电阻对电池的输出生性能具有显著影响, 研究接触电阻对电池输出性能的影响机制具有重要意义^[9-11]。由文

献^[12]可知, 接触电阻主要与集电材料电导率、界面氧化、接触面积、载荷强度、温度、弹性模量等因素密切相关。黄红燕^[13]研究了阴极接触层电导率对接触电阻的影响, 当电导率从 200 S/cm 增加到 $1\text{ }000\text{ S/cm}$, 阴极接触电阻从 $130\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $28.65\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明阴极接触电阻会随着阴极接触层电导率的增加而减小。Yang 等^[14]在 Crofer 22 APU 上涂敷 $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ 尖晶石保护层, 运行 400 h 后, 裸露集流体的欧姆电阻为 $38.5\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而有保护层的集流体能够抑制阴极和互连体之间接触面氧化, 接触电阻降低 66.2% 至 $13.0\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Dey 等^[10]采用四探针技术在高温工况下测量了电极互连界面间的接触电阻和压缩载荷之间的关系, 发现当压缩载荷为 0.064 MPa 时, 接触电阻达到理想的 $33\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Harthøj 等^[15]测量了 Crofer 22 APU 与 Ni/氧化钇稳定氧化锆(YSZ)阳极接触的面积比电阻, 其值约为 $0.2\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 且电导率表现出典型的金属温度依赖性。上述实验都是在非电池工作状态下采用外部施加电压的方法测量接触电阻, 所测阻值皆处于毫欧级。该方法的优点在于直接测得接触电阻的毫欧级

收稿日期: 2023-10-07。 修订日期: 2023-10-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52206289); 江苏省碳达峰碳中和创新专项(BE2022029)。

第一作者: 张纪豪(1991—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 韩敏芳(1967—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-10-07. Revised date: 2023-10-15.

First author: ZHANG Jihao (1991—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jihaozhang2014@cumt.edu.cn

Correspondent author: HAN Minfang (1967—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hanminfang@mail.tsinghua.edu.cn

欧姆阻值, 缺点为: 1) 接触电阻与电池装配过程密切相关, 该方法无法在实际电池或电堆上直接实施; 2) 没有考虑电池工作状态接触电阻对电池极化过程的影响。

实际上, 已有部分研究人员尝试在电池工作状态测量集流体的接触电阻。Jiang 等^[16]在 $(\text{Pr,Sr})\text{MnO}_3(\text{PSM})$ 阴极侧采用不同接触面积的集流体, 研究了阴极与集流体的接触面积对电池性能的影响, 发现随阴极集流体接触面积的增加电池总面电阻从 $1.50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 逐渐降至 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 且欧姆电阻和电极极化损失都随接触面积的增加而减小。Spotorno 等^[17]通过电流–电压曲线和电化学阻抗谱(EIS)评估了 4 种阴极集流体对阳极支撑电池性能的影响, 测得电池总面电阻介于 $0.6 \sim 2.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 使用等效电路法将欧姆阻抗和电极极化阻抗分离, 定量比较了铂网、Crofer 22 APU 及 LSCF 接触材料作为集流体的性能差异。Sasaki 等^[18]使用电流中断法探究了 4 种不同粒径的 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3(\text{LSM})$ 阴极的极化和欧姆损耗, 以及铂网作为集流体时网格接触间距对阴极电阻和过电位损耗的影响。随着 Pt 网格接触间距的增加, 阴极极化和欧姆损耗都增加。Jin 等^[19]基于多电压布点测量了 750°C 和 800°C 电堆中电池面电阻、阳极接触电阻和阴极接触电阻, 实验结果表明: 电池电阻占堆电阻 $70.1\% \sim 79.7\%$, 电极和集流体间接触电阻占 $20.0\% \sim 28.9\%$ 。综上可知, 毫欧级接触电阻在电池总面电阻中占比不高于 30% 。Liu 等^[20]通过数值模拟研究互连肋表面的接触电阻, 发现接触电阻引起了阴极浓差极化增加、电流分布不均匀和本征欧姆电阻增加等不利影响, 但数值结果尚未与实验结果对比。电池运行状态的实验测试与数值模拟都表明接触电阻的影响不仅仅在于其欧姆阻值的大小, 还在于接触电阻对电池极化过程的影响。

为系统研究集流体接触电阻对燃料电池输出性能的影响机制, 本工作将以接触面积为主要变量, 开展电极电导率测量、样品电池电化学阻抗谱、电流–电压输出特性测试系列实验测试。鉴于集流体接触电阻与电池装配过程密切相关, 本工作使用阴极分割的电池样品, 保证除阴极集流体银网面积不同之外, 样品电池制备、电池安装过程一致。最后基于 FORTRON 语言构建一维电场分布数值模型, 使用实验测量的电流–电压曲线验证模型, 模拟不同银网面积下电池电极处电流电压分布, 阐释接触电阻对电池输出性能的影响机制。

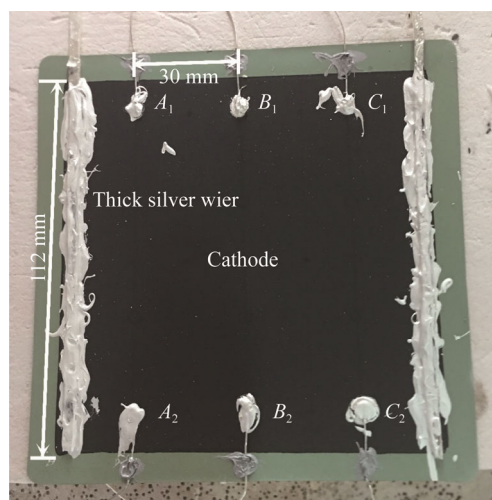
1 实验

1.1 SOFC 电极电导率测量

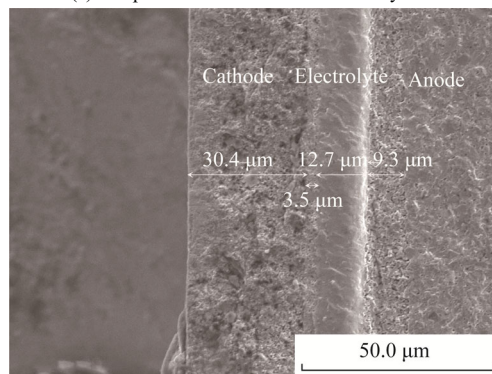
1.1.1 阴极电导率测量 选用徐州京昆华清能源有限公司商业化电池。采用水平方向布置电压测点的方法开展电极电导率测量, 如图 1a 所示。将粗银线 1 和 2 平行布置于阴极的两端, 2 根粗银线外接直流电源, 粗银线之间等距布置 6 个电压测试点, 从左向右依次为 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 C_1 和 C_2 , 阴极宽度为 112 mm , 各列测点之间的间距均为 30 mm 。设置 B_1 和 B_2 测点的目的是检验电压分布与位置分布的线性相关性, 即施加电场为匀强电场。

将阴极电导率待测样品放置于高温电加热炉中, 测试 220 , 500 , 720 , 750 , 800°C 时阴极的电导率 σ 。粗银线外接直流电源依次施加 4.5 mA 和 9.0 mA 电流, 分别以 A_1 和 C_1 为基准点测量各点之间电压。

使用日本 Hitachi FESEM SU-8220 型场发射扫描电子显微镜(FSEM)测量其阴极厚度约为 $30.4 \mu\text{m}$, 如图 1b 所示。



(a) Sample used for cathode conductivity tests



(b) Micro-structure of the sample

图 1 阴极电导率测试样品及其微观形貌

Fig. 1 Sample used for cathode conductivity tests and its micro-structure

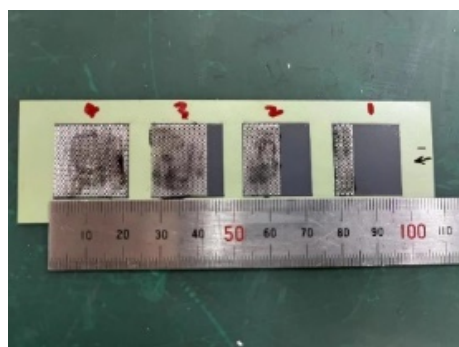
1.1.2 阳极电导率测量 阳极电导率测试样品经高温氢气还原, 样品阳极为还原态 Ni-YSZ 金属陶瓷。为防止阳极 Ni 氧化, 阳极电导率测试在室温进行, 列距为 40 mm, 阳极宽度为 120 mm, 直流电源输出电流为 6.58 A, 使用量程为 20 mV 的电压表测量电压。FSEM 微观形貌照片显示阳极厚度为 550 μm , 计算得出常温阳极电导率约为 $0.65 \times 10^6 \text{ S/m}$ 。与阴极电导率对比, 阳极电导率高出近 2 个数量级, 且电池测试样品主要分割阴极, 因此可忽略阳极电导率对接触电阻的影响。

1.2 SOFC 输出性能测试

1.2.1 试验样品制备 平板型阳极支撑 SOFC 样品由徐州华清京昆能源有限公司由流延成型、丝网印刷、烧结和表面平整等标准工艺生产^[21-22]。将 NiO-8YSZ [8%(摩尔分数)Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂, 8%为摩尔分数]阳极支撑层和 8YSZ 电解质共烧结, 将 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} (GDC)阻隔层丝网印刷在致密的 8YSZ 电解质上, 烧结获得具有 GDC 层半电池。将 GDC 和 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF)混合制成的阴极浆料分段丝网印刷在 GDC 层上, 制备出具有 4 个 2.0 cm×2.1 cm 分割区域的测试样品, 各区域之间相互绝缘, 使用不同大小的银网作为集流体: 区域 1

银网面积 0.5 cm×2.1 cm, 银网覆盖率为 25%; 区域 2 银网面积 1.0 cm×2.1 cm, 银网覆盖率为 50%; 区域 3 银网面积 1.5 cm×2.1 cm, 银网覆盖率为 75%; 区域 4 银网面积 2.0 cm×2.1 cm, 银网覆盖率为 100%, 如图 2a 所示。

1.2.2 表征和测试 阴极分割的 NiO-8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF-GDC 平板型阳极支撑电池测试装置如图 2b 所示。为获得更好的燃料密封性, 阳极侧测试夹具由整块金属板制成。阴极侧测试夹具由 4 个金属块和 3 个绝缘云母片构成。使用电加热炉 (RD2-12-10 湖南中阳机械)以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 720 $^{\circ}\text{C}$, 维持温度不变。使用日本菊水 PLZ664WA 型直流电子负载测量 SOFC 电流-电压特性曲线。使用江苏杰创科技有限公司生产的 JC-9600B/8 型多通道电压表测量各区域的电压信号。使用电化学工作站(Zennium, Zahner, German)测试各区域的电化学阻抗谱, 频率区间设置为 0.1 Hz~100 kHz, 每个周期测量 30 个点, 重复 20 次, 更多测试细节可参考前期工作^[23]。同时使用日本 Hitachi FESEM SU-8220 型扫描电子显微镜表征测量电池的阴极和阳极厚度, 如图 3 所示, 样品电池的阳极厚度约为 578.4 μm , 阴极厚度约为 35.4 μm 。



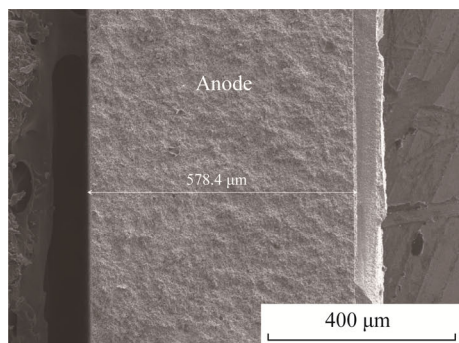
(a) Arrangement of cathode current collectors



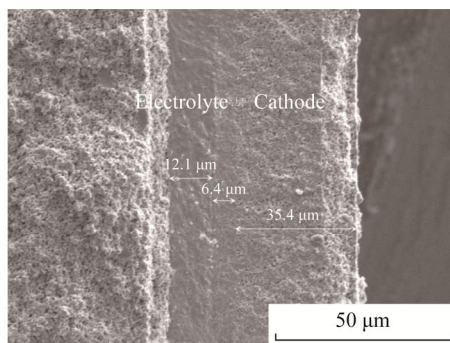
(b) Diagram of the experimental setup

图 2 阴极集流体布置及实验装置图

Fig. 2 Arrangement of cathode current collectors and the diagram of the experimental setup for contact resistance tests



(a) Anode



(b) Cathode

图 3 电性能测试 SOFC 样品阴阳极微观形貌

Fig. 3 Micro-structures of the anode and the cathode of the solid oxide fuel cell (SOFC) sample tested for electrical performance

2 结果与讨论

2.1 阴极电导率

如图 4 所示, 取 2 个基准点下点 A 和点 C 之间电压的平均值作为测试结果, A_1C_1 电势差与 A_2C_2 电势差基本相等, 最大误差约为 5%。 B_2 和 B_1 测点电压约等于相应 A 位点和 C 位点电压平均值, 与点 B 中间位置相符, 验证施加电场为匀强电场。由欧姆定律计算得出 AC 之间的电阻 R 。由图 1 可见, 阴极部分厚度为 $30.4\ \mu\text{m}$, 截面长度为 $112\ \text{mm}$, 阴极部分截面积为 $S=3.4\times 10^{-6}\ \text{m}^2$, 点 A 和点 C 之间的间距为 $30\ \text{mm}$, 由电阻率公式 $\sigma=L/(RS)$ 计算得出阴极电导率 σ 。阴极电导率随温度的变化情况如图 5 所示。在 $220\ ^\circ\text{C}$ 时, 阴极电导率最小为 $1\ 125\ \text{S/m}$, 当

温度升高至 $500\ ^\circ\text{C}$ 时, 电导率快速增加到 $6\ 066\ \text{S/m}$ 。在 $700\ ^\circ\text{C}$ 之后, 电导率较为稳定, 在 $720\ ^\circ\text{C}$ 时电导率约为 $6\ 192\ \text{S/m}$ 。

2.2 EIS 测试

控制氢气流量为 $100\ \text{mL/min}$, 空气流量 $450\ \text{mL/min}$, 依次测量各局部区域阻抗谱。如图 6a 所示, 在整个测试频率区间($10^5\sim 10^{-1}\ \text{Hz}$), 区域 1 的阻抗实部从 $1.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 增长到 $4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 区域 2、区域 3 和区域 4 的阻抗实部基本相同, 变化范围介于 $0.5\sim 3.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。整体上, 区域 1 的阻抗实部最大, 且远高于区域 2、3、4 上的阻抗实部, 在 $750\ ^\circ\text{C}$ 和 $800\ ^\circ\text{C}$ 的阻抗谱测试都出现了同样现象。说明开路状态下低银网覆盖率显著增大了电化学阻抗实部。

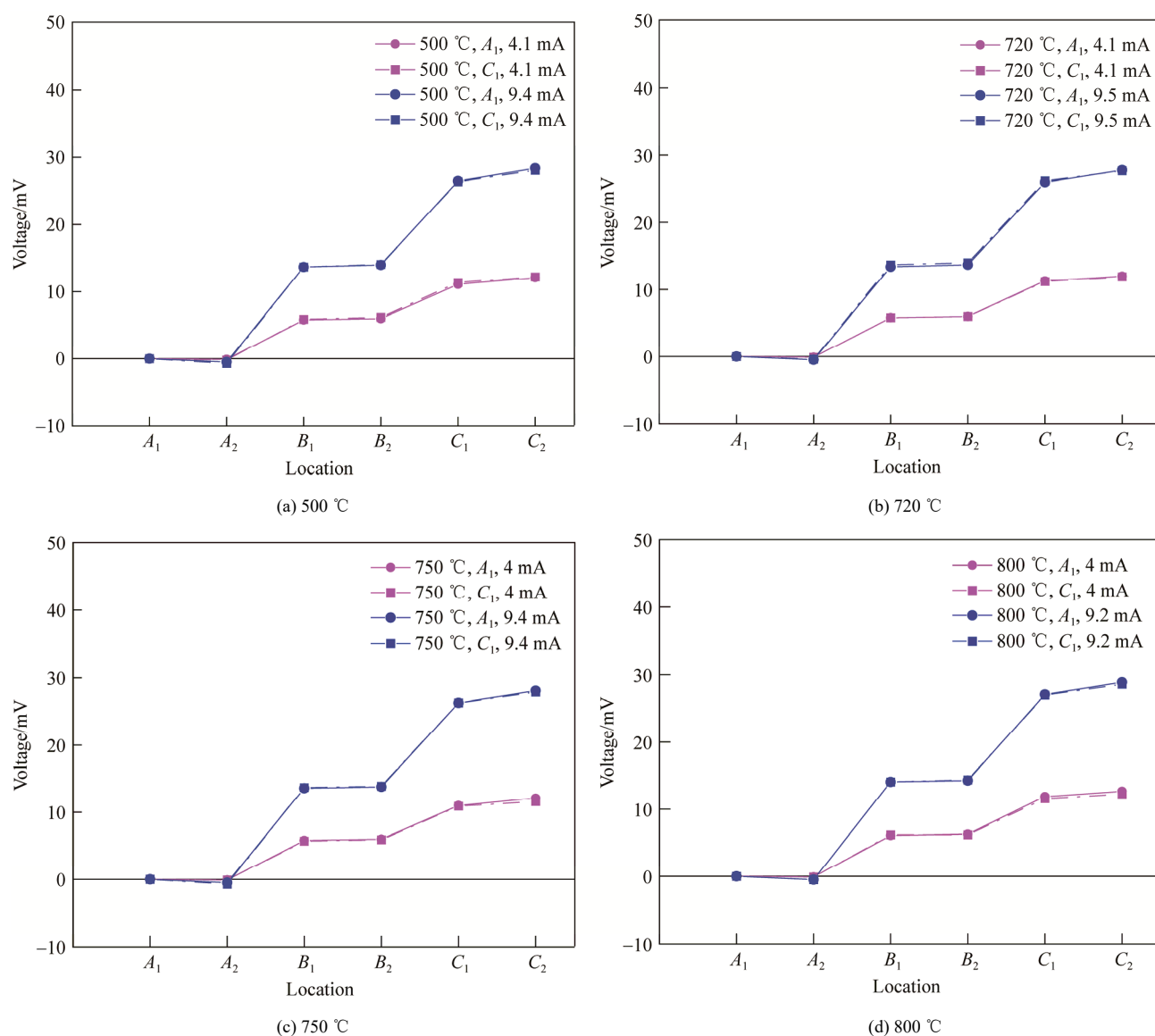


图 4 不同温度下阴极电导率测试中各测点电压

Fig. 4 Voltage measured at different positions under different temperatures in the tests of cathode electronic conductivities

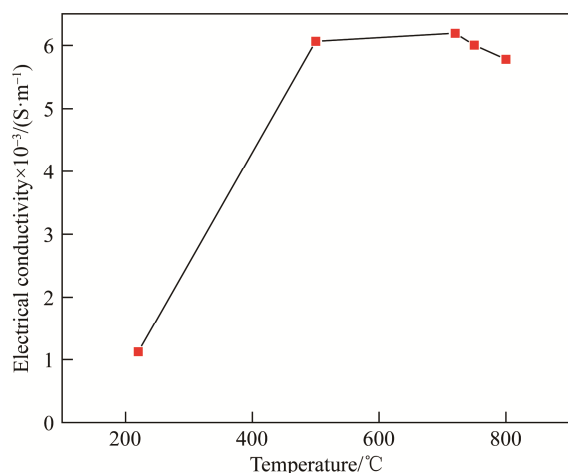


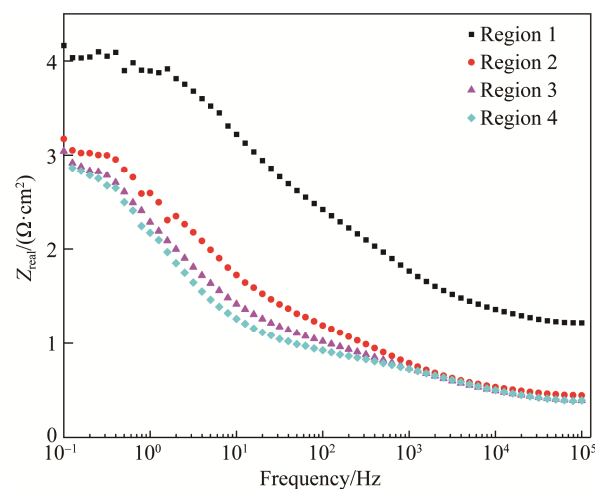
图 5 LSCF-GDC 混合阴极层电导率(σ)随温度的变化曲线
Fig. 5 Electronic conductivity (σ) of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF-GDC) cathode tested at different temperature

图 6b 为频率-阻抗虚部图, 在整个频率区间阻抗虚部绝对值与银网接触面积负相关: 银网覆盖率 25% 的区域 1 阻抗虚部绝对值最大, 银网覆盖率 100% 的区域 4 阻抗虚部绝对值最小。与阻抗实部对比, 区域 1 与其余 3 个区域的差异显著缩小。阻抗虚部的差异表明银网接触面积的减小不仅增大了欧姆阻值, 也一定程度影响了电池极化过程。

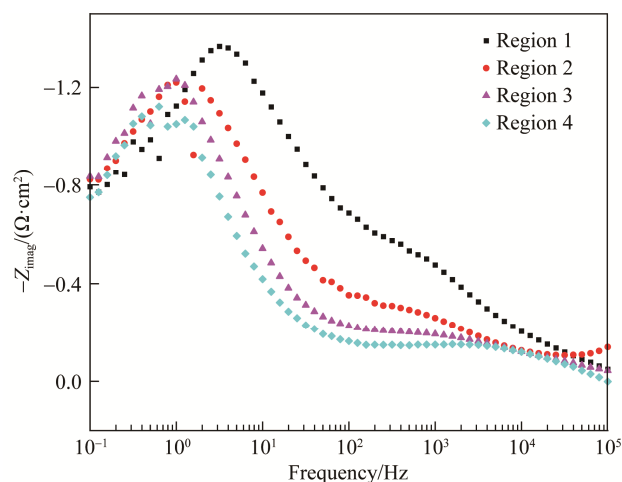
图 6c 为 4 个局部区域的 Nyquist 图, 区域 1 的 Nyquist 图明显向右偏移, 这与图 6a 阻抗实部分布相吻合。一般情况下, Nyquist 曲线与横轴 Z_{real} 相交于一点, 此点的阻抗实部即视为欧姆电阻。但在本工作中 Nyquist 曲线与横轴 Z_{real} 没有交点, 这可能与阴极分割、阳极共用的电池结构有关。对比 10^5 Hz 下电池阻抗实部可以发现: 区域 1 实部阻抗为 $1.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 区域 2 的阻抗实部为 $0.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 区域 3 为 $0.38 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 区域 4 为 $0.39 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 可见开路下 25% 银网覆盖区域阻抗谱阻抗实部显著高于其他区域。

2.3 电流密度-电压(J - V)曲线测试

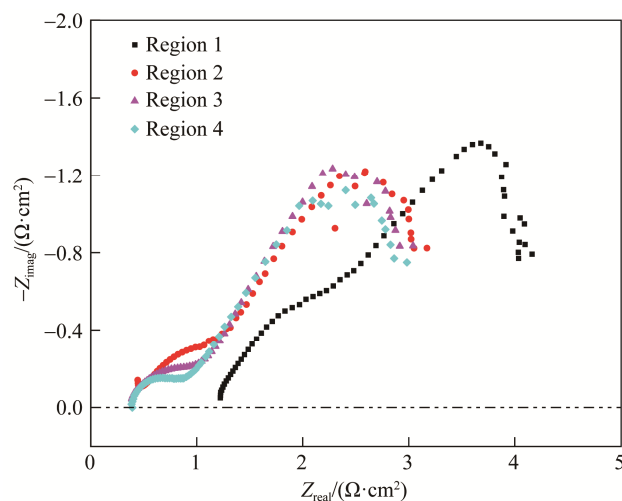
上述 EIS 测试仅在开路下进行, 没有考虑放电过程中接触电阻对电池输出性能的影响。图 7a 为空气流量 450 mL/min 和氢气流量 50 mL/min 时 J - V 特性曲线。由图 7a 可见, 电池整体工作良好, 但仍存在一定程度氢气泄漏: 区域 1 到区域 4 的开路电压逐渐减小, 依次为 1.134 、 1.110 、 1.094 、 1.070 V 。由功率曲线可知, 区域 1 到区域 4 的峰值功率密度依次为 0.1103 、 0.2524 、 0.3265 、 0.4182 W/cm^2 , 区域 4 的最高功率密度是区域 1 的 3.79 倍。依据 J - V 曲线计算电池面电阻(ASR), 并取稳定状态的 ASR 作为电池性能参数^[24]。由图 7b 可见, 区域 1 的稳



(a) Real part of the impedance spectra versus frequency ranging from 10^{-1} to 10^5 Hz



(b) Imaginary part of the impedance spectra versus frequency ranging from 10^{-1} to 10^5 Hz



(c) Nyquist plots

图 6 720°C 、 100 mL/min H_2 、 450 mL/min 空气量下, 开路状态电池各区域的电化学阻抗谱

Fig. 6 Impedance spectra of different segmented regions measured at open circuit condition, 720°C , 100 mL/min H_2 at the anode side and 450 mL/min air at the cathode side

定状态 ASR 电阻远高于其他 3 个区域, 区域 1 的 ASR ($2.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 是区域 4 ($0.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 的 3.62 倍。图 7c 和图 7d 为氢气流量为 150 mL/min 空气流量为 450 mL/min 时, 各分割区域上的 J - V 和 J -ASR 性能曲线: 区域 1 到区域 4 的开路电压依次为 1.188 、 1.150 、 1.140 V 和 1.124 V , 更大的氢气流量削弱了气体泄漏的影响, 测试过程更为稳定。由 J - V 曲线和功率曲线可知, 区域 4 到区域 1 性能逐渐恶化, 电池最大功率密度可由 $0.5026 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (区域 4) 降至 $0.1242 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (区域 1)。各区域电极和电解质材料相同, 在大气量的测试中燃料充足, 主要差异在于阴极侧使用了不同面积的集流体银网, 由此可见接触电阻对电池性能的显著影响。此外, ASR 在较宽的电流密度区间稳定, 表明均化后的接触电阻在较宽的电流密度区间稳定。

电池平均输出电压为 0.57 V 时, 不同银网覆盖率下面积比电阻和电流密度的变化趋势如图 8 所示。氢气进气流量为 50 mL/min 时, 区域 1 到区域 4 ASR 依次为 2.22 、 0.95 、 0.77 、 $0.64 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 对应的电流密度依次为 0.19 、 0.42 、 0.56 、 0.72 A/cm^2 。以区域 4 ASR 和电流密度为基准, 随着银网覆盖率从 25% 增加至 100%, ASR 值依次递减为 346.9%、148.4%、120.3% 和 100.0%, 电流密度依次递增为 26.4%、58.3%、77.8% 和 100.0%。氢气进气流量为 150 mL/min 时, 区域 1 到区域 4 ASR 依次为 2.07 、 0.87 、 0.60 、 $0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 对应的电流密度依次为 0.21 、 0.51 、 0.75 、 0.84 A/cm^2 。随着银网覆盖率从 25% 增加至 100%, ASR 值依次递减为 390.6%、164.2%、113.2% 和 100.0%, 电流密度依次递增为 25.0%、60.7%、89.3% 和 100.0%。各区域的 ASR 随银网覆

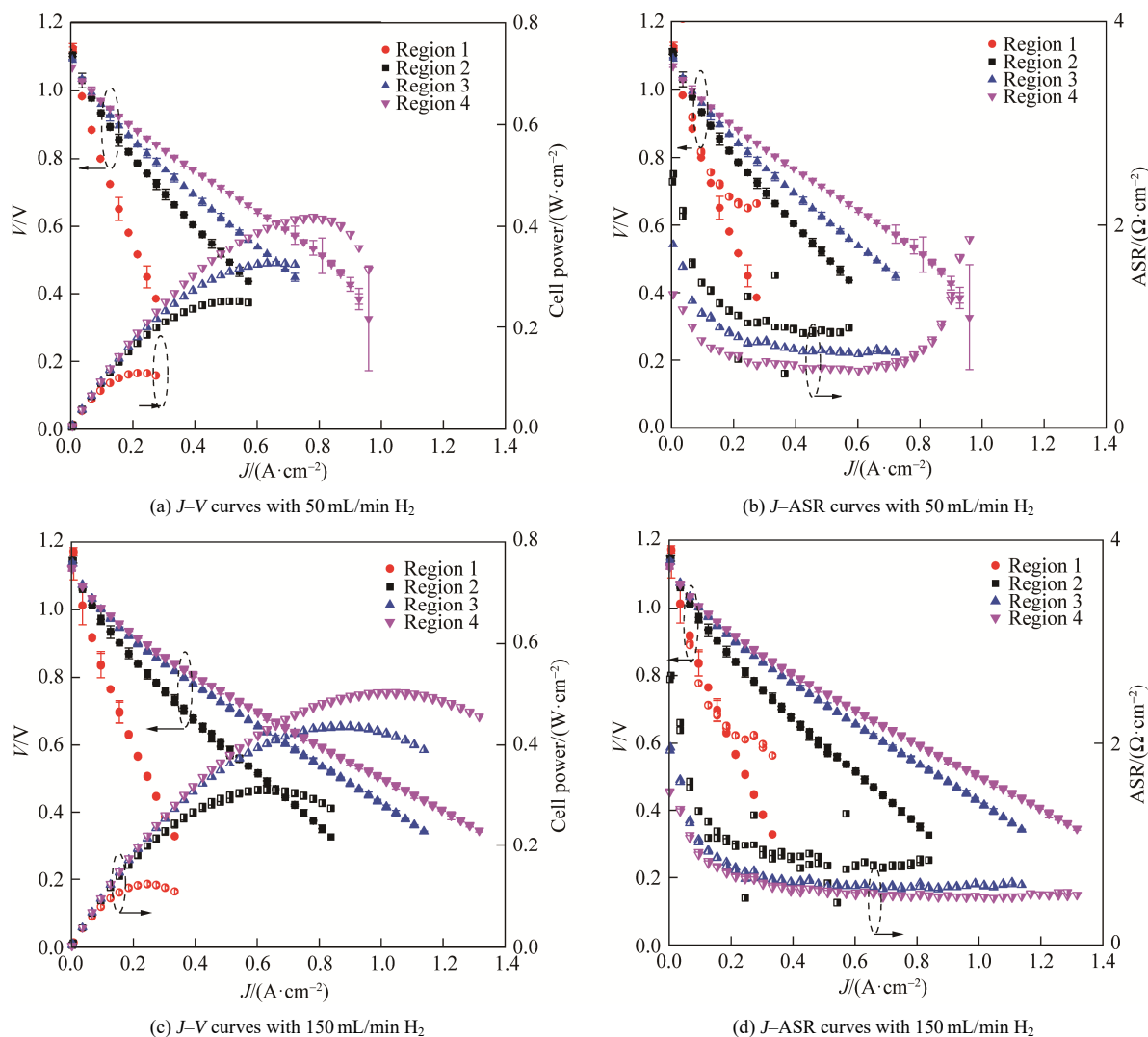


图 7 在 720°C 、 450 mL/min 空气条件下, 50 mL/min 和 150 mL/min 2 种氢气流量时各分割区域的 J - V 特性曲线和 J -ASR 曲线
Fig. 7 Local current density–cell voltage (J - V) and J -area specific resistance (ASR) curves in different segmented regions measured at 720°C , 450 mL/min air and different hydrogen flow rates of 50 mL/min and 150 mL/min

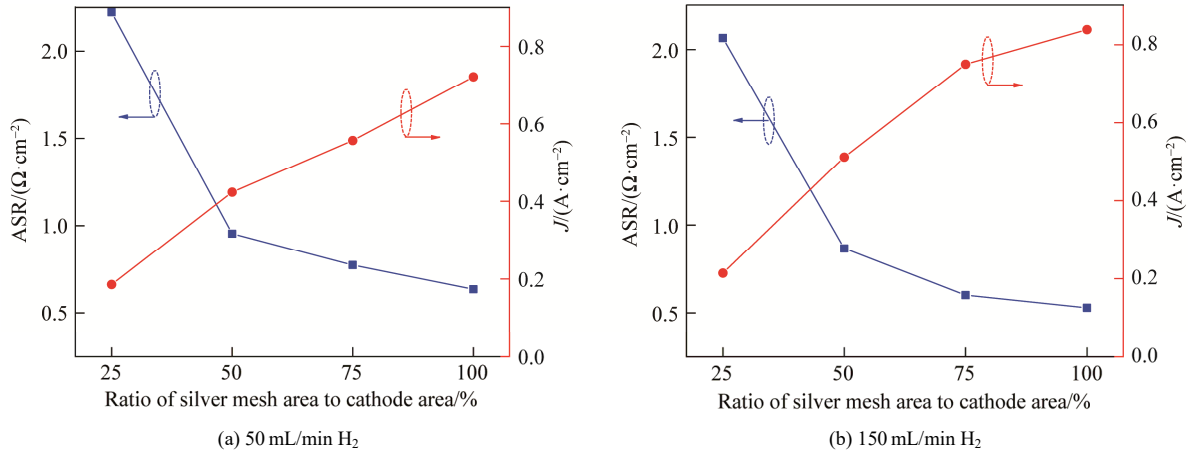


图 8 不同流量 50 mL/min 和 150 mL/min H_2 条件下 ASR 与 0.57 V 放电电流密度随银网覆盖率变化

Fig. 8 ASR and average current density at 0.57 V as functions of area of silver meshes with the hydrogen flow rate at 50 mL/min and 150 mL/min

盖率的增加而减小，电流密度随银网覆盖率近似线性增大，合理的解释为银网覆盖率的增加等效于增大了阴极工作面积，因此呈强线性相关。

2.4 电场分布数值模拟

为进一步解释接触电阻的形成机制，本工作使用 Fortran 语言构建了一维电场分布模型。参考前期工作^[25]，图 9a 为 SOFC 垂直流道剖面电势分布：黑色虚线表示的是开路状态电势分布，开路状态输出电流为零，电势阶跃主要发生在阳极/电解质和阴极/电解质界面，模型遵循了双电层理论，阴阳极电极电势分别为：

$$E_a = V_{e-a} - V_{a-e} \quad (1)$$

$$E_c = V_{c-e} - V_{e-c} \quad (2)$$

其中： E_a 为阳极电势； V_{e-a} 为电解质/阳极界面处电解质的电势； V_{a-e} 为界面处阳极的电势； E_c 为阴极电势； V_{c-e} 为电解质/阴极界面处阴极的电势； V_{e-c} 为界面处电解质的电势。

开路状态的电池开路电压(V_{ocv})为：

$$V_{ocv} = E_a + E_c \quad (3)$$

红色实线表示运行状态电池内部的电势分布，模型遵循了损耗型输出电压公式：

$$V_{out} = V_{ocv} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohmic} \quad (4)$$

其中： η_a 为阳极电势损失； η_c 为阴极电势损失； η_{ohmic} 为电解质欧姆损失。

$$\eta_a = \eta_{a,act} + \eta_{a,con} + \eta_{a,ohmic} \quad (5)$$

$$\eta_c = \eta_{c,act} + \eta_{c,con} + \eta_{c,ohmic} \quad (6)$$

其中： $\eta_{a,act}$ 为阳极活化极化过电势； $\eta_{a,con}$ 为阳极浓差极化过电势； $\eta_{a,ohmic}$ 为阳极欧姆阻抗过电势，阴极侧依次类推。电极电导率使用了 2.1 章节实验测

试数据，电解质电导率使用了区域 4 的 EIS 高频阻抗实部，模型使用参数详见表 1。

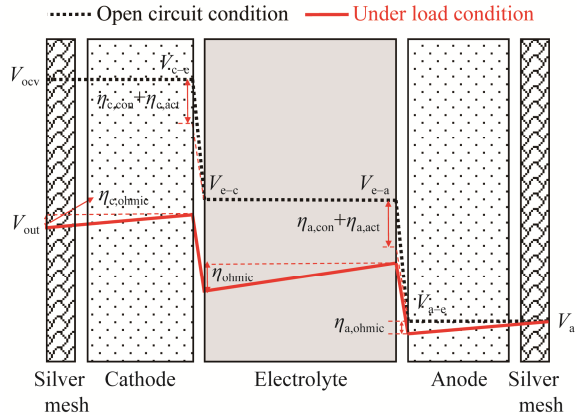
表 1 模型使用的参数

Table 1 Parameters used in the mathematic model

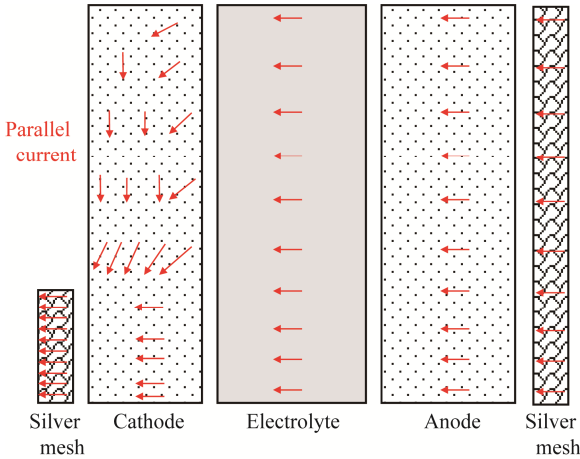
Parameter	Value
Cathode thickness	35.4 μm
Anode thickness	578.4 μm
Electrolyte thickness	12.1 μm
Cathode electronic conductivity	6 192.6 S/m
Anode electronic conductivity	0.65×10^6 S/m
Ionic conductivity of the electrolyte	0.31 S/m
Hydrogen flow	150 mL/min
Airflow	450 mL/min
Operating temperature	720 $^{\circ}\text{C}$
Cathode exchange current density	5 000.0 A/m ²
Anode exchange current density	10 000.0 A/m ²
Hydrogen effective diffusion coefficient	29.5×10^{-6} m ² /s
Oxygen effective diffusion coefficient	7.044×10^{-6} m ² /s

图 9b 为 SOFC 沿流道剖面电流分布示意图。水平电流主要分布在没有银网覆盖的阴极，是电流分布不均的直接原因，也是接触面积影响电池极化过程的重要方式。图 9c 为数值模拟 $J-V$ 曲线与实验测试结果对比。由图 9c 可见，区域 4 和区域 3 吻合较好，区域 2 出现偏差，区域 1 偏差最大。主要原因在于模拟未考虑水平电流对银网连接处的影响：由于水平电流的挤压，连接处银网覆盖区域电流密度将减小，导致模拟 $J-V$ 曲线平均电流密度偏大。

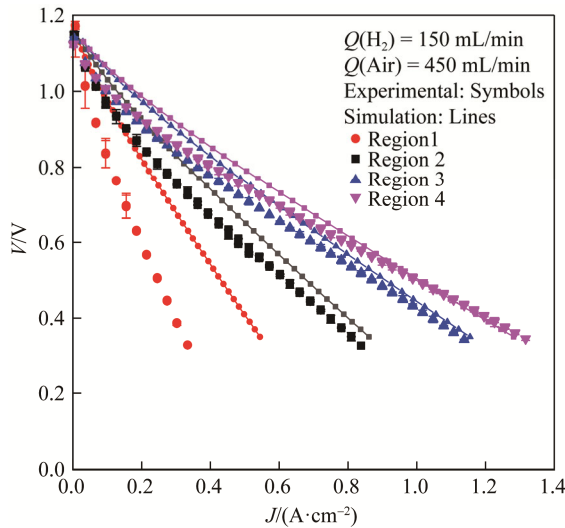
电池阴阳极间电势差分布需数值模拟得出，实验仅能测试区域上的平均电压和总电流。模拟中非



(a) Potential distribution vertical to gas channels



(b) Current distribution along gas channels



(c) Comparison of simulation results and experimental data

Q is volume flow rate.

图9 垂直流道剖面电势分布和沿流道剖面电流分布示意及模拟结果与实验数据对比

Fig. 9 Potential distribution vertical to gas channels and current distribution along gas channels of SOFC

覆盖区域产生了水平电流, 模拟计算如下式:

$$V_n = V_{n-1} + \sum_{m=n,N} i_m \times R_n \quad (7)$$

其中: R_n 为微分区域阴极的水平电阻, 流过该电阻的电流为其后所有区域产生的电流之和, 需后部电压足够高以产生电压差。

图 10a 和图 10b 为分割区域平均电压同为 0.57 V 时, 沿空气流动方向电池电极电压分布和电流密度分布。区域 4 上整体区域维持在 0.57 V, 这是由于区域 4 全区域被银网覆盖, 没有水平电流存在。区域 3、区域 2、区域 1 在没有银网覆盖的区域电压呈现增加趋势, 且电压增加速率逐步放缓。区域 4 电流密度分布为平滑直线, 电流下降是由于燃料侧氢气浓度逐渐下降。区域 3、区域 2、区域 1 电流密度在没有银网覆盖的区域锐减。模拟结果可知, 在电池单元内由于水平电流的累计效应, 银网未覆盖区域将贡献更少的电流, 导致在同等输出电压区域锐减。模拟结果可知, 在电池单元内由于水平电流的累计效应, 银网未覆盖区域将贡献更少的电流, 导致在同等输出电压 0.57 V 下, 银网覆盖率越低电池输出电流越小。

图 10c 和图 10d 为平均电流密度同为 0.5 A/cm^2 时, 沿空气流动方向电池电极电压分布和电流密度分布。该工作状态主要发生在串联的电池堆中, 堆内的各个电池单元需输出相同的平均电流密度。由图 10c 可见, 区域 4 上整体区域维持在 0.8 V, 区域 3、区域 2、区域 1 输出电压依次为 0.76、0.65、0.41 V, 可见电池堆中某层电池单元集流体接触不良时, 该层的输出电压将偏低。由图 10d 可见, 区域 4 电流密度分布为平滑直线, 燃料侧氢气浓度逐渐下降导致电流密度减小。由于银网未覆盖区域将贡献更少的电流, 区域 3、区域 2、区域 1 电流密度在银网覆盖区域需超负荷工作, 才能保障整个区域维持平均电流密度 0.5 A/cm^2 。电池的输出电压是银网覆盖区域集流体上的输出电压, 区域 3、区域 2、区域 1 电流密度在银网覆盖区域依次达到了 1.22、0.79、0.59、0.53 A/cm^2 。结合式(4), 大的局部电流密度造成各类极化损失增加, 导致在同等平均电流密度 0.5 A/cm^2 下, 银网覆盖率越低电池输出电压越小。

综上, 在同等输出电压下, 由于水平电流的累计效应, 银网未覆盖区域将贡献更少的电流, 导致银网覆盖率越低电池输出电流越小; 在同等平均电流密度下, 越小的银网覆盖率将产生更大电流密度分布不均性, 银网覆盖区域超负荷的电流密度将造成各类极化损失增加, 导致银网覆盖率越低电池输出电压越小。

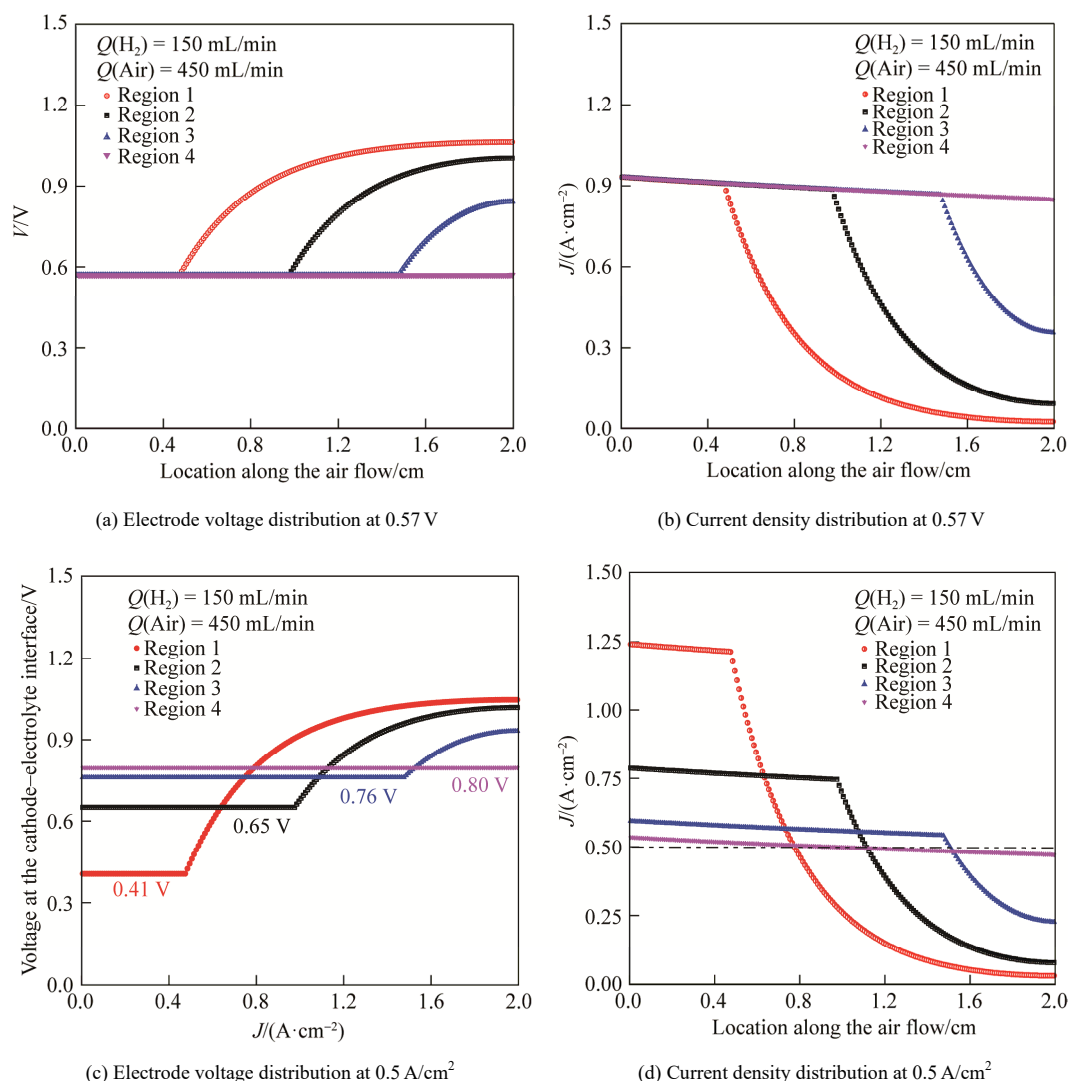


图 10 输出电压 0.57 V 和电流密度 0.5 A/cm² 下沿气流方向电极电压和电流密度分布

Fig. 10 Electrode voltage and current density distributions of four segmented regions with the average output voltage at 0.57 V and current density distribution at 0.5 A/cm²

3 结论

1) 工业尺寸成品 SOFC 电池中 50% (质量分数) LSCF 与 50%GDC 混合烧制成的阴极电导率呈现低温电导率低、高温电导率高的特点, 在 720 °C 时电导率约为 6 192 S/m; NiO/YSZ 混合制备的多孔阳极支撑层电导率常温下约为 0.65×10^6 S/m。

2) 阴极分割 SOFC 电池的电化学阻抗谱测试结果表明: 当银网覆盖率降为 25% 时, 开路下阻抗谱实部显著大于银网覆盖率高的工况, 阻抗谱虚部也与银网覆盖率呈现正相关性。

3) 阴极分割 SOFC 电池在大气量下的电流-电压特性曲线测试结果表明: 相较于阻抗谱测试, 电流-电压曲线显著区分银网覆盖率对电池性能的影响,

拉载时同等输出电压下电池电流密度随银网面积的减少而单调递减。电池 ASR 与银网覆盖率也呈现相关性, 且 ASR 在较宽的电流密度区间稳定。

4) 使用 FORTRON 语言构建一维数值模型, 模拟了特定输出电压或平均电流密度时沿流道方向电池电极处的电压与电流密度分布。银网未覆盖区域存在水平电流, 银网面积的进一步减小将放大水平电流的累积效应, 电池性能急剧恶化。模拟结果表明: 在同等输出电压下, 银网未覆盖区域将贡献更少的电流, 导致银网覆盖率越低电池输出电流越小; 在同等平均电流密度下, 越小的银网覆盖率将产生更大电流密度分布不均性, 银网覆盖区域超负荷的电流密度将增加极化损失, 导致银网覆盖率越低电池输出电压越小。

参考文献:

- [1] ZHOU X D, SINGHAL S C. Structure and bonding: Solid oxide fuel cells[M]//BOCARSLY A, MINGOS D M P., Eds. Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011: 1–32.
- [2] XU Q D, GUO Z J, XIA L C, et al. A comprehensive review of solid oxide fuel cells operating on various promising alternative fuels[J]. Energy Convers Manag, 2022, 253: 115175.
- [3] ORMEROD R M. Solid oxide fuel cells[J]. Chem Soc Rev, 2003, 32(1): 17–28.
- [4] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170–173.
- [5] KENNOUCHE D, FANG Q, BLUM L, et al. Analysis of the cathode electrical contact in SOFC stacks[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(9): F677–F683.
- [6] SHIM S, MUMM D R. Stability analysis of the interface between electrical contact layers and metal interconnects in solid oxide fuel cells[J]. ECS Trans, 2007, 7(1): 795–804.
- [7] GUO M T, HE Q J, CHENG C, et al. New interconnector designs for electrical performance enhancement of solid oxide fuel cells: A 3D modelling study[J]. J Power Sources, 2022, 533: 231373.
- [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, 49(1): 26–33.
LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, SONG Jie, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 26–33.
- [9] BIANCO M, OUWELTJES J P, VAN HERLE J. Degradation analysis of commercial interconnect materials for solid oxide fuel cells in stacks operated up to 18 000 hours[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(59): 31406–31422.
- [10] DEY T, GHOSH P C, SINGDEO D, et al. Diagnosis of scale up issues associated with planar solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2011, 36(16): 9967–9976.
- [11] DEY T, SINGDEO D, BOSE M, et al. Study of contact resistance at the electrode-interconnect interfaces in planar type solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2013, 233: 290–298.
- [12] WANG G L, GUAN W B, MIAO F X, et al. Factors of cathode current-collecting layer affecting cell performance inside solid oxide fuel cell stacks[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(31): 17836–17844.
- [13] 黄红艳. 固体氧化物燃料电池阴极接触电阻数值模拟研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2020.
HUANG Hongyan. Numerical simulation study of cathode contact resistance in planar solid oxide fuel cell[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2020.
- [14] YANG Z G, XIA G G, STEVENSON J W. Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells[M]//Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008: 217–224.
- [15] HARTHØJ A, ALIMADADI H, HOLT T, et al. Electrical resistance measurements and microstructural characterization of the anode/interconnect contact in simulated anode-side SOFC conditions[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(4): F387–F396.
- [16] JIANG S P, LOVE J G, APATEANU L. Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ion, 2003, 160(1–2): 15–26.
- [17] SPOTORNO R, PICCARDO P, SCHILLER G. Effect of cathode contacting on anode supported cell performances[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(8): F872–F876.
- [18] SASAKI K, WATANABE K, SHIOSAKI K, et al. Multi-fuel capability of solid oxide fuel cells[J]. J Electroceram, 2004, 13(1–3): 669–675.
- [19] JIN L, GUAN W B, MA X, et al. Quantitative contribution of resistance sources of components to stack performance for planar solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 253: 305–314.
- [20] LIU S X, SONG C, LIN Z J. The effects of the interconnect rib contact resistance on the performance of planar solid oxide fuel cell stack and the rib design optimization[J]. J Power Sources, 2008, 183(1): 214–225.
- [21] 韩敏芳, 张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1548–1554.
HAN Minfang, ZHANG Yongliang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1548–1554.
- [22] 韦斐, 王乐莹, 罗凌虹, 等. 低温固体氧化物燃料电池层级骨架阴极的制备与性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(7): 1763–1772.
WEI Fei, WANG Leying, LUO Linghong, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(7): 1763–1772.
- [23] ZHANG J H, GUO H D, LEI L B, et al. Experimental investigation of fuel starvation on industrial-sized solid oxide fuel cells using segmented cathodes and area specific resistances[J]. J Power Sources, 2023, 562: 232725.
- [24] ZHANG J H, LEI L B, LI H Y, et al. Experimental investigations of cell resistances to characterize the concentration polarization behavior of $10\times 10\text{ cm}^2$ solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2021, 516: 230678.
- [25] ZHANG J H, GUO H D, LEI L B, et al. The influence of step potentials upon defect equilibria and defect concentrations inside solid oxide fuel cells[J]. Mater Sci Eng B, 2023, 289: 116274.

Effect of Current Collector on the Performance of Planar Solid Oxide Fuel Cells

ZHANG Jihao^{1,2}, QUAN Menghao¹, SUN Kaihua², HAN Minfang^{1,2,3}

(1. School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 2. Xuzhou Huatsing Jingkun Energy Co., Ltd., Xuzhou 221005, Jiangsu, China; 3. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction There exists a poor contact between the current collector and the electrode due to the warping of planar solid oxide fuel cells and the uneven compressive forces of the stack. In the operation of solid oxide fuel cells (SOFCs), the poor contact between the current collector and the electrode can result in a contact resistance, thereby severely deteriorating the electrical performance of

SOFCs. To optimize the current collection performance of SOFCs, it is necessary to conduct the experimental research and numerical simulation on the impact of current collector on the performance of planar SOFCs.

Methods The fuel cell samples were provided by Xuzhou Huatsing Jingkun Energy Co., Ltd., China. The long anode-supported SOFC samples were prepared with cathode segmented to four insulated areas of 2.0 cm×2.1 cm. Each region was covered with different areas of silver mesh to constitute differential contact resistances. This ensured the consistency in the sample cell preparation and cell installation process, aside from the variations in the current collection. To enhance fuel sealing, the anode-side test fixture was made from a single metal plate, while the cathode-side fixture consisted of four metal blocks and three insulating mica sheets. A model RD2-12-10 electric heating furnace (Zhongyang Co., China) was used to heat at a rate of 1 °C/min to 720 °C, and then the temperature was maintained. The current–voltage characteristics of the SOFC were measured by a model Kikusui PLZ664WA DC electronic load. The voltage signals from various regions were measured by a model JC-9600B/8 multi-channel voltmeter (Jiangsu Jiechuang Technology Co., Ltd., China). The electrochemical impedance spectroscopic tests were conducted by a model Zennium electrochemical workstation (Zahner Co., Germany) with a frequency range from 0.1 Hz to 100 kHz. The microstructure of the samples was measured using a model FESEM SU-8220 field emission scanning electron microscope (Hitachi Co., Ltd., Japan). An one-dimensional numerical model was constructed via the FORTRAN language, following the double-layer theory and the conductivity data were adopted in the model. The current distribution along the flow channel of the SOFC was simulated, and the simulated data were compared with the experimental results.

Results and discussion The cathode conductivity is different at different temperatures. At 220 °C, the cathode conductivity reaches a minimum value of 1 125 S/m. As 500 °C, the conductivity rapidly increases to 6 066 S/m. The conductivity tends to stabilize, reaching 6 192 S/m at 720 °C. In the electrochemical impedance spectroscopic tests, the hydrogen flow rate is 100 mL/min, and the airflow rate is 450 mL/min. Under open-circuit conditions, the real-axis impedance of the 25% silver mesh-covered area is greater than that of other areas. The real part of the impedance for regions 1 to 4 is 1.22, 0.44, 0.38 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, and 0.39 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively. The voltage–current characteristics were measured under various operating conditions. When the hydrogen inlet flow rate is 50 mL/min, the area-specific polarization resistance for regions 1 to 4 is 2.22, 0.95, 0.77 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, and 0.64 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, with corresponding current densities of 0.19, 0.42, 0.56 A/cm², and 0.72 A/cm². When the hydrogen inlet flow rate increases to 150 mL/min, the corresponding area specific resistances (ASRs) are 2.07, 0.87, 0.60 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, and 0.53 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, while the current densities are 0.21, 0.51, 0.75 A/cm, and 0.84 A/cm, respectively. The results simulated by a model reveal that a poor current collection can lead to a reduction in overall current output and uneven current density distribution. The results show that at an average output voltage of 0.57 V or an average current density of 0.5 A/cm², the simulated values for regions 4 and 3 closely match the experimental results. However, region 2 exhibits some deviation, while region 1 shows the most significant discrepancy. In addition, the simulated results also demonstrate the distribution of electrode voltage and current density along the airflow direction in the fuel cell.

Conclusions The cathode of industrial-sized finished SOFC was fabricated with a 50% (in mass) La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF) and 50% (in mass) Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} (GDC) composite. The experimental results showed that the electrical conductivity of the fabricated cathode was 6 192 S/m at 720 °C. The electrical conductivity of the anode support layer made from a NiO/YSZ mixture was approximately 0.65×10⁶ S/m at room temperature. The long anode-supported SOFC samples were prepared, with cathode segmented to four insulated areas of 2.0 cm×2.1 cm. Each region was covered with different areas of silver mesh to constitute differential contact resistances. The electrochemical impedance spectroscopic tests and current–voltage characteristic curve scans were carried out in each localized region. The experimental results indicated that the real impedance spectrum of the 25% silver mesh coverage area under open circuit conditions was greater than that of other regions. At the same output voltage, the current density decreased monotonically with the decrease of the silver mesh area. The electronic conductivities of the cathode and anode of the same type of SOFCs were measured. The tested parameters were substituted into a numerical model to simulate the current and voltage distributions along the flow channel direction. The simulated results showed that there existed an accumulative parallel current in the area not covered by the silver mesh. The total output current decreased and the current density distribution was uneven, affecting the electrode polarization process and deteriorating the output performance of SOFCs.

Keywords solid oxide fuel cells; current collector; contact resistances; segmented cells; parallel current