



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

SOFC电堆的高温界面及其 设计、验证与应用

官万兵 王蔚国 著



科学出版社



博士后文库

中国博士后科学基金资助出版

SOFC 电堆的高温界面及其 设计、验证与应用

官万兵 王蔚国 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书围绕 SOFC 核心部件——电堆,介绍各个部件及其集成过程中相互连接的高温界面和物理与化学性能,并对电堆集成过程中遇到的若干问题展开讨论,主要包括:电堆密封的高温界面及其应用验证;电堆连接板的高温界面、防护及其应用;电堆中电池阴极高温界面及其特性的原位表征;电堆中电池阳极的高温界面及其运行特性;电堆部件从二维到三维的界面设计与验证;电堆部件及高温界面对电池输出性能的定量贡献;电堆高温界面阴极电子收集材料的作用本质;电堆部件高温界面三维集成及 kW 级热区;电堆及其阵列性能急剧衰减界面处的温度因素。

本书适用于燃料电池领域高年级本科生、研究生以及相关领域的科研工作者研读。

图书在版编目(CIP)数据

SOFC 电堆的高温界面及其设计、验证与应用/官万兵,王蔚国著. —北京:科学出版社,2017.6

(博士后文库)

ISBN 978-7-03-053085-1

I. ①S… II. ①官… ②王… III. ①固体电解质电池—燃料电池—研究 IV. ①TM911.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017) 第 125993 号

责任编辑:刘凤娟/责任校对:张凤琴

责任印制:张 伟/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 6 月第一次印刷 印张:14 3/4 插页:3

字数:273 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《博士后文库》序言

1985年，在李政道先生的倡议和邓小平同志的亲自关怀下，我国建立了博士后制度，同时设立了博士后科学基金。30多年来，在党和国家的高度重视下，在社会各方面的关心和支持下，博士后制度为我国培养了一大批青年高层次创新人才。在这一过程中，博士后科学基金发挥了不可替代的独特作用。

博士后科学基金是中国特色博士后制度的重要组成部分，专门用于资助博士后研究人员开展创新探索。博士后科学基金的资助，对正处于独立科研生涯起步阶段的博士后研究人员来说，适逢其时，有利于培养他们独立的科研人格、在选题方面的竞争意识以及负责的精神，是他们独立从事科研工作的“第一桶金”。尽管博士后科学基金资助金额不大，但对博士后青年创新人才的培养和激励作用不可估量。四两拨千斤，博士后科学基金有效地推动了博士后研究人员迅速成长为高水平的研究人才，“小基金发挥了大作用”。

在博士后科学基金的资助下，博士后研究人员的优秀学术成果不断涌现。2013年，为提高博士后科学基金的资助效益，中国博士后科学基金会联合科学出版社开展了博士后优秀学术专著出版资助工作，通过专家评审遴选出优秀的博士后学术著作，收入《博士后文库》，由博士后科学基金资助、科学出版社出版。我们希望，借此打造专属于博士后学术创新的旗舰图书品牌，激励博士后研究人员潜心科研，扎实治学，提升博士后优秀学术成果的社会影响力。

2015年，国务院办公厅印发了《关于改革完善博士后制度的意见》（国办发〔2015〕87号），将“实施自然科学、人文社会科学优秀博士后论著出版支持计划”作为“十三五”期间博士后工作的重要内容和提升博士后研究人员培养质量的重要手段，这更加凸显了出版资助工作的意义。我相信，我们提供的这个出版资助平台将对博士后研究人员激发创新智慧、凝聚创新力量发挥独特的作用，促使博士后研究人员的创新成果更好地服务于创新驱动发展战略和创新型国家的建设。

祝愿广大博士后研究人员在博士后科学基金的资助下早日成长为栋梁之才，为实现中华民族伟大复兴的中国梦做出更大的贡献。



中国博士后科学基金会理事长

序 一

应邀为我所年轻科研人员的专著写序，很是欣慰和有成就感。

2004 年，我受中国科学院委派来到宁波筹建中国科学院宁波材料技术与工程研究所。2006 年，丹麦 Risø 国家实验室的王蔚国博士应聘“旗舰人才计划”全职来所工作，随即创建了我所第一个专项事业部——燃料电池与能源技术事业部，专门从事 SOFC 技术开发研究。燃料电池与能源技术事业部自建立以来，在团队带头人王蔚国的领导下，取得了一个又一个令国内外同行瞩目和认可的进展。2013 年底成果被联想之星天使基金看中，2014 年王蔚国携大部分团队成员带着成果离岗创业。这些成果的取得与团队主力成员官万兵博士是分不开的。

官万兵博士 2006 年到我所做博士后，是当时我所最早招收的几名博士后之一，也是最早加入到燃料电池团队的研究人员。他在读博士期间的专业是金属冶金凝固，进入到 SOFC 方向，其跨度之大是一般人不敢尝试的。然而，他凭借着钻劲与坚持精神，成功地实现了转型跨越。

官万兵博士先后承担了多个高温燃料电池项目，都出色地完成了任务。尤其值得一提的是他在 SOFC 电堆研制方面的贡献。电堆研制小组在他的带领下，完成了国内首个 10kW 级的电堆，其中的一点一滴，他都亲力亲为。也正是因为这种亲力亲为，他对 SOFC 电堆的研制有着独到的见解。他不仅解决了大量工程技术问题，还善于从工程技术问题中寻找科学问题。如他在解决电堆工程问题的过程中，持续以电堆界面为核心进行深究，发表了一系列论文，与同行分享研究进展，促进该领域的发展。通常的 SOFC 领域研究者或是出于工艺保密的需要，或是因过于专注工艺，极少发表论文。从中我们也看到了官万兵博士的科学素养。

官万兵博士把自己对电堆领域的见解和多年来在电堆领域的研究与经验积累系统地编撰成书，与同行分享，我相信该专著值得该领域的同行阅读和借鉴。

可能该专著还有提升的空间，但作为宁波材料技术与工程研究所的创始人和年轻人成长的见证者，我很乐意为该专著的出版写几句，向各位同行介绍官万兵博士和他的这本专著，希望同行们关注该专著，同时也更关注年轻一代科技工作者的成长。

崔 平

研究员，博士生导师

中国科学院宁波材料技术与工程研究所所长

中国科学院宁波工业技术研究院院长

序 二

大约在 2010 年,我开始接触到中国科学院宁波材料技术与工程研究所(简称宁波材料所)燃料电池与能源技术事业部。那个时候,宁波材料所燃料电池与能源技术事业部在王蔚国研究员的带领下已经开始崭露头角,聚集了一批从事 SOFC 研究的年轻人。这批年轻人在宁波材料所这块年轻的土壤上迅速成长,其中官万兵博士就是突出的代表。宁波材料所燃料电池事业部发展到鼎盛时期有将近 100 名科研人员,如此壮大的研究团队在 SOFC 领域是罕见的。官万兵博士在宁波材料所工作以来,先后担任了燃料电池事业部的电池测试研究组、电堆设计与制造研究组组长,并兼任了该事业部的主任助理与副主任,协助该事业部快速发展。

我与官万兵博士的认识源于 2014 年的一次会面,在短短的会面时间里,我们讨论了 SOFC 技术研发面临的问题和机会。后来,我得知官万兵在宁波材料所的支持下成立了新的课题组,这期间他时不时会发一些研究进展或研究想法给我。再后来,我又得知官万兵博士到美国南卡罗来纳州立大学进行为期一年的学术访问。2016 年初,我们通过视频讨论了有关工作的想法。回国后,他跟我提到了他在美国学术访问期间撰写的专著《SOFC 电堆的高温界面及其设计、验证与应用》,并请我阅读了该专著的初稿。

官万兵博士的专著有幸得到了“中国博士后科学基金”项目的支持。正如项目评审专家指出的,本著作以固态燃料电池的核心部件——电堆为研究对象,其集成工艺及运行的环境较为复杂,难度较大。但作者以严谨的科学态度,通过 11 个章节的论述,为 SOFC 领域的研究者提供了宝贵的参考,相信该专著的出版对推进我国 SOFC 技术的研发和产业化具有重要的价值。

陈初升

中国科学技术大学材料系教授

中国科学院能量转换材料重点实验室主任

前 言

固态燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFC)因具有发电效率最高、燃料适应性范围最广、碳排放最低以及有可能成为未来搭接氢能社会桥梁等特点,在便携式电源、小型家用热电联供系统、大型静态电站等领域具有重要的应用潜能。进入 21 世纪以来,鉴于对环境友好、节能减排等绿色发展的需求日益迫切,实现高温固态燃料电池的应用及其产业化,似乎成为了相关领域同行的一个梦想。

SOFC 发电系统的核心部件是由若干单体电池组成的电堆,其性能的优劣直接决定了发电系统的命运。SOFC 自发明以来,尚处于商业化前奏的演示阶段。长期以来的研究与出版物主要集中在 SOFC 原理、材料以及电池工艺的介绍阶段,以核心部件——电堆为研究对象的出版物尚还鲜见。

电堆集成工艺及其运行环境较为复杂、难度较大,是 SOFC 发电系统的核心,研究者们通常较为保密。电堆是一个由众多部件集合而成的器件,部件间的界面相互作用是影响电堆性能的关键。可以说,当攻克了这些部件集成的界面难题时,也就掌握了电堆集成技术的诀窍。因此,充分了解电堆部件及其界面行为,有助于显著改善电池及其成堆的输出性能,对 SOFC 应用的推进具有相当程度的帮助作用。

本书将围绕 SOFC 核心部件——电堆的集成,介绍各个部件集成过程中相互连接的高温界面及其物理与化学性能,并对电堆集成中遇到的若干问题展开讨论,填补 SOFC 高温界面研究出版书籍的空缺。全书主要内容如下:电堆密封的高温界面及其应用验证;电堆连接板的高温界面、防护及其应用;电堆中电池阴极高温界面及其特性的原位表征;电堆中电池阳极的高温界面及其运行特性;电堆部件从二维到三维的界面设计与验证;电堆部件及高温界面对电池输出性能的定量贡献;电堆高温界面阴极电子收集材料的作用本质;电堆部件高温界面三维集成及 kW 级热区;电堆及其阵列性能急剧衰减界面处的温度因素。

期望本书的出版,能够为同行以及相关领域的研究者提供参考。由于作者水平有限,书中难免有所疏漏与偏差,还请读者谅解并提出宝贵的修改意见(guanwanbing@gmail.com)。

作 者

2016 年于甬城书

目 录

《博士后文库》序言

序一

序二

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 电堆的高温密封及其界面	1
1.3 电堆连接板的高温界面及其防护	2
1.4 电堆部件的高温界面	2
1.5 小结	4
参考文献	4
第 2 章 电堆密封的高温界面及其应用验证	7
2.1 引言	7
2.2 单体电池密封材料特性与工艺	7
2.2.1 密封工艺设定依据	8
2.2.2 密封性能验证	9
2.3 电堆用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O-CaO}$ 基密封材料	10
2.3.1 密封材料的运行温度确定	10
2.3.2 密封材料与相邻部件的界面形貌	11
2.3.3 密封材料在电堆中的性能验证	12
2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_2\text{O-CaO}$ 基密封材料优化及其应用	14
2.4.1 优化后的密封材料特性	14
2.4.2 在 SOFC 电堆中的应用验证	15
2.5 小结	18
参考文献	18
第 3 章 电堆连接板的高温界面、防护及其应用	19
3.1 引言	19
3.2 稳态和热循环下连接板的高温导电与氧化性能	19

3.2.1	高温导电与氧化表征方法	19
3.2.2	稳态运行条件下连接板的导电与氧化性能	20
3.2.3	热循环条件下连接板的导电与氧化性能	22
3.2.4	Fe-16Cr 连接板在电堆中的应用	24
3.3	Ni-Cr/LSM 复合涂层的高温防护及其应用	27
3.3.1	Ni-Cr/LSM 复合涂层的制备	27
3.3.2	Ni-Cr/LSM 复合涂层的高温电阻	28
3.3.3	Ni-Cr/LSM 复合涂层的界面结构	30
3.3.4	Ni-Cr/LSM 复合涂层在电堆连接板中的应用	32
3.4	小结	33
	参考文献	33
第 4 章	电堆中电池阴极高温界面及其特性的原位表征	35
4.1	引言	35
4.2	电池电阻的来源及其定量贡献	35
4.2.1	超薄电压引线的埋入方法	35
4.2.2	电池瞬态放电运行下电阻的来源	37
4.2.3	电池稳态放电运行下电阻的来源	39
4.2.4	电池电阻变化的本征原因	42
4.3	电池阴极材料特性及其高温界面的作用区分	45
4.3.1	电池瞬态运行下阴极材料特性的作用规律	45
4.3.2	电池瞬态运行下阴极材料特性的贡献区分	48
4.3.3	电池稳态运行电池阴极材料特性的作用规律	49
4.3.4	阴极材料特性对电池输出性能作用的机理	50
4.4	小结	54
	参考文献	55
第 5 章	电堆中电池阳极的高温界面及其运行特性	57
5.1	引言	57
5.2	电池阳极的运行特性与工况优化	57
5.2.1	支撑阳极的制备与还原工艺设定	57
5.2.2	恒温还原条件下电池阳极的特性及其微观结构	58
5.2.3	升温还原条件下电池阳极的特性及其微观结构	61
5.3	支撑阳极在不同还原工艺下对电池性能的作用规律	64
5.3.1	支撑阳极引线埋入方法及还原环境与装置设计	64
5.3.2	不同还原过程下电池输出性能的规律	65
5.3.3	不同还原过程下电池阳极结构的变化机理	66

5.4	不同极化区间运行下的阳极特性及其电池性能	72
5.4.1	活化极化区间运行	72
5.4.2	浓差极化区间运行	75
5.4.3	欧姆极化区间运行	78
5.4.4	不同极化区间运行下的阳极微观结构	80
5.5	小结	81
	参考文献	82
第 6 章	电堆部件从二维到三维的界面设计与验证	84
6.1	引言	84
6.2	电堆中二维界面接触下电池输出性能的变化规律	84
6.2.1	二维界面接触方式的设计	84
6.2.2	界面二维接触方式下电池输出性能的变化规律	86
6.2.3	二维界面结构的改进及其对电池输出性能的提高	87
6.2.4	界面二维接触作用中的三维接触贡献	90
6.2.5	从二维界面到三维界面改进后作用效果增大的机理	91
6.3	从二维到三维界面接触的调控设计及其定量贡献区分	93
6.3.1	二维与三维界面的调控设计	93
6.3.2	二维接触对电池瞬态输出性能的定量影响规律	95
6.3.3	二维接触对电池稳态输出性能的定量影响规律	98
6.3.4	三维接触对电池瞬态性能的定量影响规律	100
6.3.5	三维接触对电池稳态性能的定量影响规律	103
6.3.6	从二维到三维界面接触的作用区别	105
6.4	小结	106
	参考文献	107
第 7 章	电堆部件及高温界面对电池输出性能的定量贡献	109
7.1	引言	109
7.2	电堆性能变化的部件及其界面作用的影响因素	109
7.2.1	电堆稳态运行条件下电池性能衰减的因素	110
7.2.2	电堆热循环运行条件下电池性能衰减的因素	116
7.3	电堆部件与界面影响电池性能的定量规律与机理	120
7.3.1	定量研究的表征设计	120
7.3.2	瞬态运行下的电堆部件及其界面因素的定量贡献	121
7.3.3	稳态运行下的电堆部件及其界面因素的定量贡献	125
7.3.4	电堆中部件及其界面引起电池性能变化的本质	128
7.4	小结	131

参考文献	133
第 8 章 电堆高温界面阴极电子收集材料的作用本质	135
8.1 引言	135
8.2 电子收集材料的特性及其作用区分	135
8.2.1 区分方法设计	135
8.2.2 电导率与黏结力的测量	136
8.2.3 电子收集材料特性作用区分在电堆中的验证	140
8.3 电子收集材料特性在电堆中发挥作用的内在本质	144
8.3.1 电子收集材料发挥作用内在本质的探究设计	144
8.3.2 电堆中有、无电子收集材料电池的输出性能对比	145
8.3.3 电子收集材料改善电堆输出性能的内在本质	148
8.4 电堆部件阴极侧界面处的电子传递特性	153
8.4.1 电子传递路径设计与测定方法	153
8.4.2 电子传递特性及其方向的实验预测	155
8.4.3 电子传递特性及其方向的实验测量	159
8.5 小结	159
参考文献	161
第 9 章 电堆部件高温界面三维集成及 kW 级热区	163
9.1 引言	163
9.2 电堆三维集成过程中可能遇到的问题	163
9.2.1 单体电池的碎裂	163
9.2.2 电堆运行电压突然下降问题	165
9.2.3 电堆中的负电压现象	165
9.2.4 电堆的运行电压评估	167
9.2.5 电堆模块化问题	167
9.2.6 空气半开放式结构电堆模块化	169
9.3 模块化电堆性能的差距查找与优化	170
9.3.1 差距寻找的方法设计	171
9.3.2 直接组装表征的电堆性能	171
9.3.3 差距的缩小及其验证	175
9.4 kW 级电堆热区的集成与演示	176
9.4.1 1kW 电堆热区的集成与演示	176
9.4.2 2kW 电堆热区的集成及演示	179
9.4.3 5kW 电堆热区的集成与演示	181
9.4.4 10kW 电堆热区的集成与演示	183

9.4.5 电堆热区演示失败案例与解决措施	186
9.5 小结	189
参考文献	190
第 10 章 电堆及其阵列性能急剧衰减界面处的温度因素	193
10.1 引言	193
10.2 温度表征方法	193
10.3 运行参数与温度变化规律	195
10.4 电池短堆到标准电堆到电堆阵列的界面温度	200
10.4.1 瞬态放电过程中电堆阴极侧界面处的出口温度	200
10.4.2 稳态放电过程中电堆阴极侧界面处的出口温度	202
10.4.3 电堆阵列各部位不同状态下对应界面的出口温度	204
10.5 小结	206
参考文献	207
第 11 章 展望	208
参考文献	210
附录 NIMTE 团队电堆相关研究论文	212
作者后记	214
编后记	215
彩图	

第1章 绪 论

1.1 引 言

固态燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种通过电化学反应直接将化学能转化为电能和热能的高效能量转化装置,其发电效率可达 50%以上,热电联产效率可高达 90%以上^[1]。鉴于此,SOFC 未来有可能成为能源短缺环境以及氢能社会中一种重要的电力供给方式。因此,将其从研发阶段推广到产品商业化阶段成为了相关研究者的一个梦想。

SOFC 之所以成为近年来广泛关注的焦点,不仅因其效率高,还与其燃料适应性强、应用范围广等有着直接的关联^[2,3]。SOFC 工作温度高(通常在 800℃左右),其电极内部含有的重整潜能使其除吸收氢气外,还能吸收天然气、甲烷、一氧化碳等碳氢化合物或混合物作为燃料,因此也被认为是一种搭建未来氢能社会的重要桥梁^[4]。

SOFC 单体电池本身的能量有限,因此为了达到大功率或大电压的特点,需要将若干单体电池进行组合,形成电堆^[5,6]。电堆是 SOFC 系统的核心部件,类似于人体的心脏或计算器的 CPU。为了实现 SOFC 发电系统的商业化,通常要求有 40 000h 的运行寿命^[7]。因此,这也要求其核心部件——电堆的性能达到上述要求。

SOFC 电堆主要由单体电池、连接板以及密封部件构成,其输出性能相应地受电池、连接板、密封部件及其界面之间的相互作用影响^[8-10]。本书将从电堆上述部件及其界面的相互作用角度出发,围绕电堆瞬态与稳态的输出性能开展研究,为研制长寿命、高效率的电堆及其在 SOFC 系统中的应用提供参考。

1.2 电堆的高温密封及其界面

气体高温密封对 SOFC 电堆的瞬态和长期稳态运行的影响是一个十分严肃而又不得不面对的问题。SOFC 系统运行环境复杂,电堆的高温气体密封有可能面临诸如大气流压力、高温氧化、燃料还原等各类环境。因此,对 SOFC 而言,其面临的密封问题显得尤为关键而又困难。

一直以来,人们在寻求一种既能够满足电堆运行要求,又能在上述环境下运行的密封材料,如玻璃陶瓷密封、金属密封等^[11-14]。近年来,通过研究还可以发现:电堆的高温气体密封不仅与密封材料本身有关,还与电堆结构及其运行工艺等有着紧密的关联^[15,16]。为了实现电堆的优异密封,本书作者及其所在的中国科学院宁波材料技术与工程研究所(NIMTE)团队通过研究,对若干种密封材料特性进行了研究,并设计了一种有利于密封的电堆结构。本书第2章将围绕电堆密封的高温界面及其应用进行详细说明。

1.3 电堆连接板的高温界面及其防护

连接板是 SOFC 电堆的一个重要元部件,主要起到气体运输、隔绝与电子传导的作用。随着电池运行温度从 1000℃ 高温降低到 800℃,甚至更低,金属材料开始广泛应用于 SOFC 电堆中^[17-20]。受 SOFC 运行条件的限制,连接板与电池热匹配的要求近乎苛刻。为此,Fe-Cr 合金成为了连接板的重要选择,如 Fe-16Cr、Fe-22Cr 等^[21-23]。单就电导率而言,上述 Fe-Cr 合金在一定温度下均能够满足使用要求。所不同的是,上述材料的高温抗氧化性各有强弱。但不论是何种材料,为了抑制其在高温运行环境下氧化、保持其性能稳定,对其表面进行涂层防护成为一个重要手段^[24-27]。

研究表明:Fe-Cr 合金连接板中的 Cr 元素挥发,在电池阴极中沉积后会对其性能衰减造成较大的影响^[28,29]。连接板 Cr 元素毒化阴极引起电池性能衰减,通常认为有两种可能^[30-33]:一种是 Cr 元素沉积在三相界面处,减少了活性面积,阻碍了反应;另一种是与电池阴极反应,形成新的相,降低了电导率。因此,Fe-Cr 合金连接板的使用,除了需要防止其高温氧化之外,还需要对其表面元素的挥发进行抑制,特别是 Cr 元素的挥发。本书第3章将围绕电堆连接板的高温界面、防护及其应用开展详细论述。

1.4 电堆部件的高温界面

SOFC 电堆部件之间的界面主要来源于四方面:电池阳极与电解质;电池阳极与连接板;电池阴极与电解质;电池阴极与连接板。电堆中电池阳极侧通常为金属/氧化物混合型,如 Ni-YSZ^[34]、Cu-CeO^[35]等。随着 SOFC 运行温度的降低,与电池阳极材料对应的连接板材料也转变为金属。显而易见,还原气氛下,电池阳极侧的界面接触也就成为金属与金属之间的接触。作者前期通过对 10cm×10cm 电堆中部

件电阻进行瞬态与稳态的定量研究,发现电池阳极侧的界面接触电阻约为 $0.006\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,且在恒定电流稳态条件下运行 600h,界面电阻仅从 $0.006\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到 $0.0085\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,且此后保持稳定不变^[36]。因此,阳极侧界面接触电阻几乎可忽略不计。

SOFC 运行时,电池阴极通入的是氧化剂气体。因此,电池阴极侧始终处于氧化气氛环境下。为了满足氧化气氛下电池运行的条件,阴极材料通常选用具有高电子电导率、高离子电导率,以及适当地抗高温抗氧化,且兼具良好的化学稳定性的钙钛矿氧化物,如 LSM^[37]、LSCF^[38]等,对应的连接板材料通常也采用相应的钙钛矿氧化物进行表面涂层防护^[39]。因此,电池阴极侧的界面接触则成为了氧化物与氧化物之间的非金属接触。

2003 年, Kazutoshi 等^[40]采用直流四点法研究了直径 2.5cm 圆柱形 LSM/LSCF 与连接板的界面电阻,结果显示:在一定的压力下,界面接触电阻为 $2\sim7\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。同年, Zhu 等^[41]研究了不同材料连接板对应的界面电阻,结果显示:当涂敷钙钛矿氧化物涂层时, Cr 基连接板材料及其电极对应的界面接触电阻随运行时间的延长最高接近 $60\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Koch 等^[42]进一步研究了不同接触方式下的界面电阻,结果显示:当采用物理接触时,界面电阻最高达到了 $495\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。作者前期在对电堆阳极界面电阻进行标定的同时,对阴极侧界面电阻也进行了定量标定,结果显示:阴极侧在瞬态放电下界面电阻为 $150\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右;而在恒流稳态运行时,界面电阻从 $195\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 缓慢下降至 $180\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$,随后趋于稳定^[36]。因此,综合而言,对比阳极侧的界面电阻,阴极侧界面电阻成为影响电堆中电池输出性能不可忽视的一个重要因素。

不仅如此,经过研究,作者还发现电池阴极侧界面还是影响 SOFC 稳态下运行寿命的关键因素^[43]。作者前期研究结果显示,阴极侧部件间界面接触痕迹明显的电堆单元对应的衰减速率仅为 0.25%/100h,而界面几乎没有接触痕迹的电堆单元的衰减速率约为 2.27%/100h,后者约为前者的 9 倍。因此,改善电池阴极侧界面处接触是提高电堆瞬态输出功率、降低电堆稳态运行性能衰减的重要一环。

从现有研究结果报道可以看到,电堆部件的高温界面主要围绕连接板与电池电极之间展开,这主要是因为电极与电解质之间的界面极其难以表征。2014 年,作者及其所在的 NIMTE 团队提出了电池内部超薄电压引线的埋入方法,成功实现了电极与电解质之间界面作用的原位研究,为电池内部界面及其各组成部分作用贡献的研究开启了先河^[44]。

本书第 4 章、第 5 章将围绕电池电极与电解质之间的界面作用开展研究,第 6 章~第 8 章将围绕连接板与电池阴极界面开展研究,第 9 章则将围绕界面设计与优化及其应用进行研究,第 10 章将重点围绕影响电池性能界面处的温度因素展开阐

述,第11章将针对当前传统超薄平板型 SOFC 存在的基本问题进行分析与展望。

1.5 小 结

电堆是 SOFC 系统核心部件,当面对 40 000h 的运行寿命要求时,密封材料性能满足要求是基本保障。电堆是一个多界面构成的复杂体系,其运行环境的特殊性与极端性,要求部件及其界面的相互作用能够满足近似苛刻的环境,如耐高温氧化、耐高温还原、抗弯强度大以及高电子电导与高离子电导率等。近年来,除了电堆部件自身之外,人们逐渐意识到了部件间相互作用的界面影响电堆输出性能的重要性。通过研究,研究者们提出了若干改善界面接触、降低界面电阻,进而提高与稳定电堆输出性能的方法。然而,如何实现界面各种特性的定量表征及其界面的任意设计与调控,进而达到电堆输出性能的任意调节,仍然是 SOFC 电堆研发过程中的一个关键而又极其复杂和困难的问题。本书将围绕电堆部件及其相互作用若干界面的物理与化学特性展开讨论与研究,为电堆各部件界面的设计及其性能输出的调控与应用研究提供参考。

参 考 文 献

- [1] 彭苏萍,韩敏芳,杨翠柏,等. 固体氧化物燃料电池. 物理, 2004, 33(2): 90-93.
- [2] Ormerod R M. Solid oxide fuel cells. Chem. Soc. Rev., 2003, 32: 17-28.
- [3] Adams T A, Nease J, Tucker D, et al. Energy conversion with solid oxide fuel cell systems: A review of concepts and outlooks for the short and long term. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52: 3089-3111.
- [4] Laosiripojana N, Wiyaratn W, Kiatkittipong W, et al. Review on solid oxide fuel cell technology. Engineering Journal, 2009, 13: 65-83.
- [5] Ghezel-Ayagh H. Development of Solid Oxide Fuel Cell Stack Modules for High Efficiency Power Generation// Bansal N P, Kusnezoff M, Kiriara S, et al. Advances in Solid Oxide Fuel Cells IX. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [6] 陈建颖,曾凡蓉,王绍荣,等. 固体氧化物燃料电池关键材料及其电堆技术. 化学进展, 2011, 23(2/3): 463-469.
- [7] Choudhury A, Chandra H, Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 20: 430-442.
- [8] Wen T L, Wang D, Tu H, et al. Research on planar SOFC stack. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 399-404.
- [9] Jung H Y, Choi S H, Kim H, et al. Fabrication and performance evaluation of 3-cell SOFC stack based on planar 10cm×10cm anode-supported cells. Journal of Power Sources, 2006, 159: 478-483.
- [10] 宋世栋,韩敏芳,孙再洪. 固体氧化物燃料电池平板式电堆的研究进展. 科学通报, 2014, 59(15): 1406-1416.

- [11] Fergus J W. Sealants for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1/2): 46-57.
- [12] 朱庆山, 彭练, 黄文来, 等. 固体氧化物燃料电池密封材料的研究现状与发展趋势. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 284-290.
- [13] Singh R N. Sealing technology for solid oxide fuel cells(SOFC). *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4(2): 134-144.
- [14] 叶凡, 毛宗强, 王诚, 等. 固体氧化物燃料电池密封材料的研究进展. *电池*, 2010, 4: 909-912.
- [15] Guan W B, Zhai H J, Jin L, et al. Temperature measurement and distribution inside planar SOFC stacks. *Fuel Cells*, 2012, 12(1): 24-31.
- [16] Weil K S. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. *JOM*, 2006, 58(8): 37-44.
- [17] Linderoth S, Hendriksen P V, Mogensen M, et al. Investigations of metallic alloys use as interconnects in solid oxide fuel cell stacks. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(19): 5077-5082.
- [18] Fergus J W. Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 397(1/2): 271-283.
- [19] Zhu W Z, Deevi S C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 348(1/2): 227-243.
- [20] 卢凤双, 张建福, 华彬, 等. 固体氧化物燃料电池连接体材料研究进展. *金属功能材料*, 2008, 15(6): 44-48.
- [21] Brylewski T, Nanko M, Maruyama T, et al. Application of Fe-16Cr alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 2001, 143(2): 131-150.
- [22] 陈鑫, 韩敏芳, 王忠利, 等. 铬基合金连接体材料在固体氧化物燃料电池中的应用. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(suppl.2): 642-644.
- [23] Yun D W, Seo H S, Jun J H, et al. Oxide modification by chi phase formed on oxide/metal interface of Fe-22Cr-0.5Mn ferritic stainless for SOFC interconnect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(9): 5595-5603.
- [24] 张辉, 王安祺, 王俊伟. 固体氧化物燃料电池金属连接体保护膜层研究进展. *中国腐蚀与防护学报*, 2012, 32(5): 357-363.
- [25] 曹希文, 罗凌虹, 徐序, 等. 固体氧化物燃料电池金属连接体保护涂层的制备方法概述. *中国陶瓷*, 2015, 7: 1-6.
- [26] Yang Z G, Xia G G, Maupin G D, et al. Evaluation of perovskite overlay coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(10): A1852-A1858.
- [27] Xin X S, Wang S R, Qian J Q, et al. Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 471-476.
- [28] Horita T, Xiong Y P, Kishimoto H, et al. Chromium poisoning and degradation at (La, Sr)MnO₃ and (La, Sr)FeO₃ cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(5): B614-B620.
- [29] Jiang S P, Chen X B. Chromium deposition and poisoning of cathode of solid oxide fuel cells—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(1): 505-531.