

基于 DRT 和 ADIS 的 SOFC/SOEC 电堆电化学阻抗谱研究

王 雪^{1,2}, 张文强¹, 于 波¹, 陈 靖¹

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 先进核能技术协同创新中心, 北京 102201; 2. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013)

摘 要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)和固体氧化物电解池(SOEC)电堆的电化学分析和诊断是国际上的研究难点。明确多片电堆的本征电化学反应机理和性能规律, 是 SOFC/SOEC 技术实用化的关键。本研究采用弛豫时间分布法(DRT)耦合阻抗谱差异分析法(ADIS)对电堆在燃料电池模式和电解池模式下的复杂电化学行为进行了研究, 通过弛豫时间解析出各个过程对应的特征峰, 区分出不同的物理化学过程。研究表明, 电堆在 SOFC 模式运行时, 其氢电极含水量应大于 20%, 而 SOEC 模式运行时, 含水量应小于 80%, 以最小化电池的气体扩散阻抗。本方法可应用于 SOFC/SOEC 电堆的分析诊断, 简化电堆测量分析的复杂性, 有助于电堆衰减机理和原因的实时诊断, 并对电堆性能提高给出理论依据和指导建议。

关 键 词: 电化学阻抗谱; 弛豫时间分布法; 固体氧化物电解池; 阻抗谱差异分析法; 衰减机理

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

SOC Stack Impedance Characterization and Identification Based on DRT and ADIS Methods

WANG Xue^{1,2}, ZHANG Wen-Qiang¹, YU Bo¹, CHEN Jing¹

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China; 2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: Electrochemical analysis and diagnosis of the SOC stacks, including Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and Solid Oxide Electrolysis Cells (SOEC), are one of the research challenges in world. In order to optimize performance and realize practical SOC application, it is crucial to investigate kinetic mechanisms and reaction principle of the multiple-cells stack. In this paper, the relaxation time distribution method (DRT) combined with the analysis of difference in impedance spectra method (ADIS) were employed to research the complex electrochemical behavior of SOC stacks under different operation modes. The DRT characteristic peaks were identified through the analysis and as-segment of the relaxation time. The changes in the DRT peaks were correlated with the different electrochemical process. The research achievements indicate that the water content should be more than 20% when operated at SOFC mode, while less than 80% when operated at SOEC mode to minimize the gas diffusion resistance. The research achievements can provide theoretical data and establish technical foundation for the further study and application of this novel method, which can reduce the SOC complexity of EIS analysis, apply for the degradation identification and online diagnosis of stacks, and help to improve the SOC performance.

收稿日期: 2015-12-28; 收到修改稿日期: 2016-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(21273128, 51202123); 教育部长江学者与创新团队计划(IRT13026)

National Natural Science Foundation of China(21273128, 51202123); Changjiang scholars and Innovative Research Team in University(IRT13026)

作者简介: 王 雪(1989-), 女, 博士研究生. E-mail: wxue225@163.com

通讯作者: 于 波, 副教授. E-mail: cassy_yu@tsinghua.edu.cn

Key words: electrochemical impedance spectroscopy; distribution of relaxation times; solid oxide electrolysis cell; analysis of the difference in impedance spectra; degradation mechanisms

固体氧化物燃料电池(SOFC)和固体氧化物电解池(SOEC)作为新一代能源转化装置,凭借其清洁高效的能源转化优势,非常具有技术吸引力^[1-3]。为了提高 SOFC 的发电量或 SOEC 的制气速率,可将多个 SOFC/SOEC 的重复单元叠加组成电堆。然而电堆的运行涉及多尺度、多物理场(温场、电场、流场、应力场)的耦合,且运行条件苛刻,材料组成和内部结构复杂。目前常用的分析方法一般是对电堆进行破坏性的拆解,通过实验后分析表征寻找问题原因^[4-5]。但是这种分析是非在线,非原位的,在拆解过程对电堆内各组件的配合状态和参数的影响是不可逆的,甚至拆解后也常常难以找出衰减原因。而常用的电堆在线测试方法,如恒流/恒压曲线法, I - V 曲线法只能给出表观电解性能,难以对运行过程中发生的衰减行为进行诊断、区别和有效控制。电堆的无损、高效、在线电化学分析和诊断方法是目前国际上的研究热点^[6]。

电化学阻抗谱方法(EIS)是一种研究电化学界面过程的重要方法,EIS 的等效电路法(ECM)被广泛应用于 SOFC 和 SOEC 的单体电池及相关材料的研究中,由于可将总阻抗进一步的区别和分离,已成为电池和材料性能评价和衰减原因分析的有力工具^[7-9]。然而 ECM 法在实际应用中面临的主要问题是不确定性,很多不同的物理、化学过程或步骤呈现出相似的阻抗谱特征。弛豫时间分布法(DRT)最先由卡尔斯鲁尔理工大学(KIT)提出,并应用于 SOFC/SOEC 电极过程的研究^[10-12]。DRT 可将原先分布在频域的阻抗谱原始数据转化至时域范围,获得相应的弛豫时间分布函数。但是 DRT 是单阻抗谱分析方法,即对一组 EIS 数据进行解析以区分各个电化学过程且解析度较高。然而其求解过程引入了正则化因子,解析结果是否合理取决于正则化因子的选择是否合适。阻抗差异分析法(ADIS)由丹麦技术大学(DTU)提出并得到发展,是一种多阻抗谱分析方法^[13-14]。它的主要思路是通过改变某个操作变量(如温度、气体组成、电流密度等),记录改变前后的阻抗谱数据,分析其变化,以此将操作条件的改变与阻抗谱的变化一一对应。ADIS 是多阻抗谱分析方法,其解析结果由于未引入其它参数,具有较高的可靠性。但是,ADIS 方法对阻抗数据中的微小噪音十分敏感,对电堆的复杂阻抗数据来说难以完全适用。对于 SOFC/SOEC 电堆,其内部组成、结

构复杂,且涉及多尺度、多物理场耦合;同时,由于电池片面积增大,反应气体和电流分布不均匀造成弛豫相的扩散,也使所测 EIS 分析的难度和可靠性增大。

本研究尝试采用弛豫时间分布法(DRT)与阻抗谱差异分析(ADIS)法有机结合作为分析手段对 SOFC/SOEC 电堆中各个电化学控制过程进行定性和定量分析。采用典型 ADIS 结果对 DRT 的分析结果进行检验,协助修正出合适的正则化因子,确保 DRT 分析结果的可靠性。

1 实验方法

1.1 SOFC/SOEC 电堆阻抗分析方法的建立

目前发展的电化学阻抗分析方法主要有 ECM、DRT 和 ADIS,三种分析方法各有优缺点。本研究主要立足于 DRT 方法对电池堆各电极气体组成变化、电流和温度变化下的阻抗谱行为进行分析。采用典型 ADIS 结果对 DRT 的分析结果进行检验,协助修正出合适的正则化因子,确保 DRT 分析结果的可靠性。配合使用 ADIS 和 ECM 法模拟单个简单过程,尝试将三种方法结合,扬长避短,实现对电池堆单个简单过程的定量解析,基本的 EIS 分析流程如图 1 所示。

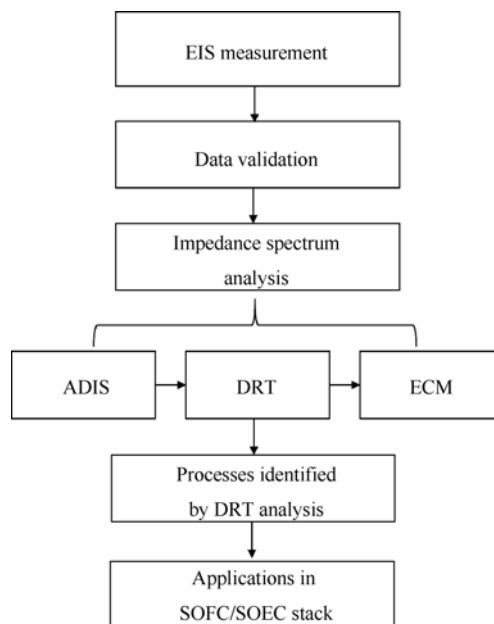


图 1 EIS 分析流程图

Fig. 1 Main analysis process of EIS

1.2 电堆阻抗测试系统

实验使用四片电堆, 电池片组成为 Ni-YSZ/YSZ/CGO/LSCF, 其中氢电极采用 Ni-YSZ, 电解质为 YSZ, 氧电极为镧锶钴铁(LSCF), 缓冲层为钐掺杂的氧化铈(CGO), 集流体分别采用 Ni 网和钙掺杂的铬酸镧(LCC), 单片的有效面积为 80 cm², 图 2 为电池片及电堆结构示意图。

由于电堆的电化学阻抗谱测量与钮扣小电池存在诸多不同(更低的阻抗、更高的电流、更复杂的结构), 测试选用美国 Gamry 公司生产的燃料电池阻抗谱测量装置—FC350, 频率范围为 10 μHz~20 kHz。采用 Aglient 公司的 N5763A 恒流恒压电源。采用 Höcherl&Hackl 公司的 ZS4812 电子负载。电堆测试采用两套测试系统(自主研发): 一套用于常规测试, 如电压-电流曲线测试、恒流/恒压电解过程中的电压/电流监测等; 另一套进行电化学阻抗谱测试。实验最终确定的阻抗谱测试参数如表 1 所示。

1.3 数据可靠性验证

由于实际的电化学体系本身是非线性、不稳定的, 或者所采用的阻抗谱测量电路、参数、方法不合理, 会导致测得的电化学阻抗谱数据不能真实反映所测电化学体系的内在特性, 因此, 测量得到的阻抗谱数据必须首先经过验证, 确保其满足因果

表 1 阻抗测试参数

Table 1 EIS test parameters

Item	Parameter
DC current/A	5
AC current/A	2
Frequency range /kHz	10
Number of test points	10

性、稳定性和线性条件方可用于分析。通常采用 Kramers-Kronig 关系检验数据可靠性^[7]。对于一组阻抗谱数据, K-K 转换前的数据与转换后的数据互相拟合所得误差应处于 10⁻⁵~10⁻⁶ 之间, 数据可接受。另一方面, 以拟合数据和实际数据二者的残差作图, 残差应当均匀地分布在横轴两侧。K-K 结果同时符合上述两个条件, 所测得的数据可靠。本实验中典型 K-K 关系验证如图 3 所示, 拟合误差为 2.01×10⁻⁶, 数据可用于后续分析计算, 且实部和虚部的残差较均匀分布在横轴两侧, 可真实反映待测电化学体系的性质。

为了进一步验证所测电化学阻抗谱数据, 在正式实验前预先测量一个两片电堆在 800℃, 原料气含水量为 50%(相同电流密度下, 燃料利用率相等)下, 在 SOFC/SOEC 运行模式的阻抗谱和电压-电流曲线, 如图 4 所示。根据阻抗谱数据和电压-电流(I-V)曲线数据计算得到的电池片面电阻对比见表 2。可见无论在燃料电池模式还是电解池模式下, 采用阻抗谱测量得到的面电阻与 I-V 测试方法所得的面电阻基本一致。由此可以确定阻抗谱测量方法的可靠性和准确性。

2 结果与讨论

2.1 四片电堆的初始性能

采用上述阻抗谱测试装置和参数, 对一个四片

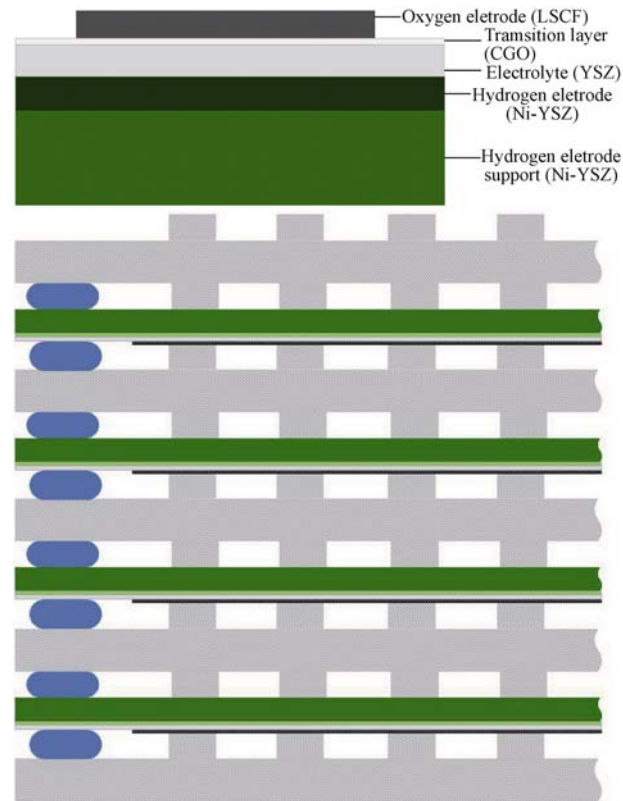


图 2 电池片与电堆结构示意图
Fig. 2 Sketch of solid oxide cell and stack

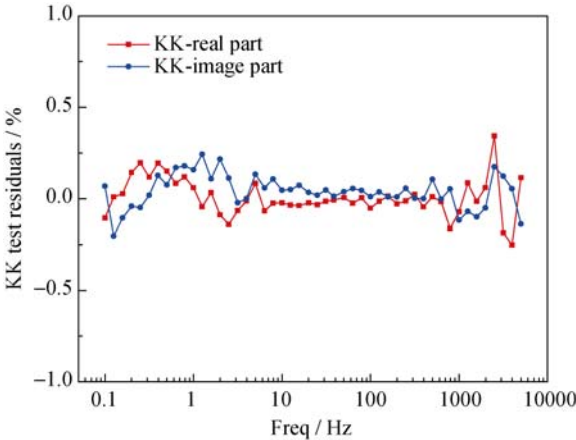


图 3 典型的 K-K 关系图
Fig. 3 Kramers-Kronig test residuals of a typical impedance spectrum

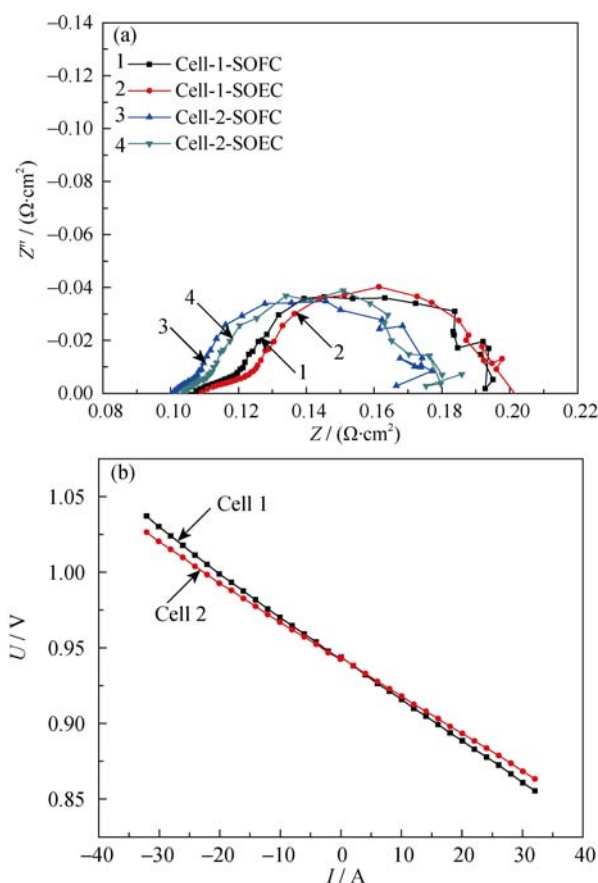


图 4 SOFC 和 SOEC 模式下 Cell-1 和 Cell-2 的阻抗谱(a)以及 I - V 曲线(b)

Fig. 4 Impedance spectra (a) and I - V curves (b) of Cell-1 and Cell-2 in SOEC&SOFC mode

表 2 阻抗谱和 I - V 曲线所得面电阻比较表
Table 2 Comparison of ASR tested from I - V curves & impedance spectra

Measurement	Cell-1		Cell-2	
	SOFC	SOEC	SOFC	SOEC
EIS/($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.20	0.20	0.18	0.18
IV/($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.22	0.21	0.20	0.19

电堆进行系统的阻抗谱测量, 测试温度为 700°C , 氢电极气体组成为 $20\%\text{H}_2\text{O}$ 和 $80\%\text{H}_2$, 氧电极采用空气吹扫。在 SOFC 模式下, 各电池片的初始 I - V 曲线如图 5 所示。在四片电池中, Cell-2 的性能较其它三片差, 是制约电池堆性能的问题电池片。考虑 Cell-1 和 Cell-4 处于电池堆的顶部和底部, 结构略有不同, 因此本研究选用 Cell-3 的阻抗数据进行分析, 尝试建立阻抗谱与电化学衰减过程的对应关系。并以此为诊断依据, 探讨问题片的产生原因和衰减机制。下述数据如无特殊说明均为 Cell-3 的实验结果。

2.2 SOFC 模式下氧分压的影响

图 6 是 700°C 下, 四片电堆在 SOFC 模式, 氢电

极侧气体组成为 $100\%\text{H}_2$ 时, 氧电极侧氧分压变化时的阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图。从 Nyquist 图可知, 氧电极侧氧分压的变化对欧姆阻抗部分(高频段 x 轴截距)无影响, 极化阻抗部分随氧分压的降低而增加, 总阻抗相应增加。在 Bode 图中, 由阻抗的模曲线同样能够得出此结论。另外在 Bode 图中还可以观察到相位角在频域范围内的变化关系, 并由此看出其变化主要发生在 1000 Hz 以下, 当氧浓度为 1.3% 时, 在 1 Hz 以下出现相位角的峰, 随之阻抗

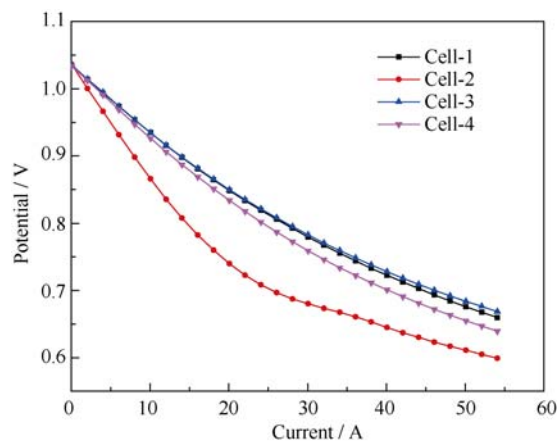


图 5 SOFC 模式下四片电堆的初始 I - V 曲线

Fig. 5 Initial I - V curves of a 4-cell stack in SOFC mode

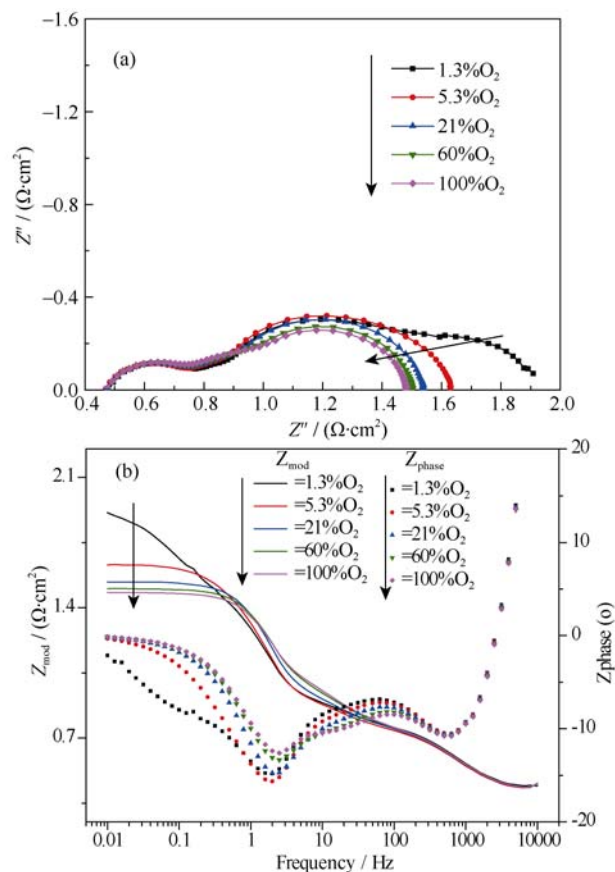


图 6 阻抗与氧分压的(a) Nyquist 曲线和(b) Bode 曲线

Fig. 6 Dependence of (a) Nyquist plot and (b) Bode plot on oxygen partial pressures

增大。这是由于燃料电池模式运行消耗氧气, 当氧浓度为 1.3% 时, 氧气的利用率达到 80%, 导致氧电极表面出现浓差极化, 因此该峰应为氧电极的扩散阻抗峰。Kuznecov 等在 LSM 氧电极对称电池的阻抗谱研究中也在同一频率范围发现了这一氧扩散峰^[15]。

图 7 是对阻抗谱的 ADIS 法解谱和 ADIS 修正过的 DRT 方法解谱, 具体修正方法见文献^[16]。由 ADIS 谱图解析发现, 当氧浓度小于 5.3% 时, 在频率小于 1 Hz 范围内出现新的过程峰, 并且随着氧浓度降低, 特征频率向低频移动。考虑该峰的出现与氧电极侧的氧浓度相关却又不受氧电极材料变化的影响, 因此可判断此峰为氧电极侧氧的气体扩散峰。

相比其它三种阻抗谱图存在电化学过程相互叠加的情况, 在此操作条件下, DRT 法能清晰地区分至少四个电化学过程, 由低频至高频分别设为 P1、P2、P3 和 P4。上述通过 Nyquist 图、Bode 图和 ADIS 图确定的氧扩散峰在 DRT 图中可清楚地表现为 P1, 为氧气扩散峰。由此处的 DRT 结果可得, 一般情况

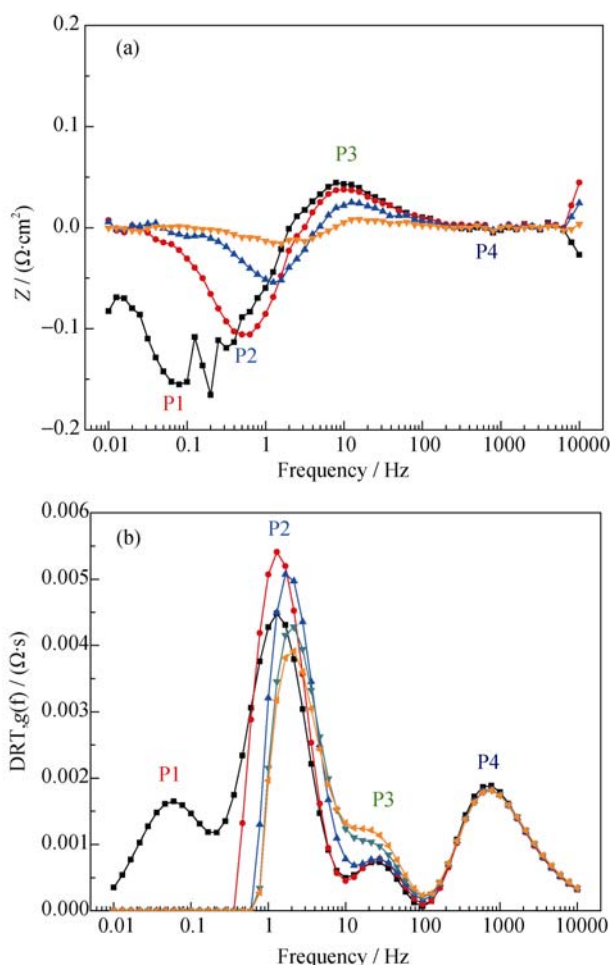


图 7 阻抗与氧分压的 ADIS 法解谱和 ADIS 修正过的 DRT 方法解谱

Fig. 7 Dependence of ADIS plot and (b) DRT plot modified by ADIS on oxygen partial pressures

下, SOFC 的性能不受氧电极气体扩散阻抗的限制。但是本实验条件下, 阻抗谱测量使用的直流电流偏置较小, 淡化了燃料利用率的影响。实际高燃料利用率的操作条件下, 氧电极的气体扩散影响会更加明显, 因此高氧分压操作有助于提高 SOFC 的性能。除此之外, P2 也受到氧浓度变化的影响, 随着氧浓度的增加而降低, P4 保持不变。

图 8 给出了氢电极气体组成为 80% 氢气和 20% 水蒸气条件下的阻抗随氧电极侧氧分压的变化关系, 如图所示, 由于氢电极中含有一定量的水蒸气, 与图 7 相比, P2 和 P4 的峰面积均有所降低, 由此判断 P2 和 P4 是氢电极相关过程。P1 仍然只在较低氧浓度下出现。另外, 在氧浓度为 5.3% 时, 由于 P2 峰面积的减小, 在 0.1~1 Hz 频率范围原先被 P2 掩盖的 P1 以峰尾的形式出现。P3 的峰面积同样随氧浓度的增高而增大。但总体来说, 在燃料电池模式下, 由于需要消耗氧气, 随着氧分压的增高, 极化阻抗降低, 电化学性能会得到优化。

2.3 SOFC 模式下氢电极水蒸气含量的影响

对氢电极侧, 改变氢电极侧水蒸气含量, 由 0 提高至 30%, 测量对应阻抗数据, 找出对应氢电极相关过程的弛豫时间分布峰, 如图 9 所示。

由于采用空气作为吹扫气, DRT 中未出现氧气的扩散阻抗峰 P1。对比 DRT 结果和 ADIS 结果可以发现, 随着水含量的增加, DRT 图中 P2 和 P4 降低, 而 P3 保持不变。因此 P2 和 P4 是与氢电极气体扩散及表面反应相关过程。为了进一步确定 P2 和 P4 的对应电化学过程, 对氢电极的氢气流量变化与阻抗谱的关系进行分析, 如图 10(a)。可见, 由于实验是在低电流密度下进行, 燃料利用率较低, 总阻抗在氢气流量的变化之下保持恒定。但是对比图 9

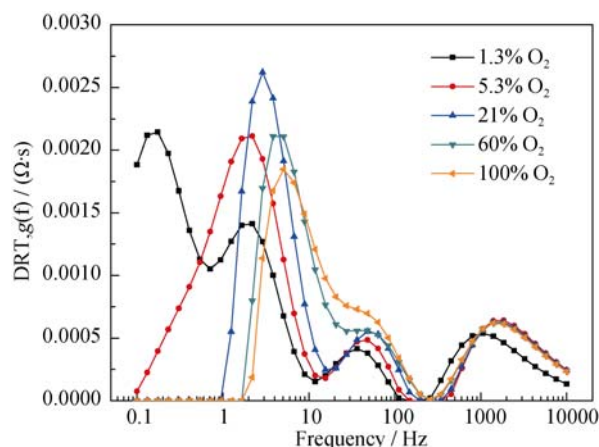


图 8 阻抗与氧电极侧氧分压的关系 DRT 图

Fig. 8 Dependence of DRT plot on oxygen partial pressure of oxygen electrode

($T = 700^\circ\text{C}$, SOFC mode, 80% H_2 and 20% H_2O in the hydrogen electrode)

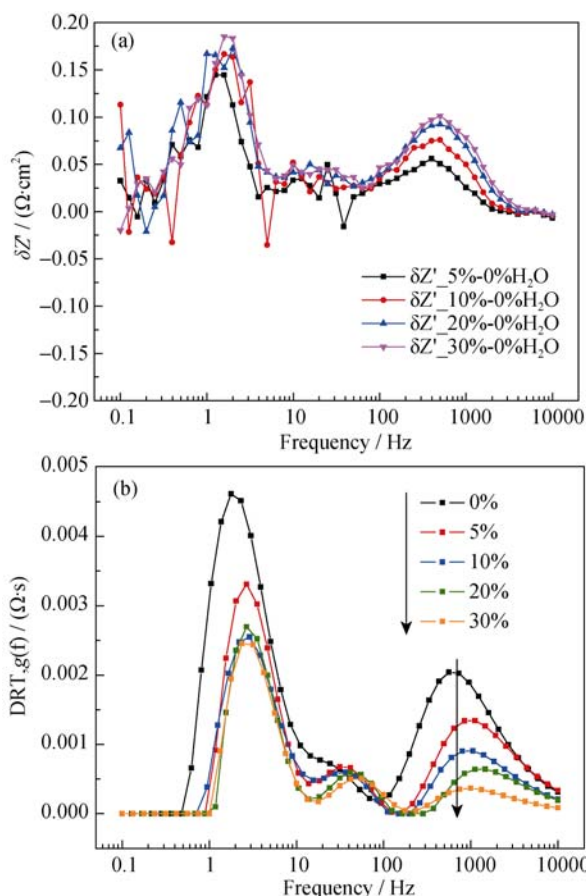


图 9 阻抗与氢电极侧水含量的(a) ADIS 图和(b) DRT 图
Fig. 9 Dependence of (a) ADIS plot and (b) DRT plot on steam content of the hydrogen electrode
($T = 700^{\circ}\text{C}$, SOFC mode, 0~30% H_2O in the hydrogen electrode)

和图 10 可以看出, 氢气流量的变化对 P2 的影响仅表现为特征频率随氢气流量的增加而降低, 而峰面积无明显变化。同时, 图 9(b)给出了氢气流量不变, 加入不同流量的惰性气体 Ar 时, 亦有相似变化关系。但是当水蒸气含量作为总流量的平衡量相应增加时, P2 不仅存在特征频率降低, 同时峰面积随水蒸气含量的增加而降低。由此判断, P2 与氢电极气体扩散过程相关。

由图 10 中 DRT 图所示, 当水蒸气含量 $\geq 20\%$ 时, 气体扩散阻抗不再降低, 因此在燃料电池 SOFC 操作中, 为了尽可能降低氢电极气体扩散阻抗, 燃料气中的水蒸气含量至少应为 20%。因此, 后续其它影响因素与阻抗谱的关系研究中氢电极侧水蒸气含量始终保持 20%, 以降低氢电极气体扩散的影响。考虑前述 P3 与氧电极侧氧浓度变化相关, 而与氢电极侧气体流速和组成变化无关, 判断 P3 应为氧电极相关过程。

2.4 SOEC 模式下氢电极水蒸气含量的影响

在电解池模式中, 同样改变氢电极水蒸气含量, 对相应阻抗谱变化进行测量, 结果如图 11(a)所示。

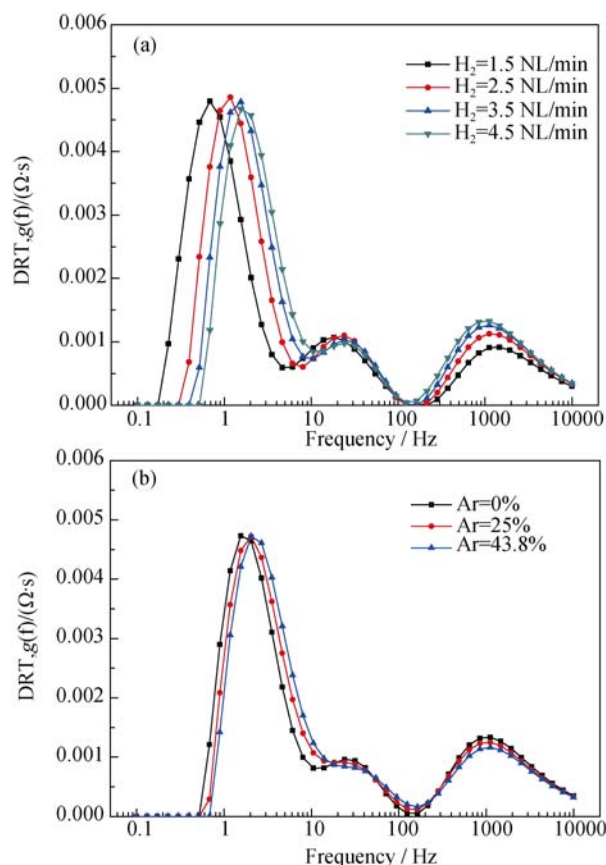


图 10 阻抗与氢电极侧氢气流量(a)和与氢电极侧惰性载气流量(b)的 DRT 图

Fig. 10 Dependence of DRT plot on hydrogen flow rate of the hydrogen electrode (a), and on nitrogen flow rate of the hydrogen electrode (b)
($T = 700^{\circ}\text{C}$, SOFC mode, 100% H_2 or 100% N_2 in the hydrogen electrode)

在 SOEC 模式运行时, 一般需要加入 H_2 防止氢电极 Ni 的氧化造成性能衰减。然而 SOEC 相关文献报道中采用的水含量并无一定标准, 但从本研究的 DRT 分析结果看, 当水含量超过 80% 以上, P1 的峰面积略有增大, 即氢电极气体扩散略有增加。同样, 采用氢气和水蒸气流量不变, 加入惰性气体的方法验证此结论, 如图 11(b)。因此, 在 SOEC 模式运行中均采用 80% 含水量的原料气体进行阻抗谱研究。值得注意的是, P4 的峰面积在 SOFC 模式下随水蒸气含量的增加而降低, 而在 SOEC 模式下几乎不出峰, 由此判断 P4 是与氢电极的水蒸气含量具有强依赖关系的过程。

综上所述, P2 为氢电极气体扩散及三相界面的反应活化过程相关的特征峰; P3 为氧电极相关过程的特征峰; P4 为氢电极过程相关的特征峰。在 SOFC 模式下运行, 氢电极气体中水含量至少应为 20%; 而在 SOEC 模式下运行, 氢电极气体中的水含量不应超过 80%, 从而减少氢电极气体扩散极化阻抗的影响。

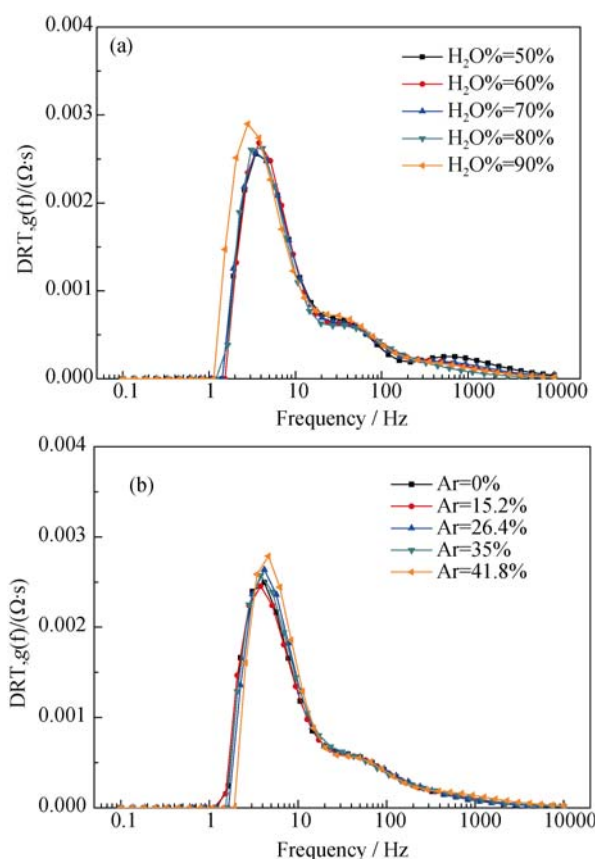


图 11 (a)氢电极侧水含量和(b)氢电极侧惰性载气含量对阻抗的影响

Fig. 11 Dependence of DRT plot on steam content of the hydrogen electrode (a) and on nitrogen flow rate of the hydrogen electrode (b)

2.5 SOFC 和 SOEC 模式下温度的影响

改变操作温度考察 SOFC 模式和 SOEC 模式下温度与阻抗的关系, 如图 12 所示。在两种操作模式下, 温度升高, 欧姆阻抗与总阻抗均降低。DRT 解析结果可以给出更多细节: 在 SOFC 模式下运行, 温度升高, P2 和 P4 的峰面积减小而 P3 不变; 在 SOEC 模式下运行时, P4 不出峰, P2 和 P3 的峰面积减小。由此可知, P2、P3、P4 均为温度相关的热活化过程。

为减小氢氧电极气氛的影响, 活化能的测定在可逆电池条件下进行, 即氢电极气体组成为 50% H_2 和 50% H_2O , 氧电极采用空气吹扫。电池的欧姆阻抗主要包括电解质电阻和氢氧电极两侧的接触电阻, 考虑到接触电阻的阻值随温度变化较小, 因此由欧姆阻抗计算得到的活化能应为电解质层的活化能。如图 13 所示, 在 SOFC 模式和 SOEC 模式下运行的电解质层的活化能相同, 且与 Stortelder 的研究中得到的 0.87 eV 相一致。运行在 SOFC 模式和 SOEC 模式下的电池欧姆阻抗随温度的变化关系无明显差

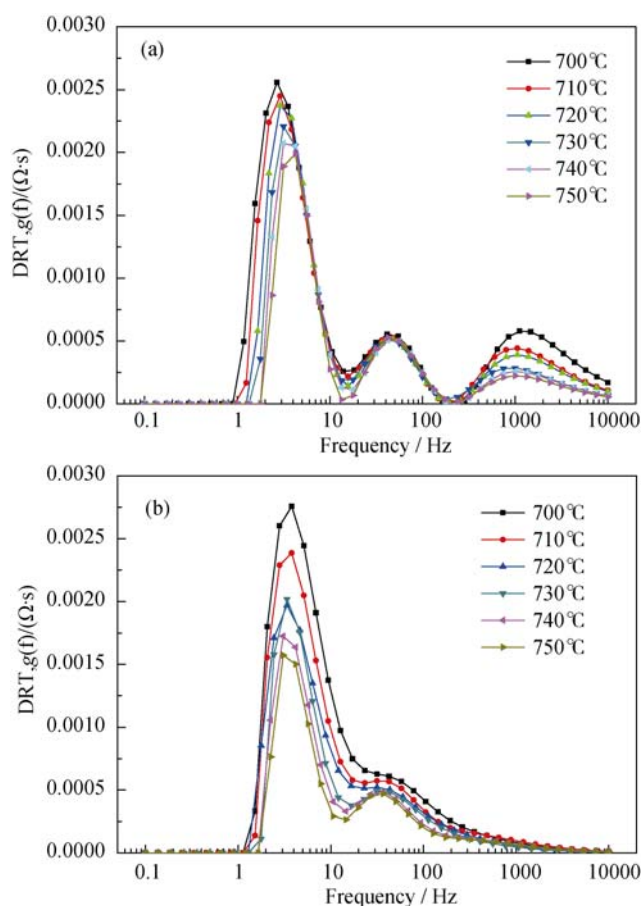


图 12 阻抗与温度关系的 DRT 图

Fig. 12 Dependence of DRT plot on operating temperature (a) SOFC mode, 20% H_2O in the hydrogen electrode, air in the oxygen electrode; (b) SOEC mode, 80% H_2O in the hydrogen electrode, air in the oxygen electrode

异, 而 SOEC 模式下的总阻抗随温度变化关系参数大于 SOFC。需要指出的是, 总阻抗与欧姆阻抗的差值即为极化阻抗, 而极化阻抗主要表征的是电极反应过程。因此, 温度变化对电池总阻抗的影响主要表现在欧姆阻抗方面, 极化阻抗受温度影响较小。另外, SOEC 的极化阻抗对温度的变化率约为 SOFC 的两倍, 说明电解反应对温度的影响更加敏感。针对目前 SOFC 低温化的研究趋势, 若要降低 SOFC 的操作温度, 同时不大幅降低电池性能, 从低温高氧离子电导率的电解质材料的开发入手可以事半功倍。然而, 与 SOFC 相比, 降低 SOEC 的操作温度会导致更多电池性能损失。并且从能量需求上分析, 高温操作有利于降低单位氢气生产所消耗的电能, 从而提高电解效率。因此, 与 SOFC 不同, SOEC 的研究还是应该在相对高的温度下进行, 避免盲目低温化。

2.6 DRT 特征峰归属

综上所述, DRT 曲线中各过程峰的对应频率范围、等效电路元件和影响因素如表 3 所示。其中 P1

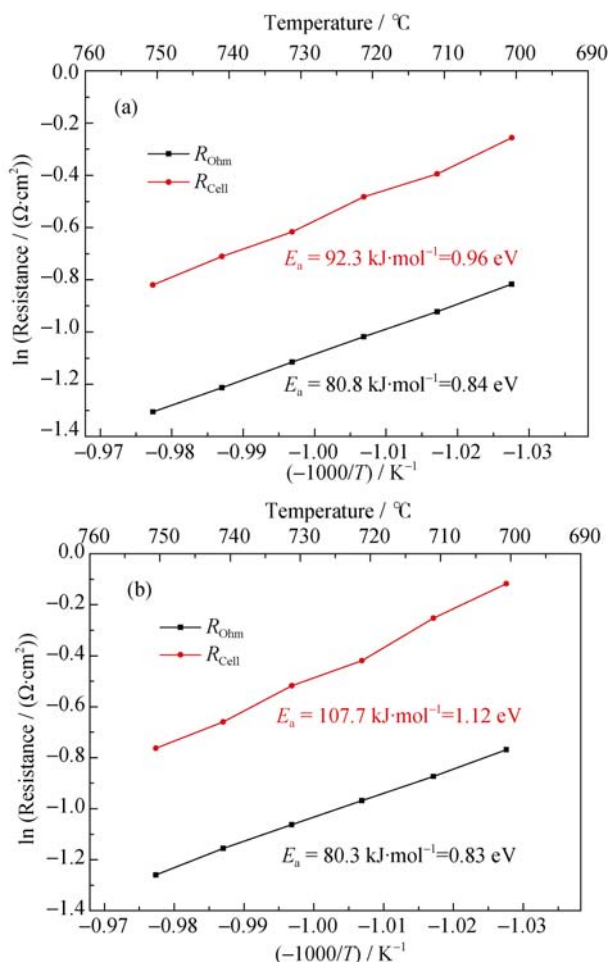


图 13 可逆电池的 Arrhenius 曲线

Fig. 13 Arrhenius plots of the reversible SOC

(a) SOFC mode; (b) SOEC mode (50% H_2 +50% H_2O in the hydrogen electrode, air in the oxygen electrode, Temperature range: 700 $^{\circ}\text{C}$ ~750 $^{\circ}\text{C}$)

为氧电极的气体扩散峰。P2 主要与氢电极气体扩散相关, 同时还受到氧电极侧氧分压变化的影响, 是对应关系最为复杂的特征峰。考虑其频率范围为 1 Hz~10 Hz, 且在温度变化时其峰值不变, 主要表征了氢电极支撑体中的气体扩散和转化过程。P3 主要为氧电极相关过程, 在等效电路拟合中采用 Gerischer 元件对 P3 进行拟合取得了非常好的效果。而 Gerischer 元件一般用于拟合具有快速电子传递

特性的混合离子电子导体材料的阴极(如本研究中所用的 LSCF)中的 O_2 的表面化学交换和固相氧离子扩散过程。P4 为氢电极相关过程, 频率范围为 100~10000 Hz 之间, 对比文献, 判断其可能为 Ni-YSZ 界面处的电荷转移过程^[17-19]。

2.7 四片电堆衰减机理及原因

研究采用的四片电堆, 其中 Cell-2 性能最差。将 Cell-2 和正常片 Cell-3 在 SOFC 模式下, 当氢电极气氛变化、氧电极气氛变化和温度变化时的 DRT 结果进行比较, 如图 14。由于 DRT 结果只表征极化阻抗部分, 可以直观看出, Cell-2 和 Cell-3 在各操作条件下的阻抗大小及变化关系均一致, 由此确定 Cell-2 和 Cell-3 的区别并非在于极化阻抗部分。

为进一步验证上述 DRT 结果, 在 700 $^{\circ}\text{C}$, 氢电极气氛为 100%氢气; 700 $^{\circ}\text{C}$, 氢电极水蒸气含量为 20%; 750 $^{\circ}\text{C}$, 氢电极水蒸气含量为 20%三种条件下, Cell-2 和 Cell-3 的欧姆阻抗和极化阻抗做柱装图进行比较, 如图 15。可见, 三种条件下, Cell-2 和 Cell-3 的极化阻抗确实无明显差异, 阻值差异应该主要为欧姆阻抗部分。

Cell-2 和 Cell-3 性能差别在于欧姆阻抗, 而电池堆内的欧姆阻抗又分为电解质部分电阻和接触电阻。由图 16 的 Arrhenius 曲线可知, Cell-2 和 Cell-3 的活化能也基本一致, 可以排除非电池片的电解质部分缺陷的影响。考虑到电堆的制备和装配过程中极板与电池片间的非紧密配合可能导致较高的接触电阻, 因此判断本研究中问题片 Cell-2 性能差主要是受接触电阻的影响, 而非电池片本身的问题。

实验中设置故障运行模式, 发现在氢电极水含量为 0, SOEC 模式下干运行, 电解池堆性能快速衰减, 正常片 Cell-3 的欧姆阻抗几乎不变, 而极化阻抗急剧增加 42%, 见表 4。通过 DRT 法(图 17)分析发现, 极化阻抗的增加部分主要来自氢电极三相界面处的电荷传递和 YSZ 骨架中的离子传导过程相关的特征峰 P4。考虑在实验条件下, 由于氢电极供给电解反应的水蒸气缺乏, 电解电流可能会改变三

表 3 DRT 特征峰对照表
Table 3 Processes identified by DRT analysis

Process	Equivalent circuit	Frequency range /Hz	Dependencies	Physical process
P1	RQ	0.01~1	P_{O_2}	Gas diffusion in oxygen electrode
P2	RQ	1~10	$P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{Ar}}, P_{\text{O}_2}$	Gas diffusion in substrate (fuel electrode) overlapped with gas conversion impedance
P3	Gerischer	10~100	P_{O_2}	Chemical surface exchange of O_2 and O^{2-} bulk diffusion in air electrode
P4	RQ	100~10000	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	Charge transfer reactions and ionic transport in YSZ and TPB

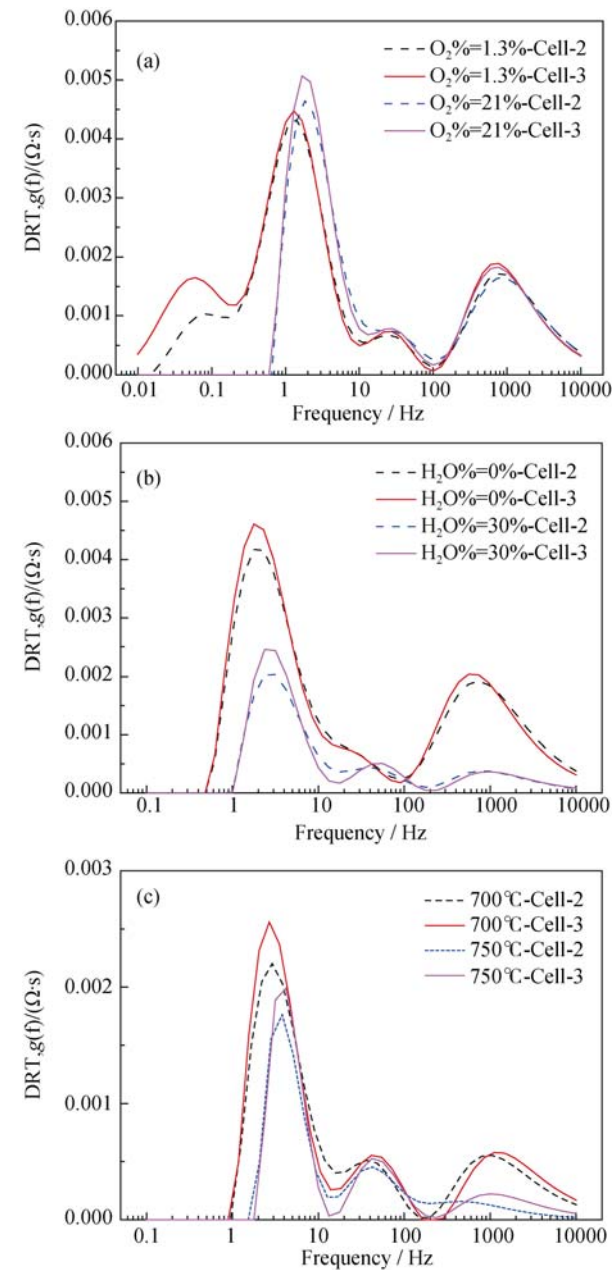


图 14 SOFC 模式下 Cell-2 和 Cell-3 在不同条件下的 DRT 曲线

Fig. 14 DRT plots of the Cell-2 and Cell-3 under different conditions in SOFC mode

Change of gas composition of hydrogen electrode (a), gas composition of oxygen electrode (b) and operating temperature (c)

相界面处的微结构, 造成性能衰减, 这与前述对于

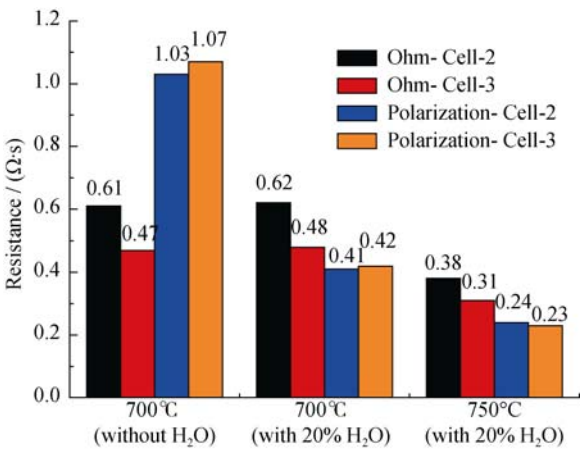


图 15 Cell-2 和 Cell-3 的欧姆阻抗和极化阻抗对比
Fig. 15 Comparison of the ohm impedance and polarization impedance for Cell-2 and Cell-3

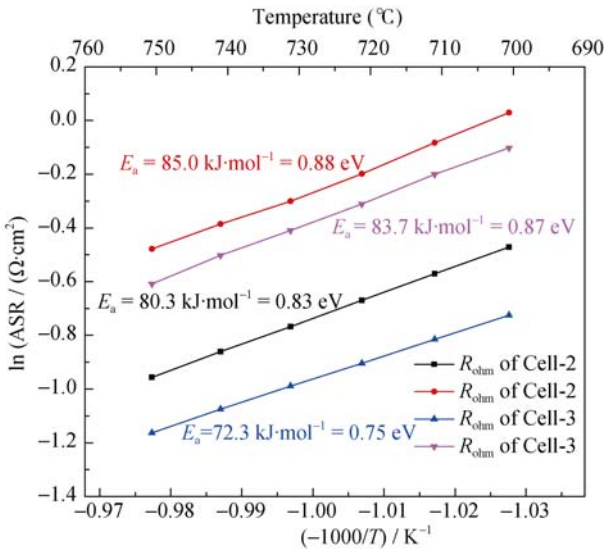


图 16 SOFC 模式下 Cell-2 和 Cell-3 的 Arrhenius 曲线
Fig. 16 Arrhenius plots of the Cell-2 and Cell-3 in SOFC mode

P4 峰的归属相互验证。

其次, 考虑问题片 Cell-2 的衰减比 Cell-3 更加严重, 欧姆部分增长了 65%, 极化部分增加了 145%。这是由于 Cell-2 性能最差, 在恒流模式电解过程中, 该电池片具有最高的分压, 因此发生了更严重的衰减。

表 4 Cell-2 和 Cell-3 衰减前后阻抗对比
Table 4 Comparison of the resistances of cell-2 and cell-3 before and after degradation

	Before degradation		After degradation		Impedance growth rate	
	Cell-2	Cell-3	Cell-2	Cell-3	Cell-2	Cell-3
Ohmic resistance/ ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	0.612	0.471	1.010	0.485	65%	3%
Polarization impedance /($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)	1.029	1.066	2.521	1.511	145%	42%

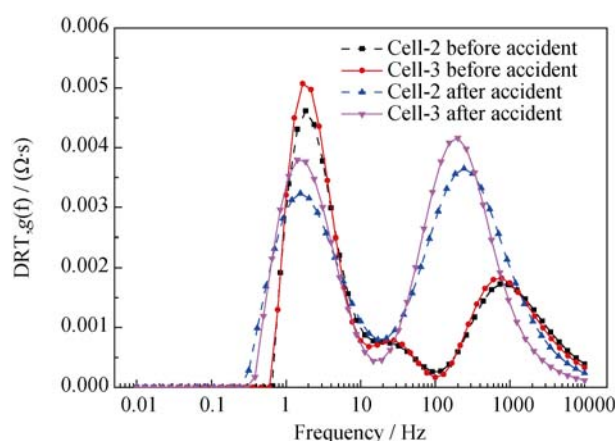


图 17 衰减前后 DRT 图

Fig. 17 DRT plots of the cell-2 and cell-3 before and after degradation

($T=700^{\circ}\text{C}$, SOECmode, 100% H_2 in the hydrogen electrode, air in the oxygen electrode)

3 结论

1) 当电堆在 SOFC 模式运行时, 氢电极水含量应当保持在 20%以上; 在 SOEC 模式运行, 则应当在 80%以下, 以最小化氢电极气体扩散阻抗的影响。对于氧电极, 采用空气作为吹扫气, 对氧电极气体扩散阻抗影响较小, 但在 SOFC 模式下, 当氧电极的氧气利用率超过 80%时, 氧电极的扩散阻抗急剧增加, 在实验中需要避免采用过高的氧气利用率;

2) SOFC 和 SOEC 的欧姆阻抗和极化阻抗均随温度升高而降低, 其中温度变化对欧姆阻抗的影响基本一致, 且占主要地位; 同时, 相比 SOFC, 温度变化对 SOEC 极化阻抗的影响更加明显;

3) 通过对电堆不同条件下阻抗谱的分析, 鉴别出弛豫时间分布中的四个特征峰, 并归因于相应电化学过程。在此基础上对 4 片电堆衰减的原因进行了分析, 为 SOFC/SOEC 电堆的实时检测和在线诊断提供了一种新的方法。

参考文献

- [1] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 2011, **334** (6058): 935–939.
- [2] EBBESEN S D, JENSEN S H, HAUCH A, *et al.* High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chemical Reviews*, 2014, **114**: 10697–10734.

- [3] YU B, ZHANG W Q, XU J M, *et al.* Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **35**(7): 2829–2835.
- [4] MAWDSLEY J R, CARTER J D, KROPF A J, *et al.* Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**(9): 4198–4207.
- [5] MENZLER N H, BATFALSKY P, GROß S, *et al.* Post-Test characterization of an SOFC short-stack after 17, 000 hours of steady operation. *ECS Transactions*, 2011, **35**(1): 195–206.
- [6] NECHACHE A, CASSIR M, RINGUÉDÉ A. Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: review. *Journal of Power Sources*, 2014, **258**(15): 164–181.
- [7] ORAZEM M E, TRIBOLLET B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008, 153–162.
- [8] VIRKAR A V. Transport through mixed proton, oxygen ion and electron (hole) conductors: Goldman-Hodgkin-Katz type equation. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(2): 753–762.
- [9] YU B, LIU M Y, ZHANG W Q, *et al.* Polarization loss of single solid oxide electrolysis cells and microstructural optimization of the cathode. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, **27**(2): 395–402.
- [10] SCHICHLEIN H, MÜLLER A C, VOIGTS M, *et al.* Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, **32**: 875–882.
- [11] LEONIDE A, SONN V, WEBER A, *et al.* Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(1): B36–B41.
- [12] SCHONLEBER M, IVERS-TIFFEE E. Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications*, 2015, **58**(9): 15–19.
- [13] JENSEN S H, HAUCH A, HENDRIKSEN P V, *et al.* A method to separate process contributions in impedance spectra by variation of test conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**(12): B1325–B1330.
- [14] EBBESEN S D, GRAVES C, HAUCH A, *et al.* Poisoning of solid oxide electrolysis cells by impurities. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157**(10): B1419–B1429.
- [15] KUZNECOV M, OTSCHIK P, OBENAU S, *et al.* Diffusion controlled oxygen transport and stability at the perovskite/ electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 2003, **157**(1-4): 371–378.
- [16] WEESE J. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications*, 1992, **69**(1): 99–111.
- [17] BARFOD R, HAGEN A, RAMOUSSE S, *et al.* Break down of losses in thin electrolyte SOFCs. *Fuel Cells*, 2006, **6**(2): 141–145.
- [18] JORGENSEN M J, MOGENSEN M. Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**(5): A433–A442.
- [19] FU Y. Theoretical and Experimental Study of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Using Impedance Spectra. Massachusetts Institute of Technology, 2014.