# 固体氧化物电解池的制备与优化

睿1,马丽丽1,李 凡3,杨 磊1,陈 婷2,王绍荣2,史彩霞3 Ŧ (1.中广核风电有限公司,北京 100070;2.中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116; 3.徐州普罗顿氢能储能产业研究院有限公司,江苏 徐州 221400)

要:固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)作为一种高效的能量转化装置,可将 摘 富余电力转化为氢能,具有广阔的应用前景。然而在 SOEC 实际运行中,由于 H,O 分子体积远大于 H,分子,使得H,0分子在传统的阴极结构中的传质效率下降,从而降低电解性能,因此提升水蒸气的 传质效率对其性能提升具有重要意义。为提升水蒸气的传质效率,对电池结构进行了专门的设计;采 用梯度孔结构的阴极,结合新型空气极材料,以Sc稳定的氧化锆(ScSZ)作为电解质制备得到了大面 积 SOEC 单电池,并以单一孔径结构的阴极单电池作为对照组,对两种结构的阴极单电池的电解性能 进行测试表征。结果表明在750℃时相同含量水蒸气下单一孔径阴极单电池的电解性能均低于阶梯 孔阴极单电池的电解性能:在750℃@1.3 V-80% H,O 下 10 cm×10 cm 大面积单电池上,前者电解功 率为 32 W,后者 40.2 W,即阶梯孔结构阴极的设计提升了电解性能。

关键词:固体氧化物电解池;梯度孔;单一孔;阴极;电化学性能

文章编号:1006-6772(2024)S1-0099-05 中图分类号:TM911.4 文献标志码:A

# Preparation and optimization of solid oxide electrolysis cells

WANG Rui<sup>1</sup>, MA Lili<sup>1</sup>, LI Fan<sup>3</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, CHEN Ting<sup>2</sup>, WANG Shaorong<sup>2</sup>, SHI Caixia<sup>3</sup>

(1.CGN Wind Energy Co., LTD, Beijing 100070, China; 2.School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and

Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Puluodun Institute of Hydrogen Energy Storage, Xuzhou 221400, China)

Abstract: Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC), as an efficient energy conversion device, can convert surplus electricity into hydrogen energy and has broad application prospects. However, in the actual operation of SOEC, due to the much larger volume of H<sub>2</sub>O molecules, the mass transfer efficiency of H<sub>2</sub>O molecules in the traditional cathode structure decreases, thereby reducing the electrolysis performance. Therefore, improving the mass transfer efficiency of water vapor is of great significance for its performance improvement. To improve the mass transfer efficiency of water vapor, the structure of cell has been specially designed; A large-area SOEC single cell was prepared using a gradient pore structure cathode, combined with a new air electrode material, and Sc stabilized zirconia (ScSZ) as the electrolyte. A single pore structure cathode single cell was used as the control group, and the electrolytic performance of the two structures of cathode single cells was tested and characterized. The results showed that the electrolysis performance of a single pore cathode single cell was lower than that of a gradient pore cathode single cell under the same content of water vapor at 750 °C. The electrolysis power of a large area single cell with a diameter of 10cm x 10cm at 750 °C @ 1.3 V-80% H<sub>2</sub>O was 32 W for the former and 40.2 W for the latter, indicating that the design of the stepped pore structure cathode improved the electrolysis performance.

Key words: solid oxide electrolytic cells; gradient pore; single pore; cathode; electrochemical performance

0 引 言 连续高效转化为化学能的装置<sup>[1-2]</sup>。SOEC 在高温 下电解水蒸气制氢,与碱性电解槽和 PEM 电解槽相 比具有电耗低,及可利用风能和太阳能等的过剩能

固体氧化物电解池(SOEC)是一种可以将电能

收稿日期:2024-04-08;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.24040807

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2023KYJD1010)

作者简介:王 睿(1986—),男,山东德州人,高级工程师。Email:422147503@qq.com

通讯作者:史彩霞(1994—),女,河南洛阳人,工程师。E-mail: shicaixia0326@163.com

引用格式:王睿,马丽丽,李凡,等.固体氧化物电解池的制备与优化[J].洁净煤技术,2024,30(S1):99-103.

WANG Rui, MA Lili, LI Fan, et al. Preparation and optimization of solid oxide electrolysis cells [J]. Clean Coal Technology, 2024, 30 (S1): 99-103.

2024 年增刊1

量,不受容量限制地将 H<sub>2</sub>O 或 CO<sub>2</sub>转化为燃料等优 点而成为当前的研究热点<sup>[3-7]</sup>。其中,大面积 SOEC 电池是高技术的核心部件。目前,商业化的 SOEC 电堆仍沿用固体氧化物燃料电池(SOFC)的电堆,将 其直接逆向运转虽然也能在短期内提高性能, 但 SOEC 的工况显著不同于 SOFC 的工况,开 发 SOEC 专用电堆已经成为当务之急。

SOEC 的进口水蒸气浓度一般达到 90%以上, 而 H<sub>2</sub>O 分子扩散显著慢于 H<sub>2</sub>。这要求燃料电极 (下文统称阴极)具有更加快速的气体扩散通道。 文献中虽然有利用相转化流延法制造直通孔支撑电 极的报道<sup>[8-9]</sup>,但由于该结构电极的机械强度显著 降低,目前仍局限于纽扣电池的研究。为兼顾机械 强度和传质需求,本论文提出在阴极支撑层采用梯 度孔结构的电池,即在支撑层外侧采用孔径较大的 造孔剂、内侧采用孔径适中的造孔剂。各层经分别 流延后与电解池层一起叠层热压,一体化烧结后得 到梯度孔结构的半电池。在空气一侧,仍采用 GDC 阻挡层防止 Zr 基电解质与空气极(阳极)的电化学 反应<sup>[10]</sup>。阻挡层与阳极活性层采用丝网印刷制备, 可得到完整的全电池。

与 SOFC 不同的是, SOEC 运行时,由于电解反 应在热力学上是吸热反应,在热中性电压下运行时, 电池的焦耳热(不可逆热),被可逆的吸热效应 (*T*Δ*S*)抵消,没有额外的热量需要排出<sup>[11]</sup>,因此空 气一侧不再需要大流量,只需以小流量吹走产生的 O<sub>2</sub>即可。鉴于空气一侧气体流速降低,对阳极与电 解质的结合强度要求有所下降,可对阳极烧结温度 带来一定的下降空间,从而提高阳极性能。

# 1 实 验

# 1.1 材料选择

SOEC 的关键材料是电解质。虽然学者研究了 一些新型电解质,但就综合性能而言,氧化锆基电解 质以其优异的烧结活性和机械强度,以及在氧化还 原气氛中的稳定性,仍是首选材料。本文选择 Sc 稳 定的氧化锆(ScSZ)作为电解质,其与 YSZ 相比具有 更高的电导率,可以保证电池的性能<sup>[12]</sup>。为防 止 ScSZ 与空气极材料的反应,设置 GDC(Gd doped Ceria)阻挡层,采用国产 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>0.19</sub>(GDC<sub>20</sub>)作为 阻挡层材料。Ni-YSZ 是 SOEC 常用的阴极材料。 在阴极支撑型 SOEC 中,支撑层较厚,主要提供机械 强度、电子的传输通道和反应气体的扩散通道。本 文采用物质的量浓度 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>稳定的氧化锆 (3YSZ)与 NiO 一起作为阴极支撑材料。与之相反, 阴极活性层需要丰富的三相界面,且三相界面中的 离子导电相需要有较高的离子电导<sup>[13]</sup>。因此,采 用 ScSZ 和 NiO 一起作为阴极活性层材料。在造孔 剂方面,PMMA 因为其优异的粒径均匀性和球形特 征,是非常优秀的造孔剂材料。本文采用 5、10、 20 μm 粒径的 PMMA 分别作为阴极支撑外层,阴极 支撑中层的造孔剂和阴极支撑内层的造孔剂。

#### 1.2 流延过程

采用二甲苯有机流延体系,以 DM55 为分散剂, B72 为黏结剂;支撑阴极、活性阴极、电解质层的流 延配方见表1。

表1 支撑阴极、活性阴极、电解质层的流延配方

Support cathode	Active cathode	Electrolyte	Quality/g
NiO			60
3YSZ			40
Toluene			40
DM-55			7
B72			10
PMMA			12
	NiO		25
	ScSZ		25
	Toluene		16
	DM-55		3.8
	B72		5
		ScSZ	20
		Toluene	9
		DM-55	2
		B72	1.5

将粉体、分散剂、黏结剂一起进行球磨,经过6h 球磨后可得到均匀的浆料。对其进行过滤分离球磨 介质,真空脱泡去除空气,然后进行流延。

支撑阴极、活性阴极、电解质的流延参数见 表2。

表 2 支撑阴极、活性阴极、电解质的流延参数

Casting parameter	Support cathode	Active cathode	Electrolyte
Knife height∕µm	300	30	20
$Velocity/(m \boldsymbol{\cdot} s^{-1})$	0.50	0.25	0.20
Drying temperature∕℃	40~70	40~70	40~70

# 1.3 烧结过程

当各层流延膜带分别干燥后,按照电解质、活性 阴极、中孔支撑阴极、大孔支撑阴极的顺序依次进行 叠层热压后得到一体化的半电池素坯。素坯在 1350℃下经6h烧结使电解质致密化,最终得到半 电池。在烧结好的半电池上首先丝网印刷 GDC 阻 挡层,在1250℃下烧结3h,然后在阻挡层上丝网 印刷活性阳极,在950℃烧结5h得到全电池。为 了更精确地表征电池的性能,分别制备了纽扣电池 和大面积电池。其中纽扣电池是将大面积半电池利 用激光切割得到半电池圆片,再在其上制备阻挡层 和阳极而得。纽扣电池和大面积电池的制备参数一 致,以保证电池结构的一致性。

#### 1.4 电池测试过程

采用 MSP(modified small punch)测试方法对半 电池的机械强度进行测试<sup>[14]</sup>。针对纽扣电池,采用 陶瓷胶将其固定于氧化铝陶瓷管的顶端,形成阴极 在内阳极在外的结构,将银丝用导电胶分别固定到 阴极和阳极上,以4端子法,采用 Bio-logic 电化学 工作站测试其电流-电压曲线(*I-V*)曲线和复数阻 抗谱<sup>[15]</sup>。针对大面积电池,采用实验室自制的夹具 将电池进行密封,并在阴极侧提供电解用水蒸气,在 阳极侧提供吹扫空气。阳极侧的空气流量和阴极侧 的氢气流量采用质量流量计控制,水蒸气流量采用 蒸汽发生器控制。大电流测试时,为克服导线电阻, 并控制电解电流,采用 IT6000C 型直流电源进行定 电流测试。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 电池强度

表 3 为阶梯孔半电池的强度,对同一批次的电 池进行了抽样测试。从表中可以看出,电池强度的 一致性较好,在 0.61 mm 厚度条件下,半电池强度达 到 86.43 MPa,接近商业化电池的强度。下文性能 数据均采用本批次电池进行测试,电池的开路电压 也均较正常,气密性测试结果良好。说明该强度的 电池足以满足装堆需求。

Serial number	Thickness/mm	Strength/MP
1	0.61	79.53
2	0.62	87.32
3	0.59	84.69
4	0.60	94.18
Average value	0.61	86.43

表 3 阶梯孔径半电池强度

# 2.2 纽扣电池性能

图 1 为纽扣电池的电解性能曲线,图(a)和图 (b)分别为单一孔径阴极和阶梯孔径阴极对应的单 电池 *I-V-P* 曲线。可知随着水蒸气含量的增加,电 解性能呈上升状态。在 50%~70%不同的水蒸气含 量下,阶梯孔径阴极的大电池电解性能均比单一孔 径阴极的大电池性能好。750 ℃@1.3 V@70% H<sub>2</sub>O (g)下阶梯孔径阴极的大电池和单一孔径阴极的大 电池电解电流密度分别为0.9 和1.1 A/cm<sup>2</sup>,相同条 件下阶梯孔径结构电池的电解电流密度比单一孔径 结构电池的电解电流密度提高了0.2 A/cm<sup>2</sup>。此外, 从图(a)可以看出当水蒸气含量高于60%时,单一 孔径阴极的电池在高电流密度下的电解电压不再下 降,说明随水蒸气含量增加,单一孔径结构在水的传 质速率方面存在极限而抑制了电解性能的输出。图 (b)阶梯孔径阴极的电池水蒸气含量继续增加时电 解电压进一步下降,说明阶梯孔结构有利于大流量 水蒸气的传质。



图 1 纽扣电池在 750 ℃下的电解性能曲线

图 2 为纽扣电池的电解性能曲线,图(a)和图 (b)分别为阴极为单一孔径和阶梯孔径时的单电池 阻抗谱图。在其他条件不变的情况下,随着水蒸气 含量的增加,图(b)中阶梯孔径结构的单电池极化 阻抗逐渐减小,而图(a)中单一孔径结构单电池的 极化阻抗并没有明显减小现象。说明高水蒸气含量 时阶梯孔径结构传质性能较好,而单一孔径结构存 在传质极限问题,与图 2 中的 *I*-*V* 曲线结论一致。

为进一步分析电解过程中的传质过程,采用弛 豫时间分布法(DRT)分别对单一孔径阴极和阶梯 孔径的阴极支撑结构的电池阻抗谱图进行分析。根 据文献,高频(HF)、中频(IF)和低频(LF)特征峰分 洁净煤技术

第30卷



图 2 纽扣电池在 750 ℃下的电解性能曲线

别表明与电荷转移、表面交换或离子转移及气体扩 散过程有关[16-20]。如图3所示,750℃下单一孔径 和阶梯孔径结构的阴极支撑电池的 DRT 曲线出现 差异,而上述两种电池只有阴极支撑层的结构不同, 其他结构均相同,说明 DRT 曲线的差异主要是由不 同的阴极支撑结构引起的。在104处2种结构的峰 值接近,二者采用的相同的材料,相同的导电性决定 了相同的电荷转移速率;从10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup>处峰值来看,单 一孔径结构的峰值较小,说明单一孔径的表面交换 或离子转移能力优于阶梯孔径,这与支撑结构的三 相界面有关系,而在阶梯孔结构中孔径的增加一定 程度上能降低三相界面,从而抑制表面交换和离子 转移能力;在1~10<sup>2</sup>的峰值处,与单一孔径结构相 比,阶梯孔径并未出现明显的峰,说明单一孔径结构 的阴极支撑电池在电解时会出现气体扩散受抑制的 现象,而阶梯孔径没有此现象。结合图2的阻抗谱 图可知,虽然阶梯孔径的三相界面有所降低,但总体 性能还是由于单一孔径结构的阴极支撑电池。

# 2.3 大面积电池性能

图 4 为大面积单电池的电解性能曲线,图 4(a) 和图 4(b)分别为阴极为单一孔径和阶梯孔径时的 单电池 *I-V-P* 曲线。可知随着水蒸气含量增加,电 解性能呈上升状态。在 40%~80%不同水蒸气含量 下,阶梯孔径阴极的大电池电解性能均比单一孔径 阴极的大电池性能好。750 ℃@ 1.3 V@ 80% H<sub>2</sub>O



图 3 750 ℃@70% H<sub>2</sub>O 下单一孔径支撑阴极和阶梯孔径 支撑阴极结构的纽扣电池 DRT 曲线

(g)下阶梯孔径阴极的大电池和单一孔径阴极的大 电池电解功率分别为40.3 W和32W,相同条件下阶 梯孔径结构电池的电解功率比单一孔径结构电池的 电解功率提高了8.3 W。此外,从图(b)可以看出阶 梯孔径阴极的大电池的*I-V*曲线斜率随水蒸气含量 的增加明显降低而图(a)单一孔径阴极的大电池此 现象并不明显。说明阶梯孔径结构的水蒸气传质效 果好于单一孔径结构的大电池。



# 2.4 运行后电池的微观形貌

图 5 为运行后电池的微观形貌,从图中可见电 解质完全致密,其厚度为 9 µm,阻挡层基本致密,其 厚度为 5 µm,活性阴极和活性阳极为多孔结构,其 厚度分别为 10 和 12 µm。支撑阴极的梯度孔结构 明显,其大孔孔径为8 μm;中孔孔径为4 μm;小孔 径为2 μm,达到了初始电池设计的效果。



图5 大面积单电池运行后的微观形貌

# 3 结 论

1)采用梯度孔结构显著降低了阴极侧的浓差 极化。

2) 鉴于梯度孔阴极支撑 SOEC 的强度适中,可得到大面积电池,为电堆的组装奠定了坚实的基础。

3)在 750 ℃时相同含量水蒸气下单一孔径阴 极单电池的电解性能均低于阶梯孔阴极单电池的电 解性能:750 ℃@1.3 V - 80% H<sub>2</sub>0 下 10 cm×10 cm 的大面积单电池前者电解功率为 32 W,后者为40.2 W, 即阶梯孔结构阴极的设计提升了电解性能。

# 参考文献:

- ZHAO C, ZHANG W, YU B. Solid oxide electrolyzer cells [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(8): 1265-1288.
- [2] JENSEN S H, LARSEN P H, MOGENSEN M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(15): 3253-3257.
- [3] 陈婷,王绍荣,固体氧化物电解池电解水研究综述[J].陶瓷学报,2014,35(1):6.
- [4] 杨志宾,张盼盼,雷泽,等.可逆固体氧化物电池电极材料研究 进展[J].硅酸盐学报,2021,49(1):14.
- [5] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SO-EC) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33 (9):2337-2354.
- YU B, ZHANG W Q, CHEN J, et al. Advance in highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis
   [J]. Science in China Series B - Chemistry, 2008, 51 (4): 289-304.

- [7] KAUR G, KULKARNI A P, GIDDEY S, et al. Ceramic composite cathodes for CO2, conversion to CO in solid oxide electrolysis cells [J]. Applied Energy, 2018, 221: 131–138.
- [8] DONG D H, XU S S, SHAO X, et al. Hierarchically ordered porous Ni-based cathode-supported soli oxide electrolysis cells for stable CO<sub>2</sub> electrolysis Without safe gas [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 24098-24102.
- [9] CHEN X, LIN J, SUN L, et al. Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer[J]. Journal of Electrochimica Acta, 2018:298.
- [10] LUO, T, LIU X, MENG X, et al. In situ formation of LaNi0.
  6Fe0.4O3 δ carbon nanotube hybrids as anodes for direct -methane solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2015, 299, 472-479.
- [11] 王绍荣.固体氧化物燃料电池[M].北京:化学工业出版社, 2023:135-136.
- [12] 王绍荣,肖钢,叶晓峰.固体氧化物燃料电池:吃粗粮的大力士 [M].武汉:武汉大学出版社,2013:38-40.
- [13] 章蕾,夏长荣,低温固体氧化物燃料电池[J]. 化学进展, 2011,23(2):11.
- [14] 邓启煌,王连军,许虹杰,王宏志,江莞,MSP 试验法评价 PZT 陶瓷的循环疲劳寿命[J].无机材料学报,2012,27(10): 1047-1052.
- [15] 杨莉莉.Ln\_(1-x)Ca\_xFeO\_(3-δ)(Ln=La, Pr)作为固体氧 化物电解池氧电极材料的研究[D].徐州:中国矿业大学, 2020:20-23.
- [16] JIN F, LIU X, CHU X, et al. Effect of nonequivalent substitution of Pr3+/4+ with Ca2+ in PrBaCoFeO5+δ as cathodes for IT-SOFC [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(2): 1147-1161.
- [17] 黄祖志.大面积质子传导型固体氧化物燃料电池的制备及其 在不同燃料中的电化学性能研究[D].徐州:中国矿业大学, 2023:73.
- [18] HUANG Z, YANG Y, LV H, et al. An interesting applicationoriented design of high – strength anode support for protonic ceramic fuel cells by a non – proton – conducting cermet [J]. Journal of Power Sources, 2022(2):521.
- [19] WANG X, MA Z, ZHANG T, et al. Charge-transfer modeling and polarization DRT analysis of proton ceramics fuel cells based on mixed conductive electrolyte with the modified anode-electrolyte interface[J] Acs Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 35047-35059..
- [20] MENG Y, GAO J, HUANG H, et al. A high-performance reversible protonic ceramic electrochemical cell based on a novel Sm-doped BaCe<sub>(0.7)</sub> Zr<sub>(0.1)</sub> Y<sub>(0.2)</sub> O<sub>(3-δ)</sub> electrolyte [J]. Journal of power sources, 2019, 439(11):227093.1-227093.5.