

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2018.02.008

管式固体氧化物电解池制氢性能研究

邵乐¹, 王绍荣²

(1. 陕西煤业化工技术研究院, 陕西 西安 710005; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 本文采用浸渍-共烧结技术制备了管式固体氧化物电解池, 考察了氢电极气氛下的电池、电解模式性能。实验结果表明: 电池模式下850 ℃最大功率密度可达493 mW·cm⁻², 氢气利用率可达73%; 电解模式下1.5 V下产生氢气速率可达146 mL·h⁻¹·cm⁻²。阻抗谱分析表明, 氢电极侧微观结构引起的水蒸气扩散阻力则是制约电解性能的主要原因。

关键词: 固体氧化物电解池; 电解水; 制氢

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2018)02-0159-06

The Water Electrolysis of Tubular SOEC

SHAO Le¹, WANG Shaorong²

(1. Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710005, Shaanxi, China; 2. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Tubular solid oxide electrolysis cells (SOECs) were fabricated by dip-coating and co-sintering method, and their electrochemical properties were investigated both in fuel cell and electrolysis modes. The results showed the maximum power density of the tubular SOEC could reach 493 mW·cm⁻² at 850 ℃ in fuel cell mode, and the hydrogen utilization rate was 73%. The hydrogen production rate was 146 mL·h⁻¹·cm⁻² at 1.5 V and 850 ℃ in electrolysis mode. EIS results indicated that the water steam diffusion resistance caused by the microstructure of hydrogen electrode is the main reason that restricts the performance of the electrolyte.

Key words: solid oxide electrolysis cells; water electrolysis; hydrogen production

0 引言

氢是一种无污染的可再生能源, 同时具有可储、可运的特点。通过高效率的水电解制氢技术, 将风能、太阳能等不稳定的可再生电能转换为氢气加以存储和利用, 将会是非常有优势的一种储能技术^[1-2]。固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)原理上是固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)的逆运行, 高温条件下可有效降低水电解电压, 提高制氢效率。若热源来源于工厂废热, SOEC将能够大幅降低制氢成本, 可有效推动可再生能源及燃料电池技术的应用^[3-5]。

SOEC工作时阴极侧是以水蒸气为原料气, 通过电解水反应, 分别在阴极侧产生氢气, 在阳极侧产生氧气。因此, SOEC的高湿度工况, 及原料水蒸气的扩散阻力, 对电池材料和电池结构的要求和影响相比SOFC具有很大不同^[6-7]。本文采用浸渍-共

烧结技术制备管式SOEC, 研究了其在电池和电解模式下的性能, 对比了电解模式下不同水蒸气含量下的制氢性能和电化学阻抗谱, 讨论了电解模式下性能衰减的潜在原因。

1 实验

1.1 管式固体氧化物电解池的制备

本文采用浸渍-共烧结法制备管式SOEC, 为避免电解和电池模式下的阴极、阳极发生名称混淆, 因此将电解模式下的阴极定义为氢电极, 阳极定义为氧电极。制备的管式SOEC以Ni-YSZ金属陶瓷为氢电极支撑体, 通过浸渍成型在其外侧连续制作氢电极活性层、电解质层和氧电极层, 氢电极/电解质复合膜管采用共烧结工艺一次成型。图1为管式SOEC的结构图, 主要包含四个功能层: (1) Ni-YSZ支撑层, 50wt.% NiO + 50wt.% YSZ(8%Y₂O₃)

收稿日期: 2017-09-13。

修订日期: 2017-09-27。

通信联系人: 邵乐(1985-), 男, 博士, 工程师。

Received date: 2017-09-13.

Revised date: 2017-09-27.

Correspondent author: SHAO Le(1985-), male, Ph.D., Engineer.

E-mail: shaole@sxccit.com.

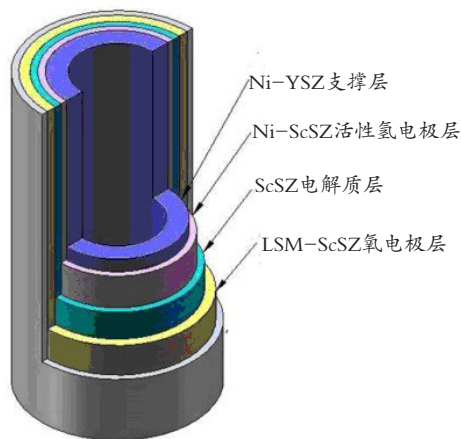


图1 管式SOC单电池结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the structure of tubular SOC single cell

稳定 ZrO_2); (2) Ni-ScSZ氢电极活性层: 50wt.% NiO + 50wt.% ScSZ($\text{Zr}_{0.89}\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2 + \delta$); (3) ScSZ电解质层; (4) LSM-ScSZ氧电极层: 70wt.% LSM($(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$) + 30wt.% ScSZ。

制备过程主要分三步: 第一步为配置浆料, 即将各个功能层的粉体与溶剂、粘结剂、分散剂、增塑剂等按配比球磨制成浆料, 后抽真空排除浆料气泡; 第二步为带有致密电解质的氢电极支撑复合膜管制备, 首先是采用顶端封闭的玻璃管模具制作Ni-YSZ支撑管, 通过将模具在支撑体浆料中浸渍、提出、溶剂挥发等过程重复5-6次(视所需支撑体厚度需求)形成支撑体素坯, 然后在Ni-ScSZ浆料中浸渍一次制备氢电极活性层, 干燥后 1000°C 预烧后浸渍ScSZ电解质层, 干燥后 1400°C 共烧结得到带有致密电解质的氢电极支撑复合膜管。第三步为LSM-ScSZ氧电极层的制备, 即将上述烧结后的复合膜管浸入氧电极浆料, 按照所需面积擦除多余氧电极膜层后, 1400°C 煅烧后即得到管式SOEC单电池。本论文的制备的管式SOEC其管径约1.1 cm, 长度10.0 cm, 有效反应面积 10.0 cm^2 。

1.2 管式固体氧化物电解池的性能测试

管式SOEC通过密封玻璃环被固定并密封在测试装置的顶端, 氢电极和氧电极分别以镍毡、铂网为集流体, 且铂网缠绕氧电极后涂刷铂浆降低接触电阻。氢电极水蒸气由蒸气发生器产生并通过载气(H_2 和 N_2 混合气)送入氢电极。电流-电压(I-V)曲线通过电流源-电压表测得, 通过电流源调整输入电流大小, 记录电解池端电压; EIS阻抗谱采用德国ZAHNER公司的IM6ex电化学工作站进行采集, 测试频率范围为30 mHz-100 kHz。电池微观形貌采用日本电子株式会社(JEOL) JXA-8100 型电子探针

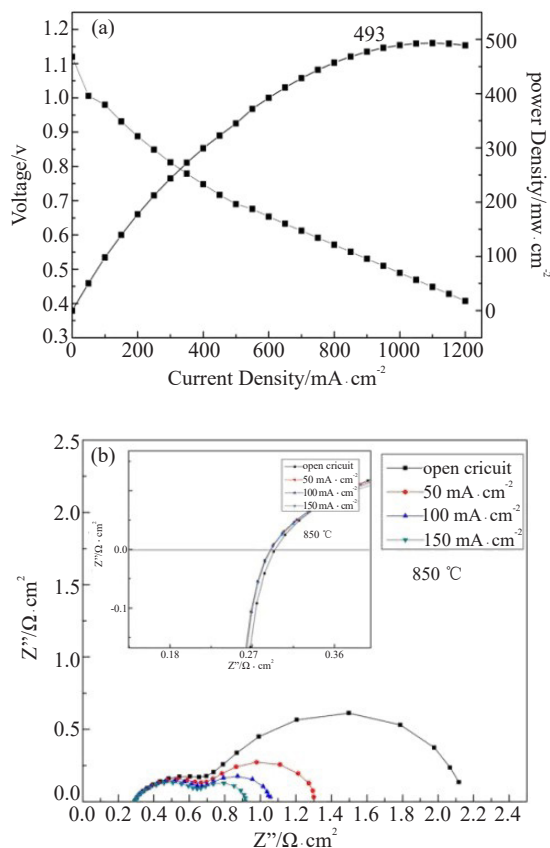
显微分析仪采集。

2 结果与讨论

2.1 管式SOEC电池模式下性能

管式SOEC在首次还原后, 首先在高浓度氢气气氛下测试其放电性能, 其中氢电极输入气体为 $\text{H}_2(105\text{ sccm}) + 3\text{ vol.}\%$ 水蒸气, 氧电极为 $\text{O}_2(70\text{ sccm})$ 。图2(a)为电池模式下 850°C 的I-V-P曲线, 电池开路电压(Open Circuit Voltage, OCV)为1.12 V, 符合该温度下的理论值, 表明电解质致密度良好; 电池在电流密度为 $1100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时达到最大输出, 最大功率密度为 $493\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 计算可知, 电池最大功率密度工作时氢气消耗速率为 $7.66\text{ mL}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电池输入的氢气的流量为 105 sccm , 即单位面积的氢气供给速率为 $10.5\text{ mL}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$, 从而可知该电池的最大氢气利用率为73%。

图2(b)为对应的EIS曲线。由图可知, 开路状态下, 总阻抗(R_t)为 $2.12\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 欧姆阻抗(R_Ω)为 $0.29\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 极化阻抗(R_p)为 $1.83\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。EIS曲线由两个压扁的圆弧组成, 随着放电电流密度的增大, EIS曲线低频弧迅速减小, 而高频弧则基本不

图2 电池模式下 850°C 的I-V-P曲线(a)和EIS曲线(b)Fig.2 The I-V-P (a) and EIS curves (b) for fuel cell mode at 850°C

变,从而引起电池的极化电阻快速减小,当放电电流密度为150 时,电池极化阻抗(R_p)为 $0.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,相比开路状态的极化电阻减小了约62%。

该现象为LSM氧电极电流活化效应^[8-10],电流能够增加LSM氧电极中的氧空位,去除电极表面的惰性相,增加氧还原的活性位、改善LSM氧电极的微观结构,从而降低气体扩散阻力,EIS低频弧减小,电池极化电阻减小。上述结果也说明在SOFC模式下,LSM氧电极的极化在整个电池极化电阻中占主要比重。

2.2 管式SOEC电解模式下性能

图3 (a)为管式SOEC在850 °C的I-V曲线,其中电流负值方向为电解模式,发生水电解反应,正值为电池模式的放电曲线,测试时氢电极输入气体为 H_2 (35 sccm) + N_2 (70 sccm) + 47 vol.% 水蒸气,氧电极为 O_2 (17.5 sccm)。对应气氛下的电池OCV为0.94 V,相比2.1节有明显降低,这是由于氢电极中高水蒸气含量导致。1.5 V电解电压对应电流密度为 $350 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,计算可知产氢速率为 $146 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从图上可以明显看到,当电解电流密度高于 $250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电解电压迅速增大,表现出明显的浓差极化特性,而电池模式下I-V曲线在测试范围内呈线性,表明欧姆极化主导放电反应。

由于水蒸气在氢电极的扩散阻力远大于氢气;在电解模式下工作时,水蒸气为反应物,因此电解模式会比电池模式表现出较早的浓差极化。计算可知,电解电流密度为 $250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,水蒸气消耗速率为 $1.74 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$;而电池的水蒸气供给速率为 $9.31 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,即出现浓差极化时,电解模式的水蒸气利用率为19%。

图3(b)为管式SOEC的电解模式EIS曲线。由图可知开路状态下欧姆阻抗为 $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$,极化阻抗为 $0.64 \Omega \cdot \text{cm}^2$;随着电解电流密度增大,EIS低频弧缓慢增大,而高频弧基本不变,当电流密度达到 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,低频弧呈现明显的增大和跳动。研究表明,低频弧与电极的传质过程相关,是电极扩散弧;高频弧与电极的电荷传递过程相关^[11-12]。当电池在高水蒸气含量测试时,当阻抗谱扫描至低频时,由于水蒸气供应的波动性,导致EIS低频弧的跳动。随着电解电流密度增大,水蒸气消耗速率增大,当电流密度增大到一定程度时,氢电极微观结构(孔隙率)成为水蒸气的扩散速率的限制因素,电池表现出浓差极化,EIS曲线低频弧迅速增大。图3(c)为该气氛条件下电池模式EIS曲线,可以看到随着放电电流密度的增大,EIS曲线基本无变

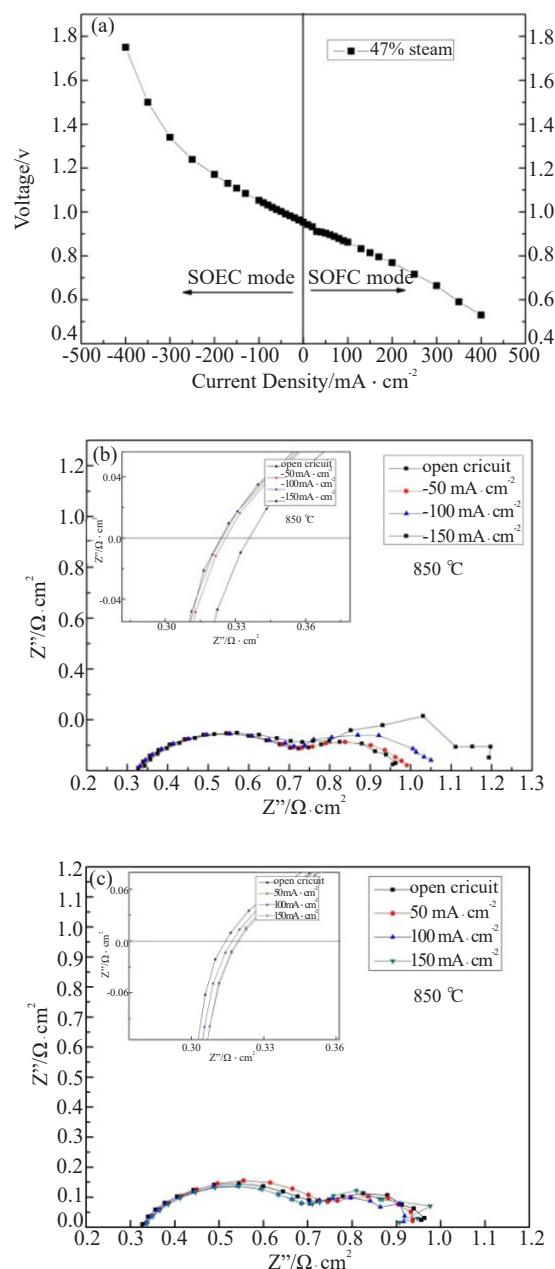


图3 47%水蒸气浓度和850 °C的I-V曲线(a)和EIS曲线, (b) 电解模式, (c) 电池模式

Fig.3 The I-V-P (a) and EIS curves (b) for electrolysis mode and (c) fuel cell mode with 47 vol.% steam in hydrogen electrode at 850 °C

化,同时低频弧不随电流密度变化而变化,说明氢电极微观结构对SOFC模式的氢气扩散影响不大。

综上所述,管式SOEC在电池模式运行时,LSM-ScSZ氧电极是放电性能的主要限制因素;而电解模式下Ni-YSZ氢电极微观结构则是电解性能的主要限制因素。

2.3 水蒸气含量对管式SOEC性能影响

图4为为管式SOEC的氢电极在3组不同水蒸气含量的下850 °C的电解模式I-V曲线。载气流

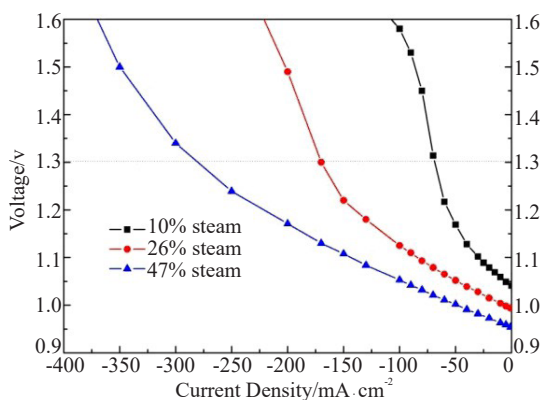


图4 管式SOEC在850 °C不同水蒸气含量下I-V曲线

Fig.4 I-V curves of tubular SOEC with different steam content in hydrogen electrode at 850 °C

量均为 H_2 (35 sccm) + N_2 (70 sccm), 在10vol.% , 26vol.% 和47vol.% 的水蒸气含量的OCV分别为1.04 V、0.99 V和0.94 V, 符合理论计算值。由图可以明显看出, 随着水蒸气含量的不断增加, I-V曲线的线性区域不断扩大, 浓差极化出现的极限电流密度不断增大, 如在10vol.%的水蒸气含量下, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电解电流密度时, 电池就已经出现明显的浓差极化; 而在26vol.%的水蒸气含量下, 当电解电流密度达到 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电池才表现出浓差极化现象。

图5为3组不同水蒸气含量下电池对应的EIS曲线。由图可知, 在10vol.%的水蒸气含量下, 电解电流密度 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的EIS曲线其低频弧的大幅增大, 26vol.%的水蒸气含量电解电流密度为 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 低频弧急剧增大, 而47vol.%的水蒸气含量在相同的电解电流密度时, 低频弧仅有轻微的增大, 与I-V曲线反映的结果一致。根据上述结果可知, 氢电极中水蒸气含量的增大能够降低电解时的开路电压, 提高电解时发生浓差极化的极限电流密度, 从而改善了电池的电解性能; 但是, 为保证电极中金属Ni的稳定性, 氢电极水蒸气含量一般不超过90vol.%^[13]。

2.4 管式SOEC的微观结构分析

图6(a)为管式SOEC的外观照片, 其长度约11.0 cm, 直径约1.1 cm, 有效反应面积 10.0 cm^2 。图6(b)为测试后截面SEM照片, 从左到右各层依次为Ni-YSZ支撑层, Ni-ScSZ氢电极活性层、ScSZ电解质层和LSM-ScSZ氧电极层, 各功能层界面结合良好; 电池Ni-YSZ支撑层厚度约0.7 mm, 支撑层里分散的较大的孔隙为淀粉造孔剂产生, 小孔则是NiO等还原之后得到。Ni-ScSZ氢电极活性层

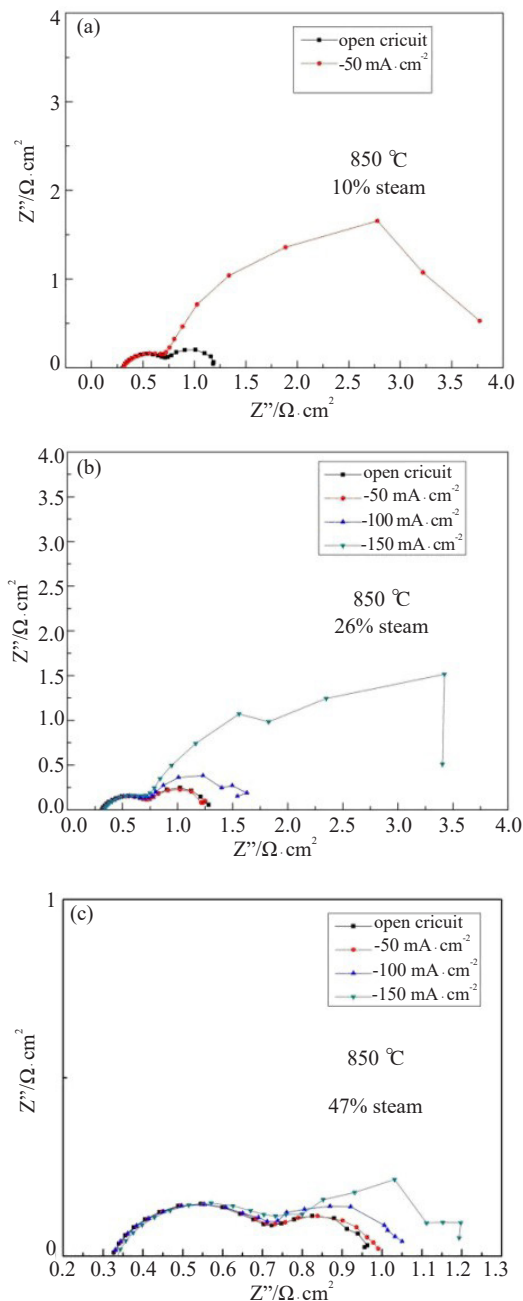


图5 管式SOEC在不同水蒸气含量下850 °C的EIS曲线, (a) 10vol.%, (b) 26vol.%, (c) 47vol.%

Fig.5 EIS curves with different steam contents in hydrogen electrode at 850 °C, (a) 10vol.%, (b) 26vol.%, (c) 47vol.%

厚度约 $80 \mu\text{m}$, 与支撑层和电解质层接触良好, 为增加电极反应的三相界面, 活性层浆料中无造孔剂, 所以从图6(c)可以看到, 活性层的孔径小、分布均匀。ScSZ电解质层厚度约 $18 \mu\text{m}$, 致密度高, 仅有少量的闭气孔。LSM-ScSZ氧电极层厚度约 $35 \mu\text{m}$, 氧电极中颗粒尺寸较大的是氧离子导电的ScSZ, 尺寸较小的是电子导电的LSM颗粒, 氧电极层与ScSZ的界面结合良好, 且孔隙分布均匀如图6(d)所示。

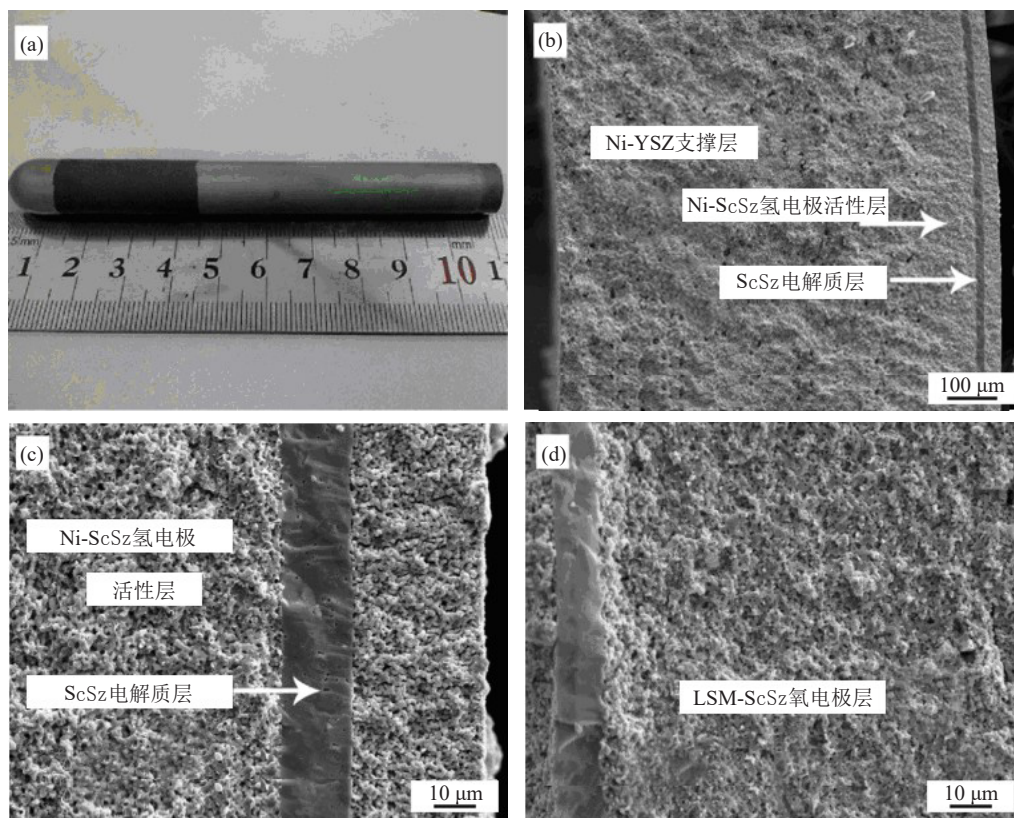


图6 管式SOEC的外观照片(a)及运行后的截面SEM图(b, c, d)

Fig.6 The appearance picture (a) and SEM images (b, c, d) of tubular SOEC after operation

3 结论

(1)浸渍成型法制备的管式SOEC能够在电池和电解模式下正常工作, 电池的开路电压符合理论计算值, 且随着氢电极水蒸气含量增加, 电池开路电压呈现减小趋势。

(2)电池模式下850 °C最大功率密度可达493 mW·cm⁻², 氢气利用率可达73%; 电解模式下1.5 V下产氢速率可达146 mL·h⁻¹·cm⁻²。

(3)管式SOEC在电池模式运行时, LSM-ScSZ氧电极是放电性能的主要限制因素; 而电解模式下Ni-YSZ氢电极微观结构则是电解性能的主要限制因素。电解模式下通过适当增加氢电解水蒸气浓度, 会提高制氢性能, 但水蒸气含量不宜过高, 否则将会对电池稳定性产生负面影响。

参考文献:

- [1] NI M, LEUNG M K H, SUMATHY K, et al. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(10): 1401-1413.
- [2] NI M, LEUNG M K H, SUMATHY K, et al. Technological

development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2337-2354.

- [3] YILDIZ B, KAZIMI M S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(1): 77-92.
- [4] BRISSA A, SCHEFOLD J, ZAHID M H. High temperature water electrolysis in solid oxide cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(20): 5357-5382.
- [5] KOIDE H, SOMEYA Y, YOSHIDA T, et al. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC [J]. Solid State Ionics, 2000, 132(3-4): 253-260.
- [6] 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): 1-6.
- CHEN T, WANG S R. Journal of Ceramics, 2014, 35(1): 1-6.
- [7] 张文强, 于波, 陈靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术[J]. 化学进展, 2008, 20(5): 778-787.
- ZHANG W Q, YU B, CHEN J, et al. Progress in Chemistry, 2008, 20(5): 778-787.
- [8] SIEBERT E, HAMMOUCHE A, KLEITZ M. Impedance spectroscopy analysis of La_{1-x}Sr_xMnO₃-yttria-stabilized zirconia electrode kinetics [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(11): 1741-

- 1753.
- [9]JIANG S P, LOVE J G. Observation of structural change induced by cathodic polarization on (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2003, 158(1-2): 45-53.
- [10]WANG W, JIANG S P. A mechanistic study on the activation process of (La, Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2006, 177(15): 1361-1369.
- [11]ZHAN Z, ZHAO L. Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells [J]. Journal of Power Source, 2010, 195(21): 7250-7254.
- [12]FUKUI T, MURATA K, OHARA S, et al. Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs [J]. Journal of Power Sources, 2004, 125(1): 17-21.
- [13]HAUCH A. Solid oxide electrolysis cells – performance and durability [D]. Denmark: Risø National Laboratory, Technical University of Denmark, 2007.