

高温固体氧化物电解水制氢技术^{*}

张文强 于波^{**} 陈靖 徐景明

(清华大学核能与新能源研究院 北京 102201)

摘 要 高温水蒸气电解制氢是解决大规模氢源问题的潜在途径之一。高温固体氧化物电解池(SOEC)可以利用各种可再生能源以及先进核能提供的热能和电能,在高温下将水蒸气高效电解为氢气和氧气。SOEC结合先进核能可以实现高达50%的热氢转化效率,已经成为近年来能源领域的一个研究热点。本文较详细介绍了SOEC的原理、分类、组成材料和特点,综述了SOEC制氢的发展现状、关键材料和核心技术,展望了SOEC在先进能源技术领域的应用前景。

关键词 固体氧化物电解池 制氢 高温水蒸气电解 可再生能源

中图分类号: O646; TQ116.2; TM911.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)05-0778-10

Hydrogen Production Through Solid Oxide Electrolysis at Elevated Temperatures

Zhang Wenqiang Yu Bo^{**} Chen Jing Xu Jingming

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract High temperature steam electrolysis (HTSE) has received increasingly interest in recent years, which provides a potential way for the large-scale production of hydrogen. A solid oxide electrolyzer cell (SOEC) can split H₂O into H₂ and O₂ with high efficiency. The high-temperature heat and the electrical power can be supplied simultaneously by renewable energy sources or advanced nuclear energy. The conversion efficiency of thermal energy to hydrogen in HTSE is as high as 50%. The mechanism, classification, composition and structure of SOEC are summarized. The state of the art, the key materials and core technologies of SOEC in HTSE are reviewed and its potential application in the energy fields is proposed.

Key words solid oxide electrolyzer cells; hydrogen production; high temperature electrolysis of steam; renewable energy

寻找可替代油、气的新型能源载体,已成为当今各国能源发展的重要目标。氢是一种无污染和可再生的能源载体,且具有可储可输的特点,已引起广泛重视。目前研究用氢作为能源载体已经成为国际上的研究热点,氢能经济(hydrogen economy)已经成为一个热门的话题^[1]。

固体氧化物电解池(solid oxide electrolyzer cells, SOEC)是一种高效、低污染的能量转化装置,可以将电能和热能转化为化学能。从原理上讲,SOEC可以看作固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells,

SOFC)的逆运行,其工作原理如图1所示。SOEC如果采用可再生能源或先进核反应堆作为能量来源,有望实现氢气的高效、清洁、大规模制备。该技术也可以用于CO₂的减排和转化,在能源和环境问题日益受到重视的今天具有广阔的发展前景。

1 SOEC简介

1.1 基本原理和组成

SOEC的基本组成如图1所示:中间是致密的电解质层,两边为多孔的氢电极和氧电极。电解质的

收稿:2007年6月,收修改稿:2007年11月

* 高等学校博士学科点专项科研基金新教师课题(No. 20070003033)资助

** 通讯联系人 e-mail: cassy.yu@tsinghua.edu.cn

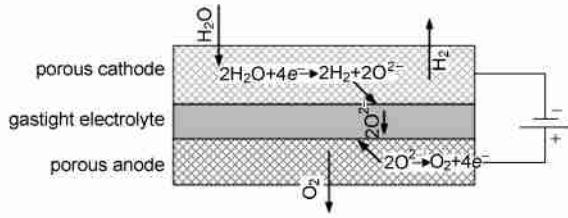
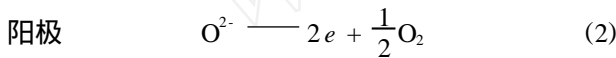


图 1 SOEC 示意图

Fig. 1 Illustration of SOEC

主要作用是隔开氧气和燃料气体,并且传导氧离子或质子。因此一般要求电解质致密且具有较高的离子电导率和可忽略的电子电导。电极一般为多孔结构,以利于气体的扩散和传输。此外,平板式 SOEC 还需要密封材料,多个单体电解池组成电堆还需要连接体材料。

较高温度下(600—1000 °C),在 SOEC 两侧电极上施加一定的直流电压, H₂O 在阴极被分解产生 O²⁻, O²⁻ 穿过致密的固体氧化物电解质层到达阳极,在那里失去电子得到纯 O₂。阴极和阳极的半电池反应分别为:



1.2 SOEC 分类

根据具体需要,SOEC 可以在不同的模式下工作。最常用的是作为电解池高效制备氢气。它也可以将电解池与燃料电池的功能合二为一,即可逆 SOEC^[2]。在燃料电池状态下运行时产生电能;在电解池状态下运行时,利用电能和热能分解水产生氢气和氧气,在需要的时候可作为燃料电池的燃料。也有研究在 SOEC 阳极室通入 H₂、CO、CH₄ 等燃料气体进行辅助电解,该类型电解池也被称作 SOFEC (solid oxide fuel-assisted electrolysis cell),如图 2 所示。SOFEC 的优点在于阳极室生成的 O₂ 与通入的燃料气体发生化学反应,从而降低了 O₂ 析出反应的化学势,电解池总的电能消耗也相应降低。Joel 等^[3]研究了利用天然气辅助 SOEC 电解制氢,研究发现单体 SOEC 的电解和常规水电解相比电解电压可降低 1V 左右。2007 年,美国 Idaho 国家实验室提出了利用 SOEC 电解 CO₂ 和 H₂O,即共电解 (syntrolysis),可以制备合成气或者用于 CO₂ 的减排装置。该项研究受到美国能源部的高度重视,并已申报美国 2007 年度 R&D100 奖^[4]。

SOFC 有多种结构类型,研究较多的是管式和平

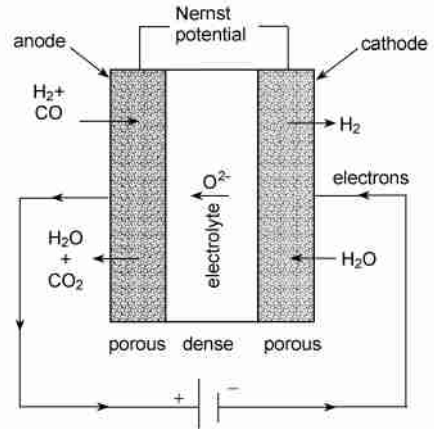


图 2 SOFEC 示意图^[2]

Fig. 2 Illustration of SOFEC^[2]

板式^[5]。最早用于高温电解制氢研究的是管式构造的 SOEC,其主要特点是不需要密封,且电池连接简单;但也存在能量密度低、加工成本昂贵等缺点。平板式的电解池具有较高的能量密度,而且制造成本相对较低,因此近年来研究得较多。其需要解决的主要问题是寻找适合的密封材料和连接体材料^[6]。

按支撑体类型来分,SOEC 可以分为阴极支撑、阳极支撑、电解质支撑和连接体(双极板)支撑几种类型,如图 3 所示。由于电解质材料的离子电导率相对较低,采用电极材料支撑降低电解池层厚度可以有效减少电解池的欧姆损失。阴极支撑(SOFC 中阳极支撑)是目前使用最多的支撑体类型。Ni 等^[7]研究了 SOFC 在电池/电解池工作模式下的浓差极化模型,结果表明对于 SOFC,氢电极支撑性能较好,而对于 SOEC 则氧电极支撑较好。2004 年,美国 Argonne 实验室^[8]提出了一种新的双极板支撑的结构设计,被称为“TuffCell”,如图 4 所示。与目前的陶

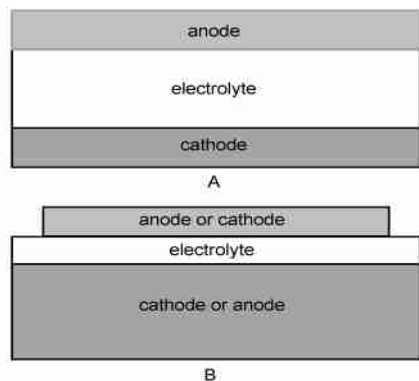


图 3 SOEC 结构类型:A 电解质支撑, B 电极支撑(阴极或阳极支撑)

Fig. 3 Structure of SOEC: A electrolyte-supported, B electrode-supported (cathode or anode-supported)

瓷材料支撑的 SOFC/SOEC 相比,该结构具有机械强度高、易于加工和成本低廉等优点。将该设计应用于 SOEC 制氢研究,有望提高电解池长期运行稳定性,降低运行成本。

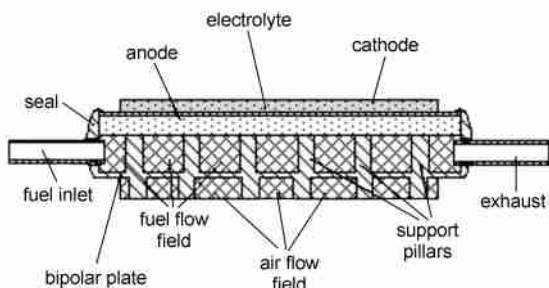


图 4 TuffCell 结构示意图^[8]

Fig. 4 Structure of TuffCell^[8]

1.3 SOEC 的优点

电解水制氢是一种常用的制氢方法,目前全世界生产的氢大约 4% 是靠水的电解来生产的。由于常规的碱性电解水制氢需要消耗大量的电能,能量转换效率较低、成本较高,因此其应用受到很大限制。利用 SOEC 高温下电解水蒸气制氢与常规水电解相比,具有更高效、环境友好等优点,可以与各种清洁能源结合用于氢气、氧气和其他能源载体的制备。

首先,从热力学角度分析一下水电解所需能量随温度的变化。SOEC 电解的能量来源由电能和热能两部分构成即:

$$H = G + T S \quad (3)$$

其中 H 为反应的焓变, G 为反应的吉布斯自由能变化, T 为电解温度, S 为反应的熵变。

由基尔霍夫公式 (Kirchhoff):

$$\left(\frac{\partial_r H_m}{\partial T} \right)_p = r C_{p,m} \quad (4)$$

可由下式求出不同温度下水分解反应需要的焓变:

$$H = - H_f(\text{H}_2\text{O,g}) \quad (5)$$

$$H_f(\text{H}_2\text{O,g}) = \int_1 \left[C_{p,\text{H}_2} + \frac{1}{2} C_{p,\text{O}_2} \right] dT + H_{298.15}^0 + \int_2 C_{p,\text{H}_2\text{O,l}} dT + \int_3 C_{p,\text{H}_2\text{O,g}} dT \quad (6)$$

$$S = S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T C_p / T dT \quad (7)$$

$$G = H - T S \quad (8)$$

$$E_{\text{Nernst}} = - G / nF \quad (9)$$

其中, C_p 为不同组分的摩尔等压热容, E_{Nernst} 为不同

温度下电解水的理论电压,其中 n 为 1mol H_2O 电解时参与电极反应的电子的数量, F 为法拉第常数,将相关热力学数据带入以上公式可得到图 5。从图上可以看出电解需要的 G 随着温度的升高而降低;在 100 时 G 在整个所需能量 H 中的比重约为 93%,而温度升高到 1 000 时只有约 72%。随着 G 的降低,水的理论分解电压也随温度的升高而降低,即高温下 (600—1 000) 电解水可以降低制氢过程中电能的消耗,增加热能的比例。从热力学角度,高温电解相对低温电解具有更高的能量转化效率优势。目前的低温电解方式如碱性电解和聚合物电解,由于其电解质为液态和聚合物,其工作温度一般在 100 左右,而采用固体氧化物电解质完全可满足高温操作的要求。

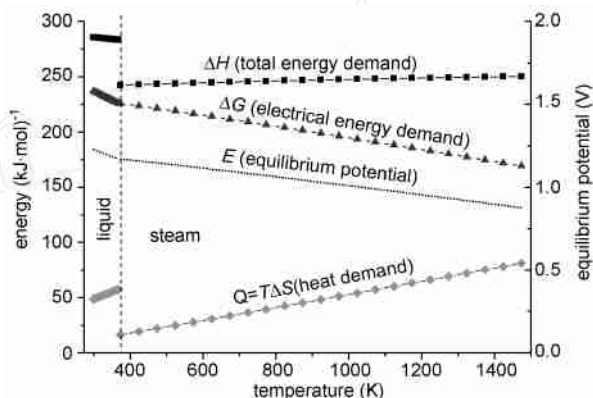


图 5 高温水蒸气电解能量需求图

Fig. 5 Energy required for high temperature steam electrolysis

从动力学的角度,高的操作温度可以加快电极反应速率,使阴极和阳极的过电位显著降低,有效地减少了电解过程的能量损失。SOEC 采用氧离子导体材料作为电解质,其离子电导率随着温度的升高而增加,进一步降低了其欧姆损失。目前实验室 SOEC 电解制氢的电解效率一般可以接近 100%。而当前发展的聚合物膜电解的电解效率一般为 80%—85%,碱性电解效率更低^[9]。因此,从热力学和动力学的角度考虑,高温电解水制氢可以得到更高的能量转化效率。SOEC 主要由陶瓷材料组成,不需要贵金属,材料成本较低,也不存在常规碱性电解的腐蚀问题。陶瓷材料机械强度较好,如果在较高压力下运行,可以进一步提高制氢效率。此外,根据不同的热能来源,高温电解水蒸气制氢的规模和工作温度可以灵活调整。

虽然理论上 SOEC 具有更高的效率,但相对于碱性电解和聚合物电解方法,SOEC 电解制氢的研究

尚未成熟,要实现商业化的高效 SOEC 制氢还有许多问题需要解决。

1.4 SOEC 制氢效率评价

电解过程本质上是将一次能源转化为能源载体的过程,因此在评价总效率时应该把所有用于电解的一次能源考虑进去。在电解水制氢过程中,所用的一次能源的热量可以用下面公式表示:

$$Q_{\text{overall}} = Q_h + Q_e \quad (10)$$

Q_{overall} 为电解制氢的总能量,包括两部分:直接用于电解的热能 Q_h 和用于发电的热能 Q_e 。若不考虑电解过程中热和电的损耗,则制氢的理论总效率为(定义为得到的氢的能量含量与制氢所用的能量之比):

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{H}{Q_h + Q_e} \quad (11)$$

假设发电效率为 η_e ,则上式变为:

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{H}{Q_h + \frac{G}{\eta_e}} \quad (12)$$

由式 8 可知, $Q_h = T \Delta S = H - G$,代入上式:

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{1}{1 + \frac{G}{H} \left(\frac{1}{\eta_e} - 1 \right)} \quad (13)$$

由上式结合图 5 可以看出,温度升高降低了制氢总能量的电能消耗,从而提高了电解过程总的能量转化效率。当然,发电效率对制氢效率的影响也很大,采用价格低廉的电能可以进一步降低 SOEC 制氢成本。

在实际 SOEC 制氢过程中,SOEC 加热电解池及其他组件、工作气体预热等需要耗费一部分热能,为 Q_{heating} ;由于热交换损失、电极极化、设备散热等原因也会存在热量的损失,记为 Q_{loss} ;同时 SOEC 电解过程产生的余热也可以再循环利用,记为 Q_{recup} 。则实际用于制氢的热能可以表示为:

$$Q = Q_h + Q_{\text{heating}} + Q_{\text{loss}} - Q_{\text{recup}} \quad (14)$$

此外,用于电解的直流电一般需要由交流电来转化,其效率一般为 95% 左右,记为 $\eta_{\text{AC/DC}}$;电解效率可记为 η_{ele} 。则实际的制氢效率 η_{H} 可表示为:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{H}{Q + \frac{G}{\eta_{\text{ele}} / \eta_{\text{AC/DC}} / \eta_e}} \quad (15)$$

Shin 等^[10]对高温水蒸气电解效率的影响因素进行了评估,认为对 SOEC 电解制氢总效率影响最大的是发电效率和电解效率,其次为热利用率。SOEC 利用高温气冷堆提供的热能和电能,采用合理

的废热利用技术(假设回收率为 90%),总的制氢效率可以达到 46%。关于热量利用主要涉及到一系列工程问题,如系统的设计和集成,制氢系统和高温热源的耦合,废热的循环利用等。

对于实验室规模的 SOEC 研究来说,更重要的是电解池本身的效率。电解过程需要的最小电功等于反应的 G 变化,即:

$$W_{\text{min}} = -G \quad (16)$$

设理想的电解电压为 E_r ,则

$$G = -nFE_r \quad (17)$$

$$E_r = -\frac{G}{nF} \quad (18)$$

在平衡状态下:

$$E_r = -\frac{G}{2F} = E_0 - RT \ln \left[\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2} y_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \left(\frac{P}{P_{\text{std}}} \right)^{-1/2} \right] \quad (19)$$

E_0 为电解池的开路电压,由下式给出:

$$E_0 = -\frac{G_0}{2F} \quad (20)$$

实际的电解过程是偏离平衡状态的,设 $\eta = |E - E_r|$ 代表电解过程的极化损失,则实际最小电解电压可表示为:

$$E = E_0 - RT \ln \left[\left(\frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2} y_{\text{O}_2}^{1/2}} \right) \left(\frac{P}{P_{\text{std}}} \right)^{-1/2} \right] - (\eta_{\text{c}} + \eta_{\text{c}'} + \eta_{\text{ohm}}) \quad (21)$$

其中 η_{c} 、 $\eta_{\text{c}'}$ 、 η_{ohm} 分别为电极的电化学极化损失、浓差极化损失和欧姆极化损失。

电压效率 η_v 可以提供单体电解池的热力学和电极动力学信息,用下式表示:

$$\eta_v = \frac{|E_r|}{|E|} \quad (22)$$

电流效率 η_i 也是一个很重要的评价指标,它可以反映 H_2O 的有效转化效率。电解前后 H_2O 的消耗量可以利用露点仪检测,计算出的实际产氢速率与理论值之比即为电解池的电流效率,SOEC 高温电解的电流效率可接近 100%^[11]:

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{I}{2F} \quad (23)$$

$$\eta_i = \frac{I}{I_F} = \frac{V_{\text{H}_2,\text{real}}}{V_{\text{H}_2,\text{ideal}}} \quad (24)$$

V_{H_2} 、 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 SOEC 的摩尔产氢速率和水蒸气消耗速率, $V_{\text{H}_2,\text{ideal}}$ 、 $V_{\text{H}_2,\text{real}}$ 为理论产氢速率和实际产氢速率。

目前不同 SOEC 体系电解效率评价用得较多的是能量效率,也称为能量转换因子^[12]。可以用单位时间产氢的焓值与电解消耗的电功率之比来表示,记为 η_{el} :

$$\eta_{el} = \frac{HHV \cdot HRP/22.4}{IE} \quad (25)$$

I 、 E 分别为电解池的工作电流和电压, $HHV = 285.8 \text{ kJ/mol}$, 为氢的摩尔燃烧焓; HRP (hydrogen production rate) 为标准产氢速率, 单位 NL/h 。因为 SOEC 制氢的能量来源除了电能还有热能, η_{el} 的值可以大于 100%。

2 SOEC 制氢系统关键材料与技术

一个单元固体氧化物电解池的核心组成部分包括:电解质、阳极、阴极。这 3 部分的材料构成直接影响到电解池性能。对于平板式 SOEC 一般需要密封材料,若将多个单片电解池组成电堆还需要连接体材料等。此外,保证 SOEC 的正常运行还需要一个与电解池相匹配的台架,主要包括气路系统、热交换系统、测试系统、控制系统和其它相关设备。

由于 SOEC 可以看作是 SOFC 的逆运行,因此其材料可以从已经发展比较成熟的 SOFC 电极材料中选择。SOEC 对其组成材料的一般要求与 SOFC 相似^[13]:在燃料电池或电解池工作条件下具有较好的热稳定性和化学稳定性,并且应该和其他组件兼容;相态和晶体结构稳定;不同组件间的热膨胀系数匹配;对于结构组件如电解质和电极,应该具有一定的强度和抗热冲击能力;易于加工、成本尽可能低等。

尽管 SOFC 在许多方面可供 SOEC 借鉴,但是两者研究的侧重点仍存在区别:

(1) 由于工作环境和模式的改变,SOEC 较 SOFC 对材料有些特殊要求。对于氢电极,由于 SOEC 的进气中 H_2O 的含量远高于 SOFC,高温高湿环境对于材料稳定性提出了更高的要求。常用的 Ni/YSZ 电解材料在高温高湿下 Ni 更容易被氧化生成钝化层而失去活性,其性能衰减机理和微观结构调控需要进一步研究。对于氧电极,常规材料在电解模式下发生严重的阳极极化,氧电极的极化能量损失远高于氢电极和电解质^[14],因此有必要开发新材料以降低极化损失,并且 O_2 的析出反应电极过程机理也需要进一步研究。相对于电极材料,电解和电池模式对电解质材料的影响较小,主要研究方向着重于电解质的薄膜化技术。此外,在高温高湿恶劣环境下

现有的陶瓷密封材料的寿命也会降低,需要进一步研究和改进。

(2) SOEC 制氢系统较 SOFC 更为复杂。例如,在高温电解制氢回路中的 H_2O 容易冷凝,其传输、控制和测量需要专门的设备,并需要设置多个监测点在线随时控制和调整温度、压力、湿度、气体流量、电流和电压等多个参数。SOEC 电解制氢体系不断产生高温的 H_2 和 O_2 ,需要冷却和热交换装置以保证热能的有效利用。此外,大量的 H_2 产生对 SOEC 制氢装置的气密性要求更高。

由于 SOEC 电解制氢技术的发展尚不成熟,关于制氢系统的设计和控制技术还处于起步阶段,因此目前报道得较多的是关键材料的发展。以下主要介绍 SOEC 各部分材料的研究概况。

2.1 阴极材料

SOEC 阴极的反应是水蒸气分解产生 H_2 ,又称为氢电极。其主要作用为水蒸气分解反应提供场所,为电子、离子传输提供通道。因此,除了满足 SOEC 一般材料的要求外,阴极材料还应该满足以下要求:(1)在高温高湿条件下结构和组成稳定,这一点也是 SOEC 与 SOFC 在氢电极材料要求上的最大不同之处。(2)必须具有良好的电子电导和较高的氧离子电导率以保证电子及氧离子的传输,同时对水蒸气的分解反应具有较好的催化活性。(3)应该具有较高的孔隙率,多孔结构可以保证电解所需水蒸气的供应及产物的输出,同时提供电子从电解质/阴极界面到连接体材料的传输路径。此外,如果 SOEC 应用于电解 CO_2 或者 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合气,阴极材料还应该具有较好的防积炭能力。

常用作 SOEC 的阴极材料主要有金属、金属陶瓷、混合电导氧化物。可用作 SOEC 的金属材料有 Ni、Pt、Co、Ti 等^[15],由于存在和电解质材料匹配性较差、易挥发、价格昂贵等缺点,一般很少采用。Ni/YSZ 多孔金属陶瓷是目前高温 SOEC 首选的阴极材料^[16]。Ni 不但是重整催化反应和氢电化学氧化反应的良好催化剂,而且 Ni 的成本相对 Co、Pt、Pd 等较低,具有经济性。YSZ 作为 Ni 的基质,Ni 和 YSZ 在很宽的温度范围里并不互相融合或相互作用,经过处理后形成很好的微观结构可以使材料在较长时间保持稳定。同时,调整适合的 Ni 掺杂比可使其热膨胀系数与相邻的电解质层相近。更重要的是良好的阴极微观结构和材料组成可以获得较低 Ni/YSZ 界面的内部电阻,提高其对界面反应的电化

学活性。超过 30% 的孔隙率(体积比)有利于反应物和产物气体的传输^[14]。此外,YSZ 构架还可以抑制反应过程中 Ni 颗粒的长大,同时也使阴极具有了良好的电子传导能力。

由于 SOEC 进气中 H₂O 含量远大于 SOFC,因此 Ni-YSZ 用作 SOEC 阴极会存在一些问题。Accorsi 等^[17]利用 (In₂O₃)_{0.96}(SnO₂)_{0.04}/YSZ/Ni-YSZ 固体氧化物电解池进行制氢试验时发现,在 900 °C 下,电解池经过 1 000h 运行,阳极材料没要明显改变,而阴极 Ni-YSZ 层发现裂纹并有 Ni 的蒸发。Hauch 等^[18]研究了高湿条件(98% H₂O, 2% H₂)对氢电极性能的影响。研究发现,氢电极性能下降主要是由于 Ni 高温高湿条件下的团聚造成的。相同材料的电池在燃料电池工作模式下(98% H₂, 2% H₂O)运行 1 000h 氢电极仍保持稳定。此外, Jensen 等^[19]采用 LSM/YSZ/Ni-YSZ 电解池在 750 °C 条件下进行制氢实验时发现,在电解工作模式下,氢电极会发生“钝化”现象,建议在电解池运行前用阳极电流对 Ni-YSZ 电极进行活化。Høgh^[20]对电解模式下 Ni-YSZ 电极的动力学进行了深入研究,发现电极性能的衰减主要来自电极材料中杂质的影响。材料中的微量杂质(S、Si、Na 等)可以在 Ni 颗粒表面、Ni/YSZ 界面、电极/电解质三相界面(TPB)生成钝化层(图 6),减少了电极反应的活性区域,从而降低氢电极性能。其中 Si 等杂质主要来自于电解质材料,而硫的来源还不能确定。

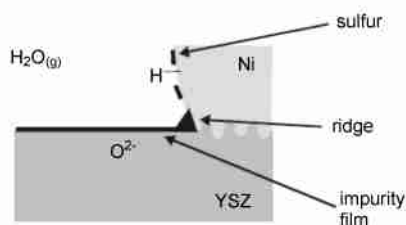


图 6 杂质对 Ni-YSZ 电极的影响^[20]

Fig. 6 Influence of impurities on the Ni-YSZ electrode^[20]

Ni 也可以与其他电解质材料构成金属陶瓷材料,如 SDC(Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9})、GDC(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})等。Osada 等^[21,22]以自制的 Ni-SDC 为氢电极,分别以 YSZ/SrCeSZ 为电解质,LSO(SDC 为过渡层)作为阳极组成电解池,在 900 °C、0.5 A/cm² 条件下进行了一系列实验,得到电解池开路电压 1.13V。

2.2 阳极材料

SOEC 阳极是氧气产生的场所,也可以称为氧电极。除了在高温氧化条件下的稳定性以及与电解质材料的良好相容性外,SOEC 氧电极材料还要求具有

高的电子、离子电导率以及氧离子表面交换系数,具有多孔结构以利于 O₂ 的流通。目前最常用的氧电极材料是 20 世纪 70 年代后期开发的含有稀土元素钙钛矿结构(ABO₃)氧化物材料,其代表是掺杂锰酸镧(LaMnO₃)。其他研究的氧电极材料还有 LSC(La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃)、LSCF(La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x})、LSF(La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃)、SSC(Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x})、BSCF(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x})等^[23,24]。在 SOEC 3 个核心组成中,氧电极的能量损失占的比例最大,约为电解质和氢电极的两倍^[14]。氧电极材料是目前 SOFC 中材料研究中的一个热点领域,但对于氧电极材料在 SOEC 中的应用文献报道却很少。Wang 等^[25]研究了 LSM-YSZ、LSF-YSZ、LSC-YSZ 分别作为 SOEC 阳极和 SOFC 阴极的电化学性能。研究发现 3 种电极材料的性能在电池和电解模式下基本一致。阳极氧分压的降低会影响 LSCo-YSZ 阳极的性能,LSM 在 SOEC 中性能的降低可能是由于在电池模式下,阴极极化会起到活化 LSM 电极的作用,而在电解模式下这一条件已经不存在。

2.3 电解质

相对于氢电极和氧电极,电解模式和电池模式的改变对固体氧化物电解质的影响不大。SOEC 电解质材料大多采用氧离子导体,最常用的是 YSZ。其他常用的电解质材料还有 SrCeSZ、SDC、GDC 等。高温下一般采用 ZrO₂ 基电解质,CeO₂ 基电解质则用于中低温。对于 ZrO₂ 基电解质,掺杂 SrCeO₃ 后具有较 YSZ 更高的电导率和较好的力学性能,值得我们进一步的研究^[26]。此外,SrCeO₃-YSZ 和 Al₂O₃ 复合体系的研究也很受关注^[27]。稀土或碱土金属掺杂的 CeO₂ 基电解质材料是另一类研究较多的电解质材料。但是该类材料在高温条件下会产生电子电导,适用的温度范围一般在 800 °C 以下,可以应用于中低温 SOEC。其他的电解质材料还有 Bi₂O₃、LaGaO₃ 基材料^[28],但由于在高温下稳定性较差,离实际应用还有较大距离。相对于电极材料,电解质的电导率一般较高,因此电解质薄膜化以降低电池的欧姆损耗一直是人们关注的研究热点^[29]。

除了氧离子电解质,氢离子或共离子(co-ionic)传导材料也可用作 SOEC 的电解质。Zhu 等^[30]采用以 SDC-碳酸盐复合材料为电解质,Pt 作为电极,对 O²⁻ 传导模式和 H⁺ 传导模式下电解池的性能进行了研究,发现两种模式下电解池都具有较好的性能,显示出该材料体系作为电解质在 SOEC 中的良好应

用前景。Anatoly 等^[31]也对共离子传导的电解质材料在 SOEC 中应用作了模型分析,结果表明相对于基于离子传导电解质的 SOEC,采用共离子传导电解质 SOEC 可以提高单位体积电解池的效率,具有很好的发展前景。

2.4 SOEC 其他组成材料

在 SOEC 中,连接体(interconnect)材料又称为双极板(bipolar),主要有两种作用:一是在电池单元间起连接和导电作用;二是将阴极侧的被电解气体、燃料气体与阳极侧的氧化气体隔离开。目前使用的连接体材料主要有两类:LaCrO₃ 基陶瓷材料和高合金材料^[32]。管式结构的 SOEC 不需要彼此封接,平板式结构的则需要可靠的密封连接。平板式 SOEC 密封材料的研究主要集中在硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐为基础的玻璃体系,云母玻璃密封体系,玻璃-陶瓷复合密封体系,陶瓷复合密封材料。此外,还有借助外力的压力密封、耐高温金属密封和自适应密封等^[33]。与 SOFC 相比,在 SOEC 进气中水蒸气的含量很大,选择密封材料时还需要特别注意高温高湿环境的影响^[34]。

3 SOEC 性能影响因素

影响 SOEC 性能的因素很多,电解池材料本身对其性能影响最大。除此之外,不同的工艺条件如工作温度、进气组成、电解电压和电流密度等对其性能也有较大影响。

理论上,高的工作温度从热力学和动力学的角度都有利于 SOEC 电解反应的进行。但温度的选择必须考虑其他因素,如电解质材料、成本和热源等。SOEC 系统包含很多组成部分,高的工作温度对各部分材料在高温下的匹配性提出了更高的要求:热膨胀系数匹配、密封性能和高温下化学兼容性等。其次,SOEC 是一种能量转化装置,电解所需热量来自于一次能源,如核能、太阳能、风能、地热能等。各种热源提供的温度范围存在差别,因此需要根据实际情况选择适合特定工作温度范围及材料体系。

SOEC 用于高温水蒸气电解(HTES)时,进气一般是氢气和空气的混合气,得到的产物是纯氢和纯氧。进气中氢气的作用是防止 Ni-YSZ 阴极在高温高湿条件下被氧化。同时,进气中需要有足够高含量的水蒸气以保证电解的顺利进行,这也是 SOEC 与 SOFC 工作条件的主要差别。Accorsi 等^[17]研究发现,进气中水蒸气含量低于 20% 时电解很难正常进行。O'Brien 等^[35]利用直流电位扫描技术研究了进

气中水蒸气含量对 SOEC 单体电解池性能的影响,发现在高的电流密度下,进气中 H₂O 含量较低会造成氢电极水蒸气缺乏,SOEC 极化电阻也随之增大。之后,Herring 等^[36,37]在对 10 片单体 SOEC 组成的电堆进行研究时也发现了类似现象。但进气中 H₂O 含量过高也会带来一些问题,例如 Ni-YSZ 的长期稳定性等。

此外,由于 H₂O 的分解反应是吸热反应,电解池运行时其内部会产生温度梯度,影响电解池使用寿命^[38]。Herring 等^[36]在研究中也证实了这一点,他们发现当电解实际电压在开路电压和热平衡电压之间时,由于 H₂O 分解反应所需热量大于电流产生的欧姆热,因此堆的内部会存在冷却效应,产生温度梯度。在固定的进气组成和流量下,SOEC 电堆的温度分布还与热量的传导方式有关。

目前对于 SOEC 的研究文献报道相对较少,对 SOEC 性能影响因素的研究还有待进一步深入。各种因素之间存在相互影响和关联,需要找出针对不同体系的最优化工艺条件,以达到 SOEC 的最佳性能。

4 SOEC 研究现状

早在 1899 年,Nernst^[39]就发现 ZrO₂ 掺杂 Y₂O₃ (YSZ) 具有较高的氧离子迁移率和较低的激活能,此后该类材料被广泛应用于固体电解质燃料电池和化学传感器等领域。利用固体氧化物作为电解质电解水制氢的研究始于上世纪 60 年代末,Spacil 等^[40,41]采用 ZrO₂ 基电解质,对高温水蒸气电解的热力学和电化学过程进行了初步研究,并考察了电解池各部分组成材料、电解池结构和制备工艺等对电解性能的影响。Doenitz 等^[11,12,42]在 80 年代初利用管式 SOFC 进行了制氢试验,电解质组成为 Ni-YSZ | YSZ | LSM,由 10 个单元电解池组成的电解管 970 下最大产氢速率为 6.78 NL/h,在此基础上制成了一个含 1 000 个 SOEC 单体的电堆,其最大产氢速率可以达到 0.6 Nm³/h。但电解池长期运行的稳定性及热循环性能未见报道。西屋电气公司^[43]在 80 年代中期进行了 SOEC 的试验和研究,其管式的电解池在 1 000 下最大产氢速率可达到 17.6 NL/h。日本原子能研究所的 Hino 等^[44]于 90 年代末开始了 HTE 的研究。他们采用了管式和平板式两种固体氧化物电解池:其中管式电解池 950 下最大产氢密度为 44 Ncm³/cm²h;平板式电解池 850 下最大产氢

密度为 $38 \text{ Ncm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

虽然 SOEC 的研究自上世纪 60 年代末就已经开始,但直到近年来才重新受到重视和关注。2004 年,美国爱达荷州工程与环境国家实验室 (INEL) 和 Ceramtec 公司的科研人员制成了单体电解池,并利用自制的测试系统对其电解性能进行了测试。根据他们模拟第四代反应堆提供的高温进行的试验,制氢的效率可以达到约 45%—52%^[45] (制氢效率被定义成得到的氢的能量含量与制氢所用的能量之比)。他们随后制得了包括 10 个单体固体氧化物电解池的高温电解堆,电解质为 ScSZ, Ni-YSZ 为氢电极, LSM 为氧电极,采用电解质支撑结构,每个单体电解池的活性表面积为 64 cm^2 ,产氢能力超过 90 NL/h ^[36]。同时,他们进行了 25 个单体电解池组成的高温电堆的稳定性测试,经过 1 000h 运行,产氢速率可以维持在 160 NL/h 。目前他们正在研究功率为 300MW 的商业化高温电解制氢装置,以及制氢设备和高温热源的连接装置。2007 年初,他们又提出了共电解 (co-electrolysis, 也称为 syntrolysis) 的概念^[4],即 SOEC 可与核能、可再生能源或各种工艺热结合,既可用于电解水蒸气制氢,也可用于 CO_2 的减排和其他能源载体的制备,扩大了 SOEC 在能源和环保领域的应用前景。

2004 年底,欧盟第六框架协议计划项目 Hi2H2 (Highly Efficient, High Temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis) 正式启动^[46]。主要合作单位有:欧洲能源研究所 (European Institute for Energy Research, EIFER)、丹麦的 Risø 国家实验室、瑞士联邦材料测试研究实验室 (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, EMPA) 和德国太空中心 (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR)。Risø 国家实验室在其成熟的 SOFC 技术基础上,对其电堆在电解模式下的性能进行了研究,探讨了其在制氢、化学能量载体制备和二氧化碳减排等方面的应用前景^[47]。他们研究了相同材料组成的电堆在电解和电池模式下的稳定性^[48],实验分别在 750 和 950 条件下进行。研究发现同样的电堆在电解模式下的极化电阻要高于电池模式。在恒定电流电解时,最初 100h 电堆内部电阻随着时间增加得较快,随后电解电压变得比较稳定且平稳下降。另外,研究还发现在电解模式下电解池会发生钝化现象,降低了 SOEC 的性能。

Risø 国家实验室也对 SOEC 的产氢成本进行了预测^[46]。该研究假定电价为 $3.6 \text{ \$/G}$,当 SOEC 运

行温度在 750、850 和 1 000 时,其产氢成本分别为: $8.9 \text{ \$/G}$ 、 $6.0 \text{ \$/G}$ 和 $4.8 \text{ \$/G}$ 。Mansilla 等^[49]利用遗传算法对以高温气冷堆 (HTR) 为热源高温电解水蒸气制氢中的热交换成本作了评估,研究认为对于不同的热源,用于高温电解的成本也存在差异。高温电解以 HTR 为热源的供热成本要比地热高 10% 左右。

由清华大学核能与新能源技术研究院发展的高温气冷试验堆 (HTR-10),被广泛认为是具有第四代特征的先进堆型和最有希望用于制氢的核能系统^[50,51]。将高温固体氧化物电解制氢技术与先进的核反应堆耦合,可以开拓核能新的应用领域,实现核能与氢能的和谐发展。清华大学核能与新能源技术研究院从 2005 年开始了利用固体氧化物电解池进行高温水蒸气电解制氢的研究,目前已经初步完成了单体 SOEC 制氢测试平台和高温下材料电化学评价系统研制。制氢测试台架如图 7 所示。

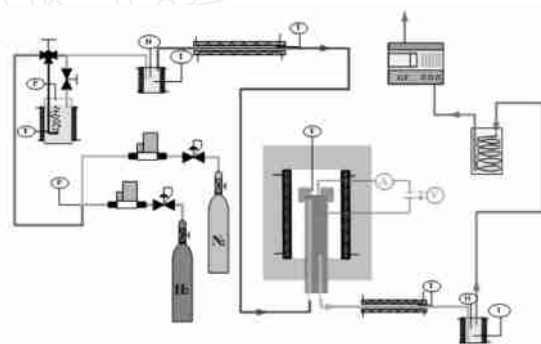


图 7 SOEC 制氢测试系统示意图

Fig. 7 Schematic of SOEC testing apparatus

5 SOEC 的应用与展望

固体氧化物电解池在高温条件下操作,有望得到比常规电解方法更高的能源转化效率,而且产生的污染很小。SOEC 的能量来源可以是核能、各种可再生能源或其他高温热源,具有广阔的应用前景。

核能是清洁的一次能源,相对其他新的清洁能源,核能的发展较为成熟,已经进入商业运营阶段。目前发展的第四代核能系统可以同时为 SOEC 提供高温工艺热和电能,为氢气的大规模制备提供了新的可能。Utgikar 等^[52]对结合了先进核能的高温电解水蒸气制氢过程进行了生命周期评价 (LCA) 研究,结果表明 HTE 制氢对环境的不良影响远远低于天然气重整制氢,而与太阳能热分解水制氢相当。

再生能源因其可持续性、清洁、环保,是未来能源的发展方向。采用可再生能源如太阳能、风能、地

热能等作为 SOEC 的制氢能量来源具有很好的发展前景。例如,目前太阳制氢一般采用光电法,该方法能量效率过低,且存在很多难点。而利用太阳能聚集的热量作为高温热源应用于 SOEC 制氢,可望进一步提高太阳能的利用率^[53]。电价是影响 SOEC 电解成本的重要因素,目前发展的风能和太阳能发电技术受季节的影响波动性较大,富余的电能可以用于 SOEC 电解,有望进一步降低制氢成本。近来,丹麦 Risø 国家实验室的 Jensen 等^[54]结合该实验室 SOEC 电堆的相关性能参数,对利用风能和太阳能进行 SOEC 电解制氢和合成燃料的经济性进行了研究。研究表明,该方法产氢成本约 5 US\$/G,为常规碱性水电解的一半。Sigurvinsson 等^[55]分析了利用地热高温电解水蒸气制氢的可行性和经济性,认为即使在较低的输出温度下,SOEC 电解要比现有的常规电解技术更有竞争力。与核能相比,可再生能源目前发展和利用尚不太成熟,可以将其作为较小规模 SOEC 氢气制备的电能或者热能来源。

除了电解水蒸气制氢,SOEC 在其他领域也显示出了很好的应用前景。例如,利用 SOEC 协同电解 CO₂ 和 H₂O,可以制备合成气或者用于二氧化碳的减排装置。由于 SOEC 电解的阳极侧产物为纯氧,可用于外太空探测的生命保障系统^[56]。

目前 SOEC 的研究还处于起步阶段,能否实现商业化大规模生产还需要解决一系列的问题:

(1) 能量损失和成本问题 氧电极的极化,电解质的欧姆损失和连接体材料成本等;

(2) 电解池寿命 高温高湿条件下氢电极的性能衰减,密封材料的稳定性和电堆的热循环稳定性等;

(3) 高效热交换器开发 制氢系统的热管理,废热的利用;

(4) 氢安全性问题。

尽管存在上述问题,SOEC 已经显示了其在能源和环境领域广阔的发展前景,要想使这一技术尽快走向商业化,需要充分发挥各学科的优势联合进行攻关。

参 考 文 献

- [1] Barreto L, Makihira A, Riahi K. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2003, 28: 267—284
- [2] Virkar A V, Tao G. *Third International Workshop on Fuel Cells—WICaC*, 2006
- [3] Joel M F, Pham A Q, Aceves S M, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2003, 28: 483—490
- [4] Idaho National Laboratory. <http://www.inl.gov/featurestories/2007-03-22>
- [5] 衣宝廉(Yi B L). *燃料电池——原理 技术 应用(Fuel Cell: Principle, Technology and Application)*. 北京: 化学工业出版社(Beijing: Chemical Industry Press), 2004
- [6] Badwal S P S, Foger K. *Ceram. Int.*, 1996, 22: 257—265
- [7] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C. *J. Power Sources*, 2006, 163: 460—466
- [8] Carter J D, Myers D, Kumar R. *The 30th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites*, Cocoa Beach Florida. 2006
- [9] Yildiz B, Kazimi M S. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2006, 31: 77—92
- [10] Shin Y, Park W, Chang J, et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2007, 32: 1486—1491
- [11] Döenitz W, Schmidberger R. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 1982, 7: 321—330
- [12] Döenitz W, Dietrich G, Erdle E, et al, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 1988, 13: 283—287
- [13] 韩敏芳(Han M F), 彭苏萍(Peng S P). *固体氧化物燃料电池材料及制备(Solid Oxide Fuel Cell: Materials and Preparation)*. 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 2004
- [14] Nguyen Q M, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. New York: Elsevier, 1995
- [15] Hsiao Y C. *Characterization of Porous SOFC Electrodes*. Doctorial Dissertation, Illinois Institute of Technology, 1996
- [16] Setoguchi T, Okamoto K, Eguchi K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 10: 2875—2880
- [17] Accorsi R, Bergann E. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 12: 804—811
- [18] Hauch A, Jensen S H, Mørgensen M. *Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry*, Denmark, 2005. 203—208
- [19] Jensen S H, Hauch A, Mørgensen M. *Risø International Symposium on Materials Science: Solid State Electrochemistry*, Denmark, 2005. 247—252
- [20] Høgh J. *Influence of Impurities on the H₂/H₂O/Ni/YSZ Electrode*. Doctorial Dissertation, Technical University of Denmark, Denmark, 2005
- [21] Osada N, Uchida H, Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153: A816—A820
- [22] Uchida H, Osada N, Watanabe M. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, 7(12): A500—A502
- [23] Skinner S J. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2001, 3 (2): 113—121
- [24] Shao Z P, Haile S M. *Nature*, 2004, 431: 170—173
- [25] Wang W S, Huang Y Y, Jung S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153: A2066—A2070
- [26] Yamamoto O, Arati Y, Takeda Y, et al. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 137—142
- [27] Mizutani Y, Tamura M, Kawai M, et al. *Solid State Ionics*, 1994, 72: 271—275

- [28] Haile S M. *Acta Mater.* , 2003 , 51 : 5981 —6000
- [29] Will J , Mitterdorfer A , Kleinlogel C , et al. *Solid State Ionics* , 2000 , 131 : 79 —96
- [30] Zhu B , Ingvar A , Camilla A , et al. *Electrochem. Commun.* , 2006 , 8 : 495 —498
- [31] Demin A , Gorbova E , Tsiakaras P. J. *Power Sources* , 2007 , 171 (1) : 205 —211
- [32] Zhu W Z , Deevi S C. *Mater. Sci. Eng. A* , 2003 , 348 : 227 —243
- [33] 朱庆山 (Zhu Q S) , 彭练 (Peng L) , 黄文来 (Huang W L) 等. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)* , 2006 , 21 (2) : 284 —290
- [34] Lessing P A. J. *Mater. Sci.* , 2007 , 42 : 3465 —3476
- [35] O'Brien J E , Stoots C M , Herring J S , et al. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* , 2005 , 2 : 156 —163
- [36] Herring J S , O'Brien J E , Stoots C M , et al. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 2007 , 32 : 440 —450
- [37] O'Brien J E , Stoots C M , Herring J S , et al. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* , 2006 , 3 : 213 —219
- [38] Dutta S , Morehouse J H , Khan J A. *Int. J. Hydrogen Energy* , 1997 , 22 : 883 —895
- [39] Nernst W. *Z. Electrochem.* , 1899 , 6 : 41
- [40] Spacil H S , Tedmon C S Jr. *J. Electrochem. Soc.* , 1969 , 116 : 1618 —1626
- [41] Spacil H S , Tedmon C S Jr. *J. Electrochem. Soc.* , 1969 , 116 : 1627 —1633
- [42] Doenitz W , Eedle E. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 1985 , 10 : 291 —295
- [43] Maskalick N J. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 1986 , 11 : 563 —570
- [44] Hino R , Haga K , Aita H , et al. *Nucl. Eng. Des.* , 2004 , 233 : 363 —375
- [45] Herring J S , Lessing P , O'Brien J E , et al. *Second Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen* , 2003
- [46] Hi2H2 project. <http://www.hi2h2.com> 2007-06-58
- [47] Jensen S H , Mørgensen M. *19th World Energy Congress* , 2004
- [48] Hauch A , Jensen S H , Ramousse S , et al. *J. Electrochem. Soc.* , 2006 , 153 (9) : A1741 —A1747
- [49] Mansilla C , Sigurvinsson J , Bontemps A , et al. *Energy* , 2007 , 32 : 423 —430
- [50] A Technology Roadmap for Generation Nuclear Energy System. U S DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation International Forum , 2002
- [51] Forsberg C. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 2003 , 28 : 1073 —1081
- [52] Utgikar V , Thiesen T. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 2006 , 31 : 939 —944
- [53] Sigurvinsson J , Mansilla C , Lovera P , et al. *Int. Hydrogen Energ.* , 2007 , 32 : 1174 —1182
- [54] Jensen S H , Larsen P H , Mørgensen M. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 2007 , 32 : 3253 —3257
- [55] Sigurvinsson J , Mansilla C , Lovera P , et al. *Int. J. Hydrogen Energ.* , 2007 , 32 : 1174 —1182
- [56] Sridhar K R , Vaniman B T. *Solid State Ionics* , 1997 , 93 : 321 —328