

# 多孔陶瓷支撑型管式固体氧化物电解池性能研究

汪恒吉<sup>1</sup>, 陈文国<sup>1</sup>, 全周益<sup>1</sup>, 赵凯<sup>1\*</sup>, 孙毅飞<sup>2\*</sup>, 陈旻<sup>1</sup>, 奥坚科·弗拉基米尔<sup>1</sup>

1. 佛山科学技术学院材料科学与氢能学院, 广东 佛山 528000

2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 363102

## 摘要

固体氧化物电解池是一种新型能源转换技术, 能够实现间歇式能源到氢能的高效转化, 为能源的有效利用提供了新途径。本文针对固体氧化物电解池金属镍基阴极支撑体在电解过程中的局部氧化以及由此引发的电池结构稳定性问题, 提出了一种多孔氧化钇稳定的二氧化锆 (YSZ) 支撑型管式固体氧化物电解池, 其构型为多孔 YSZ 支撑体 /Ni-YSZ 燃料极电流收集层 /Ni-YSZ 燃料极电催化层 /YSZ /Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 双层电解质层以及 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3.8</sub> 空气电极, 研究了造孔剂 (聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA) 的含量对多孔 YSZ 支撑体的孔隙率、孔径分布和支撑体机械强度的影响, 考察了电解池在 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 气氛中的电化学电解性能。研究表明, 当 PMMA 含量为 25 wt.% 时, 电解池具有最优的综合力学性能和电解催化活性, 在 750 °C 的工作温度下, 电解池的产氢气速率为 3 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, 电解池在 10 次升降温热循环过程中电解性能衰减为 ~5%, 表现出优良的电解稳定性。本研究结果验证了多孔 YSZ 支撑型管式电解池的应用可行性。

关键词: 固体氧化物电解池; 多孔陶瓷支撑体; 管式电解池; 电化学电解

## 1. 引言

固体氧化物电解池 (solid oxide electrolysis cell, SOEC) 是一种高效、清洁的能源转化技术, 可以利用从可再生能源 (如太阳能、风能和地热能等) 获得的电能电解水制氢, 实现间歇式能源到化学能 (氢能) 的高效转化 [1]。SOEC 采用功能陶瓷材料为电池组元, 运行温度为 500~750 °C, 属于中高温电解池。与传统碱性或质子交换膜等低温电解技术相比 (电解温度 ~100 °C), 采用 SOEC 高温电解池可以将电解效率由 80% 提高至 ~100%, 为能源的有效利用提供了新途径 [2, 3]。

当前, SOEC 的构型设计借鉴了传统固体氧化物燃料电池的结构, 采用金属镍-氧化钇稳定的二氧化锆 (Ni-YSZ) 金属-陶瓷型复合电极为电池支撑体。这一设计利用了金属 Ni 的高温催化性能和 YSZ 的氧离子传导性能, 促进水蒸气在高温条件

下的电化学电解过程 [3, 4]。然而, 对于 Ni-YSZ 支撑体而言, 金属 Ni 基支撑体在高温、高水蒸汽分压条件下易被氧化为 NiO, 引发支撑体体积膨胀; 另一方面, 金属 Ni 基支撑体在升降温过程中的膨胀和收缩将诱发电池内部应力, 导致电池支撑体以及其它功能层开裂, 使电解池失效 [5, 6]。针对这一问题, 有研究者提出采用不含金属 Ni 的钙钛矿和双钙钛矿阴极材料取代传统金属 Ni 基阴极, 以提高阴极在高温电解过程中的结构稳定性。前期研究表明, 钙钛矿和双钙钛矿结构材料在 SOEC 的运行工况下具有优良的电化学稳定性和结构稳定性, 然而, 其电解催化活性和电解效率远不及传统金属 Ni 基阴极 [3, 7, 8]。因此, 这方面的研究尚未取得令人满意的进展。

另一方面, 新型 SOEC 电解池的结构设计也引起了国内外研究者的广泛关注。电解池构型模拟计算研究结果表明, Ni-YSZ 燃料极在电解池运

收稿日期: 2022-04-13; 修订日期: 2022-05-14; 录用日期: 2022-05-17; 网络出版日期: 2022-05-18

\* 通讯作者, 赵凯, Tel: (86-757)82700525, E-mail: zhaokai01@qq.com

\* 通讯作者, 孙毅飞, Tel: (86)13599521549, E-mail: yfsun@xmu.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 22005051, No. 51872047)、广东省基础与应用基础研究基金 (No. 2022A1515012001, No. 2019A1515110237)、广东省普通高校科研项目 (No. 2019KQNCX166, No. 2019KZDXM039) 及佛山市高校教师特色创新研究项目 (No. 2020XCC09) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2204131>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

行过程中产生的内应力与其厚度具有指数相关性, 将 Ni-YSZ 燃料极的厚度由毫米级降低至微米级可以明显缓解电极中由金属 Ni 基组元导致的内应力, 提高电池结构稳定性 [9, 10]。基于该项理论研究, 本文设计了一种多孔 YSZ 支撑型管式固体氧化物电解池, 其构型为多孔 YSZ 支撑体 /Ni-YSZ 燃料极电流收集层 /Ni-YSZ 燃料极电化学功能层 /YSZ /Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 双层电解质层 /La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  空气电极。由于 YSZ 在较宽的氧分压范围内具有优良的结构稳定性, 在 SOEC 工作温度范围内具有较低的热膨胀系数, 采用多孔 YSZ 为电解池支撑体极有希望提高电解池的结构稳定性 [11]。

本文采用挤出成型工艺制备了多孔 YSZ 管式电池支撑体, 采用浸渍提拉法在多孔 YSZ 支撑体外表面依次制备了燃料极、电解质层和空气电极, 研究了造孔剂 (聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA) 的含量对多孔 YSZ 支撑体的孔隙率、孔径分布和支撑体机械强度的影响, 考察了电解池在 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 气氛中的电化学电解性能以及电池运行稳定性。

## 2. 实验

### 2.1. 多孔 YSZ 支撑体的制备

采用机械球磨法混合 YSZ (TZ-8Y, TOSOH 公司) 粉体和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 造孔剂 (5 wt.%~30 wt.%) 粉体, 采用挤出成型工艺制备陶瓷管坯体, 将陶瓷管坯体在 1000 °C 空气气氛下煅烧 3 h 得到多孔 YSZ 基体 [12]。

### 2.2. 电解池的制备

采用浸渍提拉法在多孔 YSZ 基体表面依次制备 NiO-YSZ 燃料极电流收集层、NiO-YSZ 燃料极电化学催化层、YSZ/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 双层电解质层以及 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  空气电极。

首先, 将 12.8 wt.% NiO、3.2 wt.% YSZ、1.8 wt.% PMMA 与 82.2 wt.% 有机浆料 A 混合制备燃料极电流收集层浆料, 其中有机浆料 A 的组成为 0.5 wt.% 三乙醇胺、1.0 wt.% 聚乙二醇、1.0 wt.% 邻苯二甲酸二丁酯、1.5 wt.% 聚乙烯醇缩丁醛、48 wt.% 乙醇、48 wt.% 丁酮。采用浸渍提拉法将电极浆料涂覆在多孔 YSZ 外表面, 在 600 °C 空气气氛下煅烧 1 h, 循环浸渍提拉 2 次, 获得具有合适厚度的燃料极电流收集层 [13]。

将 45 wt.% NiO、45 wt.% YSZ、10 wt.% PMMA 混合粉体与有机浆料 A 混合制备燃料极电

化学催化层浆料。采用浸渍提拉法在燃料极电流收集层表面制备燃料极电化学催化层, 在 1000 °C 空气气氛下煅烧 3 h 制备燃料电极 [13]。

接着, 将 17 wt.% YSZ 粉体与 83 wt.% 有机浆料 B 混合制备 YSZ 电解质浆料, 其中有机浆料 B 的组成为 40 wt.% 松油醇、30 wt.% 乙醇和 30 wt.% B73210 粘接剂 (Ferro 公司)。采用浸渍提拉法将 YSZ 电解质涂覆于燃料极电化学催化层表面。采用同样的浸渍提拉工艺制备 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质层, 得到双层电解质结构, 接着在 1400 °C 空气气氛中煅烧 4 h 获得外径为 4.0 mm 内径为 2.3 mm 的 SOEC 半电池 [13]。

最后采用喷涂法在 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质层表面制备 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  空气电极。将 14 wt.% La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  粉体 (Fuel Cell Materials 公司) 与 86 wt.% 有机浆料 C 混合, 其中有机浆料 C 的组成为 1 wt.% 乙基纤维素和 99 wt.% 乙醇。采用喷笔将电极浆料喷涂于 Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 电解质层表面, 在 1000 °C 空气气氛中煅烧 2 h 获得 SOEC 单电池。

### 2.3. 样品的表征

本文采用阿基米德法研究多孔 YSZ 支撑体的孔隙率 [14], 采用 Testometric 万能试验机研究管式电解池的断裂强度, 其中样品的外径为 4.0 mm, 内径为 2.3 mm, 长度为 70 mm, 两支柱间的距离为 50 mm, 压头的移动速度为 0.5 mm·min<sup>-1</sup>, 采用 JSM-7800F 扫描电子显微镜研究电解池的显微结构。如图 1 所示, 本研究采用银网和银丝为空气极电流收集体, 采用镍网和镍丝为燃料极电流收集体, 采用 Metrohm Autolab 电化学工作站、GC-9790 气相色谱仪 (热导检测器、5A 分子筛) 研究电解池的电解性能。

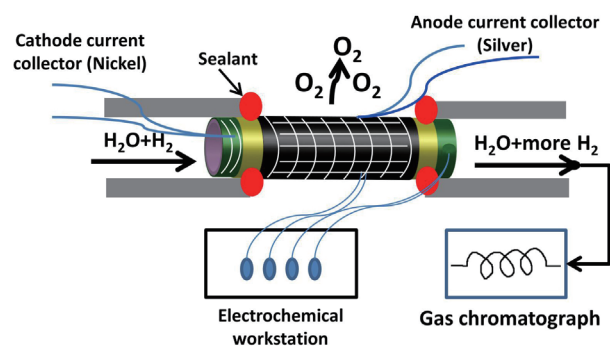


图 1 固体氧化物电解池测试装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for the solid oxide electrolysis cell

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 电解池结构研究

图 2 (a) 为采用 25 wt.% 的 PMMA 造孔剂制备的多孔 YSZ 支撑体显微结构照片。采用 PMMA 微球造孔剂可以制备出具有圆孔特征的多孔 YSZ 陶瓷支撑体。数字图像分析结果表明 [15, 16] (如图 2 (b) 所示), 多孔 YSZ 支撑体的孔径分布具有高斯分布特征, 其孔径范围为 1.75~7.25  $\mu\text{m}$ , 平均孔径为 3.74  $\mu\text{m}$ 。

在新型多孔 YSZ 支撑型固体氧化物电池中, 多孔 YSZ 支撑体的孔隙率对燃料极气体的传输也起着至关重要的作用。图 3 为 YSZ 支撑体的孔隙率随造孔剂 PMMA 含量的变化关系。当 PMMA 的含量为 5 wt.% 时, YSZ 支撑体的孔隙率仅为 6.5%, 逐步提高造孔剂含量至 30 wt.% 时, YSZ 支撑体的孔隙率以近似线性递增的方式提高到 45%。当 PMMA 的含量为 25 wt.%~30 wt.% 时, 多孔 YSZ 支撑体的孔隙率可达 40%~45% 水平, 与传统 Ni-YSZ 支撑型电解池阴极的孔隙率指标相当, 符合固体氧化物电池的应用需求 [17]。

提高 YSZ 支撑体的孔隙率有利于促进气体在燃料极中的扩散, 加快燃料极中的电化学反应, 然而, 过高的孔隙率将降低电池支撑体的机械强度, 不利于电池电堆的组装。为此, 本文研究了多孔 YSZ 支撑体断裂强度随造孔剂 PMMA 含量的变化关系 (如图 3 所示), PMMA 含量为 5 wt.%~25 wt.% 时, YSZ 支撑体的机械强度随 PMMA 含量呈现出缓慢下降的趋势, 进一步提高 PMMA 含量至 30 wt.% 时, 其机械强度陡然降低

至 11.36 MPa。对于管式电池而言, 其机械强度应不低于 20 MPa [18], 结合多孔 YSZ 支撑体的孔隙率和机械强度随 PMMA 造孔剂含量的变化关系, 本文采用含量为 25 wt.% 的 PMMA 制备多孔 YSZ 管式电解池支撑体。

图 4 为多孔 YSZ 支撑型电解池的断面扫描电镜照片。电解池中 YSZ 支撑体、阴极电流收集层、阴极电化学催化层和阳极层均具有多孔结构, 位于阳极和阴极之间的电解质层具有致密的显微结构。数字图像分析研究结果表明, 阳极层、电解质层和阴极层的厚度分别为 40、10 和 50  $\mu\text{m}$ , 本文还采用 SEM/EDS 线分析方法研究了阴极中电流收集层 (20  $\mu\text{m}$ ) 和阴极电化学催化层 (30  $\mu\text{m}$ ) 的厚度 [12]。除本文新设计的多孔 YSZ 电池支撑体外, 电池其它电化功能层的厚度与传统固体氧化物电池基本一致 [13, 17]。

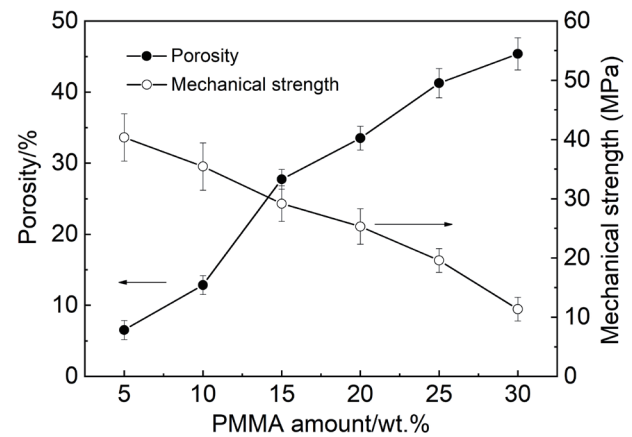


图 3 多孔 YSZ 支撑体孔隙率和断裂强度随造孔剂 PMMA 含量的变化关系

Fig. 3 Porosity and mechanical strength of the YSZ support as a function of PMMA amount

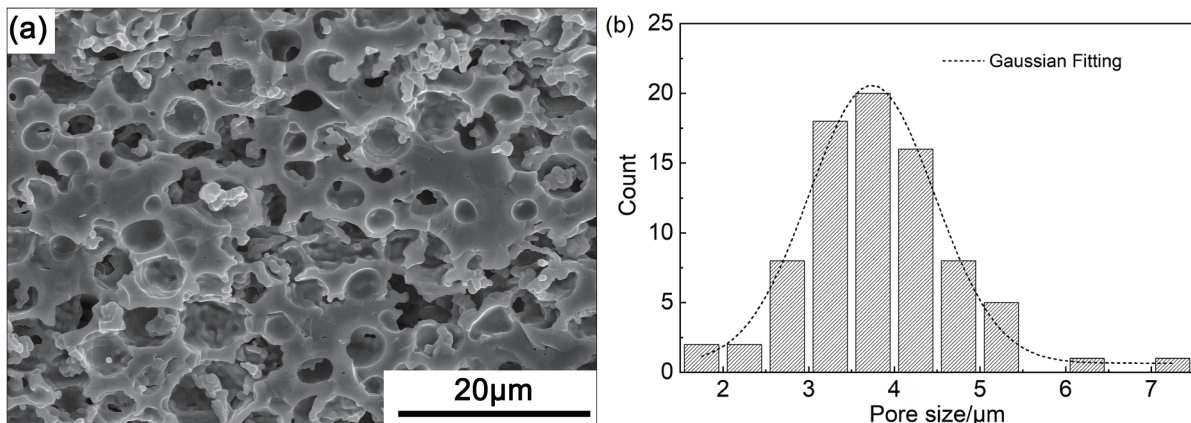


图 2 (a) 多孔 YSZ 支撑体的扫描电镜照片; (b) 多孔 YSZ 支撑体孔径分布  
Fig. 2 (a) SEM image of the porous YSZ support, and (b) pore size distribution in the YSZ support

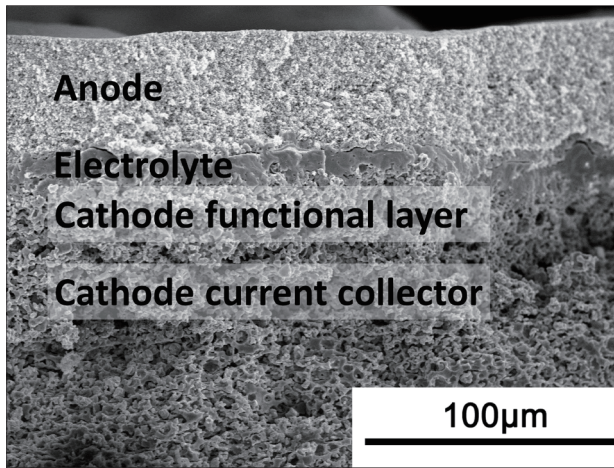


图4 多孔YSZ支撑型电解池扫描电镜照片  
Fig. 4 SEM image of the porous YSZ supported solid oxide electrolysis cell

### 3.2. 电解池电化学性能

图5 (a) 为电池在 750 °C、 $H_2$  (83 mol%) -  $H_2O$  (17 mol%) 气氛中电流电压关系曲线。电池的开路电压为 0.985 V，略低于由能斯特方程估算的理论值 (1.028 V)，但与文献报道的实验值 (0.987 V) 相符，表明本研究制备的电解池以及电池密封情况符合性能测试要求 [19, 20]。电解实验前，首先考察了固体氧化物电池在燃料电池模式下的电化学性能，电池的最大输出功率密度达到  $563 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，与相关文献报道值基本一致 [13]。接着，研究了电解池对燃料极  $H_2O$  蒸汽的电解性能。在低电解电流范围内 ( $0\text{--}500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )，电解电压随电解电流呈现线性增长趋势，电解池表现出欧姆极化特性，在  $450 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电流密度下，电池电解电压为 1.17 V。

当电解电流大于  $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时，电解电压随电流密度表现出指数变化关系，此时的电极极化受浓差极化过程控制。由于在电解池的燃料极中  $H_2O$  蒸汽含量较低，电池表现出明显的浓差极化特征 [21]。

同时，本文在开路电压下研究了电解池的电化学阻抗。图5 (b) 为电池阻抗谱的奈奎斯特图。在较高的测试温度下 ( $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ )，电化学阻抗谱的高频区域会表现出明显的感抗特性，这主要是由测试仪器和连接导线引起的感抗响应；在中低频区域，奈奎斯特图还表现出两段圆弧特征，表明电极反应过程包含若干个独立的子过程，因此，本论文采用  $LR_{\text{ohm}}(R_{\text{H}}Q_{\text{H}})(R_{\text{L}}Q_{\text{L}})$  等效电路模型对阻抗谱进行了拟合分析，其中  $L$  为电感元件，表示电化学阻抗谱中的感抗响应， $R_{\text{ohm}}$  为电阻元件，代表阻抗谱中的欧姆电阻， $(R_{\text{H}}Q_{\text{H}})(R_{\text{L}}Q_{\text{L}})$  分别表示阻抗谱中高频 ( $R_{\text{H}}Q_{\text{H}}$ ) 和低频 ( $R_{\text{L}}Q_{\text{L}}$ ) 区域的电极极化过程，其中  $Q$  为常相角元件， $R$  为极化电阻，电池的极化电阻  $R_{\text{p}}$  为  $R_{\text{H}}$  和  $R_{\text{L}}$  之和 [22]。电化学阻抗谱拟合结果表明，电池的欧姆电阻  $R_{\text{ohm}}$  和极化电阻  $R_{\text{p}}$  分别为  $0.31$  和  $0.25 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，与 Ni-YSZ 阴极支撑型电解池相比 ( $R_{\text{ohm}}$ :  $0.35 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ ， $R_{\text{p}}$ :  $0.24 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ )，采用多孔 YSZ 支撑型电解池构型可以获得与传统电池相当的电化学催化活性 [22, 23]，表明电池多孔 YSZ 支撑体表面的 Ni-YSZ 燃料极电流收集层和 Ni-YSZ 燃料极电化学催化层能有效收集阳极电流并催化燃料气体的电化学氧化。另一方面，与传统 Ni-YSZ 支撑型电池相比，多孔 YSZ 支撑体具有优良的化学稳定性和结构稳定性，采用多孔 YSZ 支撑型电池构型有望获得更高的电池性能稳定性。

为了验证上述设想，本文研究了电解池对  $H_2O$  蒸汽电解过程的稳定性。如图6 (a) 所

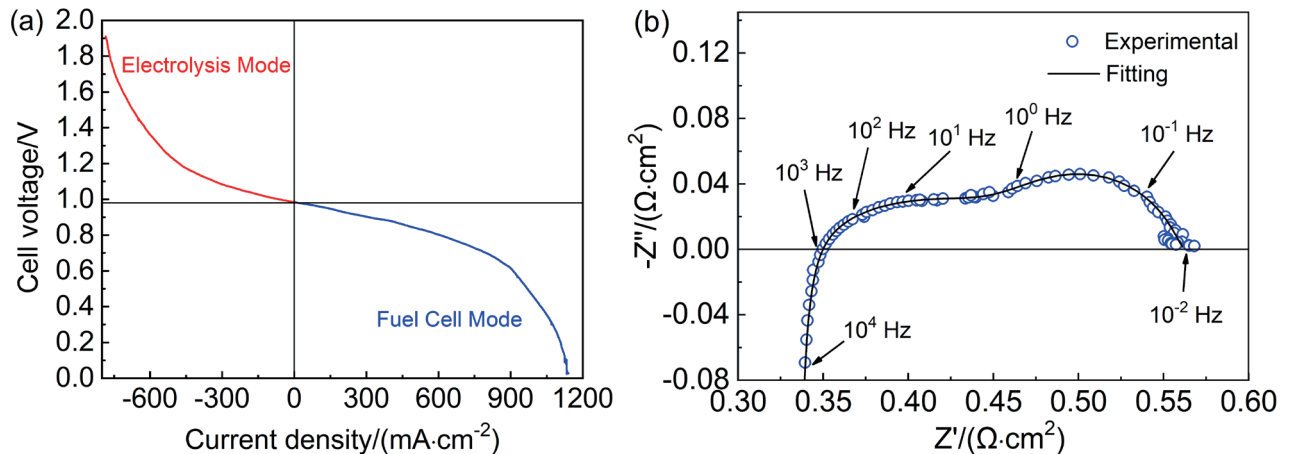


图5 (a) 电解池在  $H_2\text{--}H_2O$  中的电流电压关系曲线；(b) 电解池在开路电压下的奈奎斯特图  
Fig. 5 (a) Cell voltage-current curve of the electrolysis cell in  $H_2\text{--}H_2O$  and (b) Nyquist plot of the single cell under the OCV condition

示, 在  $\text{H}_2$  (83 mol%) -  $\text{H}_2\text{O}$  (17 mol%) 气氛中,  $450 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电解电流下, 电解池电压的增速仅为  $2.0 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ , 与传统 Ni-YSZ 支撑型电解池相比, 电压增速降低了 50%, 表现出优良的电解性能稳定性 [24, 25]。本论文采用气相色谱仪分析了电解池阴极尾气组成, 如图 6 (b) 所示, 在 30 h 的稳定性测试中, 氢气产率为  $\sim 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 电解效率达到  $\sim 96\%$ , 表明该电解池具有优良的电解产氢性能及稳定性。

### 3.3. 热循环稳定性

本文还进一步研究了电解池热循环稳定性。在单次热循环过程中, 电解池由低温 ( $40\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升高至工作温度 ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ), 在

$\text{H}_2$  (83 mol%) -  $\text{H}_2\text{O}$  (17 mol%) 气氛中,  $450 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的电解电流下持续工作  $\sim 2.2 \text{ h}$ , 再降温至  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 7 (a) 为热循环测试过程中电解电压和电解电流随时间的变化关系, 经 10 次热循环后电池电解电压增长仅为  $\sim 5\%$ , 表现出优良的电解性能稳定性。图 7 (b) 为电解过程中平均电解电压随热循环次数的变化关系。在前 2 次热循环过程中, 平均电解电压均为  $\sim 1.15 \text{ V}$ , 基本保持一致。经 2 次热循环后, 平均电解电压随热循环次数呈现出线性递增的趋势, 电压增速为  $\sim 2.5 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ , 与图 6 所示恒温测试结果相一致, 表明采用新型多孔 YSZ 支撑型固体氧化物电解池构型可以有效缓解电池在升降温过程中产生的应力对电池结构的影响, 提高电池性能稳定性。

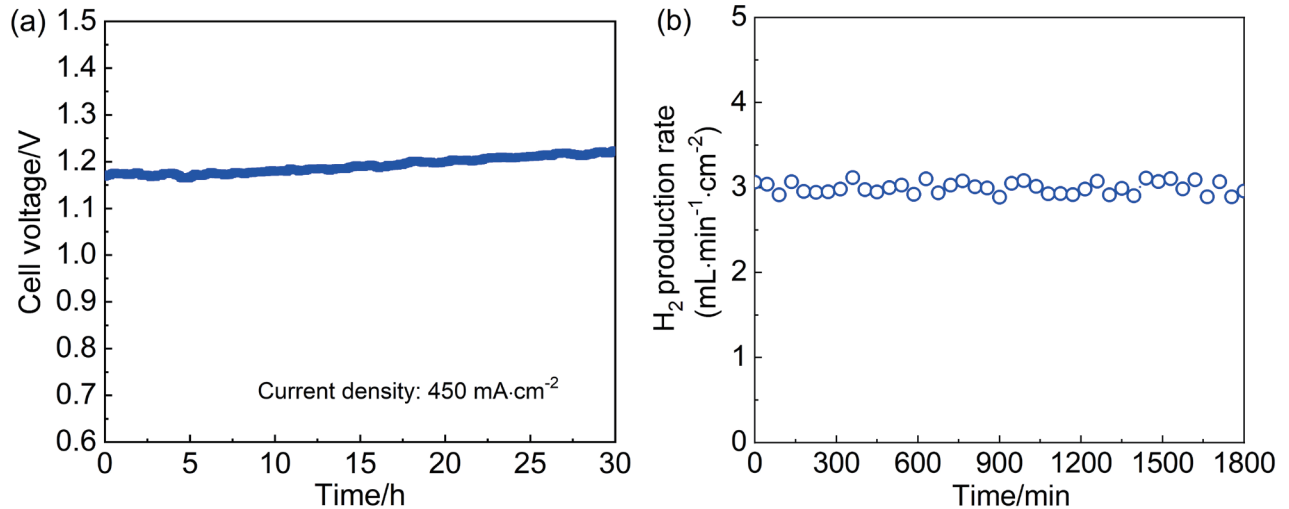


图 6 (a) 电解池在  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  气氛中电解性能稳定性; (b) 电解池中氢气的产率  
Fig. 6 (a) Performance stability of the electrolysis cell in  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  and (b) the  $\text{H}_2$  produced from the cell

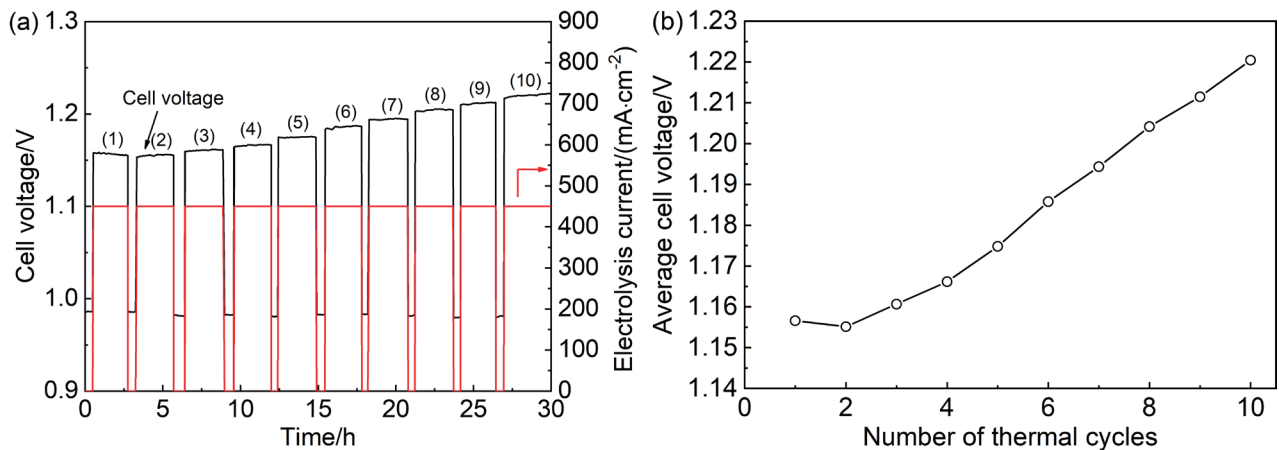


图 7 电解池热循环稳定性: (a) 电池电压和电流随时间的变化关系, (b) 平均电解电压随热循环次数的关系  
Fig. 7 Thermocycling performance of the electrolysis cell: (a) Variations of cell voltage and current with time, and (b) the average cell voltage in different thermal cycles

## 4. 结论

本文研究了造孔剂 PMMA 的含量对多孔 YSZ 支撑体的孔隙率、孔径分布和支撑体机械强度的影响, 考察了电解池在 H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 气氛中对 H<sub>2</sub>O 蒸汽的电化学电解性能以及稳定性, 当 PMMA 含量为 25 wt.% 时, 电解池具有最优的综合力学性能和电解催化活性。在 750 °C 的工作温度下, 电解池的产氢气速率为 3 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, 在 30 h 的稳定性测试中, 电压增速仅为 2.0 mV·h<sup>-1</sup>, 电解效率高达 96%。电解池在 10 次升降温热循环过程中电解性能衰减 ~5%, 表现出优良的电解稳定性。本研究结果验证了多孔 YSZ 支撑型管式 SOEC 电解池的应用可行性。

### 参考文献 (References) :

- [1] Bernadet L, Moncasi C, Torrell M, Tarancón A. High-performing electrolyte-supported symmetrical solid oxide electrolysis cells operating under steam electrolysis and co-electrolysis modes[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, 45(28): 14208–14217.
- [2] Rashid M D, Al Mesfer M K, Naseem H, Danish M. Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis[J]. *Int. J. Eng. Adv. Techno.*, 2015, 4: 2249–8958.
- [3] Nechache A, Hody S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2021, 149: 111322.
- [4] Hauch A, Brodersen K, Chen M, Mogensen M B. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability[J]. *Solid State Ion.*, 2016, 293: 27–36.
- [5] Padinjarethil A, Hagen A. Identification of degradation parameters in SOC using *in-situ* and *ex-situ* approaches[J]. *ECS Trans.*, 2021, 103(1): 1069–1082.
- [6] Sciazko A, Shimura T, Komatsu Y, Shikazono N. Ni-GDC and Ni-YSZ electrodes operated in solid oxide electrolysis and fuel cell modes[J]. *J. Therm. Sci. Techno.*, 2021, 16(1): 20–00242.
- [7] Zhang W Q, Yu B. Development status and prospects of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis[J]. *J. Electrochem.*, 2020, 26(02): 212–229.
- [8] Wang Y Q. Co-electrolysis of H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolytic cell: A review[J]. *Shandong Chem. Ind.*, 2019, 48(10): 90–91.
- [9] Sarantaridis D, Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review[J]. *Fuel Cells*, 2007, 7(3): 246–258.
- [10] Ettler M, Timmermann H, Malzbender J, Weber A, Menzler N H. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles[J]. *J. Power Sources*, 2010, 195(17): 5452–5467.
- [11] Ivers-Tiffée E, Weber A, Herbristrit D. materials and technologies for SOFC-components[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21(10): 1805–1811.
- [12] Zhao K, Cheng G, Hu S, Ha S, Norton M G, Chen M, Chen D, Xu Q, Kim B H. NiMo-calcium-doped ceria catalysts for inert-substrate-supported tubular solid oxide fuel cells running on isoctane[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020, 45(53): 29367–29378.
- [13] Zhao K, Kim B H, Xu Q, Ahn B G. Performance improvement of inert-substrate-supported tubular single cells via microstructure modification[J]. *J. Power Sources*, 2015, 274: 799–805.
- [14] Zou J Z, Xiong H W, Huang Y J, Zhou K C, Zhang D. Porosity control and compressive strength of porous zirconia prepared by freeze casting[J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*, 2021, 31(08): 2059–2068.
- [15] Ni C, Cassidy M, Irvine J T S. Image analysis of the porous yttria-stabilized zirconia (YSZ) structure for a lanthanum ferrite-impregnated solid oxide fuel cell (SOFC) electrode[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, 38(16): 5463–5470.
- [16] Möller P, Kanarbik R, Kivi I, Nurk G, Lust E. Influence of microstructure on the electrochemical behavior of LSC cathodes for intermediate temperature SOFC[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(11): F1245–F1253.
- [17] Hedayat N, Du Y, Ilkhani H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2017, 77: 1221–1239.
- [18] Grahl-Madsen L, Larsen P H, Bonanos N, Engell J, Linderorth S. mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermets fabricated by viscous processing[J]. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41(4): 1097–1107.
- [19] Mahmood A, Bano S, Yu J H, Lee K H. Performance evaluation of SOEC for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O co-electrolysis: Considering the effect of cathode thickness[J]. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2019, 33: 114–120.
- [20] Kim S D, Seo D W, Dorai A K, Woo S K. The effect of gas compositions on the performance and durability of solid oxide electrolysis cells[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38(16): 6569–6576.
- [21] Laguna-Bercero M A, Campana R, Larrea A, Kilner J A, Orera V M. Steam electrolysis using a microtubular solid oxide fuel cell[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(6): B852.
- [22] Jin C, Yang C, Chen F. Characteristics of the hydrogen electrode in high temperature steam electrolysis process[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(10): B1217.
- [23] Rinaldi G, Diethelm S, Van herle J. Steam and co-electrolysis sensitivity analysis on Ni-YSZ supported cells[J]. *ECS Trans.*, 2015, 68(1): 3395–3406.
- [24] Kim-Lohsoontorn P, Kim Y M, Laosiripojana N, Bae J. Gadolinium doped ceria-impregnated nickel-yttria stabilised zirconia cathode for solid oxide electrolysis cell[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 9420–9427.
- [25] Liang M, Yu B, Wen M, Chen J, Xu J, Zhai Y. Preparation of NiO-YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOEC[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2852–2857.

# Electrochemical Performance of Porous Ceramic Supported Tubular Solid Oxide Electrolysis Cell

Heng-Ji Wang<sup>1</sup>, Wen-Guo Chen<sup>1</sup>, Zhou-Yi Quan<sup>1</sup>, Kai Zhao<sup>1</sup>\*, Yi-Fei Sun<sup>2</sup>\*, Min Chen<sup>1</sup>, Ogenko Volodymyr<sup>1</sup>

1. School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, China

2. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 363102, Fujian, China

## Abstract

Solid oxide electrolysis cell (SOEC) is an efficient and clean energy conversion technology that can utilize electricity obtained from renewable resources, such as solar, wind, and geothermal energy to electrolyze water and produce hydrogen. The conversion of abundant intermittent energy to hydrogen energy would facilitate the efficient utilization of energy resources. SOEC is an all-ceramic electrochemical cell that operates in the intermediate to high temperature range of 500~750 °C. Compared with traditional low temperature electrolysis technology (e.g., alkaline or proton exchange membrane cells operating at ~100 °C), the high-temperature SOEC can increase the electrolysis efficiency from 80% to ~100%, providing a new way for energy saving.

The SOEC single cells with the nickel (Ni)-yttria-stabilized zirconia (YSZ) fuel electrode supported configuration have received most intensive research effort. This is due to the high catalytic activity and electronic conductivity of Ni, as well as good oxygen ionic conductivity of YSZ, promoting the electrochemical reduction of steam in fuel electrode. However, under the high steam partial pressures, the Ni in the electrode could be occasionally oxidized NiO at the high operation temperature, leading to volume expansion of the supporting layer. This phenomenon would induce internal stress in cell functional layers, resulting in cracking or even failure of the single cell.

To address the above mentioned issues, we propose a porous YSZ supported tubular single cell with a configuration of porous YSZ support, Ni-YSZ fuel electrode current collector, Ni-YSZ fuel electrode electrochemical functional layer, YSZ/Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> bi-layer electrolyte, and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> air electrode. As the porous YSZ substrate exhibits high chemical and structural stabilities in a wide range of oxygen and steam partial pressures under the SOEC operating conditions, employing the porous YSZ as the single cell support is expected to improve mechanical stability of the whole single cell. In this work, the porous YSZ supported tubular electrolysis cell has been fabricated by extrusion and dip-coating technique. The porosity, pore size and mechanical property of the YSZ support were investigated with respect to the amount of polymethyl methacrylate (PMMA) pore former. At the PMMA amount of 25 wt.%, the porous YSZ support showed the optimum porosity of 40%~45% and good bending strength of ~20 MPa. Electrochemical performance of the single cell for steam electrolysis has been characterized under the H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> co-feeding condition. At the operation temperature of 750 °C, the H<sub>2</sub> production rate reached 3 mL·min<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup> and the cell maintained 95% of its initial performance during 10 thermal cycles, demonstrating the feasibility of the novel porous YSZ supported tubular cell design for solid oxide electrolysis cell.

**Keywords:** Solid oxide electrolysis cell; Porous ceramic support; Tubular electrolysis cell; Electrochemical electrolysis