

# NiO-YSZ水系流延技术在固体氧化物电池的应用

叶臣城<sup>1,2</sup> 耿佳辉<sup>2</sup> 谢俊俊<sup>3</sup> 林 逍<sup>2</sup> 李振亚<sup>4</sup> 边文杰<sup>4</sup> 张林娟<sup>2</sup>  
王雅静<sup>1</sup> 王建强<sup>2</sup>

1(沈阳化工大学理学院 沈阳 110142)

2(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

3(上海氢程科技有限公司 上海 201815)

4(上海发电设备成套设计研究院有限责任公司 上海 200240)

**摘要** 固体氧化物电池(Solid Oxide Cell, SOC)是高温电解水蒸气制氢和氢燃料利用的核心器件。为了避免SOC批量制备过程中大量有机溶剂的使用,本文开发了两种不同组分的水系流延浆料,并进行了浆料的分散状态与稳定性的定量分析。利用一次流延450 μm左右的NiO-YSZ支撑体薄膜,丝网印刷氢电极功能层和电解质层、阻隔层和氧电极层制备10 cm×10 cm大尺寸全电池。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析浆料状态对薄膜成型的微观结构的影响,并利用伏安特性(*I-V*)和电化学阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)研究了全电池的电化学性能。以氢为燃料的固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)模式下,最大发电功率为0.36 W·cm<sup>-2</sup> (750 °C @ 0.7 V),在固体氧化物电解水蒸气(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)模式中,电解电流密度可以达到-0.68 A·cm<sup>-2</sup> (750 °C @ 1.3 V)。因此,该水系流延浆料的开发与应用,使得SOC的工业批量生产过程更环保。

**关键词** 可逆固体氧化物电池, 流延技术, 水系浆料, 分散状态

**中图分类号** TL99

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.100501

## Aqueous tape casting technology of NiO-YSZ electrode for solid oxide cells

YE Chencheng<sup>1,2</sup> GENG Jiahui<sup>2</sup> XIE Junjun<sup>3</sup> LIN Xiao<sup>2</sup> LI Zhenya<sup>4</sup> BIAN Wenjie<sup>4</sup>  
ZHANG Linjuan<sup>2</sup> WANG Yajing<sup>1</sup> WANG Jianqiang<sup>2</sup>

1(College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3(Shanghai Hydrogen Technology Co., Ltd, Shanghai 201815, China)

4(Shanghai Power Equipment Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200240, China)

**Abstract** [Background] Solid oxide cell (SOC) is the core converter for hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapor and hydrogen fuel utilization. [Purpose] This study aims to develop two kinds of aqueous casting pastes of NiO-YSZ with different components for the batch preparation of SOC without the usage of

中国科学院洁净能源先导科技专项(No.XDA2100000)、中国科学院青年创新促进会基金(No.Y201842、No.2020262)资助

第一作者: 叶臣城, 男, 1998年出生, 2020年毕业于周口师范学院, 现为硕士研究生, 研究领域为高温固体氧化物电池

通信作者: 张林娟, E-mail: zhanglinjuan@sinap.ac.cn; 林逍, E-mail: linxiao@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-07-14, 修回日期: 2022-08-23

Supported by the "Transformational Technologies for Clean Energy and Demonstration" Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA2100000), Youth Innovation Promotion Association, Chinese Academy of Sciences (No.Y201842, No.2020262)

First author: YE Chencheng, male, born in 1998, graduated from Zhoukou Normal University in 2020, master student, focusing on solid oxide cell

Corresponding author: ZHANG Linjuan, E-mail: zhanglinjuan@sinap.ac.cn; LIN Xiao, E-mail: linxiao@sinap.ac.cn

Received date: 2022-07-14, revised date: 2022-08-23

a large number of organic solvents. **[Methods]** A 10 cm×10 cm large-scale full-scale cell was prepared by screen printing the hydrogen electrode functional layer, electrolyte layer, barrier layer and oxygen electrode layer with NiO-YSZ support film at one time casting of about 450 μm. The effect of dispersant on the microstructure of hydrogen electrode support and the stability of the pastes were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The performance of the SOCs were tested by *I-V* curve and electrochemical impedance. **[Results]** Based on the optimized NiO-YSZ supports, the prepared planar SOCs delivers a peak power density of 0.36 W·cm<sup>-2</sup> at 750 °C. The electrolysis current density of SOC can reach -0.68 A·cm<sup>-2</sup> at 1.30 V in solid oxide electrolysis cell (SOEC) model. **[Conclusions]** The performances of the aqueous-based SOCs can be considered highly remarkable, thus supporting the success in scaling the fabrication of SOCs using more environmentally friendly processes than conventional ones.

**Key words** Reversible solid oxide cell, Tape casting, Aqueous slurry, Dispersed state

可逆固体氧化物电池(Reversible Solid Oxide Cell, rSOCs)是一种很有前途的高温(600~1 000 °C)电化学能量转换和存储装置。rSOCs可以与钍基熔盐堆、高温气冷堆第四代核能联用,利用核能反应堆的工艺热和电力,构建新型高效的核基复合能源系统<sup>[1]</sup>。通过将rSOC系统集成到核电站中,低功率需求时可以通过高温电解水蒸气或水蒸气和二氧化碳的混合气,制备氢气或合成气作为能源储存<sup>[2-3]</sup>。在高功率需求期间,可以通过燃料电池模式下的rSOC操作,从储存的氢气中产生额外的电力<sup>[4]</sup>。总之,rSOC在能量转换或存储模式下平衡可再生能源电网产生的电力的剩余和短缺发挥重要作用<sup>[5-7]</sup>。

SOCs的基本组成是镍-氧化钇稳定氧化锆(Ni-YSZ)为氢电极、氧离子(O<sup>2-</sup>)导体钇稳定的氧化锆陶瓷(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)为电解质,以及镧锶钴铁-镓掺杂的氧化铈(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>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>, LSCF-GDC)为氧电极<sup>[8-9]</sup>。根据其支撑体不同分为:阳极(氢电极)支撑的固体氧化物电池(Anode-Supported Cell, ASC)、电解质支撑的固体氧化物电池(Electrolyte-Supported Cell, ESC)和金属支撑的固体氧化物电池(Metal-Supported Cell, MSC)。ASC的电解质薄膜厚度只有十几微米,具有更低的欧姆电阻,工作温度650~750 °C,远低于ESC(850 °C以上)<sup>[10]</sup>。金属支撑的SOC的工作温度更低,500~600 °C,与其他类型的SOC相比,具有最高的电化学性能(功率密度或电解电流密度),但其使用脉冲激光沉积、等离子喷涂、溅射等工艺将电极和电解质沉积到预成型的金属支撑体,制备工艺复杂<sup>[11]</sup>。而ASC可采用易于批量化生产的流延和丝网印刷技术,成为广大研究机构和企业的首选技术路线<sup>[12-14]</sup>。

流延成型技术具有可连续操作、生产效率高、稳定性强等特点,广泛应用于大面积、薄、均匀和扁平的陶瓷带工业生产。为了流延粉体分散和成膜,传统的有机流延多采用不同的有机溶剂,如二甲苯、乙

醇、甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮等<sup>[15-16]</sup>。尽管有巨大的优点,但有机流延的主要缺点是它们在长时间暴露时毒性很高。例如,二甲苯是大多数有机流延中的核心成分,其蒸汽吸入小至10<sup>-4</sup>时,可影响神经系统并引起恶心,但暴露于>10<sup>-2</sup>时甚至可能导致死亡<sup>[17]</sup>。在水系工艺中,不需要有机溶剂回收系统来控制挥发性化合物排放到大气中,水系流延技术的发展越来越受到重视<sup>[18-20]</sup>。但是,水系流延过程中,由于水的介电常数很大,颗粒之间的范德华引力很大,获得分散稳定的浆料更加困难。分散良好的水系浆料有助于减少生坯干燥过程的热收缩缺陷,提高烧制薄膜的微观结构均匀性和机械强度等,进而有利于可逆固体氧化物电池的性能优化和稳定性提高<sup>[21-22]</sup>。

目前,关于利用水系流延制备固体氧化物电池的研究工作进展较慢。如Liu等<sup>[23]</sup>利用水系共流延NiO-YSZ支撑体和YSZ电解质层,共烧制备固体氧化物电池,SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)模式下,800 °C时最大功率密度为447 mW·cm<sup>-2</sup>,在SOEC模式下,在1.3 V的电解电压,电池的电解电流密度-0.53 A·cm<sup>-2</sup>;Zhou等<sup>[24]</sup>利用水系SSZ电解质支撑的固体氧化物电解池,取得了良好的稳定性;程亮等<sup>[25]</sup>水系流延法制备阳极/电解质(Ni-YSZ/YSZ)半电池,提高抗积碳性能。但是,大多数研究基于实验室研究的小尺寸纽扣电池。Verbraeken等<sup>[26]</sup>利用水系流延钛酸锶支撑体和YSZ电解质,初步将实验室开发的浆料配方和方法转移到工业应用中遇到了严重的挑战,强调浆料状态定量指标和批量化制备的重要性。商业化使用必须大尺寸电池,同时要求制备工艺满足高通量、低成本,浆料分散状态和稳定性要求增加。但是,到目前为止,很少有文献报道对氢电极NiO-YSZ水系浆料进行定量化评价和研究其对制备大尺寸rSOC的电化学性能。

因此,本文旨在通过消除传统有机流延浆料中的有害有机溶剂来设计一种环保、可持续的水系流

延浆料配方,从而更好推动水系流延SOC的工业应用进程,助推双碳目标实现。本文探索了氢电极支撑体的水系流延浆料组分优化对浆料状态的影响。利用该水系浆料制备了大尺寸(10 cm×10 cm)rSOC,对其高温电解水蒸气制氢和氢发电性能进行了细致分析。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

氧化镍(NiO,青岛天尧化工有限公司,3.44 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>);钇掺杂的氧化锆(YSZ,圣戈班集团,13.90 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>);钆掺杂氧化铈(GDC,青岛天尧化工有限公司,11.68 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>);镧锶钴铁(LSCF,实验室自制,31.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>);造孔剂(PMMA,国药集团化学试剂有限公司);润湿剂(R3,上海盛润化工);分散剂F190(毕克化学)和DS001(竹土科技);黏结剂选用B67(竹土科技)、B-RC(万华化学集团有限公司);消泡剂X13(上海盛润化工);增塑剂选用聚乙二醇(PEG400,国药集团化学试剂有限公司)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP,国药集团化学试剂有限公司)。所有的粉体和试剂没有经过二次修饰与处理。

场发射扫描电子显微镜(Zeiss Merlin Compact LE0 1530 VP,美国FEI公司)、分散体分析仪(LUMSTEP,上海人和科学仪器有限公司)、核磁分析仪(LS-1,上海人和科学仪器有限公司)、数字旋转粘度计(LVDV-1T,上海方瑞仪器有限公司)、电化学工作站(PARSTAT40,AMETEK)、流延机(TP-08,KeKo)、丝网印刷机(HS6565TF,营口奥匹维特新能源科技有限公司)、100 mL球磨罐(LH-A020102,六合玛瑙玉器厂)、球磨机(立式行星式球磨机)、真空脱泡装置(VD-VLH,AS ONE CORPORATION)。

### 1.2 实验过程

首先,称取25 g粉体:包括13.75 g氧化镍和11.25 g钇掺杂的氧化锆。依次加入0.25 g分散剂(占粉体总质量的1%(w)),0.125 g润湿剂(占粉体总质量的0.5%(w)),2.5 g黏结剂(粉体质量的10%(w)),0.75 g增塑剂(粉体质量的3%(w)),0.05 g消泡剂(粉体质量的0.2%(w)),2 g去离子水加入球磨罐中。首先置于分散机中对其初步混合均匀,再加入75 g的锆珠,滚磨机上滚磨24 h分散均匀。24 h后将其取下来再加入造孔剂,继续放入滚磨机上滚磨24 h。将滚磨好的氢电极支撑体浆料过74 μm的筛网,分离出浆料和锆珠。将分离出的浆料放入真空脱泡机,在真空脱气过程中,同时使用直径为30 mm的螺旋桨式叶轮以135 r·min<sup>-1</sup>速度搅拌浆

料,一方面实现均匀脱气,有效去除浆料内部气泡,同时避免浆料的沉积,最后得到NiO-YSZ水系流延浆料。

在流延实验中,使用了半工业流延机TP-08(KEKO公司)。聚酯薄膜用作载体带。流延速度保持在0.01 m·min<sup>-1</sup>,调整刀高为700 μm,一次性制备450 μm左右厚度的氢电极NiO-YSZ的支撑体。将流延好的支撑体烘干后,裁剪成12.5 cm×12.5 cm支撑体生坯。依次将功能层NiO-8YSZ和电解质8YSZ依次丝网印刷于支撑体生坯上,在70 °C下预干燥。然后经过1 000 °C排胶预烧结1 h和1 400 °C完全烧结4 h,得到对应的半电池。然后丝印GDC阻隔层,95 °C预干燥后在空气中1 250 °C条件下烧结3 h。最后在阻隔层上丝印LSCF氧电极,在空气中1 000 °C下烧结3 h。集流层Ag丝印在氧电极上,90 °C干燥后,完成全电池的制备,具体制备流程如图1所示。

### 1.3 测试与表征

采用德国LUM仪器公司生产的LUMSTEP型分散体分析仪对水系流延浆料进行稳定性测量,测量时间为0~60 000 s,温度为25 °C。利用上海方瑞仪器有限公司生产的LVDV-1T型数字旋转黏度计测量浆料的黏度,测量的转速为4 000 r·min<sup>-1</sup>,温度为室温25 °C;采用RENHE生产的LS-1型核磁分析仪测量浆料的弛豫时间。采用场发射扫描电子显微镜观察水系流延薄膜的微观形貌。

全电池氢电极侧和氧电极侧分别采用镍网和金网作为集流层。为防止气体泄漏,采用金密封圈。在750 °C下,使用体积比为1:3的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气还原2 h制备Ni-YSZ氢极。还原后,利用Maccor4000充放电设备完成伏安特性曲线测试,利用电化学工作站(PARSTAT40)进行电化学阻抗测试。电化学阻抗测试频率范围为10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz,利用Zview软件对电化学阻抗数据进行拟合分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 水系流延浆料的状态表征

经过前期的优化,我们考察了两种不同黏结剂、分散剂和增塑剂组合的水系流延组分制备的浆料,分别为浆料1号:分散剂为DS001,黏结剂为B67,增塑剂为PEG 400。浆料2号:分散剂为F190,黏结剂为乳液B-RC,增塑剂为DBP。浆料中的固含量以及其它消泡剂、润湿剂等助剂保持一致性,如表1所示。浆料1号配方制备的浆料命名为Ink 1#,对应的全电池为Cell 1#;2号配方制备的浆料命名为Ink

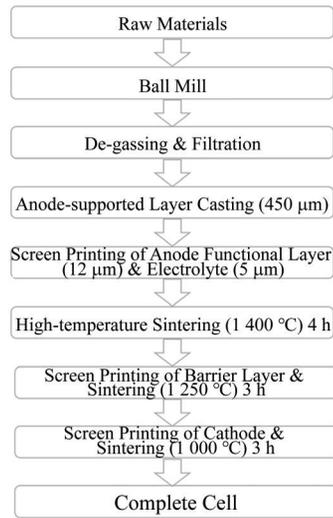


图1 全电池的制备流程图  
Fig.1 Preparation flow chart of the SOC

2#, 对应的全电池为 Cell 2#。

浆料的性能不易直接观测, 研究者们通常都是研究浆料的流变等物理特性, 间接研究浆料均匀性和稳定性。比如, 澄清指数是 LUM 设备通过离心旋转测量浆料在不同时间下的透光率, 随着离心开始, 体系开始分离。随着离心时间增加, 浆料固体粒子发生沉降, 透光率增加, 澄清指数增加, 因此澄清指数越小, 透光率越小, 表明浆料不易发生沉降, 浆料稳定性越好。得到浆料的稳定性定量评价数据, 从而预测浆料的有效保质期, 更好地指导浆料储存与使用。首先我们对浆料 Ink 1# 和浆料 Ink 2# 利用

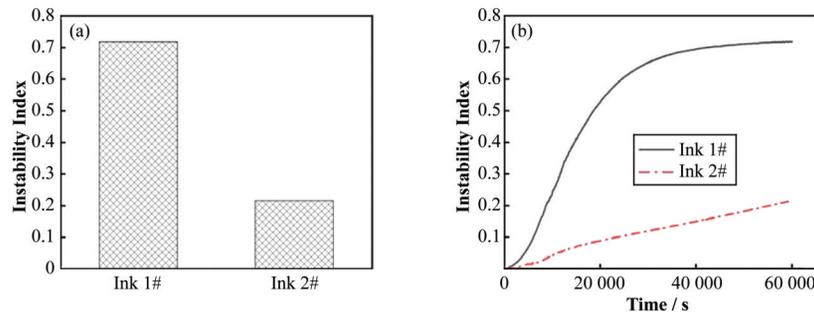


图2 两种 NiO-YSZ 水系浆料澄清指数图(a)和澄清指数随时间的变化(b) of two kinds of NiO-YSZ water-based slurry

分散稳定性分析仪也是一种通过评价浆料的弛豫时间, 获得浆料悬浮液态颗粒和溶剂之间的表面化学、分散性和稳定性的技术。对于电极浆料来说, 弛豫时间越小, 表面溶剂分子与浆料的作用力越大, 浆料就越稳定, 分散性就越好。由图3可以看出, Ink 2#的弛豫时间是 21.27 s, 浆料 Ink 1#的弛豫时间 23.01 s。表明浆料 2 中的黏结剂、分散剂与 NiO 和 YSZ 的表面结合更强, 无机粒子的键合作用较大, 稳

表1 氢电极支撑水性浆料配方(wt%)  
Table 1 Formulation of Hydrogen electrode support (wt%)

样品 Sample	组分 Ink 1# / wt%	组分 Ink 2# / wt%
NiO	13.75	13.75
YSZ	11.25	11.25
水 Water	2	2
黏结剂 Binder	B67 / 10	B-RC / 10
增塑剂 Plasticizer	PEG 400 / 3	DBP / 3
分散剂 Dispersant	DS001 / 1	F190 / 1
润湿剂 Wetting agent	R3 / 0.5	R3 / 0.5
消泡剂 Defoamer	X13 / 0.2	X13 / 0.2

LUM 测量了两种浆料的澄清指数和澄清指数随时间变化的规律, 如图2所示。图2(a)为两种氢电极支撑体的浆料澄清指数图, 相比之下, Ink 2#浆料的澄清指数为 0.23, Ink 1#浆料的澄清指数是 0.72, 表明浆料 Ink 2#具有更好的稳定性。

图2(b)为澄清指数随时间变化图, 曲线图横坐标表示分离时间, 纵坐标表示在该时间点时样品的澄清指数。曲线图的斜率越大, 则表示样品分离的速度越快。数值越大, 相对越不稳定。当曲线与横坐标平行, 说明样品已经分离完全。斜率发生变化, 体系的分离速度也发生变化。从图2(b)可以看出, Ink 1#浆料在离心时间为 40 000 s 时, 浆料的固体粒子和添加剂已经分离完全, 而 Ink 2#浆料在 60 000 s 后都没有分离完全, 澄清指数较 Ink 1#小很多, 说明 Ink 2#浆料的稳定性和分散性较好, 这一点与浆料的澄清指数达到了很好的验证。

定性更好。Ink 1#分散剂 DS001 是带有碳碳双键的分散剂, 能够对固体粒子产生吸附作用, 形成了一层薄膜, 发生空间位阻效应, 但只有在其达到饱和吸附量时才会形成位阻层。Ink 2#分散剂 F190 为高分子共聚物, 分子中的基团会吸附在粉体颗粒表面, 形成位阻层, 从而阻止固体粒子的沉降和团聚。因此在相同分散剂的量下, Ink 2#分散剂具有更好的分散效果。

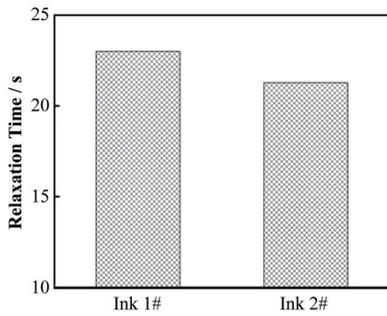


图3 两种NiO-YSZ水系浆料的弛豫时间  
Fig.3 Relaxation time of two kinds of NiO-YSZ water-based slurry

浆料的黏度表征也是浆料状态的表征的一种理想的检测方法。浆料黏度主要通过剪切速度对流体黏滞性的一种度量,是流体流动力对其内部摩擦现象的一种表示。浆料的黏度通常随剪切速率而变化,该现象可对浆料中的固体粒子—聚合物之间的

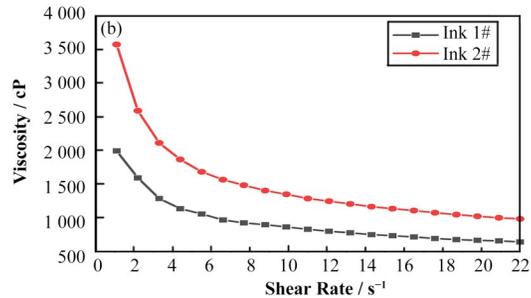
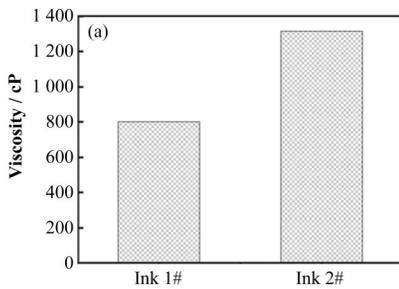


图4 两种NiO-YSZ水系浆料的表现粘度(a)和流变曲线图(b)  
Fig.4 Viscosity (a) and rheological curves (b) of two kinds of NiO-YSZ water-based slurry

## 2.2 水系浆料流延薄膜的微观结构

利用SEM对上述两种浆料流延成膜的微观结构进行形貌分析,首先对流延成生坯薄膜进行排胶与烧结,得到具有理想机械强度NiO-YSZ支撑体。从图5(c)和(d)较大放大倍数的SEM图中可以看出,两种浆料流延制备的支撑体具有一定的孔隙度,主要是造孔剂的烧结脱除形成的。从图5(c)和(d)中看出,经过高温烧结,YSZ表现出一定的烧结致密化,粒子大小分布均匀,约500 nm。而NiO粒子粗化明显,表现出约1.5 μm大小。采用Image J软件对图5(c)和(d)的NiO和YSZ进行粒子数目统计,通过NiO和YSZ的粒子对比,评价两种浆料流延成膜固体粒子分布状态。通过数据统计,我们可以发现,Ink 2#浆料的NiO和YSZ的粒子数目更加接近,因此Ink 2#浆料的NiO和YSZ的颗粒分布均匀性更好,从图5(c)可以看到,Ink 1#支撑浆料的颗粒排布比较均匀,支撑体表面有少量小颗粒存在。图5(d)Ink 2#支撑浆料的在NiO和YSZ粒子排列规则,颗

粒之间的间隙很小,支撑体表面很少有小颗粒存在。

## 2.3 水系流延NiO-YSZ支撑体制备单电池的 electrochemical performance characterization

通过上述方法制备了有效面积为81 cm<sup>2</sup>的SOC全电池。在750 °C下,以H<sub>2</sub>为燃料,测试其SOFC的电化学性能,在氢电极侧通入H<sub>2</sub>,氧电极侧通入空气。图6(a)显示了两种浆料制备的SOFC电池的电化学性能。在750 °C下,开路电压接近1.1 V,与理论开路电压相近,表明电池的气密性良好。在750 °C下,电化学测量得到的两种浆料的全电池的最大功率密度分别是0.21 W·cm<sup>-2</sup>和0.36 W·cm<sup>-2</sup>,Ink 2#浆料制备的全电池的电化学性能相比之下更优异。

为了更好地分析支撑体浆料组成与分散状态对电池电化学性能的影响,进一步对两种电池开展了阻抗测试,如图6(b)所示。利用等效电路图进行了数值模拟,其中R<sub>1</sub>值是高频弧与横坐标实轴的交点,主

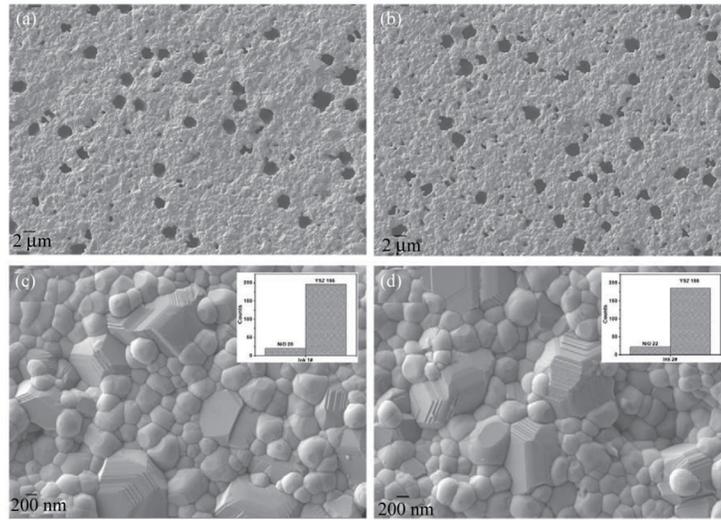


图5 NiO-YSZ 薄膜的表面微观形貌和两种浆料中NiO和YSZ的计数 (a, c) Ink 1#, (b, d) Ink 2#  
 Fig.5 Surface micro-morphology of two kinds of slurries and Cell count of NiO and YSZ in two water-based slurries (a, c) Ink 1#, (b, d) Ink 2#

要来源于电池的欧姆阻抗。另外  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  的数值主要来源于电极薄膜表面与界面处的气质传输阻抗, 统称为电池的极化阻抗。因此, Cell 1# 电池的欧姆电阻和极化电阻分别是  $0.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $2.91 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Cell 2# 电池的欧姆电阻和极化电阻分别是

$0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $2.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Cell 1# 电池的欧姆阻抗比 Cell 2# 电池的大, 而极化电阻相差不大, 这是由于 Cell 2# 电池电极薄膜表界面的接触更紧密, 更有利于电子的传输从而降低了欧姆阻抗<sup>[27]</sup>。

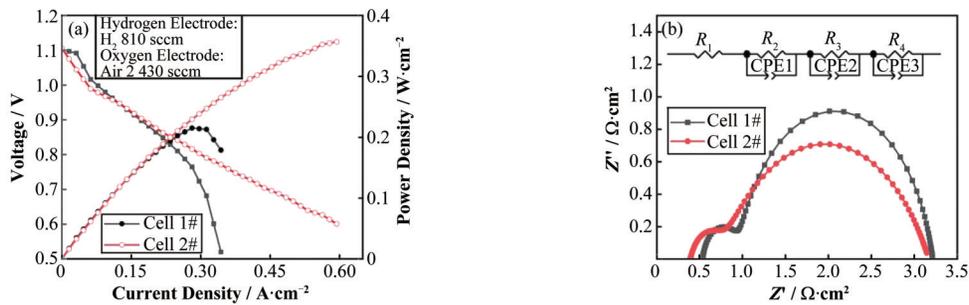


图6 750 °C下两种浆料制备的大尺寸SOEC电池的发电性能(a)和电化学阻抗谱(b)  
 (氢电极侧:  $\text{H}_2$  810 sccm (standard cubic centimetic per minute), 氧电极侧: Air 2 430 sccm)  
 Fig.6 Electrochemical performance and electrochemical impedance spectroscopy of large size SOEC prepared by two kinds of slurry at 750 °C (Hydrogen electrode side:  $\text{H}_2$  810 sccm, Oxygen electrode side: Air 2 430 sccm)

在测试其在SOEC模式下电解 $\text{H}_2\text{O}$ 的电化学性能时, 在氢电极侧没有按照传统的方法直接通入水蒸气, 而是在750 °C下, 通入 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2$ 的混合气原位生成水蒸气, 氧电极侧通入空气, 便于生成气体的排出, 如图7(a)所示。在750 °C下, 当热中值电压1.3 V时, Cell 1# 电池的电流密度为  $-0.56 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , Ink 2# 浆料制备的全电池的 electrochemical performance 相比之下更为优异, 达到了  $-0.68 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从图7(b)的电化学阻抗谱也可以看出, Cell 1# 电池的欧姆电阻和极化电阻分别是  $0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $0.92 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Cell 2# 电池的欧姆电阻和极化电阻分别是  $0.28 \Omega \cdot \text{cm}^2$  和  $0.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Cell 2# 电池的欧姆电阻和极化电阻比 Cell 1# 电池的更小, 在电解模式下, 由于生成的 $\text{H}_2\text{O}$ 的扩散速率比

$\text{H}_2$  慢, 因此两种电池的微观结构的差异导致浓差极化的差异会变得明显, 因此浆料配方的优化, 使得 Cell 2# 电池氢电极支撑体颗粒间的分散更好, 孔隙率分布更加均匀, 增加了孔隙率和通道的连通性, 降低了浓差阻抗, 而且 Cell 2# 电池里的活性物质之间、活化物质与集流层之间的接触更紧密, 有更低的欧姆电阻, 从而提高了 Cell 2# 电池的性能。

图8显示了经过SOFC和SOEC电化学性能测试后的全电池截面扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析图, 自下而上, 分别是NiO-3YSZ氢电极的支撑层、NiO-8YSZ氢电极活性层、8YSZ电解质层、GDC阻隔层以及LSCF-GDC氧电极层。结果显示: 电池内部各功能层界面清晰, 接触

良好。氢电极支撑体呈现了均匀的多级孔结构,电解质层致密性良好且厚度仅  $5\ \mu\text{m}$ , 氢电极活性层和

氧电极层均是微孔结构,分别与电解质层和阻隔层紧密接触,表明该电池结构稳定。

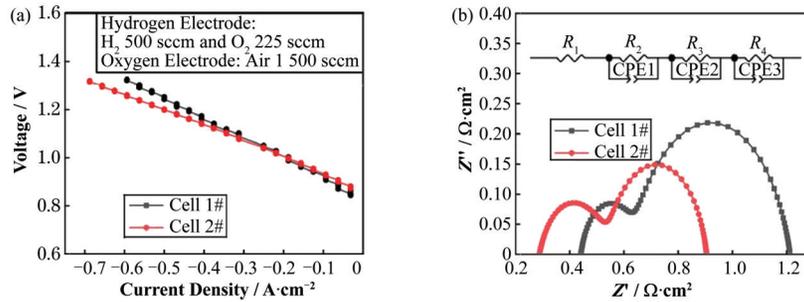


图7 750 °C下两种浆料制备的大尺寸SOC电池在电解水蒸汽性能(a)和相应的阻抗谱图(b)(氢电极侧:H<sub>2</sub> 500 sccm 和 O<sub>2</sub> 225 sccm 混合气,氧电极侧:Air 1 500 sccm)

Fig.7 Electrochemical performance (a) and electrochemical impedance spectroscopy (b) of large-size SOC prepared by two kinds of slurry at 750 °C (Hydrogen electrode side: H<sub>2</sub> 500 sccm and O<sub>2</sub> 225 sccm, Oxygen electrode side: Air 1 500 sccm)

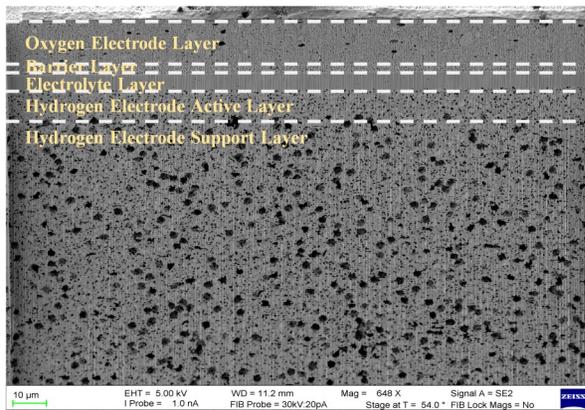


图8 大尺寸SOC电池测试后的截面微观结构扫描电镜分析

Fig.8 SEM image of the cross section microstructure of large size SOC after testing

### 3 结语

研究了两种不同配方组分的NiO-YSZ水系流延浆料的状态、稳定性,以及对其制备的大尺寸的固体氧化物电池性能的影响。对目前设计的两种NiO-YSZ水系流延浆料配方,Ink 2#配方制备的浆料的分散性和稳定性更好,流延生坯烧结的薄膜中,NiO-YSZ均匀分布,排列整齐,没有明显的粒子团聚,是一种理想的水系流延浆料。尤其对其制备的大尺寸的固体氧化物电池,在750 °C时,放电功率达到了  $0.36\ \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,其可逆的电解水蒸气过程中,热中值电压下电解水蒸气电流密度为  $-0.68\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本次工作只对氢电极支撑体的配方进行了优化,其余部分的粉体以及工艺都是使用的商用粉体以及常规的丝网印刷工艺路线,在性能上还有很大的提升空间,也是下一步要进行的工作。

**作者贡献声明** 叶臣城:本研究的实验设计者和实验研究的执行人,论文初稿的写作;耿佳辉:参与实

验设计和试验结果分析;谢俊俊:进行流延工艺优化;李振亚、边文杰:进行薄膜的结构表征;张林娟、林道、王雅静、王建强:项目的构思者及负责人,指导实验设计、数据分析、论文写作与修改。

### 参考文献

- 王建强,戴志敏,徐洪杰.核能综合利用研究现状与展望[J].中国科学院院刊,2019,34(4):460-468. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011.  
WANG Jianqiang, DAI Zhimin, XU Hongjie. Research status and prospect of comprehensive utilization of nuclear energy[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 460 - 468. DOI: 10.16418/j.issn.1000-3045.2019.04.011.
- Milewski J, Kupecki J, Szczeńśniak A, et al. Hydrogen production in solid oxide electrolyzers coupled with nuclear reactors[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(72): 35765 - 35776. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.217.
- Hauch A, Küngas R, Blennow P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. Science, 2020, 370(6513): eaba6118. DOI: 10.1126/science.aba6118.
- 侯权,关成志,肖国萍,等.固体氧化物电解池尺寸对其性能的影响[J].核技术,2019,42(3):030501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501.  
HOU Quan, GUAN Chengzhi, XIAO Guoping, et al. Effect of size on the electrolytic performance of solid oxide electrolysis cell[J]. Nuclear Techniques, 2019, 42(3): 030501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.030501.
- Preininger M, Stoeckl B, Subotić V, et al.

- Characterization and performance study of commercially available solid oxide cell stacks for an autonomous system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, **203**: 112215. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.112215.
- 6 Preininger M, Stoeckl B, Subotić V, *et al.* Performance of a ten-layer reversible Solid Oxide Cell stack (rSOC) under transient operation for autonomous application[J]. *Applied Energy*, 2019, **254**: 113695. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113695.
- 7 Santhanam S, Heddrieh M P, Riedel M, *et al.* Theoretical and experimental study of Reversible Solid Oxide Cell (r-SOC) systems for energy storage[J]. *Energy*, 2017, **141**: 202 - 214. DOI: 10.1016/j.energy.2017.09.081.
- 8 Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C, *et al.* Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. *Nature Energy*, 2016, **1**: 15014. DOI: 10.1038/nenergy.2015.14.
- 9 Guan C Z, Zhou J, Bao H L, *et al.* Study of the relationship between the local geometric structure and the stability of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  electrodes [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2019, **30**(2): 21. DOI: 10.1007/s41365-019-0550-1.
- 10 Chasta G, Himanshu, Dhaka M S. A review on materials, advantages, and challenges in thin film based solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, **46**(11): 14627 - 14658. DOI: 10.1002/er.8238.
- 11 Tucker M C. Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(46): 24203 - 24218. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.300.
- 12 Ghiara G, Piccardo P, Bongiorno V, *et al.* Characterization of metallic interconnects extracted from Solid Oxide Fuel Cell stacks operated up to 20, 000 h in real life conditions: the fuel side[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(46): 23815 - 23827. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.156.
- 13 Peters R, Frank M, Tiedemann W, *et al.* Long-term experience with a 5/15kW-class reversible solid oxide cell system[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(1): 014508. DOI: 10.1149/1945-7111/abdc79.
- 14 Xue Y J, Guan W B, He C R, *et al.* Anode supported planar solid oxide fuel cells with the large size of 30 cm×30 cm *via* tape-casting and co-sintering technique[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(3): 1871 - 1876. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.032.
- 15 Lin J, Chen L, Liu T, *et al.* The beneficial effects of straight open large pores in the support on steam electrolysis performance of electrode-supported solid oxide electrolysis cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, **374**: 175 - 180. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.10.096.
- 16 Hedayat N, Panthi D, Du Y H. Fabrication of tubular solid oxide fuel cells by solvent-assisted lamination and co-firing a rolled multilayer tape cast[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, **15**(2): 307 - 314. DOI: 10.1111/ijac.12828.
- 17 Niaz K, Bahadar H, Maqbool F, *et al.* A review of environmental and occupational exposure to xylene and its health concerns[J]. *EXCLI Journal*, 2015, **14**: 1167 - 1186. DOI: 10.17179/excli2015-623.
- 18 Chen X, Zhang H L, Li Y Y, *et al.* Fabrication and performance of anode-supported proton conducting solid oxide fuel cells based on  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte by multi-layer aqueous-based co-tape casting [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, **506**: 229922. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229922.
- 19 Zhou J, Liu Q L, Zhang L, *et al.* A study of short stack with large area solid oxide fuel cells by aqueous tape casting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(40): 18203 - 18206. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.094.
- 20 Wang H R, Lei Z, Zhang H, *et al.*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toughening ScSZ electrolyte fabricated by water-based tape casting technique for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2022, **19** (1): 011007. DOI: 10.1115/1.4052313.
- 21 罗凌虹, 刘邵帅, 程亮. 水系流延技术及其在固体氧化物燃料电池上的应用[J]. *陶瓷学报*, 2019, **40**(2): 139 - 147. DOI: 10.13957/j.cnki.txcb.2019.02.002.
- LUO Linghong, LIU Shaoshuai, CHENG Liang. Water-based casting technology and its application in solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, **40**(2): 139 - 147. DOI: 10.13957/j.cnki.txcb.2019.02.002.
- 22 Goulart C, de Souza D. Critical analysis of aqueous tape casting, sintering, and characterization of planar Ytria-Stabilized Zirconia electrolytes for SOFC[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, **14**(3): 413 - 423. DOI: 10.1111/ijac.12638.
- 23 Liu C, Zhang L, Zheng Y F, *et al.* Study of a fuel electrode-supported solid oxide electrolysis cell prepared by aqueous Co-tape casting[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, **14**(12): 11571 - 11579. DOI: 10.20964/2019.12.37.

- 24 Zhou J, Ma Z, Zhang L, *et al.* Study of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O direct co-electrolysis in an electrolyte-supported solid oxide electrolysis cell by aqueous tape casting technique [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44** (54): 28939 - 28946. DOI: 10.1016/j.ijhydene. 2019. 09.141.
- 25 程亮, 罗令红, 史继军, 等. Ni/YSZ 阳极浸渍 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOFC 电池的抗碳沉积研究进展[J]. *无机材料学报*, 2017, **32**(3): 241 - 246. DOI: 10.15541/jim20160279. CHENG Liang, LUO Linghong, SHI Jijun, *et al.* Ni/YSZ anode impregnated La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on anti-carbon deposition of SOFC cell[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(3): 241 - 246. DOI: 10.15541/jim20160279.
- 26 Verbraeken M C, Sudireddy B R, Vasechko V, *et al.* Scaling up aqueous processing of A-site deficient strontium titanate for SOFC anode supports[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(4): 1663 - 1672. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.057.
- 27 Cui T H, Li H Y, Lyu Z W, *et al.* Identification of electrode process in large-size solid oxide fuel cell[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, **38**(8): 2011009. DOI: 10.3866/PKU.WHXB202011009.