

## PMMA 造孔剂对固体氧化物电解池制氢性能的影响

于 波, 张文强, 梁明德, 张 平, 徐景明

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

**摘 要:** 针对目前常规高温固体氧化物电解池(SOEC)阴极材料水蒸气扩散阻力大、极化能量损失高和稳定性差的不足, 本研究采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)造孔剂对 SOEC 阴极材料进行了微观结构调整和优化, 以提高其电解过程制氢性能和耐候性. 实验结果表明: 采用 PMMA 造孔剂可以显著降低水蒸气的扩散阻力, 提高 SOEC 的电解效率和制氢性能. 当 PMMA 的添加量为 10wt% 时, 阴极材料的孔隙率高达 45%, 孔形规整圆形, 分布均匀, 孔径约为 10  $\mu\text{m}$ . 微观结构改进后, 阴极的电导率为 6726 S/cm, 运行稳定, 具有较高的机械强度. 当电解温度为 850 $^{\circ}\text{C}$ , 电压 1.3V 时, 与采用淀粉造孔剂的 SOEC 相比, 采用 PMMA 造孔剂的 SOEC 在运行过程中水蒸气扩散阻抗降低 50%, 产氢率提高 50%.

**关 键 词:** 高温固体氧化物电解池; 核能制氢; 微观结构; 阴极支撑层; 扩散  
**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Effect of PMMA Pore Former on Hydrogen Production Performance of Solid Oxide Electrolysis Cells

YU Bo, ZHANG Wen-Qiang, LIANG Ming-De, ZHANG Ping, XU Jing-Ming

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

**Abstract:** To reduce the diffusion resistance, improve the energy efficiency and extend the life of solid oxide electrolysis cells (SOEC), the porosity and microstructure optimization of SOEC cathode support layer were studied. Polymethyl methacrylate(PMMA) was added into the cathode as an alternative of starch for pore formation. The experimental results show that the porosity of cathode reaches 45% with conductivity of 6726 S/cm when the PMMA content is 10wt%. The round micro-pores formed by PMMA are well distributed with an average diameter of about 10  $\mu\text{m}$ , which not only significantly reduce the gas diffusion resistance and increase the mechanical strength of cathode materials, but also improve largely the electrolysis efficiency, stability and hydrogen production performance of the SOEC. After the microstructure modification and optimization of cathode layer, the hydrogen production rate of SOEC using PMMA pore former can reach 175 mL/( $\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ), which is 1.5 times of the hydrogen production rate of starch. Also their steam diffusion resistance reduce 50% at 850 $^{\circ}\text{C}$  and 1.3V electrolysis voltage, which indicates that PMMA is a very promising candidate for the application of SOEC technology.

**Key words:** solid oxide electrolysis cells(SOEC); nuclear hydrogen production; microstructure modification; cathode support layer; diffusion

高温蒸汽电解制氢(HTSE)可以和先进第四代核反应堆结合, 热氢转化效率高达 54%, 是近年来

国际上核能制氢计划的研究热点课题<sup>[1-2]</sup>. HTSE 制氢要实现商业化大规模生产, 除了要解决制氢单元

收稿日期: 2010-09-28; 收到修改稿日期: 2010-11-30

基金项目: 国家科技重大专项基金(2010ZX06901); 国家自然科学基金(20803039)

Major Scientific and Technological Special Project (2010ZX06901); National Natural Science Foundation of China (20803039)

作者简介: 于 波(1975-), 女, 博士, 副研究员. E-mail: cassy\_yu@mail.tsinghua.edu.cn

与反应堆的耦合问题之外,对于 SOEC 本身来说,提高电解池的电解性能和高温下运行的稳定性、降低制氢成本是目前发展面临的主要问题<sup>[3-4]</sup>。从原理上讲,SOEC 是高温固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cells, SOFC)的逆过程<sup>[5]</sup>,因此目前 SOFC 所发展的很多成熟技术可供 SOEC 研究借鉴<sup>[6-8]</sup>。但是,SOEC 制氢技术本身有其特殊性:(1)SOEC 系统内阴极侧水蒸气的含量非常高(大于 70%),同时系统运行工作温度大于 800℃,对 Ni-YSZ 阴极的耐候性和抗氧化性要求更高;(2)SOEC 模式下水蒸气扩散阻力远高于 SOFC 的氢气扩散阻力,使得传统的适于 SOFC 的阴极可能无法在 SOEC 模式下实现电极最优化。丹麦 Riso 国家实验室的研究表明,在 SOFC 模式下利用成熟的 Ni-YSZ/YSZ/LSM 电堆运行 1500h,电池的极化电阻没有明显改变,但在 SOEC 条件下运行 90h,其极化电阻增加为原来的 3 倍多<sup>[9]</sup>,电池性能衰减迅速。因此简单利用成熟的 SOFC 材料来研究 HTSE 具有很大的局限性,需要对阴极在制备工艺和微结构方面加以改进,使之满足 SOEC 的要求。针对上述问题,本研究采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)造孔剂代替传统淀粉造孔剂制备阴极材料,实现 SOEC 的微观结构调整和优化,以提高其电解制氢性能和耐候性。

## 1 实验

### 1.1 SOEC 阴极支撑层制备

SOEC 阴极支撑层制备过程: NiO 与 YSZ 按一定的质量比例,称取相应的 NiO 和 YSZ 粉体,并加入一定量无水乙醇进行球磨,使 NiO 与 YSZ 混合均匀;按造孔剂质量百分含量(造孔剂质量占 NiO 与 YSZ 混合物的质量分数)称取相应的 NiO 与 YSZ 混合物及造孔剂,在玛瑙研钵中研磨均匀,然后称取混合物约 0.6g 进行压片,不同造孔剂含量的基片各制备 5 片平行样品,用于后续测试和结构表征。将基片在 800℃进行预烧(烧除淀粉或 PMMA 造孔剂及增加基片强度),再在 1400℃煅烧,测试还原前支撑层孔隙率;然后将基片置于气氛炉内,用氢气还原,测试还原后支撑层孔隙率及电导率。SOEC 阴极支撑层制备及测试流程设计如图 1 所示。

SOEC 阴极支撑层孔隙率调整实验: 制备不同 PMMA 造孔剂含量(质量百分比: 0、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、30wt%)的阴极支撑层,考察造孔剂含量变化对阴极支撑层孔隙率及电导率的影响,并通过回归分析确定造孔剂含量与支撑层孔隙率及

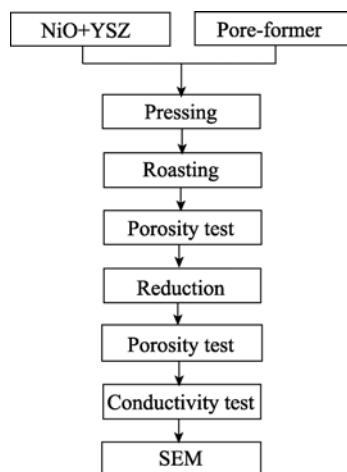


图 1 SOEC 阴极支撑层制备及测试设计流程图

Fig. 1 Preparation and test flow of cathode supported SOEC

电导率之间的关系。

SOEC 阴极支撑层微观结构优化实验: 分别制备加入 PMMA 和淀粉造孔剂的阴极支撑层,考察两种造孔剂及其含量对阴极支撑层微观孔隙结构的影响,确定最佳的含量,并对其实际电解制氢性能进行测试评价。

### 1.2 测试方法

样品开孔孔隙率采用阿基米德液体浸渍法测试,天平精度为 1mg; 阴极支撑层的表面形貌和微观结构的观察和分析仪器为荷兰 FEI 公司的环境电子扫描显微镜。热重分析采用德国耐驰仪器公司同步热分析仪(DSC/DTA-TG)STA 409C/3/F, 测试温度范围为从室温到 1000℃,升温速率为 10℃/min,气氛为空气气氛; 电解池极化性能测试仪器为德国 Zahner IM6ex 线性动电位扫描,电位的扫描范围 0~0.5V (相对于开路电位),扫描速度为 5mV/s。支撑层电导率测试采用直流四端子法,测试样品为长条形。与传统的两电极法相比,采用四端子法测量可以避免导线电阻对测试结果的影响。电解制氢试验在自行设计和开发的高温蒸汽电解制氢台架上进行<sup>[10]</sup>。载气 N<sub>2</sub> 流量为 20mL/min, H<sub>2</sub> 流量为 20mL/min。氢气的作用是防止氢电极中金属 Ni 在高温高湿条件下被氧化。水蒸气含量通过调节载气流量和加湿器温度进行控制,一般控制在 70%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PMMA 烧除和成孔工艺

PMMA 造孔剂的成孔原理是在高温烧结过程中造孔剂变成气态挥发掉,其原所在位置变为孔隙。造孔过程中,完全烧除造孔剂利于形成垂直于电解

质层且连通的孔隙结构, 并且分布均匀, 从而降低气体扩散阻力. 造孔剂差热-热重分析目的是确定造孔剂在高温烧除过程中开始分解的温度及整个加热过程中质量变化的温度范围, 从而确定造孔剂的烧除工艺.

PMMA 差热-热重曲线如图 2 所示. 由差热分析(DTA)曲线可知, PMMA 造孔剂在氧化烧除过程中只有一个吸热峰, 因此 PMMA 烧除过程是通过一个氧化反应过程完成. 由热重曲线(TG)可知: 当温度达到 225℃时, PMMA 开始分解, 当温度高于 425℃时热重曲线为平行于 X 轴的直线, 表明温度高于 425℃时 PMMA 分解完全. 因此, 可以确定 PMMA 造孔剂烧除工艺制度如下:

25~225(1.0h) → 225~425℃(5.5h) →  
425~800℃(1.5h)

第一步程序升温过程使炉温快速升温至 PMMA 分解温度; 第二步程序升温过程使 PMMA 在烧除反应温度区间内保持缓慢升温, 使 PMMA 充分氧化烧除; 第三步程序升温过程使阴极支撑层具有一定机械强度. 如图 2 所示, PMMA 热重曲线表明 PMMA 总烧除率约为 11.6wt%, 高于实际 PMMA 造孔剂的百分含量(约 10.1wt%), 表明 PMMA 分解完全.

## 2.2 PMMA 造孔剂含量对支撑层孔隙率的影响

阴极支撑层经过 1400℃煅烧 4h 后, 测定还原前后的孔隙率. 孔隙率测试结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 当 PMMA 含量由 5wt%增加至 30wt%时, 还原前的孔隙率由 14%增加至 55%, 而经过 800℃还原后的孔隙率由 35%增加到 62%. 与还原前相比, 还原后的孔隙率显著增大, 这是因为还原前的孔主要是 PMMA 造孔剂烧除形成的; 对支撑层进行烧结处理后还需要进行还原, 由 NiO/YSZ 还原为 Ni/YSZ 过程中, 由于氧原子的离开, 会在相应氧原

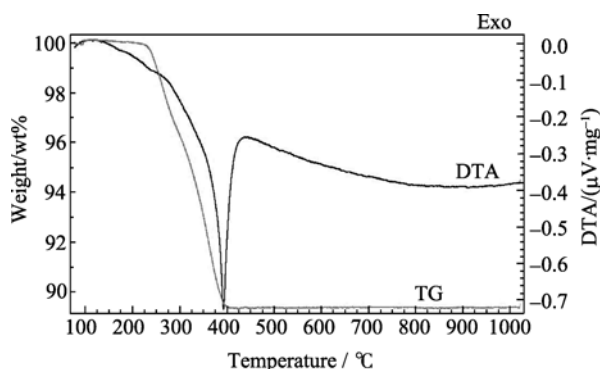


图 2 PMMA 造孔剂差热-热重曲线图

Fig. 2 TG-DTA curve of the PMMA pore former  
Heating rate of 10℃/min

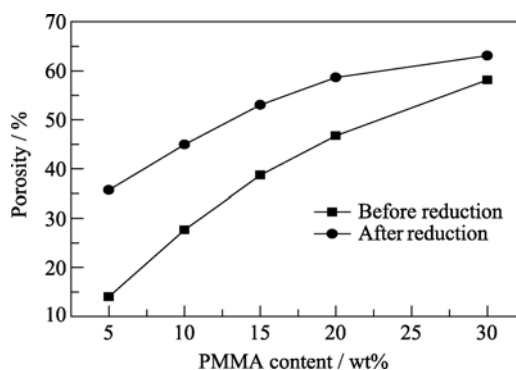


图 3 PMMA 含量对支撑层孔隙率影响曲线

Fig. 3 Porosity of cathode substrate as a function of pore former content

子位置留下孔隙, 使支撑层还原后的孔隙率有一定增加. 在 PMMA 含量为 10wt%时, 孔隙率即可达到 45%, 而传统淀粉造孔剂要达到相应的孔隙率, 原料中的含量要超过 17wt%, 因此 PMMA 造孔性能明显高于传统淀粉造孔剂.

PMMA 造孔剂阴极支撑层断面微观结构 SEM 图像如图 4(a)~(e)所示. 随着造孔剂含量增加, 支撑层孔隙率明显增大, 其微观孔隙结构呈均匀分布的圆孔形. 但当造孔剂含量高于 15wt%时, 高的孔隙率导致支撑层结构存在一定塌陷, 特别是当造孔剂含量达到 30wt%时, 其支撑层结构严重塌陷, 如图 4(e)所示, 这将显著降低支撑层机械强度. 因此, 考虑到 SOEC 阴极支撑层孔隙率及机械强度要求, PMMA 造孔剂含量不宜高于 15wt%, 其最佳含量约为 10wt%, 此时支撑层孔隙率为 45%, 电导率为 6726 S/cm.

图 4(b)和(f)分别为 PMMA 和淀粉造孔剂含量 10wt%时阴极支撑层断面 SEM 图像. 常用淀粉造孔剂的含量一般也为 10wt%, 此时支撑层孔隙率为 40%, 电导率为 5826S/cm, 其性能要低于 PMMA 造孔剂. 图中大的孔隙(约 10μm)为造孔剂烧除后所产生的孔隙; 小于 10μm 的大量小孔隙为 NiO 还原为 Ni 时, 由于 O 原子的离开所造成的. 对比图 4(b)和(f)可以看出, PMMA 造孔剂阴极支撑层孔隙形状为规则的圆形, 孔径约为 10μm, 孔隙分布均匀, 有利于降低气体扩散阻力; 而淀粉造孔剂阴极支撑层孔隙形状为较规则的同心圆环形或者圆球形, 气体须在两壁之间通过, 增加了传质阻力, 这使其孔隙率及气体渗透率均低于 PMMA 造孔剂. 此外, 由于淀粉造孔剂的粒径分布均匀性较 PMMA 的差, 导致其微观孔隙分布的均匀性也低于 PMMA, 这将进一步增加气体的扩散阻力. 因此良好的微观孔隙结构使得即使在相同造孔剂含量下, PMMA 造孔剂支撑层

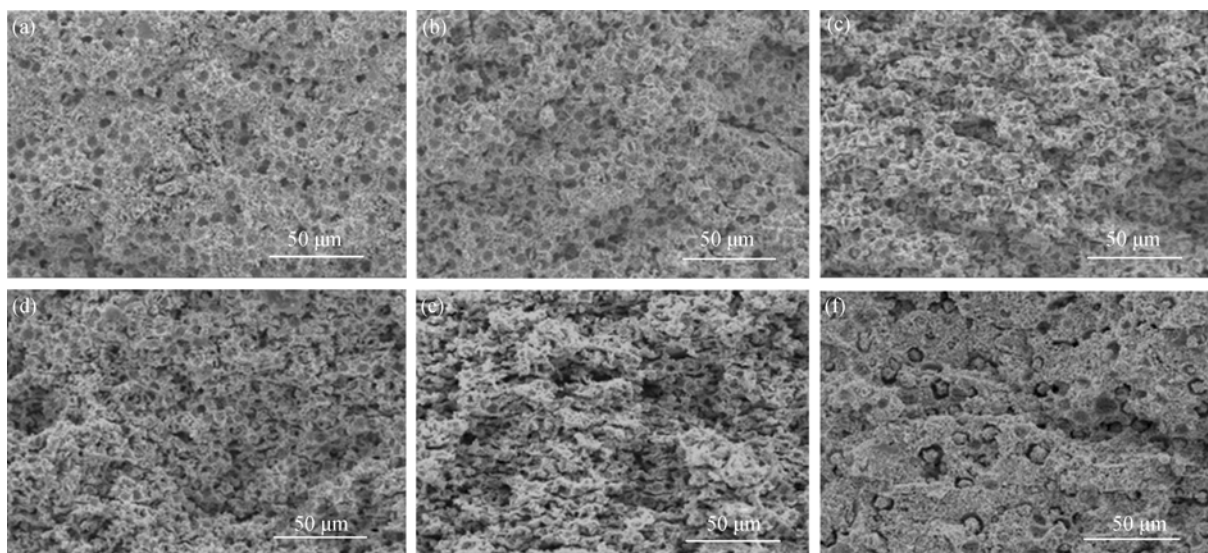


图 4 不同造孔剂含量支撑层微观孔隙结构 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of cathode substrate with different PMMA contents and starch pore formers  
Content of PMMA (a) 5wt%, (b) 10wt%, (c) 15wt%, (d) 20wt%, (e) 30wt% and the content of starch (f) 10wt%

孔隙率及电导率均能高于淀粉造孔剂。

### 2.3 PMMA 造孔剂含量对支撑层电导率的影响

将 SOEC 阴极支撑层还原后, 通过直流四端子法测量支撑层电导率。图 5 给出了不同含量 PMMA 和淀粉造孔剂对阴极支撑层电导率的影响, 如图所示, 随着造孔剂含量的增加, 支撑层的电导率降低。这是因为孔隙率增加后, 支撑层中的电子传导路径减少, 导致电导率降低。但是研究中发现在相同造孔剂含量下, PMMA 造孔剂支撑层孔隙率及电导率都高于淀粉造孔剂, 这是由于除了支撑层孔隙率, 电导率还与支撑层微观结构有关。由于 PMMA 造孔剂支撑层的孔隙分布比淀粉造孔剂更均匀, 支撑层内部电子导体镍的传导路径更短, 因此, PMMA 造孔剂支撑层电导率高于淀粉造孔剂支撑层电导率。

### 2.4 PMMA 制备阴极材料的极化性能

阴极支撑层水蒸气扩散过程是制约 SOEC 制氢

性能提高的控制步骤, 为降低水蒸气扩散过程的极化损失, 提高 SOEC 电解制氢性能, 必须对 SOEC 阴极支撑层进行改进与优化。影响阴极支撑层水蒸气扩散的主要因素为支撑层孔隙率及微观孔隙结构。

提高阴极支撑层孔隙率是减小水蒸气扩散阻力, 提高电解池电解制氢性能的有效方法。图 6 给出了阴极支撑层孔隙率对电解池极化性能的影响, 如图所示, 随着支撑层孔隙率由 25% 提高至 45%, SOEC 电解制氢性能显著提高, 特别是在较高电解电压, 高电流密度时。当电解电压 1.5V 时, 支撑层空隙率分别为 25%、30% 及 45% 时的电解电流密度分别为 100、300 及 800 mA/cm<sup>2</sup>。当电解电压较低, 电解电流密度较小时, 随着孔隙率的提高电解制氢性能只是略有提高, 这是由于电流密度较低时, 电解反应过程对反应物水蒸气需求量较少的缘故。随着电解电流增大, 水蒸气需求量增加, 扩散过程阻力也显

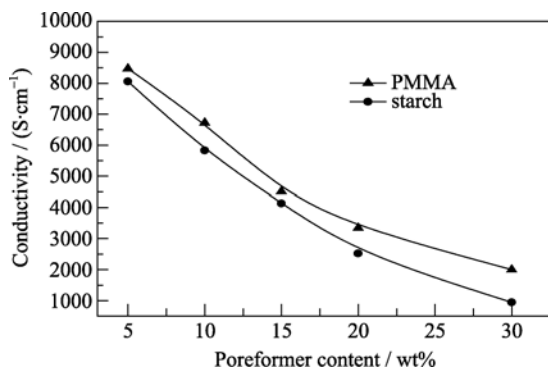


图 5 PMMA 和淀粉造孔剂含量对支撑层电导率的影响  
Fig. 5 Electrical conductivity of cathode substrate as a function of pore former content

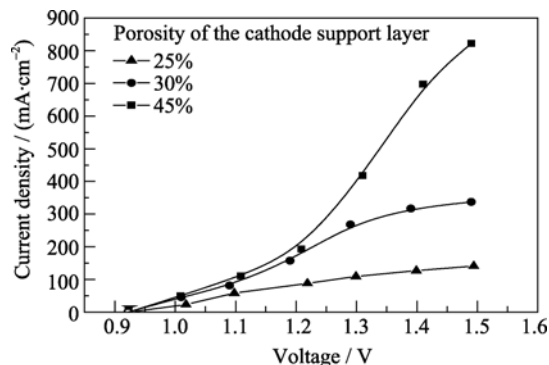


图 6 阴极支撑层孔隙率对 SOEC 极化性能的影响  
Fig. 6 Effect of porosity of the cathode support layer on polarization performance of SOEC

著增大, 而支撑层孔隙率的提高可明显降低水蒸气扩散阻力, 使电解制氢性能显著提高. 另外, 由图 6 可以看出, 阴极支撑层孔隙率为 45% 时, SOEC 具有良好的制氢性能. 若进一步提高孔隙率可进一步提高电解池电解制氢性能, 但实验中发现更高孔隙率下, 电解池片强度将明显降低.

综合以上分析, 实验中制备的 SOEC 阴极造孔剂选用 PMMA, 造孔剂含量为 10wt%, 形成孔隙率为 45%, 电导率为 6726 S/cm, 孔径约为 10 $\mu$ m, 分布均匀, 可满足 SOEC 阴极支撑层孔隙率及电导率要求, 同时具有较高的机械强度.

2.5 PMMA 制备 SOEC 的电解制氢性能

图 7 给出了 PMMA 造孔剂制备的单体电解池的制氢过程电解效率图. 由图可知, 在 300mA/cm<sup>2</sup> 恒流电解条件下, PMMA 制备 SOEC 的电解电压平台分别为 1.0V, 相应电解效率高达 96%. 表明通过 PMMA 对 SOEC 阴极支撑层孔隙率和微观结构的改进与优化效果比较明显, 单体电解池制氢的电解效率较高, 并且运行稳定.

图 8 给出了 PMMA 与淀粉造孔剂制备的单体电解池的制氢性能的比较, 由图可知, PMMA 造孔剂的电解池性能明显优于淀粉造孔剂, 并且随着电解电压增大, 电解电流的增大, PMMA 造孔剂的良好性能体现得更明显. 在电解电压 1.0V 时, PMMA 和淀粉造孔剂的电解池电解电流密度分别为 120 和 89mA/cm<sup>2</sup>; 而当电解电压为中性电压 1.3V 时, 分别为 420 和 261mA/cm<sup>2</sup>. 此时 PMMA 造孔剂制备的 SOEC 片单位面积产氢率可达到 175mL/(cm<sup>2</sup>·h), 约为淀粉造孔剂电解池的 1.5 倍, 表明采用 PMMA 造孔剂用于 SOEC 的阴极支撑层造孔具有非常好的应用前景.

图 9 为 PMMA 与淀粉造孔剂制备的单体电解池

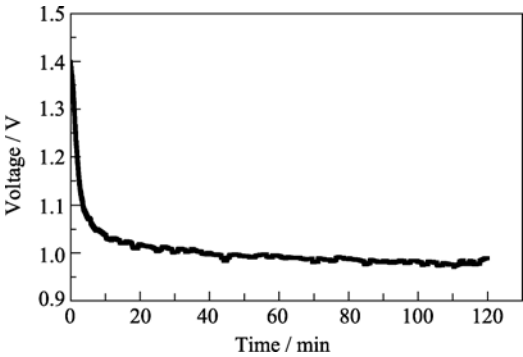


图 7 PMMA 制备单体电解池制氢过程的电解效率曲线  
Fig. 7 Electrolysis performance of singel SOECs with PMMA  
Testing condition : 900℃, 70% H<sub>2</sub>O, 20mL/min N<sub>2</sub>, 20mL/min H<sub>2</sub>, at current density of 300mA/cm<sup>2</sup>

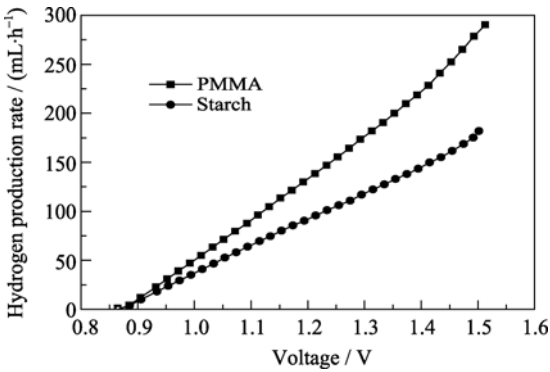


图 8 造孔剂对单体电解池的制氢性能比较  
Fig. 8 Comparison of hydrogen production performance of singel SOECs with various pore formers  
Testing condition: 850℃, 50% H<sub>2</sub>O, 20mL/min N<sub>2</sub>, 20mL/min H<sub>2</sub>, with the porosity of 45%

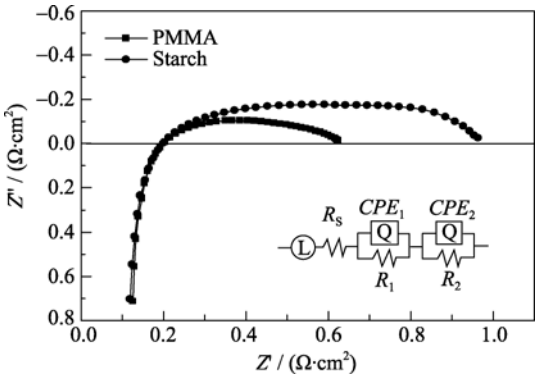


图 9 PMMA 与淀粉造孔剂制备的单体电解池在 850℃ 的电化学阻抗谱及等效电路  
Fig. 9 Impedance spectra of Cell-PMMA and Cell-Starch recorded at 850℃ and the corresponding equivalent circuit

在 850℃ 的电化学阻抗谱及等效电路, 电解池阻抗测试在开路状态进行, 由图可见, 电化学阻抗谱在中频和低频段均出现了两个相互交叠的圆弧, 说明 SOEC 的电极反应至少包括两个电极过程. 等效电路中  $L$  为测试电路高频响应电感,  $R_s$  为电解池的欧姆电阻,  $R_1$  为中频电阻,  $R_2$  为低频电阻,  $Q$  为常相角元件. 一般认为  $R_1$  对应电极反应过程,  $R_2$  对应传质过程, 主要为气体扩散过程. 等效电路对阻抗谱的拟合结果如表 1 所示.

由表 1 可见, PMMA 和淀粉造孔剂对应的电解池在 850℃ 的总阻抗( $R_s+R_1+R_2$ )分别为 0.627 和 0.969  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . 两个 SOEC 的  $R_s$  和  $R_1$  值相差很小, 总

表 1 Cell-PMMA 和 Cell-Starch 的阻抗谱拟合结果  
Table 1 Fitting result of the Cell-PMMA and Cell-Starch impedances at open circuit voltage

$R / (\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_s$	$R_1$	$R_2$	$R_s+R_1+R_2$
Cell-PMMA	0.202	0.110	0.315	0.627
Cell-Starch	0.200	0.114	0.655	0.969

阻抗大小差异的主要来源于  $R_2$  的不同. 淀粉阻抗谱的  $R_2$  值为  $0.655 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 大于 PMMA 阻抗谱的  $R_2$  值  $0.315 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . 表明通过 PMMA 造孔剂对 SOEC 的阴极支撑层孔隙率及微结构进行优化, 水蒸气在氢电极的扩散阻力明显减小, 降低 50%, 制氢性能显著提高.

### 3 结论

1) 采用 PMMA 造孔剂可以显著改善阴极材料的微观结构, 当 PMMA 的添加量为 10wt% 时, 阴极材料孔隙率可达 45%, 电导率为 6726 S/cm, 孔径约为  $10 \mu\text{m}$ , 分布均匀, 可满足 SOEC 阴极支撑层孔隙率及电导率要求.

2) 通过 PMMA 对 SOEC 阴极支撑层孔隙率和微观结构的改进与优化后, 单体电解池的水蒸气扩散阻力减小, 电解效率和制氢性能大幅提高, 并且运行稳定.  $850^\circ\text{C}$ , 电压 1.3V 时, 采用 PMMA 的 SOEC 产氢率可达到  $175 \text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ , 是采用淀粉造孔剂电解池的 1.5 倍, 同时水蒸气扩散阻抗降低 50% 以上.

#### 参考文献:

- [1] Stoots C M, O'Brien J E, Condie K G, *et al.* High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen production from nuclear energy-experimental investigations. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(10): 4861–4870.
- [2] Jensen S H, Sun X F, Ebbesen S D, *et al.* Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(18): 9544–9549.
- [3] YU B, Zhang W Q, Chen J, *et al.* Advance on highly efficient hydrogen production by High temperature steam electrolysis. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51**(4): 289–304.
- [4] Yildiz B, Kazimi M S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, **31**(1): 77–92.
- [5] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池材料及制备. 北京: 科学出版社, 2004.
- [6] Shao Z P, Haile M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 2004, **431**(9): 170–173.
- [7] Wang W G, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(5/6): 457–462.
- [8] Hu Qiang, Wang Shao-Rong, Wen Ting-Lian. Analysis of processes in planar solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(27-32): 1579–1587.
- [9] Jensen, S.H, Mogensen, M. Perspectives of High Temperature Electrolysis Using SOEC. 19<sup>th</sup> World Energy Congress, Sydney (AU), 2004.
- [10] Yu B, Zhang W Q, Xu J M, *et al.* Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**(7): 2829–2835.