

海水环境下平管型固体氧化物电池电堆的可逆性能

杨怡萍¹, 胡小刚², 黄旭锐¹, 雷金勇¹, 韩贝贝², 刘 璽², 官万兵²

(1. 广东电网有限责任公司广州供电局, 广州 510600;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 固体氧化物电池(SOC)可以实现电-气-电之间的可逆转换。基于海水的可逆 SOC(即 rSOC)可以有效解决海上风电、光伏等间歇式发电消纳问题。本工作采用平管型固体氧化物电池电堆开展了海水环境下的可逆性能研究, 分析了水蒸气含量和电流密度等运行条件对固体氧化物电堆可逆性能的影响。结果表明: 在 750 °C, 当电解条件下电流密度为 100 mA·cm⁻², 加湿 90 °C (水蒸气体积分数 65%)时电压衰减最小; 放电条件下电流密度 100 mA·cm⁻²时且加湿 86 °C (水蒸气体积分数 56%)下电压衰减最小; 可逆模式下电堆的能量转化效率在 100 mA·cm⁻²时效率最大达 95.2%。本研究为固体氧化物电池电堆在海水环境下的可逆应用提供了参考。

关键词: 海水; 效率; 平管型; 可逆; 固体氧化物电池

中图分类号: O77 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2594-09

网络出版时间: 2023-08-02



Reversible Performance of Flat-Tube Solid Oxide Cell Stack for Seawater

YANG Yiping¹, HU Xiaogang², HUANG Xurui¹, LEI Jinyong¹, HAN Beibei², LIU Zhao², GUAN Wanbing²

(1. Guangzhou Power Supply Bureau, Guangdong Power Grid Co., Ltd. Guangzhou 510600, China;

2. Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cell and Electrolytic Cell Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Abstract: Solid oxide cell (SOC) plays a pivotal role in the reversible conversion of electricity-gas-electricity. The seawater electrolysis through reversible SOC is proven to be an effective approach to the intermittent power generation such as offshore wind power and photovoltaic power generation. In this paper, a flat-tube SOC stack was tested to analyze the reversible performance for SOC stack fueled with seawater/H₂ under different operating conditions (*i.e.*, water vapor content and current density). The results show that the degradation rate in electrolysis mode is minimal at a current density of 100 mA·cm⁻², a humidified temperature of 90 °C (volume fraction of water vapor is 65%) and 750 °C. The minimum voltage degradation rate in fuel cell mode is attained at a current density of 100 mA/cm², a humidified temperature of 86 °C (volume fraction of water vapor is 56%) and 750 °C. The efficiency of the stack in reversible mode is 95.2% at 100 mA·cm⁻². It is indicated that this study could provide a reference for the application of reversible SOC stacks in seawater environment.

Keywords: Seawater; efficiency; flat-tube; reversible; solid oxide cell

风电、光伏等可再生能源的发电占比日益增长, 发展先进的储能技术对电网实现“削峰填谷”意义重大, 将电能转化为氢气是一种可规模化的能源存储

方式, 近年来备受关注^[1-2]。电解水制氢因碳排放低、纯度等级高, 易与可再生能源结合而被认为是未来最有发展潜力的氢储能技术, 主要包括低温碱性电

收稿日期: 2023-03-13。 修订日期: 2023-04-03。

基金项目: 南方电网公司科技项目(030100KK52200020); 国家重点研发计划项目(2022YFB4002203)。

第一作者: 杨怡萍(1994—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 官万兵(1980—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-03-13. Revised date: 2023-04-03.

First author: YANG Yiping (1994—), female, Master.

E-mail: yiping_yang0115@163.com

Correspondent author: GUAN Wanbing (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wbguan@nimte.ac.cn

池^[3]、质子交换膜电池^[4]和固体氧化物电池(SOC)^[5]。SOC 得益于高温下良好的热力学和动力学条件, 可实现高效制氢和可逆发电^[6-7]。此外, 基于 SOC 水电解制氢技术还可以利用海水作为原料, 可进一步节约水资源^[8-9]。

固体氧化物电池按其形状结构可分为平板型、管型与平管型, 电池结构上的差别导致电解性能表现差异不同^[10-11]。2022 年, Li 等^[12]利用平板型电池研究了恒流电解制氢中氢气产量波动的影响因素, 发现浓差极化和 Faraday 效率随产氢量线性变化, 表明水汽匮乏是导致这种变化的主要因素。Zhang 等^[13]利用管型固体氧化物电池耦合太阳能进行了数值研究, 结果显示: 760~920 °C 在不同条件下效率受工作温度影响最大, 通过降低进口流速或增加蒸汽含量可以提高电解效率。目前平管型电池电解的报道主要集中在 CO₂ 和 CO₂/H₂O 电解上^[14-15]。

基于不同结构人们集成了电堆并对其电解水性能开展了研究。2020 年, Riedel 等^[16]集成 10 单元平板型电堆, 在 140 kPa 压力下运行 1 000 h, 电池单体衰减 8×10^{-3} mV/h。2022 年, Benjamin 等^[17]利用 10 单元平板型电堆开展了固体氧化物电解(即 SOEC)加速衰减测试, 在 95% 水汽含量、800 mA·cm⁻² 电流下运行 500 h, 衰减率约为 0.572 mV/h。2019 年, Schiller 等^[18]组成 12 单元的管型 SOEC 电堆, 在 770 °C 和 1.25 A·cm⁻² 的电流密度下, 蒸汽转化率达到 70%。基于平管型结构电池电堆电解则鲜见报道。

以上研究绝大部分集中在纯净水上。近年来, 基于 SOC 海水电解方面也有了若干报道。2017 年, Lim 等^[19]在纯水中加入盐分配置成平均盐度约为 3.5% 的合成海水开展了基于纽扣电池电解模拟海水的研究, 比较了电解纯水和电解海水的特性, 结果显示电解纯水和电解海水有着相似的初始性能, 但天然海水成分复杂, 很难排除微量离子对反应的影响, 且模拟海水的性能也无法与天然海水完全一致^[20-21]。Liu 等^[22-23]利用大尺寸平管型固体氧化物电池开展了电解真实海水的研究, 验证了海水对电解池性能的影响及平管型电解池可逆的优异性。

本工作在前期单体电解池研究的基础上, 将电解池集成电池电解短堆, 围绕电堆的可逆性能

开展探索研究, 进而为 SOC 技术在电网从电—气—电进行规模化氢储能应用方面提供参考。

1 实验

采用浙江氢邦科技有限公司研制的 3 单元平管型固体氧化物电堆, 电堆中电池尺寸为 155.0 mm×65.0 mm×2.7 mm (长度×宽度×厚度), 电池结构为 Ni-3YSZ/Ni-8YSZ/8YSZ/GDC/LSC-GDC, 电池活性面积为 60 cm²。电池制造流程为: 将氧化镍与 3 YSZ (3% Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂) 浆料混合通过挤压成型获得支撑体, 再经 1 100 °C 预煅烧得到电池坯体(支撑阳极); 在坯体一侧通过丝网印刷得到活性燃料极 NiO/8YSZ (10~15 μm)、电解质 8YSZ (10~15 μm) 后进行 1 300 °C 的烧结, 得到半电池; 在半电池上继续印刷阻隔层 GDC (Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}, 约 3 μm), 在 1 300 °C 再次烧结; 最后在阻隔层上印刷空气电极 LSC (La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}, 15~20 μm), 并在 1 050 °C 烧结成型, 得到全电池。

将 3 片单电池和 3 片连接体串联组成 3 单元电池短堆, 其中金属连接件为 Fe-16 Cr 铁素体不锈钢, 表面涂敷 LSCF 钙钛矿氧化涂层。组装完成的电堆在 800 °C 烧结密封, 并在电堆堆芯四周安装气体输入、输出气腔, 得到实物电堆。

电堆烧制完成后将其置于加热炉内以 (1~3) °C·min⁻¹ 升至 750 °C 保温, 后利用干燥普通纯度氢气对电堆进行还原, 时间约 4 h。还原过程中, 空气极持续通入 3 倍左右氢气流量的空气。固体氧化物电堆性能测试主要包括放电测试与充电电解测试。首次放电测试在干燥的普通纯度氢气中进行, 后续充电、放电实验则在加湿的氢气中进行。氢气加湿主要利用鼓泡法原理, 将干燥的氢气通过水浴加热的水, 通过控制水浴温度来调节氢气/水蒸气体积分数, 进入电堆燃料极。水浴温度与加湿比例前期课题组进行了详细的研究, 如表 1 所示^[22]。本研究使用的海水取自浙江省宁波市近海(即东海近海海域海水), 海水原液和挥发性组分如表 2 所示^[22]。

电堆可逆测试过程中, 采用直流负载记录电堆的电压、电流变化过程; 使用法国 Bio-Logic VMP3B-20 型电化学工作站测量电堆中电池的电化学阻抗谱(EIS), 其对应的频率范围为 0.01 Hz~30 kHz, 交流振幅为 10 mV。

表 1 水蒸气温度与水蒸气体积分数关系

Table 1 Relationship between water vapor temperature and volume fraction of water vapor content

Humidification temperature/°C	Water vapor content/%	Hydrogen content/%
76	40	60
81	48	52
86	56	44
90	65	35
94	74	26

表 2 东海近海海水、挥发物、尾气冷凝液元素成分

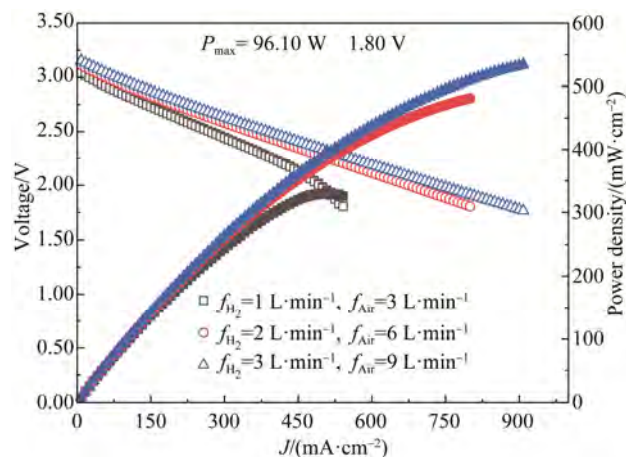
Table 2 Elemental components of seawater, volatiles, and exhaust gas condensate offshore of the East China Sea

Element	Seawater/(mg·L ⁻¹)	Volatiles/(mg·L ⁻¹)	Condensate/(mg·L ⁻¹)
B	2.605	0.370	0.300
Ca	197.000	0.133	0.050
K	177.000	0.095	0.080
Mg	283.000	0.893	0.000
Na	4987.500	0.869	0.450
S	457.000	0.369	0.120
Se	0.105	0.000	0.000
Si	0.352	1.815	1.700
Sr	2.564	0.000	0.000
Cl	8237.600	1.892	1.130
Br	26.900	0.000	0.000

2 结果与讨论

2.1 固体氧化物电堆在可逆状态下的瞬时性能

图 1 为 750 °C、固体氧化物电池发电(即 SOFC)模式下电堆的初始瞬态性能。结果显示: 在 3.00 L·min⁻¹, 95%纯度干燥氢气下, 电堆最大功率输出功率密度为 534 mW·cm⁻²。在相同材料体系下, Solovyev 等^[24–25]研究了 3 单元平板式电堆, 10 cm×5 cm 最大功率密度 450 mW·cm⁻², 10 cm×10 cm 最大功率密度 216 mW·cm⁻²。本工作采用工业生产的平管型结构电池电堆性能接近了对应条件的平板型结构电池电堆。



f_{H_2} : Flow rate of H₂; f_{H_2} : Flow rate of air.

图 1 SOFC 模式下电堆的 J-V 曲线

Fig. 1 J-V curves of a stack in solid oxide fuel cell (SOFC) mode

图 2 为电堆以 0.6 L·min⁻¹ 普通纯度 H₂ 做载气、在不同反应温度下的可逆(rSOC)性能曲线, 将对应的最大电流密度性能进行汇总并列于表 3 中。结果显示: 当充电电压为 4.25 V(即单体电压 1.41 V)时, 700、750、800 °C 对应的最大电解电流密度(J_{max})分别为 250、317、400 mA·cm⁻²; 当放电电压 1.80 V 时, 对应的 J_{max} 分别为 258、350、416 mA·cm⁻²。由于温度升高会加速电化学反应和传质速度, 电堆可逆性能增加。700~800 °C 范围内, 电流密度 $J(\text{SOFC})/J(\text{SOEC})$ 分别为 1.032、1.104、1.040, 即随着温度的升高, SOFC 性能比 SOEC 的性能提升更为显著, 该结果与 Solovyev 等^[26]的计算模型吻合。

图 2b 为电堆中单体电池的可逆运行曲线。结果显示, 单体电池与电堆性能变化规律几乎一致。有研究表明, SOEC 和 SOFC 模式衔接越平缓时, 电池可逆性能越好。由此可以推测, 电堆中电池 2 较电池 1、电池 3 稳定, 其可逆性能也最好。图 2b 结果还显示, 800 °C 时电堆在大电流放电区域中电压迅速衰减, 这主要是由于高温大电流会加速电化学反应和离子传输, 水汽扩散速度成为浓差极化产生的主要因素。由图 2b 还可以看出, 位于电堆进气端两侧的电池 1 和电池 3 电压衰减迅速, 而中部的电池 2 衰减并不明显, 这是由于燃料气分布不均导致, 进气端正对的电池 2 反应气最充足, 而两侧的电池 3 和电池 1 少于电池 2。因此, 电堆中单体电池性能的变化除与本身有关外, 还与电堆中的气体分布相关。

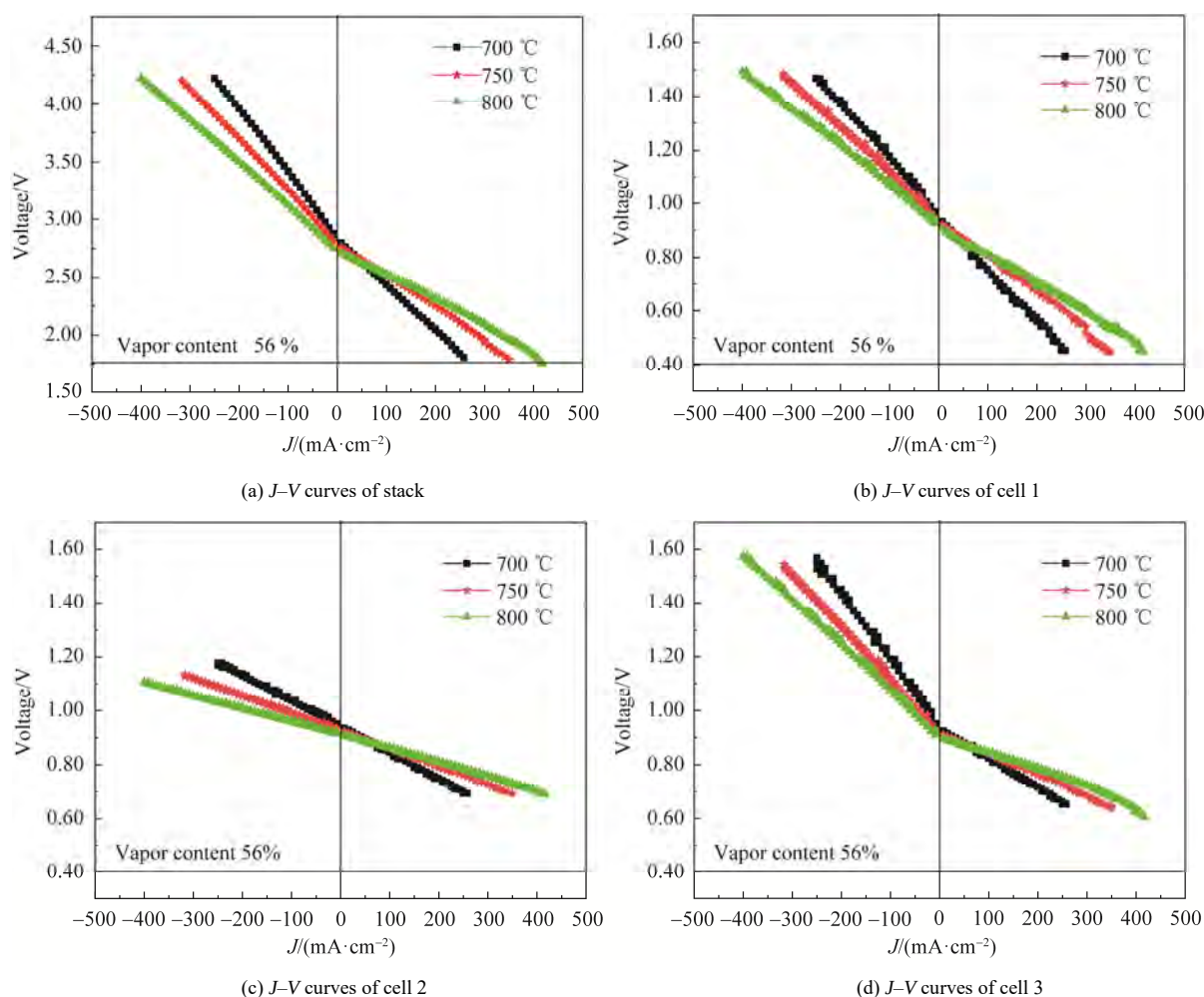
图 2 rSOC 模式不同反应温度下电堆的 J - V 曲线Fig. 2 J - V curves of stacks at different reaction temperatures in reversible solid oxide cell (rSOC) mode表 3 不同温度下电堆对应的最大电流密度 $J_{\max}$

Table 3 Maximum current density of the stack at different temperatures

Temperature/°C	Charging/(mA·cm ⁻²)	Discharge/(mA·cm ⁻²)
700	250	258
750	317	350
800	400	416

进一步以 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的普通纯度 H_2 作载气, 研究了不同水蒸气含量(体积分数)下电堆的可逆充放电性能, 如图 4 所示。图 3a 为电堆整体运行的 J - V 曲线, 图 3b~图 3d 分别为电堆中电池 1、电池 2、电池 3 对应的 J - V 曲线。结果显示, 随着水蒸气含量从 48% 增加到 74%, 电堆的充电性能明显提升而放电性能明显下降, 对应的最大充电、放电电流密度分别为 375、433 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对比可以发现: 充电时水蒸气含量为 74% 的 $J_{\max}$ 较水蒸气含量为 40% 时的 $J_{\max}$ 增长了 40.4%; 放电时水蒸气含量为 40% 的 $J_{\max}$ 则较水蒸气含量为 74% 时的增长了 53.0%, 如表 4 所示。图 3 结果还显示, 单体电池与电堆性能变

化趋势整体一致, 但电堆中电池 2 性能最好, 在 1.15 V 和 0.70 V 下电流密度最高。

为了分析水蒸汽含量对固体氧化物电池的影响机制, 测量了电堆中单体在不同水蒸汽含量开路电压(OCV)状态下的电化学阻抗谱图(EIS), 如图 4 和表 5 所示。从图 4 可以看出, 随着水蒸汽含量的增加, 3 片单体电池的极化电阻 R_p 均有所降低, 这是电堆充电电压降低、充电性能改善的重要因素。电池欧姆阻抗(R_o)方面: 同一电池 R_o 远大于 R_p , 且水蒸汽含量对电池 R_o 无明显影响。当水蒸汽含量相同时, 3 片电池 R_o 的变化由大到小依次为 R_o (电池 1)、 R_o (电池 3)、 R_o (电池 2), 这是电堆在充、放电下各电池性能差异化的主要原因。电池 2 和电池 3 的 R_o 几乎无明显变化, 电池 1 的 R_o 的波动较大, 这是由于引线一端连接了金属连接板所导致界面电阻增大。所以 R_o 是影响电池和电堆性能和差异化的主要因素, 而水蒸汽含量等条件变化导致 R_p 改变可一定程度改善电池电堆性能。

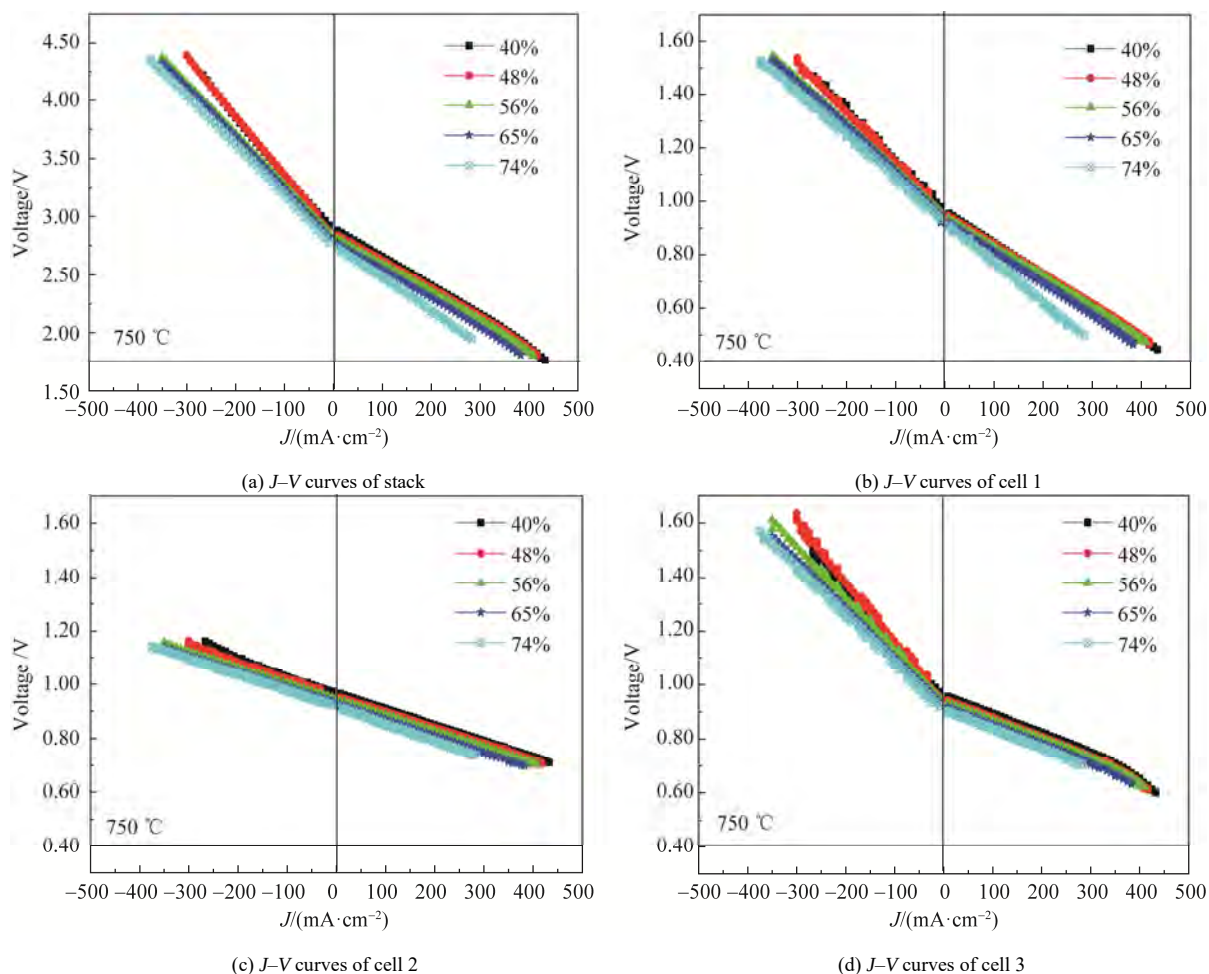
图3 电堆在 rSOC 模式不同水蒸汽含量下的 J - V 曲线Fig. 3 J - V curve of the stack under different water vapor content in rSOC mode表4 电堆在不同水蒸汽含量的最大电流密度 $J_{\max}$

Table 4 Maximum current density of the stack with different water vapor content

Vapor content/%	Charging/(mA·cm ⁻²)	Discharge/(mA·cm ⁻²)
40	267	433
48	300	416
56	350	408
65	350	383
74	375	283

2.2 固体氧化物电堆在可逆状态下的稳态性能

图5和图6分别为不同水蒸气含量和电流密度下的短期充放电稳态曲线,其中图5为充电曲线,图6为放电曲线。将图5显示的不同条件下的充电电压变化结果列于表6中,结果可以看出,以 $0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 H_2 作载气,恒流充电时,当电流为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、水蒸汽含量40%和74%条件下,电堆对应的电压分别为3.84、3.69 V。可以得知,当电流密度不变时,

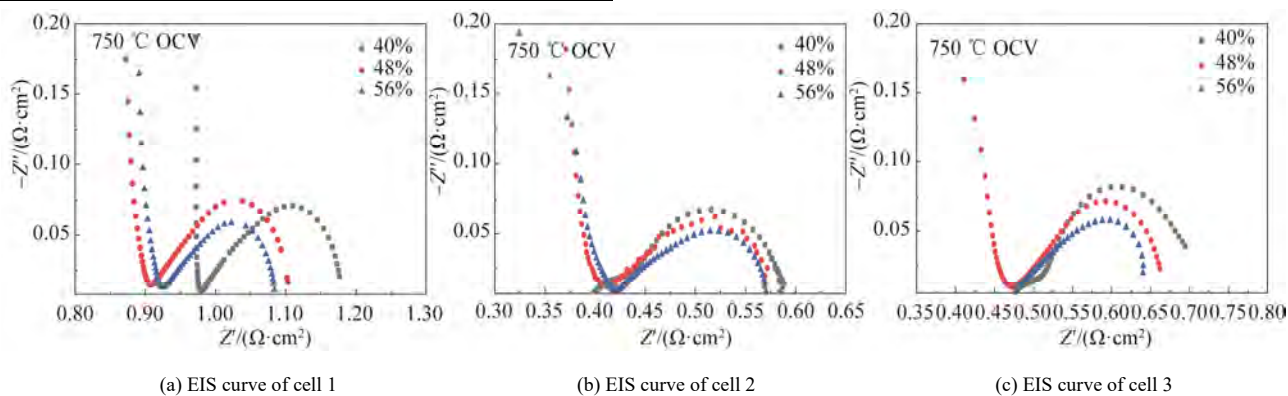


图4 单体电池在不同水蒸气含量下的 EIS 曲线

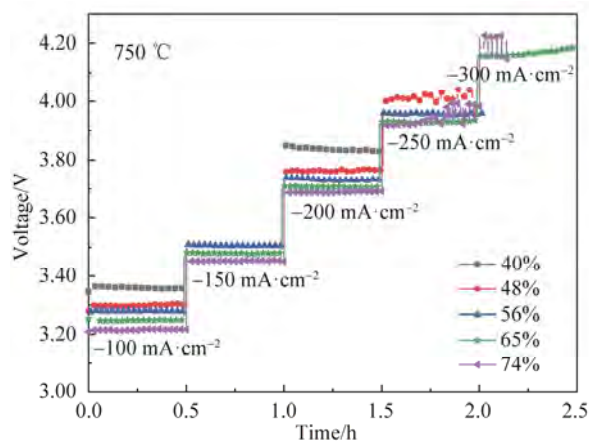
Fig. 4 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curves of single cells in different water vapor content

表 5 单体电池在不同水蒸气含量下的 R_o 和 R_p
Table 5 R_o and R_p of single cells in different water vapor content

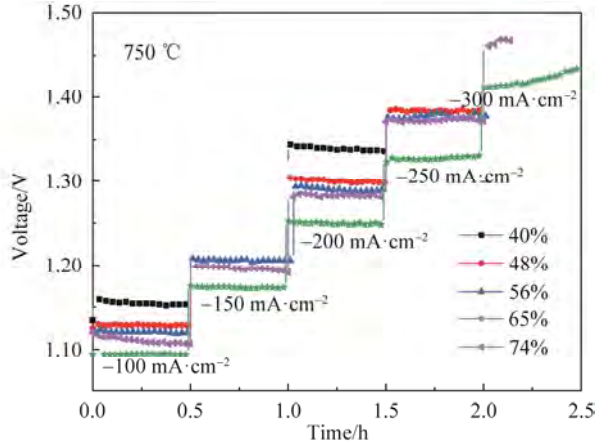
Single cells	Vapor content/%	$R_o/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Cell 1	40	0.98	0.20
	48	0.91	0.19
	56	0.92	0.16
Cell 2	40	0.40	0.19
	48	0.41	0.18
	56	0.42	0.15
Cell 3	40	0.48	0.23
	48	0.47	0.20
	56	0.48	0.16

水蒸气含量增大会降低电堆的充电电压，即改善电堆的充电性能。在水蒸气含量为 65%、电流 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下充电，电压衰减最小，约为 0.004 V/h 。

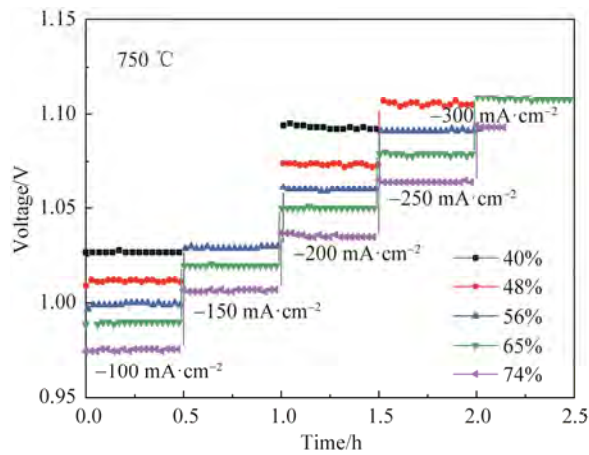
将图 6 所示的不同条件下的放电电压变化规律列于表 7。结果显示，恒流放电时，电流密度不变，水蒸气含量的减少会促进放电性能。水蒸气含量不变，电流密度增加会增大电解质氧离子和反应气传质压力，导致电堆和单体的稳定性减弱。由表 6 还可知，电堆在恒流放电模式下，当电流密度在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、水蒸气含量为 56% 时，对应的电压衰减最小，约为 0.002 V/h 。



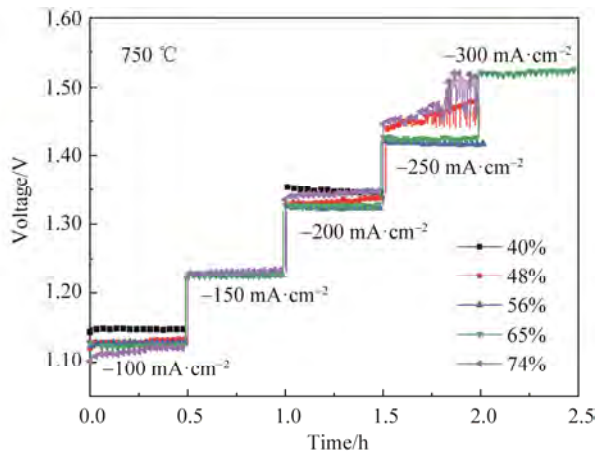
(a) Stack constant current charging V-t curves



(b) Cell 1 constant current charging V-t curves



(c) Cell 2 constant current charging V-t curves



(d) Cell 3 constant current charging V-t curves

图 5 电堆在不同水蒸气含量、电流密度下的短期恒流充电 V-t 曲线

Fig. 5 Short-term constant current charging V-t curve of stack under different water vapor content and current density

表 6 电堆在不同电流密度和水蒸气含量下的充电电压

Table 6 Charging voltage of stacks at different current densities and water vapor content

Sample No.	Volume fraction of vapor/%	Charging voltage/V				
		$100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$250\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$300\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	40	3.36		3.84		
2	48	3.30		3.76	4.00	
3	56	3.28	3.50	3.73	3.96	
4	65	3.25	3.48	3.71	3.93	4.17
5	74	3.22	3.45	3.69	3.94	4.22

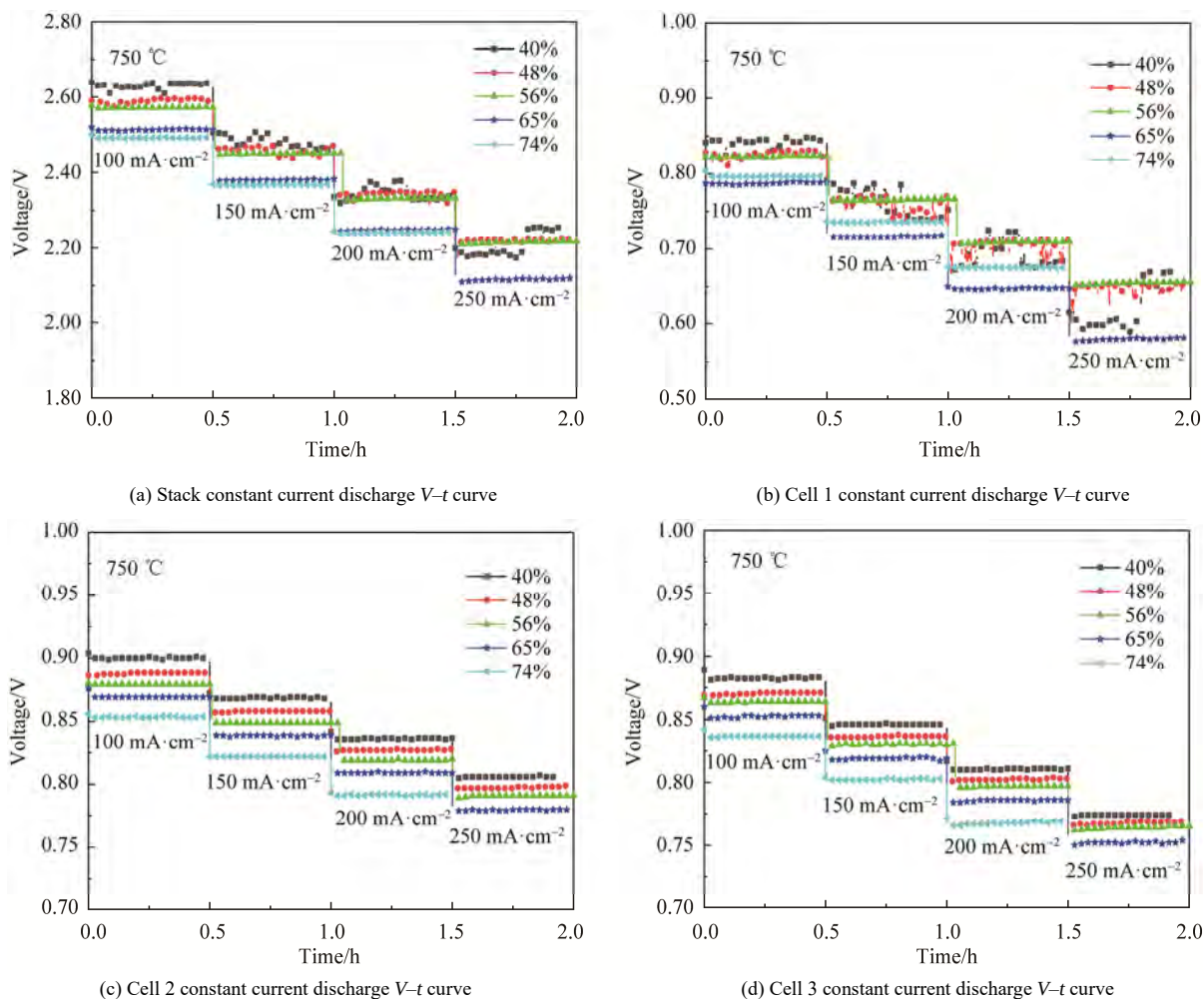


图 6 电堆在不同水蒸汽含量、电流密度下的短期恒流放电 V-t 曲线

Fig. 6 Short-term constant current discharge V-t curve of stack under different water vapor content and current density

表 7 电堆在不同电流密度和水蒸汽含量下的放电电压

Table 7 Discharge voltage of the stack at different current densities and water vapor content

Sample No.	Vapor content/%	Discharge voltage/V			
		100 mA·cm ⁻²	150 mA·cm ⁻²	200 mA·cm ⁻²	250 mA·cm ⁻²
1	40	2.63	2.48	2.34	2.20
2	48	2.59	2.46	2.34	2.22
3	56	2.57	2.45	2.33	2.21
4	65	2.51	2.38	2.25	2.12
5	74	2.49	2.37	2.24	

2.3 固体氧化物电堆在可逆状态下的效率性能

能量转换效率是衡量 SOC 可逆运行综合性能的重要指标。电堆在充放电可逆循环运行模式下的能量转化效率(ECE)可定义为:测试过程中系统的输入能量/输出物质对应的能量,其中系统输入能量主要为电解消耗的能量,输出能量为在放电过程中释放的电能和剩余氢的化学能(通过电解获得氢的量减去通过放电消耗氢的量),即:

$$\eta = \frac{\Delta N_{\Delta H_2, \text{out}} \times \Delta H V_{H_2} + P_{FC}}{P_{EC}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为可逆模式下的能量转换效率; $\Delta N_{\Delta H_2, \text{out}}$ 为电解得到的氢气与放电消耗的氢气量之差 mol·s⁻¹; $\Delta H V_{H_2}$ 为氢气的摩尔燃烧焓, J·mol⁻¹; P_{FC} 为放电功率, W; P_{EC} 为充电功率, W。本工作计算效率有 2 个假设: 1) 每个循环周期的充电和放电时长都相等, 计算时电压取该循环周期内采集到的所有电压值的平均值(可参考表 6 和表 7 所示的结果); 2) 电堆充放电过程可以自维持热, 不消耗额外的电能。

表 8 电堆在不同电流密度下的燃料利用率、氢气的发电消耗量与制氢产量

Table 8 Fuel utilization rate, hydrogen power generation consumption and hydrogen production output of stacks at different current densities

Current densities/ (mA·cm ⁻²)	Fuel utilization rate for power generation/%	Electricity generation H ₂ consumption/(L·min ⁻¹)	Electrolytic H ₂ yield/(L·min ⁻¹)	ΔN/(L·min ⁻¹)
100	20.9	0.120	0.137	0.017
150	31.3	0.190	0.206	0.016
200	41.8	0.250	0.274	0.024
250	52.2	0.310	0.343	0.033

表 7 为电堆在不同电流密度下对应 SOFC 和 SOEC 模式下的氢气消耗量与氢气产量, 以及放电模式下的燃料利用率。SOFC 模式下的燃料利用率依据国标(GB/T 34582—2017 固体氧化物燃料电池单电池和电池堆性能试验方法)计算获得:

$$U_f = \frac{I_{\text{actual}}}{I_{\text{ideal}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$I_{\text{ideal}} = \frac{P \times F}{R \times T \times 60 \times 1000} \times \frac{n \times f}{N} \quad (3)$$

式中: P 为标准大气压, $101.325 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为标准温度, 273.150 K ; F 为 Faraday 常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; n 为转移电子数, 2; N 为电池片数, 3; f 为燃料流量, 0.600 L/min ; I_{actual} 为实际测得的电流; I_{ideal} 为理论放电电流, 如表 8 所示。H₂ 消耗量可由燃料利用率获得。

电解产生的氢气量可根据 Faraday 定律计算获得:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{I \times N \times V_m \times 60}{n \times F} \quad (4)$$

式中: I 为充电电流; V_m 为气体摩尔体积, 常温下为 $24.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据表 8 显示的相关数据, 结合式(1), 计算得出 rSOC 模式下的能量转化效率, 并绘制成电堆在不同电流密度和水蒸汽含量下的效率曲线, 如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 电堆可逆状态下的效率达到最大, 约为 95.2%; 在 $250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下可逆运行时对应的效率最低, 约为 66.2%, 显然电流密度是影响能量转化效率的主要因素。图 7 结果还显示, 水蒸汽含量对效率的影响较小, 在低水汽含量、低电流密度下电解时, 电堆的能量转换效率较高; 然而当水蒸汽含量大于等于 56% 后, 能量转换效率随着水蒸气增加有降低趋势, 即高水蒸汽含量有利于增大充电功率而减小放电功率。

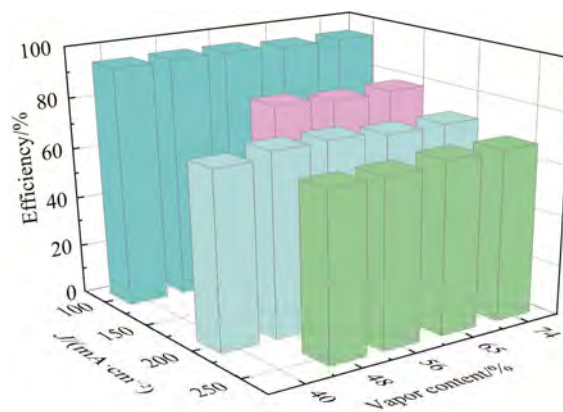


图 7 电堆在不同电流密度、水汽含量和可逆状态下的能量转化效率

Fig. 7 Efficiency of stacks in different current densities, water vapor content and reversible states

3 结论

通过集成 3 单元百瓦级平管型固体氧化物电池电堆, 开展了海水环境下电堆的可逆充放电性能及效率分析研究。结果显示: $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下电堆充电电压 4.25 V 时, 最大充电电流密度为 $317 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放电电压为 1.80 V 时, 最大放电电流密度为 $350 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 考虑到高温对连接件和密封材料耐受性的影响, 该温度可作为最佳的反应运行温度条件。在工作温度 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 电堆瞬时充电模式下在水蒸气含量 74% 时对应的最大充电电流为 $375 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 瞬时放电模式下在水蒸气含量 40% 时对应的最大充电电流为 $433 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。电堆中单体电池 R_p 随水蒸汽含量增大有所降低, 而对 R_o 则影响较小。在工作温度 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 恒流充电模式下电堆在电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 与水蒸气含量 65% 时, 电压衰减最小, 约为 0.004 V/h ; 恒流放电模式下电堆在电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 与水蒸气含量 56% 时, 电压衰减最小, 约为 0.002 V/h 。在工作温度 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 电堆可逆运行模式的能量转化效率受电流密度影响最大, $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时最大效率达 95.2%, $250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 运行时效率最低, 约为 66.2%。

参考文献:

- [1] SARKER A K, AZAD A K, RASUL M G, ET AL. PROSPECT OF GREEN HYDROGEN GENERATION FROM HYBRID RENEWABLE ENERGY SOURCES: A REVIEW[J]. ENERGIES, 2023, 16(3): 1556.
- [2] 王刚. 双碳战略下的氢能源[J]. 石油化工建设, 2022, 44(3): 13–17. WANG Gang. Petrol Chem Constr (in Chinese), 2022, 44(3): 13–17.
- [3] 殷喜平, 王加欣, 李腾飞. 碱性电解水制氢催化剂的研究现状与进展[J]. 当代石油石化, 2022, 30(10): 30–36. YIN Xiping, WANG Jiaxin, LI Tengfei. Petrol Petrochem Today (in Chinese), 2022, 30(10): 30–36.
- [4] 叶青, 宋洁, 侯坤, 等. 质子交换膜电解制氢氢气渗透研究进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(7): 1274–1281. YE Qing, SONG Jie, HOU Kun, et al. Chin J Eng (in Chinese), 2022, 44(7): 1274–1281.
- [5] 胡亮, 杨志宾, 熊星宇, 等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 118–126. HU Liang, YANG Zhibin, XIONG Xingyu, et al. Strateg Study CAE (in Chinese), 2022, 24(3): 118–126.
- [6] VENKATARAMAN V, PÉREZ-FORTES M, WANG L G, et al. Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications - Review & perspectives[J]. J Energy Storage, 2019, 24: 100782.
- [7] MOGENSEN M B. Materials for reversible solid oxide cells[J]. Curr Opin Electrochem, 2020, 21: 265–273.
- [8] GLEICK P. Water in crisis: A guide to the worlds fresh-water resources[M]. Oxford University Press.
- [9] 李涛. 用于海水电解 NiFe 基催化剂的制备及性能研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2021. LI Tao. Preparation and performance study of NiFe-based catalyst for seawater electrolysis (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2021.
- [10] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(54): 27643–27674.
- [11] KHAN M Z, ILTAF A, AHMAD ISHFAQ H, et al. Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: A review[J]. J Asian Ceram Soc, 2021, 9(3): 745–770.
- [12] LI Q S, KUANG K B, SUN Y N, et al. Deficiency of hydrogen production in commercialized planar Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ steam electrolysis cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(56): 23514–23519.
- [13] ZHANG Q Q, CHANG Z S, FU M K, et al. Thermal performance analysis of an integrated solar reactor using solid oxide electrolysis cells (SOEC) for hydrogen production[J]. Energy Convers Manag, 2022, 264: 115762.
- [14] WU A Q, LI C L, HAN B B, et al. Pulsed electrolysis of carbon dioxide by large-scale solid oxide electrolytic cells for intermittent renewable energy storage[J]. Carbon Energy, 2022, 5(4): 1–11.
- [15] XI C Q, SANG J K, WU A Q, et al. Electrochemical performance and durability of flat-tube solid oxide electrolysis cells for H₂O/CO₂ co-electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(18): 10166–10174.
- [16] RIEDEL M, HEDDRICH M P, FRIEDRICH K A. Investigation of the long-term stability of solid oxide electrolysis stacks under pressurized conditions in exothermic steam and co-electrolysis mode[J]. Fuel Cells, 2020, 20(5): 592–607.
- [17] KÖNIGSHOFER B, HÖBER M, NUSEV G, et al. Accelerated degradation for solid oxide electrolyzers: Analysis and prediction of performance for varying operating environments[J]. J Power Sources, 2022, 523: 230982.
- [18] SCHILLER G, LANG M, SZABO P, et al. Solar heat integrated solid oxide steam electrolysis for highly efficient hydrogen production[J]. J Power Sources, 2019, 416: 72–78.
- [19] LIM C K, LIU Q L, ZHOU J, et al. High-temperature electrolysis of synthetic seawater using solid oxide electrolyzer cells[J]. J Power Sources, 2017, 342: 79–87.
- [20] YU L, ZHU Q, SONG S W, et al. Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5106.
- [21] CHENG F F, FENG X L, CHEN X, et al. Synergistic action of Co-Fe layered double hydroxide electrocatalyst and multiple ions of sea salt for efficient seawater oxidation at near-neutral pH[J]. Electrochim Acta, 2017, 251: 336–343.
- [22] LIU Z, HAN B B, LU Z Y, et al. Efficiency and stability of hydrogen production from seawater using solid oxide electrolysis cells[J]. Appl Energy, 2021, 300: 117439.
- [23] LIU Z, HAN B B, ZHAO Y M, et al. Reversible cycling performance of a flat-tube solid oxide cell for seawater electrolysis[J]. Energy Convers Manag, 2022, 258: 115543.
- [24] SOLOVYEV A, IONOV I, LAUK A, et al. Fabrication and performance investigation of three-cell SOFC stack based on anode-supported cells with magnetron sputtered electrolyte[J]. J Electrochem Energy Convers Storage, 2018, 15(4): 044501.
- [25] SOLOVYEV A A, LEBEDYNSKIY A M, SHIPILOVA A V, et al. Scale-up of solid oxide fuel cells with magnetron sputtered electrolyte[J]. Fuel Cells, 2017, 17(3): 378–382.
- [26] VOGLER M, BIEBERLE-HÜTTER A, GAUCKLER L, et al. Modelling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(5): B663–B672.