

3 实验结果

3 Experimental results

3.1 电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy)

电化学阻抗谱 (EIS 曲线) 的高频截距反映的是电池的欧姆阻抗 (R_Ω)，低频截距为电池总阻抗 (R_T)，两者的差值为该电池的极化阻抗 (R_p)，极化阻抗和欧姆阻抗越小表明 SOC 的性能越好。本实验分别在 800℃、750℃、700℃对 LSCF 为氧气极电解质支撑性 SOC (Ce111)、LSM 为氧气极燃料极支撑性 SOC (Ce112) 以及 LSM 为氧气极电解质支撑性 SOC (Ce113) 进行电化学阻抗谱测试。

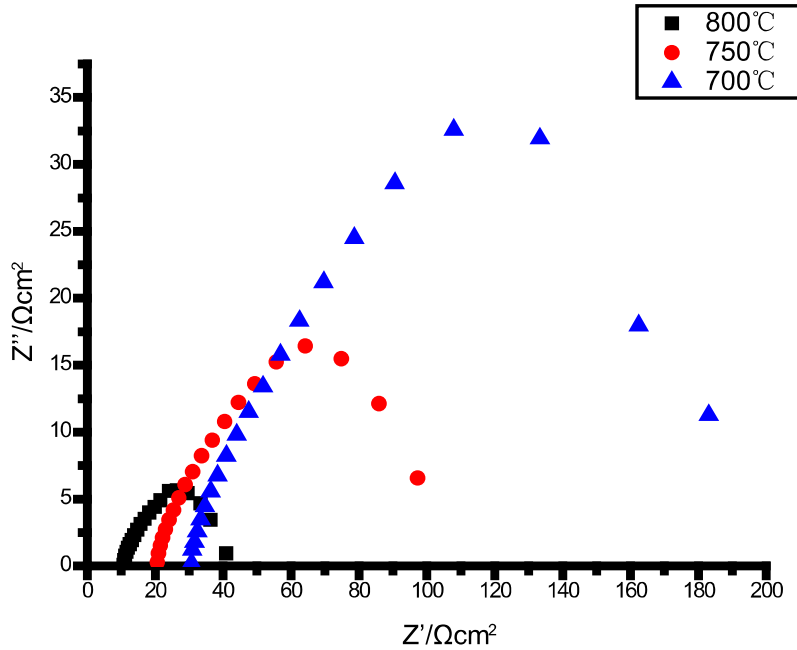


图 3-1 Ce111 在不同温度下的 EIS 曲线

Figure 3-1 EIS curves for Cell1 at different temperatures

如图 3-1 所示是 LSCF 为氧气极电解质支撑性 SOC (Ce111) 在 800℃、750℃、700℃三个不同的温度下的阻抗谱图曲线对比。从图中可以很明显的发现，峰的位置随着工作温度的不断升高逐渐左移，高频截距和低频截距均不断减小，低频截距的下降尤为明显。在 800℃时，Ce111 的欧姆阻抗 (R_Ω) 为 $10.65 \Omega\text{cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $40.93 \Omega\text{cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $30.28 \Omega\text{cm}^2$ ；750℃时，电池的欧姆阻抗 (R_Ω) 为 $20.60 \Omega\text{cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $99.93 \Omega\text{cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $79.33 \Omega\text{cm}^2$ ；700℃时，电池的欧姆阻抗 (R_Ω) 为 $30.70 \Omega\text{cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $183.07 \Omega\text{cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $152.37 \Omega\text{cm}^2$ ；极化阻抗在 800℃、750℃、700℃分别

占总阻抗的 74%、79.3%、83.2%。800℃时的电池欧姆阻抗相比与 700℃时下降了 65%，电池极化阻抗相比与 700℃时下降了 80.1%，电池阻抗相比与 700℃时下降了 77.6%，这是因为高温的情况下电解质的电导率和电极活性的增大增强造成的。

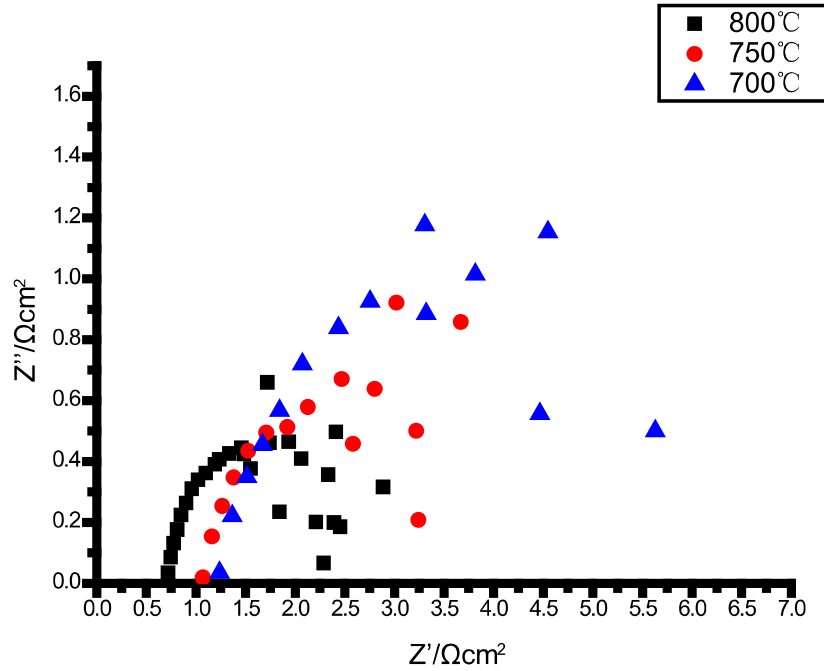


图 3-2 Cell2 在不同温度下的 EIS 曲线

Figure 3-2 E2 curves for Cell2 at different temperatures

如图 3-2 所示，在 800℃、750℃、700℃三个不同的温度下，LSM 为氧气极燃料极支撑性 SOC (Ce112) 的阻抗谱图曲线对比。从图中可以很明显的发现，随着工作温度地升高，与 Ce111 类似出现欧姆阻抗和极化阻抗均下降的情况。在 800℃时，Ce112 电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $0.957 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $1.87 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $0.913 \Omega \text{ cm}^2$ ；750℃时，电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $1.07 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $3.10 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $2.03 \Omega \text{ cm}^2$ ；700℃时，电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $1.24 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $4.80 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $3.56 \Omega \text{ cm}^2$ ；极化阻抗在 800℃、750℃、700℃分别占总阻抗的 74%、79.3%、83.2%，极化阻抗占总阻抗中的绝大部分，这种占比随着工作温度地升高不断减小。Ce112 电池采用的湿法流延制得，这种工艺制备得到的 SOC 电池相比于电解质支撑性电池 (Ce111、Ce113) 而言电解质层很薄，所以总阻抗相较于另两个电池而言非常小。

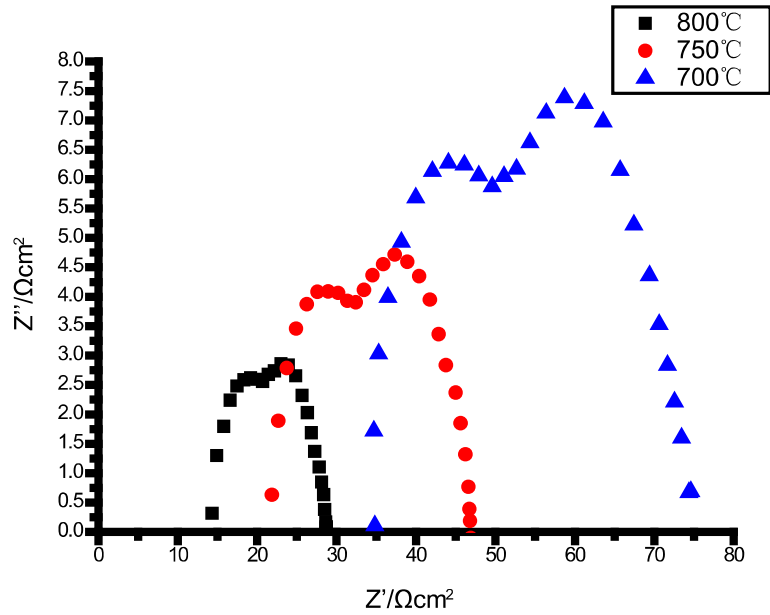


图 3-3 Ce113 在不同温度下的 EIS 曲线

Figure 3-3 EIS curve of Cell3 at different temperatures

如图 3-3 所示，在 800℃、750℃、700℃三个不同的温度下，LSM 为氧气极电解质支撑性 SOC (Ce113) 的阻抗谱图曲线对比。从图中可以发现，随着温度升高，电池的欧姆阻抗和极化阻抗均下降。在 800℃时，Ce113 电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $14.3 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $28.8 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $14.5 \Omega \text{ cm}^2$ ；750℃时，电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $21.9 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $46.9 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $25 \Omega \text{ cm}^2$ ；700℃时，电池的欧姆阻抗 (R_o) 为 $34.8 \Omega \text{ cm}^2$ ，总阻抗 (R_T) 为 $75.1 \Omega \text{ cm}^2$ ，极化阻抗 (R_p) 为 $40.3 \Omega \text{ cm}^2$ ；Ce113 的 EIS 曲线与 Ce111 和 Ce112 有很大不同的是在三个不同的工作温度下均出现了明显压扁的圆弧形，这表明了这电极反应中至少包括了两个电化学的步骤。

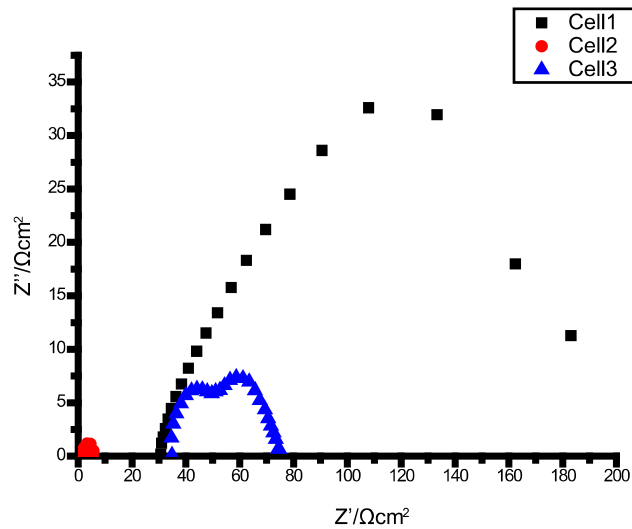


图 3-4 700℃Ce111、Cell12、Cell13 的 EIS 曲线

Figure 3-4 EIS curve of Cell1, Cell2, Cell3 at 700 °C

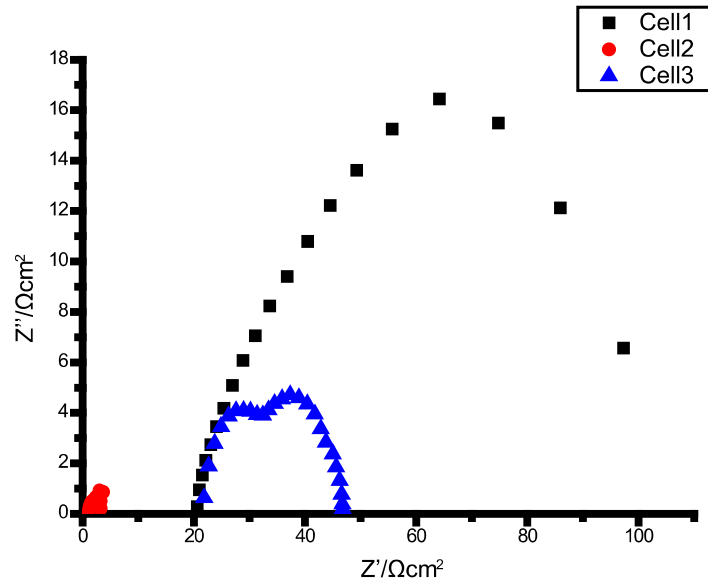


图 3-5 750°C Cell11、Cell12、Cell13 的 EIS 曲线
Figure 3-5 EIS curves of Cell1, Cell2, Cell3 at 750°C

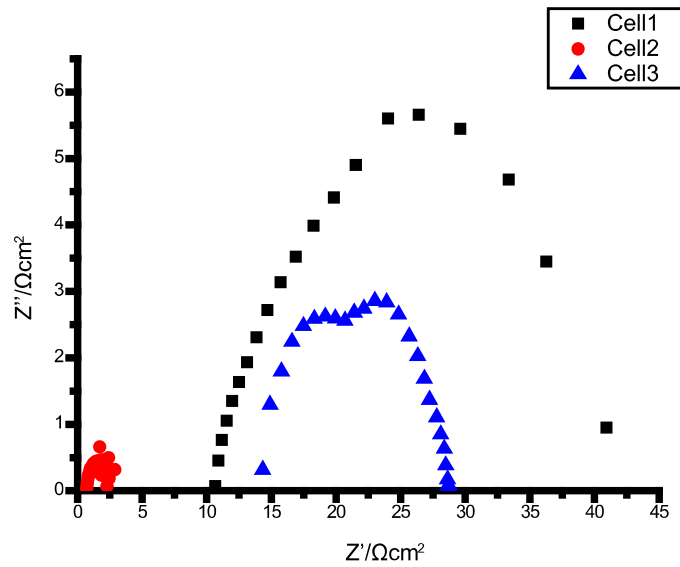


图 3-6 800°C Cell11、Cell12、Cell13 的 EIS 曲线
Figure 3-6 EIS curves of Cell1, Cell2, Cell3 at 800°C

图 3-4、图 3-5、图 3-6 分别所示为 700°C、750°C、700°C 下三种电池 Cell11、Cell12、Cell13 的 EIS 曲线对比。Cell12 是电极支撑性电池所以相比于电解质支撑性电池而言阻抗相当小，所以在图中汇聚为接近于原点的点了。Cell11 电池和 Cell13 电池相比，Cell11 电池和 Cell13 电池的欧姆电阻相近，欧姆阻抗主要有电解质层决定，所以两者的欧姆电阻较为接近。由于 Cell11 电池和 Cell13 的氧气极材料不同，所以在极化阻抗上有很大的差别，以 LSM 为氧气极的 Cell13 电池的极化阻抗远小于以 LSCF 为氧气极的 Cell11 电池的极化阻抗。随着温度上升，Cell11 的极化阻抗比 Cell13 的极化阻抗下降快很多。

3.2 SOFC 模式下的 I-V 曲线 (I-V curve in SOFC mode)

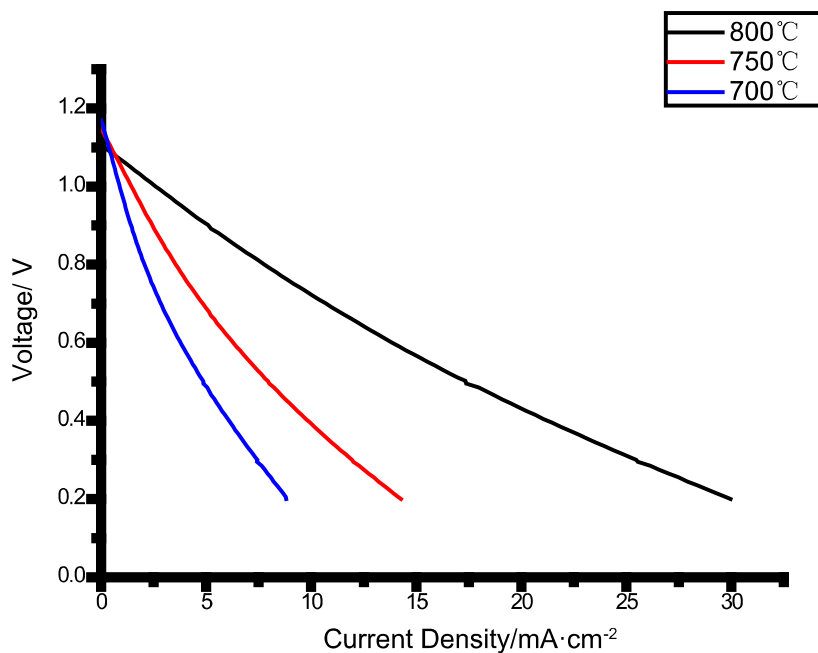


图 3-7 Ce111 在不同温度下的 SOFC 模式的 IV 曲线

Figure 3-7 IV curve of SOFC mode for Cell1 at different temperatures

图 3-7 所示为 SOFC 模式下的 Ce111 在不同温度下的 IV 曲线，在 800℃、750℃、700℃ 时开路电压分别为 1.107V、1.148V、1.170V 与理论计算值 1.1V 符合，说明电解质致密性较为良好。在 0.8V 时，800℃、750℃、700℃ 三个温度下电流密度分别为 $8.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $2.39 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；在 0.6V 时，800℃、750℃、700℃ 三个温度的电流密度分别为 $13.77 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $6.31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $3.83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表明随着温度升高，使得电池的电流密度显著地增加，说明温度升高利于 SOFC 模式下电池放电，这和工作温度升高总阻抗下降有关。

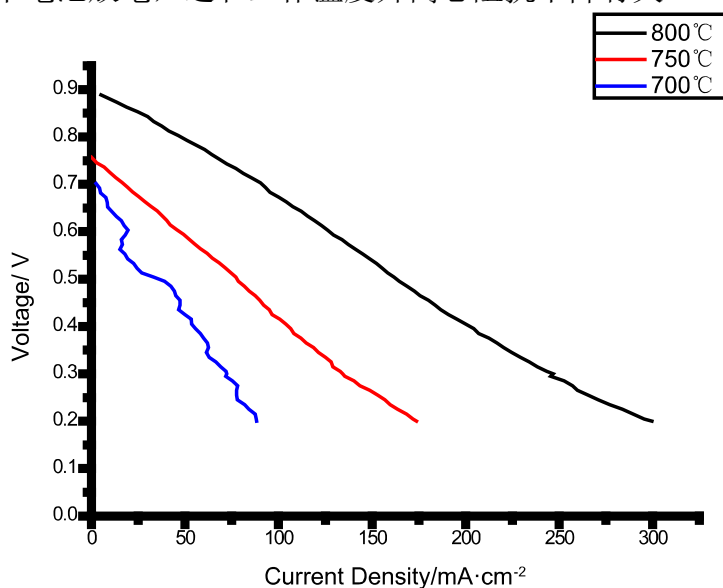


图 3-8 Ce112 在不同温度下的 SOFC 模式的 IV 曲线

Figure 3-8 IV curve of SO2 mode for Cell2 at different temperatures



图 3-9 打磨掉氧气的 Ce112

Figure 3-9 Cell2 grasp the oxygen

图 3-8 所示为 SOFC 模式下的 Ce112 在不同的温度下的 IV 曲线,, 在 800℃、750℃、700℃ 时开路电压分别为 0.904V、0.761V、0.717V 与理论开路电压计算值 1.1V 并不符合。在 0.6V 时, 800℃、750℃、700℃ 三个温度下电流密度分别为 $127.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $47.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $18.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 在 0.4V 时, 800℃、750℃、700℃ 三个温度的电流密度分别为 $201.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $106.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $56.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 湿法流延制得的非电解质支撑性电池由于总阻抗很小所以在同电压情况电流密度相比于电解质支撑性电池 Ce111 要大 10 倍左右。

由于开路电压不符合理论值, 怀疑燃料极支撑性电池的电解质层太薄可能出现电解质不密封导致的。在该组实验结束后, 取下电池, 将电池的氧气极打磨掉, 如图 3-9 所示。观察电解质层表面出现一个细小漏洞如图中红圈所示, 并用红墨水水滴在燃料极上, 观察到在漏洞中有红墨水渗透进, 表明该电池可能存在不密封现象, 说明湿法流延制备 SOC 电池的工艺存在一些缺陷。

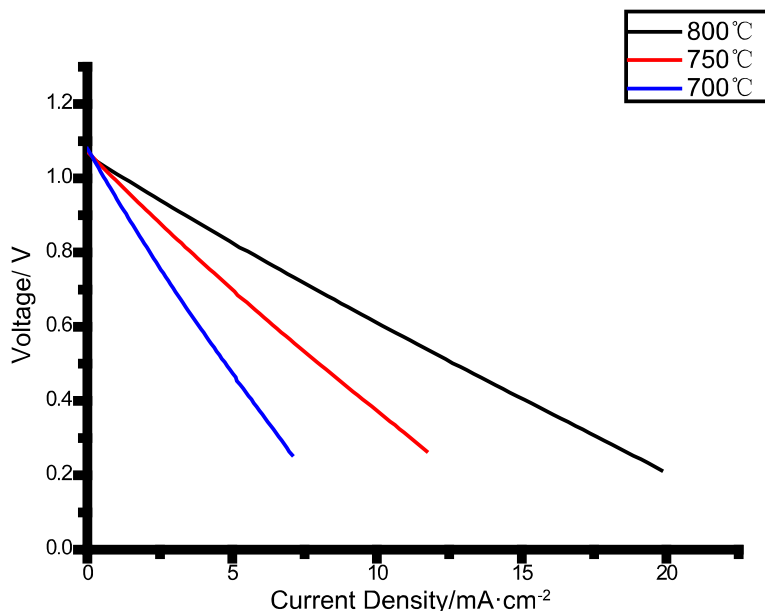


图 3-10 Cell13 在不同温度下的 SOFC 模式的 IV 曲线

Figure 3-10 IV curve of Cell3 at SOFC mode at different temperatures

如图 3-9 所示, Ce113 在不同温度下的 SOFC 模式的 IV 曲线, 电压随电

流增大而降低,且曲线近乎呈现出直线,三个温度下的开路电压都在 1.05V 左右,符合理论值,表明该电池的电解质层很致密。随着温度升高,相同的电压下,电流密度增加,说明温度升高利于 SOFC 模式下电池放电。但是因为电解质层的厚度太厚,总阻抗非常大,相比与 Cell12,电流密度过小。与 Cell11 相比,两者电流密度相近,Cell11 电池的电流密度稍大一些。

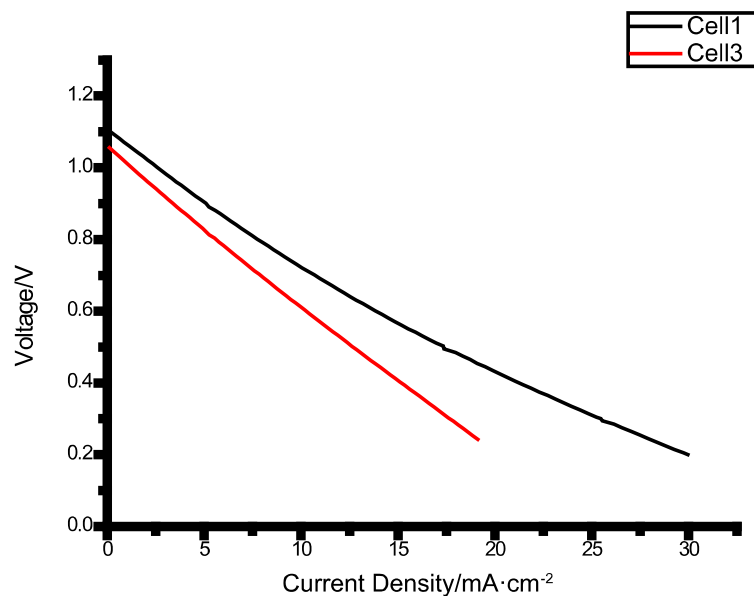


图 3-11 800°C Cell11 和 Cell13 在 SOFC 模式下 I-V 曲线

Figure 3-11 800° C Cell1 and Cell 3 in SOFC mode I-V curve

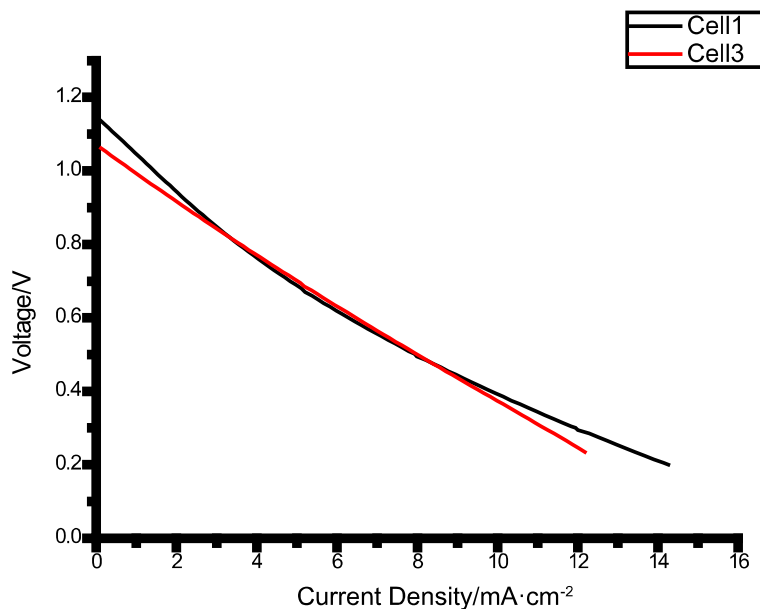


图 3-12 800°C Cell11 和 Cell13 在 SOFC 模式下 I-V 曲线

Figure 3-12 800° C Cell1 and Cell 3 in SOFC mode I-V curve

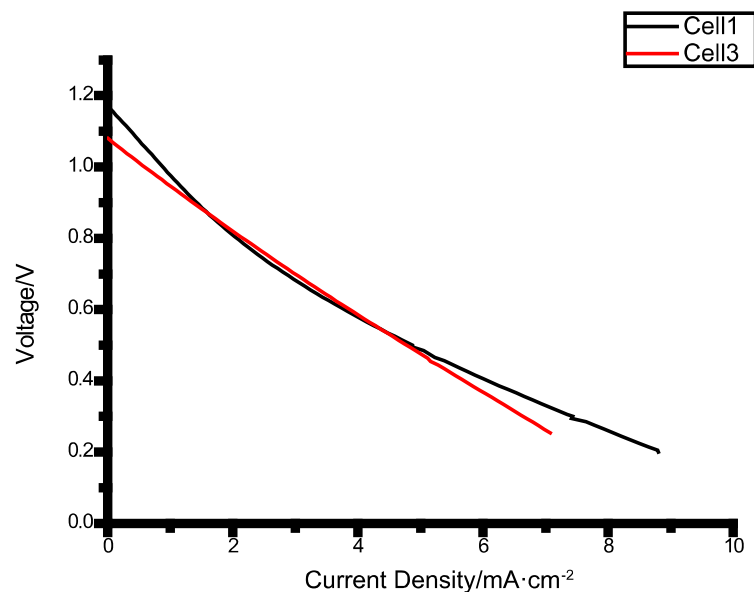


图 3-13 800°C Cell11 和 Cell13 在 SOFC 模式下 I-V 曲线

Figure 3-13 800°C Cell1 and Cell 3 in SOFC mode I-V curve

如图 3-11、3-12、3-13 所示为 800°C、750°C、700°C 下，同为电解质支撑性的 Cell11 和 Cell13 两种电池在 SOFC 模式下的 I-V 曲线，由图中可以看出，在 750°C、和 700°C 时，LSM 为氧气极的 Cell13 和 LSCF 为氧气极的 Cell11 曲线很接近，在相同的电压下，电流密度十分接近，LSCF 为氧气极的 Cell11 比 LSM 为氧气极的 Cell13 电流密度稍大一些。800°C 时，LSCF 为氧气极的 Cell11 的曲线相较于 Cell13 的曲线更加平稳，相同的电压下，电流密度更大，说明在 800°C 时，LSCF 的性能要优于 LSM。

3.3 SOFC 模式下 I-P 曲线 (I-P curve in SOFC mode)

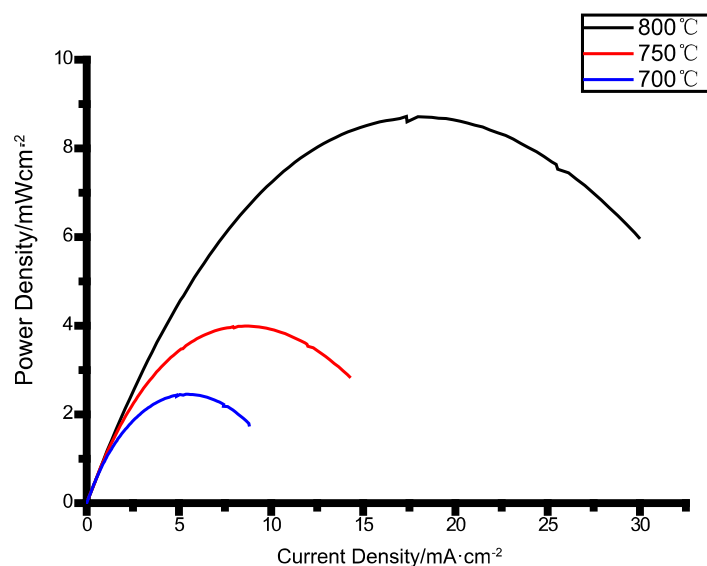


图 3-14 Cell11 在不同温度下的 SOFC 模式的 I-P 曲线

Figure 3-14 I-P curve of SOFC mode for Cell11 at different temperatures

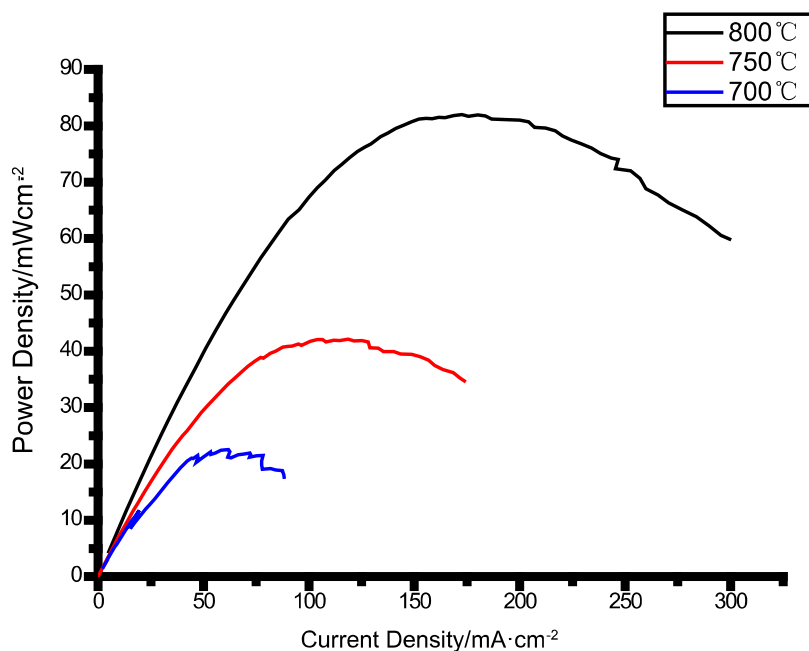


图 3-15 Cell12 在不同温度下的 SOFC 模式的 I-P 曲线

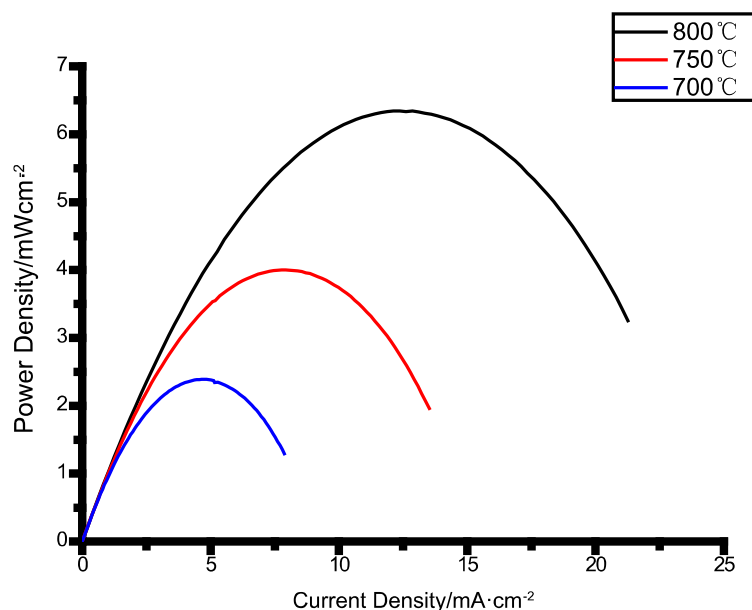
Figure 3-15 I-P curves for SO₂ mode at Cell2 at different temperatures

图 3-16 Cell13 在不同温度下的 SOFC 模式的 I-P 曲线

Figure 3-16 I-P curves for Cell C3 at different temperatures in the SOFC mode

在 800℃时, Cell11 在电流密度为 $17.93 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时得到最大功率 $8.62 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Cell12 在电流密度为 $146.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时得到最大功率 $82.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Cell13 在电流密度为 $12.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时得到最大功率 $6.21 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, Cell11、Cell13 均是电解质支撑性电池, 电阻大, 在 SOFC 放出小电流密度的情况下就达到了最大功率, 而 Cell12 的电阻小, 所以测得的功率最大值要远大于 Cell11 和 Cell13 电池的最大功率。

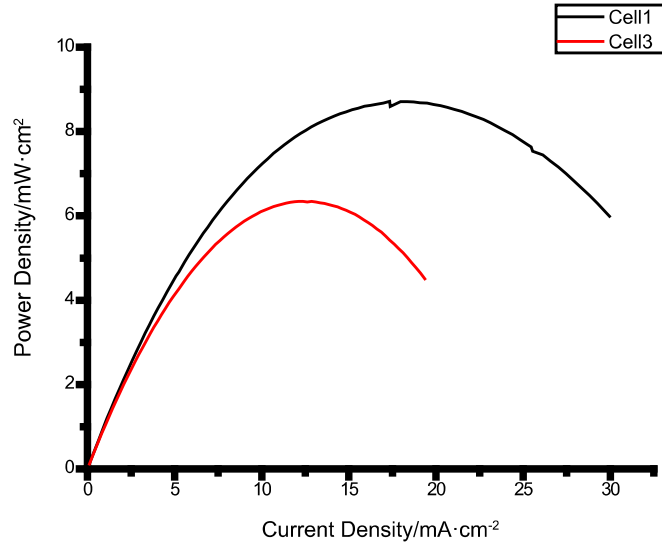


图 3-17 Ce111 和 Ce113 在 800℃ 的 I-P 曲线

Figure 3-17 I-P curves for Cell1 and Cell3 at 800 °C

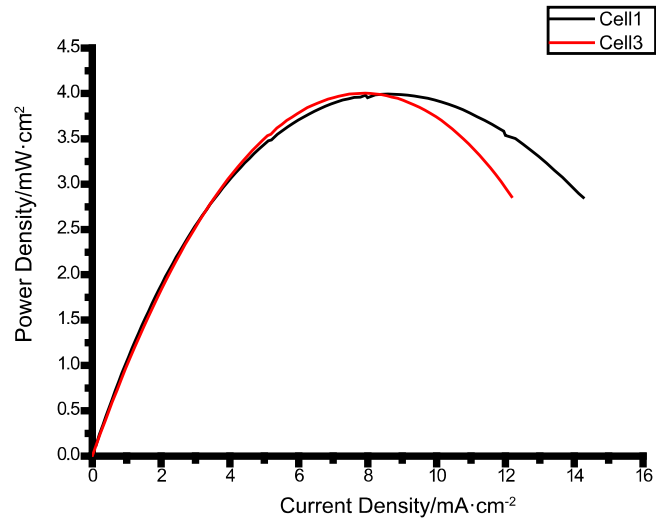


图 3-18 Ce111 和 Ce113 在 750℃ 的 I-P 曲线

Figure 3-18 I-P curves for Cell1 and Cell3 at 750 °C

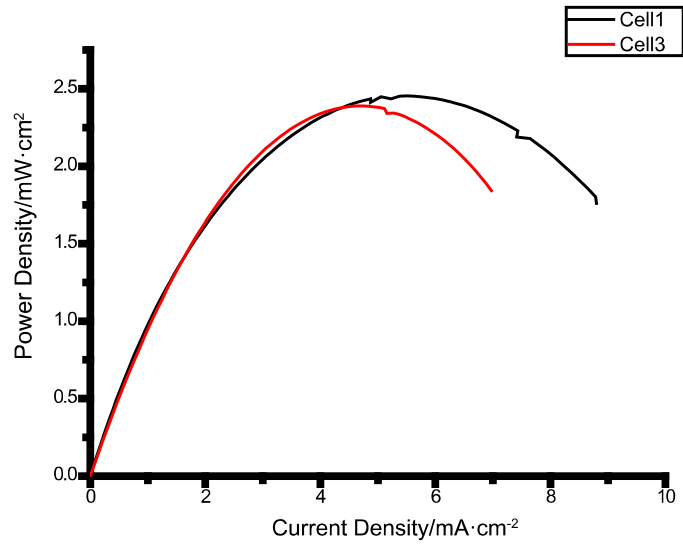


图 3-19 Cell11 和 Cell13 在 700℃ 的 I-P 曲线

Figure 3-19 I-P curves for Cell1 and Cell3 at 700 °C

如图 3-17、图 3-18、图 3-19 所示为 800℃、750℃、700℃ 下，Cell11 和 Cell13 的 I-P 曲线对比图，在 700℃、750℃ 时，Cell11 和 Cell13 曲线十分接近，Cell13 达到最大功率时的电流密度小于 Cell11 达到最大功率时的电流密度，两者达到的最大功率值接近。800℃ 时，LSCF 为燃料极 Cell11 的 IP 曲线在 $17.93\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时功率取得最大值 $8.62\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 明显大于 Cell13 在 $12.42\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时功率取得最大值 $6.21\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，说明在较低温度时，两种燃料极材料相差不多，但工作温度越高，LSCF 比 LSM 性能会更好。

3.4 SOEC 模式下的 I-V 曲线 (I-V curve in SOEC mode)

SOEC 模式是 SOFC 模式的逆向模式，SOFC 为放电放热反应，SOEC 是吸热反应，两个模式下的 I-V 曲线图呈现出一定的对称性。SOFC 模式下电流为正值而在 SOEC 模式下电流为负值，为了便于作图比较，在 SOEC 的 IV 曲线中，将负值的电流转为正值电流来作图（下同）。测试时燃料极为 H_2 (35sccm) + N_2 (20sccm) + CO_2 (60sccm) + 3vol.% 水蒸气，氧气极连接空气。

对于 SOEC 模式下电解 CO_2 生成 CO 的速率可以通过法拉第公式定量计算得到，计算的公式如下：

$$V_{\text{H}_2} = \frac{I}{2F} = \frac{I * 22.4 * 1000 * 3600}{2 * 96485} = I * 418 (\text{mLh}^{-1}\text{cm}^{-2})$$

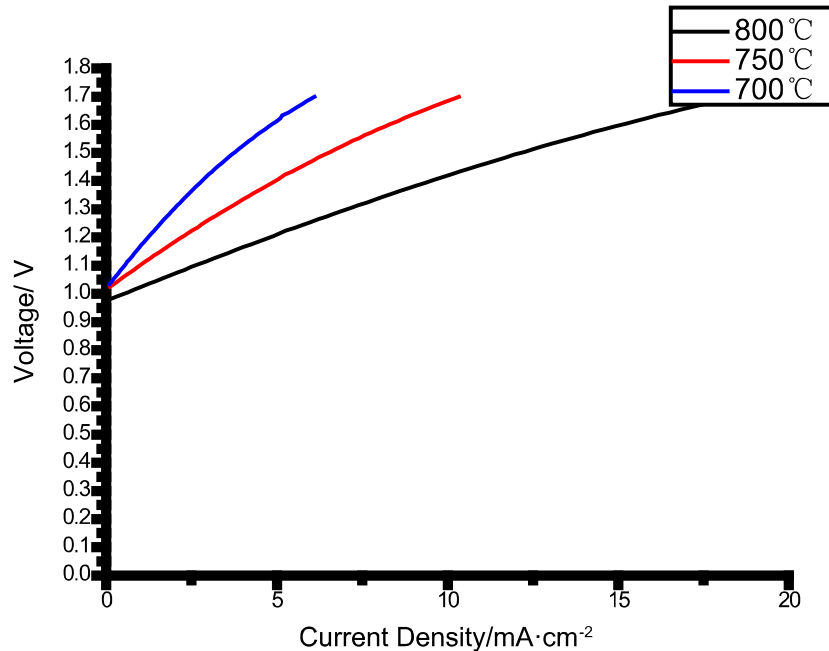


图 3-20 Cell11 在不同温度下的 SOEC 模式的 IV 曲线

Figure 3-20 IV curve of SOEC mode for Cell11 at different temperatures

图 3-20 所示为 Cell11 在 SOEC 模式下不同温度下的 IV 曲线，在相同的外加电压下，随着温度升高，电流密度增大，相对应的 CO 生成速率增加。以 1.3V 为

例，在该电压下 800°C 时电流密度为 $7.12\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， 750°C 时电流密度为 $3.28\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， 700°C 时电流密度为 $1.96\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，分别对应的 CO 生成速率为 $2.976\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 、 $1.371\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 和 $0.819\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 。

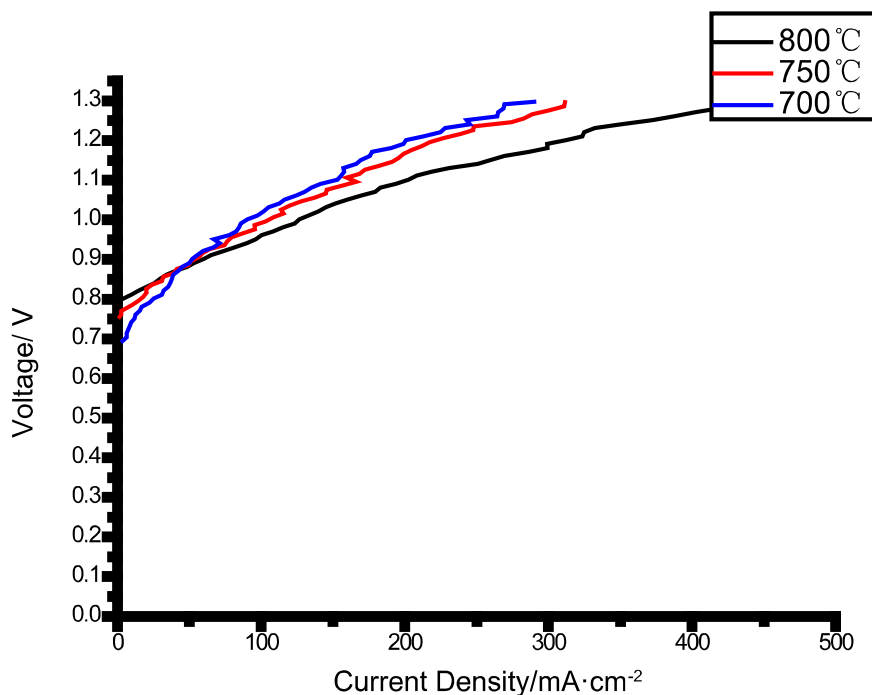


图 3-21 Cell12 在不同温度下的 SOFC 模式的 IV 曲线

Figure 3-21 IV curve of SO2 mode for Cell2 at different temperatures

图 3-21 所示为 Cell12 在 SOEC 模式下不同温度下的 IV 曲线，在 1.3V 的电压下 800°C 时电流密度为 $456.8\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， 750°C 时电流密度为 $316.4\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， 700°C 时电流密度为 $285.6\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，分别对应的 CO 生成速率为 $190.94\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 、 $132.25\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 和 $119.4\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ，I-V 曲线很曲折可能与电解质层不致密有关。

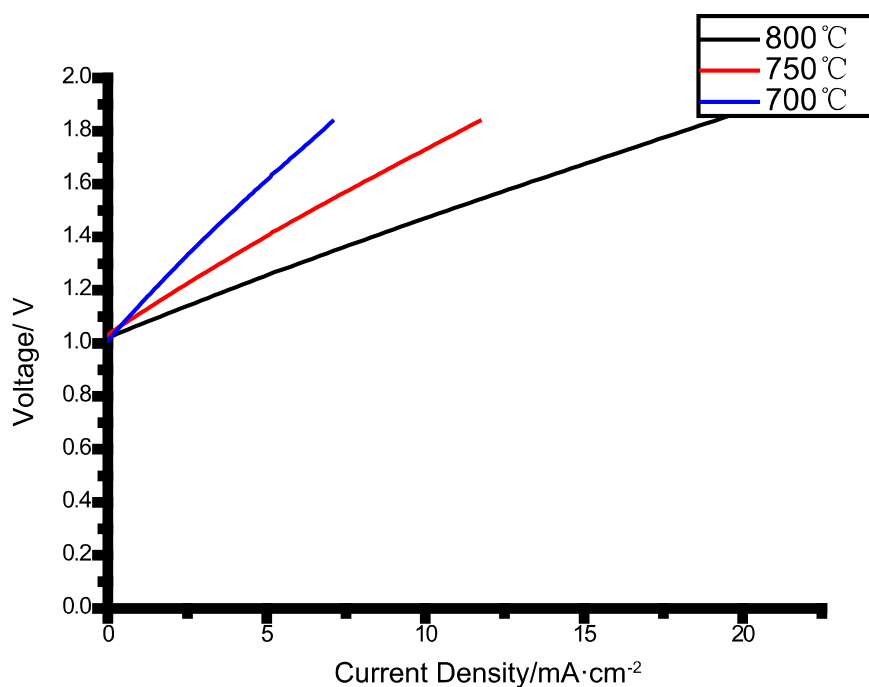


图 3-22 Cell13 在不同温度下的 SOEC 模式的 IV 曲线

Figure 3-22 IV curve of SOEC mode for Cell13 at different temperatures

图 3-22 所示为 Ce113 在 SOEC 模式下不同温度下的 IV 曲线，在 1.3V 的电压下 800°C 时电流密度为 $6.21 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，750°C 时电流密度为 $3.52 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，700°C 时电流密度为 $2.48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，分别对应的 CO 生成速率为 $2.60 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、 $1.47 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 和 $1.04 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

三组电池在相同的外加电压下，随着工作温度的不断升高，电流密度也不断增大，与之相对应的 CO 速率也不断的增大。三组电池在 SOEC 模式下在各个温度下的开路电压均略小于相同温度下 SOFC 模式的开路电压，原因是在 SOEC 模式下通入了一定量的水蒸气导致的。三组电池的在相同的电解温度时的电解 IV 曲线对比，Ce112 电池由于电解质层很薄所以在外加电压为 1.3V 时，电流密度最大，CO 的生成速率也最大。Ce111 和 Ce113 同为电解质支撑性电池，所以电流密度相较于 Ce112 小了很多，所以 CO 的生成速率也小很多。Ce111 的氧气极是 LSCF，Ce113 的氧气极材料是 LSM，EIS 曲线中 LSCF 的极化阻抗相比与 LSM 的极化阻抗要大一些，所以 Ce111 在同等的电解温度下电流密度会比 Ce113 小一些，CO 的生成速率也小一些。

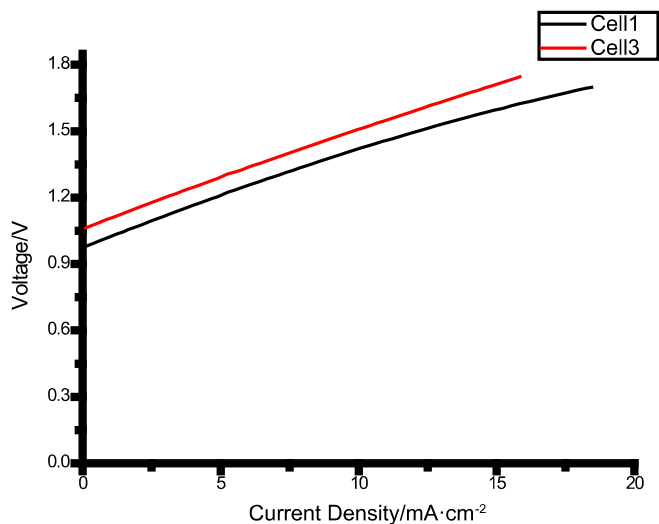


图 3-23 Cell11、Cell13 在 800℃时 SOEC 模式的 IV 曲线
Figure 3-23 IV curve of SOEC mode for cell1, Cell3 at 800 °C

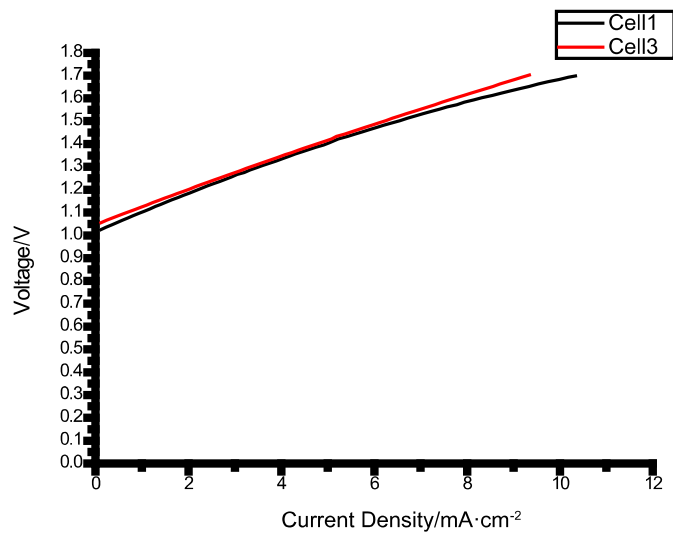


图 3-24 Cell11、Cell13 在 750℃时 SOEC 模式的 IV 曲线
Figure 3-24 IV curve of SOEC mode at Cell1, Cell3 at 750 °C

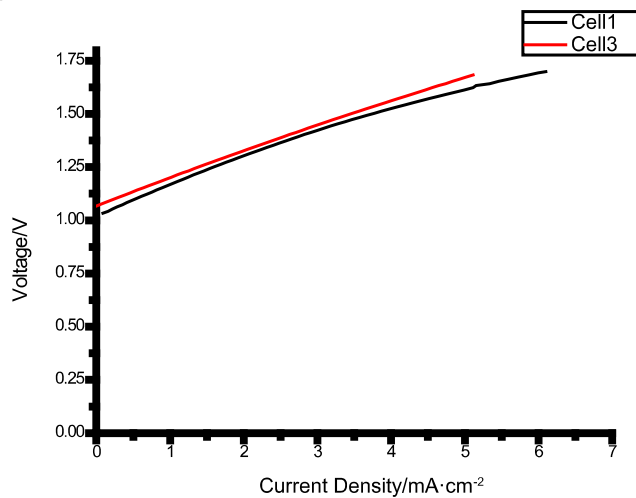


图 3-25 Cell11、Cell13 在 700℃时 SOEC 模式的 IV 曲线
Figure 3-25 IV curve of SOEC mode for Cell1, Cell3 at 700 °C