



中国矿业大学
CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY

本科生毕业论文

利用固体氧化物电池的二氧化碳电还原初探

Preliminary Study on Carbon Dioxide
Reduction by Solid Oxide Battery

作者：李梦克
导师：王绍荣教授

中国矿业大学
2017年6月

中国矿业大学

本科生毕业论文

利用固体氧化物电池的二氧化碳电还原初探
Preliminary Study on Carbon Dioxide Reduction
by Solid Oxide Battery

| | | | |
|-----|------|-----|----------|
| 作 者 | 李梦克 | 学 号 | 06132571 |
| 导 师 | 王绍荣 | 职 称 | 教授 |
| 学 院 | 化工学院 | 专 业 | 应用化学 |

二〇一七年六月

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文《利用固体氧化物电池的二氧化碳电还原初探》，是本人在指导教师指导下，在中国矿业大学攻读学位期间进行的研究工作所取得的成果。据我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

年 月 日

致谢

本论文的研究工作由我的指导导师王绍荣老师的悉心指导下完成的。王绍荣导师不论是在论文的选题上、实验的操作以及论文的编写上，都对我倾注了大量的心血，在我感到困惑不解的时候能够给予我非常多宝贵的意见和建议，使我在实验的过程中遇到的困难能很好的解决并顺利地将实验进行下去。在此，我对王绍荣导师表示崇高的敬意和衷心的感谢。王绍荣老师不仅是我授业的恩师，也是我人生的导师。他的科研态度、言行举止、和蔼可亲打动了我并深深地影响着我。

同样我也要感谢实验室中的张广君、王连、王卫杰、陈有鹏等师兄和侯兆雨师姐对我的大力帮助，在实验过程中为我提供了非常多的帮助和建议，让我实验过程中得到了很多的便利，同时在相处过程中给予了我许多的关怀和照顾。

中国矿业大学本科毕业论文任务书

| | | | |
|---|-----------------|--------|-----------------|
| 论文题目：利用固体氧化物电池的二氧化碳电还原初探 | | | |
| 学院 | 化工学院 | 专业年级 | 应用化学 2013 级 |
| 学生姓名 | 李梦克 | 学号 | 06132571 |
| 下达日期 | 2017 年 3 月 10 日 | 毕业论文日期 | 2017 年 6 月 10 日 |
| <p>1、论文的主要内容</p> <p>利用固体氧化物电解池 (SOEC) 在高温下电解二氧化碳或者二氧化碳与水蒸气的混合物，制备纽扣电池，测试其电化学性能，重点关注阴极的极化曲线，探索温度、压强和气体成分的变化规律。该研究可以了解基本的反应情况，为后续研究大尺度的电解池打下基础。</p> <p>该研究内容的背景是可再生能源电力的大量过剩(上不了网)与碳减排环境保护的客观需求。利用冗余电力将二氧化碳转化为有用的合成气，既可以减排，又可以变废为宝。</p> | | | |
| <p>2、论文的基本要求</p> <p>掌握 SOEC 的基本原理和材料概况；</p> <p>学会 SOEC 的基本制备方法和测试方法；</p> <p>了解 SOEC 的研究现状和未来发展方向。</p> | | | |

指导教师签字：

教学院长签字：

中国矿业大学毕业设计指导教师评阅书

| | | | |
|---|---------------------|----|----------|
| 学生姓名 | 李梦克 | 学号 | 06132571 |
| 论文题目 | 利用固体氧化物电池的二氧化碳电还原初探 | | |
| <p>指导教师评语（①基础理论及基本技能的掌握；②独立解决实际问题的能力；③研究内容的理论依据和技术方法；④取得的主要成果及创新点；⑤工作态度及工作量；⑥总体评价及建议成绩；⑦存在问题；⑧是否同意答辩等）：</p> | | | |
| <div>成 绩：<div>指导教师签字：年 月 日</div></div> | | | |

中国矿业大学毕业设计评阅教师评阅书

[illegible]

中国矿业大学毕业论文答辩及综合成绩

| 答 辩 情 况 | | | | | |
|---|---------|----------|----------------|----------------|----------|
| 提 出 问 题 | 回 答 问 题 | | | | |
| | 正 确 | 基本 正确 | 有一 般性 错误 | 有原 则性 错误 | 没有 回答 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| <div>答辩委员会评语及建议成绩：</div> <div>答辩委员会主任签字：</div> <div>年 月 日</div> | | | | | |
| <div>学院领导小组综合评定成绩：</div> <div>学院领导小组负责人：</div> <div>年 月 日</div> | | | | | |

摘 要

利用固体氧化物电解池电解 CO_2 制备 CO ，能够将冗余的电力转化为有用的合成气，不仅能够充分利用大量过剩的可再生能源电力，又能够很好地缓解碳排放造成的生态环境破坏的问题，做到变废为宝。

本文用 8mol%氧化钇稳定的氧化锆 (8YSZ) 为电解质材料，氧化镍 (NiO) 为燃料极材料，镧锶锰氧 (LSM) 和镧锶钴铁 (LSCF) 为氧气极材料，用压片法制备了两种电池，连同用流延法制备的 LSM 为氧气极的燃料极支撑性电池一起分别在 800°C 、 750°C 、 700°C 三个温度下测试了电池的电化学阻抗谱 (EIS)、固体氧化物燃料电池 (SOFC) 模式下以 H_2 为燃料气的 I-V 曲线、I-P 曲线，以及固体氧化物电解池 (SOEC) 模式下电解 CO_2 的 I-V 曲线。通过对比发现，随着工作温度的升高，电池的总阻抗减小，SOFC、SOEC 模式下的电流密度均增加，表明温度越高电化学性能越好。LSM 和 LSCF 做为氧气极材料，在 700°C 至 800°C 之间电化学性能区别不大，LSCF 的性能比 LSM 稍好，所以 LSCF 作为氧气极材料性能更优。

该论文有图 40 幅，表 4 个，参考文献 56 篇。

关键词：固体氧化电解池；电解 CO_2 ；电化学性能

Abstract

The use of solid oxide electrolysis cell (SOEC) in electrolysis of CO_2 to produce CO, can convert redundant renewable power and CO_2 to useful syngas, not only can make full use of a large number of excess renewable energy power, but also reduce carbon emission which has caused ecological environment problem.

In this paper, 8 mol% of yttria stabilized zirconia (8YSZ) was used as the electrolyte material, nickel oxide (NiO) as the fuel electrode material, lanthanum strontium manganese oxide (LSM) and lanthanum strontium cobalt iron (LSCF) as oxygen electrode materials. They are used to prepare button SOECs. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the cells was tested at the temperature of 800 °C, 750 °C and 700 °C, respectively. The IV curves for H_2 as fuel gas in solid oxide fuel cell (SOFC) mode, and IV curves for electrolysis of CO_2 in solid oxide electrolysis cell (SOEC) mode are also tested. By comparison, it is found that the current density of both SOFC and SOEC modes increases with the increase of the operating temperature, indicating that the higher the temperature, the better the electrochemical performance. With LSM and LSCF as oxygen electrode materials, the electrochemical performance difference between 700 °C and 800 °C is not significant, but LSCF polarization resistance is much smaller than the polarization resistance of LSM so LSCF is better as an oxygen electrode material.

Keywords: solid oxide electrolytic cell; electrolytic CO_2 ; electrochemical performance

目 录

| | |
|------------------------------|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 燃料电池 (SOC) 概述 | 2 |
| 1.3 固体氧化物电化池 (SOC) 原理 | 2 |
| 1.4 固体氧化物电化池 (SOC) 的材料 | 6 |
| 1.5 燃料电池的发展现状和趋势 | 10 |
| 2 实验部分 | 14 |
| 2.1 实验方法 | 14 |
| 2.2 实验常用试剂和原料 | 14 |
| 2.3 实验仪器与设备 | 15 |
| 2.4 SOC 制备 | 15 |
| 2.5 测试仪器的组装 | 17 |
| 2.6 电化性能测试 | 19 |
| 3 实验结果 | 23 |
| 3.1 电化阻抗谱 | 23 |
| 3.2 SOFC 模式下的 I-V 曲线 | 27 |
| 3.3 SOFC 模式下 I-P 曲线 | 30 |
| 3.4 SOEC 模式下的 I-V 曲线 | 33 |
| 4 总结 | 37 |
| 参考文献 | 38 |
| 翻译部分 | 42 |

Contents

| | |
|--|----|
| 1 Introduction | 1 |
| 1. 1 Research Background | 1 |
| 1. 2 Fuel cell overview | 2 |
| 1. 3 Principle of Solid Oxide Electrochemical Cell | 2 |
| 1. 4 Materials for solid oxide electrochemical cells | 6 |
| 1. 5 Development Status and Trend of Fuel Cell | 10 |
| 2 Experiment | 14 |
| 2. 1 Experimental method | 14 |
| 2. 2 Experimental reagents and raw materials | 14 |
| 2. 3 Laboratory equipment and equipment | 15 |
| 2. 4 SOC preparation | 15 |
| 2. 5 Assembly of test equipment | 17 |
| 2. 6 Electrochemical performance test | 19 |
| 3 Experimental results | 23 |
| 3. 1 Electrochemical impedance spectroscopy | 23 |
| 3. 2 I-V curve in SOFC mode | 27 |
| 3. 3 I-P curve in SOFC mode | 30 |
| 3. 4 I-V curve in SOEC mode | 33 |
| 4 Conclusions | 37 |
| References | 38 |
| Translation | 42 |

1 绪论

1 Introduction

1.1 研究背景 (Research Background)

能源是人类社会发展的强大推动力，工业生产、人类日常生活都离不开对能源的利用，能源消费结构可以反映不同时间、不同地区的生产力水平。经济增长对一次能源的需求，经历了从木柴到煤炭，再到石油的发展过程，而且品种数量日益扩大。石油、煤炭和天然气等化石燃料储量有限，终究会枯竭，因此各国正在不约而同地大力发展可再生能源来减少对化石能源的依赖。

随着经济和社会的发展，能源需求和供应之间的矛盾日益明显，同时使用化石能源造成的生态环境恶化也对人类社会的可持续发展带来了极大的挑战。由于各种化石燃料燃烧，大量 CO_2 排放引发温室效应，造成冰川融化、海平面升高、土地沙漠化等一系列环境问题。联合国政府间气候变化专门委员会 IPCC 发布的第五份评估报告指出，自 1880 年以来，地球平均的表面温度上升 0.85°C ，而且极有可能是人为活动导致全球变暖。来自化石燃料的碳排放和土地使用导致温室气体含量非常高，至少是 80 万年来的最高水平^[1]。随着温室效应加剧，各国保护环境、节能减排的意识逐渐增加。2009 年召开的哥本哈根世界气候大会，各国对于节能减排、减少温室气体排放达成共识，此次会议被视为全人类遏制全球变暖行动的一次重要努力。

化石燃料中含有硫、氮等元素，化石燃烧产物以及机动车的尾气等含有硫氧化物和氮氧化物等气体排放到空气中，造成酸雨、光化学烟雾等对人类危害极大的环境破坏现象。由于化石能源不可再生，地球上石油、煤炭和天然气等化石燃料储量有限，大量化石燃料的燃烧造成严重的环境问题，因此对于清洁能源和可再生能源的开发迫在眉睫。根据 BP 公司与 2015 年 6 月 10 日发布的第 64 次“世界能源统计年鉴”，可再生能源是能源中增长最快的形式，在 2014 年占了一次能源使用总量增加的 1/3，可再生能源提供了世界能源需求的 3%^[2]。

将 CO_2 进行转化和利用是缓解温室效应的重要方法之一^[3]，但是 CO_2 化学性质稳定，同时在水中的溶解度很低，因此找到合适的手段转化 CO_2 具有重要意义。在转化利用 CO_2 方面，固体氧化物电解池 (SOEC) 高温电解 CO_2 技术显示出巨大的潜力^[4-6]，这一技术利用核能等能源提供的热能和电能，在 SOEC 中通过电解将 CO_2 转化为 CO 和 O_2 ，在消耗 CO_2 的同时生成 CO 这种气体燃料和化学工业原料，在缓解温室效应的同时，为碳中和循环提供了有效途径。与此同时，利用高温运行的固体氧化物电解池 (SOEC)，可以在更低的电压下实现水 (H_2O) 的电解产生氢气，

减少对电能的消耗，比传统低温制氢方法效率更高、更有实际意义^[7]。同时，氢能作为一种清洁并且可再生的二次能源，具有环境友好和能量密度高等特点^[8]，因此被人们广泛关注。利用 SOEC 共电解 H_2O / CO_2 ，不仅能够将 H_2O 和 CO_2 转化为燃料气体，甚至生成甲烷等气体^[9]，还可以将不可持续和高转化费用的电能以化学能的形式储存起来。

1.2 燃料电池（SOC）概述（Fuel cell overview）

固体氧化物电化学池 (Solid Oxide Cell, SOC) 是固体氧化物燃料电池 (SOFC) 和固体氧化物电解池 (SOEC) 的统称。SOEC 是在 SOFC 的基础上发展起来的，原理上是 SOFC 的逆运行。SOFC 是发电效率最高的燃料电池，同时高温运行特性使得 SOFC 具有很强的燃料适应性，可以使用含碳燃料直接发电^[14]。SOEC 与 SOFC 的结构和材料基本相同，原理上能够互逆运行，这样就能够利用一种装置来实现制氢和发电的循环，达到储能的目的，SOC 燃料电池有如下多个优点：

- （1）SOC 为全固态结构，无液态电解质所带来的腐蚀和电解液流失等问题；
- （2）SOC 工作温度高，电极反应迅速，无须采用贵金属电极，电池成本低；
- （3）SOC 能够以 SOFC 和 SOEC 两种模式运行，实现储能与发电装置一体化。
- （4）以 SOFC 模式运行，与传统火力发电相比，SOFC 发电效率高，可达 65 %，与汽轮机进行联合发电则可达 80 % 以上；环境友好，污染物排放量远低于火力发电，发电系统中机械部件少，噪声低；燃料适用范围广，可直接用天然气、煤气化气和其他含碳燃料；
- （5）以 SOEC 模式运行，与常规电解水相比，SOEC 电能消耗低，电解效率高；还可用于 CO_2 的电解或者 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的共电解制备合成气，减缓温室气体效应。

1.3 固体氧化物电化学池（SOC）原理（Principle of Solid Oxide Electrochemical Cell）

SOC 作为一种电化学池，其单体电池包括多孔氢电极、多孔氧电极和两极之间的致密电解质层。电解质的作用是传导反应中产生的离子，同时阻止氧化性气体和还原性气体的相互扩散；电极是提供电化学反应的场所。SOC 在 SOFC 和 SOEC 模式下工作时，相同电极上发生的电化学反应互为逆反应，即 SOFC 的阳极为 SOEC 的阴极，SOFC 的阴极为 SOEC 的阳极。为避免产生误解，本文将 SOFC 的阳极和 SOEC 阴极统称为燃料电极，将 SOFC 的阴极和 SOEC 的阳极统称为氧气电极。SOC 分别在 SOFC 和 SOEC 模式下工作的原理（氧离子传导型电解质）如图 1-1 所示。

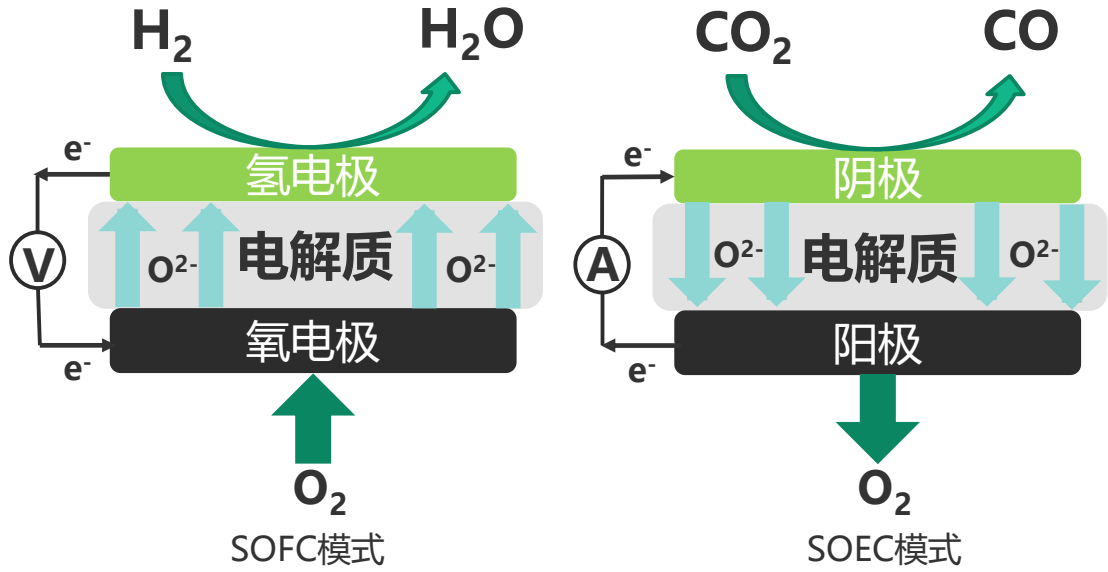


图 1-1 SOC 固体氧化物电化学池原理

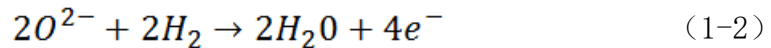
Figure 1-1 SOC solid oxide electrochemical cell principle

1.3.1 固体氧化物燃料电池（SOFC）工作原理

SOFC 模式下，向燃料极和氧电极分别通入氧化气体如氧气和燃料气体如 H_2 或者 CH_4 时，在氧电极上，氧分子吸附解离后得到电子，被还原成氧离子：



氧离子在氧浓度差的推动下，通过氧空位在电解质中传导至氢电极侧。在燃料极上，燃料气体与氧离子反应生成水，释放电子。释放的电子通过外电路回到氧电极，完成发电过程。以氢气为燃料时，燃料电极所发生的反应为：



以氢气为燃料的电池总反应为：



SOFC 的功能是将燃料电化学氧化所释放的化学能 (ΔH) 直接转变为电能，电池的理论电动势 E_N 由电化学反应的吉布斯自由能变化量 (ΔG) 决定：

$$E_N = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (1-4)$$

1.3.2 固体氧化物电解池（SOEC）工作原理

类似的, SOEC 进行水或 CO_2 电解时, 所需的最小电压也是由此方程决定。这意味着工作温度越高, SOFC 的电动势越低, 而在相应的在 SOEC 中, 电解所需的电压也越低, 进行等量的水或 CO_2 电解, 高温工作的 SOEC 比低温电解消耗的电能更少。同时, 在高温下电解池的电解质离子电导率和电极的电子电导率都会明显提高, 而导致电解池的欧姆电阻降低, 电极过电位也随温度升高而降低, 因此能量损耗更小^[11]。

SOEC 主体部分由阴极、阳极以及电解质组成, 多孔的 SOEC 阴极和阳极附着在致密电解质的两侧。根据电解质传导荷载类型的不同, 将 SOEC 分为氧离子型 SOEC 和质子型 SOEC^[12]。本文的研究工作只要以氧化钇稳定氧化锆(YSZ)作为电解质, YSZ 是一种氧离子导体, 因此主要介绍氧离子型 SOEC 的工作原理。以电解 CO_2 为例, SOEC 在较高温度下工作, 通过外部施加的电能, CO_2 在电解池阴极三相反应区(TPB)吸附和解离, 二氧化碳被还原为 CO 并生成 O^{2-} , O^{2-} 通过氧离子导体输运到 SOEC 阳极, 在阳极处 O^{2-} 被氧化为 O_2 并释放^[13]。图 1-2 为氧离子型 SOEC 高 1.4.1 固体氧化物电化学池(SOC)的电解质

固体电解质材料的选择对于 SOEC 十分关键, 是 SOEC 的核心, 因为确定了电解质材料, 才能够从热膨胀系数、化学相容性等角度选择合适的电极材料, 所以 SOC 的电解质在选择上有如下几点需要满足:

- (1) 致密性: 电解质膜必须高度致密, 完全隔绝还原与氧化气体, 同时具有一定的机械强度, 在电池制备和操作条件下不会开裂。
- (2) 电导率: 电解质有高的离子电导率, 低的电子电导率。
- (3) 相容性: 电解质与电池其它部件材料具有化学相容性, 不发生界面扩散, 热膨胀系数相匹配。
- (4) 稳定性: 电解质在高温氧化、还原气氛中, 结构、尺寸、形貌等具有良好的稳定性。

根据电解质的导电离子不同, 可以分为氧离子导体电解质和质子导体电解质, 目前 SOC 常用的电解质是氧离子导体电解质, 分为萤石结构型和钙钛矿结构型两大类^[14-15]。其中萤石结构型有氧化锆基、氧化铈基和氧化铋基等几类, 而钙钛矿型结构的有镓酸镧基电解质。

8mol% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 是 SOC 领域中经常所使用的电解质材料。氧化锆基固体电解质属于萤石型结构材料的特点是阳离子位于氧离子构成的简单立方点阵中心, 配位数 8, 氧离子则位于阳离子构成的四面体中心, 配位数为 4。在这种结构中, 阳离子所形成的八面体空隙全部空着, 这就有利于氧离子的快速扩散。

但是纯氧化锆在不同的温度下有不同的结构: 单斜相, 稳定温度为 1000°C 以下; 四方相, 稳定温度为 $1100^\circ\text{C} \sim 2730^\circ\text{C}$; 立方相为高温稳定相。纯的氧化锆

在从单斜相到四方相之间转变时会伴随 7-9 % 的体积变化，结构不稳定，而且氧离子电导率很低使得用纯氧化锆作为 SOC 的电解质不合适。但是在掺入其他金属氧化物后，使得氧化锆的相结构得到稳定，满足了电解质所需要的要求。常见的掺杂在氧化锆中， Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 和 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ) 是研究较多和应用普遍的电解质材料，高温下为萤石结构，增加了氧空位的浓度的同时又提升了离子的电导率。8mol% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (8YSZ) 为完全的立方相称为全稳定的氧化锆 (Fully Stabilized Zirconia, FSZ) 在 $800^{\circ}C-1000^{\circ}C$ 离子电导率高、并且热稳定性好、化学稳定性好、离子迁移数几乎为 1，所以被广泛使用，本文实验中也是用 8YSZ 做为电解质。 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 和 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ) 是目前研究和应用较多的电解质材料。ScSZ 具有最高的氧离子电导，10 %mol 掺杂的 ScSZ 在 $1000^{\circ}C$ 时电导率为 0.25 Scm^{-1} ，是同温度下 8YSZ 的 2.5 倍，但是 ScSZ 在长期使用中会由于缓慢相变带来氧离子电导率的衰减，一般可以通过共掺杂来抑制这种相变，ScSZ 中掺入少量 Ce 时，ScSZ 的物相及电导率的长期稳定性得到明显提升。但是 ScSZ 价格相对于 YSZ 要贵，所以电解质支撑层大多还是选择用 YSZ。

除了氧化锆做为固体电解质外，还有氧化铈、镓酸镧基等材料做为固体电解质。温电解 CO_2 的示意图。

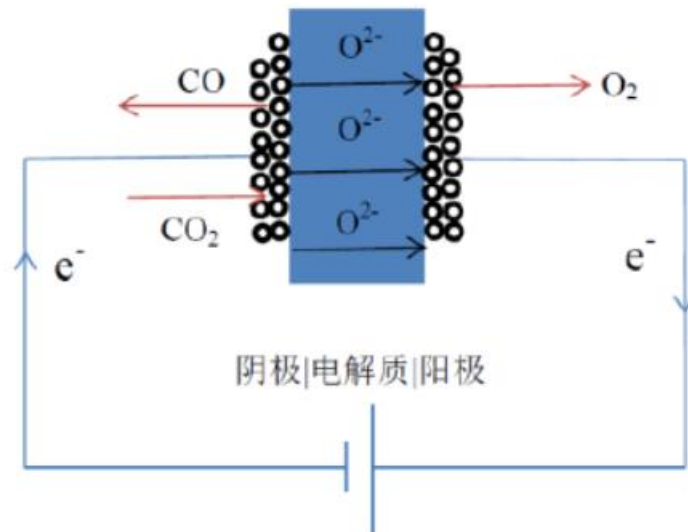
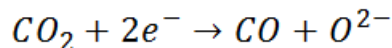


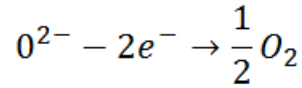
图 1-2 SOEC 高温电解 CO_2

Figure 1-2 SOEC electrolysis CO_2 in high temperature

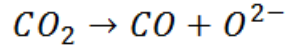
在 SOEC 模式下，向燃料极电极通入 CO_2 ， CO_2 分子得到电子，被还原成 CO 和氧离子：



氧离子通过电解质在氧气极失去电子，被氧化成氧气：



SOEC 电解 CO_2 总反应:



1.4 固体氧化物电化学池 (SOC) 的材料 (Materials for solid oxide electrochemical cells)

固体氧化物电化学池 (SOC) 主要有电解质、燃料极电极材料、氧气极电极材料三部分组成。其中电极是电化学反应的场所, 能够传递在电化学反应中所产生的电子, 是一个多孔结构, 方便输送反应和生成的气体。电解质的功能是起到传导离子的功能, 是一个致密结构能够隔绝燃料极、氧气极的气体。

1.4.1 固体氧化物电化学池 (SOC) 的电解质

固体电解质材料的选择对于 SOEC 十分关键, 是 SOEC 的核心, 因为确定了电解质材料, 才能够从热膨胀系数、化学相容性等角度选择合适的电极材料, 所以 SOC 的电解质在选择上有如下几点需要满足:

- (1) 致密性: 电解质膜必须高度致密, 完全隔绝还原与氧化气体, 同时具有一定的机械强度, 在电池制备和操作条件下不会开裂。
- (2) 电导率: 电解质有高的离子电导率, 低的电子电导率。
- (3) 相容性: 电解质与电池其它部件材料具有化学相容性, 不发生界面扩散, 热膨胀系数相匹配。
- (4) 稳定性: 电解质在高温氧化、还原气氛中, 结构、尺寸、形貌等具有良好的稳定性。

根据电解质的导电离子不同, 可以分为氧离子导体电解质和质子导体电解质, 目前 SOC 常用的电解质是氧离子导体电解质, 分为萤石结构型和钙钛矿结构型两大类^[14-15]。其中萤石结构型有氧化锆基、氧化铈基和氧化铋基等几类, 而钙钛矿型结构的有镓酸镧基电解质。

8mol% Y_2O_3 稳定 ZrO_2 是 SOC 领域中经常所使用的电解质材料。氧化锆基固体电解质属于萤石型结构材料的特点是阳离子位于氧离子构成的简单立方点阵中心, 配位数 8, 氧离子则位于阳离子构成的四面体中心, 配位数为 4。在这种结构中, 阳离子所形成的八面体空隙全部空着, 这就有利于氧离子的快速扩散。

但是纯氧化锆在不同的温度下有不同的结构: 单斜相, 稳定温度为 $1000^\circ C$ 以

下；四方相，稳定温度为 $1100^{\circ}\text{C}\sim 2730^{\circ}\text{C}$ ；立方相为高温稳定相。纯的氧化锆在从单斜相到四方相之间转变时会伴随 7-9 % 的体积变化，结构不稳定，而且氧离子电导率很低使得用纯氧化锆作为 SOC 的电解质不合适。但是在掺入其他金属氧化物后，使得氧化锆的相结构得到稳定，满足了电解质所需要的要求。常见的掺杂在氧化锆中， Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 和 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ) 是研究较多和应用普遍的电解质材料，高温下为萤石结构，增加了氧空位的浓度的同时又提升了离子的电导率。 $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 (8YSZ) 为完全的立方相称为全稳定的氧化锆 (Fully Stabilized Zirconia, FSZ) 在 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 离子电导率高、并且热稳定性好、化学稳定性好、离子迁移数几乎为 1，所以被广泛使用，本文实验中也是用 8YSZ 做为电解质。 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 和 Sc_2O_3 稳定的 ZrO_2 (ScSZ) 是目前研究和应用较多的电解质材料。ScSZ 具有最高的氧离子电导， $10\% \text{mol}$ 掺杂的 ScSZ 在 1000°C 时电导率为 0.25 Scm^{-1} ，是同温度下 8YSZ 的 2.5 倍，但是 ScSZ 在长期使用中会由于缓慢相变带来氧离子电导率的衰减，一般可以通过共掺杂来抑制这种相变，ScSZ 中掺入少量 Ce 时，ScSZ 的物相及电导率的长期稳定性得到明显提升。但是 ScSZ 价格相对于 YSZ 要贵，所以电解质支撑层大多还是选择用 YSZ。

除了氧化锆做为固体电解质外，还有氧化铈、镓酸镧基等材料做为固体电解质。

1.4.2 固体氧化物电化学池 (SOC) 的燃料极材料

SOC 的电解质在选择上有如下几点需要满足：

- (1) 稳定性：在高温以及工作气氛下，SOC 氢电极材料必须具有足够的化学稳定性；
- (2) 电导率：在工作条件下，氢电极材料必须具有足够高的电子、离子电导率；
- (3) 相容性：氢电极具有与电解质或其他电池部件良好的化学相容性以及热膨胀匹配；
- (4) 孔隙率：电极必须具备合适的孔隙率及孔道结构，以保证反应物料的传输，SOEC 对氢电极的孔隙率的要求相比 SOFC 模式更高，这是由于水的分子体积远远大于氢气；
- (5) 催化活性：氢电极必须对氢气/二氧化碳的分解具有高的催化活性；
- (6) 抗碳沉积性：SOFC 模式使用含碳燃料时，SOEC 应用于 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解时，氢电极需具有较好的防积炭能力。

常用的 SOC 氢电极材料主要有金属、金属陶瓷以及混合电导氧化物等。对氢气/水蒸气的催化分解活性较好的金属主要有 Ni、Pt、Co、Ti 等^[16-17]。但是，纯金属单独作为电极具有许多难以克服的缺陷：纯金属电极高温下易烧结，与电

解质材料热膨胀系数不匹配, 反应活性位局限于金属与电解质界面, Pt 等贵金属价格昂贵^[18]。因此, 纯金属很少直接用于 SOC 的氢电极, 而是将金属与离子导体的陶瓷材料制备成金属陶瓷使用。

Ni-YSZ 金属陶瓷是目前中高温 SOC 的首选氢电极材料^[19-20]。金属 Ni 具有优异的氢电化学氧化活性以及重整催化能力, 并且价格较低, 在氢电极起催化作用; YSZ 作为骨架材料, 可以通过调整 Ni 与 YSZ 比例来使其与电解质层有相近的热膨胀系数; 同时 YSZ 骨架可以防止 Ni 颗粒的过分烧结而导致其活性的降低; 此外, YSZ 提供氢电极中离子电导相, 增大氢电极反应三相界面。Ni/YSZ 的电导率与 Ni 的含量有很大关系, 呈典型的 S 型电导率曲线, 当 Ni 含量低于 30vol% 时, 离子导电占主导地位, 高于 30vol% 时, Ni 的电子电导起主要导电作用。Ni-YSZ 电极中, Ni 的含量一般要超过 30vol% 才能满足电子导电要求, 同时空隙率也要超过 30vol% 才有利于物相传输^[21]。

Ni-YSZ 金属陶瓷用于 SOFC 的氢电极时, 一般不存在稳定性的问题, 但是作为 SOEC 的氢电极时, 在高温高湿的工作条件下, 必须考虑稳定性的问题。对于 Ni-YSZ 作为 SOEC 氢电极衰减的原因, 科研工作者进行了大量的实验研究。Eguchi 等比较了 Ni-YSZ 与 Pt 作为氢电极材料的极化行为, 发现 Ni-YSZ 在 SOEC 模式下较 SOFC 模式下表现出较高的极化过电位, 而 Pt 电极过电位较 Ni-YSZ 低的多, 他们将这种现象归结于 Ni-YSZ 电极中 Ni 的部分氧化导致电极催化活性降低^[22]。Hauch 等考察了高湿条件(水蒸气含量大于 95vol%) Ni-YSZ 氢电极性能稳定性, 氢电极的微结构在实验前后变化显著, 表现为 Ni 颗粒和 YSZ 晶粒的长大、电极孔隙率下降, 而相同材料的电池在 SOFC(水蒸气含量小于 5vol%) 模式下运行 1000 h 氢电极仍保持稳定, 该现象被归因于 Ni 在高温高湿条件下发生团聚^[23]。同时, 该团队还发现 SOEC 模式运行时, 在恒电流电解情况下电解电压在最初 100h 呈增长趋势, 发生钝化现象。分析结果表明这是由于电极材料中的 Si 杂质在电极三相界面形成了钝化层, 导致电极反应三相界面减少, 引起性能的衰减^[24-25]。上述关于 Ni-YSZ 氢电极在 SOEC 模式下的衰减机理, 还存在着一定的争议, 需要进一步的深入研究。除 Ni-YSZ 陶瓷外, Ni/ScSZ、Ni/GDC、Ni/SDC 等金属陶瓷在 SOC 也得到了广泛的应用和研究^[26-27]。

钙钛矿型氧化物以其在高温还原气氛下良好的热稳定性而受到人们的重视。通过 A 位和 B 位的掺杂, 可以有效地改变其电导率和催化性能。钙钛矿型材料作为氢电极材料使用时, 还能够避免 Ni 基金属陶瓷的积碳问题^[28]。Tao 等人在 2003 年报导的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) 在 900℃ 氢气气氛和甲烷气氛下得到 $470\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的单电池功率密度^[28]。Chen 等人利用 LSCM-YSZ 作为氢电极制备的 SOEC, 在 850℃ 下 1.6 V 电解电压时, 电解电流密度在 80 Vol % 水

蒸气含量下达到 593 mA/cm^{-2} ，表明了 LSCM 作为 SOEC 氢电极材料的可行性^[29]。该材料的最大优势在于具有氧化和还原气氛下的双重稳定性，这将为 SOC 的制备带来新的思路，利用双重稳定性的材料，可以制备阴阳极具有相同材料的 SOC 电池。Chen 等人利用具有双重稳定性的 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ (SFM) 材料制备的具有对称结构的 SOC 电池，SFM|LSGM|SFM，在 900°C 下 1.3 V 电解电压时，SOEC 电解电流密度在 60vol % 水蒸气含量下达到 880 mA/cm^{-2} ；SOFC 模式功率密度达到 835 mW/cm^{-2} ；该电池还具有良好的氧化还原稳定性^[30-31]。

1.4.3 固体氧化物电化学池（SOC）的氧电极材料

SOC 的氧电极在 SOEC 模式是氧离子氧化产生氧气的场所，SOFC 模式是氧气还原为氧离子的场所，二者的氧电极材料是通用的。SOC 的氧电极材料须满足以下要求^[32]：

- (1) 电导率：在氧化气氛下的电导率要足够高，以减小电池的欧姆极化，并且电导率在电池操作温度下长期工作稳定。
- (2) 稳定性：必须在工作温度以及氧化气氛下保持结构、化学稳定性；
- (3) 相容性：在烧结温度以及电池长期操作温度下不与电池其它组元发生化学相互作用和元素扩散；
- (4) 热膨胀系数匹配性：氧电极材料都要与电池其它组元热膨胀系数相匹配，避免制备以及操作过程中的开裂和剥落；
- (5) 催化性能：氧电极材料必须有足够高的催化活性，以降低氧气的电化学反应活化能，减少极化损失；
- (6) 气孔率：氧电极必须有足够的孔隙率来保证气体的扩散和迁移。

在 SOC 的氧电极材料中，目前研究和使用的最多的是钙钛矿结构 ABO_3 型和尖晶石结构的 A_2BO_4 型的氧化物材料^[33-34]。这些氧化物材料大多是混合导体，同时具有电子和氧离子电导，其反应活性区域已不再仅仅局限于有限的三相界面处，而是拓展到了整个氧电极表面。

Sr 掺杂的 LaMnO_3 ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ (LSM) 是最常用的 SOFC 阴极材料。随着 Sr 的掺杂量的提高 LSM 的电导率逐渐增加，当 Sr 含量在 50-55 % 的时候，电导率达到最大，但当 Sr 含量高于 30 % 时，高温下阴极会和 YSZ 电解质反应生成 SrZrO_3 ，不仅会降低阴极的反应活性，而且会极大增加反应界面的电阻，因此实际使用的 LSM 的掺杂量通常低于 30 %。LSM 材料在高氧分压下，其结构中的 δ 为正值，而只有在极低的氧分压下才表现出负值，是一种氧过量的状态，晶格中几乎没有氧空位，因此，LSM 材料作为氧电极工作时，几乎无氧离子电导率^[35]。在实际使用中通常通过加入离子电导相如 SSZ、YSZ、掺杂 Bi_2O_3 、掺杂 CeO_2 等高氧离子电导率的材料组成复合阴极，以提高阴极的活性，增大阴极/电解质/

气相三相反应界面 (TPB), 改善阴极微观结构。

除 LSM 外, 其他钙钛矿氧电极材料如 LSC ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$)、LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$)、SSC ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$)、BSCF ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$) 等由于其优异的中低温性能而备受关注^[36-37]。

1.5 燃料电池的发展现状和趋势 (Development Status and Trend of Fuel Cell)

目前, SOFC 的发展根据应用领域的不同, 处于不同的发展阶段。以发电为应用的 SOFC 目前已经进入产业化的关键时期, 而且已经有面向市场的成熟产品诞生; 而以电解制氢为应用目标的 SOEC 则基本还处于实验室研究阶段, 但是 SOFC 的电池、电堆等关键技术与 SOEC 是互通的。所以, 一旦 SOFC 技术成熟, SOEC 的发展必将突飞猛进。

1.5.1 SOFC 发展现状

自 1937 年诞生第一个以氧化锆为电解质的 SOFC 以来, SOFC 凭借其超高的发电效率等优势吸引着世界各国不断地进行研究和开发。随着 Siemens Westinghouse 的高温运行 (1000°C) SOFC 发电站的商业化失败, SOFC 进入了中低温 ($500\text{--}800^\circ\text{C}$) 运行时代^[38]。SOFC 在大型固定发电领域有着广阔的应用前景, 例如苹果公司在北卡罗来纳州建立的全球最大数据中心将会采用 20 兆瓦的太阳能电和 5 兆瓦的燃料电池发电系统, 而且这只能满足 10% 的电力需求。在该领域, 美国固态能量转换联盟 (SECA) 的 SOFC 技术处于世界领先水平。1999 成立的美国固态能量转换联盟旨在发展低成本、模块化、燃料适用范围广的多用途 SOFC 发电技术^[39-40]。SECA 在 2011 年已经完成其第二阶段的目标, 即完成 25kW 级电堆研发, 电堆运行 1500 h, 衰减率小于 1%/1000h, 电堆成本降至 170\$/kW (2007 年汇率), 发电系统成本小于 700\$/kW^[41]。SECA 企业级成员主要负责进行单电池量产、电堆组装以及系统集成, 是 SOFC 产业化的主要推动者。SECA 企业级成员中的 Fuel Cell Energy 和 Versa Power System 公司作为合作伙伴, 致力于阳极支撑型平板 SOFC 的开发, 其第三代单电池已经量产, 单电池有效面积 550cm^2 , 15000h 寿命测试显示, 衰减率小于 0.3%/1000h, 电池具有良好的热循环稳定性; 组装的 96 片电池的电堆塔, 以天然气-氢气混合气为燃料, 在平均 0.82V 的工作条件下, 715°C 功率可达 15 kW, 燃料利用率为 68%, 衰减率小于 1.5%/1000h; 电堆成本已经降至 147\$/kW, 预计发电系统成本为 635 \$/kW。2012 年 8 月该公司开始评估 60 kW 发电单元性能, 同时已经完成 60 kW 热电联共系统设计, 预计将在 2015 年推出 250 kW 发电系统^[42]。Delphi 和 UTC power 公司作为合作伙伴, 同样致力于阳极支撑平板 SOFC 技术, 其开发的单电池呈矩

形, 面积为 403cm^2 。含 38 片单电池的电堆以氢气-氮气混合气为燃料时, 功率可达 7.5 kW , 电堆运行超过 5000 h , 热循环超过 200 次, 电堆的开路电压无衰减^[43]。

LG Fuel Cell Systems 公司 (2012 年 6 月收购 Rolls-Royce Fuel Cell Systems 公司) 作为 SECA 企业级成员, 致力于开发其特有的集成板式 SOFC 技术, 该公司目前已完成电堆的加压测试, 阴极空气压力为 6 个大气压, 860°C 下以管道天然气为燃料, 2 板 (Strip) 电池组成的电堆剃 (Stack block) 功率达 7.5 kW , 运行超过 1500 h , 衰减率为 $0.9\%/1000\text{ h}$, 目前正在测试 5 板电池组成的电堆剃^[45]。其他 SOFC 的研发单位主要集中在德国、日本、丹麦等发达国家。德国 Forschungszentrum Jülich 是开发阳极支撑平板型 SOFC 的著名机构, 致力于研发 $5\sim 20\text{ kW}$ 级 SOFC 发电系统^[46-48]。丹麦的 TOPSOE 公司与 Risø 国家实验室合作开发阳极支撑平板型 SOFC (5 kW 级电池堆), 已与芬兰的 Wärtsilä 公司合作完成 20 kW 演示系统, 并将与 Wärtsilä 公司合作开发 200 kW 级的发电系统^[44]。日本三菱重工也宣布 2013 年将推出 250 kW 加压 SOFC 发电系统。

SOFC 在分布式发电领域进展则更为令人瞩目, 目前从几十瓦的便携式电源系统到千瓦级的家庭热电联供系统, 再到数百千瓦级的分布式电源系统, 均已有了成熟的产品进入市场。该领域的代表美国清洁能源公司 Bloom Energy 开发的 $100\sim 200\text{ kW}$ 的分布式 SOFC 发电系统, Bloom Energy Server, 如图 1-3 所示^[45]。目前, 该产品已经成功进入 Google、Wal-Mart 和 eBay 等公司发电, 并且取得了不错的运行效果。



图 1-3 Bloom Energy 公司开发的 SOFC 发电系统

Figure 1-3 SOFC power generation system developed by Bloom Energy

2012 年 4 月日本日矿日石能源 (ENEOS) 推出了名为 ENE-FARM type S II 的家用 SOFC 发电系统, 如图 1-4 所示^[46]。其额定输出功率为 700 W , 额定发电效率为 46.5% , 综合能源效率高达 90.0% 。澳大利亚 CFCL 公司的 BlueGen 2 kW 热电联供燃料电池系统也已成功进入市场, 电效率可达 60% , 热效率为 25% 。



图 1-4 日本日矿日石能源公司开发的家用 SOFC 发电系统

Figure 1-4 Domestic SOFC power generation system developed by Nikkei Energy Japan

管式 SOFC 以其优良的抗热震性能在便携式电源与小型备用电源开发领域备受关注, 美国 Acumentrics 公司开发的 2-10 kW 备用电源及数百瓦的便携式电源采用阳极支撑管式 SOFC, 启动时间仅为 45 min 左右^[47]; 日本产业技术综合研究所开发的 5-36V 直流便携式电源, 同样使用阳极支撑管式 SOFC, 以液化石油气(LPG)为燃料, 可在 2min 升温至 400 °C, 如图 1-5 所示^[48]。



图 1-5 日本产业技术综合研究所开发的 SOFC 便携式电源

Figure 1-5 SOFC portable power supply developed by the Japan Industrial Technology Research Institute

我国的 SOFC 研究在国家高度重视和研究人员的努力下, 也取得了可喜的成绩。上海硅酸盐研究所经过“九五”、“十五” 863 科技攻关, 对高温、中温平板型 SOFC 从单电池制造到电池堆组装等技术进行了研究, 在 2001 年组装和运行了由 80 个、面积为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的单体所组成的电池堆, 最大输出功率 810W。

“十一五”期间完成瓦中温平板型固体氧化物燃料电池系统的开发。大连化学物理研究所从上世纪九十年代开始研制电极和电解质材料。“十一五”期间完成 2 kW 管型固体氧化物燃料电池发电系统研究。进入“十二五”, 科技部 863 项目资助上海硅酸盐研究所、华中科技大学开发 5 kW SOFC 独立发电系统, 预计 2013 面世; 大连化物所、宁波新材料研究所分别获资助开发 25 kW 的管式及平板式电堆。此外, 中国科学院过程工程研究所、中国科技大学、华南理工大学、哈尔滨工业大学等都开展了中温 SOFC 的相关研究工作, 为我国的 SOFC 发展提供了较好的基础。相比于国外, 国内在 SOFC 电池稳定性, 电堆功率、寿命以及循环性能上还有着不小的差距。

1.5.2 SOEC 发展现状

SOEC 的电解水制氢始于 1960 年左右, Spacil 等人对 SOEC 高温电解水的热力学和动力学进行了初步研究, 同时考察 SOEC 组成材料、电池制备工艺和结构对电解性能的影响^[49-50]。到 80 年中期西门子-西屋公司基于其管式 SOFC 电堆进行 SOEC 的电解水性能测试, 该电堆在 1000 °C 下最大制氢速率可达到 17.6

NL/h^[51]。2004 年, 美国爱达荷国家实验室(INL)和 Ceramatec 公司模拟第四代反应堆提供的高温进行 SOEC 电解制氢的试验, 其制氢的效率可以达到 45-52 % 从而引起业界广泛关注。该实验室组装的 SOEC 电堆以 Ni-YSZ 为氢电极、ScSZ 为电解质、LSM 为氧电极, 25 个单电池组成的电堆运行超过 1000 h, 制氢速率可达 160 NL/h^[52-53]。随后提出的共电解(co-electrolysis) SOEC 在储能和环保领域开拓了新的方向, 利用 SOEC, 可将 H₂O 与 CO₂ 共电解制备合成气, 同时 SOEC 的能量来源可来自核能、可再生能源等, 提高了可再生能源的利用效率^[54]。

欧盟于 2004 年底启动 Hi₂H₂(Highly Efficient , High Temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis)项目, 旨在利用现有的平板 SOFC 技术和材料来发展 SOEC, 技术指标是开发的 5×5 cm²的电堆能够以 SOEC 模式运行 2000h, 衰减率不超过 1%/1000 h。Risø 国家实验室利用其成熟的 SOFC 电池, 在 SOE 模式下取得了很高的性能, 950℃下电解池在 1.48 V 下电解电流达到 3.6A cm⁻² ^[54]。

国内 SOEC 的研究处于起步阶段, 其中清华大学在电解池系统效率, 电池极化与阴极结构优化等方面进了一些探索^[55]。宁波材料所利用其 SOFC 电堆进行了 SOEC 模式的测试, 电堆稳定运行 800h, 制氢速率为 94.1NL/h^[56]。

2 实验部分

2 Experiment

2.1 实验方法 (experimental method)

本文实验中用了镧锶锰氧 (LSM) 为氧气极材料电解质支撑性电池、镧锶钴铁 (LSCF) 为氧气极材料电解质支撑性电池以及镧锶锰氧 (LSM) 为氧气极材料燃料极支撑性电池三种电池在不同温度下测试电化学性能。其中氧气极材料为镧锶锰氧 (LSM) 的电解质支撑性电池和氧气极材料为镧锶钴铁 (LSCF) 的电解质支撑性电池由实验制备得到, 氧气极为镧锶锰氧 (LSM) 的燃料极支撑性电池由实验室事先制备得到。

本文的实验一共包括了镧锶锰氧 (LSM) 为氧气极材料电解质支撑性电池、镧锶钴铁 (LSCF) 为氧气极材料电解质支撑性平板式电池的制备, 以及在不同的温度下分别对三种多孔电池进行电化学阻抗谱的测试、SOFC 模式下对电池的 IV 曲线、I-P 测试、SOEC 模式下对 CO_2 电解的 IV 曲线测试, 探究工作温度对平板型 SOC 性能的影响、LSM 和 LSCF 不同氧气极材料对 SOC 性能的影响以及 SOC 的电解质层厚度对 SOC 性能的影响。

2.2 实验常用试剂和原料 (Experimental reagents and raw materials)

表 2-1 中所示为本论文中所出现的试剂以及原料。

表 2-1 试剂以及原料全称和简称的对照

Table 2-1 Reagent and control of raw material name and abbreviation

| 全称 | 用途 | 生产厂家 |
|--------------------------|-------|--------------|
| 乙醇 | 溶剂 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) | 粘结剂 | 温州长城化工 |
| 镧锶锰氧 (LSM) 粉末 | 氧气极粉体 | 青岛天尧实验有限公司 |
| 镧锶钴铁 (LSCF) 粉末 | 氧气极粉体 | 青岛天尧实验有限公司 |
| 氧化镍 (NiO) 粉末 | 燃料极粉体 | 青岛天尧实验有限公司 |
| 8mol%氧化钇稳定的氧化锆 (8YSZ 粉末) | 电解质粉体 | 青岛天尧实验有限公司 |
| 可溶性淀粉 | 造孔剂 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 高温陶瓷密封胶 | 密封剂 | 日本东亚合成公司 |
| 乙基纤维素 | 粘结剂 | 国药集团化学试剂有限公司 |
| 导电银浆 | 导电剂 | 北京佳铭铂业有色金属有 |

松油醇

调和剂

限公司
上海凌峰化学试剂有限公
司

2.3 实验仪器与设备 (Laboratory equipment and equipment)

实验中所涉及到的实验仪器以及设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器以及设备

Table 2-2 Experimental apparatus and equipment

| 仪器名称 | 型号 | 生产厂家 |
|---------|---------------|--------------|
| 电子天平 | EL104 | 北京赛多利斯天平有限公司 |
| 管式电炉 | YFK60*440 | 上海意丰电炉有限公司 |
| 电热恒温干燥箱 | DHG-9070A | 上海精宏实验设备有限公司 |
| 粉末压片机 | FYD-40 型粉末压片机 | 合肥科晶材料科技有限公司 |
| 高温马弗炉 | HT-1700 | 德国纳博热公司 |
| 电流电压表 | GDM-8245 | 固纬电子（苏州）有限公司 |
| 电化学工作站 | IM6ex | ZAHNER |

2.4 SOC 制备 (SOC preparation)

压片法制备电解质支撑性的多孔电极 SOC 电化学池过程包括电解质片、氧气极材料、燃料极材料的烧制以及将电解质片按顺序分别和燃料极材料、氧气极材料共烧结成完整的电池等多个步骤。

2.4.1 电解质片的制备

称取一定量的 8YSZ 粉末和 PVB 粉末，其中 PVB 粉末的质量为称取的 8YSZ 质量的 3%。先将称取出来的 PVB 粉末溶解与 EtOH 中，将溶有 PVB 粉末的 EtOH 与称取好的 8YSZ 混合成浆状。在研钵中将 8YSZ、PVB、EtOH 混合成的浆状研磨，一直研磨至浆状粘稠到形状变成块状，块状继续研磨至重新变成粉体。研磨成粉体后，加入少量的无水酒精继续研磨，直至粉体颗粒变得细小。

将研磨好的粉体在粉末压片机中压制成片，电解质片的厚度以及均匀程度很大程度上决定了最后制备的电池的电化学性能好坏，电解质片压的越薄，性能就越好，但是压出较薄的电解质片很困难。本实验一开始使用 0.6g 的磨制好的粉末去压制电解质片，由于粉末太少，较难铺平，压制出来的电解质片大多有明显的凸痕不平整，改用 0.7g 的粉末去压制能有效减少凸痕的出现。但是改用 0.7g 或者更多量的粉末去压制电解质片相比与 0.6g 甚至更少的粉末去压制电解质片，得到的电解质片会厚一些，电化学性能也会相应地降低一些。

从压制好的电解质片中挑取出表面光滑平整的电解质片，在高温马弗炉中程序升温至 1400℃，自然冷却后取出烧结致密的电解质片，流程图如图 2-1 所示。

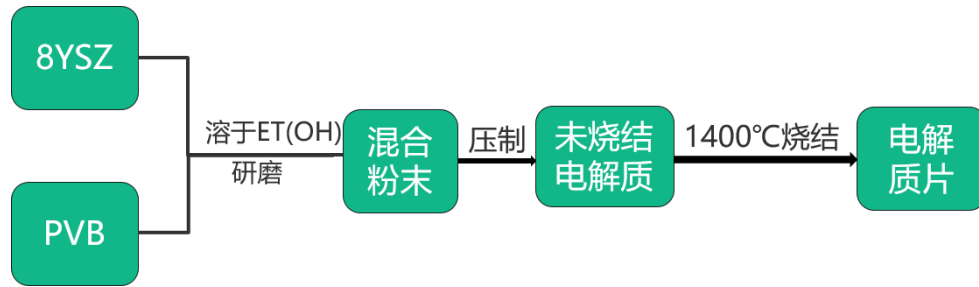


图 2-1 电解质片制备过程

Figure 2-1 Electrolyte preparation process

烧结致密的电解质片与刚压好成型的电解质片在物理性状有明显差异，对比见表 3。

表 2-3 电解质片烧结前后物理性状对比

Table 2-3 Comparison of the physical properties of the electrolyte sheet before and after sintering

| | 压制后未烧的电解质片 | 高温烧致密的电解质片 |
|------|--------------|-------------------------------|
| 面积 | 直径约为 2cm 的圆片 | 直接约为 1.7cm 的圆片 |
| 厚度 | 0.8mm | 0.6mm |
| 致密程度 | 正面滴上酒精会渗透到背面 | 表面如陶瓷一般光滑致密， 表面滴上酒精不会渗透到背面 |
| 硬度 | 轻轻一掰就碎 | 硬度和陶瓷接近，用手无法 将电解质片掰断 |
| 光泽 | 颜色为纯白色，表面不反光 | 颜色相较于未烧电解质片有 点发黄，电解质表面反光 |

本文实验中，烧结前后的电解质片如图 2-2 所示，其中图中左边电解质片为电解质烧结后，面积变小，颜色变深，图右为烧结前的电解质。



图 2-2 烧结前后电解质片比较

Figure 2-2 Comparison of electrolyte sheets before and after sintering

2.4.2 燃料极材料制备

称取 NiO 粉末、8YSZ 粉末，其中 NiO 粉末和 8YSZ 粉末的比例为 1:1，在 1.4g 中溶有乙基纤维素的松露醇为调和剂，加入一定量的可溶性淀粉做为造孔剂，将两种粉末在调和剂的作用下在研钵中研磨两个小时以上，直至浆料充分均匀，将研磨好的燃料极材料收集备用。

2.4.3 氧气极材料制备

氧气极材料的制备方法与燃料极材料的制备方法类似。本次实验中制作了两种 LSM 为氧气极的电解质支撑性电池和 LSCF 为氧气极的电解质支撑性电池。其中 LSM 氧气极分别取 LSM、8YSZ、淀粉 1.33g, 0.57g, 0.1g。三种粉末在 1.4g 的松油醇中研磨两个小时直至称为粘稠的浆状。LSCF 氧气极材料制作 LSM 氧气极材料类似, 取 LSCF 1.33g、8YSZ 1.33g、淀粉 1.33g, 在松油醇中研磨至浆状。

2.4.4 电解质片与电极材料共烧结

用丝网印刷技术在电解质片的一面用燃料极材料涂上直径约为 1cm 的圆, 静置一天待电解质片上的燃料极材料中的松露醇挥发完全后将涂有燃料极材料的电解质放入马弗炉中, 升温至 1400℃使燃料极材料与电解质片烧结完全。

将已经把燃料极烧结完全的电解质片同样用丝网印刷在另一面涂上和燃料极相同面积大小的氧气极材料, 静置一天, 待氧气极表面中的松露醇挥发完全, 放入马弗炉中按照程序升温至 1200℃使之与电解质共烧结完全, 共烧结的实验过程如图 2-3 所示。

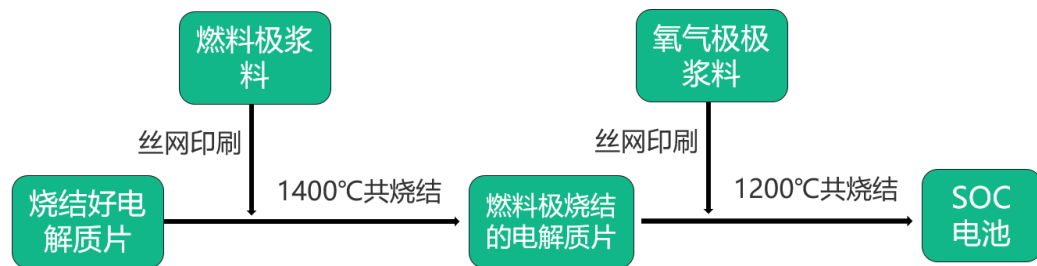


图 2-3 SOC 烧结过程

Figure 2-3 SOC sintering process

本次实验制备了 LSM 为氧气极电解质支撑性 SOC、LSCF 为氧气极电解质支撑性 SOC, 同时为了对比, 将实验室制得的 LSM 为氧气极电解质支撑性 SOC 也一起对比。下文为了方便叙述将 LSCF 为氧气极电解质支撑性 SOC 以及 LSM 为氧气极燃料极支撑性 SOC、LSM 为氧气极电解质支撑性 SOC、分别命名为 Cell11, Cell12, Cell13, 三种 SOC 如表 2-4 所示:

表 2-4 三种 SOC 比较

Table 2-4 Comparison of three SOC

| SOC 名称 | 燃料极 | 氧气极 | 电解质 | 电解质厚度 | 电极直径/cm | 电极面积 /cm ² |
|--------|-----|------|------|-------|---------|--------------------------|
| Cell11 | NiO | LSCF | 8YSZ | 0.6mm | 1 | 0.7875 |
| Cell12 | NiO | LSM | 8YSZ | 极薄 | 2 | 3.14 |
| Cell13 | NiO | LSM | 8YSZ | 0.6mm | 1 | 0.7875 |

2.5 测试仪器的组装 (Assembly of test equipment)

测试仪器的组装包括在制作好的电池的燃料极和氧气极上涂上银浆网格，并将用于电化学测试的银环分别连接到燃料极和氧气极上。再将连接好银环的电池与用于通气测试电化学性能的刚玉管相连。

(1) 电解质片连接银环

本文实验中用到了 LSM 为氧气极的电解质支撑性电池、LSCF 为氧气极的电解质支撑性电池以及 LSM 为氧气极的燃料极支撑性电池。其中，燃料极支撑性电池电极面积（电极面直径约为 2cm）相比与电解质支撑性电池要大，为了能够更好地使电流电压信号被电化学工作站收集到提高测量精度，在燃料极支撑性电池的氧气极和燃料极用导电银浆分别画上网格。由于电解质支撑性电池的电极表面比较小（电极形状为圆，直径约为 1cm），所以不用导电银浆画网格。

用银丝绕成一个小于电池电极面的圆环，用导电银浆把银环分别固定在电池的燃料极和氧气极上，在电热恒温干燥箱中用 150℃ 烘干 30 分钟，将银环紧固地连接在电解质片上。电解池的主体结构示意图如图 2-4 所示。

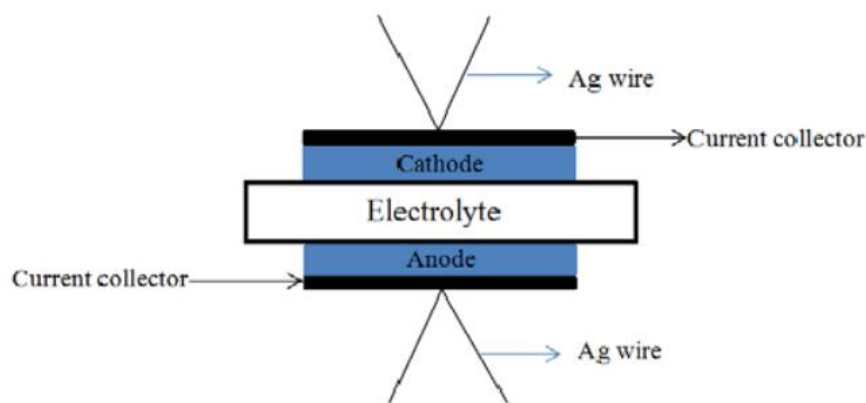


图 2-4 电解池主体结构示意图

Figure 2-4 Schematic diagram of the main structure of the electrolytic cell

连上银丝的电解质支撑性电池如图 2-3 所示，由于电解质支撑性的电池电极面积较小，所以没有用银浆画上网格，电极上所引出的银丝用于电化学性能的测试。



图 2-5 连上银丝的电解质支撑性电池

Figure 2-5 Electrolyte support battery with silver wire

(2) 刚玉管与电池的连接

将已经连接了银环的电池燃料极朝内，氧气极朝外，用高温陶瓷密封胶将电池密封在刚玉管上，形成一个密封的内腔，分别将氧气极和燃料极上的小银环所引出的银丝与刚玉管上的银丝相连。静置一天，待高温密封陶瓷胶干燥，把连接上电池的刚玉管放入高温管式电炉中，升温至 150°C ，保温两个小时使高温陶瓷胶紧密地将电池和刚玉密封，待自然冷却取出。

将冷却后的装置取出，检测电池与刚玉管的连接处是否用高温陶瓷胶完全密封，用氮气从直管内吹进刚玉管腔内，在电池与刚玉管连接处可能会出现不密封处刷上肥皂水，观察气泡有无。若无气泡，则证明高温陶瓷胶密封良好，出现气泡则需要将电池拆下，重新用高温陶瓷胶进行密封，直至电池与刚玉管之间完全密封，没有完全密封的装置在测试电化学性能时会出现严重的偏差。测试装置结构如图 2-4 所示：

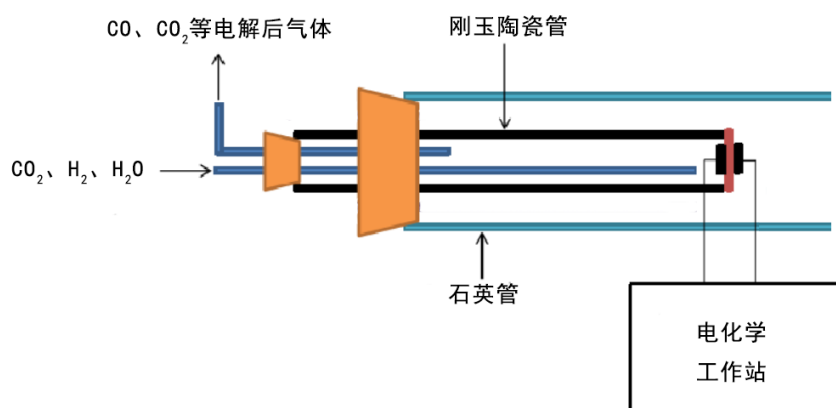


图 2-6 SOC 测试系统

Figure 2-6 SOC test system

刚玉陶瓷管整体如图 2-4 所示。电池与刚玉陶瓷用密封陶瓷胶连接的整体图如图 2-5 所示。



图 2-7 刚玉陶瓷管

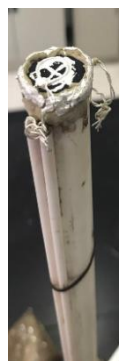


图 2-8 用电池密封的刚玉陶瓷管

Figure 2-7 corundum ceramic tube Figure 2-8 Corundum ceramic tube sealed with battery

2.6 电化学性能测试 (Electrochemical performance test)

电化学性能测试包括 SOC 的电化学阻抗谱 (EIS) 的测试以及分别在 SOFC 模式下氢气为燃料电池的 I-V 曲线图和 I-P 曲线图以及 SOEC 模式下电解 CO_2 的 I-V 曲线图。

2.6.1 I-V 曲线测试

SOC 单电池的 (current versus voltage curve, I-V) 是表征电池电流与电压关系的曲线, 在 SOFC 模式中, I-V 曲线表征电池的输出性能, 同时可以绘制 I-P 曲线, 直观表达电池的输出功率; 在 SOEC 模式中, I-V 曲线反映电解电流与电解电压的关系, 表征电池电解性能。图 2-9 为 SOC 典型的 I-V 曲线, 电流正值方向为 SOFC 模式, 负值方向为 SOEC 模式。从图中可以看出, SOEC 与 SOFC 模式的 I-V 曲线有着相同的特征, 当电流绝对值较小时, 曲线曲率 $d^2V/dI^2 \geq 0$, 电压随电流增加而快速下降, 这时电压损失主要来源于激活极化; 电流绝对值增加到一定程度后, 电压随电流的增加而线性下降, 这表明电阻极化或者欧姆损失占据主导; 电流绝对值继续增大时, 电压又迅速下降, 但此时曲线曲率 $d^2V/dI^2 \leq 0$, 电极过程为质量运输所控制。

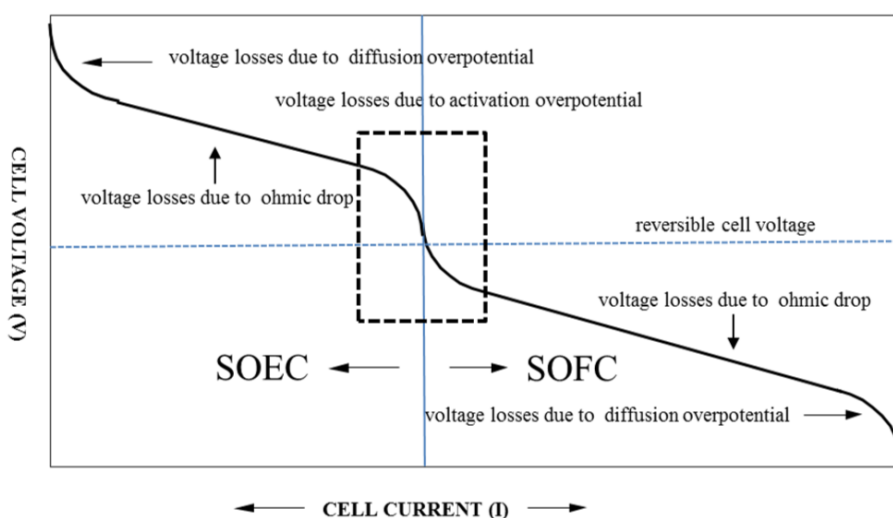


图 2-9 SOC 单电池的 IV 曲线图

Figure 2-9 IV curve of SOC cell

2.6.2 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测量的是电解质和电极组成电池的阻抗与微扰频率的关系, 由阻抗谱可以得出电池的电极反应动力学类型、主要控制步骤等信息。

SOC 中常用的是交流阻抗谱法, 当我们用一个角频率为 ω 振幅足够小的正弦波电流信号对一个稳定的电池系统进行扰动时, 系统会相应地做出角频率为 ω 的正弦波响应, 从被测电极与参比电极之间输出一个角频率是 ω 的电压信

号，此时系统的频响函数就是电化学阻抗，在一系列不同角频率下测得的一组频响函数值就是系统的电化学阻抗谱。

与线性电学系统不同，SOC 的电化学过程一般由两类变量控制，其中一类是描述系统状态的变量，如晶界电容、电极电位、电极表面与电极反应有关的物质的浓度等，它们统称为状态变量。另一类是控制参量，如电解质离子迁移速率、电极反应速度常数、塔菲尔常数、扩散系数等。在阻抗的测试过程中，由于是在恒温下进行，控制参量一般可保持不变，而状态变量则会发生变化。状态变量受扰动后偏离定态值而在扰动消失后恢复到原来的定态值的过程，称为驰豫过程。电池中不同的电化学过程有不同的频率驰豫，只有在其特征频率下才会对扰动响应，因此从阻抗谱可以区分不同的电化学过程。典型的交流阻抗谱及等效电路有以下几种：

1) 当电池的等效电路为一纯电阻 R 时， $Z = Z' = R$ ， $\theta = 0$ ，则复平面图实轴上的一点 A，见图 2-10 a， Z 为恒值，与频率无关。

2) 当电池的等效电路为一纯电容 C 时， $Z = Z'' = \frac{1}{\omega C}$ ， $\theta = \frac{\pi}{2}$ ，则复平面图中为一条与虚轴 z'' 重合的直线，见图 2-10 b。图中 ω 箭头方向为频率增加方向，各点表示同频率，随频率的增加而趋于零点。

3) 当电池的等效电路为电阻 R_p 与电容 C_p 并联组合时，其阻抗为：

$$Z = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}$$

谱是直径为 R_p ，圆心为 $(R_p/2, 0)$ 的半圆，见图 2-10 c。

$$\text{半圆顶点频率为 } \omega^* = \frac{1}{R_p C_p}。$$

4) 当等效电路为电阻 R_s 与 C_s 串连组合时， $Z = R_s - j\omega C_s$ ，阻抗谱见图 2-10 d。

在实际电池的阻抗谱测量中，往往由很多的电化学过程所控制，实际的等效电路为各种电阻与电容等的串并联组合，其阻抗谱也比较复杂。任何状态变量只有在其特征频率（时间常数的倒数）才会对扰动响应，而且只有当特征频率的差异大于 100 倍时，才能从阻抗谱图中很好的区分。但一般来说，阻抗谱的高频和中频部分对应于晶粒内和晶界效应，低频部分则反映电极的极化作用，且电极反应过程对应的是一些小于半圆的圆弧（由于驰豫时间发生了变化），弧的末端常出现扭曲或重叠等复杂形状（电解质和电极反应之间的相互耦合，特征频率重叠所致）。不过由于电极极化产生的半圆远大于电解质晶粒、晶界本身产生的半圆，且高温下代表电解质晶粒、晶界的圆弧因特征频率太高而逐渐消失，所以阻抗谱

上往往出现的是代表电极反应的圆弧。通过单电池交流阻抗谱，可以了解到电池各个组元的性能及其变化等。

本论文采用德国 ZAHNER 公司的 IM6ex 电化学工作站对电池进行测试，施加交流偏压为 20mV 或振幅为 10mA 的正弦电流信号恒流放电状态下测量 EIS，测试频率范围为 30mHz-100kHz。

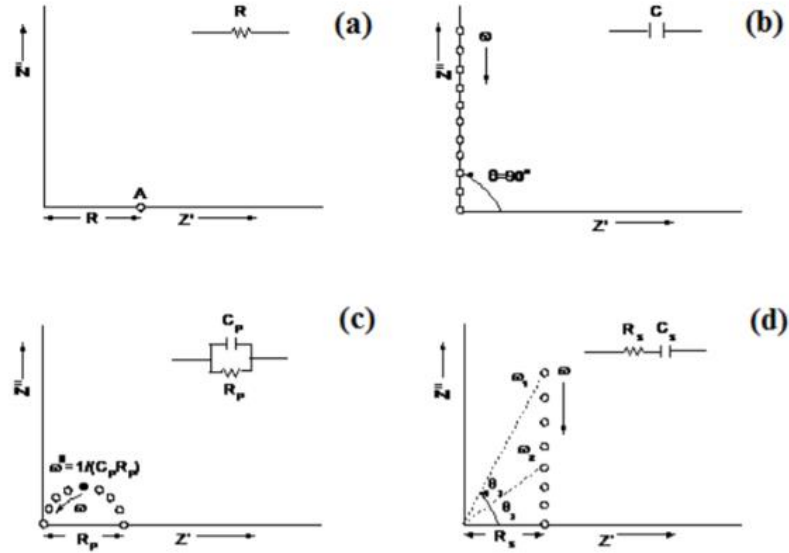


图 2-10 各种等小电路的阻抗谱

Figure 2-10 impedance spectra of various small circuits

(a) 纯电阻 R; (b) 纯电容 C; (c) 电阻 R_p 与电容 C_p 并联; (d) 电阻 R_s 与 C_s 串联
(A) pure resistance R; (b) pure capacitance C; (c) resistance R_p in parallel with capacitor C_p ; (d) resistance R_s and C_s series

2.6.3 电化学测试步骤

将完全密封的电池置于高温管式炉中升温至 800℃，通入氮气检验管路是否密封完全，确认完全密封后，通入 10 分钟的氮气排空装置内部的空气，并通入氢气，还原燃料极上 NiO 为 Ni。待开路电压稳定不变时为燃料极上 NiO 还原完全，过程持续 2h。在燃料极还原完全后，开始测量电池的电化学性能（电化学阻抗谱、SOFC 模式下的 I-V 曲线和 I-P 曲线、SOEC 模式下电解 CO₂ 的 I-V 曲线）。测量结束后，程序降温，继续测试电池的电化学性能。一共测得了电池分别在温度为 800℃、750℃、700℃时的电化学性能。