**2实验部分**

**2.1实验方法**

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曲线测试、SOEC模式下对CO2电解的IV曲线测试。

**2.2实验常用试剂和原料**

表1中所示为本论文中所出现的试剂以及原料。

表1 试剂以及原料全称和简称的对照

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 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限公司 |
| 松油醇 | 调和剂 | 上海凌峰化学试剂有限公司 |

**2.3实验仪器与设备**

实验中所涉及到的实验仪器以及设备如表2所示。

表2 实验仪器以及设备

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 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电池制备**

压片法制备电解质支撑性的多孔电极SOEC电池过程包括电解质片、氧气极材料、燃料极材料的制备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。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3 电解质片烧结前后物理性状对比

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 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 | 较厚 | 较薄 |
| 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2-1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2-1烧结前后电解质片比较

**2.4.2燃料极电极材料制备**

称取NIO粉末、8YSZ粉末，其中NIO粉末和8YSZ粉末的比例为1：1，以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。

**2.4.3氧气极电极材料制备**

氧气极电极材料的制备方法与燃料极电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，这两种电池在电解质片以及燃料极材料上没有差别，仅在氧气极材料的制备上存在着差别。

**2.4.3.1LSM氧气极材料制备**

称取LSM粉末、8YSZ粉末，其中LSM粉末和8YSZ粉末的比例为7：3，以溶有乙基纤维素的松露醇为调和剂将8LSM粉末和YSZ粉末调和在一起混成浆状，用研钵研磨两个小时以上使浆料充分均匀。

**2.4.3.2LSCF氧气极材料制备**

在制备上与LSM氧气极材料的制备方法相同，用LSCF粉末替代LSM粉末与8YSZ、松露醇混合研磨至充分均匀。

**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松露醇挥发完全。将只涂有燃料极材料的电解质放入高温马弗炉中。

将燃料极烧结好的电解质片的另一面用丝网印刷涂上氧气极材料，静置一天，待表面松露醇挥发完全，放入高温马弗炉中按照程序升温共烧结。

本文制备的以LSM为氧气极材料电解质支撑性电池如图2-2所示，电池的电极面积为3.15cm2，本实验中对比测试的燃料极支撑型电池如图2-3所示，电池的电极面积为12.57cm2。

图2-2电解质支撑型电池（图左为燃料极电极，图右为LSM的氧气极电极）

图2-3燃料极支撑型电池（图左为LSM氧气极电极，图右为燃料极电极）

**2.5测试仪器的组装**

**2.5.1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，为了能够更好的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

连上银丝的电解质支撑性电池如图2-3所示，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

**2.5.2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℃，保温两个小时后自然冷却取出。

检测高温陶瓷胶是否完全将电池与刚玉管完全密封，用氮气吹进腔内，在电池与刚玉管连接处刷上肥皂水，观察是否出现气泡。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。装置结构图如图2-4所示：

图2-6SOC测试系统

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

**2.6电化学性能测试**

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SOEC模式下电解CO2的I-V曲线图。

**2.6.1I-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， 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，电极过程为质量输运所控制。

图2-9 SOC单电池的IV曲线图

**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，由阻抗谱可以得出许多有关电池电化学过程的信息，如多晶电解质晶粒、晶界电阻和晶界电容，以及电池的电极反应动力学类型、主要控制步骤等。

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 = = R ，θ = 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，，，则复平面图中为一条与虚轴重合的直线，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RP与电容CP并联组合时，其阻抗为：谱是直径为 RP，圆心为 ( RP/2, 0)的半圆，见图 2-10 c。半圆顶点频率为。

4) 当等效电路为电阻RS与CS串连组合时，，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

（a）纯电阻R；（b）纯电容C；（c）电阻RP与电容CP并联；（d）电阻RS与CS串联

**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℃，开始测量电池的电化学性能（电化学阻抗谱、SOFC模式下的IV曲线、SOEC模式下电解CO2的IV曲线），将温度降低，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。

**3实验结果**

**3.1电化学阻抗谱（EIS）**

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（RΩ），低频截距为电池总阻抗（RT），两者的差值为该电池的极化阻抗（RP）

本次实验分别在800℃、750℃、700℃三个温度下对LSM为氧气极电解质支撑性SOC、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做了EIS测定，为方便叙述，下文将分别用Cell1、Cell2、Cell3来代替LSCF为氧气极电解质支撑性SOC、LSM为氧气极燃料极支撑性SOC和LSM为氧气极电解质支撑性SOC。

图3-1 Cell1在不同温度下的EIS曲线

如图3-1所示，在800℃、750℃、700℃三个不同的温度下，Cell1的阻抗谱图曲线对比。从图中可以很明显的发现，随着工作温度的不断升高，所测的EIS曲线逐渐左移，说明电池的欧姆阻抗和极化阻抗均出现了不断减小的情况。800℃时，Cell3电池的欧姆阻抗（RΩ）为4.29Ωcm2，总阻抗（RT）为16.50Ωcm2，极化阻抗（RP）为12.21Ωcm2；750℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为8.30Ωcm2，总阻抗（RT）为40.29Ωcm2，极化阻抗（RP）为31.99Ωcm2；700℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为12.37Ωcm2，总阻抗（RT）为73.80Ωcm2，极化阻抗（RP）为61.43Ωcm2；极化阻抗在800℃、750℃、700℃分别占总阻抗的74%、79.3%、83.2%。800℃时的电池阻抗相比与700℃时下降了77.3%，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。随着工作温度的上升，EIS曲线的高频弧和低频弧均不断减小，但是高频弧的减小相比与低频弧更为明显。由于高频弧对应着的是电极电荷的传递过程，具有很高的活化能，所以对温度很敏感，低频弧是扩散弧，相交而言对温度没有那么敏感。

图3-2 Cell2在不同温度下的EIS曲线

如图3-2所示，在800℃、750℃、700℃三个不同的温度下，Cell2的阻抗谱图曲线对比。从图中可以很明显的发现，随着温度升高，所测的EIS曲线逐渐左移。800℃时，Cell2电池的欧姆阻抗（RΩ）为0.018Ωcm2，总阻抗（RT）为0.047Ωcm2，极化阻抗（RP）为0.029Ωcm2；750℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为0.027Ωcm2，总阻抗（RT）为0.078Ωcm2，极化阻抗（RP）为0.051Ωcm2；700℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为0.031Ωcm2，总阻抗（RT）为0.146Ωcm2，极化阻抗（RP）为0.115Ωcm2；极化阻抗在800℃、750℃、700℃分别占总阻抗的74%、79.3%、83.2%。

图3-3 Cell3在不同温度下的EIS曲线

如图3-3所示，在800℃、750℃、700℃三个不同的温度下，Cell3的阻抗谱图曲线对比。从图中可以很明显的发现，随着温度升高，所测的EIS曲线逐渐左移。800℃时，Cell3电池的欧姆阻抗（RΩ）为5.78Ωcm2，总阻抗（RT）为11.6Ωcm2，极化阻抗（RP）为5.87Ωcm2；750℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为8.81Ωcm2，总阻抗（RT）为18.89Ωcm2，极化阻抗（RP）为10.08Ωcm2；700℃时，电池的欧姆阻抗（RΩ）为14.03Ωcm2，总阻抗（RT）为30.27Ωcm2，极化阻抗（RP）为16.24Ωcm2；Cell3的EIS曲线在三个不同的温度下均出现明显的压扁的圆弧形状，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℃Cell1、Cell2、Cell3的EIS曲线

图3-5 750℃Cell1、Cell2、Cell3的EIS曲线

图3-6 800℃Cell1、Cell2、Cell3的EIS曲线

图3-4、图3-5、图3-6分别所示为700℃、750℃、700℃下三种电池Cell1、Cell2、Cell3的EIS曲线对比。Cell2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。Cell1电池和Cell3电池相比，Cell1电池和Cell3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Cell1电池和Cell3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Cell3电池的极化阻抗远小于以LSCF为氧气极的Cell1电池的极化阻抗。随着温度上升，Cell1的极化阻抗比Cell3的极化阻抗下降快很多。

**3.2 SOFC模式下的I-V曲线**

图3-7 Cell1在不同温度下的SOFC模式的IV曲线

图3-7所示为SOFC模式下的Cell1在不同温度下的IV曲线，三组曲线的电池开路电压（Open Circuit Voltage，OCV）约在1.1左右，符合理论值，说明电解质致密性较为良好。由于该电池是电解质支撑性的电池，所以电解质层很厚，总电阻很大，导致电流密度很小。

图3-8 Cell2在不同温度下的SOFC模式的IV曲线

图3-9 打磨掉氧气极的Cell2

图3-8所示为SOFC模式下的Cell2在不同的温度下的IV曲线，800℃、750℃、700℃下三组IV曲线的电池开路电压（OCV）分别为0.889V、0.757、0.692，已经偏离了理论值，怀疑由于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，并用红墨水滴在燃料极上，观察到在漏洞中有红墨水渗透进。该电池为燃料极支撑性电池，极薄的电解质层使得电池的总电阻非常小，使得电流密度相对于电解质支撑性的电池（Cell1、Cell3）大很多。

图3-10 Cell3在不同温度下的SOFC模式的IV曲线

如图3-9所示，Cell3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。但是因为电解质层的厚度太厚，总阻抗非常大，导致和Cell1一样出现电流密度非常小的情况。

**3.3 SOFC模式下I-P曲线**

图3-11 Cell1在不同温度下的SOFC模式的I-P曲线

图3-12 Cell2在不同温度下的SOFC模式的I-P曲线

图3-13 Cell3在不同温度下的SOFC模式的I-P曲线

Cell1、Cell2、Cell3代表的LSCF为氧气极电解质支撑性SOC、LSM为氧气极燃料极支撑性SOC和LSM为氧气极电解质支撑性SOC在不同温度下的I-P曲线如图3-11、图3-12、图3-13所示。从电池的三组不同温度的I-P曲线来看，随着温度的升高，功率的最大值会越大，并且最大功率所在的电流密度的值也会相应地增加，三组电池在800℃时，电功率为最大。在800℃时，Cell1在电流密度为4.45mA·cm-2时得到最大功率2.23mW·cm-2，Cell2在电流密度为43.4mA·cm-2时得到最大功率20.9mW·cm-2，Cell3在电流密度为3.17mA·cm-2时得到最大功率1.57mW·cm-2，Cell1、Cell3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Cell2的电阻小，所以测得的功率最大值要远大于Cell1和Cell3电池的最大功率。

**3.4 SOEC模式下的I-V曲线**

SOEC模式是SOFC模式的逆向模式，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）。测试时燃料极电极为H2（35sccm）+N2（20sccm）+CO2（60sccm）+3vol.%水蒸气，氧气极连接空气。

对于SOEC模式下电解CO2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：

图3-14 Cell1在不同温度下的SOEC模式的IV曲线

图3-14所示为Cell1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。在1.3V的电压下800℃时电流密度为1.78mA·cm-2，750℃时电流密度为0.82mA·cm-2，700℃时电流密度为0.49mA·cm-2，分别对应的CO生成速率为0.744、0.342和0.204。

图3-15 Cell2在不同温度下的SOFC模式的IV曲线

图3-15所示为Cell2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。在1.3V的电压下800℃时电流密度为114.2mA·cm-2，750℃时电流密度为79.1mA·cm-2，700℃时电流密度为71.4mA·cm-2，分别对应的CO生成速率为47.74、33.06和29.85。

图3-16 Cell3在不同温度下的SOEC模式的IV曲线

图3-16所示为Cell3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。在1.3V的电压下800℃时电流密度为1.82mA·cm-2，750℃时电流密度为1.09mA·cm-2，700℃时电流密度为0.56mA·cm-2，分别对应的CO生成速率为0.761、0.456和0.234。

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。三组电池的在相同的电解温度时的电解IV曲线对比，Cell2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。Cell1和Cell3同为电解质支撑性电池，所以电流密度相较于Cell2小了很多，所以CO的生成速率也小很多。Cell1的氧气极材料是LSCF，Cell3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Cell1在同等的电解温度下电流密度会比Cell3小一些，CO的生成速率也小一些。

**4总结**

本文采用压片法的方法分别制作了以镧锶锰氧（LSM）为氧气极材料电解质支撑性电池（Cell3）以及镧锶钴铁（LSCF）（Cell1）为氧气极材料电解质支撑性电池，并连同镧锶锰氧（LSM）为氧气极材料燃料极支撑性电池（Cell2）分别对三种不同的电池进行了电化学阻抗谱（EIS）的测试、固体氧化物燃料电池SOFC模式下的I-V、I-P曲线测试和固体氧化物电解池SOEC模式下的I-V曲线测试，并对测试结果进行整理和对比，得到以下几点主要结论：

（1）固体氧化物化学池（SOC）的性能与工作温度相关，实验表明工作温度越高，SOC的总阻抗会下降，尤其是极化阻抗下降很快，同时高温下的SOFC模式和SOEC模式的电流密度也会增加，SOFC模式下消耗H2释放电能和SOEC模式下电解CO2释放CO也会更快。

（2）通过的压片法制备的Cell1和Cell3电池是电解质支撑性的电池，相比与流延法制备得到的Cell2电池，电解质层会厚很多，电阻会大很多，极大地影响了电池在SOFC模式下放电和SOEC模式下电解时的电流密度大小。同时，在本实验中由于Cell2电池的电解质层过于薄而出现电解质层没有形成致密的一层而导致在SOFC模式和SOEC模式下开路电压（OCV）低于理论值。所以，较为优良的电池要越薄越好，但同时要保证电解质层致密。

（3）同为电解质支撑性的Cell1和Cell3电池因为氧气极材料不同的而导致出现的表现形式不同，电化学阻抗谱（EIS）上，LSM为燃料极材料的Cell3电池明显比LSCF为燃料极材料的Cell1电池的极化阻抗要小很多，但是随着温度升高，两者的极化阻抗差距显著变小。在以H2为燃料的SOFC的 I-V曲线图上，两者性能相当。以CO2为电解气体的SOEC的I-V曲线上， LSM为氧气极的电池的电流密度比LSCF为氧气极的电池大，所以CO的生成速率也相对较快。但是两者差异不大，总体来说在700℃至800℃范围区间内，以LSM为氧气极材料的电池比LSCF为氧气极材料的电池性能更优。

**中文翻译**

固体氧化物电解池高温共电解H2O 与 CO2

**摘要**

该工作旨在通过建模方法研究固体氧化物电解池中高温电解H2O和电解H2O + CO2之间的热和电化学差异。通过考虑具有阴极支撑电池的典型平面堆叠配置来进行研究，讨论了局部温度对极化曲线的影响。根据电池电压和入口气体流量，对电解模式进行操作图模拟，涵盖气体转化率的完整范围，确定高效的最佳操作条件。总体而言，在蒸汽电解中发现了较高的性能，事实上，研究发现共电解过程受到厚阴极的质量传输的限制。然而，共电解显示出更容易的热管理。最后，通过调整操作参数，发现通过共同电解产生的合成气的组成是高度灵活的。

**引言**

由于化石燃料的消耗和公众对环境压力认识的提高，目前的石油/天然气/煤能源转换系统必须转向具有低碳的可再生能源。 然而，长时间内存储电力仍然是一个挑战，因此这种转型必须依靠合适的能量载体。 由于电化学转换器和相关的氢气的高能量含量和无碳影响，在不久的将来发挥重要作用。

目前，基于固体氧化物电池（SOCs）的高温蒸汽电解（HTSE）已成为主要研究课题。 这种技术能够以低电力成本生产H2，因为用于水分解所需能量的一部分由热量提供。 因此，HTSE在800℃下的电化学效率已经显示达到非常高的值，特别是如果SOC被供给废热[1]。

此外，由于高的工作温度，SOC提供电解CO2以产生CO（2）的能力[2-5]，并且共同电解H2O和CO2以产生H2 + CO合成气（3）。在最后的运行模式中，水煤气变换（WGS）反应（4）也发生并参与CO生成过程。由于容易储存的最终产品（如甲烷，甲醇合成石油，汽油等）可以从合成气中分离出来，因此在电力以燃料形式存储的情况下（即通常称为电力），共电解可能是非常有意义的对气体或功率对液体。实际上，完整的路线，（i）使用固体吸附剂对大气CO2捕获，（ii）H2O + CO2共同电解和（iii）基于Fischer-Tropsch过程[6,7]的合成燃料生产被确定为最节能和经济上可行的电力到燃料路径[8]。虽然燃料价格，O2产品价值和二氧化碳成本可能是限制因素[9]，但是通过大量正在进行的研究计划，全球范围内正在对电力/气体/液体潜力进行评估[10]。最终，高温H2O和H2O + CO2电解方法可以产生有效的能量载体，从而大量实施与电力网不相连的可再生能源。

然而，为了在经济上可行，仍然需要提高SOC的性能，耐久性和可靠性。在这个目标下，已经开展了各种实验研究来评估运行中的SOCs电化学反应。已经表明，在特定的操作条件下，在蒸汽和共电解中可以获得类似的性能。另外，对于特定的操作条件，电解模式通常显示出相当可比的降解速率。事实上，诱导电解池衰老的最可能的潜在机制可能与电解操作模式无关。例如，显示电解池解离主要是由于温度驱动的Ni颗粒粗化，入口气体中存在的杂质[18]或氧气压力积聚引起的。然而，即使SOC的耐久性仍然需要提高，H2O和H2O+CO2电解过程的高性能已经在纽扣电池和堆叠水平上得到证明。这些有希望的结果近来引发了大规模扩大高温电解和共电解技术的努力。然而，为了有效地操作大的有源区域堆叠（堆积单个重复单元SRUs，每个包含一个SOC），仍然需要更好地了解热现象及其对性能和出口组成的影响。为此，建模工具可以构成一种有效的方法来分析在单个重复单元SRU或堆栈内发生的所有耦合质量和能量传递对性能的影响。

在SOC /堆量表中，最近已经开发出具有不同复杂程度的几种模型来研究HTSE [31-38]或共电解[14,27,39-46]过程。关于合成气生产，在建模方法中已经考虑了两个主要假设。第一个是基于仅通过反向WGS反应产生的CO [14,27,38]。第二个考虑到二氧化碳电解和WGS反应容易产生CO [39,43-45]。在后一种情况下，显示WGS反应的相对方向可以取决于入口组成和电化学电池内的位置[39,44]。应该注意的是，反向WGS对CO生产的相对影响可能依赖于电流。在低电流密度下，化学反应的动力学足够快，从而可以准确地忽略通过电化学还原二氧化碳的CO生产[14,47]。在较高的共电解电流密度下，CO电化学生产可能变得主要[24]。

在以前的工作中，在SRU或堆叠层面开发完整的2D内部模型，以模拟H2O电解[48]和共电解[44]。 引入了共电解机理的宏观表征[43]，经实验验证[24,44]。 这些研究主要基于在T = 800℃的等温条件下操作的单个SOC。然而，堆叠环境中的电池热管理是一个关键问题，根据工作电压可能导致非常高的升温或冷却[48]。 这些温度变化可以显着影响电解池的反应，伴随电解池的强烈的热梯度。 由于电解池层之间的热膨胀不匹配，这些梯度可能引起机械损伤，如分层[49,50]和电极[51]或电解质裂解[49]。

本工作旨在通过建模方法建立H2O电解和H2O + CO2共电解操作图。分析模拟以确定优化的实际操作条件。因此，研究了代表堆叠的典型平面SRU的几何形状。 此外，考虑了当地温度对性能的影响。 这种方法应为进一步评估高温电解过程的技术相关性提供有用的见解。 实际上，尽管有一些关于等温HTSE [52]或电解经济评估[9]的参数研究，尽管作者的知识，但是尚未研究考虑热和电化学现象之间耦合的操作图。

**建模方法**

蒸汽电解和共电解模型都在其他地方详尽描述[21,44,48]。 然而，本节努力总结主要模型假设，实验验证，并描述所研究的几何和材料。

**假设和实验验证**

全球模型架构由一个集成的传输和电化学模块组成，耦合到一个热传感器。 热计算在有限元代码Cast3M [53]的框架内解决，而电化学模块是使用商业软件Matlab®实现的。 以下部分重点介绍了辅助电解模型，因为其增加了来自额外气体种类的复杂性。 然而，如果没有CO2和CO进料到电池中，则可以从以下推导出蒸汽电解模型。

**电化学模块**

所提出的共电解模型描述了在阴极侧同时发生的蒸汽（5）和二氧化碳（6）的电还原反应的H2和CO产生，同时在阳极侧产生氧气（7）。WGS反应（4）假设发生在阴极材料的孔中。考虑到在高温和大气压下运行的SOC，碳沉积和甲烷生产被忽略[24,41,54,55]。

电化学动力学通过广义的ButlereVolmer方程来描述。 因此，电池电压Ucell被分解为等式（8），其分别是标准电位Ui=0，欧姆损耗和用于激活和浓缩，超电荷和hconc的超电势之和。

浓度超电势描述了由于沿着电池的活性物质耗尽/产生以及通过多孔电极的扩散而导致的电压增加。它们通过能斯特方程计算。考虑电化学动力学的活化超电势取决于交换电流密度i0（等式（9）），其表示电极材料进行相应的电化学反应的准备。在目前的宏观尺度建模方法中，电化学活性区被还原成电极/电解质界面。对于足够厚的电极，这种假设的相关性已得到很好的验证[56-58]。因此，交换电流密度是包括全局电化学过程及其在有源层中的离域的宏观参数[59]。由于存在二氧化碳，燃料电极的活性位置潜在地不能完全用于水分子电解。因此，阴极的每个基本活性表面已经分裂成与H2O电解相关的一个表面，b和与CO2的电化学还原1-b有关的第二个表面[43]。此外，两种电化学反应的局部活性位点分布被认为是由阴极/电解质界面处的H2O和CO2的相对百分比（式（10））直接给出的：

在尘埃气体模型（DGM）的框架内描述了多孔电极中的质量传递，结合了StephaneMaxwell和Knudsen扩散机理[61]。 它由电化学界面的活性物质的生产和消耗流动驱动。假设理想的电流效率（即电解质中的离子输送数量等于1），这些流量通过法拉第定律与电流密度相关。

**散热模块**

SOC的热描述包括传导，对流和辐射的传热[48,62]。 由于在两个电极内计算的佩佩克数远低于单位，多孔阳极和阴极被建模为仅考虑有效传导的均匀介质[63]。 通过固体和流体的外表面之间的对流进行的热传递允许将气体温度变化计算到气体分布通道中。 最后，模型中还考虑了SRU和堆叠绝缘之间产生的辐射损失。

**电化学和热耦合**

在堆叠配置中，极化下的温度演化可以大大影响性能，而热梯度可能会影响SOEC的结构完整性[51]。 因此，在本工作中已经特别注意评估局部温度变化对细胞反应的影响。 为此，热模块紧密耦合到电化学模块：

（1）在电化学模型中计算热源或水槽的产生，作为化学和电化学动力学的函数。 这些源或汇被用作温度计算的热负荷。 根据（i）重新分解阴极内的WGS反应速率和（ii）沿着与电解质的界面的电化学反应速率的演变，它们在电极中空间分布。 此外，SRU内的气体组成分布允许表示在热模块中使用的热流体性质的变化。 因此，通过混合定律计算沿着气体通道的每个位置的流体的有效电导率。 阳极和阴极侧的固体和气体之间的热交换系数由有效气体导电率表示，因此也沿气体通道演化。

（2）相反，来自热模块的温度场用作电化学模型中的边界条件。 实际上，根据Arrhenius定律，温度影响电解质的局部离子电导率（而电极的电导率应该足够高到不依赖于温度）。 反映电化学动力学的WGS反应的动力学常数和电极交换电流密度也被假定为热激活的。 因此，交流电流密度通过Arrhenius定律计算为局部温度T的函数（表1）：

其中i是预指数因子，Ea是活化能，R是气体常数，T是局部温度。 最后，可以注意到气态物质的扩散表现出非活化的温度依赖性。 实际上，Knudsen系数在模型中与温度平方根成比例[64]，而二进制扩散在T1.75（在Fuller理论[65]中表现出温度依赖性）。

**模型验证**

这些模型在电池级别通过在H2O电解，CO2电解和共电解中获得的实验和模拟等温极化曲线之间的多个比较来验证[24,44]。 此外，共电解模型显示准确地预测在OCV和1.75Acm 2之间操作的单个SOC以及25个电池堆的出口气体组成[22]。 在用CH4燃料加入的SOFC模式中进行与实验数据的进一步比较[62]。 实验数据和模拟数据之间的令人满意的协议突出了模型预测SOC性能和出口气体组成的能力。

**代表SRU /堆栈的模拟条件设计**

在这项工作中，通过建立操作图，已经进行了模拟，以估计高温电解和共电解过程的技术潜力。 为此，研究了一种典型的平面SRU几何结构，将10 10 cm 2的电池集成在逆流配置中（图1）。 值得一提的是，用于仿真的边界条件已经被假设为代表位于完整堆栈中间的重复单元。 因此，绝缘条件已被选择用于互连板的下表面和上表面，而在模拟域外围的外边缘可以通过辐射与堆叠绝缘体（温度保持在T = 800℃，见表1）。 最后，阳极和阴极气体也被预先加热至800℃，然后引入堆叠。

模拟电池代表阴极支撑电池（CSC）配置，其通常比其电解质支持的对应物产生更好的性能。 用于HTSE的大多数经典材料被认为是：Ni-8YSZ金属陶瓷作为阴极，ZrO 2以8mol％Y 2 O 3（8YSZ）作为电解质稳定，La0.8Sr0.2MnO3±d-8SZ（LSM-8YSZ）作为氧电极。

在模拟中使用的电池特性列于表1中。可以注意到，从与用于模拟考虑的材料相同的材料制成的典型电池上获得的3D电极重建中提取了微结构性质[51,59]。 已调整交流电流密度的指数前因子以获得模拟电极的典型值（即，对于i，i和i0分别为530,356和200mA cm2;阳极分别为800℃[44,59]： 参见表1）。 电极/互连结的接触电阻已经达到对应于优化的堆叠和电池的0.05Ucm2的相对低的值。

考虑用于共电解研究的阴极入口气体组成在表2中给出。它被选择为应当导致以H2 / CO2=3/1的比率生产合成气。 实际上，该比例构成通过化学方法进一步转化为合成甲烷的合适组成[6]。

关于H2O电解模拟，入口组成已经达到90/10体积％的H2O / H2。 可以注意到，所研究的电解和共电解组合物在入口处含有相同比例的氧化物质。 在这种情况下，给定流量和电流密度的全局转换率将是相同的，因此可以直接比较性能。 在两种电解模式中，氧电极都被假定为空气供给。 如表2所示，已经检测了大范围的流量，在共电解模式中为12至48NmL min-1cm2，HTSE模式为20至95NmL min-1cm2。

# 结果与讨论

## 实验验证要素

除了已经出版的模型验证（参见章节假设和实验验证）之外，本实验中计算的性能与在实验室中在相同的进气操作条件下测试的短堆栈获得的性能相比是有利的温度。

基于表1中收集的假设和参数，模拟评估了在1.2V（阴极流量：15NmL min1cm 2）的90 / 10vol。％H2O / H2下的电流密度为约0.8Acm2，800℃的温度用作边界条件）。在类似的操作条件下，在CSC Ni-YSZ / YSZ / LSCF-YDC 3电池堆上测量了1.2V下的1A电流，其活性面积为100cm2 / cell（90/10体积％H 2 O / H2，15 NmL min1 cm2，气体预热至800℃，堆叠绝缘体调节至800℃）[66,67]。值得深刻的是，模拟和实验之间的目前比较仅仅是指示性的，因为这两种方法都不考虑相同的单元格。因此，实验电流密度和模拟电流密度之间的微小差异可能由空气电极材料的差异引起，与LSM相比，LSCF通常表现出更高的活性（即更高的交换电流密度）。然而，计算和测量的电流密度大致相同，这意味着通过仿真获得的结果代表了真实物体的性能。

## 温度对性能的影响

在H2O电解中研究了极化对叠层热和电化学响应的影响（对于组成A1，表2）。 。如图2所示，SRU中央部分的温度作为电池电压的函数作图。在OCV中，由于没有电流流过SRU，所以温度等于作为边界条件（即对应于进气口和堆叠绝缘温度的T = 800℃）的温度。然而，当极化增加时，通过三种热模式证明强烈的演变：吸热，自热和放热模式。当电池电压等于热中性电压（即，对于H2O电解在T = 800℃下为1.29V）时，所提供的电功率能够精确地平衡蒸汽解离的焓（对应于吸热反应（5））。在这种情况下，没有升温或冷却，所得到的堆叠温度等于800℃。对于低于热中性电压的偏振，由于电能完全不考虑电化学反应的要求，所以能隙必须由外部供热提供。因此，电池以吸热模式工作，温度降低到800℃以下（图2）。对于高于热中性电压的极化，产生额外的热量，平均电池温度升高超过T= 800℃。在所选择的条件下，在1.45V下，发现电池的平均温度超过900℃。这种非常高的温度构成了将在下一节讨论电解槽退化的条件。

这些由堆叠热方式引起的温度变化易于对电池性能产生显着影响。为了对这些潜在影响给出一些见解，考虑到堆热边界条件计算出的极化曲线与用等温假设获得的极化曲线进行了比较。这最后一个条件通常代表特征在测试台中的纽扣电池（在这种情况下，通过炉施加的受控温度来缓解电池升温或冷却）。两种情况之间的比较如图1所示。在吸热模式下，发现用堆叠环境计算的电流密度低于等温条件下的电流密度。相反，高于热中性电压（即放热操作），电池性能得到提高。例如，在1.4V时，电池电流密度在等温条件下从z1.7Acm2上升到堆叠环境中的2.4Acm2。两个曲线之间的差异与热激活现象有关[68]。实际上，电解质的离子电导率很大程度上取决于温度（对于8YSZ，从800到850℃为+51％[68]），使得任何温度升高降低了欧姆损耗，从而增加了电池性能。然而，这里研究的CSC配置显示了薄的电解质层，其对整体超电势的贡献是有限的。因此，当温度升高时，温度对性能的影响主要由较高的交流电流密度来解释。实际上，活化能相对较高（表1），因此任何温度升高都会导致i0增加，降低相应的激活超电位（等式（9））。

最后，值得注意的是，温度升高对电池极限电流密度没有显着影响，如图1所示。 实际上，极限电流分配给浓度超电势。 因此与活性位点的蒸汽饥饿有关，导致（i）通过电极扩散的质量传递限制和（ii）由于蒸汽转化率引起的热力学损失。 如已经提到的，前一种扩散过程的温度依赖性相当弱，而后者也非常轻微地取决于温度。 值得注意的是，陡峭的几乎垂直的极限电流在实验上证明[24]，转换率几乎与图1中所示的相同。

对温度对电解电解性能的影响进行了类似的一般性观察。然而，OCV下的电池温度仅为约797.5℃（即，比气体入口和绝缘外壳的温度小2.5℃）。实际上，所研究的入口阴极组成是接近的，但不符合在T = 800℃时WGS反应的热力学平衡。结果是，由于化学反应引起的散热器对电池温度和在OCV下沿着电池的气体组成。通过改变入口组成可以预见更显着的影响。此外，由于二氧化碳电解和WGS反应，与H2O电解相比，热中性电压发生变化。在当前的模拟条件下，发现热中性电压约为1.32V。当化学和电化学热源的总和为零时，满足该条件。在这种情况下，发现模拟电池温度等于炉温。如预期[41]，该值包括对应于纯蒸汽电解（1.29V）的下限和在800℃下由纯二氧化碳电解（1.46V）给出的上限。

## H2O电解操作图

蒸汽转化率，电流密度，H2生产和电解池长度中间采取的温度的H2O电解操作图如图1所示。 4A-D。 模型的这些输出参数绘制为电池电压和阴极流量的函数。

模拟的操作条件（表2）导致大范围的蒸汽转化率，从0到约97％（图4-A）。 在给定的流速下，增加电池电压，从而提高电流密度，提高蒸汽法拉第转换速率（图4-A）。 此外，无论电池电压如何，较高的阴极通量产生较低的转换率。 例如，当气体通量增加2.2倍时，1.3V的转化率从40％降低到20％，从28.5降低到61.3NmL/min1/cm2。

再次假设没有气体泄漏和理想的电流效率，通过法拉第定律，H2的产生与电流密度成正比。因此，4-B和C只有比例因子的不同。由于在低和中等超电势下可以注意到，电流密度和蒸汽转化几乎不受阴极入口流速的影响。尽管如此，由于浓度过低，电流密度稍高，流量更高。相反，在高超电势的情况下，发现通过增加流速来强化电流密度。实际上，在这种极化状态下，浓度超电势足够大以至于在其它电池损耗中变得普遍。在这种条件下，在极限电流下获得的最高蒸汽转化率达到了最低研究阴极流速。

在本研究的范围内，发现吸热操作中电解池的冷却是合理的。实际上，在20NmL/ min/cm2的流速下获得的最冷温度为770℃。在这些条件下，热现象对电解槽全局响应的影响有限。然而，在放热操作模式下，电池电压高于z 1.35 V时，温度超过850℃。值得注意的是，应避免这种极端温度升高以保持堆叠完整性。事实上，这些高温绝对会通过加速所有热活化的降解过程如Ni附聚，电池组分之间的材料反应性等而对材料的稳定性造成不利影响[68]。此外，电池温度的水平强烈依赖于系统设计和指定的边界条件。在本工作中，假设堆叠可以通过辐射与热调节的绝缘外壳交换热量。这种情况导致在放热操作模式下缓冲电池升温（因为部分散热可被绝缘体吸收）。对于没有热调节的系统设计，所产生的热量只能被气体流除去，使得温度上升将变得更陡峭。因此，温度升高如图1所示。 2可以被认为是不同系统设计的下限。

为了减轻堆高度而不影响性能，一个解决方案可能包括增加阳极侧的空气吹扫。 为了研究这种可能性，在将阳极侧的流量增加三倍（所有其它输入模型参数保持不变）之后，已经进行了仿真。 如图1所示。 如图4-E所示，在阳极侧的改进的对流热交换允许在放热的操作模式中显着降低温度。 因此，这种方法似乎是一种有趣的方法，尽可能地将堆叠操作扩展到热中性点电压以上。

无论缓解方案如何，堆叠必须在安全的工作条件下运行，以保持低于850℃的合理温度[68]。 关于图1所示的操作图。 4-D或E，这导致将电池极化限制在1.35V以下。此外，对于电解槽来说，经济上可行，蒸汽转化率应保持在50％以上[69]。 这两个主要因素决定了H2O电解的最佳工作条件：1.29 <Ucell <1.35 V，20 <Fcathode <40 NmL /min1 /cm2。

在最佳操作条件的这种范围内，每单元活性面积为100cm2，在1.3V和20NmL /min/cm2下操作的25个电池堆将产生1.4Acm2的电流密度，50％的转化率和H 2生产率1.5 Nm3 h1。在这些条件下，计算出的电解槽温度约为800℃，从而简化堆热管理。定义为所生产的氢气中所含的能量与消耗的电力之间的比率的电效率达到96％（注意，电效率的定义仅与自由和可用的热源相关）。相比之下，碱性和PEM电解槽的电效率分别为62％和68％[68]。然而，可以指出，SOC耐久性达到相当高的电流密度为1.4Acm2，仍然有待检查。如果对于这种操作条件，降解速率变得太高，则一个解决方案可能是将入口流速降低到低于20 NmL min1 cm2。在1.3V时，转换率将高于50％，电效率将严格保持不变为96％（不依赖于电流）。然而，在这种情况下，每堆的氢生产率将降低。

## 电解电解操作图

图1给出了电流密度，转化率，合成气生产和温度的电解电解操作图。 5A-D。可以注意到，所调查的参数集合（表2）导致了0-96％的转换率范围。与H2O电解模式类似，在给定的电池电压下，增加阴极通量产生略高的电流密度（图5-A）。再次，这是由于较低的浓度超电势，因为获得较低的转化率（图5-B）。尽管有轻微的增加，电流密度被认为是全局稳定的，作为入口流量的函数，特别是当Fcathode> 20 NmL min1 cm2时。因此，全球热源术语和所得到的电池温度（图5-D）仅略微取决于入口流量。实际上，H 2 O和CO 2的解离焓是可比的，绝对值大大优于WGS反应的焓。共同电解电流密度与其相应的电池电压因此控制发热，并且如上所述，在本研究的参数范围内是稳定的。此外，合成气H2CO3生产曲线也遵循电流密度（图5-C），并且与WGS反应速率无关。事实上，这种化学反应是等摩尔的，并且消耗一分子的CO以产生H2中的一种（反之亦然）。在这种情况下，WGS反应不能改变所产生的合成气的总通量，即使它可以影响其组成。

图。通过化学反应（5）在全球（即化学和电化学）生产中产生的一氧化碳的相对比例，5-E呈现了WGS反应对共电解过程的全球影响。因此，在全球消耗CO的化学反应的情况下，值可以是负的。在图5- E中，仅计算正值，在“反向”方向全局支持WGS反应。可以注意到，这并不一定意味着WGS反应在厚阴极衬底内的任何地方都以相反的方向工作[21,44]。如先前低入口流量所证明的那样，反向WGS反应产生的CO的量随阴极流速（即较低的转化率）而增加，而其贡献是电池电压的递减函数。例如，即使通过将阴极流速提高到48NmL min1cm2，发现只有四分之一的产生的CO来源于1.2V的反向WGS反应。以前的工作中更详细地讨论了二氧化碳电解对CO生产对WGS反应的普遍性[24]。然而，由于反向WGS反应的贡献绝对不能忽略，因此，电池出口处的H2 / CO比取决于操作条件（即入口流速和组成，温度，电池电压等），如图3所示。

这些操作图可用于确定关于完整的电力 - 燃料过程的最佳操作条件。鉴于上述结果，最小可接受的转化率可能是共同电解操作最相关的参数。此外，当使用镍基金属陶瓷时，可以避免非常高的电流密度（即> j-2jAcm 2），因为显示它可能导致碳沉积[70,71]。因此，在调查范围内，人们可以认为，在1.35 V时，20 NmL min1 cm2可能是实际操作的中间位置，产生1.5Acm2和60％的转化率。然后，该共电解器将在稍微放热的模式下在约810℃下操作。因此，这仅会稍微降低电池电效率，而额外的热量可以允许预热入口气体。使用这些值，25电池堆共同电解槽的全局输出将对应于5 kW的电力，并将产生1.63 Nm3 h1的合成气，H2 / CO出口比为3.3。

**H2O电解与电解的比较**

比较H2O和H2O+CO2电解操作图显示了几个显着的差异。首先，在入口流量和电池电压相同的条件下，共电解中达到的电流密度低于蒸汽电解中获得的电流密度。与实验报告一致[13,24]，在给定的流量和电池电压下，H2O电解显示出更高的性能和更高的转化率。当接近所研究的最高超电位时，这种差异变得特别显着。这是由于多孔阴极中的多组分（H2，H2O，CO和CO2）扩散引起的更严重的质量传输限制。相反，在纯蒸汽电解下，H2O和H2的扩散限制较小，从而达到更高的电流密度，导致较高的SRU温度升高，反过来又增加了电化学动力学。这种差异可能构成共电解过程的总体局限性，特别是当阴极微结构未被精心优化时。

然而，在共电解模式下获得的全球较低的电流密度可能对SRU /堆热管理产生积极的影响。事实上，与800℃（图5-D）相比，在共电解中获得的最大温度升高限于+ 40℃，这显着小于H2O电解（图4-D）。鉴于以前讨论的电流密度对温度的影响，当F = = 20 NmL min1 cm2时，两种电解模式可以更详细地进行比较。实际上，在这种进料条件下，H2O电解和辅助电解模式中的电流密度与电池电压大致相同。图。图6示出了在条件A1和B2中获得的计算的纵向温度曲线（表2）。可以看出，与H2O电解操作相比，共电解模式中的温度升高和梯度显着降低。例如，在1.4V时，中间电池的温度约为840和860℃，而最高和最冷的局部温度之间的差异分别在共电解和H2O电解模式中约为5和20℃。

电解池温度和热分布的这种差异可以通过几个因素来解释。首先，如前所述，共电解中的热中性电压取决于入口气体组成，并且与蒸汽电解相比，其转移到更高的电压。考虑到入口组成65/25/10体积％H2O / CO2 / H2，这里评估为约1.32V。这意味着放热模式中任何给定的操作电池电压将更接近于辅助电解模式中的热中性电压比H2O电解。这种现象包括轻微吸热反向WGS反应，在模拟条件下有利（图5-E）。此外，在电解操作中阴极气体混合物的体积热容增加。实际上，CO和CO2分别比H2和H2O分别显示出更大的Cp（33.7和55.4J mol1K1 [72]）（30.3和42.4J mol1 K1 [72]）。因此，阴极气体流在电解过程中能够排出比在H2O电解中更多的热量，对温度和热梯度有积极的影响。

除了辅助电解直接生产合成气的明显优势外，与蒸汽电解相比，这些结果表明，与堆叠环境相比尤其重要，热管理更容易。因此，与H2O电解相比，共电解可以表现出更宽范围的可接受的操作条件，因为高热梯度已显示引起机械应力，可能导致电池故障[51]。共电解和电解。根据实验观察[13,24]，发现在类似条件下，电解电解性能低于H2O电解。因此，与电解电解相比，在电解中的热中性电压以上的温度升高被发现是更显着的。此外，发现纵向热梯度在H2O电解中更陡峭，导致可能更严格的机械应力和材料降解速率。在计算的共电解极化曲线的放热部分中，可能产生较高电流密度的较高温度的益处受到强大的质量传输限制的阻碍。实际上，模拟了最大电流密度，导致当阴极流速增加时转化率大幅下降。因此，致力于电解池支持的微观结构优化研究以提高CO / CO2气体输送的研究应该是提高电解操作中电解池效率的有希望的途径。

此外，在完整的模拟中，发现CO2电还原占CO生产的大部分，因为反向WGS反应产生的CO仅在1.3V的10-15％范围内。此外，出口比H2 / CO 显示取决于电流密度，入口阴极流速和温度。 鉴于与特定的后电解器方法（例如甲烷化反应）的耦合，这些参数都可以是可调整的变量以获得特定的出口气体组成。