**1绪论**

**1.1研究背景**

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的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CO2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IPPC 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CO2进行转化和利用是缓解温室效应的重要方法之一[3]，但是CO2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CO2具有重要意义。在转化利用CO2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CO2转化为CO和O2，在消耗CO2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 (H2O)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H2O / CO2，不仅能够将H2O和CO2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。

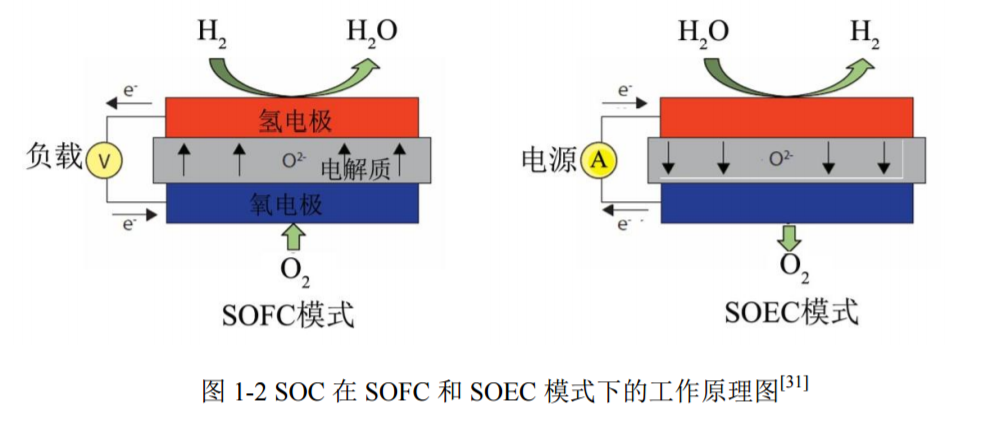
**1.2燃料电池（SOC）概述**

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 是在固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, 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CO2的电解或者H2O/CO2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**

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 阴极统称为燃料极电极，将 SOFC 的阴极和 SOEC 的阳极统称为氧气极电极。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。



**1.3.1固体氧化物燃料电池（SOFC）工作原理**

SOFC 模式下，向燃料极电极和氧电极分别通入氧化气体如氧气和燃料气体如H2或者 CH4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：

（1-12）

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。在燃料极电极上，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，燃料极电极所发生的反应为：

（1-13）

以氢气为燃料的电池总反应为：

（1-14）

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

（1-15）

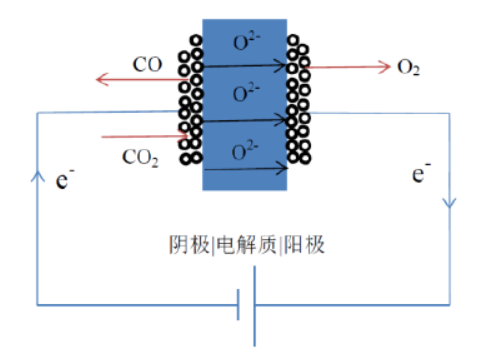
**1.3.2固体氧化物电解池（SOEC）工作原理**

类似的，SOEC 进行水或 CO2电解时，所需的最小电压也由此方程决定。这意味着工作温度越高，SOFC 的电动势越低，而相应的在 SOEC 中，电解所需的电压也越低，进行等量的水或 CO2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 H2O 为例，SOEC 在较高温度下工作，通过外部施加的电能，H2O 在电解池阴极三相反应区(TPB)吸附和解离，水蒸气被还原为 H2并生成 O2-，O2-通过氧离子导体输运到 SOEC 阳极，在阳极处 O2-被氧化为 O2

并释放[13]。图 1-1 至1-2 分别为氧离子型 SOEC 高温电解水蒸气以及 CO2的示意图。



SOEC 模式下，向燃料极电极通入CO2，CO2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CO2总反应：

1.4**固体氧化物电化学池（SOC）的材料**

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**

1.4.2**固体氧化物电化学池（SOC）的电解质**

1.4.3**固体氧化物电化学池（SOC）的电解质**

1.4燃料电池的发展现状和趋势