第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200434

综 合 评 述

可逆固体氧化物电池电极材料研究进展

杨志宾，张盼盼，雷　泽，葛　奔，彭苏萍

(中国矿业大学(北京)固体氧化物燃料电池研究中心，北京 100083)

摘　要：可逆固体氧化物电池(RSOC)是一种全固态电化学能量转换装置，可以实现化学能和电能的高效洁净可逆转换，有望应用于智能电网领域实现削峰填谷以及规模化可再生能源的转化存储。由于 RSOC 需要分别在固体氧化物燃料电池(SOFC)及固体氧化物电解池(SOEC)模式下进行可逆、循环切换工作(存在放电/供电及氧化/还原气氛变化)，对电极材料性能和物理化学稳定性要求高，迫切需要提高电极催化活性和氧化还原稳定性。介绍了 RSOC 的工作原理，综述了目前 RSOC 电极材料的研究成果及研究现状，分析了可逆对称电极材料在 RSOC 中的应用前景并展望了其未来的发展方向。

关键词：可逆固体氧化物电池；对称电极材料；钙钛矿

中图分类号：TQ15　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0056–14

网络出版时间：2020–12–17

Recent Development on Electrode Materials for Reversible Solid Oxide Cells

YANG Zhibin, *ZHANG Panpan*, *LEI Ze*, *GE Ben*, *PENG Suping*

(Research Center of Solid Oxide Fuel Cell, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The reversible solid oxide cell (RSOC) is an all-solid-state electrochemical energy conversion device that can achieve an efficient and clean reversible conversion of chemical energy and electrical energy. In anticipation, the RSOCs can be applied in the field of the intelligent electric grid for peak shaving, as well as the conversion and storage of large-scale renewable energy. As the key components of RSOCs, the electrode materials are expected to exhibit great performance and stability since the RSOC works in a reversible cycle both in solid oxide fuel cell (SOFC) and solid oxide electrolysis cell (SOEC) modes. There is an impetration to improve the catalytic activity and the redox stability of electrode materials. This paper briefly introduced the working principles of RSOCs, discussed the recent progress of electrode materials for RSOCs and the application of symmetrical electrode materials and prospected the future development direction for RSOC.

Keywords: reversible solid oxide cell; symmetrical electrode material; perovskite

目前，全球范围内的能源生产大部分来自化石燃料的燃烧，化石燃料燃烧排放的大量二氧化碳引发了当今全球变暖现象，带来严峻的气候变化[1–2]。为了防止潜在不可逆转的全球变暖，必须降低对化石燃料的依赖并减少二氧化碳的排放。近年来，可再生能源由于其可持续性和清洁性而在世界范围内得到了极大的发展[3]。如今，风能、太阳能等可再生能源发电数量在不断增加，由于我国风能、太阳能等资源区域不均(主要集中在西部和北部)，电力行业出现了产能过剩的问题[4]。此外，由于可再生能源具有间歇性，波动性和对环境依赖性的特点，进一步增加了对可再生能源并网管理的难度[5–6]。而分布式和大规模储能和能源转换技术可以有效的将可再生资源广泛的应用到电网中。因此，有必要开发可以提供能量转化和存储的解决方案，以解决电力需求与供应的匹配问题，减轻电网压力，提高可再生能源的利用率以及可再生能源在未来能源结构中的比例[7]。

在能源转换与存储技术方面，可逆固体氧化物电池(reversible solid oxide cell，RSOC)技术以其转

收稿日期：2020–06–18。　修订日期：2020–08–04。

基金项目：国家重点研发计划(2018YFE0106700)；国家自然基金(52072405)；国家电网科技项目(5419-201999355A-0-0-00)。

第一作者：杨志宾(1981—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–06–18.　**Revised date:** 2020–08–04.

First author: YANG Zhibin (1981–), male, Ph.D., Professor.

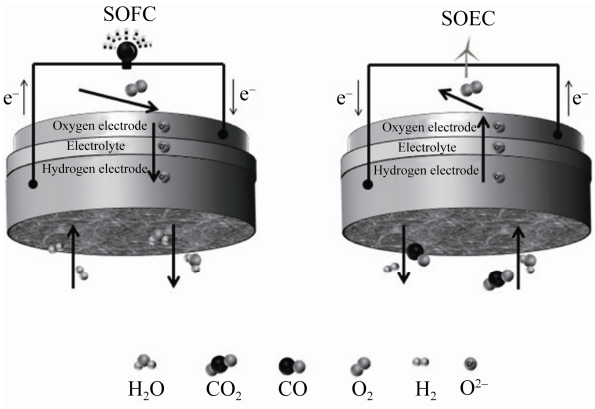
E-mail: yangzhibin0001@163.com

化效率高、存储容量大等优点逐渐受到研究者们的关注[8–9]。RSOC 是一种可以在固体氧化物燃料电池(SOFC)模式和固体氧化物电解池(SOEC)模式中高效交替运行的设备。当电能不足时，外界供给其燃料(和空气)，RSOC 以 SOFC 方式工作，将燃料化学能直接、高效的转换为电能。SOFC 可与现有能源供应系统兼容，还可以模块化方式运行。在大型电站、分布式发电等领域应用广泛。而当电能过剩时，外界供给其可再生电能(和 H_2O/CO_2)，RSOC 以 SOEC 方式工作，通过电解的方式将 H_2O/CO_2 转化为 H_2/CO(可进一步制备甲烷等)，把电能以化学能的方式存储下来或再用于燃料电池发电，如能将其与“三弃”(弃风、弃光、弃水)结合，形成燃料制备与发电的可逆过程。在解决“三弃”的同时，一方面可以高效电解制氢，服务于氢能经济，另一方面可以实现 CO_2 的减排和转化。此外还可以为化工品的低成本制备提供一条很好的技术途径[10]。近年来，对于 RSOC 的研究日益增多，本综述介绍了 RSOC 的工作原理和运行优势，并对目前主流的 RSOC 电极材料进行了总结，探讨了几种不同类型的对称电极材料在 RSOC 上的应用和研究进展，并对 RSOC 的实际应用进行了展望。

1　RSOC 工作原理

RSOC 系统可以在 SOFC 模式下将燃料(例如氢或碳氢化合物燃料)转换为电能，在 SOEC 模式下将富余的电能转化为氢气进行存储，并可以从蒸汽和二氧化碳中产生合成气以合成液体燃料进行运输。当需要额外电力时，RSOC 又可以将存储的燃料用于燃料电池进行发电。RSOC 作为在高温下运行的电化学设备，是 SOFC 的衍生技术。图 1 为 RSOC 分别在 SOFC 和 SOEC 模式下的工作原理示意图。RSOC 由 3 个功能性固态层组成，分别为致密电解质和 2 个多孔高比表面积的电极组成。电解质分别有导氧离子和导质子 2 种类型的材料，主要介绍的电解质材料为导氧离子型材料。由于当操作模式改变时，电极的描述术语也会发生改变，因此在描述 RSOC 操作时，未使用阳极和阴极，而是以术语氢电极和氧电极进行阐述。

当 RSOC 在 SOFC 模式下运行时，以氢气作为燃料为例，首先氢气在氢电极处催化氧化并释放出电子，电子经过外部电路流向氧电极，氧分子在氧电极处被还原成氧离子后，在氢电极和氧电极氧浓度差和电势差的共同作用下，通过电解质定向迁移



SOFC is solid oxide fuel cell (SOFC); SOEC is solid oxide electrolysis cell.

图 1　RSOC 运行原理示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the principle of reversible solid oxide cell (RSOC)

到氢电极与氢气反应生成水，而电流经过汇集可以进行发电。反应式为：

$$\text{氢电极}\ 2H_2+2O^{2-} \rightarrow 2H_2O+4e^- \quad (1)$$

$$\text{氧电极}\ O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (2)$$

$$\text{总反应}\ 2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O \quad (3)$$

SOEC 可以简单地看作是 SOFC 的逆向操作过程。以电解水蒸汽为例，水蒸汽在氢电极得电子还原为氢气和氧离子，氧离子通过电解质迁移到空气极，并在氧电极处氧化生成氧分子，期间伴随着电子的释放和氧原子的结合。而在共电解模式下，水蒸汽和二氧化碳的电化学还原同时发生在氢电极上，这 2 个过程均会释放出氧离子，并形成氢气和一氧化碳的混合物，可以用作 SOFC 发电的燃料。反应式为：

$$\text{氢电极}\ H_2O+2e^- \rightarrow H_2+O^{2-} \quad (4)$$

$$CO_2+2e^- \rightarrow CO+O^{2-} \quad (5)$$

$$\text{氧电极}\ 2O^{2-} \rightarrow O_2+4e^- \quad (6)$$

$$\text{总反应}\ H_2O+CO_2 \rightarrow CO+H_2+O_2 \quad (7)$$

2　RSOC 技术优势

在储能方面，目前的储能技术主要有机械储能、化学储能、电气储能、电池储能和热储能 5 大类，根据 Venkataraman 等[11]的研究报道，在储能的长期性和平衡电网能力方面，可与 RSOC 相竞争的储能技术主要是机械储能(抽水蓄能和压缩空气储能)和电池储能，这些储能技术都已经相当成熟并且已经商业化应用。与抽水蓄能和压缩空气储能相比，RSOC 的技术优势主要体现在其安装受地理位置的限制较小，与现有基础设施容易适应，可以用于电

网调峰和季节性规模能量存储[12]。而二次电池和液流电池储能技术则更适应于短时储能[13]。

目前对燃料电池可逆操作研究最多的是质子交换膜燃料电池(PEMFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)。PEMFC 在燃料电池模式下运行时，对燃料要求较为严格[14]。对可逆 PEMFC 的运行分析表明，当电池从燃料电池模式切换到电解模式时，由于存在因氧还原反应引起的活化能垒，电池效率较低，从氢到电再到氢的可逆效率为 26%~42%[15]。而 RSOC 的工作温度在 600~1 000 ℃，燃料使用较为灵活，从 SOFC 模式切换到 SOEC 模式时没有明显的电压阶跃[16]，800 ℃具有发电和氢气生产双重功能的 RSOC 可逆效率可达 40%~63%[17–18]，如果采用更好的热集成策略，可逆效率可以达到 80%[11, 19]。

在电解制氢储能方面，目前商业电解制氢主要来源于低温碱性电解池(AEC)，电解过程中通常需要较高的工作电压[20–21]。对 RSOC 在电解制氢模式下的热力学过程分析可知(图 2)，与低温电解技术相比，RSOC 系统可以较大程度的减少电解时对电能的需求[22]。除了用于单一的电解水制氢外，RSOC 还能够实现对二氧化碳的捕集利用[23]，共电解水蒸汽和二氧化碳制备的合成气，可用于生产其它燃料如甲烷、甲醇等[17, 24]。

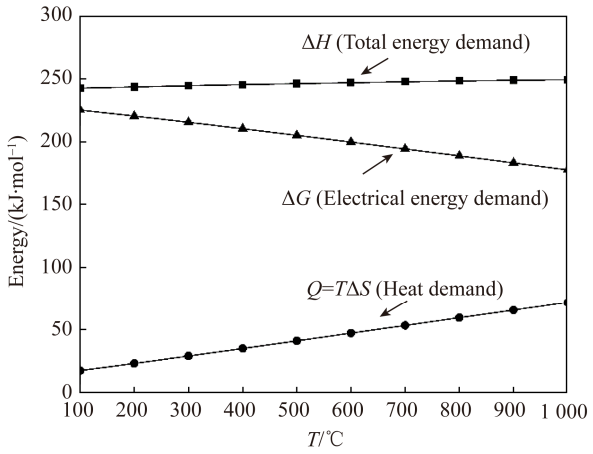


图 2 RSOC 在电解水模式下的热力学过程图

Fig. 2 Thermodynamic process diagram of RSOC in electrolyzed water mode

3 RSOC 氢电极研究进展

对于氢电极而言，当 RSOC 由 SOFC 模式切换到 SOEC 模式时，整个电极会处于高温高湿的还原性气氛中，因此氢电极材料不仅要满足 SOFC 模式下对材料的基本要求，在 SOEC 模式下还应该对水蒸汽和二氧化碳保持较高的催化活性。与此同时，在高温高湿还原性气氛下，对材料的结构和化学稳定性也提出了更高的要求。目前，绝大多氢电极材料都是基于 SOFC 阳极材料发展而来，Gómez 等[25]将氢电极材料进行了分类总结。更进一步，可以简单地将其分为金属陶瓷复合材料和钙钛矿材料 2 大类。表 1 列出了目前 RSOC 中主要氢电极材料的电化学性能。

镍(Ni)与离子导电相[8% (质量分数)Y_2O_3-ZrO_2(YSZ)等]形成的复合材料具备更高的三相界面(TPB)和更好的热稳定性和结构稳定性，成为 RSOC 中应用最多的氢电极材料[26–27]。研究发现：Ni-YSZ 不仅可以满足 RSOC 在 SOFC 模式下的基本工作要求[28]，当以 SOEC 模式运行时，同样也表现出了较好的性能与稳定性[29]。根据 Meng 等[30]的研究发现，以 Ni-YSZ 作为氢电极的单电池，在以 H_2 作为燃料时，电池在 850 ℃ SOFC 模式下的峰值功率密度可达 516 mW/cm^2，而在 SOEC 模式下进行电解水时，在 26 h 的电解测试中，电池在 1.8 V 的电解电压下，H_2 和 O_2 的产出率可稳定在 14.5 mL/(min·cm^2)和 6.0 mL/(min·cm^2)。然而，在燃

表 1 RSOC 中氢电极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of RSOC with selected hydrogen electrode materials

Material	SOFC mode				SOEC mode					Reference
	Fuel	T/℃	PPD/(mW·cm^{-2})	Running time/h	Fuel	T/℃	Voltage/V	CD/(A·cm^{-2})	Running time/h	
Ni–YSZ	20%H_2/80%H_2O	800		30	20%H_2/80%H_2O	800	1.1	0.200	120	[29]
$Cu/Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_{2-\delta}$	CO	750	~482	200	CO_2	800	2.0	2.204	2	[38]
$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$	20%H_2O/20%H_2/60%Ar	800	280		20%H_2O/20%H_2/60%Ar	800	1.4	0.870		[48]
$La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$–$CeO_2$	70%CO/30%CO_2	800	437		50%CO/50%CO_2	850	2.0	3.560		[49]
$Sr_{0.95}Y_{0.05}TiO_{3-\delta}$–$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$	H_2 (3%H_2O)	750			H_2 (3%H_2O)	750	1.2	~0.024	26	[50]
$Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	H_2/50 mg/L H_2S	850	960	500 (800 ℃)	60% (in volume) absolute humidity (AH)	800	1.3	0.850	200	[55–56]
$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	H_2	850	650	50 (750 ℃)	30%H_2/70%CO_2	800	1.3	0.240	150	[57–58]

PPD: Peak power density; CD: Current density; Fuel composition is volume fraction.

料电池模式下，当以碳氢化合物为燃料时，由于镍的高催化活性，会造成氢电极产生严重的积碳，影响电池性能[31]。而当有少量的 H_2S 混入燃料气中时，还会造成 Ni-YSZ 的硫中毒问题[32]。此外，对电池稳定性测试发现 Ni-YSZ 在长期运行后还会出现 Ni 颗粒团聚现象[28]，而在 SOEC 模式下，以 Ni-YSZ 为氢电极时必须使用 CO 或 H_2 作为保护气防止 Ni 氧化[24]。一旦 Ni 发生氧化和团聚，Ni 和 NiO 之间的体积差将会破坏电极结构，影响电池的长期稳定性[33–34]。Hauch 等[35]对 Ni-YSZ 支撑的电池在电解模式下进行长期稳定性测试后发现，在 850 ℃，$p(H_2O)/p(H_2)$=0.5/0.5 时，以 0.500 A/cm^2 进行 1 000 h 电解测试，电池电压下降 2%，而氢电极极化电阻增加是电池性能衰减的主要原因，此外还观察到镍颗粒的粗化以及杂质硅的存在。

在碳氢化合物重整过程中，由于 Cu 对积碳无催化活性，因此以 Cu 取代 Ni 可以有效的解决镍基金属陶瓷材料的积碳问题[36]。而 Cu 基电极材料在 RSOC 的应用也表现出较好的性能[37–38]。根据 Liu 等[38]的研究发现，以 Cu/$Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_{2-\delta}$ 为氢电极的 RSOC 在 800 ℃ SOFC 模式下，电池峰值功率密度可达约 692 mW/cm^2，而在 SOEC 模式下运行时，电池在 2.0 V 的电解电压下，电流密度可以达到 2.204 A/cm^2。稳定性测试表明:电池在 SOFC 模式下以 CO 为燃料时可稳定运行 200 h，而在低于 2.0 V 的不同电解电压下同样表现出良好的短期稳定性。但是铜的熔点较低(1 083 ℃)，在电池运行条件下易烧结，造成电极微观结构变差，影响电池的稳定性，而且铜的催化活性也较差，只能提供电子电导，基本上不具备催化活性[39]。虽然添加 CeO_2 可以提升 Cu 基陶瓷复合材料的催化活性，但是电池的热稳定性却大为降低[40]。尽管 Cu 基陶瓷复合材料在抗积碳和电解制氢上具有较好的性能，考虑到 Cu 基陶瓷较低的催化活性和稳定性，距离实际商用还有很长的路要走，提升 Cu 基陶瓷复合材料对碳氢燃料的催化活性以及优化电极制备工艺将是未来研究的重点。

为进一步促进金属陶瓷复合电极材料在 RSOC 中的应用，除了对材料元素进行替换和修饰外，众多研究者从电池结构设计出发，将具有梯度结构的金属陶瓷复合氢电极应用于 RSOC 并取得了较好的效果[25, 41–43]，根据 Chen 等[44]的研究发现，利用冷冻流延法制备的具有功能梯度氢电极的单电池在 SOFC 模式下，当以 H_2 为燃料时，800 ℃电池峰值功率密度可达 1 280 mW/cm^2。而在 SOEC 模式下进行电解水测试时，电池在 1.6 V 的电解电压下，电流密度可达 2.300 A/cm^2。此外，研究还发现：具有梯度结构的氢电极可明显的促进气体的扩散并降低 RSOC 的浓差极化，研究结果与 Chen 等的研究相似，采用石墨层辅助的相转化法，制备了具有海绵层和多孔层梯度结构的 Ni–YSZ 管式支撑单电池，在 SOFC 模式下，即使电流密度达到 2.200 A/cm^2，也不会出现浓差极化现象，单电池在 SOEC 模式下的 *I–V* 曲线近似为线性关系，同样没有出现浓差极化现象[45]。

然而梯度结构氢电极的制备工艺相比于传统单一氢电极的制备过程较为复杂，未来对于梯度氢电极的制备工艺仍需要进一步的优化。

除了金属陶瓷复合材料，钙钛矿材料作为一种混合离子–电子电导型氧化物，同时在还原性和惰性环境下具有较高的结构稳定性。在 RSOC 氢电极材料中，钙钛矿材料的出现为开发抗积碳和耐硫中毒电极材料开辟了另一方向。关于钙钛矿材料作为氢电极材料在 SOFC 模式和 SOEC 模式下的性能研究已有诸多报道[46–47]，许多钙钛矿材料也在 RSOC 运行过程中表现出良好的性能[48–50]。目前常见的材料主要有 $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$、$La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$、$(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$、$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ 等。Hosoi 等[48]将 $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$(LSF)氢电极应用于 RSOC 中发现，在 SOEC 模式下，电池在没有 H_2 共同进气的情况下，LSF 电极显示出较小的过电位。而在 800 ℃ SOFC 模式下，以 20%H_2O/20%H_2/60%Ar (体积分数)为燃料气时，电池峰值功率密度为 280 mW/cm^2。此外，他们还发现电池在两种运行模式下可循环 30 次没有明显衰减，表现出较高的稳定性。Xu 等[49]研究了 $La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSTF)–$CeO_2$ 复合材料作为氢电极在 RSOC 中的应用，结果表明：在 850 ℃ SOEC 模式下，以 50%CO/50%CO_2 为电解原料，电池在 2.0 V 电解电压下的电流密度可达 3.560 A/cm^2。而在 800 ℃ SOFC 模式下，以 70%CO/30%CO_2 为燃料，电池峰值功率密度为 437 mW/cm^2。电池在 SOFC 和 SOEC 模式下交替循环运行 10 次后仅有轻微的性能衰减。对于 $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ 和 $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$，目前主要是以对称电极的形式应用于 RSOC 并表现出较好的性能。

但是整体分析表明：钙钛矿材料对碳氢燃料以及 H_2O 和 CO_2 较差的催化活性是限制其进一步应用

的主要原因。虽然诸多研究者提出在钙钛矿材料上负载具有高催化活性的纳米金属颗粒可以进一步增强材料的性能，但是稳定性测试表明：由于浸渍所负载的纳米颗粒容易发生团聚，电池的稳定性却不理想[51–53]。与浸渍负载法相比，在还原条件原位析出均匀分散的活性纳米金属颗粒则是增强材料催化性能的另一种方法，这种方法最早由 Madsen 等[54]提出，在还原性气氛下 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.82}Ru_{0.18}O_{3-\delta}$ 阳极材料表面会析出 Ru 纳米颗粒，能够显著提升电池电化学性能，并且在运行 300 h 后 Ru 纳米颗粒尺寸可稳定在≤5 nm，没有明显的团聚现象，与浸渍法负载活性催化剂相比具有明显的优势。该现象的发现为后来钙钛矿材料的设计提供了新的思路，Yang 等[55]通过原位析出的方法将 $Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (PSCFN)在 900 ℃还原，得到了具有均匀 Co–Fe 纳米合金颗粒分散的 $Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co,Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+\delta}$ (K-PSCFN)氢电极材料，900 ℃、1.3 V 的电解电压下，电池电流密度可达 1.570 A/cm^2。如图 3 所示，电池运行稳定性良好，且在运行 200 h 后析出的 Co–Fe 纳米合金颗粒没有明显的团聚现象(图 4)。而以 PSCFN 作为对称电极材料在 SOFC 模式下同样表现出良好的性能，电池在 800 ℃，以含有 50 mg/L H_2S 的 H_2 为燃料时可稳定运行 500 h 没有明显衰减[56]。尽管目前还缺乏对 PSCFN 作为 RSOC 氢电极材料在 SOFC 和 SOEC 模式下的可逆循环性能测试，但是以上结果均表明 PSCFN 可作为一种潜在的氢电极材料应用于 RSOC。除此之外，Yang 等[57–58]开发的 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 作为氢电极，其

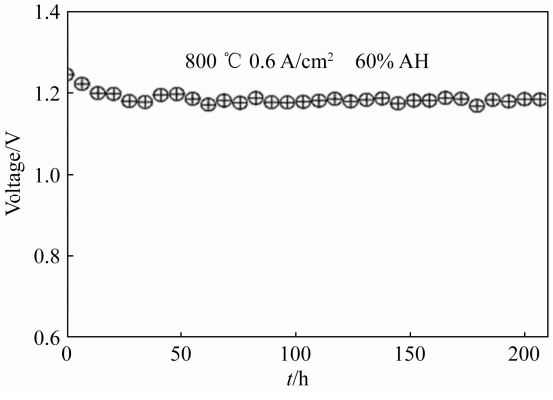


图 3 K-PSCFN–Co-Fe alloy(CFA)/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$ (LSGM)/$Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(BCFN)结构单电池恒电流电解下的稳定性曲线[55]

Fig. 3 Constant current electrolysis testing of K–PSCFN–Co-Fe alloy(CFA)/$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-\delta}$(LSGM)/$Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(BCFN) cell[55]

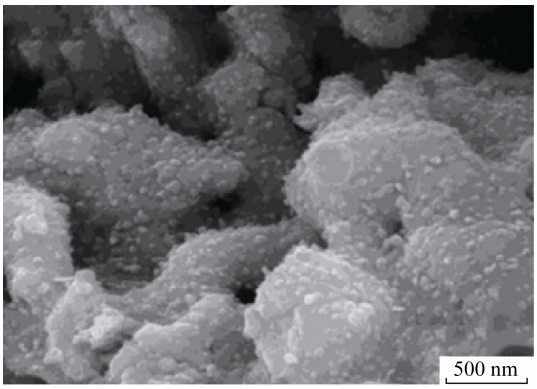


图 4 电化学性能测试后，K–PSCFN–CFA 氢电极的微观结构[55]

Fig. 4 High-magnification SEM image of the K–PSCFN–CFA hydrogen electrode after the electrochemical performance test[55]

在 SOFC 和 SOEC 模式下也同样表现出较好的性能，也是一种潜在优异的氢电极材料，有望应用于 RSOC。

尽管原位析出纳米颗粒具有更好的催化活性和耐颗粒团聚的优异性，但是目前关于析出纳米颗粒在 RSOC 下运行的长期稳定性研究还十分有限，对于原位析出的机理以及纳米颗粒在长期运行中的物理变化规律需要更加详细的研究。

4 RSOC 氧电极研究进展

氧电极是 RSOC 的关键材料之一。对 RSOC 系统整体而言，RSOC 单电池性能的衰减很大一部分来源于 SOEC 模式，而在 SOEC 模式下，氧电极带来的极化损失更是远高于氢电极和电解质的极化损失[59]。降低 RSOC 在 SOEC 模式下的性能损失，对于 RSOC 整体性能的提升至关重要，因而对于 RSOC 氧电极的材料研究一直都是热点，而目前主流氧电极材料主要为钙钛矿材料、双钙钛矿材料和层状钙钛矿材料。表 2 列出了目前 RSOC 中主要氧电极材料的电化学性能。

在钙钛矿材料中，$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$(LSM)在高温下具有良好的催化活性和较高的电导率，且与 YSZ 电解质具有较好的相容性，是目前较为常用的氧电极材料[60–61]。对以 LSM 为氧电极的 RSOC 在 SOFC 和 SOEC 模式下的性能测试表明：在 900 ℃，以 50%H_2/50%H_2O 为燃料时，电池电–氢–电的循环转换效率可达 70%~75%[27]。然而，LSM 的离子电导率极低，电化学反应活性区域仅局限在电极与电解质的接触面附近，并且 LSM 只有在高温下才具有很

表 2　RSOC 中氧电极材料的电化学性能

Table 2　Electrochemical performance of RSOC with selected oxygen electrode materials

Material	SOFC mode				SOEC mode					Reference
	Fuel	T/℃	PPD/(mW·cm^{-2})	Running time/h	Fuel	T/℃	Voltage/V	CD/(A·cm^{-2})	Running time/h	
LSM	50%H_2/50%H_2O	900	700	500 (900 ℃)	50%H_2/50%H_2O	900	1.1	0.500	500	[27]
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$–YSZ	H_2				40%H_2/60%H_2O	800	1.3	0.061		[64]
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$	70%H_2O/24%N_2/6%H_2	850			70%H_2O/24%N_2/6%H_2	850	1.5	~1.000		[73]
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–YSZ	H_2(3%H_2O)	750	900	8	50%H_2O/25%H_2/25%Ar	750	1.3	0.980	8	[74]
$La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.15}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$	H_2(3%H_2O)	700	570	108	50%(in volume) (AH)	800	1.3	1.040	50	[76]
$LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$	H_2(5%H_2O)	650	535		H_2O/H_2=5.5	800	1.0		240	[77]
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$	H_2(3%H_2O)	800	1 336		60%(in volume) (AH)	750	1.6	1.186	20	[78]
$CaMn_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	3%H_2/N_2/50%H_2O				3%H_2/N_2/50%H_2O	700	1.7	0.210		[79]
$Nd_2NiO_{4+\delta}$	p(H_2O)/p(H_2)=0.9				p(H_2O)/p(H_2)=0.9	850	1.3	0.870		[81]
$Pr_2NiO_{4+\delta}$–$Ce_{0.9}Gd0_{.1}O_{2-\delta}$	H_2(3%H_2O)	800	630	100	50%H_2/50%H_2O	800	1.3	0.780		[83]

高的电化学活性，不利于 RSOC 的低温化应用发展。此外，当 RSOC 在 SOEC 模式下运行时，由于反应仅仅发生在电极和电解质之间较小的区域内，在长期运行后会产生 LSM 与电解质之间分层甚至剥落现象，严重影响电池的电化学性能[62–63]。研究发现：将具有离子电导率的电解质材料[$Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$(GDC)、YSZ 等]与 LSM 混合制备复合电极，能够有效的缓解电极与电解质分层现象，提升 RSOC 在 2 种不同运行模式下的循环稳定性。根据 Jung 等[64]的研究表明：与具有 LSM 氧电极的电池相比，以 LSM/YSZ 复合材料作为氧电极的电池在 SOFC 和 SOEC 交替循环测试中具有更优异的稳定性。此外，Chen 等[65]发现：通过浸渍法将 GDC 纳米颗粒负载在 LSM 电极，可以显著增强 LSM 电极的催化活性。800 ℃，与常规电池相比(8.20 Ω/cm^2)，浸渍 1.5 mg/cm^2 GDC 的电极极化电阻仅为 0.09 Ω·cm^2。此外，LSM 氧电极在电解模式下的稳定性也得到了很大提高，负载 2.0 mg/cm^2 GDC 的电池在稳定运行 100 h 后，电极与电解质间没有明显的分层现象。尽管电池性能在短时间内得到了改善，但是在更长时间运行下的稳定性还需要进一步测试。

与 LSM 相比，$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$(LSC)是一种离子和电子混合导电材料(MIEC)，具有更高的电子电导率和离子电导率以及氧还原反应的催化活性，可以将电化学反应区扩展到整个电极，能够有效提升电池的电化学性能[66]。但是由于 B 位 Co 的存在，电极的热膨胀系数与常用的电解质材料不匹配，电池整体的热稳定性较差[67–70]。研究发现：在 B 位用适量的 Fe 掺杂可以降低材料的热膨胀系数，提高电池的热稳定性。Zheng 等[71]比较了$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-\delta}$、$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 和 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)3 个具有不同氧电极的电池在电解水蒸气模式下的性能，研究发现：$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 在电解初始阶段性能最高，但是，在进行 640 h 稳定性测试后$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-\delta}$和 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$均和电解质发生了严重的分层现象，相比之下，LSCF 与电解质仍接触良好。此外，根据 Tietz 等[72]的稳定性测试，以 LSCF 作为氧电极的电池，在进行 9 000 h 的电解测试后，电池的衰退率仅为 3.8%/kh，表现出较好的稳定性，可作为一种优异的氧电极材料应用于 RSOC。Laguna-Bercero 等[73]研究了 LSCF 和 LSM/YSZ 复合材料分别作为氧电极材料在 RSOC 中的电化学性能。结果表明：以上述 2 种材料作为氧电极的单电池在 SOFC 和 SOEC 模式中均表现出良好的性能，不同电位负载下的交流阻抗实验结果显示出 2 种电极在不同模式下均表现出较好的可逆性。此外，他们还发现，以 LSCF 为氧电极的电池在 SOEC 模式下具有最低的面电阻值(ASR)，在 850 ℃，以 LSCF 为氧电极的电池表现出完全的可逆性，电池在 SOEC 和 SOFC 模式下的 ASR 均为 0.73 Ω·cm^2。此外，通过将 LSCF 与电解质材料复合或采用浸渍的方法制备的 RSOC 氧电极同样表现出优异的电化学性能[74–75]。除了上述几种比较典型的 RSOC 氧电极材料外，一些其他钙钛矿类型的氧电极材料也陆续被报道并应用于 RSOC，如 $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.15}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$[76]、$LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$[77]、$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$[78]、$CaMn_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$[79]、$SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$[80]等。

与钙钛矿材料相比，层状钙钛矿材料(A_2BO_4)具有特殊的 A 位有序结构，材料内部存在大量的氧

空位，有利于氧离子的迁移，如果作为氧电极应用于 SOEC 模式中，将会表现出更好的催化活性，因而受到了研究者们的广泛关注。Chauveau 等[81]以 $Nd_2NiO_{4+\delta}$ 为氧电极，Ni–GDC 为氢电极，研究了电池在 SOFC 和 SOEC 两种模式下的电化学性能，结果表明，电池在 SOEC 模式下的 ASR 略低于 SOFC 模式，850 ℃、电解电压为 1.3 V 时，电流密度可达 0.870 A/cm^2，水蒸汽转化率为 31%。相同条件下，各温度下性能均高于以 LSM 为氧电极的电池。他们还研究了 $Nd_2NiO_{4+\delta}$(NNO)、$La_2NiO_{4+\delta}$(LNO)和 LSM 分别作为氧电极在电解水蒸气模式下的电化学性能。研究发现：前 2 种材料作为氧电极的电池性能均高于以 LSM 为氧电极的电池[82]。除此之外，$Pr_2NiO_{4+\delta}$(PNO)也是一种优异的 RSOC 氧电极材料。Laguna-Bercero 等[83]首次证明了以 PNO 作为氧电极材料可应用于 RSOC，以 PNO–CGO 为电极阻挡层的电池在 SOFC 和 SOEC 模式下均表现出较好的性能，但是电池的稳定性不理想，还需要进一步提高。虽然上述层状钙钛矿材料作为氧电极具有优异的电化学性能，但是该体系电极材料与电解质的化学相容性很差，极大限制了层状钙钛矿材料的广泛应用。根据 Montenegro-Hernández 等[84]的研究报道，LNO 容易在 700 ℃和 900 ℃分别与 YSZ 和 CGO 发生高温固相反应，NNO 则会在 1 000 ℃与 YSZ 和 CGO 发生，虽然 NNO 可以在中温下运行，避免了高温下的(1 000 ℃)物相反应，但是在制备 NNO 电极的过程会不可避免的达到相反应温度。因此，在今后的研究中需要不断优化层状钙钛矿材料作为氧电极的制造工艺，提高电极材料与电解质之间的化学相容性。

除了钙钛矿和层状钙钛矿材料外，双钙钛矿材料也是当前作为氧电极用于 RSOC 的研究热点，其中最受关注的材料为 $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$，其可以作为对称电极材料应用于 RSOC 并表现出较好的性能。

5 对称电极材料在 RSOC 中的应用

对于任何形式的储能系统而言，实现大规模储能以及能够在相对较长的时间内满足能量需求是目前最大的挑战之一。因此，在成本、效率、存储容量以及广泛的适用性这 4 方面对目前的储能技术提出了很高的要求。对于 RSOC 技术而言，可以实现长时间、大规模高效储能。但是，RSOC 在制造和运行成本方面则处于劣势[11–12]。因此优化电池的结构、制备高性能、低成本的电极材料是 RSOC 发展的核心问题之一。

近年来关于对称型固体氧化物燃料电池(SSOFC)的研究报道越来越多，SSOFC 阴阳极为同一种电极材料，该种设计具有很大优势[85–87]：1) 将电极材料和电解质烧结成形仅需一次烧结过程，极大简化了电池的制备工艺，能够有效降低电池制备成本；2) 电池组件减少，电池的可靠性和可重复性生产可以得到有效提高；3) 电极材料在氧化和还原气氛下都可以稳定运行，即使有微量气体泄漏也不会直接导致系统失灵；4) 通过简单地改变空气和燃料的方向，可以缓解 Ni 基阳极硫中毒和积碳问题。如果将 SSOFC 技术应用于 RSOC 中，那么电池在制备、运行与维护上都将具备极大的优势，有望降低传统 RSOC 的制造和运行成本。除此之外，电池的可靠性尤其是可逆循环切换(放电/供电及氧化/还原气氛变化)的稳定性也会得到有效提高。但是 RSOC 中电极材料要同时满足 SOFC 和 SOEC 模式下的使用要求，极大的提高了对对称型电极材料的要求。目前，对称型电极材料在 RSOC 上的应用研究还比较少，主要集中为一些钙钛矿材料，其中有一些材料仅以对称电极的形式分别在 SOFC 模式和 SOEC 模式下独立进行测试表征，而没有在可逆模式下测试，但是并不影响其作为一种潜在优异的对称电极材料应用于 RSOC。表 3 列出了目前 RSOC 中主要对称型电极材料的电化学性能。整体分析表明：目前 RSOC 对称电极材料主要可分为为氧化还原稳定型材料和氧化还原可逆型材料。

当前氧化还原稳定型材料主要有$(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$(LSCM)、$La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSTF)、$La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$(LSFCr)、$La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(LSFNb)、$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$(LSFMn)、$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$(SFM)等。根据 Bastidas 等[85]的研究报道，以 LSCM 为对称电极材料的单电池在 SOFC 模式下和 SOEC 模式下均表现出良好的电化学性能。研究结果表明：900 ℃，以 H_2(3%H_2O)和 CH_4(3%H_2O)分别为燃料，电池峰值功率密度可达 300 mW/cm^2 和 230 mW/cm^2，此外，对电极进行 RSOC 运行测试时发现，以 H_2 (2.5%H_2O)为燃料，电池在 SOEC 模式下的 ASR 约为 0.84 Ω·cm^2，仅稍高于电池在 SOFC 模式下运行的 ASR(0.78 Ω·cm^2)，结果显示 LSCM 是一种有效可行的 RSOC 对称电极材料。Cao 等[88]研究了 $La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSTF)作为对称电极材料在 SOFC 模式下的电化学性能。交流阻抗谱测试结果表明：900 ℃，电池以 H_2(3%H_2O)为燃料

时的阳极和阴极的极化电阻分别为 0.18 Ω·cm^2 和 0.04 Ω·cm^2，以 H_2(3%H_2O)为燃料，由 LSTF 对称电极材料构成的电池峰值功率密度可达 374 mW/cm^2。此外，在 800 ℃相同燃料气氛下，电池可稳定运行 48 h，并且在重复的氧化还原循环中表现出良好的氧化还原稳定性。

表 3　RSOC 对称电极材料的电化学性能

Table 3　Electrochemical performance of RSOC with selected symmetrical electrode materials

Material	SOFC mode				SOEC mode					Reference
	Fuel	T/℃	PPD/(mW·cm^{-2})	Running time/h	Fuel	T/℃	Voltage/V	CD/(A·cm^{-2})	Running time/h	
$(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$	H_2(3%H_2O)	900	300		2.5% H_2O/97.5H_2	900				[85]
$La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSTF)	H_2(3%H_2O)	800	215	42	CO_2	800	2.0	0.521	24 (1.5 V)	[88–89]
$La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$	90%CO_2/10%CO	800			90%CO_2/10%CO	800	1.5	0.410	133	[90]
$La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	H_2(3%H_2O)	850	1 157		20%H_2O/80%CO_2	800	1.1	0.480	130	[91]
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$	H_2(3%H_2O)	800	335	120	CO_2	800	1.3	0.400	40	[92–93]
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$(SFM)	H_2(3%H_2O)	900	835		60% absolute humidity (AH)	900	1.3	0.880	90	[95–96]
SFM–YSZ	CO/CO_2	750	265	5	CO/CO_2	750	1.5	0.618	5	[99]
SFM- $Ce_{0.9}Gd0_{.1}O_{1.95}$	H_2(3%H_2O)	650	~60	20	Air(3%H_2O)	650	0.8	0.496	20	[97]
LSTF–CeO_2	CO/CO_2	850	357		CO/CO_2	850	2.0	1.900		[98]
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}Sc_{0.2}Mn_{0.75}Ru_{0.05}O_{3-\delta}$	5%H_2/N_2	800	318		50%H_2O/H_2	750	1.5	0.536		[102]

然而在 RSOC 中，作为对称电极材料不仅需要在 SOFC 模式下运行良好，在 SOEC 模式下同时也需要具备较好的性能。Cao 等[89]还研究了 LSTF 对称电极材料在 SOEC 模式下的电化学性能并取得较好的效果，800 ℃，以 2.0 V 电压直接电解纯 CO_2 (流速为 14.7 mL/min)，电池电流密度可达 0.521 A/cm^2，Faraday 效率约为 72%，极化阻抗低至 0.08 Ω·cm^2，远小于其他类型钙钛矿材料和镍基金属陶瓷材料作为氢电极时的极化电阻。

Addo 等[90]探究了以 LSFCr 作为对称电极材料的电池在 CO/CO_2 燃料气氛下的电化学性能。研究发现：电池在 SOFC 模式下和 SOEC 模式下，均表现出较好的性能，循环伏安和极化阻抗测试结果均表明电池电解 CO_2 的性能要高于 CO 氧化时的电池性能，800 ℃，以 90%CO_2/10%CO 和 70%CO_2/30%CO 分别作为燃料，电池在开路下阻抗极化分别为 1.36 Ω/cm^2 和 0.94 Ω/cm^2。以 90%CO_2/10%CO 作为燃料对 CO_2 进行恒电流电解，电池可稳定运行 133 h，衰减率仅为 0.057 mV/h，且电极与电解质之间未观察到明显的分层现象。

Bian 等[91]通过溶胶凝胶法制备了掺杂 10%Nb 的 LSFNb 对称电极材料。研究发现：LSFNb 在氧化和还原气氛中均表现出良好的化学和结构稳定性。以 LSFNb 作为对称电极材料的电池在 SOFC 和 SOEC 模式下均具有出色的催化活性。850 ℃，以 H_2(3%H_2O)为燃料，电池在 SOFC 模式下峰值功率密度可达 1 157 mW/cm^2，而在 H_2O/CO_2 共电解模式下，电流密度在 1.3 V 的电解电压下可达 1.460 A/cm^2。800 ℃，对 H_2O/CO_2 进行共电解测试，当电流密度为 0.708 A/cm^2 时，H_2 和 CO 的产率分别为 2.19 mL/(min·cm^2)和 2.77 mL/(min·cm^2)，Faraday 效率接近 100%。稳定性测试表明：以 0.480 A/cm^2 的电流密度对 H_2O/CO_2 进行共电解时，电池在 SOEC 模式下可稳定运行约 133 h。

除此之外，Peng 等[92]研究了以 LSFMn 作为对称电极材料的电池在电解 CO_2 过程中的电化学性能，并取得了较好的效果。800 ℃，当电解电压为 2.0 V 时，电流密度可达 1.107 A/cm^2，相应的 CO 产率为 6.438 mL/(min·cm^2)。其他研究表明：LSFMn 在 SOFC 模式下也是一种优异的对称电极材料[93]，因此 LSFMn 对称电极材料有望应用于 RSOC。

目前，短期稳定性测试表明：上述 LSFCr、LSFNb 等 $SrFeO_3$ 基对称电极材料在 SOEC 模式下都非常稳定。但是当前 RSOC 发表的有关 $SrFeO_3$ 基对称电极材料的研究主要集中于电解 CO_2 以及 H_2O 和 CO_2 共电解，而在电解水蒸汽方面的电池性能以及长期稳定性还需要进一步研究。

在氧化还原稳定型材料中，SFM 作为一种双钙钛矿结构的电极材料，同时具有离子与电子导电能力以及良好的催化性能，与普通钙钛矿材料相比具备更高的化学扩散速率以及表面交换速率[94]，是目前较为成功应用于 RSOC 中的对称电极材料。根据 Liu 等[95]的研究报道，在 850 ℃，SFM 在空气和湿氢气下的极化电阻分别为 0.10 Ω·cm^2 和 0.21 Ω·cm^2，

完全可以满足对称电极材料在氧化和还原气氛下对性能的要求。在 900 ℃，以 SFM 作为对称电极材料，在 H_2(3%H_2O)和 CH_4(3%H_2O)燃料气氛下，电池的开路电压与 Nernst 方程计算结果相近，电池峰值功率密度可达 835 mW/cm^2 和 230 mW/cm^2。此外，Liu 等[96]还将 SFM 作为对称电极材料，成功的应用于电解水蒸气并取得了较好的效果，在 900 ℃，当电解电压为 1.3 V 时，电流密度可达 0.880 A/cm^2，相应的产氢率为 380 mL/(min·cm^2)。在 850 ℃的稳定性测试表明，电池运行约 90 h 无明显衰减。

除了可以将上述 LSCM、LSTF 等作为单相结构稳定的材料应用于 RSOC，许多研究者尝试将单相结构稳定的材料与 YSZ、GDC、CeO_2 等材料复合，利用物理混合、浸渍等方法开发了复合电极材料应用于 RSOC 并取得了较好的效果。根据 Guo 等[97]的研究报道，以 SFM-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ 为复合对称电极材料，在 750 ℃，以 H_2(3%H_2O)为燃料时，电池峰值功率密度可达约 191 mW/cm^2。电池可以在 SOFC 和 SOEC 模式之间平稳切换，稳定性测试表明，电池在 SOFC 模式和 SOEC 模式下连续运行 20 h 无明显衰减。Xu 等[98]通过浸渍法制备了 LSTF–CeO_2 复合对称电极材料，对不同比例 CO/CO_2 下 RSOC 电化学性能的研究表明，850 ℃，当 CO/CO_2 体积比为 1:1 时，电池在 2.0 V 的电解电压下具有最高的电流密度(1.900 A/cm^2)，在相同条件下，电池在 SOFC 模式下的峰值功率密度可达 357 mW/cm^2，电池在开路和 1.4 V 下的极化电阻分别为 0.284 Ω·cm^2 和 0.203 Ω·cm^2。短期稳定性测试表明，电池在 1.2 V 的电解电压下具有最优的稳定性，但是施加更高电压则会造成电池性能衰减。对于电池在长期运行下的性能稳定性，还需要进一步研究。Li 等[99]通过浸渍的方法将 SFM 负载于 YSZ 多孔骨架上作为对称电极材料，研究了电池在 RSOC 运行过程中的电化学性能。结果显示：电池 ASR 随 SFM 负载量不同而发生变化，并且 ASR 在最低值时的 SFM 负载量取决于不同的气氛条件。如在 750 ℃，在 CO/CO_2(体积比为 1:1)气氛中，ASR 最小值时 SFM 的负载量为 9.53%(质量分数)，而在空气中 ASR 最小值时 SFM 的负载量为 11.67%(质量分数)，对于 SFM 负载量分别为 9.53%和 11.67%(质量分数)的电池，在 SOFC 模式下，电池峰值功率密度分别为 218 mW/cm^2 和 265 mW/cm^2。而在 SOEC 模式下，当施加 1.5 V 电解电压时，电流密度分别可达 0.573 A/cm^2 和 0.618 A/cm^2。研究结果表明，纳米结构的 SFM 可作为一种优异的对称电极材料应用于 RSOC。

总体而言，以浸渍法制备复合电极材料通常可以表现出良好的电极性能，然而，该方法制得的复合电极在长期运行下可能出现浸渍相颗粒的粗化和团聚，导致电极性能的劣化。

为了满足作为对称结构电池电极材料的要求，上述所总结的电极材料均为氧化还原稳定型电极材料，其在氧化和还原气氛中均具有较高的结构稳定性[87, 100]。不同于氧化还原稳定型电极材料，氧化还原可逆型电极材料在还原性气氛有时会发生结构的改变，与此同时，电极表面会析出均匀分散的活性纳米金属颗粒，而有些氧化还原可逆型电极材料在还原性气氛下，电极材料的主体部分并未发生大的变化，电极表面也会析出活性纳米金属颗粒，这些析出的活性纳米金属颗粒能够有效的增强材料的催化性能，当材料又再次处于氧化性气氛中时，纳米金属颗粒又会重新溶入材料中并恢复至原来的稳定状态[101]。关于 RSOC 氢电极材料的总结探讨中，诸多研究者就成功的利用氧化还原可逆型电极材料这一特性提升了材料的催化性能[54–55]。基于这个思路，研究者们尝试将氧化还原可逆型电极材料作为对称电极材料应用于 RSOC 中，并取得了较好的效果

根据 Yang 等[58]对 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSCFN)钙钛矿材料的研究发现：900 ˚C LSCFN 在 H_2(3%H_2O)中还原后，电极表面可形成尺寸约为 60 nm 的 Co–Fe 合金纳米颗粒，LSCFN 则转换为稳定的层状钙钛矿结构。以 LSCFN 作为对称电极材料，电极表面析出的 Co–Fe 合金纳米颗粒可以显著提升电池的电化学性能，850 ℃，以 H_2(3%H_2O)和 CH_4(3%H_2O)作为燃料，电池峰值功率密度分别为 650 mW/cm^2 和 200 mW/cm^2。氧化还原循环稳定性测试表明：在共 21 次循环测试中，电池的最大功率输出均不受电极氧化还原循环的影响，这表明 LSCFN 具有出色的氧化还原可逆性。此外，Yang 等[57]还以 LSCFN 为对称电极材料，探究了电池在电解 CO_2 过程中的电化学性能。结果显示：800 ℃，在 1.5 V 的电解电压下，电池电流密度可达 0.442 A/cm^2。当向 CO_2 中添加还原气体时，电池极化电阻随着还原气体量的增加而逐渐降低。研究发现：电极材料中氧空位浓度的增加和还原气氛中电极表面少量析出的 Co–Fe 合金是电池性能提高的主要原因。800 ℃，以 70%CO_2/30%H_2 为原料进行电解，电池在进行 150 h 稳定性测试后，性能仅有微小的下降，

电极表面也无积碳生成。研究表明：LSCFN 可作为一种优异的氧化还原可逆型对称电极材料应用于 RSOC。

Zhou 等[102]研究了 A 位缺陷的$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}Sc_{0.2}Mn_{0.8-x}Ru_xO_{3-\delta}$(LSSMR)对称电极材料在 RSOC 中的电化学性能，结果表明：Ru 取代部分 Mn 可同时提高材料在空气和 5%H_2/N_2 中的电导率和电池的电化学性能。以 Ru 掺杂量为 0.05 的 LSSMR 做对称电极材料，在 SOFC 模式下，以 5%H_2/N_2 为燃料，800 ℃时电池峰值功率密度可达 318 mW/cm^2，而在 750 ℃，以 50%H_2O/H_2 为电解原料，电池在 1.5 V 电解电压下的电流密度为 0.536 A/cm^2。研究发现：在还原气氛中电极表面上析出的 Ru 纳米颗粒是电池性能提升的主要原因，而对电池在 2 种模式下运行的稳定性，还需要进一步测试。

尽管氧化还原可逆型电极可以有效的作为对称电极材料应用于 RSOC，但是目前所有的 RSOC 性能测试均为短时间稳定性测试，对于氧化还原可逆型电极材料在氧化和还原气氛下的长期运行下的可逆性缺乏相关的研究，同时需要进一步阐明纳米金属颗粒的析出行为机理。

6　应用展望

将 RSOC 与清洁能源(如核能、太阳能和风能等)相结合，可以实现大规模能量的转化与存储，能够有效的将可再生能源整合到电网中，是一项非常具有竞争性的新兴储能与转化技术。而对于 RSOC 的实际应用也是研究者们广泛关注的研究热点，为此，诸多研究者对 RSOC 电堆进行了实际运行测试以及利用计算模拟技术研究了 RSOC 技术在储能和转化上的系统级应用[27, 103–109]。Minh 等[110]测试了由 10 个单电池构成的电堆在 SOFC 和 SOEC 模式下交替运行的性能。结果表明：在 800 ℃，以 64%H_2/36%N_2 为发电燃料时，电堆在 0.7 V 和 80%的燃料利用率下，功率密度可达 480 mW/cm^2，而在 SOEC 模式下以 30%H_2/70%H_2O 为原料进行电解制氢时，在约 1.11 kW 的直流电源输入下，电堆每分钟可产生约 6.13 L 氢气。对该电堆在双重运行模式下的长期稳定性测试表明：电堆在 SOEC 模式下，测试后期的衰减速率稳定在 0.10~0.30 Ω·cm^2/1 000 h，而在 SOFC 模式下(30%H_2O/20%CH_4/50%N_2)衰减速率约为 0.10~0.20 Ω·cm^2/1 000 h。研究结果表明：电堆在 SOEC 模式下的衰减速率明显高于 SOFC 模式。Nguyen 等[111]研究了两电池构成的电堆在 SOFC 和 SOEC 模式下可逆交替运行的稳定性，结果表明，在 750 ℃，以 H_2(20%H_2O)为燃料时，电堆在 SOFC 模式下运行 4 000 h 后 ASR 增加约 3.3%/1 000 h。在 SOFC 下运行 4 000 h 后，将电堆冷却并在 800 ℃进行水蒸汽电解操作，他们发现在电解的最初 2 000 h 内，电堆在 0.300 A/cm^2 电流密度下表现出相当好的稳定性，但具体原因尚不明确。而当电流密度增加至 0.875 A/cm^2 时，电堆衰减十分明显，在电解测试的最后 500 h 内，ASR 增加约 7%/1 000 h。

以上结果均表明了 RSOC 在实际电堆中运行的可行性，但是电堆在 SOEC 模式下性能的衰减对 RSOC 电堆整体的性能影响较大，对于 RSOC 在 2 种模式下可逆交替运行的循环稳定性还有待进一步研究。除了对用于发电和制氢的 RSOC 电堆进行实际性能测试，利用计算模拟技术对 RSOC 系统进行相关的研究设计则是另一种对 RSOC 系统在实际运用中的探究。Jensen 等[12]提出了一种将 RSOC 技术与 CO_2 和 CH_4 地下存储相结合的新型储能方法，可以实现循环效率超过 70%的大规模电力存储。此外，该研究还提供了该系统的详细经济分析，除去可能的额外气体套利和热能销售收益，预估计成本约为 3 ¢·kW^{-1}·h^{-1}。Chen 等[112]提出了一种与 CO_2 甲烷化过程集成的 RSOC 系统(ReSOC-MS)，并将其应用于稳定兆瓦级电网。在 SOEC 模式下，ReSOC-MS 系统可以利用电网多余电力生产 H_2，而 H_2 可进一步应用于 CO_2 甲烷化反应，从而协助电网蓄电。而在 SOFC 模式下，ReSOC-MS 可以利用存储的 H_2 产生电能，然后将其提供给电网。他们建立了一种基于 H_2 储罐状态和电网状态的动态控制策略，对 ReSOC-MS 的电网稳定能力进行了仿真模拟测试。对 ReSOC-MS 系统运行 5 000 s 的动态仿真测试结果表明，在 SOEC 模式下，电解效率可以达到 71.70%，而在 SOFC 模式下可实现 46.10%的发电效率。

7　总结

对于 RSOC 的可行性操作已得到了广泛的证明，电极材料作为 RSOC 的关键部件之一，是 RSOC 性能提升的关键。对目前 RSOC 电极材料的研究进行了总结和梳理，虽然已经取得了较大的进展，但是仍有许多挑战。当前氢电极材料的长期测试和研究改性主要集中于传统 Ni-YSZ，且材料整体的催化性能较低，提升钙钛矿材料在长期运行下的催化活性将是未来研究的重点。氧电极在较高电解电流密

度操作下严重的分层现象则是目前制约 RSOC 性能的主要因素，尽管 RSOC 在低电流密度下可以稳定运行，但电池性能较低。若想将 RSOC 进一步推向商业化应用，除了开发高性能的电极材料外，还需要降低 RSOC 的制造和运行成本。对称电极材料虽在 RSOC 上已得到应用，但材料选择仍有限。由于 RSOC 运行条件比传统单一运行模式(SOFC 或 SOEC)更加复杂，因此对于电极材料的催化活性和稳定性提出了更高的要求，诸多对称电极材料在满足稳定性要求的同时会不可避免的降低材料整体的催化活性。电池长期稳定和催化活性还需要进一步研究。综上，目前 RSOC 电极的性能及其稳定性仍然是制约其发展的关键，对于 RSOC 的研究尚处于探索的早期阶段，主要局限于实验室规模探究和系统数值模拟，未来 RSOC 的应用发展仍需要进一步努力。

参考文献:

[1] HÖÖK M, TANG X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review[J]. Energ Policy, 2013, 52: 797–809.

[2] QUADRELLI R, PETERSON S. The energy–climate challenge: Recent trends in CO_2 emissions from fuel combustion[J]. Energ Policy, 2007, 35(11): 5938–5952.

[3] PANWAR N L, KAUSHIK S C, KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15(3): 1513–1524.

[4] WANG L. Causes of and solutions to overcapacity in the new energy industry: Taking wind energy and solar energy as examples[J]. Chin J Urb Environ Stud, 2017, 5(1): 1750005.

[5] ZENG M, DUAN J, WANG L, et al. Orderly grid connection of renewable energy generation in China: Management mode, existing problems and solutions[J]. Renew Sust Energ Rev, 2015, 41: 14–28.

[6] NAWAZ M K, ZAFAR S. Integration of renewable energy sources in smart grid: A Review[J]. Nucleus, 2013, 50(4): 311–327.

[7] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928–935.

[8] DI GIORGIO P, DESIDERI U. Potential of reversible solid oxide cells as electricity storage system[J]. Energies, 2016, 9(8): 662.

[9] WENDEL C H, BRAUN R J. Design and techno-economic analysis of high efficiency reversible solid oxide cell systems for distributed energy storage[J]. Appl Energ, 2016, 172: 118–131.

[10] YILDIZ B. Reversible solid oxide electrolytic cells for large-scale energy storage: challenges and opportunities[C]//Kilner J ed. Functional Materials for Sustainable Energy Applications. Oxford, UK: GlyndwrUniversity and Peter Edwards, University of Oxford, 2012: 149–178,179.

[11] VENKATARAMAN V, PéREZ-FORTES M, WANG L, et al. Reversible solid oxide systems for energy and chemical applications —review & perspectives[J]. J Energy Storage, 2019, 24: 100782.

[12] JENSEN S H, GRAVES C, MOGENSEN M, et al. Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO_2 and CH_4[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(8): 2471–2479.

[13] YANG Z, ZHANG J, KINTNER-MEYER M C, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. Chem Rev, 2011, 111(5): 3577–3613.

[14] WANG W. The effect of internal air bleed on CO poisoning in a proton exchange membrane fuel cell[J]. J Power Sources, 2009, 191(2): 400–406.

[15] DODDATHIMMAIAH A, ANDREWS J. Theory, modelling and performance measurement of unitised regenerative fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energy 2009, 34(19): 8157–8170.

[16] Stephen R. Reversible solid oxide fuel cells as energy conversion and storage devices (dissertation). St Andrews: University of St Andrews, 2011.

[17] ZHONGLIANG, ZHAN, WORAWARIT, et al. Syngas production by coelectrolysis of CO_2/H_2O: The basis for a renewable energy cycle[J]. Energ Fuel, 2009, 23(6): 3089–3096.

[18] GRAVES C, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation[J]. Nat Mater, 2014, 14(2): 239–244.

[19] WENDEL C H, GAO Z, BARNETT S A, et al. Modeling and experimental performance of an intermediate temperature reversible solid oxide cell for high-efficiency, distributed-scale electrical energy storage[J]. J Power Sources, 2015, 283: 329–342.

[20] BOLAT P, THIEL C. Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 1: Developing pathways[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(17): 8881–8897.

[21] BOLAT P, THIEL C. Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 2: Techno-economic inputs for hydrogen production pathways[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(22): 8898–8925.

[22] WANG Y, LIU T, LEI L, et al. High temperature solid oxide H_2O/CO_2 co-electrolysis for syngas production[J]. Fuel Process Technol, 2017, 161: 248–258.

[23] ZHAN Z, ZHAO L. Electrochemical reduction of CO_2 in solid oxide electrolysis cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(21): 7250–7254.

[24] TORRELL M, GARCíA-RODRíGUEZ S, MORATA A, et al. Co-electrolysis of steam and CO_2 in full-ceramic symmetrical SOECs: a strategy for avoiding the use of hydrogen as a safe gas[J]. Faraday Discuss, 2015, 182: 241–255.

[25] GOMEZ S Y, HOTZA D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells[J]. Renew Sust Energ Rev, 2016, 61: 155–174.

[26] PAN W, CHEN K, AI N, et al. Mechanism and kinetics of Ni-Y_2O_3-ZrO_2 hydrogen electrode for water electrolysis reactions in solid oxide electrolysis cells[J]. J Electrochem Soc, 2015, 163(2): F106–F114.

[27] OSINKIN D A, BOGDANOVICH N M, BERESNEV S M, et al. Reversible solid oxide fuel cell for power accumulation and generation[J]. Russ J Electrochem, 2018, 54(8): 644–649.

[28] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2014, 36: 149–179.

[29] LI Q, ZHENG Y, GUAN W, et al. Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(21): 10833–10842.

[30] MENG X, LIU Y, YANG N, et al. Highly compact and robust hollow fiber solid oxide cells for flexible power generation and gas

production[J]. Appl Energy, 2017, 205: 741–748.

[31] JIAO Y, WANG L, ZHANG L, et al. Direct Operation of solid oxide fuel cells on low-concentration oxygen-bearing coal-bed methane with high stability[J]. Energ Fuel, 2018, 32(4): 4547–4558.

[32] SILVA A L D, HECK N C. Thermodynamics of sulfur poisoning in solid oxide fuel cells revisited: The effect of H_2S concentration, temperature, current density and fuel utilization[J]. J Power Sources, 2015, 296(20): 92–101.

[33] SOHAL M S, OBRIEN J E, STOOTS C M, et al. Degradation issues in solid oxide cells during high temperature electrolysis[J]. J Fuel Cell Sci Technol, 2012, 9(1): 1–10.

[34] MOçOTEGUY P, BRISSE A. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(36): 15887–15902.

[35] HAUCH A, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Solid oxide electrolysis cells: Microstructure and degradation of the Ni/Yttria-stabilized zirconia electrode[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(11): B1184–B1193.

[36] COSTA-NUNES O, GORTE R J, VOHS J M. Comparison of the performance of Cu–CeO_2–YSZ and Ni–YSZ composite SOFC anodes with H2, CO, and syngas[J]. J Power Sources, 2005, 141(2): 241–249.

[37] CAROLLO G, GARBUJO A, BEDON A, et al. Cu/CGO cermet based electrodes for symmetric and reversible solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2020, 45(25): 13652–13658.

[38] LIU L, WANG Y, ZHOU X, et al. Cu/$Ce_{0.6}Mn_{0.3}Fe_{0.1}O_{2-\delta}$ membrane fuel electrode fabricated by infiltration method for solid oxide electrochemical cells[J]. Electrochim Acta, 2017, 235: 365–373.

[39] GORTE R. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC[J]. Solid State Ionics, 2004, 175(1–4): 1–6.

[40] CIMENTI M, HILL J M. Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells[J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2009, 4(1): 45–54.

[41] GAMBLE S. Fabrication–microstructure–performance relationships of reversible solid oxide fuel cell electrodes—Review[J]. Mater Sci Technol, 2013, 27(10): 1485–1497.

[42] MOGENSEN M B. Materials for reversible solid oxide cells[J]. Curr Opin Electrochem, 2020, 21: 265–273.

[43] MOGENSEN M B, CHEN M, FRANDSEN H L, et al. Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy[J]. Clean Energ, 2019, 3(3): 175–201.

[44] CHEN Y, BUNCH J, LI T, et al. Novel functionally graded acicular electrode for solid oxide cells fabricated by the freeze-tape-casting process[J]. J Power Sources, 2012, 213: 93–99.

[45] 陈龙. 固体氧化物电池的相转化制备和性能表征[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2015.
CHEN Long. Phase-inversion fabrcation and characterization of solid oxide cells (in Chinese, dissertation). Anhui: University of Science and Technology of China, 2015.

[46] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. Prog Mater Sci, 2015, 72: 141–337.

[47] ZHENG Y, WANG J, YU B, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(5): 1427–1463.

[48] HOSOI K, HAGIWARA H, IDA S, et al. $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ as fuel electrode for solid oxide reversible cells using lagao$_3$-based oxide electrolyte[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(29): 16110–16117.

[49] XU J, ZHOU X, PAN L, et al. Oxide composite of $La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ and CeO_2 as an active fuel electrode for reversible solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2017, 371: 1–9.

[50] LING Y, CHEN L, LIN B, et al. Synthesis and characterization of a $Sr_{0.95}Y_{0.05}TiO_{3-\delta}$-based hydrogen electrode for reversible solid oxide cells[J]. RSC Adv, 2015, 5(22): 17000–17006.

[51] RUAN C, XIE K, YANG L, et al. Efficient carbon dioxide electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer based on nanocatalyst-loaded chromate electrodes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(20): 10338–10348.

[52] XU S, CHEN S, LI M, et al. Composite cathode based on Fe-loaded LSCM for steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyser[J]. J Power Sources, 2013, 239: 332–340.

[53] GAN Y, QIN Q, CHEN S, et al. Composite cathode $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ impregnated with Ni for high-temperature steam electrolysis[J]. J Power Sources, 2014, 245: 245–255.

[54] MADSEN B D, KOBSIRIPHAT W, WANG Y, et al. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes[J]. J Power Sources, 2007, 166(1): 64–67.

[55] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. High performance solid oxide electrolysis cells using $Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Co,Fe)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4+\delta}$-Co–Fe alloy hydrogen electrodes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(26): 11202–11208.

[56] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Adv Mater, 2012, 24(11): 1439–1443.

[57] YANG Z, MA C, WANG N, et al. Electrochemical reduction of CO_2 in a symmetrical solid oxide electrolysis cell with $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrode[J]. J CO_2 Util, 2019, 33: 445–451.

[58] YANG Z, CHEN Y, XU N, et al. Stability investigation for symmetric solid oxide fuel cell with $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ electrode[J]. J Electrochem Soc, 2015, 162(7): F718–F721.

[59] ZHANG X, O'BRIEN J E, O'BRIEN R C, et al. Durability evaluation of reversible solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2013, 242: 566–574.

[60] JIANG S P. Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review[J]. J Mater Sci, 2008, 43(21): 6799–6833.

[61] YANG C, COFFIN A, CHEN F. High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_3$ with enhanced oxygen electrode performance[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(8): 3221–3226.

[62] KIM J, JI H I, DASARI H P, et al. Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(3): 1225–1235.

[63] VIRKAR A V. Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(18): 9527–9543.

[64] JUNG G B, CHANG C T, YEH C C, et al. Study of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials[J]. Int J Hydrogen Energ, 2016, 41(46): 21802–21811.

[65] CHEN K, AI N, JIANG S P. Performance and structural stability of $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ infiltrated $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ nano-structured oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells[J]. Int J Hydrogen Energ,

2014, 39(20): 10349–10358.

[66] PETROV A N, KONONCHUK O F, ANDREEV A V, et al. Crystal structure, electrical and magnetic properties of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$[J]. Solid State Ionics, 1995, 80(3–4): 189–199.

[67] WANG W, HUANG Y, JUNG S, et al. A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(11): A2066–A2070.

[68] SHARMA V I, YILDIZ B. Degradation mechanism in $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ as contact layer on the solid oxide electrolysis cell anode[J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(3): B441–B448.

[69] ZHAO F, PENG R, XIA C. A $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-based electrode with high durability for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Mater Res Bull, 2008, 43(2): 370–376.

[70] HIDEKO HAYASHI, MARIKO KANOH, CHANG JI QUAN, et al. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria[J]. Solid State Ionics, 2000, 132(3/4.): 227–233.

[71] ZHENG Y, LI Q, CHEN T, et al. Comparison of performance and degradation of large-scale solid oxide electrolysis cells in stack with different composite air electrodes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2015, 40(6): 2460–2472.

[72] TIETZ F, SEBOLD D, BRISSE A, et al. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation[J]. J Power Sources, 2013, 223: 129–135.

[73] LAGUNA-BERCERO M A, KILNER J A, SKINNER S J. Development of oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells with scandia stabilized zirconia electrolytes[J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 501–504.

[74] FAN H, KEANE M, LI N, et al. Electrochemical stability of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$-infiltrated YSZ oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2014, 39(26): 14071–14078.

[75] UCHIDA H, NISHINO H, KAKINUMA K, et al. Further improvement of performances and durability of oxygen and hydrogen electrodes for reversible solid oxide cells[J]. ECS Trans, 2019, 91(1): 2379–2386.

[76] ZHOU N, YIN Y M, LI J, et al. A robust high performance cobalt-free oxygen electrode $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.15}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ for reversible solid oxide electrochemical cell[J]. J Power Sources, 2017, 340: 373–379.

[77] CHRZAN A, OVTAR S, JASINSKI P, et al. High performance $LaNi_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$($x$=0.4 to 0.7) infiltrated oxygen electrodes for reversible solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2017, 353: 67–76.

[78] TAN Y, WANG A, JIA L, et al. High-performance oxygen electrode for reversible solid oxide cells with power generation and hydrogen production at intermediate temperature[J]. Int J Hydrogen Energ, 2017, 42(7): 4456–4464.

[79] NI C, IRVINE J T. Calcium manganite as oxygen electrode materials for reversible solid oxide fuel cell[J]. Faraday Discuss, 2015, 182: 289–305.

[80] MENG X, SHEN Y, XIE M, et al. Novel solid oxide cells with $SrCo_{0.8}Fe_{0.1}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ oxygen electrode for flexible power generation and hydrogen production[J]. J Power Sources, 2016, 306: 226–232.

[81] CHAUVEAU F, MOUGIN J, BASSAT J M, et al. A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate $Nd_2NiO_{4+\delta}$[J]. J Power Sources, 2010, 195(3): 744–749.

[82] CHAUVEAU F, MOUGIN J, MAUVY F, et al. Development and operation of alternative oxygen electrode materials for hydrogen production by high temperature steam electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(13): 7785–7790.

[83] LAGUNA-BERCERO M A, MONZóN H, LARREA A, et al. Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(4): 1446–1453.

[84] MONTENEGRO-HERNáNDEZ A, VEGA-CASTILLO J, MOGNI L, et al. Thermal stability of $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln: La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2011, 36(24): 15704–15714.

[85] BASTIDAS D M, TAO S, IRVINE J T S. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes[J]. J Mater Chem, 2006, 16(17): 1603–1605.

[86] LUO X, YANG Y, YANG Y, et al. Reduced-temperature redox-stable LSM as a novel symmetrical electrode material for SOFCs[J]. Electrochim Acta, 2018, 260: 121–128.

[87] RUIZ-MORALES J C, MARRERO-LóPEZ D, CANALES-VáZQUEZ J, et al. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells[J]. Rsc Adv, 2011, 1(8): 1403.

[88] CAO Z, ZHANG Y, MIAO J, et al. Titanium-substituted lanthanum strontium ferrite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energ, 2015, 40(46): 16572–16577.

[89] CAO Z, WEI B, MIAO J, et al. Efficient electrolysis of CO_2 in symmetrical solid oxide electrolysis cell with highly active $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Ti_{0.3}O_3$ electrode material[J]. Electrochem Commun, 2016, 69: 80–83.

[90] ADDO P K, MOLERO-SANCHEZ B, CHEN M, et al. CO/CO_2 study of high performance $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ reversible SOFC electrodes[J]. Fuel Cells, 2015, 15(5): 689–696.

[91] BIAN L, DUAN C, WANG L, et al. Highly efficient, redox-stable, $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ symmetric electrode for both solid-oxide fuel cell and H_2O/CO_2 Co-electrolysis operation[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(11): F981–F985.

[92] PENG X, TIAN Y, LIU Y, et al. An efficient symmetrical solid oxide electrolysis cell with LSFM-based electrodes for direct electrolysis of pure CO_2[J]. J CO_2 Util, 2020, 36: 18–24.

[93] LIU L, SUN K, LI X, et al. A novel doped CeO_2–$LaFeO_3$ composite oxide as both anode and cathode for solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2012, 37(17): 12574–12579.

[94] TASKIN A A, LAVROV A N, ANDO Y. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(9): 091910.

[95] LIU Q, DONG X, XIAO G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. Adv Mater, 2010, 22(48): 5478–5482.

[96] LIU Q, YANG C, DONG X, et al. Perovskite $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. Int J Hydrogen Energ, 2010, 35(19): 10039–10044.

[97] GUO Y, GUO T, ZHOU S, et al. Characterization of $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$-$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ symmetrical electrode for reversible solid oxide cells[J]. Ceram Int, 2019, 45(8): 10969–10975.

[98] XU J, ZHOU X, CHENG J, et al. Electrochemical performance of highly active ceramic symmetrical electrode $La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$-$CeO_2$ for reversible solid oxide cells[J]. Electrochim Acta, 2017, 257: 64–72.

[99] LI Y, ZOU S, JU J, et al. Characteristics of nano-structured SFM infiltrated onto YSZ backbone for symmetrical and reversible solid oxide cells[J]. Solid State Ionics, 2018, 319: 98–104.

[100] SU C, WANG W, LIU M, et al. Progress and prospects in symmetrical solid oxide fuel cells with two identical electrodes[J]. Adv Energ Mater, 2015, 5(14): 1–19.

[101] ADIJANTO L, BALAJI PADMANABHAN V, KüNGAS R, et al. Transition metal-doped rare earth vanadates: a regenerable catalytic material for SOFC anodes[J]. J Mater Chem, 2012, 22(22): 11396–11402.

[102] ZHOU J, WANG N, CUI J, et al. Structural and electrochemical properties of B-site Ru-doped $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-\delta}$ as symmetrical electrodes for reversible solid oxide cells[J]. J Alloys Compd, 2019, 792: 1132–1140.

[103] AKIKUR R K, SAIDUR R, PING H W, et al. Performance analysis of a co-generation system using solar energy and SOFC technology[J]. Energ Convers Manage, 2014, 79: 415–430.

[104] GIAP V T, LEE Y D, KIM Y S, et al. A novel electrical energy storage system based on a reversible solid oxide fuel cell coupled with metal hydrides and waste steam[J]. Appl Energ, 2020, 262.

[105] LUO Y, SHI Y, ZHENG Y, et al. Reversible solid oxide fuel cell for natural gas/renewable hybrid power generation systems[J]. J Power Sources, 2017, 340: 60–70.

[106] REN J, GAMBLE S R, ROSCOE A J, et al. Modeling a reversible solid oxide fuel cell as a storage device within AC power networks[J]. Fuel Cells, 2012, 12(5): 773–786.

[107] SONG P, ZHOU Y, ZHANG Y, et al. The study on the role of reversible solid oxide cell (rsoc) in sector-coupling of energy systems[C]//International Conference on Power System Technology, Guangzhou, China, 2018: 6–8.

[108] VILLARREAL SINGER D. Reversible solid oxide cells for bidirectional energy conversion in spot electricity and fuel markets(in dissertation). New York, United state: Columbia University, 2017.

[109] WENDEL C H, KAZEMPOOR P, BRAUN R J. Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions[J]. J Power Sources, 2015, 276: 133–144.

[110] MINH N Q. Development of reversible solid oxide fuel cells (RSOFCs) and stacks[J]. ECS Trans, 2011, 35: 2897–2904.

[111] NGUYEN V N, FANG Q, PACKBIER U, et al. Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes[J]. Int J Hydrogen Energ, 2013, 38(11): 4281–4290.

[112] CHEN B, HAJIMOLANA Y S, VENKATARAMAN V, et al. Integration of reversible solid oxide cells with methane synthesis (ReSOC-MS) in grid stabilization: A dynamic investigation[J]. Appl Energ, 2019, 250: 558–567.