

固体氧化物电解池关键材料及其海水电解研究进展

李德胜¹, 郭 虎¹, 胡莹珍¹, 何喜红¹, 邱国兴¹, 刘森辉², 李成新²

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710048;

2. 西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 固体氧化物电解池(SOEC)在本质上是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆向模式, 通过电化学过程在电极侧实现氢气/碳氢燃料气体的析出, 具有简单、灵活、低能耗等显著优势, 能量转换效率高达 85%~95%。作为目前极有望实现大规模高效制氢的先进电化学能量转化装置, SOEC 稳定性和寿命的提升, 对实现中国能源结构调整、推进“双碳”目标进程具有重要意义。本文针对燃料电极、固态电解质、氧电极 3 大关键部件的材料选择、服役性能等研究现状展开了系统讨论, 分别对其电流密度、电压衰减率、阻抗、电导率及产氢速率等性能参数进行了详细归纳。在此基础上, 提出了 SOEC 技术在未来电解海水制氢中的应用潜力, 并就复合电极等关键部件材料的发展进行了展望。

关键词: 固体氧化物电解池; 制氢; 燃料电极; 电解质; 氧电极

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2712-15

网络出版时间: 2023-07-28



Research Progress on Key Components and Seawater Electrolysis of Solid Oxide Electrolytic Cell

LI Desheng¹, GUO Hu¹, HU Yingzhen¹, HE Xihong¹, QIU Guoxing¹, LIU Senhui², LI Chengxin²

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. State Key laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: As an advanced electrochemical energy conversion device, solid oxide electrolytic cell (SOEC) can achieve the hydrogen/hydrocarbon fuel gas precipitation at the electrode side through reversible electrochemical process of solid oxide fuel cell (SOFC). SOEC is regarded as one of the most promising systems in promoting large-scale hydrogen production and energy structure optimization as well as realizing our "double carbon" goal due to its simplicity, fuel flexibility, low energy consumption and high system efficiencies (85%~95%). This review represented the research status on the material selection and service performance for the key components (i.e., fuel electrode, solid electrolyte and oxygen electrode) of SOEC. Moreover, the performance parameters (i.e., current density, voltage decay rate, impedance, conductivity and hydrogen production rate) were summarized. In addition, the application potential of SOEC technology in the future hydrogen production from electrolytic seawater as well as the future development of key component materials such as composite electrode were also proposed.

Keywords: solid oxide electrolytic cell; hydrogen production; fuel electrode; electrolyte; oxygen electrode

由于能源需求日益增长, 化石燃料的消耗和二氧化碳排放总量快速上升, “清洁、低碳、安全、高

效”的能源变革已是大势所趋。氢能作为一种清洁的二次能源, 与化石燃料相比具有最高的质量热值,

收稿日期: 2023-03-03。 修订日期: 2023-03-31。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51901187); 国家自然科学基金项目(52201087); 陕西省自然科学基金(2022JM-253); 陕西省教育厅专项科研计划项目(21JK0725); 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室开放基金(20222416)。

第一作者: 李德胜(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 胡莹珍(1986—), 女, 博士, 副教授;

何喜红(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-03-03. Revised date: 2023-03-31.

First author: LI Desheng (1999—), male, Master candidate.

E-mail: xbcgx082213@xauat.edu.cn

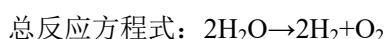
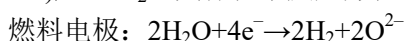
Correspondent author: HU Yingzhen (1986—), female, Ph.D., Associate Professor;

HE Xihong (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yzhu@xauat.edu.cn; hexihong401@126.com

与太阳能、风能等可再生能源相比, 在使用时储存更为方便, 且持续性更好^[1-3]。目前, 氢能产业最主要的问题是如何降低制氢过程中的碳排放以及制氢成本, 其主要发展趋势是使用绿色能源电解水进行制氢, 即“绿氢”。燃料电池无论是在电解水制氢还是氢能发电方面, 几乎都是目前效率最高的方式, 因此被认为是绿色氢能和现有电能体系之间的桥梁, 而固体氧化物电解池(SOEC)本质上则是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆向模式^[4-6]。

SOEC 关键材料主要包括燃料电极、固态电解质、氧电极 3 部分, 可以将电能和热量在高温下(600~800 °C)转换为可运输的燃料和氧化剂; 倘若加上适当的二次热源, SOEC 将具有最高的电能向化学能的转换效率^[7-11]。SOEC 反应机制可简要概括为: 1) 水蒸气在燃料电极侧发生吸附, 得到电子发生析氢反应(HER), 转化为 H₂ 和 O²⁻; 2) O²⁻通过固态电解质传输至氧电极一侧, 失去电子发生析氧反应(OER)产生 O₂。具体化学反应方程式如下^[12-13]:



近年来, 国内外学者针对 SOEC 关键材料及运行性能开展了大量研究^[14-15], 然而有关系统长期稳定性的研究报道相对较少。Lim 等^[16]研究表明, Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC 电解池经 80 h 电解实验后, 其电压衰减率达到 0.016%/h。Tong 等^[17]组装的 Ni-YSZ/YSZ/CGO/LSCF 电解池在运行 285 h 后的电压退化率达到 0.0321%/h。Diana 等^[18]采用性能优化后的 L65SCrN 作为燃料电极进行 L65SCrN/CGO 20/3YSZ/CGO20/LSCF 电解池的组装, 运行 1 000 h 后的电压仍出现了衰减(48 mV)。此外, Li 等^[19]研究表明, 在商业平板结构 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ (宁波索福人能源技术有限公司)运行过程中, 燃料电极(Ni/NiO)中的氧化还原行为和浓差极化会导致产氢速率的下降, 因此 SOEC 系统耐久性(即长期稳定性)是亟待解决的关键问题。虽然 SOEC 在极端极化条件下仍能通过导电和氧空位运输等机制维持有限时长的工作, 但在实际应用中, 应综合考虑能源利用、电流效率及长时稳定性等一系列问题^[20-21]。针对 SOEC 服役性能及系统运行稳定性问题, 本文对近年来 SOEC 3 大关键材料及其海水电解研究现状进行了系统归纳与总结。

1 燃料电极

作为吸附水和释放氢气的场所, 燃料电极决定

着 SOEC 运行中最重要的反应: 水还原反应(WRR)。反应过程主要包括水蒸气在燃料电极上的吸附, 以及 H₂ 从燃料电极上的析出。在 SOEC 运行过程中, 燃料电极必须满足以下性能: 1) 在 H₂ 和水蒸气气氛中具有良好的结构稳定性及化学稳定性; 2) 具有较高的电子电导率; 3) 具有足够的孔隙率以便于水蒸气的吸附及 H₂ 气体的析出; 4) 与电解质等功能层具有相匹配的热膨胀系数及良好的化学相容性^[22]。近年来, 研究较为广泛的燃料电极主要包括 Ni 基金属陶瓷(60%Ni-40%YSZ; 60%Ni-40%SDC; 65%Ni-35%GDC)及 ABO₃ 钙钛矿材料。表 1 列出了目前研究较多的几种典型燃料电极材料及其性能。

1.1 Ni 基金属陶瓷

因其高电子导电性、低成本以及与其他部件良好的热匹配性, Ni-(Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} (Ni-YSZ)成为 SOEC 目前应用最为广泛的燃料电极。Ni 的主要作用是提供电催化位点和电子导电性, YSZ 则是为了维持电极的机械稳定性^[23-24]。Lim 等^[16]研究发现, 当以 Ni-YSZ 为燃料电极时, 电解纯水和模拟海水的电压衰减速率相差不大, 基本都为 0.015%/h, 且海盐的挥发不会对其造成显著影响; 在 800 °C、0.8 A/cm² 时, 单位面积上 H₂ 和 O₂ 生成速率分别为 6.07 mL/(min·cm²)和 3.04 mL/(min·cm²), 如图 1a 所示。Pan 等^[12]针对不同 YSZ 浓度的 Ni-YSZ 燃料电极进行了研究, 结果表明随着 YSZ 含量的增加, 电解过程中的三相界面增加, Ni-YSZ 的活性也随之增强; 当电压一定时, 随着水蒸气含量的增加, 电流密度也逐渐增加, 如图 1b 所示。Park 等^[25]研究结果也证实了 H₂O 的影响, 指出随着水蒸气比例的增加, Ni-YSZ 电极的欧姆阻抗和极化阻抗均有所降低。

此外, 电极微观结构也是影响其导电性能及催化活性的关键因素。Park 等^[25]指出纳米 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} (GDC)的浸渗可以进一步降低 Ni-YSZ 电极阻抗, 对电极进行微观结构调控后, 当以约 8 μm 厚的 YSZ 为电解质时, 其 800 °C 下的欧姆阻抗为 0.05 Ω·cm², 等效电路如图 1c 所示。Tong 等^[17]研究表明, 采用 CGO (Ce³⁺与 Gd³⁺摩尔比为 4:1)对 Ni-YSZ 电极进行浸渗处理后, 电极的催化活性和耐久性进一步得到提高, 经优化后的燃料电极在 750 °C、1 A/cm²、80%H₂O/20%H₂ 的条件下工作 800 h 后, 电压衰减率为 0.002%/h; 在 750 °C、1.25 A/cm²、80%H₂O/20%H₂ 的条件下工作 300 h 后, 电压衰减率为 0.000 8%/h。

表 1 典型 SOEC 燃料电极材料及其电解性能
Table 1 Typical SOEC fuel electrode materials and their electrolytic properties

Material	Operating atmosphere/%	Temperature/°C	Voltage/V	Current density/ (mA·cm ⁻²)	Others	Reference
100%Ni				10		
76%Ni–24%YSZ	10%H ₂ O/90%H ₂	800	0.2	40		[12]
44%Ni–56%YSZ				230		
60%NiO–40%YSZ	Pure water/Simulated seawater	800		800		[16]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ} /Ni–YSZ	90%H ₂ O/10%H ₂ , 70%H ₂ O/30%H ₂ , 50%H ₂ O/50%H ₂ , 30%H ₂ O/70%H ₂ , 10%H ₂ O/90%H ₂	800		800		[25]
CGO/Ni–YSZ	80%H ₂ O/20%H ₂	750		1 250 1 000	2.8×10 ⁻⁵ V/h (800 h) 1.0×10 ⁻⁵ V/h (300 h)	[17]
Ni–YSZ–Ni _{0.9} Co _{0.1} /SDC	p _{H₂O} =4.053×10 ⁻⁴ Pa (H ₂)	800	0.07	500		[26]
3Mo–3Au–65%Ni/35%GDC	63%H ₂ O/7%H ₂ /30%N ₂	900	1.3	780	3.3×10 ⁻⁵ V/h (1 700 h, 0.3 A/cm ²)	[27]
Ni–CGO	80%H ₂ O/20%H ₂	800	1.29	480		[18]
Ni–SDC–Ni _{0.9} Co _{0.1} /SDC	p _{H₂O} =4.053×10 ⁻⁴ Pa (H ₂)	800	1.21	500		[28]
		900		1 420		
La _{0.8} Sr _{0.2} FeO _{3-δ}	20%H ₂ O/80%Ar	800	1.4	920		[29]
		700		360		
		900		1 500		
60%Ni–40%SDC	20%H ₂ O/1%H ₂ /79%Ar	800	1.4	610		[29]
		700		250		
NiO–La _{0.75} Sr _{0.25} Mn _{0.5} Cr _{0.5} O _{3-δ}	5%H ₂ O/5%H ₂ /90%Ar	800	1.6	95.29		[30]
La _{0.75} Sr _{0.25} Mn _{0.5} Cr _{0.5} O _{3-δ}				55.28		
La _{0.65} Sr _{0.3} Cr _{0.85} Ni _{0.15} O _{3-δ}	80%H ₂ O/20%H ₂	860	1.29	670	4.8×10 ⁻⁵ V/h (1 000 h)	[18]
La _{0.75} Sr _{0.25} Mn _{0.5} Cr _{0.5} O _{3-δ}		800		520		
Ba _{0.2} Sr _{1.8} Fe _{1.5} Mo _{0.5} O _{6-δ}	20%H ₂ O/80%H ₂ O	800	0.4	360		[31]
Pr _{0.3} Sr _{0.7} Ti _{0.93} Co _{0.07} O _{3-δ}		800			TEC:1.17–1.26×10 ⁻⁵ K ⁻¹ 23.7 S·cm ⁻¹	[32]
Pr _{0.3} Sr _{0.7} Ti _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ}	60%H ₂ O/H ₂ /Ar	800	1.46	302	R _p : 0.25 Ω·cm ²	[33]
Pr _{0.3} Sr _{0.7} Ti _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ}	60%H ₂ O/40%Ar	800	1.5	313	0.13%/h	[34]
PrBaMn ₂ O _{5+δ}	10%H ₂ O/90%H ₂	800	1.3	1 310		[35]
Ni-BCYYbGd	20%H ₂ O/80%Ar	600	1.6	2 405		[36]

与传统 YSZ 电极相比,多孔混合离子电子导体材料(MIEC)中的电极反应位点显著增加,因此其催化活性通常高于传统 YSZ 电极,其中,CeO₂ 掺杂的 MIEC 电极是目前极具潜力的电极材料之一^[24, 37]。Mewafy 等^[38]研究发现,Ni–YSZ 燃料电极表面 Ni 的氧化对其性能影响更大,而在 Ni–GDC 燃料电极中,GDC 氧化态的小幅度调整也会对其电解性能产生显著影响,Ni–GDC 与 Ni–YSZ 电极 Ni 氧化后的性能对比如图 1d 所示。Papaefthimiou 等^[39]提出,Ni–GDC 在电解水蒸气时,电极的氧化态及成分处于动态过程,还原后的电极表面能够有效增加 TPB 长度,从而有助于电子导电性的提高;而电极内部的氧化态则有助于提高其微观结构稳定性,如图 1e

所示。Vibhu 等^[27]研究表明,Mo 和 Au 的掺杂可以进一步提高 Ni–GDC 电极的催化活性,由此制备的 3Au–3Mo–Ni–GDC 燃料电极在 900 °C、1.3 V、63%H₂O/7%H₂/30%N₂ 时的电流密度可达 0.78 A/cm²。此外,在 0.3 A/cm² 的电流密度下工作 1 700 h 后,电压衰减率为 3.3×10⁻⁵ V/h。Puengjinda 等^[28]制备了 60%Ni–(CeO₂)_{0.8}(SmO_{1.5})_{0.2}/Ni_{0.9}Co_{0.1} 双层燃料电极,电极结构如图 1f 所示。结果表明,薄且多孔的 Ni–SDC 集流层能够有效增加催化剂层的电子传输路径,同时保持 H₂ 和 H₂O 的气体扩散速率,从而增加了催化剂层的有效反应面积。在 800 °C、1.21 V、p_{H₂O}=4.053×10⁻⁴ Pa (H₂) 运行条件下,该电极的电流密度可达 0.5 A/cm²。Uchide 等^[26]将 Ni–YSZ/Ni_{0.9}Co_{0.1}

纳米颗粒分布在 SDC 上形成双层电极结构, 该双层电极在 $\pm 0.5 \text{ A/cm}^2$ 的电流密度下进行长达 1200 h 的

循环测试(先电解 11 h, 再发电 11 h)后, 几乎未发生明显衰减。

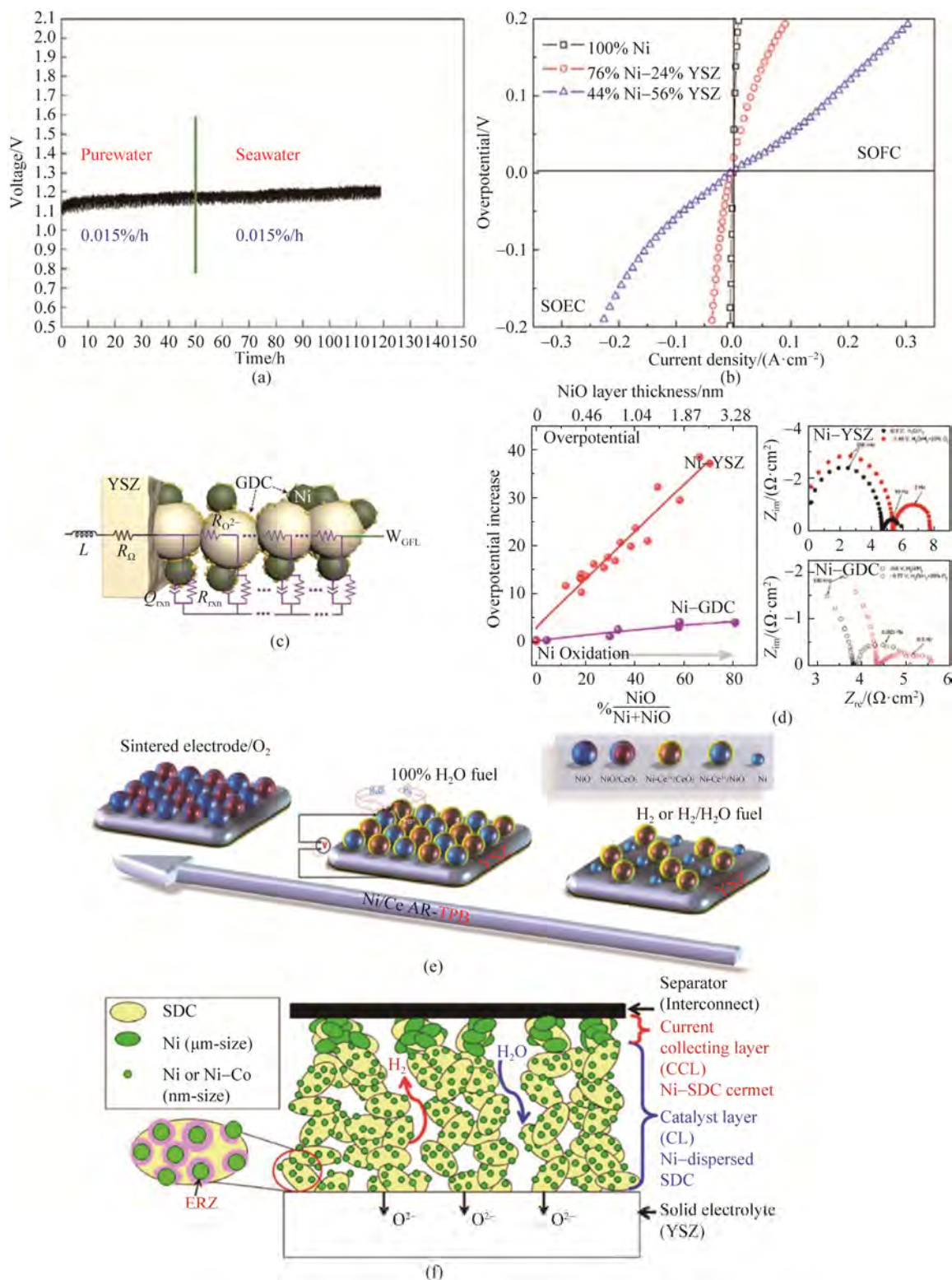


图 1 Ni 基金属陶瓷燃料电极

Fig. 1 Ni-based ceramic fuel electrode

1.2 ABO₃ 钙钛矿

在 SOEC 工作条件下, 特别是在水蒸气中, 传统 Ni 基金属陶瓷面临着易氧化、稳定性差等问题。因此在电解过程中, 通常需要通入大量的 H₂, 从而避免 Ni 的氧化, 然而 H₂ 的引入需要额外增加 1 个复杂且成本较高的再补给系统^[40]。不同于传统 Ni 基陶瓷, 钙钛矿材料具有更快的氧传导动力学以及更好的稳定性^[41–43]。钙钛矿材料的结构通式为 ABO₃, A 表示离子半径较大的 3 价稀土阳离子(La、Pr 等), B 通常为离子半径较小的 3 价过渡金属阳离子(Cr、Ni、Fe、Co、Cu、Mn 等)。在氧化气氛下, 钙钛矿材料呈现 P 型半导体性质, 在低氧分压的条件下, 仍能够保持结构稳定^[44–46]。近年研究较多的 ABO₃ 型燃料电极材料主要包括 La 基钙钛矿(La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃、La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃、La_{0.65}Sr_{0.3}Cr_{0.85}Ni_{0.15}O₃ 等)、Pr 基钙钛矿 2 大类(Pr_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.3}O_{3-δ}、Pr_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.93}Co_{0.07}O_{3-δ}、PrBaMn₂O_{5+δ} 等)。

Hosoi 等^[29]对 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ 燃料电极//La_{0.9}SrGa_{0.8}Mg_{0.2}O₃ 电解质//Ba_{0.6}La_{0.4}CoO₃ 氧电极系统的稳定性进行了研究。结果表明, 在 800 °C、1.4 A/cm²、20%H₂O/20%H₂/60%Ar 条件下进行 40 次 SOEC–SOFC 循环后, 该体系仍表现出较高的稳定性, 燃料电极和电解质界面处并未检测到明显的退化或分层, 循环测试前后的微观结构如图 2a~图 2d 所示。

对于低 H₂ 比例的水蒸气(低 H₂ 流量/无 H₂), La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃ (LSCM)则表现出优异性能^[47]。Qi 等^[30]通过在 LSCM 电极上进行纳米 NiO 网络的构建, 进一步提高了 LSCM 的水蒸气电解性能, 在 800 °C、1.6 V、5%H₂O/5%H₂/90%Ar 的条件下, 电流密度从 22.28 mA/cm² 显著提升至 95.29 mA/cm²。

Duenas 等^[18]研究表明, La_{0.65}Sr_{0.3}Cr_{0.85}Ni_{0.15}O₃ (L65SCrN)电极在电解过程中, 表面会发生 Ni 纳米颗粒的析出, 从而有效提高其催化性能, 如图 2e、2f 所示。在 860 °C、0.67 A/cm²、80%H₂O/20%H₂ 下运行 1 000 h 后, 电压衰减率为 4.8×10⁻⁵ V/h, 欧姆阻抗增幅仅为 9.6%。Kamlungsua 等^[31]通过溶液燃烧合成法进行了 Ba_{0.2}Sr_{1.8}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} (BSFM)的制备, 结果发现其在 SOEC 运行模式下的性能优于 SOFC, 当水蒸气体积百分比为 20%时, 具有最优电解性能。此外, Zhang 等^[34]选择 Pr_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.3}O_{3-δ} (PSTF, 0.25 S·cm⁻¹, 800 °C)作为燃料电极, 由此组装的 PSTF/SDC/YSZ/LSM–YSZ 电解池

在 800 °C、1.46 V、60%H₂O/H₂/Ar 下的电流密度和极化电阻分别为 302.2 mA/cm² 和 0.25 Ω·cm²。当电流密度为 200 mA/cm² 时, 电压衰减率为 0.1%/h^[33]。Kamecki 等^[32]将 PSTF 中的 Fe 替换为 Co, 进行了 Pr_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.93}Co_{0.07}O_{3-δ} (PSTC)的制备, 该电极在 800 °C 的电导率为 23.7 S·cm⁻¹, 且热膨胀系数(TEC)与 YSZ 电解质非常接近。Jun 等^[35]选用 PrBaMn₂O_{5+δ} (PBM)作为燃料电极, 在 800 °C、1.3 V、10% H₂O/90%H₂ 的运行条件下, 实现了高达 1.31 A/cm² 的电流密度。

2 固态电解质

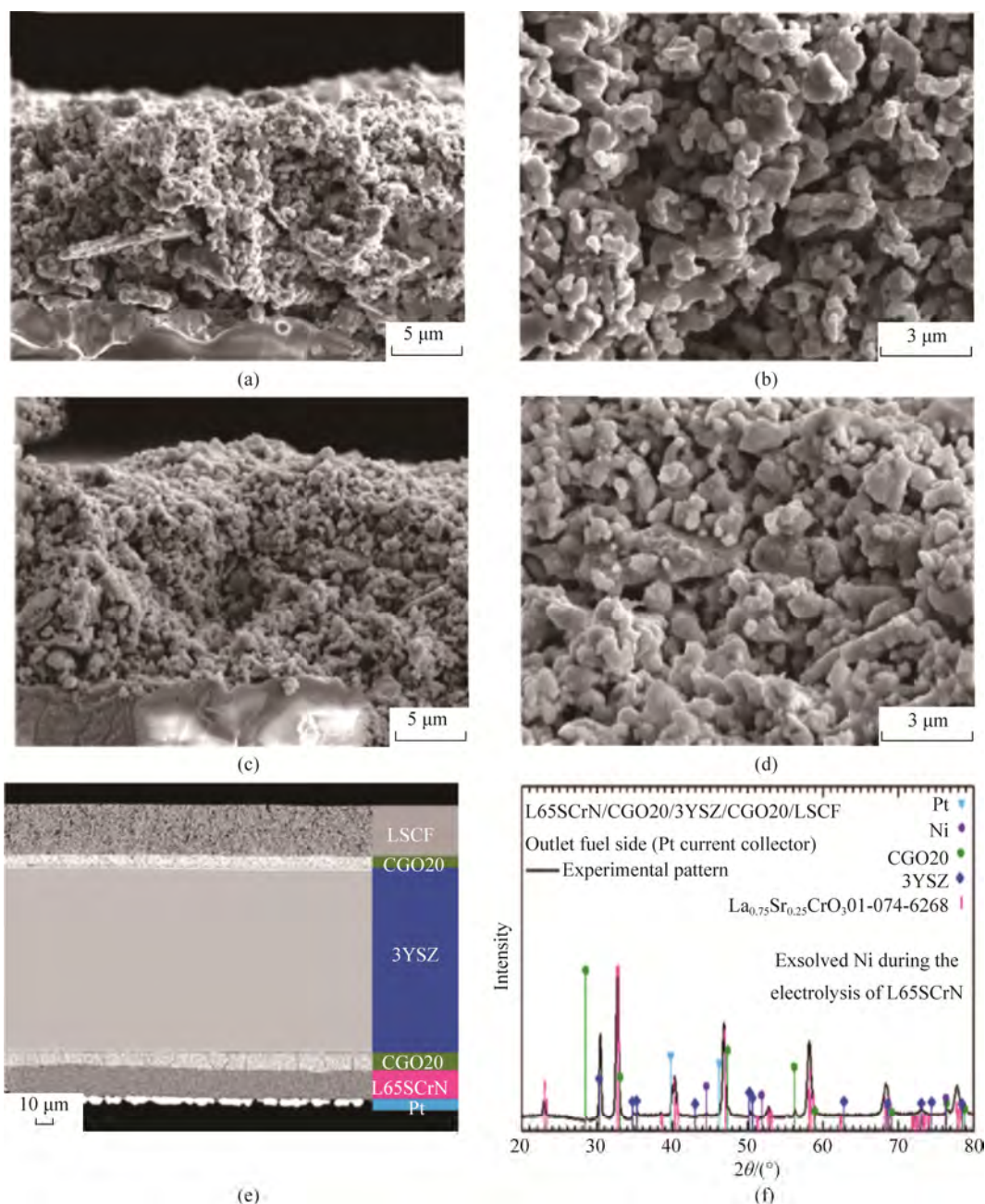
固态电解质是电解池的核心部件, 是在电解过程中进行离子运输的场所, 不仅要求能够制备成高强度致密薄膜以隔绝两侧电极的还原/氧化气氛, 还必须具备良好的结构稳定性、较高的离子电导率和很低的电子电导率^[48]。根据电解质中 O²⁻和 H⁺的传导机制不同, 可将 SOEC 分为氧离子运输固体氧化物电解池(O-SOEC)和质子运输固体氧化物电解池(H-SOEC)^[49], 传统 SOEC 主要指 O-SOEC。近年来, 研究较为广泛的氧离子传导的固态电解质主要包括 ZrO₂ 基电解质和 LaGaO₃ 基电解质; 而质子导体电解质主要为 BaZrO₃ 基电解质, 典型固体电解质材料及其性能如表 2 所示。

2.1 ZrO₂ 基电解质

纯的 ZrO₂ 在不同温度下会发生单斜–四方–立方相结构的转变, 通过适量掺杂 Y₂O₃、CaO、MgO、Sc₂O₃ 等, 可以在低温下获得稳定立方相结构; 同时, 随着适量掺杂剂的引入, 电解质中的氧离子空位数大幅提升, 其氧离子电导率也随之大幅提升。迄今为止, 具有萤石结构的稳定氧化锆, 尤其是 8 mol% Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂ (YSZ), 是目前公认最稳定的电解质材料, 与现有的燃料电极及氧电极材料均具有较好的化学与物理相容性。研究表明, YSZ 烧结块体在 1 000 °C 时电导率约为 0.16 S·cm⁻¹, 然而随着使用温度的降低, 其电导率也迅速降低, 在 800 °C 时电导率仅为 0.03 S·cm⁻¹^[57], 因此 YSZ 电解质比较适合在 800 °C 以上的高温环境中使用^[58]。Vibhu 等^[27]基于 3Mo–3Au–Ni–GDC/8YSZ/GDC/LSCF 结构, 针对 YSZ 在长期运行过程中与各功能层的化学相容性进行了研究。在 1 700 h 长时运行后, 在 YSZ/GDC 界面处检测到 Sr 偏析以及钴氧化物颗粒的形成, 且 LSCF 氧电极与 YSZ 电解质界面发现有孔隙生成。对于 ZrO₂ 体系, 除 Y³⁺掺杂外, 还可以采用 Dy³⁺、

Gd^{3+} 、 Sc^{3+} 及 Eu^{3+} 等离子进行掺杂, 在所有离子中, Sc^{3+} 与 Zr^{4+} 半径最为接近, 因此掺杂 Sc^{3+} 时电导率最高。采用 11% (摩尔百分数) Sc_2O_3 掺杂的 ZrO_2

(ScSZ) 在 1 000 °C 时的电导率约为 $0.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 在 780 °C 时的电导率为 $0.14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与 8 YSZ 在 1 000 °C 时的相当^[57, 63]。



(a) SEM of LSF electrode cross section before SOEC and SOFC cycling operations^[29]; (b) SEM of LSF electrode surface before SOEC and SOFC cycling operations^[29]; (c) SEM of LSF electrode cross section after SOEC and SOFC cycling operations^[29]; (d) SEM of LSF electrode surface after SOEC and SOFC cycling operations^[29]; (e) SEM of Pt/L65SCrN/CGO/3YSZ cross section after electrolysis at 860 °C for 1 000 h^[18]; (f) XRD of Pt/L65SCrN/CGO/3YSZ after electrolysis for 1 000 h at 860 °C^[18].

图 2 ABO_3 钙钛矿结构电极
Fig. 2 ABO_3 perovskite structure fuel electrode

此外, 与 YSZ 体系相比, ScSZ 同样具有良好的力学性能和适合的热膨胀系数, 因此成为中高温领域最有潜力的 ZrO_2 基电解质。Berbadet 等^[52]采用商用 $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YbScSZ})$ 电解

质, 制备的 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (20 μm)/YbScSZ (280 μm)/ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (20 μm) 电解池在 900 °C、1.3 V、90% H_2O /10%Ar 的条件下的电流密度可达 $1.4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。

表 2 典型 SOEC 固态电解质材料及其性能
Table 2 Typical SOEC solid electrolyte materials and their properties

Material	Operating atmosphere/%	Temperature/°C	Voltage/V	Current density/(mA·cm ⁻²)	Reference
YSZ	Pure water/Simulated seawater	800		800	[16]
YSZ	$p_{\text{H}_2\text{O}}=4.053\times 10^{-4}$ Pa (H ₂)	800	0.07	500	[26]
YSZ	80%H ₂ O/20%H ₂	750		1 000	[17]
CGO20/3YSZ/CGO20	80%H ₂ O/20%H ₂	800	1.29	480	[18]
YSZ	63%H ₂ O/7%H ₂ /30%N ₂	900	1.30	780	[27]
YSZ	60%H ₂ O/40%Ar	800	1.46	302	[33]
YSZ	$p_{\text{H}_2\text{O}}=4.053\times 10^{-4}$ Pa (H ₂)	800	1.21	500	[28]
YSZ	50%H ₂ O	800	1.20	980	[50]
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	20%H ₂ O/80%Ar	800	1.40	920	[29]
		900		1 420	
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	20%H ₂ O/80%Ar	800	1.40	920	[51]
		700		360	
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.87} Mg _{0.13} O ₃	3H ₂ O–H ₂	800	1.30	510	[52]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O ₃	3H ₂ O–H ₂	800	1.50	394	[53]
LSGM	10%H ₂ O/90%H ₂	800	1.30	1 310	[35]
BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ} /(Li,Na) ₂ CO ₃	12%H ₂ O/88%Ar	600	1.80	330	[54]
BaCe _{0.5} Zr _{0.2} Y _{0.1} Yb _{0.1} Gd _{0.1} O _{3-δ}	20%H ₂ O/80%Ar	600	1.60	24 050	[36]
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}				50	
BaZr _{0.7} Pr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	3%H ₂ O	600	1.30	237	[55]
BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Dy _{0.2} O _{3-δ}	$p_{\text{H}_2\text{O}}=3.039\times 10^{-4}$ Pa	750	1.60	1 210	[56]
(ZrO ₂) _{0.9} (Yb ₂ O ₃) _{0.06} (Sc ₂ O ₃) _{0.04}	90%H ₂ O/10%Ar	900	1.30	1 400	[52]

2.2 LaGaO₃ 基电解质

除了上述掺杂 ZrO₂ 这类萤石结构的电解质, 以 LaGaO₃ 为代表的立方晶型钙钛矿结构氧化物也是广泛应用的 SOEC 电解质。Ishihara 等^[60]分别对 La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃、La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}In_yO₃、La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Al_yO₃ 等一系列掺杂 LaGaO₃ 基氧化物的导电性能进行了研究。结果表明, La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃ 氧化物的导电性能最好, 且当 La 的比例增加, Sr 的比例减小时, LSGM 电解质的性能更优。经过系统研究后发现, La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) 具有最优良的结构稳定性及性能, 在氧化、还原气氛下(氧分压为 1×10^{-15} Pa)几乎不产生电子导电, 在 800 °C 时的离子电导率就能达到 8% (摩尔百分数) YSZ 在 1 000 °C 时所具有的电导率^[60–62], 因此更适合在中低温 (600~800 °C) 环境下使用。Kim 等^[53]通过压片–烧结成型技术制备了厚约 250 μm 的 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ 电解质, 由此组装的 PDBMO10/LSGM/PDBMO10 电解池在 800 °C、1.5 V、3%H₂O/97% H₂ 时的电流密度为 0.394 A/cm²。Zhou 等^[64]对 Mg 元素掺杂比例进行了调整, 选择 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O₃ 作为电解质进行了 (PrBa)_{0.95}(Fe_{0.9}Mo_{0.1})₂

O_{5+δ}/LSGM/(PrBa)_{0.95}(Fe_{0.9}Mo_{0.1})₂O_{5+δ} 电解池的制备, 在 800 °C、1.5 V、3%H₂O/97%H₂ 时的电流密度增加至 0.51 A/cm²。然而当降低 Sr 元素掺杂比例时, 电流密度得到了显著提升, Hosoi 等^[29]基于 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ 电解质制备的 LSF/LSGM/BLC 电解池在 800 °C、1.4 V、20%H₂O/80%Ar 条件下其电流密度显著提升至 0.92 A/cm², 与 Ishihara 等^[51]报道结果一致。

2.3 质子导体电解质

相较于传统 O-SOEC, H-SOEC 的运行温度进一步降低^[49], 质子导体电解质材料 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY) 等更适宜应用于这种低温条件。Rajendran 等^[36]通过溶胶凝胶法制备了厚约 20 μm 的 BaCe_{0.5}Zr_{0.2}Y_{0.1}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb-Gd10) 电解质, 在 600 °C 时的电导率为 1.1×10^{-2} S·cm⁻¹。采用该电解质制备的 SOEC 在 600 °C、1.6 V、20%H₂O/80%Ar 条件下的电流密度可达 2.405 A/cm², ASR 值为 0.15 Ω·cm², 该系统在 200 h 稳定性测试过程中的电流密度变化趋势如图 3 所示。Pu 等^[54]对 BaZr_{0.3}Ce_{0.5}Y_{0.2}O_{3-δ} 和 (Li, Na)₂CO₃ 复合电解质进行了研究, 发现当进行 CO₂ 和 H₂O 共电解时,

该质子导体电解质中 H^+ 的运输有助于 CO_2 的还原, 以及燃料电极上 H_2 和 CH_4 的产生。Lei 等^[55]采用燃烧法得到粉末后, 通过压片烧结制备了厚约 20 μm 的 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质, 并采用 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ — $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 作为燃料电极, $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ — $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 为氧电极, 由此组装的 SOEC 在 600 $^{\circ}C$ 、1.3 V、3% H_2O 运行条件下的电流密度为 50 mA/cm^2 。在进行 Pr 掺杂后, $BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质可进一步将电流密度提高至 237 mA/cm^2 , 稳定性测试后 $BaZr_{0.7}Pr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 电解质的界面结构如图 4 所示。然而, 由于 Ba 基电解质烧结温度通常高达 1600 $^{\circ}C$, 且高温下易发生 Ba 的挥发, 因此并不适宜大规模的使用。

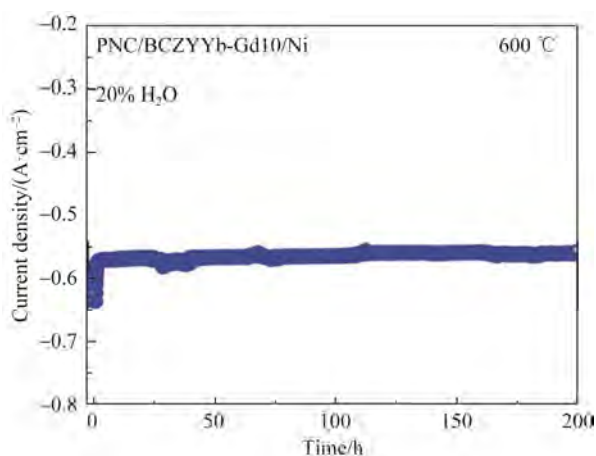


图 3 全电池(PNC/BCZYb-Gd10/Ni)在 600 $^{\circ}C$ 、20% H_2O 蒸汽下测试 200 h 时的长期稳定性^[36]

Fig. 3 Long-term stability of the full cell (PNC/BCZYb-Gd10/Ni) at 600 $^{\circ}C$ and 20% moisture for 200 h^[36]

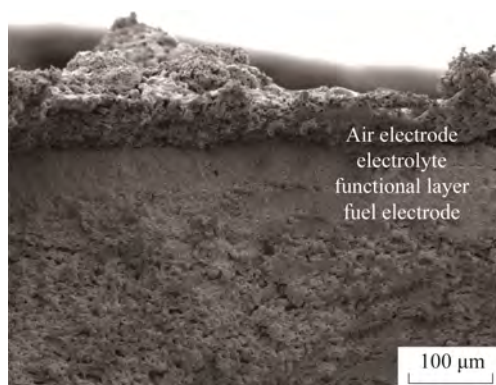


图 4 BZPY 电解质测试后 SEM 截面微观结构^[55]

Fig.4 Cross-sectional SEM micrograph of the BZPY cell after testing^[55]

3 氧电极

氧电极是将 O^{2-} 转化为 O_2 的场所, 应具备以下

特点: 1) 较强的抗氧化稳定性; 2) 高的电子电导率; 3) 高的吸氧催化活性; 4) 足够的孔隙率以便于氧化气体的扩散; 5) 与电解质具有较好的化学相容性及匹配的热膨胀系数(TEC)^[65-66]。SOEC 氧电极材料以 ABO_3 钙钛矿结构为主, 目前研究较多的包括 LSM 单相电子导体($La_{1-x}Sr_xMnO_3$)、LSCF 混合离子-电子导体($La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$) 和 $Ln_2NiO_{3-\delta}$ ($Ln=La, Pr, Nd$)氧化物等。表 3 是目前研究较多的几种典型氧电极材料及其性能。

3.1 LSM 单相电子导体

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)具有高的电子电导率(大于 100 $S \cdot cm^{-1}$), 且催化活性好, 是迄今为止研究最为广泛且最有可能实现商业化的高温 SOEC 氧电极材料, 近年来基于 LSM 的复合材料也得到了广泛应用。然而有研究指出, 在电解池长期运行过程中, LSM 电极会与固态电解质发生分层, 且在界面处伴有裂纹的产生^[83-84]。为了改善 LSM 氧电极的长期稳定性, 国内外针对复合电极材料进一步展开了深入探索。Men 等^[67]对 LSM/ $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ —CuO、LSM/SDC、LSM 3 种氧电极进行了对比研究。结果表明, LSM/ $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ —CuO 复合电极具有最优性能, 由此制备的 SOEC 在 800 $^{\circ}C$ 、1.5 V、40%相对湿度的条件下, 电流密度为 0.36 A/cm^2 , 极化阻抗为 0.89 $\Omega \cdot cm^2$, 采用这 3 种不同氧电极制备系统在 SOEC 和 SOFC 模式下电压随电流密度的变化曲线见图 5a 所示。Liu 等^[68]分别采用共合成法和机械混合法进行了 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}/Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-\delta}$ (LSM/ESB) 复合电极的制备。相比于机械混合法制备的 LSM/ESB (0.075 $\Omega \cdot cm^2$), 基于协同合成法制备的 LSM/ESB 氧电极具有更低的极化电阻(0.029 $\Omega \cdot cm^2$)。这主要是由于后者 LSM 与 ESB 之间具有更好的结合, 使得有效活性反应区域扩大, 三相界面长度 (TPB)增加, 从而有效降低了极化阻抗。

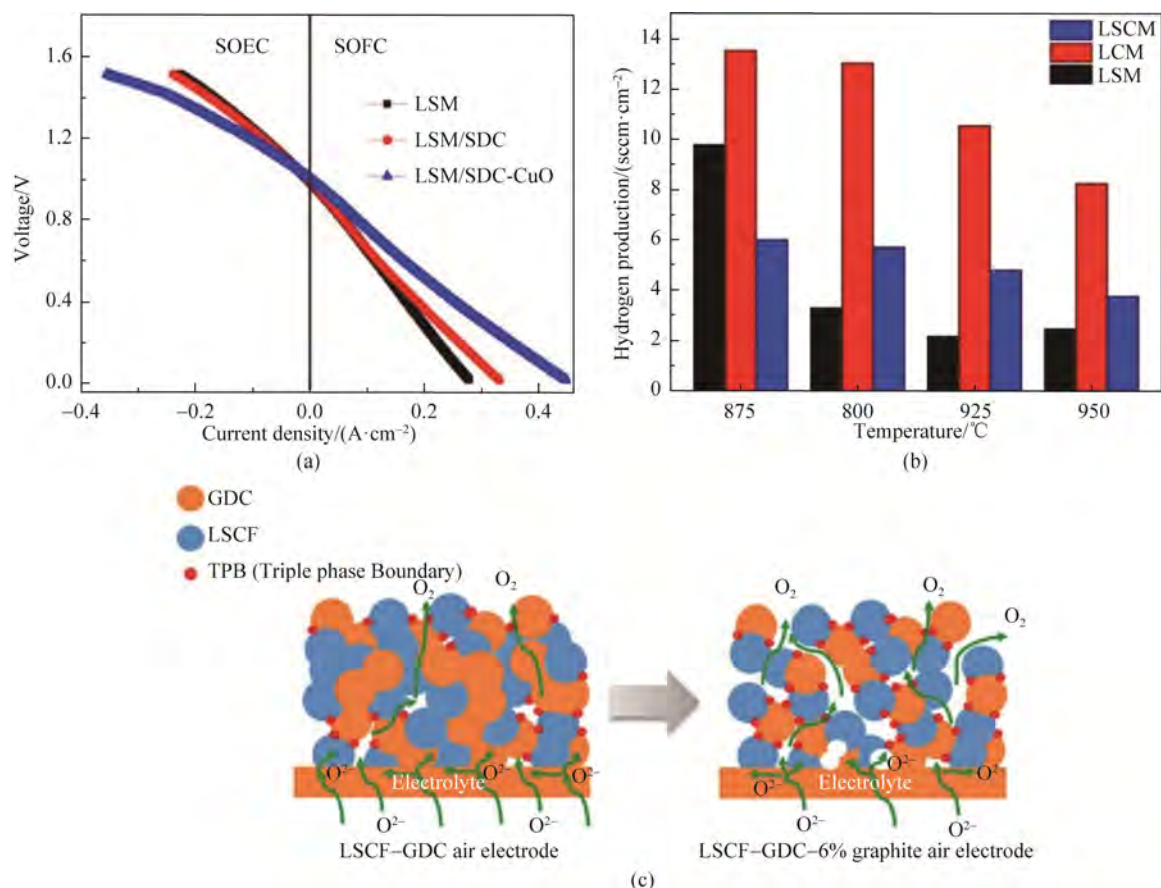
Mahata 等^[82]针对 LSM 提出了不同观点, 认为 LSM 在电解过程中会与 YSZ 反应形成不导电的锆酸镧相, 提出采用 Ca 对 Sr 进行部分或完全替代。结果表明, 当 Sr 被部分替代时(即 LSCM), 电极电导率随 Ca 摩尔分数的增加而降低; 当 Sr 被完全替代时(即 LCM), 电导率则随 Ca 摩尔分数的增加而提高。此外, LCM 的产氢效果更好, 且与 LSM 具有相近的 TEC 值 $[(11 \sim 12) \times 10^{-6} K^{-1}]$, LSCM、LCM、LSM 氧电极 SOEC 在不同温度下产氢情况如图 5b。Fan 等^[68]采用 Fe 对 LSM 中的 Mn 进行了替换, 由此制备的 NiO —YSZ/YSZ/ $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ —YSZ 电解

池在不同温度(700、750、800 °C)、1.3 V、50% $\text{H}_2\text{O}/$ 25% $\text{H}_2/25\%\text{Ar}$ 条件下的电流密度分别为 0.45、0.56、

0.66 A/cm^2 。长期稳定性测试结果显示,其欧姆电阻保持稳定,未检测到明显增加。

表 3 典型 SOEC 氧电极材料及其性能
Table 3 Typical SOEC oxygen electrode materials and their properties

Material	Operating atmosphere/%	Temperature/°C	Voltage/V	Current density/ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Others	Reference
LSM				230		
LSM/SDC	Relative humidity: 40%	800	1.5	240		[67]
LSM/ $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ -CuO				360		
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{Er}_{0.4}\text{Bi}_{1.6}\text{O}_{3-\delta}$	Relative humidity:30%	750	1.5	1 430		[68]
$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$	60% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{Ar}$	800	1.46	302	0.25 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	[33]
		700		450		
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ -YSZ	50% $\text{H}_2\text{O}/25\%\text{H}_2/25\%\text{Ar}$	750	1.3	560		[69]
		800		660		
LSCF	63% $\text{H}_2\text{O}/7\%\text{H}_2/30\%\text{N}_2$	900	1.3	780	3.3 $\times 10^{-5}$ V/h (1 700 h,0.3 A/cm^2)	[27]
			1.05	500		
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	50% $\text{H}_2\text{O}/50\%\text{H}_2$	750	1.12	1 000		[70]
			1.26	1 500		
LSCF/CGO	80% $\text{H}_2\text{O}/20\%\text{H}_2$	750		1 000	1.0 $\times 10^{-5}$ V/h (300 h)	[17]
LSCF/CGO	80% $\text{H}_2\text{O}/20\%\text{H}_2$	800	1.29	480		[18]
LSCF-SDC	$p_{\text{H}_2\text{O}}=4.053\times 10^{-4}$ Pa (H_2)	800	1.21	500		[28]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	Pure water/ Simulated seawater	800		800		[16]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - (CeO_2) $_{0.8}$ ($\text{SmO}_{1.5}$) $_{0.2}$ /SDC	$p_{\text{H}_2\text{O}}=4.053\times 10^{-4}$ Pa (H_2)	800	0.07	500		[26]
$\text{Pd-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	50% $\text{H}_2\text{O}/50\%\text{H}_2$	800	1.5	1 670	2.2 $\times 10^{-4}$ /h	[71]
LSCF/GDC	80% $\text{H}_2\text{O}/20\%\text{H}_2$	800	1.8		1.92 $\times 10^{-4}$ V/h (0.016%/h)	[72]
LSCF/GDC-6% C				2 000	8.2 $\times 10^{-5}$ V/h (0.0071%/h)	[72]
$\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{CoO}_3$	20% $\text{H}_2\text{O}/80\%\text{Ar}$	800	1.4	920		[29]
$\text{BaZr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	50% $\text{H}_2\text{O}/50\%\text{H}_2$	800	1.3	1 430		[73]
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/$ $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$						[74]
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	10% $\text{H}_2\text{O}/90\%\text{H}_2$	800	1.3	1 310		[35]
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/$ $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$	90% $\text{H}_2\text{O}/10\%\text{H}_2$	800	1.3	400	1.1 $\times 10^{-2}$ V/h	[75]
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$	20% $\text{H}_2\text{O}/80\%\text{N}_2$	800	2	1 560		[76]
$\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$	60% $\text{H}_2\text{O}/40\%\text{H}_2$	800	1.3	277.14	H_2 production rate: 115.84 $\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	[77]
$\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	20% $\text{H}_2\text{O}/80\%\text{Ar}$	600	1.6	2 405		[36]
$\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$	70% $\text{H}_2\text{O}/30\%\text{H}_2$	800	1.3	723		[78]
10%Dy- $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$	3% $\text{H}_2\text{O}/97\%\text{H}_2$	850	1.5	0.554		[53]
(PrBa) $_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$	3% $\text{H}_2\text{O}/97\%\text{H}_2$	800	1.3	510		[64]
LSCF		800		675		
LSM-YSZ	50% $\text{H}_2\text{O}/50\%\text{H}_2$	820	1.2	480		[50]
PNO-CGO/PNO		800		980		
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$					R_p : 0.03 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$					R_p : 0.14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	[79]
$\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$					R_p : 0.09 $\Omega\cdot\text{cm}^2$	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	21% $\text{H}_2\text{O}/79\%\text{N}_2$	750	0.107	500		[80]
Ag-GDC(4:6)	100% H_2O	800	1.3	720		[81]
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$	90% $\text{H}_2\text{O}/10\%\text{Ar}$	900	1.3	1.4		[52]
$\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}=3.039$ Pa	750	1.6	1 210		[56]
Ca-LaMnO ₃					TEC: 11~12 $\times 10^{-6}$ K^{-1}	[82]



(a) Current density-voltage characteristic curves of the cells with different oxygen electrodes (LSM, LSM/SDC and LSM/SDC-CuO) at 800 °C^[67]; (b) Hydrogen production of LSM, LCM and LSCM anodes after being tested in a SOEC set up^[82]; (c) Schematic representation of oxygen diffusion paths through the porosity optimized LSCF/GDC-Graphite 6% cell and simple LSCF/GDC cell^[72]

图 5 LSCF 混合离子-电子导体类氧电极

Fig. 5 LSCF mixed ion-electron conductor oxygen electrode

Ai 等^[70]基于 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 氧电极与 YSZ 电解质进行了 SOEC 的组装,发现 LSCF 氧电极与 YSZ 电解质具有良好的相容性,对于 LSCF 氧电极来说,Sr 的偏析是不可避免的。然而在阳极极化的条件下,在 LSCF 和 YSZ 电解质之间形成一层不连续的、断续分布的富 Sr 层,这表明阳极极化实际上延缓了 Sr 的偏析,从而减轻了在电极/电解质界面 SrO 偏析产生的不利影响。因此该 SOEC 电解池在 750 °C、1.0 A/cm²、50% H_2O /50% H_2 时的所需的电压为 1.12 V。Vibhu 等^[27]制备的 3Mo-3Au-Ni-GDC/8YSZ/GDC/LSCF 电解池在 900 °C、0.3 A/cm²、63% H_2O /7% H_2 /30% N_2 条件下长时运行 1700 h 后,电压衰减率仅为 3.3×10^{-2} mV/h,表现出良好的稳定性。Bausá 等^[85]将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF)、 La_2NiO_4 (LNO)、 $\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_4$ (LSC)、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM)及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF)与典型质子导体电解质材料 $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY27)混合后

进行了复合氧电极的制备。结果表明,LSM 和 LSCF 均与 BCZY27 具有较好的相容性,当 LSCF/BCZY27 复合氧电极在体积为 50:50 时具有最佳性能。

为了进一步提高氧电极性能,Yang 等^[71]提出对 LSCF 进行 Pd 的掺杂,由此制备的 Ni-YSZ/YSZ/GDC/Pd-LSCF 电解池在 800 °C、1.5 V、50% H_2O /50% H_2 条件下的电流密度为 1.67 A/cm²,衰减率为 2.2%/100 h,此外 Pd 掺杂后的极化明显降低。Yang 等^[74]将 LSCF 中的 La 替换为 Ba,进行了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} 复合电极的制备,随着水蒸气成分从 0 增加到 20%,该电极的活化能从 0.35 eV 降低至 0.26 eV,当在电极上施加极化后,无论是在干燥还是含水条件下,ASR 均有明显的下降,干燥条件下下降的更明显,为 10% 水蒸气 ASR 值下降值的 7 倍,因此该电极在中等极化和低 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 条件下是一种有的氧电极。

此外,Lim 等^[59]采用 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ /

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 复合氧电极组装的 Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC 电解池在 800 °C、800 mA/cm² 的电流密度下分别进行了模拟海水及纯水电解实验。结果表明, 复合氧电极在 2 种条件下的电压衰减率均为 0.015%/h, 极化电阻及面比电阻差异均在 10% 以内, 由此说明海盐的存在对该电解池性能并未产生显著影响。Kim 等^[72]在不影响气体通道和三相边界长度的前提下, 采用微米石墨粉对 LSCF 氧电极进行了结构修饰, 如图 5c。微米石墨粉的引入具有以下作用: 1) 通过孔隙率的优化, 实现了电极催化性能的提高; 2) 减缓了 Sr 向 GDC 阻挡层和电解质层的扩散, 从而抑制电极与电解质的界面分层现象。测试结果表明, 与未添加石墨粉的电极相比, 进行 6% 石墨添加的 LSCF/GDC 氧电极电化学性能提升了约 30%。

另有研究指出, 加压处理可以优化电极动力学, 从而提高产氢速率。Riedel 等^[86]基于电解质支撑的 LSCF/3YSZ/GDC/Ni-GDC 结构, 组装了由 10 个单元组成的 SOEC 电堆, 该电堆在 800 °C、 1.4×10^5 Pa 条件下, 水蒸气转换率为 70%、电流密度为 0.5 A/cm² 条件下, 电解 1 000 h 后, 电压衰减率为 0.000 56%/h。

除上述材料外, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 也可作为氧电极材料。研究发现, 与 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($k_{\text{chen}}=1 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{\text{chen}}=8 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; 700 °C, $p_{\text{O}_2}=1\,000 \text{ Pa}$) 相比, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 具有更优的氧交换动力学, 在 700 °C、 $p_{\text{O}_2}=1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时的化学表面交换系数(k_{chen})为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 氧扩散系数(D_{chen})为 $6 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 电导率高达 $112 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[87]。

3.2 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{3-\delta}$ 氧化物

除了上述材料, 具有特殊晶体结构的 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln=La、Pr、Nd) 氧化物也具有 MIEC 特性, 被作为氧电极广泛研究。在 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LnNO) 晶体中, LnNiO_3 钙钛矿层和 LnO 盐层沿 C 轴交替叠加; 为了保持结构的稳定性, 在 LnO 盐层中插入非化学计量比的氧, 同时在 Ni 离子周围产生了局域空穴。在高温下, 高的氧离子迁移率形成较高的离子导电性, 而空穴则有助于电子的传导^[88]。

研究表明, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) 具有比 LSM 和 LSCF 更好的氧表面交换性能, 3 者的氧表面交换系数分别为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (800 °C)、 $9 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (1 000 °C)、 $8 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (800 °C)^[80]。然而在 750 °C、电流密度为 500 mA/cm² 的条件下进行短期氧化后, LNO 电极的性能有所下降, 这主要是由于阳极极化导致 LNO 分解生成 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, LNO 氧

电极氧化不同时间后的 XRD 谱如图 6a 所示。

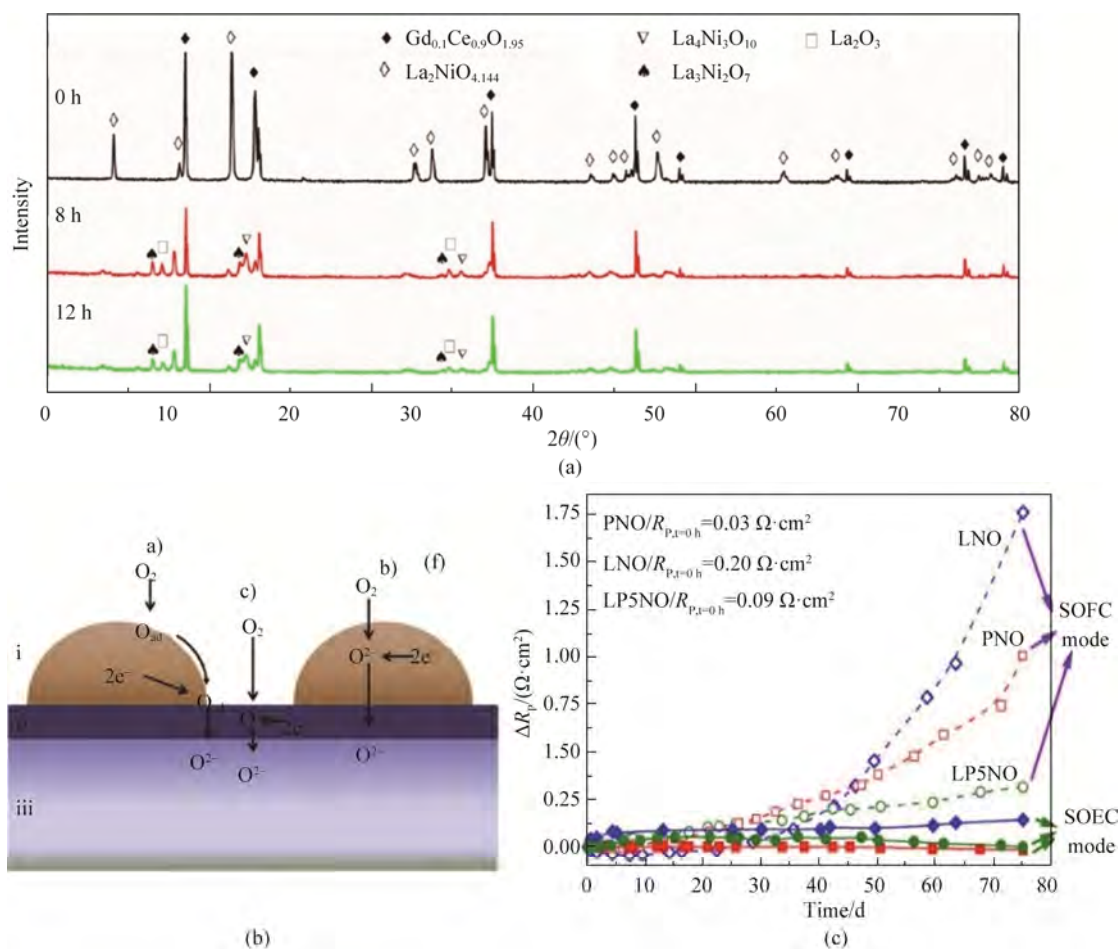
Zapata 等^[50]研究发现, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO) 与传统 LSM-YSZ、LSCF 氧电极相比性能更优, 采用 PNO 氧电极制备的微管 SOEC 在 800 °C、1.2 V、50% $\text{H}_2\text{O}/50\% \text{H}_2$ 条件下的电流密度为 980 mA/cm², 远高于 LSM-YSZ (480 mA/cm², 820 °C) 和 LSCF (675 mA/cm², 800 °C) 电极。Ramasamy 等^[89]在 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极和 YSZ 电解质之间引入了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\sigma}+2\%$ (摩尔分数) Co 或 $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\sigma}+2\%$ (摩尔分数) Co 中间层/缓冲层, 使得半电池的极化电阻得到有效改善, 这主要是由于缓冲层具有较高混合电导率, 能够为电化学反应提供额外路径, 氧还原及掺入反应示意图如图 6b 所示, 其中 i、ii、iii 分别代表电极、混合导电层和电解质; a)、b)、c) 分别为电极电位表面路径、大部分路径和加入缓冲层后的平行路径。

此外, Pr、Ba 等元素掺杂也可使 LNO 电极性能得到进一步提高。Vibhu 等^[79]对比研究 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO)、 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO) 及 $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ (LP5NO) 3 种电极材料的极化性能。结果表明, 在 700 °C 运行 1 800 h 后, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 的极化电阻增加了 $0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 、 $\text{La}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ 则分别维持在 $0.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.09 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 由此说明 PNO 电极性能更优, 3 种氧电极在相同条件下 ΔR_p 随时间的变化曲线如图 6c 所示。随后, Li 等^[78]进一步对 PNO 电极进行了 Ba 元素掺杂, 当掺杂比例系数 $x=0.2$ ($\text{Pr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiO}_{4+\delta}$) 时, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ 具有较高氧空位浓度及催化活性, 由此制备的 NiO-YSZ/YSZ/GDC/ $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{NiO}_{4+\delta}$ 电解池在 800 °C、70% $\text{H}_2\text{O}/30\% \text{H}_2$ 、1.3 V 时的电流密度为 723 mA/cm², 极化电阻为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与未掺杂的 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 电极相比降低了 66%。Danilov 等^[56]基于 Ba 掺杂的 $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ 氧电极进行了 SOEC 制备。结果表明, 电解池在 750 °C、1.6 V、 $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.039 \times 10^3 \text{ Pa}$ 时的电流密度达到 1.21 A/cm^2 ; 当 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 由 3.039×10^3 增加到 $5.066 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时, 电流密度随之提高到 1.4 A/cm^2 , 极化电阻保持为 $0.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

除了上述几种氧电极外, 还存在一些不常被研究或昂贵的氧电极。Tong 等^[90]以 Gd 掺杂 CeO_2 (CGO) 作为骨架, 分别进行纳米 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) 和 Gd/Pr 掺杂 CeO_2 (CGPO) 涂层的沉积, 由此形成的纳米 LSC-CGPO-CGO 复合电极在 750 °C、1 A/cm²、90% $\text{H}_2\text{O}/10\% \text{H}_2$ 下运行 900 h 后, 电解池的 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 转换率保持在 56%, 复合氧电极仍表现出很高的活性和结构稳定性。Zhao 等^[73]针对

Ni-YSZ/YSZ/GDC/BaZr_{0.2}Co_{0.8}O_{3-δ} 杂化物电解池进行了研究, 结果表明该结构具有良好的循环稳定性。在 800 °C、1.3 V、50%H₂O/50%H₂ 时, 电流密度为 1.43 A/cm², 且在 SOEC/SOFC 模式下进行 100 次循环测试后, 电池性能仍未发生衰减。Yang 等^[75]采用原位合成法在 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} 骨架上进行了纳米 Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} 颗粒包覆, 由此制备的复合电极具有较高的催化活性及较大的 TPB 长度, 在 800 °C

时的极化电阻为 0.17 Ω·cm², 热膨胀系数为 13.62×10⁻⁶ K⁻¹ (200~800 °C)。此外, Tan 等^[81]采用 Ag-GDC 作为对称电极进行了研究, 结果表明, 当 Ag-GDC (Ag:GDC=4:6) 作为氧电极时, 其析氧反应效率比 LSCF-GDC 氧电极更高; 而当 Ag-GDC 作为燃料电极时, 其析氢反应效率又比 Ni-YSZ 燃料电极更优。但 Ag 的价格较贵, 使得制造成本增加, 因此在一定程度上限制了其应用。



(a) LNO electrode XRD spectra after different times at constant 500 mA/cm²^[80]; (b) Schematic of the oxygen reduction and incorporation reaction via potential electrode surface path (a), bulk path (b) and additional buffer layer parallel path (c). (i) Electrode (ii) mixed conducting layer (iii) electrolyte^[89]; (c) Additional polarization resistance ΔR_p for PNO, LNO and LP5NO vs. time during ageing at 700 °C, *i*_{dc}=300 mA·cm⁻², in SOFC or SOEC mode^[79]

图 6 Ln₂NiO_{4+δ} (Ln=La, Pr, Nd) 氧电极
Fig. 6 Ln₂NiO_{4+δ} (Ln=La, Pr, Nd) oxygen electrode

4 结论与展望

SOEC 关键部件主要包括燃料电极、固态电解质及氧电极 3 部分, 上述核心部件的主要材料均为氧化物陶瓷, 具有优异的机械稳定性和良好的环境适应性。此外, 高温 SOEC 电解水技术无需使用 Pt 等贵金属催化剂进行催化, 因此具有显著的成本优势。从长远发展角度来看, SOEC 作为极有望实现

大规模高效制氢的先进电化学能量转化装置, 将成为未来主流制氢技术之一。SOEC 电解水制氢技术的发展, 对进一步提高制氢效率、降低制氢成本、实现我国能源结构调整、推进“双碳”目标进程均具有重要意义。

本文针对燃料电极、固态电解质、氧电极 3 大关键部件的材料选择、服役性能等研究现状展开了系统讨论。就燃料电极而言, 目前高温 SOEC 中应

用最广泛的主要是以 Ni-YSZ、Ni-GDC、Ni-SDC 为代表的 Ni 基金属陶瓷材料,但在应用中仍面临着易氧化、稳定性差等问题。相较于传统 Ni 基陶瓷, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 等具有 ABO_3 钙钛矿结构的燃料电池则表现出更优的稳定性。固态电解质作为电解池的核心部件,其材料体系主要包括 $\text{Y}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ 掺杂 ZrO_2 体系、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 系列以及 BaZrO_3 基质离子导体电解质,分别适用于高温、中温及低温服役环境。而对于氧电极,研究较多的典型材料主要以 ABO_3 钙钛矿结构为主,包括 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 基单相电子导体材料,以及 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 等混合离子-电子导体材料。

目前 SOEC 水蒸气电解研究采用的多为纯水,然而,淡水资源的紧缺将难以避免地对“绿氢”技术发展形成制约。作为地球上最大的氢矿,海洋/海水则为未来氢能的发展提供了一个新方向;但复杂的海水成分也使得采用海水电解制氢面临诸多难题与挑战。因此,进一步探索海水中的海盐、杂质等在 SOEC 电解水制氢过程中对其燃料电池、电解质、氧电极等关键材料的影响规律是极其必要的。此外,SOEC 运行温度中低温化($600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)也是未来电解制氢技术的发展趋势,一方面需要促进低温复合电极材料的合成;另一方面,采用原位合成法、共合成法等技术有效增加电极三相界面(TPBs),从而提升复合电极材料催化性能也是有效途径之一。

参考文献:

- [1] MOMIRLAN M, VEZIROGLU T N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2005, 30(7): 795–802.
- [2] TURNER J A. Sustainable hydrogen production[J]. *Science*, 2004, 305(5686): 972–974.
- [3] MURADOV N, VEZIROLU T. From hydrocarbon to hydrogen? carbon to hydrogen economy[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2005, 30(3): 225–237.
- [4] KHAN M A, ZHAO H B, ZOU W W, et al. Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2018, 1(4): 483–530.
- [5] SAPOUNTZI F M, GRACIA J M, KEES-JAN WESTSTRATE C J, et al. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 58: 1–35.
- [6] DI GIORGIO P, DESIDERI U. Potential of reversible solid oxide cells as electricity storage system[J]. *Energies*, 2016, 9(8): 662.
- [7] LEE B, LIM D, LEE H, et al. Which water electrolysis technology is appropriate?: Critical insights of potential water electrolysis for green ammonia production[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2021, 143: 110963.
- [8] WANG F, WANG L, OU Y L, et al. Thermodynamic analysis of solid oxide electrolyzer integration with engine waste heat recovery for hydrogen production[J]. *Case Stud Therm Eng*, 2021, 27: 101240.
- [9] XU Z L, REN N, TANG M, et al. Numerical investigations for a solid oxide electrolyte cell stack[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(38): 20997–21009.
- [10] ZHAO Y M, XUE H Q, JIN X, et al. System level heat integration and efficiency analysis of hydrogen production process based on solid oxide electrolysis cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(77): 38163–38174.
- [11] DILLIG M, LEIMERT J, KARL J. Planar high temperature heat pipes for SOFC/SOEC stack applications[J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(3): 479–488.
- [12] PAN W P, CHEN K F, 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.
- [13] NECHACHE A, CASSIR M, RINGUEDÉ A. Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review[J]. *J Power Sources*, 2014, 258: 164–181.
- [14] GROß-BARSNICK S M, FANG Q, BATFALSKY P, et al. Post-test characterization of metallic materials and adjacent components in an SOFC stack after 34, 000 h operation at $700\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(1): 84–95.
- [15] MENZLER N H, SEBOLD D, GUILLON O. Post-test characterization of a solid oxide fuel cell stack operated for more than 30, 000 hours: The cell[J]. *J Power Sources*, 2018, 374: 69–76.
- [16] LIM C K, LIU Q L, ZHOU J, et al. High-temperature electrolysis of synthetic seawater using solid oxide electrolyzer cells[J]. *J Power Sources*, 2017, 342: 79–87.
- [17] TONG X F, HENDRIKSEN P V, HAUCH A, et al. An up-scalable, infiltration-based approach for improving the durability of Ni/YSZ electrodes for solid oxide cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(2): 024519.
- [18] AMAYA-DUEÑAS D M, RIEGRAF M, NENNING A, et al. Operational aspects of a perovskite chromite-based fuel electrode in solid oxide electrolysis cells (SOEC)[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(7): 8143–8156.
- [19] LI Q S, KUANG K B, SUN Y N, et al. Deficiency of hydrogen production in commercialized planar Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ steam electrolysis cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(56): 23514–23519.
- [20] EBBESEN S D, JENSEN S H, HAUCH A, et al. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells[J]. *Chem Rev*, 2014, 114(21): 10697–10734.
- [21] KASAI S. Hydrogen electrical energy storage by high-temperature steam electrolysis for next-millennium energy security[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(36): 21358–21370.
- [22] ALNEGREN P, SATTARI M, SVENSSON J E, et al. Temperature dependence of corrosion of ferritic stainless steel in dual atmosphere at $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *J Power Sources*, 2018, 392: 129–138.
- [23] LAY-GRINDLER E, LAURENCIN J, VILLANOVA J, et al. Degradation study by 3D reconstruction of a nickel-yttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation[J]. *J Power Sources*, 2014, 269: 927–936.
- [24] GU X K, NIKOLLA E. Fundamental insights into high-temperature water electrolysis using Ni-based electrocatalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(48): 26980–26988.
- [25] PARK B K, COX D, BARNETT S A. Effect of nanoscale $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ infiltrant and steam content on Ni- $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ fuel electrode degradation during high-temperature electrolysis[J].

- Nano Lett, 2021, 21(19): 8363–8369.
- [26] UCHIDA H, NISHINO H, PUENGJINDA P, et al. Remarkably improved durability of Ni–Co dispersed samaria-doped ceria hydrogen electrodes by reversible cycling operation of solid oxide cells[J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(13): 134516.
- [27] VIBHU V, VINKE I C, ZARAVELIS F, et al. Performance and degradation of electrolyte-supported single cell composed of Mo–Au–Ni/GDC fuel electrode and LSCF oxygen electrode during high temperature steam electrolysis[J]. Energies, 2022, 15(8): 2726.
- [28] PUENGJINDA P, NISHINO H, KAKINUMA K, et al. Effect of microstructure on performance of double-layer hydrogen electrodes for reversible SOEC/SOFC[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(9): F889–F894.
- [29] HOSOI K, HAGIWARA H, IDA S, et al. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ as fuel electrode for solid oxide reversible cells using LaGaO_3 -based oxide electrolyte[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(29): 16110–16117.
- [30] QI W T, ZHANG Y, CUI J W, et al. *In-situ* constructing NiO nanoplatelets network on $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ electrode with enhanced steam electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(9): 5657–5666.
- [31] KAMLINGSUA K, SU P C. Moisture-dependent electrochemical characterization of $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as the fuel electrode for solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. Electrochim Acta, 2020, 355: 136670.
- [32] KAMECKI B, MIRUSZEWSKI T, KARCZEWSKI J. Structural and electrical transport properties of Pr-doped $\text{SrTi}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ a novel SOEC fuel electrode materials[J]. J Electroceram, 2019, 42(1/2): 31–40.
- [33] ZHANG L J, ZHU X B, CAO Z Q, et al. Pr and Ti co-doped strontium ferrite as a novel hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cell[J]. Electrochim Acta, 2017, 232: 542–549.
- [34] ZHANG L J, WANG Z H, CAO Z Q, et al. High activity oxide $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode of SOEC for direct high-temperature steam electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2017, 42(17): 12104–12110.
- [35] JUN A, KIM J, SHIN J, et al. Achieving high efficiency and eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells using high oxygen-capacity perovskite[J]. Angew Chem, 2016, 128(40): 12700–12703.
- [36] RAJENDRAN S, THANGAVEL N K, DING H P, et al. Tri-doped BaCeO_3 – BaZrO_3 as a chemically stable electrolyte with high proton-conductivity for intermediate temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(34): 38275–38284.
- [37] CHUEH W C, HAO Y, JUNG W, et al. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes[J]. Nat Mater, 2012, 11(2): 155–161.
- [38] MEWAFY B, PALOUKIS F, PAPAIZISI K M, et al. Influence of surface state on the electrochemical performance of nickel-based cermet electrodes during steam electrolysis[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(10): 7045–7055.
- [39] PAPAETHIMIOU V, NIAKOLAS D K, PALOUKIS F, et al. Operando observation of nickel/ceria electrode surfaces during intermediate temperature steam electrolysis[J]. J Catal, 2017, 352: 305–313.
- [40] NEIDHARDT J P, KEE R J, BESSLER W G. Electrode reoxidation in solid-oxide cells: Detailed modeling of nickel oxide film growth[J]. ECS Trans, 2013, 57(1): 2573–2582.
- [41] LI Y X, GAN Y, WANG Y, et al. Composite cathode based on Ni-loaded $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ for direct steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyzer[J]. Int J Hydrog Energy, 2013, 38(25): 10196–10207.
- [42] LIU Q A, YANG C H, DONG X H, et al. Perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2010, 35(19): 10039–10044.
- [43] TSEKOURAS G, NEAGU D, IRVINE J T S. Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(1): 256–266.
- [44] DUNFIELD S P, MOORE D T, KLEIN T R, et al. Curtailing perovskite processing limitations via lamination at the perovskite/perovskite interface[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(5): 1192–1197.
- [45] CLARK C P, MANN J E, BANGSUND J S, et al. Formation of stable metal halide perovskite/perovskite heterojunctions[J]. ACS Energy Lett, 2020, 5(11): 3443–3451.
- [46] KUNG P K, LI M H, LIN P Y, et al. Lead-free double perovskites for perovskite solar cells[J]. Sol RRL, 2020, 4(2): 1900306.
- [47] YANG X D, IRVINE J T S. $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam[J]. J Mater Chem, 2008, 18(20): 2349–2354.
- [48] SINGHAL S C, KENDALL K. Preface[M]//High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [49] HU B X, APHALE A N, REISERT M, et al. Solid oxide electrolysis for hydrogen production: From oxygen ion to proton conducting cells[J]. ECS Trans, 2018, 85(10): 13–20.
- [50] MORALES-ZAPATA M A, LARREA A, LAGUNA-BERCERO M A. Reversible operation performance of microtubular solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(8): 5535–5542.
- [51] ISHIHARA T. Solid oxide reversible cells (SORCs) using LaGaO_3 -based oxide electrolyte and oxide fuel electrode[C]//AIP Conference Proceedings. Astana, Kazakhstan. Author(s), 2017.
- [52] BERNADET L, MONCASI C, TORRELL M, et al. High-performing electrolyte-supported symmetrical solid oxide electrolysis cells operating under steam electrolysis and co-electrolysis modes[J]. Int J Hydrog Energy, 2020, 45(28): 14208–14217.
- [53] KIM S, KIM G, MANTHIRAM A. Dysprosium doping effects on perovskite oxides for air and fuel electrodes of solid oxide cells[J]. J Power Sources, 2021, 497: 229873.
- [54] PU T T, TAN W Y, SHI H G, et al. Steam/ CO_2 electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with Barium cerate-carbonate composite electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2016, 190: 193–198.
- [55] BI L, TRAVERSA E. Steam electrolysis by proton-conducting solid oxide electrolysis cells (SOECs) with chemically stable BaZrO_3 -based electrolytes[J]. ECS Trans, 2015, 68(1): 3387–3393.
- [56] DANILOV N, LYAGAEVA J, VDOVIN G, et al. Electricity/hydrogen conversion by the means of a protonic ceramic electrolysis cell with $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based oxygen electrode[J]. Energy Convers Manag, 2018, 172: 129–137.
- [57] ARACHI Y, SAKAI H, YAMAMOTO O, et al. Electrical conductivity of the ZrO_2 – Ln_2O_3 (Ln=lanthanides) system[J]. Solid State Ion, 1999, 121(1–4): 133–139.
- [58] HAUCH A, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Highly efficient high temperature electrolysis[J]. J Mater Chem, 2008, 18(20): 2331–2340.
- [59] BABA M A, LABBADI M, CHERKAoui M, et al. Fuel cell electric

- vehicles: A review of current power electronic converters Topologies and technical challenges[J]. IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2021, 785(1): 012011.
- [60] ISHIHARA T, MATSUDA H, TAKITA Y. Doped LaGaO₃ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116(9): 3801–3803.
- [61] ISHIHARA T, HONDA M, SHIBAYAMA T, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells using a new LaGaO₃ based oxide ion conductor: I. doped as a new cathode material[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3177–3183.
- [62] HUANG P N, PETRIC A. Superior oxygen ion conductivity of lanthanum gallate doped with strontium and magnesium[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1644–1648.
- [63] YAMAMOTO O. Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15/16): 2423–2435.
- [64] ZHOU J, XU L Y, DING C W, et al. Layered perovskite (PrBa)_{0.95}(Fe_{0.9}Mo_{0.1})₂O_{5+δ} as electrode materials for high-performing symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. Mater Lett, 2019, 257: 126758.
- [65] CHEN K F, JIANG S P. Review—materials degradation of solid oxide electrolysis cells[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(11): F3070–F3083.
- [66] KHAN M S, XU X, KNIBBE R, et al. Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2021, 143: 110918.
- [67] MEN H J, TIAN N, QU Y M, et al. Improved performance of a lanthanum strontium manganite-based oxygen electrode for an intermediate-temperature solid oxide electrolysis cell realized via ionic conduction enhancement[J]. Ceram Int, 2019, 45(6): 7945–7949.
- [68] LIU Y, TIAN Y F, WANG W J, et al. Promoting electrocatalytic activity and stability via Er_{0.4}Bi_{1.6}O_{3-δ} in situ decorated La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} oxygen electrode in reversible solid oxide cell[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(52): 57941–57949.
- [69] FAN H, ZHANG Y L, HAN M F. Infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} nanoparticles into YSZ scaffold for solid oxide fuel cell and solid oxide electrolysis cell[J]. J Alloys Compd, 2017, 723: 620–626.
- [70] AI N, HE S, LI N, et al. Suppressed Sr segregation and performance of directly assembled La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxygen electrode on Y₂O₃-ZrO₂ electrolyte of solid oxide electrolysis cells[J]. J Power Sources, 2018, 384: 125–135.
- [71] YANG R, TIAN Y F, LIU Y, et al. Pd–La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} composite as active and stable oxygen electrode for reversible solid oxide cells[J]. J Rare Earths, 2023, 41(4): 599–604.
- [72] KIM S, JOH D W, LEE D Y, et al. Microstructure tailoring of solid oxide electrolysis cell air electrode to boost performance and long-term durability[J]. Chem Eng J, 2021, 410: 128318.
- [73] ZHAO Z, QI H Y, TANG S, et al. A highly active and stable hybrid oxygen electrode for reversible solid oxide cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(73): 36012–36022.
- [74] YANG T, SHAULA A, PUKAZHSELVAN D, et al. Bias polarization study of steam electrolysis by composite oxygen electrode Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}/BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ}[J]. Appl Surf Sci, 2017, 424: 82–86.
- [75] YANG X X, MIAO H, PAN B W, et al. In-situ synthesis of Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}@Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} composite oxygen electrode for electrolyte-supported reversible solid oxide cells (RSOC)[J]. Energies, 2022, 15(6): 2178.
- [76] LING Y H, WU Y J, TIAN Y F, et al. Stable solid oxide electrolysis cells with SSF-based symmetrical electrode for direct high-temperature steam electrolysis[J]. Ceram Int, 2022, 48(1): 981–991.
- [77] LI Y Y, YANG L L, LI W L, et al. A promising strontium and cobalt-free air electrode Pr_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} for solid oxide electrolysis cell[J]. Int J Hydrog Energy, 2021, 46(59): 30230–30238.
- [78] LI Z F, SHAN P K, TANG W, et al. Enhancing the catalytic activity and stability of the Pr₂NiO_{4+δ} Ruddlesden–Popper perovskite air electrode for high-temperature steam electrolysis with Barium doping[J]. J Alloys Compd, 2023, 932: 167646.
- [79] VIBHU V, FLURA A, ROUGIER A, et al. Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates La_{2-x}Pr_xNiO_{4+δ} as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells[J]. J Energy Chem, 2020, 46: 62–70.
- [80] TONG X, ZHOU F, YANG S B, et al. Performance and stability of ruddlesden-popper La₂NiO_{4+δ} oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions[J]. Ceram Int, 2017, 43(14): 10927–10933.
- [81] TAN K, YAN X M, ZHU Z Y, et al. Solid oxide cells with cermet of silver and gadolinium-doped-ceria symmetrical electrodes for high-performance power generation and water electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(60): 25090–25103.
- [82] MAHATA A, DATTA P, BASU R N. Synthesis and characterization of Ca doped LaMnO₃ as potential anode material for solid oxide electrolysis cells[J]. Ceram Int, 2017, 43(1): 433–438.
- [83] LI N, KEANE M, MAHAPATRA M K, et al. Mitigation of the delamination of LSM anode in solid oxide electrolysis cells using manganese-modified YSZ[J]. Int J Hydrog Energy, 2013, 38(15): 6298–6303.
- [84] SOHAL M S, O'BRIEN J E, STOOT C M, et al. Degradation issues in solid oxide cells during high temperature electrolysis[J]. J Fuel Cell Sci Technol, 2012, 9(1): 1.
- [85] BAUSÁ N, SOLÍS C, STRANDBAKKE R, et al. Development of composite steam electrodes for electrolyzers based on Barium zirconate[J]. Solid State Ion, 2017, 306: 62–68.
- [86] RIEDEL M, HEDDRICH M P, FRIEDRICH K A. Analysis of pressurized operation of 10 layer solid oxide electrolysis stacks[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(10): 4570–4581.
- [87] BERGER C, BUCHER E, GSPAN C, et al. Impact of SO₂ on the oxygen exchange kinetics of the promising SOFC/SOEC air electrode material La_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{3-δ}[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(10): F3008–F3018.
- [88] KHARTON V V, YAREMCHENKO A A, SHAULA A L, et al. Transport properties and stability of Ni-containing mixed conductors with perovskite- and K₂NiF₄-type structure[J]. J Solid State Chem, 2004, 177(1): 26–37.
- [89] RAMASAMY D, NASANI N, PUKAZHSELVAN D, et al. Increased performance by use of a mixed conducting buffer layer, terbia-doped ceria, for Nd₂NiO_{4+δ} SOFC/SOEC oxygen electrodes[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(59): 31466–31474.
- [90] TONG X F, OVTAR S, BRODERSEN K, et al. A 4 × 4 cm² nanoengineered solid oxide electrolysis cell for efficient and durable hydrogen production[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(29): 25996–26004.