

固体氧化物电解池氢电极材料研究进展

李 程, 周 露, 刘 波, 刘伊雅, 唐宇杰, 颜 冬, 李 箭, 贾礼超

(华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要:作为一种可将电能转化为化学能的装置, 固体氧化物电解池(SOEC)具备能量转化效率高、可逆操作能力以及绿色环保等特点。基于 SOEC 技术有望实现大规模绿氢制备, 为国家“氢能”战略和“双碳”目标提供强大助力。氢电极是 SOEC 的最重要组成部分之一, 其材料性能将直接决定电池电解制氢能力。本文总结了目前已有的 SOEC 氢电极材料体系, 从氢电极反应机理、材料要求、电极材料物理-化学特性、电化学性能以及材料衰减等方面进行了系统性的论述。最后对 SOEC 氢电极材料的优化发展进行了分析和展望。

关键词: 氢能; 固体氧化物电解池; 氢电极; 金属陶瓷; 钙钛矿

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1884-16

网络出版时间: 2024-05-08



氢能的能量载体 氢气具备热值高、零污染、零排放和原料丰富等优点, 被认为是人类的“终极能源”。氢气无法从自然界直接获取, 需通过一定手段加以制备。当前, 氢气的制取方式包括以下几种方式: 1) 化石燃料制氢, 包括煤气化、天然气制氢等; 2) 化学热裂解制氢, 包括氨分解、甲醇重整制氢等; 3) 电解水制氢; 4) 光催化制氢; 5) 生物质制氢。上述制氢技术途径中, 无论从适用性、环境效益还是能量效率方面电解水制氢均具有技术优越性, 通过电解水制备的氢气不仅纯度高, 同时不存在温室气体的产生排放, 是真正的零碳“绿氢”。

目前主流的电解水制氢技术包括以下几类:

1) 碱性电解水制氢(ALK); 2) 质子交换膜电解水制氢(PEM); 3) 阴离子交换膜电解水制氢(AEM); 4) 固体氧化物电解池电解水制氢(SOEC)。ALK、PEM 以及 AEM 工作温度较低, 水以液相形式存在, 在两侧的金属/金属氧化物电极之间存在隔膜。ALK 与 PEM 技术相对成熟, 已实现商业化运行, 而 AEM 技术成熟度低, 尚处在实验室阶段。与前 3 种电解技术相比, SOEC 电解制氢技术具备独特的优势^[1-2], 例如: 1) 成本

低廉, SOEC 所采用的阴极[如 $\text{Ni-Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$ 和 Ni-钇稳定氧化锆(YSZ)]、阳极(如 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ 和 LSM)与电解质隔膜(如 YSZ)材料成本低廉, 不需要昂贵的离子交换膜和贵金属电催化剂; 2) 全固态结构, SOEC 为全固态结构, 不含任何液体成分, 安全性高; 3) 原料要求低, SOEC 对原料纯度要求低, 由于其电解原料为水蒸气, 因此可使用海水等含有大量杂质的水源, 无需进一步淡化处理, 工艺简化适应性强; 4) 产氢效率优异、产氢纯度高, SOEC 的工作温度范围处在 $600\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 较高的工作温度可有效提升水裂解反应速率, 提升电解池的电解效率, 同时 SOEC 电解水制氢几乎无其他副反应发生, 产物基本为纯氢气; 5) 适应范围广, SOEC 可应用于多种技术场合, 像核电厂、煤炭发电厂、炼钢厂和地热资源丰富的地区存在充足热源, SOEC 便可与之联用。SOEC 的逆工作模式(SOFC)可将化学能高效转化为电能, 在风能、太阳能等资源丰富的海岛和偏远地区通过将风能、太阳能等在波峰段储存为氢能, 在波谷时利用氢能发电实现上述偏远地区长期稳定电力供应^[3-5]。

收稿日期: 2023-11-23。 修订日期: 2023-12-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52072134); 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2021CFA072)。

第一作者: 李 程(1996), 男, 博士研究生。

通信作者: 贾礼超(1985), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-23. Revised date: 2023-12-27.

First author: LI Cheng (1996-), male, Doctoral candidate.

E-mail: licheng267@163.com

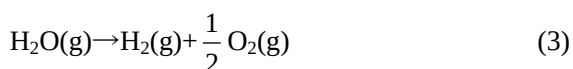
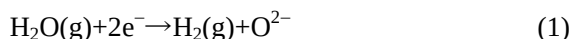
Correspondent author: JIA Lichao (1985-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jialc@hust.edu.cn

1 固体氧化物电解池

1.1 SOEC 基本工作原理

SOEC 是一种电化学能源装置, 可将电能高效转化为化学能, 在该工作模式下原料气得到电子被还原, 同时生成氧化气体。以电解水制氢为例, 将上述完整电池电化学过程描述如下:



如图 1 所示, SOEC 单电池主要由 3 部分组成, 包括两侧的多孔空气电极和氢电极以及处于两者之间的致密固态电解质。空气电极是与空气接触的一侧电极, 氢电极是与 H_2 - H_2O 接触的一侧电极。工作时, 在外加电压的作用下, 氢电极处的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 得到电子被还原为 H_2 , 空气电极得到来自氢电极侧所产生的 O^{2-} 并将其氧化为 O_2 释放^[6-7]; 电解质隔离两侧气体避免直接接触, 同时传导 O^{2-} 参与电极电化学反应^[8]。

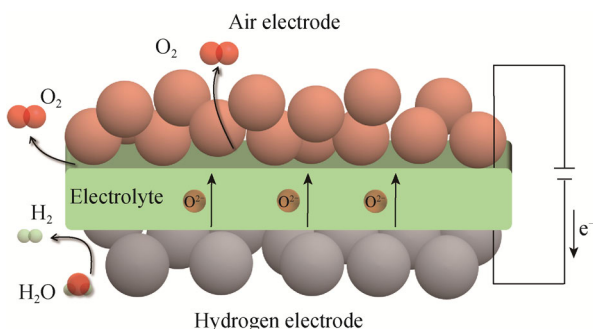
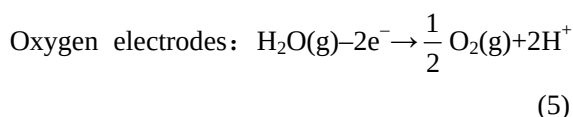
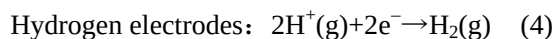


图 1 SOEC 结构及工作示意图

Fig. 1 SOEC structure and working diagram

工作时以质子(H^+)为主要载流子的电解池被称为质子陶瓷电解池(PCEC), PCEC 的工作原理与 SOEC 有所不同:



PCEC 的水蒸气存在于空气电极侧, 电解时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 裂解为 O_2 并生成 H^+ , 随后 H^+ 穿过电解质到达氢电极侧并发生还原生成 H_2 。由于 H^+ 半径小于 O^{2-} , 其扩散激活能更低, 因此 PCEC 有着更加优异的低温电化学性能。但 PCEC 电解质在 H_2O 电解过程中会出现严重的衰减现象, 限制了其进一步应用^[9]。

1.2 SOEC 热力学

1.2.1 能量需求 SOEC 工作需要外界提供电能和热能。以式(3)电解水为例, 对于可逆反应, 热力学定律给出反应前后能量前后的变化:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

其中: ΔG 为 Gibbs 自由能变, 代表外界的电能; ΔH 为焓变, 代表电解反应全部的能量变化; ΔS 为熵变, 它与热力学温度 T 的乘积 $T \cdot \Delta S$ 代表体系的热能需求 Q 。

图 2 描述了 ΔH 、 ΔG 、 Q 随温度变化的关系。随着温度升高, 电解水反应的 ΔH 基本不变, 电能需求逐步下降, 所需的热能逐渐升高。相较于电能, 热能是容易获得的, 在实际操作过程中提高温度可降低反应对电能的需求, 这也体现出 SOEC 电解制氢技术的优越性^[10]。因此氢电极材料的电化学性能至关重要, 因为性能优异的材料能以更低的电解电压满足制氢要求, 降低电解成本。

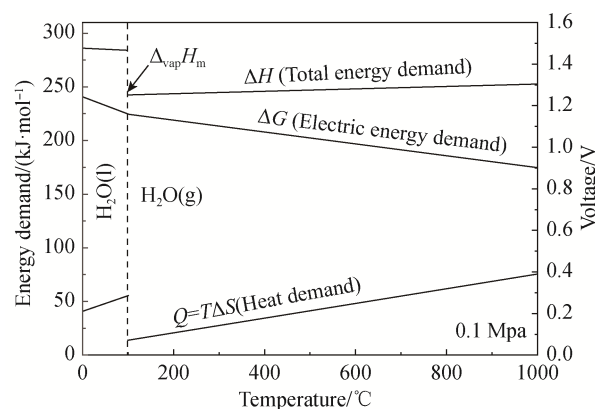


图 2 SOEC 电解水的能量需求与电压和操作温度的热力学关系^[11]

Fig. 2 Thermodynamic relationship of energy requirement to voltage and operating temperature for SOEC water electrolysis^[11]

1.2.2 热中性电压 忽略体系散热, SOEC 的热效应由下式确定:

$$Q = \frac{IT\Delta S}{nF} - I\eta \quad (7)$$

其中: SOEC 模式下 $\Delta S > 0$; n 为电化学反应的转移电荷数; I 为工作电流密度; $I < 0$, η 为极化电压。

SOEC 模式下, Q 的正负将由 η 极化电压控制, η 大于一定值, SOEC 对外放热, 反之则吸热。因此热中性电压(V_{TNV})定义为 $Q=0$ 时, 即体系不向外放热也不吸热的临界状态下的电压。考虑到电动势 E 与 ΔG 的关系有:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (8)$$

联立式(4)和式(6)得到式(9):

$$V_{\text{TNV}} = \frac{\Delta H_{\text{SOEC}}}{nF} \quad (9)$$

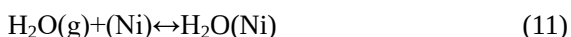
根据计算, 700 °C 时的 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热中性电压为 1.283 V。在高温范围 V_{TNV} 的数值大小随温度变化并不明显, 可近似认为等于 1.3 V。热中性电压对于大规模电解装置的实际操作具有重要意义, 因为体系大幅温度变化可能会导致制氢系统各组件热应力的产生从而带来不利影响。

1.3 氢电极电化学反应机理

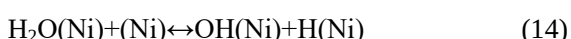
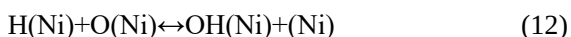
研究 SOEC 反应机理对后续氢电极材料开发及性能优化具有重要意义。作为最重要的氢电极材料, 绝大多数的机理研究都是针对 Ni-YSZ 进行的。 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 组分下的 SOFC 氢电极反应机理已得到较系统的实验和模型研究, 其逆过程 SOEC 氢电极反应机理的研究甚少。目前针对 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的反应机理尚无确定结论, 主流的观点基本分为 2 类: 氧溢出机理、氢溢出机理。

1994 年 Mizusaki 等^[12]提出了氧溢出机理。Ni-YSZ 的电化学反应场所处于金属 Ni、陶瓷相 YSZ 和气相的交界处(三相反应界面, TPBs), 因此控制 TPBs 的几何尺寸对反应机理的研究十分重要。Mizusaki 等基于离子团束束技术制备了可控制 TPBs 形貌及长度的 Ni-YSZ 图案电极并由此进行了一系列的电化学研究, 研究结果表明电池界面阻抗在低 H_2O 分压下随 H_2 分压增大而缓慢增加, 在较高 H_2O 分压下则呈现微弱负相关, 但 H_2O 分压升高可显著降低电池阻抗。根据实验现象 Mizusaki 等提出氧溢出机理, 认为吸附在 Ni 表面的 H_2O 发生逐步脱氢的基元反应, 在 TPBs 处 YSZ 中的间隙氧离子失去电子, 并迁移至 Ni 表面生成吸附态的 $\text{O}(\text{Ni})$ 。Mizusaki 等假定反应决速步位于靠近 TPBs 的 Ni 表面处, 并认为氢电极反应速率主要受到 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}(\text{Ni})$ 反应控制, 而空气电极反应速率受到吸附态的氢物种(H_2/H)的一级反应或者表面扩散过程的控制。Bieberle 和 Gauckler 较系统地描述了氧溢出机理的各电极过程^[13], 具体基元反应如下,

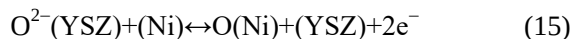
1) 吸附-脱附过程:



2) 表面反应:



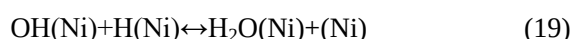
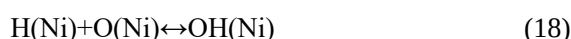
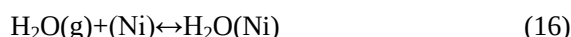
3) TPBs 处电荷转移过程:



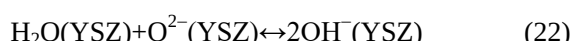
其中: (Ni) 与 (YSZ) 分别代表对应表面的反应活性位点。

氢溢出机理由 Mogensen 和 Lindergaard 在 1993 年提出^[14]。基于对不同 H_2 、 H_2O 分压下电化学阻抗谱(EIS)的研究, 他们认为 H_2 将吸附在 Ni 表面并失去电子生成 H^+ , H^+ 在电场的作用下传导至 TPBs 后发生两步电荷转移反应并生成产物 H_2O 。随后 De Boer^[15]的研究表明电池阻抗与 H_2 分压成正相关, 与 H_2O 分压成负相关 De Boer 提出 Ni 表面传递的为中性 H 原子而并非 H^+ , 这一论点得到多数研究人员的认可, 但 De Boer 的 EIS 实验规律与大多研究结果不符。Bessler^[16]与 Vogler^[17]先后计算了包括多种氧溢出、氢溢出机理的基元反应过程, 进一步验证了氢溢出反应机理的可能性,

1) Ni 表面吸附-脱附:

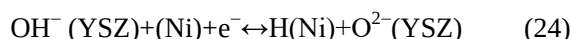


2) YSZ 表面吸附-脱附及表面反应:



3) 反应活性基元扩散至 TPBs。

4) TPBs 处电荷转移过程:



目前, 上述反应机理尚未得到实验层次的直接确认, 而且实际使用的氢电极均为多孔结构, 可能在反应决速步与图案电极的有所出入; SOFC 与 SOEC 互为逆反应, SOFC 反应机理对 SOEC 反应机理研究具有重要意义, 但 SOEC 的反应过程可能与 SOFC 有所差异, 不同条件下的决速基元反应也不尽相同。较高的工作温度以及特殊气氛等要求使得研究人员难以通过表征手段捕捉到反应中间产物的过程信息, 这也是固体氧化物电池(SOC)体系电极反应机理研究进展缓慢的重要原因之一。厘清氢电极反应机理具备重要意义, 在明确反应机理后便可针对性地设计新型材料加强或抑制某些重要反应步骤(如通过调节材料对活性反应物种吸附-脱附能力)以达到优化电极性能的目的。目前涉及到

H₂-H₂O 组分下 SOEC 氢电极反应机理研究的结果表明不同操作参数(温度、气体分压等)对 SOEC 与 SOFC 性能有着不同程度的影响^[18-19]。

2 氢电极材料

式(1)中 H₂O(g)电还原过程直接发生在氢电极一侧,作为 SOEC 最重要的组成部分之一,其材料性能优劣将直接决定 SOEC 电解制氢性能。根据 SOEC 氢电极工作环境特性和电化学性能需求,需要满足以下要求:1) 结构稳定性,氢电极长期处于高温环境,并且气氛的氧化还原性将随 H₂O 含量高低而发生改变,因此要求氢电极材料具备良好的结构稳定性以避免原有结构的完全坍塌分解;2) 耐烧结性,长期的高温工作环境,有利于材料烧结团聚。若材料易发生烧结,多孔电极微观结构形貌将被破坏从而严重阻碍传质过程,导致电解池性能劣化;3) 电催化性能,SOEC 氢电极电解水主要发生氢还原反应(HER),因此氢电极材料需要具备优异的 HER 催化活性;4) 与电解质相匹配的热膨胀系数(TEC),氢电极与电解质热膨胀系数不匹配轻则会导致氢电极-电解质界面接触不良,严重时甚至会破坏电解质导致两侧气体泄漏;5) 混合电导能力,SOEC 氢电极反应涉及 O²⁻和 e⁻的传递过程,因此要求氢电极材料具备良好的氧离子电导率及电子电导率,否则受限的氧离子/电子传导将会严重阻碍电化学反应的进行;6) 成本低廉,低廉的材料成本是实现 SOEC 制氢技术大规模推广的基础条件。

基于上述要求,研究人员发掘出 3 大类氢电极材料体系,即金属-陶瓷、钙钛矿氧化物和其他种类,这是由于它们在诸多材料之中都具备一定的 HER 催化性能、离子-电子混合电导能力、结构稳定性和耐烧结能力等,实际使用时需要针对具体材料的某些方面不足加以改进。

2.1 金属-陶瓷基

由于 SOEC 与 SOFC 技术的共通性,目前 SOEC 氢电极材料仍延续 SOFC 材料体系。SOFC 作为燃料电池家族的一员,其他中低温燃料电池电极体系中常使用的金属电极(如贵金属 Pt、Ag 以及过渡族金属 Ni 等)并不适用于 SOFC。一方面是由于纯金属电极缺乏必要的 O²⁻传导能力,若以金属制成多孔电极涂刷于电解质表面,其反应活性区域仅局限于电极-电解质界面的 TPBs 处从而导致电化学性能低下;另一方面纯金属与常见电解质的热膨胀系数差距较大,容易导致金属电极产生剥落。基于上述

因素,研究人员考虑将高电子电导的金属与高氧离子电导的材料复合制备成复合电极^[20-21]。众多金属中,Pt、Au、Pd 等贵金属以及 Co 由于价格因素难以大量使用,而金属 Ni 由于良好的电子电导率、高温催化活性优异、原料价格适中以及一定的耐氧化能力等特点得到了广泛的应用。因为电解质材料要求具备良好的 O²⁻传导能力以及化学、结构稳定性,与 Ni 复合的氧离子导体材料基本来源于 SOFC/SOEC 的电解质材料如 YSZ 和 Gd 掺杂的 CeO₂(GDC)。上述材料与 NiO 均匀混合后制成复合电极拓展了 TPBs 长度,同时 NiO 还原为 Ni 后将在电极内部留下大量供气体扩散的微孔,有效提升了电化学性能。金属-陶瓷基电极可分为 ZrO₂ 基金属-陶瓷和 CeO₂ 基金属-陶瓷 2 大类,它们均由金属相(通常为 Ni)和陶瓷相组成,优异的电催化性能和较低的成本使得其得到了最广泛的应用。但长期工作中面临的 Ni 颗粒问题限制了其进一步的应用。为此,可通过引入其他高性能金属/陶瓷相以及改进电极微观结构等手段加以改善。

2.1.1 ZrO₂ 基金属-陶瓷氢电极 ZrO₂ 是 Zr 主要的氧化物,具备诸多特性例如优异的化学稳定性、机械强度高、高温下较高的氧离子电导率和几近电子绝缘等。但纯 ZrO₂ 不可直接用作氢电极材料,这是由于 ZrO₂ 从室温至其熔点(~2 680 °C)会发生多次晶体结构转变,室温下 ZrO₂ 呈现单斜结构,1 100 °C 左右会转变为四方晶系,升温至 2 370 °C 将转变为立方结构,相变过程会引起材料体积的较大变化从而破坏电极-电解质结构。向 ZrO₂ 的 Zr⁴⁺位掺杂低价的 Y³⁺、Sc³⁺等离子可稳定其立方相结构,同时掺杂低价阳离子可向材料基体引入氧空位提升其氧离子传输能力。Y 的掺杂量达到 8%(摩尔分数,8YSZ)将取得最大离子电导率,在 1 000 °C 其离子电导率达 0.1 S·cm⁻¹。在 Y 掺杂量超过 8%时,氧空位浓度过高会使其产生团簇从而降低材料的氧离子电导率。Ni-YSZ 中 Ni 占比达到 30%(体积分数)时可形成连续电子传导通道,有利于电极性能的提升^[20]。Ni-YSZ 电池结构通常为 Ni-YSZ 支撑体|Ni-YSZ 功能层|YSZ 电解质|空气电极,有时会在电解质与空气电极间添加一阻挡层以避免高温下的元素扩散及化学反应。这类电池结构有着较强的机械强度,同时较薄的电解质厚度(<10 μm)可有效降低电池工作的欧姆极化损失。上述优势使得 Ni-YSZ 支撑型电池广泛应用于 SOEC 电化学制氢^[21-22]。Ni-YSZ 支撑体的微观结构对电池有着很大影响,因为支撑体很

大程度上决定了电池的机械强度,同时支撑体的孔隙率密切影响着反应气体传输过程;Ni-YSZ 功能层是 H₂O 电分解为 H₂ 的直接场所,增加 TPBs 的长度数量对电解性能可起着积极作用^[23]。以 La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (LSCF)为空气电极,800 °C、97.5%(体积分数)H₂O 及 1.3 V 外加电压下的电解电流密度可达 -1 A·cm⁻²^[24]。Sc₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (SSZ) 有着较 YSZ 更高的氧离子电导率,6%(摩尔分数)掺杂的 SSZ 在 1000 °C 其离子电导率达 0.15 S·cm⁻¹。以 Ni-SSZ 为氢电极可取得良好的电解制氢性能^[25–26],但 Sc 较高的成本限制了其大规模应用。以 Ni-YSZ 为代表的 ZrO₂ 金属陶瓷电极电催化性能良好、成本低廉、电池欧姆极化损失小等诸多优势,已经实现了初步规模化应用,但 Ni-YSZ 仍面临着中低温性能劣化严重以及长期工作下 Ni 迁移、粗化、团聚等困境。为解决上述问题,进一步提升电极性能,可向原有复合电极内添加高催化性能金属例如 Au、Ag 或是引入具备优良电催化性能和混合电导能力的陶瓷相。调控新型电极结构,实现优异三维电极微观结构构建也是一类行之有效的方法。

2.1.2 CeO₂ 基金属-陶瓷氢电极

降低工作温度是 SOEC 的一大发展趋势,而 ZrO₂ 基材料较差的中低温氧离子传导能力无法满足上述需求。CeO₂ 因其良好的中低温氧离子传导能力被认为是中低温工况条件下 YSZ 有力的替代者,此外 CeO₂ 基材料在还原气氛下会有部分 Ce⁴⁺ 被还原为 Ce³⁺ 从而使其具备电子电导能力。与 ZrO₂ 基材料类似,CeO₂ 可使用低价金属离子替代 Ce⁴⁺ 来提高材料的氧离子传导能力,常见的有 GDC、Sm 掺杂的 CeO₂ (SDC) 以及 La 掺杂的 CeO₂ (LDC) 等,在掺杂 20%(摩尔分数)的 Gd 后,600 °C 下的 GDC 的电导率可达 5×10⁻³ S·cm⁻¹^[27]。得益于 GDC 的高氧离子传导能力和电子传导能力,Ni-GDC 氢电极可降低极化阻抗(R_p),提高电解电流密度^[28]。值得一提的是,针对 CO₂ 电解,GDC 的优异氧储存能力使 Ni-GDC 较 Ni-YSZ 有着更加优异的抗积碳能力。GDC 与 YSZ 在高温(>1 250 °C)下会发生化学反应从而导致电池性能出现劣化,为此在 YSZ 电解质高温致密化过程中需要避免 Ni-GDC 与 YSZ 电解质的长时间直接接触。以 Ni-GDC 为氢电极的 SOEC 电堆长期测试结果表明,在超过 20 000 h 的长期测试中,~850 °C、-0.9 A·cm⁻² 电解电流密度下的电堆衰减率为 0.57%/1 000 h^[29]。Ni-GDC 这类金属陶瓷与 Ni-YSZ 类似,也具有催化活性良好、电池欧姆极化损失小等特点。此外

Ni-GDC 的低温性能要大幅优于 Ni-YSZ;但值得指出的是,掺杂 CeO₂ 的成本要高于掺杂 ZrO₂,同时 Ni-GDC 基金属陶瓷也存在长期工作下 Ni 迁移、粗化、团聚等现象,通过调控电极微观结构及引入第三相材料^[30–32]有望改善上述问题。

2.2 钙钛矿氧化物

以 Ni-YSZ 及 Ni-GDC 为代表的金属-陶瓷基电极在电解 H₂O、CO₂ 操作中存在 Ni 氧化、迁移、团聚、积碳以及氧化还原循环稳定性差等问题。Ni 氧化会使 Ni 失活并丧失电子电导能力,因此 Ni 基金属陶瓷工作需要通入还原性气体加以保护;进一步地,Ni 氧化、迁移、团聚会破坏电极原有结构与成分分布,使得金属-陶瓷基电极氧化循环稳定性较差。碳的沉积会阻塞 TPBs 减少反应活性位点并破坏电极微观结构;同时反应气体里的微量杂质如硫会对 Ni 金属产生明显毒化作用。这迫使研究人员寻找新型氢电极材料以解决上述问题,钙钛矿氧化物就是基于此背景下提出的,钙钛矿氧化物可分为单钙钛矿(ABO₃)、双钙钛矿(A₂B₂O₆)、Ruddlesden-Popper 钙钛矿(RP, A_{n+1}B_nO_{3n+1})等^[33–35]。钙钛矿氧化物普遍为氧离子-电子混合导体(MIEC)材料,因此可将反应活性区域拓展至整个电极材料表面,降低活化电阻;同时钙钛矿有着优异的抗积碳、抗硫毒能力和氧化还原循环稳定性,且 A、B 和 O 位都具备其他离子替换潜力,上述特点使钙钛矿基材料得到了广泛关注^[36–37]。钙钛矿的 A 位离子通常为较大半径的碱金属和碱土金属离子,B 位离子通常半径较小,多为过渡族金属离子。容忍因子(*t*)是一衡量钙钛矿结构稳定性的参数,*t* 的计算公式为:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (25)$$

其中:*r*_A、*r*_B、*r*_O 分别为 A、B、O 的对应配位数下的离子半径。立方相结构的钙钛矿通常 *t* 接近 1,当 *t*<0.9 或 *t*>1,钙钛矿结构中的 BO₆ 八面体将发生畸变,导致钙钛矿晶体结构出现伪对称现象^[38]。常见的钙钛矿如 La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ} (LSC)、SrTiO_{3-δ} (STO) 及 Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-δ} (SFM) 等业已被用于 SOEC 氢电极材料,但它们相较于 Ni 基金属陶瓷仍存在电子电导率不足、电催化活性不佳等问题有待进一步解决。上述问题的解决办法包括元素掺杂、第二相复合及原位析出等。

2.2.1 单钙钛矿

1) La_xSr_{1-x}CrO_{3-δ} 基钙钛矿作为电堆连接体材料具有良好氧化还原稳定性、热稳定性及化学稳定性。但该材料的氧离子传导能力和

电催化能力不佳难以用作 SOEC 氢电极材料。为解决氧离子传输能力低下等问题, 研究人员提出“低价阳离子替代策略”, 例如 A 位离子缺位^[39]、低价元素掺杂^[40]、与高氧离子传导相复合^[41]等。当阳离子总价态降低, 为满足电中性要求, 材料的氧离子会部分丢失从而在原有晶体结构内部留下氧空位从而提升材料氧离子传导能力。B 位 Mn 掺杂的 LSC 而形成 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) 是其中的典型代表。LSCM 继承了 LSC 的良好氧化还原稳定性、抗硫毒害等优点, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在 850 °C、1.6 V、20%(体积分数) H_2O 条件下的电解电流密度为 $-0.43 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 表明 LSCM 具备 SOEC 氢电极材料的潜力^[42]。Ma 等^[43]使用 LSCM 进行了单独的 H_2O 电解以及 H_2O 、 CO_2 共电解测试, 800 °C、60%(体积分数) H_2O 、2 V 下电解电流密度为 $-0.23 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 共电解条件下(60% H_2O –40% CO_2)为 $-0.21 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。然而 LSCM 还原气氛下的电子电导率非常低^[44], 电催化性能仍需进一步提高^[39]。A 位掺杂 Ce 能有效提升 LSCM 电子电导率, 当 Ce 的掺杂量达到 25%(摩尔分数)时, 900 °C、加湿氢气气氛下, Ce-LSCM25 电子电导率为 $1.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 高于纯 LSCM 的 $0.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[45]。考虑到金属优异电子电导能力, 引入金属也是一类行之有效的办法^[46–47]。通过浸渍 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液到 LSCM 骨架内, 还原后 Cu 颗粒分布在 LSCM 骨架上, 750 °C、50%(体积分数) H_2O 、热中性电压下的电流密度超过 $-0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 远大于未浸渍电极的电流密度^[48]。原位析出也是一类可有效提升电极材料电催化性能的方法。原位析出是指向钙钛矿 B 位掺杂可析出金属元素例如 Fe、Co、Ni、Cu 等, 在一定条件下(电偏压、高温还原等)这些 B 位金属离子会脱离原有晶格点位向材料表面迁移并以零价纳米金属颗粒析出, 这些金属颗粒作为催化活性位点弥散分布于材料基体表面并与基体有着较强相互作用, 较浸渍引入的金属颗粒具备更好的稳定性。Xu 等^[49]将 Ni 引入 LSC 的 B 位, 设计出 A 位缺位的 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}(\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN)。Ni 掺杂后提升了材料电导率, 改善了材料的电化学性能。为改进 LSCM 催化活性, 优化电极反应的三相界面, 通过 LSCM 与 GDC 构建了 3 层结构的梯度型复合电极。梯度电极实现了具有较高的电子–离子电导率和较大的三相界面的构建, 使得电极在还原和非还原性气氛下具有较低的欧姆电阻和电极反应极化电阻^[50]。LSC 基材料是一类十分经典的钙钛矿材料, 它的化学、结构稳定性良好, 但

其较弱的氧离子传导能力和催化性能严重限制了它的应用, 通过上述的 A 位缺位、A/B 位掺杂、原位析出以及第二相复合等手段可以在一定程度上改善这些问题, 但仍与 Ni 基金属陶瓷的电化学性能有着较大差距。

2) $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SFO)基钙钛矿是一类被广泛研究的氢电极材料。可变价的 Fe 有利于氧空位的形成以及电导率、材料表面氧交换系数的提高, 但 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 在高温还原气氛下会发生严重分解, 难以满足 SOEC 氢电极使用要求。A、B 位掺杂高价态、低离子半径元素(如 La、Pr、Ti、W、Nb)通常能够提高材料工况环境下的稳定性, 这是由于小离子半径、高价态金属离子掺杂后可降低其晶胞自由体积、增强晶格氧与配位阳离子的结合强度。W 掺杂可显著提升 SFO 的稳定性, 以牺牲电导率、氧空位浓度为代价, 提升了材料的稳定性并在相当程度上维持了原有的电化学性能^[51]。考虑到 SFO 基钙钛矿易被还原的特点, 通过 La、Co、Nb 共掺杂得到 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFN55), A 位缺陷提升了 CoFe 合金的析出能力, 在 CoFe 析出同时基体材料也将析出 SrO, 还原后 LSCFN55 基体含有大量氧空位具有良好的氧离子传导能力, SrO 拥有良好的 H_2O 吸收能力, 基体表面分布的纳米 CoFe 合金构成电催化活性位点, 上述要素共同构建了一种性能优异的氢电极^[52]。Ru 作为 HER 性能优异的贵金属无法大量使用, 通过微量掺杂至钙钛矿 B 位并由原位析出法以纳米颗粒均匀分散, 在减少贵金属使用的同时也可有效提升材料的电催化性能。Zhang 等^[53]开创性设计了 1 种空气电极支撑电池, 在此基础上研究对比不同催化金属掺杂的 $\text{Sr}_{0.95}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.63}\text{Ni}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$ (STFN)、 $\text{Sr}_{0.95}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.63}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$ (STFR)以及 Ni-YSZ 的电化学性能。结果表明 STFR 具有最佳的电化学性能, STFN 次之, 而 Ni-YSZ 的性能最差, 在 800 °C、50% (体积分数) H_2O 、1.3 V 下 STFR 的电解电流密度超过 $-1.7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 证实了 SFO 基单钙钛矿优异的电化学潜力。SFO 基单钙钛矿具有高氧空位浓度、电导率高等特点, 但最主要的问题是在还原性气氛下不稳定, 实际应用时可使用高价态、低离子半径的元素替代部分的 Fe 以获得较好的材料结构稳定性。

3) $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (STO)基钙钛矿在相当宽的氧分压范围内都具有优异的稳定性。STO 中 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 离子对的存在为 STO 提供了可观电子电导能力, 但其氧离子传导能力及电催化活性较差。目前常见的提升

STO 氧离子传导能力方法包括 A 位离子掺杂、A 位离子缺位、第二相材料复合(如 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 基材料)^[54-55]。A 位 La 掺杂的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST) 是被认为是最具潜力的单钙钛矿基体之一。 La^{3+} (1.36 Å) 的离子半径与 Sr^{2+} (1.44 Å) 相近, 且高价的 La^{3+} 替代低价的 Sr^{2+} 将使 B 位部分的 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} , 有利于电导率的提升。研究发现, 当 La 掺杂量达到 30% (摩尔分数, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-\delta}$), 在 700 °C、5% (体积分数) H_2/Ar 下的电导率可达 $240 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[56]。使用 A 位 Y 掺杂的 $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (YST) 也是一类具有高电导率以及良好化学稳定性的电极材料。Xiao 等^[57]以 Nb 施主掺杂的 $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 为基体, 同时向 A 位掺杂 10% (摩尔分数) 的低价受主碱金属离子 Na^+/K^+ , 在 5% (体积分数) H_2/N_2 的还原性气氛下经过 1400 °C 的烧制后, $\text{Na}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 呈现金属电导性质。 Na^+ 和 K^+ 掺杂提升了材料的电导率, 尤其是 $\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$, 其 400 °C 和 800 °C 电导率分别高达 $1180 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $272 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 证明了该材料用作氢电极的潜在能力。STO 中 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 化学价较高, 因此可通过掺杂低价态、低氧离子迁移能的金属离子至 STO 的 B 位以提升氧空位浓度及氧离子电导率^[58], Yoon 等^[59]采用 Pechini 法制备出 $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), Fe、Co 掺杂较 Mn 掺杂的样品具备更好的催化性能, 这一改善部分是由于低价的 Fe、Co 离子会在其表面产生更高浓度的氧空位所致。为了提高 LST 的电导率和催化活性, Paydar 等^[60]在 LST 中掺杂了 Ca 和 Fe, 当 Ca 的掺杂量 x 值为 0.45 时, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 将取得 $5.5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的最大总电导率[850 °C、97% (体积分数) H_2 -3% H_2O]。B 位掺杂可析出金属元素不仅可提高材料催化性能, 在金属颗粒析出的同时也会在基体产生 V_O 以提升其浓度^[61-62]。在掺杂 25% (摩尔分数) Ni 后, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_3$ (LSTN25) 将在工作环境下原位析出 Ni 纳米金属颗粒, 预还原后的 LSTN 由于 Ti^{3+} 存在提升材料的电导率^[63]。Myung 和 Neagu 等^[64]调控 A、B 位掺杂离子设计出 $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$ (LCNT) 氢电极材料, 使用外加偏压促使 LCNT 产生 Ni 析出以提升基体的电催化活性, 相较于传统的高温还原性气氛原位析出方式, 使用电偏压可大幅缩减还原析出时间, 增加颗粒析出量, 降低析出颗粒尺寸等, 上述现象可归结于电偏压导致氢电极侧极低的氧分压[还原气氛析出的 5% (体积分数) H_2/N_2 为 $P(\text{O}_2)\approx 10^{-14} \text{ Pa}$; 2 V 电偏压的 50% $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 为 $P(\text{O}_2)\approx 10^{-30} \text{ Pa}$], 如此低的

氧分压致使材料的还原驱动力增强以及还原深度加深。电偏压操作的 LCNT 具有十分优异的电化学性能, 900 °C、50% (体积分数) H_2O 、1.3 V 的单电池电解电流密度高达 $-2.75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 同时在 700 °C 下的长期测试中展现出良好的稳定性^[64]。STO 结构稳定性好、电子电导率高, 其 A 位 La 掺杂的 LST 更是得到了广泛的研究。但这类材料的氧离子传导能力和催化性能不佳, 需要通过元素比例调节、活性元素掺杂以及第二相复合等加以改善。

4) $\text{SrVO}_{3-\delta}$ (SVO) 基钙钛矿在还原气氛下呈现极高的 n 型电导率, 在 800 °C 下超过 $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[65]; 同时 SVO 具备不可忽视的氧缺位浓度, 室温下 SVO 的 δ 在 0.1 左右^[66]。但 SVO 的 TEC 较常见的电解质材料较大, 以及在较低氧分压下不稳定被氧化。将 V 替换为 Mo 构成的 $\text{SrMoO}_{3-\delta}$ (SMO) 具有较好的稳定性, 但其氧离子传导能力和催化活性严重不足。通过高价态离子施主掺杂可提高材料的稳定性。例如 La 在掺杂之后由于电荷补偿机制, 致使部分高价 V 离子向低价态转变同时抑制氧空位的形成。SVO 的金属型电导被认为由 V^{4+} 的 $3d^1$ 构成的宽导带所贡献, 所以 A 位 La 掺杂会一定程度降低原有材料的电导率, 但仍可完全满足氢电极材料的电子电导率要求; La 掺杂会抑制 $\text{V}^{4+}\rightarrow\text{V}^{3+}$ 转化过程, 一定程度上避免了在高温还原性气氛下 V 价态降低而产生的化学热膨胀, 同时也提升了材料在较高氧分压下的电化学性能, 因此 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{VO}_{3-\delta}$ 是一种潜在的电极材料, 但它的电催化活性仍需进一步提高^[67]。基于溶液浸渍法分别将 Ni 和 Fe 引至 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$ (LSV), LSV 负载的 Ni、Fe 纳米颗粒促进着反应的进行, 降低了 R_p 值, 实现了大约 20% 的电解效率提升^[68]。SVO 与 SMO 基的单钙钛矿难以在空气下烧制得到纯相, 通常是将预处理的粉体放置在还原性气氛下进行高温烧制得到纯相材料, 而这一特性无疑增加了材料应用的难度。SVO 基钙钛矿的优点是电子电导率高以及氧空位浓度高, 但其最大问题是其 HER 催化性能较差, 同时较苛刻的合成条件进一步限制了这类材料的应用。A 位高价离子掺杂、引入活性金属元素能够部分改善上述缺点。

2.2.2 双钙钛矿 双钙钛矿是基于单钙钛矿而提出的, 其结构通式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$, A 位常为碱土金属, B 位为过渡族金属。起初双钙钛矿作为磁性材料被研究, 在 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ 优异的电化学性能以及出色抗硫毒害能力被发现后, 引起了对双钙钛矿材料

用于 SOC 氢电极的广泛研究^[69]。双钙钛矿具备稳定的晶格结构和较好的混合电导能力, 通过离子掺杂可实现材料化学稳定性、氧离子-电子传导能力、热膨胀系数以及电催化活性的改善。

1) $\text{PrBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($M=\text{Mn}, \text{Fe}$) 基双钙钛矿是一类 A 位有序的双钙钛矿体系。这类层状钙钛矿 $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的晶体结构可理解由 $[\text{AO}_x]-[\text{BO}_2]-[\text{A}'\text{O}]-[\text{BO}_2]-[\text{AO}_x]$ 沿 c 轴堆垛而成, 而 $[\text{AO}_x]$ 层 O_3 位存在的大量氧空位代表着材料快速的表面氧交换和体扩散能力^[70]。以 $M=\text{Mn}$ 为例, $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBM) 在相当氧分压范围内都有着良好的化学稳定性和热稳定性, 变价的 Mn 构成的 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 网络结构有利于氧离子和电子的传输, 同时 PBM 具备优异的抗积碳和抗硫毒害能力^[71]。上述特性使得 PBM 常用作 SOC 的电极材料。Jun 等^[72]以 PBM 作为氢电极、 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF50) 为空气电极构建了镁掺杂的镓酸镧 (LSGM) 电解质支撑的 PBM/LDC/LSGM/PBSCF50 单电池, 在实际测试中分别向 PBM 和 PBSCF50 引入 Co、Fe 和 GDC 组成复合电极, 该单电池在 800°C 、10%(体积分数) H_2O 、1.3 V 下的电解电流密度可达 $-1.31 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 同时具有优异可逆循环以及超过 600 h 的长期工作稳定性, 证明了该材料体系的应用潜力。B 位变价金属离子价态高低会在很大程度上影响着材料的催化性能, Kan 等^[73]通过变温 X 射线光电子能谱 (XPS) 和热重分析研究了 B 位有序的 $\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{NbO}_{6-\delta}$ 表面和晶体内的 Fe 元素价态, 结果表明 $\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{NbO}_{6-\delta}$ 近表面处低价 Fe^{2+} 浓度是体内的 3 倍, 同时随着温度升高样品体内及体表的 Fe^{2+} 浓度线性增加。结合 EIS 结果, Kan 等认为温度升高性能变好这一普遍规律可部分归结于随温度上升而逐渐增高的近表面低价离子浓度。基于溶胶-凝胶制备了 $(\text{PrBa})_{0.975}\text{Mn}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{6-\delta}$ (PBMN) 并原位研究了 PBMN 在氢气气氛下的结构变化过程, 随后的透射电子显微镜和中子衍射结果表明在 950°C 、空气气氛烧制后, PBMN 由正交的 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_3$ 和六方的 $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ 2 相所组成; 随后在湿氢气下加热后, 500°C 左右 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{Mn}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_3$ 会析出 MnO , 同时其结构将由正交转变为四方; 当温度继续升温至 900°C , 上述 2 相将转变为不含 Ni 的 $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ 并析出单质 Ni。EIS 结果表明这种 Ni 原位析出型的层状钙钛矿具有良好的电化学性能^[74], 这类钙钛矿的快速氧传输能力使其具备 SOC 对称电极材料潜力。基于 A 位缺陷设计, Zhou 等^[75]提出使

用 $(\text{PrBa})_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBFM)-SDC 作为 SOEC 的对称电极, PBFM-SDC/LSGM(450 μm)/SDC-PBFM 单电池在 800°C 、3%(体积分数) H_2O -97% H_2 、1.3 V 下的电解电流密度为 $-0.51 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 考虑到 LSGM 厚度较大且水蒸气含量较低, 这一性能是相当优异的。Lu 等^[76]研究了不同 Co 掺杂量的 $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4$) 以用于 SOC 对称电极材料。 $\text{PrBaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$ (PBFC02) 在还原后将转变为 $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ 、 $\text{Ba}_6\text{Pr}_2\text{Fe}_4\text{O}_{15}$ 和 Co_3Fe_7 , 将上述样品重新置于空气下加以煅烧又可得到原有单相结构。增加 Co 掺杂量至 0.4 时, 材料在还原性气氛下将发生严重分解难以使用。结果表明 Co 的掺杂提升了材料的电催化活性, 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解条件下取得了较好的性能。

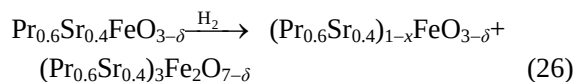
2) $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) 基双钙钛矿是一类被广泛研究的氢电极材料体系, 如前文所提及的, B 位的 Mo 含量过高会导致材料难以在空气下烧制为纯相, SFM 中的 Mo 极限掺杂量为 68%(摩尔分数, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.34}\text{Mo}_{0.68}\text{O}_{6-\delta}$), 超过该极限后在空气下将产生 SrMoO_4 杂相。在此极限下的 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{SF}_{1.5}\text{M}$) 在空气下即可获得纯相。空气下制备的 $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 为立方相结构, 空间群 $Fm\bar{3}m$, 点阵常数为 $a=(7.8447\pm0.0001) \text{ \AA}$ 。在还原气氛下处理后, $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 的晶格会发生些许膨胀^[77]。 $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 具备优异的氧化还原气氛结构稳定性, 较高的电子电导率和氧离子电导率^[78-79], 此外 $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 的热膨胀系数与大多数的电解质相匹配^[78]。上述优点使 $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 在 SOC 氢电极、空气电极方面获得广泛的研究。先前的研究表明在 $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($M=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 中, M 为 Co、Ni、Zn 的相在氧化气氛下稳定, 其中的氧符合化学计量比; M 为 Mn、Fe 的相在还原气氛下稳定并呈现氧非化学计量比的特点; M 为 Mg 的相在氧化还原气氛下都稳定, 它的氧空位含量将随制备条件发生变化, 此外 M 为 Mn、Fe、Co 时, 电子可通过 $\text{M}^{2+}-\text{Mo}^{6+}$ 加以传输^[80]。通过微波助烧, Liu 等^[81]合成出 $\text{SF}_{1.5}\text{M}$ 用于 SOC 对称电极, 900°C 、60%(体积分数) H_2O 、1.3 V 的电解电流密度为 $-0.88 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 氢气产率 $380 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 证明了 SFM 基材料优良应用前景。SFM 中 Fe 与 Mo 的相对含量变化会在很大程度上影响 SFM 的材料性能。随着 Fe 含量上升, Fe 的氧化价态将会上升, 这将会增强金属-氧的杂化程度, 使得体格内的 Op 带向费米能级靠近。这些电子和结构变化降低了氧空位的形成能和迁移能, 从而提升了材料的电催化活性^[82]。

作为一类相当优异的电极材料基体,目前大部分的研究都聚焦于 SFM 基电化学性能的提升上,包括 A^[83]、B^[84]、O^[85]位掺杂以及多相复合^[86]等等。B 位掺杂活性元素如 Ni、Co 等是常用的方法。Sr₂Fe_{1.3}Ni_{0.2}MoO_{6-δ} (SFNM)与 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (SDC)机械混合制成复合电极材料。相较 SF_{1.5}M-SDC, Ni 掺杂显著提升了材料的电化学性能,850 °C 下的 R_p 和电解电流密度实现 2 倍左右的改善提升^[87]。后续的实验研究了 Ni 掺杂量为 0.1 的 SFNM 氧化还原循环稳定性和热稳定,结果表明 SFNM 具备优异的氧化还原循环稳定性和较好的热稳定性,衰减的原因可能是由于 Fe-Ni 颗粒发生团聚所造成的^[88-89]。Co 作为活性元素也得到了应用, Yang 等^[90]设计出 Sr₂Fe_{1.3}Co_{0.2}Mo_{0.5}O_{6-δ} (SFCM),还原气氛下 Co 将析出在基体表面,Fe 由于较高的析出能没有伴随 Co 一同析出,原位析出后 SFCM_{-reduced} 表面将含有更高浓度的氧空位。以 SFCM 为对称电极,单电池在电解水制氢和 H₂O/CO₂ 共电解都取得了优异的性能。考虑到多元合金化的协同效应,基于理论计算预测将 Co、Ni 同时引入 SFM 的 B 位构成 Sr₂FeCo_{0.2}Ni_{0.2}Mo_{0.6}O_{6-δ} (SFCNM),在充分还原后 SFCNM 双钙钛矿转变 RP 型 Sr₃Fe_{1.05}Co_{0.05}Mo_{0.9}O_{7-δ} 基体以及在表面原位析出的 Fe-Co-Ni 合金,随后通过扫描透射电子显微镜上的电子能量损失谱对 Fe-Co-Ni 合金成分进行标定,结果发现其比例为 Fe:Co:Ni=45:25:30(摩尔比)^[84]。相较 Sr₂FeNi_{0.4}Mo_{0.6}O_{6-δ},Co 掺杂调控了合金对 H₂O、OH⁻、H₂ 等反应物种的吸附/脱附能力,同时提升了还原后基体的氧空位浓度,使得 SFCNM 具备更加优异的电化学性能^[84]。SFM 基材料的重要地位也促使研究人员对其电极反应机理的研究,结果表明上述 SFM 基氢电极电解质支撑型电池的反应机理与 Ni-YSZ 氢电极支撑型电池存在差异^[91-92]。

PrBaM₂O_{5+δ} (M=Mn、Fe)与 Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-δ} 双钙钛矿具备优异的综合性能,在工作环境下都具有优异的结构稳定性以及化学稳定性,氧离子-电子混合导体的特质也满足了用作 SOEC 氢电极材料的需求。目前对这 2 类双钙钛矿的研究主要集中在提升其电化学性能方面,常用的方法包括 B 位活性元素掺杂、原位析出、第二相复合等等。

2.2.3 RP 钙钛矿 RP 层状钙钛矿(K₂NiF₄ 结构)的结构通式为 A_{x+1}B_xO_{x+1},其晶体结构可以想象成由[AO]层与单钙钛矿 ABO₃的堆叠组合。RP 钙钛矿结构特点使其晶格内存在相当数量的间隙氧,使得

这类材料热膨胀系数较低,并具备快速表面氧交换能力以促进电化学反应过程。这一特点使 RP 型钙钛矿常用作 SOC 的空气电极材料使用^[93-94]。常见 RP 层状钙钛矿为 A₂BO₄ (x=1)和 A₃B₂O₇ (x=2) 2 种类型,不仅可按照化学计量比投料直接合成^[95],可由单钙钛矿和双钙钛矿经过原位析出后得到^[84, 96-97]。Kim 等^[98]提出以氧空位形成 Gibbs 自由能作为重要判据对 Pr_{0.5}Ba_{0.5-x}Sr_xTO_{3-δ} (T=Mn、Fe、Co、Ni)的 RP 相变过程加以研究,基于控制特定气氛下的原位 XRD 发现,只有 x≥0.3,材料在 850 °C 方可实现完全的相结构重建,T 为 Fe 时,PBSF 有着最为细小的 Fe 析出颗粒。电化学结果表明 Fe@PBSF 具备优异的性能,也为后续氢电极材料相变研究提供一种新型参考因素。Wang 等^[96]设计出 1 种 Ni-Fe 合金析出型材料,以 La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} (LSFN)为先驱,在经过充分还原后转变为 SrLaFeO₄ 基体和 FeNi 合金。弛豫时间分布分析(DRT)佐证了原位析出的 Ni-Fe 纳米颗粒可提供新的 H₂/H₂O 电极反应路径,800 °C、50%(体积分数)H₂O、1.3 V 下的电解电流密度达-0.64 A·cm⁻²,使得该电极材料具备较好的电化学性能。非原位析出型相变过程也可实现 RP 钙钛矿构建,经过氢气处理后 Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} (PSF)将会发生以下转变:



这种两相异质结构促进了材料的氧传输性能,从而提升了 H₂O 电解电极反应过程。单电池在 800 °C、3%(体积分数)H₂O、1.6 V 下的电解电流密度高达-1.388 A·cm⁻²,同时在 90 h 的长期测试下保持稳定,上述结果表明这种原位复相异质结构可有效提升材料的性能^[99]。RP 钙钛矿具备间隙氧含量丰富以及快速表面氧交换能力等特性,但由上可知,相当数量的 RP 钙钛矿材料是经过相变得来,而相变会造成材料体积剧烈变化从而影响电极的工作性能;同时 RP 钙钛矿的电催化活性与先进电极材料仍存在差距,有待进一步的提升。

2.3 其他氢电极材料

其他类型的氢电极材料包括尖晶石基和四方钨青铜基等。尖晶石的结构式为 AB₂O₄,起初尖晶石常被用作连接体材料^[100],这是由于其具备良好的电导率、热稳定性和结构稳定性。此外,尖晶石通常不含碱土金属,这也能有效避免材料偏析。因此尖晶石材料具备 SOC 电极材料的潜力^[101-102]。Gan 等^[103]提出使用氧化还原可逆的 FeVO₄作为氢电极材料,FeVO₄

在还原气氛下将转变为电子导体 FeV_2O_4 以及 Fe 单质, XPS 中 Fe^0 与 Fe^{2+} 摩尔比接近 1:1, 表明 FeVO_4 的完全转变。相同条件下, FeV_2O_4 -Fe 电解制氢效率较 LSCM 实现了 25%~30% 的提升, 为 SOEC 氢电极材料开拓了新的思路。然而 FeV_2O_4 -Fe 较差的电化学性能是由于其氧离子传导能力较差所致。通过与 CeO_2 基材料复合是一种有效提升材料氧离子传导能力, Duan 等^[104]探索了 $\text{Ni}(\text{Mn}_{1/3}\text{Cr}_{2/3})_2\text{O}_4$ (NMC) 用作 SOC 的对称电极材料, 第一性原理计算表明 NMC 在不同气氛下的较大的吉布斯自由能变数值, 这保证了其较好的氧化还原稳定性以及氧化还原可逆性, 还原气氛下 NMC 的 Ni 析出促进了电极的电催化能力, 以

NMC-GDC 对称电极的单电池取得了优异的性能。四方钨青铜的结构式为 $\text{A}_{0.6}\text{BO}_3$, 常被用作介电材料、铁电陶瓷材料和储能材料等。四方钨青铜结构的材料也曾被研究作为 SOC 的氢电极材料, 在对 (Ba、Sr、Ca、La) $_{0.6}\text{M}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Mg 、 Mn 、 Fe 、 Cr 、 In 、 Sn) 的研究过程中发现, 在很宽泛的氧分压范围内, $\text{M}=\text{Cr}$ 、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Sn 时这些材料存在氧交换动力学、氧离子电导率低或是发生分解, 难以满足电极材料要求; 另一方面, $\text{M}=\text{Mg}$ 、 In 的化合物表现出较好的导电特性, 在长时间还原处理下保持稳定。然而, 受限的电导率也限制了其应用^[105], 表 1 总结对比了已有燃料电极材料代表的电化与性能。

表 1 氢电极电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical performance of hydrogen electrodes

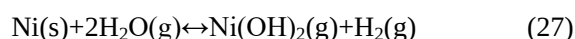
Material	Electrolyte	Test conditions			Current density/($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Reference
		Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Feeding gas	Voltage/V		
Ni-YSZ	YSZ	800	97.5% H_2O -2.5% H_2	1.30	-1.000	[24]
Ni-ScSZ	ScSZ	750	50% H_2O -50% H_2	1.30	-1.400	[25]
LSCM-YSZ	YSZ	850	20% H_2O -80% H_2	1.60	-0.430	[42]
LSCNNi	YSZ	800	3% H_2O -5% H_2 -Ar	2.00	-0.090	[49]
SFW	LSGM	800	6% H_2O -94% H_2	1.57	-0.750	[51]
LSCFN55	YSZ	850	50% H_2O -50% H_2	1.30	-0.960	[52]
STFR	YSZ	800	50% H_2O -50% H_2	1.30	-1.720	[53]
LCNT	ScSZ	900	50% H_2O -50% H_2	1.30	-2.750	[64]
PBM(Co-Fe)	LSGM	800	10% H_2O -90% H_2	1.30	-1.310	[72]
SFM	LSGM	900	60% H_2O -40% H_2	1.30	-0.880	[81]
SFMNi-SDC	LSGM	850	42% H_2O -58% H_2	1.30	-1.257	[87]
SFCM	LSGM17	800	50% H_2O -50% H_2	1.30	-1.220	[90]
LSFN	YSZ	800	50% H_2O -50% H_2	1.30	-0.640	[96]
PSF	LSGM	800	3% H_2O -97% H_2	1.60	-1.390	[99]
FeVO_4 -SDC	YSZ	800	5% H_2O -5% H_2 -Ar	1.50	-0.120	[103]

ScSZ: $\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_{1.95}$; LSCM: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; LSCNNi: $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}(\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; SFW: $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$; LSGM: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; LSCFN55: $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; STFR: $\text{Sr}_{0.95}(\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{0.63}\text{Ru}_{0.07})\text{O}_{3-\delta}$; LCNT: $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3-\gamma}$; PBM: $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$; SFM: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$; SFMNi: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$; SFCM: $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$; LSGM17: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$; LSFN: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; PSF: $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$; NMC: $\text{Ni}(\text{Mn}_{1/3}\text{Cr}_{2/3})_2\text{O}_4$; GDC: $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$; SDC: $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$.

3 氢电极的衰减

限制 SOEC 规模化、商业化的最大阻力之一就是 SOEC 材料衰减问题, 氢电极的衰减是其中的重要部分。金属-陶瓷、钙钛矿以及其他氢电极材料均存在衰减问题。Ni-YSZ 为代表的金属陶瓷作为目前最成熟、综合性能最好的材料, 获得了主要的相关衰减问题研究。在电解制氢时, Ni-YSZ 常见问题包括 Ni 的迁移、粗化和氧化以及外界的硅、硫毒害等。Ni 的迁移、粗化和氧化通常是同时发生的。为了取

得良好的电解制氢效果, 电解气体中水的含量通常要求尽可能高, 但高温、高水蒸气含量条件下会导致金属 Ni 与水蒸气发生反应:

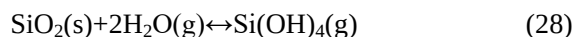


气态的 Ni(OH)_2 会促使原本均分分布的 Ni 发生重排, 加速 Ni 的蒸发、迁移以致 Ni 颗粒相互团聚粗化。当水蒸气含量超过 45%(体积分数), Ni 的迁移和粗化会显得尤为突出^[106]。Ni 的迁移粗化会造成反应活性区域 TPBs 的减少, 电解质界面附近的氢电极贫镍层会造成电池欧姆阻抗明显增加, 还将

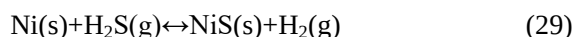
导致 TPBs 在电极尺度上的梯度分布,从而增加了电池极化电阻^[107]。Ni 氧化为 NiO 后会产生明显的体积膨胀,经历多次氧化还原循环后从而破坏电极微观结构甚至导致电池产生破裂。上述变化将使电池的性能出现明显劣化。在(778±6) °C、80%(体积分数)H₂O 以及-1 A·cm⁻² 电解电流密度下经过长达 9000 h 的长期测试后, Ni-YSZ 的 Ni 颗粒表面粗糙度出现梯度性变化: 接近电解质附近的 Ni 颗粒表面更加粗糙, 远离界面其表面愈加光滑, 基体中心的 Ni 颗粒光滑圆润, 表面带有纳米级的枝晶^[108]。更严苛的工况(例如更高的工作温度、更高浓度水蒸气、更大的电解电流)会加速 Ni-YSZ 的衰减^[109]。当测试条件从 850 °C、50%(体积分数)H₂O、-0.5 A·cm⁻² 改变为 950 °C、90% H₂O、-2 A·cm⁻², Ni-YSZ 微观形貌发生了明显变化, 接近电解质附近形成 2~4 μm 致密 Ni-YSZ 层^[110]。Trini 等^[111]认为 Ni 的迁移在很大程度上取决于电极内部氧浓度梯度, 电极内接近电解质的 TPBs 处在发生电化学反应会消耗水蒸气而造成局部气体浓度变化。在简单的两相系统中, 化学势的空间梯度是由表面曲率的梯度引起的, Ni-YSZ 界面能量决定了其接触角。远离电解质部分的氢电极水蒸气含量高, 其接触角较小, 化学势低; 靠近电解质部分则相反。这一特性会导致 Ni 从高化学势向低化学势区域扩散, 即造成 Ni 从 Ni-YSZ/YSZ 界面处迁移。Ni 的氧化在电化学方面是不利的, 因为 Ni-YSZ 中 NiO 的存在会导致催化活性和电子导电性的损失导致性能下降, 并且 Ni-NiO 转变还伴随着较大的体积变化, 从而引起内应力和裂纹的形成^[109]。为了应对 Ni 带来的挑战, 研究人员尝试将其他金属引入 Ni 基金属-陶瓷以提高其对蒸汽电解的催化活性, 同时最大限度地减少被氧化的倾向。例如 Ioannidou 等^[30]将 3%(质量分数)Au 引入 Ni/GDC 中, 经过烧制还原后 Au 进入 Ni 颗粒形成固溶体并富集在 Ni 颗粒表面, Au 的加入提高了 3Au-Ni/GDC 在水蒸气下氧化反应活化能, 减缓了 Ni 的氧化, 同时 Au 也提升了材料的电导率, Ioannidou 等认为 Ni-Au 相互作用降低了蒸汽与阴极表面改性 Ni 原子的结合强度, 致使降低其对含氧物种的吸附能力以避免被氧化。900 °C、2 V 下 3Au-Ni/GDC 的氢气产率较 Ni/GDC 提升了约 67%, 表明 Au 的加入同时也提升了 Ni/GDC 的电化学性能, 向 Ni-YSZ 引入具备高氧离子传导能力材料也可改善 Ni-YSZ 衰减问题。Tong 等^[112]向 Ni-YSZ 引入 GDC 明显抑制了电池衰减, 浸渍后的

Ni-YSZ|YSZ|GDC|LSCF-GDC 电池在 750 °C、10%(体积分数)H₂-90% H₂O、1.4 V 下其衰减率为 0.028 V/1000 h (2.0% kh⁻¹), 这一数值仅为未浸渍电池的 1/14, 这一提升归结于 GDC 的浸渍不仅拓展了氧离子传输通道并延长了 TPBs。另外, 引入各类造孔剂构造出三维连续通道促进反应气体扩散, 从而降低气体扩散等阻碍, 可能也是一类行之有效的方法。基于相转化法构造直通电极结构可实现电池电解电流密度的大幅度提升^[113], 在 750 °C、10%(体积分数)H₂-90% H₂O、1.3 V 从-0.69 A·cm⁻² 增加到-1.19 A·cm⁻²。

硅的毒害作用来源电极堆密封材料的玻璃组分, 玻璃中的 SiO₂ 会与 H₂O(g)反应生成 Si(OH)₄(g)。气态的 Si(OH)₄ 会附着到氢电极表面并以 SiO₂ 形式沉积从而积塞在 TPBs 处:



SiO₂ 的沉积堵塞了电极的活性反应位点, 阻碍了氢电极总包反应[式(1)]顺利进行。Hauch 等^[115]研究了不同测试条件下硅沉积分解现象, 实验结果表明 SiO₂ 存在于 Ni-YSZ/YSZ 区域 8 μm 厚度内, 同时还可检测到少量 Na、Al 元素; 更高的电解电流和水分压造成更明显的阻抗值增加。工业氢气通常纯度会含有极少量的含硫气体, 包括 H₂S 和 SO₂ 等。工况条件下这些气体进入 Ni-YSZ 内部后会和 Ni 金属发生反应, 以 H₂S 为例:



即使暴露在极低含量的含硫气体也会导致 Ni-YSZ 的中毒, 1.429 mg·m⁻³ 的 SO₂ 就将对 Ni-YSZ 氢电极造成不可逆的毒害作用^[116]。硫作为一种毒化剂在催化活性中引起多重效应。首先, 硫吸附物理阻断了催化剂活性位点, 降低了反应物分子相互接触的可能性。其次, 由于其强大的化学键强度, 其以电子方式修饰相邻的金属原子, 从而改变它们吸附和/或解离反应物分子的能力, 劣化金属的催化性能。SOEC 有关杂质毒化的研究较少, 其解决方法可借鉴 SOFC 领域的相关工作, 例如使用 CeO₂ 基材料替代 YSZ、Ni 金属与其他金属合金化、引入其他耐毒化材料等^[117-118]。本质上, 其他非金属-陶瓷基电极材料体系开发就是为了解决上述 Ni 基金属陶瓷性能衰减问题, 因此 Ni 基金属陶瓷衰减的问题可从钙钛矿氧化物以及其他氢电极材料入手加以解决。

4 结论与展望

规模化使用绿氢可助力“双碳”目标的如期

实现并保障国家能源安全, 具备重大战略意义。SOEC 作为一类能量转化效率高、环境友好的绿氢制备装置, 可实行规模化绿氢制备操作。目前, 有关 SOEC 氢电极材料研究领域已取得较系统的理论实验研究。为实现 SOEC 制氢的成功商业化, 仍需对氢电极材料进行更深入的研究, 分别包括以下几点:

1) 以 Ni-YSZ 为代表的 Ni 基金属陶瓷是最成熟的氢电极材料, 其已经成功实现 SOEC 规模化电堆应用。作为电堆核心基本单元, SOEC 大面积单电池由流延工艺制备。操控流延参数、技术途径以及引入高性能材料, 实现三维有序氢电极通道构建以增加反应活性位点、改善电极内部气体传输扩散能力以及提升材料催化性能, 从而提高电池电解制氢能力和 SOEC 制氢技术竞争力。

2) 目前, 有关 SOEC 氢电极反应机理的研究相对较少, 需要对氢电极反应机理以及衰减机理作出深入探究, 通过多种先进表征手段如透射电子显微镜、X 射线光电子能谱等对氢电极材料实现原位研究, 结合电化学性能分析如 DRT 并辅以第一性原理计算及模型仿真共同阐明 SOEC 氢电极反应机理, 寻找不同条件下的决速步骤。

3) 相较传统电极, 钙钛矿等材料在催化制氢方面表现出某些独特优势。但这些材料在催化性能以及长期工作稳定性上仍需进一步提升。基于材料电子结构特征、载流子迁移能、空位形成能、基元反应活化能、反应活性物质吸附/脱附能力等指标, 实现新型氢电极材料的设计开发。通过离子掺杂、原位析出、多相复合、先进材料合成工艺以及电极微观结构调控实现高性能、长寿命氢电极的制备, 构建测试条件-材料理化结构性质-电化学性能之间三维网络关系。

4) 氢电极材料衰减是目前 SOEC 商业化的主要障碍之一。目前的研究集中在 Ni 基金属陶瓷基氢电极。对于 Ni 基金属陶瓷, 主要是 Ni 的氧化、迁移和粗化。基于电极反应机理基础上, 深入探究材料衰减劣化现象及其机理, 判定上述变化对电极基元反应的影响程度并提出对应改善策略。后续研究需要对钙钛矿等新型氢电极材料的衰减现象进行系统性研究。

参考文献:

[1] 李德胜, 郭虎, 胡莹珍, 等. 固体氧化物电解池关键材料及其海水

电解研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(10): 2712–2726.

LI Desheng, GUO Hu, HU Yingzhen, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(10): 2712–2726.

[2] 陈志逸, 乐忠威, 艾娜, 等. 直接组装法原位制备固体氧化物电池的电极研究进展[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(5): 825–838.

CHEN Zhiyi, YUE Zhongwei, AI Na, et al. J Ceram, 2022, 43(5): 825–838.

[3] QIU P, LI C, LIU B, et al. Materials of solid oxide electrolysis cells for H₂O and CO₂ electrolysis: A review[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(8): 1463–1510.

[4] 刘少名, 邓占锋, 徐桂芝, 等. 欧洲固体氧化物燃料电池(SOFC)产业化现状[J]. 工程科学学报, 2020, 42(3): 278–288.

LIU Shaoming, DENG Zhanfeng, XU Guizhi, et al. Chin J Eng, 2020, 42(3): 278–288.

[5] 董雨龙, 李宗宝, 王傲, 等. 阴离子 F 掺杂 SOFCs 阴极 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} 的氧还原性能[J]. 工程科学学报, 2022, 44(6): 1014–1019.

DONG Yulong, LI Zongbao, WANG Ao, et al. Chin J Eng, 2022, 44(6): 1014–1019.

[6] DENG Y T, WANG D, CHENG J L, et al. A new popular transition metal-based catalyst: SmMn₂O₅ mullite-type oxide[J]. Chin Chemical Lett, 2023: 109141.

[7] LI P Z, YANG W, TIAN C J, et al. Electrochemical performance of La₂NiO_{4+δ}-Ce_{0.55}La_{0.45}O_{2-δ} as a promising bifunctional oxygen electrode for reversible solid oxide cells[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(2): 328–337.

[8] 张旸, 朱良柱, 官万兵, 等. Mn 基 A 位双钙钛矿材料在固体氧化物电池中的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(5): 816–824.

ZHANG Yang, ZHU Liangzhu, GUAN Wanbing, et al. J Ceram, 2022, 43(5): 816–824.

[9] 陈婷, 刘魁, 郑国柱, 等. 可逆固体氧化物电池氧电极材料氧表面交换系数测定及研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(10): 2727–2738.

CHEN Ting, LIU Kui, ZHENG Guozhu, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(10): 2727–2738.

[10] ZHANG X X, LIU B, YANG Y L, et al. Advances in component and operation optimization of solid oxide electrolysis cell[J]. Chin Chemical Lett, 2023, 34(5): 108035.

[11] JENSEN S H, LARSEN P H, MOGENSEN M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources[J]. Int J Hydrog Energy, 2007, 32(15): 3253–3257.

[12] MIZUSAKI J, TAGAWA H, SAITO T, et al. Kinetic studies of the reaction at the nickel pattern electrode on YSZ in H₂-H₂O atmospheres[J]. Solid State Ion, 1994(70–71): 52–58.

[13] BIEBERLE A. State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O|YSZ[J]. Solid State Ion, 2002, 146(1–2): 23–41.

[14] MOGENSEN M. The kinetics of hydrogen oxidation on a Ni-YSZ SOFC electrode at 1000 °C[J]. Proc Vol, 1993, 4(1): 484–493.

[15] DE BOER B. SOFC anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes[D]. Twente, the Netherlands: University of TwenteSwiss Federal Institute of Technology, 1998.

[16] BESSLER W, WARNATZ J, GOODWIN D. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes[J]. Solid State Ion, 2007, 177(39–40): 3371–3383.

[17] VOGLER M, BIEBERLE-HÜTTER A, GAUCKLER L, et al. Modelling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode[J]. J Electrochem Soc, 2009, 156(5): B663.

[18] LUO Y, LI W Y, SHI Y X, et al. Reversible H₂/H₂O electrochemical

- conversion mechanisms on the patterned nickel electrodes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(40): 25130–25142.
- [19] PAN W P, CHEN K F, AI N, et al. Mechanism and kinetics of Ni–Y₂O₃–ZrO₂ hydrogen electrode for water electrolysis reactions in solid oxide electrolysis cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 163(2): F106–F114.
- [20] ARUNA S T, MUTHURAMAN M, PATIL K C. Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: Anode material for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 1998, 111(1–2): 45–51.
- [21] YANG Y R, TONG X F, HAUCH A, et al. Study of solid oxide electrolysis cells operated in potentiostatic mode: Effect of operating temperature on durability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 417: 129260.
- [22] PARK B K, SCIPIONI R, ZHANG Q, et al. Tuning electrochemical and transport processes to achieve extreme performance and efficiency in solid oxide cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(23): 11687–11694.
- [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] CHOI M B, SINGH B, WACHSMAN E D, et al. Performance of La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ and La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ oxygen electrodes with Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ barrier layer in reversible solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2013, 239: 361–373.
- [25] KIM K J, THAHEEM I, JEONG I, et al. Nanostructured spinel Mn_{1.3}Co_{1.3}Cu_{0.4}O₄ as a bifunctional electrocatalyst for high-performance solid oxide electrochemical cells at intermediate temperatures[J]. *J Power Sources*, 2022, 539: 231611.
- [26] KHAN M S, XU X Y, LI M R, et al. Evaluation of SrCo_{0.8}Nb_{0.2}O_{3–δ}, SrCo_{0.8}Ta_{0.2}O_{3–δ} and SrCo_{0.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{3–δ} as air electrode materials for solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 321: 134654.
- [27] GÓMEZ S Y, HOTZA D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 61: 155–174.
- [28] KIM-LOHSOONTORN P, LAOSIRIPOJANA N, BAE J. Performance of solid oxide electrolysis cell having bi-layered electrolyte during steam electrolysis and carbon dioxide electrolysis[J]. *Curr Appl Phys*, 2011, 11(1): S223–S228.
- [29] SCHEFOLD J, BRISSE A, POEPKE H. 23, 000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(19): 13415–13426.
- [30] IOANNIDOU E, NEOFYTIDIS C, SYGELLOU L, et al. Au-doped Ni/GDC as an improved cathode electrocatalyst for H₂O electrolysis in SOECs[J]. *Appl Catal B Environ*, 2018, 236: 253–264.
- [31] ZARAVELIS F, SYGELLOU L, SOUVALIOTI A, et al. Transition metals in Ni/GDC for the reversible solid oxide cell operation: Optimization of the Mo–Au–Ni synergy and further enhancement *via* substitution of Mo with Fe[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 453: 142343.
- [32] GAN T, FAN X Q, LIU Y, et al. A highly active Ni/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} anode catalyst with a three-dimensionally ordered macroporous structure for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7792–7800.
- [33] LAI K-YMANTHIRAM A. Self-Regenerating Co–Fe nanoparticles on perovskite oxides as a hydrocarbon fuel oxidation catalyst in solid oxide fuel cells[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(8): 2515–2525.
- [34] CHOI S, SENGODAN S, PARK S, et al. A robust symmetrical electrode with layered perovskite structure for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells: PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Mn₂O_{5+δ}[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(5): 1747–1753.
- [35] XU L, YIN Y-M, ZHOU N, et al. Sulfur tolerant redox stable layered perovskite SrLaFeO_{4–δ} as anode for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 76: 51–54.
- [36] LV H F, LIN L, ZHANG X M, et al. Promoting exsolution of RuFe alloy nanoparticles on Sr₂Fe_{1.4}Ru_{0.1}Mo_{0.5}O_{6–δ} *via* repeated redox manipulations for CO₂ electrolysis[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5665.
- [37] QIU P, YANG X, WANG W H, et al. Redox-reversible electrode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(12): 13988–13995.
- [38] SAMMELLS A, COOK R, WHITE J, et al. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 1992, 52(1–3): 111–123.
- [39] YANG X D, IRVINE J T S. (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(20): 2349–2354.
- [40] MAIDE M, PAISTE P, MÖLLER P, et al. Influence of A- and B-site modifications of (La_{1–x}Sr_x)_yCr_{0.5–z}Mn_{0.5–w}Ni_{z+w}O_{3–δ} on electrochemical impedance characteristics of reversible solid oxide cell[J]. *J Electrochem Soc*, 2019, 166(15): 1148–1156.
- [41] CHEN S G, XIE K, DONG D H, et al. A composite cathode based on scandium-doped chromate for direct high-temperature steam electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 718–729.
- [42] JIN C, YANG C H, ZHAO F, et al. La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ as hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(5): 3340–3346.
- [43] MA Z, LI Y Y, ZHENG Y F, et al. La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ as cathode for electrolysis and co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide electrolysis cell[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(16): 23350–23361.
- [44] DANILOVIC N, VINCENT A, LUO J L, et al. Correlation of fuel cell anode electrocatalytic and *ex situ* catalytic activity of perovskites La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}X_{0.5}O_{3–δ} (X = Ti, Mn, Fe, Co)[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(3): 957–965.
- [45] LAY E, GAUTHIER G, DESSEMOND L. Preliminary studies of the new Ce-doped La/Sr chromo-manganite series as potential SOFC anode or SOEC cathode materials[J]. *Solid State Ion*, 2011, 189(1): 91–99.
- [46] QI W T, ZHANG Y, CUI J W, et al. *In-situ* constructing NiO nanoplatelets network on La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{0.5}Cr_{0.5}O₃ electrode with enhanced steam electrolysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(9): 5657–5666.
- [47] XU S S, CHEN S G, 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.
- [48] XING R M, WANG Y R, ZHU Y Q, et al. Co-electrolysis of steam and CO₂ in a solid oxide electrolysis cell with La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3–δ}–Cu ceramic composite electrode[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 260–264.
- [49] XU S S, DONG D H, WANG Y, et al. Perovskite chromates cathode with resolved and anchored nickel nano-particles for direct high-temperature steam electrolysis[J]. *J Power Sources*, 2014, 246: 346–355.
- [50] 谢益林, 孔江榕, 潘迪, 等. 固体氧化物电解池 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.503–δ}–Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2–δ} 梯度型复合阴极制备及性能研究[J]. *稀有金属*, 2021, 45(11): 1343–1351.
- XIE Yilin, KONG Jiangrong, PAN Di, et al. *Chin J Rare Met*, 2021, 45(11): 1343–1351.
- [51] SU T L, LI Y H, YANG Y, et al. Effect of tungsten doping on strontium

- ferrite electrode for symmetrical solid oxide electrochemical cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(43): 23401–23410.
- [52] TENG Z Y, XIAO Z R, YANG G M, et al. Efficient water splitting through solid oxide electrolysis cells with a new hydrogen electrode derived from A-site cation-deficient $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 17: 100458.
- [53] ZHANG S L, WANG H Q, YANG T R, et al. Advanced oxygen-electrode-supported solid oxide electrochemical cells with $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ -based fuel electrodes for electricity generation and hydrogen production[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(48): 25867–25879.
- [54] ALJABERI A D, IRVINE J T S. Ca-substituted, A-site deficient perovskite $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ as a potential anode material for SOFCs[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(19): 5868–5874.
- [55] FAN L Q, XIONG Y P, WANG Y W, et al. Performance of $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ infiltrated $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ nanofiber scaffolds as anodes for solid oxide fuel cells: Redox stability and effects of electrolytes[J]. *J Power Sources*, 2015, 294: 452–459.
- [56] LI X, ZHAO H L, XU N S, et al. Electrical conduction behavior of La, Co Co-doped SrTiO_3 perovskite as anode material for solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2009, 34(15): 6407–6414.
- [57] XIAO G L, NUANSAENG S, ZHANG L, et al. Enhanced reducibility and conductivity of Na/K-doped $\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(35): 10546–10552.
- [58] CANALES-VÁZQUEZ J, RUIZ-MORALES J C, IRVINE J T S, et al. Sc-substituted oxygen excess titanates as fuel electrodes for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(7): A1458.
- [59] YOON J S, LIM Y S, CHOI B H, et al. Catalytic activity of perovskite-type doped $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}$, and Co) oxides for methane oxidation[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(15): 7955–7962.
- [60] PAYDAR S, KORJUS O, MAIDE M, et al. Electrical properties of novel $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.7-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ based fuel electrode for solid oxide cell[J]. *ECS Trans*, 2021, 103(1): 1971–1979.
- [61] ZHANG J, XIE K, GAN Y, et al. Composite titanate cathode enhanced with *in situ* grown nickel nanocatalyst for direct steam electrolysis[J]. *New J Chem*, 2014, 38(8): 3434–3442.
- [62] 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.
- [63] ARRIVÉ C, DELAHAYE T, JOUBERT O, et al. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cells[J]. *J Power Sources*, 2013, 223: 341–348.
- [64] MYUNG J H, NEAGU D, MILLER D N, et al. Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells[J]. *Nature*, 2016, 537(7621): 528–531.
- [65] MACÍAS J, YAREMCHENKO A A, FRADE J R. Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 601: 186–194.
- [66] REY M J, DEHAUDT P, JOUBERT J C, et al. Preparation and structure of the compounds SrVO_3 and Sr_2VO_4 [J]. *J Solid State Chem*, 1990, 86(1): 101–108.
- [67] MACÍAS J, YAREMCHENKO A A, FRADE J R. Enhanced stability of perovskite-like SrVO_3 -based anode materials by donor-type substitutions[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(26): 10186–10194.
- [68] LI Y X, WU G J, RUAN C, et al. Composite cathode based on doped vanadate enhanced with loaded metal nanoparticles for steam electrolysis[J]. *J Power Sources*, 2014, 253: 349–359.
- [69] HUANG Y H, DASS R I, XING Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells[J]. *Science*, 2006, 312(5771): 254–257.
- [70] TOMKIEWICZ A C, TAMIMI M A, HUQ A, et al. Structural analysis of $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ under SOFC anode conditions by *in situ* neutron powder diffraction[J]. *J Power Sources*, 2016, 330: 240–245.
- [71] SENGODAN S, CHOI S, JUN A, et al. Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(2): 205–209.
- [72] 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 Int Ed Engl*, 2016, 55(40): 12512–12515.
- [73] KAN W H, CHEN M, BAE J S, et al. Determination of Fe oxidation states in the B-site ordered perovskite-type $\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{NbO}_{6-\delta}$ at the surface (nano-scale) and bulk by variable temperature XPS and TGA and their impact on electrochemical catalysis[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(23): 8736–8741.
- [74] BAHOUT M, MANAGUTTI P B, DORCET V, et al. *In situ* exsolution of Ni particles on the $\text{PrBaMn}_2\text{O}_5$ SOFC electrode material monitored by high temperature neutron powder diffraction under hydrogen[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(7): 3590–3597.
- [75] ZHOU J, XU L Y, DING C W, et al. Layered perovskite $(\text{PrBa})_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ as electrode materials for high-performing symmetrical solid oxide electrolysis cells[J]. *Mater Lett*, 2019, 257: 126758.
- [76] LU C L, NIU B B, YI W D, et al. Efficient symmetrical electrodes of $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4$) for solid oxide fuel cells and solid oxide electrolysis cells[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 358: 136916.
- [77] LIU Q, DONG X H, XIAO G L, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(48): 5478–5482.
- [78] XIAO G L, LIU Q, ZHAO F, et al. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_3$ electrolyte[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(5): B455.
- [79] HE B, ZHAO L, SONG S X, et al. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(5): 619–626.
- [80] VASALA S, LEHTIMÄKI M, HUANG Y H, et al. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)[J]. *J Solid State Chem*, 2010, 183(5): 1007–1012.
- [81] LIU Q, 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.
- [82] XI X A, LIU J W, LUO W Z, et al. Unraveling the enhanced kinetics of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$ electrocatalysts for high-performance solid oxide cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(48): 2102845.
- [83] XU Z Q, HU X Y, WAN Y H, et al. Electrochemical performance and anode reaction process for Ca doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{15}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 341: 136067.
- [84] LI C, DENG Y T, YANG L P, et al. An active and stable hydrogen electrode of solid oxide cells with exsolved Fe–Co–Ni nanoparticles from $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ double-perovskite[J]. *Adv Powder Mater*, 2023, 2(4): 100133.
- [85] LI Y H, LI Y, WAN Y H, et al. Perovskite oxyfluoride electrode enabling direct electrolyzing carbon dioxide with excellent

- electrochemical performances[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(3): 1803156.
- [86] LIU T, LIU H, ZHANG X Y, et al. A robust solid oxide electrolyzer for highly efficient electrochemical reforming of methane and steam[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(22): 13550–13558.
- [87] WANG Y, LIU T, LI M, et al. Exsolved Fe–Ni nano-particles from $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(37): 14163–14169.
- [88] LIU T, ZHAO Y Q, ZHANG X Y, et al. Robust redox-reversible perovskite type steam electrolyser electrode decorated with *in situ* exsolved metallic nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(2): 582–591.
- [89] ZHANG T H, ZHAO Y Q, ZHANG X Y, et al. Thermal stability of an *in situ* exsolved metallic nanoparticle structured perovskite type hydrogen electrode for solid oxide cells[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(21): 17834–17844.
- [90] YANG Y R, WANG Y H, YANG Z B, et al. A highly active and durable electrode with *in situ* exsolved Co nanoparticles for solid oxide electrolysis cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 478: 229082.
- [91] KAMLUNGSUA 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.
- [92] GE B, MA J T, AI D S, et al. $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ applied in solid oxide electrolysis cell as the hydrogen electrode: Kinetic studies by comparison with Ni-YSZ[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 151: 437–446.
- [93] JIANG H G, LU Z M, QIAN B, et al. Bi-doped $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ as an efficient air electrode material for SOEC[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(73): 36037–36045.
- [94] LI Z F, SHAN P K, TANG W, et al. Enhancing the catalytic activity and stability of the $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Ruddlesden–Popper perovskite air electrode for high-temperature steam electrolysis with Barium doping[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 932: 167646.
- [95] FU L, ZHOU J, YANG J M, et al. Exsolution of Cu nanoparticles in $(\text{LaSr})_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$ Ruddlesden–Popper oxide as symmetrical electrode for solid oxide cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 511: 145525.
- [96] WANG X, YANG Z B, WANG H R, et al. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite with *in situ* exsolved Ni-Fe nanoparticles as high activity catalyst for symmetric solid oxide electrolysis cells[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 156: 111984.
- [97] ZHANG X Y, TONG Y W, LIU T, et al. Robust Ruddlesden–Popper phase $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ decorated with *in situ* exsolved Ni nanoparticles as an efficient anode for hydrocarbon fueled solid oxide fuel cells[J]. *SusMat*, 2022, 2(4): 487–501.
- [98] KIM H, LIM C, KWON O, et al. Unveiling the key factor for the phase reconstruction and exsolved metallic particle distribution in perovskites[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 6814.
- [99] YANG Y, WU Y J, BAO H, et al. An efficient and prospective self-assembled hybrid electrocatalyst for symmetrical and reversible solid oxide cells[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 362: 137171.
- [100] YANG Z, XIA G, LI X, et al. $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2007, 32(16): 3648–3654.
- [101] STEFAN E, IRVINE J T S. Synthesis and characterization of chromium spinels as potential electrode support materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(22): 7191–7197.
- [102] WANG W Y, GAN L Z, LEMMON J P, et al. Enhanced carbon dioxide electrolysis at redox manipulated interfaces[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 1550.
- [103] GAN L Z, YE L T, RUAN C, et al. Redox-reversible iron orthovanadate cathode for solid oxide steam electrolyzer[J]. *Adv Sci*, 2015, 3(2): 1500186.
- [104] DUAN N Q, GAO M R, HUA B, et al. Exploring $\text{Ni}(\text{Mn}_{1/3}\text{Cr}_{2/3})_2\text{O}_4$ spinel-based electrodes for solid oxide cells[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(7): 3988–3998.
- [105] SLATER P. Synthesis and electrical characterisation of the tetragonal tungsten bronze type phases, $(\text{Ba}/\text{Sr}/\text{Ca}/\text{La})_{0.6}\text{M}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sn}$): Evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 1999, 124(1–2): 61–72.
- [106] OSINKIN D A, KUZIN B L, BOGDANOVICH N M. Effect of oxygen activity and water partial pressure to degradation rate of Ni cermet electrode contacting $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ electrolyte[J]. *Russ J Electrochem*, 2010, 46(1): 41–48.
- [107] RORATO L, SHANG Y J, YANG S L, et al. Understanding the Ni migration in solid oxide cell: A coupled experimental and modeling approach[J]. *J Electrochem Soc*, 2023, 170(3): 034504.
- [108] TIETZ F, SEBOLD D, BRISSE A, et al. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9 000 h of operation[J]. *J Power Sources*, 2013, 223: 129–135.
- [109] DASARI H P, PARK S-Y, KIM J, et al. Electrochemical characterization of Ni-ytria stabilized zirconia electrode for hydrogen production in solid oxide electrolysis cells[J]. *J Power Sources*, 2013, 240: 721–728.
- [110] HAUCH A, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Solid oxide electrolysis cells: Microstructure and degradation of the Ni/ytria-stabilized zirconia electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 155(11): B1184.
- [111] TRINI M, HAUCH A, DE ANGELIS S, et al. Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 450: 227599.
- [112] 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.
- [113] LI N Z, WANG M M, SHEN Q, et al. Reduced concentration polarization and enhanced steam throughput conversion with a solid oxide electrolysis cell supported on an electrode with optimized pore structure[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(51): 21673–21680.
- [114] THE D, GRIESHAMMER S, SCHROEDER M, et al. Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6 100 h and 9 000 h[J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 901–911.
- [115] HAUCH A, JENSEN S H, BILDE-SØRENSEN J B, et al. Silica segregation in the Ni/YSZ electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(7): A619.
- [116] JEANMONOD G, DIETHELM S, VAN HERLE J. The effect of SO_2 on the Ni-YSZ electrode of a solid oxide electrolyzer cell operated in co-electrolysis[J]. *J Phys Energy*, 2020, 2(3): 034002.
- [117] HUA B, LI M, SUN Y F, et al. Grafting doped manganite into nickel anode enables efficient and durable energy conversions in biogas solid oxide fuel cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 200: 174–181.
- [118] BOLDRIN P, RUIZ-TREJO E, MERMELSTEIN J, et al. Strategies for carbon and sulfur tolerant solid oxide fuel cell materials, incorporating lessons from heterogeneous catalysis[J]. *Chem Rev*, 2016, 116(22): 13633–13684.

Recent Progress on Hydrogen Electrode Materials for Solid Oxide Electrolysis Cell

LI Cheng, ZHOU Lu, LIU Bo, LIU Yanya, TANG Yujie, YAN Dong, LI Jian, JIA Lichao

(School of Materials Science and Engineering, State Key Lab of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Extended Abstract

As a device capable of converting electrical energy into chemical energy, solid oxide electrolysis cell (SOEC) has superior characteristics such as high energy conversion efficiency, reversible operation capability, and environmental friendliness. The hydrogen electrode as the direct site for the hydrogen evolution reaction (HER) is a crucial component of SOEC. Excellent hydrogen electrode materials require a chemical-structural stability under high-temperature reducing atmosphere, outstanding electrocatalytic activity, long-term operational stability, and cost-effectiveness. To meet these requirements, various types of hydrogen electrode materials are developed. However, their performance stability issues are evident, necessitating the overcoming of these challenges through materials development aligned with the unique demands of SOEC materials. It is thus essential to provide a systematic discussion on aspects such as the hydrogen electrode reaction mechanism (*i.e.*, hydrogen spillover, oxygen spillover), material requirements, physicochemical properties of electrode materials, electrochemical performance, and material degradation. This will facilitate subsequent research endeavors in this field.

This review introduced cermet-based hydrogen electrodes, exemplified by materials such as Ni-Zr_{0.92}Y_{0.08}O₂ (YSZ) and Ni-Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ (GDC). Cermet hydrogen electrodes composed of Ni and ceramic phases are widely used due to their excellent electrocatalytic performance of Ni, good mechanical strength, and lower cost. However, some issues such as Ni oxidation, migration, agglomeration, carbon deposition, and poor redox cycle stability during electrolysis of H₂O and CO₂ operations restrict the application of Ni-based cermet. This compels to seek novel hydrogen electrode materials to address these challenges, leading to the proposal of perovskite, with perovskite oxides as a representative category. Perovskite oxide is mixed ionic-electronic conductors (MIEC) material, so the reactive region can be expanded to the entire surface of the whole electrode to reduce the activation resistance. Also, perovskite has an excellent resistance to carbon deposition, sulfur poisoning, and redox cycle stability. The A, B, and O sites have a potential to be replaced by other ions, and the above characteristics lead to a wide range of interest in perovskite-based materials. The physicochemical characteristics and the pros and cons of each type materials of perovskite, *i.e.*, single perovskite (ABO₃, *i.e.*, La_{1-x}Sr_xCrO_{3-δ}, SrFeO_{3-δ}, SrTiO_{3-δ}), double perovskite (A₂B₂O₆, *i.e.*, PrBaFe₂O_{5+δ}, Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-δ}), and Ruddlesden-Popper perovskite (RP, A_{n+1}B_nO_{3n+1}) were discussed. The review also provides a comprehensive discussion on various strategies for improving material performance, including A-site vacancy, A/B-site doping, in-situ exsolution, second-phase composites, and microstructure optimization. Other materials like spinel with good stability and conductivity are explored as the alternatives for hydrogen electrodes.

Under electrolysis conditions, the degradation issues of Ni-based cermet materials primarily revolve around the oxidation, migration, agglomeration of Ni, and external poisoning by sulfur and silicon. The oxidation of Ni leads to deactivation and loss of electronic conductivity, necessitating the protection of Ni-based cermet electrodes *via* introducing a reducing gas. Furthermore, the oxidation, migration, and agglomeration of Ni can disrupt the original structure and composition distribution of the electrode, resulting in a poor cyclic stability of the cermet-based electrode during redox cycles. The deposition of carbon can block triple phase boundaries (TPBs), reduce active reaction sites, and disrupt the microstructure of the electrode. Simultaneously, trace impurities in the reaction gas, such as sulfur, have a pronounced poisoning effect on Ni metal. Measures such as alloying, introducing materials with a high ionic conductivity, and regulating electrode structure can effectively mitigate these deteriorative effects and slow down the degradation process.

Summary and prospects The existing research on hydrogen electrode materials for SOEC involved the systematic theoretical and experimental studies. To commercialize hydrogen production through SOEC, it is still necessary to further investigate hydrogen electrode materials. At the mechanistic level, advanced characterization techniques, such as *in-situ* transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, combined with first-principles calculation and distribution of relaxation time method, can be employed to investigate the reaction mechanisms of SOEC hydrogen electrodes. This approach guides subsequent development and application of electrode materials. The degradation of hydrogen electrode materials is a primary obstacle to the current commercialization of SOEC. The existing research predominantly focused on Ni-based metal ceramic hydrogen electrodes. For Ni-based metal ceramics, the main issues involve the oxidation, migration, and coarsening of nickel. Based on the fundamental mechanisms of electrode reactions, a comprehensive exploration of material degradation phenomena and their mechanisms is conducted. The severity of the impact of the mentioned changes on the elementary reactions of the electrode is assessed, and the corresponding improvement strategies are proposed. At the material level, it is essential to conduct in-depth studies based on the actual requirements of the electrodes. Combining theoretical predictions with experimental data, some performance-enhancing novel hydrogen electrode materials can be obtained through ion doping and *in-situ* exsolution for the regulation of electronic structure, charge carrier migration capability, and surface oxygen vacancy formation energy. At the application level, improvements in large-scale cell manufacturing process, optimization of the microstructure of Ni-YSZ electrodes, and the incorporation of high-performance catalytic materials such as perovskites using methods like ion liquid injection are crucial for advancing the practical application of SOEC.

Keywords hydrogen energy; solid oxide electrolysis cell; hydrogen electrode; cermet; perovskite