

固体氧化物电解池技术应用研究进展

葛奔¹, 艾德生², 林旭平², 杨志宾³

1. 中国矿业大学(北京)机电与信息工程学院, 北京 100083
2. 清华大学核能与新能源技术研究院先进核能技术协同创新中心, 北京 100084
3. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

摘要 固体氧化物电解池(SOEC)是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆运行装置。利用SOEC高温电解水制氢具有高效节能的优点,是目前新能源技术领域的研究热点之一。总体上看,国内SOEC技术应用研究水平相较国外仍然有很大差距。本文综述了SOEC的基本原理以及国内外应用研究的历程及发展现状。

关键词 固体氧化物电解池;制氢;氢经济;固体氧化物燃料电池

固体氧化物电解池(solid oxide electrolysis cell, SOEC)是一种能在中高温下将热能和电能高效环保地直接转化为燃料中化学能的全固态化学电解装置。SOEC可以看作固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)的逆向运行装置。

SOEC的一个很重要的应用领域是高温电解水制取氢气。单质氢是公认的最清洁的能源载体,很有可能成为未来汽车、飞机等交通工具的主要动力来源。但是氢元素化学活泼性较强,地表氧化性自然环境下没有以单质形式存在的氢资源。

因此,氢燃料大规模应用首先面临的问题是如何高效廉价地制取氢气。工业上制氢的方法有很多,主要有:燃料加工(包括烃重整、煤气化、甲醇裂解等)、生物制氢(包括热化学能源转化以及微生物发酵转化)、水制氢(包括水电解、直接光催化分解及水热解)^[1-3]。其中的水电解制氢一般分为低温电解和高温电解,高温电解可以借助SOEC实现。

在这些制氢方法中,利用SOEC高温电解水制氢具有突出的优点:当电解所需要的电能和热能由可再生能源或先进核能提供时,该制氢模式清洁、节能、高效,符合当今社会可持续发展的诉求。例如,Idaho实验室和Ceramics公司根据模拟第四代反应堆驱动制氢试验,发现高温电解水法能量消耗比其他制氢方法更少,制氢效率可以达到45%~52%,远高于常规水电解的制氢效率^[4]。Fujiwara等^[5]的研究表明,SOEC与先进核能耦合在800℃高温下,可以实现超过53%的热氢转

化效率。因此,如果制氢能量来源由可再生能源或先进核能提供,借助SOEC可以实现氢气的高效、清洁、大规模制备。

除用于制氢外,SOEC还可以用于CO₂的电解,能直接将温室气体转化为燃料^[6]。因此,在当前能源和环境问题日益凸显的社会背景下,SOEC技术必将具有广阔的应用前景。本文综述了国内外SOEC技术应用研究的发展历程及现状,希望能引起国内同行的研究兴趣并为从事相关领域研究的学者提供参考。

1 SOEC工作原理

SOEC可用于电解H₂O、CO₂,还可以用于H₂O/CO₂共电解,由于原理相近,本文仅以高温电解水为例,简单介绍SOEC的工作原理。

从化学反应或能量转换的角度看,SOEC高温电解水制氢是氢气在SOFC中与氧反应生成水的逆过程。如图1所示^[7],当通电以后,处于氢电极侧的水分子扩散到“氢电极-电解质-氢气水蒸气混合气”三相界线(three phase boundary, TPB)处发生分解,产生吸附态的H和O, H两两结合为H₂扩散出氢电极被收集; O则捕获2个电子形成O²⁻通过氧离子导体电解质扩散到阳极与电解质界面,在界面处O²⁻离子发生氧化,携带的2个电子流向外电路完成电流回路,失去电子的氧则结合成O₂扩散出氧电极。

SOEC电极反应可表示为

收稿日期:2017-01-15;修回日期:2017-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51502153);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017QJ03);国家科技重大专项(2010ZX06901-020)

作者简介:葛奔,讲师,研究方向为新能源材料,电子信箱:geben@cumt.edu.cn

引用格式:葛奔,艾德生,林旭平,等. 固体氧化物电解池技术应用研究进展[J]. 科技导报, 2017, 35(8): 37-46; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.08.004

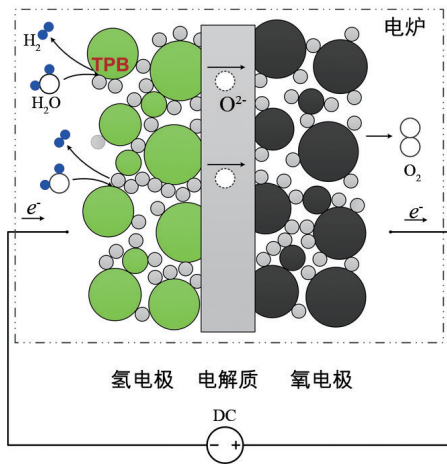
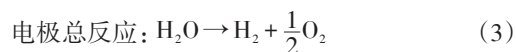
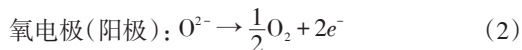
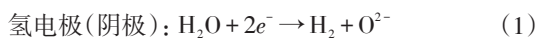


图1 固体氧化物电解池原理
Fig. 1 Operating principle of SOEC



电极反应的总能量需求(焓变, ΔH)可表示如下:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4)$$

其中, ΔG 是 Gibbs 自由能变, 代表着总的电能输入, ΔS 是熵变, $T\Delta S$ 代表热量输入。图 2^[8] 展示了水电解的能量需求随温度的变化关系, 随温度的升高, 电解水对热量的需求升高明显, 对电能的需求则显著下降, 而总能量需求并没有大的提升。利用该特点, 选择合适的工作温度, SOEC 高温电解水制氢可以最大程度地降低对高品位电能的需求, 同时提升低品位工业废热的利用率。

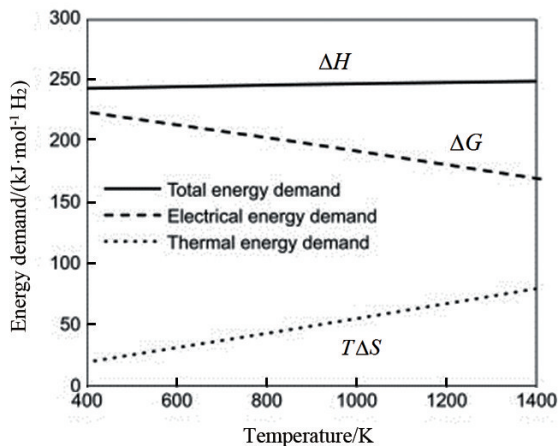


图2 水电解的能量需求随温度的变化关系
Fig. 2 Calculated energy demands for electrolytic H₂ with varying temperatures

2 国外 SOEC 应用技术发展历程及研究进展

1973 年和 1979 年 2 次石油危机的连续爆发^[9-10] 引发了全

球对未来能源的恐慌和思考, 并纷纷出台了应对石油短缺的能源新政策^[11], “氢经济”(hydrogen economy) 的构想正是在这一时期被科学家提出的^[12-13]。该构想基于当时相对成熟的燃料电池技术, 设想通过电解水等方式获取氢气, 然后将氢气作为燃料再反过来利用燃料电池等技术应用于各个领域。由于氢氧化反应产物只有水, 对环境无污染, 还能通过此方式获取纯净水等副产物资源, 因此“氢经济”自从被提出就一直备受推崇, 尤其欧、美、日等发达国家从 20 世纪 80 年代开始就着手制定计划并实施, 于是引发了全球对 SOEC 高温电解水制氢技术的研发热潮。

2.1 欧洲

20 世纪 70 年代末 80 年代初, 德国 Dmieri 公司最先开始了利用 SOEC 高温电解水制氢的项目研究 (experimental study on the development of the high-temperature vapour phase electrolysis, HOT ELLY), 最终研制出由 10 个长 10 mm、直径 13 mm 的管状电解池组成的电池堆, 电池构成为 Ni-YSZ/YSZ/LSM, 在 1000°C 的高温下获得 6.8 NL/h 的产氢率, 随后又用 1000 支管式单电解池分 10 个模块组装成实验电堆, 并用该堆获得最大产氢率 0.6 Nm³/h^[14-17]。但由于电解池长时间运行稳定性不好, 抗热循环能力差, 再加上制作、运行成本较高 (电能消耗占 80%) 等原因, Dmieri 公司最终放弃了利用 SOEC 高温电解水的进一步试验, 转为 SOFC 方向继续研究^[18]。

进入 21 世纪, 平板 SOFC 技术的快速发展重新突显出高温电解水制氢的潜在经济效益, 将成熟的平板 SOFC 技术和关键材料直接应用于平板 SOEC 电解水制氢成为这一时期的研究热点。该技术路线在 2002 年被欧盟委员会第 6 期科研架构计划 (Sixth Framework Programme) 资助。项目参与者有: 欧洲能源研究所 (European Institute for Energy Research, EIFER)、丹麦技术大学 (Danmarks Tekniske Universitet) Risø 国家实验室、瑞士国家联邦实验室 (Eidgenössische Materialprüfungsanstalt, EMPA) 以及德国宇航中心 (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR)。项目名称为 “Highly efficient, High temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis” (HI2H2)。研究结果表明: 将成熟的 SOFC 技术直接应用于 SOEC, 电解池性能表现要优于当时文献报道的数据 (Risø)。单电池电压 1.48 V 时, 电流密度高达 3.6 A/cm², 该数据打破了当时的记录^[19-20]。

在 HI2H2 项目取得突出成果的基础上, 2007 年欧盟委员会第 7 期科研架构计划 (Seventh Framework Programme) 进一步资助了高效、可靠的新型固体氧化物电解池制氢项目 (Innovative Solid Oxide Electrolyser Stacks for Efficient and Reliable Hydrogen Production, RELHY)。项目成员获得扩充, 包括: 德国卡尔斯鲁厄大学 (Universitat Karlsruhe)、丹麦托普索燃料电池公司 (Topsoe Fuel Cell A/S)、荷兰能源研究中心 (Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland, ECN)、法国原子能委员会 (French Atomic Energy Commission, CEA)、法国 Helion 公司 (Helion SAS)、欧洲能源研究所 (EIFER)、丹麦技

术大学(DTU)、英国帝国理工学院(Imperial College of Science, Technology and Medicine)。目标在于开发新型、低成本的材料,改进制造工艺,为下一代基于SOEC技术的高效持久电池堆做准备,具体分为2大部分:第一,优化新型或改进型电解池材料、连接体材料以及密封材料;第二,完成新型SOEC电池堆设计以改善电池堆运行耐久性。项目预定单个电解池单元在850℃下衰减性能要接近1%/1000 h,单位面积产氢量要达到 $0.03\sim 0.04\text{ g H}_2\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,水蒸气利用率 $>60\%$,电池堆效率 $>90\%$ ^[21]。

该项目研发以丹麦技术大学 Risø 国家实验室(Risø DTU)的研究成果最具代表性。Risø 主要从事电解池的动力学以及电解池耐久性研究,2010年前后共设计了3组试验:第1组采用单循环电堆单元(single repeating stack unit, SRU),一方面可以研究测试单电解池的各种电化性能,另一方面也能研究气体流量和热场等附加因素对整个电池堆的影响。所用平板型电池尺寸 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ (有效面积 $4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$), $50\%\text{ H}_2\text{O}-50\%\text{ H}_2$ 的氢电极气氛环境,同时在SOFC和SOEC两个模式下运行,运行温度 750°C 和 850°C ,结果发现SOEC模式下电池单位面积电阻稍高。在 $0.50\text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,电堆共运行1165 h,平均每1000 h电压升高130 mV(约为初始电压的12%),电池单位面积电阻从运行前的 $0.24\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 升高到运行后的 $0.64\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。实验结束发现氢电极和连接体接触面受到严重腐蚀,可能是导致电池性能衰减的重要原因之一;第2组采用托普索燃料电池公司(Topsoe Fuel Cell A/S)设计组装的电堆进行测试,由6个SRU组成,所用平板型电池尺寸 $12\text{ cm}\times 12\text{ cm}$ (有效面积 $9.6\text{ cm}\times 9.6\text{ cm}$),共运行835 h。每个单循环电堆单元性能表现不一,在最终的250 h,电池衰减性能最好的能分别达到 $0.2\text{ mV}/1000\text{ h}$ 及 $-15\text{ mV}/1000\text{ h}$ (电池性能反而改善)。该电堆在 $50\%\text{ H}_2\text{O}-50\%\text{ H}_2$ 的氢电极气氛环境以及氧电极纯氧气氛环境下,运行温度 850°C 、电流密度为 $0.25\text{ A}/\text{cm}^2$,水蒸气转换率可达10%,换算为氢气产率可达 $60.2\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$;第3组也是采用托普索燃料电池公司设计组装的电堆进行测试,由10个SRU组成,用于 CO_2 和 H_2O 的共电解研究。在50 h和750 h之间($0.50\text{ A}/\text{cm}^2$)整个电堆电压仅仅升高6.5 mV($9\text{ mV}/1000\text{ h}$),每个SRU的单位面积电阻仅仅升高 $0.01\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[22]。另外,由荷兰ECN研制的电解质支撑的SOEC、并由托普索燃料电池公司组装成的电池堆进行了4000 h的电解试验,氢电极气氛组成为 $90\%\text{ H}_2\text{O}-10\%\text{ H}_2$,电流密度为 $0.4\text{ A}/\text{cm}^2$,水蒸气转换率为39%,电池电压衰减 $4.6\%/1000\text{ h}$ ^[21]。

RELHY 在2011年底结项,基本达到了预期设定的目标。图3^[23]汇总了不同电流密度下,单电解池、单循环电堆单元及电堆的衰减性能。单电解池的衰减性能平均要优于电堆,在 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下(电压小于1.5V),最好的单电解池的衰减性能已达到1%/1000 h的目标,电池堆的衰减也在5%/1000 h以内。根据该项目研究结果,进一步分析比较

了高温电解水和其他电解方式的经济效益(图4),结果很明显,利用SOEC高温电解水制氢经济优势显著^[23]。

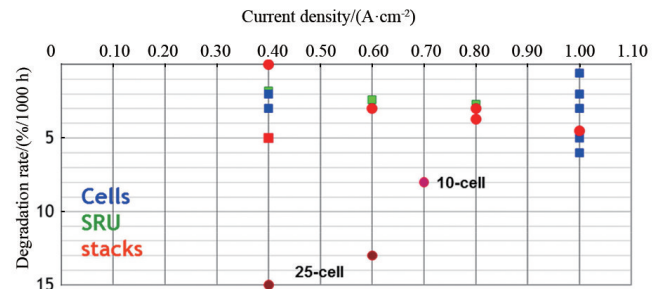


图3 不同电流密度下,单电解池、单循环电堆单元及电堆的衰减性能

Fig. 3 Voltage degradation rates measured in the RELHY conditions with single cells, single repeating units and stack operated in electrolysis mode at specified current density

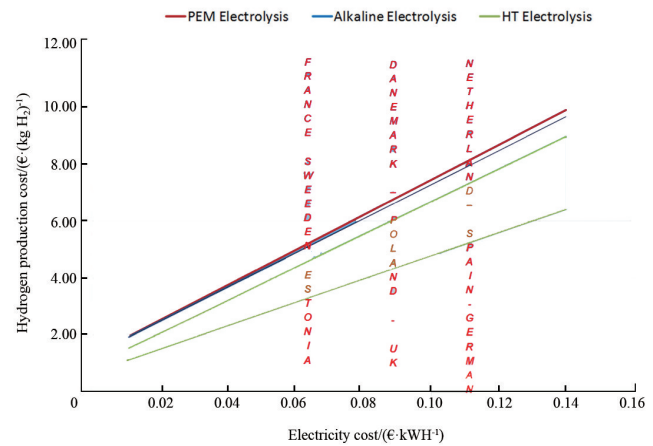


图4 相比其他电解,SOEC高温电解水的经济优势

Fig. 4 The competitiveness of HTSE was established

RELHY 项目极大地推动了欧洲乃至全球SOEC的研发进展。2014年,第8期科研架构计划(即“地平线2020计划”, Horizon 2020)对SOEC技术应用继续予以大力资助,共支持了多个相关项目:“高温固体氧化物电解池新型电极材料及衰减机理的研究”(SElySOs, 2015-11—2019-11)^[24]、“用于储存高效可再生能源的高效共电解池”(Eco, 2016-05—2019-04)^[25],以及“可逆高温电解池工业制氢研究”(GrInHy, 2016-03—2019-02)^[26]等。其中,SElySOs项目吸引了SOFC技术领域的领跑者Jülich^[27]的加入,项目的重点目标是优化2个电极的组成及结构、研究高温下($700\sim 900^\circ\text{C}$)的衰减机制并提升电池长期运行的稳定性,此外, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解也是该项目计划拓展的研究内容。GrInHy项目将设计最小容量为70 kW的电堆,总效率达到68%以上,到2018年完成10000 h电堆运行,到2019年完成7000 h系统运行测试。Eco项目则由SOEC技术领域的领跑者Risø牵头,项目重点发展

适用于 H_2O/CO_2 共电解的新结构 SOEC, 降低电池运行的温度, 以追求电池的低成本、高性能、高效率以及高稳定性, 预定电解池堆整体衰减性能要控制在 1%/1000h 以内。值得庆祝的是, 近期 Risø 电解池性能又获得最新突破^[28-30], 在 1 A/cm² 的电流密度下, 电解池 (Ni/YSZ-YSZ-CGObarrier-LSC/CGO) 衰减性能已经降到 0.4%/1000 h。其他项目参与者也都取得了重要的进展, 如: EIFER 在 1 A/cm² 电流密度下, 电解池运行 3600 h, 电解池衰减性能达到 1.7%/1000 h^[31], 最新的一项数据显示: 有效面积 45 cm² 电解质支撑的单片电解池 (Ni/GDC-CGO/ 6Sc1CeSZ/CGO-LSCF) 稳定运行了 23000 h, 前 20000 h 在 0.9 A/cm² 电流密度下衰减性能达到 0.57%/1000h^[32]; Jülich 开展了可逆电堆的实验, 在 0.5 A/cm² 电流密度下, 以 SOFC 模式运行 4000 h, 电解池衰减性 0.6%/1000 h, 接着以 SOEC 模式运行, 0.3 A/cm² 电流密度下 2000 h 几乎无衰减^[33]。

总体上看, SOEC 技术的应用开始朝 H_2O/CO_2 共电解方向倾斜; 另外, 电池的运行稳定性、循环稳定性虽然较之前已有很大的改善, 但离商业应用要求还有一段距离, 该技术瓶颈仍然需要政府资金的支持以及科研人员的持续努力。

2.2 美国

为了应对能源危机, 美国在 20 世纪 70 年代就专门成立了国际氢能组织 (International Association for Hydrogen Energy, IAHE), 并于 1974 年在迈阿密召开了第一次国际会议, 会议提出“氢能系统” (Hydrogen Energy System) 概念 (图 5)^[34-35], 即利用清洁能源 (核能、太阳能、风能等) 的剩余能量电解水制氢, 再将能源载体氢应用于发电、交通、工业等各个领域。在这一概念的导向下, 对高温电解水制氢的研发起初多与先进核反应堆的应用研究相耦合。从 20 世纪 70 年代开始, 美国能源部 (US Department of Energy, DOE) 统筹协调多个部门同步开展多种渠道制氢项目的研究, 有力地推动了美国早期 SOEC 技术的发展。

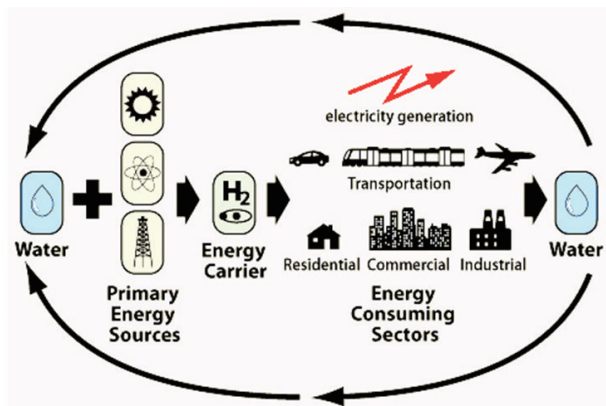


图 5 氢能系统示意

Fig. 5 Schematic diagram of the hydrogen energy system

美国西屋电气公司 (Westinghouse Electric. Co.) 于 20 世纪 60 年代最先研制出管式 SOFC, 后在 20 世纪 80 年代凭借其

丰富的研发经验开始尝试将 SOFC 逆运行应用于高温电解水制氢。管式电解池采用 CaO 稳定 ZrO₂ (CSZ) 陶瓷管作为支撑基体, 气孔率 35% 左右; 单电解池管内径 12~13 mm、管壁厚 1~1.5 mm、管长 1 m; 电解池氢电极为 0.1 mm 厚的 Ni 金属陶瓷, 电解质为 0.04 mm 厚的 10 YSZ, 氧电极为 1.4 mm 厚的多孔 LSM; 采用该电解池在 1000℃、功耗 39.3 W、电流密度 400 mA/cm² 的条件下, 获得最高制氢产率为 17.6 NL/h^[36,37], 后期由于成本和技术等问题, 研究终止。

隶属于美国能源部的布鲁克海文国家实验室 (Brookhaven National Laboratory) 在 20 世纪 80 年代曾尝试利用核聚变反应高温电解水制取氢气, 以研究其商业应用前景^[38], 随后终止。

受限于高温固体氧化物电池关键材料发展的瓶颈, 20 世纪 80 年代美国对 SOEC 的短期集中性的研发结果均不理想, 其他制氢途径也未能从技术和成本上获得突破, 再加上阿以战争结束, 全球油价下跌, 这导致美国大幅减少了对氢能项目的投资。直到 20 世纪末, 人们对化石能源使用造成环境和气候问题的日益关注, 迫使政府重新审视能源结构的可持续性。2002 年, 美国能源部发布“国家氢能发展路线图” (National Hydrogen Energy Roadmap)^[39]。该路线图指出, 虽然高温电解水制氢在成本和效率上当时不具备优势, 但具有分布灵活、清洁、副产物有价值等优点, 因此 SOEC 高温电解水制氢技术也确立为一条重要的氢能发展路线。

2003 年, 美国政府投资 17 亿美元开始实施“氢、燃料电池及基础设施技术开发计划” (Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies R&D Plan)^[40]。在政府的支持下, 美国能源部下属的爱达荷国家实验室 (Idaho National Laboratory, INL) 开始研究基于第 4 代核反应堆的高温电解水制氢试验。从有效面积 2.5 cm² 的纽扣电池做到 3 个模块、12 个堆、共 720 片单体电解池、有效面积达 46080 cm² 的试验整合电堆; 2008 年该整合堆在功耗 18 kW 的条件下, 总产氢率能够连续 17 h 维持在高达 5.7 Nm³/h 的水平; 通过对电极修饰等手段能够将电解池的性能衰减速率降低到 8.2%/1000 h, 大大优于之前的 21%/1000 h, 电解池寿命则相应提高到了 2583 h, 这意味着电解池性能逐步向商业化要求靠近^[41-42]。同时, 爱达荷实验室在高温电解水制氢方面与其他研究单位展开密切合作, 主要有美国的 Ceramtec 公司 (Ceramtec and Materials and Systems Research Inc.)、美国麻省理工先进核能系统研究中心 (MIT Center for Advanced Nuclear Energy Systems)、材料与系统研究公司 (Materials and Systems Research Inc, MSRI)、美国宇航局格伦研究中心 (NASA Glenn Research Center)、法国圣戈班集团 (ST-GOBAIN) 等。INL 在 2012 年公布了一项新的实验成果^[43]: 采用 Ceramtec 公司提供的电解质支撑 SOEC 电堆以及 MSRI 提供的电极支撑的 SOEC 电堆得到的最佳衰减性能分别达到 4.6%/1000 h (图 6) 和 3.2%/1000 h (图 7)^[43]。之后继续与 MSRI 合作, 组装成 4 kW 的 SOEC 电堆组 (由两个电堆共 80 片单电池组成, 每片有效面积 100 cm², 电池结构: Ni-

YSZ(700 μm 支撑层+15 μm 梯度功能层)/YSZ(10 μm)/LSCF(15 μm 梯度功能层+50 μm 集流层),该电堆组有效运行 830 h,衰减性能低至 3.1%/1000 h^[44]。MSRI 正进一步开发 5 kW 电堆,预计每天产氢 5 kg,总制氢成本有望达到美元每加仑汽油当量^[45]。

Ceramtec 公司凭借其 20 多年的 SOFC 研发经验,于 2003 年启动高温固体氧化物电解池的相关研究工作,研发出的功率 4 kW 的试验电堆能稳定运行 2000 h 以上,设计组装的 17 kW 的试验电堆在爱达荷实验室也被证明性能良好,该公司

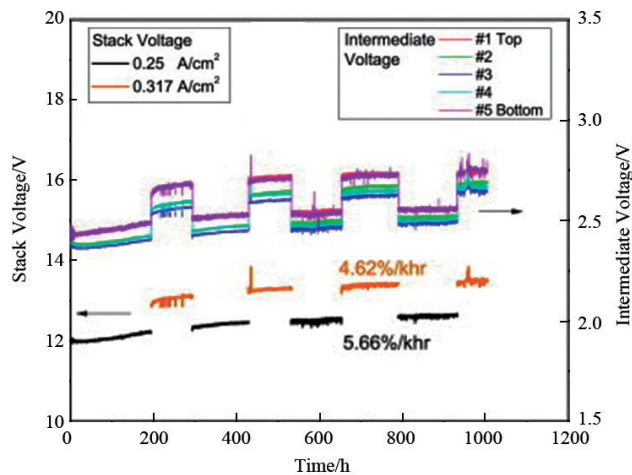


图 6 不同电流密度下电堆衰减性能 (Ceramtec stack)
Fig. 6 Ceramtec stack #1 1000 h test with different current density applied alternately in electrolysis

目前也从事水蒸气和 CO₂ 的共电解试验研究^[46]。

基础理论研究方面,美国麻省理工先进核能系统研究中心的 Bilge Yildiz 教授及其研究小组从固体氧化物电解池设计及电解池性能衰减性能等方面研究延长电池运行寿命的方法,并取得了一定的进展^[47]。同样隶属于美国能源部的阿尔贡国家实验室(Argonne National Laboratory)也承担了美国核氢计划的部分研究任务,在前期 SOFC 深入研究的基础上开展了关于高温电解水的一系列研究工作,尤以采用先进分析手段研究 SOEC 性能衰减的成果最为突出^[48]。

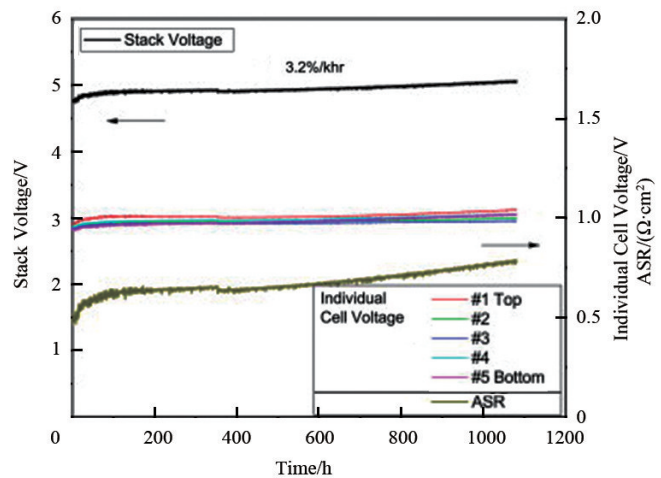


图 7 0.2 A/cm² 电流密度下电堆衰减性能 (MSRI stack)
Fig. 7 MSRI stack #1 1000 h test at 0.2 A/cm² in electrolysis mode

2.3 日本

日本原子力研究所(Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI, 现已合并为 JAEA)对高温电解水的研究也起步于上世纪 80 年代。早期同样采用成熟的管状 SOEC 尝试应用于高温电解水制氢,亦从事过高温电解超重水制备核原料氟方面的研究。JAERI 利用 12 个管状电解池组成的小电堆(图 8)在 850℃ 获得 6.8 NL/h 的产氢率,温度升高到 950℃ 时产率提高到 7.6 NL/h。JAERI 也同时采用了平板式固体氧化物电解池(图 9)^[49]做电解制氢实验研究。但总体上说,无论是管式还是平板式,由于当时一些关键部件的发展还不够成熟,制氢效果始终达不到理想的状态,基于成本考虑,该研究于本世纪初宣布终止。合并后的 JAEA 把制氢路线研究的重点定位在碘硫循环制氢工艺上^[50]。

2005 年,日本东芝有限公司接力,开始着手发展 SOEC 高温电解水制氢技术。基于高温密封相对容易的考虑,选择了管式 SOEC(电池结构: Ni-YSZ/YSZ/LSC)为研究对象。设计出由 15 个管式 SOEC 组成的电堆,每根管长 240 mm,直径 12 mm,电池有效面积 75 cm²,该电堆在 800℃ 下获得最高制氢产率为 130 NL/h^[51]。

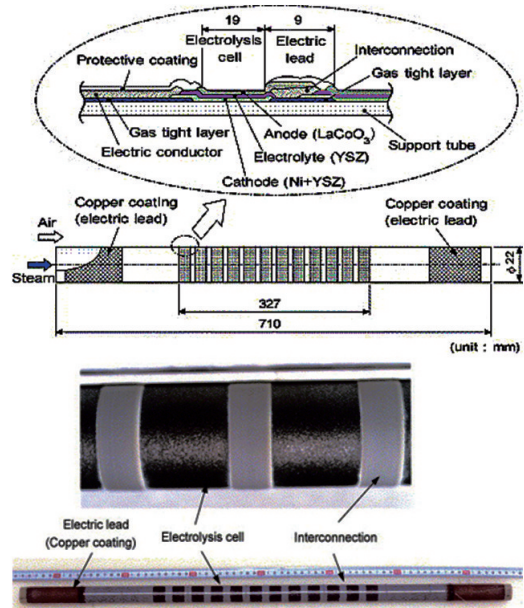
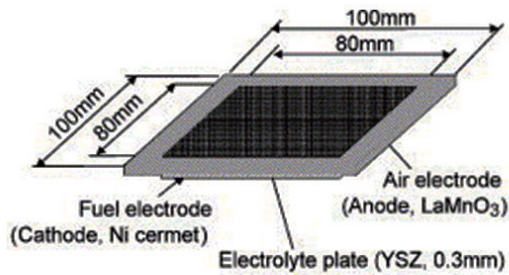
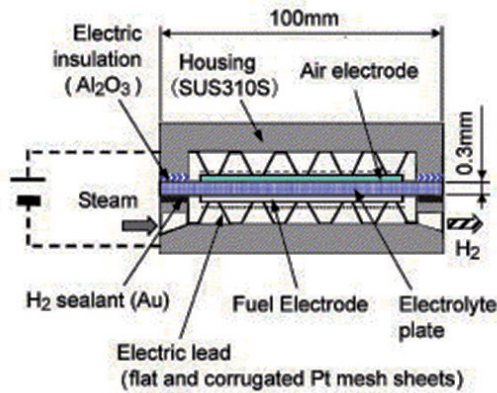


图 8 管式电解池堆结构及实物
Fig. 8 Structural drawing and outer view of electrolysis tube with 12 cells (tubular type cell)



(a) Structure of self-supporting planar cell



(b) Electrolysis chamber for planar cell

图9 平板式电解池及电解腔结构示意图

Fig. 9 Schematic drawing of self-supporting planar cell and electrolysis chamber

当然,除了上述主要科研单位和企业之外,国外还有很多其他的科研部门或高校从事SOEC的研究工作,这些工作目前多处于基础研究阶段,比如美国哥伦比亚大学(Columbia University)^[52-53]、美国霍华德大学(Howard University)^[54]、日本九州大学(Kyushu University)^[55]、韩国科学技术研究院(Korea Institute of Science & Technology)^[56]、韩国电气研究院(Korea Electronic Technology Research Institution)^[57]、韩国电力公司(KEPCO Res Inst)^[58]等。

3 国内SOEC应用技术研究进展

20世纪70年代末,2次石油危机对刚刚打开国门的中国冲击很小,而煤炭的大规模开采也在一定程度上解决了国内对能源的大部分需求,因此,改革开放初期的中国对于能源危机的认识并不深刻。随着工业(尤其是汽车行业)的飞速发展,中国对进口能源的依赖程度越来越高,能源安全问题迫在眉睫。因此,从第9个五年计划(1996—2000)开始,国家从政策上逐渐加大了对核能、风能、氢能等新能源研究的支持力度。其中,与氢能和燃料电池相关的项目,九五期间约有3000万元人民币的资助,十五(2001—2005)投资接近1亿元,十一五(2006—2010)约3300万元,十二五(2011—2015)约1亿7000万元^[59]。2014年,国务院印发了《国家能源战略行动计划(2014—2020年)》^[60],提出要积极发展天然气、核

电、可再生能源等清洁能源,降低煤炭消费比重,推动能源生产和消费革命。

最早参与氢能相关项目的研究单位以高校为主(如清华大学、同济大学、中国矿业大学(北京)等),而且项目多瞄准车用氢燃料电池方向。受国情制约,国内对于SOEC应用于高温电解水制氢的研究起步较晚。

清华大学核能与新能源技术研究院(Institute of Nuclear and New Energy Technology, INET)在2000年建成高温气冷堆试验堆(HTR-10)并成功试运行。高温气冷堆被认为是最适合耦合发展高温电解水制氢技术的先进堆型,由于具备该先天优势,2005年INET就开始进行SOEC高温电解水制氢的研究,目前在国内处于领先地位^[61-64]。2009年初步完成了7 cm×7 cm平板单体SOEC电池的制备、单体SOEC制氢测试平台和高温下材料电化学评价系统研制^[64]。2011年,电池有效面积9 cm×9 cm,2片电堆实验产氢率可达5.6 L/h以上。2014年进一步完成了10片电堆(单片电池有效面积9 cm×9 cm)115 h的连续稳定运行实验,产氢率达105 L/h,较之前性能有大幅提升^[63]。另外,INET下属精细陶瓷北京市重点实验室(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室分室)2005年开始承接燃料电池、电解池相关项目的研发工作,在电解池片流延制备、电解池新材料研发方面近年来也取得一些进展^[7,65],图10为由该实验室制备的电解池实物图。

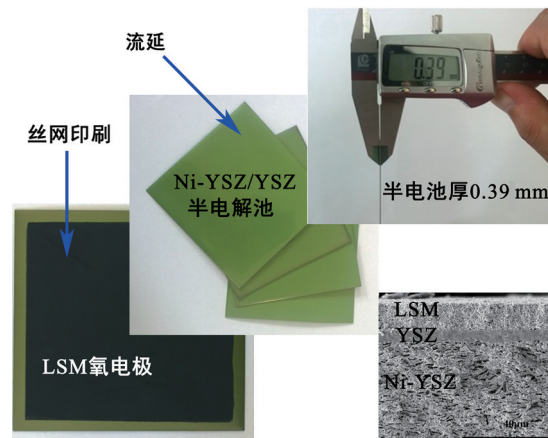


图10 流延及丝网印刷法制备电解池(INET)

Fig. 10 SOEC prepared by Tape Casting & Screen Printing (INET)

中国科学院宁波材料技术研究所(Institute of Materials Technology, CNITECH)SOFC研发团队主攻SOFC电堆研究方向^[66-68],2011年前后曾利用SOFC电堆进行过高温电解水制氢的试验,并取得一定进展:利用30个有效面积70 cm²的单体电解池组装成电堆,800℃下产氢率为94.1 NL/h^[69]。

此外,近年来国内众多研究单位(如中国矿业大学(北京)、中国科学技术大学、中国科学院上海硅酸盐研究所等)紧跟国际趋势,在研究SOEC电解水制氢的同时,同步开展了固体氧化物电解池H₂O/CO₂共电解研究^[70-76],当然这些工作目

前也多处于基础研究或应用研究的初期阶段。中国矿业大学(北京)燃料电池研究中心从2000年开始开展SOFC相关研究,具体涉及致密电解质材料、多空阴极材料、金属陶瓷阳极材料、耐热合金材料、玻璃陶瓷密封纳米粉体制备、陶瓷封接材料等研究工作。近年来也开始着手SOEC电解水和共电解研究。近期的研究表明,相比SOFC运行模式,SOEC由于在外界电压(电力)驱动下运行,氧电极侧电解质界面处会产生大量氧聚集,更容易导致氧电极在电解质层上分离脱落,而具有P型半导体导电性质的钙钛矿材料具有更高的稳定性,更适合应用于SOEC氧电极^[77-78]。

总体上看,无论是应用研究还是基础研究,国内SOEC技术的研发水平相较于国外还是有很大的差距,希望国内相关领域的研究学者加强合作,共同推动国内SOEC技术的应用进程。

4 SOEC技术应用前景及挑战

人类发现水电解现象(1834年)迄今已有180多年了,这180多年间,水电解逆过程利用技术(氢燃料电池)早已得到实际应用,而正过程高温电解水技术却几经波折,迟迟不前。尤其是从20世纪80年代以来,从管式电池到平板式电池,每一次SOEC的研发热潮总是得益于SOFC技术的突破。近些年来,受限于高温密封材料等瓶颈的制约,SOFC有向中低温化方向发展的明显趋势。但是如果SOEC也朝中低温化方向发展就失去了技术上的优势(提升工业废热利用率,降低高品位电能利用率),再加上一些发展成熟的离子导体电解质材料(如YSZ)必须在高温下才能呈现出较高的离子电导率,这些都注定了SOEC只有在高温下才有它的实际应用价值和空间,这也是SOEC技术研发之所以迟迟不前的重要原因。因此,未来SOEC的研发还面临着诸多挑战,需要攻克的方向概括如下:

1) 关键材料。包括电极材料、电解质材料等。一切现存的SOEC技术发展瓶颈归根结底都是材料问题,因此开发新的电池替代材料或者改性现有的电池材料依然是该领域最重要的研究方向。这些材料需要在较高的温度环境长期运行下(700~1000℃)仍然保持足够的性能稳定性、持久高效的催化活性。尤其是适用于H₂O/CO₂共电解的关键电解池新材料的研发是目前国际重点关注的方向。

2) 电堆技术。如何把高效稳定的单电解池组装成电堆而继续保持其持久高效的制氢性能是这一方向的研究重心。比如合理的气体流场、集流体设计,也包括一些高性能关键材料如密封材料以及连接体材料的研发。

3) 衰减机理。很多电池材料在电解池刚刚运行时都能表现出较好的综合性能,但是在高温、高湿、还原气氛、氧化气氛等特殊SOEC工作环境下,这些材料往往很快就会老化,导致电解池制氢效率随着运行时间的延长迅速下降。材料都有老化现象,只不过快慢有别。如何降低材料的老化速

率,如何降低整体电池的衰减速率,这些都需要研究电池的衰减机理。导致电解池性能衰减的原因通常是多方面的,有可能主要是是氧电极材料的性能退化,有可能是氢电极材料、电解质材料,甚至可能跟输入的气体纯度(包括水蒸气纯度、载气纯度等)有关。一般情况下,衰减是不同的电池部件性能退化的协同结果,但是搞清楚电池性能衰减的关键的控速部件对于提升电池整体性能具有最直接有效的意义。另外,电池电压衰减性能到2020年要达到的目标是要控制在1%/1000 h以内(E_{co})^[25]。

4) 效率提升。DOE制定的电堆总能量效率2020年的目标是要达到78%(在3 A/cm²的电流密度下,电解电压上限1.6 V)^[79]。

5) 成本控制。衡量SOEC技术能否走向商业化不在于SOEC本身的性能做到多好,而在于其成本是否在可承受的范围内。因此,在SOEC技术应用的研发过程中,设法提高电池效率和耐久性的同时,需要时刻关注材料以及系统研制的成本是否能被市场接受。DOE制定的总制氢成本2020年的目标为2美元每加仑汽油当量^[79]。

尽管SOEC技术发展还没有足够成熟,但是SOEC拥有能源转换效率高、对环境无污染、可结合核能等清洁能源、能实现H₂O/CO₂共电解制取H₂/CO混合气等优点,对于未来“氢经济”构想的实现必将发挥不可替代的作用。而且目前SOEC技术已经有了小规模的商业应用,比如用于生物质气化、合成天然气生产等,预计SOEC技术有希望能在2020年实现大规模商业应用^[23]。

参考文献(References)

- [1] Holladay J D, Hu J, King D L, et al. An overview of hydrogen production technologies[J]. *Catalysis Today*, 2009, 139(4): 244-260.
- [2] Wang Z, Roberts R R, Naterer G F, et al. Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(21): 16287-16301.
- [3] Alves H J, Junior C B, Niklevicz R R, et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(13): 5215-5225.
- [4] O'Brien J E, Stoots C M, Herring J S, et al. Performance measurements of solid-oxide electrolysis cells for hydrogen production from nuclear energy[C]//12th International Conference on Nuclear Engineering. American Society of Mechanical Engineers, 2004: 523-532.
- [5] Fujiwara S, Kasai S, Yamauchi H, et al. Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2008, 50(2): 422-426.
- [6] Bidrawn F, Kim G, Corre G, et al. Efficient reduction of CO₂ in a solid oxide electrolyzer[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(9): B167-B170.
- [7] Ge B, Ma J T, Ai D S, et al. Sr₂FeNbO₆ applied in solid oxide electrolysis cell as the hydrogen electrode: Kinetic studies by comparison with Ni-YSZ[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 437-446.
- [8] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C. Technological development of hy-

- drogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2337-2354.
- [9] Akins J E. The oil crisis: This time the wolf is here[J]. Foreign Affairs, 1973, 51(3): 462-490.
- [10] Hartgen D T, Neveu A J. The 1979 energy crisis: Who conserved how much?[J]. Transportation Research Board Special Report, 1980 (191).
- [11] Kohl W L. After the second oil crisis: Energy policies in Europe, America, and Japan[M]. Lexington: Heath and Company, 1982.
- [12] Bockris J O M. A hydrogen economy[J]. Science, 1972, 176(4041): 1323-1323.
- [13] Barreto L, Makihira A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(3): 267-284.
- [14] Reay D A. Summary of international energy research and development activities 1974-1976: Prepared by the Smithsonian Science Information Exchange Inc[M]. Oxford Pergamon Press, 1979.
- [15] Doenitz W, Schmidberger R, Steinheil E, et al. Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1980, 5(1): 55-63.
- [16] Doenitz W, Schmidberger R. Concepts and design for scaling up high temperature water vapour electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1982, 7(4): 321-330.
- [17] Doenitz W, Erdle E, Schamm S, et al. Recent advances in the development of high-temperature electrolysis technology in Germany[C]//Proceedings of the Seventh World Hydrogen Energy Conference. Moscow: 1988: 65-73.
- [18] Blomen L J M J, Mugerwa M N, et al. Fuel cell systems[M]. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2013: 31.
- [19] Zahid M. Final report summary-HI2H2 (Highly efficient, high temperature, hydrogen production by water electrolysis) [EB/OL]. [2017-03-14]. http://cordis.europa.eu/result/rcn/47795_en.html.
- [20] HI2H2. Highly efficient, high temperature, hydrogen production by water electrolysis [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.hi2h2.com/>.
- [21] RelHy. Innovative solid oxide electrolyser stacks for efficient and reliable hydrogen production[EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.relhy.eu>.
- [22] Ebbesen S D, Høgh J, Nielsen K A, et al. Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(13): 7363-7373.
- [23] RelHy. Final Report-RELHY (Innovative solid oxide electrolyser stacks for efficient and reliable hydrogen production) [EB/OL]. [2017-03-14]. http://cordis.europa.eu/publication/rcn/15767_en.html.
- [24] FORTH/ICEHT. Development of new electrode materials and understanding of degradation mechanisms on Solid Oxide High Temperature Electrolysis Cells [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://selysos.iceht.forth.gr/index.php>.
- [25] DTU. Efficient Co-electrolyser for efficient renewable energy storage [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.eco-soec-project.eu/>.
- [26] GrInHy. Green industrial hydrogen via reversible high-temperature electrolysis [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.green-industrial-hydrogen.com/home/>.
- [27] Jülich. Solid oxide fuel cells (SOFCs) [EB/OL]. [2017-03-14]. http://www.fz-juelich.de/portal/EN/Research/EnergyEnvironment/Fuelcells/SOFC_node.html.
- [28] Hauch A, Brodersen K, Chen M, et al. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability[J]. Solid State Ionics, 2016, 293: 27-36.
- [29] Hauch A, Brodersen K, Chen M, et al. A decade of improvements for solid oxide electrolysis cells. Long-term degradation rate from 40%/Kh to 0.4%/Kh[C]//Meeting Abstracts. The Electrochemical Society, 2016, 39: 2861-2861.
- [30] Hauch A, Brodersen K, Chen M, et al. A decade of solid oxide electrolysis improvements at DTU energy[J]. ECS Transactions, 2017, 75 (42): 3-14.
- [31] Moçoteguy P, Brisse A. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(36): 15887-15902.
- [32] Schefold J, Brisse A, Poepke H. 23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017: 1-12.
- [33] Nguyen V N, Fang Q, Packbier U, et al. Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(11): 4281-4290.
- [34] IAHE. Establishment of IAHE and Quarter Century of Hydrogen Movement: Quarter century of hydrogen movement 1974-2000 [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.iahe.org/history.asp>.
- [35] EMAZE. Energy-sources[EB/OL]. [2017-03-14]. <https://www.emaze.com/@AZRLRIRO/Energy-sources>.
- [36] Maskalick N J. Evaluation of high-temperature solid oxide cell technology for hydrogen-production[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1983, 130(8): C312.
- [37] Maskalick N J. High temperature electrolysis cell performance characterization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1986, 11(9): 563-570.
- [38] Varljen T C, Chi J W H, Karbowski J S, et al. Preconceptuai design of hyfire[C]. Fusion Reactor Design and Technology: Proceedings of the Third Technical Committee Meeting and Workshop on Fusion Reactor Design and Technology, Organized by the International Atomic Energy Agency and Held in Tokyo, Japan, October, 5-16, 1981.
- [39] National Hydrogen Energy Roadmap Workshop. National hydrogen energy roadmap[EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.hydrosteed.com/images/PDF9.pdf>.
- [40] Milliken J. Hydrogen, Fuel cells and infrastructure technologies program: multiyear research, development and demonstration plan[R]. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, 2007.
- [41] Hino R, Yan X L. Nuclear hydrogen production handbook[M]. Boca Raton, Boca Raton CRC Press, 2011.
- [42] Sohal M S, O'Brien J E, Stoots C M, et al. Critical causes of degradation in integrated laboratory scale cells during high-temperature electrolysis[J]. Idaho National Laboratory internal technical report INL/EXT-09-16004, 2009.
- [43] Zhang X Y, O'Brien J E, O'Brien R C, et al. Improved durability of SOEC stacks for high temperature electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(1): 20-28.
- [44] Zhang X Y, O'Brien J E, Tao G, et al. Experimental design, operation, and results of a 4 kW high temperature steam electrolysis experiment[J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 90-97.
- [45] MSRI. Hydrogen production electrolyzer technology[EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.msrihome.com/technology/hydrogen-production.php>.

- [46] Ceramtec. Technology [EB/OL]. [2017-03-14]. <http://www.ceramtec.com/technology/>.
- [47] Sharma V I, Yildiz B. Degradation mechanism in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ as contact layer on the solid oxide electrolysis cell anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): B441-B448.
- [48] Mawdsley J R, David Carter J, Jeremy Kropf A, et al. Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9): 4198-4207.
- [49] Hino R, Haga K, Aita H, et al. 38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 233(1): 363-375.
- [50] Terada A, Iwatsuki J, Ishikura S, et al. Development of hydrogen production technology by thermochemical water splitting IS process pilot test plan[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2007, 44(3): 477-482.
- [51] Fujiwara S, Kasai S, Yamauchi H, et al. Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2008, 50(2): 422-426.
- [52] Yang C H, Jin C, Chen F L. Performances of micro-tubular solid oxide cell with novel asymmetric porous hydrogen electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1): 80-84.
- [53] 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]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 10039-10044.
- [54] Gopalan S, Mosleh M, Hartvigsen J J, et al. Analysis of self-sustaining recuperative solid oxide electrolysis systems[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1328-1333.
- [55] Eguchi K, Hatagishi T, Arai H. Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia-or ceria-based electrolyte[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86: 1245-1249.
- [56] Kim J, Ji H I, Dasari H P, et al. Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1225-1235.
- [57] Yoo J, Woo S K, Yu J H, et al. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ double layer coated by electrophoretic deposition on Crofer22 APU for SOEC interconnect applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(3): 1542-1547.
- [58] Koh J H, Yoon D J, Oh C H. Simple electrolyzer model development for high-temperature electrolysis system analysis using solid oxide electrolysis cell[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2010, 47(7): 599-607.
- [59] 中国氢能源网. 2012 中国燃料电池和氢能报告[EB/OL]. 2012-03-29 [2017-03-14]. <http://www.china-hydrogen.org/hydrogen/mix/2012-03-29/1512.html>.
China-hydrogen.org. Report on China's fuel cell and hydrogen energy 2012 [EB/OL]. 2012-03-29 [2017-03-14]. <http://www.china-hydrogen.org/hydrogen/mix/2012-03-29/1512.html>.
- [60] 国务院办公厅. 能源发展战略行动计划(2014—2020年)(摘录)[J]. *上海节能*, 2014(12): 1-2.
General Office of the State Council of the People's Republic of China. Energy development strategic action plan (2014—2020)(Excerpt)[J]. *Shanghai Energy Conservation*, 2014(12): 1-2.
- [61] Yu B, Zhang W Q, Xu J M, et al. Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2829-2835.
- [62] Yu B, Zhang W Q, Chen J, et al. Advance in highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis[J]. *Science China Chemistry*, 2008, 51(4): 289-304.
- [63] 赵晨欢, 张文强, 于波, 等. 固体氧化物电解池[J]. *化学进展*, 2016, 28(8): 1265-1288.
Zhao Chenhuan, Zhang Wenqiang, Yu Bo, et al. Solid oxide electrolyzer cells[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(8): 1265-1288.
- [64] 张文强, 于波, 陈靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术[J]. *化学进展*, 2008, 20(5): 778-786.
Zhang Wenqiang, Yu Bo, Chen Jing, et al. Hydrogen production through solid oxide electrolysis at elevated temperatures[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(5): 778-786.
- [65] 马景陶, 林旭平, 葛奔, 等. SOEC 电解质与氢电极的流涎制备、共烧结及性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009(增刊 1): 700-703.
Ma Jingtao, Lin Xuping, Ge Ben, et al. Preparation and co-sintering of electrolyte and hydrogen electrode via tape casting and its performance for SOEC[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, (Suppl 1): 700-703.
- [66] 汪峰, 缪馥星, 官万兵. 不同还原条件下制备的固体氧化物燃料电池支撑阳极 Ni-YSZ 的性能[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(5): 650-656.
Wang Feng, Miaow Fuxing, Guan Wanbing. Properties of supported-anode Ni-YSZ for planar solid oxide fuel cell prepared by different reduction processes [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 43(5): 650-656.
- [67] 官万兵. 宁波材料所 SOFC 电堆模块研发取得全面提升[J]. *硅酸盐通报*, 2013(6): 1140-1140.
Guan Wanbing. R&D of SOFC stack in Institute of Materials Technology (Ning Po) have obtained a comprehensive promotion [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013(6): 1140-1140.
- [68] 宁波材料所固体氧化物燃料电池单堆运行功率达到 2 kW[J]. *功能材料信息*, 2013(增刊 1): 90-90.
Anon. The operation power of single stack of SOFC in Institute of Materials Technology (Ning Po) has reached 2 kW[J]. *Functional Materials Information*, 2013(Suppl 1): 90-90.
- [69] 宁波材料技术与工程研究所. 宁波材料所 SOEC 高温电解水制氢取得重要进展[EB/OL]. [2011-04-11]. http://www.cas.cn/ky/kyjz/201104/t20110411_3110473.shtml.
Institute of Materials Technology (Ning Po). Hydrogen production through SOEC high temperature electrolysis in Institute of Materials Technology (Ningpo) has made a significant progress [EB/OL]. [2011-04-11]. http://www.cas.cn/ky/kyjz/201104/t20110411_3110473.shtml.
- [70] 匡佳雯, 史翊翔, 蔡宁生, 等. 固体氧化物电解池 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 共电解制取烃类燃料反应特性研究[J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(17): 31-35.
Kuang Jiawen, Shi Yuxiang, Cai Ningsheng, et al. Reaction characteristics of hydrocarbon production by $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2012, 32(17): 31-35.
- [71] 王振, 于波, 张文强, 等. 高温共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 制备清洁燃料[J]. *化学进展*, 2013, 25(7): 1229-1236.
Wang Zhen, Yu Bo, Zhang Wenqiang, et al. Clean fuel production through high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(7): 1229-1236.
- [72] 范慧, 宋世栋, 韩敏芳. 固体氧化物电解池共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 研究进展[J]. *中国工程科学*, 2013, 15(2): 107-112.

- Fan Hui, Song Shidong, Han Minfang. Development of H₂O/CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cell[J]. Engineering Science, 2013, 15(2): 107-112.
- [73] Li W Y, Wang H J, Shi Y X, et al. Performance and methane production characteristics of H₂O-CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25): 11104-11109.
- [74] Chen L, Chen F L, Xia C R. Direct synthesis of methane from CO₂-H₂O co-electrolysis in tubular solid oxide electrolysis cells[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(12): 4018-4022.
- [75] Shi Y X, Luo Y, Cai N S, et al. Experimental characterization and modeling of the electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells[J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 644-653.
- [76] 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]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 260-264.
- [77] Yang Z B, Jin C, Yang C H, et al. Ba_{0.9}Co_{0.5}Fe_{0.4}Nb_{0.1}O_{3-δ} as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(18): 11572-11577.
- [78] Wang Y Q, Yang Z B, Han M F, et al. Optimization of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}-infiltrated YSZ electrodes for solid oxide fuel cell/electrolysis cell[J]. RSC Advances, 2016, 6(113): 112253-112259.
- [79] DOE. DOE Technical Targets for Hydrogen Production from Electrolysis [EB/OL]. [2017-03-14]. <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-electrolysis>.

Progress on application of solid oxide electrolysis cells

GE Ben¹, AI Desheng², LIN Xuping², YANG Zhibin³

1. School of Mechanical Electronic & Information Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

2. Collaborative Innovation Center of Advanced Nuclear Energy Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

Abstract A solid oxide electrolysis cell (SOEC) can be viewed as a solid oxide fuel cell (SOFC) that runs in a reverse mode. The high temperature steam electrolysis using the SOEC, with advantages of high efficiency and energy saving and as one method of hydrogen production, is a focal point of researches in the new energy technology domain. This paper reviews the principles of the SOEC and its applications both at home and abroad. Overall, compared with foreign countries, there is still a large gap in applications of the SOEC at present in our country. This review aims to attract research interests in China and to promote cooperation and application of the SOEC technology.

Keywords solid oxide electrolysis cell; hydrogen production; hydrogen economy; solid oxide fuel cell

(责任编辑 田恬)