

# 固体氧化物电解池材料发展现状与展望

王傲雪<sup>1</sup>, 郭琳<sup>1</sup>, 郑金玉<sup>1</sup>, 米万良<sup>1</sup>, 张盼盼<sup>2</sup>, 杨志宾<sup>2</sup>

(1. 中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083; 2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 氢气具有能量密度高、清洁无污染的优点, 被认为是符合低碳发展的战略能源。利用风、光、水等可再生电能转换成化学能的方式进行电解制氢已成为主要的绿色制氢方式。目前电解水技术主要包括碱水电解技术(AWE)、质子交换膜电解水技术(PEM)和固体氧化物电解水技术(SOEC)等, 其中 SOEC 效率高、无需使用贵金属催化剂, 是高效大规模制氢的首选。SOEC 在高温下运行, 要求所用材料在高温下具有高导电性和稳定性等特点, 同时不同部件所用材料应与热膨胀系数匹配、具有良好的相容性, 因此从材料方面总结了 SOEC 阴极、阳极、电解质 3 种关键部件的材料研究现状。目前阴极材料主要为金属陶瓷和钙钛矿型陶瓷 2 类材料, 阴极高温高湿环境易导致金属陶瓷类材料失活, 在长期运行中存在金属的氧化、损失、团聚等问题, 因此讨论了制备复合电极、增加阻挡层、制备精细多孔结构等提高金属陶瓷材料稳定性的方法, 简述了钙钛矿型陶瓷类材料存在的低催化活性等问题, 并介绍了如掺杂过渡、金属原位溶出、负载活性金属纳米粒子等方法以提高材料性能; 阳极材料主要为钙钛矿类材料, 主要阐述了阳极运行中性能下降的因素, 如长期运行过程中分层、裂纹等问题导致阳极材料长期稳定性较差, 并讨论了增加阻挡层、循环操作、制备具有高电导率和催化活性的钙钛矿材料等方法, 提高阳极稳定性; 电解质材料主要由萤石型或钙钛矿类材料组成, 重点介绍了制备高电导率材料、薄膜化工艺 2 种方案降低其阻抗。并对 SOEC 商业化现状进行介绍, SOEC 目前还处于起步阶段, 但随研究不断深入, 其性能逐步提升, 美国、欧盟等发达国家均在积极布局 SOEC 的商业化应用。最后结合材料发展现状对 SOEC 的商业化应用前景进行了讨论与展望。

**关键词:** 固体氧化物电解池; 制氢; 电极材料; 电解质; 高温电化学

中图分类号: TK91; TQ116.2 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2023)03-0062-16

## Research status and development prospect of solid oxide electrolyzer cells materials

WANG Aoxue<sup>1</sup>, GUO Lin<sup>1</sup>, ZHENG Jinyu<sup>1</sup>, MI Wanliang<sup>1</sup>, ZHANG Panpan<sup>2</sup>, YANG Zhibin<sup>2</sup>

(1. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Hydrogen has the advantages of high energy density, clean and pollution-free, and is considered to be the most suitable strategic energy for low-carbon development. Electrolysis technology can be used for the conversion and storage of renewable energy such as solar energy and wind energy, which can convert electrical energy into chemical energy for the synthesis of hydrogen. Common electrolytic water technologies include alkaline water electrolysis (AWE), polymer electrolyte membrane (PEM) and solid oxide electrolysis cell (SOEC). SOEC has high efficiency and does not require the use of precious metal catalysts, making it the first choice for efficient large-scale hydrogen production. SOEC operates at high temperatures, requiring the materials used to have high conductivity and stability at high temperatures. At the same time, the materials used for different components should match the thermal expansion coefficient and have good compatibility. Therefore, the research status of cathode materials, anode materials and electrolytes in SOEC were summarized. The cathode materials are mainly metal ceramics and perovskite-type ceramics. The high temperature and humidity environment of

收稿日期: 2022-11-10; 责任编辑: 张鑫 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.H22111101

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际科技创新合作”重点专项资助项目(2021YFE0191200)

作者简介: 王傲雪(1998—), 女, 河南许昌人, 硕士研究生。E-mail: wangaoxue.ripp@sinopec.com

通讯作者: 郑金玉(1974—), 女, 天津人, 研究员, 博士。E-mail: zhengjy.ripp@sinopec.com

引用格式: 王傲雪, 郭琳, 郑金玉, 等. 固体氧化物电解池材料发展现状与展望[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(3): 62-77.

WANG Aoxue, GUO Lin, ZHENG Jinyu, et al. Research status and development prospect of solid oxide electrolyzer cells materials[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(3): 62-77.



移动阅读

the cathode can easily lead to the deactivation of cermets, and there are problems such as oxidation, loss, and agglomeration of metals during long-term operation. Therefore, the factors that led to the deactivation of metal ceramics were described, and the methods to improve the stability were discussed. The problems of low ionic conductivity and catalytic activity of perovskite-type materials were briefly described, and the methods to improve the properties of materials were introduced, such as doped transition metal in situ dissolution, loaded active metal nanoparticles, etc. Anode materials are mainly perovskite materials. The factors affecting the decline of neutral energy of anode operation were described, such as delamination, cracks, and other issues that lead to poor long-term stability of anode materials during long-term operation. The methods to improve anode durability were discussed, such as adding barrier layer, circulating operation, and preparing perovskite materials with high conductivity and catalytic activity. Electrolyte materials are mainly composed of fluorite-type or perovskite materials. Two methods of preparing high conductivity materials and thin-film process were introduced to reduce their impedance. Although SOEC is still considered to be in the stage of laboratory research and development, its electrolytic performance has been significantly improved with the continuous deepening of research on SOEC. Developed countries such as the United States, the European Union are laying out the commercial application of SOEC. The commercial application prospect of SOEC was discussed and prospected from the aspect of materials.

**Key words:** solid oxide electrolysis cells; hydrogen production; electrode material; electrolyte; high-temperature electrochemistry

## 0 引言

化石燃料的大量使用导致土壤污染、空气污染、气候变化等严重威胁人类生存发展的环境问题<sup>[1]</sup>。开发新型清洁能源成为人类社会可持续发展的必经途径。氢气作为二次能源具有零污染零排放的特点,在工业生产和储能方面应用广泛。目前我国最常见的制氢方法是煤制氢,其产生的废水、废气、废渣会影响环境;通过天然气重整制氢相较煤制氢更环保,但仍会产生温室气体;目前绿色制氢的方式是通过风、光、水等可再生能源电力进行电解水制氢,在此过程中不产生环境污染和温室气体,是一种环境友好的产氢方式。

当前主要的电解制氢技术有碱性电解(AEM)、质子交换膜电解(PEM)和固体氧化物电解(SOEC)3种。与AEM和PEM相比,SOEC制氢的优势在于:① 高效:运行温度高(600~900℃)、耗能小、能量转化效率高;② 成本低廉:无需贵金属催化剂,具有良好的应用前景<sup>[2]</sup>;③ 共电解:SOEC可电解混合气体(CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)生成合成气,应用于二氧化碳回收、燃料气合成等领域;④ 可逆操作:固体氧化物电池(SOC)可在电解模式下制取氢气或合成气进行储能,在电池模式下将化学能转换成电能,可逆运行模式为其应用提供多种可能商业模式。

由于SOEC电解温度较高,因此电解反应动力学过程较快,过电位降低,所需电能逐渐减小,电解效率大幅提高,从而电能转化效率更高<sup>[3]</sup>。然而,SOEC所处的强腐蚀环境对其材料的性能带来巨大挑战:① 阴极的金属催化剂在高温高湿环境下极易迁移、团聚、挥发,反应气体扩散易导致其浓差极化升高并降低电解效率;② 电解质材料欧姆阻抗

较高导致欧姆极化高造成电能损失;③ 高电流密度下阳极材料和电解质层会发生界面分离分层;④ 密封器件等材料机械性能降低,以上问题阻碍了其商业化进程。因此开发稳定性好,热膨胀系数匹配,成本低廉,使用寿命长的材料成为主要研究方向。针对SOEC常见材料类型及其改性方法进行总结,并对当前SOEC研究现状进行讨论和展望。

## 1 SOEC组成及工作原理

常见SOEC多为氧离子型电解池,由致密电解质层和两侧多孔电极组成,以电解水为例,将高温水蒸气通入阴极还原生成氢气和氧负离子,氧负离子通过致密电解质到达阳极,在阳极失电子生成氧气,其工作原理如图1所示。氧离子型电解池为主要电解池类型。

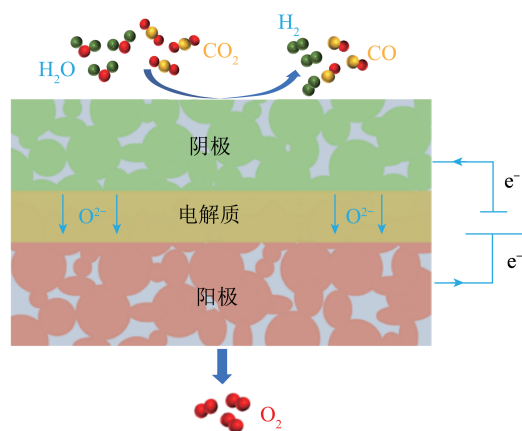


图1 固体氧化物电解池原理

Fig.1 Principle of solid oxide electrolysis cell

## 2 阴极材料

SOEC在高温下运行,反应气通入阴极发生还

原反应生成氢气(或碳氢混合气体)和氧负离子,其中  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  得到电子分解为  $\text{H}_2/\text{CO}$  和氧负离子 ( $\text{O}^{2-}$ ) 的过程是整个电解池阴极反应的速度控制步骤<sup>[4]</sup>,因此提高反应气解离的速率是提高整个阴极性能的关键。 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$  等金属及其合金可提供电解反应所需催化位点和电子传导<sup>[5]</sup>,且在高温环境下不易自燃,价格低廉,可用于 SOEC 阴极,但纯金属与电解质材料热膨胀系数不匹配、发生反应的电解质-金属-气相三相界面 (TPBs) 区域有限且在高温条件下退化严重,因此常与电解质复合制备成具有多孔结构的金属陶瓷复合材料,如  $\text{Ni}$ -氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 等。然而金属陶瓷复合材料并不能完全满足阴极所有要求,该复合材料中的金属单质在阴极高温高湿的条件下易发生元素迁移、氧化、损失等问题,在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  共电解情况下  $\text{Ni}$  基金属陶瓷材料还会因积碳导致催化活性降低。而具有催化活性和导电性的钙钛矿型陶瓷材料也常用作阴极,但与传统金属陶瓷复合材料相比其催化性能和导电率较低。因此在高温高湿环境下保证材料长期运行的稳定性和催化活性,克服极化损失和性能衰减是阴极材料研究重点。目前常见的阴极材料包括金属陶瓷复合材料和钙钛矿型阴极材料。

## 2.1 金属陶瓷

$\text{Ni}$ -YSZ 是目前最常见的 SOEC 阴极材料,已实现商业化应用,YSZ 在高温下具有优良的离子导电性和稳定性<sup>[6]</sup>,是目前高温电解最常用的电解质材料, $\text{Ni}$  的作用主要是提供催化反应位点和电子电导,在电解过程中表现出较高催化活性,将 YSZ 添加到  $\text{Ni}$  中可显著降低材料热膨胀系数,使其与电解质材料相匹配。 $\text{Ni}$ -YSZ 在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 模式下具有催化活性高、电化学性能优异、成本低、制作简单等优点。但 SOEC 电解模式下  $\text{Ni}$  元素扩散较快, $\text{Ni}$  的迁移团聚是导致电解池初期性能下降的原因之一<sup>[7]</sup>。同时电解模式下阴极侧高浓度水蒸气还会导致单质  $\text{Ni}$  氧化生成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,进而蒸发造成  $\text{Ni}$  损失<sup>[8]</sup>,这将导致电解反应的三相界面 (TPB) 减少从而降低电极的催化性能。提高  $\text{Ni}$  基金属陶瓷阴极的稳定性,防止  $\text{Ni}$  金属在长期运行中的氧化、损失、团聚是  $\text{Ni}$  基金属陶瓷电极研究的重点。更换不同的陶瓷基材料和降低反应温度对提高电极稳定性都有正面影响<sup>[9-10]</sup>,但其内在机理仍需研究。如采用钐掺杂氧化铈作为  $\text{Ni}$  基金属陶瓷中的陶瓷相比  $\text{Ni}$ -YSZ 电极具有更高的稳定性<sup>[11]</sup>,钐掺杂氧化铈 (GDC) 作为  $\text{Ni}$  基陶瓷相的电极也同样表现出比传统  $\text{Ni}$ -YSZ 较高的稳定性<sup>[12]</sup>。而较

高的稳定性可归因于氧化铈基材料的混合离子和电子导电特性,在反应过程中,掺杂氧化铈中的  $\text{Ce}^{4+}$  发生价态变化生成  $\text{Ce}^{3+}$ ,并形成动态氧空位,有助于氧离子传递转移,扩大水解反应发生的范围,从而减少氧离子在  $\text{Ni}$  表面聚集,与此同时金属与掺杂氧化铈之间特定的相互作用也增加了氧化铈基金属陶瓷复合材料的稳定性。

由于反应物可直接在铈基氧化物上进行电化学反应,以  $\text{Ni}$ -YSZ 作为骨架将掺杂氧化铈类材料浸渍烧结到  $\text{Ni}$ -YSZ 骨架上,形成的纳米级电催化剂修饰的 SOEC 阴极<sup>[13-14]</sup> 同样对电极性能起促进作用。由于浸渍形成的纳米级催化剂改变了电极表面的组成,可减少燃料气中有害物质对阴极影响<sup>[15]</sup>,同时可提高电极电导率,增大三相界面 (TPB) 区域,因此较传统  $\text{Ni}$ -YSZ 电极其耐久性和电化学性能显著增强。掺杂氧化铈类材料除具有稳定  $\text{Ni}$  金属作用外,覆盖的纳米级催化剂可能起到物理限域作用,可缓解电池在运行过程中的  $\text{Ni}$  金属团聚粗化现象<sup>[16]</sup>。除氧化铈类材料,负载铜等金属纳米颗粒<sup>[17]</sup> 以及质子型导体陶瓷相<sup>[18]</sup> 在  $\text{Ni}$ -YSZ 表面均可有效提高电极催化性能。

$\text{Ni}$  基金属陶瓷材料虽具有较高催化活性,但由于其在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  共电解过程中易被  $\text{CO}_2$  氧化、产生积碳等原因难以在共电解条件下长期稳定工作,因此诸多研究者尝试选择同样具有催化效果且在  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  共电解条件下更稳定的金属相如  $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$  等。 $\text{Cu}$  相较  $\text{Ni}$  具有不易积碳等优点,且与  $\text{Fe}$  相比有较高的电子导电性,常用作 SOEC 共电解  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  的阴极材料。但  $\text{Cu}$  作为电极材料催化活性较低,提高  $\text{Cu}$  基电极的催化活性是  $\text{Cu}$  基阴极材料的研究目标,目前铜基陶瓷金属常与掺杂氧化铈复合,且取得了较好稳定性和催化活性<sup>[19]</sup>,这可能是由于掺杂氧化铈材料电导率更高,或由于掺杂增加了氧化铈氧空位,促进了在二氧化碳吸附/活化和氧扩散<sup>[20]</sup>。

除  $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$  等过渡金属基复合阴极,贵金属也可用作 SOEC 阴极材料。 $\text{Ag}$  具有导电性高和化学稳定等优点<sup>[21]</sup>,被认为可用作 SOEC 阴极材料。 $\text{XIE}$  等<sup>[22]</sup> 制备多孔  $\text{Ag}$ -GDC 作为电解池阴极电解  $\text{CO}_2$ ,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.59\text{ V}$  恒定电压下运行  $18\text{ h}$ ,电流密度相对稳定,无明显衰退。贵金属  $\text{Pt}$  对于氢的吸附活化能低,在 PEM 电解水中表现出很好的催化活性,但  $\text{Pt}$  用作 SOEC 阴极容易在运行中出现  $\text{Pt}$  的活性退化、电极电阻增大等问题<sup>[23]</sup>,稳定性较差。以贵金属为原料制备的金属陶瓷由于稳定性较差且价格高

昂,不适合大规模工业应用;但基于贵金属(如 Pt、Ru、Au、Ir)催化活性较好,可将其少量均匀地负载于 Ni 基金属陶瓷材料上,有效提高电极的性能。

Ni 金属的合金化同样可提高 SOEC 整体电化学性能,研究表明 Ni-Fe、Ni-Co、Ni-Pt、Ni-Cu 等镍基合金均表现出较好的催化活性<sup>[24]</sup>和稳定性<sup>[25-26]</sup>。其中 Ni-Fe 合金陶瓷作为阴极材料在电解水方面表现出优异的性能,NIKOLAS 等<sup>[27]</sup>以负载少量 Fe 的 Ni-GDC 作为 SOEC 阴极电解 50% H<sub>2</sub>O-50% H<sub>2</sub>,在 1.6 V 电解电压下的产氢速率可达 4.3 mL/(cm<sup>2</sup>·min),产氢速率是纯 Ni-GDC 电极性能的 3 倍。针对镍合金基金属陶瓷相较单一金属基金属陶瓷具有更强催化活性和产氢速率这一现象,GU 等<sup>[28]</sup>采用密度泛函理论计算结合微动力学模型研究 Ni 与另一种金属合金化对水电解过程的影响。研究发现 Ni-Fe 合金在所选 Ni 合金中表现出最强的电解特性,这可能是由于非均相催化剂对水的解离步骤更有利。合金的优越性不只体现在水的电解中,在 CO<sub>2</sub> 电解中亲氧金属对 CO<sub>2</sub> 电解的活性较高,但易与氧结合导致失活,合金化则可促进过渡金属电子结构调节,从而优化其电化学性能<sup>[29]</sup>。

除材料自身特性外,电极的微观结构形貌也会影响电解池性能。宏观来看阴极/电解质界面易发生元素扩散生成杂相并降低电解池的稳定性。虽然在电解质与阴极间增加阻挡层,可避免阴极/电解质界面之间元素扩散与电解质形成杂相<sup>[30]</sup>,提高电解池稳定性,但阻挡层会增加阴极材料电极阻抗,因此为降低额外阻抗的影响,阻挡层应尽可能薄且致密,工艺要求较高。

电极孔隙率、孔径大小和分布将影响电解池性能<sup>[31]</sup>,由于电极材料的多孔结构可增加发生反应的 TPB 区域,进而促进电极性能的增强<sup>[32]</sup>,同时制备具有精细结构的 Ni-YSZ 可形成更稳定的 TPB 区域,从而降低其在运行过程中的极化损耗<sup>[33]</sup>。如 MONACO 等<sup>[34]</sup>制备了 2 种具有不同微观结构 Ni-YSZ 阴极的电池 A、B 并进行对比,电池 A 具有精细的微观结构,镍颗粒分布相当均匀,这意味着电池 A 具有更多 TPB 区域;电池 B 具有更粗糙的微观结构,镍颗粒和导电陶瓷颗粒较大,且团聚严重导致 TPB 区域较电池 A 少。长时间运行发现,在电解模式下具有粗糙微观结构 Ni-YSZ 阴极的电解槽性能下降更快,这可能与粗糙结构下 Ni 的损耗导致 TPB 反应区域减少有关。HAUCH 等<sup>[35]</sup>在研究中也发现了类似现象,精细结构的 Ni-YSZ 电极在 800 °C、1 A/cm<sup>2</sup>的条件下表现出较低的衰减速率(0.3%~

0.4%/1 000 h)。可见设计精细结构的阴极微观形貌对电解池稳定性的提高有显著促进作用。多孔结构不仅有助于增加反应位点还有利于气体的扩散,由于目前常见的固体氧化物电解池一般采用阴极支撑,支撑层增加了电极厚度,有利于提高电解池机械强度,防止电解池出现断裂等问题,但同时也会造成气体扩散变慢、浓差极化增大从而影响电池性能,这就需要制备多孔阴极层来保证气体的扩散率。目前常见的制备多孔结构的方法有:使用造孔剂如石墨、淀粉、PMMA 等通过高温将造孔剂去除来制备多孔阴极材料,缺点是难以控制孔道尺寸和形状<sup>[36]</sup>;使用冷冻干燥法可获得直孔结构,但冷冻干燥法成本较高难以大规模应用<sup>[37]</sup>;也可通过相转化法制备三明治状微观多孔结构<sup>[38]</sup>。除增加孔隙率,选择大孔结构的阴极也可以实现气体的快速传输。LIN 等<sup>[39]</sup>制备了一种含有指状直开孔结构的 Ni-YSZ 支撑层,由于孔隙较大的直孔结构能够实现快速气相传输,减小浓差极化,电池在 750 °C、1.3 V 电解电压下电解 50% H<sub>2</sub>O,产氢速率可达 9.29 mL/(cm<sup>2</sup>·min),明显优于传统方法制备的弯曲多孔结构阴极支撑层。虽然高的孔隙率有利于气体扩散<sup>[34]</sup>,且增大压力可提高产氢速率并使电解池动力学更快<sup>[29,40]</sup>,但对于承担支撑电极作用的阴极,孔隙率的提高和孔径的扩大将影响其机械强度,提高压力将影响机械性能和稳定性。

综上,Ni-YSZ 金属陶瓷复合材料作为 SOEC 阴极具有导电性好、催化活性高等优点,但由于导电材料和金属网络在高温环境下运行会出现金属粒子的迁移、团聚等现象,导致 TPB 区域减少进而影响催化活性和稳定性,同时由于 Ni 易积碳,应用于 CO<sub>2</sub> 电解时其性能较 H<sub>2</sub>O 电解时稍差,使用不同的金属基复合陶瓷提高催化活性和稳定性、增加阻挡层、制备精细多孔结构等可提高阴极材料的稳定性,但制备出长期运行下稳定性好的金属陶瓷阴极材料仍是当前研究的重点。

## 2.2 钙钛矿结构

钙钛矿型氧化物具有优异的氧化还原稳定性,简单的钙钛矿型氧化物可描述为 ABO<sub>3</sub>,其中 A 为配位数为 12 的阳离子,B 为配位数为 6 的阳离子,B 离子位于氧离子所构成的八面体中心,其结构如图 2 所示。钙钛矿的 A、B 位可通过掺杂形成晶体缺陷结构,进而提高其电化学性能。具有混合离子电子导电性(MIEC)的钙钛矿型电极材料其反应活性位点为反应气体/钙钛矿型氧化物的气固界面,并不局限于三相界面,同时无需陶瓷材料与金属混合

增加三相界面反应区域,从而减少烧结过程中杂相生成及金属单质在运行过程中损失的问题。然而相较于金属陶瓷材料,其催化能力较差,目前常通过在A、B位掺杂过渡金属或通过浸渍法负载纳米级催化剂的方法提高其催化能力。此外,双钙钛矿材料 $AA'BB'O_6$ ,由于具有比单钙钛矿材料更强的氧表面交换及在低温下优越的电化学性能受广泛关注。表1列出了目前常见的阴极钙钛矿材料及其组成在SOEC模式下的电化学性能,主要分为单钙钛矿型和双钙钛矿型。

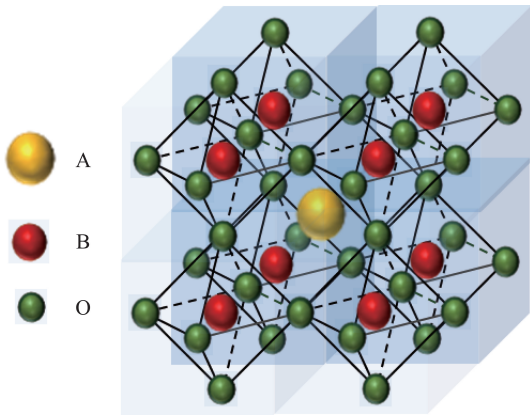


图2 钙钛矿型结构示意图

Fig.2 Structure diagram of perovskite type

表1 钙钛矿阴极材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of perovskite cathode electrode materials

阴极材料	燃料	温度/℃	电压/V	电流密度/( $A \cdot cm^{-2}$ )	法拉第效率/%	参考文献
$La_{0.7}Sr_{0.3}VO_3$	3% $H_2O$ /Ar/4.7% $H_2$	800	0.92	—	69.00	[41]
$La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_{3-\delta}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$	3% $H_2O$ /Ar/5% $H_2$	800	2.00	0.050	75.41	[42]
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$	95% $CO_2$ /5% $N_2$	800	1.60	0.282	95.00	[43]
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}-Fe$	3% $H_2O$ /Ar/5% $H_2$	800	2.00	0.110	93.00	[44]
$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$	3% $H_2O$ /Ar/5% $H_2$	800	2.00	0.090	67.00	[44]
$Cu-Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}(Cu-PDC)$	93% $CO_2$ /7% $H_2O$	750	2.00	0.280	94.00	[17]
$PrBaMn_2O_{5+\delta}$	70% $CO_2$ /30% $CO$	850	1.50	0.850	—	[45]
$La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3-\gamma}$	50% $H_2O$ /50% $H_2$	900	1.30	-2.750	—	[46]
$La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-\delta}-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_x(6:4)$	60% $H_2O$ / $H_2$	850	1.30	0.702	—	[47]
$Pr_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$	60% $H_2O$ /Ar	800	1.85	0.500	—	[48]
$La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O_{3-\delta}$	$CO_2$	800	2.00	2.150	91.50	[49]
$Sm_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$	$CO_2$	800	1.50	1.200	—	[50]
$SmFeO_{3-\delta}$	$CO_2$	800	1.60	0.760	—	[50]
$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$	30% $CO$ /70% $CO_2$	800	1.50	0.710	—	[51]

镧锶钡基钙钛矿材料在还原气氛下同样具有n型导体导电机制,适合在强还原条件下作为电极,同时镧锶钡基钙钛矿具有优异的耐积碳和抗硫中毒的能力,在高温条件下具有良好结构稳定性<sup>[57]</sup>,可应

用于共电解 $H_2O$ 和 $CO_2$ 领域。其同样具有与传统的Ni-YSZ阴极材料相比催化活性较低的问题,解决思路也可通过负载Ni、Fe、Cu等金属粒子提高其催化活性。除了可实现共电解生成 $H_2$ 和 $CO$ ,镧锶

铬酸镧基钙钛矿材料电导率随温度升高而增大<sup>[44]</sup>,可在高温下保持稳定结构并在高电流密度下表现高性能,在SOEC模式下不需还原气氛的保护<sup>[52]</sup>,被认为是一种有前景的阴极材料。然而铬酸镧基钙钛矿作为电极时,其导电率和催化活性均较差<sup>[53]</sup>,且在强还原电势下易产生较大电极极化电阻,引起电极的化学和结构变化。将纳米活性金属与钙钛矿材料复合提高电导率和催化性能是目前常见的提高铬酸镧基钙钛矿电极性能的方法,如在电极上负载Ni、Fe等金属,可显著提高其电流效率和催化活性<sup>[54]</sup>。而将钙钛矿类催化剂以浸渍法负载到阴极陶瓷骨架中也可提高电极的稳定性和催化性能<sup>[55]</sup>,通过负载其他高催化活性材料使铬酸镧基钙钛矿阴极表现出较高稳定性的同时具有较好催化性能。

以镧锶钡基钙钛矿材料为基体的电极在高温下具有稳定的相结构,且在氢气气氛中表现出较高的电导率,因此被诸多研究者用作SOEC阴极材料<sup>[56]</sup>。然而其催化活性较差,常通过负载金属粒子的方法改善催化性能。负载Ni、Fe纳米粒子后 $La_{0.7}Sr_{0.3}VO_3$ 电流密度大幅提高,法拉第效率可提高20%,这与Ni、Fe纳米粒子和 $La_{0.7}Sr_{0.3}VO_3$ 存在协同效应有关<sup>[41]</sup>,通过与金属混合制备复合阴极材料是目前钙钛矿型陶瓷材料较常见的改性方法。

用于共电解 $H_2O$ 和 $CO_2$ 领域。其同样具有与传统的Ni-YSZ阴极材料相比催化活性较低的问题,解决思路也可通过负载Ni、Fe、Cu等金属粒子提高其催化活性。除了可实现共电解生成 $H_2$ 和 $CO$ ,镧锶

钛基钙钛矿材料还可应用于实现  $H_2O$  和  $CO_2$  共电解制备甲烷, XIE 等<sup>[58]</sup> 采用  $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3+\delta}$  (LST) 与  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (CGO) 制备的复合阴极, 共电解  $CO_2$  和  $H_2O$  制备甲烷气体, 其中阴极材料 LST 主要提供电子导电, CGO 提供氧离子导电, 在电解过程中  $H_2O$  转化率达 25%,  $CO_2$  转化率达 11.5%。

除负载过渡金属元素提高催化活性和导电性, 在 B 位掺杂过渡金属利用原位析出法也可增加钙钛矿型材料的催化性能、导电性和长期运行的稳定性。如将 Ni、Fe、Co、Cu 等具有催化活性的金属离子掺杂到钙钛矿材料的 B 位中, 采用原位析出工艺可原位构建具备活性纳米颗粒修饰的 SOEC 复合阴极材料。YANG 等<sup>[59]</sup> 报道了 1 种铜、锰共掺杂的镧锶钛基钙钛矿阴极材料  $(La_{0.2}Sr_{0.8})_{0.95}Ti_{0.65-x}Mn_{0.35}Cu_xO_{3-\delta}$ , 其对  $CO_2$  电解表现出较高的催化活性和良好的吸附性。其单电池在  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、1.8 V 电解电压下的最大电流密度可达  $2.33\text{ A/cm}^2$ 。金属颗粒在运行过程中溶出可得到具有高催化活性和稳定性的电解池阴极。为研究 B 位掺杂金属颗粒运行中溶出规律, ARRIVÉ 等<sup>[60-61]</sup> 制备了一系列 (La, Sr) (Ti, Ni)  $O_{3-\delta}$  材料作为 SOEC 的阴极, 在运行过程中钛酸盐表面溶出的 Ni 纳米颗粒提高了电极的催化性能。同时, 对  $La_{2-x}Sr_{1-2x}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  和  $La_{7x/4}Sr_{1-7x/4}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  材料在高温还原条件下的稳定性研究发现, 高温预还原有利于镍纳米颗粒的溶出, 还发现经高温  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  还原后  $La_{7x/4}Sr_{1-7x/4}Ti_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$  的电导率提升, 这可能是由于还原后  $Ti^{3+}$  浓度的增加导致氧空位形成, 提高了材料电导率。增加氧空位有利于提高材料的电导率, 除前文提到的预还原生成氧空位, 掺杂稀土元素同样有利于氧空位的形成, 如 YANG 等<sup>[62]</sup> 制备出的  $La_{0.2}Sr_{0.8}Ti_{1-x}Sc_xO$  材料, 在掺杂后的钛酸盐离子导电性显著提高且表现出了良好的氧化还原稳定性。

$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  (SFM) 是目前较常见的双钙钛矿阴极材料, 与前文提到的单钙钛矿型材料相比, 双钙钛矿材料中 Fe/Mo 和 Fe 3d/O 2p 态的电子结构易形成电子缺陷和氧空位, 从而表现出良好的电子离子传输性能, 在还原和氧化环境中均表现出良好的稳定性和高电导率<sup>[63]</sup>。同时具有混合离子-电子电导率的双钙钛矿氧化物, 可为反应气的吸附和转化提供足够的活性位点, 使其在高温 SOEC 方向表现出优异性能<sup>[64]</sup>, 进一步研究制备 SFM 基复合材料, 增强阴极稳定性, LYU<sup>[43]</sup> 等将  $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  (GDC) 纳米粒子负载到 SFM 表面, 构建了 GDC-SFM 为阴极的 SOEC, 由于 TPB 长度的增大、反

应气的吸附和电还原活性位点的增加以及氧离子扩散能力的增强均使 GDC 负载后 SFM 电催化活性明显提升, 极化电阻从  $0.46\ \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $0.30\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。复合电极表现出更高的电催化活性和稳定性, 更有利于 SFM 材料的实际应用。

综上, 钙钛矿结构材料作为 SOEC 阴极, 具有稳定性好、部分具有混合离子-电子导电性、抗积碳等优点。但钙钛矿结构材料的导电性较金属陶瓷材料仍有不足, 催化活性较低, 在 A 位掺杂稀土或金属元素可增加氧空位, 提高材料导电性; 直接负载金属或催化剂在钙钛矿骨架上也可提高其性能; 将过渡金属掺杂在钙钛矿材料 B 位中, 可实现金属粒子在反应过程中原位溶出, 得到均匀分散的纳米金属粒子, 有利于提高电极的催化活性。通过浸渍、掺杂等手段对钙钛矿材料进行设计, 提高其导电性和催化活性仍然是目前研究重点。

总之, 目前提高 SOEC 阴极材料的性能和耐久性仍是阴极材料研究重点, 钙钛矿型材料由于其高温下稳定性好被广泛关注, 但导电性和催化活性较差限制了其商业化应用, 可通过负载催化剂、掺杂活性金属等方法提高其性能, 但和目前商用的金属陶瓷材料仍然存在差距。与钙钛矿类材料相比, 金属陶瓷材料具有催化活性高、与电解质材料相容性好、制备简单工艺成熟等优势, 通过对其微观结构进行改良修饰、负载纳米级催化剂、合金化等方法都可有效提高其电化学性能和耐久性, 但仍无法避免金属颗粒迁移团聚等问题, 可能会限制其未来大规模应用。

### 3 阳极材料

SOEC 阳极上的化学反应主要为氧负离子发生氧化生成氧气, 因此阳极除需具有良好的离子导电率和电子导电率、较好的催化活性, 还需提供有利于氧负离子被氧化的环境、能够适应电解池阳极的氧化气氛、具有疏松多孔且适宜的微观结构。

钙钛矿类材料是目前较常见的阳极材料, 具有与电解质相匹配的热膨胀系数、无需使用贵金属、高温下化学性质稳定等优点, 但其导电率和催化能力相对较差, 通过在材料 A、B 位中掺杂过渡金属或负载过渡金属氧化物等可提高其性能<sup>[65-66]</sup>, 表 2 列举了几种钙钛矿材料及其用作 SOEC 阳极的电化学性能。目前 SOEC 阳极面临的最大问题是长期运行过程中分层、裂纹等问题, 较差的稳定性严重阻碍了 SOEC 商业化应用, 因此提高阳极稳定性、减少运行过程中分层导致的性能衰减已成为 SOEC 阳极研

究重点,镧锶锰基钙钛矿是研究较早的 SOEC 阳极材料之一,具有良好催化性能和电子导电性。镧锶锰基钙钛矿与常用电解质材料氧化钇稳定氧化锆(YSZ)具有很好的化学相容性,使其在电解池制备方面具有优势。但镧锶锰基钙钛矿材料在高电流密度下易分层,导致电极电阻增加、活性位点减少,引起镧锶锰基钙钛矿电极退化。阳极分层是阳极材料研究最需解决的问题之一,阳极/电解质界面的氧分

压分布、电场梯度等存在较大差异,电解池在较高的电流密度下运行时,易在电极内部聚集形成局部高氧分压,从而导致第二相的形成或阳极/电解质界面的分离<sup>[84]</sup>。YSZ/LSM 界面分层可能是因为运行过程中易形成钙钛矿纳米颗粒,此外局部拉伸应变<sup>[85]</sup>、阳极/电解质界面产生绝缘相<sup>[86]</sup>、电解质中 La 和 Sr 的取代缺陷<sup>[87]</sup>、其他有害相的生成都可能是高氧压位点形成的原因。

表 2 阳极材料的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of anode materials

阳极材料	燃料	温度/℃	电压/V	电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )	参考文献
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3-δ</sub> (LSM)	50% H <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub> O	900	1.10	0.500	[67]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (LSC)	15% H <sub>2</sub> O/85% H <sub>2</sub>	700	1.40	0.390	[68]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF)	15% H <sub>2</sub> O/85% H <sub>2</sub>	700	1.40	0.500	[68]
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> (LSCF)	80% H <sub>2</sub> O/20% H <sub>2</sub>	650	1.20	0.200	[69]
Ba <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	50% H <sub>2</sub> O/50% H <sub>2</sub>	800	1.50	1.800	[70]
SrCo <sub>0.8</sub> Nb <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	10% H <sub>2</sub> O/90% H <sub>2</sub>	800	1.40	0.510	[71]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	80% H <sub>2</sub> O/20% H <sub>2</sub>	650	1.10	0.120	[69]
Nd <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	47% H <sub>2</sub> O/53% H <sub>2</sub>	800	1.40	0.800	[72]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> /Er <sub>0.4</sub> Bi <sub>1.6</sub> O <sub>3-δ</sub>	30% H <sub>2</sub> O/70% H <sub>2</sub>	750	1.50	1.430	[73]
LSCF	50% H <sub>2</sub> O/50% H <sub>2</sub>	800	1.12	1.000	[74]
CaMn <sub>0.9</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	50% H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub>	700	-1.70	0.210	[75]
PrBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	10% CO/90% CO <sub>2</sub>	750	1.30	0.750	[76]
Pr <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub>	3% H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	750	1.50	1.070	[77]
PrBa <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Co <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>5+δ</sub>	70% H <sub>2</sub> O/30% H <sub>2</sub>	750	2.00	2.158	[78]
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> -Dy <sub>0.08</sub> Y <sub>0.04</sub> Bi <sub>0.88</sub> O <sub>1.5</sub>	50% H <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub> O	700	1.30	1.320	[79]
LSM/Ce <sub>0.85</sub> Sm <sub>0.15</sub> O <sub>2-δ</sub> -CuO	40% H <sub>2</sub> O/60% H <sub>2</sub>	800	1.50	0.360	[80]
La <sub>1.5-x</sub> Bi <sub>x</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>4+δ</sub>	50% CO/50% CO <sub>2</sub>	800	1.40	0.570	[81]
Ce <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> -LSM-YSZ	50% H <sub>2</sub> O/50% H <sub>2</sub>	800	1.30	-0.630	[82]
La <sub>2</sub> NiO <sub>4+δ</sub> -La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	—	750	0.19	0.500	[83]

通过在致密的电解质和多孔阳极之间引入与电解质电极材料膨胀系数相近、相容性好的材料来制备多孔阻挡层,减小阳极与电解质的直接接触,能有效减少电解质/阳极界面的分层问题。SU 等<sup>[88]</sup>在(La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3-δ</sub>和电解质之间添加 YSZ 多孔层,电池可在 0.5 A/cm<sup>2</sup>下运行 100 h 无明显衰减。研究发现多孔层不仅可抑制氧分压的升高也可加速氧离子的扩散,从而有效抑制 LSM 阳极降解。同时,研究发现在电解质/阳极界面添加(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.10</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.90</sub>多孔层也可增强电池整体性能<sup>[89]</sup>。加入多孔层制备复合电极可减少分层现象,是由于多孔电解质材料扩大了反应的三相边界,更有利于氧气和氧离子的扩散,减轻了界面处的氧分压<sup>[90]</sup>,并且由于多孔层的加入减少了高阻抗相的形成,从而减少了高氧分压位点。但也有研究认为这种增加多孔层对于阳极性能的提升有限,增加多孔层并不能抑制界面处生成镧锶锰基钙钛矿纳米颗

粒<sup>[91]</sup>,因此需寻找分层问题解决电解质/阳极界面的方法。

可逆运行同样可有效降低镧锶锰基钙钛矿电极的氧压力,研究表明通过固体氧化物燃料电池(SOFC)模式和 SOEC 模式循环操作的 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM)/YSZ 氧电极相较单一模式操作更稳定,说明循环操作有利于电池长期运行<sup>[92]</sup>。GRAVES 等<sup>[93]</sup>研究发现在 1.0 A/cm<sup>2</sup>较高电流密度下进行 SOEC/SOFC 循环操作,可有效抑制因镧锶锰基钙钛矿微观结构变化导致的氧电极性能衰减,在可逆循环 4 000 h 后,仍可保证阳极微观结构的稳定性。这是由于循环操作减少了 O<sub>2</sub> 在 YSZ 缺陷和孔隙内的堆积,从而减少了氧分压并减少了高阻抗相的生成和高氧分压位点的形成。

选择极化损耗更低材料同样有助于增强电极的稳定性,在固体氧化物燃料电池(SOFC)的研究中发现基于 Sr 掺杂的 LaCoO<sub>3</sub>(LSC)和 Sr 掺杂的

LaFeO<sub>3</sub> (LSF) 的阴极极化损耗低于常见镧锶锰基钙钛矿电极<sup>[94]</sup>。使用掺杂后钙钛矿具有更高的离子导电性,但是镧锶钴基钙钛矿面对 Cr 等杂质更易中毒,热膨胀系数增大,这为该材料应用于 SOEC 阳极带来了挑战<sup>[95]</sup>。WANG 等<sup>[68]</sup>比较了常见 3 种阳极 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>, 结果表明在电解池模式下 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> 材料作为电解池阳极更理想。

镧锶钴铁基钙钛矿材料由于具有很高的电子导电性,广泛应用于 SOFC 中,其在析氧反应(OER)中具有较高催化活性,在 SOEC 中也表现出良好电化学性能,是一种较理想的 SOEC 阳极材料,但在实际应用中镧锶钴铁基钙钛矿材料存在 Sr 偏析,导致电解池电化学活性下降<sup>[96]</sup>,同时较高的热膨胀系数使其与常见的 YSZ 电解质层相容性较差<sup>[97]</sup>,且含锶材料易被气体中存在的铬毒化导致性能下降。通过纯化通入气体和降低反应温度可减少毒化以及 Sr 偏析对镧锶钴铁基钙钛矿电极的影响。针对镧锶钴铁基钙钛矿热膨胀系数与电解质不匹配严重影响电极的长期运行稳定性并造成电解质与阳极的分层问题,一般通过与 GDC、SDC 复合制备复合电极可有效解决。与 GDC、SDC 等材料制备的复合电极还可将氧化反应从三相界面扩展到电极/气体界面使得电极的活化过电位降低<sup>[96,98]</sup>。

除镧锶钴铁基钙钛矿材料具有优良的导电性,铁基氧化物在高温环境下也表现出优异的导电性。常见的铁基氧化物 BaFeO<sub>3-δ</sub> (BFO) 因为具有较大阳离子半径的 Ba<sup>2+</sup> 和可变价的 B 位阳离子,表现出较高的氧空位浓度和电导率。但由于只有立方相的 BFO 具有无序的氧空位,有利于氧离子电导率提高,成相困难阻碍了其在 SOEC 阳极材料中的应用<sup>[99]</sup>。KIM 等<sup>[70]</sup>使用 Nd<sup>3+</sup> 部分替代 Ba<sup>2+</sup> 生成单一立方的钙钛矿 BaFeO<sub>3-δ</sub>, 当 Nd<sup>3+</sup> 掺杂量为 3% 时电导率最高,同时具有低的极化电阻, Nd<sup>3+</sup> 掺杂材料中氧空位增加,使其用作 SOEC 阳极材料成为可能。

此外,具有优异的体相氧扩散和表面氧交换能力以及电子-离子导电率的双钙钛矿结构 AA'BB'O<sub>6</sub> 氧化物同样可应用于 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 共电解并受广泛关注<sup>[76]</sup>。TIAN 等<sup>[78]</sup>将 PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> (PB-SCF) 双钙钛矿材料用作 SOEC 阳极,在 800 °C、2 V 的电解电压下电解 90% H<sub>2</sub>O 时的电解池产氢速率可达 978 mL/(cm<sup>2</sup>·h),且在 750 °C、120 h 循环测试中保持较好稳定性。证明了 PBSCF 双钙钛矿材料应用于 SOEC 阳极的优越性能。

除了 ABO<sub>3</sub> 型单钙钛矿和 AA'BB'O<sub>6</sub> 型双钙钛矿材料在 SOEC 阳极已得到广泛应用,目前研究发现 R-P 型钙钛矿具有独特的岩盐和钙钛矿交替结构,如图 3 所示,氧离子迁移率高,有利于减少氧分压<sup>[100]</sup>,也可用于 SOEC 阳极。R-P 型钙钛矿中最典型的是 Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> 型(Ln 为镧系元素)钙钛矿<sup>[101]</sup>, 该材料表现出较低极化电阻、较高导电性、氧空位浓度和氧传输能力,能够承受电极-电解质界面的过量氧气,且不含锶钴元素,不易被通入气体中的铬毒化,减少了不良相形成,具有较高稳定性<sup>[102-103]</sup>。

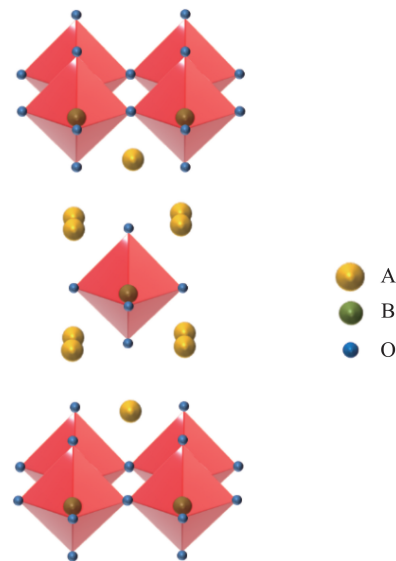


图 3 R-P 型钙钛矿结构

Fig.3 Structure of Ruddlesden-Popper perovskite type

不同的镧系元素 R-P 型钙钛矿,由于八面体结构差异显示不同的化学特性,La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 氧化物与 YSZ 或 GDC 表现出合适的热膨胀系数,与电解质材料相容性好,且具有较高的稳定性;Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (PNO) 材料表现出较高的电化学性能,极化电阻较低,但其稳定性相比于 La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 材料较差<sup>[104-105]</sup>;Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> (NNO) 在较低温度下仍具有离子导电性<sup>[106]</sup>,与目前常见的阳极材料(LSM、LSF 等)相比具有更优秀的电化学性能。CHAUVEAU 等<sup>[72]</sup>使用镍酸钕(Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>)制备 SOEC 阳极,将镍酸钕氧电极与商业镧锶锰基钙钛矿阳极进行比较,在 1.3 V 电压,750、800 和 850 °C 下测得其电流密度分别为 0.40、0.64 和 0.87 A/cm<sup>2</sup> 远高于同条件下以镧锶锰基钙钛矿材料为阳极的电解池。同时 NNO 材料具有较好的短期稳定性,但长期运行稳定性仍有待研究。为达到电化学性能和稳定性平衡,在 A、B 位上掺杂不同元素可调节其导电性、表面交换系数和稳定性,提高其电化学性能<sup>[107-108]</sup>。如 Pr 被 La 部分取代,稳定性可显著提升,且较 PNO、LNO 更不易发



生分层,但电催化性能降低。或将 R-P 型材料与常见稳定性好、活性较差的电极材料复合,如使用  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$  浸渍到常见的 LSCF 阳极中,其极化电阻从  $0.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$  [109],电化性能显著提高。目前研究制备长期运行稳定性、离子导电率和催化活性平衡的材料仍是 R-P 型钙钛矿材料研究重点。

SOEC 阳极的电极极化较高和电解质/电极界面的分层、有害相生成、稳定性较差等问题影响其商业化运用。虽有许多材料可应用于 SOEC 阳极,但这些材料存在 LSM 材料的分层,LSCF 材料长期运行形成高电阻相,Co、Sr 基材料的元素扩散偏析问题等。寻找新材料或对现有材料改性,得到稳定性和催化活性平衡的阳极材料是研究重点。

## 4 电解质

电解质是 SOEC 中的重要组成部分,主要作用

为传导离子同时起到分隔两极还原气体和氧化气体的作用。电解质按传导离子可分为氧离子导体电解质和质子导体电解质。氧离子导体电解质的迁移机制可用氧空位传导解释,是目前商业化应用最常见的电解质类型。

氧离子进入电解质并通过电解质中氧空位向阳极迁移,氧空位浓度对电解质传导氧离子的能力十分重要。氧离子导体电解质在高温下导电性良好,结构致密可隔绝反应气和氧气,不传导电子,同时高温长期运行时性能稳定,在氧化气氛和还原气氛中保持化学、结构的稳定,电解质还需与其他电子元件有良好的匹配性和相容性,同时可提高电解池电解效率。目前主要电解质材料可分为萤石型和钙钛矿型 2 种,表 3 列举了几种电解质材料的电导率  $\sigma$ 。

### 4.1 萤石型

目前常见的萤石型电解质为氧化锆基电解质和氧化铈基电解质,均具有高温下结构稳定、掺杂稀土

表 3 电解质材料的电导率总结

Table 3 Summary of conductivity of electrolyte materials

材料	温度/℃	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	参考文献
YSZ	1 000	$1.00 \times 10^{-3}$	[110]
$\text{Sc}_{0.08}\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{1.92}$ (4S4YSZ)	700	$1.20 \times 10^{-1}$	[111]
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ (SDC20)	800	$1.00 \times 10^{-1}$	[112]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM)	800	$9.19 \times 10^{-2}$	[113]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ba}_x\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (LSBGM)	600	$4.60 \times 10^{-2}$	[114]
$\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$	600	$1.24 \times 10^{-3}$	[115]

和碱金属后电导率高的特点,是目前最常见的 SOEC 电解质类型。

氧化锆具有多种晶型,在常温下一般为单斜相,当温度达  $1\ 100 \sim 2\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$  时转变为四方相, $2\ 370 \text{ }^\circ\text{C}$  时转变为立方相。在  $\text{ZrO}_2$  基体中通过掺杂 2 价或 3 价阳离子来保持不同温度下晶型的稳定,同时不同离子半径的氧离子取代  $\text{Zr}^{4+}$  形成氧空位可提高氧化锆的离子导电性。目前最常见的 SOEC 电解质材料为 8~10 摩尔分数的氧化钇掺杂的氧化锆(YSZ)。其中氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )掺杂  $\text{ZrO}_2$  时氧化物的氧空位浓度和迁移率达到平衡,具有最佳的离子传输能力 [116],因此 8YSZ 是目前最为常见的商业 SOEC 电解质材料。YSZ 作为电解质具有离子导电性高、稳定性优异、与其他材料相容性好的优点,但在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  以下离子导电率较差, $800 \sim 1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  是保持其良好电化学性能的适宜温度。YSZ 电解质的电阻率比常见电极材料大几个数量级,为解决 YSZ 电解质在电解池中阻抗过高问题,一般通过薄膜化技术来降低欧姆极化。常见 YSZ 薄膜制备方法包括流

延成型法 [117]、丝网印刷法 [117]、化学气相沉积法 [110] 等,图 4 为几种常见的 YSZ 薄膜的制备方法。

钪稳定氧化锆(ScSZ)在中低温下具有高离子导电性,但在  $873 \text{ K}$  下,易从立方相转变成四方相导致电导率降低 [118-119],为在中低温下保持立方相稳定,可通过和其他氧化物共掺杂减少中低温下运行导致的不良相变,得到更稳定的立方晶格结构。氧化铈( $\text{CeO}_2$ )掺杂 ScSZ 虽然不会发生电荷补偿产生新的氧空位,但可通过引入半径更大的  $\text{Ce}^{4+}$  离子稳定立方氧化锆结构,一般通过掺杂摩尔百分比 1 时氧化铈获得稳定的立方相 ScSZ [120-121]。ScSZ 掺杂氧化铋( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )也可增强立方相的稳定性、增大晶粒尺寸、减少晶界电阻,目前掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的摩尔分数在  $0.5 \sim 3.0$  [122]。可掺杂氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )来提高 ScSZ 的稳定性,ALFECHE 等 [111] 采用滴涂沉积的方法制备了钪钇共掺杂氧化锆薄膜作为固体电解质,XRD 检测显示制备出的 4S4YSZ 均为立方晶体结构,沉积

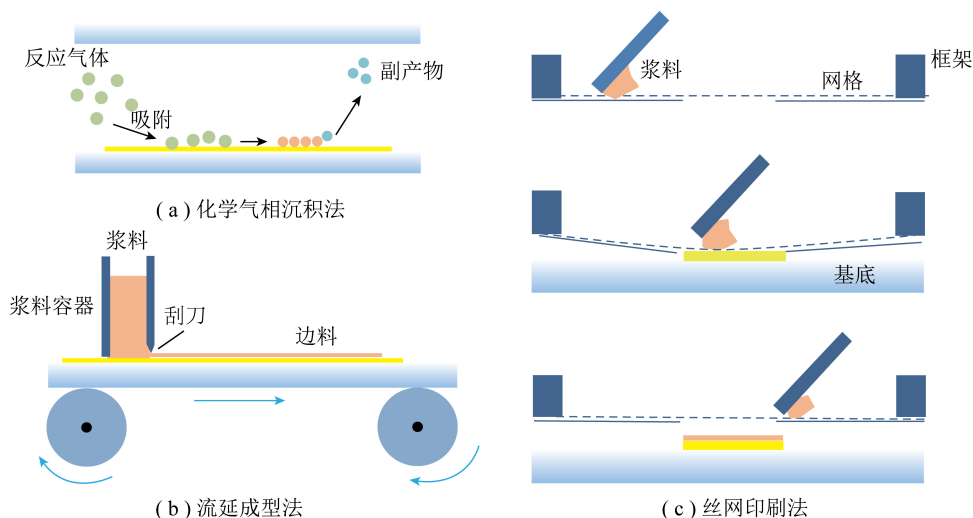


图4 YSZ 薄膜的制备方法

Fig.4 Preparation methods of YSZ thin films

的 4S4YSZ 薄膜在 700 °C 时总电导率约为 0.12 S/cm,活化能仅为 0.73 eV。但氧化钇的掺杂会使电解质离子电导率下降<sup>[123]</sup>。通过掺杂氧化铝<sup>[124]</sup>、氧化钛<sup>[125]</sup>、氧化铈<sup>[126]</sup>等金属氧化物保持 ScSZ 立方晶相结构,但电解质并不能达到高离子电导率和耐老化性能的平衡,所制备的立方相掺杂钕稳定氧化锆无法应用于高温电化学方向。

铈(Ce)是一种我国储量丰富的稀土元素,CeO<sub>2</sub>的晶体结构为立方萤石型,可实现氧空位迁移。氧化铈经高温还原,其中的 Ce<sup>4+</sup>被还原成 Ce<sup>3+</sup>形成氧缺陷从而产生氧空位,具有一定的离子导电性,但在氧化气氛中纯立方萤石型结构不会产生氧缺陷,这意味着该状态下离子电导率较低。为提高离子电导率需在结构中制造缺陷,可以将稀土、碱金属元素掺杂到 CeO<sub>2</sub> 基中,部分取代 Ce<sup>4+</sup>引入氧空位缺陷,这种 CeO<sub>2</sub> 基电解质,在中低温(500~800 °C)下具有较高的电导率<sup>[112]</sup>,在 SOFC 中已经取得了较好结果,被认为可应用于中低温 SOEC。但 EGUCHI 等<sup>[127]</sup>认为掺杂二氧化铈不适用于 SOEC,因为产氢速率远低于预期,这可能是由于铈基电解质内部漏电或元素迁移造成。目前已开发出一些技术来解决这个问题,在基于氧化铈的电解质上制造稳定的氧化锆薄膜<sup>[128]</sup>、掺杂铋来保证电池的稳定性<sup>[129]</sup>、涂覆 BaO 薄膜防止掺杂氧化铈减少<sup>[130]</sup>。虽存在问题,但由于其中低温环境下优异的电化学性能,仍作为电解质被普遍应用于中低温材料的开发研究。

#### 4.2 钙钛矿型

钙钛矿一般具有离子-电子混合导电性,部分钙钛矿在中温条件下表现出高的氧离子导电性,可

用作 SOEC 电解质材料,其中 LaGaO<sub>3</sub> 由于 A、B 位掺杂二价碱土氧离子会产生氧空位,是目前研究较多的钙钛矿型电解质。研究发现掺杂 LaGaO<sub>3</sub> 是一种纯氧化物离子导体,在较宽的氧分压范围内具有极高的电导率这使其可适应还原气氛和氧化气氛,可用作 SOEC 电解质材料,同时与 Zr 基电解质相比 La 位掺杂 Sr、Ga 位掺杂 Mg 的镧锶镓镁钙钛矿材料具有很高的氧离子导电率,尤其是应用于中低温环境下相较于传统 YSZ 电解质更具优势<sup>[113]</sup>,YU 等<sup>[131]</sup>发现在 250~650 °C 下 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM)具有比锆基氧化物更加优异的电化学性能,在与 Zr 基 SOEC 相同入口气体成分下,在 550 °C、1.3 V 条件下,CH<sub>4</sub>产率提高达 50%以上,说明 LSGM 电解质在中低温电解下具有良好的性能。但由于 LSGM 难以致密化且极易与金属电极发生反应,导致电池性能降低,制备 LSGM 所需的原料价格昂贵,这对 LSGM 的大规模应用带来了挑战<sup>[114,131]</sup>。此外 LaNbO<sub>4</sub>基、La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>基都可用作 SOEC 电解质材料,也同样取得了较良好的效果<sup>[132-133]</sup>,但从工艺和价格上来看与传统的萤石型电解质材料仍存在差距。综上所述钙钛矿类材料导电性优异,与电极材料的热膨胀系数匹配,但其价格高昂且工艺不够成熟,目前仍难适应商业化应用。

除上述氧离子导体电解质,以质子导体为电解质的质子传导固体氧化物电解池(PCEC)因为具有阴极只产生单一氢气,不需经后处理便可得到高纯度氢气,可与阳极共烧结有利于减少电解质和阳极界面的分层问题<sup>[134]</sup>,且比离子导体具有更高的离子电导率,能在中低温下运行等优点受到广泛关

注<sup>[135]</sup>。目前质子传导型电解质最常见的是 BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> 型材料<sup>[115,136]</sup>。质子型导体氧化物电解池通过质子导电,水蒸气含量高的富水环境更有利于提高其导电性,同时由于使用钙钛矿作为电解质材料中低温下仍具有较好的导电性,使其不仅可应用于高温电解,还可应用于中低温电解水,降低运行温度。

近年来使用混合离子-电子导体作为 SOEC 电解质同样受到关注,在使用该电解质的 SOEC 中水可在阴阳两极电解,提高产氢量。KIM 等<sup>[137]</sup>制备了 BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 为电解质的混合 SOEC,在 1.5 V、700 °C 条件下电流密度为 4.61 A/cm<sup>2</sup>,较氧离子传导 SOEC 提高 15%,较质子传导 SOEC 提高 45%,具有十分优异的电化学性能。混合离子-电子电解质不仅在电解水方面取得较好的性能,运用于二氧化碳的还原性能同样优异,Pu 等<sup>[138]</sup>制备了 Zr 掺杂的 BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZY) 和二元碳酸盐 (Li, Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (LNCO) 的复合电解质,在较低温度 (500~600 °C) 下工作。复合电解质中的 H<sup>+</sup> 传输有助于促进非金属燃料电极上 H<sub>2</sub> 和甲烷的产生。综上,YSZ、ScSZ 等作为电解质材料在高温电解方面由于其离子导电性强、价格低廉仍具有不可替代的优势,其主要研究方向为材料的薄膜化。氧化铈基、钙钛矿型电解质都具有更加优异的导电性能,可应用于中温 SOEC,但这些材料在材料衰减、致密化等问题上仍面临挑战。质子传导型 SOEC (H-SOEC) 在阴极侧可得到干纯氢气,简化系统操作成本,混合离子传导型 SOEC 具有产氢速率高的优势,但是目前尚未达到商业化应用的标准,现在仍然处于实验室研发阶段,其中质子导体电解池具有很好的应用前景,是目前的研究热点。

## 5 结 语

SOEC 已发展了半个世纪,随着化石燃料价格上涨,全球温室效应逐渐加剧,SOEC 技术已经引起了各国的关注和重视,美国爱达荷国家实验室现已建成 25 kW 高温蒸汽电解制氢一体化装置,2021 年 9 月康明斯从美国能源部获得 500 万美元拨款,用于建立年产能为 94 MW 的 SOEC 电解槽工厂,实现 SOEC 电堆自动化组装、生产。欧洲由欧盟委员会进行了一系列的科研架构计划,对 SOEC 项目进行资助,并预计在 2030 年系统效率达到 90%,2020 年欧盟启动的示范项目旨在 5 a 内将 SOEC 的技术成熟度由 TRL7 提升至 TRL8,并在 SOEC 长期运行下的稳定性和机理、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 共电解等方面都取得

了较为优异的成果。虽然目前国内 SOEC 技术相较国外先进水平仍存在一定差距,但多家科研机构及企业已在加快推进 SOEC 研发和成果商业化应用。

SOEC 商业化应用面临的挑战如下:① SOEC 关键部件材料的研发问题。如电解质/阳极的分层、长期运行电极电解质材料的损失和性能衰减问题等,开发能在高电流密度下可长期稳定运行的材料是目前研究的重点;② 电堆的组装仍面临挑战。如何开发可长期稳定运行的电堆是目前研究方向;③ SOEC 商业化应用面临成本控制问题,未来 SOEC 应用最大的成本支出是电能的消耗,若 SOEC 具有商业竞争力,需在电堆寿命内产氢价格和产量都具有优势,成本应低于其他电解技术,由于 SOEC 具有电能利用效率优势,因此找到低价电力资源和延长电解池使用寿命,将降低 SOEC 制氢成本,提高其竞争力。

综上,目前 SOEC 在长期运行中的衰减问题仍是面临的主要问题。SOEC 电极、电解质材料仍存在金属粒子迁移团聚导致 TPB 反应区域减小、阳极与电解质界面的分层问题、平衡稳定性与活性等问题,制备具有良好催化活性和稳定性的 SOEC 是目前研究重点。需对反应机理、电极/电解质界面化学等进行研究,以指导新材料的研发和常用材料的改性,实现 SOEC 从实验室到商业化应用。

## 参考文献 (References):

- [1] 张永香,巢清尘,李婧华,等.气候变化科学评估与全球治理博弈的中国启示[J].科学通报,2018,63(23):2313-2319.  
ZHANG Yongxiang, CHAO Qingchen, LI Jinghua, et al. Lessons China can learn from the interactions between climate change research and governance [J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63 (23): 2313-2319.
- [2] 张文强,于波.高温固体氧化物电解制氢技术发展现状与展望[J].电化学,2020,26(2):212-229.  
ZHANG Wenqiang, YU Bo. Development status and prospects of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis [J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(2): 212-229.
- [3] 侯权.高温固体氧化物电解池模拟分析[D].上海:中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所),2018.
- [4] 梁明德,于波,文明芬,等.YSZ 电解质薄膜的制备方法[J].化学进展,2008,20(7):11.  
LIANG Mingde, YU Bo, WEN Mingfen, et al. The fabrication technique of ysz electrolyte film [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(7): 11.
- [5] MOUSSAOUI H, DEBAYLE J, GAVET Y, et al. Particle-based model for functional and diffusion layers of solid oxide cells electrodes [J]. Powder Technology, 2020, 367(2): 67-81.
- [6] GUAN S H, SHANG C, LIU Z P. Resolving the temperature

- and composition dependence of ion conductivity for yttria-stabilized zirconia from machine learning simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(28): 15085-15093.
- [7] SEHESTED J, GELTEN J, HELVEG S. Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants[J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 309(2): 237-246.
- [8] TRINI M, JRGENSEN P S, HAUCH A, et al. 3D microstructural characterization of Ni/YSZ electrodes exposed to one year of electrolysis testing[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(2): F158-F167.
- [9] HUBERT M, LAURENCIN J, CLOETENS P, et al. Impact of nickel agglomeration on solid oxide cell operated in fuel cell and electrolysis modes[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397(1): 240-251.
- [10] JIAO Z, SHIKAZONO N. Study on the effects of polarization on local morphological change of nickel at active three-phase boundary using patterned nickel-film electrode in solid oxide fuel cell anode[J]. *Acta Materialia*, 2017, 135: 124-131.
- [11] MUROYAMA H, KISHIDA R, MATSUI T, et al. Comparative study on performance stability of Ni-oxide cermet anodes under humidified atmospheres in solid oxide fuel cells[J]. *Ecs Transactions*, 2013, 57(1): 1561-1569.
- [12] MEWAFY B, PALOUKIS F, PAPAZISI K M, et al. Influence of surface state on the electrochemical performance of nickel-based cermet electrodes during steam electrolysis[J]. *Acs Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7045-7055.
- [13] OVTAR S, TONG X, BENTZEN J R, et al. Boosting the performance and durability of Ni/YSZ cathode for hydrogen production at high current densities via decoration with nano-sized electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(10): 4394-4406.
- [14] TONG X, 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]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 24510-24519.
- [15] PARK B, COX D, BARNETT S. Effect of nanoscale  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  infiltrant and steam content on Ni- $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$  fuel electrode degradation during high-temperature electrolysis[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(19): 8363-8369.
- [16] TAN Z, SONG J T, TAKAGAKI A, et al. Infiltration of cerium into a NiO-YSZ tubular substrate for solid oxide reversible cells using a LSGM electrolyte film[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(3): 1530-1540.
- [17] KUMARI N, HAIDER M A, TIWARI P K, et al. Carbon dioxide reduction on the composite of copper and praseodymium-doped ceria electrode in a solid oxide electrolysis cells[J]. *Ionics*, 2019, 25(7): 3165-3177.
- [18] TAN Z, SONG J T, TAKAGAKI A, et al. Infiltration of cerium into a NiO-YSZ tubular substrate for solid oxide reversible cells using a LSGM electrolyte film[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(3): 1530-1540.
- [19] LIU L, WANG Y, ZHOU X, et al.  $\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  membrane fuel electrode fabricated by infiltration method for solid oxide electrochemical cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235: 365-373.
- [20] OPITZ A K, NENNING A, RAMESHAN C, et al. Surface chemistry of perovskite-type electrodes during high temperature  $\text{CO}_2$  electrolysis investigated by operando photoelectron spectroscopy. [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41): 35847-35860.
- [21] TANG Y, JIANG L. Effect of anode and boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11188-11193.
- [22] XIE Y, XIAO J, LIU D, et al. Electrolysis of carbon dioxide in a solid oxide electrolyzer with silver-gadolinium-doped ceria cathode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(4): F397-F402.
- [23] 江义, 阎景旺, 王世忠, 等. Pt/钇稳定氧化锆固体电解质在高温下的电化学性质[J]. *应用化学*, 1998, 15(2): 1-5. JIANG Yi, YAN Jingwang, WANG Shizhong, et al. AC impedance study of Pt/YSZ at high temperature[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1998, 15(2): 1-5.
- [24] YU J, MEN H J, QU Y M, et al. Performance of Ni-Fe bimetal based cathode for intermediate temperature solid oxide electrolysis cell[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 346: 115203.
- [25] UCHIDA H, PUENGJINDA P, MIYANO K, et al. Effect of microstructure on performances of hydrogen and oxygen electrodes for reversible SOEC/SOFC[J]. *Ecs Transactions*, 2015, 68(1): 3307-3313.
- [26] UCHIDA H, NISHINO H, PUENGJINDA P, et al. Remarkably improved durability of Ni-Co dispersed samaria-doped ceria hydrogen electrodes by reversible cycling operation of solid oxide cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(13): 134516.
- [27] NEOFYTIDES C, IOANNIDOU E, KOLLIA M, et al. The promoting effect of Fe on Ni/GDC for the solid oxide  $\text{H}_2\text{O}$  electrolysis[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(13): 10982-10995.
- [28] GU X K, NIKOLLA E. Fundamental insights into high-temperature water electrolysis using Ni-based electrocatalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(48): 26980-26988.
- [29] CARNEIRO J, GU X K, TEZEL E, et al. Electrochemical reduction of  $\text{CO}_2$  on metal-based cathode electrocatalysts of solid oxide electrolysis cells[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 36(59): 15884-15893.
- [30] TRINI M, HAUCH A, ANGELIS S D, et al. Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227599.
- [31] YANG S, LU Y, WANG Q, et al. Effects of porous support microstructure enabled by the carbon microsphere pore former on the performance of proton-conducting reversible solid oxide cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(43): 20050-20058.

- [32] MOUSSAOUI H, SHARMA R K, DEBAYLE J, et al. Microstructural correlations for specific surface area and triple phase boundary length for composite electrodes of solid oxide cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 736-748.
- [33] HAUCH A, JØRGENSEN P S, BRODERSEN K, et al. Ni/YSZ anode: Effect of pre-treatments on cell degradation and microstructures [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 ( 21 ): 8931-8941.
- [34] MONACO F, HUBERT M, VULLIET J, et al. Degradation of Ni-YSZ electrodes in solid oxide cells: Impact of polarization and initial microstructure on the Ni evolution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(15): F1229-F1242.
- [35] 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.
- [36] CHOI Y G, PARK J Y, SONG H, et al. Microstructure-polarization relations in nickel/ gadolinia-doped ceria anode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 4713-4718.
- [37] LIN J, MIAO G, XIA C, et al. Optimization of anode structure for intermediate temperature solid oxide fuel cell via phase-inversion cotape casting[J]. *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, 2017, 100(8): 3794-3800.
- [38] WANG T, WANG J, YU L, et al. Effect of NiO/YSZ cathode support pore structure on CO<sub>2</sub> electrolysis via solid oxide electrolysis cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(15): 5051-5057.
- [39] LIN J, CHEN L, LIU T, et al. The beneficial effects of straight open large pores in the support on steam electrolysis performance of electrode-supported solid oxide electrolysis cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 175-180.
- [40] BERNA DE T L, GOUSSEAU G, CHATROUX A, et al. Influence of pressure on solid oxide electrolysis cells investigated by experimental and modeling approach[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(38): 12918-12928.
- [41] LI Y, WU G, CONG R, et al. Composite cathode based on doped vanadate enhanced with loaded metal nanoparticles for steam electrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253(1): 349-359.
- [42] GAN Y, QIN Q, CHEN S, et al. Composite cathode La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> impregnated with Ni for high-temperature steam electrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 245-255.
- [43] LYU H, ZHOU Y, ZHANG X, et al. Infiltration of Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> nanoparticles on Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> cathode for CO<sub>2</sub> electroreduction in solid oxide electrolysis cell[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 35: 71-78.
- [44] XU S, CHEN S, MENG L, et al. Composite cathode based on Fe-loaded LSCM for steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyser[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239(1): 332-340.
- [45] SHIN T H, MYUNG J H, VERBRAEKEN M, et al. Oxygen deficient layered double perovskite as an active cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis using a solid oxide conductor [J]. *Faraday Discussions*, 2015, 182: 227-239.
- [46] MYUNG J, NEAGU D, MILLER D N, et al. Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells[J]. *Nature*, 2016, 537(7621): 528-531.
- [47] YANG L, LI Y, HOU Z, et al. La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> air electrode fabricated by glycine-nitrate combustion method for solid oxide electrolysis cell [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(22): 32318-32323.
- [48] ZHANG L, WANG Z, CAO Z, et al. High activity oxide Pr<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3-δ</sub> as cathode of SOEC for direct high-temperature steam electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(17): 12104-12110.
- [49] HOU Y, WANG L, BIAN L, et al. High-performance La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as fuel electrode for directly electrolyzing CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolysis cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 342: 136026.
- [50] WANG S, DENG S, HAO Z, et al. Ca/Cu co-doped SmFeO<sub>3</sub> as a fuel electrode material for direct electrolysis of CO<sub>2</sub> in SOECs [J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(6): 682-689.
- [51] LI Y, CHEN X, YANG Y, et al. Mixed-conductor Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> as robust fuel electrode for pure CO<sub>2</sub> reduction in solid oxide electrolysis cell [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11403-11412.
- [52] YANG X, IRVINE J T S. (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(20): 2349-2354.
- [53] HA S B, CHO P S, CHO Y H, et al. Preparation of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> fine powders by carbonate coprecipitation for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(1): 124-129.
- [54] DING S, LI M, PANG W, et al. A-site deficient perovskite with nano-socketed Ni-Fe alloy particles as highly active and durable catalyst for high-temperature CO<sub>2</sub> electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 335: 135683.
- [55] SHAHROKHI S, BABAEI A, ZAMANI C. Reversible operation of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> oxygen electrode infiltrated with ruddlesden-popper and perovskite lanthanum nickel cobaltite [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(52): 23091-23100.
- [56] PARK J S, HASSON I D, GROSS M D, et al. A high-performance solid oxide fuel cell anode based on lanthanum strontium vanadate [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7488-7494.
- [57] LI Y, ZHOU J, DONG D, et al. Composite fuel electrode La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>TiO<sub>3-δ</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> for electrolysis of CO<sub>2</sub> in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser. [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2012, 14(44): 15547-15553.
- [58] XIE K, ZHANG Y, MENG G, et al. Direct synthesis of methane from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6):

- 2218–2222.
- [59] YANG X, SUN K, MA M, et al. Achieving strong chemical adsorption ability for efficient carbon dioxide electrolysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 248: 118968.
- [60] 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 cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223: 341–348.
- [61] ARRIVÉ C, DELAHAYE T, JOUBERT O, et al. Study of (La,Sr)(Ti,Ni)O<sub>3-δ</sub> materials for symmetrical solid oxide cell electrode – Part B: Conditions of Ni exsolution [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(5): 5841–5849.
- [62] YANG L, XIE K, LAN W, et al. A composite cathode based on scandium doped titanate with enhanced electrocatalytic activity towards direct carbon dioxide electrolysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(39): 21417–21428.
- [63] MUOZ-GARCÍA A B, PAVONE M, RITZMANN A M, et al. Oxide ion transport in Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub>, a mixed ion–electron conductor: New insights from first principles modeling [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15.
- [64] LIU Q, DONG X, XIAO G, et al. A novel electrode material for symmetrical SOFCs [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(48): 5478–5482.
- [65] HARDIN W G, MEFFORD J T, SLANAC D A, et al. Tuning the electrocatalytic activity of perovskites through active site variation and support interactions [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 26(11): 3368–3376.
- [66] BEALL C E, FABBRI E, SCHMIDT T J. Perovskite oxide based electrodes for the oxygen reduction and evolution reactions: The underlying mechanism [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 3094–3114.
- [67] OSINKIN D A, BOGDANOVICH N M, BERESNEV S M, et al. Reversible solid oxide fuel cell for power accumulation and generation [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, 54(8): 644–649.
- [68] WANG W, HUANG Y, JUNG S, et al. A comparison of LSM, LSF, and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(11): A2066.
- [69] KIM S J, KIM K J, DAYAGHI A M, et al. Polarization and stability of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> in comparison with La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> as air electrode of solid oxide electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14498–14506.
- [70] KIM Y D, YANG J Y, SAQIB M, et al. Cobalt-free perovskite Ba<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> air electrode materials for reversible solid oxide cells—science direct [J]. *Ceramics International*, 2020, 47(6): 7985–7993.
- [71] KHAN M S, XU X, LI M, et al. Evaluation of SrCo<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, SrCo<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> and SrCo<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.1</sub>Ta<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as air electrode materials for solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134654.
- [72] CHAUVEAU F, MOUGIN J, BASSAT J M, et al. A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 744–749.
- [73] LIU Y, TIAN Y, WANG W, et al. Promoting electrocatalytic activity and stability via Er<sub>0.4</sub>Bi<sub>1.6</sub>O<sub>3-δ</sub> in situ decorated La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> oxygen electrode in reversible solid oxide cell [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 57941–57949.
- [74] AI N, HE S, LI N, et al. Suppressed Sr segregation and performance of directly assembled La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen electrode on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> electrolyte of solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 125–135.
- [75] NI C, IRVINE J. Calcium manganite as oxygen electrode materials for reversible solid oxide fuel cell [J]. *Faraday Discussions*, 2015, 182: 289–305.
- [76] REN C, GAN Y, YANG C, et al. Fabrication and characterization of microtubular solid oxide cells for CO<sub>2</sub>/CO redox operations [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 8(48): 959–971.
- [77] TARUTIN A, LYAGAEVA J, FARLENKOV A, et al. A reversible protonic ceramic cell with symmetrically designed Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>-based electrodes: Fabrication and electrochemical features [J]. *Materials*, 2018, 12(1): 118.
- [78] TIAN Y, DONG Y, BO C, et al. Preparation and properties of PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>5+δ</sub> as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(1): 533–541.
- [79] YUN B H, KIM K J, DONG W J, et al. Highly active and durable double-doped bismuth oxide-based oxygen electrodes for reversible solid oxide cells at reduced temperatures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(36): 20558–20566.
- [80] MEN H J, TIAN N, QU Y M, et al. Improved performance of a lanthanum strontium manganite-based oxygen electrode for an intermediate-temperature solid oxide electrolysis cell realized via ionic conduction enhancement [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7945–7949.
- [81] JIANG H, LU Z, QIAN B, et al. Bi-doped La<sub>1.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>4+δ</sub> as an efficient air electrode material for SOEC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(73): 36037–36045.
- [82] ZHAO Z, WANG X, TANG S, et al. High-performance oxygen electrode Ce<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>-LSM-YSZ for hydrogen production by solid oxide electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(50): 25332–25340.
- [83] LIU Y, SHUANG J, TONG X, et al. Enhanced performance and stability of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> impregnated La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen electrodes for solid oxide electrolysis cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 298: 852–857.
- [84] TIETZ F, SEBOLD D, BRISSE A, et al. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9 000 h of operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223(1): 129–135.
- [85] CHEN K, JIANG S P. Failure mechanism of (La, Sr)MnO<sub>3</sub> oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10541–10549.
- [86] KEANE M, MAHAPATRA M K, VERMA A, et al. LSM-YSZ

- interactions and anode delamination in solid oxide electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012,37(22): 16776–16785.
- [87] RASHKEEV S N, GLAZOFF M V. Atomic-scale mechanisms of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 ( 2 ): 1280–1291.
- [88] SU C, ZHE L, WANG C, et al. Effects of a YSZ porous layer between electrolyte and oxygen electrode in solid oxide electrolysis cells on the electrochemical performance and stability[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 ( 29 ): 14493–14499.
- [89] KHAN M S, XU X, KNIBBE R, et al. A porous scandia-stabilized zirconia layer for enhanced performance of reversible solid oxide cells [ J ]. *Acs Applied Materials&Interfaces*, 2018, 10 ( 30 ): 25295–25302.
- [90] KHAN M S, XU X, ZHAO J, et al. A porous yttria-stabilized zirconia layer to eliminate the delamination of air electrode in solid oxide electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359: 104–110.
- [91] KHAN M S, XU X, KNIBBE R, et al. Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells [ J ]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021,143: 110918.
- [92] JUNG Guobin, CHANG Tsair, YEH Chian C, et al. St-udy of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials [ J ]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 ( 46 ): 21802–21811.
- [93] GRAVES C, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation[J]. *Nature Materials*, 2015,14(2): 239–244.
- [94] CHOI M B, SINGH B, WACHSMAN E D, et al. Performance of  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  oxygen electrodes with  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  barrier layer in reversible solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,239: 361–373.
- [95] KEE R J, COLCLASURE A M, ZHU H. Fuel cells – solid oxide fuel cells | Cells and stacks[J].*Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*,2009,978: 51–62.
- [96] LAURENCIN J, HUBERT M, COUTURIER K, et al. Reactive mechanisms of LSCF single – phase and LSCF – CGO composite electrodes operated in anodic and cathodic polarisations [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2015,174: 1299–1316.
- [97] BERNADET L, LAURENCIN J, ROUX G, et al. Effects of pressure on high temperature steam and carbon dioxide Co – electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2017,253: 114–127.
- [98] HJALMARSSON P, SUN X, LIU Y L, et al. Durability of high performance Ni–yttria stabilized zirconia supported solid oxide electrolysis cells at high current density [ J ]. *Journal of Power Sources*, 2014,262(sep.15): 316–322.
- [99] JIANG B, CHENG H, LUO L, et al. Oxygen permeation and phase structure properties of partially a – site substituted  $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.225}\text{Ta}_{0.075}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites [ J ]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014,23(2): 164–170.
- [100] HILDENBRAND N, NAMMENSMA P, BLANK D H A, et al. Influence of configuration and microstructure on performance of  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  intermediate-temperature solid oxide fuel cells cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,238: 442–453.
- [101] HUAN D, ZHANG L, ZHANG S, et al. Ruddlesden – popper oxide  $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  as a promising symmetrical electrode for pure  $\text{CO}_2$  electrolysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,32(9): 10913–10919.
- [102] LAGUNA-BERCERO M A, MONZÓN H, LARREA A, et al. Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate – based oxygen electrode [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016,4(4): 1446–1453.
- [103] LI Y, YANG L, LI W, et al. A promising strontium and cobalt-free air electrode  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  for solid oxide electrolysis cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021,46(59): 30230–30238.
- [104] SCHRÖDL N, EGGER A, LAMMER J, et al. Long-term stability of  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  air electrodes for solid oxide cells against chromium poisoning [ J ]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021,168(1): 14509.
- [105] VIBHU V, FLURA A, ROUGIER A, et al. Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells [ J ]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 46: 74–82.
- [106] LENSER C, LU Q, CRUMLIN E, et al. Charge transfer across oxide interfaces probed by in situ X-ray photoelectron and absorption spectroscopy techniques [ J ]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018,122(9): 4841–4848.
- [107] VIBHU V, FLURA A, ROUGIER A, et al. Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates  $\text{La}_2-\text{PrNiO}_{4+\delta}$  as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells [ J ]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 46: 62–70.
- [108] ZHENG Y, JIANG H, WANG S, et al. Mn-doped ruddlesden – popper oxide  $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$  as a novel air electrode material for solid oxide electrolysis cells [ J ]. *Ceramics International*, 2021,47(1): 1208–1217.
- [109] KHOSHKALAM M, TRIPKOVIĆ D, TONG X, et al. Improving oxygen incorporation rate on  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.98}\text{FeO}_{3-\delta}$  via  $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$  surface decoration [ J ]. *Journal of Power Sources*, 2020, 457: 228035.
- [110] MINESHIGE A, FUKUSHIMA K, TSUKADA K, et al. Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique [ J ]. *Solid State Ionics*, 2004,175(1–4): 483–485.
- [111] ALFECHE D M, CERVERA R B. Highly conducting Sc and Y co-doped  $\text{ZrO}_2$  thin film solid electrolyte on a porous Ni/YSZ electrode prepared via simple drop – coating method [ J ]. *Ceramics International*, 2020,46(8): 10561–10567.
- [112] MATSUI T, INABA M, MINESHIGE A, et al. Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temper-

- ature SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 (7/8): 647–654.
- [113] YU S, BI H, SUN J, et al. Effect of grain size on the electrical properties of strontium and magnesium doped lanthanum gallate electrolytes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 244–251.
- [114] BISWAL R C, BISWAS K. Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015,40(1): 509–518.
- [115] DUDEK M, LIS B O, RAPACZ-KMITA A, et al. Some observations on the synthesis and electrolytic properties of  $Ba_{1-x}Ca_xM_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ,  $M = Ce, Zr$  - based samples modified with calcium[J]. *Materials Science - Poland*, 2016, 34 (1): 101–114.
- [116] SHAO Z, TADÉ M O. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2016,37: 1568.
- [117] ZHANG Y, HUANG X, ZHE L, et al. Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2006,177(3/4): 281–287.
- [118] ARACHI Y, ASAI T, YAMAMOTO O, et al. Electrical conductivity of  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$  doped with  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ , and  $Ga_2O_3$  [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148 (5): A520–A523.
- [119] KUMAR C S, BAURI R. Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2014,75 (5): 642–650.
- [120] NG C K, RAMESH S, TAN C Y, et al. Microwave sintering of ceria-doped scandia stabilized zirconia as electrolyte for solid oxide fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016,41(32): 14184–14190.
- [121] XUE Q, HUANG X, ZHANG J, et al. Grain boundary segregation and its influences on ionic conduction properties of scandia doped zirconia electrolytes[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019,37 (6): 645–651.
- [122] TEMLUXAME P, PUENGJINDA P, PENG-ONT S, et al. Comparison of ceria and zirconia based electrolytes for solid oxide electrolysis cells - science direct[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020,46(48): 24568–24580.
- [123] AGARKOV D A, BORIK M A, BREDIKHIN S I, et al. Structure and transport properties of zirconia crystals co-doped by scandia, ceria and yttria [J]. *Journal of Materiomics*, 2019,5 (2): 273–279.
- [124] VARANASI C, JUNEJA C, CHEN C. Electrical conductivity enhancement in heterogeneously doped scandia - stabilized zirconia [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147 (1/2): 128–135.
- [125] HAERING C, ROOSEN A, SCHICHL H et al. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II: Scandia-stabilised zirconia-ScienceDirect [J]. *Solid State Ionics*, 2005,176(3/4): 261–268.
- [126] VANDANA, SINGH S, JAISWAL A, et al. Temporal stability of oxygen-ion conductivity in  $1Nb_2O_5-10Sc_2O_3-89ZrO_2$  [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 38 (4): 1688–1694.
- [127] 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*, 1996,86–88: 1245–1249.
- [128] KIM S G, YOON S P, NAM S W, et al. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110 (1): 222–228.
- [129] ZHANG L, XIA R, ZHAO R, et al. Thin film ceria-bismuth bilayer electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-\delta} - Y_{0.25}Bi_{0.75}O_{1.5}$  cathodes [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010,45(5): 603–608.
- [130] HIRABAYASHI D, TOMITA A, TERANISHI S, et al. Improvement of a reduction-resistant  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  electrolyte by optimizing a thin  $BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-\alpha}$  layer for intermediate-temperature SOFCs [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176 (9/10): 881–887.
- [131] WANG L S, LI C X, LI G R, et al. Enhanced sintering behavior of LSGM electrolyte and its performance for solid oxide fuel cells deposited by vacuum cold spray[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017,4(6): 2218–2222.
- [132] SKINNER S J, ERCERO M A L. Advanced inorganic materials for solid oxide fuel cells[M]. *Energy Materials*, 2011:42–52.
- [133] LAGUNA-BERCERO M A, BAYLISS R D, SKINNER S J.  $LaNb_{0.84}W_{0.16}O_{4.08}$  as a novel electrolyte for high temperature fuel cell and solid oxide electrolysis applications - ScienceDirect [J]. *Solid State Ionics*, 2014,262(9): 298–302.
- [134] HE F, SONG D, PENG R, et al. Electrode performance and analysis of reversible solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte of  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2010,195(11): 3359–3364.
- [135] TANG W, DING H, BIAN W, et al. Understanding of A-site deficiency in layered perovskites: Promotion of dual reaction kinetics for water oxidation and oxygen reduction in protonic ceramic electrochemical cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020,8(29): 14600–14608.
- [136] DUDEK M, LIS B, LACH R, et al.  $Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ce_{0.9}Y_{0.1}O_3$  as an electrolyte for proton-conducting ceramic fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2019,304: 70–79.
- [137] KIM J, JUN A, GWON O, et al. Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production [J]. *Nano Energy*, 2018,44: 121–126.
- [138] PU T, TAN W, SHI H, et al. Steam/ $CO_2$  electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 100 (190): 193–198.