

2060 碳中和



官万兵 博士

官万兵, 博士, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员, 博士生导师, 燃料电池技术团队负责人。担任全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室副主任(2021—2023年, 2024—2026年), 中国能源研究会燃料电池委员会委员(2016—2021年), 能源行业高温燃料电池标准委员会委员(2018—2023年), 稀土学会能源材料专业委员会委员(2024—2029年)、IEEE 储能协会氢能分会理事(2019—2024年)等学术职务。长期从事固体氧化物电池与电解池技术研究, 开展了平板型与平管型两条技术路线攻关并分别实现了转移转化, 创建了浙江氢邦科技有限公司。围绕固体氧化物电池, 重点开展了固体氧化物电池多燃料发电和多原料电解合成燃料技术研究, 先后在 *Applied Energy*, *Carbon Energy*, *Chemical Engineering Journal* 等专业期刊发表论文 100 余篇, 申报/授权发明专利 50 余项, 出版固体氧化物电池电堆专著 1 本、英文专著 1 章节。近五年来, 主持国家重点研发计划课题、国家自然科学基金区域联合等重点项目十余项。

固体氧化物电解池共电解制合成气技术： 结构、性能与衰减机理

冯仰光¹, 林科迪¹, 武安祺², 刘 华¹, 林王林³, 张 旻², 官万兵^{1,3}

(1. 浙江启明电力集团有限公司, 浙江 舟山 316000; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3. 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021)

摘要: 合成气是一种重要的工业原料, 传统的合成气制备方法主要包括天然气重整、煤气化等, 但 these 方法往往伴随着高能耗、高碳排放等问题。固体氧化物电解池 (Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC) 共电解制备合成气因其高效、灵活、低碳排放等优势, 近年来受到广泛关注。在共电解过程中, SOEC 的性能衰减是一个重要问题, 主要源于电极材料的烧结、电解质的结构劣化、杂质污染等因素。这些衰减机制会导致电解池的内阻增加、催化活性下降, 从而降低合成气的产率、能量效率和使用寿命。SOEC 的高温运行条件对材料的稳定性和耐久性提出了极高要求, 开发新型耐高温、抗衰减的材料是当前研究的重点之一。描述了固体氧化物电解池 (SOEC) 共电解制备合成气的基本原理、热力学与动力学及其反应途径和运行条件, 重点详细阐述了 SOEC 3 种典型结构结构与共电解制合成气性能及其衰减机理, 讨论了燃料极的镍迁移、镍团聚、镍氧化, 空气极 Sr 偏析和空气极/电解质界面分层以及金属连接板材料对空气极的毒化, 电解质产生孔隙和裂纹等衰减现象, 并指出了基于 SOEC 的 CO₂/H₂O 共电解制合成气面临的挑战。总之, SOEC 共电解制备合成气是一种具有广阔前景的技术, 其在低碳化工

收稿日期: 2024-12-01; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 李雅楠 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CN24120101

基金项目: 浙江启明电力集团有限公司 (CF059108002021002); 浙江省自然科学基金白马湖实验室区域创新发展联合基金资助项目 (项目编号 LBMHY24B060003); 宁波市重点研发计划 (2023Z155)

作者简介: 冯仰光 (1983—), 男, 江苏徐州人, 高级工程师, 硕士。E-mail: 181974152@qq.com

通讯作者: 武安祺 (1997—), 女, 江苏泰兴人, 助理研究员, 博士。E-mail: wuanqi@nimte.ac.cn

官万兵 (1980—), 男, 江西上饶人, 研究员, 博士。E-mail: wbguan@nimte.ac.cn

引用格式: 冯仰光, 林科迪, 武安祺, 等. 固体氧化物电解池共电解制合成气技术: 结构、性能与衰减机理 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(4): 24-36.

FENG Yangguang, LIN Kedi, WU Anqi, et al. Solid oxide electrolysis cell co-electrolysis technology for syngas preparation: structure, performance, and degradation mechanisms [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 24-36.



和能源转型中具有重要应用潜力。通过深入研究 SOEC 的反应机理和衰减过程, 有望推动该技术的进一步发展和应用。

关键词: 合成气; 共电解; 固体氧化物电解池; 衰减机理

中图分类号: TQ151.5; TQ116.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)04-0024-13

Solid oxide electrolysis cell co-electrolysis technology for syngas preparation: structure, performance, and degradation mechanisms

FENG Yangguang¹, LIN Kedi¹, WU Anqi², LIU Hua¹, LIN Wanglin³, ZHANG Yang², GUAN Wanbing^{1,3,3}

(1. Zhejiang Qiming Electric Power Group Co., Ltd., Zhoushan, 316000, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, 315100, China; 3. College of Oceanography, Zhejiang University, Zhoushan, 316021, China)

Abstract: Syngas is an important industrial raw material, and traditional syngas preparation methods mainly include natural gas reforming, coal gasification, etc. However, these methods often come with problems such as high energy consumption and high carbon emissions. The co-electrolysis using Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) has received widespread attention in recent years due to its advantages of high efficiency, flexibility, and low carbon emissions. The performance degradation of SOEC is an important issue in the co-electrolysis process, mainly due to factors such as sintering of electrode materials, structural degradation of electrolyte, and impurity contamination. These degradation mechanisms can lead to an increase in internal resistance and a decrease in catalytic activity of the electrolysis cell, thereby reducing the yield, energy efficiency, and service life of syngas. The high-temperature operating conditions of SOEC place extremely high demands on the stability and durability of materials, and the development of new materials that are resistant to high temperatures and degradation is currently one of the research priorities. This article describes the basic principles, thermodynamics, kinetics, reaction pathways, and operating conditions of SOEC co-electrolysis for the preparation of syngas. It focuses on the three typical structural structures of SOEC and the performance and degradation mechanism of co-electrolysis. It discusses the nickel migration, nickel aggregation, nickel oxidation of the fuel electrode, Sr segregation of the air electrode and interface stratification of the air electrode/electrolyte, as well as the poisoning of the air electrode by the metal in interconnect. It also points out the challenges faced by CO₂/H₂O co-electrolysis for the preparation of syngas based on SOEC. In summary, the preparation of syngas by SOEC co-electrolysis is a promising technology with significant application potential in low-carbon chemical and energy transformation. Through in-depth research on the reaction mechanism and degradation process of SOEC, it is expected to promote further development and application of this technology.

Key words: syngas; co-electrolysis; solid oxide electrolysis cell; degradation mechanism

0 引言

国际社会对 CO₂ 排放问题日益关注, 科学家们努力探索一种经济上可行和高效的技术来减少二氧化碳排放或/并将其转化为高价值化学品。将 CO₂ 和 H₂O 混合, 并通过电化学方法制备合成气被认为是一种具有较广泛前景的技术^[1-2]。由于风能和太阳能间歇性发电的不可预测性, 发电量可能过剩, 电化学方法可以利用或储存不能直接并入电网的多余能量, 降低了能源浪费^[3]。在各种电化学反应合成类型中, 固体氧化物电解池 (SOEC) 因其更低的能耗、更高的选择性和可调的合成气配比, 以及可与其他再生能源耦合 (如太阳能、风能等) 等优点受到广泛关注^[4-7], 被认为是长期储能最具成本效益的选择之一^[8]。近年来, 利用 SOEC 制合成气后进一步与下游合成工艺相结合开始受到重视, 如: 共电解与甲烷化反应耦合^[9-10]、SOEC 与甲醇合成耦合^[11-12] 等。因此, 利用 SOEC 开展 CO₂/H₂O 的

共电解制合成气具有重要的应用价值。笔者首先介绍了 SOEC 制备合成气的原理、热力学与动力学, 总结探讨了 SOEC 电池构型与共电解制合成气稳定性及其性能衰减机理, 并基于此提出了对应策略, 为 SOEC 在 CO₂/H₂O 共电解生产合成气的工业应用提供参考。

1 SOEC 共电解制合成气的原理、热力学与动力学

1.1 SOEC 共电解制合成气的原理

图 1 为 SOEC 的基本结构和工作原理。图中结果显示, 该电解池一般由 3 个功能层组成: 具有多孔结构的燃料极 (阴极)、位于中间的致密电解质层和空气极 (阳极)^[13]。燃料极的多孔结构有助于燃料气体扩散, 电解质层要求材料是电的不良导体且具有良好的离子电导率, 主要用于 O²⁻ 传输, 并将阴阳极的气体隔开。

SOEC 的工作温度通常为 600 ~ 800 °C, 使用

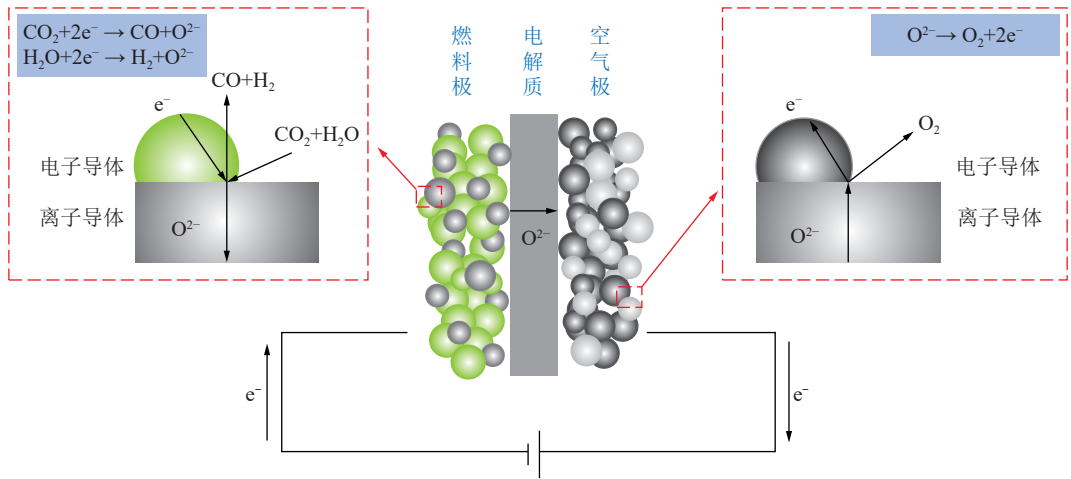


图1 SOEC基本结构和共电解原理

Fig. 1 Basic structure of SOEC and principle of co-electrolysis

SOEC进行共电解时,燃料极通入 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 混合气体,空气极通入空气。当外接电源施加一定负荷后,电子沿着电子导体到达燃料极内部的三相界面(Three phase boundary, TPB)处,并与 H_2O 和 CO_2 反应生成 H_2 、 CO 以及 O^{2-} , O^{2-} 沿着燃料极侧的离子导体穿过电解质到达空气极,并在空气极生成 O_2 ^[14]。在电解池工作过程中,燃料极除了发生 H_2O 和 CO_2 的电解反应外,还会在金属催化剂作用下发生逆水汽反应(Reverse water gas shift, RWGS)。

相关反应方程式为

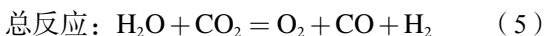
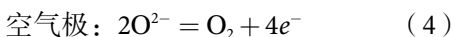
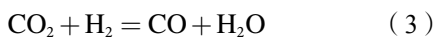
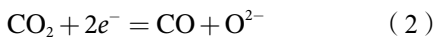
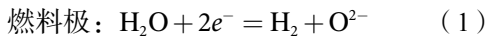


图2为SOEC共电解制取合成气时逆水汽反应(RWGS)的热力学曲线。由图2可知,在工作温度下,RWGS反应的焓变 ΔH 大于0。 ΔG 与温度关系曲线显示,当温度为 $816\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ΔG 等于0,即反应达到平衡态;当温度小于 $816\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ΔG 大于0,反应朝着生成 H_2 的方向进行;当温度大于 $816\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ΔG 小于0,反应朝着生成 CO 的方向进行。

1.2 SOEC共电解制合成气的热力学

当SOEC在高温下工作时,电解所需的能量来自于电能和热能,如式6所示:

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

式中: ΔH 为反应的焓变,表示反应所需最小能量; ΔG 为反应的吉布斯自由能,表示反应所需的最小电能; $T\Delta S$ 为反应所需的热能; T 为反应的温度; ΔS 为反应的熵变。

共电解时的能斯特电压和热中性电压可由能斯

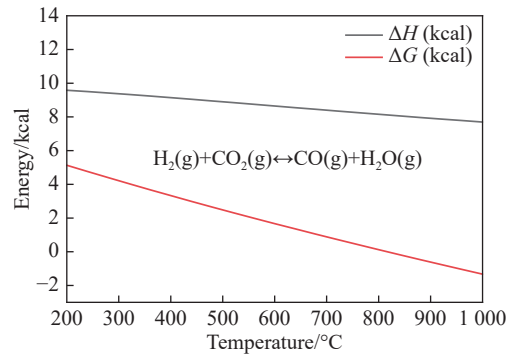


图2 RWGS反应热力学图

Fig. 2 Thermodynamics diagram of RWGS reaction

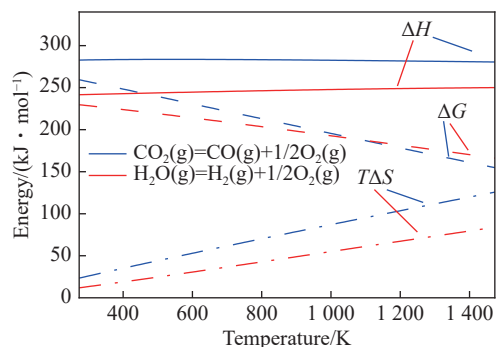
特方程得出^[15]:

$$\Delta G = -nE_n F \quad (7)$$

$$\Delta H = -nE_t F \quad (8)$$

其中, n 为反应转移的电子的摩尔数; F 为法拉第常数(96485 C mol^{-1}); E_n 为能斯特电压; E_t 为电解反应的热中性电压。当电解电压等于热中性电压时,电解池中电解反应所需的能量刚好由电能提供,此时电解系统不会从外界吸取热量。

图3为电解 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和电解 CO_2 的热力学图。从图中可以看出,随着温度升高,电解所需的能量,即反应的 ΔH 基本保持不变, ΔG 随温度升高而逐渐降低,反应所需热能 $T\Delta S$ 随温度升高逐渐上升。在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下,电解水所需最小电能占总能量的77.2%,而在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 进行电解水时,所需最小电能占总能量需求的92.8%。在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下,电解 CO_2 所需最小电能占总能量的68.5%,而在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 电解 CO_2 时,所需最小电能占总能量需求的88.5%。这些结果充分说明,高温在生产应用过程中,热能可以替代一部分电能从而降低工业生产成本。因此,SOEC技术具有较大的发展潜力。

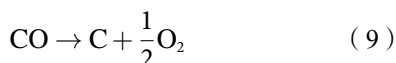
图3 电解 H₂O(g) 和电解 CO₂ 的热力学图Fig. 3 Thermodynamic diagram of electrolysis of H₂O(g) and electrolysis of CO₂

1.3 SOEC 共电解制合成气的动力学

SOEC 表现出来的电化学性能与电极反应动力学有着密不可分的关系, 因此明确电极过程对优化 SOEC 共电解制合成气的性能具有重要的意义。SOEC 共电解制合成气的动力学涉及电化学反应、电荷转移、质量传输和表面反应等多个步骤, 受电压、温度、材料特性、电流密度和气体组成等因素影响^[16-18]。例如: ① 电荷在电极/电解质界面的转移影响动力学过程, 而转移速率主要受电极材料、电解质导电性和界面特性的影响; ② 反应物 (H₂O 和 CO₂) 和产物 (H₂ 和 CO) 的扩散速率影响动力学过程, 尤其是在多孔电极中; ③ 反应温度同样影响动力学过程, 在高温 (700 ~ 1000 °C) 下, 反应速率显著加快。

SOEC 共电解过程中, 电荷转移化学发生在三相界面 (TPB) 处, 当反应物水蒸气和 CO₂ 扩散至燃料电极的 TPB 处时, 便被分别还原为 H₂、CO。由于 H₂ 的存在, 燃料极表面还会发生 RWGS 反应^[19]。因此, 理解多过程耦合下的共电解动力学十分重要。

共电解过程中, 当电解池的工作电压过高时, CO 也会被还原成碳, 覆盖电极表面的活性位点, 导致催化活性降低, 如式 9 所示。当温度低于 700 °C 时, CH₄ 也可能在 Ni 催化剂表面生成, 如式 10 所示。当 SOEC 的工作电压维持较高时, Ni 表面的碳沉积增加, 可能通过反应 (10) 生成 CH₄。此时, 增加原料中的 H₂ 将促进甲烷化反应 (10) 和 (11) 的发生^[20-21]。



1.4 SOEC 共电解制合成气的反应途径及与运行条件影响

CO₂/H₂O 共电解制合成气受到其电解池电极表面

的反应途径及其运行条件影响。在反应途径方面^[22], 有学者认为共电解过程中 CO₂ 的还原主要受逆水汽反应主导, 也有学者认为在电化学过程中, CO₂ 分解和蒸汽分解反应可以同时进行, 这两种反应之间可能存在竞争, 即除电化学反应外, RWGS 反应也同时进行。但因电解池的高温运行复杂性, 到目前为止, 其反应途径尚未有统一的认识。然而, 在反应温度、水汽比以及电解电流等参数影响共电解反应稳定性方面的认识却是一致的。温度影响共电解的热力学平衡, 造成电解池温度分布不均, 从而影响电解池的电解转化率和性能稳定性^[23-24]。水汽比的变化促使 RWGS 反应跟随着变化, 电解池表面温度同样会受到影响, 进而导致稳定性发生变化^[25]。在电解电流方面, 当电解电流密度高于某一临界值时, 共电解反应的稳定性衰减加剧^[14]。因此, 选择合适的反应温度、水汽比、电解电流等工艺参数对 SOEC 共电解制合成气的稳定性十分重要。

2 SOEC 电解池构型及其合成气制备

SOEC 电解池的性能与其构型密切相关。常见的燃料极支撑型电解池构型有 3 类: 平板型、管型、平管型, 如图 4 所示^[26-29]。它们在电解效率、寿命和制备复杂性等上各有特点:

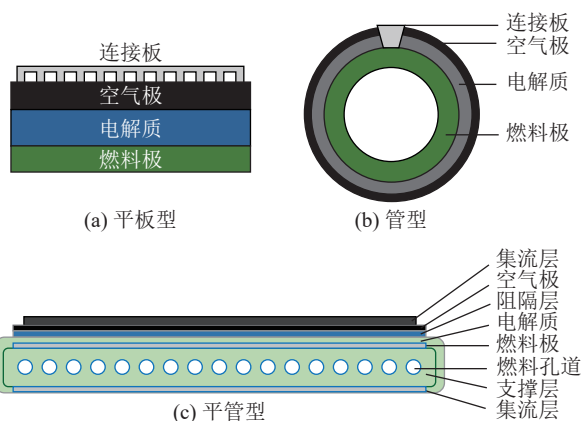


图4 固体氧化物电解池结构

Fig. 4 Structure of solid oxide electrolytic cell

1) 平板型^[30-34]: 具有更高的电解电流密度, 相应的电解产率更大。然而, 该构型电解池密封技术要求最高。平板型电解池为完全非对称型结构, 电解环境下极易因氧化还原环境而出现结构劣化等问题。

2) 管型^[31-36]: 机械强度高、易于密封性好, 结构近似完全对称, 适合电解环境下的应用。然而, 相较于其他 2 种构型电解池, 管型电解池电解电流密度最低, 制造工艺最复杂, 相应的制造成本更高。

3) 平管型^[37-39]: 综合了平板型和管型的优点,

为近似对称结构,具有较高的电解电流密度和良好的抗氧化还原性能,与管型构型相似,适合电解环境下的应用,且优势更为明显。

2.1 平板型几何构型及其合成气制备性能

SOEC 平板型构型电解池报道最多,以大尺寸为研究对象的国际典型机构包括^[40-43]:爱达荷国家实验室、丹麦技术大学、尤利希研究中心及美国 Bloom Energy 公司等;国内典型机构主要有^[44-45]:清华大学、中国科学技术大学等。

尽管平板型 SOEC 的发展已有数十年,技术相对成熟,然而将其用于共电解制备合成气中尚属前沿研究阶段。平板型构型电解池共电解制备合成气,最早报道的是爱达荷国家实验室,STOOTS 等^[46]在 800℃、-0.3~0.6A 电解电流、 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{CO}_2)=0.37\sim 1.33$ 的进料比条件下,制得了 H_2/CO 比例约为 0.77~3 的合成气,满足后续下游 F-T 工艺的理想 H_2 与 CO 比例需求。2008 年,该实验室报道了 10 单元电解堆 (640 cm^2) 的相关研究^[47],结果显示,在 13 V 电解电压下 (单片电解池 1.3 V),电解电流密度为 $0.31\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,与蒸汽电解相比,共电解的 ASR 几乎没有变化,即性能较为稳定。

在欧洲,丹麦技术大学 (DTU) 在平板型电解池共电解性能方面开展了系统研究。2009 年,EBBESEN 等^[48]报道了在镍/钇稳定氧化锆 (Ni/YSZ) 电极支撑的 SOEC 中 H_2O 和 CO_2 共电解的研究结果,通过研究显示,在 850℃ 和 1.3 V 电解电压下,共电解电流密度达到 $1.2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,共电解过程中 CO_2 和 H_2O 都发生了电化学还原,且在电化学反应的同时,达到水煤气变换反应的平衡。2013 年,SUN 等^[49]采用平板型电解池,在 800℃ 和 $1.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下研究了 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解的耐久性,结果显示:在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下,电解电压从初始的 1.25 V 衰减至 1.5 V,电解池性能退化主要与 LSM-YSZ 电极有关;而在 $1.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下进行测试时,电解池电压在 350 h 连续运行后达到 1.7 V, Ni-YSZ 和 LSM-YSZ 电极都导致了电解池衰减。在此研究基础上,2014 年,CHEN 等^[50]进一步提出了清洁 Ni/YSZ 电极的入口气体可延长共电解制备合成气寿命性能的观点,实现了 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下稳定电解 2700 h,电解电压低于 1.3 V,衰减率仅为 $0.9\%/kh@1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在国内,史翊翔等^[51]率先研究了温度变化对共电解性能的影响,结果显示,在 550~750℃ 下,共电解性能随着温度的升高而显著提升,当电解池温度从 600℃ 升至 750℃ 时,1.3 V 下的电解电流从 $0.05\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升至 $0.35\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。韩敏芳等^[52]

开展了一系列的共电解研究,结果显示,共电解过程中 1.3 V 对应的电解电流密度达到了 $0.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,且 H_2O 的存在可以扩大电解池的安全工作范围并延缓碳沉积,从而提升电解池稳定性。平板构型的电解池研究报道较多,共电解电流密度等性能相对较高,且普遍可以达到 $1.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上。然而,截止目前,共电解稳定性依然有待提升。

2.2 管型几何结构及其合成气制备性能

与平板型相比,管型几何构型电解池的密封长度更小,但因烧结困难、电解电流密度小等因素导致其应用不如平板型广泛。利用管型构件电解池进行合成气制备的研究,多数报道于 2010 年以后。

国际上,TANAKA 等^[53]研究了 Ni-8YSZ/SSZ/GDC/SSC 管状电解池,1.33 V 热中性电压下电流密度达到 $0.41\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,且发现正极与负极的流速变化并不会改变电解池性能。2018 年,LIM 等^[54]对比分析了不同电解质材料管状 SOEC 的共电解性能,结果显示,基于 YSZ 电解质的 SOEC 合成气收率为 65.7%,而基于 ScSZ 电解质的 SOEC 合成气收率为 72.2%。显然,基于 ScSZ 电解质的 SOEC 合成气产量优于基于 YSZ 电解质的 SOEC,但总体性能依然偏低,电解电流密度仅为 $0.8\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}@2\text{ V}$ 。

在国内,2014 年,夏长荣等^[55]率先开展了以 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 原料的共电解直接合成 CH_4 研究,结果显示,电解池在 1.3 V 和 40% 湿度下,电解电流密度为 $0.47\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,此外他们利用管状独特结构,将 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解和甲烷化反应相结合,实现了 11.84% 的 CH_4 收率。2015 年,LUO 等^[56]通过实验和模拟相结合的方法,也研究了 550~650℃ 温度范围内管状 SOEC 中共电解耦合合成 CH_4 的反应特性,结果表明,当在电解池电极中加入 20% 的 H_2 时,1.5 V 电压下可使 CH_4 的产生率提高 3~4%。2020 年,史翊翔等^[57]研究了 Ni-YSZ/ScSZ/LSM-ScSZ 管状 SOEC 共电解性能,结果表明,电解池极化随着工作气体压力的增加而减小,对电解池加压能够有效增强共电解性能。2020 年,罗宇等^[58]针对电化学还原和甲烷化反应的协同作用展开研究,结果显示,管式 SOEC 反应器可以在 1.2 V 和 16 bar 下可将 95% 的 CO_2 转化为 CH_4 , CH_4 的合成效率可提高至 81%。通过研究对比可以发现,相比于平板构型电解池,管型结构电解池因密封的优势,具有易于加压的特点,因而在共电解耦合甲烷化反应等方面更具有优势。

2.3 平管型几何结构及其合成气制备性能

平管型结构 SOEC 结合了管型和平板型优势,是一种新型的技术路线。典型的代表性机构主要有

日本的京瓷公司和中国科学院材料技术与工程研究所及其孵化企业浙江氢邦科技有限公司, 其中将该构型用于共电解研究的主要是中国科学院材料技术与工程研究所。平管型的设计最早可追溯到 1990 年代至 2000 年代, 是由美国西门子西屋公司通过修改之前的管状 SOFC 设计而开发的^[59], 此后韩国 KIER 进行了更深度的开发和研究。但平管型电解池用于共电解制合成气方面研究率先由中国科学院宁波材料技术与工程研究所官万兵课题组公开报道。

2022 年, XI 等^[60]研究了利用自主研发的工业尺寸 (60 cm^2) 平管型电池进行共电解研究, 结果显示, 在超过 1000 h 的稳定性实测下, 电解池的性能衰减率为 $10.97\%/ \text{kh}$, 电解电流密度为 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。同年, WU 等^[61]进一步报道了模拟可再生电力的共电解性能, 结果显示, 工业尺寸平管型电解池在间歇式电流下, 共电解稳定运行 100 个循环, 每循环衰减 0.041% , CO_2 转化率也显著提升到了 54.3% 。2023 年, WU 等^[62]进一步报道了基于平管型构型电解池集成电解堆的共电解性能, 结果显示, 在非稳态脉冲电流下, 共电解堆稳定电解 64 个循环约 900 h, 每循环衰减率 0.018% , 电解电流密度为 $0.05 \sim 0.25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。2024 年, XIONG 等^[63]对共电解制备合成气的产物进行深入研究, 结果显示, 在 $20\% \text{H}_2\text{-}20\% \text{CO}_2\text{-}60\% \text{H}_2\text{O}$ 进料气氛下, 当电解电流密度为 $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (不超过热中性电压下) 时, 获

得了 H/C 比为 2 的合成气。

相比于平板型和管型电解池, 国内研究领先于国际同行, 但平管型电解池总体研究起步最晚, 尽管有独特的优势, 但在电解电流密度、稳定性以及工业应用方面有待加速推进。

3 SOEC 共电解制合成气的性能衰减机理

电解池主要由燃料极、空气极、电解质组成, 对应的结构劣化是引起性能衰减的根本原因, 笔者重点从上述 3 个组成方面出发对 SOEC 共电解制合成气性能衰减机理进行描述, 并分别提出对应的延寿策略。

3.1 影响 SOEC 共电解性能衰减的燃料极因素与机理

SOEC 目前应用最广泛、最成熟的燃料极材料为 Ni-YSZ。Ni 可用作多种燃料电极反应的催化剂。YSZ 在一定程度上抑制了纯 Ni 的粗化, Ni-YSZ 的高离子电导率为氧离子提供了导电途径。YSZ 降低了燃料电极材料的热膨胀系数, 使其与电解质材料更好地匹配。因此, 即使在高温操作下, 电极也很难与电解质分层^[64-65]。基于该材料的电解池引起共电解性能衰减的阳极中, 通常认为镍粗化、镍迁移、镍氧化等^[66-72]是造成性能衰减的主要因素, 如图 5 所示, 下面从以上 3 方面综述归纳燃料极影响因素与衰减机理。

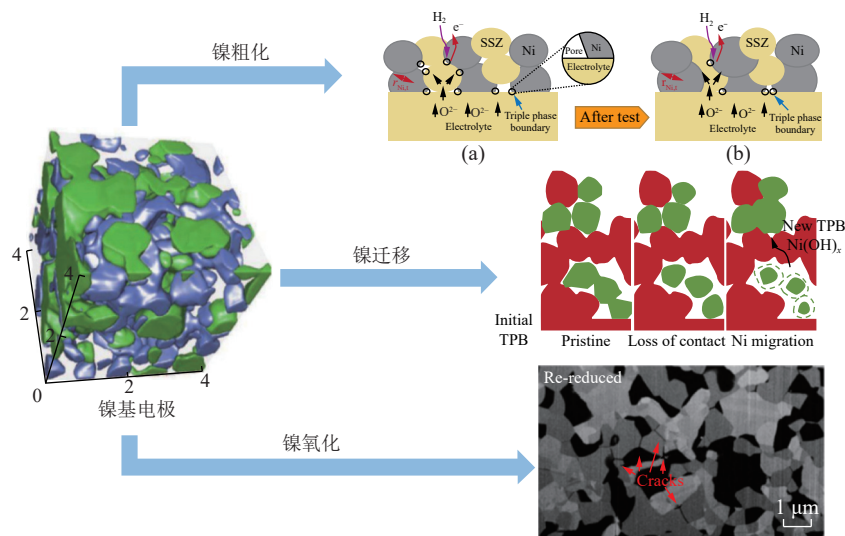


图 5 镍基电极结构变化的 3 种典型形式^[73-75]

Fig. 5 Three typical forms of structural changes in nickel based electrodes^[73-75]

镍粗化的机理主要有 2 种观点: 一种认为^[68]: 镍粗化与颗粒局部烧结有关, 该机制涉及短距离质量传递, 即大 Ni 颗粒的生长主要依靠吞噬临近小 Ni 颗粒。另一种认为^[66]: Ni 粗化耗时长, 在非常长的运行后才会出现, 即长距离传质机制。

2011 年, HOLZER 等^[66]研究了影响电解池电极 Ni 晶粒粗化因素, 结果表明, 与干燥环境下相比, 镍晶粒在水蒸气环境下的生长速度更快。2018 年, HUBERT 等^[68]通过长时间稳定运行的电解池 Ni-YSZ 电极进行表征, 结果显示, Ni 相尺寸分布向更

大的粒径方向移动,从试验上证实了该观点。

综合对比,可以发现:在 SOEC 运行环境下,镍粗化短距离质量传递主要依赖于颗粒表面能和浓度梯度的驱动,通常在颗粒尺寸分布较为不均匀,且颗粒之间存在一定的浓度梯度或低电流下时更容易发生,而长距离传质机制更易在大电流、高温等情况下发生。因此,为了抑制镍粗化,结构均匀化并保持一定的电解电流密度匀以及适当降低工作温度是一种较为可行的方案。

镍迁移机制主要是指镍离子或原子在电场或浓度梯度下的移动过程。根据现有报道, Ni 迁移的幅度和方向存在很大差异,主要取决于电化学反应条件。MOGENSEN 等^[67]总结后发现 Ni 迁移发生在相对较大的电流密度下,即电势驱动。在 SOEC 模式下,在较低温度和强极化下,存在明显的 Ni 迁移效应,方向为远离电解质。因此,他们做出了如下假设:镍沿电势和/或 pO_2 电位梯度向下迁移,即从相对正的局部电位向相对负的电位迁移。如果不存在电势或化学氧化还原梯度,则镍颗粒的迁移是一种简单的表面能驱动机制。

镍原子通过迁移,从一个位置移动到另一个位置,使得镍颗粒之间发生物质交换,结果发现镍颗粒会逐渐长大进而导致镍粗化,并引发电极的活性表面积减小,促使电解池性能衰减。但不同的是,镍迁移可导致镍颗粒的重新分布,镍粗化还可能受到其他因素的影响。

镍氧化机制主要指的是高温高湿条件导致 Ni 氧化,使得 TPB 密度在一定程度上降低,最终导致电解池性能发生衰减。当 Ni 氧化为 NiO 的同时,理论上固体体积可增加 69.9%,后续可通过还原手段将 NiO 转化回 Ni,然而因操作过程中金属镍的重组和氧化过程中 NiO 中有内孔形成,镍颗粒

一定程度上有粗化现象发生,因此 Ni 电极的原始状态通常不可完全恢复^[72]。为此,通过在燃料极通入还原气,减少 O^{2-} 与镍直接反应,可减少镍的氧化,从而减缓粗化与电解池性能衰减。

3.2 影响 SOEC 性能衰减的空气极因素与机理

空气极是发生析氧反应的地方,它通常需要高的电催化活性、一定的孔隙率、高的电子和离子电导率以及合适的热膨胀系数^[76]。此外,为了确保电池的高温稳定性,空气极材料不仅需要在高温氧化条件下保持化学和结构稳定性,还需要保持与电解质材料的化学相容性。钙钛矿结构中存在高氧空位, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) 基钙钛矿是最近研究最广泛的空气极材料之一,因为钴具有优异的催化活性,有利于电解池保持更好的性能^[77]。(La, Sr) MnO_3 (LSM) 基空气极在 850 °C 以上性能良好,但在 500 ~ 700 °C 之间催化活性不足^[78]。因此, $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) 材料因其低极化电阻、高氧扩散性能和低热膨胀系数而被广泛使用^[79]。为了提高化学和热相容性, LSCF 还可以掺杂 GDC 形成 LSCF-GDC 复合结构。在电解池长期运行期间,最常见的影响因素主要是空气极 Sr 偏析和空气极/电解质界面分层以及金属连接板材料对空气极的毒化^[80-84],如图 6 所示。

在空气极的 Sr 偏析方面,研究者认为主要与空气极的湿度和电解电流密度大小有关。2014 年, ZHAO^[85]使用原子力显微镜 (AFM)、共聚焦拉曼显微镜等手段研究了表面 Sr 偏析,结果显示,空气中的湿度和工作电流加速了 LSCF 表面 $SrCrO_4$ 的表面偏析和形成。2018 年, NIANIA 等^[86]使用了 HT-ESEM 观察了纯氧、纯水和环境空气下 LSCF 的原位微观结构变化,结果发现,与纯 O_2 和环境空气相比,在纯水下 Sr 的分离率显著增加。因此,保持空

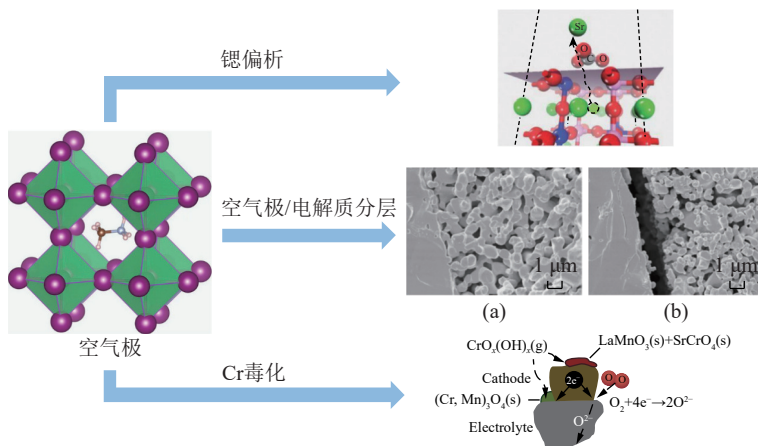


图 6 钙钛矿空气极结构变化的 3 种典型形式^[80, 82-84]

Fig. 6 Three typical forms of structural changes in perovskite air electrode^[80, 82-84]

气极气体干燥、适当降低电解电流, 有助于抑制 Sr 的偏析。

在空气极/电解质分层方面, 研究者认为主要与电解电流密度和氧分压有关。2009年, MAWDSLEY 等^[87]进行了 2 000 h 的 SOEC 运行操作, 提出在连续 SOEC 测试期间, 由于电极传导氧化物离子的能力较弱, 电解质释放氧气的能力较强, 氧气可能会在电极/电解质界面的缺陷内释放。随着时间的推移, 高氧分压会逐渐累积, 最终导致电极分层。2018年, PAN 等^[88]发现大电流 ($1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下工作的电池中存在 LSCF 电极分层现象, 潜在的机制可能与 Co 扩散到 SrZrO_3 第二相有关, 这反过来又导致 SrZrO_3 -YSZ 界面上的氧积聚, 从而导致 SrZrO_3 层的分层。2022年, PAN 等^[89]又研究了工作电流对 LSCF/YSZ 界面的影响, 结果显示, 电解电流引起的活化效应将导致电化学性能改善。因此, 同样适当降低工作电解电流密度、保持适当分压差, 可以缓解或抑制空气极/电解质的分层。

在金属连接板材料对阴极的毒化方面, 研究者认为主要与金属板材料中的 Cr 元素有关。2010年, SHARMA 等^[90]在长期测试后的电极接触层中发现了 Cr_2O_3 、 LaCrO_3 、 Co_3O_4 的二次相。2015年, JIANG 等^[91]研究了 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、Fe-Cr 双极板下的电极结构, 结果显示, 在 LSCF 空气中发现了 SrCrO_4 、 $\text{CrO}_{2.5}$ 和 Cr_2O_3 等相。显然, 如何抑制金属板中 Cr 元素的挥发至关重要。因此, 将金属连接板进行涂层防护是一种有效手段^[92]。

3.3 影响 SOEC 性能衰减的电解质因素与机理

YSZ 是燃料极支撑型 SOEC 中最常见的电解质材料, 因为它可以通过产生氧空位缺陷来实现氧离子在晶格内的扩散, 从而在晶格内施加驱动力^[93]。当 Y_2O_3 体积分数约为 8% 时, 离子电导率和化学稳定性都最高^[94]。受温度限制, YSZ 需要在 $700 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上才能表现出良好的离子导电性和电化学性能^[95]。电解质对电解池产生性能衰减的主要表现形式为电解质还原、电解质产生孔隙和裂纹^[82, 96], 如图 7 所示。

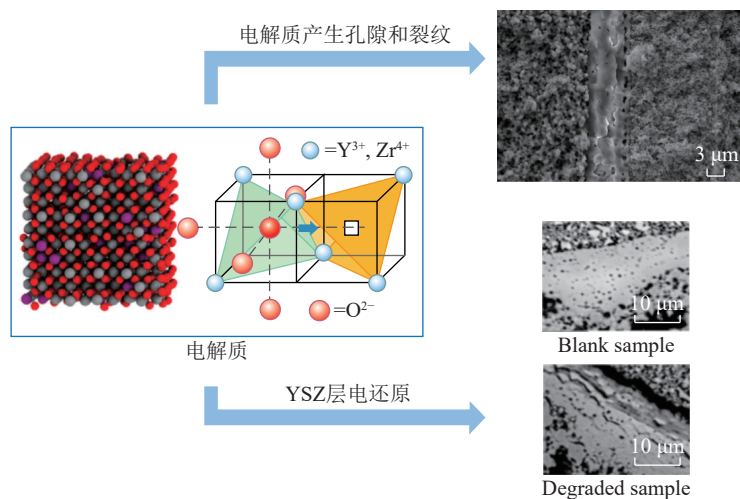


图 7 YSZ 电解质结构变化的两种典型形式^[82, 96]

Fig. 7 Two typical forms of structural changes in YSZ electrolyte^[82, 96]

针对电解质还原, 2011年, LAGUNA 等^[82]发现在 $>1.8 \text{ V}$ 的高电解电压下, 薄 YSZ 电解质会发生电还原, 导致电子传导损失。同年, LAGUNA 等^[97]进一步研究了 $10\text{Sc}1\text{Ce}5\text{Zr}$ 电解质在超过 2 V 的电解电压下发生还原, YSZ 电解质结构从立方相到菱面体相变化, 这可能是电解质还原引起离子电导率降低及电解池性能衰退的主要原因。因此, 通过改善烧结工艺、提高电解质的致密度等可有效抑制被还原。

在电解质孔隙和裂纹方面, GRAVES 开展了研究, 结果显示, 因为氧压在电解质和空气极之间的界面处 (或靠近电解质的电解质中) 积聚, 导致电

解质/空气极分层, 这种现象在长期 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解测试后也被观察到^[98]。2013年, 尤利希研究中心 TIETZ 等^[99]研究发现, 在经过 9 000 h 的电解后, 8YSZ 电解质层中发现了跨粒纵向孔隙和沿晶界的孔隙。2019年, NECHACHE 等^[100]报道显示, 在施加高达 $1.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, YSZ 晶粒和晶界处形成大量孔隙, YDC/YSZ 界面出现了裂纹和分层。

4 结论与展望

合成气作为工业化学品的重要转换媒介, 在现代化学工业中扮演着至关重要的角色。在这一背景下, 固体氧化物电解质 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解技术作为一

种前沿的制备方法,受到了广泛关注。本文从电解池构型角度出发,系统总结了 SOEC 在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解中的基本原理、电化学性能和衰减机制。尽管 SOEC 技术在高效制取合成气方面展现出巨大潜力,但其大规模应用仍面临一个关键挑战:结构稳定性不足。目前,国内外学者围绕 SOEC 在共电解过程中的性能衰减与结构劣化机理开展了大量研究,并取得了显著进展。然而,由于 SOEC 在高温及复杂气氛下的多物理场耦合作用,导致其衰减机制尚未完全明晰,相关研究结果存在较大争议,尤其是在电极材料退化、界面反应动力学以及微观结构演变等方面,仍未形成统一的理论共识。因此,进一步揭示 SOEC 在共电解条件下的衰减机理,仍是推动该技术走向实际应用的核心研究方向之一。

1) SOEC 共电解过程的动力学行为研究报道主要以实验结果的反向推理为主,尚无实验验证,难以形成统一认识。SOEC 共电解燃料极产生的气体组分包括 H_2O 、 CO_2 、 H_2 和 CO 等气体,气氛复杂,逆水煤气反应 RWGS 过程与共电解过程可能同时发生。SOEC 工作温度高、结构复杂,这些过程目前难以被量化,很难直接评估出共电解的反应过程。因此,设计能够从实验角度验证共电解反应过程的特殊构型电解池,对揭示共电解的反应过程机理至关重要,而平管型 SOEC 是一种可能能够实现上述目标的特殊构型电解池,值得大力发展。

2) SOEC 共电解性能衰减大、性能衰减机理不清,目前尚无有效策略为电解池延寿提供依据。SOEC 共电解过程中影响其性能劣化的因素错综复杂,如:金属连接件与空气极之间的界面元素扩散、燃料极材料的氧化与迁移、界面接触损耗、碳沉积等。然而,因缺乏实验手段原位表征共电解过程中上述因素下电极部件材料结构的劣化过程,导致共电解性能衰减机理很难明确。因此,设计能够从实验角度原位表征电化学性能与结构劣化的特殊方法,对阐明共电解性能衰减机理至关重要。高温激光共聚焦显微是一种能够实现高温原位结构表征的有效方法,设计一种基于高温激光共聚焦显微观察耦合电化学反应的特殊加热台架,可能能够实现上述目标。

3) SOEC 共电解与可再生电力耦合是新能源发展的重要趋势,可再生电力的最大特点是电力波动性强、间歇性大。SOEC 共电解在稳定电力下研究较多,而耦合波动性电力的研究报道较少,其性能变化规律与机理尚不明晰。在波动性电力下,SOEC 共电解与稳定电力的工况相差较大,主要面临电流的脉冲冲击。在脉冲电流冲击下,电解池表

面热场产生波动较大,相应的热应力波动频率变化加剧,导致结构劣化加速。除此之外,脉冲电流冲击下,可能会产生机械力的脉冲作用,这对电解池结构影响如何,更是无研究报道。设计一种高温多场耦合环境下观察热应力变化、机械力的脉冲作用等,探索研究耦合可再生电力下的电解池性能衰减与结构劣化机理,对制定新能源体系下基于 SOEC 方法开展合成气的高稳定性制备策略至关重要,而这更需要交叉学科的努力。

总体而言,随着 SOEC 本身发展的成熟度提高,新能源的大力发展,其电解效率高的特点将更加突出,特别是在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 共电解方面,优势更加明显。在可再生电力规模化发展与甲醇、氨等作为氢的存储载体形势下,具有更为广泛的应用前景,值得学术界与企业界大力关注与研究。

参考文献 (References):

- [1] 苗安康,袁越,吴涵,等. “双碳”目标下绿色氢能技术发展现状与趋势研究 [J]. 分布式能源, 2021, 6(4): 15–24.
MIAO Ankang, YUAN Yue, WU Han, et al. Research on development status and trend of green hydrogen energy technologies under targets of carbon peak and carbon neutrality [J]. Distributed Energy, 2021, 6(4): 15–24.
- [2] WANG Y, LIU T, LEI L B, et al. High temperature solid oxide $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis for syngas production [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 161: 248–258.
- [3] ZANG Y P, WEI P F, LI H F, et al. Catalyst design for electrolytic CO_2 reduction toward low-carbon fuels and chemicals [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2022, 5(1): 29.
- [4] 胡铁坤,曹军文,张文强,等. 高温固体氧化物电解池应用研究进展 [J]. 发电技术, 2023, 44(3): 361–372.
HU Yikun, CAO Junwen, ZHANG Wenqiang, et al. Application research progress of high temperature solid oxide electrolysis cell [J]. Power Generation Technology, 2023, 44(3): 361–372.
- [5] 罗宇. 高温共电解水和二氧化碳合成甲烷反应特性与系统研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [6] CUI C S, WANG Y, TONG Y C, et al. Syngas production through CH_4 -assisted co-electrolysis of H_2O and CO_2 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ electrode-supported solid oxide electrolysis cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(39): 20305–20312.
- [7] WU Y J, HUANG G, DU S Q, et al. Electrocatalysis boosts the methanol thermocatalytic dehydrogenation for high-purity H_2 and CO production [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(14): 9657–9664.
- [8] DEL POZO GONZALEZ H, BERNADET L, TORRELL M, et al. Power transition cycles of reversible solid oxide cells and its impacts on microgrids [J]. Applied Energy, 2023, 352: 121887.
- [9] 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 H_2O/CO_2 co-electrolysis in solid oxide electrolysis cell[J]. *Engineering Sciences*, 2013, 15(2): 107–112.
- [10] HOU X J, JIANG Y, WEI K Y, et al. Syngas production from CO_2 and H_2O via solid-oxide electrolyzer cells: Fundamentals, materials, degradation, operating conditions, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(8): 5119–5166.
- [11] ZHOU H R, CAO A B, MENG W L, et al. Process integration and analysis of coupling solid oxide electrolysis cell (SOEC) and CO_2 to methanol[J]. *Energy*, 2024, 307: 132652.
- [12] ZHAN Z L, KOBISIRIPHAT W, WILSON J R, et al. Syngas production by coelectrolysis of CO_2/H_2O : The basis for a renewable energy cycle[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(6): 3089–3096.
- [13] BERNADET L, MORALES M, CAPDEVILA X G, et al. Reversible fuel electrode supported solid oxide cells fabricated by aqueous multilayered tape casting[J]. *Journal of Physics: Energy*, 2021, 3(2): 024002.
- [14] KAMKENG A D N, WANG M H. Long-term performance prediction of solid oxide electrolysis cell (SOEC) for CO_2/H_2O co-electrolysis considering structural degradation through modelling and simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132158.
- [15] LUO Y, SHI Y X, LI W Y, et al. Dynamic electro-thermal modeling of co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a tubular solid oxide electrolysis cell[J]. *Energy*, 2015, 89: 637–647.
- [16] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2337–2354.
- [17] GRAVES C, EBBESEN S D, MOGENSEN M, et al. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO_2 and H_2O with renewable or nuclear energy[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 1–23.
- [18] HAUCH A, JENSEN S H, RAMOUSSE S, et al. Performance and durability of solid oxide electrolysis cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(9): A1741.
- [19] LI W, TIAN H C, MA L, et al. Low-temperature water electrolysis: Fundamentals, progress, and new strategies[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 5598–5644.
- [20] ZONG S, ZHAO X F, JEWELL L L, et al. Advances and challenges with SOEC high temperature co-electrolysis of CO_2/H_2O : Materials development and technological design[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 12: 100234.
- [21] ZHANG X X, LIU B, YANG Y L, et al. Advances in component and operation optimization of solid oxide electrolysis cell[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(5): 108035.
- [22] ZHAN Z L, ZHAO L. Electrochemical reduction of CO_2 in solid oxide electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7250–7254.
- [23] VÁGNER P, KODÝM R, BOUZEK K. Thermodynamic analysis of high temperature steam and carbon dioxide systems in solid oxide cells[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(8): 2076–2086.
- [24] ZHANG W Q, YU B, WANG X, et al. Thermodynamic analysis of the efficiency of high temperature co-electrolysis system for syngas production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(36): 15960–15969.
- [25] SANTOS M F, BRESCIANI A E, FERREIRA N L, et al. Carbon dioxide conversion via reverse water-gas shift reaction: Reactor design[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345: 118822.
- [26] MINH N Q. Solid oxide fuel cell technology: Features and applications[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): 271–277.
- [27] HOU M Y, ZHU F, LIU Y, et al. A high-performance fuel electrode-supported tubular protonic ceramic electrochemical cell[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(14): 6200–6207.
- [28] ZHANG H L, CHEN T, HUANG Z Z, et al. A cathode-supported solid oxide fuel cell prepared by the phase-inversion tape casting and impregnating method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(43): 18810–18819.
- [29] GORDEEVA M A, TARUTIN A P, DANILOV N A, et al. Technological achievements in the fabrication of tubular-designed protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Materials Futures*, 2024, 3(4): 042102.
- [30] DUQUETTE J, PETRIC A. Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 137(1): 71–75.
- [31] CHEN R Y, GAO Y, GAO J T, et al. From concept to commercialization: A review of tubular solid oxide fuel cell technology[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97: 79–109.
- [32] KUTERBEKOV K A, NIKONOV A V, BEKMYRZA K Z, et al. Classification of solid oxide fuel cells[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(7): 1059.
- [33] MCPHAIL STEPHEN J, STEFANO F, JÉRÔME L, et al. Addressing planar solid oxide cell degradation mechanisms: A critical review of selected components[J]. *Electrochemical Science Advances*, 2021, 2(5): 1–37.
- [34] KIM J H, SONG R H, SONG K S, et al. Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 122(2): 138–143.
- [35] HASSMANN K. SOFC power plants, the siemens-Westinghouse approach[J]. *Fuel Cells*, 1992, 1: 78–84.
- [36] TIMURKUTLUK B, TIMURKUTLUK C, MAT M D, et al. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56: 1101–1121.
- [37] KHAN M Z, ILTAF A, ISHFAQ H A, et al. Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: a review[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2021, 9(3): 745–770.
- [38] ZHANG H, LIU WU, WANG J X, et al. Power generation from a symmetric flat-tube solid oxide fuel cell using direct internal dry-reforming of methane[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 516: 230662.
- [39] MAO X T, SANG J K, XI C Q, et al. Performance evaluation of ammonia-fueled flat-tube solid oxide fuel cells with different

- build-in catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(55): 23324–23334.
- [40] BLUM L, L. HAART G J de, MALZBENDER J, et al. Anode-supported solid oxide fuel cell achieves 70 000 hours of continuous operation[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(8): 939–942.
- [41] EBBESEN S D, KNIBBE R, MOGENSEN M. Co-electrolysis of steam and carbon dioxide in solid oxide cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(8): F482–F489.
- [42] BI W X, LI J Y, LIN Z J. Flow uniformity optimization for large size planar solid oxide fuel cells with U-type parallel channel designs[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3207–3214.
- [43] LAHRICHI A, ISSMAELI Y E, KALANUR S S., et al. Advancements, strategies, and prospects of solid oxide electrolysis cells (SOECs): Towards enhanced performance and large-scale sustainable hydrogen production[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 94: 688–715.
- [44] WU A Q, XIONG M, ZHANG Y, et al. CO₂ utilization by reversible solid oxide cells towards carbon neutralization for long-term energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143275.
- [45] ZHANG J H, LEI L B, LI H Y, et al. Experimental investigations of cell resistances to characterize the concentration polarization behavior of 10 × 10 cm² solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 516: 230678.
- [46] STOOT S C, O'BRIEN J, HARTVIGSEN J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9): 4208–4215.
- [47] STOOT CARL M, O'BRIEN JAMES E, STEPHEN H J, et al. Syngas production *via* high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2009, 6(1): 011014.
- [48] EBBESEN S D, GRAVES C, MOGENSEN M. Production of synthetic fuels by co-electrolysis of steam and carbon dioxide[J]. *International Journal of Green Energy*, 2009, 6(6): 646–660.
- [49] SUN X F, CHEN M, LIU Y L, et al. Durability of solid oxide electrolysis cells for syngas production[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(9): F1074–F1080.
- [50] HJALMARSSON P, SUN X F, 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: 316–322.
- [51] 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.
- [52] LIANG J J, LIU Y D, ZHAO Y, et al. Experiments and modeling of solid oxide co-electrolysis: Occurrence of CO₂ electrolysis and safe operating conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154647.
- [53] TANAKA Y, KATO T, NAGATA S, et al. Development of a tubular solid oxide cell for co-electrolysis of H₂O and CO₂ for syngas production[J]. *ECS Transactions*, 2015, 68(1): 3505–3512.
- [54] YU S B, LEE S H, MEHRAN M T, et al. Syngas production in high performing tubular solid oxide cells by using high-temperature H₂O/CO₂ co-electrolysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 41–51.
- [55] 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.
- [56] LUO Y, LI W Y, SHI Y X, et al. Methane synthesis characteristics of H₂O/CO₂ co-electrolysis in tubular solid oxide electrolysis cells[J]. *ECS Transactions*, 2015, 68(1): 3465–3474.
- [57] CHEN Y B, LUO Y, SHI Y X, et al. Theoretical modeling of a pressurized tubular reversible solid oxide cell for methane production by co-electrolysis[J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 114927.
- [58] LIN L, CHEN S, QUAN J K, et al. Geometric synergy of Steam/Carbon dioxide co-electrolysis and methanation in a tubular solid oxide Electrolysis cell for direct Power-to-Methane[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 208: 112570.
- [59] IYENGAR A K S, DESAI N A, VORA S D, et al. Numerical investigation of a delta high power density cell and comparison with a flattened tubular high power density cell[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2010, 7(6): 061002.
- [60] XI C Q, SANG J K, WU A Q, et al. Electrochemical performance and durability of flat-tube solid oxide electrolysis cells for H₂O/CO₂ co-electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(18): 10166–10174.
- [61] WU A Q, LI A L, HAN B B, et al. Pulsed electrolysis of carbon dioxide by large-scale solid oxide electrolytic cells for intermittent renewable energy storage[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(4): e262.
- [62] WU A Q, HAN B B, YAO Y, et al. Degradation of flat-tube solid oxide electrolytic stack for co-electrolysis of H₂O and CO₂ under pulsed current[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580: 233372.
- [63] XIONG M, YAO Y, PEI Z X, et al. Dynamic response characteristics of solid oxide cell stacks for seawater/CO₂ co-electrolysis under strong fluctuation electricity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 63: 937–942.
- [64] GOODENOUGH J B, HUANG Y H. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 1–10.
- [65] SHRI PRAKASH B, SENTHIL KUMAR S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 149–179.
- [66] HOLZER L, IWANSCHITZ B, HOCKER T, et al. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1279–1294.
- [67] MOGENSEN M B, CHEN M, FRANDSEN H L, et al. Ni migration in solid oxide cell electrodes: Review and revised hypothesis[J]. *Fuel Cells*, 2021, 21(5): 415–429.

- [68] 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: 240–251.
- [69] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 72: 141–337.
- [70] LAURENCIN J, DELETTE G, MOREL B, et al. Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 344–352.
- [71] ZHU W Z, DEEVI S C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 362(1-2): 228–239.
- [72] SONG B W, RUIZ-TREJO E, BERTEI A, et al. Quantification of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 61–68.
- [73] KHAN M Z, MEHRAN M T, SONG R H, et al. A simplified approach to predict performance degradation of a solid oxide fuel cell anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 391: 94–105.
- [74] MOGENSEN M B, HAUCH A, SUN X, et al. Relation between Ni particle shape change and Ni migration in Ni-YSZ electrodes—a hypothesis[J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(4): 434–441.
- [75] SATO K, WATANABE S, HUANG Y H, et al. Relationship between microstructure and deformation of porous Ni-based cermets under redox cycling[J]. *SN Applied Sciences*, 2021, 3(10): 810.
- [76] WEI B, ZHE L, JIA D C, et al. Thermal expansion and electrochemical properties of Ni-doped GdBaCo₂O_{3+δ} double-perovskite type oxides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3775–3782.
- [77] PRASAD D H, PARK S Y, OH E O, et al. Synthesis of nano-crystalline La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite oxides by EDTA-citrate complexing process and its catalytic activity for soot oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 447: 100–106.
- [78] LI N, SUN L P, LI Q, et al. Novel and high-performance (La, Sr)MnO₃ based composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(12): 5279–5287.
- [79] JIANG S P. Development of lanthanum strontium cobalt ferrite perovskite electrodes of solid oxide fuel cells—A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(14): 7448–7493.
- [80] CHEN K F, JIANG S P. Failure mechanism of (La, Sr)MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17): 10541–10549.
- [81] PARK B K, ZHANG Q, VOORHEES P W, et al. Conditions for stable operation of solid oxide electrolysis cells: Oxygen electrode effects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(10): 3053–3062.
- [82] LAGUNA-BERCERO M A, CAMPANA R, LARREA A, et al. Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(21): 8942–8947.
- [83] FIDELSKY KOZOKARO V, CASPARY TOROKER M. Perovskite La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-δ} catalysis raises the bar: Preventing unwanted near-surface Sr segregation and SrCO₃ precipitation[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2022, 5(1): 2100173.
- [84] YANG Z B, GUO M Y, WANG N, et al. A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(39): 24948–24959.
- [85] ZHAO L, ZHANG J, BECKER T, et al. Raman spectroscopy study of chromium deposition on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Cathode of solid oxide fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(6): F687–F693.
- [86] NIANIA M, PODOR R, BEN BRITTON T, et al. *In situ* study of strontium segregation in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} in ambient atmospheres using high-temperature environmental scanning electron microscopy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14120–14135.
- [87] MAWDSLEY J R, DAVID CARTER J, JEREMY KROPP 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.
- [88] PAN Z H, LIU Q L, LYU R Z, et al. Effect of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O(3-δ) air electrode–electrolyte interface on the short-term stability under high-current electrolysis in solid oxide electrolyzer cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 571–578.
- [89] SHEN J, MIAO B, LIU Q L, et al. Activation of LSCF–YSZ interface by cobalt migration during electrolysis operation in solid oxide electrolysis cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(90): 38114–38123.
- [90] SHARMA V I, YILDIZ B. Degradation mechanism in La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ as contact layer on the solid oxide electrolysis cell anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): B441.
- [91] WEI B, CHEN K F, ZHAO L, et al. Chromium deposition and poisoning at La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O(3-δ) oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 1601–1609.
- [92] ZHU J H, CHESSON D A, YU Y T. Review: (Mn, co)₃O₄-based spinels for SOFC interconnect coating application[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(11): 114519.
- [93] VINCHHI P, KHANDLA M, CHAUDHARY K, et al. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110724.
- [94] CHO G Y, LEE Y H, YU W, et al. Optimization of Y₂O₃ dopant concentration of yttria stabilized zirconia thin film electrolyte prepared by plasma enhanced atomic layer deposition for high performance thin film solid oxide fuel cells[J]. *Energy*, 2019, 173: 436–442.
- [95] RAGHVENDRA, SINGH P. Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized *via* glycine-nitrate method[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11692–11698.
- [96] JAIPAL M, CHATTERJEE A. Relative occurrence of oxygen-

- vacancy pairs in yttrium-containing environments of Y_2O_3 -doped ZrO_2 can be crucial to ionic conductivity[J]. [The Journal of Physical Chemistry C](#), 2017, 121(27): 14534–14543.
- [97] LAGUNA-BERCERO M A, ORERA V M. Micro-spectroscopic study of the degradation of scandia and ceria stabilized zirconia electrolytes in solid oxide electrolysis cells[J]. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 2011, 36(20): 13051–13058.
- [98] GRAVES C, EBBESEN S D, MOGENSEN M. Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in solid oxide cells: Performance and durability[J]. [Solid State Ionics](#), 2011, 192(1): 398–403.
- [99] TIETZ F, SEBOLD D, BRISSE A, et al. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation[J]. [Journal of Power Sources](#), 2013, 223: 129–135.
- [100] NECHACHE A, BOUKAMP B A, CASSIR M, et al. Accelerated degradation of yttria stabilized zirconia electrolyte during high-temperature water electrolysis[J]. [Journal of Solid State Electrochemistry](#), 2019, 23(3): 871–881.