



## Research Frontier Research on Carbon Neutrality—Review

CO<sub>2</sub>高温电解技术助力化工产业碳中和李一枫<sup>a</sup>, 张龙贵<sup>a</sup>, 于波<sup>b</sup>, 朱建新<sup>c</sup>, 吴长江<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China<sup>b</sup> Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China<sup>c</sup> Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 3 September 2021

Revised 9 November 2021

Accepted 28 February 2022

Available online 1 September 2022

## 关键词

固体氧化物电解池

二氧化碳

碳中和

镍

钙钛矿

规模化

## 摘要

化学工业是我国主要的CO<sub>2</sub>排放源,为了实现我国的碳中和目标,必须重点关注化学工业的碳排放情况。基于固体氧化物电解池(SOEC)的CO<sub>2</sub>高温电解技术,对于中国实现碳减排、碳达峰和碳中和目标具有重要意义。此外,该技术可以实现CO<sub>2</sub>的资源化利用,从而产生可观的环境效益和潜在的经济效益。目前,CO<sub>2</sub>高温电解技术已经在实验室和中试阶段取得了很大进展,但对该技术的大规模工业应用还需要进一步探索。本文综述了高温CO<sub>2</sub>电解池材料的最新研究进展,讨论了SOEC技术的未来发展方向,并提出了SOEC技术与化工合成耦合实现碳中和目标的方法。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

现代化工产业是我国的碳排放大户,是实现碳中和目标需要重点关注的行业。在过去的10年里,全球煤化工、石油化工等行业产生的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放量增加了50多倍(从每年9.1亿吨增加到每年490亿吨),我国行业发展与环境保护之间的矛盾也日益加剧[1–2]。近年,我国提出碳中和长期目标,即CO<sub>2</sub>排放量力争在2030年前达到峰值,并在2060年前实现碳中和。碳中和意味着未来我国的碳排放要和碳汇(指植物吸收CO<sub>2</sub>和人工捕集CO<sub>2</sub>总量)相等。据统计,我国目前的碳汇只有每年不到15亿吨,还明显低于化学工业的碳排放量[2]。现代化工要实现碳中和远期目标面临巨大挑战。

以煤化工行业为例,在现代煤化工生产中,原煤中的碳元素最终只有1/5~1/3进入产品;其余大部分都成为了巨量碳排放的源头[2]。此外,在煤化工生产过程中,半数的能源消耗以各种形式的余热被直接废弃,成为环境热污染。因此,在大幅降低煤、石油等传统化石能源在我国能源结构中占比的同时,通过CO<sub>2</sub>的资源化转化和化工余热的高效利用,将更多的碳元素和能源转化进入产品,对实现碳中和目标至关重要[3]。最近,学术界对基于固体氧化物电解池(SOEC)的高温电解技术给予了高度关注[1,4]。结合我国西北地区丰富的风电、光电等可再生能源,SOEC可以充分利用化工余热,将CO<sub>2</sub>通过电解反应转化为高附加值的燃料和化工产品,同步实现可再生能源的大规模储存以及CO<sub>2</sub>的资源化利用(图1)[4–6]。更重

\* Corresponding author.

E-mail address: [wuchangjiang.bjhy@sinopec.com](mailto:wuchangjiang.bjhy@sinopec.com) (C. Wu).

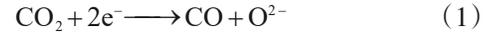
要的是, 与其他低温 ( $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 转化的电化学技术 (如基于液体电解质的电解技术) 相比, 在  $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温下运行的 SOEC 具有许多独特的优势, 包括总阻抗低、耗电量低、电解效率高以及对贵金属电极催化剂的依赖性更小[2]。此外, 即使在较大的电流密度下, SOEC 也可以稳定运行。例如, 碱性电解槽 (AEC) 的稳定工作电流密度通常低于  $0.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而最先进的 SOEC 的稳定工作电流往往高于  $1.0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 且在工作条件下极化损耗低, 性能衰减可忽略不计[4,7]。这意味着, 为了达到相同电解能力, 所需 SOEC 电解池堆的体积远小于 AEC 电解池堆。因此, SOEC 电解池堆更便于实现模块化灵活设计, 并应用于某些特定场景之中[2,7]。

## 2. 用于 $\text{CO}_2$ 转化的固体氧化物电解池概述

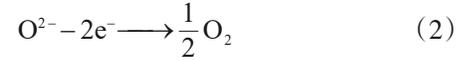
SOEC 在高温下转化  $\text{CO}_2$  的方法主要有两大类: 一类是纯  $\text{CO}_2$  电解制  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$ ; 另一类是在其他物质存在时的  $\text{CO}_2$  电解, 简称共电解, 如  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  共电解和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  共电解[1]。本文讨论的范围既包括纯  $\text{CO}_2$  电解, 也包括共电解。使用 SOEC 进行  $\text{CO}_2$  转化的基本原理如图 2 所示 (以纯  $\text{CO}_2$  电解为例)。通常, 一个电解池基本单元由阴极、电解质和阳极组成。在  $\text{CO}_2$  电解 (或共电解) 过程中,  $\text{CO}_2$  (或  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) 分子在阴极/电解质界面被还原, 产生气态  $\text{CO}$  (或  $\text{CO}/\text{H}_2$ ) 和氧离子  $\text{O}^{2-}$ 。这些在阴极产生的气体随载气通过多孔电极; 产生的氧离子  $\text{O}^{2-}$  则在高温

下迁移通过致密的电解质层, 随后在电解质/阳极界面放电, 生成气态  $\text{O}_2$  [8–12]。主要反应式包括:

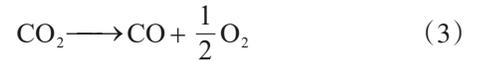
阴极:



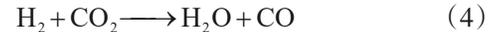
阳极:



总反应:



$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  共电解不仅可以实现电能向化学能 ( $\text{CO}/\text{H}_2$ , 即合成气) 的有效转化, 而且实现了  $\text{CO}_2$  资源化利用, 因此这项技术吸引了许多研究者的关注[2,12]。相较于纯水蒸气电解而言,  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  共电解要复杂得多, 因为该体系中存在逆水煤气变换 (RWGS) 反应, 即  $\text{H}_2\text{O}$  在正向电解反应中被还原成  $\text{H}_2$ , 随后  $\text{CO}_2$  再被  $\text{H}_2$  还原[2,13]:



根据现有文献结果, RWGS 反应的吉布斯自由能变化 ( $\Delta G$ ) 在相对较低的温度下为正数, 但当温度升高至约  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时降至零[2]。这意味着, RWGS 在高温共电解条件下 (例如, 在  $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度范围内) 是热力学自发进行的。并且, 提高反应温度, 可以进一步促进  $\text{CO}_2$  向  $\text{CO}$  的转化。通过共电解产生的合成气可进一步用于各种化工合成过程中, 以生产一系列高附加值产品, 如甲烷、甲醇或乙烯等[1–2,14]。

与共电解相比, 纯  $\text{CO}_2$  电解对水资源的依赖较少, 因

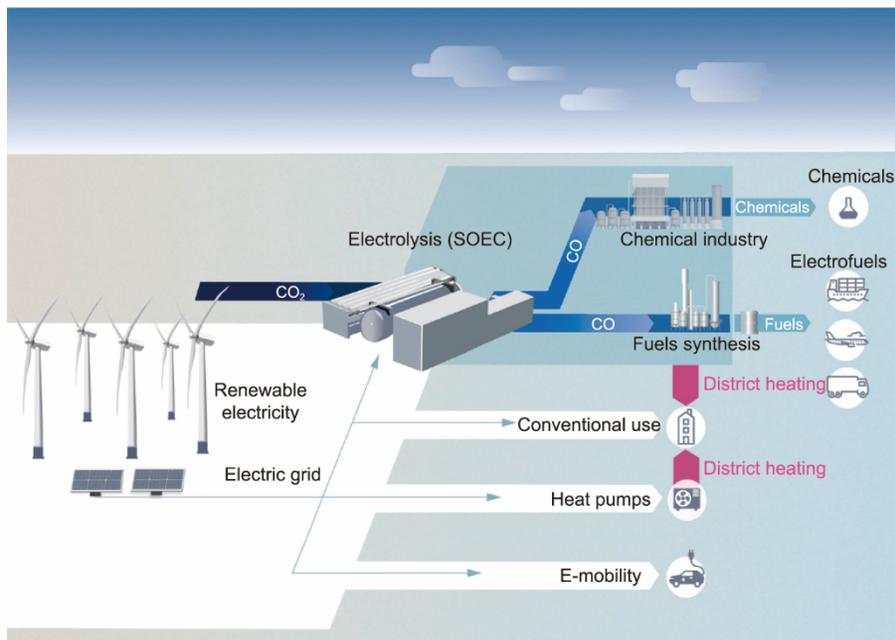


图 1. 基于高温电解的  $\text{CO}_2$  高效转化和利用过程示意图[4]。

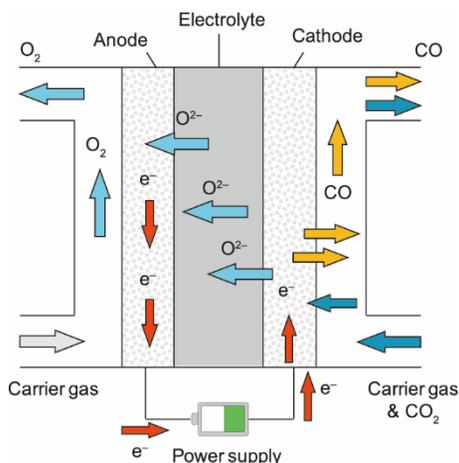


图2. 用于CO<sub>2</sub>转化的固体氧化物电解池的基本原理示意图。

而适用范围更广，对于实现碳中和目标也具有更大的意义。然而，它也具有更高的技术门槛，现阶段面临的挑战更多[2,12]。未来，随着电化学基础理论的发展和相关技术的进步，CO<sub>2</sub>电解有望发展成为一项极富前景的新兴工业化技术[1-2]。美国航空航天局（NASA）在其火星探索项目中，就曾提出采用SOEC电解火星大气中丰富的CO<sub>2</sub>以制造氧气推进剂，供太空探测车使用[15]。

尽管CO<sub>2</sub>电解技术或共电解技术具有广阔的应用前景，但由于CO<sub>2</sub>的分子结构远比H<sub>2</sub>O分子稳定，因而CO<sub>2</sub>电解反应无论是在热力学还是在动力学上都比H<sub>2</sub>O电解反应更加难以发生，这对SOEC组件材料的电催化活性和电解运行稳定性提出了更高的要求，目前的产业化进程也相对更为缓慢。为此，应当针对性地开发具有相对较高电催化活性和运行稳定性的新型SOEC组分材料，以实现稳定的CO<sub>2</sub>电解或共电解过程[16]。在本文接下来的章节中，我们分别介绍了适用于CO<sub>2</sub>电解或共电解的SOEC阴极、电解质、阳极等电解池组件材料的最新研究进展，并详细讨论了SOEC在发生CO<sub>2</sub>电解过程中的电化界面反应基元反应步骤和关键机理。此外，本文结合CO<sub>2</sub>电解过程的特点，探讨了SOEC高温电解技术与化工合成过程相耦合以实现碳中和目标的方法。本文的讨论结果可为高性能SOEC元件的合理设计和优化以及工业规模SOEC电堆与模块的设计和应用提供参考。

### 3. SOEC的关键材料

#### 3.1. 阴极材料

在CO<sub>2</sub>电解过程中，CO<sub>2</sub>分子在SOEC阴极侧放电，发生碳还原反应并生成氧离子（CO<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> → CO + O<sup>2-</sup>）。该反应需要破坏CO<sub>2</sub>分子中的两个π<sub>3</sub>键，需要较高的活化

能，因而往往是整个电解过程的决速步骤。为降低活化能，提升电极反应速率，通常希望阴极材料具有如下特性：①较高的电子导电性；②较高的离子导电性；③可与CO<sub>2</sub>分子发生一定程度的化学吸附，以弱化C=O键的键能，降低后续电化学还原反应的能垒；④为了防止在电解过程中，由CO<sub>2</sub>过度还原产生的焦炭在电极表面活性位点沉积，阴极材料还应具备一定的抗积碳性能。

#### 3.1.1. 金属复合阴极材料

以镍-氧化钇稳定氧化锆（Ni-YSZ）为代表的一系列金属-陶瓷氧化物复合材料，是目前研究最为广泛的一类SOEC阴极材料。在制备这类电极时，最为经典的方法是将氧化镍（NiO）、YSZ与造孔剂[如淀粉、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等]共烧，之后在H<sub>2</sub>气氛下还原，得到具有多孔形貌的Ni-YSZ复合电极[2]。在Ni-YSZ复合电极中，金属Ni提供电子导电性，并可为CO<sub>2</sub>的化学吸附和电化学还原提供反应位点；YSZ陶瓷可提供离子导电性，且它在高温烧结后具有较高的机械强度，可以起到支撑阴极的作用；造孔剂在高温烧结后会在电极体相留下大量孔隙，可为H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CO等气体小分子的扩散提供通道。

目前，Ni-YSZ材料由于具有较好的电化学性能和稳定性，发展已经较为成熟，在CO<sub>2</sub>电解和CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共电解领域也已经有了广泛的应用。早在2007年，丹麦Risø国家实验室就已报道其开发的Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ电解池堆在950 °C、70% CO<sub>2</sub> + 30% CO混合气氛中可实现稳定的CO<sub>2</sub>电解，运行电流密度为1.5 A·cm<sup>-2</sup>，电解电压为1.29 V，CO产量可达33 L·h<sup>-1</sup> [9]。在另一项丹麦Risø国家实验室与Topsoe公司共同开展的研究中，研究者将10片装12 cm × 12 cm的Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ电解池堆置于850 °C、45% H<sub>2</sub>O + 45% CO<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>混合气氛中，在0.50 A·cm<sup>-2</sup>和0.75 A·cm<sup>-2</sup>电流密度下分别稳定电解运行了800 h和400 h，均未发现电解池性能衰减迹象[17]。尽管如此，也有研究表明，Ni-YSZ阴极在更大电流密度或在更长时间持续运行过程中可能会出现衰减。德国Jülich研究所考察了Ni-YSZ|YSZ|LSCF电解池堆在H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合气氛下的长期共电解性能，发现其在0.300~0.875 A·cm<sup>-2</sup>电流密度区间内的性能衰减速率约为2%~4%/1000 h；当电解电流密度提升至0.875 A·cm<sup>-2</sup>以上时，性能衰减速率更会高达约6%/1000 h [18]。

许多研究者对Ni-YSZ阴极在CO<sub>2</sub>电解运行过程中的衰减机理进行了研究。Hauch等[19]利用阻抗谱法对Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ电解池堆进行分析表征，证明了电解池性能的衰减主要是由Ni-YSZ阴极的极化阻抗增加所引

起的；特别地，他们发现在高温（950 °C）、大电流密度（ $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）运行条件下，金属Ni颗粒会发生迁移和团聚，显著地改变阴极-电解质界面结构（如形成Ni致密层或YSZ致密层），从而极大地增加阴极阻抗。Skaftø等[5]通过原位X射线光电子能谱（XPS）表征了Ni-YSZ薄膜电极在CO/CO<sub>2</sub>气氛中的衰减情况，发现在750 °C、气氛中CO分压约为73%的条件下，当电极过电位提升至150 mV时，电极表面就会出现明显的C-C sp<sup>2</sup>及C-C sp<sup>3</sup>信号，此时通过扫描电镜可发现清晰的表面积碳现象[图3 (a)] [5]。Argyle和Bartholomew [20]指出，沉积的碳单质可能来源于CO在金属Ni表面发生的歧化反应。

为了提升Ni-YSZ阴极在高温、大电流密度下电解CO<sub>2</sub>的电催化活性和运行稳定性，许多研究者对其进行了优化改性，主要手段包括无机金属氧化物修饰等[5,21–24]。在Skaftø等[5]的原位XPS研究中发现，若采用Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9-δ</sub> (SDC)纳米颗粒代替阴极中的YSZ组分，就可显著地抑制Ni在CO/CO<sub>2</sub>气氛中的积碳副反应，将开始出现积碳的过电位提升到约300 mV左右，表明阴极表面

抗焦性显著增强[图3 (b)]。

许多研究者对SOEC系统中的CO<sub>2</sub>高温电化学还原反应过程和机理展开了深入的研究，研究结果揭示了SOEC在电解过程中产生积碳的原因，也为Ni-YSZ基阴极材料的设计优化提供了指导[5,20]。如图4 (a)所示，目前一般认为，在Ni-YSZ表面上CO<sub>2</sub>高温电化学还原反应包括以下基元步骤：①气态CO<sub>2</sub>分子在金属Ni表面的吸附和活化(surface + CO<sub>2</sub>(g) → CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)；②在电流作用下，一个C=O双键发生断裂(CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> + 2e<sup>-</sup> → CO<sup>\*</sup> + μ<sub>O</sub>)；③CO在电极表面脱附[CO<sup>\*</sup> ⇌ CO(g)] [5]。由此看来，为了实现高效的CO<sub>2</sub>还原，要求电极催化剂能够有效活化CO<sub>2</sub>分子中的第一个C=O双键，同时能避免完全脱氧和过度还原(CO<sup>\*</sup> + 2e<sup>-</sup> → C<sup>\*</sup> + μ<sub>O</sub>) [5]。然而，理论模拟结果表明，在实际操作条件下，镍表面上的焦炭生成反应是热力学自发的。因此，在SOEC实际运行条件下，常常会观察到阴极积碳、表面活性位被堵塞的现象[5,17–19]。这也是Ni-YSZ阴极在CO<sub>2</sub>电解过程中发生性能衰减的最重要的原因之一。

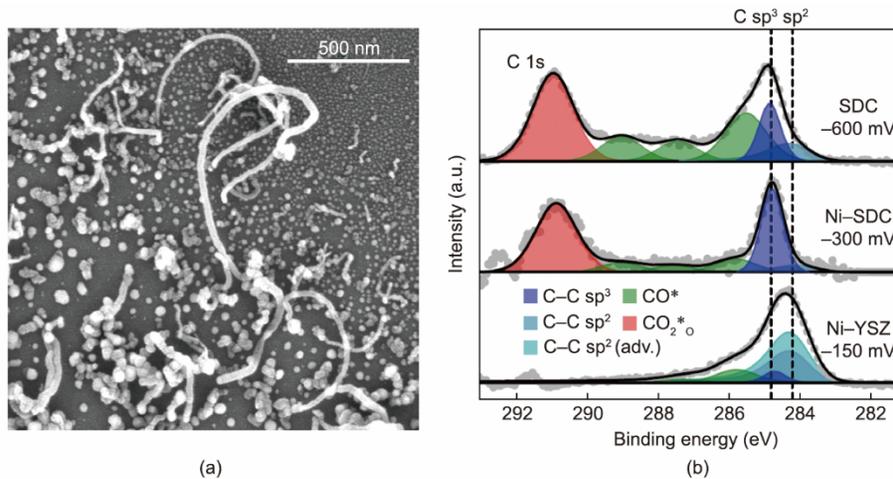


图3. (a) 碳沉积后Ni-YSZ表面的扫描电镜图像；(b) 当阴极开始在CO/CO<sub>2</sub>气氛中沉积碳时，三种电极（Ni-YSZ、Ni-SDC和SDC）在过电位处的XPS峰[5]。

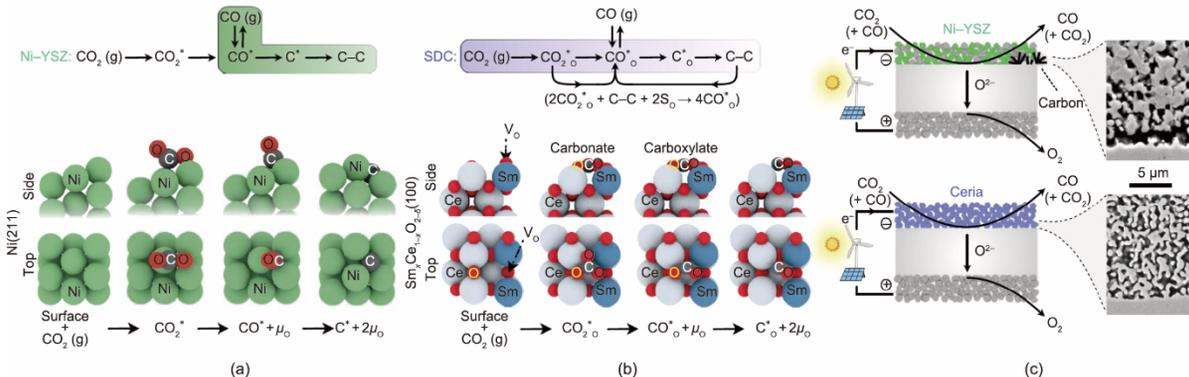
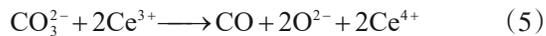


图4. (a)、(b) SOEC运行条件下Ni-YSZ和SDC表面CO<sub>2</sub>还原机理示意图；(c) 两种类型的阴极/电解质界面的横截面扫描电镜图像[5]。

CeO<sub>2</sub>及其衍生物是一种可作为SOEC阴极的备选材料,它可以显著增加阴极在含碳气氛中长期工作的稳定性[21–24]。这是由于铈基电极材料(如Gd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>,氧化钪掺杂氧化铈,简称GDC)与其表面的CO<sub>x</sub>等物种的相互作用较强,而与固体碳单质的作用较弱,由此可以减缓甚至抑制CO<sub>2</sub>在电解期间发生碳沉积,如图4(b)所示[5]。Papaefthimiou等[21]指出,CeO<sub>2</sub>基材料可通过Ce(III)/Ce(IV)的变价参与氧化还原反应,从而可能影响CO<sub>2</sub>还原反应的机制。Yu等[22]通过原位XPS研究证明,当用CeO<sub>2</sub>基材料修饰Ni-YSZ阴极时,电极表面在还原过程中可检测出明显的碳酸根信号,推测此时碳还原反应可能通过如下机理进行:



对比Ni-YSZ和SDC表面上的积碳过程和反应机理,可以充分看出,SDC基电极材料在高温电解条件下具有显著更高的抗积碳特性。这种极高的抗积碳特性也可以通过观测两种类型的阴极/电解质界面的横截面扫描电镜图像来进一步证实,如图4(c)所示。上述实验和讨论结果都表明,二氧化铈及其衍生物是具有潜力的电极催化材料,有望进一步被开发成为适用于CO<sub>2</sub>电化学还原的SOEC阴极。

Neagu等[23]和Yue等[24]研究发现,Ni-YSZ表面的积碳反应速率还强烈依赖于复合电极中金属Ni晶粒的尺寸大小。Christensen等[25]和Chen等[26]认为,在较小的Ni晶粒中,碳的饱和浓度相对更高,因此电极对于碳单质的容纳程度更高。按照此思路,通过开发电极制备新工艺,降低Ni-YSZ电极中金属Ni的平均粒径,可能是一条提升电极抗积碳性能的有效策略。Han等[27]通过[Ni(acac)<sub>2</sub>]前驱体还原制备了均匀分布在二氧化硅表面的Ni纳米颗粒,它们的平均粒径仅为(5.2±0.4) nm;这些Ni纳米颗粒在800 °C、CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>气氛中处理170 h后,表面未出现任何积碳现象。Liang等[28]开发了尿素燃烧原位合成工艺来制备NiO-YSZ电极材料前驱体(其中,NiO的粒径约为11 nm),经H<sub>2</sub>还原后,可以生成细小且在YSZ基体中均匀分散的Ni金属颗粒。然而,通过这些方法制备的金属纳米颗粒的热稳定性和化学稳定性仍需要进一步提高,且在这样的电极材料体系中,金属纳米粒子的团聚可能成为引起电极性能衰减的主要因素。

还有一类可被用作SOEC阴极的重要材料是含铜复合材料[29–32],典型代表就是Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ及其衍生物。这类材料已被广泛用于催化CO<sub>2</sub>高温电解反应,因为其表面不易发生积碳反应,并且,将这类材料组成的电极暴露于CO<sub>2</sub>或CO气氛时,通常还会表现出电池开路电压

(OCV)小幅降低的现象[32–33]。Cheng等[34]通过在YSZ衬底上烧结Cu/Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>(CGO)浆料的方法,在YSZ电解质上制备了多孔Cu-CGO电极黏附层,并以此作为阴极,制备了Cu-CGO|YSZ|YSZ-LSM|LSM电解池;该电解池在750 °C、1:1 CO<sub>2</sub>/CO气氛条件下还原CO<sub>2</sub>的2 h期间,没有出现性能下降情况。在另一项研究中,Su等[29]以YSZ为电解质载体,采用浸渍法在其表面制备了Cu-SDC电极,形成了Cu-SDC|YSZ|Cu-SDC对称电池。在CO/CO<sub>2</sub>(50:50)以及CO/CO<sub>2</sub>(67:33)气氛下,用该电池进行CO<sub>2</sub>电解还原的活化能仅约为1.57 eV;向电极中浸渍更多的Cu元素,可产生更多的Cu/CeO<sub>x</sub>界面,可进一步降低活化能[29]。Liu等[33]以Cu/Ce<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub>材料作为电极,开发了一个可逆固体氧化物电池,可实现CO/CO<sub>2</sub>之间的相互转化。在800 °C、电解模式下,电解电压为2.0 V,该电池的电流密度高达2.2 A cm<sup>-2</sup>;在SOEC和SOFC模式之间循环操作100 h后,该电极均未出现性能衰减迹象,表明其在CO/CO<sub>2</sub>条件下具有极高的稳定性[33]。上述结果都表明,含铜复合材料作为SOEC阴极材料在高温电解CO<sub>2</sub>时,具有独特的优势。

### 3.1.2. 钙钛矿基阴极材料

近年来,人们发现许多钙钛矿基氧化物具有混合电子-离子传导性能(MIEC)和较好的电催化活性,且在氧化-还原循环稳定性及抗积碳性能上优于传统的Ni-YSZ金属陶瓷复合电极材料,有望成为SOEC阴极材料的新选择[35–37]。几类典型的钙钛矿基氧化物包括钙钛矿型材料(通式为ABO<sub>3-δ</sub>,其中A为碱土或稀土金属离子,B为过渡金属离子)、Ruddlesden-Popper型材料(通式为A<sub>2</sub>BO<sub>4+δ</sub>)、双钙钛矿型材料(通式为AA'B<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>)等,它们的晶体结构分别如图5所示[2,38]。许多钙钛矿基材料,如La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCM)、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>(LSF)、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3-δ</sub>(LST)等,都可在较宽的氧分压范围下保持稳定,且其表面具有丰富的氧空位,可为CO<sub>2</sub>的化学吸附和电化学还原提供活性位点[39–42]。

LSCM在CO/CO<sub>2</sub>气氛中具有可观的离子电导率、电子电导率和优异的耐久性,是用于CO<sub>2</sub>电解或共电解的最常见的钙钛矿基SOEC阴极材料之一[39–40,43]。为了进一步增强LSCM阴极的离子导电性,还经常会向其中添加YSZ或GDC[40]。Yue和Irvine[44]利用真空浸渍法,制备了Pd-GDC共负载的LSCM阴极,在900 °C、CO/CO<sub>2</sub>(30:70)气氛下,该电极的极化电阻仅为0.24 Ω·cm<sup>2</sup>。Zhang等[45]通过在多孔YSZ支架上共烧结LSCM和GDC纳米颗粒,制备了LSCM-GDC/YSZ复合阴极;在800 °C

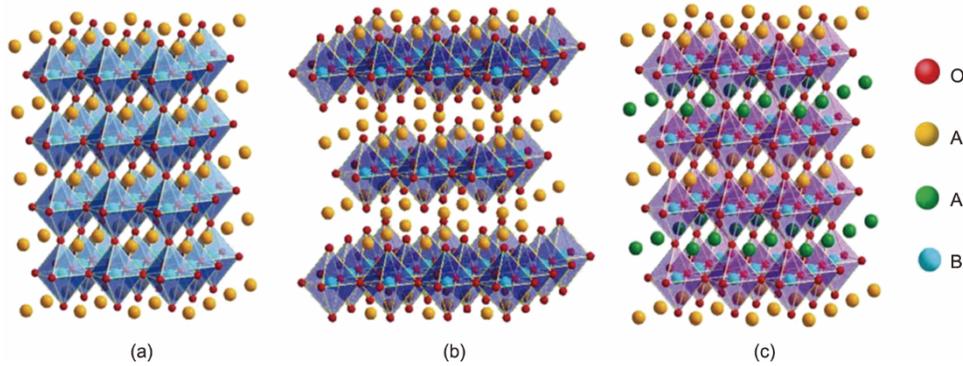


图5. 几种钙钛矿基氧化物的晶体结构示意图。(a) 钙钛矿材料；(b) Ruddlesden-Popper 材料；(c) 双钙钛矿材料[2]。

和  $0.29 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下，在阴极的 50 h 测试期间没有观察到颗粒聚集现象和性能衰减。最近 Ma 等[46]使用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 合成了 LSCM 阴极，基于该阴极的 LSCM|YSZ|LSCF 全电池在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.5 \text{ V}$  电解电压、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  (60:40) 气氛中可达到  $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的稳定运行电流密度，体现出其对  $\text{CO}_2$  电解和共电解具有较好的稳定性。

LSF 是适用于  $\text{CO}_2$  高温电解的另一种重要的阴极材料[39–40,47]。Yang 等[48]开发了一个 LSF|LSGM|LSCF 单电池在纯  $\text{CO}_2$  气氛中进行电解测试，在  $1.5 \text{ V}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时，电流密度达到了  $0.76 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Zhou 等[49]采用球磨和烧结等方法制备了 Pd 单原子嵌入的 Pd-LSF-SDC 阴极；基于该阴极的 Pd-LSF-SDC|YSZ|LSM-YSZ 单电池在  $1.6 \text{ V}$  和  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下电解纯  $\text{CO}_2$  时，最高平均电流密度可达到  $0.58 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。上述结果表明，LSF 及其衍生物是一种很有前景的高温  $\text{CO}_2$  电解阴极材料。

此外，还有许多其他钙钛矿基材料在用于  $\text{CO}_2$  高温电解时，也具有良好的性能，如 LST、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{VO}_3$  (LSV)、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  (SFM) 等，已有许多综述文章全面介绍和总结了这些材料[39–40]。

### 3.1.3. 表面纳米颗粒溶出的阴极材料

近年来，有研究表明，在适当的还原性气氛条件下，钙钛矿基材料中的 B 位过渡金属离子可被充分还原，并以金属纳米颗粒或简单氧化物的形式在钙钛矿晶格表面析出，称为 B 位金属原位脱溶[图 6 (a)] [41,50]。这些原位脱溶产生的金属纳米颗粒不仅具有优异的电子导电性和电催化活性，而且在高温、强还原性气氛条件下还具有特殊的稳定性，可以极大地提升钙钛矿阴极材料的电催化活性[23,51]。例如，Lv 等[52]制备了双钙钛矿基  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.35}\text{Mo}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$  电极，并在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  气氛下还原 2 h 使其表面还原脱溶产生了 Co-Fe 合金颗粒，使电极的极化阻抗下降为脱溶前的一半左右[图 6 (b)、(c)]。

Xie 等[53]利用  $\text{NbTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  材料作为 SOEC 的阴极，并在  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  气氛下将其还原脱溶制备了  $\text{Nb}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_4 + \text{Ni}$  电极复合材料，发现其电子导电率从  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  显著提升至  $92 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；将其构建成  $\text{Nb}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_4 + \text{Ni}| \text{YSZ} | \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta} - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  电解池，可在纯  $\text{CO}_2$  气氛中稳定电解运行，法拉第效率达到约 65%，且在 5 个氧化-还原循环期间，未出现纳米颗粒团聚及电极性能衰减现象。Li 等[54]利用  $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  对  $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}(\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  阴极进行还原，在电极表面原位脱溶制备了 Ni 纳米晶粒，极大地提升了电极的  $\text{CO}_2$  电解催化活性，使电解池的法拉第效率提升了约 20% [图 7 (a)]。Gan 等[55]制备了  $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.9}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSTNO) 阴极并在  $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  中使之还原脱溶产生 Ni 金属纳米颗粒，使电解池的法拉第效率提升至约 90%，电解制备 CO 的产量显著提升[图 7 (b)]。Gan 等[56]用 Pechini 法合成了  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  阴极，并在  $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$  中还原 2 h 生成溶出的纳米金属钴 (Co)；以该材料作为阴极的电解池在  $1.3 \text{ V}$  和  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  下达到了  $0.88 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的大电流密度和 90% 的法拉第效率。Yang 等[57]制备了包含溶出 Cu 纳米粒子的  $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  材料作为 SOEC 阴极；在  $1.8 \text{ V}$  和  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下，该电解池在纯  $\text{CO}_2$  气氛中电解运行时可达到  $2.82 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的大电流密度，证明其具有极高的催化电解  $\text{CO}_2$  活性。

许多研究表明，钙钛矿阴极表面由脱溶产生的纳米金属粒子不仅具有很高的电子导电性与电催化活性，而且在  $\text{CO}_2$  电解运行条件下也具有优异的抗积碳性能[38,41]。Liu 等[42]通过拉曼光谱对 Co-Fe 溶出的  $(\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_3(\text{Fe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15})_2\text{O}_7$  电极进行研究，结果表明，该阴极在  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70\% \text{ CO}_2 - 30\% \text{ CO}$  气氛下电解运行 10 h 后，电极表面未检测到石墨生成，而在同样条件下电解运行的 Ni-YSZ 阴极表面则出现了明显的石墨信号[图 8 (a)]，这表明脱溶的 Co-Fe 纳米金属颗粒相较于传统的 SOEC 阴极具有出色的抗积碳特性。除此之外，Ni、Mn、Cr、Cu 等脱

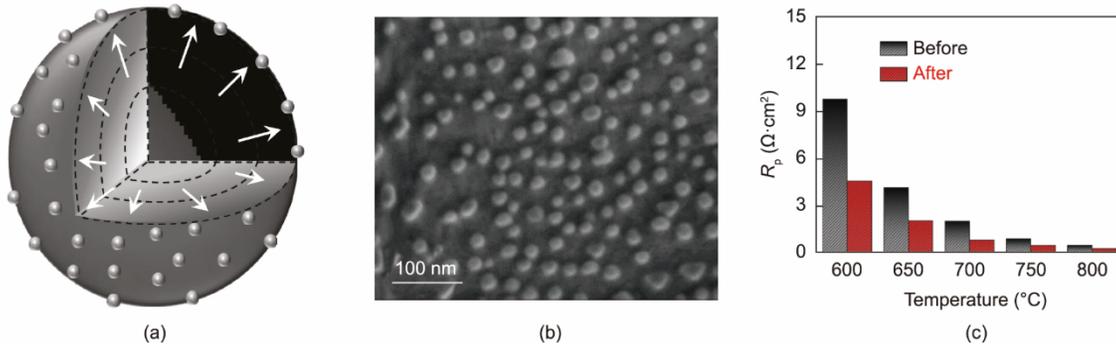


图6. (a) 钙钛矿阴极材料中B位阳离子脱溶示意图[50]; (b)  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5+x}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$  电极材料经2 h还原和脱溶后的扫描电镜图像; (c) SFMC-GDC 电池经2 h还原前后的极化电阻[52]。

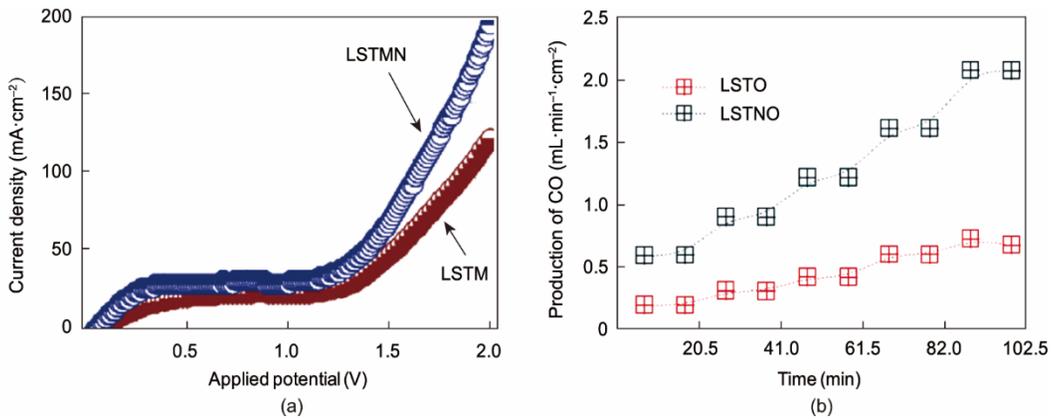


图7. (a)  $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}(\text{Ti}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  阴极在Ni溶出前后的电化学性能对比[54]; (b) 采用LSTO和含Ni脱溶LSTNO阴极的电解池高温电解制备CO的产量对比[55]。

溶金属纳米粒子的抗积碳稳定性也在其他SOEC阴极体系中得到证实[58–61]。一些典型的脱溶阴极体系及其在长时间电解 $\text{CO}_2$ 运行过程中的主要性能指标汇总如表1 [42, 52, 55, 58–65]所示。Neagu等[23]认为, 这些原位脱溶的金属纳米颗粒通常具有“锚定”在其原始位置的作用, 其结构稳定性与化学稳定性远高于由浸渗等方法制备的复合材料体系。Zhao等[66]指出, 锚定于阴极表面的金属纳米颗粒不仅可以促进 $\text{CO}_2$ 的电化学还原过程, 而且可以通过快

速电子交换和加速材料表面碳单质向含碳气相产物的转变来抑制电极表面积碳过程[图8 (b)]。这一发现解释了这些阴极在 $\text{CO}_2$ 电解过程中具有特殊稳定性的原因。

尽管关于金属纳米粒子脱溶增强钙钛矿电极电化学性能的研究已在SOEC阴极体系中得到了越来越广泛的应用, 但金属纳米颗粒的脱溶机理以及驱动力尚不明晰。目前一般认为, 钙钛矿中B位金属脱溶可能受钙钛矿晶格体相、表面缺陷分布情况及外部氧化还原性条件调控[38, 41,

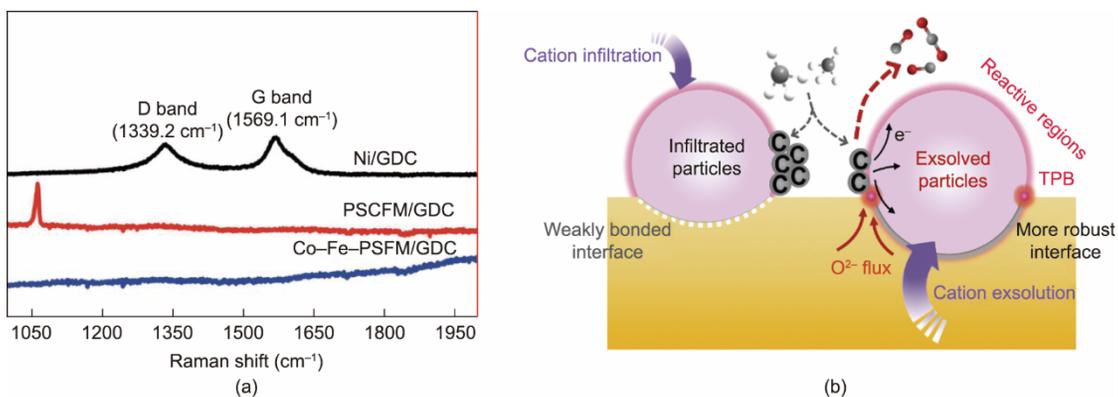


图8. (a) 电解运行测试后的Ni/GDC、 $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (PSCFM)/GDC和 $\text{Co-Fe-(Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_5(\text{Fe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15})_2\text{O}_7$  (PSFM)/GDC阴极拉曼光谱[42]; (b) 浸渗和脱溶制备的阴极对比[66]。

表1 典型的金属纳米粒子脱溶阴极在CO<sub>2</sub>电解中的性能

| Exsolved component | Composition of perovskite matrix  | Performance during CO <sub>2</sub> electrolysis   | Ref. |
|--------------------|---|---|------|
| Fe                 | Sr <sub>2</sub> Fe <sub>1.5+x</sub> Mo <sub>0.5</sub> O <sub>6-δ</sub> (x = 0-0.1)  | No carbon deposition after 100 h electrolysis at 850 °C under a CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> atmosphere, 1.4 V electrolysis potential, and ~0.5 A · cm <sup>-2</sup> current density  | [63] |
| Co                 | Pr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Mn <sub>1-y</sub> Co <sub>y</sub> O <sub>x</sub>  | Stably electrolyzing under a CO/CO <sub>2</sub> atmosphere; current density reaches 0.85, 1.6, and 2.5 A · cm <sup>-2</sup> at 800, 850, and 900 °C, respectively   | [64] |
| Ni                 | La <sub>0.43</sub> Ca <sub>0.37</sub> Ni <sub>0.06</sub> Ti <sub>0.94</sub> O <sub>3</sub>                                      | No carbon deposition during 48 h electrolysis at 850 °C under a H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> atmosphere at a current density of ~0.6 A · cm <sup>-2</sup> ; electrolysis potential only increased from 1.37 to 1.39 V during this process | [60] |
|                    | (La <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> ) <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub>                    | Stable CO <sub>2</sub> electrolysis at 800 °C under a current density of ~0.3 A · cm <sup>-2</sup> and a 2 V potential in an H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> atmosphere with 90% Faraday efficiency  | [55] |
|                    | (La <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.8</sub> ) <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3+δ</sub> | Current density reaches 0.91 A · cm <sup>-2</sup> when electrolyzing pure CO <sub>2</sub> at 850 °C and 2 V; no performance degradation during 10 redox cycles  | [58] |
| Mn                 | Nb <sub>1.33</sub> (Ti <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> ) <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>  | Current density reaches ~1.6 A · cm <sup>-2</sup> when electrolyzing at 800 °C, 1.6 V under a CO <sub>2</sub> /CO/Ar atmosphere; stably operating for more than 100 h at 1.4 V with no degradation  | [59] |
| Cr                 | Nb <sub>1.33</sub> (Ti <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> ) <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>  | Current density reaches ~1.6 A · cm <sup>-2</sup> when electrolyzing at 800 °C, 1.6 V under a CO <sub>2</sub> /CO/Ar atmosphere; stably operating for more than 100 h at 1.4 V with no degradation  | [59] |
| Ni-Cu alloy        | NbTi <sub>0.5</sub> (Ni <sub>x</sub> Cu <sub>1-x</sub> ) <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>  | CO output reaches 0.1629 mL · min <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup> when running at 800 °C, 1.4 V potential in a pure CO <sub>2</sub> atmosphere   | [61] |
| Co-Fe alloy        | (Pr <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.6</sub> ) <sub>3</sub> (Fe <sub>0.85</sub> Mo <sub>0.15</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>        | No carbon deposits detected on the electrode surface after 10 h continuous electrolysis operation at 850 °C under a CO <sub>2</sub> -CO (70:30) atmosphere  | [42] |
|                    | Sr <sub>2</sub> Fe <sub>1.35</sub> Mo <sub>0.45</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>6-δ</sub>  | Stable CO <sub>2</sub> electrolysis at 800 °C with a current density of 1.2 A · cm <sup>-2</sup> at 1.6 V, no performance degradation occurred in 12 oxidation-reduction cycles   | [52] |
| Fe-Ni alloy        | La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>  | Current density reaches 1.78 A · cm <sup>-2</sup> when electrolyzing CO <sub>2</sub> /CO at 850 °C and 1.6 V; stably operating for more than 100 h at a current density of ~1.37 A · cm <sup>-2</sup>   | [65] |
| Fe-MnO             | (Pr,Ba)Mn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub>   | Stable electrolysis of pure CO <sub>2</sub> at 850 °C with a current density of 638 mA · cm <sup>-2</sup> at 1.6 V  | [62] |

67]。当钙钛矿晶格被还原时，其表面区域往往比体相更易形成氧空位，这些缺陷位点可通过电荷效应对晶体内部的B位过渡金属阳离子产生吸引作用；与此同时，表面缺陷的存在也降低了金属粒子成核的势垒，加速了B位过渡金属的还原和析出成核过程[23,41]。这些作用可持续驱动晶格内部的B位阳离子向表面迁移，并使表面脱溶纳米颗粒不断生长，直到达到平衡为止[23,67]。在未来，随着电极原位表征技术以及计算模拟手段的进一步发展，人们有望对钙钛矿中过渡金属离子的偏析机制和动力学过程形成更为明确的认识，从而做到对钙钛矿阴极脱溶组分和比例进行精准控制，用以指导设计开发具有高活性、高稳定性的SOEC阴极材料。

### 3.2. 阳极材料

无论是对于水蒸气电解过程还是CO<sub>2</sub>电解过程，氧电极发生的氧析出反应(2O<sup>2-</sup> → O<sub>2</sub> + 4e<sup>-</sup>)都是重要步骤之一[68]。氧析出是一个四电子过程，反应能垒相对较高，动力学缓慢，因此常常成为电解过电位的主要来源[69]。为了提升电解反应效率，降低极化阻抗和过电位，通常希望阳极材料具有以下性能：①较高的电子导电性；②较高的离子导电性；③较多的氧空位数量；④相对较低

的氧空位形成能。由于氧析出反应是一个气体分子数增加的反应，通常还希望氧电极具有多孔的形貌，以便于电解过程中产生的O<sub>2</sub>顺利穿过电极孔道向外扩散。

目前，最广为使用的SOEC阳极材料包括以La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM)、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSFC)、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LSC)、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (LSF)等为代表的钙钛矿型氧化物，但在实际应用中，这些材料也都存在着各自的问题[2,70-71]。例如，早期人们常用的LSM材料虽然具有晶格结构稳定、电子导电性高等优点，但它的氧空位形成能较高，氧离子传导缓慢，因此电催化活性不足[38,72]。而LSC材料虽然具有较高的混合电子-离子导电性及电催化活性，但它在高温下的结构稳定性不足，表面容易发生Sr元素偏析等副反应，在长期运行过程中性能衰减问题严重[38,72-75]。因此，如何实现材料活性与稳定性之间的平衡，是该领域亟需解决的关键和难点问题。

有研究表明，用化学性质相对稳定且具备一定配位性能的贵金属及其化合物对现有钙钛矿阳极材料进行修饰，可以同步提升阳极的电催化活性与运行稳定性。例如，Li等制备了La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.25</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LBSFC)多孔阳极，并通过浸渗法在其表面负载RuO<sub>2</sub>进行修饰得到LBSCF-Ru复合电极，发现在RuO<sub>2</sub>-钙钛矿异质结之间可发生快速

电荷转移,使极化阻抗明显降低;基于该电极构建的Ni-YSZ|YSZ|LBSCF-Ru电解池,在850 °C、1.6 V电位下电解纯CO<sub>2</sub>时,电流密度高达2.26 A·cm<sup>-2</sup>,且在90 h内未出现任何衰减,体现出了优异的运行稳定性[76]。Song等用Au对SOEC阳极材料进行修饰,构建了Ni-YSZ|YSZ|Au-YSZ电解池,发现可对纯CO<sub>2</sub>进行稳定电解,在800 °C、100 h运行过程中未出现任何衰减迹象[77]。这些改性手段对于SOEC阳极性能的提升提供了有益的思路。但在实际应用中,如何减少这类电极中的贵金属用量,以降低阳极制造成本,是未来需进一步考虑的问题。

除了从微观层面上提升电极材料的电催化活性以及化学稳定性外,如何提升电极在宏观层面上的结构稳定性,同样也是人们研究和关注的重点。SOEC阳极发生的氧析出反应是一个气体分子数增加的过程,而目前人们常用的海绵状阳极中包含大量曲折孔或闭孔,气体扩散性能不佳,不利于氧气排出过程。尤其是当电解电流密度较大、产氧量较高时,在阳极内部容易形成局部高压位点,进而可能造成阳极/电解质界面脱层,导致电解池的极化阻抗急剧上升,危害电解池的长期运行稳定性[70,78]。因此,在改进SOEC氧电极材料活性的同时,降低阳极的气体传输与扩散阻力,提高电极结构稳定性和对大电流的抗衰减能力也是非常必要的。

为降低SOEC阳极气体传输与扩散阻力,许多研究者对阳极骨架结构进行了优化设计,并取得了显著的成效。例如,Chen等[79]通过冷冻流延法制备了具有微通道结构的Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>(GDC)阳极骨架,并进一步通过浸渗-烧结法得到了Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>-Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub>(SSC-GDC)多孔阳极;由该电极组成的SSC-GDC|GDC|Ni-GDC单电池在600 °C下的极化阻抗仅有0.05 Ω·cm<sup>2</sup>,展现出优异的电解应用潜力。Wu等[80]进一步对氧电极骨架的冷冻制备工艺进行了优化探索,制备了形貌更为规整、孔隙密度更高的“蜂窝结构”LSC-YSZ微通道阳极,在800 °C下的极化阻抗仅为0.0094 Ω·cm<sup>2</sup>;该阳极可在2 A·cm<sup>-2</sup>的大电流密度下稳定运行,6 h内未出现任何性能衰减。在此基础

上,Li等[81]制备了具有微通道阳极的LSF-GDC|GDC-YSZ|Ni-GDC电解池,并将其应用于纯CO<sub>2</sub>电解,发现其在800 °C、2.5 A·cm<sup>-2</sup>的大电流密度下可以稳定运行,在124 h内都未出现性能衰减现象(图9)。这些研究成果为SOEC在CO<sub>2</sub>电解领域的大规模商业化应用奠定了基础。

### 3.3. 电解质材料

SOEC的电解质位于阴极和阳极之间,尽管不直接参与化学反应,但仍对电解池的整体性能起着至关重要的作用[82-83]。电解质的作用主要是传导氧离子,同时阻隔电子传导和气体渗漏。为此,SOEC电解质材料一般应具有以下特性:①在运行条件下具有较高的离子电导率,但对于电子几乎不导通,以防止出现电解池内部短路现象;②与氢电极和氧电极材料的热膨胀系数基本匹配;③与氢电极和氧电极之间均不发生副反应;④在强氧化性/强还原性条件下都能保持结构稳定性和化学稳定性;⑤具有致密的形貌,以防止阴阳极两侧的气体相互扩散和渗漏[2]。

通常用于氧离子传导SOEC(称为O-SOEC)的电解质材料主要包括掺杂的锆氧化物(如YSZ)以及铈基氧化物(如氧化钆掺杂氧化铈,GDC)和一些钙钛矿结构的氧化物(如La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>,LSGM)[2]等,它们的电导率、温度与厚度之间的关系如图10[83]所示。由图10可见,提升运行温度、降低电解质厚度,都是增强其电导率的有效方法。

YSZ是用于高温SOEC的最为成熟的电解质材料之一,它具有优异的离子导电性、良好的稳定性和可接受的价格[84-85]。然而,仍存在一些问题阻碍了YSZ材料进一步的工业化应用[2,62]。例如,许多研究人员指出,在致密的YSZ电解质层中,通常存在着许多晶界,晶界上的离子电导率比YSZ晶粒内部低1~2个数量级[84,86]。此外,当在高温下运行时,YSZ存在化学稳定性问题,可能与许多SOEC阳极成分(如LSM或LSC)发生反应,形成La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>或SrZrO<sub>3</sub>等绝缘的第二相,从而导致电解质导电性的衰减[2,82,87]。为了解决这些问题,通常会向YSZ

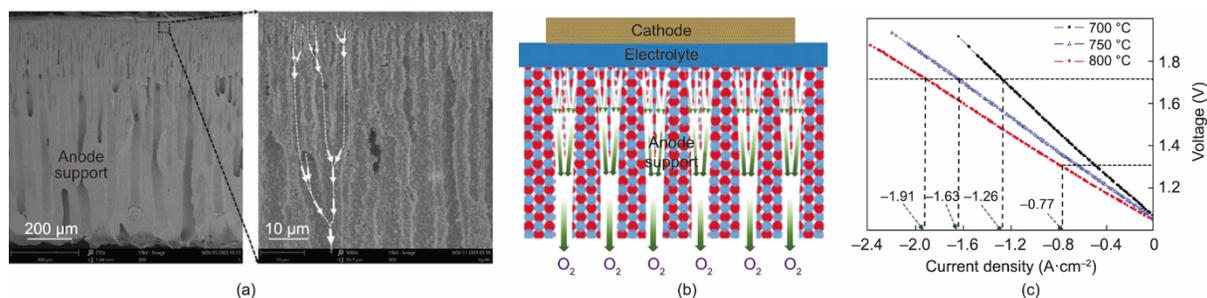


图9. (a) 微通道电极SEM图像; (b) 阳极体相氧气释放途径; (c) 电解池电解析极化曲线[81]。

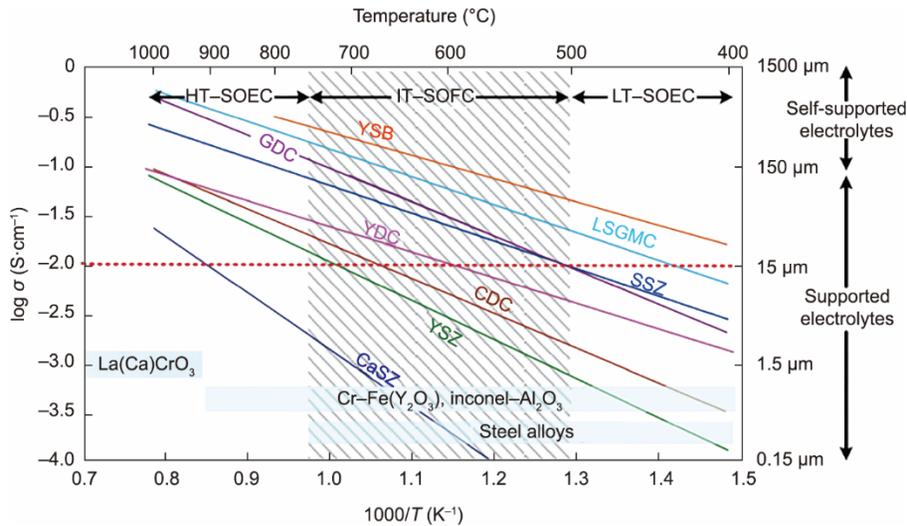


图 10. 典型的 O-SOEC 电解质材料及其导电性。HT: 高温; IT: 中温; LT: 低温; YSB:  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$ ; LSGMC:  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ; SSZ:  $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$ ; YDC:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$ ; CDC:  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$ ; CaSZ:  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  [83]。

材料中掺杂铈基氧化物来提高其性能。Shen 等[88]向 YSZ 电解质中掺杂了  $\text{TiO}_2$  和 SDC, 发现在 1000 °C 下, YSZ 的离子电导率从  $0.09 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  显著增加到  $0.123 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 这可能是因为这些掺杂组分的存在降低了 YSZ 的烧结温度, 增加了晶粒尺寸。在另一项研究中, Kim 等[89]制备了厚度为  $7 \mu\text{m}$  的  $\text{Ce}_{0.43}\text{Zr}_{0.43}\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.04}\text{O}_{2.8}$  (CZGY) 过渡层, 并进一步制备了 LSCF|GDC|CZGY|YSZ|Ni-YSZ 电解池。在 100 h 的高温水蒸气电解实验中, 没有观察到明显的性能衰减。作者将优异的稳定性的归因于改性后的电解池界面强度增加和 LSCF 阳极中 Sr 元素偏析趋势减弱。

除了开发利用传统的 YSZ 之外, 进一步探索新型高性能电解质材料, 对于提高 SOEC 的整体性能也具有重要意义。最近, 人们已经发现了一系列具有可观的离子导电性和在高温下优异的稳定性的钙钛矿基氧化物, 它们有望被开发成为 SOEC 电解质材料。例如,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{3.8}$  (LSGM) 就是一种常用的钙钛矿基电解质材料, 其离子电导率明显高于 YSZ [82,90]。Elangovan 等[91]报道, 一个由 LSC 阳极、Ni-MgO-ceria 阴极和 300 mm 厚的 LSGM 电解质组成的电解池, 在 800 °C 下的面积比电阻仅为  $0.6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ; 并且, 一个以 LSGM 电解质支撑的 10 片堆, 在 800 °C 时的面积比电阻仅为  $1 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。尽管 LSGM 电解质具备很多优点, 但它的问题在于容易与金属 Ni 反应, 生成无活性的  $\text{LaNiO}_3$  相, 因此一般还需要对阳极进行改性, 以避免发生副反应[82]。Fop 等[92]开发了一种新的六方钙钛矿衍生物  $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ , 它具有优异的稳定性和在 600 °C 下具有  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的较高氧离子电导率。希望随着新型电解质的开发和利用, SOEC 的电化学性能能够进一步显著提高, 这可能是 SOEC 组件未来

发展的一个新方向。

优化 SOEC 电解质的另一个研究方向就是减少其厚度, 开发超薄而稳定的电解质层, 以显著降低电解池的欧姆损耗, 大大提高电解性能[11]。未来, 分子束外延 (MBE)、原子层沉积 (ALD)、脉冲激光沉积 (PLD) [85,93] 等新制备技术的开发和应用, 都可能为该领域带来革命性的转变, 极大地加速  $\text{CO}_2$  高温电解技术实现大规模产业化的步伐。

## 4. SOEC 耦合化学减碳技术

由前文讨论可知, SOEC 器件所涉及的原材料大都具有价格便宜、在高温和含碳气氛下可保持结构和性能稳定等特点。这些特点不仅有利于 SOEC 技术在未来的大规模推广, 而且也使得该器件可以适用于相对复杂的化工合成体系。通过将 SOEC 高温电解过程与化工合成过程进行耦合集成, 得到各种燃料或化工原料, 有望更大程度地发挥 SOEC 的价值。

### 4.1. SOEC 模块化设计与放大

为了满足不同规模的工业应用需求, 需要对 SOEC 系统进行模块化设计。通过模块化设计, 具有均匀尺寸的单个电池可以排列在一起形成 SOEC 电堆, 数个电堆可以进一步组装成为 SOEC 模块 (图 11) [94]。一般来说, 模块数量的增加, 可以使电解池的总表面积增加, 从而提高生产能力。因此, 模块化设计可以扩大 SOEC 的尺寸, 促进其工业应用, 还可同时增加 SOEC 系统的灵活性和可靠性。

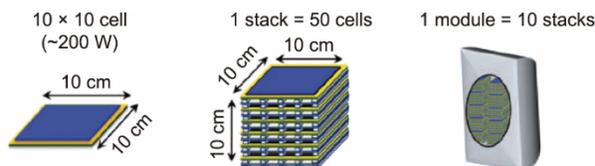


图11. 将大小一致的单个电解池单元排列形成电堆和模块示意图[94]。

应该注意的是，在复杂环境中运行的SOEC系统除了电堆本身之外，还应该包括许多必要的组件。例如，热管理系统，用于回收出口产品中包含的热量，从而提高整体电解效率；净化系统，用于调节入口气体的成分，并去除可能使烟囱衰减的杂质；自动控制系统，用于远程控制SOEC模块等[2,4]。近年来，这些系统配件相关的技术也经历了巨大的发展，然而，它们仍然存在着不稳定性和不可靠性，甚至这些系统组件的不可靠性才是SOEC系统出现故障的主要原因[4]。因此，在未来，为了提高SOEC电堆和模块的运行稳定性和可靠性，开发和优化这些系统附件仍然是必要的。

#### 4.2. SOEC在化工行业的应用场景

在SOEC与化工耦合应用场景中，最广为人知的技术路径之一就是通过SOEC电解化工过程中产生的高温 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 废气，得到 $\text{CO}/\text{H}_2$ 合成气，再耦合费托合成反应，直接将合成气转化成为液态烃、醇、醛、酸等化工原料[1-2,14]。该路径不仅可以有效利用化工过程产生的废气和余热，而且可将气氛中的 $\text{CO}_2$ 转化为液态含碳产物进行固碳，对于我国实现碳达峰、碳中和目标具有重要意义。在实验验证方面，Chen等[14]设计了一种管式SOEC-费托合成装置，将管式SOEC高温电解单元（LSM-YSZ|YSZ|Ni-YSZ管式电解池，操作温度约为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ）与费托合成单元

（操作温度约为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ ）相耦合，如图12所示。在进气量约为 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{ CO}_2/\text{H}_2$ （ $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:6$ ，相对湿度为20%）的条件下，出口处甲烷的产率为 $0.84\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $\text{CO}_2$ 转化率高达64%。Luo等[95]制备了一种LSGM电解质支撑的管状SOEC，可实现一步法生产 $\text{CH}_4$ ，且从 $\text{CO}_2$ 到 $\text{CH}_4$ 的转化率高达98.7%。最近，Lee等[96]开发了一个六电池平管结构Ni-YSZ|YSZ-GDC|LSCF-GDC电堆，总活性面积为 $240\text{ cm}^2$ ，在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、进气 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2=2:1$ 的条件下实现了连续500 h的稳定共电解运行。这些结果初步证明了该技术路径在实验室规模上的可行性。

近年来，随着相关技术的不断发展优化，基于SOEC的 $\text{CO}_2$ 高温电解技术已经逐步走向工业化，并且其规模化进展迅速。2017年，来自Haldor Topsøe A/S公司（丹麦）的Küngas等[97]报道了世界上第一个商用 $\text{CO}_2$ 电解系统（eCOs），该系统可以电解产生99.995%纯度的CO，产量达到 $10\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 以上。两年后，他们进一步对系统组件进行了改进，并提供了优化后的电堆测试数据：在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-70\text{ A}$ 的条件下，单个SOEC电堆的CO生产能力可达到 $2.2\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，且在超过5000 h运行期间，没有检测到性能衰减迹象[98]。基于这些进展，Haldor Topsøe A/S公司准备在未来两年内开发一系列商业化电解装置，这些装置的CO生产能力可达到 $96\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，纯度超过99.95% [97-98]。2019年，Sunfire GmbH公司（德国）的Posdziech等[99]开发了一种共电解示范系统，由三个电堆集成，可用于生产合成气（图13）。该系统可以采用不同比例的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 混合气作为原料，在输入功率为10 kW的条件下，合成气的最大产率为 $4\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。2020年，奥胡斯大学（丹麦）的研究人员报道，已将SOEC系统与下游合成工艺成

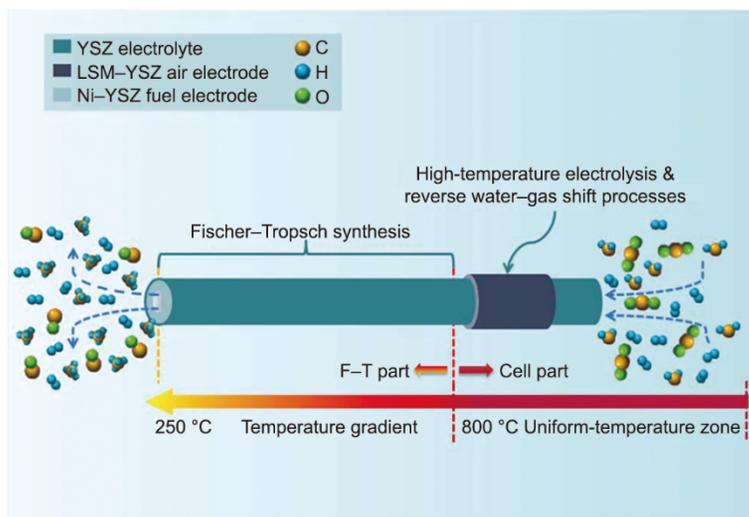


图12. SOEC耦合费托反应器实现 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共电解直接合成甲烷示意图[14]。

功结合，并成功在  $10 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  的试验装置中将生物沼气升级为管道质量甲烷[100]。这套系统目前已持续运行超过 2000 h，其中 SOEC 电堆的耗电量为  $3.07 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3} \text{ H}_2$ ，电能利用效率可达到 80% 左右[101]。近日，日本新能源产业技术综合开发机构（NEDO）宣布，将在 2020—2024 年累计投资约 45 亿日元，用以开发  $\text{CO}_2$  电解与费托合成（F-T）耦合制备液体合成燃料（汽油、柴油、航空燃料等）一体化生产技术[4]。



图 13. Sunfire GmbH 公司开发的共电解示范系统[99]。

除了与费托合成路线耦合制备碳氢燃料之外，近期，人们还开发出利用 SOEC 电催化反应定向精准合成各种化工原料的工艺，如以  $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  为原料定向合成  $\text{NO}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等小分子，如图 14 [1] 所示。这些小分子原料又可进一步经由催化氧化、聚合或其他化工步骤，得到化肥、合成树脂、合成橡胶等一系列具有高附加值的化工产品。

一般认为，通过 SOEC 制备小分子化工产品，在整体效率方面具有独到的优势，这是由于 SOEC 可以在高电流密度下运行（尤其是对于  $\text{CO}_2$  电解），因而可以实现较高的  $\text{H}_2$  和（或） $\text{CO}$  产量[4]。此外，从能源利用的角度来

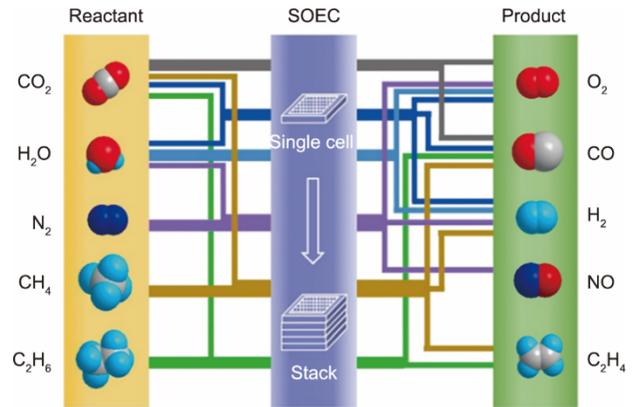


图 14. 基于 SOEC 的反应器实现各种化工合成过程的示意图[1]。

看，SOEC 与一些化工生产过程（如甲烷、甲醇和氨的合成）相集成，可以产生许多的优势（图 15）[4]。上述这些化工过程均为放热反应，因此在高温条件下运行的 SOEC 可以有效利用这些过程释放的热量（产生高温水蒸气）进行电解，从而实现能量的最大化利用，形成实质性的协同效应。特别地，对于与合成氨耦合过程而言，在外电场作用下，SOEC 单元还可以实现空气中  $\text{N}_2/\text{O}_2$  的分离，实际上还起到了氧分离膜的作用，从而消除了昂贵的空气分离单元的建设成本[图 15（c）]。上述这些合成方法颠覆了传统的化工产品主要来源于石油的制备路线。未来，随着可再生能源发电技术的进一步发展以及可再生电力的降价，这种不依赖石油的 SOEC 耦合化工制备合成工艺有望成为化工产业的新选择。

#### 4.3. 挑战与未来发展方向

尽管高温电解技术已经取得了重大进展，但要实现高温  $\text{CO}_2$  电解的大规模应用，还有一些技术领域亟待突破，包括：①开发高活性和稳定性的电解池组件材料；②开发

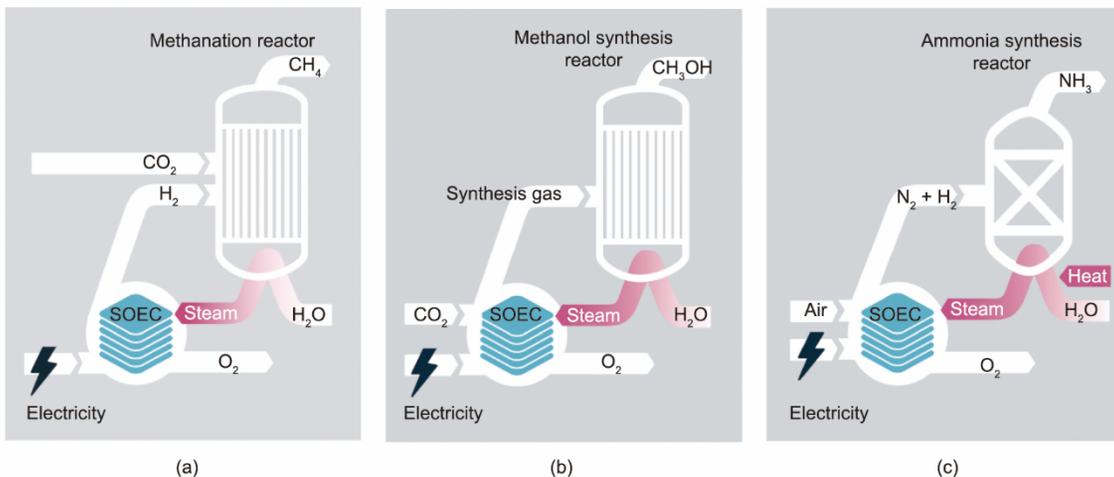


图 15. SOEC 耦合化工合成过程的示例。(a) 合成甲烷；(b) 合成甲醇；(c) 合成氨[4]。

大规模的CO<sub>2</sub>收集纯化技术；③开发用于高温SOEC电堆的高效热管理系统；④开发出口气体分离纯化技术[2, 102]。目前，人们已开展了相关研究，以提升基于SOEC的CO<sub>2</sub>转换系统的性能[103–107]。例如，为了处理天然气或煤气化产生的CO<sub>2</sub>进料气可能含有的H<sub>2</sub>S等杂质，人们开发了一系列抗硫材料作为SOEC阴极，并开发了各种入口气体预处理系统，以减轻电极中毒现象[2, 105]。此外，为了提高转化系统的热效率，人们将放热化学合成过程中释放的热量以潜热或显热的形式加以利用[103]。此外，为了从空气或工厂中获得高度浓缩的CO<sub>2</sub>，有人提出将碱性化学吸收剂作为大规模CO<sub>2</sub>储存和释放的中间体[107]。未来，随着这些相关技术的发展和运用，高温CO<sub>2</sub>电解装置的可靠性和运行稳定性将得到进一步提高。

然而，SOEC技术仍然在经济性方面存在一些问题，包括：①由于电池部件的衰减问题，导致运行和维护成本高；②电解过程耗电量高，导致生产成本高；③由于SOEC部件缺乏标准化制造流程，现有SOEC工厂规模有限，导致建设成本高[1–2]。为了解决这些问题，建议该领域未来向如下方向发展：

(1) 继续开发具有高活性、高稳定性的廉价电池组件材料，以减缓电池材料的衰减，延长电池组件的寿命。此外，还有必要加强开展与SOEC组件在高温原位环境中衰减机制相关的基础研究，由此指导设计更加耐用的电池材料和电堆。

(2) 开发具有新型结构（如蜂窝结构微通道电极）的电解池，由此促进高温电解的基元反应步骤（包括气体吸附、电子转移、离子扩散等）动力学进程，并开展单体电解池系统化工程，将其按比例扩大成为电堆和模块，同时确保气密性和操作稳定性。

(3) 探索高温电解与可再生能源的耦合模式，包括开发能在可再生能源间歇电力输入下连续稳定运行的SOEC电堆和模块。

上述改进有望显著降低SOEC的运营成本，拓宽其应用场景，并进一步推广SOEC与化学工业耦合，提供实现碳中和的解决方案。

## 5. 结论和展望

基于SOEC的CO<sub>2</sub>高温电解技术，对于中国实现碳减排、碳达峰和碳中和目标具有重要意义。通过消耗电能，SOEC可以直接将CO<sub>2</sub>（或CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O）转化为CO（或碳氢化合物燃料），从而实现CO<sub>2</sub>的循环利用。CO<sub>2</sub>高温电解技术目前已在实验室和中试规模取得了很大进展，但该技

术的大规模工业应用还有待进一步发展。目前面临的主要挑战包括如何提高在高温、大电流密度下的工作效率和稳定性，如何确保长期耐用性，以及如何推动电解池的系统化和放大，将其扩大成为电堆和模块。为了应对这些挑战，有必要探索开发具有优异电化学性能、高稳定性、低成本的电池组件材料，开发具有新型结构的电池和电堆，以及探索高温电解与可再生能源的耦合模式。在未来，应进一步加强高温电化学领域基础研究，加快先进原位表征手段和模拟分析手段在该领域的应用，以指导开发适用于CO<sub>2</sub>高温电解过程的SOEC阴极、阳极和电解质材料体系。此外，还应开发高温CO<sub>2</sub>电解系统的关键配件，包括电源、气体净化系统、气体循环系统和温度控制系统等。与此同时，还应加快开展更多理论模拟和实验研究，来进一步验证可再生能源发电、CO<sub>2</sub>电解与化工合成过程耦合的经济性和技术可行性，为后续建成大规模CO<sub>2</sub>资源化利用全产业链奠定理论依据和实验基础。

## Compliance with ethics guidelines

Yifeng Li, Longgui Zhang, Bo Yu, Jianxin Zhu, and Changjiang Wu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Zheng Y, Chen Z, Zhang J. Solid oxide electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to produce hydrogen and low-carbon fuels. *Electrochem Energy Rev* 2021;4(3):508–17.
- [2] Zheng Y, Wang J, Yu B, Zhang W, Chen J, Qiao J, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. *Chem Soc Rev* 2017;46(5):1427–63.
- [3] Gao S, Lin Y, Jiao X, Sun Y, Luo Q, Zhang W, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. *Nature* 2016; 529(7584):68–71.
- [4] Hauch A, Küngas R, Blennow P, Hansen AB, Hansen JB, Mathiesen BV, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* 2020; 370(6513):eaba6118.
- [5] Skafte TL, Guan Z, Machala ML, Gopal CB, Monti M, Martinez L, et al. Selective high-temperature CO<sub>2</sub> electrolysis enabled by oxidized carbon intermediates. *Nat Energy* 2019;4(10):846–55.
- [6] Elliott D. A balancing act for renewables. *Nat Energy* 2016;1(1):15003.
- [7] Ebbesen SD, Jensen SH, Hauch A, Mogensen MB. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chem Rev* 2014;114(21):10697–734.
- [8] Adler SB. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem Rev* 2004;104(10):4791–844.
- [9] Jensen SH, Larsen PH, Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(15):3253–7.
- [10] Alenazey F, Alyousef Y, Almisned O, Almutairi G, Ghouse M, Montinaro D, et al. Production of synthesis gas (H<sub>2</sub> and CO) by high-temperature coelectrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(32):10274–80.
- [11] Zhang W, Yu B. Development status and prospects of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis. *J Electrochem* 2020;26(2):212–29.
- [12] Zheng Y, Zhang W, Li Y, Chen J, Yu B, Wang J, et al. Energy related CO<sub>2</sub>

- conversion and utilization: advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. *Nano Energy* 2017;40:512–39.
- [13] Jiang Y, Chen F, Xia C. A review on cathode processes and materials for electro-reduction of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *J Power Sources* 2021;493:229713.
- [14] Chen L, Chen F, Xia C. Direct synthesis of methane from CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O coelectrolysis in tubular solid oxide electrolysis cells. *Energy Environ Sci* 2014; 7(12):4018–22.
- [15] Hartvigsen J, Elangovan S, Elwell J, Larsen D. Oxygen production from Mars atmosphere carbon dioxide using solid oxide electrolysis. *ECS Trans* 2017; 78(1):2953–63.
- [16] Hansen JB. Solid oxide electrolysis—a key enabling technology for sustainable energy scenarios. *Faraday Discuss* 2015;182:9–48.
- [17] Ebbesen SD, Høgh J, Nielsen KA, Nielsen JU, Mogensen M. Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(13):7363–73.
- [18] Nguyen VN, Fang Q, Packbier U, Blum L. Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(11):4281–90.
- [19] Hauch A, Ebbesen SD, Jensen SH, Mogensen M. Solid oxide electrolysis cells: microstructure and degradation of the Ni/yttria-stabilized zirconia electrode. *J Electrochem Soc* 2008;155(11):B1184–93.
- [20] Argyle MD, Bartholomew CH. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts* 2015;5(1):145–269.
- [21] Papaefthimiou V, Shishkin M, Niakolas DK, Athanasiou M, Law YT, Arrigo R, et al. On the active surface state of nickel–ceria solid oxide fuel cell anodes during methane electrooxidation. *Adv Energy Mater* 2013;3(6):762–9.
- [22] Yu Y, Mao B, Geller A, Chang R, Gaskell K, Liu Z, et al. CO<sub>2</sub> activation and carbonate intermediates: an operando AP-XPS study of CO<sub>2</sub> electrolysis reactions on solid oxide electrochemical cells. *Phys Chem Chem Phys* 2014; 16(23):11633–9.
- [23] Neagu D, Oh TS, Miller DN, Ménard H, Bukhari SM, Gamble SR, et al. Nanosocketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. *Nat Commun* 2015;6(1):8120.
- [24] Yue W, Li Y, Zheng Y, Wu T, Zhao C, Zhao J, et al. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: in situ characterization, mechanism research, and surface engineering. *Nano Energy* 2019;62:64–78.
- [25] Christensen KO, Chen D, Lodeng R, Holmen A. Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. *Appl Catal A Gen* 2006;314(1):9–22.
- [26] Chen D, Christensen KO, Ochoa-Fernández E, Yu Z, Tøtdal B, Latorre N, et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J Catal* 2005;229(1):82–96.
- [27] Han JW, Kim C, Park JS, Lee H. Highly coke-resistant Ni nanoparticle catalysts with minimal sintering in dry reforming of methane. *ChemSusChem* 2014;7(2):451–6.
- [28] Liang M, Yu B, Wen M, Chen J, Xu J, Zhai Y. Preparation of NiO–YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOEC. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(7):2852–7.
- [29] Su T, Li Y, Xue S, Xu Z, Zheng M, Xia C. Kinetics of CO<sub>2</sub> electrolysis on composite electrodes consisting of Cu and samaria-doped ceria. *J Mater Chem A* 2019;7(4):1598–606.
- [30] Kumari N, Haider MA, Tiwari PK, Basu S. Carbon dioxide reduction on the composite of copper and praseodymium-doped ceria electrode in a solid oxide electrolysis cells. *Ionics* 2019;25(7):3165–77.
- [31] Kumari N, Tiwari PK, Haider MA, Basu S. Electrochemical performance of infiltrated Cu–GDC and Cu–PDC cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis in a solid oxide cell. *ECS Trans* 2017;78(1):3329–37.
- [32] Wang W, Vohs JM, Gorte RJ. Hydrogen production via CH<sub>4</sub> and CO assisted steam electrolysis. *Top Catal* 2007;46(3–4):380–5.
- [33] Liu L, Wang Y, Zhou X, Yang Y, Ma C, Li Y, et al. Cu/Ce<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> membrane fuel electrode fabricated by infiltration method for solid oxide electrochemical cells. *Electrochim Acta* 2017;235:365–73.
- [34] Cheng CY, Kelsall GH, Kleiminger L. Reduction of CO<sub>2</sub> to CO at Cu–ceria/gadolinia (CGO) cathode in solid oxide electrolyser. *J Appl Electrochem* 2013;43(11):1131–44.
- [35] Zhao B, Zhang L, Zhen D, Yoo S, Ding Y, Chen D, et al. A tailored double perovskite nanofiber catalyst enables ultrafast oxygen evolution. *Nat Commun* 2017;8(1):14586.
- [36] Zhou Y, Guan X, Zhou H, Ramadoss K, Adam S, Liu H, et al. Strongly correlated perovskite fuel cells. *Nature* 2016;534(7606):231–4.
- [37] Graves C, Ebbesen SD, Jensen SH, Simonsen SB, Mogensen MB. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation. *Nat Mater* 2015;14(2):239–44.
- [38] Li Y, Zhang W, Zheng Y, Chen J, Yu B, Chen Y, et al. Controlling cation segregation in perovskite-based electrodes for high electro-catalytic activity and durability. *Chem Soc Rev* 2017;46(20):6345–78.
- [39] Ma Z, Zhou J, Li Y, Liu C, Pu J, Chen X. Developments in CO<sub>2</sub> electrolysis of solid oxide electrolysis cell with different cathodes. *Fuel Cells* 2020; 20(6): 650–60.
- [40] Zhang X, Song Y, Wang G, Bao X. Co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: recent advance in cathodes. *J Energy Chem* 2017;26(5):839–53.
- [41] Irvine JTS, Neagu D, Verbraeken MC, Chatzichristodoulou C, Graves C, Mogensen MB. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolysers. *Nat Energy* 2016;1(1):15014.
- [42] Liu S, Liu Q, Luo JL. CO<sub>2</sub>-to-CO conversion on layered perovskite with in situ exsolved Co–Fe alloy nanoparticles: an active and stable cathode for solid oxide electrolysis cells. *J Mater Chem A* 2016;4(44):17521–8.
- [43] Yue X, Irvine JTS. (La, Sr)(Cr, Mn)O<sub>x</sub>/GDC cathode for high temperature steam electrolysis and steam–carbon dioxide co-electrolysis. *Solid State Ion* 2012;225:131–5.
- [44] Yue X, Irvine JTS. Modification of LSCM – GDC cathodes to enhance performance for high temperature CO<sub>2</sub> electrolysis using solid oxide electrolysis cells (SOECs). *J Mater Chem A* 2017;5(15):7081–90.
- [45] Zhang X, Song Y, Guan F, Zhou Y, Lv H, Liu Q, et al. (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)–O<sub>3-δ</sub> – Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> scaffolded composite cathode for high temperature CO<sub>2</sub> electroreduction in solid oxide electrolysis cell. *J Power Sources* 2018;400:104–13.
- [46] Ma Z, Li Y, Zheng Y, Li W, Chen X, Sun X, et al. 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> as cathode for electrolysis and co-electrolysis of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in solid oxide electrolysis cell. *Ceram Int* 2021;47(16):23350–61.
- [47] Pidburnyi M, Zanca B, Coppex C, Jimenez-Villegas S, Thangadurai V. A review on perovskite-type LaFeO<sub>3</sub> based electrodes for CO<sub>2</sub> reduction in solid oxide electrolysis cells: current understanding of structure–functional property relationships. *Chem Mater* 2021;33(12):4249–68.
- [48] Yang Y, Li Y, Jiang Y, Zheng M, Hong T, Wu X, et al. The electrochemical performance and CO<sub>2</sub> reduction mechanism on strontium doped lanthanum ferrite fuel electrode in solid oxide electrolysis cell. *Electrochim Acta* 2018;284: 159–67.
- [49] Zhou Y, Lin L, Song Y, Zhang X, Lv H, Liu Q, et al. Pd single site-anchored perovskite cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis in solid oxide electrolysis cells. *Nano Energy* 2020;71:104598.
- [50] Myung J, Neagu D, Miller DN, Irvine JTS. Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells. *Nature* 2016;537(7621):528–31.
- [51] Kwon O, Sengodan S, Kim K, Kim G, Jeong HY, Shin J, et al. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites. *Nat Commun* 2017;8(1):15967.
- [52] Lv H, Lin L, Zhang X, Song Y, Matsumoto H, Zeng C, et al. In situ investigation of reversible exsolution/dissolution of CoFe alloy nanoparticles in a Co-doped Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.3</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> cathode for CO<sub>2</sub> electrolysis. *Adv Mater* 2020; 32(6):1906193.
- [53] Xie K, Zhang J, Xu S, Ding B, Wu G, Xie T, et al. Composite cathode based on redox-reversible NbTi<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> decorated with in situ grown Ni particles for direct carbon dioxide electrolysis. *Fuel Cells* 2014;14(6):1036–45.
- [54] Li Y, Xie K, Chen S, Li H, Zhang Y, Wu Y. Efficient carbon dioxide electrolysis based on perovskite cathode enhanced with nickel nanocatalyst. *Electrochim Acta* 2015;153:325–33.
- [55] Gan L, Ye L, Tao S, Xie K. Titanate cathodes with enhanced electrical properties achieved via growing surface Ni particles toward efficient carbon dioxide electrolysis. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18(4):3137–43.
- [56] Gan J, Hou N, Yao T, Fan L, Gan T, Huang Z, et al. A high performing perovskite cathode with in situ exsolved Co nanoparticles for H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> solid oxide electrolysis cell. *Catal Today* 2021;364:89–96.
- [57] Yang X, Sun W, Ma M, Xu C, Ren R, Qiao J, et al. Achieving highly efficient carbon dioxide electrolysis by in situ construction of the heterostructure. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(17):20060–9.
- [58] Ye L, Zhang M, Huang P, Guo G, Hong M, Li C, et al. Enhancing CO<sub>2</sub> electrolysis through synergistic control of non-stoichiometry and doping to tune cathode surface structures. *Nat Commun* 2017;8(1):14785.
- [59] Wang W, Gan L, Lemmon JP, Chen F, Irvine JTS, Xie K. Enhanced carbon dioxide electrolysis at redox manipulated interfaces. *Nat Commun* 2019;10(1): 1550.
- [60] Kyriakou V, Neagu D, Papaioannou EI, Metcalfe IS, van de Sanden MCM,

- Tsampas MN. Co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on exsolved Ni nanoparticles for efficient syngas generation at controllable H<sub>2</sub>/CO ratios. *Appl Catal B* 2019;258:117950.
- [61] Wei H, Xie K, Zhang J, Zhang Y, Wang Y, Qin Y, et al. In situ growth of Ni<sub>3</sub>Cu<sub>1-x</sub> alloy nanocatalysts on redox-reversible rutile (Nb, Ti)O<sub>4</sub> towards hightemperature carbon dioxide electrolysis. *Sci Rep* 2015;4(1):5156.
- [62] Zhu J, Zhang W, Li Y, Yue W, Geng G, Yu B. Enhancing CO<sub>2</sub> catalytic activation and direct electroreduction on in-situ exsolved Fe/MnO<sub>x</sub> nanoparticles from (Pr, Ba)<sub>2</sub>Mn<sub>2-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>5+δ</sub> layered perovskites for SOEC cathodes. *Appl Catal B* 2020;268:118389.
- [63] Zhu C, Hou S, Hu X, Lu J, Chen F, Xie K. Electrochemical conversion of methane to ethylene in a solid oxide electrolyzer. *Nat Commun* 2019;10(1):1173.
- [64] Sun YF, Zhang YQ, Chen J, Li JH, Zhu YT, Zeng YM, et al. New opportunity for in situ exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent. *Nano Lett* 2016;16(8):5303–9.
- [65] Liu S, Liu Q, Luo JL. Highly stable and efficient catalyst with in situ exsolved Fe–Ni alloy nanospheres socketed on an oxygen deficient perovskite for direct CO<sub>2</sub> electrolysis. *ACS Catal* 2016;6(9):6219–28.
- [66] Zhao C, Li Y, Zhang W, Zheng Y, Lou X, Yu B, et al. Heterointerface engineering for enhancing the electrochemical performance of solid oxide cells. *Energy Environ Sci* 2020;13(1):53–85.
- [67] Neagu D, Tsekouras G, Miller DN, Ménard H, Irvine JTS. In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry. *Nat Chem* 2013;5(11):916–23.
- [68] Zheng Y, Li Y, Wu T, Zhang W, Zhu J, Li Z, et al. Oxygen reduction kinetic enhancements of intermediate-temperature SOFC cathodes with novel Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-y</sub>/Nd<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>4+δ</sub> heterointerfaces. *Nano Energy* 2018;51:711–20.
- [69] Suntivich J, May KJ, Gasteiger HA, Goodenough JB, Shao-Horn Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science* 2011;334(6061):1383–5.
- [70] Chen K, Jiang SP. Review—materials degradation of solid oxide electrolysis cells. *J Electrochem Soc* 2016;163(11):F3070–83.
- [71] Jiang SP. Challenges in the development of reversible solid oxide cell technologies: a mini review. *Asia-Pac J Chem Eng* 2016;11(3):386–91.
- [72] Koo B, Kim K, Kim JK, Kwon H, Han JW, Jung WC. Sr segregation in perovskite oxides: why it happens and how it exists. *Joule* 2018;2(8):1476–99.
- [73] Tsvetkov N, Lu Q, Sun L, Crumlin EJ, Yildiz B. Improved chemical and electrochemical stability of perovskite oxides with less reducible cations at the surface. *Nat Mater* 2016;15(9):1010–6.
- [74] Rupp GM, Opitz AK, Nennung A, Limbeck A, Fleig J. Real-time impedance monitoring of oxygen reduction during surface modification of thin film cathodes. *Nat Mater* 2017;16(6):640–5.
- [75] Li Y, Zhang W, Wu T, Zheng Y, Chen J, Yu B, et al. Segregation induced self-assembly of highly active perovskites for rapid oxygen reduction reaction. *Adv Energy Mater* 2018;8(29):1801893.
- [76] Li M, Hua B, Chen J, Zhong Y, Luo JL. Charge transfer dynamics in RuO<sub>2</sub>/perovskite nanohybrid for enhanced electrocatalysis in solid oxide electrolyzers. *Nano Energy* 2019;57:186–94.
- [77] Song Y, Zhou S, Dong Q, Li Y, Zhang X, Ta N, et al. Oxygen evolution reaction over the Au/YSZ interface at high temperature. *Angew Chem Int Ed* 2019;58(14):4617–21.
- [78] Virkar AV. Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(18):9527–43.
- [79] Chen Y, Lin Y, Zhang Y, Wang S, Su D, Yang Z, et al. Low temperature solid oxide fuel cells with hierarchically porous cathode nano-network. *Nano Energy* 2014;8:25–33.
- [80] Wu T, Zhang W, Li Y, Zheng Y, Yu B, Chen J, et al. Micro/nanohoneycomb solid oxide electrolysis cell anodes with ultralarge current tolerance. *Adv Energy Mater* 2018;8(33):1802203.
- [81] Li T, Wang T, Wei T, Hu X, Ye Z, Wang Z, et al. Robust anode-supported cells with fast oxygen release channels for efficient and stable CO<sub>2</sub> electrolysis at ultrahigh current densities. *Small* 2021;17(6):2007211.
- [82] Hauch A, Ebbesen SD, Jensen SH, Mogensen M. Highly efficient high temperature electrolysis. *J Mater Chem* 2008;18(20):2331–40.
- [83] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37(8):1568–78.
- [84] Chen IW, Kim SW, Li J, Kang SJL, Huang F. Ionomigration of neutral phases in ionic conductors. *Adv Energy Mater* 2012;2(11):1383–9.
- [85] Jiang J, Hertz JL. On the variability of reported ionic conductivity in nanoscale YSZ thin films. *J Electroceram* 2014;32(1):37–46.
- [86] Lenser C, Menzler NH. Impedance characterization of supported oxygen ion conducting electrolytes. *Solid State Ion* 2019;334:70–81.
- [87] Yang K, Shen JH, Yang KY, Hung IM, Fung KZ, Wang MC. Formation of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> or SrZrO<sub>3</sub> on cathode-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;159(1):63–7.
- [88] Shen CT, Lee KR, Hsieh YP, Lee SW, Chang JK, Jang SC, et al. Effects of TiO<sub>2</sub> and SDC addition on the properties of YSZ electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(56):29426–31.
- [89] Kim SJ, Kim KJ, Choi GM. Effect of Ce<sub>0.43</sub>Zr<sub>0.43</sub>Gd<sub>0.1</sub>Y<sub>0.04</sub>O<sub>2-δ</sub> contact layer on stability of interface between GDC interlayer and YSZ electrolyte in solid oxide electrolysis cell. *J Power Sources* 2015;284:617–22.
- [90] Gao R, Jain ACP, Pandya S, Dong Y, Yuan Y, Zhou H, et al. Designing optimal perovskite structure for high ionic conduction. *Adv Mater* 2020;32(1):1905178.
- [91] Elangovan S, Hartvigsen JJ, Frost LJ. Intermediate temperature reversible fuel cells. *Int J Appl Ceram Technol* 2007;4(2):109–18.
- [92] Fop S, Skakle JMS, McLaughlin AC, Connor PA, Irvine JTS, Smith RI, et al. Oxide ion conductivity in the hexagonal perovskite derivative Ba<sub>3</sub>MoNbO<sub>8.5</sub>. *J Am Chem Soc* 2016;138(51):16764–9.
- [93] Choi S, Kucharczyk CJ, Liang Y, Zhang X, Takeuchi I, Ji HI, et al. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells. *Nat Energy* 2018;3(3):202–10.
- [94] Wachsmann ED, Lee KT. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science* 2011;334(6058):935–9.
- [95] Luo Y, Shi Y, Li W, Cai N. Synchronous enhancement of H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> coelectrolysis and methanation for efficient one-step power-to-methane. *Energy Convers Manage* 2018;165:127–36.
- [96] Lee DY, Mehran MT, Kim J, Kim S, Lee SB, Song RH, et al. Scaling up syngas production with controllable H<sub>2</sub>/CO ratio in a highly efficient, compact, and durable solid oxide coelectrolysis cell unit-bundle. *Appl Energy* 2020; 257:114036.
- [97] Küngas R, Blennow P, Heiredal-Clausen T, Nørby TH, Rass-Hansen J, Primdahl S, et al. eCOs—a commercial CO<sub>2</sub> electrolysis system developed by Haldor Topsøe. *ECS Trans* 2017;78(1):2879–84.
- [98] Küngas R, Blennow P, Heiredal-Clausen T, Nørby TH, Rass-Hansen J, Hansen JB, et al. Progress in SOEC development activities at Haldor Topsøe. *ECS Trans* 2019;91(1):215–23.
- [99] Posdziech O, Geißler T, Schwarze K, Blumentritt R. System development and demonstration of large-scale high-temperature electrolysis. *ECS Trans* 2019; 91(1):2537–46.
- [100] Dannesboe C, Hansen JB, Johannsen I. Catalytic methanation of CO<sub>2</sub> in biogas: experimental results from a reactor at full scale. *React Chem Eng* 2020;5 (1): 183–9.
- [101] Hansen JB, Fock F, Lindboe HH. Biogas upgrading: by steam electrolysis or coelectrolysis of biogas and steam. *ECS Trans* 2013;57(1):3089–97.
- [102] Song Y, Zhang X, Xie K, Wang G, Bao X. High-temperature CO<sub>2</sub> electrolysis in solid oxide electrolysis cells: developments, challenges, and prospects. *Adv Mater* 2019;31(50):1902033.
- [103] Andika R, Nandiyanto ABD, Putra ZA, Bilad MR, Kim Y, Yun CM, et al. Coelectrolysis for power-to-methanol applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;95:227–41.
- [104] Sapountzi FM, Gracia JM, Weststrate CJKJ, Fredriksson HOA, Niemantsverdriet JWH. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog Energy Combust Sci* 2017;58:1–35.
- [105] Wang Y, Liu T, Lei L, Chen F. High temperature solid oxide H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> coelectrolysis for syngas production. *Fuel Process Technol* 2017;161:248–58.
- [106] Giglio E, Lanzini A, Santarelli M, Leone P. Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: part I—energy performance. *J Energy Storage* 2015;1:22–37.
- [107] Graves C, Ebbesen SD, Mogensen M, Lackner KS. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with renewable or nuclear energy. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15(1):1–23.