

固体氧化物电解池共电解 H₂O/CO₂ 研究进展

范 慧, 宋世栋, 韩敏芳

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 煤气化燃料电池联合研究中心, 北京 100083)

[摘要] 固体氧化物电解池(SOEC)作为一种新的能源利用方式, 可以将电能转化为化学能, 具有高效、洁净、环保等优点。本文介绍了固体氧化物电解池的结构特点及其用于 H₂O/CO₂ 的共电解制备 H₂ 和 CO 的工作原理, 综述了固体氧化物电解池的组成形式, 以及单片电解池和电解池堆用于 H₂O/CO₂ 共电解反应的国内外研究进展, 并阐述了提高固体氧化物电解池共电解效率所亟需解决的问题。

[关键词] 固体氧化物电解池; H₂O/CO₂ 共电解; 合成气; 电解效率; 水电解

[中图分类号] TQ116.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)02-0107-06

1 前言

我国的常规化石能源如煤、石油和天然气的需求在不断增长, 而其储量受到限制, 使得国家能源安全形势变得日渐严峻。此外, 传统化石能源的消耗都与 CO₂ 排放相关, 其导致的气候环境变化问题也是当今国际社会讨论的重要议题。固体氧化物电解池(SOEC)技术可以通过电解水制 H₂, 共电解水和 CO₂ 制合成气, 近年来引起了人们的广泛关注^[1~4]。SOEC 高的操作温度能够降低电解过程的电能需求, 从而降低制氢和合成气成本, 也提高了电极的动力学性能和降低了 SOEC 电解质电阻, 从而使电池性能损失更小。如果电站或其他工业过程的废热能够用来维持电解池运行, SOEC 相比于低温电解池在制氢和合成气方面就会表现出更高的效率^[5, 6]。热力学上, 高温电解能够减少电解过程的电能消耗, 可以利用电站或其他工业过程的废热; 动力学上, 高温电解能够降低电池的内阻, 提高电流密度, 从而提高电解效率。

2 SOEC 技术及工作原理

SOEC 的工作原理如图 1 所示, 可同时电解水蒸

气和 CO₂ 产生合成气(H₂+CO)。较高温度下(700~1 000 ℃), 在 SOEC 两侧电极上施加一定的直流电压, H₂O 和 CO₂ 在氢电极发生还原反应产生 O²⁻, O²⁻ 穿过致密的固体氧化物电解质层到达氧电极, 在氧电极发生氧化反应得到纯 O₂^[7]。

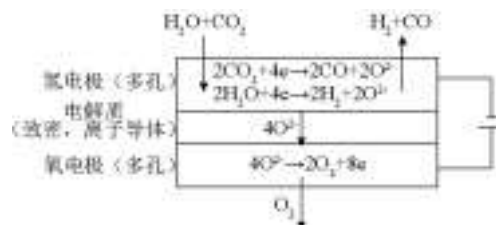
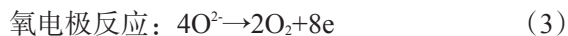
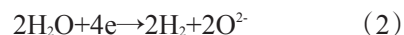
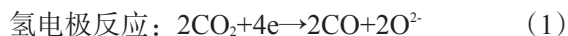


图 1 SOEC 工作原理

Fig.1 Operational principle of SOEC

氢电极和氧电极的电池反应如下所示



H₂O/CO₂ 共电解过程中, 除了发生水蒸气电解和 CO₂ 电解, 还有可能发生逆向水煤气变换反应(RWGS)^[8, 9]。

[收稿日期] 2012-12-06

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“973 计划”资助项目(2012CB215404, 2012CB215406); 国家自然科学基金资助项目(51110463)

[作者简介] 韩敏芳(1967—), 女, 河北藁城市人, 长江学者特聘教授, 研究方向为固体氧化物燃料电池及煤基新型高效发电系统;

E-mail: hanminfang@sina.com



基于上述,关于 H_2O 和 CO_2 共电解的机理目前国际上主要有两种观点:一种是认为 H_2O 和 CO_2 同时发生电化学还原反应,生成合成气。另一种是认为水蒸气首先发生电解反应生成 H_2 ,然后 H_2 与 CO_2 经RWGS反应产生 CO 。

SOEC电解 H_2O 和 CO_2 用于制合成气的实施仍然面临挑战,因为需要高且稳定的电解性能来降低成本。当前的研究主要集中在SOEC组件材料的选择、操作条件的优化和外部热源的有效利用。在材料选择方面,SOEC通常采用致密的氧离子导体氧化钇稳定氧化锆(YSZ)作为电解质,以镍-氧化锆(Ni-YSZ)金属陶瓷作为氢电极,以钙钛矿结构的锰酸镧(LSM)复合YSZ作为氧电极。近年来,也已发展了多种电解质材料和电极材料来替代传统材料,例如:电解质材料有掺杂的镓酸镧(LSGM)^[10]、氧化钪稳定的氧化锆(ScSZ)^[11];氢电极材料有镍-氧化铈基金属陶瓷材料(Ni-GDC)^[12~14];氧电极材料有掺杂的钴酸镧(LSCF)、铁酸镧(LSF)、钡钴铁氧化物(BCFN)^[15]、钡镧钴铁氧化物(BSCF)^[16]等。

3 SOEC共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的研究进展

SOEC电解 CO_2 的研究始于20世纪60年代中期,这种技术首先被提出来用于分解宇宙飞船中的 CO_2 。20世纪70年代,该技术初次用作产生 O_2 的方式,用于火星表面的宇宙飞船中。2007年,美国Idaho国家实验室和Ceramatec公司提出了利用SOEC电解 H_2O 和 CO_2 ,即“共电解”的概念,可以制备合成气或者用于 CO_2 的减排。该项研究受到美国能源部的高度重视,并已申报美国2007年度R&D100奖。利用SOEC电解水和 CO_2 混合气以生产合成气,再以合成气为原料经由费托反应制备各种液体燃料,用于解决未来人类社会向氢能经济过渡阶段对能源的需求,具有高效、环保、洁净等优点。Idaho国家实验室(INL)^[17~21]对共电解技术涉及的热力学、动力学、流体力学和材料等问题进行了系统的研究。他们利用计算机软件模拟了单电池和10片电池堆的 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解过程,得到的模拟结果与实验结果十分符合。将共电解与纯水电解进行比较,电解池的面电阻(ASR)及产气效率变化不大,这表明固体氧化物电解池能有效地电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 生成合成气。Risø国家可持续能源实验室与美国哥伦比亚大学合作,于2010年开始研究采用SOEC高温共电解^[22]

CO_2 和 H_2O ,产生合成气,供生产液态烃类燃料。该过程的核心是用于共电解的固体氧化物电池。Risø一直在开发和试验固体氧化物电池,力求提高电解性能,改进长期耐久性。

目前,国际上除美国的INL和丹麦的Risø可持续能源国家实验室以外,韩国高科技研究所(KAIST)、英国的帝国理工大学和圣安德鲁斯大学,以及中国科技大学和上海硅酸盐研究所都对SOEC共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 制合成气的过程进行了相关的研究。

3.1 SOEC单电池共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的研究进展

SOEC单电池共电解 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 采用的电解池有小尺寸纽扣电池、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 和 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的方片电池。

INL^[23, 24]制备了电解质支撑的纽扣电解池,包括厚度为 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化钪稳定的氧化锆电解质、镧掺杂的锰酸盐氧电极和镍金属陶瓷氢电极,其活性电池面积为 2.5 cm^2 。800℃下,将35 sccm (sccm为标准毫升每分钟) N_2 、4 sccm H_2 、8 sccm CO_2 和10.67 sccm H_2O 的混合气体通入氢电极,电池开路电压(OCV)是0.88 V,电池在燃料电池模式的最低电流密度($0.068\text{ A}/\text{cm}^2$)处具有较高的ASR值($0.91\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$),这主要是由于反应气体中较低的 H_2 流量引起了较大的浓差过电势,增大了电解电流,ASR值基本稳定在 $0.80\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。INL还将共电解与水电解反应条件下电池的ASR值进行了比较,结果发现两者相差不大。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解过程中,INL还利用气相色谱定量测出了 H_2 、 CO 和 CO_2 的摩尔含量随电解电流变化的曲线。结果显示,随电解电流的增大, CO_2 含量减少, H_2 和 CO 含量增加,从而证实了 H_2O 和 CO_2 向 H_2 和 CO 的转化。INL的研究表明,利用纽扣电解池进行 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 共电解反应能够直接生成合成气。为了进一步提高合成气的产气量,INL也在致力于利用大尺寸的电池或电池堆进行共电解研究。

Risø国家实验室制备的平板式氢电极支撑的电池^[25]含有 $300\text{ }\mu\text{m}$ 厚的NiO/YSZ氢电极支撑体、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的NiO/YSZ氢电极功能层、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的YSZ电解质和 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的LSM/YSZ氧电极。该电池的制备方法为:先流延制备厚的氢电极支撑层,然后喷涂薄的氢电极功能层和电解质到支撑体上,烧结,得到 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的半电池,最后喷涂有效面积为 $2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的氧电极,烧结。950℃,将70% H_2O 和30% H_2 的反应气体通入到氢电极侧,纯 O_2 通入到氧电极侧进行 H_2O 电解反应,电池的OCV是0.88 V,

在电解电压为 1.48 V 时的电流密度高达 3.6 A/cm², 水蒸气利用率为 37%。950 °C, 将 70% CO₂ 和 30% CO 的反应气体进行电解反应, 电池的 OCV 是 0.87 V, 在电解电压为 1.29 V 时的电流密度可达 1.5 A/cm², CO₂ 的利用率为 21%。实验还比较了燃料电池模式和电解模式电池的内阻, 50% H₂O 和 50% H₂ 的混合气体通入氢电极, 空气通入氧电极, 850 °C 下, 电解模式和燃料电池模式电池的内阻分别是 0.26 Ω·cm² 和 0.16 Ω·cm²; 750 °C, 电解模式和燃料电池模式电池的内阻分别是 0.55 Ω·cm² 和 0.41 Ω·cm²。结果表明, 电解模式电池的内阻显著大于燃料电池模式电池的内阻。可能的原因是电解模式的反应气体 H₂O 分子的扩散阻力大于燃料电池模式的反应气体 H₂ 分子的扩散阻力。Risø 国家实验室利用氢电极支撑的 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 电解池进行水电解和 CO₂ 电解实验, 得到了较高的电解性能, 但是没有考察 SOEC 进行水电解和共电解长期运行的稳定性与寿命。Risø 国家实验室还利用活性面积为 4 cm×4 cm 的平板式 Ni-YSZ 氢电极支撑的 Ni-YSZ/YSZ/LSM 电池, 在 750 °C 和 850 °C 分别进行了水电解反应、H₂O/CO₂ 共电解反应和 CO₂ 电解反应。根据阻抗谱和极化曲线测量, H₂O/CO₂ 共电解反应时电池的 ASR 介于水电解反应和 CO₂ 电解反应电池的 ASR 之间, 这表明共电解过程中, H₂O 和 CO₂ 都发生了电化学反应, 部分的 CO 产物可能经由逆向水煤气变换反应生成。共电解反应的速率限制步骤与三相界面处的杂质相有关。

韩国高科技研究所^[26, 27]制备了 YSZ 电解质支撑的电解池, 氢电极是 Ni-YSZ、Ni-GDC 和 Ni/Ru-GDC, 对应的氧电极分别是 LSM-YSZ、LSCF 和 LSF, 电池有效面积为 0.785 cm²。这 3 种电池在 550~800 °C 进行了 H₂O 电解反应 ($V_{H_2O} : V_{H_2} = 70:30$)。结果显示, 所有氢电极的过电势随温度升高而下降, 相同温度和电流密度下, 氢电极的过电势顺序为 Ni-YSZ>Ni-GDC>Ni/Ru-GDC, 氧电极的过电势顺序为 LSM-YSZ>LSF>LSCF。氢电极的过电势顺序表明电极中的 GDC 组分有利于电解操作, 可能的原因是 GDC 的氧储存能力有助于抑制 Ni 表面的氧化。Ni-YSZ 氢电极在 800 °C、 $V_{H_2O} : V_{H_2} = 80:20$ 和电解电流 $I=0.125$ A/cm² 的条件下电解 500 h 后的扫描电镜 (SEM) 分析发现, 氢电极出现了微裂纹并且发生了 Ni 的团聚。Mawdsley 等^[28]报道了 LSM-YSZ 氧电极的分层是 SOEC 电解池堆性能衰减的主要原因, 分层的原因

可能是在钙钛矿-电解质界面存在缺陷, 高析出速率的氧进入缺陷部位, 形成局部压力导致分层产生。使用 Ni-GDC 氢电极的电解池进行 CO₂ 电解反应, 在 800 °C、反应气体 $V_{CO_2} : V_{CO}$ 分别为 50:50、70:30、90:10 和 100:0 的条件下, 随着 CO₂ 含量的增加, 相同电流密度下 CO₂ 还原的过电势增加, 电池的 ASR 也增大。上述 3 种氢电极用于水电解反应 ($V_{H_2O} : V_{H_2} = 50:50$)、CO₂ 电解反应 ($V_{CO_2} : V_{CO} = 50:50$) 和 H₂O/CO₂ 共电解反应 (22% CO₂、22% CO、22% H₂O、22% H₂ 和 12% N₂), 所有氢电极用于水电解和共电解反应的电化学反应性能基本相同, 但是用于 CO₂ 电解的性能较差。这表明, H₂O/CO₂ 共电解反应优于 CO₂ 电解反应。其中 Ni/Ru-GDC 用于共电解的性能最好, 在复合电极中添加质量分数为 0.5% 的 Ru 提高了 Ni-GDC 的电化学性能, 同时 Ru 的使用也有利于提高 RGWS 的反应速度。

英国的圣安德鲁斯大学^[29]利用压片和丝网印刷工艺制备了 LSCM-GDC/YSZ/LSM-ScSZ 电池, 其中 LSCM 为 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.97}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ 。该电池在反应气体流量较小 (10~20 mL/min) 的情况下进行了水电解反应、H₂O/CO₂ 共电解反应和 CO₂ 电解反应, 结果 H₂O/CO₂ 共电解反应比单纯的水电解和 CO₂ 电解反应更容易, 这主要是由于在共电解过程中不但发生水蒸气电解和 CO₂ 电解, 还发生逆向水煤气变换反应。在水蒸气流量较小的情况下, 水蒸气扩散阻力是速率控制步骤, 这 3 个电解条件下电池的 OCV 值基本相同, 表明逆向水煤气变换反应没有影响电池的氧分压。900 °C, 对 CO₂ 电解和 H₂O/CO₂ 共电解 (水蒸气流量较小) 的反应产物进行气相色谱分析, 从结果可以看出, CO₂ 电解过程中, CO 的量逐渐增大, 接近于理论值。H₂O/CO₂ 共电解过程中, H₂ 和 CO 的量也逐渐增大, 但 CO 产率稍微低于理论值, 表明在水蒸气量小的情况下, 水煤气变换反应基本不发生。圣安德鲁斯大学主要研究了水蒸气流量较小的情况下, 水电解、共电解和 CO₂ 的电解过程, 下一步研究可以在高的水蒸气含量下进行, 避免水蒸气扩散速率太小对共电解的影响。

中国科技大学的孟广耀课题组^[30]制备了一种新的氢电极材料 La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3+δ} (LST), 电池包括厚度为 2 mm、直径为 30 mm 的 YSZ 电解质和 LST/CGO 氢电极以及 LSM-CGO 氧电极, 有效电极面积为 1 cm²。700 °C, 该电池用于 10% H₂O 电解反应, 电解电压为 2 V 时的电流密度为 90 mA/cm², 法拉第电流效率

为85.0%。用于CO₂电解、电解电压为2 V时的电流密度为80 mA/cm²,在电解电压2 V下进行3 000 s的CO₂电解操作,电流密度始终维持在80 mA/cm²,说明电池电解性能良好,LST复合氢电极没有发生积碳,该条件下CO的产气率为0.56 mL/min,相应的法拉第效率为24.7%。在CO₂电解反应和H₂O电解反应中,CO₂的电解效率低于H₂O的电解效率,低的效率可能与氢电极侧CO₂的吸附扩散有关。

中国科学院上海硅酸盐研究所的占忠亮等^[31]将氢电极支撑的Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ,LSM电池用于H₂O/CO₂共电解反应,在800 °C将25 % H₂、25 % CO₂和50 % H₂O通入到氢电极侧进行电解反应,电解电压1.3 V时的电流密度为1.05 A/cm²,合成气产率为7 sccm/cm²。在该条件下进行100 h电解反应后,电解电压增大2%,这表明Ni-YSZ氢电极可以有效地电解H₂O/CO₂生产H₂/CO。占忠亮等还制备了Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC电池^[12],其中氢电极厚度为0.6 mm,电解质厚度为10 μm,氧电极厚度为20~30 μm,有效电池面积为0.5~2.4 cm²。相同的温度和反应气体条件下进行H₂O/CO₂共电解反应,电池的OCV为0.9 V,电解电压为1.3 V的电流密度为1.4 A/cm²。这表明使用LSCF活性氧电极的电解池具有更高的电解性能,但是没有考察该LSCF电极进行长期共电解运行的稳定性。占忠亮指出,H₂O/CO₂共电解反应可能发生多个步骤:CO₂和H₂O分子在多孔Ni-YSZ电极中的扩散、CO₂和H₂O的还原反应、反应气体和产物气在Ni表面的吸附和脱附。对于H₂O/CO₂共电解反应,根据极限电流公式以及H₂O和CO₂在Ni表面的吸附/脱附动力学公式,得出Ni-YSZ氢电极主要发生水电解反应,而CO主要经由逆向水煤气变换反应生成。

3.2 固体氧化物电解池堆在H₂O/CO₂共电解中的应用

Risø 国家实验室^[32]利用6片氢电极支撑的Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ电池(电池尺寸为12 cm×12 cm,活性电极面积为9.6 cm×9.6 cm)组装成电池堆用于H₂O电解反应和H₂O/CO₂共电解反应。850 °C下,将50 % H₂O和50 % H₂通入6片电池堆的Ni-YSZ氢电极进行水电解反应,测得电解模式下平均每个电池的ASR为0.57 Ω·cm²,燃料电池模式的ASR为0.55 Ω·cm²,然后在电流密度为0.25 A/cm²时进行水电解的长期稳定性实验。初始电解电压在1 V左右,电解150 h时,电压稍微下降,表明电解

池堆经历了初始的活化过程;从200 h到300 h,电解池堆以3.1 mV/h的速率衰减;500 h以后,衰减速率基本保持在0.2 mV/h左右;电解1 000 h,电池堆的电解电压平均升高250 mV。根据质谱分析,原料气中含有少量杂质如H₂S(即使在5 ppb数量级,1 ppb=10⁻⁹),这是引起电解池堆发生衰减的主要原因。在进行H₂O/CO₂共电解实验时,使用纯化的原料气体可以避免上述衰减。850 °C下,使用45 % CO₂、45 % H₂O和10 % H₂混合气体(经过纯化处理的原料气)进行反应,在电流密度为0.5 A/cm²时进行800 h恒流电解反应,电解电压基本保持在1.15 V,然后在电流密度为0.75 A/cm²时电解400 h(电解电压为1.25 V),性能基本不衰减。这表明纯化原料气体对于维持电解池堆的性能稳定性至关重要,即使含有ppb数量级的微量杂质也能引起电解池性能的衰减。

INL采用10片电池堆用于H₂O/CO₂共电解反应^[33]。单个电池的活性电极面积为64 cm²,总的活性电极面积为640 cm²。电池的电解质是氧化钐稳定的氧化锆,厚度约为140 μm。氧电极是三层结构,包括最内层靠近电解质的氧化锆复合锰酸盐(约13 μm)、中间的锰酸盐层(约18 μm)和最外层的钽酸盐粘合层。氢电极是两层结构,包括靠近电解质的镍陶瓷金属层(约13 μm)和外部的纯镍层(约10 μm)。828 °C,使用该10片电池堆进行H₂O/CO₂电解反应,入口气体是7.3 % H₂、11.2 % CO₂、52 % N₂和29.5 % H₂O。在OCV条件下,气相色谱测得的产物气组分为7.5 % H₂、14 % CO₂和2.5 % CO。OCV条件下的CO气体由逆向水煤气变换反应生成,逐渐增大电解电流,CO₂的量逐渐减少,H₂和CO的量逐渐增大。当电解电流等于12 A时,CO₂的量减少到原来的一半,CO的量增加一倍,气相色谱的产物气组分为20 % H₂、7 % CO₂和5 % CO。这表明利用电池堆能有效地电解H₂O/CO₂生成H₂和CO。INL没有考察H₂O/CO₂共电解反应的长期稳定性。

4 SOEC共电解H₂O/CO₂研究亟需解决的问题

国内外的研究机构对SOEC共电解H₂O/CO₂的研究已经做了大量的工作,利用SOEC能实现从H₂O和CO₂向H₂和CO的转变,但仍有许多问题有待深入研究。

1)确定SOEC关键材料的组成、结构与衰减机

制的关系。目前, H₂O/CO₂共电解主要采用传统结构的电解池, 电解效率不高, 衰减较快。美国NASA格伦研究中心(NASA GRC)制备了一种双电极支撑的三层一体化电解池^[34]用于H₂O电解反应, 显示出良好的电解性能和长期稳定性。将这种一体化电池用于H₂O/CO₂共电解反应的电化学性能和稳定性有待进一步研究。

2) 研究固体氧化物电解池共电解H₂O/CO₂的电极反应过程, 尤其是氢电极的反应机理, 考察气体在氧电极表面的吸附脱附和扩散过程, 以及电荷转移过程, 探索电极中的动力学行为等关键科学问题, 找出共电解反应的速率控制步骤, 最终提出共电解的电化学反应机理。

3) 优化材料组成、微观结构和操作条件, 提高SOEC单电池的电解效率, 同时保证电池堆的长期稳定运行, 为SOEC的实际应用提供技术保障。

5 结语

SOEC通过共电解H₂O/CO₂制备H₂和CO(合成气), 利用可再生能源或核能提供的电能, 将温室气体CO₂转化成燃料气CO, 具有高效、洁净、环保的优点。目前, SOEC共电解H₂O/CO₂的研究主要是利用传统的SOFC材料, 但CO₂转化效率低。虽然近年来在SOEC的电池结构如双电极支撑^[34]、新型电解质材料如LSGM和电极材料如镧锶铬锰氧化物(LSCM)、镍酸铈氧化物(NdNiO_{4+δ})等方面取得了一定的进展, 但这些具有新结构和新材料的SOEC用于H₂O/CO₂共电解反应的电化学性能和长期稳定性还有待进一步研究。优化SOEC的结构和开发新型电极以及电解质材料将提高CO₂的电解效率和处理能力, 更能提高合成气产率, 加快SOEC共电解H₂O/CO₂生产合成气的商业化进程。

参考文献

[1] Annabelle Brisse, Josef Schefold, Mohsine Zahid. High temperature water electrolysis in solid oxide cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33: 5375-5382.

[2] Stephen Herring J, James E O'Brien, Carl M Stoots, et al. Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 440-450.

[3] Sune Dalgaard Ebbesen, Mogens Mogensen. Electrolysis of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193: 349-358.

[4] Laguna-Bercero M A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 203: 4-16.

[5] Mogensen M, Jensen S H, Hauch A, et al. Performance of reversible solid oxide cells [C]// *Proceedings of the 7th European SOFC Forum*. Lucerne, 2006: 1-11.

[6] Christopher Ronald Graves. Recycling CO₂ into sustainable hydrocarbon fuels: Electrolysis of CO₂ and H₂O[D]. New York: Columbia University, 2010.

[7] Christopher Graves, Sune D Ebbesen, Mogens Mogensen. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192: 398-403.

[8] Carl Stoots, James O'Brien, Joseph Hartvigsen. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4208-4215.

[9] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158: 1348-1357.

[10] Tatsumi Ishihara, Takao Kannou. Intermediate temperature steam electrolysis using LaGaO₃-based electrolyte [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192: 642-644.

[11] Laguna-Bercero M A, Skinner S J, Kilner J A. Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192: 126-131.

[12] Zhan Zhongliang, Zhao Lin. Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 7250-7254.

[13] Pattaraporn Kim-Lohsoontorn, Yu-Mi Kim, Navadol Laosiripojana, et al. Gadolinium doped ceria-impregnated nickel-yttria stabilised zirconia cathode for solid oxide electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 9420-9427.

[14] Robert D Green, Chung-Chiu Liu, Stuart B Adler. Carbon dioxide reduction on gadolinia-doped ceria cathodes [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 647-660.

[15] Yang Zhibin, Jin Chao, Yang Chenghao, et al. Ba_{0.9}Co_{0.5}Fe_{0.4}Nb_{0.1}O_{3-δ} as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 11572-11577.

[16] Kim-Lohsoontorn P, Brett D J L, Laosiripojana N, et al. Performance of solid oxide electrolysis cells based on composite La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ}-yttria stabilized zirconia and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen electrodes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 3958-3966.

[17] Stoots C M, O'Brien J E, Hartvigsen J. Carbon neutral production of syngas via high temperature electrolytic reduction of steam and CO₂ [C]// *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Seattle, Washington DC, USA, 2007: 185-194.

[18] Stoots C M, O'Brien J E, Herring J S, et al. Idaho National Laboratory experimental research in high temperature electrolysis for hydrogen and syngas production [C]// *Proceedings of the 4th International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology*. Washington D C, USA, 2008: 1-12.

[19] O'Brien J E, Mckellar M G, Stoots C M, et al. Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4216-4226.

[20] Stoots C M, O'Brien J E, Hartvigsen J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4208-4215.

[21] Stoots C M, O'Brien J E, Herring J S, et al. Syngas production

- via high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide [J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2009 (6): 11–14.
- [22] O'Brien J E, Mckellar M G, Harvego E A, et al. High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy-summary of system simulation and economic analyses [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 4808–4819.
- [23] O'Brien J E, Stoots C M, Herring J S, et al. High-temperature coelectrolysis of carbon dioxide and steam for the production of syngas, equilibrium model and single-cell tests [C]//*International Topical Meeting on the Safety and Technology of Nuclear Hydrogen*. Boston, Massachusetts, 2007.
- [24] Stoots C, O'Brien J, Hartvigsen J. Carbon neutral production of syngas via high temperature electrolytic reduction of steam and CO₂ [C]//*2007 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Seattle, Washington, USA, 2007: 1–10.
- [25] SZren H Jensen, Peter H Larsen, Mogens Mogensen. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3253–3257.
- [26] Pattaraporn Kim-Lohsoontorn, Joongmyeon Bae. Electrochemical performance of electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide [C]//*Proceeding of the 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Lucerne, Switzerland, 2010: 13–26.
- [27] Pattaraporn Kim-Lohsoontorn, Joongmyeon Bae. Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 7161–7168.
- [28] Jennifer R Mawdsley, David Carter J, Jeremy Kropf A, et al. Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4198–4207.
- [29] Yue Xiangling, John T S Irvine. Alternative cathode material for CO₂ reduction by high temperature solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (8): 442–448.
- [30] Li Shisong, Li Yuanxin, Gan Yun, et al. Electrolysis of H₂O and CO₂ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer with a La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3+δ} composite cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 244–249.
- [31] Zhan Zhongliang, Worawarit Kobsiriphat, James R Wilson, et al. Syngas production by coelectrolysis of CO₂/H₂O: The basis for a renewable energy cycle [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 3089–3096.
- [32] Sune Dalgaard Ebbesen, Jens Høgh, Karsten Agersted Nielsen, et al. Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 7363–7373.
- [33] Carl M Stoots, O'Brien J E, Joseph J Hartvigsen. Test results of high temperature steam/CO₂ co-electrolysis in a 10-cell stack [C]//*Topical International Meeting on Safety and Technology of Nuclear Hydrogen Production, Control, and Management*. USA: American Nuclear Society, 2007.
- [34] Carl Stoots, Robert O'Brien, Thomas Cable, et al. INL testing of the NASA Bi-electrode supported solid oxide cell as an electrolyzer [C]//*Proceedings of 9th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Lucerne, Switzerland, 2010: 1–12.

Development of H₂O/CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cell

Fan Hui, Song Shidong, Han Minfang

(Union Research Center of Fuel Cell, School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] Solid oxide electrolysis cell (SOEC) as an environmental-friendly device can converse the electric energy into chemical energy with high efficiency. In this paper, the progress on structure and working principle of SOEC for co-electrolyzing steam and carbon dioxide to generate syngas were reviewed. The structure of SOEC, the recent development of high temperature steam/CO₂ co-electrolysis from solid oxide single electrolysis cell and cell stack were also introduced. In addition, the improvement of structure and development of novel material for increasing the electrolysis efficiency of SOEC were put forward as well.

[Key words] SOEC; H₂O/CO₂ co-electrolysis; syngas; electrolysis efficiency; water electrolysis