

2020-04-28

Development Status and Prospects of Hydrogen Production by High Temperature Solid Oxide Electrolysis

Wen-qiang ZHANG

Bo YU

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
cassy_yu@tsinghua.edu.cn

Recommended Citation

Wen-qiang ZHANG, Bo YU. Development Status and Prospects of Hydrogen Production by High Temperature Solid Oxide Electrolysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(2): 212-229.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191144

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss2/8>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191144

Article ID:1006-3471(2020)02-0212-18

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(2): 212-229

Http://electrochem.xmu.edu.cn

高温固体氧化物电解制氢技术发展现状与展望

张文强, 于波*

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 固体氧化物电解池是一种先进的能量转换装置, 具有高效、简单、灵活、环境友好等特点, 是目前国际能源领域的研究热点。本文对高温固体氧化物电解制氢技术的基本原理、关键材料、系统组成、发展历程及国内外研究现状等进行了总结和分析, 小结了该技术发展面临的主要挑战, 简述了清华大学在高温固体氧化物电解领域近期的研究进展, 并对其未来应用前景进行了展望。

关键词: 固体氧化物电解池; 制氢; 电化学储能; 高温电化学

中图分类号: TK91; O646

文献标识码: A

推进能源变革, 建设清洁低碳、安全高效的现代能源体系是我国《能源发展“十三五”规划》的发展方向^[1]。氢具有零碳、高效、可储能、应用场景丰富等优势, 发展氢能是我国能源转型的重要路径。氢能的大规模利用首先要解决氢的大规模制备问题。

目前发展的电解水制氢技术主要有碱性水电解槽 (alkaline electrolysis cell, AEC)、质子交换膜电解池 (proton exchange membrane electrolysis cell, PEMEC) 和固体氧化物电解池 (solid oxide electrolysis cell, SOEC) 等^[2]。其中, SOEC 作为一种新型高效能量转化装置 (700 ~ 900 °C), 通过高温下的电化学反应过程, 可将原料 H₂O 转化为 H₂ 和 O₂, 实现由电能和热能向化学能的高效转化^[3-5]。SOEC 如果采用先进核反应堆或可再生能源作为能量来源, 既可实现氢气的高效、清洁、大规模制备, 又可有效地消纳风电、光电、水电等可再生能源富余电力^[4], 满足未来含高比例可再生能源电力系统的大规模储能需求。

1 SOEC 的基本组成及工作原理

目前发展的 SOEC 按照电解质载流子的不同, 基本可分为氧离子传导型 SOEC 和质子传导型 SOEC (如图 1 所示)。其中, 以质子导体氧化物为电解质的 SOEC 也可称为质子传导电解池 (pro-

ton-conducting ceramic electrolysis cell, PCEC)^[6-7]。除了上述的两种主要类型外, 近年来也有研究报道采用氧离子和质子共传导材料作为电解质的 SOEC, 即混合电导 SOEC (hybrid-solid oxide electrolysis cell)^[8]。目前研究较多和发展更为成熟的是氧离子传导型 SOEC, 本文主要介绍的是基于氧离子电解质体系的 SOEC。

1.1 SOEC 的基本组成

SOEC 的组成和目前发展的固体氧化物燃料电池 (solid oxide fuel cell, SOFC) 基本相同。一个典型的固体氧化物电解池, 其核心组成包括: 电解质、阳极 (也称为氧电极) 和阴极 (也称为氢电极), 如图 2 所示。中间是致密的电解质层, 两边为多孔的氢电极和氧电极。电解质的主要作用是隔开空气/氧气和燃料气体, 并且传导氧离子。因此一般要求电解质致密且具有较高的离子电导和可忽略的电子电导。电极一般为多孔结构, 以增加电化学反应的三相界面, 并有利于气体的扩散和传输。此外, 平板式的 SOEC 还需要密封材料, 多个单体 SOEC 组成电堆还需要连接体材料。

按支撑体类型来分, SOEC 可以分为阴极支撑、阳极支撑、电解质支撑和连接体 (双极板) 支撑几种类型。目前研究和应用比较多的是阴极支撑和电解质支撑。由于电解质材料的离子电导率相

收稿日期: 2019-11-21, 修订日期: 2020-03-28 * 通讯作者, Tel: (86-10)80194039, E-mail: cassy_yu@tsinghua.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 91645126, No. 21273128)、国家科技重大专项 (No. ZX06901) 和清华大学自主科研项目 (No. 2018Z05JZY010) 资助

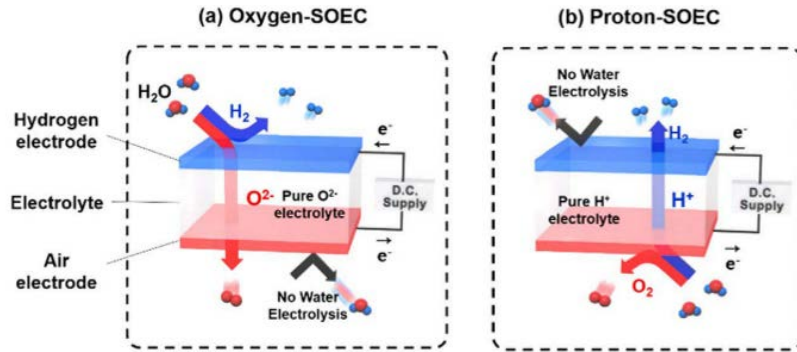


图 1 固体氧化物电解池基本原理图^[8]。(A)氧离子传导型(SOEC);(B)质子传导型

Fig. 1 Basic schematic diagram of solid oxide electrolysis cell(SOEC)^[8]. (A) Oxygen-SOEC; (B) Proton-SOEC

对较低,采用阴极支撑降低电解池层厚度可以有效减少电解池的欧姆损失;而且电解质支撑的优点在于其具有更好的长期运行稳定性和机械强度;连接体支撑的优点则在于具有良好的快速启动性能.具体采用何种支撑方式,需要根据实际的应用场景需要来定.

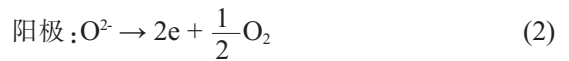
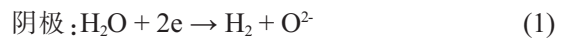
SOEC 有多种结构类型,研究较多的是管式和平板式.最早用于高温电解制氢研究的是管式构造的 SOEC,其主要特点是不需要密封,且电池连接简单;但也存在能量密度低、加工成本昂贵等缺点.平板式的电解池具有高的能量密度,而且制造成本相对较低,因此近年来随着高温密封和连接体材料的技术突破,平板式的 SOEC 已经成为目

前发展较多的构型.

1.2 SOEC 的工作原理

从反应过程上来讲,SOEC 可以看作 SOFC 的逆运行.较高温下(700~900 °C),在 SOEC 两侧电极上施加一定的直流电压,H₂O 在阴极被还原分解产生 H₂ 和 O²⁻,O²⁻ 穿过致密的固体氧化物电解质层到达阳极,在那里失去电子析出 O₂.

阴极和阳极的半电池反应分别为:



从热力学角度来看,高温 SOEC 的电解过程,水分解的能量来源由电能和热能两部分构成,即:

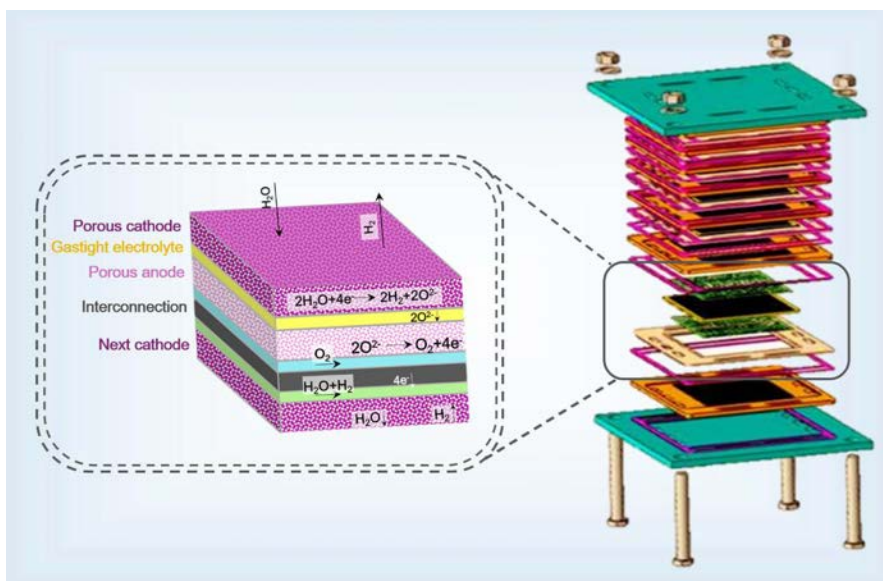


图 2 固体氧化物电解池主要组成

Fig. 2 Main components of a solid oxide electrolysis cell

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3)$$

其中, ΔH 为反应的焓变, ΔG 为反应的吉布斯自由能变化, T 为电解温度, ΔS 为反应的熵变。

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

$$E_{\text{Nernst}} = -\Delta G/nF \quad (5)$$

图 3 为不同温度(0~1000°C)常压下高温 SOEC 电解水蒸气制氢的能量需求图。从图上可以看出, 电解水需要的 ΔG 随着温度的升高而降低; 在 100°C 时 ΔG 在整个所需能量 ΔH 中的比重约为 93%, 而温度升高到 1000°C 时只有约 73%^[5]。随着 ΔG 的降低, 水的理论分解电压也随温度的升高而降低。即, 从热力学角度, 高的工作温度可以显著提高制氢效率。

动力学方面, SOEC 采用固体氧化物作为电解质, 适合在高温环境下运行, 其离子电导率随温度的升高而增加。而且, 高温能使阴极和阳极的过电位显著降低, 可有效地减少电解过程的能量损失。

1.3 SOEC 电解制氢效率

SOEC 高温电解制氢过程本质上是将一次能源产生的热能和电能转化为化学能的过程, 而电能通常也是来自于一次能源的热能, 在评价总效率时应把所有消耗的能量考虑进去。在 SOEC 电解水蒸气制氢过程中, 所用的一次能源的热量可以用下面公式表示:

$$Q_{\text{overall}} = Q_h + Q_e \quad (6)$$

Q_{overall} 为 SOEC 制氢所消耗的总能量, 包括两部分: 直接用于 SOEC 的热能 Q_h 和用于发电的热能 Q_e 。制氢的理论总效率可定义为制备的氢的能

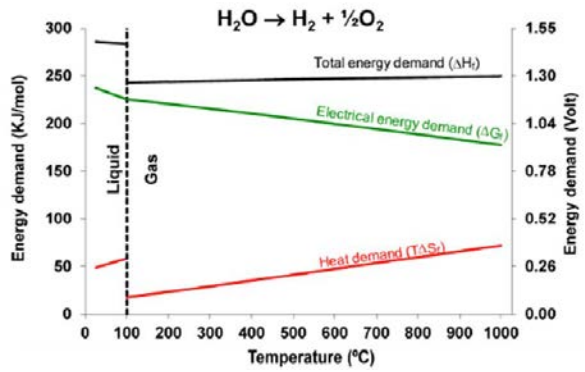


图 3 高温固体氧化物电解水蒸气制氢能量需求图^[3,5]
Fig. 3 Energy required for high temperature steam electrolysis^[3,5]

量与制氢所消耗的能量之比:

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{\Delta H}{Q_h + Q_e} \quad (7)$$

由于电能也是来自于一次能源的转化, 假设发电效率为 η_e , 则上式变为:

$$\eta_{\text{overall}} = \frac{\Delta H}{Q_h + \frac{\Delta G}{\eta_e}} \quad (8)$$

上述公式只适合于理想状态下的制氢效率简单计算, 实际效率的计算需要考虑各种因素。清华大学核研院^[9-11]对不同运行条件下, 与高温气冷堆耦合的高温 SOEC 电解制氢效率进行了系统分析, 构建了制氢效率的一维和二维模型, 并对影响制氢效率的不同因素进行了敏感性分析, 如图 4 所示。研究表明, 随着工作温度、发电效率、电

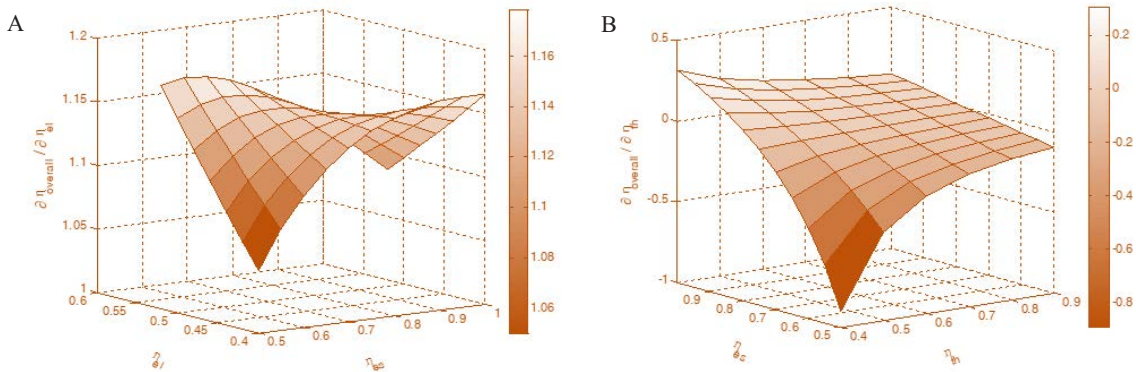


图 4 不同因素对核能高温 SOEC 电解制氢效率的影响^[10]。(A)发电效率的影响;(B)热效率的影响
Fig. 4 Factors that influence overall efficiency of high temperature steam electrolysis (η_{overall}) by nuclear energy^[10]. (A) Effect of η_{el} on η_{overall} at various η_{th} ; (B) Effect of η_{th} on η_{overall} at various η_{el} .

解效率及热效率的提高,与高温气冷堆耦合的高温电解制氢系统效率由 500 °C 的 34% 提高至 1000 °C 的 59%。由于实际高温电解制氢系统运行温度一般为 700~900 °C,则高温气冷堆耦合的高温电解制氢系统制氢效率为 45%~55%,远高于常规碱性电解制氢效率 (~27%)^[7]。与高温气冷堆耦合的高温电解制氢系统是目前已知制氢效率最高的制氢系统之一。

如果只考虑电解池本身的效率,电解过程需要的最小电功等于反应的 ΔG 变化,即:

$$W_{\min} = -\Delta G \quad (9)$$

设 SOEC 理想电解电压为 E_r ,则

$$\Delta G = -nFE_r \quad (10)$$

$$E_r = \frac{\Delta G}{nF} \quad (11)$$

在平衡状态下:

$$E_r = \frac{\Delta G}{-2F} = E_0 - RT \ln \left[\left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} y_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{P_{std}} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (12)$$

E_0 为电解池的开路电压,由下式给出:

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{2F} \quad (13)$$

实际的电解过程是偏离平衡状态的,设 $\eta = |E - E_r|$ 代表电解过程的极化损失,则实际最小电解电压可表示为:

$$E = E_0 - RT \ln \left[\left(\frac{y_{H_2O}}{y_{H_2} y_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{P_{std}} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] + (\eta_e + \eta_c + \eta_\Omega) \quad (14)$$

其中 η_e 、 η_c 、 η_Ω 分别为电极的电化学极化损失、浓差极化损失和欧姆极化损失。电压效率 η_v 可以提供单体电解池的热力学和电极动力学信息,用下式表示:

$$\eta_v = \frac{|E_r|}{E} \quad (15)$$

电流效率 η_i 也是一个很重要的评价指标,它可以反映 H_2O 的法拉第转化效率,SOEC 高温电解的实际电流效率可接近 100%^[12]。

目前工业上对不同电解制氢技术进行效率比较和评价的时候,用的较多的是单位体积或重量氢气的电能消耗,单位为 $kWh \cdot Nm^{-3}$ 或 $kWh \cdot kg^{-1}$,这样的表达方式可更直观的比较电解技术的电能消耗,也方便用于制氢经济性分析。

1.4 SOEC 技术的优点

图 5 是目前发展的三种电解制氢技术(AEC、

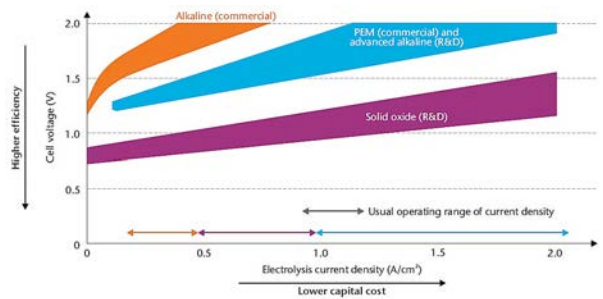


图 5 不同电解制氢技术比较示意图^[13]

Fig. 5 Comparison of AEC, PEMEC and SOEC for hydrogen production^[13]

PEMEC 和 SOEC) 单体电解池的电解电压和电流密度的比较示意图^[13]。纵轴是不同电流密度下的电解电压,反映的是电解效率,电解电压越低说明制氢效率越高;横轴是不同电压下的电流密度,反映的是电解池单位面积的产氢速率,电流密度越高说明电解池单位面积的产氢能力越强。从图 5 可以看出,无论从理论电解制氢效率,还是单位面积产氢速率来看,采用 SOEC 电解制氢都具有明显的优势。

表 1 为三种水电解技术典型商业化制氢系统主要性能对照表。可以看出,在制氢规模上 AEC 由于其技术发展成熟,可达到 MW 级的规模^[19]。在 PEMEC 开发方面,目前已经有少数企业可到达 MW 的规模,PEMFC 的另一优势是其启动迅速,响应时间短,提高了其在电网调峰和储能方面应用的灵活性,此外其运行电流密度也显著高于 AEC^[20]。SOEC 是一种具有很好发展前景的新型水电解技术,但与 AEC 和 PEMEC 相比,SOEC 目前的技术成熟度较低,已经商业化的产品很少,目前报道的商业化 SOEC 制氢系统在产氢规模、运行时间等方面都存在差距,其实用化面临一系列技术上的难题和挑战。

从原理上讲,高效率和高产率是 SOEC 制氢的两个主要优点,其内在原因是高温下的电化学反应使得电解反应在热力学和动力学方面比低温电解更具优势。除此之外,SOEC 还具有其他优点:

1) 原料适应性广。除了电解水制氢,SOEC 还可以共电解 CO_2 和 H_2O 制备合成气(CO 和 H_2),与低温 CO_2 电化学还原相比^[21],采用高温共电解具有更高的电流密度和法拉第效率,合成气还可作为原料制备不同的碳氢燃料。由于电解的原料来自

表 1 三种水电解技术典型制氢系统主要性能对照表
Tab. 1 Typical performance comparison of three water electrolysis technologies

Technical parameter	AEC	PEMEC	SOEC
LHV/%	65~70 ^[2]	56~60 ^[14]	96 ^[15]
Specific energy consumption/(kWh·Nm ⁻³)	4.3~4.65 ^[2]	5 ^[14]	3.7 ^[15]
Nominal power/MW	6 ^[2]	1.5 ^[14]	0.15 ^[15]
Load flexibility/%	25~100 ^[2]	1~100 ^[14]	-100~100 ^[15]
Hot start from min to max power/min	1~5 ^[2]	< 1 ^[2]	> 60 ^[2]
Degradation rate/(%kh ⁻¹)	0.25~1.5 ^[2,16]	0.5~2.5 ^[2,16]	0.6 ^[17-18]
Lifetime/h	55000~96000 ^[2,16]	60000~100000 ^[2,16]	16000 ^[17-18]

于捕获的 CO₂, 因此从整个过程来看, 采用该方法合成碳氢燃料的过程不产生新的 CO₂, 具有碳中性循环的优点^[4,22].

2) 运行模式多样化. 首先, SOEC 具有运行可逆的优势, 可以在电解池和燃料电池 (SOFC) 模式之间灵活切换^[23]. 用作高效产氢或电化学储能装置, 将电能高效转化为化学能 (氢能), 也可在燃料电池模式下运行, 通过电化学反应得到电能. 其次, SOEC 制氢可以根据不同的应用场景调整电压窗口, 可以在吸热、放热和热中性条件下运行^[24], 可控的灵活性使得 SOEC 容易与具有不同热源的可再生能源耦合, 具有更好的灵活性和更大的应用空间.

3) 全固态和模块化组装. SOEC 的核心部件为固体氧化物陶瓷材料和不锈钢材料, 具有较强的机械稳定性和环境适应性, 且不使用贵金属催化剂, 材料成本低廉. 模块化的组装方式使得它可以根据需要灵活调整产氢规模用于多种场合 (如图 6

所示), 从移动式、固定式制氢装置到制氢厂, 具有很好的发展前景^[25-27].

2 SOEC 技术发展历程与现状

1899 年, Nernst^[28] 发现 Y₂O₃ 掺杂的 ZrO₂ (YSZ) 具有较高的氧离子迁移率和较低的激活能, 此后该类材料被广泛应用于高温固态电化学领域. 1968 年, 美国 GE 公司的 Spacil^[29-30] 等首先报道了采用 ZrO₂ 基电解质的 SOEC 进行高温水蒸气电解制氢的实验研究, 电解池采用的是管式构型. 德国的 Doenitz^[31] 等也在 80 年代初开展了管式 SOEC 电堆高温蒸汽电解制氢实验, 电解池组成为 Ni-YSZ/YSZ/LSM, 制备的含 1000 个单体的管式 SOEC 电堆, 最大产氢速率可以达到 0.6 Nm³·h⁻¹.

尽管 SOEC 的研究自 60 年代末就已经开始, 但由于随后的化石燃料价格偏低, SOEC 制氢技术的发展一度陷于停滞. 直到近年来, 随着世界各国对全球温室效应和气候变暖问题的关注, 高温 SOEC 制氢技术才重新受到广泛关注和重视. 2003

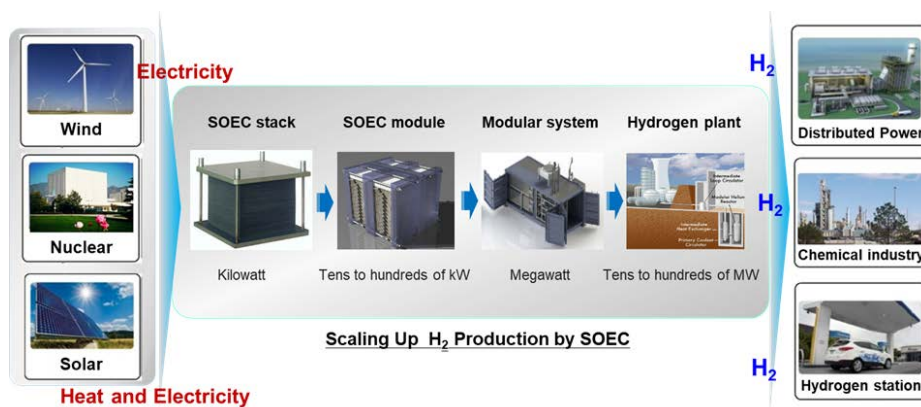


图 6 高温 SOEC 制氢技术的特点与优势^[25-27]

Fig. 6 Features and advantages of high temperature SOEC hydrogen production technology^[25-27]

年,美国爱达荷国家实验室(INL)和 Ceramatec 公司重新启动了高温 SOEC 蒸汽电解制氢研究,作为美国下一代核电站计划 (NGNP) 的主要组成部分。根据他们模拟第四代反应堆提供的高温进行的试验,核能高温蒸汽电解制氢的效率可以达到约 45%~52%^[32]。2007 年,INL 建成了一个 15 kW 的高温蒸汽电解制氢一体化台架,并实现了峰值产氢 $2.0 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的高温蒸汽电解运行实验验证^[26]。2018 年底,美国 INL 已初步完成了 25 kW 高温蒸汽电解制氢台架的搭建,并计划开展电功率 250 kW 的高温蒸汽电解制氢系统的设计工作^[33]。

在欧洲,2004 年底,欧盟第六框架协议计划项目 Hi2H2(Highly Efficient, High Temperature, Hydrogen Production by Water Electrolysis)正式启动^[34]。主要参加单位有欧洲能源研究所 (EiER)、丹麦的 Risø 国家实验室、瑞士联邦材料测试研究实验室 (EMPA)和德国太空中心 (DLR)等。2008 年,欧盟第七框架协议计划项目 RELHY (Innovative Solid Oxide Electrolyser Stacks for Efficient and Reliable Hydrogen Production)启动。同年,欧洲燃料电池和氢能联合组织成立 (Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, FCH-JU),在 SOEC 领域也先后资助了多个项目,包括高温 SOEC 制氢和高温共电解,他们鼓励研究机构和企业合作,已经开展了多个 SOEC 的示范工程项目^[35]。

在国内,从 2005 年开始,清华大学核能与新能源技术研究院率先启动了核能高温 SOEC 电解水蒸气制氢的研究^[5,36-37]。高温气冷反应堆 (high temperature gas-cooled reactor, HTGR) 被广泛认为是具有第四代特征的先进堆型和最有希望用于制氢的核能系统^[38]。目前,具有我国自主知识产权、完全

由清华大学自主研发的中国第一座高温气冷堆商用示范电站正在建设中。将高温 SOEC 制氢系统与先进核反应堆耦合,可以开拓核能新的应用领域,实现核能与氢能的和谐发展。清华大学核研院的高温电解制氢团队在高温堆国家科技重大专项核能高温电解制氢等项目的支持下,已完成了一系列具有自主知识产权的核心技术和关键组件研发。作者课题组经过刻苦攻关,在对高温水蒸气电解特性深入研究的基础上,采用了创新性电堆结构设计,结合关键材料筛选、运行工艺摸索,解决了影响电堆性能和稳定性的多项技术难题,成功设计和制备出性能优良的电解电堆。此外,还解决了高温蒸汽制氢系统水蒸气稳定供应、精准控制及 SOEC 在线诊断等难题^[39],建立了可实现高温蒸汽电解长期稳定运行的运行程序,如图 7 为清华大学核能与新能源技术研究院自主设计开发的高温 SOEC 电堆及 kW 级高温蒸汽电解制氢系统。在 SOEC 的关键材料研发方面,作者课题组在电极纳微结构设计、高效能源材料开发、材料表面精准调控等方面取得了一系列进展^[40-47]。国内其他研究机构,如上海硅酸盐研究所、中国矿业大学、宁波材料所、中科院上海应用物理研究所等也先后开展了高温 SOEC 制氢的实验研究,并取得了一系列重要进展^[48-51]。综上所述,经过近几十年的发展,高温 SOEC 电解制氢技术已逐渐走出实验室,开始逐步走向规模化示范阶段。

3 高温 SOEC 电解制氢技术面临的挑战

目前 SOEC 已经逐步进入商业化阶段,并已有小规模示范验证和商业化产品,但是与目前发展的 AEC 和 PEMEC 技术相比,SOEC 技术的



图 7 高温 SOEC 电堆及制氢系统

Fig. 7 High temperature SOEC stack and hydrogen production system

成熟度还较低. 在美国能源部的报告中, 基于 SOEC 的高温电解制氢的技术成熟度 TRL (Technology Readiness Level) 被定为 5 级^[52], 即“模拟环境下验证的部件或分系统, 分系统的可用性显著提高. 部件集成已考虑到现实因素, 在模拟环境中得到验证”. 进一步商业化还需解决从材料、组件到系统一系列关键技术的挑战.

3.1 关键材料研发

高性能、高稳定性的材料开发是 SOEC 技术发展的核心环节. 高温下运行给 SOEC 带来了热力学和动力学上的优势, 但是也对材料的性能、稳定性和兼容性提出了更高要求. SOEC 对其组成材料的一般要求与 SOFC 相似^[4]: 在高温下具有较好的热稳定性和化学稳定性, 不同组件间的热膨胀系数匹配, 相态和晶体结构稳定, 具有一定的强度和抗热冲击能力, 材料易于加工、成本尽可能低等. 尽管已发展的 SOFC 材料在许多方面可供 SOEC 借鉴, 但两者研究的侧重点仍存在区别.

无论在 SOFC 还是 SOEC 中, 电解质的作用都是传导氧离子, 运行模式的改变对电解质的影响较小. 但考虑到 SOEC 电解制氢在高温下运行优势更明显, 基于氧化锆基的电解质材料是目前 SOEC 电解制氢的首要选择. 目前对 SOEC 电解质部分优化的主要研究方向侧重于电解质的薄膜化技术^[53-54], 制备更薄、稳定性更好的电解质层, 可以进一步减少电解的欧姆损失, 大幅度地提升电解制氢性能, 对于推进该技术的尽快实用化和降低成本具有重要意义.

相对于电解质, 更多研究关注于 SOEC 模式下电极材料的开发. 在稳态电解制氢运行条件下, 氢电极侧处于氢气气氛和阴极极化的环境, 尽管水蒸气的含量要显著高于 SOFC 模式, 目前常用的 Ni/YSZ 电极材料仍可在 SOEC 模式下长期稳定运行^[55]. 但由于 Ni/YSZ 复合电极具有其内在的氧化/还原循环稳定性差的问题, 当其运行环境不能长期保持还原性(或惰性)气氛时, 氢电极的结构会被破坏, 从而导致性能的衰减. 目前已经有大量旨在替代现有 Ni/YSZ 氢电极的研究, 主要研究方向是具有混合离子-电子电导的钙钛矿类材料. 这些材料具有良好的氧化/还原稳定性, 并且部分材料还具有良好的抗硫、抗碳性能. 但是与 Ni/YSZ 材料相比, 其在 SOEC 电解制氢工况下的电流密度一般较低, 目前已经实现商业化应用的 SOEC 氢

电极还是以 Ni/YSZ 材料为主.

SOEC 电解水制氢涉及两个重要的基本反应, 即阴极水的还原和阳极氧的析出. 其中制约电解性能的关键, 往往是阳极上所发生的氧析出反应 (oxygen evolution reaction, OER) 过程, 氧电极(阳极)相对于氢电极(阴极)有更大的过电位需求, 是主要的极化损失来源^[56-58]. 如何对氧电极进行有效活化, 以降低极化损失, 是国际热点问题. 《Nature》、《Science》等多篇论文报道了相关研究^[59-61], 现阶段 SOEC 材料的研究主要集中在混合离子-电子电导材料 (mixed ion-electron conductor, MIEC). Adler^[60]将 MIEC 中 OER 活性增加的原因归结为: MIEC 可以将电极反应活化区从三相界面扩展到整个电极表面, 从而促进氧离子的吸附以加速 OER 反应. 目前研究比较多的 MIEC 材料主要有钙钛矿型氧化物、Ruddlesden-Popper(RP)型层状氧化物、双钙钛矿型氧化物等.

除了电极本体材料的开发, 近年来的研究表明, 影响电解池性能的往往是电极/电解质界面附近几个微米的区域, 电极/电解质界面的纳微结构的精准调控成为提升电极催化活性和稳定性的一个重要途径^[62]. John T. S. Irvine^[63]等对于 SOEC 电极以及电极/电解质界面的演化做了一个概要的综述, 归纳了电极材料的类型以及电极结构的演化历程(图 8).

3.2 SOEC 电堆及系统控制技术

电堆是高温电解制氢系统的核心, SOEC 电堆和系统组成可以参考目前发展的 SOFC 的设计, 但是实际的 SOEC 制氢系统较 SOFC 更为复杂. 在 SOEC 制氢的工作模式下, 进气一般是氢气和水蒸气的混合气, 得到的产物是纯氢和纯氧. 然而, 由于需要考虑产物气的收集(氢电极为电解所得 H₂, 氧电极为高附加值的副产品 O₂), SOEC 要求对氢氧电极侧均进行密封. 进气中一般有少量的氢气, 其作用是防止 Ni-YSZ 电极在高温高湿条件下被氧化. 同时, 进气中需要有足够高含量的水蒸气以保证电解的顺利进行, 水蒸气的缺乏会对 SOEC 电解性能带来明显的负面影响. 因此, 对 SOEC 系统中水蒸气的控制是系统测控需要解决的一个难题. 由于 SOEC 的开路电压与进气中 H₂ 和水蒸气的分压密切相关, 需要精确控制系统中水蒸气的组成稳定. 在高温电解制氢回路中的 H₂O 容易冷凝, 其传输、控制和测量需要专门的设

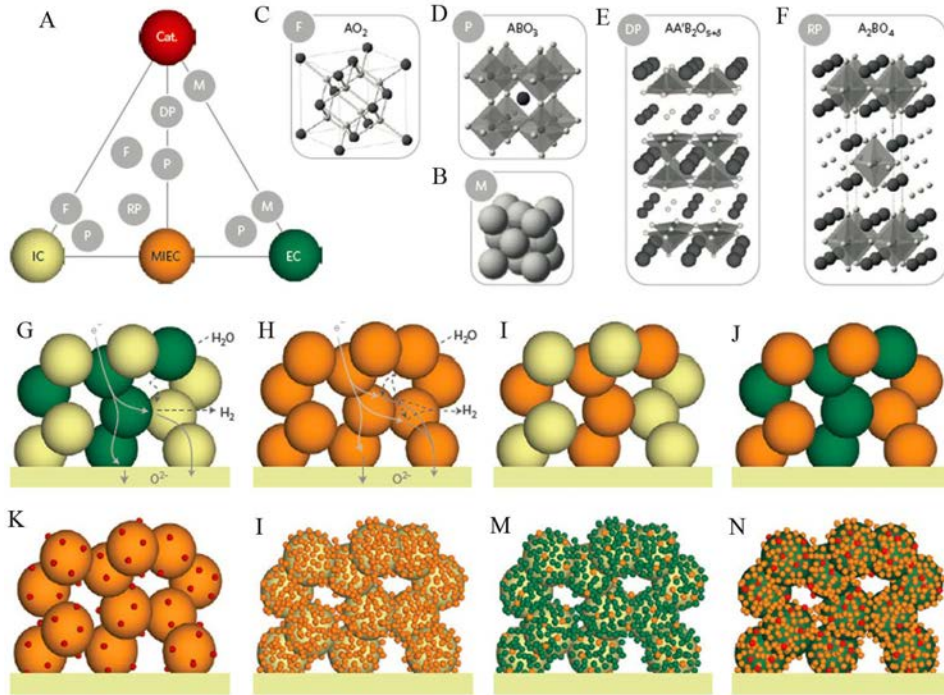


图 8 (A)不同电极材料所具备的特性;(B)-(F)分别表示金属(M)、萤石(F)、钙钛矿(P)、双钙钛矿(DP)和 RP 型材料的晶体结构图;(G)-(J)分别表示离子导体-电子导体(IC-EC)复合电极、混合电子离子导体(MIEC)单相电极、离子导体-混合电子离子导体(IC-MIEC)复合电极和混合电子离子导体-电子导体(MIEC-EC)复合电极;(K)-(N)表示催化剂颗粒包覆的 MIEC 电极、MIEC 涂覆的 IC 电极、EC 和 MIEC 涂覆的 IC 电极以及 MIEC 和催化颗粒包覆的 EC 电极^[63]

Fig. 8 (A) Schematics of three key functionalities that electrodes should exhibit. (B) Crystal structure of a metal M. (C) Fluorite (F) crystal structure. (D) Perovskite (P) crystal structure. (E) Crystal structure of layered perovskite. (F) Crystal structure of a member of the Ruddlesden-Popper (RP) phase. (G) IC-EC composite structure. (H) Single-phase MIEC electrode. (I) IC-MIEC composite structure. (J) MIEC-EC composite structure. (K) MIEC with dispersed catalyst particles. (L) IC coated with a percolating layer of MIEC. (M) IC coated with a percolating layer of EC and MIEC. (N) EC coated with a percolating layer of MIEC and dispersed catalyst^[63].

备, 并需要设置多个监测点在线随时控制和调整温度、压力、湿度、气体流量、电流和电压等多个参数. SOEC 电解制氢体系不断产生高温的 H_2 和 O_2 , 还需要冷却和热交换装置以保证热能的有效利用.

理论上讲, 高的工作温度从热力学和动力学的角度都有利于 SOEC 电解反应的进行. 但 SOEC 系统工作温度的选择必须考虑其他因素, SOEC 电解所需热量来自于一次能源, 如核能、太阳能、风能、地热能等. 各种热源提供的温度范围存在差别, 因此需要根据实际情况选择适合特定工作的温度范围及材料体系, 并需要研究高温 SOEC 电解系统与一次能源的耦合方式和控制策略^[1]. 例如, 如果将高温与先进核能系统耦合, 需要考虑核能的热能、电能的分配, 制氢系统与热交换器的连接

以及核氢安全问题. 如果 SOEC 电解制氢系统与再生能源耦合, 需要针对可再生能源电力输出波动性大的特点, 开展动态工况下 SOEC 制氢系统稳定性、耐受性研究.

3.3 长期运行性能衰减问题

长期运行性能衰减问题是制约 SOEC 技术尽快商业化的关键环节. 目前 SOEC 的衰减速率要显著高于相同组成运行的 SOFC^[64], 导致 SOEC 衰减的因素很多, 基本可分为 SOEC 组成材料问题和运行控制两方面, 且两方面密切相关.

高温长期运行环境下的材料组成、结构的变化是导致 SOEC 性能衰减的核心问题^[65]. 对 SOEC 衰减的机理目前尚无明确的结论, 近年来的研究一般认为, 氧电极的衰减是导致 SOEC 性能下降进而影响其使用寿命的主要原因^[66]. 美国爱达荷国

家实验室、丹麦 Risø 国家实验室等国外机构在研究中均发现,SOEC 电解制氢大电流运行易发生氧电极脱层失效^[17,57]. 对于 SOEC 氧电极,在电解制氢模式下发生的氧析出反应(OER),是 SOFC 模式下氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)的逆过程. 虽然从基本反应过程来说,OER 和 ORR 是可逆的,但是在实际的 SOEC 模式下,氧电极/电解质界面的氧分压分布、电场梯度等都存在较大差异. 而且,为了充分发挥 SOEC 制氢高效率和高产率的优势(产氢速率与电流密度直接相关),需要 SOEC 在较高的电流密度下运行,易在电极内部聚集形成局部高氧压位点^[67-68],从而导致第二相的形成或阳极/电解质界面的脱层. SOEC 氢电极也可能成为 SOEC 性能衰减的来源,由于 SOEC 的原料气是水蒸气,高温高湿的环境对氢电极侧材料稳定性的影响更大,有研究报道^[69]发现在 SOEC 进气蒸汽中发现含有微量的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,进而在 Ni-YSZ 电极的活性位点生成惰性的 SiO_2 ,从而导致 SOEC 性能的衰减,Si 的来源主要是 SOEC 电堆使用的含玻璃密封材料. 相对于电极,目前 SOEC 常用的 YSZ 电解质在运行过程中较为稳定,但是当过高的操作电压或者氢电极的水蒸气供应中断时,YSZ 电解质也会有电子电导产生,但不会对 YSZ 电解质造成破坏,相反这种电子电导可以使得 SOEC 电解池在短时间缺乏水蒸气的时仍保持稳定^[70].

在 SOEC 运行及控制方面,影响电解性能的主要是操作电压、电流密度和运行模式. 一般认为 SOEC 最合适的电解电压应该是在热中性电压(thermoneutral voltage)附近,此时电堆处于热中性状态,不会对电堆温场的均匀性造成破坏. 而当工作电压低于热中性时,电堆处于吸热模式,会产生制冷效应,电堆内部温度低于外部;而工作电压高于热中性电压时,电堆处于放热模式,会产生加热效应,电堆内部温度高于外部温度. 无论是吸热还是放热模式,都会在电堆内部产生较大的温度梯度,容易导致电堆性能的衰减^[12]. 电解电流密度的大小与 SOEC 性能的衰减密切相关,目前报道的 SOEC 电堆电流密度可达到 $6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上^[71],然而考虑到电堆寿命,实际运行电流密度一般在 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以内^[2]. 高电流密度会使得阳极/电解质界面产生高的电势梯度,造成界面局部结构破坏甚至脱层,从而导致 SOEC 的衰减^[67]. 亟需开发新型的 SOEC 电极材料和结构,增强阳极/电解质界面稳定性,提升 SOEC

长期稳定运行的电流密度上限(图 10)^[41]. SOEC 的特性决定了它可在电解和燃料电池模式灵活切换,对于可逆运行对性能衰减的影响,有报道认为可逆运行可加速 SOEC 电极/界面处的材料结构衰减而导致性能迅速降低^[72];然而近年来也有研究表明,SOEC 可逆循环运行并未对 SOEC 电极界面微观结构造成损坏,甚至可改善单纯 SOEC 模式运行后的性能衰减,这些发现说明运行模式的控制可作为 SOEC 电极材料衰减修复的一种可能途径^[57].

综上所述,对于 SOEC 长期运行性能衰减的影响因素众多且互相影响,需要进一步深入研究. 很多衰减机理的分析大都基于 SOEC 长期运行降温后的表征,需要开发新型的原位、实时的电解池测试和诊断方法,例如电化学阻抗谱分析^[73]等. 需要指出的是,很多 SOEC 性能衰减的报道所采用的电解池材料组成和电堆结构等通常存在差异,在对衰减机理的研究时需要全面考虑材料组成、结构及运行控制的影响.

4 作者课题组在 SOEC 高温电解先进材料开发方面的最新进展

4.1 核能驱动高温电解/燃料电池技术

利用先进核能灵活驱动高温电解 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ /燃料电池技术,一方面拓展了高温堆在发电之外应用,可提高核能经济性及在大规模制氢储能和 CO_2 清洁转化新应用;另一方面可将储存的碳氢燃料或氢通过高温燃料电池发电,灵活满足高峰值电力要求,促进可再生能源并网,是国际核能领域的前沿课题. 作者课题组近年来胜利完成高温堆重

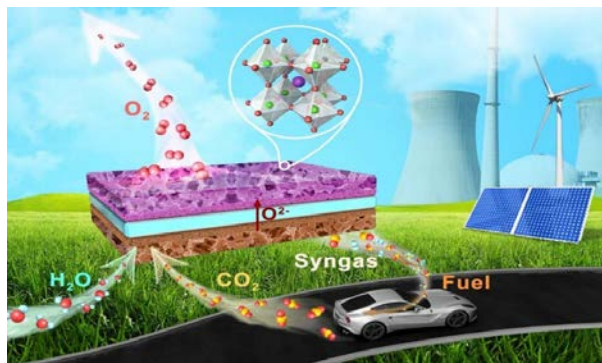


图 9 先进核能驱动高温电解技术路线图^[4]

Fig. 9 Schematic diagram showing high-temperature electrolysis of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ driven by advanced nuclear energy^[4]

大专项核能制氢和前沿探索核能制油国家任务,并在核能非电领域高温电化学能源转化和存储技术基础研究方面取得新进展(图 9)^[4]。

4.2 电极纳微结构设计

针对常规高温电解氧电极孔隙率低、孔道不规则、大电流操作性能衰减迅速的缺点,作者课题组设计开发出一种新型的蜂窝结构氧电极,并成功应用于高温、大电流的极端运行环境。该蜂窝状纳微电极具有超高的孔隙率($\sim 75\%$)、高度定向的孔道(曲折因子 ~ 1)以及高机械强度,从而能够极大地促进析氧反应(OER)过程中氧的生成、传导与析出动力学(图 10)。研究表明,蜂窝电极在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下具有极高的活性,极化阻抗仅为 $0.0094\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,优

于目前的文献报道的所有氧电极数据,并且实现了电流密度高达 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下的稳定运行。该纳微蜂窝结构电极未来有望实用于大规模能源转化装置^[41]。

4.3 高性能固体氧化物电解池材料开发

许多研究发现,在两种 SOC 电池组件材料的异质界面区域,往往会表现出比体相高出几个数量级的离子电导率、电子电导率和表面气体交换系数等。这样的特性使得开发新一代高活性 SOC 组件材料成为了可能,也使得异质结构材料成为了该研究领域的前沿热点问题之一^[47]。

作者课题组专注于高活性能源材料和先进结构的开发,首次制备了具有极高氧还原动力学的

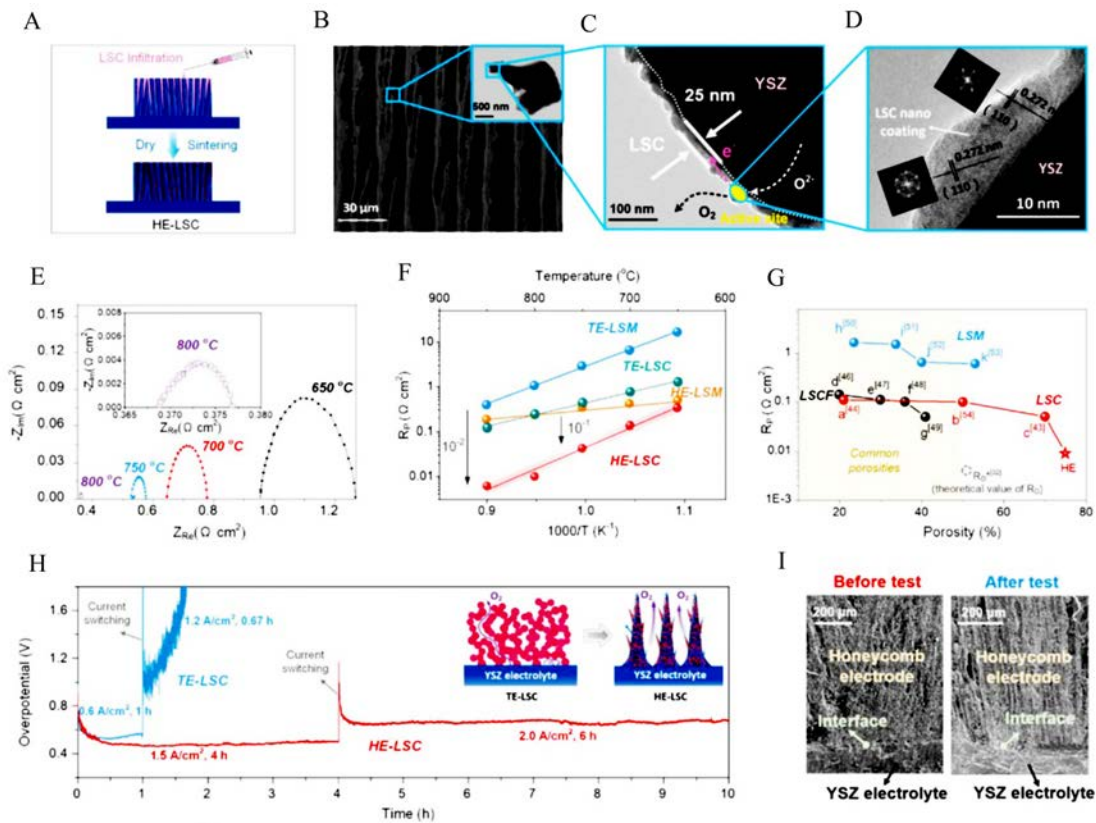


图 10 新型蜂窝状纳微结构 HE-LSC 氧电极^[41] (A) 化学浸渍法示意图;(B)垂直剖面 SEM 和 HRTEM 图像;(C, D)负载在 YSZ 骨架内壁的 LSC 纳米催化层 HRTEM 图;(E)HE-LSC 图的 Nyquist 图;(F)4 个代表样品 Arrhenius 图;(G)极化阻抗与孔隙率的关系图;(H)HE-LSC 大电流测试性能曲线(与传统电极 TE-LSC 比较);(I)HE-LSC 大电流测试前后的 SEM 图像。

Fig. 10 Novel micro/nano honeycomb HE-LSC oxygen electrode^[41]. (A) Sketch of chemical impregnation method; (B) Vertical sectional SEM and HRTEM (the inset) images; (C, D) HRTEM images of LSC nanocatalyst coating loaded inside of YSZ; (E) Nyquist Plots of HE-LSC; (F) Arrhenius plots of four representative samples; (G) Variation of polarization resistance (R_p) with porosity; (H) Comparison of large-current performance curves for HE-LSC and conventional TE-LSC electrodes; (I) SEM images of HE-LSC before and after large-current performance measurements.

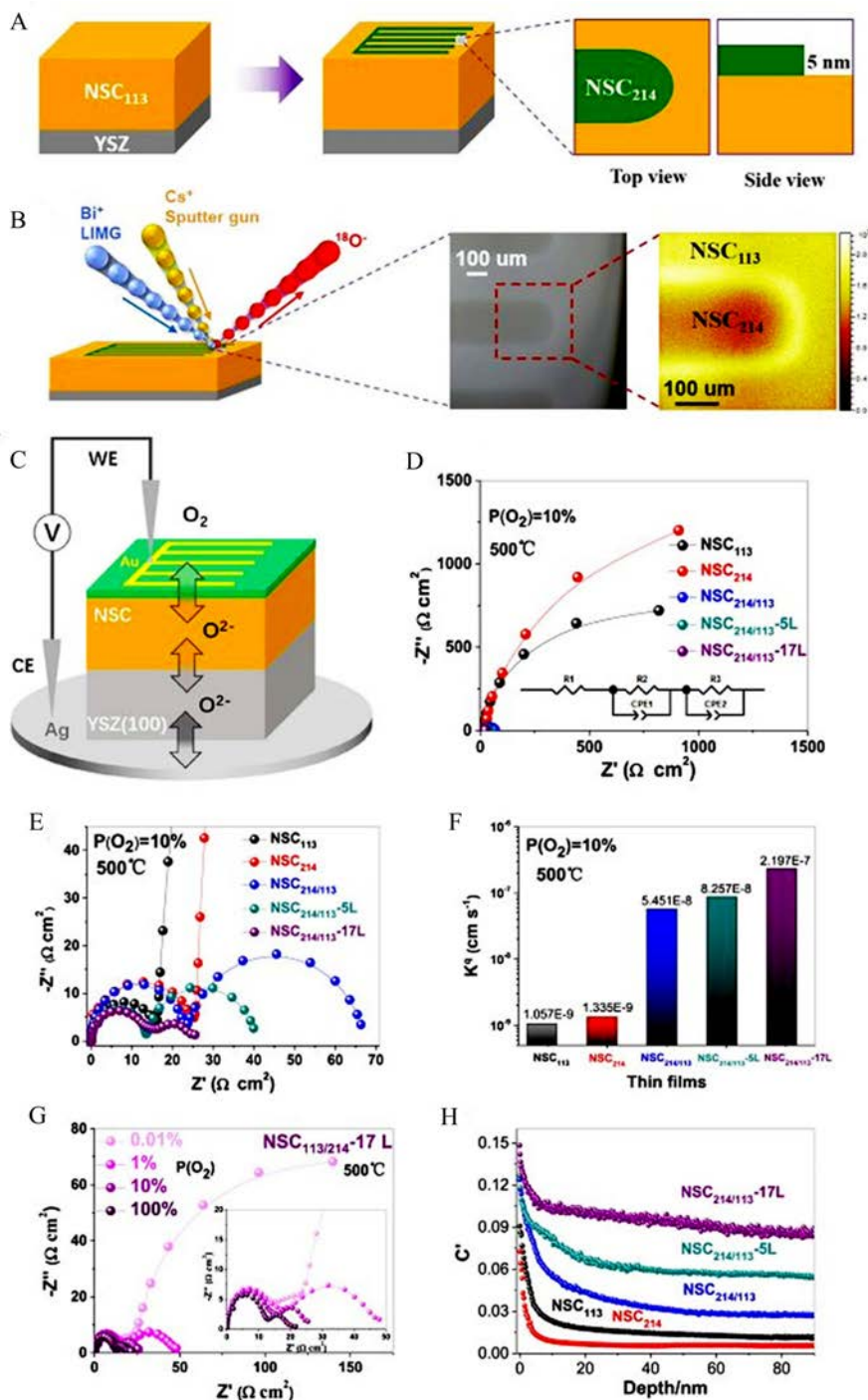


图 11 高效异质界面 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4-\delta}$ 电极材料开发^[46]。(A)利用梳子状掩片在 PLD 生长过程中将异质界面转移到表面;(B)氧同位素交换后利用 ToF-SIMS 测得的表面 ¹⁸O 的信号分布;(C)薄膜电极 EIS 测试装置示意图;(D)薄膜电极的电化学阻抗谱及其局部放大图(E);(F)薄膜样品的氧表面交换常数(k^a);(G)多层异质界面电极 NSC214/113-17L 在不同氧压下的 Nyquist 图;(H)90 nm 薄膜样品中的 ¹⁸O 信号深度分布情况。

Fig. 11 Development of highly efficient electrode material with $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4-\delta}$ hetero-interface^[46]. (A) Schematic of the process to obtain hetero-interfaces with a comb-like mask using PLD; (B) Sputtering of a select area using ToF-SIMS, and the corresponding electron micrograph and ¹⁸O intensity mapping; (C) Schematic of the thin films and testing configuration; (D) EIS results of various film electrodes and (E) the enlarged plots; (F) Calculated k^a of various thin films; (G) Nyquist plots of NSC214/113-17L at different oxygen partial pressures (the insert shows the plots at an enlarged scale); (H) ¹⁸O tracer depth profiles of 90 nm epitaxial NSC thin films.

新型多层异质结构 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3.8}/\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4.8}$ 薄膜材料, 其氧表面交换能力相比于单相氧电极提高了 $10^2 \sim 10^3$ 倍, 并利用 ToF-SIMS、STEM、EELS 和 DFT 模拟等先进手段对异质界面的结构演变进行了分析, 探明了异质界面处的 Sr 富集和 Co 的价态降低是其性能提升的重要原因(图 11)^[46]. 对该体系的进一步研究表明, 单体 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3.8}$ 与 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{CoO}_{4.8}$ 的晶体取向会显著影响异质结构中的离子(如氧离子)传输, 进而造成异质材料的 ORR 性能差异; 其中晶体取向越单一, 异质结构的性能提升越明显^[43]. 作者课题组还对 La 系 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3.8}/\text{LaSrCoO}_{4.8}$ 异质结构氧电极进行了深入研究, 获得了优良电化学性能, 并将这种先进异质结构应用于多孔氧电极, 取得了显著的性能提升^[46].

4.4 材料表面精准调控

钙钛矿电极材料在运行过程中, 表面常常发生某些阳离子富集和析出的偏析现象. 偏析通常只在纳米尺度下发生, 却会对电极材料的整体性能产生深远的影响, 因此备受关注^[40]. 作者课题组采用诱导自组装技术, 采用 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3.8}$ 薄膜氧电极进行表面修饰, 改善电极氧析出动力学(图 12). 这种精准调控策略具有以下三个亮点: 1) “借势生长”: 外加 Sr 迁移到缺陷位点后, 以相邻的钙钛矿晶格为模板, 原位自组装形成高活性的钙钛矿第二相; 2) “化敌为友”: 表面修饰转换了偏析反应路径, 使得高活性相取代了惰性偏析相; 3) “孤岛效应”: 形成表孤岛形貌, 有效消散了表面晶格应力, 改善稳定性^[42]. 文章提出的表面改性策略对

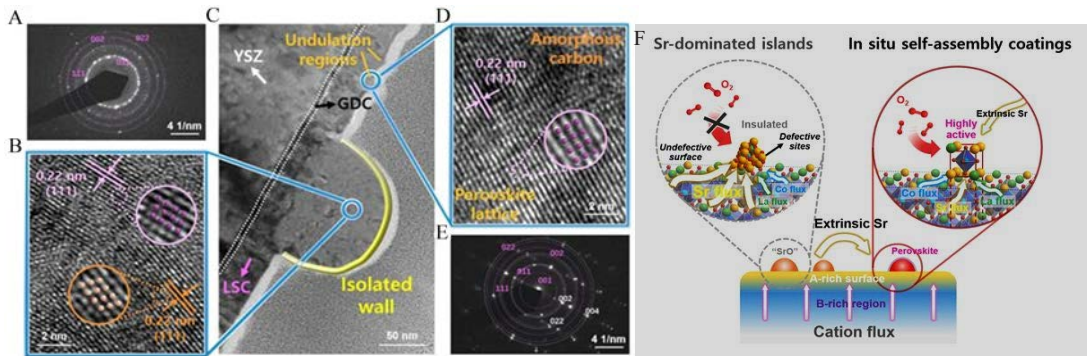


图 12 偏析诱导自组装生成高活性钙钛矿加速 OER 动力学^[42] (A) 表面钙钛矿孤岛的衍射花样; (B) 表面钙钛矿区域的 TEM 图像; (C) LSC 薄膜横截面的 TEM 图像; (D) 表面非孤岛区的 TEM 图像; (E) 表面非孤岛区的衍射花样; (F) ORR 性能提升机理示意图.

Fig. 12 Segregation induced self-assembly of highly active perovskite for rapid oxygen reduction reaction^[42]. (A) Diffraction pattern and (B) TEM image of surface island at perovskite; (C) Cross-sectional TEM image of LSC thin film; (D) TEM image and (E) diffraction pattern of surface outside of the island area; (F) Schematic illustration for improvement of ORR performance.



图 13 美国 DOE 报告大规模制氢路线图(2019)^[76]

Fig. 13 Large-scale hydrogen production road map of USA (DOE report, 2019)^[76]

于提升钙钛矿氧电极材料的活性与稳定性具有较大指导作用, 为材料性能提升的机理提供了直观有力的解释.

5 高温 SOEC 电解制氢技术应用展望

5.1 氢的大规模制备

随着世界各国能源需求的不断增长和环境保护的日益重视, 近年来世界各国也越来越重视氢能的发展. 2018 年至今, 已有包括日本、韩国、澳大利亚、英国、法国在内的诸多国家发布氢能领域的最新规划^[74]. 氢能的大规模利用首先要解决氢的大规模制备问题, 在选择大规模制氢技术时, 能量转化效率的高低至关重要. SOEC 在这方面具有显著的优势, 由于其在高温下 (700 ~ 900 °C) 下运行, 电解制氢效率可接近 100%. SOEC 的技术特点决定了它很适合与可同时提供电能和热能的一次能源耦合, 实现氢能的大规模高效制备. MIT 的研究表明, 高温气冷堆是最适宜与高温水蒸气电解技术耦合的第四代反应堆型, 当反应堆出口温度高于 800 °C 时, 高温水电解制氢总效率可达 50% 以上^[75]. 2019 年美国能源部的报告中, 将基于 SOEC 的高温电解技术与先进核能 (高温堆) 和太阳能耦合列为未来的大规模制氢的发展方向之一 (图 13)^[76].

5.2 可再生能源储能

可再生能源发电是世界能源领域未来的发展方向. 然而, 可再生能源发电具有间歇性、波动性等特点, 接入带来的不确定性影响着电力系统的安全稳定运行. 与其他储能技术相比, 将可再生能源电力转化为 H₂, 具有储存容量大、功率密度高和持续时间长等优点, 具有很好的发展前景. 在所有制氢途径中, 电解水制氢可以有效地消纳风电、光

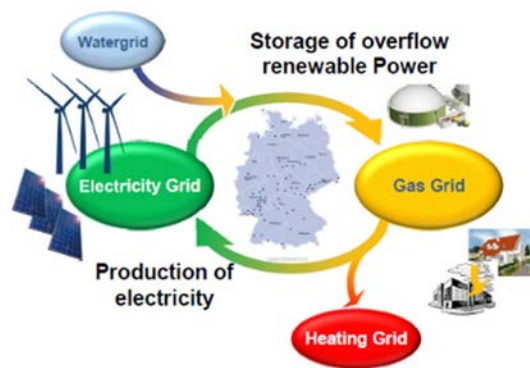


图 14 德国的 Power to Gas (PtG) 技术路线^[80]
Fig. 14 Power to Gas (PtG) technology route in Germany^[80]

电、水电等可再生能源电力, 可满足未来含高比例可再生能源电力系统的大规模储能需求.

目前发展的基于 SOEC 技术, 应用于大规模可再生能源电力存储的技术路线主要包括: Power to gas (PtG) 和 Power to liquid (PtL)^[77-78], 也有将两者合并在一起的技术路线, 称为 Power to X (PtX)^[79], 其最基本的概念如图 14 所示. 即通过 SOEC 技术, 将可再生能源的电力高效转化为 H₂ (或合成气) 存储, 制备的 H₂ 可以进入燃气网络, 也可以再用来发电; 同时, SOEC 还可以与水网和热网互通, 实现整个能源网络的高效优化配置^[80].

SOEC 的能量来源可以是核能、各种可再生能源或其他各种高温热源. 化石能源在相当一段时间内仍然是目前世界能源体系的主体, SOEC 技术具有高效灵活的特点, 除了与先进核能和可再生能源耦合, 也可与目前发展的化石能源、传统化工结合, 降低碳排放, 实现能源的清洁高效利用. 例

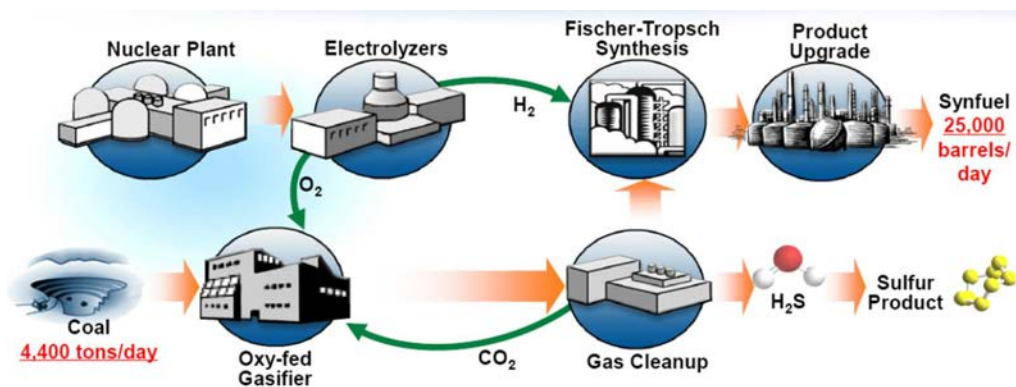


图 15 美国基于 SOEC 技术的煤和核能的混合能源系统^[24,81]
Fig. 15 Concept map of the next generation hybrid system^[24,81]

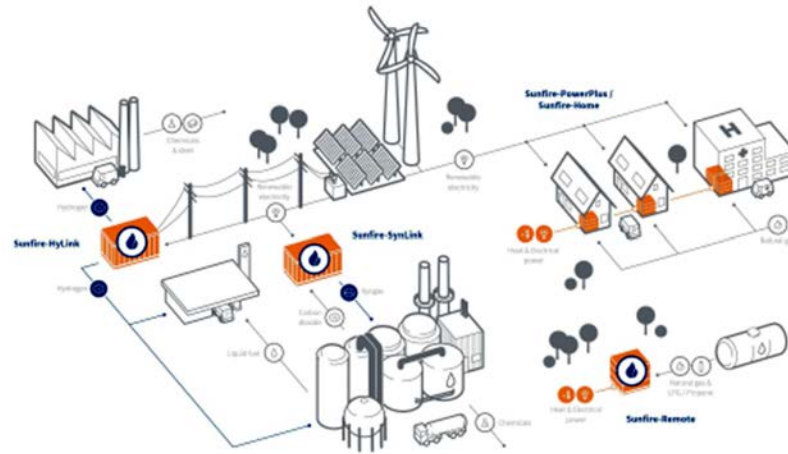


图 16 德国 sunfire 公司基于 SOC 技术的海岛或者社区混合能源系统概念图^[82]

Fig. 16 Sunfire's vision on sector coupling using SOC technology^[82]

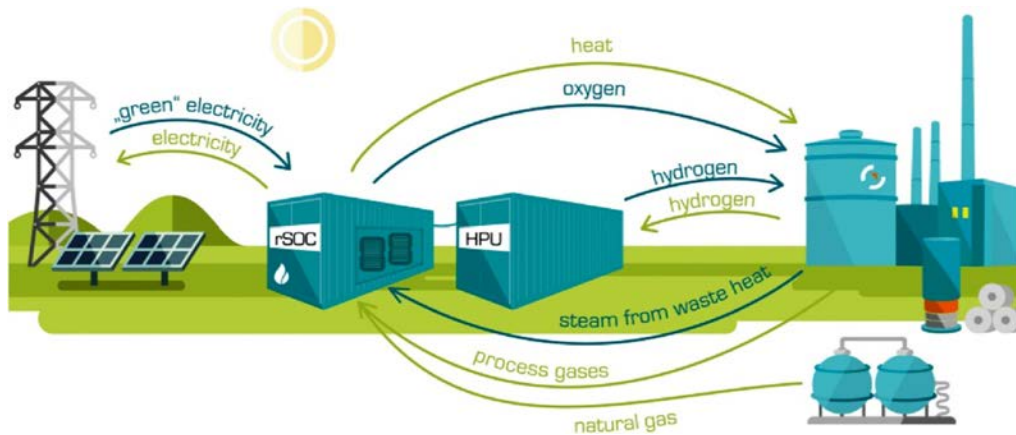


图 17 可逆 SOC 技术应用于钢铁冶炼与发电^[82]

Fig. 17 Integration of RSOC System in Salzgitter's iron and steel works^[82]

如:基于 SOEC 技术应用场景灵活的特点,美国提出了基于 SOEC 的混合能源系统的概念^[55],如图 15 所示^[24,81].该系统以 SOEC 作为媒介,将核能和化石能源有机的结合,既可实现核能的高效利用,同时也可促进 CO₂ 的减排,具有很好的经济和环境效益.

除此之外,德国 sunfire 公司提出了基于 SOC 技术的海岛或者社区混合能源系统概念(如图 16 所示),通过 SOC 技术与可再生能源耦合,为整个海岛或者社区提供多种形式的能源.此外,该公司和德国萨尔茨吉特钢铁公司还提出利用可逆 SOC 技术制备氢气用于炼钢,同时钢厂的废气也可用于燃料电池发电,通过可逆 SOC (reversible solid oxide cell, RSOC) 技术作为媒介,可实现资源和能

源的高效清洁利用(如图 17 所示)^[82].该系统通过在电解模式和燃料电池模式之间切换,用于负载管理和电网平衡.当其在电解模式下运行时,120 °C 和 1 bar(g) 的蒸汽足以满足 RSOC 系统的要求,RSOC 系统可以 125% 的额定功率运行,达到 200 kW (AC) 的峰值功耗.燃料电池模式时可使用氢气或天然气作为燃料,如果使用氢气作为燃料,输出功率为 30 kW (AC),使用天然气时,最大输出功率为 25 kW (AC).该系统包括两个单元,一个 RSOC 单元和一个氢气处理单元(hydrogen processing unit, HPU),HPU 单元用于气体的压缩和干燥处理.钢铁厂可提供所有必要的气体及蒸汽,安装的氢气管道可与各种下游的化工工艺衔接.该系统在电解模式下最高效率可达 84%LHV,使用天然气的

燃料电池模式效率可达到 50%LHV, 该系统进行了 5000 小时的运行, <1% kh^{-1} 的衰减率证明了其长期运行的稳定性. 该项目验证了将 RSOC 系统做为灵活的电解或发电装置在工业环境中应用的技术可行性^[83].

综上所述, SOEC 技术高效和灵活特点, 使其可以作为电、热、气等能源网络物质和能量交换的媒介, 将这些能源网络打通, 实现多能源共生, 电、热、气等能源交叉互补, 有望成为我国终端能源体系的重要组成部分.

6 结 语

高温 SOEC 电解制氢技术可以利用高温工作环境带来的动力学和热力学优势, 实现氢气的高效率、高通量制备; 其运行模式灵活、燃料适应性广的优点可进一步拓展其在能量转换和储存领域的应用空间, 有望成为未来衔接多能源体系发展的一种重要技术. 然而, 要将 SOEC 的这些优势充分发挥出来, 使其尽快实用化还需解决一系列技术难题. 首先, 在材料层面, 需要系统研究 SOEC 电极表面化学和缺陷化学行为, 开发新型结构和组成的电极材料, 优化和增强电极/电解质界面, 实现大电流密度下 SOEC 的长期稳定运行; 在电堆层面, 需要进一步开发新构型和新组堆工艺, 提升电堆使用寿命、快速响应性能及动态工况下的鲁棒性; 在系统层面, 需要开发适用于 SOEC 系统的耐高温、兼容性好的低成本工程材料, 优化系统热管理, 提升系统物料和能量控制效率, 开发 SOEC 系统与上游不同能量网络(电、热、气等)的新型耦合方式以及与下游高附加值化学品制备工艺的衔接, 实现能量和资源的最优利用, 并同步提升环境生态效益, 共同促进氢能产业的发展. 总之, 目前 SOEC 高温电解制氢技术的发展处于迈向实用化的关键阶段, 进一步的快速商业化需要多学科、多领域的协同创新和突破.

参考文献(References):

- [1] 国家发展改革委, 国家能源局. 《能源发展“十三五”规划》[EB/OL]. [2017-01-17] http://www.nea.gov.cn/135989417_14846217874961n.pdf.
- [2] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review[J]. *Renewable and Sustainable Reviews*, 2018, 82: 2440-2454.
- [3] Ebbesen S D, Jensen S H, Hauch A et al, High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10697-10734.
- [4] Zheng Y, Wang J C, Yu B, et al, A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1427-1463.
- [5] Zhang W Q(张文强), Yu B(于波), Chen J(陈靖), et al. Hydrogen production through solid oxide electrolysis at elevated temperatures[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2008, 20(5): 778-787.
- [6] Bi L, Boulfrad S, Traversa E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides[J]. *Chemical Society Reviews*, 43(24): 8255-8270.
- [7] Lei L B, Zhang J H, Yuan Z H, et al. Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(37): 1903805.
- [8] Kim J, Jun A, Gwon O, et al. Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 121-126.
- [9] Liu M Y, Yu B, Xu J M, Chen J. Thermodynamic analysis of the efficiency of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2008; 177: 493-499.
- [10] Liu M Y, Yu B, Chen J, et al. Two-dimensional simulation and critical efficiency analysis of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(2): 708-712.
- [11] Zhang W Q, Yu B, Xu J M. Efficiency evaluation of high-temperature steam electrolytic systems coupled with different nuclear reactors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 12060-12068.
- [12] Herring J S, O'Brien J E, Stoot C M, et al. Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 440-450.
- [13] International Energy Agency. Technology roadmap hydrogen and fuel cells[EB/OL]. June, 2015. <https://webstore.iea.org/technology-roadmap-hydrogen-and-fuel-cells>.
- [14] Hydrogenics. Renewable hydrogen solutions[EB/OL]. 2016. <http://www.hydrogenics.com/wp-content/uploads/Renewable-Hydrogen-Brochure.pdf>.
- [15] Sunfire GmbH. RSOC Electrolyzer Factsheet[EB/OL]. 2016. https://www.sunfire.de/files/sunfire/images/content/Produkte_Technologie/factsheets/Sunfire-HyLink_FactSheet.pdf.
- [16] Felgenhauer M, Hamacher T. State-of-the-art of commer-

- cial electrolyzers and onsite hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(5): 2084-2090.
- [17] Stoots 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.
- [18] Raballo S, Llera J, Pérez A, Bolcich J C. Clean hydrogen production in Patagonia Argentina[C]//Detlef Stolten, Thomas Grube (Eds.): 18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC 2010, Proceedings of the WHEC, May 16-21. 2010: 11-16.
- [19] David M, Ocampo-Martinez C, Sanchez-Pena R. Advances in alkaline water electrolyzers: A review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 23: 392-403.
- [20] Babic U, Suermann M, Buehi F N, et al, Review-identifying critical gaps for polymer electrolyte water electrolysis development[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(4): F387-F399.
- [21] Zhang X R(张旭锐), Shao X L(邵晓琳), Yi J(易金), et al. Statuses, challenges and strategies in the development of low-temperature carbon dioxide electroreduction technology[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2019, 25(4): 413-425.
- [22] Wang Z(王振), Yu B(于波), Zhang W Q(张文强), et al. Clean fuel production through high temperature electrolysis of H₂O and CO₂[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2013, 25(7): 1229-1236.
- [23] Gomez S Y, Hotza D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 61: 155-174.
- [24] Zhao C H(赵晨欢), Zhang W Q(张文强), Yu B(于波), et al. Solid oxide electrolyzer[J]. *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2016, 28(8): 1265-1288.
- [25] Danish company to build fuel-cell pilot plant [EB/OL]. <https://www.autoblog.com/2007/03/18/danish-company-to-build-fuel-cell-pilot-plant/>.
- [26] 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]//The American Society of Mechanical Engineers, Proceedings of the 4th International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, HTR2008, September 28-October 1, 2008, Washington, USA, HTR, 2008: 497-508.
- [27] Borm O. Steam electrolysis as the core technology for sector coupling in the energy transition[EB/OL]. https://www.green-industrial-hydrogen.com/fileadmin/user_upload/1-6_ICE_2017_GrInHy_sunfire.pdf.
- [28] Nernst W. Über Die Elektrolytische Leitung Fester Körper Bei Sehr Hohen Temperaturen[J]. *Z Elektrochem*, 1899, 6: 41-43.
- [29] Spacil H S, Tedmon C S. Electrochemical dissociation of water vapor in solid oxide electrolyte cells I. Thermodynamics and cell characteristics[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969, 116: 1618-1626.
- [30] Spacil H S, Tedmon C S. Electrochemical dissociation of water vapor in solid oxide electrolyte cells II. Materials, fabrication, and properties[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969, 116: 1627-1633.
- [31] Döenitz W, Eedle E. High-temperature electrolysis of water vapor status of development and perspective for application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1985, 10: 291-295.
- [32] Herring J S, Lessing P, O'Brien J E, et al, hydrogen production through high-temperature electrolysis in a solid oxide cell[C]//Argonne National Laboratory, Second Information Exchange Meeting on Nuclear Production of Hydrogen, Illinois, USA, 2 and 3 October, 2003.
- [33] O'Brien J, Boardman R. high temperature electrolysis test stand[EB/OL]. Idaho National Laboratory June 14, 2018. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review18/tv040_boardman_2018_o.pdf.
- [34] Hi2H2. Highly efficient, high temperature, hydrogen production by water electrolysis[EB/OL]. 2004, <http://www.hi2h2.com/>.
- [35] Tsimis D, Aguiló-Rullan A, Atanasiu M, et al. The status of SOFC and SOEC R&D in the european fuel cell and hydrogen joint undertaking programme[J]. *ECS Transactions*, 2019, 91(1): 9-26.
- [36] Yu B, Zhang W Q, Chen J, et al. Advance on highly efficient hydrogen production by high temperature steam electrolysis[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 51(4): 289-304.
- [37] Yu B, Zhang W Q, Xu J M, et al. Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2829-2835.
- [38] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the generation IV International Forum. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy System [EB/OL]. 2002, <https://www.gen-4.org/gif/upload/docs/application/pdf/2013-09/genivroadmap2002.pdf>.
- [39] Wang X(王雪), Zhang W Q(张文强), Yu B(于波), et al. SOC Stack impedance characterization and identification based on DRT and ADIS methods[J]. *Journal of Inorgan-*

- ic Materials(无机材料学报), 2016, 31(12): 1279-1288.
- [40] Li Y F, Zhang W Q, Zheng Y, et al. Controlling cation segregation in perovskite based electrodes for high electro-catalytic activity and durability[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(20): 6345-6378.
- [41] Wu T, Zhang W Q, Yu B, et al. Micro-/nanohoneycomb solid oxide electrolysis cell anodes with ultralarge current tolerance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1802203.
- [42] Li Y F, Zhang W Q, Wu T, et al. Segregation induced self-assembly of highly active perovskite for rapid oxygen reduction reaction[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1801893.
- [43] Zheng Y, Li Y F, Wu T, et al. Controlling crystal orientation in multilayered heterostructures toward high electro-catalytic activity for oxygen reduction reaction[J]. Nano Energy, 2019, 62: 521-529.
- [44] Yue W X, Li Y F, Zheng Y, et al. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: *In situ* characterization, mechanism research, and surface engineering[J]. Nano Energy, 2019, 62: 64-78.
- [45] Zheng Y, Zhang W Q, Li Y F, et al. Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies[J]. Nano Energy, 2017, 40: 512-539.
- [46] Zheng Y, Li Y F, Wu Tet al. Oxygen reduction kinetic enhancements of intermediate-temperature SOFC cathodes with novel Nd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}/Nd_{0.8}Sr_{1.2}CoO_{4±δ} heterointerfaces[J]. Nano Energy, 2018, 51: 711-720.
- [47] Zhao C H, Li Y F, Zhang W Q, et al. Heterointerface engineering for enhancing the electrochemical performance of solid oxide cells[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 13(1): 53-85.
- [48] Wang S R, Hao X, Zhan W T. Research on a low temperature reversible solid oxide cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(50): 29881-29887.
- [49] Fan H, Han M F. Electrochemical stability of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃-delta-infiltrated YSZ for solid oxide fuel cells/electrolysis cells[J]. Faraday Discussions, 2015, 182: 477-491.
- [50] Zheng Y F, Li Q S, Guan W B, et al. Investigation of 30-cell solid oxide electrolyzer stack modules for hydrogen production[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5801-5809.
- [51] Chen X B, Guan C Z, Xiao G P, et al. Syngas production by high temperature steam/CO₂ coelectrolysis using solid oxide electrolysis cells[J]. Faraday Discussions, 2015, 182: 341-351.
- [52] Boardman R D. Figures of merit for nuclear/hydrogen hybrid systems[EB/OL]. 2017, <https://inldigitallibrary.inl.gov/sites/sti/sti/7323684.pdf>.
- [53] Blum L, Haart B, Malzbender J, et al. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 477-485.
- [54] Minh N Q, Lee Y H, Tran T Q, et al. Development of a versatile, high-performance solid oxide fuel cell stack technology[J]. ECS Transactions, 2019, 91(1): 133-138.
- [55] Hagen A, Frandsen H L. Solid oxide development status at DTU energy[J]. ECS Transactions, 2019, 91(1): 235-245.
- [56] Adler S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4791-4844.
- [57] Graves C, Ebbesen S D, Jensen S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation[J]. Nature Materials, 2014, 14(2): 239-244.
- [58] Zhu T L, Troiani H E, Moggi L V, et al. Ni-substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478-496.
- [59] Suntivich J, May K J, Gasteiger H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles[J]. Science, 2011, 334(6061): 1383-1385.
- [60] Wachsman E D, Lee K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. Science, 2011, 334(6058): 935-939.
- [61] Zhou Y, Guan X F, Zhou H, et al. Strongly correlated perovskite fuel cells[J]. Nature, 2016, 534(7606): 231-234.
- [62] Jiang Y X(姜艳霞), Tian N(田娜), Zhou Z Y(周志有), et al. Progresses in electrocatalysis of nanomaterials tuning the surface structure and property of electrocatalysts[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2009, 15(4): 359-370.
- [63] Irvine J T S, Neagu D, Verbraeken M C, et al. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. Nature Energy, 2016, 1: 15014.
- [64] Wang Y, Li W Y, Ma L, et al. Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies-A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 23(1): 109-123.
- [65] Chen K, Jiang S P. Review-materials degradation of solid oxide electrolysis cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 163(11): F3070-F3083.
- [66] Jun A, Ju Y W, Kim G. Solid oxide electrolysis: concluding remarks[J]. Faraday Discussions, 2015, 182: 519-528.
- [67] Knibbe R, Traulsen M L, Hauch A, et al. Solid oxide ele-

- ctrolysis cells: Degradation at high current densities[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(8): B1209-B1217.
- [68] Virkar A V. Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(18): 9527-9543.
- [69] Kiebach R, Norrman K, Chatzichristodoulou C, et al. TOF-SIMS characterization of impurity enrichment and redistribution in solid oxide electrolysis cells during operation [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(40): 14949-14958.
- [70] Schefold J, Brisse A, Zahid M. Electronic conduction of yttria-stabilized zirconia electrolyte in solid oxide cells operated in high temperature water electrolysis[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(8): B897-B904.
- [71] Wood A, He H P, Joia T, et al. Communication-electrolysis at high efficiency with remarkable hydrogen production rates[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(5): F327-F329.
- [72] Hong J, Kim H J, Park S Y, et al. Electrochemical performance and long-term durability of a 200 W-class solid oxide regenerative fuel cell stack[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 20819-20828.
- [73] Fang Q, Blum L, Menzle N H. Performance and degradation of solid oxide electrolysis cells in stack[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 16(8): F907-F912.
- [74] Arias J. Hydrogen and fuel cells in Japan[EB/OL]. 2019, https://www.eu-japan.eu/sites/default/files/publications/docs/hydrogen_and_fuel_cells_in_japan.pdf.
- [75] Yildiz B, Kazimi M S. Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(1): 77-92.
- [76] Stetson N. H2 Fuel R&D Overview[EB/OL]. 2019, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/plenary_hydrogen_fuel_stetson_2019.pdf.
- [77] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2440-2454.
- [78] Gotz M, Lefebvre J, Mors F, et al. Renewable power-to-gas: A technological and economic review[J]. Renewable Energy, 2016, 85: 1371-1390.
- [79] Costa R, Dueñas A D M, Futter G, et al. Solid oxide cells for power-to-X: Application & challenges[J]. ECS Transactions, 2019, 91(1): 2527-2536.
- [80] Schiermeier Q. Renewable power: Germany's energy gamble[J]. Nature, 2013, 496(7444): 156-158.
- [81] Smith J D. Innovative management of carbon emissions from fossil plants[C]//The Advanced Combustion Engineering Research Center, 24th Annual ACERC Conference, February 25-26, 2010, Provo, UT.
- [82] Posdziech O, Geißler T, Schwarze F K, et al. System development and demonstration of large-scale high-temperature electrolysis[J]. ECS Transactions, 2019, 91(1): 2537-2546.
- [83] Schwarze K, Posdziech O, Mermelstein J, et al. Operational results of an 150/30 kW RSOC system in an industrial environment[J]. Fuel Cells, 2019, 19(4): 374-380.

Development Status and Prospects of Hydrogen Production by High Temperature Solid Oxide Electrolysis

ZHANG Wen-qiang, YU Bo*

(*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Solid oxide electrolysis cell is an advanced energy conversion device with high efficiency, simplicity, flexibility, and environmental friendliness. It is currently a research hotspot in the international energy field. This paper introduces and analyzes the basic principles, key materials, system components and developments of solid oxidation electrolysis cells. Furthermore, the recent research progresses, challenges and future development directions in solid oxidation electrolysis cells in the field of high-efficiency hydrogen production are summarized and outlined.

Key words: solid oxide electrolysis cell; hydrogen production; electrochemical energy storage; high temperature electrochemistry