

有色综述

引用格式:李晓艳,李星,魏甲明,等. 固体氧化物电解池的发展及研究现状[J]. 中国有色冶金,2024,53(2):1-12.

LI Xiaoyan, LI Xing, WEI Jiaming, et al. Development and research status of solid oxide electrolysis cell[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(2):1-12.

固体氧化物电解池的发展及研究现状

李晓艳¹, 李星², 魏甲明¹, 付云枫¹, 陈宋璇¹, 王玮玮¹, 刘召波¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450001)

[摘要] 固体氧化物电解池(SOEC)可以高效、清洁地与可再生能源进行耦合并将其转化为化学能,是一种高效、环保的能量转化装置,但是存在长期运行性能衰减问题,这个问题也是固体氧化物电解水制氢实现大规模商业化的关键所在。本文简要介绍了SOEC的发展历程、类别及其组成和运行原理;详细阐述了该项技术的优、缺点及运行成本;重点对SOEC性能衰减的因素进行了分析,SOEC的组成、运行模式、连接板材料及运行条件等是造成性能衰减的主要因素;最后通过论文和专利数量分析了固体氧化物电解池的研究现状和未来发展趋势,认为虽然固体氧化物燃料电池(SOFC)发展较为成熟,但迫于目前环境需求,为了充分利用清洁能源,降低碳排放,SOEC制氢技术的大规模商业化必然是未来行业的发展方向,目前SOEC性能的稳定及低成本制备是该技术发展面临的主要问题。

[关键词] 固体氧化物电解池(SOEC); 制氢技术; 电解池性能; 制备成本; 固体氧化物燃料电池(SOFC); 储能电池; 清洁能源

[中图分类号] TQ116.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0001-12
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.02.001

0 引言

我国的煤炭资源丰富,并且拥有成熟的集中式火力发电技术,能够保障我国的能源供应安全,因此,以煤炭为主的火力发电成为了我国能源供应的最主要的方式^[1]。但煤炭是不可再生能源,并且它的使用会产生大量的碳排放。我国在2020年向世界郑重的宣布,在2030年碳排放达到峰值,2060年

实现碳中和。在面临严峻的双碳挑战下,我国颁发了一系列的能源政策来推动清洁能源的大力发展。

近年来显著减少碳排放的清洁能源技术引起了诸多学者的关注。在地球上存在大量的太阳能和风能等可再生能源,但是这些可再生能源的间歇性限制了其大规模使用^[2-8]。在此背景下,固体氧化物电池(SOCs)正在成为一种最高效、最清洁的电化学能量转化和储存装置^[9-12]。SOCs具有固体氧化物燃料电池(SOFC)和固体氧化物电解池(SOEC)两种运行模式,SOEC可以耦合太阳能等可再生能源将电能转化为化学能^[8, 13-15]。

氢气作为二次能源具有零污染和无排放的优点,并且氢气在制备过程中可以不产生碳排放,符合我国双碳政策的战略能源^[16]。目前,电解水制备绿氢的技术主要有4种,分别为质子交换膜电解水(Proton Exchange Membrane, PEM)、碱性水电解

[收稿日期] 2023-11-23

[第一作者] 李晓艳(1989—),女,内蒙古呼和浩特人,博士,高级工程师,从事新能源材料领域技术研发工作。

[通信作者] 陈宋璇(1987—),男,江西抚州人,硕士,高级工程师,从事固废处理以及新能源方面的研究工作。

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2021YFC2900107);中国五矿科创基金项目。

(Alkaline Water Electrolysis, ALK)、阴离子交换膜电解水(Anion Exchange Membrane, AEM)和固体氧化物电解水(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)^[17-21]。与其他三种方式相比,SOEC具有能量转换效率高、电流密度大、稳定性强和无需使用贵金属催化剂等优点,是一种很有前景的制氢方法^[22-23]。但是由于SOEC的工作温度过高,这也导致对材料的要求比较苛刻。高温会对电解池材料的性能等产生影响,所以会造成电解性能的衰减。本文主要对SOEC进行简要的介绍,并对SOEC电解性能衰减的因素和发展现状进行综述。

1 SOEC 简介

固体氧化物电解池是一种能量转化率高、发展潜力大和反应速率快的能量转化装置^[9]。SOEC可以高效、清洁地与可再生能源进行耦合转化为化学能^[24],可用于将水蒸汽(H_2O)、交通和工厂排放的二氧化碳(CO_2)或两者直接高效电解转化为氢气(H_2)或合成气($H_2 + CO$)^[25],其产物可广泛应用于钢铁厂、化工厂和航空航天等行业,如图1所示。SOEC还可以与一系列化学合成热集成,使捕获的二氧化碳和水回收到合成天然气或汽油、甲醇或氨中,与低温电解技术相比,效率进一步提高。

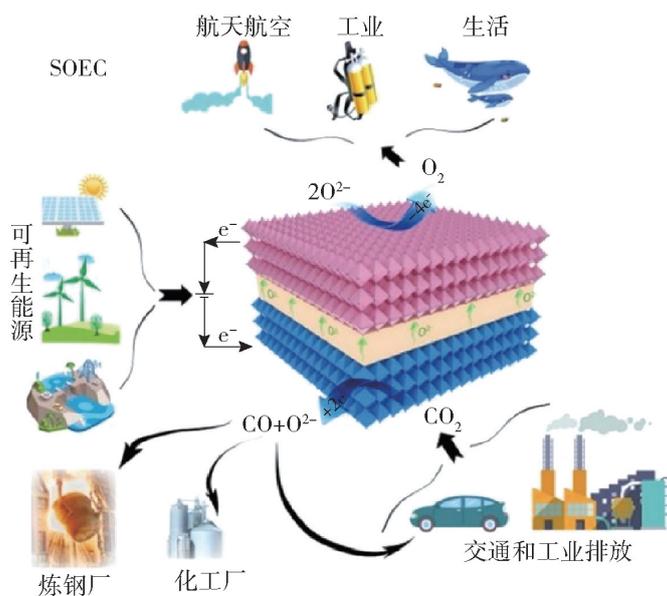


图1 SOEC作为能源转化和储存装置示意图^[14,26]

Fig. 1 Schematic diagram of SOEC as an energy conversion and storage device^[14, 26]

1.1 SOEC的发展历史

1899年,Nernst^[27]发现了固体氧化物电解质材

料, ZrO_2 中掺杂的金属氧化物能够均匀分散在 ZrO_2 中,成为运输离子的载体。1968年,美国GE公司的Spacil等首先报道了采用 ZrO_2 基电解质的SOEC进行高温水蒸气电解制氢的试验研究,电解池采用的是管式构型。

20世纪80年代初,德国的Doenitz等开展了管式SOEC电堆高温蒸汽电解制氢试验,制备了含1000个单体的管式SOEC电堆,最大产氢速率可以达到 $0.6 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。2003年,美国爱达荷国家实验室和Ceramatec公司重新启动了高温SOEC蒸汽电解制氢研究,核能高温蒸汽电解制氢的效率可以达到约45%~52%^[28]。

2005年,清华大学核能与新能源技术研究院开始了核能高温SOEC电解水蒸气制氢的研究^[29-31]。2007年,美国爱达荷国家实验室建成了一个15kW的高温蒸汽电解制氢一体化台架,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试验验证^[32]。2018年,美国爱达荷国家实验室已经初步搭建完成了25kW高温蒸汽电解制氢台架,并准备计划开展电功率250kW高温蒸汽电解制氢系统的设计工作。

综上所述,经过多年研究,SOEC电解制氢技术在实验室的研究已经很成熟,但是由于SOEC的工作温度等因素使得其大规模商业化受到了阻碍。随着该项技术的不断进展,SOEC制氢终将会走向规模化示范。

1.2 SOEC的国内外发展现状

德国Sunfire公司成功运行并测试了225kW SOEC^[33]。该SOEC模块由60个电池组和1800个电解电池组成,通过可再生电力和蒸汽产生 $63 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的氢气,相当于 5.7 kg/h 的氢气产量。与其他电解技术相比,蒸汽的利用使高温电解效率特别高,交流转换效率达到84%(LHV低热值)。

康明斯从美国能源部获得500万美元拨款,用于SOEC电堆自动化组装、生产的研发^[34]。该项目将利用康明斯现有成熟的热喷涂工艺,自动化生产以金属为基础的固体氧化物电堆,从而减少昂贵的烧结工艺,并将所需密封件数量减少50%。该项目为期3年,总预算716万美元,目标是开发60kW固体氧化物电堆自动化组装的标准样板,用于建立年产能为94MW的SOEC电解槽工厂。

美国Bloom Energy的SOEC电解槽产氢速度可达 $37.7 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$,并且将88.5%的低热值转化为直

流电^[35]。Bloom Energy 在韩国部署了首个 130 kW SOEC 电解槽^[36], 水作为输入原料时, 预计以 46 kW·h/kg 氢气输出运行, 蒸气作为原料输入时, 电解槽需要更少的电力, 预计以 40.446 kW·h/kg 氢气运行, 进一步提高效率。

北京质子动力公司举办了青岛生产基地 SOEC/SOFC 电池片和电堆的投运仪式^[37]。质子动力青岛一期产线从技术指标、工艺精度、生产产能方面表现中国 SOEC/SOFC 氢能电池片和电堆处于领先水平。该产线由公司自主研发设计、采用国内外先进设备, 可生产制造高标准燃料电池。

上海翌晶氢能科技有限公司研发的国内首条 SOEC 电堆自动化产线正式下线, 年产能可达 100 MW, 可兼容多型号电堆生产^[38]。

以上资料表明, SOEC 电解制氢已受到诸多研究单位的关注, 并开展了研究工作, 取得了阶段性的突破。随着该技术的不断进展, SOEC 制氢会逐步向规模化、商业化发展, 而且降本路径清晰, 有望成为实现碳达峰、碳中和目标的重要推动力。

1.3 SOEC 的组成和原理

SOEC 的三个关键组成部分为多孔阴极、多孔阳极和致密电解质。阴阳极材料一般为多孔的结构, 该结构有利于两极上气体的良好流动性, 并能增加电化学反应的三相界面; 电解质的作用是将阴阳极上的气体隔开, 并传导离子, 电解质的结构越致密, 传导离子的能力就越强, 对电子的传导就越弱。

目前大多数 SOEC 是氧离子传导型电解池 (O-SOEC), 工作温度为 700 ~ 1 000 °C, 水蒸气通入阴极, 在阴极被还原成氢气和氧离子, 氧离子通过中间的电解质到达阳极, 在阳极失去电子被氧化成氧气。

2 SOEC 的分类

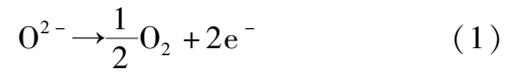
SOEC 可以根据两种方式来分类, 一是根据电解质载流子的不同进行分类, 其中包括传统的氧离子、质子和混合离子 (氧离子和质子) 三种类型 (图 2); 二是根据支撑体的类型, 可分为阳极支撑型、阴极支撑型、电解质支撑型和金属支撑型。

2.1 依据电解质载流子的类型

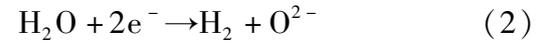
三种不同电解质载流子中技术最成熟的是传统的 O-SOEC, 其工作温度较高 (700 ~ 1 000 °C)。

电极反应分别见式 (1)、式 (2)。

阳极侧反应式



阴极侧反应式

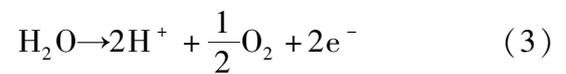


较高的工作温度对 SOEC 组成部分的材料要求较为苛刻, 需材料在高温条件下保持一定的稳定性。目前阳极常用的材料是钙钛矿类材料, 具有较好的热稳定性。阴极材料常用的材料有金属陶瓷复合材料和钙钛矿型阴极材料, 这两种材料在阴极环境下能够保持长期的催化活性和运行稳定性。电解质材料目前常用氧化钇稳定氧化锆 (YSZ), 其具有导电性能强、在高温条件下电化学性能稳定的特点, 比较符合 O-SOEC 的工作温度; 但与 YSZ 相比, 氧化钪稳定氧化锆 (ScSZ) 具有更高的导电性, 可以降低 SOEC 工作温度 50 ~ 150 °C, 从而延长 SOEC 的寿命, 因此, ScSZ 是一种很有发展潜力的电解质材料。

以质子为电解质载流子的固体氧化物电解池为质子传导电解池 (H-SOEC)。与传统的 O-SOEC 相比, H-SOEC 比较适合在中温 (500 ~ 750 °C) 下运行。H-SOEC 在运行时, 水蒸气通入阳极氧电极, 水被分解为氧气和质子, 质子通过电解质到达阴极, 被还原成氢气。电解质将阴极和阳极的气体分开, 所以可以在阴极得到纯净的氢气, 省去了后续将混合气体分离的步骤^[25]。

两个电极上的反应式分别见式 (3)、式 (4)。

阳极侧反应式

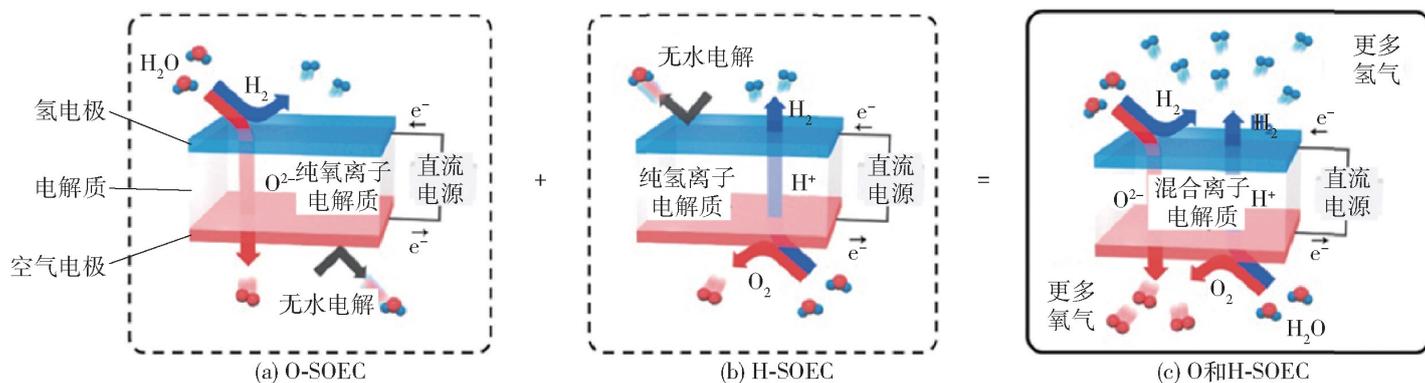


阴极侧反应式



H-SOEC 是目前研究的热点, 相比于 O-SOEC, 该电解池虽然降低了运行温度但并不减少能量转换效率, 因为富含水的工作环境有利于质子的传导; 该技术使用的电极材料主要为陶瓷材料, 成本低廉。目前, H-SOEC 还处于研究阶段, 要使其发挥最稳定的性能还需进行深入研究。

近些年也有研究报道采用氧离子和质子的混合离子作为 SOEC 载流子。Kim 等^[39]在研究中提出了基于混合离子导电电解质 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的

图2 不同电解质载流子的SOEC^[39]Fig. 2 SOEC of charge carriers with different electrolytes^[39]

SOEC 新概念,在该理论下 O-SOEC 和 H-SOEC 可同时运行。

混合离子导体 SOEC 在运行时,水蒸气电解出的 O^{2-} 和 H^+ 都可以通过电解质,因此在阴极和阳极都会发生水的电解,所以混合离子导体 SOEC 可以产生更多的氢气。

2.2 依据支撑体的类型

不同的支撑方式都有着独特的优点,要根据 SOEC 的使用场景来决定采用何种支撑方式。SOEC 的阻抗损失主要来自于两个方面,一是电解质的欧姆阻抗,另外是来自电极极化的阻抗,而采用阴极支撑可以有效减少电解质的欧姆损失^[40-41]。但是阴极支撑型 SOEC 的阳极很薄,在高电流密度下电解时会导致电解质和阳极之间的氧分压过高而出现界面分层情况。

烧结性能好、机械强度高的电解质可以作为 SOEC 的支撑体,优点在于使 SOEC 有更好的长期运行稳定性和机械强度^[41]。而且厚的电解质经过高温烧结后可以使结构变得致密,结构致密的电解质可以有效减少欧姆阻抗,所以电解质支撑型 SOEC 适用于运行温度较高的场景。

金属支撑 SOEC 与金属支撑 SOFC 优点类似,具有响应速度快、启停次数多等优点,不但适用于波动的可再生能源电力,同时可与我国发达的工业装置深度耦合,并且有望应用于汽车和轮船等领域。

3 SOEC 电解制氢的优点和不足

SOEC 的优点众多,其中较为突出的优点就是制氢热效率很理想,与其他电解水制氢方式相比,SOEC 在实验室中的制氢热效率已经可以达到

100%^[42]。此外,SOEC 还可以耦合一些可再生一次能源电解水,更有利于双碳目标的实现。SOEC 制氢的能耗分为电能和热能,在高温条件下运行可以减少对电能的消耗,一定程度上减少了电解水制氢的成本,但是 SOEC 制氢成本远高于其他三种方式的电解水制氢成本。

3.1 高效率

电解水的过程实质上是一种能量转换过程,即将一次能源转为能量载体氢气的过程。因此,一个固体氧化物电解制氢系统效率的定义为:该系统在电解制氢过程中所制备的氢气能量与该过程所消耗的能量之比。陈晗钰等^[43]在对固体氧化物电解制氢系统效率评价时,为了评估系统的整体性能,还计算了系统的能量利用效率,即一个过程所有产品的能量之和与所有输入能量的比值。经过公式变换推导,得出结论,在电解制氢过程中,适当提高工作温度,可以降低整个过程电能的消耗,从而提高系统的制氢效率。

表 1 为不同电解技术的主要特征对比,传统的碱性水电解制氢技术的热效率为 59% ~ 70%,质子交换膜电解制氢技术热效率为 65% ~ 82%,阴离子交换膜电解制氢技术热效率为 60% ~ 70%,而固体氧化物电解制氢技术的热效率都可以达到 100%。SOEC 在高温工作条件下会使得电解池性能损失降低,总制氢系统效率高达约 55%,是质子交换膜电解制氢技术系统效率的 1.5 倍,碱性水电解制氢技术总效率的 2 倍^[43]。由此可见,相比其他的绿氢制备方式,SOEC 制氢技术的效率是最高的,其理论值可达 100%。

3.2 高成本

SOEC 制氢工艺系统的能源大部分来自于对能

表 1 不同电解技术主要特征^[20,26,43-44]Table 1 Main characteristics of different electrolysis technologies^[20,26,43-44]

对比项	ALK	AEM	PEM	H-SOEC	O-SOEC
电荷载体	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻
工作温度/℃	20 ~ 80	20 ~ 200	20 ~ 200	500 ~ 1 000	500 ~ 1 000
电解质	液体	固体	固体	固体	固体
阳极反应	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	O ²⁻ → 1/2O ₂ + 2e ⁻
阳极材料	Ni > Co > Fe (氧化物)	镍基	IrO ₂ , RuO ₂ , Ir _x Ru _{1-x} O ₂	具有质子电子导电性的钙钛矿	LSM-YSZ
阴极反应	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻
阴极材料	镍合金	Ni, Ni-Fe, NiFe ₂ O ₄	Pt/C MoS ₂	镍金属陶瓷	Ni-YSZ
效率/%	59 ~ 70	—	65 ~ 82	100	100
适用性	商业化	实验室规模	近商业化	实验室规模	示范、证明

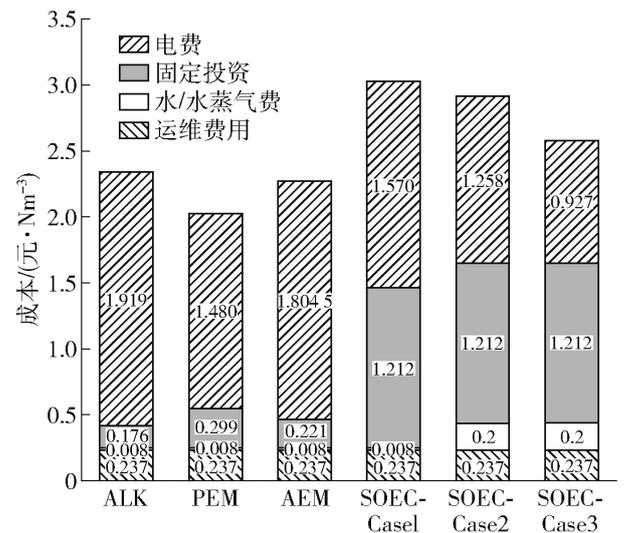
量的消耗,其制氢过程为一次能源系统输出电能和高温热能至电解池,在能量与高温热能的联合作用下,通过水蒸气电解得到氧气和氢气。

张玉魁等^[45]在对电解水成本分析时,将成本分为 4 部分,分别为电费、固定投资、水或水蒸气费用和运维费用,并进行了三种运行模式下的对比。第一种模式电解过程的能量均由电能提供;第二种模式仅电池堆耗能,由电能提供;第三种模式电池堆耗能由电能和高温热能共同提供。本文将 SOEC 这三种模式的成本与 ALK、AEM 和 PEM 的成本进行了对比分析。在模式一运行情况下,与其他制氢方式相比,其成本最高,但高温 SOEC 的电解耗能并不是最高的,只是固定投资远高于另外三者;在模式二运行情况下,与模式一相比,耗电量有所下降,所以总成本下降;在模式三下运行时,耗电量进一步降低,但由于 SOEC 的固定投资较高,最终总成本还是较高。三种模式下的具体成本分析如图 3 所示。

在目前的形势下,SOEC 制氢的成本比 ALK、AEM 和 PEM 都要高。但在未来,随着风电和光伏等发电技术的大规模发展,将会带动电价降低,SOEC 的成本也会下降,成为具有发展前景较好的清洁制氢技术。

4 SOEC 的性能衰减因素

SOEC 长期在高温、高湿的环境下运行,使得电

图 3 四种模式下的制氢成本^[45-46]Fig. 3 Hydrogen production costs under four modes^[45-46]

极稳定性受到影响,从而损耗 SOEC 性能。造成 SOEC 性能衰减的因素有很多,主要包括 SOEC 的组成部分、运行控制和一些其他因素^[47-48]。

4.1 SOEC 组成部分

4.1.1 阴极

阴极性能发生衰减的原因主要分成两部分,分别是电极的微观结构和材料。电极采用多孔结构的好处是能够增加电化学反应的三相界面区域,有利于燃料气体的输送,并且电极上孔的大小和分布等都会影响电解池性能。合适的阴极材料对于控制极化能量损失和性能衰减极为重要,除了要有良好的

电子导电能力和催化活性,还要求能够在高温、高湿条件下保持结构和组成的稳定^[49]。

目前阴极常见材料是 Ni-YSZ 材料,但研究人员发现,在 SOEC 长期运行中, Ni-YSZ 电极材料微观结构的变化对电解池性能损耗的影响巨大^[50-56]。SOEC 的工作温度一般在 700 ~ 1 000 °C,在没有外部因素的干扰下, Ni 颗粒的直径大小会受到表面能差的影响,导致大颗粒变大,小颗粒几乎消失,这使得电极的三相界面区域变小,电解池的性能就会发生衰减^[57-58]。Haunch 等^[59] 在研究中对 Ni-YSZ 的微观结构进行了优化,让其变得更加精细,使 SOEC 在 800 °C、1 A/cm² 的条件下衰减速率尽可能地减少至 0.3% ~ 0.4%/1 000 h。所以粗糙的阴极微观结构会加剧 SOEC 的性能衰减。

阴极需在高温高湿的环境下工作,能在此条件下保持长期的稳定性和催化活性才能使得 SOEC 性能得以保持^[60]。

4.1.2 阳极

SOEC 在运行过程中,阳极的衰减对整体性能的影响较大,造成影响的主要原因是长期运行过程中阳极和电解质薄膜的分层和含 Sr 阳极中 Sr 元素的偏析^[61]。

Mahmoud 等^[62] 对 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCF) 作为阳极的 SOEC 在不同的工作时长下运行的衰减过程进行分析。通过使用扫描电镜分析可以知道在运行过程中 Sr 会发生偏析,在阳极和电解质界面生成有害相 SrZrO_3 。因为 SrZrO_3 层孔隙率较低,这导致阳极上产生的氧气不能够及时的扩散出去,最终导致阳极和电解质的分层。同时,使用 LSCF 材料作为阳极的 SOEC,运行后阳极中 Sr 的析出会导致电池欧姆电阻的增加或氧电极电子和离子的电导率下降,或者二者都发生,使 SOEC 的性能发生衰减。

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) 在 SOEC 中通常作为空气电极,在 1990 年, Virkar 等^[63] 首次报道了空气电极的分层现象。Khan 等^[64] 通过氧化锆电解质和 LSM 电极在 1 V 直流电位下电解产生氧气,假设氧化锆中的电子导电性可以导致氧在电解质内部形成,从而产生较高的内部氧分压,这将促进氧化锆电解质的剥落。在氧化锆电解质中添加 TiO_2 可增强其电子导电性,而且在出氧侧的电解液中观察到裂纹和点蚀,这些现象证实了该假设,并解释了空气电极分

层的基本原理。

也有其他诸多研究得出导致空气电极分层的原因:①杂质的存在或由于离子从空气电极的移动导致电解质的电子导电性,从而产生较高的内部氧分压,导致电解质与电极之间发生剥落;②在交界面形成新的不需要的相,如 LaZrO_3 、 SrZrO_3 、 Mn_2O_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等),导致氧气聚集从而出现电极分层;③空气电极的离子电导率小,电解质释放氧气的能力较高,因此可能会在电极/电解质界面的缺陷内释放氧气,随着时间的推移,高的氧分压会逐渐增加,最终会使电极分层;④ LSM 颗粒在空气电极/电解质界面分解成纳米颗粒,使得电极/电解质界面变弱,从而导致分层。

总而言之,要实现 SOEC 的运行稳定性,对阳极衰减原因的深入探究是必不可少的。

4.1.3 电解质

电解质是欧姆阻抗的主要来源,其作用是将阴极与阳极分隔开,具备离子通过性强、电子导电性弱的特点,并且结构要致密,以达到防止产生的气体在两个电极之间来回传输^[18,65]。电解质材料需要与电极材料有较好的匹配性,以减少分层和裂纹。研究发现, O-SOEC 只有在较高温度下才能保持良好的电解性能,这是因为 O-SOEC 的电解质为 YSZ,而 YSZ 只有在较高的温度下才能拥有高的氧离子传导能力^[66]。随着温度的下降,电解质氧离子的传导能力变弱,电解质的欧姆电阻增加,SOEC 电解制氢的性能发生衰减;再者, O-SOEC 在高温条件下运行需要电极材料具有较高的烧结活性;另外,高温环境还会加速密封材料的老化,缩短电池使用时间。高温的运行环境决定了 O-SOEC 产品的高制造成本,并一定程度上限制了其商业化发展^[67]。

降低运行温度是解决此问题主要路径。一是采用 ScSZ 电解质, ScSZ 是目前锆基电解质中氧离子电导率最高的电解质材料,在 800 °C 下电导率约为 YSZ 电导率的 2 倍,成为中低温首选电解质,但其价格昂贵、颗粒团聚和批次不稳定等难题限制了其批量工业制备;二是在中温条件下, H-SOEC 可以拥有更加优越的电解性能,并且产生的是纯净氢气,后续无需进行氢气提纯,但目前还处于研究阶段。

4.2 运行控制

如果 SOEC 既能在低电流密度下运行,也能在

高电流密度下运行,就可以增加氢气的生产率或者耦合多余的电力进行生产。Knibbe 等^[68]研究了 Ni-YSZ 固体氧化物电解池在高电流密度下的性能损耗,认为增加电流密度会增加电极和电解质的极化损失,当电流密度在 1 A/cm^2 以下逐渐增加,但不超过 1 A/cm^2 时,不会导致 SOEC 的极化损失,而会造成欧姆损失。

众多研究表明,固体氧化物电池在 SOEC 和 SOFC 模式下进行循环运行可以减少电池的性能衰减,增加系统运行的稳定性。

SOEC 在高电流密度下进行连续电解,会产生性能损失,通过 SOEC 和 SOFC 两个模式之间的循环可以抑制这种性能损失,使固体氧化物电池有更长的使用寿命。Graves 等^[69]在高热流密度 (1 A/cm^2) 下进行连续电解,导致氧电极/电解质界面附近的微观结构严重恶化,极化损失大幅度增加;而经过 4 000 h 的 SOEC 和 SOFC 两个模式之间循环运行之后,没有观察到微观结构的损伤,极化损失只是略微增加;该试验结果表明固体氧化物电池在 SOEC 和 SOFC 模式之间的循环可以有效抑制电极的极化损失。

4.3 其他因素

除了电解池的基本组成因素对 SOEC 的性能衰减有影响外,连接板也会造成性能的衰减。与 SOFC 类似,SOEC 采用成本较低的 Cr 合金作电极之间的连接板材料,但是 Cr 可能会沉积在氧电极上,造成氧电极中毒^[24],使电池的性能发生衰减。

Wei 等^[70]首次研究了 SOEC 电极采用 Fe-Cr 合金连接时 LSCF 氧电极上 Cr 的沉积和中毒。Cr 沉积对析氧反应 LSCF 氧电极的电化学活性有显著的中毒效应,表现为电极极化和欧姆电阻的显著增加。Cr 在 LSCF 氧电极上的沉积优先发生在靠近电极/互连界面的区域,其特征是在 LSCF 表面形成八面体和六方体型晶体。在 SOEC 和 SOFC 两种模式操作条件下,LSCF 电极上 Cr 沉积相似,这说明 LSCF 电极上的 Cr 沉积本质上是一个化学过程,是由分离的 SrO 和气态 Cr 之间的成核引发的。

确定 Cr 在 LSCF 电极上的沉积机理,对于从根本上理解 Cr 沉积过程,以及为 SOFC 和 SOEC 技术开发更好的耐 Cr 和抗 Cr 电极具有重要的科学和技术意义。

5 SOEC 的文献和专利分析

5.1 文献分析

SOEC 技术不如 SOFC 技术发展迅猛,这一点在文献数量上能看出明显区分。作者采用 Web of Science 数据库对相关的关键词进行检索,并对得到的数据进行整理,结果如图 4 所示。

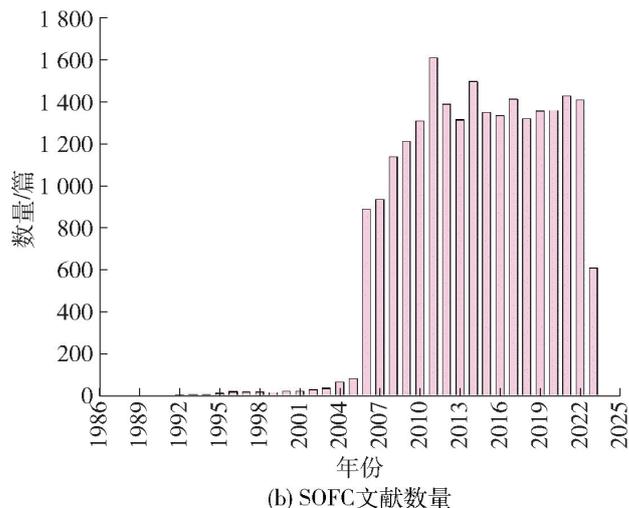
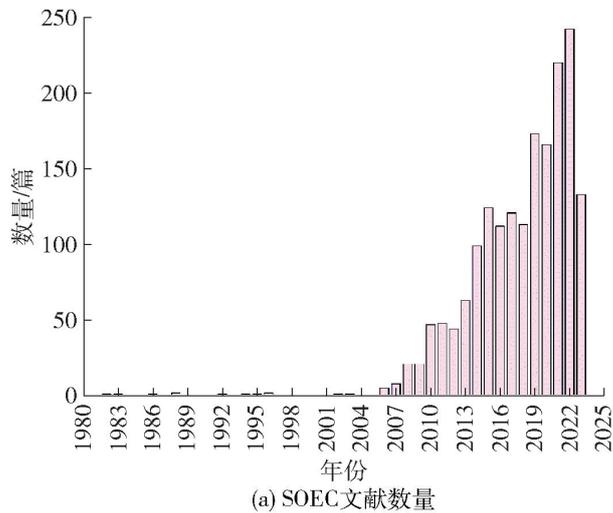


图 4 全球 SOEC 和 SOFC 文献数量对比
Fig. 4 Comparison of global SOEC and SOFC literature quantity

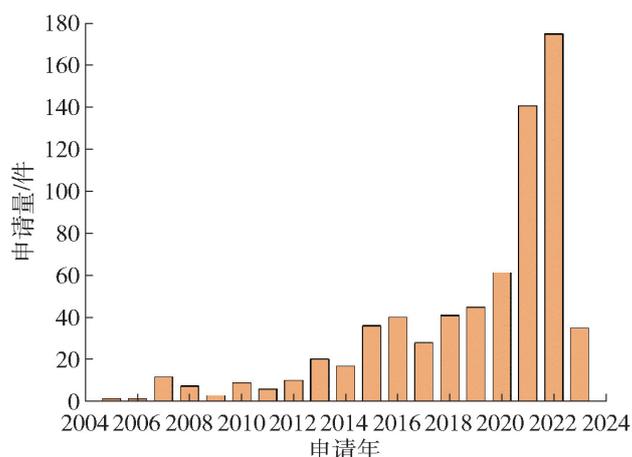
近年来,国家鼓励发展氢能,发布一系列氢能政策,众多学者积极响应号召,加入到了氢能研究当中。从图 4(a) 中看出近几年的 SOEC 文献数量激增,但是对比 SOFC(图 4(b)),SOEC 的研究深度还有较大差距。SOFC 文献数量大约是 SOEC 的 6 倍,并且保持稳定,说明一直有大量的学者对 SOFC 进行不断研究,该领域研究处于较成熟阶段。

SOEC 制氢文献数量正处于上升时期,表明目前该领域的研究人员较少,还处于起步阶段。氢能是我国大力发展的清洁能源,而 SOEC 制氢是绿

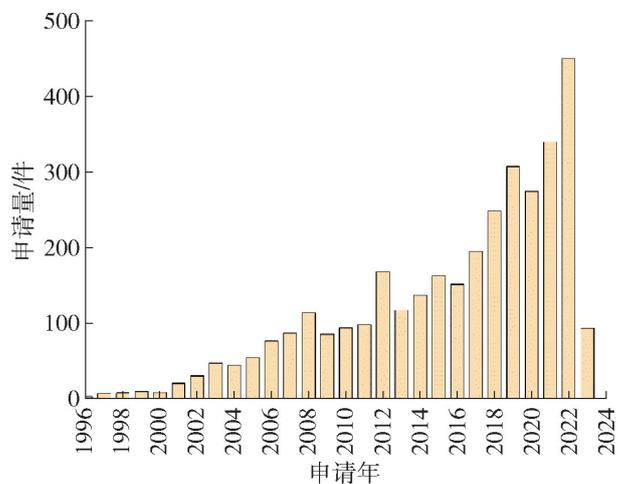
氢制备技术当中最高效的,未来会有更多的人加入 SOEC 制氢的研究,该技术也将会得到大力发展。

5.2 专利分析

行业的专利申请数量趋势可以在一定程度上反映该行业的研究水平、行业所处时期和未来的发展趋势等。作者使用国家知识产权局的专利检索工具对 SOEC 和 SOFC 进行检索,得到了全球在中国布局的 SOEC 和 SOFC 的专利申请数量详情,结果如图 5 所示。



(a) SOEC 专利申请量



(b) SOFC 专利申请量

图 5 全球在中国布局的 SOEC 和 SOFC 专利申请量对比

Fig. 5 Comparison of patent applications for SOEC and SOFC globally deployed in China

从图 5 中可知,SOFC 的专利申请数量是 SOEC 的大约两倍,并且二者的专利申请数量一直在增长。但是数量上还是存在较大差距,说明二者的发展水平的高低。虽然 SOEC 正处于研究起步阶段,但是该技术顺应国家政策,SOEC 制氢开始被更多的企业关注,专利申请数量上涨迅速。SOFC 虽早已脱

离发展平稳期,开始飞速发展,专利申请数量大幅上涨,预测未来还会持续的增长。

由此可知,固体氧化物电池是当前的研究热点,是一种很有发展前景的储能装置。

6 结语

在全球环境日益恶化的形势下,迫切需要发展清洁能源,风能和太阳能具有不稳定性,为了使供应与需求相匹配,需要有效和经济地将可再生电力转换为另一种能源形式。氢能具有清洁、高效等特点,SOEC 技术通过环保、高效的电-燃料转换能力,可满足人类对燃料和电力的需求,显示出其长远的社会效益和经济优势。

实现 SOEC 大规模的商业化,不仅需要 SOEC 初始性能稳定,具备廉价的原材料和加工技术,还需要能够在大部分的操作条件(温度、气体成分和不同电流密度等)下保持长期的稳定性,但是 SOEC 的稳定性仍未得到解决,也是未来研究重点。

未来,要实现 SOEC 制氢产业化规模,势必要减少电能的消耗,电耗成本是 SOEC 制氢大规模推广的主要阻碍。随着未来可再生能源发电技术的成熟,SOEC 电解制氢将会成为主流的制氢技术。

缩写

SOCs: Solid Oxide Cells, 固体氧化物电池;

SOFC: Solid Oxide Fuel Cells, 固体氧化物燃料电池;

SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell, 固体氧化物电解池;

PEM: Proton Exchange Membrane, 质子交换膜;

ALK: Alkaline Water Electrolysis, 碱性电解;

AEM: Anion Exchange Membrane, 阴离子交换膜电解

YSZ: Yttria Stabilized Zirconia, 氧化钇稳定氧化锆;

ScSZ: Scandium Stabilized Zirconia, 氧化钪稳定氧化锆;

O-SOEC: Oxygen Ion Conductive Electrolytic Cells, 氧离子传导电解池;

H-SOEC: Proton Conductive Electrolytic Cells, 质子传导电解池。

[参考文献]

- [1] 魏甲明, 陈宋璇, 李晓艳, 等. 基于钪资源的固体氧化物燃料电池产业发展现状及建议 [J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 1-9. WEI Jiaming, CHEN Songxuan, LI Xiaoyan, et al. Development status and suggestions of solid oxide fuel cell industry based on Sc resources [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(2): 1-9.
- [2] AKINYELE D O, RAYUDU R K. Review of energy storage technologies for sustainable power networks [J]. Sustainable

- Energy Technologies and Assessments, 2014, 8: 74 – 91.
- [3] PELLOW M A, EMMOTT C J M, BARNHART C J, et al. Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(7): 1938 – 1952.
- [4] FENG Q, YUAN X Z, LIU G, et al. A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies [J]. Journal of Power Sources, 2017, 366: 33 – 55.
- [5] NI M, LEUNG M K, LEUNG D Y. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (soec) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(9): 2337 – 2354.
- [6] LUO Y, SHI Y, ZHENG Y, et al. Reversible solid oxide fuel cell for natural gas/renewable hybrid power generation systems [J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 60 – 70.
- [7] SCHMIDT O, GAMBHIR A, STAFFELL I, et al. Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(52): 30470 – 30492.
- [8] WOLF S E, WINTERHALDER F E, VIBHU V, et al. Solid oxide electrolysis cells-current material development and industrial application [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(34): 17977 – 11828.
- [9] HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis [J]. Science, 2020, 370(6513): aba6118.
- [10] GÓMEZ S Y, HOTZA D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 155 – 174.
- [11] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges [J]. International Journal Hydrogen Energy, 2021, 46(54): 27643 – 27674.
- [12] ZHAO C, LI Y, ZHANG W, et al. Heterointerface engineering for enhancing the electrochemical performance of solid oxide cells [J]. Energy and Environmental Science, 2020, 13(1): 53 – 85.
- [13] FUKUMOTO T, ENDO N, NATSUKOSHI K, et al. Exchange current density of reversible solid oxide cell electrodes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(37): 16626 – 16639.
- [14] TIAN Y, ABHISHEK N, YANG C, et al. Progress and potential for symmetrical solid oxide electrolysis cells [J]. Matter, 2022, 5(2): 482 – 514.
- [15] 陈晓,郝森然,曾晓苑,等. 直接碳固体氧化物燃料电池钙钛矿阳极的研究进展[J]. 有色设备,2023,37(1):31 – 35.
CHEN Xiao, HAO Senran, ZENG Xiaoyuan, et al. Research progress of perovskite anodes for direct carbon solid oxide fuel cells [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(1): 31 – 35.
- [16] 陈婷,王绍荣. 固体氧化物电解池电解水研究综述 [J]. 陶瓷学报, 2014, 35(1): 1 – 6.
CHEN T, WANG S R. Water electrolysis using SOECs: A review [J]. Journal of Ceramics, 2014, 35(1): 1 – 6.
- [17] 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 Energy Reviews, 2018, 82: 2440 – 2454.
- [18] GAIKWAD P S, MONDAL K, SHIN Y K, et al. Enhancing the faradaic efficiency of solid oxide electrolysis cells: Progress and perspective [J]. NPJ Computational Materials, 2023, 9(1): 149 – 114.
- [19] 俞红梅,邵志刚,侯明,等. 电解水制氢技术研究进展与发展建议 [J]. 中国工程科学, 2021, 23(2): 146 – 152.
YU H M, SHAO Z G, HOU M, et al. Hydrogen production by water electrolysis: progress and suggestions [J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(2): 146 – 152.
- [20] ZHANG K, LIANG X, WANG L, et al. Status and perspectives of key materials for pem electrolyzer [J]. Nano Research Energy, 2022, 1: 9120032.
- [21] NOOR AZAM A M I, RAGUNATHAN T, ZULKEFLI N N, et al. Investigation of performance of anion exchange membrane (AEM) electrolysis with different operating conditions [J]. Polymers (Basel), 2023, 15(5): 1301.
- [22] 邹庚,冯炜程,宋月锋,等. 固体氧化物电解池阳极材料研究进展 [J]. 电化学, 2023, 29(2): 20 – 34.
ZOU G, FENG W C, SONGY F, et al. Recent advances in anode materials of solid oxide electrolysis cells [J]. Journal of Electrochemistry, 2023, 29(2): 20 – 34.
- [23] KIM J, IM S, OH S H, et al. Naturally diffused sintering aid for highly conductive bilayer electrolytes in solid oxide cells [J]. Science Advances, 2021, 7(40): eabj8590 – eabj8590.
- [24] HE S, ZOU Y, CHEN K, et al. A critical review of key materials and issues in solid oxide cells [J]. Interdisciplinary Materials, 2023, 2(1): 111 – 136.
- [25] 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.
- [26] 徐硕,余碧莹. 中国氢能技术发展现状与未来展望 [J]. 北京理工大学学报(社会科学版), 2021, 23(6): 1 – 12.
XU S, YU B Y. Current status and future prospects of hydrogen energy technology development in china [J]. Journal of Beijing institute of technology (social sciences edition), 2021, 23(6): 1 – 12.
- [27] HERAEUS W. Über die elektrolytische leitung fester körper bei sehr hohen temperaturen [J]. Zeitschrift für Elektrochemie, 1899, 6(2): 41 – 43.
- [28] STOOTTS C, HARTVIGSEN J, ELANGOVAN S, et al. Hydrogen production through high-temperature electrolysis in a solid oxide cell [M]. Nuclear Production of Hydrogen, 2004(1): 183 – 200.
- [29] ZHANG W, YU B, CHEN J, et al. Hydrogen production through solid oxide electrolysis at elevated temperatures [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(1): 778 – 787.
- [30] YU B, ZHANG W, CHEN J, et al. Advance in highly efficient

- hydrogen production by high temperature steam electrolysis [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, 51(4): 289–304.
- [31] 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.
- [32] STOOT S 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] // Fourth International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, 2008: 497–508.
- [33] Sunfire SOEC module passes tests at 225 kW [J]. Fuel Cells Bulletin, 2021, 2021(6): 13.
- [34] 全球氢能网. 康明斯固体氧化物电解槽项目获得美国能源部 500 万美元资助 [EB/OL]. (2021-09-29) [2021-09-29]. <http://h2.china-nengyuan.com/news/174059.html>.
- [35] 全球氢能网. 为核能制氢做准备! Bloom 以创纪录的效率生产氢气 [EB/OL]. (2022-08-13) [2022-08-13]. <http://h2.china-nengyuan.com/news/185174.html>.
- [36] 氢启未来网. Bloom Energy 实现了其电解系统的“首次”国际部署 [EB/OL]. (2022-04-07) [2022-04-07]. <https://h2weilai.com/cms/index/shows/catid/55/id/5551.html>.
- [37] 北极星氢能网. 快速推进 SOEC/SOFC 产业化! 质子动力一期 MW 级电池片及电堆生产线在青岛正式投产 [EB/OL]. (2023-04-04) [2023-04-04]. <https://news.bjx.com.cn/html/20230404/1299056.shtml>.
- [38] 氢启未来网. 国内首条 SOEC 电堆自动化产线下线及新品发布 [EB/OL]. (2023-04-25) [2023-04-25]. <https://h2weilai.com/cms/index/shows/catid/94/id/8206.html>.
- [39] 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(1): 121–126.
- [40] 张文强, 于波. 高温固体氧化物电解制氢技术发展现状与展望 [J]. 电化学, 2020, 26(2): 212–229.
- ZHANG W Q, YU B. Development status and prospects of high-temperature solid oxide electrolysis technology for hydrogen production [J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(2): 212–229.
- [41] 胡轶坤, 曹军文, 张文强, 等. 高温固体氧化物电解池应用研究进展 [J]. 发电技术, 2023, 44(3): 361–372.
- HU Y K, CAO J W, ZHANG W Q, et al. Application research progress of high temperature solid oxide electrolysis cell [J]. Power Generation Technology, 2023, 44(3): 361–372.
- [42] 赵晨欢, 张文强, 于波, 等. 固体氧化物电解池 [J]. 化学进展, 2016, 28(8): 1265–1288.
- ZHAO C H, ZHANG W Q, YU B, et al. Solid oxide electrolyzer cells [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(8): 1265–1288.
- [43] 陈晗钰, 周晓亮, 刘立敏, 等. 质子导体固体电解池电解水制氢研究进展 [J]. 综合智慧能源, 2022, 44(8): 75–85.
- CHEN H Y, ZHOU X L, LIU L M, et al. Research progress of hydrogen production from water electrolysis in proton-conducting solid electrolytic cells [J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(8): 75–85.
- [44] LANG M, RAAB S, LEMCKE M S, et al. Long-term behavior of a solid oxide electrolyzer (SOEC) Stack [J]. Fuel Cells, 2020, 6: 690–700.
- [45] 张玉魁, 陈换军, 孙振新, 等. 高温固体氧化物电解水制氢效率与经济性 [J]. 广东化工, 2021, 48(18): 3–6.
- ZHANG Y K, CHEN H J, SUN Z X, et al. Efficiency and economy of hydrogen production from high temperature solid oxide electrolysis of water [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(18): 3–6.
- [46] 凤凰网. 稳石氢能—高效经济的 AEM 电解水技术氢储能全面发力 [EB/OL]. (2022-6-16) [2022-6-16]. <https://tech.ifeng.com/c/8Gt5LkBWY0Y>.
- Phoenix Net. Stable hydrogen energy-efficient and economical aem electrolytic water technology for hydrogen storage [EB/OL]. (2022-6-16) [2022-6-16]. <https://tech.ifeng.com/c/8Gt5LkBWY0Y>.
- [47] SHIMADA H, YAMAGUCHI T, KISHIMOTO H, et al. Nanocomposite electrodes for high current density over 3 A cm⁻² in solid oxide electrolysis cells [J]. Nature Communications, 2019, 10, 1–10.
- [48] 籍琪, 陈步明, 蒋春翔, 等. 基于节能降耗的电解液流场及电解槽结构模拟仿真研究进展 [J]. 中国有色冶金, 2023, 52(2): 7–20.
- JI Q, CHEN B M, JIANG C X, et al. Research progress on simulation of electrolyte flow field and electrolytic cell structure based on energy conservation and consumption reduction [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(2): 7–20.
- [49] 马征, 刘超, 蒲江戈, 等. 固体氧化物电解池阴极材料的发展现状 [J]. 陶瓷学报, 2019, 40(5): 565–573.
- MA Z, LIU C, PU J G, et al. Development of cathode materials in solid oxide electrolysis cell [J]. Journal of Ceramics, 2019, 40(5): 565–573.
- [50] PECHO O, MAI A, MÜNCH B, et al. 3D microstructure effects in Ni-YSZ anodes: Influence of TPB lengths on the electrochemical performance [J]. Materials, 2015, 8: 7129–7144.
- [51] KEANE M, FAN H, HAN M, et al. Role of initial microstructure on nickel-YSZ cathode degradation in solid oxide electrolysis cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(33): 18718–18726.
- [52] LAY-GRINDLER E, LAURENCIN J, VILLANOVA J, et al. Degradation study by 3D reconstruction of a nickel-yttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 927–936.
- [53] KENNOUCHE D, CHEN-WIEGART Y-C K, CRONIN J S, et al. Three-dimensional microstructural evolution of Ni-yttria-stabilized zirconia solid oxide fuel cell anodes at elevated

- temperatures [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(11): F1293.
- [54] JIAO Z, SHIKAZONO N, KASAGI N. Quantitative characterization of soft nickel-YSZ anode microstructure degradation based on focused-ion-beam 3d-reconstruction technique [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(3): B285.
- [55] HAUCH A, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Solid oxide electrolysis cells: Microstructure and degradation of the Ni/yttria-stabilized zirconia electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(11): B1184.
- [56] TRINI M, JØRGENSEN P S, HAUCH A, et al. 3D microstructural characterization of Ni/YSZ electrodes exposed to 1 year of electrolysis testing [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(2): F158.
- [57] 奚诚巧. 平管式固体氧化物电解池共电解性能与衰减机理研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
XI Chengqiao. Performance and degradation mechanism of flat-tube solid oxide electrolysis cells for co-electrolysis [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2022.
- [58] PIDBURTNYI M, ZANCA B, COPPEX C, et al. A review on perovskite-type LaFeO₃ based electrodes for CO₂ reduction in solid oxide electrolysis cells: Current understanding of structure-functional property relationships [J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(12): 4249–4268.
- [59] HAUCH A, BRODERSEN K, CHEN M, et al. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 293(1): 27–36.
- [60] 王傲雪, 郭琳, 郑金玉, 等. 固体氧化物电解池材料发展现状与展望 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(3): 62–77.
WANG A X, GUO L, ZHEN J Y, et al. Research status and development prospect of solid oxide electrolyzer cells materials [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(3): 62–77.
- [61] 李勇勇, 马征, 冷志忠, 等. 固体氧化物电解池氧电极的研究进展 [J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(4): 523–536.
LI Yongyong, MA Zheng, LENG Zhizhong, et al. Progress in oxygen electrode of solid oxide electrolysis cell [J]. *Journal of Ceramics*, 2021, 42(4): 523–536.
- [62] MAHMOUD A, AL DAROUKH M, LIPINSKA-CHWALEK M, et al. A mössbauer spectral study of degradation in La_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-x} after long-term operation in solid oxide electrolysis cells [J]. *Solid State Ionics*, 2017(1), 312: 38–43.
- [63] VIRKAR A V, NACHLAS J, JOSHI A V, et al. Internal precipitation of molecular oxygen and electromechanical failure of zirconia solid electrolytes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(1): 3382–3390.
- [64] KHAN M S, XU X, KNIBBE R, et al. Air electrodes and related degradation mechanisms in solid oxide electrolysis and reversible solid oxide cells [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143(1): 110918.
- [65] NECHACHE A, HODY S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2021, 149(1): 111322.
- [66] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 质子导体基固体氧化物燃料电池的新认识 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 83–92.
CAO Jiafeng, JI Yuexia, SHAO Zongping. New insights into the proton-conducting solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(1): 83–92.
- [67] 安胜利, 李晓红, 宋希文, 等. 中温直接碳氢化合物固体氧化物燃料电池 Cu-CeO₂-ScSZ 阳极的研究 [J]. *中国有色冶金*, 2009, 38(1): 57–63.
AN Shengli, LI Xiaohong, SONG Xiwen, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells with Cu-CeO₂-ScSZ anode for direct hydrocarbon fuels [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2009, 38(1): 57–63.
- [68] KNIBBE R, TRAUlsen M L, HAUCH A, et al. Solid oxide electrolysis cells: Degradation at high current densities [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(8): B1209.
- [69] GRAVES C, EBBESEN S D, JENSEN S H, et al. Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 239–244.
- [70] WEI B, CHEN K, ZHAO L, et al. Chromium deposition and poisoning at La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 1601–1609.

Development and research status of solid oxide electrolysis cell

LI Xiaoyan¹, LI Xing², WEI Jiaming¹, FU Yunfeng¹, CHEN Songxuan¹, WANG Weiwei¹, LIU Zhaobo¹

(1. China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China;

2. Zhengzhou University, Henan Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Solid oxide electrolysis cell (SOEC) can efficiently and cleanly couple with renewable energy and convert it into chemical energy. It is an efficient and environmentally friendly energy conversion device, but there is a problem of long-term operational performance degradation, which is also the key to achieving large-scale commercialization of hydrogen production through solid oxide electrolysis of water. This article briefly introduces the

development history, categories, composition, and operating principles of SOEC. Elaborating on the advantages, disadvantages and operating costs of this technology. The main factors causing performance degradation of SOEC are analyzed, including its composition, operating mode, connecting plate material, and operating conditions. Finally, the research status and future development trends of SOEC are analyzed through the number of papers and patents. It is believed that although the development of solid oxide fuel cells (SOFCs) is relatively mature, but due to current environmental needs, in order to fully utilize clean energy and reduce carbon emissions, the large-scale commercialization of SOEC hydrogen production technology is bound to be the direction of future industry development. At present, the performance stability and low-cost preparation of SOEC are the main problems, facing the development of this technology.

Key words: solid oxide electrolysis cell (SOEC); hydrogen production technology; electrolysis cell performance; preparation cost; solid oxide fuel cells (SOFCs); energy storage battery; clean energy

《关于加快推动制造业绿色化发展的指导意见》发布 提升稀土、稀有金属等战略性矿产资源保障能力

近日,工业和信息化部、国家发展改革委、财政部、生态环境部、中国人民银行、国务院国资委、市场监管总局等七部门发布《关于加快推动制造业绿色化发展的指导意见》(以下简称《意见》),重点从加快传统产业绿色低碳转型升级、推动新兴产业绿色低碳高起点发展、培育制造业绿色融合新业态、提升制造业绿色发展基础能力等方面,推动制造业绿色化发展,加快建设现代化产业体系,推进新型工业化,着力推动高质量发展。

《意见》提出,到2030年,制造业绿色低碳转型成效显著,传统产业绿色发展层级整体跃升,碳排放总量实现达峰,新兴产业绿色增长引擎作用更加突出;到2035年,制造业绿色发展内生动力显著增强,碳排放达峰后稳中有降,碳中和能力稳步提升,在全球产业链供应链绿色低碳竞争优势凸显,绿色发展成为新型工业化的普遍形态。

《意见》提出,加快传统产业产品结构、用能结构、原料结构优化调整和工艺流程再造,提升在全球分工中的地位 and 竞争力。推广钢铁、石化化工、有色金属、纺织、机械等行业短流程工艺技术。健全市场化法治化化解过剩产能长效机制,依法依规推动落后产能退出。到2030年,主要再生资源循环利用量达到5.1亿吨,大宗工业固废综合利用率达到62%,电解铝使用可再生能源比例达到30%以上。加快传统产业绿色低碳技术改造。支持行业协会制订重点行业改造升级计划,鼓励地方开展环保绩效创A行动,提升行业环保治理水平。引导区域绿色低碳优化布局。严格项目准入,坚决遏制高耗能、高排放、低水平项目盲目上马。

《意见》提出,推动新兴产业绿色低碳高起点发展。在新能源领域,加快废旧光伏组件、风力发电机组叶片等新型固废综合利用技术研发及产业化应用。在新能源汽车领域,完善废旧动力电池综合利用体系,推动规范化回收、分级资源化利用。在新材料领域,开展共伴生矿与尾矿集约化利用、工业固废规模化利用、再生资源高值化利用等技术研发和应用,提升稀土、稀有金属等战略性矿产资源保障能力。

《意见》提出,培育制造业绿色融合新业态。面向重点行业领域在生产制造全流程拓展“新一代信息技术+绿色低碳”典型应用场景,提高全要素生产率。发挥区块链、大数据、云计算等技术优势,建立回收利用环节溯源系统,推广“工业互联网+再生资源回收利用”新模式。

(资料来源:中国有色金属报)