

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2022.08.008

质子导体固体电解池电解水制氢研究进展

Research progress of hydrogen production from water electrolysis in proton-conducting solid electrolytic cells

陈晗钰¹,周晓亮^{1,2*},刘立敏¹,钱欣源¹,王宙¹,何非凡¹,绳阳¹
CHEN Hanyu¹,ZHOU Xiaoliang^{1,2*},LIU Limin¹,QIAN Xinyuan¹,WANG Zhou¹,HE Feifan¹,
SHENG Yang¹

(1.西南石油大学 化学化工学院,成都 610599; 2.天府永兴实验室,成都 610042)

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610599, China;
2.Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610042, China)

摘要: 鉴于天然气、煤炭、石油等传统燃料燃烧面临的能源危机和环境挑战,发展新型可持续能源是我国实现“双碳”目标的必经之路。氢能因能量密度高、高效、清洁而备受瞩目。电解水制氢具有工艺简单、氢气纯度高等优点。在H₂制备技术中,利用可再生能源供能的固体氧化物电解槽(SOEC)因具有高效和环保的特点而备受关注。传统氧离子导体固体氧化物电解池(O-SOEC)的发展受到工作温度过高等问题的限制,质子传导型固体氧化物电解池(H-SOEC)具有明显优势。总结H-SOEC电解质、氢电极与空气电极的材料,分析了不同水电解制氢技术的效率及影响电解效率的因素。在已有研究的基础上,指出了H-SOEC发展中存在的问题,并展望了今后的研发方向。

关键词: 固体电解池;电解制氢;质子传导;储能;法拉第效率;新能源;碳中和;钙钛矿

中图分类号: TK 91:TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2097-0706(2022)08-0075-11

Abstract: Since traditional fossil fuels, such as nature gas, coal and petrol oil, have brought energy crisis and environment pollutant to our society, renewable energy becomes the solution to realization "dual carbon" goals. Hydrogen energy attracts much attention because of its high energy density, high efficiency and environmental protection. Hydrogen production from water electrolysis is of simple operation process and high purity product. Hydrogen production technology in solid oxide electrolytic cells(SOECs) powered by new energy attract much attention because of its high efficiency and low environment impact. Compared to the traditional oxygen-ion solid oxide electrolysis cells(O-SOECs)whose development is hampered by narrow operation temperature range, proton-conducting solid oxide electrolysis cells(H-SOECs)are of better performances. Based on the summary on the materials applied to the electrolyte, hydrogen electrodes and air electrodes of H-SOECs, the efficiency of different hydrogen production by water electrolysis technologies and the factors affecting their electrolysis are analyzed. Based on the research progress made on H-SOECs, the existing problems and challenges of the technologies are proposed.

Keywords: solid oxide electrolytic cell; hydrogen production by water electrolysis; proton conduction; energy storage; Faradaic efficiency; new energy; carbon neutrality; perovskite

0 引言

2021年9月以来,欧美各国的天然气、煤炭、石油等都出现了创纪录的高价。世界人口、经济的飞速增长和持续不断的城市化,刺激了对能源的大量需求。但传统不可再生化工能源的快速消耗也带

来了越来越多的问题,如资源匮乏、环境污染、成本增加等。环境与资源的双重压力,使得我国亟须改变目前单一的能源结构,大力发展“绿色”的新型能源,降低碳排放量,减缓能源危机对我国的冲击。

太阳能、风能和潮汐能虽然是有发展前景的可再生能源,但具有场地特定性和间歇性,不适合连续供能,需要配置能量载体。可运输和可储存的氢气作为一种有吸引力的能源载体,在过去几年中引起了人们的极大兴趣。氢来源广泛,清洁无毒,且能量密度高,在同等质量下,其热含量是普通汽油

收稿日期:2022-07-23;修回日期:2022-08-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21875056,22075231);四川省重点研发项目(省院省校科技合作)(2020YFSY0026,2021YFSY0022);天府实验室碳中和科技创新基地建设项目(2021ZYD0099)

的 3 倍^[1]。氢能是石油化工的重要原材料,也是航天火箭的主要燃料。在应对气候变化、实现碳达峰和碳中和目标的道路上,氢能有望改变人类的能源体系^[2]。

氢是一种二次能源,现阶段制备的方法主要有传统化石燃料(例如煤)制备法得到的“灰氢”、化石燃料水重整法得到的“蓝氢”以及电解水法制备的“绿氢”。利用可再生资源电解生产“绿氢”将是一条实现“碳达峰”行之有效的途径。传统的化石燃料制备法虽然已经比较成熟,但是由于其长期依赖不可再生能源,与绿色、可持续发展相违背。电解水产氢具有储量大、操作简便、生产效率高等特点。目前电解水制氢技术有三大类。(1)已知最成熟的技术是碱性电解水,但其生产效率低且安全性低;质子交换膜(PEM)电解可在低温下通过电能分解水分子以产生 H_2 和 O_2 ,但需要加入贵金属,成本较高。(2)固体氧化物电解槽(SOEC)可在较高温度下工作,有效地减少了能耗,提高了能源转换效率。在各类电解装置中,SOEC 受到了广泛的关注。在我国能源结构转变的大背景下,利用 SOEC 电解水制取氢气,既可以转化和存储多余的电能,又可以生产洁净的燃料。(3)质子传导型固体氧化物电解池(H-SOEC)是一种基于质子导体的中温固体氧化物电池^[3],可以可逆的操作方式存储可再生能源,利用电解水产生氢气,而后在燃料电池模式下将其转换为电能。H-SOEC 是一项很有前景的技术,它具有效率高、系统寿命长、稳定性强以及材料价格低廉等特点,可以在温度降低的同时实现低成本的能源存储和转换。本文从 H-SOEC 基本工作原理出发,研究其优点及目前发展中遇到的关键问题,并对其未来发展做出展望。

1 H-SOEC 组成及基本工作原理

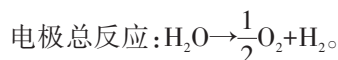
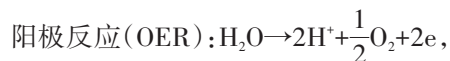
1.1 H-SOEC 组成

H-SOEC 由两侧的阴极、阳极和电解质中间层组成^[2]。阴极和阳极分别充当空气电极及燃料电池,电解质层的作用是隔开氧气与燃料气体的同时进行质子的传输。因此,要求电解质致密且具有高离子电导率和可忽略的电子电导^[4],阴极和阳极需要为气体提供运输通道,所以需要维持多孔的微观结构。

1.2 H-SOEC 的基本原理

SOEC 可以看作是固体氧化物燃料电池(SOFC)的逆反应过程,SOEC 模式下,电能转化为化学能,利用可再生清洁的水作为能源来源,实现氢能的高效制备^[5]。水被送入空气电极侧,在直流电的作用

下,经电化学反应分解成氧气和质子。质子通过致密的电解质层迁移到氢电极侧,随即发生还原反应生成氢气。由于质子导电电解质膜对氧化物离子和分子气体都是不可渗透的,只允许氢离子穿过,从而在氢电极侧产生仅由纯净干燥的氢气组成的产物。两个电极的半反应及电极总反应式如下



2 H-SOEC 的优点

H-SOEC 是一种以质子导体氧化物为电解质材料的先进电化学能量转化装置^[6],利用可再生能源产生电能和热能,以水为原料电解水制备氢气,有实现大规模制氢和电能存储的潜力。与常规电解水方法相比,H-SOEC 电解水制氢具有能量转换效率更高、成本较低、无需使用贵金属等优点^[7]。主要使用的材料为陶瓷材料,机械强度高,在较高压力下具有更高的制氢效率。目前实验室采用 SOEC 的水电解制氢效率可以达到 100%,高于 PEM 电解水,更高于传统的碱性电解水制氢方法。高温质子导体与传统的氧离子导体(O-SOEC)相比,更适合在中温(500~750 °C)下工作,且质子导体电解质能高选择性地只允许氢离子穿过,氢电极侧只产生纯净干燥的氢气,不需要进一步的气体分离。二者工作原理示意图如图 1 所示^[8]。同时,与在固体氧化物燃料电池(SOFC)中的应用相比,富含水的工作环境对质子导体电解水过程更有利,因为高水含量可加速质子电荷载体的形成,从而增强质子的传导性。此外,富含水的环境可以扩展高温质子传导电解质的工作温度范围,使质子传导 SOEC 的工作温度比燃料电池的更宽。

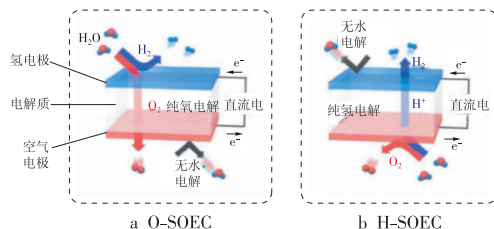


图 1 固体氧化物电解池基本原理^[8]

Fig. 1 Working principle of a SOEC^[8]

2.1 电解质材料

H-SOEC 的电解质材料必须满足高离子电导率和低离子传导活化能的要求^[9]。此外,由于电解质层同时暴露于还原气氛(燃料电极侧)和高湿度的

氧化气氛(空气电极侧),电解质材料须在双重气氛条件下保持化学稳定性。此外,电解质材料还应与常见的电极材料,如金属电极、陶瓷燃料电极和钙钛矿型陶瓷空气电极,在化学和物理上兼容。

目前深入研究的电解质材料是 ABO_3 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{B}=\text{Ce}, \text{Zr}$)钙钛矿型氧化物。在大约30年前, Iwahara等^[10-11]发现一些钙钛矿氧化物在中等温度下表现出良好的质子导电性。1981年, Iwahara等^[10]发现以稀土离子 Yb^{3+} 掺杂 SrCeO_3 所制得的钙钛矿型陶瓷在高温下于水蒸汽或含氢气中具有有良好的质子导电性,这一研究使得钙钛矿型氧化物质子导体的研究迅速发展起来。1988年 Iwahara等^[11]发现掺杂的 BaCeO_3 在600~1 000 °C下获得了高于 SrCeO_3 基氧化物的质子电导率。之后又发现^[12-14]掺杂的 CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 , LnScO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)等均具有质子导电性,但是质子导电性很低。后期研究发现,在这些钙钛矿型氧化物中, BaCeO_3 基氧化物具有最高的电导率,但随着温度的升高,其质子迁移数降低,氧离子对电导率的贡献显著提高; SrCeO_3 基氧化物质子传导性较低,但质子迁移数相对较大。各种材料在性质上都存在各自的不足,这也是钙钛矿型氧化物固体电解质尚未得到广泛应用的原因之一。

研究钙钛矿型氧化物在SOEC中的应用:首先开发了 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 烧结致密颗粒作为电解电池的电解质,使用Pt作为空气和氢电极,单个电解池在800 °C下的电流密度达到0.2 A/cm²。已经通过试验和理论证明, BaCeO_3 和 BaZrO_3 基氧化物表现出更好的水合能力和更高的质子电导率,两者均无法满足H-SOEC电解质的所有要求; BaCeO_3 具有易烧结以及出色的质子导电性,但稳定性较差; BaZrO_3 稳定性强但烧结性差,在氢气气氛中具有高的晶界电阻^[15]。相对于已发现的其他掺杂剂,掺杂Y的 BaCeO_3 显示出最高的电导率,可将其作为SOEC电解质^[16]。Stuart等^[17]使用厚度为0.45 mm的 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 电解质制造了一个电解池,并在不同温度下进行了测试。电池性能随着工作温度的升高而提高,在800 °C、外加电压2 V时,SOEC的电流密度达到0.12 A/cm²。文献[18]采用Y掺杂的铈锆酸钡($\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, BZCY)作为质子导体电解质材料,对其元素掺杂进行广泛、深入研究,如研究对BZCY进行ZnO, CuO或者NiO的外掺和内掺,以及添加Yb元素制备 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb)电解质。近年来BZCYYb因其在电解池中的长期稳定性受到关注。Shao等^[19]还提出了新型Ni掺杂的钙钛矿晶格, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

通过在阳极表面和阳极层附近电解质的晶界形成Ni纳米粒子,增强了阳极对氢氧化反应的电催化活性,改善了阳极-电解质界面上的电荷转移,使Ni-BZCYYbN金属陶瓷阳极的质子导电性得到增强。

2.2 氢电极材料

氢电极具有足够的电子、离子导电性及析氢催化活性,而且可在还原性气氛中保持化学稳定性,是良好的H-SOEC电极材料。Pt成为早期研究最常用的燃料电极材料^[10],但考虑其成本问题,Ni作为氢电极具有明显优势^[20]。Ni显示出非常高的电子电导率,为操作条件下的电子转移提供了途径,成为了最常用的氢燃料电极。即使在1 400 °C的高温下,Ni也与大多数现有的质子传导氧化物表现出良好的化学相容性^[21]。为了延长燃料电极中的三相交界面(TPB)、减缓燃料电极和电解质之间热膨胀系数的不匹配,通常的做法为将电子导电相(Ni)与质子导电相(通常为电解质材料)进行机械混合,因此,阳极材料常采用的Ni基陶瓷材料(Ni-BZCY),如 $\text{Ni-BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ni-BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ni-BaCe}_{0.48}\text{Zr}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ni-BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ni-BaCe}_{0.66}\text{Ni}_{0.04}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 等复合材料^[22-26],此类复合电极还具有高导电性。

为获得更薄的电解质层,氢电极通常被制成最厚的电池组件,为整个电池提供机械强度。氢电极载体和薄电解质层通常在高温下共同烧结。因此,燃料电极载体需要具有良好的可烧结性,这对于电解质层的致密化和导电性至关重要。毕磊等^[3]分别用传统的机械混合粉末和湿法化学合成的复合粉末制备了NiO-BZY20燃料电极载体,发现后者具有更好的烧结性,可以促进BZY20电解质的致密化,可将电解质层的烧结温度从2 073 K降至1 573 K。氢电极的形态也影响电极的性能和可烧结性。

2.3 空气电极材料

使用空气电极对SOEC,尤其是H-SOEC的性能有很大的影响。SOEC空气电极必须是多孔的,才具有足够的电子导电性、离子导电性以及良好的 H_2O 氧化催化活性。使用低性能空气电极材料, H_2O 氧化成质子的速率将低于质子形成 H_2 的速率,导致质子浓度降低和空穴数量增加,从而降低电解水效率。因此,开发高性能空气电极材料对于H-SOEC具有十分重要的意义。

2.3.1 钙钛矿结构

PCFC阴极的最早研究可追溯到1990年代中期,与SOFC研究平行。在最初的研究中,金属Pt等被用作H-SOEC的空气电极材料。与在SOFC应用中的发展类似,Pt电极在H-SOEC中由于成本高、性

能低而被钙钛矿材料所替代。研究表明, Pt 电极在 Zr 含量较高的电解质电池体系中表现出较大的极化阻抗, 使其难以与高化学稳定性的电解质相容。钙钛矿结构材料是 H-SOECs 的常见空气电极材料, 这是因为钙钛矿相关结构可以提供理想的电子和离子导电性和催化活性。此外, 钙钛矿结构电极材料更有可能与同样具有钙钛矿结构的 BaCeO_3 和 BaZrO_3 基氧化物在化学和物理上相容。

松本等^[27]以电解质为 SZCY 的 H-SOEC 为例, 比较了将 Pt 和 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) 作为其空气电极时的表现, 表明在 SOEC 模式下, SSC 电极过电位比 Pt 小得多。其他传统 H-SOEC 空气电极材料还有 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)^[28-31], 但其只是被直接应用于 H-SOEC, 没有考虑其与质子导电电解质界面处发生的特定反应。根据文献[29], 在 O_2 - CO_2 (2.83% (体积分数, 下同))- H_2O (2.64%) 中, LSCF 在 873 K 下发生严重降解, 这是由于表面形成的 SrCO_3 阻碍了氧的活化和氧的表面扩散。同样, BSCF 在 973 K 的 H_2O (75%)-空气中, 热处理后发生分解, 并不适合用作 H-SOEC 中的空气电极材料。

2.3.2 掺杂酸性元素

用酸性较高的元素(如镧系元素)取代部分碱土元素是提高钙钛矿结构氧化物在潮湿大气中稳定性的一个有效策略。例如 Norby 等^[32]研究了混合电子和质子导体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{La}_{0.8-0.2x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC) 的化学稳定性, 研究发现, 当 $x=0.5$ 时, BGLC 在 873 K 下化学稳定性可维持 100 h, 适合用作 H-SOEC 的空气电极材料。另一个可行方法是开发无碱土元素的空气电极材料, Lyagaeva 等^[33]首次研究了具有 Ruddlesden-Popper (R-P) 层状钙钛矿结构的 H-SOEC 空气电极 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF), 证明了其在燃料电池和电解模式下都具有良好的电池性能。Lyagaeva 等^[34]还将另一种 R-P 结构氧化物 $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) 作为 H-SOEC 的空气电极材料, NBN 具有良好的化学稳定性和电化学耐受性, 并且可抵抗高度潮湿的环境。

2.3.3 机械混合

提高空气电极中的质子电导率而不是氧离子电导率对于改善 H-SOEC 的性能至关重要。一种常用的方法是通过机械混合质子导电相(通常是电解质材料)和电子/氧离子导电相(电极材料)来制造复合电极。在这种情况下, 电化学反应位点位于质子导电相和电子/氧离子导电相之间的界面上。为进一步将电化学反应点扩展到空气电极颗粒的整个

表面, 提出并开发了具有质子、氧离子和电子导电性的三重导电材料。Grimaud 等^[35]发现 $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO), 一种电子/氧离子混合导体, 可以在潮湿的空气中吸收 H_2O , 吸收的 H_2O 插入晶体结构中形成质子缺陷。PNO 具有良好的催化活性, 高温处理后, 由于 Ba 从 BCZY 向 PNO 扩散, PNO 的结构虽由正交向四方转变, 但这种晶体结构的变化并没有对电化学性能造成有害影响。这种水合行为也在 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFZY) 的研发^[36]中发现, 带有 BCFZY 空气电极的 H-SOEC 表现出优异的性能, 在 873 K 下极化电阻仅为 $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2.3.4 微观结构

不仅化学成分, 微观结构对空气电极的电化学性也有重要影响。 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)^[37]已被应用于 H-SOEC, 研究表明该空气电极具有纺织状结构, 与电解质接触良好。与传统的海绵状结构电极相比, 采用这种三维空气电极具有更好的电解性能, 因为中空纤维结构可以为气体扩散提供均一的孔隙, 并为电子和离子的迁移提供连续的路径。此外, Choi 等^[38]使用脉冲激光沉积 (PLD) 在多孔 PBSCF 空气电极和电解液之间制造了一层薄的致密的 PBSCF。致密 PBSCF 层的引入可以显著改善空气电极与电解质的界面接触, 并降低欧姆电阻, 从而获得最佳的电解性能。Bian 等^[36]将氢电极支撑的电池片在与氧电极结合之前进行酸处理, 以恢复高温退火电解质表面, 获得了长达 200 h 的高电流密度稳定性, 这也为界面处的结构优化提供了新思路。

最后, 在 SOFC 中, 已经证明通过表面改性可以显著提高空气电极的性能。空气电极表面引入的颗粒或薄膜可以为电子和离子的转移提供额外的电化学反应位置和途径。表面改性已成功应用于 H-SOFC 以改善空气电极的性能。然而迄今为止, 关于表面改性技术在 H-SOEC 中应用的研究很少, 尤其是在较低的工作温度下。表面改性有望成为改善 H-SOEC 中空气电极性能的有效途径。

3 质子导体电解水制氢系统的效率

3.1 法拉第和能源效率评价

传统的碱性电解水制氢热效率只有 59%~70%, 在 3 种电解水制氢方法(具体技术特征见表 1)中效率最低; 其次是质子交换膜电解水制氢方法, 制氢热效率为 65%~82%; SOEC 技术在高温条件下电解, 使电解池的极化、传质等能量损失显著降低, 电解效率高达 90% 以上, 总制氢系统效率高达 55%, 约是固体聚合物制氢系统的 1.5 倍, 碱性制氢系统的

2.0 倍^[38]。而无论是 H-SOEC 还是 O-SOEC,其电解水制氢的热效率均高达 100%。

为了粗略评估 H-SOEC 的能量效率,建立了 H-SOEC 的电化学模型。试验证明,钙钛矿质导体的电子电导率随开路电压(V_{ocv})而变化^[39]。从理论上推导出,电子空穴的电导率(σ_{h})是电池电势(E)的函数,

$$\sigma_{\text{h}} = \sigma_{\text{h}}^0 \exp\left(\frac{F(E - V_{\text{ocv}})}{RT}\right), \tag{1}$$

式中: R 是理想气体常数; T 是温度; F 是法拉第常数; σ_{h}^0 是 V_{ocv} 下电子空穴的电导率。

电解液发生反应,质子的电流密度(J_{OH})、电子空穴的电流密度(J_{h})可用能斯特-普朗克方程表示

$$J_{\text{OH}} = -\frac{\sigma_{\text{OH}}}{F} \frac{\partial \mu_{\text{OH}}}{\partial x} - \sigma_{\text{OH}} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}, \tag{2}$$

$$J_{\text{h}} = -\frac{\sigma_{\text{h}}}{F} \frac{\partial \mu_{\text{h}}}{\partial x} - \sigma_{\text{h}} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}, \tag{3}$$

式中: σ_{OH} 为质子的电导率; $\mu_{\text{OH}}, \mu_{\text{h}}$ 分别为质子和电

子空穴的化学势; φ 为静电势。积分后得到 $J_{\text{OH}}, J_{\text{h}}$ 的数值解。

定义 J_{h} 的方向为正时,可根据基尔霍夫定律确定外部电流密度

$$J_{\text{ext}} = -(J_{\text{h}} + J_{\text{OH}}). \tag{4}$$

因此,电解的法拉第效率(F_{E})可通过以下方程式计算

$$F_{\text{E}} = \frac{N_{\text{H}_2}}{|J_{\text{ext}}| \times t n F} = \frac{J_{\text{OH}}}{|J_{\text{ext}}|}, \tag{5}$$

式中: N_{H_2} 为氢的生成速率; n 为反应中包含的电子数; t 为反应时间。

H-SOEC 的能源效率(能源输出和能源输入的比)可通过以下公式计算

$$\eta = \frac{N_{\text{H}_2} \times Q_{\text{LHV}}}{E_{\text{ele}} + E_{\text{heat}}}, \tag{6}$$

式中: Q_{LHV} 为氢的较低热值; E_{ele} 为电能输入; E_{heat} 为反应过程所需的热量。

表 1 不同电解技术的主要特征^[37]

Table 1 Main characteristics of different electrolysis technologies^[37]

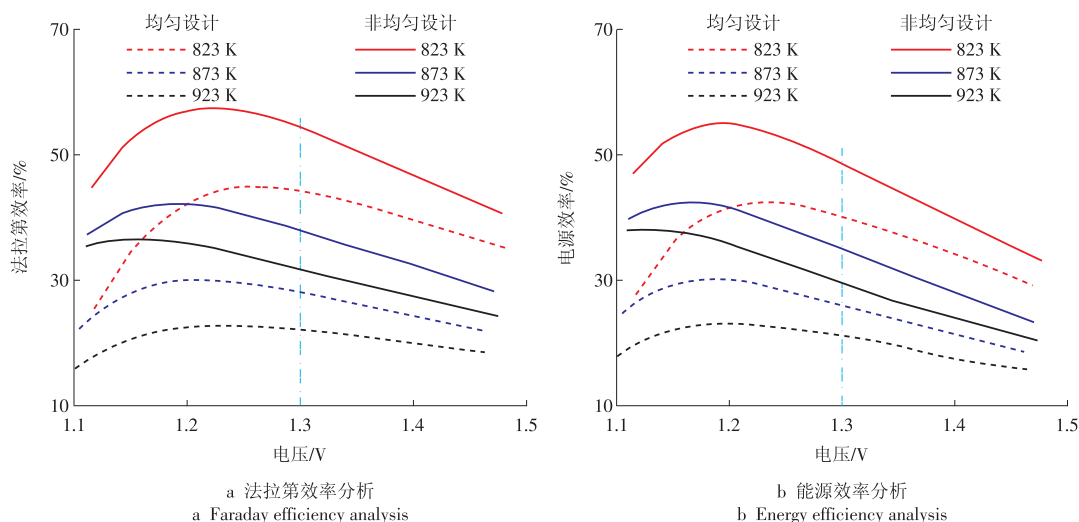
项目	碱性电解		质子交换电解		氧离子传导电解	
	液体	聚合物电解质膜		固体氧化物电解(SOE)		
电荷载体	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻
工作温度/℃	20~80	20~200	20~200	500~1 000	500~1 000	750~900
电解质	液体	固体	固体	固体	固体	固体
OER	4OH ⁻ →2H ₂ O+O ₂ +4e ⁻	4OH ⁻ →2H ₂ O+O ₂ +4e ⁻	2H ₂ O→4H ⁺ +O ₂ +4e ⁻	2H ₂ O→4H ⁺ +O ₂ +4e ⁻	O ²⁻ → $\frac{1}{2}$ O ₂ +2e ⁻	O ²⁻ → $\frac{1}{2}$ O 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	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ +Y-ZrO ₂ (LSM-YSZ)	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ +Y-ZrO ₂ (LSM-YSZ)
HER	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⁻	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	Ni-YSZ 钙钛矿
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	实验室规模	实验室规模
优势	成本低,相对稳定,技术成熟	碱性和H ⁺ -PEM 电解的组合	紧凑设计、启动快速、高纯度H ₂	增强反应动力学、热力学;更低的能源需求,更低的资本成本		合成气直接生产
劣势	腐蚀电解液、气体渗透、慢动力学	聚合物膜中的OH ⁻ 电导率低	高成本聚合物膜	安全问题,电极机械性能不稳定(开裂);密封问题		
挑战	提高可靠性和氧分解	改善电解液	减少贵金属利用	电极的微观结构变化;分层、TPB堵塞、钝化		碳沉积、电极的微观结构变化

Lei^[40]对比了均匀设计(以 Ni 阳极支撑的 BZY 结构为例)和非均匀设计(以 Ni 阳极支撑的 BZCY 结构为例)的 H-SOEC,计算了其法拉第效率和能量效率,如图 2 所示。

采用这 2 种电解池设计,法拉第效率均随着工作温度的升高而降低,这是由于离子迁移数随温度的升高而降低。此外,非均匀设计的 H-SOEC 的法拉第效率总是高于均匀设计的,如在 1.3 V 和 823 K

下,非均匀设计的法拉第效率为 54.0%,高于均匀设计的 44.0%。

能源效率的计算结果如图 2b 所示。能量效率与法拉第效率密切相关,并且与法拉第效率呈现出相似的趋势。2 种电解槽的能量效率都随着工作温度的升高而降低。这可以解释为尽管电解槽的电阻较小,在较高温度下可以节省电力输入,但法拉第效率随着温度的升高而降低,导致电力输入效率

图 2 均匀电解池设计与非均匀电解池设计的比较^[37]Fig. 2 Comparison of uniform electrolytic cell design and non-uniform electrolytic cell design^[37]

降低。此外,可以发现,异构设计(NiO-BZCY172 阳极,BZY 电解质层)可实现更高的能效。如在 823 K 和 1.3 V 下,非均匀设计的能量效率为 48.5%,高于均匀设计的 40.6%。较好的电解性能(较少的电能输入)和较大的电解质离子迁移数都有助于提高非均匀设计电解槽的能量效率。

3.2 电解水制氢效率评价方法

电解水制氢本质上是能量进行交换转换的过程,即将一次能源转换为能源载体氢气的过程。因此,电解水制氢系统效率定义为:在电解制氢过程中,制备所得二次能源(氢气)的能量与制氢过程所消耗的一次能源的能量之比^[41]。为评估系统的整体性能,还需要计算系统的能量利用效率,即一个过程的所有产品的能量之和与所有输入能量的比值。假如不需要考虑电解过程中热损失以及电力损耗过程,将系统制氢效率(η_H)定义为电解水制氢理论上需要的能量(ΔH)与水电解制氢消耗的能量(Q_i)之比,

$$\eta_H = \frac{\Delta H}{Q_i} \quad (7)$$

Q_i 包含电解消耗的直接电能(Q_h)和用来发电的热能(Q_e),即 $Q_i = Q_h + Q_e$,

$$Q_e = \Delta G / \eta_e, \quad (8)$$

式中: η_e 为发电效率; ΔG 为电解池总的电能消耗^[42]。由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $Q_h = T\Delta S = \Delta H - \Delta G$ (ΔS 为体系熵值的变化)推导可得

$$\eta_H = \frac{1}{1 + \frac{\Delta G}{\Delta H(\frac{1}{\eta_e} - 1)}} \quad (9)$$

由式(9)可以看出,当提高电解水制氢工作温度时,会降低制氢总能量的电能消耗,从而提高电

解过程的总的能量转换效率^[43-44];同时,发电效率也会影响电解水制氢的总效率^[45]。

3.3 电解水制氢效率的影响因素

Liu 等^[46]运用电化学和热力学分析的试验方法,对电效率、电解效率以及热效率进行研究,探索上述因素对系统总效率的影响,研究发现 3 个因素对系统总效率的贡献分别为 70%, 22%, 8%。当温度从 773 K 升至 1 273 K 时,发电效率对总体效率的影响逐渐降低,电解效率的影响保持不变,而热效率的影响逐渐增大^[47-48]。

Zhu 等^[49]通过对电解质缺陷机理的研究,测量并预测了以 BZCYYb 为电解质的电解池的法拉第效率,并探究了温度、氧化剂成分等因素对法拉第效率的影响。因为法拉第效率可用于表征混合离子导电膜在燃料消耗/生产和电流之间的转换,为了测量 BCZYYb 的质子传导效率,将电解模式下的能量效率定义为产氢通量(J_{H_2})与外加电流密度(i)的比值,

$$\varepsilon_{H_2} = \frac{2FJ_{H_2}}{i}, \quad (10)$$

式中: ε_{H_2} 为电解模式下的能量效率,可被定义为制氢通量的燃烧热与电功率的比值。能量效率通常随着工作温度的升高而降低。

3.3.1 温度的影响

相对较低的温度(<600 °C)对放热的水合反应有利,而吸热氧化反应更容易在较高的温度(>600 °C)下发生。因此低温是抑制电子载流形成和提高法拉第效率的优选策略。Zhu 等^[49]预测了不同温度下法拉第效率与电流密度的关系,如图 3 所示。从图 3 中可以观察到在工作温度为 500 °C 时,电解池的法拉第效率相对较高,但随着温度的升高,法

拉第效率呈现逐渐降低的趋势。在电解模式下最大法拉第效率的实现在很大程度上取决于相对质子电导率,而质子电导率随着温度升高而降低,这就造成了法拉第效率在温度升高时反而降低的结果。但目前对法拉第效率的预测仅仅是以质子导体电解质为基础,忽略了电极上发生的所有其他极化,电极的选择同样会极大地影响电解性能。

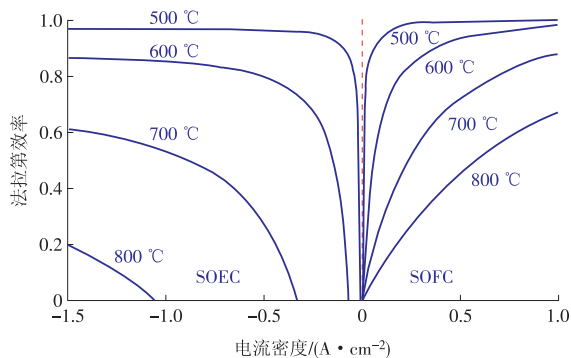


图3 不同温度下法拉第效率与电流密度的关系的预测^[45]

Fig. 3 Predicted relationship between Faradaic efficiency and current density at different temperatures^[45]

3.3.2 氧化剂成分的影响

Zhu等^[49]还预测了在600 °C下法拉第效率与电流密度的关系,如图4所示。对比空气侧的4种气相成分, O₂的体积分数分别为1%, 10%, 50%和80%。从图4可以看出,与之前提到的温度变化趋势一致,随着氧化剂成分的增加,电解模式的最大法拉第效率反而降低。电解模式下,组分为1% O₂, 10% O₂, 50% O₂和80% O₂时的最大法拉第效率分别为97.88%, 96.11%, 89.97%和82.90%。

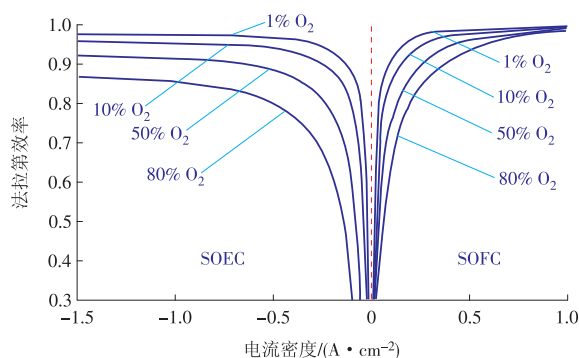


图4 600 °C下法拉第效率与电流密度的关系预测^[45]

Fig. 4 Predicted relationship between Faradaic efficiency and current density at 600 °C^[45]

3.3.3 电子空穴转移的影响

在电解模式下,电子泄漏确实会显著影响法拉第效率。Jennings等^[50]进行了一系列计算工作,以揭示潜在原因,在相对较高的极化电流密度下,燃料电池模式和电解模式下所有电荷载体的总通量由迁移通量决定。穿过电解质膜的静电势导致相

关缺陷的浓度梯度,会驱动极小的扩散通量,可以忽略不计。电解模式下每个缺陷的迁移通量与正极条件下电解质的缺陷电导率成正比。因此,电解槽的电子泄漏以及由此产生的法拉第效率与正极气氛下电解液电子空穴转移数有关。

总之,克服与低法拉第效率相关的挑战越来越被认为是H-SOEC发展的关键。电解质材料的固有特性和操作条件都会影响电子载流子的转移数,进而影响法拉第效率、制氢速率和能量效率。因此,材料优化和操作参数调整都是应对这一挑战的可行途径。

4 电堆的设计

PCFC的发展一直处于实验室发展研究阶段,很少有将PCFC技术扩展到堆栈级的报道,尚未有研究证明质子陶瓷材料与堆叠包装材料(金属互连、集电器、玻璃陶瓷密封剂、垫圈)的兼容性。Le等^[51]实现了首次利用传统制造工艺将质子传导陶瓷燃料电池从纽扣电池水平扩展为更大的多电池堆,将电池集成为小的电池组。该研究发现,通过调整材料、制造程序和操作条件,可改善质子陶瓷燃料电池堆的性能并减缓电池的衰减。使用具有高质子导电性的薄而致密的BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}(BZCYYb)电解质替代原来的BZCY电解质,显著改善了电堆在性能衰减方面的问题,不过替代带来的电化学差异并不显著。与基于BZCY的燃料电池相比,BZCYYb显示出更好的长期稳定性,采用多孔Ni基电解质复合材料作为燃料电极,BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}(BCFZY)作为空气电极侧,形成多电池堆,该三电池组表现出优异的性能,无论是在氢燃料还是甲烷燃料的情况下,能在550 °C, 100 mA/cm²的条件下持续运行1 400 h,通过在电解质和氧电极中加入GDC阻挡层改进后电堆的持续时间可高达2 500 h以上。

Gross等^[52]发现利用纳米级钴铈涂层,也可以延长PCFC堆栈的寿命。在900 °C处进行预氧化后,在互连线上形成一个薄而黏附性良好的氧化片。如果不进行预氧化,在堆栈操作过程中会形成厚的氧化铁垢,增加堆栈的内阻,影响电堆的性能。从空气切换到O₂氧化剂时,堆栈的退化率显著降低。当在BCZYYb质子陶瓷电解质和两个电极之间加入掺杂钆的二氧化铈层(GDC)时,获得了最低的退化率。含有这种膜电极(MEA)的电堆电压衰减率仅为1.5%/1 000 h。虽然在H-SOEC电堆中已经观察到如此低的退化率,但在质子-陶瓷电化学装置中,堆栈-MEA材料在相互作用和退化方面仍存在许多

问题。

除此之外,国内已研发出 15 cm×15 cm 的单 SOEC 电堆,稳定运行时间已经超过 1 040 h;并且在 800 °C 的工作温度下,最大的电解功率达到 831 W,最大的电解效率高于 97%,产氢电耗在 2.86~3.35 kW·h/m³,稳定运行电解功率高达 600 W,在国内处于领先水平。

5 H-SOEC 电解水制氢存在的问题

目前,SOEC 电解法在关键材料、衰减机理等方面仍有待技术进步和成本控制。

5.1 电子泄漏问题

由于法拉第效率显著影响 H-SOEC 的整体能量转换效率。在 H-SOEC 的研究中,一个经常被忽略的关键问题是质子导电氧化物中的电子泄漏,而电子泄漏恰恰是提高法拉第效率的一个关键。电子泄漏是由电子导电引起的,这与电子空穴的存在有关。质子导电氧化物中的电子泄漏会导致 H-SOEC 电化学测试中的 2 个问题:对称电池或整个电池的电化学阻抗谱(EIS)如果没有适当的校正,就无法反映真实的欧姆电阻和极化电阻;假如电解液中的实际质子电流密度小于 H-SOEC 中检测到的外部电解电流密度,会导致电解系统的法拉第效率降低。

Somekawa 等^[53]研究了 BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}M_{0.1}O_{3-δ} (M=Ga, Sc, In, Yb, Gd) 中类似的共掺杂策略,认为 BCZY-Ga 最稳定,而 BCZYYb 在 CO₂ 环境中的稳定性较差,BCZY-Sc 电解液的电子泄漏电流最低。然而,在此研究中,H-SOEC 电子泄漏没有得到足够的重视,导致试验结果的分析不可靠,如果不进行适当的校正,EIS 可能无法反映固有的欧姆电阻和极化电阻,实际法拉第效率可能与计算电解电流有很大的偏差。为了对 H-SOEC 进行可靠分析,必须对 EIS 进行校正,测量实际的产氢率。

抑制电流泄漏有利于提高 H-SOEC 的能量效率,降低工作温度、降低氧分压、提高蒸汽分压、增加电子阻挡层,是抑制质子导电氧化物中电流泄漏的有效途径。同时,合理控制质子导电电解质的化学成分对减少漏电流具有重要意义。H-SOEC 的开发仍处于实验室探索阶段。质子陶瓷通常不是纯质子导体,它们通常含有混合质子、氧离子并具有一定的电子空穴电导率,其中每个电荷载体的转移数取决于材料成分、工作温度、大气和极化电流密度。因此,有必要从根本上了解电解操作期间电子电荷载体的形成,并制定策略,通过调整电解液和电极的组成、优化器件结构、控制 H-SOEC 操作条件来最大限度地减少电子泄漏。

5.2 法拉第效率问题

尽管 H-SOEC 的优点显著,但目前仍缺少高性能、高效率的 H-SOEC。现存的 H-SOEC 都存在法拉第效率低的问题,这是由电解液中以及空气电极与电解质界面上的传输损耗或缺陷反应造成的。虽然质子导电电解质的主要材料是 BCZYYb,但氧空位和 O 位极化子也是 BCZYYb 材料中的可移动缺陷。根据操作条件,与小极化子传输相关的电子泄漏可显著地影响膜性能,由于电子泄漏增加,燃料电池和电解操作的法拉第效率在较高温度下都会降低。

5.3 空气电极性能问题

空气电极的电化学性能是 H-SOEC 整体性能的一个限制因素,尤其是在相对较低的工作温度下。研究表明,使用三重导电材料和优化微结构可以有效提高 H-SOEC 中空气电极的性能。

值得一提的是,铬中毒可能是 H-SOEC 中的一个严重问题。空气电极通常会受到金属互连表面形成的金属铬垢的毒害,另一方面,空气电极侧的高湿度会加剧铬的蒸发,导致更严重的铬污染。然而,对这个话题的研究还很有限,到目前为止,还没有任何关于 H-SOEC 空气电极中铬中毒的研究。因此,随着 H-SOEC 的发展,这一问题应该引起研究者的重视。

5.4 其他问题

另外,致密电解质、多孔电极和整体电化学和机械坚固耐用性也是影响其性能的重要因素,到目前为止,由于 H-SOEC 的制造复杂性、缺乏合适的电极材料,以及难以制造坚固耐用的器件,因此对用于制氢的 H-SOEC 关注较少。烧结助剂可能会在电解液中引入少量的电子导电性,或留下残余的第二相(尽管非常小),这可能会影响以后的器件性能。晶界处第二相的存在会影响电解质的机械强度,从而增加长期运行后电解质层开裂的风险。

同时,对于金属陶瓷阳极,阳极中镍的烧结可以减少三相边界长度,进而降低电化学性能,镍在烧结过程中会扩散到基于钪酸钡和锆酸钡的电解质中,并且会在氢电极和电解质界面处形成有害的第三相,导致质子导电率降低,电子导电率增加。

到目前为止,对于 H-SOEC 而言,减少电子泄漏和提高电解法拉第效率仍是最重要的技术挑战。

6 结束语

在过去几十年中,电解质和电极材料的发展都取得了一定的进步,H-SOEC 的应用前景被一致看好,但性能优异的材料,尤其是空气电极材料仍待开

发。优化两个电极的微观结构可充分发挥H-SOEC的优势,从而提升整个电解池结构的性能,提高电解质的烧结特性和在中低温下的耐久性,随着电解池结构优化等相关技术的不断发展,电解水制氢必将成为未来能源产业的发展方向。

H-SOEC仍处于研究阶段,所以仍需借鉴SOFC中的高性能质子导体电解质。电解质的研究可立足于目前性能最优的BZCY基体电解质,进行以下几个方面深入研究。

(1)电解质。研究在基体电解质上进行新的元素掺杂,研究不同的助烧结剂以及添加方式,尽可能降低电解质层的厚度,做出薄而致密的陶瓷电解质膜;设计和使用本质上有利于降低电子泄漏的电解质材料,优化电解质成分,以提高其在实际条件下的化学稳定性。富铈组分在富含水的条件下容易降解,而富锆组分则更耐水二氧化碳。

(2)空气电极。利用具有高电催化活性的空气电极来降低过电位,并减轻归因于高过电位的电子泄漏驱动力。降低过电位还可以提高能量转换效率,加大对空气电极材料的开发研究,研究出对于质子导体固体氧化物燃料电池以及电解池具有最优性能的氧电极材料,最大限度降低极化电阻与浓差极化,提高催化活性、稳定性以及与电解质层的相容性,从而提高电解效率。此外,还需要开发具有增强水热稳定性的空气电极,以减轻第二相的分解和形成。这将提高电池的耐用性,尤其是在高蒸汽浓度的条件下。

(3)在电池的结构上进行优化。通过材料的改进提高电池的整体收缩率,通过电极收缩来带动电解质层的烧结活性,寻找最佳制备方法以及最佳烧结温度和烧结程序,提高TPB的稳定性。

H-SOEC电解水制氢,电解水制氢,以清洁水为原料,产出高纯氢气,可广泛应用于分布式发电等领域,为燃料电池汽车提供零碳的氢燃料,实现真正意义上的绿色能源汽车。SOEC利用可再生清洁能源转化为氢能,具有高效灵活、成本低、可持续时间长、运行稳定等特点,具有广阔的应用前景。但仍需不断优化目前已有的电解水制氢技术,最大程度地降低成本,同时提高效率,加大开发力度,解决限制发展的关键材料问题。

参考文献:

[1]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,2021,23(6):12-21.
XU Shuo, YU Biying. Development status and future

prospect of hydrogen energy technology in China[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2021, 23(6): 12-21.

[2]马天增,付铭凯,任婷,等.基于金属氧化物的两步法太阳能热化学循环制备燃料研究现状与展望[J].华电技术, 2021, 43(11): 110-127.
MA Tianzeng, FU Mingkai, REN Ting, et al. Review and prospects of two-step solar thermochemical cycle for preparing fuels based on metal oxides [J]. Huadian Technology, 2021, 43(11): 110-127.

[3]BI L, BOULFRAD S, TRAVERSA E. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 46(8): 8255-8270.

[4]张文强,于波,陈靖,等.高温固体氧化物电解水制氢技术[J].化学进展, 2008, 20(5): 778-787.
ZHANG Wenqiang, YU Bo, CHEN Jing, et al. Hydrogen production through solid oxide electrolysis at elevated temperatures [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(5): 778-787.

[5]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 Chenhuan, ZHANG Wenqiang, YU Bo, et al. Solid oxide electrolysis cells [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(8): 1268-1288.

[6]张一民,康建立,赵乃勤.过渡金属基电解水催化剂的发展现状及展望[J].综合智慧能源, 2022, 44(5): 15-29.
ZHANG Yimin, KANG Jianli, ZHAO Naiqin. Development and perspectives of the transition metal-based catalysts for water splitting [J]. Integrated Intelligent Energy, 2022, 44(5): 15-29.

[7]练文超,雷励斌,梁波,等.质子导体固体氧化物电化学装置中氢的利用与合成[J].储能科学与技术, 2021, 10(6): 10-18.
LIAN Wenchao, LEI Libin, LIANG Bo, et al. Utilization and synthesis of ammonia in proton conductor solid oxide electrochemical device [J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(6): 10-18.

[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(6): 121-126.

[9]LEI L, ZHANG J, YUAN Z, et al. Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(37): 1-17.

[10]IWAHARA H, ESAKA T, UCHIDA H, et al. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production [J]. Solid State Ionics, 1981, 3(1): 359-363.

[11]IWAHARA H. High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and

- steam electrolyzer for hydrogen production[J]. Solid State Ionics, 1988, 28(30):573–578.
- [12] SHIN S, HUANG H H, ISHIGAME M, et al. Protonic conduction in the single-crystals of SrZrO_3 and SrCeO_3 doped with Y_2O_3 [J]. Solid State Ionics, 1990, 40 (2) : 910–913.
- [13] IWAHARA H, UCHIDA H, ONO K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 [J]. ChemInform, 1988, 19(23):529–533.
- [14] IWAHARA H, YAJIMA T, HIBINO T, et al. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates [J]. Journal of Cell Science, 1993, 118(24):43–54.
- [15] 施万玉, 卢建树. 质子导体材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4):6–9.
- SHI Wanyu, LU Jianshu. Research progress of proton conductor materials[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(4):6–9.
- [16] MALAVASI L, FISHER C A J, ISLAM M S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11):4370–4387.
- [17] STUART P A, UNNO T, KILNER J A, et al. Solid oxide proton conducting steam electrolyzers [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(26):1120–1124.
- [18] MATHER G C, MUÑOZ-GIL D, ZAMUDIO-GARCÍA J, et al. Perspectives on cathodes for protonic ceramic fuel cells[J]. Applied Sciences, 2021, 11(12):53–63.
- [19] CHEN J, YANG M, XU M, et al. Realizing simultaneous detrimental reactions suppression and multiple benefits generation from nickel doping toward improved protonic ceramic fuel cell performance [J]. Small, 2022, 18 (6) : 40–50.
- [20] AZIMOVA M A, MCINTOSH S. Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides[J]. Solid State Ionics, 2009, 180(2):160–167.
- [21] WANG S, ZHANG L, YANG Z, et al. Two-step co-sintering method to fabricate anode-supported $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9.6}$ proton-conducting solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2012, 215(1):221–226.
- [22] LIU M, GAO J, LIU X, et al. High performance of anode supported $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 21(34):41–45.
- [23] SŁODCZYK A, SHARP M D, UPASEN S, et al. Combined bulk and surface analysis of the $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYZn) ceramic proton-conducting electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2014, 262 (2). DOI: 10.1016/j.ssi.2013.12.044.
- [24] AZIMOVA M A, MCINTOSH S. Properties and performance of anode-supported proton-conducting $\text{BaCe}_{0.48}\text{Zr}_{0.4}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157 (10) : 1397–1343.
- [25] SONG Y, CHEN Y, WANG W, et al. Self-assembled triple-conducting nanocomposite as a superior protonic ceramic fuel cell cathode[J]. Joule, 2019, 3(11): 2842–2853.
- [26] YAN L, SUN W, LEI B, et al. Influence of fabrication process of $\text{Ni-BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cermet on the hydrogen permeation performance [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 508(1):5–8.
- [27] MATSUMOTO H, SAKAI T, OKUYAMA Y. Proton-conducting oxide and applications to hydrogen energy devices [J]. Pure and Applied Chemistry, 2012, 85 (2) : 427–435.
- [28] AZIMOVA M A, MCINTOSH S. On the reversibility of anode supported proton conducting solid oxide cells [J]. Solid State Ionics, 2011, 203(1):57–61.
- [29] GUI L, WANG R, WANG Z, et al. A comparison of oxygen permeation and CO_2 tolerance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membranes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 72(5):788–792.
- [30] LIU P, LUO Z, KONG J, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based dual-gradient cathodes for solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2018, 4(44):4516–4519.
- [31] KOLOTYGIN V A, TSIPIS E V, PATRIKKEEV M V, et al. Stability, mixed conductivity, and thermomechanical properties of perovskite materials for fuel cell electrodes based on $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, and $(\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Ca, Ba) [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2016, 52(7):628–641.
- [32] VØLLESTAD E, STRANDBAKKE R, WRAGG D, et al. Tailoring the properties of a-site substituted $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 20(6):451–462.
- [33] DANILOV N, LYAGAEVA J, VDOVIN G, et al. Multifactor performance analysis of reversible solid oxide cells based on proton-conducting electrolytes [J]. Applied Energy, 2019, 237(1):924–934.
- [34] DANILOV N, TARUTIN A, LYAGAEVA J, et al. CO_2 -promoted hydrogen production in a protonic ceramic electrolysis cell [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(2):201–208.
- [35] GRIMAUD A, MAUVY F, BASSAT J M, et al. Hydration and transport properties of the $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ compounds as H^+ -SOFC cathodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 3(22):432–436.
- [36] HUANG J, MA Y, MING C, et al. Fabrication of integrated BZY electrolyte matrices for protonic ceramic membrane fuel cells by tape-casting and solid-state reactive sintering [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43

- (28):12835-12846.
- [37]LI M, CHEN K, HUA B, et al. Smart utilization of cobaltite-based double perovskite cathodes on barrier-layer-free zirconia electrolyte of solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(48): 19019-19025.
- [38]CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y, et al. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(3): 202-210.
- [39]BIAN W, WU W, WANG B, et al. Revitalizing interface in protonic ceramic cells by acid etch[J]. *Nature*, 2022, 604(7906): 479-485.
- [40]BI L, FABBRI E, TRAVERSA E, et al. Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs) [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 16(1):37-40.
- [41]刘明义, 于波, 徐景明. 固体氧化物电解水制氢系统效率[J]. *清华大学学报*, 2009(6):4-11.
LIU Mingyi, YU Bo, XU Jingming. Efficiency of solid oxide electrolyzed water hydrogen production system [J]. *Journal of Tsinghua University*, 2009(6):4-11.
- [42]张文强, 于波, 陈靖, 等. 高温固体氧化物电解水制氢技术[J]. *化学进展*, 2008, 20(5):10-18.
ZHANG Wenqiang, YU Bo, CHEN Jing, et al. High temperature solid oxide electrolysis water hydrogen production technology [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(5):10-18.
- [43]VOLLESTAD E, STRANDBAKKE R, TARACH M, et al. Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7):752-759.
- [44]ZHANG J, LEI L, LIU D, et al. Mathematical modeling of a proton-conducting solid oxide fuel cell with current leakage[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400(17): 333-340.
- [45]HUAN D, WANG W, XIE Y, et al. Investigation of real polarization resistance for electrode performance in proton-conducting electrolysis cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(38):18508-18517.
- [46]LIU M, BO Y, XU J, et al. Thermodynamic analysis of the efficiency of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2):493-499.
- [47]张玉魁, 张晨佳, 孙振新, 等. 高温固体氧化物电解制氢模拟研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(1):16-25.
ZHANG Yukui, ZHANG Chenjia, SUN Zhenxin, et al. Research progress on simulation of hydrogen production by high temperature solid oxide electrolysis [J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 40(1):16-25.
- [48]张立栋, 陈怡冰, 龚明, 等. 质子交换膜电解水制氢影响因素的过程模拟[J]. *综合智慧能源*, 2022, 44(5): 88-94.
ZHANG Lidong, CHEN Yibing, GONG Ming, et al. Process simulation of factors affecting proton exchange membrane water electrolysis for hydrogen production [J]. *Integrated Intelligent Energy*, 2022, 44(5): 88-94.
- [49]ZHU H, RICOTE S, DUAN C, et al. Defect chemistry and transport within dense $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZYYb) proton-conducting membranes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(10):845-853.
- [50]JENNINGS D M, KARAKAYA C, ZHU H, et al. Measurement and characterization of a high-temperature, coke-resistant bi-functional Ni/BZY15 water-gas-shift catalyst under steam-reforming conditions [J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(12): 3592-3607.
- [51]LE L Q, HERNANDEZ C H, RODRIGUEZ M H, et al. Proton-conducting ceramic fuel cells: Scale up and stack integration[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482(1): 228868.
- [52]GROSS S, MARGARITIS N, HAART U D, et al. Interaction of a barium-calcium-silicate glass composite sealant with sanergy HT 441 [J]. *Fuel Cells*, 2019, 19(4):494-502.
- [53]SOMEKAWA T, MATSUZAKI Y, SUGAHARA M, et al. Physicochemical properties of $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_{3-\delta}$ -based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(26):16722-16730.

(本文责编:陆华)

作者简介:

陈晗钰(1998),女,在读硕士研究生,从事质子导体电解水制氢方面的研究,1035695998@qq.com;

周晓亮*(1978),男,教授,博士,从事高温电解水制氢方面的研究,xlzhou_swpu@sina.com。

*为通信作者。