

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.05.002

固体氧化物电解池阴极材料的发展现状

马 征¹, 刘 超¹, 蒲江戈¹, 陈 星¹, 周 娟¹, 王绍荣²

(1. 南京理工大学 能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 固体氧化物电解池(solid oxide electrolysis cell, SOEC)是一种将风能或太阳能等可再生能源的过剩电能高效转化为化学能的装置, 其原理是目前被广泛研究的固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)的逆过程。SOEC 主要由阴极(燃料电极)、阳极(氧电极)和电解质三部分组成。其中, 阴极作为燃料气体电解/共电解的场所, 其性能影响着 SOEC 的效率, 所以对于 SOEC 阴极, 除了要满足电极材料的一般要求, 还需要在高温、高湿环境下保持良好的电催化活性。近年来, 除了对传统 Ni 基阴极进行优化, 钙钛矿结构的阴极由于具有更好的氧化还原稳定性, 其研究工作也在快速开展。本文从电极微结构的优化、电解/共电解的不同掺杂比的新型材料的研究等方面概述了固体氧化物电解池阴极的发展现状。研究发现, 具有良好耐久性和催化活性的阴极材料可以显著提升电池性能, 提高 SOEC 的使用寿命。最后, 对未来的研究工作提出了展望。

关键词: 固体氧化物电解池; 阴极; 电解/共电解

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)05-0565-09

Development of Cathode Materials in Solid Oxide Electrolysis Cell

MA Zheng¹, LIU Chao¹, PU Jiangge¹, CHEN Xing¹, ZHOU Juan¹, WANG Shaorong²

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;

2. School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Solid oxide electrolysis cell (SOEC) is a device that can efficiently convert excessive power of renewable energy such as wind or solar energy into chemical energy. Its principle is the inverse process of solid oxide fuel cell (SOFC), which is widely studied at present. SOEC is mainly composed of cathode (fuel electrode), anode (oxygen electrode) and electrolyte. The performance of cathode as the place of fuel gas electrolysis/co-electrolysis affects the efficiency of SOEC. Besides meeting the general requirements of electrode materials, the cathode of SOEC also has to have the ability to maintain good electrocatalytic activity in high temperature and humidity environment. In recent years, in addition to the optimization of traditional Ni-based cathodes, the research on perovskite cathodes with better redox stability has been carried out rapidly. In this paper, the development of cathode in solid oxide electrolysis cell is summarized, from the optimization of electrode microstructures to the study of new materials with different doping ratios for electrolysis/co-electrolysis. It was found that cathode materials with good durability and catalytic activity could significantly improve the performance of batteries and the service life of SOEC. Finally, more prospects for future research work are put forward.

Key words: solid oxide electrolysis cells; cathode; electrolysis/co-electrolysis

0 引 言

固体氧化物电解池(SOEC)作为一种将电能连续高效转化为化学能的装置而受到全世界的广泛

关注^[1-2]。其可利用风能和太阳能等的过剩能量, 不受容量限制地将 H₂O 或 CO₂ 转化为燃料^[3-8]。

SOEC 的单电池由阴极、电解质和阳极组成。其中, 阴极是燃料气产生的场所和电子传导的通

收稿日期: 2019-03-17。

修订日期: 2019-04-24。

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20170845); 中央高校基本科研业务费专项资金(30919011236)。

通信联系人: 王绍荣(1964-), 男, 博士, 教授;
周娟(1985-), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2019-03-17.

Revised date: 2019-04-24.

Correspondent author: WANG Shaorong(1964-), male, Ph.D., Professor;
ZHOU Juan(1985-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: srwang@cumt.edu.cn; jzhou@njut.edu.cn

道。因此,阴极除了需要和相邻的部件性能相匹配以外,还必须具备良好的电子导电能力和电催化活性,同时还要求在高温、高湿条件下保持结构和组成稳定。寻找合适的阴极材料以控制电解模式下的极化能量损失和性能衰减^[9-10]十分重要。固体氧化物电解池的阴极材料是固体氧化物燃料电池(SOFC)的阳极材料^[11-14],但是,SOEC的阴极与SOFC的阳极对气体氛围、湿度等方面要求有所区别。以传统Ni基电极为例,在电解水蒸气时,SOEC的阴极进气中水蒸气含量提高明显,此时阴极所处的高温、高湿环境易引发传统的Ni基电极颗粒团聚、粗化,导致电极活化、极化的增加。此外,水蒸气的扩散能力明显弱于氢气,这使得阴极的浓差极化增大。这就需要针对传统的SOFC电极材料加以适当的修饰和改善以适应SOEC高温、高湿的反应环境。不同于目前研究较为广泛的电解H₂O^[15-16],研究者通过建模与实验探究了CO₂的电化学反应过程^[17-18],由于CO₂属于直线型分子,在高温下难以被化学吸附和活化,而且易出现碳沉积现象阻碍反应进程^[19],电解CO₂的性能一般较差;此外,共电解的机理相对复杂^[20-22],这都给电极材料的选择增加了挑战。

本文针对电解H₂O和CO₂以及共电解的特点对SOEC的阴极材料进行综述,总结各类阴极材料的发展现状,并归纳各类阴极材料的催化活性和稳定性。

2 固体氧化物电解池阴极的研究现状

2.1 金属陶瓷阴极材料

2.1.1 Ni基复合阴极

Ni-Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2+δ}(Ni-YSZ)已广泛用作各类电极材料^[23-24]。在SOEC电解水蒸气时,阴极所处的高温、高湿环境对Ni基陶瓷材料带来了许多不利的影响。通过改善制备工艺,用超声波-共沉淀法^[25]和尿素燃烧原位合成法^[26]合成NiO-YSZ粉体,可以使金属颗粒更加细小且均匀分散在电解质基体上,从而抑制反应过程中颗粒团聚、粗化。梁明德等^[27]针对高温电解水蒸气的工况,对传统的Ni-YSZ阴极微结构进行了调整,即增加活化层与支撑层中间的过渡层,形成梯度。实验证明,制备的梯度化的阴极在900℃、70%水蒸气的气氛中,在1.5V下电解的电流密度为0.857 A/cm²,高于非梯度的0.650 A/cm²。Patro P K等^[28]使用Ni-Sc_{0.1}Ce_{0.01}Zr_{0.89}O_{2+δ}(SSZ)阴极,NiO-SSZ体积

比6:4,通过丝网印刷5层共35 μm的涂层,构建的稳定电极微结构显著降低了极化电阻,同时减缓了电池衰减的速度。Chen Y等^[29]使用Mo_{0.1}Ce_{0.9}O_{2+δ}(MDC)浸渍Ni-YSZ电极,MDC增强了导电性并改善了三相边界的长度,从而提高了电池性能。而对于Ni-SDC^[30],由于氧化钐掺杂的二氧化铈(SDC)主要适用于中低温SOEC,其电解效率相对Ni-YSZ电极较差。

对于电解CO₂,Ni-YSZ阴极在高温下的纯CO₂电解过程中也容易被氧化,通常采用H₂或CO等还原性气体与纯CO₂混合以保护Ni-YSZ阴极不被氧化。占忠亮等^[31]制备了Ni-YSZ|YSZ|LSCF-GDC电解池,在通入25%H₂和75%CO₂的条件下,在800℃和1.3V的情况下得到接近1 A/cm²的电解电流密度,证明了Ni-YSZ金属陶瓷电极对于将CO₂还原CO的有效性。Song Y等^[32]认为Ni-YSZ阴极在电解电压保护下可以在纯CO₂电还原中稳定工作,优于还原气氛下的CO₂电解性能。Dong D等^[33]通过在Ni-YSZ上浸渍Pd/GDC催化剂纳米网络并使用分级有序的多孔阴极结构,催化剂网络降低了电极极化电阻,防止了碳的形成并抑制了Ni氧化,在无还原性气体保护的情况下实现了稳定的CO₂电解。

如上所述,基于Ni基复合阴极的共电解的研究十分普遍,合适的CO₂与H₂O的比例与还原气体的通入量等都对提高电解效率和稳定性起到了关键性作用。Lo Faro M等^[34]研究了中温(525℃-700℃)条件下SOEC的共电解,其认为在CO₂和H₂O的共电解中,将H₂O还原为H₂与CO₂还原成CO是一个互为竞争的过程,调整这些竞争性反应的速率对于改变CO₂的高温 and 低温电化学转化都起着重要作用。通过制备的Ni-YSZ|GDC-YSZ|LSC组成的SOEC单电池进行实验,为了区分化学和电化学过程的影响,其比较了OCV(仅发生化学过程的条件)和0.15 A/cm²(电化学和化学过程都发生的条件下)出口气体含量。其中,H₂的消耗量在22%-28%之间,且消耗的氢气随温度升高而增加,原因包括H₂还原NiO的反应以及RWGS反应消耗H₂。同时,通过测试不同温度下H₂O和CO₂转化率表明温度的升高促进了H₂O和CO₂的化学还原。

基于氧离子传导型电解质SOEC的相关研究中,Ni在质子传导型SOEC中应用也很广泛^[35],Ni与质子传导型电解质的化学相容性良好,但是Ni在氧离子SOEC的阴极侧的气体氛围下易被氧

化, 因此, 质子传导型 SOEC 的阴极侧为纯还原氛围。

2.1.2 Cu 基复合阴极

Cu 具有催化惰性, 由于出色的抗积碳性能和优良的电导率使其成为一种理想的 SOEC 的阴极材料。但是为了提升电极的催化性能, 弥补 Cu 催化性能的不足, 常将 Cu 与其他材料复合, 比如引入 Cu-Ni-YSZ 复合电极^[36-37]以提高其催化能力。虽然其电催化活性相对较差, 但是相比之下具有更好的抗积碳能力和长期运行的稳定性。

Kumari N 等^[38]采用 Cu-Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} (Cu-PDC)复合阴极电解 CO₂。实验证明, Pr 掺杂的二氧化铈材料增强了 CO₂ 还原为 CO 的活性, 在 2.5 V 下电流密度达 0.84 A/cm², 大大高于未掺杂的铜电极, 主要原因是掺杂的 Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} 促进了氧空位的形成并提高离子与电子的电导率。

Gaudillere Cyril 等^[39]使用 Cu 与 GDC 合成复合阴极 Cu-GDC, 并组成 Cu-GDC|GDC|BSCF-GDC 电解池分别进行电解 H₂O 和 CO₂ 的实验。在施加电流密度为 0.078 A/cm² 时, 在 700 °C 电解水蒸气, 法拉第效率为 32%, 可以稳定产生 H₂。同时在电解二氧化碳过程中观察到 CO 的产生, 在 0.66 A/cm² 的外加电流密度下, 可获得约 4% 的效率。结果表明, 通过水和二氧化碳电解生成合成气是可行的, 但由于掺杂 Cu 对催化活性的影响, 需要从电催化方面进一步改进, 以达到更高的产量和效率。

2.1.3 其他金属基复合阴极

贵金属作为 SOEC 的电极材料, 其与电解质界面的粘合力较弱, 易被腐蚀, 加之其高昂的价格, 故目前多用做金属催化剂提高电极性能。

Tao G 等^[40]对 Pt-YSZ 金属陶瓷电极构成的 SOEC 在 750 °C-850 °C 的温度范围内进行了测试, 证明其在高温下对 CO₂ 电解具有催化作用。但 Pt-YSZ 阴极在高温下相比 Ni-YSZ 具有更大的极化电阻, 实际应用较少。Xie Y 等^[41]采用浸渍法以 70wt.% Ag-GDC 复合材料为阴极, 制备了 Ag-GDC|YSZ|YSZ-LSM 管状 SOEC 并进行纯 CO₂ 电解。在 800 °C、2.0 V 时, 电流密度可达 1.359 A/cm², 且极化电阻只有 0.13 Ω·cm²。在 0.73 A/cm² 下进行了耐久性测试, 持续运行 20 h, 基本无性能衰退。

金属陶瓷阴极材料由于其高电导率和出色的催化活性, 获得了广泛的应用前景。Ni 作为催化效率很高的金属, 与陶瓷材料复合后发展成为目

前常用的阴极材料; 催化性能较差的 Cu 因其抗积碳性也有广泛的应用; 而以 Pt、Ag 为主的贵金属因其形成的复合材料稳定性较差, 实际应用较少。值得关注的是, 在 CO₂ 和 H₂O 的气体氛围中, 金属基材料易被氧化而导致性能衰减, 所以需要设计独特的阴极微观结构以调整微观结构孔隙率及分布, 从而进一步优化不同燃料气体气氛下电极材料的制备。

2.2 金属氧化物阴极材料

2.2.1 Cr 掺杂的锰酸锶镧(LSCM)

La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}(LSCM)是一种非常有利的阴极陶瓷材料, 其氧化还原稳定性好, 但单独作为阴极存在着电子电导率不高和催化活性差等问题, 电解 H₂O 和 CO₂ 时电流效率不高^[42], 通常采用金属相复合来提高阴极性能。由于 Ni 金属具有很好的电导率和催化活性, Li 等^[43]考虑采用浸渍法将 Ni 金属负载在 LSCM 骨架上以增强阴极高温电解水蒸气的催化活性。通过活性金属 Ni 和氧化还原稳定的 LSCM 的复合可以极大的改善电解水蒸气的性能。Ni-LSCM-SDC|YSZ|LSCM-SDC 结构的电解池在 700 °C, 2.0 V 的外加电压和 90%Ar、10%H₂O 的气氛下电解, 基于 Ni-LSCM 组成的复合阴极的电解池的电流密度达到 0.075 A/cm², 明显高于基于 LSCM 电极组成的电解池的 0.064 A/cm², 电解效率也从 65.8%提升到 70%以上。证明 Ni-LSCM 复合阴极在无还原气体保护的状况下仍可高效运行。另外, Ruan 等^[44]将 Fe₂O₃ 浸渍在 LSCM-SDC 电极上, 进行纯 CO₂ 的电解, Fe₂O₃ 在电解前被还原为 Fe 催化剂, 在 800 °C 复合阴极的电解池可以达到 75% 的电解效率, 展现了该复合电极良好的催化效应。

尽管金属催化剂和 LSCM 复合提高了电极性能和电流效率, 但是很难控制催化剂在基体上均匀分布, 长期电解运行会导致催化剂的团聚, 从而导致电解性能的衰减, 这也是浸渍合成的缺点所在。基于此, Ruan 等^[45]考虑采用电极材料合成时将催化剂掺杂到主晶格中的方法, 形成“可呼吸”材料(还原气氛下, 金属颗粒析出并附着在基体表面; 氧化气氛下, 回到晶格位置)。将 Ni 元素掺杂到 LSCM 晶格中的 B 位, 合成 A 位缺陷 B 位过溶的材料(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ}(LSCMN)。LSCMN 样品在两次氧化还原循环中 Ni 的析出与生长是可逆的过程: 还原后的 LSCMN 高温氧化处理后, Ni 颗粒会重新原位进入 LSCM 晶格的 B 位。实验测得 LSCMN 电解池电解 CO₂ 的电流效率可

以达到 85%，远高于 LSCM 电解池，且 LSCMN 电解池在运行过程中未出现 Ni 催化颗粒的团聚粗化，最大限度发挥了 Ni 的催化作用，大大提高了电极活性，同时确保了 LSCMN 电解池的运行稳定性。

LSCM 阴极材料还可应用于 H_2O 和 CO_2 共电解，为提高 LSCM 的导电率，Xing 等^[46]采用了亚微米 Cu 复合 LSCM 作为阴极， $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) 为电解质，制备 LSCF|LSGM|LSCM-Cu 电解池进行共电解。LSCM 与 Cu 之间良好的结合，有利于电子传输。同时，复合阴极具有多孔性，能够提供足够有效的反应气体扩散通道。与无铜基掺杂的 LSCF|LSGM|LSCM 固体氧化物电解池相比，铜浸渍后组成的 LSCM 固体氧化物电解池具有更好的电化学性能和较低的欧姆电阻。

但是由于 LSCM 属于 p 型导体，在强还原电位下电极会发生其它副反应，从而降低法拉第电解效率和电极性能，这也制约了 LSCM 材料的发展。

2.2.2 钼或铌掺杂的铁酸锶(SFM、SFN)

铁酸锶($SrFeO_{3-\delta}$)具有较高的离子导电率和电子导电率，适中的热膨胀系数，但纯 $SrFeO_{3-\delta}$ 在还原气氛中会发生 B 位离子的还原，即 Fe^{4+} 转变为 Fe^{3+} ，会引起材料相变，所以不适宜作 SOEC 的阴极。目前常用的是掺杂的双钙钛矿铁酸锶材料。

$Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (SFM)是一种电性能良好，结构稳定的 SOEC 阴极材料。马景陶等^[47]采用 SFM 做成结构为 LSM|LSGM|SFM 的电解池，在还原气氛下电解水蒸气。随着温度的不断升高，极化阻抗有大幅度的降低，在 850 °C 时的极化阻抗为 $1.14 \Omega \cdot cm^2$ 。Wang 等^[48]为了优化电极性能，采用 B 位掺杂的 SFM 材料 $Sr_2Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O_6$ (SFMNi)，并在 800 °C 的湿 H_2 (3vol.% H_2O)气氛中原位还原材料，制备了由均匀分散的纳米镶嵌铁镍颗粒组成的稳定催化活性阴极。其制备的 SFMNi-SDC|LCO-LSGM|SDC-LSCF 电解池用于电解水蒸气，电流密度最高可达 $1.257 A/cm^2$ ，在 850 °C、1.3 V 时氢气的生成率高达 $525 mL/cm^2 \cdot h$ ，对比 SFM-SDC 阴极，电解池的效率提高显著。Ge 等^[49]在双钙钛矿铁酸锶材料中通过掺杂 Nb 得到 Sr_2FeNbO_6 (SFN)并制成 SFN-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电解池用于电解水蒸气，在 850 °C， H_2/H_2O (80vol.% H_2O) 氛围下电导率达到 $2.215 S/cm^2$ ，远高于在空气中直接电解($0.049 S/cm^2$)。同时，通过电化学阻抗谱对比

了 Ni-YSZ, SFN-YSZ 组成的相应半电池和全电池的性能，证明 SFN-YSZ 更适合用于阴极电解水蒸气。

Li 等^[50]利用 SFM 作 SOEC 阴极电解 CO_2 ，在不通入还原性气体的情况下，将 CO_2 100% 转化为 CO。在 800 °C、1:1 的 CO/CO_2 气氛下，导电率可达 $21.39 S/cm^2$ 。以 LSGM 为电解质，在 800 °C 和 1.5 V 外加电压下 SOEC 获得 $0.71 A/cm^2$ 的电流密度。使用 SFM 与 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (SDC)复合的阴极进一步提高了电解性能，电流密度可以增加至 $1.09 A/cm^2$ 。 CO_2 的电解性能相对稳定且电解效率高，证明了 SFM 作为 SOEC 阴极材料的优势。

Hou S 等^[51]对阴极原位嵌入了 Fe 催化剂元素并进行了 H_2O 和 CO_2 共电解测试，电解池结构为 $Sr_2Fe_{1.6}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ -SDC|LSGM| $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ -SDC，在 850 °C、1.6 V 电压下电流密度达到 $1.27 A/cm^2$ (对比原对称电池电极下只有 $1.02 A/cm^2$)，且 100 h 的电池长期稳定性实验。证明了通过掺杂和溶解 Fe 纳米颗粒来原位定制纳米级界面，产生高氧空位浓度，有利于水蒸气和二氧化碳的吸附和活化，从而提高电解效率。

2.2.3 镧掺杂的钒酸锶(LSV)

$La_{0.7}Sr_{0.3}VO_3$ (LSV)在高温还原气氛中表现出 n 型导电机制，这非常适合 SOEC 的阴极环境。在 800 °C，还原条件下电导率能达到 $100 S/cm^2$ 。同时，LSV 在氢气和潮湿甲烷气体中非常稳定，对于 H_2S 也具有很好的催化氧化性能，因此 LSV 是一种优异的耐硫中毒的阴极材料，但纯 LSV 催化活性仍然有限，难以高效催化促进电化学反应的进行。

Li 等^[52]将 Ni 和 Fe 浸渍在 LSV 骨架结构上，并将其直接用于水蒸气电解。他们在 800 °C 条件下，测定了 LSV、LSV-Ni 和 LSV-Fe 对称电池的交流阻抗谱，获得欧姆和极化阻抗，根据不同氢分压列表如下表 1 所示。由表可知极化电阻 R_p 随着氢分压的增大而减小，而欧姆电阻则保持基本不变。纯 LSV 电极与 Ni 和 Fe 浸渍的 LSV 电极欧姆电阻基本相同，但极化电阻则是表现出了很大的差异，在还原气氛下，还原得到的 Ni 和 Fe 的纳米颗粒极大的改善了电极的催化活性，并进一步提高了电极的极化性能。由此可见，增强还原气氛可以提高金属纳米颗粒和电极的活性，从而提高对称电池的性能。同时，他们又分别以 LSV、LSV-Ni 和 LSV-Fe 为阴极构建了 LSV-YSZ|YSZ|LSM-YSZ 电解池，实验证明，Ni

和 Fe 浸渍的 LSV 电极相比于空白电极具有更高的电流密度，整体的法拉第电解效率提高了近 20%。

表 1 不同氢分压下的各 LSV 材料欧姆电阻和极化电阻^[52]
Tab. 1 Polarization resistance of LSV materials under different hydrogen partial pressure^[52]

hydrogen partial pressure/%		5	60	80	100
LSV	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.21	3.26	3.24	3.25
	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	8.32	1.28	1.27	1.27
LSV-Ni	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.20	3.19	3.19	3.19
	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.65	0.84	0.76	0.73
LSV-Fe	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.15	3.13	3.13	3.13
	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.11	2.79	2.50	1.91

2.2.4 镧掺杂的钛酸锶(LST)

$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST)，在还原气氛中也为 n 型导电特性，目前已经引起广泛关注。在空气中，它是 p 型导体，900 °C 下电导率为 10^{-3} S/cm^2 ，将其进行还原后，则变为 n 型导体，电导率升高到 100 S/cm^2 ^[53]。当被还原后，材料内具有 Ti^{3+} ，3 价 Ti 具有很好的催化性能。LST 具有有足够的化学稳定性、结构稳定性，且在还原气氛中表现出其他传统陶瓷电极所不能比拟的电子电导特性；但催化活性的不足导致的电极电化性能和电流效率较低是其应用于 SOEC 阴极的阻碍，需要对其进行修饰以提高其电化性能。

Gan 等^[54]采用浸渍法在 LST-SDC 阴极上负载催化活性 Ni 纳米粒子，以改善电极直接电解水蒸气的性能。催化活性 Ni 纳米粒子与氧化还原稳定的 LST-SDC 骨架的协同作用，提高了直接蒸气电解阴极的性能和稳定性。在 800 °C、3% H_2O 、5% H_2/Ar 和 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 的条件下，LST-SDC 阴极相比，Ni 负载阴极的电流效率提高了 3% 和 17%。Qin 等^[55]通过原位合成 Fe 纳米催化剂的方法，合成了更有效率的具有 A 位缺位 B 位过量的掺杂钛酸盐 LSTF 作为 SOEC 阴极材料，并对比了 LST 阴极。他们分析了不同电压范围下所体现的不同电极过程：在 800 °C 通入 3% H_2O 、5% H_2/Ar 条件下，固体氧化物电解池的开路电压(OCV)为 0.92 V，这表明在阳极和阴极气体之间的良好隔离。在 1.0 V 处，I-V 曲线的弯曲变化表明，在此电压范围内存在两个不同的电极过程，包括：一是低电压下阴极的电化学还原；二是在高电压下水蒸气电解。水蒸气电解的初始电势约为 1.1 V。在施以电压 2.0 V 的条件下，基于 LST-SDC 阴极的电解

池的电流密度达到 0.12 A/cm^2 ，相比而言，基于 LSTF-SDC 阴极的电流密度提高到了 0.18 A/cm^2 。这是因为施加电压超过 1.1 V 时，具有铁催化纳米颗粒的 LSTF 电极比 LST 电极的电流密度有明显提高，这也反映了铁纳米颗粒的存在显著增强的电池性能，因而改善了电极极化。通入 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 并施加 2 V 电压下，基于 LSTF/SDC 阴极的电解池电流密度为 0.175 A/cm^2 ，LST/SDC 阴极电流密度则 0.110 A/cm^2 。显然，LSTF-SDC 阴极在弱还原气氛下也能表现出良好的性能。

对于电解 CO_2 ，Cao 等^[56]研究了电解 CO_2 时的 LSTF 的电极机理，发现了 LSTF 阴极可以在电解条件下原位产生大量氧空位，这也提高了其对 CO_2 的催化还原能力；另外通过电解池的阻抗谱测试，当电解电压为 2 V 时，极化电阻值 $0.08 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，表明 LSTF 电极对 CO_2 的还原具有很高的催化活性。Yang 等^[57]通过具有催化活性的钪掺杂到 LST 中制备 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTS)阴极材料，实验证明，随着 Sc 掺杂量的增加，增加氧空位浓度，提高了材料的离子电导率，降低了电极的极化电阻，从而提高了电极性能。同时，氧空位不仅可以增加离子电导率，还可以容纳二氧化碳分子，增强化学吸附。在 800 °C 下电解 CO_2 ，基于 LSTS 复合阴极 SOEC 电解 CO_2 的电流效率比 LST 空白电极要高出 20% 左右。他们还分析了针对不同掺杂量 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_x\text{Sc}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)电导率与离子电导率与温度的关系，由于 LST 为 n 型导电性，类似于金属的性质，温度升高电导率下降。而随着 Sc 含量增加，导电离子 Ti^{3+} 含量减少，电荷载体减少，电子电导率降低。但随着 Sc 含量增加，会引入氧空位，离子电导率提高。

Li 等^[58]在 700 °C 条件下，采用无预还原的 LST 阴极，电解 3% H_2O 、97% N_2 和 100% CO_2 ，获得了两种气氛下的极化阻抗数据。电化学结果表明，LST 阴极的电化学还原是低电压下的主要过程，而电解是高电压下的主要过程，因为电解质中的离子输运限制了整体效率；在相同条件下，水电解比二氧化碳电解更有效。在 700 °C 和 2 V 外加电位下，水和二氧化碳的法拉第效率分别为 85.0% 和 24.7%。

2.2.5 铌掺杂的钛酸锶(STN)

不同于 LST 和 LSV，钛酸锶 $\text{SrTi}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (STN)是在 SrTiO_3 的 B 位掺杂铌元素，是一种自身具有催化活性及循环稳定性的材料，在还原状态下同

样具有 n 型导电性, 用 Nb^{5+} 部分取代 Ti^{4+} 能进一步提高材料性能。在 800 °C 还原条件下电导率可达 $340 \text{ S/cm}^{[59]}$ 。

Xiao 等^[60]对 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8-x}\text{Ga}_x\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 型 SOFC 阳极进行了研究, 即 A 位缺位的 STN 材料的 B 位进行 Ga 元素不同量的掺杂, 发现其在 1400 °C 的 H_2 气氛中达到最高的导电性, 但没有催化剂的阳极的整体电池性能仍然相对较低。在用作电解池时, 纯 STN 的电池效率也并不高^[61], 所以考虑通过掺杂提高 STN 作为 SOEC 阴极材料的性能。

Yang 等^[62]设计了 A 位缺位 B 位过溶 ($\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ 作为电解池的阴极材料电解水蒸气, 通过高温还原的方式, 在基体的表面原位生长 Ni 纳米颗粒, 且 Ni 从 A 位缺陷 B 位过溶的钛酸盐基体中脱出嵌入完全是可逆的。通过构造电解池, 由 I-V 曲线证明, 掺杂 Ni 催化颗粒的阴极化学性能和电流效率上都比未掺杂电极表现得更加优异。

Zhang 等^[63]将 Mn 或 Cr 掺杂 STN 中构成 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (STNM)、 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ (STNC) 用于电解 CO_2 , 从而在高温还原气氛下基体内原位产生氧空位, 这种原位产生的氧空位不仅能够化学吸附 CO_2 分子, 而且能够提高材料的氧离子电导率并活化电极, 使用 XPS 分别测试出相关元素 (如 Ti、Nb、Mn、Cr) 的价态变化。以 STNM 为例给出 XPS 分析, Ti^{4+} 和 Nb^{5+} 在还原态分别被还原为 Ti^{3+} 和 Nb^{4+} , 而对于掺杂的 Mn 元素, 还原态样品中部分 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 根据电中性原理, 基体内会产生氧空位缺陷, 且氧空位的浓度与样品 B 位掺杂低价元素有关。通过掺杂产生的表面氧空位与纳米金属的耦合都可以有效地提高多相催化剂的催化活性。Zhang 等^[64]在掺杂锰的钛酸盐阴极中产生高浓度的氧空位, 然后将铁纳米粒子固定在钛酸盐表面, 并结合表面氧空位形成多相催化团簇。即 $(\text{Sr}_{0.95})_{0.9}(\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (STNMF) 作为 SOEC 阴极电解 CO_2 。STNMF-SDC 复合阴极最大 CO 产量达到 $118.26 \text{ mL/cm}^2\cdot\text{h}$, 比同样条件下基于 STNM-SDC 复合阴极高, 后者最大 CO 产量仅达到 $81.48 \text{ mL/cm}^2\cdot\text{h}$ 。在 800 °C 下, 基于 STNM-SDC 复合阴极的电流效率大概为 79.96%; 相同条件下, 基于 STNMF-SDC 复合阴极的电流效率则高达 92.2%, 因此, 基于 STNMF-SDC 复合阴极 SOEC 比 STNM-SDC 电解性能好归结于多相催化簇在基

体表面原位形成。

金属氧化物阴极材料与传统的金属陶瓷相比, 多数钙钛矿氧化物具有优良的离子和电子混合导电特性和较强的催化反应活性, 并具有较强的氧化还原稳定性。虽然其电导率与金属陶瓷阴极材料仍有较大差距, 但是其工作环境下结构的稳定性使其受到越来越多的关注。对金属氧化物阴极材料的优化主要通过将活性金属纳米粒子均匀分散在阴极上进行替代, 过渡金属在阴极材料的表面或界面中的原位溶出不仅可以促进燃料气体分子与位点 B 过渡金属之间的接触, 还可以增加反应界面的氧空位浓度, 从而提高电催化活性, 有效提高转化效率。LSCM 氧化还原稳定性强, 尤其在电解 CO_2 中表现出优异的性能, 但在强还原气氛下电导率衰减严重; SFM 为双钙钛矿结构, 可以在连续热处理过程中保持良好的电导率稳定性, 常被用于对称电池的测试; LSV 与 LST 在还原气氛中均显示 n 型导电特性, 表明其非常适合 SOEC 阴极的工作气氛, 可以在强还原条件下保持高电导率, 其总体催化性能略优于 LSCM, 其中 LSV 还有着出色的抗硫中毒性能。值得关注的是, 浸渍、掺杂和缺陷^[65]往往被用作设计钙钛矿材料的手段, 为了进一步增强复合电极的催化活性, 以达到优异的电解性能。ㄣ义

3 结语与展望

固体氧化物电解池的阴极材料的分类非常广泛, 传统的以 Ni 基为代表的金属陶瓷材料经过优化和微结构调整后仍然表现出优良的电极性能, 值得关注的 Cu 基阴极因为其良好的导电性和优异的抗积碳性能也逐步获得人们的关注。相比于金属基陶瓷材料, 金属氧化物陶瓷材料中也有很多有潜力作为 SOEC 阴极的新型材料, 其氧化还原稳定性和相容性都是其特有的优势。目前的主要工作集中在提高催化活性, 主要包括表面添加金属催化剂 (浸渍、原位生长)、掺杂活性元素、与电解质材料复合等, 通过其中的一种及以上的方法对骨架进行修饰, 可以有效提升电极性能和法拉第效率, 如将通过掺杂使材料形成表面氧空位与添加金属纳米颗粒的方法结合形成多相催化簇可有效提高电极材料的催化性能。但是针对单独电解 H_2O 或 CO_2 以及共电解 H_2O 和 CO_2 , 在电极的选择和优化的处理过程是不同的。

未来发展新型阴极材料需重点考虑以下方

面：(1)探究电极极化过程，分析不同气体对电极电化学反应性能的影响；(2)针对温度高及工作时间长的特点，提高电极材料的稳定性和耐久性；(3)探究共电解机理，寻找适合共电解特性的电极材料。

参考文献：

- [1] ZHAO C, ZHANG W, YU B. Solid oxide electrolyzer cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(8): 1265-1288.
- [2] JENSEN S H, LARSEN P H, MOGENSEN M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(15): 3253-3257.
- [3] NI M, LEUNG M K H, LEUNG D Y C. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2337-2354.
- [4] YU B, ZHANG W Q, 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.
- [5] KAUR G, KULKARNI A P, GIDDEY S, et al. Ceramic composite cathodes for CO₂ conversion to CO in solid oxide electrolysis cells [J]. *Applied Energy*, 2018, 221: 131-138.
- [6] EBBESEN S D, MOGENSEN M. Electrolysis of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 193(1): 349-358.
- [7] ZHENG Y, WANG J, YU B. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1427-1463.
- [8] HAN M F, FAN H, PENG S P. H₂O/CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells [J]. *Engineering Sciences*, 2014(1): 43-50.
- [9] TIETZ F, SEBOLD D, BRISSE A, et al. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 223(2): 129-135.
- [10] YU B. Polarization loss of single solid oxide electrolysis cells and microstructural optimization of the cathode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(2): 395-402.
- [11] ZHU W Z, DEEVI S C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2003, 362(1-2): 228-239.
- [12] LIU X. Research progress of anode materials for solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 32(3): 483-490.
- [13] ZHENG X, ZHOU W, RAN R, et al. Perovskite as anode materials for solid oxide fuel cells [J]. *Progress in chemistry*, 2008, 20(2/3): 413-421.
- [14] HUANG X L, ZHAO H L, WU W J, et al. Recent progress of anode materials for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(11): 1407-1413.
- [15] BRISSE A, SCHEFOLD J, ZAHID M. High temperature water electrolysis in solid oxide cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(20): 5375-5382.
- [16] CHEN T, WANG S R. Water electrolysis using SOECs: A review [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, 35(1): 1-6.
- [17] SHI Y, LUO Y, CAI N, et al. Experimental characterization and modeling of the electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 644-653.
- [18] NARASIMHAIAH G, JANARDHANAN V M. Modeling CO₂ electrolysis in solid oxide electrolysis cell [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(8): 2361-2370.
- [19] UHM S, KIM Y D. Electrochemical conversion of carbon dioxide in a solid oxide electrolysis cell [J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(5): 672-679.
- [20] ZHANG X, SONG Y, WANG G, et al. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 839-853.
- [21] CAO X G, ZHANG H Y. Development of solid oxide electrolyzer cell (SOEC) cathode materials [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 476-478: 1802-1805.
- [22] GRAVES C, EBBESEN S D, MOGENSEN M. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 398-403.
- [23] JIANG S P, CHAN S H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(14): 4405-4439.
- [24] FAN S G, CHEN C G. Development of Ni-based catalyst for anode of SOFC and its prospects [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2013, 37(07): 1262-1264.
- [25] ZHENG Y Y, LIAO S J, HUANG H M, et al. Preparation and characteristic of NiO-YSZ nanocomposite powder [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (8): 68-71.
- [26] LIANG M D, YU B, WEN M F, et al. Preparation of

- NiO-YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOEC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2852-2857.
- [27] LIANG M D, YU B, WEN M F, et al. Preparation of nanosized NiO-YSZ composite powders by situ-precipitation method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(a02): 443-446.
- [28] PATRO P K, DELAHAYE T, BOUYER E, et al. Microstructural development of Ni-1Ce10ScSZ cermet electrode for solid oxide electrolysis cell (SOEC) application [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3865-3873.
- [29] CHEN Y, BUNCH J, JIN C, et al. Performance enhancement of Ni-YSZ electrode by impregnation of $\text{Mo}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2+\delta}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 40-45.
- [30] LI Y, YU C J, FANG M X, et al. Fabrication and characterization of SOFC anode, Ni-SDC cermet [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 36(1): 38-38.
- [31] ZHAN Z L, ZHAO L. Electrochemical reduction of CO_2 in solid oxide electrolysis cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 593-601.
- [32] Song Y, Zhou Z, Zhang X, et al. Pure CO_2 electrolysis over Ni/YSZ cathode in solid oxide electrolysis cell [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 613661-13667.
- [33] DONG D, XU S, SHAO X, et al. Hierarchically ordered porous Ni-based cathode-supported solid oxide electrolysis cells for stable CO_2 electrolysis without safe gas [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 24098-24102.
- [34] LO FARO M, ZIGNANI S C, TROCINO S, et al. New insights on the co-electrolysis of CO_2 and H_2O through a solid oxide electrolyser operating at intermediate temperatures [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 458-464.
- [35] 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.
- [36] SHI Y, HONMA M, KOIZUMI F. Fabrication and characterization of Cu-Ni-YSZ SOFC anodes for direct utilization of methane via Cu pulse plating [J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2008, 45(12): 807-814.
- [37] RISMANCHIAN A, MIRZABABAEI J, CHUANG S S C. Electroless plated Cu-Ni anode catalyst for natural gas solid oxide fuel cells [J]. *Catalysis Today*, 2015, 245: 79-85.
- [38] KUMARI N, HAIDER M A, TIWARI P K, et al. Carbon dioxide reduction on the composite of copper and praseodymium-doped ceria electrode in a solid oxide electrolysis cells [J]. *Ionics*, 2019, 25(7): 3165-3177.
- [39] CYRILG, LAURAN, JOSES. Syngas production at intermediate temperature through H_2O and CO_2 electrolysis with a Cu-based solid oxide electrolyzer cell [J]. *Hydrogen Energy*, 2014, 39, 3047-3054.
- [40] TAO G, SRIDHAR K R, CHAN C L. Study of carbon dioxide electrolysis at electrode/electrolyte interface: Part II. Pt-YSZ cermet/YSZ interface [J]. *Solid State Ionics: Diffusion & Reactions*, 2004, 175(1-4): 621-624.
- [41] XIE Y, XIAO J, LIU D, et al. Electrolysis of carbon dioxide in a solid oxide electrolyzer with silver-gadolinium-doped ceria cathode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(4): F397-F402.
- [42] XU S, LI S, YAO W, et al. Direct electrolysis of CO_2 using an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer based on $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 230: 115-121.
- [43] LI Y, YUN G, YAN W, et al. Composite cathode based on Ni-loaded $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ for direct steam electrolysis in an oxide-ion-conducting solid oxide electrolyzer [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(25): 10196-10207.
- [44] RUAN C, XIE K, YANG L, et al. Efficient carbon dioxide electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer based on nanocatalyst-loaded chromate electrodes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(20): 10338-10348.
- [45] RUAN C, XIE K. A redox-stable chromate cathode decorated with in situ grown nickel nanocatalyst for efficient carbon dioxide electrolysis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(3): 1929-1940.
- [46] XING R, WANG Y, ZHU Y, et al. Co-electrolysis of steam and CO_2 in a solid oxide electrolysis cell with $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ -Cu ceramic composite electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 260-264.
- [47] MA J T, GAI W C, HAO S C, et al. Microstructure and properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ as cathode materials for SOEC [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, (s1): 547-549.
- [48] WANG Y, LIU T, LI M, et al. Exsolved Fe-Ni nano-particles from $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 37(4): 245-255.

- 14163-14169.
- [49] GE B, MA J T, AI D, et al. $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ applied in solid oxide electrolysis cell as the hydrogen electrode: Kinetic studies by comparison with Ni-YSZ [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 437-446.
- [50] LI Y, CHEN X, YANG Y, et al. Mixed-conductor $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as robust fuel electrode for pure CO_2 reduction in solid oxide electrolysis cell [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11403-11412.
- [51] HOU S, XIE K. Enhancing the performance of high-temperature $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis process on the solid oxide $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.6}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ -SDC/LSGM/ $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ -SDC cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 301: 63-68.
- [52] LI Y, WU G, RUAN C, et al. Composite cathode based on doped vanadate enhanced with loaded metal nanoparticles for steam electrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 253: 349-359.
- [53] PUDMICH G, BOUKAMP B A, GONZALEZ-CUENCA M, et al. Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1-4): 433-438.
- [54] GAN Y, QIN Q, CHEN S, et al. Composite cathode $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ impregnated with Ni for high-temperature steam electrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 245-255.
- [55] QIN Q, WU G, CHEN S, et al. Perovskite titanate cathode decorated by in-situ grown ironnanocatalyst with enhanced electrocatalytic activity for high-temperature steam electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127(127): 215-227.
- [56] CAO Z, BO W, MIAO J, et al. Efficient electrolysis of CO_2 in symmetrical solid oxide electrolysis cell with highly active $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ electrode material [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 69: 80-83.
- [57] YANG L, XIE K, WU L, et al. A composite cathode based on scandium doped titanate with enhanced electrocatalytic activity towards direct carbon dioxide electrolysis [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)*, 2014, 16(39): 21417-28.
- [58] LI S, LI Y, GAN Y, et al. Electrolysis of H_2O and CO_2 , in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer with a $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3+\delta}$, composite cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 244-249.
- [59] KOLODIAZHNYI T, PETRIC A. The applicability of Sr-deficient n-type SrTiO_3 for SOFC anodes [J]. *Journal of Electroceramics*, 2005, 15(1): 5-11.
- [60] XIAO G, DONG X, HUANG K, et al. Synthesis and characterizations of A-site deficient perovskite $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8-x}\text{Ga}_x\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(1): 57-61.
- [61] LI Y, WANG Y, DOHERTY W, et al. Perovskite chromates cathode with exsolved iron nanoparticles for direct high-temperature steam electrolysis [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(17): 8553-8562.
- [62] YANG L, XIE K, XU S, et al. Redox-reversible niobium-doped strontium titanate decorated with in situ grown nickel nanocatalyst for high-temperature direct steam electrolysis [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(37): 14147.
- [63] ZHANG J, XIE K, WEI H, et al. In situ formation of oxygen vacancy in perovskite $\text{Sr}_{0.95}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}$) toward efficient carbon dioxide electrolysis [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7082.
- [64] Zhang J, Xie K, Zhang Y, et al. Composite titanate cathode decorated with heterogeneous electrocatalytic sites towards efficient carbon dioxide electrolysis [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(43): 22697-22709.
- [65] CHEN T, ZHOU Y, LIU M, et al. High performance solid oxide electrolysis cell with impregnated electrodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 54: 23-27.