

原位析出制备固体氧化物电解池的“氧化铈–金属–钙钛矿” 复合阴极材料

彭美兰¹, 李智珊^{1,2}, 张肖鑫¹, 张一凡¹, 宁嘉瑞¹, 孙毅飞^{1,2}

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 363102; 2. 福建省能源材料科学与技术创新实验室(IKKEM), 福建 厦门 361005)

摘 要: 固体氧化物电解池能够利用可再生电能将 CO₂ 转化为 CO 等储存, 但其阴极材料仍面临活性位易烧结和积碳等问题。通过原位析出策略在 A 位缺陷钙钛矿阴极材料 La_{0.4}Ca_{0.4}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O_{3-δ} 表面构筑金属 Ni 纳米颗粒, 并优化不同的合成手段(掺杂、浸渍、混合)引入 CeO₂, 构筑了“氧化铈–金属–钙钛矿”三相复合阴极。结果表明: 机械混合 CeO₂ 对阴极的抗积碳性能与电化学性能的提升最为显著: 在 800 °C, 70% (体积分数) CO₂/30% CO, 1.4 V 电解电压下, 电流密度提高 3 倍, 衰减速率降低 58%, 该改性结果与其表面氧空位浓度增加及 CO₂ 吸附强化有关。

关键词: 固体氧化物电解池; 二氧化碳转化; 原位析出; 钙钛矿阴极; 二氧化铈修饰; 抗积碳

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-1015-10

网络出版时间: 2023-03-11



In-situ Exsolution of Cerium Oxide–Metal–Perovskite Composite Cathode for Solid Oxide Electrolysis Cell

PENG Meilan¹, LI Zhishan^{1,2}, ZHANG Xiaoxin¹, ZHANG Yifan¹, NING Jiarui¹, SUN Yifei^{1,2}

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 363102, Fujian, China; 2. Innovation Laboratory for Sciences and Technologies of Energy Materials of Fujian Province (IKKEM), Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The solid oxide electrolytic cell can use a renewable electricity to convert CO₂ into CO for storage. However, it still suffers from the sintering of reactive sites and carbon deposition at cathode. In this work, A-site deficient La_{0.4}Ca_{0.4}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O_{3-δ} perovskite cathode with the decoration of a large number of exsolved Ni nanoparticles was prepared by an *in-situ* exsolution method. Also, a promoter of CeO₂ was introduced into the system via different synthetic methods (*i.e.*, doping, impregnation and mechanical mixing) to construct a “cerium oxide–metal–perovskite” three-phase composite cathode material. The results show that the carbon deposition resistance and electrochemical performance of the mechanical mixed modified materials can be improved at 800 °C, 70% (in volume) CO₂/30%CO and 1.4 V electrolytic voltage. The current density is increased by 3 times and the voltage decay rate is decreased by 58%. Such an improvement is correlated to the increased amount of surface oxygen vacancies and the strengthened CO₂ absorption.

Keywords: solid oxide electrolysis cell; conversion of carbon dioxide; *in-situ* exsolution; perovskite cathode; modification of cerium oxide; carbon deposition resistance

全球化石燃料的大量使用一方面加速了化石能源的枯竭, 另一方面也导致了二氧化碳排放的剧增, 造成了严重的温室效应。可再生能源风能、太阳能、潮汐能等受其间歇波动性特质、地理位置及季节等

多因素限制, 目前难以和电网形成高契合度的耦合。

固体氧化物电解池(SOEC)是一种在理想状态下可以利用可再生能源将 CO₂ 转化为高附加值的 CO 等产品的先进电化学器件^[1], 其高效利用不仅有

收稿日期: 2022-10-23。 修订日期: 2022-11-04。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22102135, 22272136); 厦门大学“中央高校基本科研业务费”专项资金(20720220119); 福建省科技计划项目(2022L3077)。

第一作者: 彭美兰(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 孙毅飞(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2022-10-23. Revised date: 2022-11-04.

First author: PENG Meilan (1998—), female, Master candidate.

E-mail: mlpeng123@163.com

Correspondent author: SUN Yifei (1987—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yfsun@xmu.edu.cn

望实现 CO_2 的高效转化, 同时可将可再生能源以化学能的形式储存与利用, 以缓解能源枯竭和储能 2 大核心问题^[2]。SOEC 由致密的电解质、多孔阴极及阳极构成, 其中, 阴极是 CO_2 转化的场所^[3]。以 CO_2 干电解为例, CO_2 在阴极的三相界面(由电解质、电极和反应物三相组成)发生反应, 得到电子生成 CO , 而氧离子通过电解质传输至阳极失去电子生成 O_2 。因此, 高性能阴极催化剂的研发对 SOEC 高效稳定的运行至关重要。目前研究较多的 SOEC 阴极材料是 $\text{Ni-Y}_2\text{O}_3$ 稳定 ZrO_2 (YSZ)陶瓷^[4], 其具有价格低廉, 反应活性高等特点。然而, Ni 纳米颗粒在高温条件下极易团聚, 且在较大的电解电流下易产生积碳, 发生不可逆的失活^[5-6]。相比之下, 钙钛矿氧化物材料因其混合离子-电子传导能力和良好的化学稳定性而被广泛研究并用于电解 CO_2 ^[7-9], 但由于钙钛矿材料表面往往由非催化反应活性的 A 位元素构成, 造成反应物与 B 位元素接触少, 活性较差^[10]。

研究发现, 钙钛矿氧化物中一些较易被还原的 B 位过渡金属元素在还原性气氛中可从钙钛矿体相中原位析出, 并以金属颗粒的形式均匀“镶嵌”在钙钛矿表面, 形成“金属-钙钛矿”异质结的结构, 原位析出的处理过程不仅增加了催化剂表面氧空位的数量, 以促进 CO_2 的吸附, 同时析出的金属纳米颗粒分散更加均匀, 颗粒尺寸小, 展现出更好的催化活性^[11-12]。此外, 原位析出是一类自内而外的生长过程, 其最终稳定后的形式为金属嵌于钙钛矿表面, 因此还具有金属-载体作用力强等优点^[13]。通过进一步在钙钛矿体系中构建 A 位点缺位, 可从结构动力学角度促进 B 位金属纳米颗粒的大量析出。Neagu 等^[14]在 $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.28}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ 钙钛矿中引入 20% (摩尔分数)的 A 位缺位, 从动力学上促进了 B 位金属 Ni 的析出。此前, 有大量研究表明, 原位析出的“金属-钙钛矿”异质结材料在 SOEC 中有着广泛的应用。Kyriakou 等^[15]在 $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ni}_{0.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ 钙钛矿体系中析出 Ni 纳米颗粒, 与传统 Ni/YSZ 阴极材料相比, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 和 H_2O 共电解时, 电解电压降低了 20%, 同时减少了保护还原气的使用。Bai 等^[16]在 $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.85}\text{Ti}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 原位析出 Ni 纳米颗粒, CO 产率提高 50%, 电流效率提高 10%。Lv 等^[17-18]报道了 Fe-Ni 和 Co-Fe 合金在 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ 上的析出, 材料的极化阻抗降低至 68.9%, 电流密度提高 50%, 表现出极佳的高温电解 CO_2 性能。

虽然原位析出法制备的阴极在反应位活性及分散度等方面较传统材料有明显提升, 但在高温电

解 CO_2 中长期运行, 仍存在活性位粗化及积碳生成 2 大问题^[19]。Papaioannou 等^[20]报道了原位析出金属 Ni 负载 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ 催化剂在 CO_2/CO 共存环境中的烧结团聚现象, 析出 Ni 颗粒在 24 h 反应后的尺寸增大超过 40%, 这直接导致其 CO 氧化催化活性在 150 h 反应后下降了约 60%。具有萤石结构的氧化铈是一类具有较强储/释氧能力的氧离子导体, 在催化体系中引入氧化铈以增强稳定性及抗积碳性已有报道。Li 等^[21]制备了 Ru/Ce 掺杂的 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 并发现其在丙烷-SOFC 中的活性及抗积碳性能有明显提高。Zhang 等^[22]采用浸渍法在 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 阴极表面包覆了质量分数为 3%、尺寸为 3~5 nm 的氧化铈, 可将 CO_2 电解的极化阻抗降低约 2 倍。He 等^[23]从钛酸钙钛矿 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 中析出氧化铈, 在 H_2/CH_4 -SOFCs 中显著降低了材料的极化阻抗, 运行 20 h 后保持良好的稳定性。但是目前, 关于氧化铈与原位析出“金属-钙钛矿”催化剂之间空间结构与其电化学/抗积碳性能之间的关联关系, 尚未得到清晰的解析。

本工作通过精确调控投料比例制备含 A 位点缺陷的 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿阴极材料, 并进一步通过掺杂、浸渍、机械混合等手段在体系中引入氧化铈, 联合构筑“氧化铈-析出金属-钙钛矿”三相异质结高温电解 CO_2 阴极催化剂, 改善了 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ (LCTN)阴极材料的抗积碳性能和电催化活性。通过全面的材料表征和电催化测试, 深入研究了三相之间不同的空间结构与催化剂电解性能、稳定性和抗积碳性能之间的构效关系。

1 实验

1.1 电极材料的制备

首先采用高温固相反应法制备了 LCTN, 即分别将氧化镧 La_2O_3 (99.99%, 质量分数, 下同, 安耐吉化学), 碳酸钙 CaCO_3 (99.99%, 阿拉丁试剂), 二氧化钛 TiO_2 (99.9%, 3A 化学), 硝酸镍(分析纯, 国药)按化学计量比称量, 其中氧化镧在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 除去水分和杂质后趁热称量, 加入无水乙醇研磨 2 h, 混合均匀后在高温箱式炉中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 12 h。为了得到更加均匀的纯相, 烧结后的样品加入无水乙醇继续研磨 2 h, 最后在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 12 h, 形成纯钙钛矿相 LCTN。

采用掺杂、浸渍、机械混合 3 种方法在 LCTN 体系中引入二氧化铈。在掺杂法中, 以 La_2O_3 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CeO_2 (99.99%, 北

京伊诺凯)为原料按上述高温固相反应法制备了 $\text{La}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$, 记为 LCCTN。在浸渍法中, 先称取 1 g 的 LCTN, 按 5% Ce 的含量称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 安耐吉化学), 溶解于去离子水中配制成硝酸铈溶液, 并逐滴浸渍到 LCTN 载体上, 研磨至干燥后在马弗炉中 450 °C 焙烧 2 h, 使得 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分解为 CeO_2 , 得到浸渍法修饰 LCTN, 记为 LCTN-Ce(IM)。在机械混合法中, 称取 1 g 的 LCTN 与 5% 的 CeO_2 , 置于玛瑙研钵中加入无水乙醇, 研磨 2 h 烘干后得到机械混合修饰 LCTN, 记为 LCTN-Ce(Mix), 各代表性催化剂的表示方法如表 1 所列。

表 1 代表性催化剂的表示方法
Table 1 Denotation of the representative catalysts

Composition	Denotation
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$	LCTN
$\text{La}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{Ce}_{0.05}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$	LCCTN
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ impregnated with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LCTN-Ce(IM)
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ mixed with CeO_2	LCTN-Ce(Mix)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	LSCF
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	LSGM
$\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	LDC
$\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{TiO}_{3-\delta}$	LCT

1.2 电极粉末气氛处理

为了表征电极粉末的抗积碳性能, 取 100 mg 电极催化剂置于图 1a 所示定制石英管中, 两端用石英棉固定, 模拟 SOEC 阴极所处的电解条件。LCTN 电极粉末在 N_2 (50 mL/min) 中以 3 °C/min 升温到 900 °C, 切换至 5% H_2/N_2 还原 10 h, 得到还原后的催化剂, 表示为 R-LCTN, 再以 3 °C/min 降温到 800 °C, 通入由不同比例的 CO_2/CO (体积比为 3:7、1:9、0:10) 反应气氛处理 50 h, 表示为 R-LCTN- CO_2/CO (3:7/1:9/0:10)-50 h, 其他催化剂处理方法相同, 表示方法同理。

1.3 电解池器件的制备

电极浆料的制备: 将合成的电极粉末经过 200 目 (0.075 mm) 筛网过筛后, 与丝印胶按质量比 1.0:1.5 研磨 2 h 使之混合均匀, 其丝印胶由乙基纤维素(化学纯, 吉至生物)与松油醇(分析纯, 西陇化工)按质量比 1:10 混合均匀后, 加入适量二乙二醇单丁醚(分析纯, 西陇化工)调黏度制成。

采用丝网印刷法制备 LCTN/LCCTN/LCTN-Ce(IM)/LCTN-Ce(Mix)|| $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC)|

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM)|LDC||LCTN/LCCTN/LCTN-Ce(IM)/LCTN-Ce(Mix) 半电池。首先, 为了防止 LCTN/LCCTN/LCTN-Ce(IM)/LCTN-Ce(Mix) 电极与 LSGM 电解质发生反应, 在 LSGM 两侧涂覆 LDC 浆料, 其中 LDC 粉体由固相法合成, 按粉体与丝印胶质量比 1.0:1.5 充分研磨得到 LDC 浆料。涂覆 LDC 浆料烘干后于 1350 °C 焙烧 4 h 后得到 4 μm 的 LDC 隔离层, 接着在两侧 LDC 隔离层表面分别涂覆 2 层面积为 0.5 cm² 的电极层, 于 1200 °C 焙烧 4 h, 得到厚度约为 20 μm 的电极层。最后, 通过丝网印刷在电极表面涂覆银网集流层, 并用银线和银导电胶(上海合成树脂研究所, DAD 87)连接, 600 °C 焙烧 1 h 去除有机物, 得到半电池置于定制石英管中测试。

LCTN/LCCTN/LCTN-Ce(IM)/LCTN-Ce(Mix)||LDC|LSGM|| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 电解池制备方法与半电池相同, 在 LSGM 一侧涂覆 LDC 隔离层, 将 LCTN/LCCTN/LCTN-Ce(IM)/LCTN-Ce(Mix) 浆料涂覆在焙烧后的 LDC 表面, 焙烧后在 LSGM 的另一侧涂覆两层面积为 0.5 cm² 的 LSCF 阳极电极层, 1100 °C 焙烧 4 h, 丝网印刷集流层后, 将单电池用银导电胶密封在自制同心轴氧化铝管测试装置的一端, 600 °C 焙烧 1 h, 接着用陶瓷胶(Aremco 552)密封 2 遍。

1.4 电化学测试

电解池电化学性能使用 CS2350H 型电化学工作站(武汉科思特)进行测试。半电池在 N_2 (50 mL/min) 中以 3 °C/min 的升温速率将其从室温加热至 900 °C, 然后在 5% (体积分数) H_2/N_2 中还原 10 h 以原位析出金属颗粒, 再以 3 °C/min 降温至 800 °C, 切换到 CO_2/CO 气氛进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 测试频率范围为 10⁵ 至 10⁻² Hz, 交流幅值为 10 mV, 采用 Ciucci 等开发的 MATLAB 程序(即 DRTtools 软件)对 EIS 数据做弛豫时间分布分析(DRT)^[24]。全电池装置图如图 1b 所示, 测试过程以 1 °C/min 升温速率从室温升至 260 °C, 在 70 °C 和 260 °C 均保温 1 h。接着以 2 °C/min 的升温速率从 260 °C 升至 900 °C。5% H_2/N_2 中还原 10 h 后以 2 °C/min 降温至 800 °C, 然后, 将阴极气体切换为 CO_2/CO , 总流量始终保持在 50 mL/min。测试不同气氛下全电池的开路电压(OCV)以检查气体泄漏情况, 接着在 CO_2/CO 气氛中测试电解池的电流密度-电解电压(J-V)极化曲线和 EIS 曲线, 并通过恒电流极化(GS)测试电解池的稳定性。

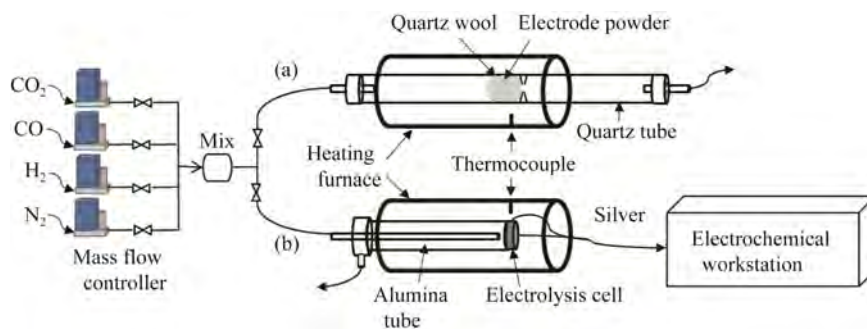


图1 电极粉末处理和管式电解池装置图

Fig. 1 Electrode powder treatment and tube electrolysis cell device

1.5 样品的表征

采用X射线衍射(XRD, 德国 Rigaku Ultima IV)对电极材料的相结构进行检测, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 测试角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国 Zeiss GeminiSEM 500)观察了电极形貌和电池的截面微观结构。采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, 美国 FEI Tecnai F30 TWIN)表征还原后粉末样品上析出的纳米金属颗粒的形貌及样品表面元素分布。同步热分析仪(TGA, 德国耐驰 STA449F5)及同步热分析质谱联用仪(TGA-MS, 美国 TA SDT 650+Discovery MS)在空气气氛, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温加热至 850°C 对材料的抗积碳性能进行了研究。程序升温 CO_2 脱附法(CO_2 -TPD, 美国 Micromeritics Auto Chem 2920)和 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR, 福建厦门百得沃公司 MFTP3060)对催化剂的吸附及还原性能进行了研究, 其中 CO_2 -TPD 具体程序流程为: 将待测样品处于 He 气流中并在 200°C 保温 30 min, 随后将样品在 100°C 经 CO_2/He [10% (体积分数) CO_2] 吹扫 30 min, 再用 He 气持续吹扫 60 min 以完全除去残留二氧化碳。最终以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 850°C 并保温 30 min 后冷却至 100°C 。最后导出数据绘制谱进行分析。 H_2 -TPR 将粉末样品在室温, 5% H_2/N_2 中预处理 2 h, 接着以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 850°C , 保温 10 min, 热导检测器测量 H_2 消耗量。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 ThermoFisher 公司, K-Alpha+)研究电极材料表面的氧空位。

2 结果与讨论

2.1 电极抗积碳性能

首先, 将 LCTN 电极材料置于图 1 所示的装置中, 模拟电极测试条件, 对还原 10 h 后的电极材料 R-LCTN 进行形貌分析。图 2a 为原位析出 Ni

纳米颗粒的 SEM 照片。大量的金属镍纳米颗粒在表面析出, 粒径统计分布结果显示, 其金属尺寸平均粒径约为 23 nm, 并呈高度分散状态。图 2b 为金属 Ni 纳米颗粒的 HRTEM 照片, 根据测得的晶面间距 $d=0.203\text{ nm}$, 可确认为 Ni(111)晶面。图 2c 和图 2d 为高角环形暗场扫描透射电子显微镜照片(HAADF-STEM)和元素面分布图(EDS)显示钙钛矿本体表面光滑, La, Ca, Ti 3 种元素分散均匀, 未见明显颗粒团聚。

接着, 在石英管中通入由不同比例的 CO_2/CO (3:7/1:9/0:10)反应气氛以模拟真实的 SOEC 电解气氛条件, 处理时间为 50 h。通过对不同气氛处理后的 R-LCTN 催化剂进行 TGA 表征, 气氛条件为空气, 测试温度范围为 $25\sim 850^\circ\text{C}$, 结果如图 3 所示。首先, 未经过 CO_2/CO 反应气氛处理的 R-LCTN 催化剂的质量增加为 4.91%, 该质量增加源于原位析出金属纳米颗粒在空气气氛中的氧化($2\text{Ni}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{NiO}$), 以及表面氧空位与空气中氧气发生的反应($\text{V}_\text{O}+1/2\text{O}_2\rightarrow \text{O}_\text{O}^\times$)。与 R-LCTN 相比, 经过 3:7, 1:9, 0:10 比例的 CO_2/CO 反应气氛中处理后的 R-LCTN 的质量损失分别是 3.24%, 3.62%, 3.90%, 结果证明随着气氛中一氧化碳含量的增多, 材料质量损失呈逐渐增加的状态, 这主要是由于材料表面经过含碳气氛处理后产生大量积碳, 其在 TGA 测试过程中的空气气氛下升温氧化($\text{C}+\text{O}_2\rightarrow \text{CO}_2$), 造成了质量流失所致。

接着对 R-LCTN 及 CO_2/CO (0:10)处理后的 R-LCTN 进行同步热分析质谱检测(TG-MS), 结果如图 4 所示, 温度为 650°C 时, R-LCTN- CO_2/CO (0:10)-50 h 出现了强烈的 CO_2 信号峰(荷质比为 44)。该结果表明原位析出的金属镍-钙钛矿催化剂在高温电解气氛中, 由于高浓度的电解产物 CO 的存在, 会发生歧化反应, 导致大量积碳产生。

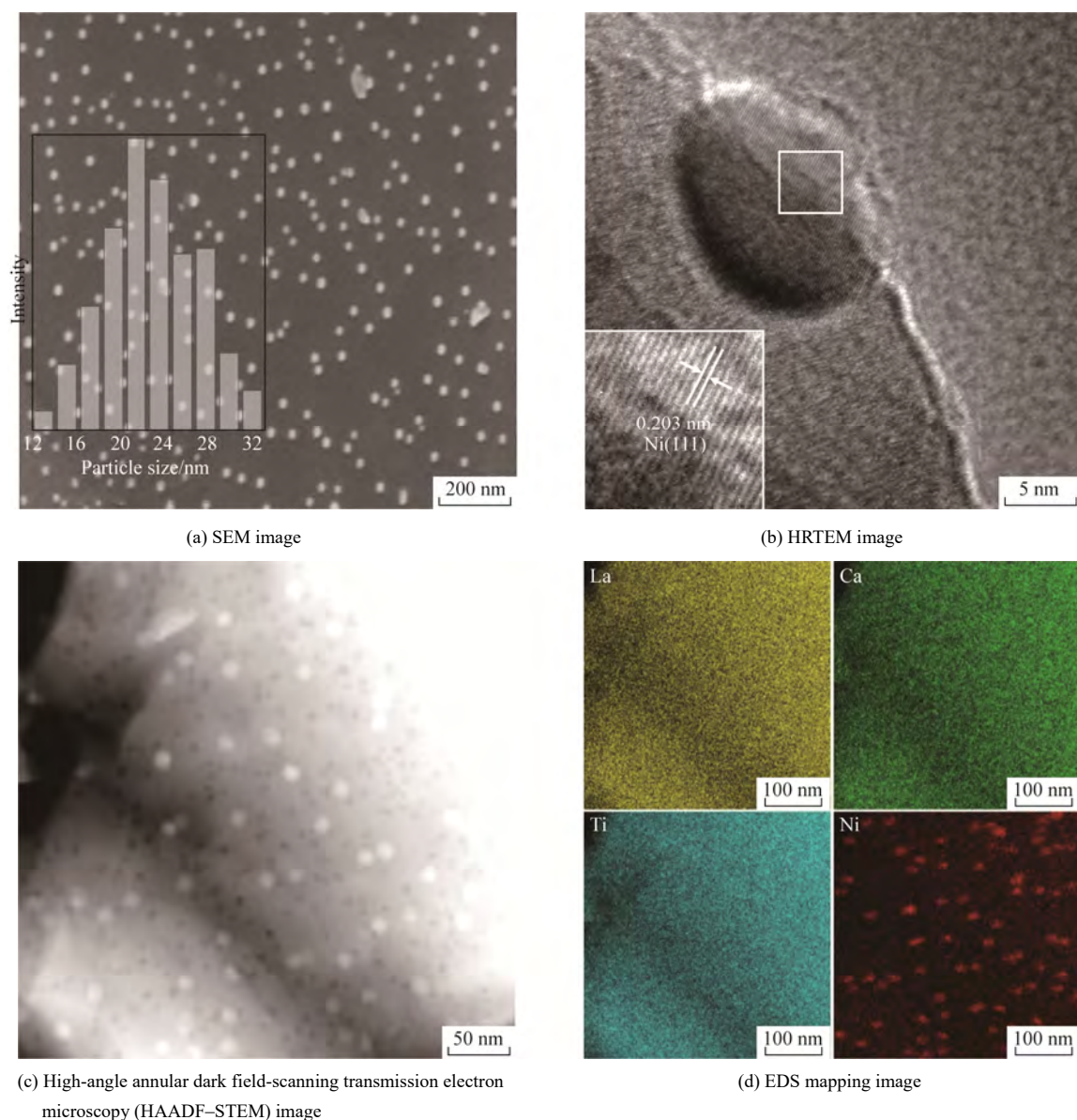


图 2 原位析出纳米颗粒的形貌
Fig. 2 Morphologies of *in-situ* exsolved nanoparticles

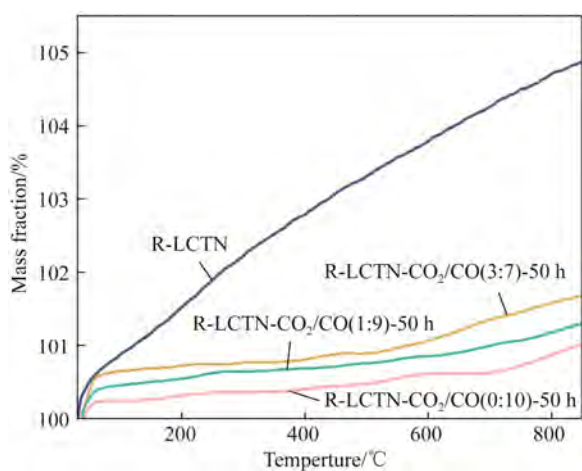


图 3 不同气氛处理后的 R-LCTN 的热重分析曲线
Fig. 3 Thermogravimetry analysis (TGA) of R-LCTN treated in different atmospheres

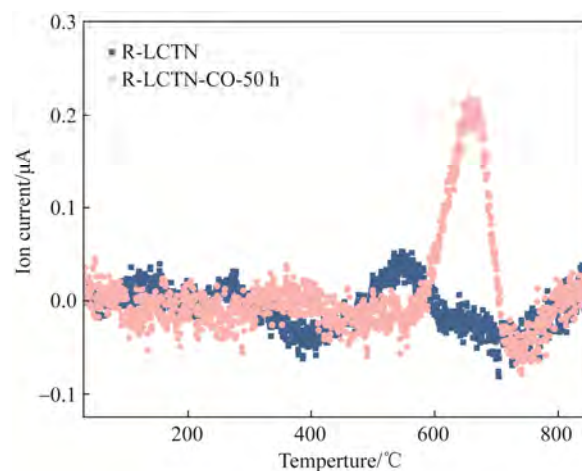


图 4 R-LCTN、R-LCTN- $\text{CO}_2/\text{CO}(0:10)$ -50 h 的 TGA-MS 曲线
Fig. 4 TGA-mass (MS) curves of R-LCTN and R-LCTN- $\text{CO}_2/\text{CO}(0:10)$ -50 h

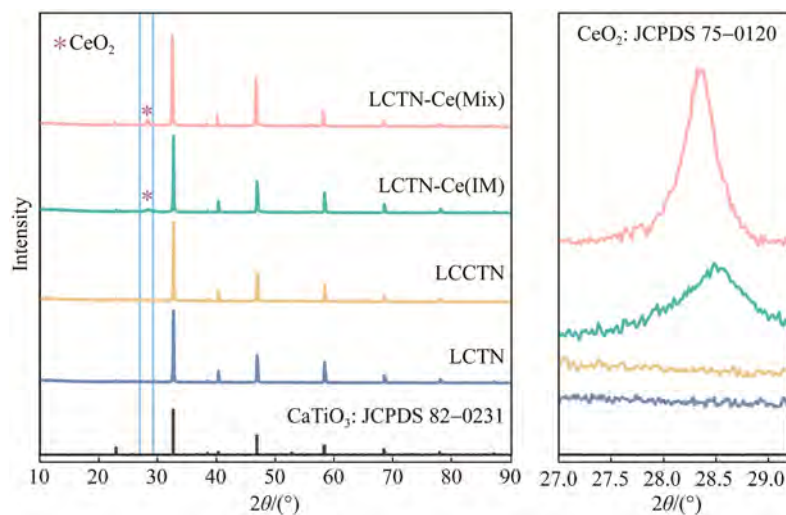
接着, 为了进一步提高材料的抗积碳性能, 采用掺杂、浸渍和机械混合 3 种方法制备了 LCCTN、LCTN-Ce(IM) 和 LCTN-Ce(Mix), 其 XRD 谱如图 5a 所示, 所有的样品都具有典型的正交型钙钛矿结构, 与 CaTiO_3 的标准谱(JCPDS 82-0283)匹配良好。右侧是局部放大 XRD 谱, LCTN-Ce(IM) 和 LCTN-Ce(Mix) 在 28.5° 观察到 CeO_2 衍射峰, 表明 CeO_2 存在于钙钛矿表面, 并独立成相。LCTN-Ce(IM) 材料的 CeO_2 衍射峰强度较弱, 且峰较为宽泛, 这可能与其结晶度较低有关。相比之下, LCCTN 的 XRD 谱未见 CeO_2 衍射峰存在, 这意味着 Ce 元素成功掺杂、并高度分散于钙钛矿晶格内部。图 5b 的 HAADF-STEM 和元素面分布图进一步说明 CeO_2 的存在形式, 其中 LCCTN 中 Ce 均匀分布于体相, LCTN-Ce(IM) 表面有少量 Ce 的聚集, LCTN-Ce(Mix)

在表面观察到明显的 Ce 聚集, 这与其 XRD 结果相吻合。

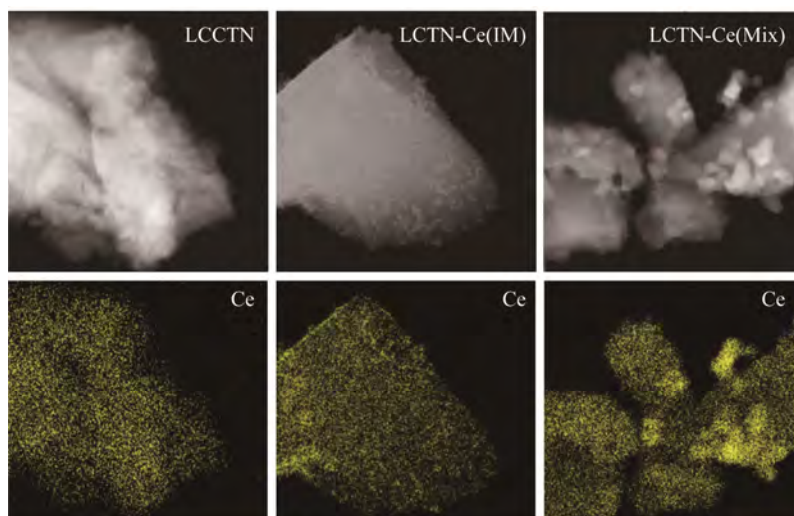
将 3 种 Ce 修饰后(前)的催化剂置于石英管中进行上述粉末处理, 将还原后催化剂 R-LCCTN、R-LCTN-Ce(IM) 和 R-LCTN-Ce(Mix) 在 800°C , $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中处理 50 h, 分别命名为 C-LCCTN、C-LCTN-Ce(IM) 和 C-LCTN-Ce(Mix), 从室温至 850°C , 空气气氛中测试气氛处理后催化剂的积碳情况。TGA 结果如图 6 所示, 结果显示掺杂、浸渍和机械混合质量损失分别为 1.3%、0.9% 和几乎不减少。初步表明抗积碳效果由优到劣依次是 LCTN-Ce(Mix), LCCTN, LCTN-Ce(IM)。

2.2 电池的电化学性能

依据图 6 的 TGA 结果, 选取了抗积碳性能较好的 2 个 Ce 修饰材料(即 LCCTN 及 LCTN-Ce(Mix))



(a) XRD patterns



(b) HAADF-STEM and EDS mapping

图 5 LCCTN、LCTN-Ce(IM) 和 LCTN-Ce(Mix) 的 XRD 谱、HAADF-STEM 照片和 EDS 谱图
Fig. 5 XRD patterns, HAADF-STEM and EDS mapping of LCCTN, LCTN-Ce(IM) and LCTN-Ce(Mix)

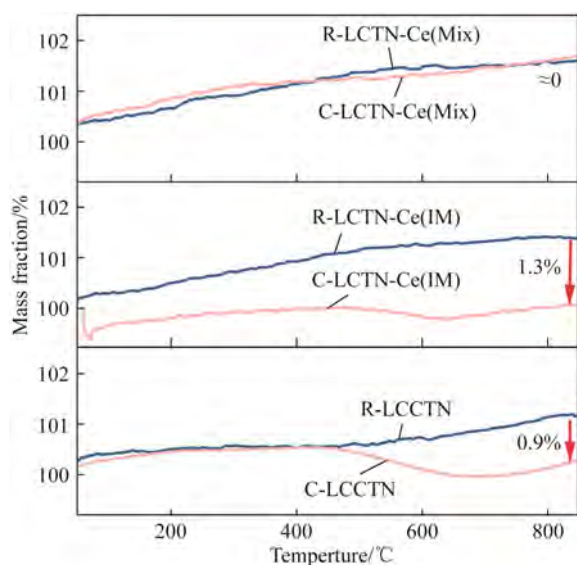
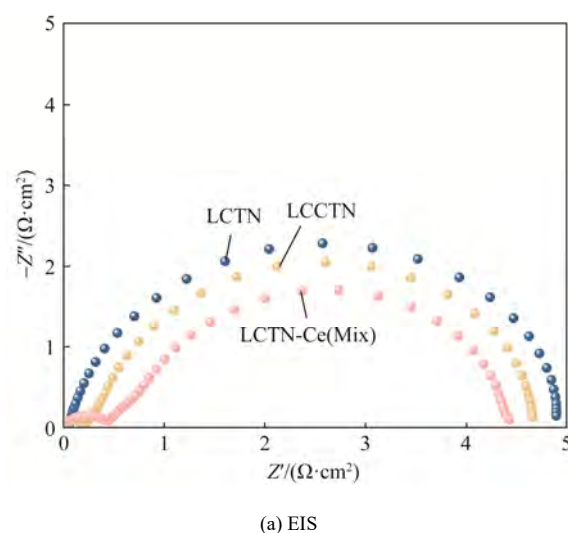


图 6 $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛处理前后的 LCCTN、LCTN-Ce(IM) 和 LCTN-Ce(Mix) 的 TGA 曲线

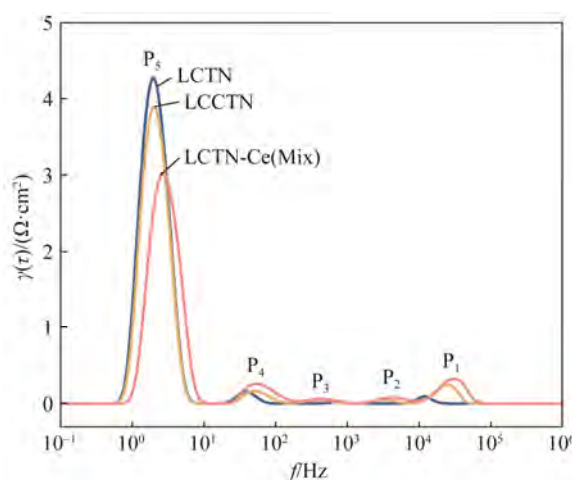
Fig. 6 TGA curves of LCCTN, LCTN-Ce(IM) and LCTN-Ce(Mix) before and after $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ treatment

进行了半电池电化学性能测试, 并与未经 Ce 修饰的阴极材料进行了平行对比。图 7a 为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 半电池在开路电位下的 EIS 图, 其极化阻抗分别约为 $4.9\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、 $4.7\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $4.4\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, CeO_2 的修饰后, 极化电阻均得到减小, 说明 CeO_2 修饰有利于提高 LCTN 电极电解 CO_2/CO 的电化学性能。将 EIS 谱进行 DRT 分析, 得到图 7b, 所有的曲线都可以分为 5 个峰, 按频率由高到低的顺序依次位于 $10^4\sim 10^5$, $10^3\sim 10^4$, $10^{2.2}\sim 10^3$, $10^{1.2}\sim 10^{2.2}\text{ Hz}$ 和 $10^{-0.3}\sim 10\text{ Hz}$, 分别标记为 P_1 , P_2 , P_3 , P_4 和 P_5 , 由参考文献[17]可知, P_1 和 P_2 归因于阳极的析氧反应(OER)和 O_2 的转移, 而 $P_3\sim P_5$ 过程与阴极的 CO_2 电化学还原有关。 $P_3\sim P_5$ 分别对应着电化学还原(P_3)和阴极 O_2 转移(P_4)和 CO_2 吸附(P_5)。显然, P_5 峰面积远远大于其他峰面积, 说明 CO_2 吸附是 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 电解池电解 CO_2 的决速步骤。

进一步组装了以 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 为阴极的全电解池器件, 图 8a 为电解池截面微观结构照片, 从上到下依次是阳极、电解质、隔离层和阴极, 其中 LSGM 电解质层十分致密, 电极呈现疏松多孔。电极材料与电解质和隔离层之间接触良好, 未出现分层现象。图 8b 为 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 电解池分别在 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中的 $J-V$ 曲线, 其开路电压都约为 0.86 V , 在 1.4 V 的电压下, LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix)



(a) EIS



(b) DRT analysis diagram

图 7 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 半电池在 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中的 EIS 和 DRT 分析图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and distribution of relaxation time (DRT) analysis diagram of LCTN, LCCTN and LCTN-Ce(Mix) half-cells in $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ at $800\text{ }^\circ\text{C}$

电解池的电解电流密度分别是 0.19 、 0.53 A/cm^2 和 0.60 A/cm^2 , 由此可以看出 LCTN-Ce(Mix) 电解池的电解性能有了明显提升, 其提升幅度大于 LCTN 的 3 倍。接着研究了电解池的稳定性, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中, 电解电流为 300 mA/cm^2 时, 测试电解电压随时间的变化关系, 如图 8c 恒电流极化图所示, 经过 60 h 电解, LCTN-Ce(Mix) 电解池电解电压衰减速率约为 1.0 mV/h , 而 LCTN 电解池性能衰减较快, 20 h 的电压平均增速约为 2.4 mV/h , 表明采用机械混合 CeO_2 修饰 LCTN 不仅可以提高材料的电化学性能, 同时也提高了电解池的稳定性, 即抗积碳性能。

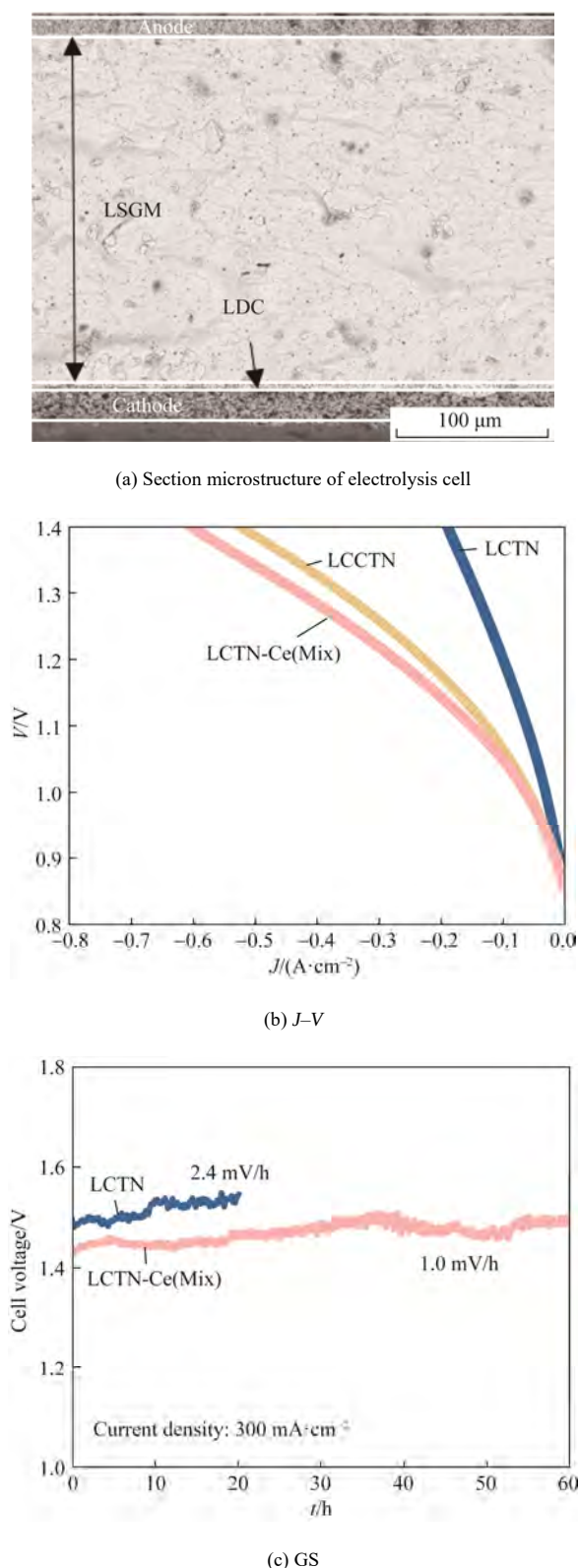


图 8 电解池截面微观结构图和 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 电解池在 800 °C, $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$ 气氛中的 J - V 曲线和 GS 曲线

Fig. 8 Section microstructure of electrolysis cell and current density-voltage (J - V) curves, chronoamperometry (GS) curves of LCTN, LCCTN and LCTN-Ce(Mix) electrolysis cells at 800 °C in $\text{CO}_2/\text{CO}(7:3)$

2.3 性能增强机理分析

为了进一步研究 CeO_2 提升材料电化学及抗积碳性的机理, 对材料进行了全面的表征。图 9a 为 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 粉末样品的 H_2 -TPR 结果。由图 9a 可见, 在约 700 °C 处 H_2 的消耗峰对应着样品中 Ni^{2+} 被还原成 Ni 纳米颗粒, CeO_2 修饰后, Ni 的还原峰从 763 °C 降至 692 °C, 还原温度降低有利于反应活性位点 Ni 纳米颗粒的析出, 从而促进有益电化学性能提升的活性位点的建立。

一般来说, SOEC 电解 CO_2 阴极侧反应可以分为 4 个基元反应^[25], 分别对应 1) CO_2 的吸附和活化、2) 反应中间体 CO_3^{2-} 的生成、3) 离子(O^{2-})的传输和 4) 产物 CO 的脱附。由前面的 DRT 结果可知, CO_2 吸附是 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 电解池电解 CO_2 的决速步骤, 因此采用 CO_2 -TPD 对材料的 CO_2 吸附能力进行了表征。图 9b 为 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 粉末样品的 CO_2 -TPD 结果, 其中 LCTN 样品的 CO_2 化学吸附峰在 220~470 °C, CeO_2 修饰后的材料吸附峰范围扩大, LCCTN 与 LCTN-Ce(Mix) 分别增大至 220~570 °C 与 220~600 °C。此外以 LCTN 的 CO_2 吸附峰面积为基准设为 1 a, LCCTN 与 LCTN-Ce(Mix) 分别为 1.26 a 和 1.13 a, 说明 CeO_2 修饰有助于基体上 CO_2 的吸附。这与 DRT 结果相一致, CeO_2 修饰提高了 CO_2 吸附能力(P_5), 促进了 SOEC 电解 CO_2 基元反应的进行。

其次 CO_2 电解性能也与电催化剂表面的氧化物息息相关, 为了进一步探索该关联关系, 采用 XPS 对材料表面的 O 形式进行了分析。图 10a~图 10c 分别对应着 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 催化剂还原前后的 O 1s XPS。根据文献[26]可以把 XPS 分为 4 个峰, 结合能约为 529.2 eV 的峰对应晶格氧(O^{2-} , 记为 O_I)、结合能约为 530.3 eV 的峰对应高氧化态氧($\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$, 记为 O_{II})、结合能约为 531.5 eV 应羟基氧或表面吸附的氧($-\text{OH}$ 或 O_2 , 记为 O_{III})和结合能约为 533.1 eV 的峰对应表面吸附水(H_2O , 记为 O_{IV})。通过拟合峰的面积可以计算 4 种峰的比例, 占比如图 10 中饼图所示。与氧空位浓度有关的是 O_{II} 和 O_{III} , LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix) 的 $(\text{O}_{II}+\text{O}_{III})/(\text{O}_I+\text{O}_{II}+\text{O}_{III}+\text{O}_{IV})$ 分别约为 35.0%、45.6% 和 5.5%。说明 CeO_2 的加入显著提升了氧空位浓度, 而还原后的 $(\text{O}_{II}+\text{O}_{III})/(\text{O}_I+\text{O}_{II}+\text{O}_{III}+\text{O}_{IV})$ 比值约为 40.9%、75.0% 和 80.9%, 氧空位浓度进一步得到提升, 其中机械混合效果更加显著, 这结果与电化学性能的提升相对应。因此, 得出的结论是, CeO_2

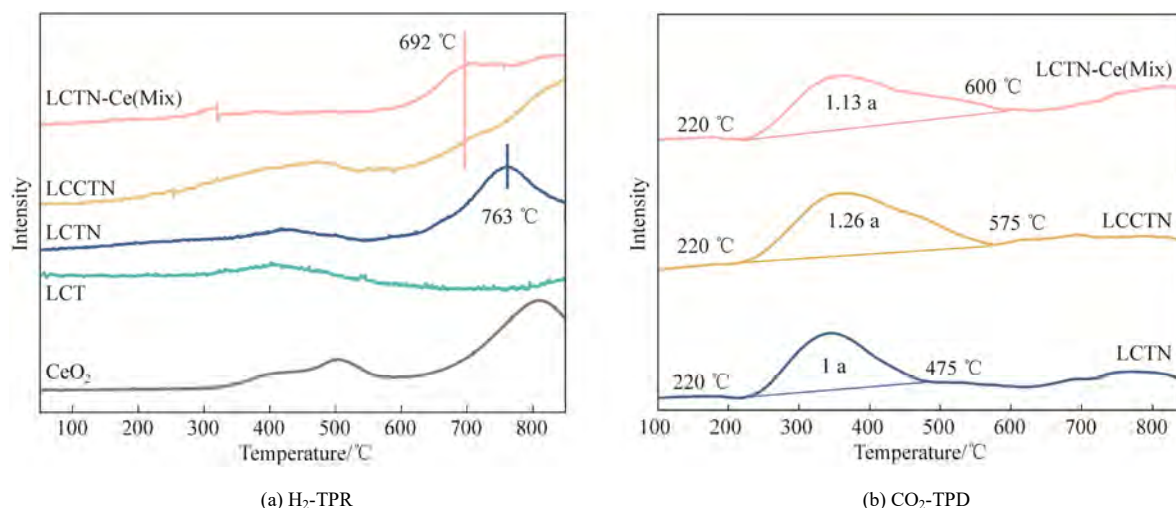
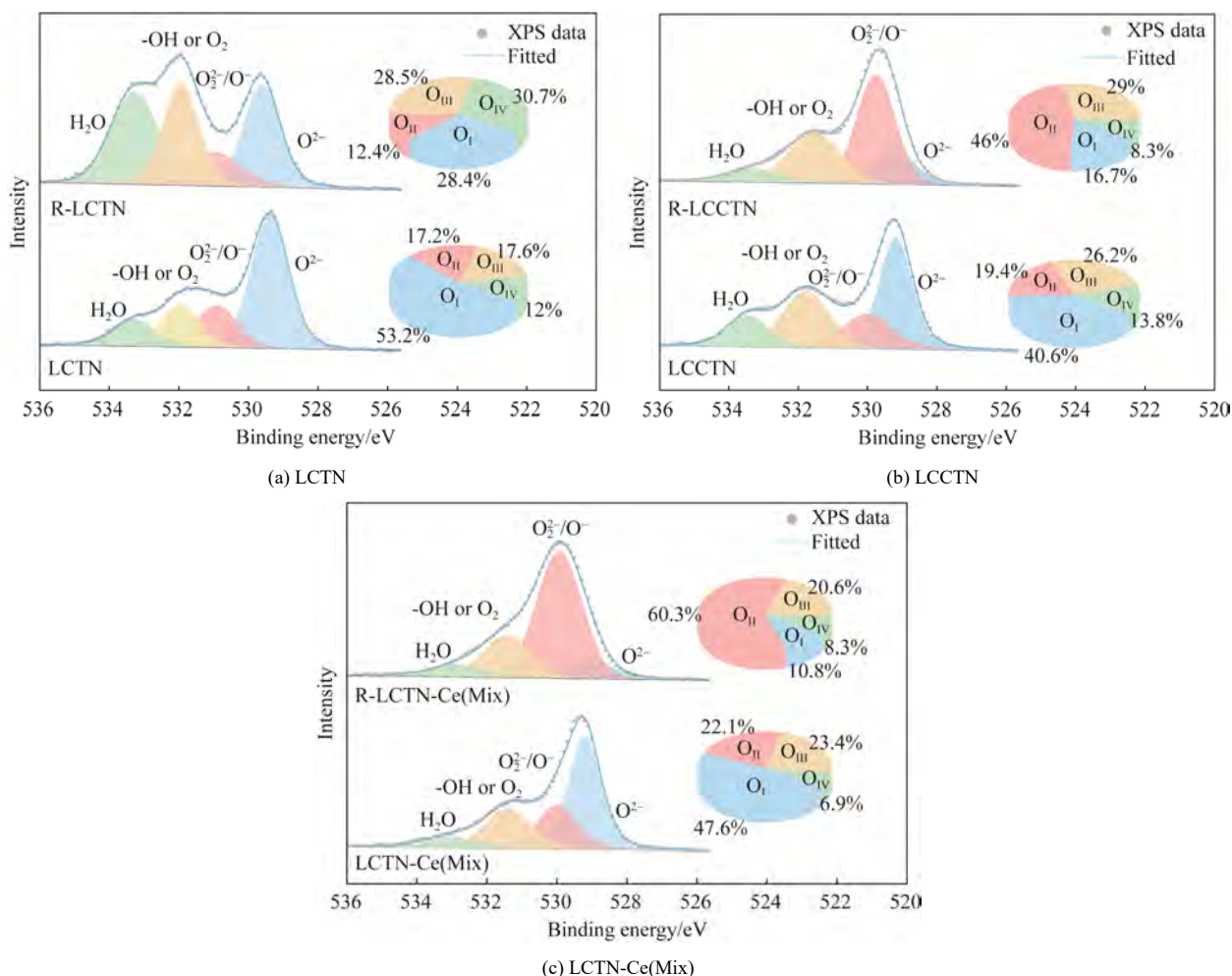
图 9 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix)粉末的 H_2 -TPR 和 CO_2 -TPD 曲线Fig. 9 Hydrogen temperature programmed reduction(H_2 -TPR) and CO_2 temperature programmed desorption (CO_2 -TPD) curves of LCTN, LCCTN and LCTN-Ce(Mix) powders

图 10 LCTN、LCCTN 和 LCTN-Ce(Mix)催化剂还原前后的 O 1s XPS 谱

Fig. 10 X-ray photoelectron spectra (XPS) of O 1s before and after reduction with LCTN, LCCTN and LCTN-Ce(Mix) catalysts

加入不仅促进反应位点 Ni 颗粒的析出,而且提供了更高浓度的氧空位,其不仅有利于氧离子的扩散,

提高了 CO_2 电解活性,而且进一步能使 O 与金属 Ni 表面瞬间形成的 C 反应生成 CO 或 CO_2 ,从而达

到抑制积碳的目标^[27]。

3 结论

1) 通过对化学计量比的调控,制备了具有 A 位缺陷钙钛矿阴极材料 $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$, 并通过原位析出策略在其表面构筑了大量均匀分散的金属 Ni 纳米颗粒, 平均粒径约为 23 nm。接着, 采取掺杂、浸渍、机械混合 3 种合成方法在阴极体系中引入不同构型的 CeO_2 , 成功构筑了“氧化铈–析出金属–钙钛矿”三相复合阴极材料。

2) 在模拟电解条件下测试发现, 修饰后材料的抗积碳性能得到明显提升, 其抗积碳效果从高到低依次是机械混合、掺杂、浸渍。半电池和全电解池器件的电化学性能结果表明, 机械混合修饰的阴极材料拥有最好的电化学性能与稳定性, 在 800 °C, 70% CO_2/CO 气氛中, 半电池极化阻抗减小了 10%; 在 1.4 V 电压下, LCTN-Ce(Mix)电解池的电流密度为 0.60 A/cm², 经过 60 h 恒电流电解, 电压衰减速率较 LCTN 电解池减缓了 58%。

3) 通过 H_2 -TPR、 CO_2 -TPD 及高分辨 XPS 表征发现, CeO_2 机械混合修饰促进了 Ni 纳米颗粒的与原位析出, 提高了材料的氧空位浓度, 并且增强了材料的 CO_2 吸附能力, 这是其电催化活性和抗积碳性能同时提高的主要原因。

参考文献:

- HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. *Science*, 2020, 370(6513): eaba6118.
- ZHENG Y, WANG J C, YU B, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(5): 1427–1463.
- SONG Y F, ZHANG X M, XIE K, et al. High-temperature CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cells: Developments, challenges, and prospects[J]. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902033.
- ZHANG X M, SONG Y F, WANG G X, et al. Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes[J]. *J Energy Chem*, 2017, 26(5): 839–853.
- REN B H, CROISSET E, RICARDEZ-SANDOVAL L. A theoretical study on CO_2 electrolysis through synergistic manipulation of Ni/Mn doping and oxygen vacancies in $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ [J]. *J Catal*, 2020, 383: 273–282.
- SKAFTE T L, BLENNOW P, HJELMB J, et al. Carbon deposition and sulfur poisoning during CO_2 electrolysis in nickel-based solid oxide cell electrodes[J]. *J Power Sources*, 2018, 373: 54–60.
- SUN C W, ALONSO J A, BIAN J J. Recent advances in perovskite-type oxides for energy conversion and storage applications[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 11: 2000459.
- DWIVEDI S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(44): 23988–24013.
- ZHU T L, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-substituted $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. *Joule*, 2018, 2: 478–496.
- WANG L, STOERZINGER K A, CHANG L, et al. Tuning bifunctional oxygen electrocatalysts by changing the A-site rare-earth element in perovskite nickelates[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1803712.
- IRVINE J T S, NEAGU D, VERBRAEKEN M C, et al. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 15014.
- KIM J H, KIM J K, LIU J P, et al. Nanoparticle ex-solution for supported catalysts: Materials design, mechanism and future perspectives[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 81–110.
- NEAGU D, OH T S, MILLER, D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8120.
- NEAGU D, TSEKOURAS G, MILLER D N, et al. *In situ* growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry[J]. *Nat Chem*, 2013, 5(11): 916–923.
- KYRIAKOUA V, NEAGU D, PAPAIOANNOU E I, et al. Co-electrolysis of H_2O and CO_2 on exsolved Ni nanoparticles for efficient syngas generation at controllable H_2/CO ratios[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 258: 117950.
- BAI L, LI H B, YAN Z, et al. New insight into the doped strontium titanate cathode with in situ exsolved nickel nanoparticles for electrolysis of carbon dioxide[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 8: 2001598.
- LV H F, LIN L, ZHANG X M, et al. In situ exsolved FeNi_3 nanoparticles on nickel doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskite for efficient electrochemical CO_2 reduction reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 11967–11975.
- LV H F, LIN L, ZHANG X M, et al. In situ investigation of reversible exsolution/dissolution of CoFe alloy nanoparticles in a Co-doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ cathode for CO_2 electrolysis[J]. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906193.
- WANG L X, WANG L, M, X J, et al. New strategies for the preparation of sinter-resistant metal-nanoparticle-based catalysts[J]. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901905.
- PAPAIOANNOU E I, NEAGU D, RAMLI W K W, et al. Sulfur-tolerant, exsolved Fe–Ni alloy nanoparticles for CO oxidation[J]. *Top Catal*, 2018, 62(17–20): 1149–1156.
- LI B X, HE S, LI J B, et al. A Ce/Ru codoped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ perovskite for a coke-resistant anode of a symmetrical solid oxide fuel cell[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(24): 14398–14409.
- ZHANG L X, HU S Q, LI W P, et al. Nano- CeO_2 -modified cathodes for direct electrochemical CO_2 reduction in solid oxide electrolysis cells[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(10): 9629–9636.
- HE S, LI M, HUI J N, et al. *In-situ* construction of ceria-metal/titanate heterostructure with controllable architectures for efficient fuel electrochemical conversion[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 298: 120588.
- WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 184: 483–499.
- LI Z S, PENG M L, ZHU Y L, et al. The facilitated cathodic elementary reactions of solid oxide electrolysis cells for CO_2 conversion over a Ce decorated $\text{La}_{0.43}\text{Ca}_{0.37}\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_{3-\delta}$ electrocatalyst[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(38): 20350–20364.
- LI Z S, PENG M L, ZHAO Y R, et al. Minimized thermal expansion mismatch of cobalt-based perovskite air electrode for solid oxide cells[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 20299–20308.
- SKAFTE T L, GUAN Z X, MACHALA M L, et al. Selective high-temperature CO_2 electrolysis enabled by oxidized carbon intermediates[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(10): 846–855.