

基于铜纳米颗粒-层状钙钛矿异质结燃料极的高效 CO₂ 电解

刘峥嵘, 牛佳希, 刘敬泽, 武 硕, 吴 锴, 周 峻

(西安交通大学电气工程学院, 新型储能与能量转换纳米材料研究中心, 西安 710049)

摘 要: 固体氧化物电解池(SOEC)作为一种高效能量转换技术,在电解过程中展现出将 CO₂ 转化为有用化学品的巨大潜力,为实现碳中和目标提供了有效路径。然而,传统燃料电极 Ni-氧化钇稳定氧化锆的催化性能不足一直是制约 SOEC 技术发展的关键因素。针对这一挑战,制备了原位生长 Cu 纳米颗粒修饰的(La₄Sr₄)_{0.9}Ti_{8-x}Cu_xO₂₆ (LSTCu_x, x=0.4, 0.8, 1.2 和 1.6)层状钙钛矿氧化物,并将其作为 SOEC 装置的新型燃料电极。Cu 纳米颗粒与层状钙钛矿氧化物形成的异质结结构显著增强了 CO₂ 还原反应(CO₂RR)的催化活性。结果表明:采用 LSTCu-*r*x 作为燃料电极的 SOEC 纽扣电池,在 2.0 V、850 °C 和纯 CO₂ 电解条件下,获得了 2.01 A·cm⁻² 的电流密度,其极化阻抗和欧姆阻抗分别为 0.12 Ω·cm² 和 0.05 Ω·cm²,表现出了优异的 CO₂ 电解性能。

关键词: 层状钙钛矿氧化物; 原位生长; 固体氧化物电解池; 钛酸盐; 二氧化碳转化

中图分类号: TQ911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2941-11

网络出版时间: 2025-07-22



固体氧化物电解池(SOEC)利用可再生电能和工业废热对 CO₂ 进行电解,以高效、快速的动力学方式生产 CO 和 CH₄ 等燃料气体,被视为应对全球变暖和实现碳中和目标的重要能源和燃料转化技术,近年来受到越来越多的关注^[1-6]。然而,传统的金属陶瓷燃料电极 Ni-氧化钇稳定氧化锆(YSZ)由于其电化学性能不足,电解电流较小,阻碍了 SOEC 的商业化应用^[7-9]。镧锶钛(LST)钙钛矿氧化物在阴极极化下具有优异的混合电子离子电导率(MEIC),被认为是一类有前途的 SOEC 替代燃料极,但 LST 在 CO₂ 还原反应(CO₂RR)上的性能仍然不足^[10-14]。开发可以提高 LST 电化学性能的方法至关重要^[15]。

近年来,原位出溶作为一种制备高质量原位生长纳米颗粒材料的高效手段,受到了学术界的广泛关注^[16-18]。原位生长金属颗粒制备的非均相纳米催化剂,为电化学催化反应提供了更多的活性位点和更大的比表面积。同时,原位生长的纳米颗粒由于其分散均匀、锚定良好的结构,比物理混合或浸渍的纳米颗粒具有更好的氧化还原稳定性和催化性能^[19-21]。

原位出溶纳米颗粒修饰的单一结构 LST 是一类具有潜力的燃料电极材料,但基于层状 LST 钙钛矿氧化物的原位出溶纳米颗粒修饰改性的研究仍然较少^[22-23]。LST 层状钙钛矿作为 SOFC 中潜在的燃料电极,展现出了良好的性能^[24-28]。层状结构设计提供了不同的氧缺陷形式,从而导致了不同的电化性能^[27, 29-30]。

本工作将 Cu 引入 La₄Sr₄Ti₈O₂₆ 的 B 位,通过设计 A 位非化学计量比缺陷作为 B 位过渡金属原位出溶的驱动力,制备了不同掺杂比例 *x* 的非化学计量比 (La₄Sr₄)_{0.9}Ti_{8-x}Cu_xO₂₆ (LSTCu_x, x=0.4, 0.8, 1.2 和 1.6)层状钙钛矿氧化物,在还原气氛条件下热处理诱导表面 Cu 金属纳米颗粒原位出溶,从而得到表面存在金属-金属氧化物异质结(Cu-LSTCu)的 (La₄Sr₄)_{0.9}Ti_{8-x}Cu_xO₂₆ (LSTCu-*r*x, x=0.4, 0.8, 1.2 和 1.6),并将其用作 CO₂RR 的 SOEC 燃料极。

1 实验

1.1 电极材料合成流程

采用传统固相反应法制备了不同掺杂比例 *x* 的

收稿日期: 2024-11-29。 修订日期: 2025-06-27。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52377212); 电工材料电气绝缘国家重点实验室项目(EIPE22314 和 EIPE22306); 西安交通大学自由探索与创新-学生类项目(xzy022023098)。

第一作者: 刘峥嵘(1998), 男, 博士研究生。

通信作者: 周 峻(1985), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-11-29. Revised date: 2025-06-27.

First author: LIU Zhengrong (1998-), male, Doctoral candidate.

E-mail: liuzhengrong@stu.edu.xjtu.cn

Correspondent author: ZHOU Jun (1985-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhoujun@mail.xjtu.edu.cn

非化学计量比 $(\text{La}_4\text{Sr}_4)_{0.9}\text{Ti}_{8-x}\text{Cu}_x\text{O}_{26}$ (LSTCu_x , $x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 层状钙钛矿氧化物。称量化学计量比相应质量的原料 La_2O_3 (分析纯, 阿拉丁)、 SrCO_3 (分析纯, 阿拉丁)、 TiO_2 (分析纯, 阿拉丁) 和 CuO (分析纯, 阿拉丁), 加入质量 1:1 的无水乙醇混合, 球料质量比为 1:1, 以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率球磨 2 h, 以 1400°C 煅烧 10 h, 升温速率和冷却速率均为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 以获得晶粒尺寸恰当的材料。将试样在 H_2 还原气氛下升温至 800°C , 保温 10 h, 升温速率和冷却速率同样均为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 制得还原样品 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6)。

空气电极 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 同样采用固相反应法合成。将依照化学计量称量的原料 La_2O_3 (分析纯, 阿拉丁)、 SrCO_3 (分析纯, 阿拉丁)、 Co_2O_3 (分析纯, 阿拉丁) 和 Fe_2O_3 (分析纯, 阿拉丁) 混合、球磨与烧结 10 h。具体技术参数皆与前文相同。

1.2 单电池的制备流程

本工作组装的电池为电解质支撑, 使用的电解质片为商品化产品 $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (SSZ) 电解质片。为避免电极中 La 和 Sr 与电解质中 Zr 反应生成绝缘相, 在 SSZ 片的两侧旋涂 GDC 浆料。然后将 GDC|SSZ|GDC 三明治结构的电解质片在 1400°C 烧结 3 h, 得到致密的 GDC 功能层。将制备好的 LSTCu_x 和 LSCF 粉末分别与有机黏合剂(96% 松油醇和 4% 乙基纤维素, 质量分数)混合制备电极浆料。将 LSTCu_x 浆料通过丝网印刷涂覆在电解质片的一侧, 在 900°C 煅烧 3 h。将 LSCF 浆料涂覆在电解质片的另一侧, 在 900°C 空气中烧结 3 h。成功制备出具有 $\text{LSTCu}_x|\text{GDC}|\text{SSZ}|\text{GDC}|\text{LSCF}$ 结构的 SOEC 纽扣电池。在电池的两侧涂上银浆和银丝作为集流体便于测试。

1.3 材料表征

通过 X 射线衍射 (XRD, Bruker D8 ADVANCEA25) 分析了 LSTCu_x 和 LSTCu-rx 的物相, 在 $10^\circ\sim 90^\circ$ 范围内, 以 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的扫描速率, 在室温下使用 40 kV 和 40 mA 的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射采集数据。采用 3.0 kV 场发射扫描电子显微镜 (FESEM, GeminiSEM 500) 和 200 kV 洛伦兹透射电子显微镜 (Thermo Fisher Talos F200X) 对样品进行形貌分析, 并用能谱仪 (EDS, Oxford) 对原位生长的纳米颗粒含量进行识别。用 X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher ESCALAB Xi+) 测定 LSTCu_x 和 LSTCu-rx 样品中元素的价态。

1.4 电化学性能测试

为了使燃料极充分还原, 在电池片的升温过程中主要使用 5% H_2 /95% N_2 (体积分数) 的燃料极供气, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 800°C , 然后切换气氛, 向燃料极一侧通入纯 H_2 , 保温 8 h, 以获得 Cu 纳米金属颗粒析出的 LSTCu-rx 电极。通过 Solartron Analytical SI 1260 和 1287 设备进行电化学测试。在 SOEC 纽扣电池上进行 CO_2 电解测试, 燃料电极 LSTCu-rx 以 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速提供纯 CO_2 , 空气电极 LSCF 直接暴露在空气中。在 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 范围内, 以 10 mV 阶跃变化, 在 $0\sim 2.0 \text{ V}$ 范围内测量电流密度-电压 (j - V) 曲线。在 $1 \text{ MHz}\sim 0.1 \text{ Hz}$ 的频率范围内, 信号幅值为 10 mV, 测试全电池的电化学阻抗谱 (EIS)。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构和微观形貌分析

图 1a 为还原前后 $(\text{La}_4\text{Sr}_4)_{0.9}\text{Ti}_{8-x}\text{Cu}_x\text{O}_{26}$ (LSTCu_x , $x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 的 XRD 谱对比图。经还原处

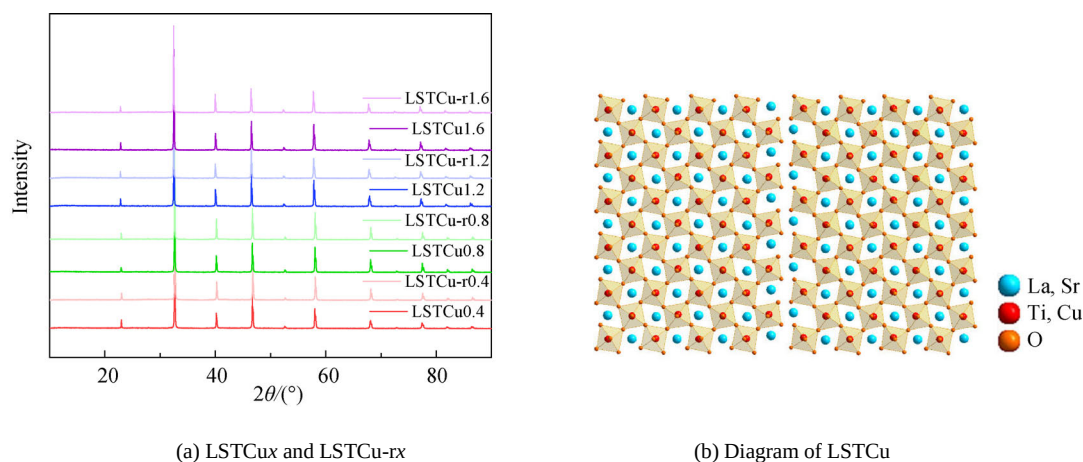


图 1 LSTCu_x 和 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 的 XRD 谱和晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure schematic diagram and XRD patterns of LSTCu_x and LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6)

理后, 衍射峰未发生明显变化, 表明 LSTCu_x 样品在还原性气氛中结构稳定。图 1b 为 $n=8$ 时层状钙钛矿晶体结构示意图, 其中单一钙钛矿晶格内的 BO₆ 八面体通过独特晶体剪切机制沿 a 轴相互连接, 形成复杂连接网络。这种连接方式导致八面体倾斜角度、偏移程度和扭转模式多样化^[24, 30]。图 2a~图 2d 展示

了还原前后 LSTCu_x 和 LSTCu-r_x 在 33°、40°、47° 和 58° 的 XRD 谱。B 位掺杂浓度为 5%(摩尔分数, 下同)和 10%时 ($x=0.4$ 和 0.8), 相较于未还原状态, XRD 谱中衍射峰向高角度偏移, 说明还原处理后晶格参数缩减。而掺杂量增至 15%和 20%时 ($x=1.2$ 和 1.6), 衍射峰向低角度移动, 表明晶格参数扩张。

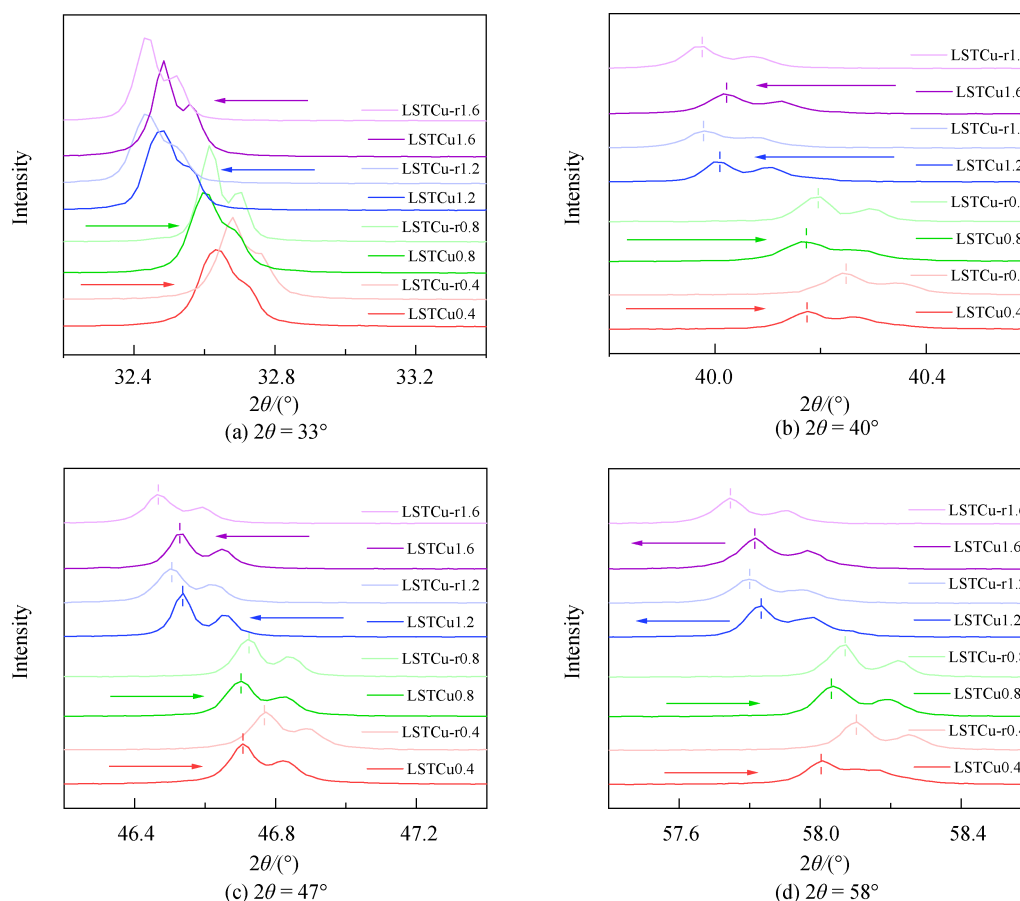


图 2 LSTCu_x 和 LSTCu-r_x ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 在 33°、40°、47° 和 58° 的 XRD 谱对比图
Fig. 2 XRD patterns of LSTCu_x and LSTCu-r_x ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) at $2\theta=33^\circ, 40^\circ, 47^\circ$ and 58°

LSTCu_x 样品在经历还原处理前后的晶格参数变化, 主要受到 Cu 的还原析出与 Ti⁴⁺ 向 Ti³⁺ 的转变影响。在还原过程中, 原本占据 Ti⁴⁺ 晶格位置的 Cu²⁺ 被还原, 随后被还原的 Cu 离子会从材料的内部析出, 迁移并出溶到材料的表面形成 Cu 纳米颗粒, 如式(1)所示。另一方面, LSTCu_x 样品中的 Ti 元素以 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 混合价态共存的形式占据晶格的 B 位。当还原处理后, 如式(2)所示, Ti⁴⁺ 会部分转变为 Ti³⁺, 导致了 Ti³⁺ 含量的提升。由于 Ti³⁺ 与 Ti⁴⁺ 的晶体半径有明显差异 (Ti³⁺ 晶体半径为 0.81 Å, Ti⁴⁺ 晶体半径为 0.745 Å)^[31], 当 Ti³⁺ 含量增加时, 材料晶格参数随之增大。

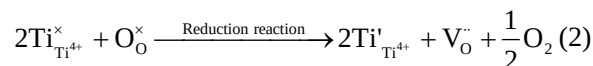
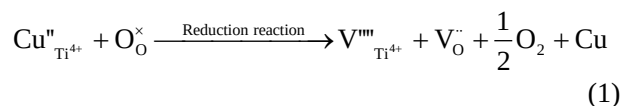


图 3 为高温还原后 LSTCu-r_x 样品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。值得注意的是, A 位缺陷被认为是 B 位过渡元素出溶的主要驱动力, 如式(3)所示^[16]。由图 3 可见, 在 LSTCu 材料表面出溶的 Cu 颗粒大多呈现出球形或椭球形形态, 且颗粒的尺寸普遍为 40~100 nm。Cu 金属纳米颗粒的生成有利于增加电极的比表面积, 从而提供更多的活性位点, 有利于提升 LSTCu 燃料极材料的电化学活性。

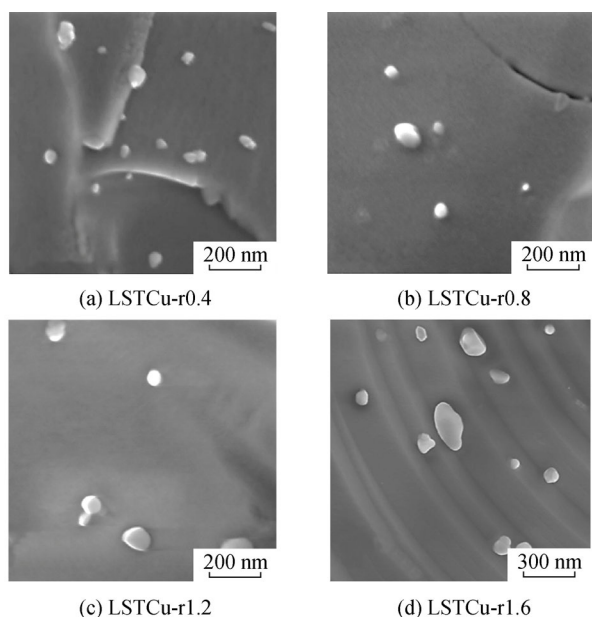
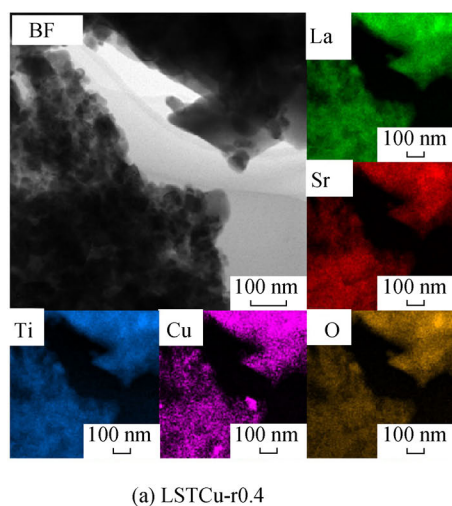
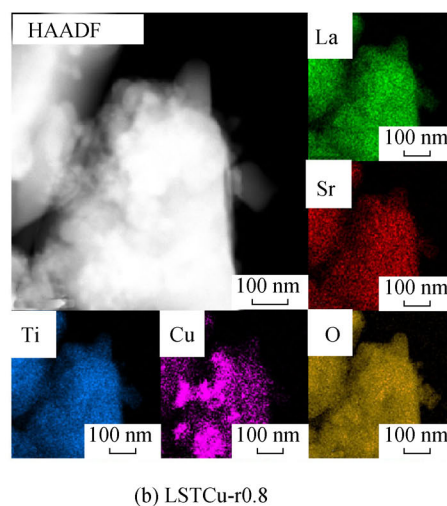


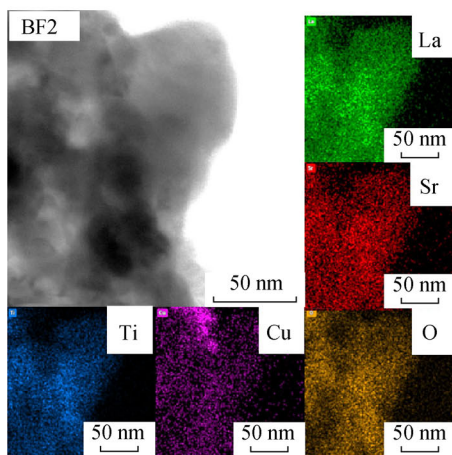
图3 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 颗粒的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) samples



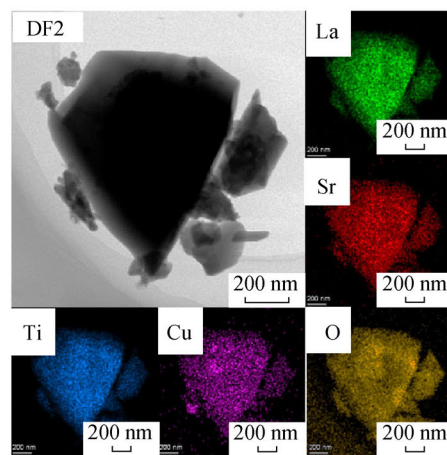
(a) LSTCu-r0.4



(b) LSTCu-r0.8



(c) LSTCu-r1.2



(d) LSTCu-r1.6

图4 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 颗粒的 TEM 照片和 EDS 面分析
Fig. 4 TEM-EDS mapping images of LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) samples

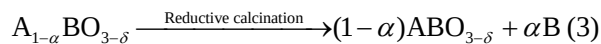


图4为LSTCu-rx样品粉体颗粒的TEM照片和EDS照片,除Cu外的La、Sr、Ti和O等元素都分布均匀,而对于Cu元素而言,观察到了显著的集中现象。这种集中并非随机分布,而是呈现出一定的尺度和分布规律。Cu元素分布特征与先前通过SEM获得的纳米颗粒形貌照片吻合。

图5是LSTCu-rx粉末在5% H₂-95% N₂条件下的H₂-TPR曲线。在200~300℃有1个较强的还原峰,在400~600℃有1个较宽的还原带。一般来说,250℃左右的第1个峰与Cu²⁺还原为Cu⁰有关^[32],而较宽的还原带与LSTCux层状钙钛矿氧化物中Ti⁴⁺还原为Ti³⁺有关^[33]。显然,在低掺杂浓度时(5%和10%),随着Cu元素掺杂浓度的逐步提升,Cu的还原特征峰呈现出向较高温度区间偏移的趋势,而在高掺杂浓度时(15%和20%),却呈现出了相反的趋势,Cu的还原特征峰呈现出向较低温度区间

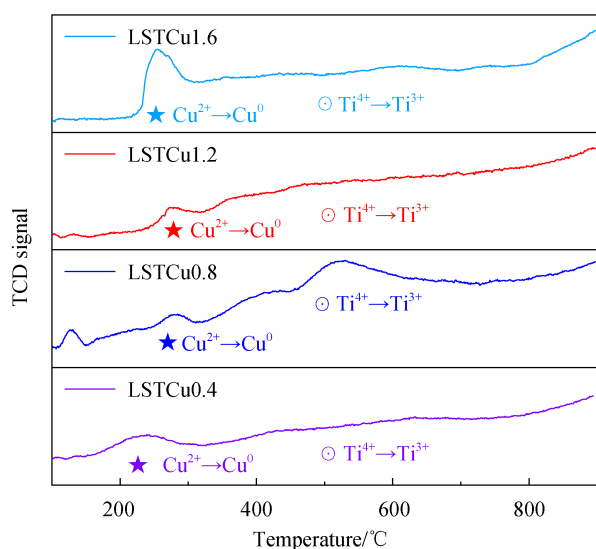


图 5 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 颗粒的 100~900 °C H₂-TPR 曲线

Fig. 5 H₂-TPR curves of LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) samples at temperatures from 100 to 900 °C

偏移。这一现象表明 Cu 的还原难度与掺杂量紧密

相关。与之形成对比的是, 随着 Cu 掺杂浓度的增加, Ti 的还原带则向较低温度区间移动, 这一变化表明, 更高浓度的 Cu 掺杂促进了还原过程中 LST 体系内更多的 Ti⁴⁺向 Ti³⁺转变。Ti 元素价态变化的趋势与图 2 中展示的 XRD 衍射峰在还原处理前后移动的模式相吻合, 进一步证实了 Cu 掺杂量对 LSTCu_x 样品中 Cu 与 Ti 元素还原行为及晶格结构演变的影响。

2.2 XPS 分析

为了研究还原前后 LSTCu_x 和 LSTCu-rx 表面元素价态变化, 测量了 100~900 eV 结合能范围的 XPS, 并进行分峰拟合。图 6 是 LSTCu_x 和 LSTCu-rx 样品还原前后 Ti、Cu、O 的 XPS 谱。由图 6a 和图 6d 可见, Cu 以 Cu⁺(~933 eV 和~952 eV)和 Cu²⁺(~936 eV 和~956 eV)的混合化学价态存在, 且 Cu 2p 电子自旋分裂为 2p 3/2 和 2p 1/2 能级^[34]。在经过还原后, 在约 931.50 eV 出现明显的金属 Cu 纳米颗粒峰^[35-36]。

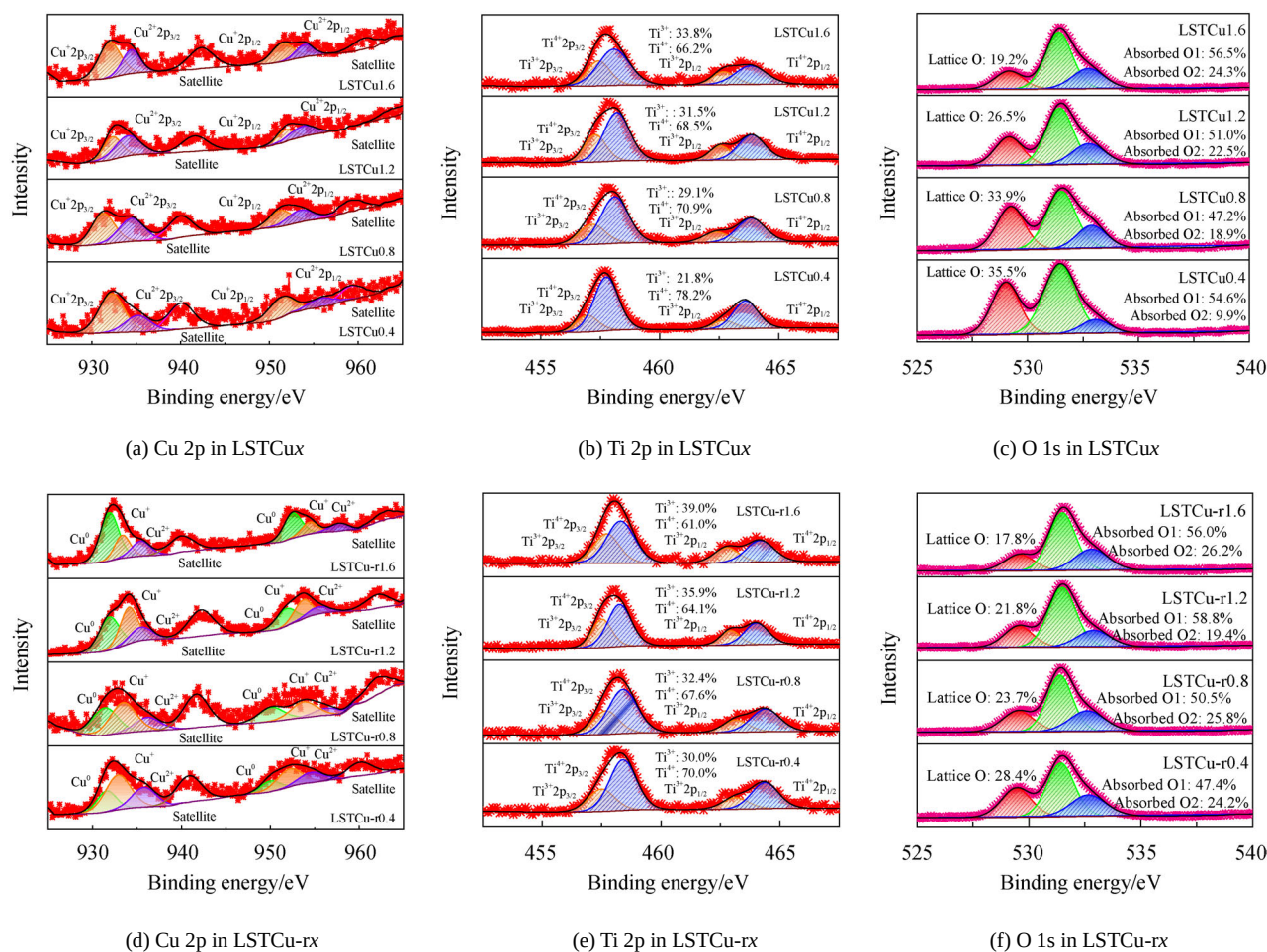


图 6 LSTCu_x 和 LSTCu-rx($x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 样品还原前后 Ti、Cu、O 的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of Ti, Cu, and O in LSTCu_x and LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) samples before and after reduction

由图 6b 和图 6e 可见, Ti 也以 Ti^{3+} (~457 eV 和 ~462 eV) 和 Ti^{4+} (~458 eV 和 ~463 eV) 的混合化学价态存在, 且 Ti 2p 电子自旋分裂为 2p 3/2 和 2p 1/2 能级^[36]。在还原后, LSTCu_x 相对于 LSTCu-rx 样品中 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的比例都明显上升。并且随着 Cu 的掺入量的增加, LSTCu_x 和 LSTCu-rx 样品的 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的比例也都明显上升, 说明增加 Cu 的掺入有利于表面 Ti^{3+} 含量的增加, 这与晶体结构内 Ti—O—Cu 键调节相关^[37]。在图 6c 和图 6f 的 O 1s 谱中观察到, 还原后晶格氧峰面积降低, 吸收氧峰面积增加, 吸收氧($\text{O}_{\text{absorbed}}$)比晶格氧($\text{O}_{\text{lattice}}$)的比值增大^[38]。表明经过还原析出 Cu 纳米颗粒后, LSTCu-rx 相对于 LSTCu_x 的平均价态降低, 氧空位增加。而氧空位的增加有利于材料催化性能的提升。同时, 随着 Cu 的掺入量的增加, LSTCu_x 和 LSTCu-rx 样品的吸收氧($\text{O}_{\text{absorbed}}$)和晶格氧($\text{O}_{\text{lattice}}$)比值也都明显上升, 说明增加 Cu 的掺入有利于表面氧空位的增加。

2.3 电化学性能分析

图 7 为采用 LSTCu-rx 作为阴极的 SOEC 在 700~850 °C 工作温度下的 j - V 曲线。由图 7a~图 7d 可见, CO_2RR 曲线的起始电解电压均为 0.7~0.8 V, 证明 SOEC 密封良好, 没有发生明显的氧泄露, 保证了 CO_2 电解的有效性。在超过起始电解电压后, 得到的 j - V 曲线均接近线性, 没有明显的分阶段电解过程, 这表明空气极与燃料极均孔隙率较好, 浓差极化不显著。采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作为阴极的 SOEC 的在同样外加电解电压下的电流密度 j 均随着温度的升高而增大。对比可见, 随着 Cu 掺杂含量的增加, LSTCu-rx 单电池电流密度(j)呈现先上升后下降趋势; 850 °C 时分别采用 LSTCu-r0.4 、 LSTCu-r0.8 、 LSTCu-r1.2 和 LSTCu-r1.6 作为燃料极的 SOEC 在外加电压为 2.0 V 时的 j 分别为 1.07、2.01、1.65、1.52 A/cm²。

图 8 为采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作

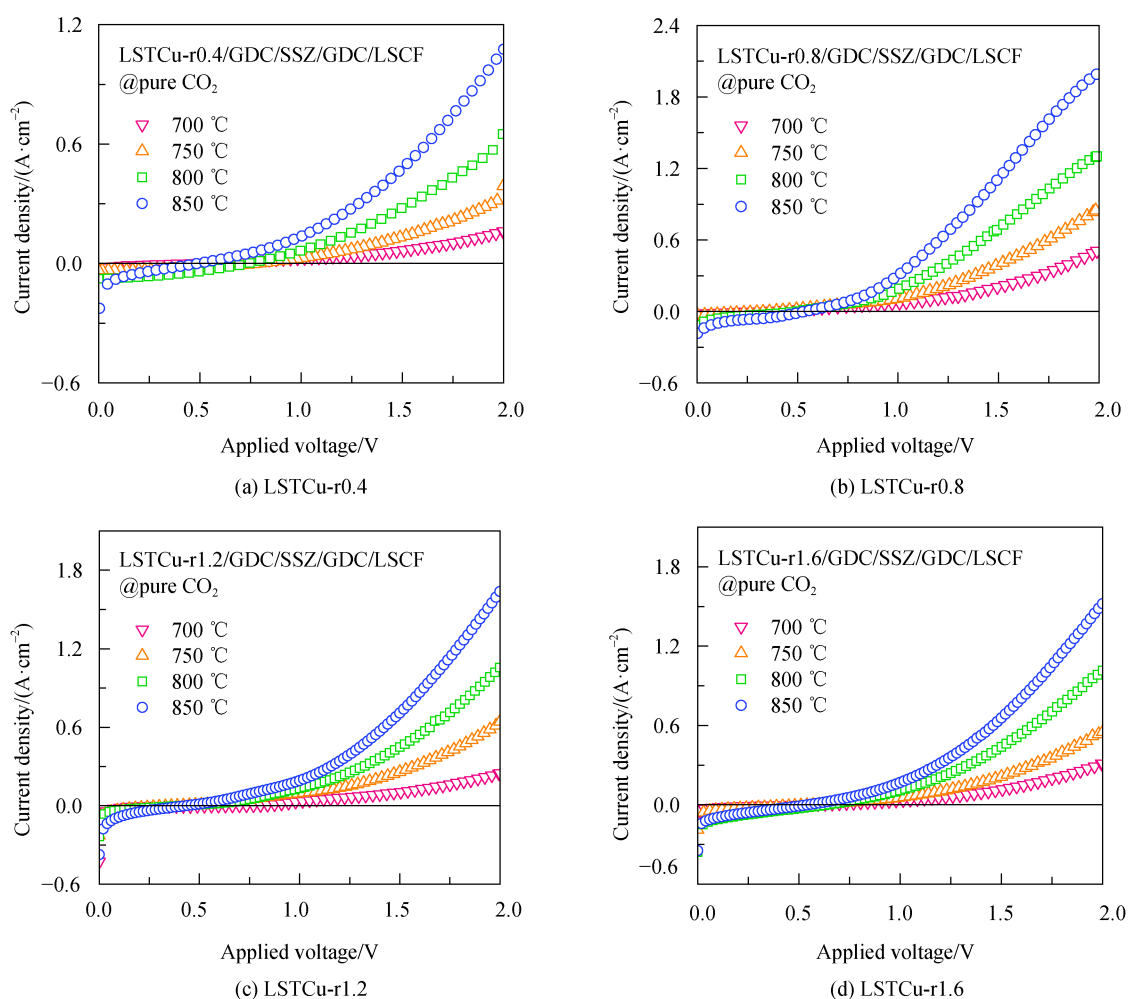
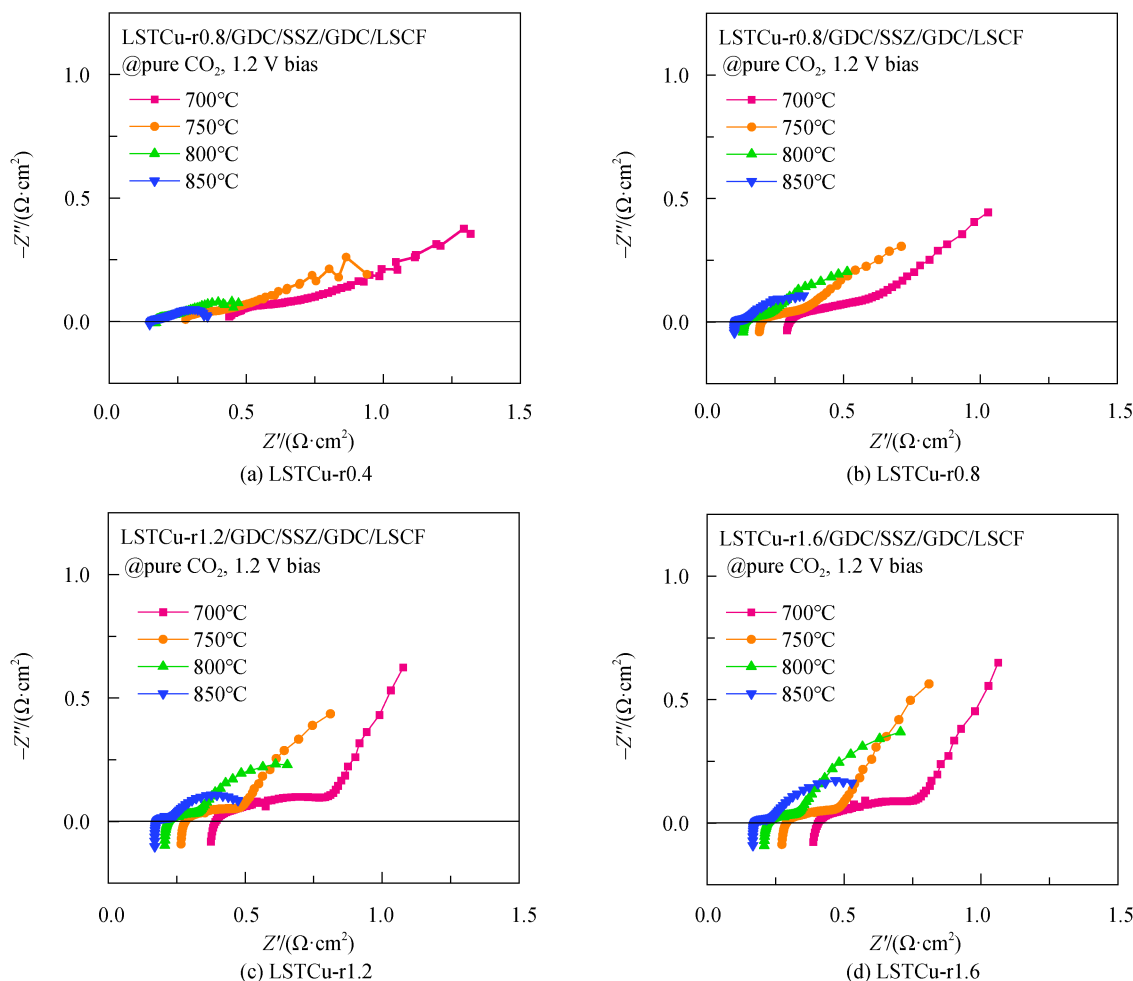


图 7 采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作为阴极的 SOEC 在 700~850 °C 下的 j - V 曲线
Fig. 7 j - V curves of SOEC with the LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) cathodes from 700 to 850 °C



Z' represents the real part of impedance (plotted on the x-axis), while Z'' represents the negative imaginary part of impedance (plotted on the y-axis).

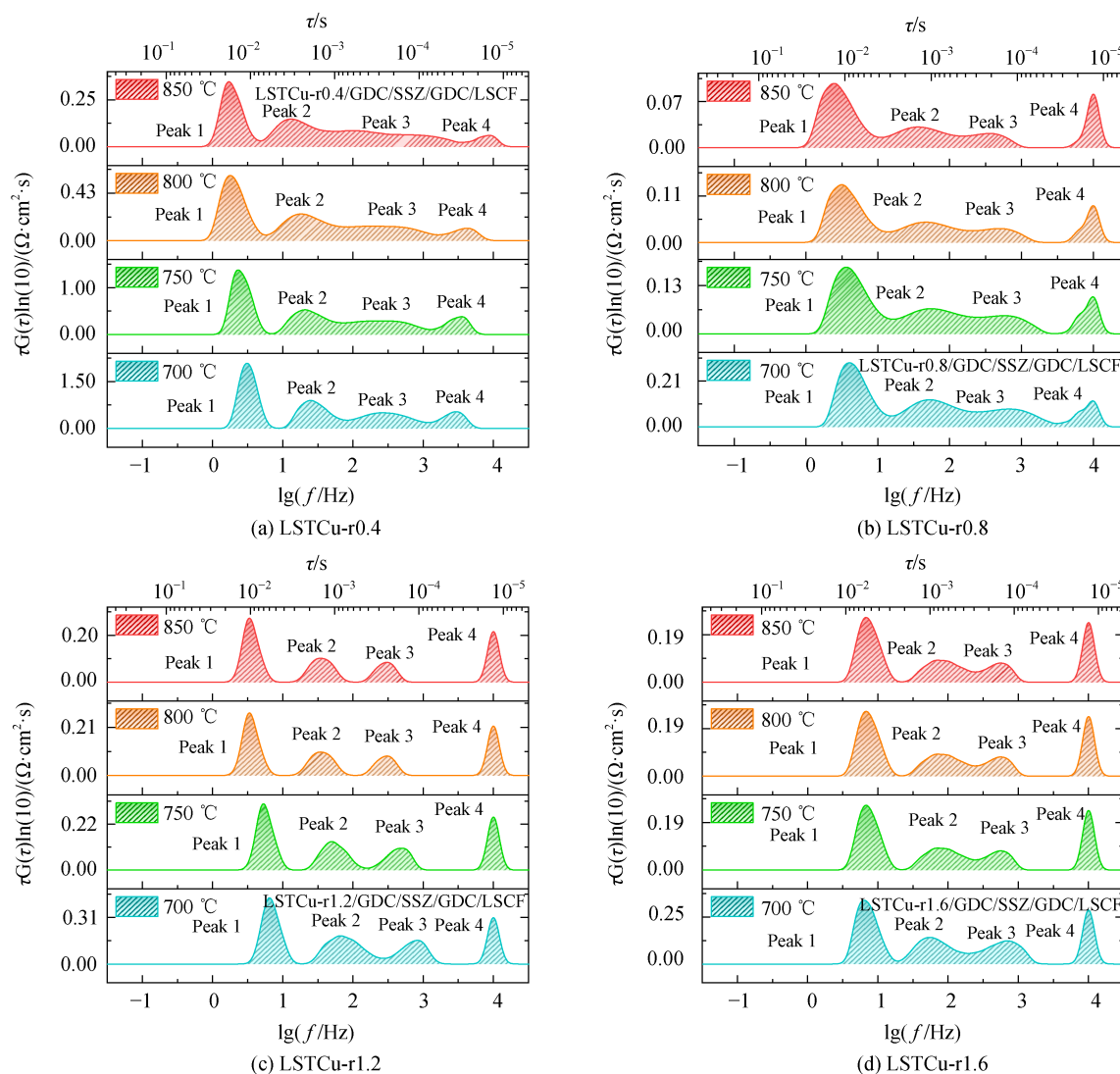
图 8 采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作为阴极的 SOEC 在 700~850 °C 下 EIS 曲线

Fig. 8 EIS results of SOEC with the LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2$ and 1.6) cathodes from 700 to 850 °C

为阴极的 SOEC 在 700~850 °C 工作温度下 EIS 曲线。 x 轴上的最高和最低频率截距的值对应电极极化电阻(R_p)， R_p 主要源于电极反应，由图 8 可见，采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作为阴极的 SOEC 的欧姆阻抗(R_Ω)和 R_p 均表现出随温度升高而减小的趋势。在 850 °C 时，LSTCu-r0.4、LSTCu-r0.8、LSTCu-r1.2 和 LSTCu-r1.6 作为燃料极的 SOEC 的 R_p 值分别为 0.30、0.24、0.30 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.36 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而 R_Ω 分别为 0.30、0.10、0.18 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。同时，值得注意的是，4 个单电池在同样的工作环境下表现出不同形状的 EIS 曲线，而这说明这 4 个单电池在进行 CO₂ 电解工作时反应历程存在一定差异。

为了进一步阐明不同 Cu 掺杂量的 LSTCu-rx 电极组成对电化学机制的影响，通过弛豫时间分布 (DRT) 进一步分析了 EIS 结果^[39]，如图 9 所示。每

条 DRT 曲线均出现 4 个主要响应峰，分别命名为峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4，每一个峰代表一个过程。位于 1~10 Hz 的低频峰 1 受气体吸附、解吸和解离等电极气体过程影响。10~1000 Hz 中频范围的峰 2 和峰 3 主要可能是氧电极上 O₂ 的气体扩散、电离和化学表面交换以及 O²⁻ 体扩散等过程。而位于 1000 Hz 以上的高频峰 4 则可能与阴极和阳极电化学反应有关，如三相边界 (TPB) 的电荷转移反应和燃料电极功能层的离子传递^[40-45]。随着 Cu 掺杂进入 LST 体系中，可以观察到峰 1 与峰 4 所占的面积比例也随之逐渐增大，而峰 2 与峰 3 所占的面积比例则相应减小。这表明 Cu 元素的掺入改变了 LST 的电化学特性，有利于燃料极的解离反应、表面交换以及氧离子的扩散等过程。因此，Cu 的掺杂是优化 LST 层状钙钛矿燃料电极性能、提升电化学反应效率的重要策略。



τ is the relaxation time constant, and f is the corresponding frequency, where $\tau = 1/(2\pi f)$.

图9 采用 LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) 作为阴极的 SOEC 在 700~850 °C 下弛豫时间分布分析

Fig. 9 Distribution of relaxation times analysis of SOEC with the LSTCu-rx ($x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6$) cathodes from 700 to 850 °C

3 结论

制备了一系列稳定的原位出溶 Cu 纳米颗粒修饰 LSTCu-rx 层状钙钛矿氧化物燃料电池, 旨在增强 SOEC 中的 CO_2RR 。

1) 通过对化学计量比的调控, 成功制备了具有 A 位缺陷的 LST 层状钙钛矿 (La_4Sr_4) $_{0.9}\text{Ti}_{8-x}\text{Cu}_x\text{O}_{26}$ (LSTCu $_x$, $x=0.4, 0.8, 1.2$ 和 1.6) 材料, 并通过原位出溶策略在 LSTCu 材料表面生成了 Cu 纳米颗粒。采用 XRD、SEM、TEM 及 EDS 等表征手段, 分析了 LSTCu-rx 燃料电池的微观结构与化学成分, 证明了 Cu-LSTCu 金属-金属氧化物异质结的成功构筑。

2) XPS 分析显示, Cu 元素的掺杂量对其他元素的价态状态具有显著影响。首先, 通过改变 Cu

的掺杂量可以实现对于 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比例的有效调控, 从而调节材料表面 Ti^{3+} 活性物种的数量。此外, 在研究的掺杂浓度区间内, 提升 Cu 的掺杂水平会导致晶格氧的比例下降, 而吸附氧的比例则相应上升, 这一变化有助于拓宽材料表面原子的传输通道, 优化其传输路径。

3) 电化学性能测试显示, 在 850 °C、外加电压 2.0 V 条件下, 使用 LSTCu-r0.4、LSTCu-r0.8、LSTCu-r1.2 和 LSTCu-r1.6 作为电极的 SOEC 电流密度分别为 1.07、2.01、1.65、1.52 A/cm ^{2} 。其中, LSTCu-r0.8 电流密度最高, R_p 值和 R_Ω 值分别为 0.12 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.05 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明其电催化活性优异且电子传输效率高, 是一种优良的 CO_2 电解 SOEC 燃料电池。

参考文献:

- [1] LI X, LI X X, LIU C X, et al. Atomic-level construction of tensile-strained PdFe alloy surface toward highly efficient oxygen reduction electrocatalysis[J]. Nano Lett, 2020, 20(2): 1403–1409.
- [2] 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 Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} cathode for CO₂ electrolysis[J]. Adv Mater, 2020, 32(6): 1906193.
- [3] LV H F, LIU T F, ZHANG X M, et al. Atomic-scale insight into exsolution of CoFe alloy nanoparticles in La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Mo_{0.1}O_{3-δ} with efficient CO₂ electrolysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(37): 15968–15973.
- [4] 杨志宾, 张盼盼, 雷泽, 等. 可逆固体氧化物电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 56–69.
YANG Zhibin, ZHANG Panpan, LEI Ze, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 56–69.
- [5] 李程, 周露, 刘波, 等. 固体氧化物电解池氢电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(6): 1884–1899.
LI Cheng, ZHOU Lu, LIU Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(6): 1884–1899.
- [6] 范慧, 宋世栋, 韩敏芳. 固体氧化物电解池共电解 H₂O/CO₂ 研究进展[J]. 中国工程科学, 2013, 15(2): 107–112.
FAN Hui, SONG Shidong, HAN Minfang. Eng Sci, 2013, 15(2): 107–112.
- [7] HJALMARSSON P, SUN X F, LIU Y L, et al. Durability of high performance Ni–yttria stabilized zirconia supported solid oxide electrolysis cells at high current density[J]. J Power Sources, 2014, 262: 316–322.
- [8] LI Q S, KUANG K B, SUN Y N, et al. Deficiency of hydrogen production in commercialized planar Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ steam electrolysis cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(56): 23514–23519.
- [9] HAUCH A, BRODERSEN K, CHEN M, et al. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability[J]. Solid State Ion, 2016, 293: 27–36.
- [10] YE L T, ZHANG M Y, HUANG P, et al. Enhancing CO₂ electrolysis through synergistic control of non-stoichiometry and doping to tune cathode surface structures[J]. Nat Commun, 2017, 8: 14785.
- [11] TSEKOURAS G, IRVINE J T S. The role of defect chemistry in strontium titanates utilised for high temperature steam electrolysis[J]. J Mater Chem, 2011, 21(25): 9367–9376.
- [12] LI Y X, ZHOU J E, DONG D H, et al. Composite fuel electrode La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} for electrolysis of CO₂ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser[J]. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14(44): 15547–15553.
- [13] TSEKOURAS G, NEAGU D, IRVINE J T S. Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants[J]. Energy Environ Sci, 2013, 6(1): 256–266.
- [14] WANG D, HAN D, LI X B, et al. Determination of formation and ionization energies of charged defects in two-dimensional materials[J]. Phys Rev Lett, 2015, 114(19): 196801.
- [15] 卢恺振, 王乐莹, 罗凌虹, 等. 可逆固体氧化物电池 La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-δ} 基纤维燃料极的浸渍改性[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1676–1686.
LU Kaizhen, WANG Leying, LUO Linghong, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1676–1686.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] ZHU T L, TROIANI H E, MOGNI L V, et al. Ni-substituted Sr(Ti, Fe)O₃ SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478–496.
- [19] FU L, ZHOU J, YANG J M, et al. Electrochemical properties of A-site deficient Sr_{0.9}Y_{0.08}Ti_{0.95}Ni_{0.05}O_{3-δ} as an active fuel electrode for solid oxide cells[J]. Mater Lett, 2020, 279: 128503.
- [20] NEAGU D, PAPAIOANNOU E I, RAMLI W K W, et al. Demonstration of chemistry at a point through restructuring and catalytic activation at anchored nanoparticles[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 1855.
- [21] 盛彬, 梅杰, 孟则达, 等. 钙钛矿结构出溶材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 50–59.
SHENG Bin, MEI Jie, MENG Zeda, et al. Acta Mater Compos Sin, 2024, 41(1): 50–59.
- [22] ZHU Y L, DAI J, ZHOU W, et al. Synergistically enhanced hydrogen evolution electrocatalysis by *in situ* exsolution of metallic nanoparticles on perovskites[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(28): 13582–13587.
- [23] QI W T, RUAN C, WU G J, et al. Reversibly *in situ* anchoring copper nanocatalyst in perovskite titanate cathode for direct high-temperature steam electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, 39(11): 5485–5496.
- [24] CANALES-VÁZQUEZ J, TAO S W, IRVINE J T S. Electrical properties in La₂Sr₄Ti₆O_{19-δ}: A potential anode for high temperature fuel cells[J]. Solid State Ion, 2003, 159(1–2): 159–165.
- [25] CANALES-VÁZQUEZ J, RUIZ-MORALES J C, IRVINE J T S, et al. Sc-substituted oxygen excess titanates as fuel electrodes for SOFCs[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(7): A1458.
- [26] OVALLE A, RUIZ-MORALES J C, CANALES-VÁZQUEZ J, et al. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs[J]. Solid State Ion, 2006, 177(19–25): 1997–2003.
- [27] RUIZ-MORALES J C, CANALES-VÁZQUEZ J, SAVANIU C, et al. Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation[J]. Nature, 2006, 439(7076): 568–571.
- [28] ZHAN M C, WANG W D, TIAN T F, et al. Catalytic partial oxidation of methane over perovskite La₄Sr₈Ti₁₂O_{38-δ} solid oxide fuel cell (SOFC) anode material in an oxygen-permeable membrane reactor[J]. Energy Fuels, 2010, 24(2): 764–771.
- [29] LIU Z R, ZHOU J, SUN Y Y, et al. Tuning exsolution of nanoparticles in defect engineered layered perovskite oxides for efficient CO₂ electrolysis[J]. J Energy Chem, 2023, 84: 219–227.
- [30] 赵阳, 朱锦鹏, 王海龙, 等. 氧空位对 La_{0.9}Sr_{0.1}TiO_{3+δ} 层状钙钛矿陶瓷微观结构的调控作用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 633–638.
ZHAO Yang, ZHU Jinpeng, WANG Hailong, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 633–638.
- [31] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr Sect A, 1976, 32(5): 751–767.
- [32] FEDOROV A V, KUKUSHKIN R G, YELETSKY P M, et al. Temperature-programmed reduction of model CuO, NiO and mixed CuO–NiO catalysts with hydrogen[J]. J Alloys Compd, 2020, 844: 156135.
- [33] HERNÁNDEZ W Y, TSAMPAS M N, ZHAO C, et al. La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters[J]. Catal Today, 2015, 258: 525–534.

- [34] 陈静允, 王红妍, 马琳鸽, 等. 脱硝催化剂中金属 Cu 的价态变化及其影响因素的 XPS 研究[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 336–340.
CHEN Jingyun, WANG Hongyan, MA Linge, et al. J Instrum Anal, 2018, 37(3): 336–340.
- [35] GHODSELAHI T, VESAGHI M A, SHAFIEKHANI A, et al. XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles[J]. Appl Surf Sci, 2008, 255(5): 2730–2734.
- [36] BIESINGER M C, LAU L W M, GERSON A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(3): 887–898.
- [37] ZHANG Z Y, WANG Z L, AN K, et al. Ti³⁺ tuning the ratio of Cu⁺/Cu⁰ in the ultrafine Cu nanoparticles for boosting the hydrogenation reaction[J]. Small, 2021, 17(23): 2008052.
- [38] 李洋, 葛涛. 基于 XPS 对不同密度级炼焦煤表面碳氧结构的分析[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2019, 39(6): 56–60.
LI Yang, GE Tao. J Anhui Univ Sci Technol Nat Sci, 2019, 39(6): 56–60.
- [39] CIUCCI F, CHEN C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach[J]. Electrochim Acta, 2015, 167: 439–454.
- [40] SONN V, LEONIDE A, IVERS-TIFFÉE E. Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni/8YSZ cermet electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2008, 155(7): B675.
- [41] LIU T, LIU H, ZHANG X Y, et al. A robust solid oxide electrolyzer for highly efficient electrochemical reforming of methane and steam[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(22): 13550–13558.
- [42] XIA J, WANG C, WANG X F, et al. A perspective on DRT applications for the analysis of solid oxide cell electrodes[J]. Electrochim Acta, 2020, 349: 136328.
- [43] YANG J M, WANG J K, FU L, et al. Electrospun core-shell fibers for high-efficient composite cathode-based solid oxide fuel cells[J]. Energy Fuels, 2021, 35(2): 1768–1778.
- [44] KÖNIGSHOFER B, BOŠKOSKI P, NUSEV G, et al. Performance assessment and evaluation of SOC stacks designed for application in a reversible operated 150 kW rSOC power plant[J]. Appl Energy, 2021, 283: 116372.
- [45] YANG Y R, TONG X F, HAUCH A, et al. Study of solid oxide electrolysis cells operated in potentiostatic mode: Effect of operating temperature on durability[J]. Chem Eng J, 2021, 417: 129260.

Efficient CO₂ Electrolysis Based on a Cu Nanoparticle-Layered Perovskite Heterojunction Fuel Electrode

LIU Zhengrong, NIU Jiaxi, LIU Jingze, WU Shuo, WU Kai, ZHOU Jun

(Center of Nanomaterials for Renewable Energy, School of Electric Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide electrolysis cells (SOECs) as a highly efficient energy conversion technology exhibit an immense potential in converting CO₂ into valuable chemicals during the electrolysis process, thereby providing an effective pathway to achieve carbon neutrality goals. However, the inadequate catalytic performance of conventional Ni-YSZ fuel electrode is a pivotal constraint hindering the advancement of SOEC technology. Lanthanum-strontium titanate (LST) perovskite oxides have a superior mixed ionic-electronic conductivity (MEIC) under cathodic polarization, making them a promising alternative fuel electrode for the SOECs. However, the performance of LST in CO₂ reduction reactions (CO₂RR) remains inadequate. In this work, Cu nanoparticles-decorated (La₄Sr₄)_{0.9}Ti_{8-x}Cu_xO₂₆ (LSTCu_x, with $x=0.4, 0.8, 1.2$, and 1.6) layered perovskite oxides as a novel fuel electrode were synthesized by a conventional solid-phase reaction method.

Methods For the synthesis of (La₄Sr₄)_{0.9}Ti_{8-x}Cu_xO₂₆ (LSTCu_x, $x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$), La₂O₃, SrCO₃, TiO₂, and CuO as raw materials were weighed, ground for 2 h, and calcinated at 1400 °C for 10 h. Subsequently, the samples were reduced in H₂ atmosphere at 800 °C for 10 h, yielding the reduced samples of LSTCu-rx. A solid electrolyte-supported structure was adopted with commercial SSZ electrolyte disks. To prevent reactions, the GDC slurry was spin-coated on the both sides of the SSZ disks and sintered at 1400 °C for 3 h to obtain a dense GDC functional layer. LSTCu-rx and LSCF powders were mixed with organic binders to prepare electrode slurries, which were then coated on the both sides of the electrolyte disk and sintered at 900 °C for 3 h, resulting in LSTCu-rx|GDC|SSZ|GDC|LSCF structured SOEC button cell. Silver paste and silver wires were applied on the both sides of the cell as current collectors.

The phase compositions of LSTCu_x and LSTCu-rx were characterized by X-ray diffraction (XRD). The morphology was determined by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS). The elemental valence states were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical performance was analyzed by Solartron equipment. CO₂ electrolysis tests were performed on the SOEC button cells via the measurement of *j*-V curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Results and discussion The results indicate that the electrode exhibits superior electrochemical activity and stability in CO₂ Reduction Reactions (CO₂RR). The results of electrochemical performance tests reveal that at 850 °C and 2.0 V, the SOECs utilizing

LSTCu-r0.4, LSTCu-r0.8, LSTCu-r1.2, and LSTCu-r1.6 as electrodes have current densities of 1.07, 2.01, 1.65, and 1.52 A/cm², respectively. Among them, LSTCu-r0.8 has the maximum current density with polarization resistance (R_p) and Ohmic resistance (R_Ω) of 0.12 and 0.05 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. These results indicate that LSTCu-r0.8 possesses superior electrocatalytic activity and efficient electron transport.

Conclusions The LSTCu-rx series of fuel electrodes exhibited superior electrochemical performance and catalytic activity, particularly in the field of CO₂ electrolysis. Among them, LSTCu-r0.8 could be used as a promising material for CO₂ electrolysis fuel electrodes due to its efficient CO₂ adsorption and conversion capabilities, excellent electron transport properties, and stable electrochemical performance. In the future, the further optimization of the preparation process and exploration of a wider range of reaction conditions could be conducted to achieve a more efficient and stable CO₂ electrolysis process.

Keywords layered perovskite oxide; *in-situ* growth; solid oxide electrolysis cell; titanate; carbon dioxide conversion