

固体氧化物电解池燃料极表界面的传质/活化双改性策略

项永康¹, 丁镇发¹, 张肖鑫¹, 张婉馨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, 福建 厦门 361005)

摘 要: 固体氧化物电池因其高效能量转换及低污染排放的特点, 成为能源领域的研究热点。然而燃料极支撑固体氧化物电解池(SOEC)在电解 CO₂ 时面临传质极化大和电解性能有待提高等问题。本研究提出微观结构优化与材料双改性策略, 显著提升了 SOEC 在 CO₂ 电解模式下的性能, 通过对电极支撑体共流延过程中对功能层引入 4% 淀粉作为造孔剂, 有效降低了传质阻力, 使电解电流密度在 750 °C、1.6 V 条件下提升至 0.64 A·cm⁻²; 同时采用溶胶-凝胶法合成 Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ni_{0.05}O₂ 并浸渍至燃料极, 经还原处理后形成均匀分布的金属镍颗粒。电化学测试表明, 改性电池在 1.1 V 和 1.6 V 下的电解电流密度分别进一步提高了 58% 和 64%。X 射线光电子能谱分析显示, 第二活性相的修饰显著提高了电极材料氧空位浓度的增加, 进一步促进了电解过程中氧离子传导。改性后电池在 100 h 长期测试中表现出良好的电压稳定性, 为提升 SOEC 性能提供了有效的设计思路。

关键词: 固体氧化物电解池; 二氧化碳电解; 微观结构优化; 燃料极改性

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)10-2952-11

网络出版时间: 2025-07-03



固体氧化物电解池(SOEC)是一种基于高温电解原理的技术, 能够通过电解 H₂O 或 CO₂ 产生 H₂ 和 CO^[1]。与传统的电解水技术不同, SOEC 通过高温运行, 大大提高了电解效率。它能够直接利用工业余热及其他可再生能源, 为 CO₂ 还原和 H₂O 电解提供动力, 从而将其转化为有价值的化学品^[2-4]。

然而, 尽管 SOEC 技术展示了巨大的潜力, 但是 CO₂ 在热力学上是稳定的, 所以需要巨大的能量破坏它的键合^[5-6]。其次, SOEC 主要被开发用于同时电解 CO₂ 和 H₂O, 是因为 H₂O 可减轻镍基燃料电极上的碳沉积^[7-10]。然而, 使用蒸汽进行高温电解存在固有缺陷。在 CO₂-H₂O 共电解过程中, 难以控制合成气的最终成分(CO+H₂), 因为过程中已经发生了多个反应, 包括 CO₂ 电解、H₂O 电解、反向水-气变换反应等^[11-12]。最终产品中存在各种气态物质, 会增加反应后分离/纯化过程的成本。氧化镍-氧化钇稳定的氧化锆(NiO-YSZ)燃料极支撑层因其在高温条件下优异的电化学性能和机械强度, 被广泛应用于 SOEC。然而, 随着 SOEC 技术的不断发展, 该电极材料在长期运行过程中逐渐暴露出

一系列问题, 包括燃料极导电性下降、化学稳定性降低以及界面反应活性的衰减。这些因素不仅影响 SOEC 的整体效率, 还缩短了其使用寿命。因此, 如何通过燃料极的微观结构优化以及材料成分的改性来进一步提升 NiO-YSZ 燃料极的性能, 已成为当前研究的关键课题。在此背景下, 燃料极的微观结构优化成为提高 SOEC 燃料极性能的重要策略之一。燃料极的微观结构直接影响反应物的传输速率和界面电化学反应的有效性。通过合理调控功能层的孔隙率可有效降低气体扩散极化阻抗, 增强电极的电化学活性。

除了微观结构优化外, 可以通过浸渍提升燃料极催化活性。研究发现, 随着金属颗粒尺寸的减小, 金属基纳米材料的催化性能通常会随着粒径的减小而改善^[13]。特别是, 原子分散催化剂为各种反应提供了出色的催化性能和最大的原子利用效率^[14-16]。载体材料的选择也对电催化性能产生深远影响, 并且已经有了大量研究工作, 旨在通过设计金属-载体相互作用来设计最佳载体^[17-19]。在金属-载体相互作用的研究中, Pt 和 Ce 的组合已被

收稿日期: 2025-03-27。 修订日期: 2025-04-24。

基金项目: 国家自然科学基金(22472134, 22272136)。

第一作者: 项永康(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 孙毅飞(1987—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2025-03-27. Revised date: 2025-04-24.

First author: XIANG Yongkang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 18870019775@163.com

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

E-mail: yfsun@xmu.edu.cn

广泛研究。Pt 以其优异的催化性能而闻名, 而 Ce 是一种可还原的 4f 氧化物载体, 积极参与催化反应^[20]。然而, Pt 作为贵金属成本较高, 不适用于大规模实际应用。因此, Ni 作为一种高效且成本相对较低的 CO₂ 还原催化剂, 成为提升 SOEC 燃料极性能的理想选择。

基于上述背景, 本工作提出了一种基于燃料极微观结构优化和浸渍改性技术的 NiO-YSZ 燃料极优化策略, 以提升 SOEC 的 CO₂ 电解性能。具体而言, 通过优化燃料极的孔隙率, 改善气体传输和界面反应动力学, 从而降低传质极化阻抗。此外, 采用 Ni/Ce 组成金属-载体体系。通过浸渍工艺使前驱体溶液渗透至燃料极, 并在还原气氛下析出 Ni 金属颗粒, 从而增强电池的催化活性。通过一系列电化学测试与材料表征, 系统评估微观结构优化和浸渍改性对燃料电化性能的影响, 为下一代高性能 SOEC 的开发提供理论指导与实验依据。

1 实验

1.1 共流延制备半电池

制造的固体氧化物电解池的半电池由 3 个部分组成, 分别是 NiO-YSZ 燃料极支撑层、NiO-YSZ 燃料极、YSZ 电解质层, 由共流延制备。共流延的具体实验步骤如下: 先按照质量分数 1.00:1.25 将乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)和丁酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)混合, 然后加入三乙醇胺(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 搅拌均匀后, 加入陶瓷粉体。其中燃料极支撑层陶瓷粉体组成为 55% (质量分数, 下同) NiO (徐州华清京昆有限公司), 45% YSZ (徐州华清京昆有限公司); 燃料极功能层陶瓷粉体组成为 50% NiO (徐州华清京昆有限公司), 50% YSZ; 电解质层则为 100% 的 YSZ 陶瓷粉体。然后, 在燃料极支撑层中加入 6% (质量分数, 下同) 淀粉(分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司)和 6% 石墨(分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司)作为造孔剂, 并充分搅拌。燃料极分别加入 0%、2%、4%、6% 的淀粉作为造孔剂; 电解质层不加入造孔剂, 通过行星式球磨机(长沙米淇仪器设备有限公司)以 300 r·min⁻¹ 球磨 24 h。加入邻苯二甲酸二丁酯(DOP, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 然后再加入聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 球磨 24 h 得到均匀的浆料。在流延之前, 将浆料在真空除泡机(SFM-7, 合肥科晶材料技术有限

公司)中除泡。首先, 在流延涂敷机(MSK-AFA-800, 合肥科晶材料技术有限公司)上固定好聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(北京东方泰阳科技有限公司), 将各层依次流延在 PET 薄膜上。得到的生坯在干燥后, 使用直径为 19 mm 的打孔器从生坯中冲出生坯。然后, 样品置于锆毡和锆毡之间, 在高温炉中以 1350 °C 烧结 3 h, 以获得半电池。具体配方如表 1 所示。

表 1 各层浆料配方表
Table 1 Formulation table of slurries for each layer

Material	Anode support layer/g	Anode functional layer/g	Electrolyte layer/g
NiO	55		
NiO(Fine)		25.0	
YSZ	45	25.0	50.0
Ethanol	30	24.0	24.0
2-Butanone	24	16.0	16.0
TEA	2	0.8	0.8
Starch	6		
Graphite	6		
PVB	10	5.0	5.0
DBP	5	2.0	2.0

1.2 Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ni_{0.05}O₂ 材料的制备及浸渍

通过溶胶-凝胶法制备 Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ni_{0.05}O₂ 粉体。首先按照化学计量比称取硝酸铈六水合物、硝酸钆六水合物和硝酸镍六水合物, 并将其溶解在去离子水中, 配制成前驱体溶液。接着, 加入尿素, 尿素与金属阳离子的摩尔比为 10:1, 以确保形成稳定的溶液, 并在 90 °C 恒温下搅拌, 直至溶液转变为凝胶状。凝胶形成后, 将其放入 200 °C 的干燥箱中发泡 12 h, 随后在 800 °C 煅烧 3 h, 以去除有机成分并促进晶体的形成, 最终得到 Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ni_{0.05}O₂ 粉体, 记作 CGN。取煅烧后的部分粉体置于石英方舟中, 在 H₂ 气氛下, 在高温箱式炉中以 3 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 800 °C, 进行还原处理 5 h, 得到还原后的 Ce_{0.8}Gd_{0.15}Ni_{0.05}O₂ 粉体, 记作 R-CGN。此外, 还模拟了 CGN 的成形环境, 具体操作如下: 首先, 按照 55:45 的比例称取 NiO 和 YSZ 粉末, 并将其充分混合。然后, 将混合后的 NiO 和 YSZ 粉末加入到已配制好的前驱体溶液中, 后续实验步骤和溶胶-凝胶法一致。

1.3 电解池器件的制备

采用丝网印刷法制备 NiO-YSZ/YSZ/GDC (Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂)/LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})-GDC/LSCF 电池。首先, 为了防止 LSCF 电极与 YSZ 电解质发生反应, 在 YSZ 一侧涂覆 GDC 作为隔离层,

防止 LSCF 与 YSZ 发生反应生成高电阻相。涂覆 GDC 浆料后, 在 150 °C 加热板上烘干后, 置于 1250 °C 的马弗炉中焙烧 3 h。然后, 在 GDC 一侧丝网印刷 LSCF–GDC/LSCF 空气极, 面积为 0.5 cm², 之后于 1100 °C 焙烧 4 h。待单电池制备好之后, 按照化学计量比分别称取硝酸铈六水合物、硝酸钪六水合物及硝酸镍六水合物, 将其溶解在去离子水中, 制备成均匀的前驱体溶液。为了确保金属阳离子能够在溶液中稳定分布, 加入了尿素, 尿素与金属阳离子的摩尔比控制在 10:1, 以形成稳定的溶胶体系。接着, 将制备好的前驱体溶液以每次 60 μL 滴到单电池的表面, 然后将电池放入真空干燥箱当中, 待电池表面完全干燥后, 再滴 60 μL 滴到单电池的表面, 重复上述步骤 3 次。待浸渍结束后, 将电池放入马弗炉, 在马弗炉中以 3 °C·min⁻¹ 升温至 800 °C 焙烧 2 h, 得到浸渍后的电池。

在浸渍后, 通过丝网印刷银网集流层, 并且在空气极一侧用银线(上海市合成树脂研究所, DAD 87)导出, 然后以 2 °C·min⁻¹ 升至 600 °C 焙烧 60 min 去除银胶中的有机物。集流层制作好之后, 电池与氧化铝管进行银封, 银封之后, 再以 2 °C·min⁻¹ 升至 600 °C 焙烧 60 min 去除银胶中的有机物, 再进行陶瓷封, 待陶瓷胶干燥后, 将电池在卧式炉中进行电化学测试。

1.4 电化学测试

电化学性能使用 CS2350H 型电化学工作站(武汉科思特仪器股份有限公司)进行测试。电池在 N₂ 的保护下, 以 1 °C·min⁻¹ 升温至 70 °C, 然后保温 60 min, 然后以 1 °C·min⁻¹ 升至 260 °C, 保温 60 min, 再以 2 °C·min⁻¹ 升温至 800 °C。将 N₂ 切换为 H₂, 然后在还原 4 h, 再以 1 °C·min⁻¹ 降温至 750 °C, 切换到 70%CO₂–30%H₂ (体积分数)气氛中进行电化学测试。测试包括: 电化学阻抗谱(EIS), 伏安特性曲线扫描(LSV)以及恒电流充放电测试(GC)。EIS 测试频率范围为 0.1~100 000 Hz, 交流幅值为 10 mV, 采用 MATLAB 程序(即 DRTtools 软件)对 EIS 数据做弛豫时间分布(DRT)分析。

1.5 样品的表征

使用日本理学(Rigaku)公司生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射(XRD)仪对浸渍材料的相结构进行表征, Cu-K_α (λ=0.154 18 nm), 测试角度为 10°~90°, 扫描速率为 10 (°)·min⁻¹。用扫描电子显微镜(FESEM, Zeiss GeminiSEM 500 型)来观察电池的微观结构。采用同步热分析仪(TGA, 德国耐驰

STA449F5 型)对 R-CGN 的氧空位含量进行研究。利用程序升温 CO₂ 脱附法(CO₂-TPD, Micromeritics Auto Chem 2920)对 CGN 和 R-CGN 的吸附及性能进行了研究。使用 XRD 和布鲁克(Bruker)公司生产的 EMXplus-9.5/12 型电子顺磁共振波谱仪(electron paramagnetic resonance spectrometer, EPR)对浸渍材料表面的氧空位进行了研究。利用 Tecnai F30 TWIN 型高分辨率透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscope, HRTEM)和 HORIBA 公司的 XploRAPLUS 拉曼光谱仪表征 CGN 和 R-CGN 的结构以及元素分布。

2 结果与讨论

2.1 燃料极微观结构优化

2.1.1 燃料极加入不同含量造孔剂的微观结构 首先, 采用共流延的方法制备了不同孔隙率的燃料极的电池, 然后利用扫描电镜对电池截面进行观察。图 1 是燃料极加入不同含量造孔剂的截面图。

由图 1a 可见, 在功能层未加入造孔剂时, 电池的功能层较为致密; 观察图 1b 可以发现, 当向燃料极功能层加入 2% 的造孔剂时, 功能层孔隙率也随之增加; 由图 1c 可见, 当向燃料极功能层加入 4% 的造孔剂时, 电池功能层的孔洞由小变大, 孔隙率也有所提升, 电解质一侧则还是保持致密, 没有因为燃料极功能层引入造孔剂而出现孔洞; 当向燃料极功能层加入 6% 的造空剂时, 燃料极功能层孔隙继续增加, 孔数量也继续增加, 但电解质依然保持致密(图 1d)。

2.1.2 燃料极功能层加入不同含量造孔剂的电化学性能对比 对加入不同含量造孔剂的功能层的电池进行了电化学性能测试。

如图 2 为 750 °C–35%CO₂–15%H₂ (体积分数)气氛中的 I–V 曲线, 在 1.6 V 的电压下, 当功能层未加入造孔剂时, 电池出现明显的传质极化, 电池在 1.6 V 的电解电压下, 电解电流只有 0.27 A·cm⁻²; 当往功能层加入 2% 的造孔剂时, 电池电解 CO₂ 的性能有提升, 在 1.6 V 的电解电压下, 电解电流可达 0.4 A·cm⁻²; 当造孔剂的含量为 4% 时, 电池在 1.6 V 的电解电压下, 电解电流可达 0.64 A·cm⁻²; 当继续增加造孔剂含量后, 电池的性能出现下降, 1.6 V 对应的电解电流为 0.48 A·cm⁻², 这是因为造孔剂的大量加入使得三相界面的面积减少过多, 降低了电池的性能。综上可知, 在功能层加入 4% 造孔剂时性能是最佳的。

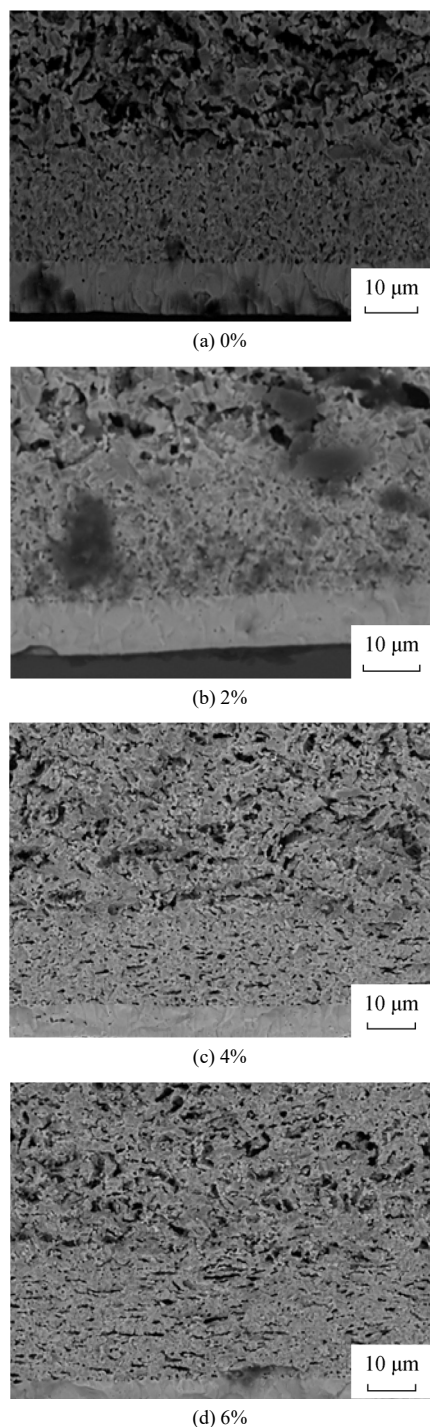


图 1 功能层加入不同含量造孔剂的电池的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of cells with different contents of the pore-forming agent added to the anode functional layer

2.2 燃料极活性位点改性

2.2.1 改性材料的结构表征 即使优化了燃料极的微观结构, 电池的电解性能也一般。因此, 对燃料极的活性位点进行改性, 以提升电池电解 CO_2 的能力。为确定该浸渍材料的晶体结构, 对其进行了 XRD 分析。由图 3 可见, CGN 样品的晶体结构呈现为单一立方晶体结构, 其空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。

CGN 的最强峰出现在 28.5° , 且出峰位置与 CeO_2 的标准 PDF 卡片(PDF#34-0394)相吻合, 并且在精度范围内没有杂相存在。Rietveld 细化分析中的 $1.4\%R_p$ (残差)和 $1.1\%R_{wp}$ (加权残差)数值进一步验证了拟合结果的可信度, 这一结果表明样品具备高度有序的晶体结构。

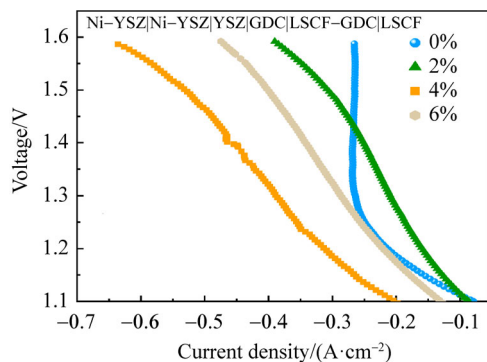
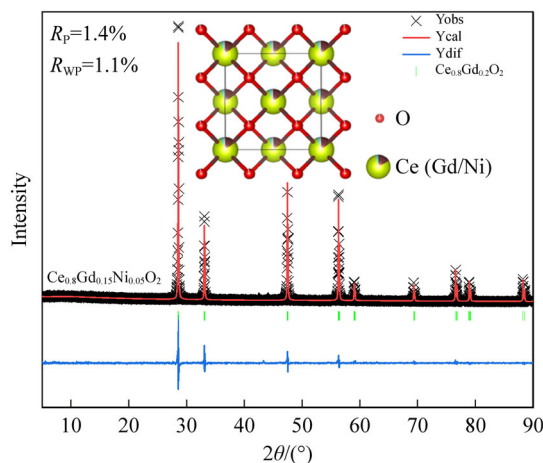
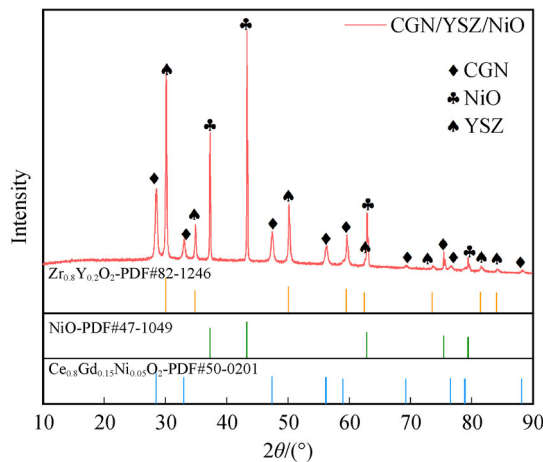


图 2 不同含量淀粉的 LSV
Fig. 2 LSV of different starch concentrations



(a) CGN XRD patterns



(b) CGN(NiO-YSZ) XRD patterns

R_p is residual; R_{wp} is weighted residual.

图 3 CGN 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of CGN

本工作还研究模拟了浸渍时前驱体溶液成相的环境,如图 3b 所示,在 NiO 和 YSZ 加入前驱体溶液的情况下,除观察到 NiO 和 YSZ 的特征峰外,CGN 的出峰也非常明显,这说明 CGN 成相不会受到 NiO 和 YSZ 的影响,也说明当前驱体溶液浸渍

到燃料极后,CGN 能够成相。

由图 4 可见样品的平均粒径约为 50 nm。观察结果证实所有元素均匀分散,并未观察到明显的团聚和偏析现象,结合图 3 的 XRD 谱证明了 Ni 和 Gd 成功取代 Ce 的位置,成功进入了 CeO₂ 的晶格当中。

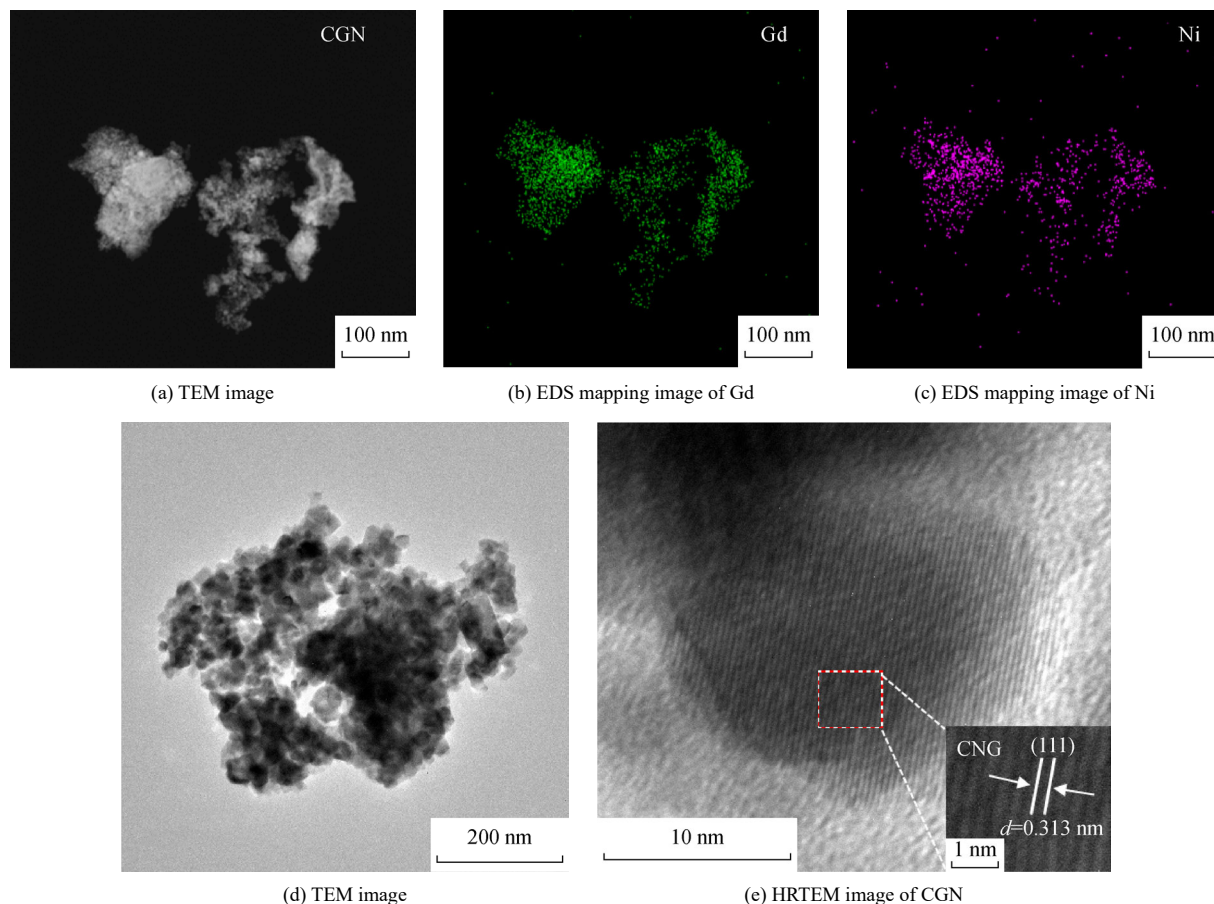


图 4 CGN 中 Gd 和 Ni 能量色散谱分以及 CGN 的 TEM、HAADF-STEM 照片

Fig. 4 Energy dispersive spectrometry of Gd and Ni and O in CGN, along with TEM and HAADF-STEM images of CGN

通过 TEM 和 HAADF-STEM 的形态学与结构分析,可以观察到 CGN 材料(111)面清晰的晶格条纹,这再次验证了 CGN 的成功合成。通过 TEM 和 HAADF-STEM 的分析,证实了 CGN 浸渍材料的纳米级尺寸,结合 CGN 中 Ni 和 Gd 的 EDS 元素映射结果,证实了 CGN 中元素均匀分布,未出现团聚。

将 CGN 还原,测试了还原后的 XRD 谱。由图 5a 可见,在经过纯氢还原后,R-CGN 样品的晶体结构同样呈现为单一立方晶体结构。此外,在 XRD 仪器分辨率的极限范围内未检测到任何杂质相的存在,且和 CGN 峰完全吻合,这表明 CGN 的晶体结构稳定,即使在强还原的环境下,晶体结构也不会遭到破坏;可能是由于 Ni 的析出量不足,

没达到 XRD 的检测范围,因此无法检测到 Ni 峰。

由图 5b 可见,还原之后 CGN 位于 28.5°的(111)晶面的特征峰在还原后向左偏移,这是因为,当掺杂时 Ni²⁺进入 Ce⁴⁺位置时,Ni²⁺离子半径(0.69 Å)比 Ce⁴⁺(0.97 Å)小。但经过还原之后 Ni 析出,Ni²⁺析出后空出来这部分位点重新被较大的 Gd³⁺(离子半径为 0.94 Å)或 Ce⁴⁺重新填充,导致晶格膨胀。晶格膨胀代表晶面间距增大,因此衍射角向小角度偏移,表现为特征峰向左边偏移。

通过高分辨透射电子显微镜图像及相应的能谱元素(图 6),可以更直观地观察到 Ni 的析出行为。TEM 照片中清晰地观察到了 Ni 的(111)晶面,进一步证实 Ni 纳米颗粒已经从 CGN 基体中析出。同时,在 EDS 局部线扫分析中, Ni 元素信号则出现明显

的峰值, 这一结果再次印证了 Ni 从 CGN 晶格中成功析出。此外, EDS 面扫进一步确认了 Ni 以纳

米颗粒的形式分散于样品表面, 没有出现团聚的情况。

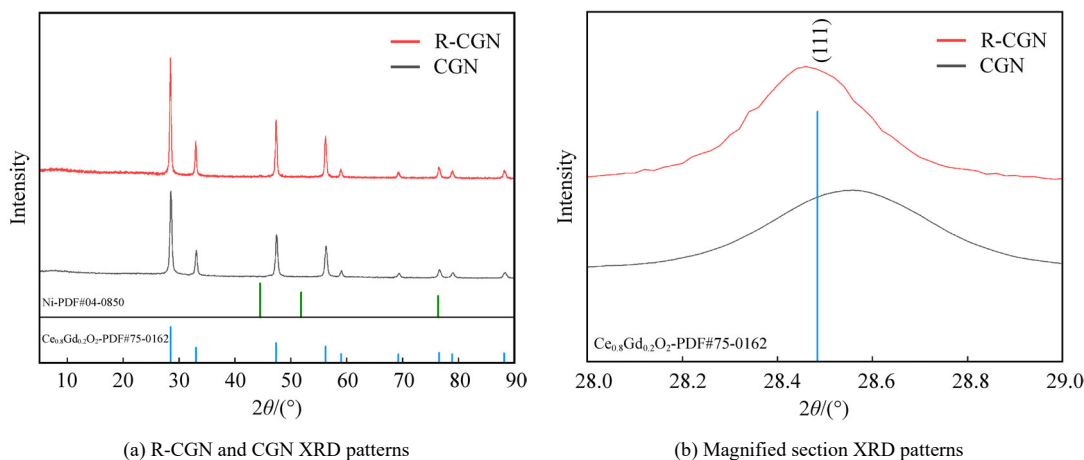


图 5 R-CGN 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of R-CGN

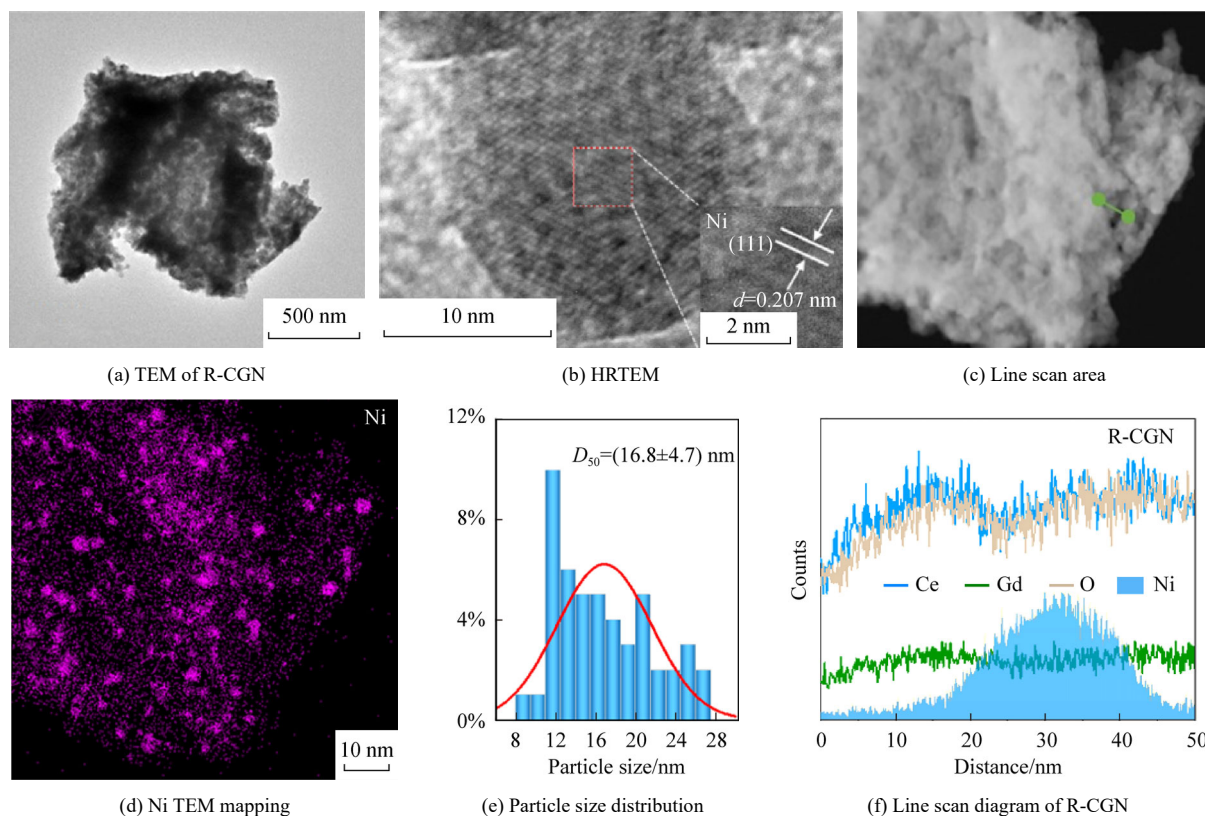


图 6 R-CGN 的 TEM 和 Ni 能谱分析以及线扫图谱和 Ni 粒径分布图
Fig. 6 TEM and EDS analyses of Ni for R-CGN, along with line scan spectra and Ni particle size distribution

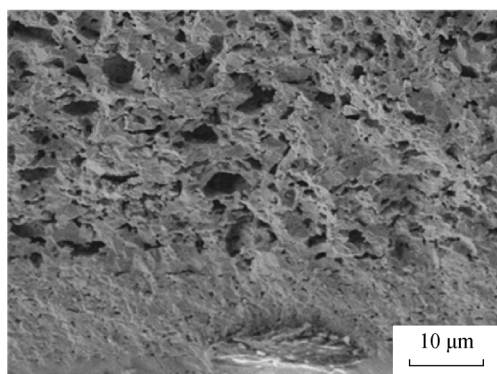
在对 TEM 照片进行统计分析后, 使用 unins 统计 Ni 纳米颗粒的粒径分布情况, 结果表明: 析出的 Ni 纳米颗粒的平均粒径约为 16.8 nm, 表明在该还原条件下, Ni 颗粒具有较为均匀的尺寸分布。这种 Ni 纳米颗粒的析出对 CO₂ 电解反应中的催化行为产生重要影响, 特别是在涉及 CO₂ 还原的应用

中, 其纳米级尺度的 Ni 可能会提供更多的催化活性位点, 从而提升材料的催化活性和稳定性。综上, 该研究结果不仅验证了 CGN 材料在强还原环境下的结构稳定性, 也揭示了 Ni 的成功析出。

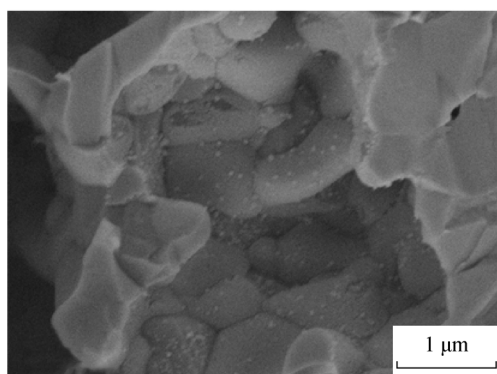
由图 7 可见, CGN 已经浸渍到了燃料极, 其次, 形成的颗粒大小和分散都非常均匀, 没有出现团聚

的现象。

2.2.2 电化学性能测试 在电池浸渍好之后,对浸渍改性后的电池进行电化学性能测试,并与未浸渍的电池进行了平行对比。由图 8 可见,在电解电压为 1.1 V 时,未浸渍时电池电流密度为 $0.19 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,浸渍 CGN 后的电流密度为 $0.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,后者电流密度是前者的 1.58 倍;当电解电压增加至 1.6 V 时,未浸渍的电解电流密度约为 $0.64 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,浸渍后的单电池的电解电流密度约为 $1.05 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,电流密度是未浸渍的 1.64 倍。这表明燃料极浸渍 CGN 后,电池电解 CO_2 的能力得到了较大的提升。



(a) Cross-section picture



(b) Local magnified picture

图 7 电池浸渍 CGN 后电池截面照片和局部放大照片

Fig. 7 SEM profile of the cells after impregnation cross-section picture and local magnified picture

图 9 为电池在 $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒定电流密度下连续运行 100 h 的电压稳定性曲线。从测试曲线可以观察到,在初始阶段,电解电压稍有提升,这时电池的微观结构还处于演变过程,电池的性能不稳定。随着测试的进行,电池在 $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电解电流密度下,工作电压稳定在 1.15 V 左右,且无快速衰减,表明电池具备较好的稳定性。经过 100 h 稳定性测试后,电解电压为 1.18 V,表明电池性能较为稳定。这种稳定的电化学性能与 CGN 良好的结构稳定性以及良好的电极-电解质界面密切相关。此外,

测试结果显示,经过长时间运行后,电池未出现明显的电压下降或波动,进一步验证了其耐久性。这一结果表明,该电池体系在高温稳定性以及长期电化学性能方面均表现良好。

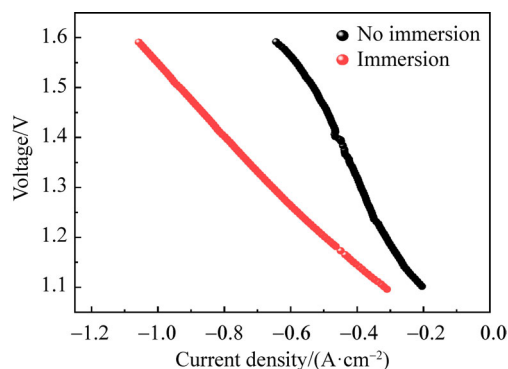
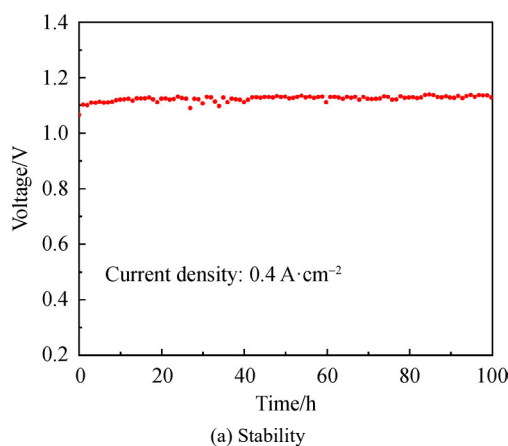
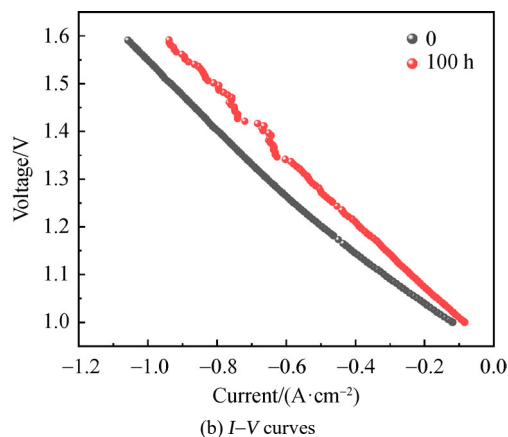


图 8 CGN 改性前后电池在 750 °C、 CO_2/H_2 (7:3)气氛中电解性能对比

Fig. 8 LSV curves of cells before and after modification by CGN at 750 °C, CO_2/H_2 (7:3) atmosphere



(a) Stability



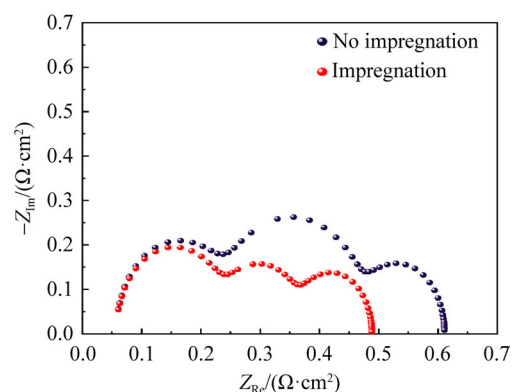
(b) I-V curves

图 9 改性后电池在 750 °C、 CO_2/H_2 (7:3)气氛中的以 $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒电流密度测试的稳定性曲线和伏安曲线

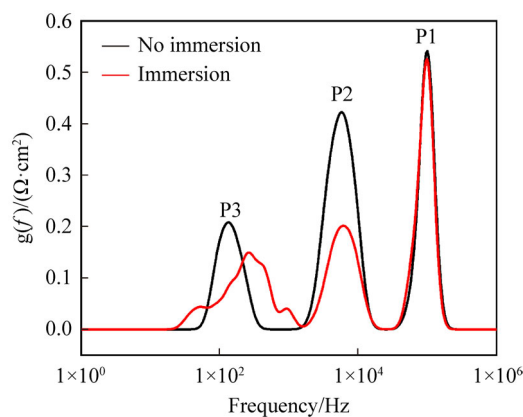
Fig. 9 Stability of the modified cell at 750 °C, CO_2/H_2 (7:3) atmosphere at $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ constant current density and voltammetry

图 10a 为电池在浸渍 CGN 前后的电化学阻抗谱

变化曲线。从阻抗谱可以看出, 浸渍处理前后, 电池的欧姆阻抗基本保持不变, 均维持在约 $0.07 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明 CGN 浸渍主要影响的是极化阻抗。相比之下, 电池的极化阻抗在浸渍改性后由 $0.55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $0.45 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 减少了约 18%。这种降低表明, CGN 浸渍显著优化了燃料极的电化学性能。



(a) EIS



(b) DRT

Z_{im} is imaginary part of impedance; Z_{Re} is real part of impedance; $g(f)$ is distribution function related to frequency.

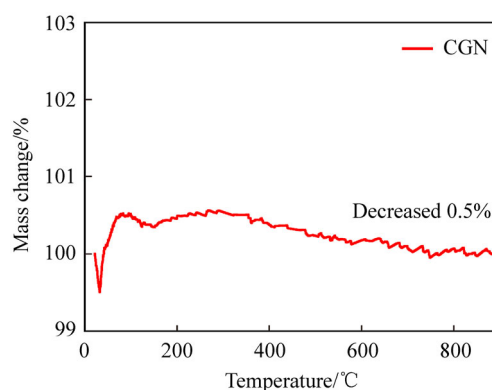
图 10 CGN 浸渍前后电池的 EIS 和 DRT

Fig. 10 EIS and DRT of the cell before and after CGN impregnation

为了进一步解析电池内部的电化学过程, 电化学阻抗谱被转换为弛豫时间分布 (DRT) 曲线, 如图 10b 所示。通过 DRT 分析, 可以识别出 3 个主要的弛豫峰, 分别为 P1、P2 和 P3, 各自对应不同的电极过程。其中, P1 主要与氧离子通过燃料极-电解质界面的传输过程相关, 这一过程受到界面电导率和三相边界结构的影响; P2 反映了空气极上的析氧反应, 同时还包含阴极 CO_2 还原反应、电荷转移及 Ni 表面对 CO_2 的吸附行为; P3 则对应 CO_2 在阴极孔隙内的传输过程, 受气体扩散阻力和电极微结构影响较大^[21]。从 DRT 分析结果可以明显看出, 经过 CGN 浸渍后, P2 峰的强度显著降低, 这表明

CGN 在燃料极功能层中的引入有效优化了电荷转移过程, 提高了活性位点的催化效能, 从而减少了极化阻抗。该结果进一步验证了 CGN 对燃料极电化学反应的促进作用, 改善了电池的整体动力学性能, 最终有助于提升电池的 CO_2 电解效率和长期稳定性。

2.2.3 性能增强原理分析 为了进一步研究 CGN 提升材料电化学性能的机理, 对材料进行了全面的表征。图 11 为 CGN 在氮气下的热重图和 CGN 及 R-CGN 的 CO_2 脱附曲线 CO_2 脱附图。由图 11a 可见, CGN 的重量随温度升高而下降, 这种下降与氧空位的形成相关, 氧离子的逸出导致重量减少。 CO_2 脱附图展示了 CGN 和 R-CGN 的 CO_2 脱附温度, 表明这 2 种材料在吸附和释放 CO_2 方面的行为。由图 11b 可见, R-CGN 的 CO_2 脱附主要有 2 个峰, 这 2 个峰的温度分别从 102°C 升高至 113°C , 从 316°C 升高至 327°C , 这意味着 R-CGN 具有较强的 CO_2 吸附能力。较高的脱附温度表明 R-CGN 材料能够在较高的温度下保持较强的 CO_2 吸附能力, 并有效地释放 CO_2 , 有助于提升 SOEC 的整体性能。



(a) TGA

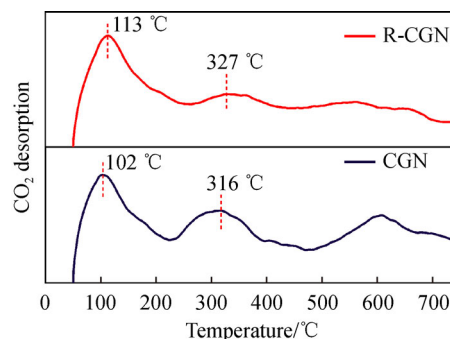
(b) CO_2 -TPD图 11 CGN 在氮气下热重图和 CGN 及 R-CGN 的 CO_2 脱附曲线Fig. 11 Thermogravimetric mapping of CGN under nitrogen and CO_2 desorption curves of CGN and RCGN

图 12 为不同样品的 Ni 2p 和 O 1s XPS 拟合谱, 可以明确区分各样品表面存在的不同类型的物质。由图 12a 可见, XPS 谱可分出 3 个拟合峰, 这些峰分别对应 Ni 的 3 种价态。具体而言, 处于 856.5 eV 的峰位属于 Ni^{3+} , 855.3 eV 的峰位归属于 Ni^{2+} , 而 852.0 eV 的峰归属于金属 Ni。结果表明, 在还原之后, 从 R-CGN 中检测到了金属 Ni 的特征峰, 表明 Ni^{2+} 经过还原后从 CGN 的晶格中析出。这种价态变化对材料的电化学性能产生了多重影响。首先, 从 CGN 晶格中析出的 Ni 形成了高活性的金属相, 在电极表面提供了额外的 CO_2 吸附和活化位点, 可以促进 CO_2 还原反应。其次, Ni 具有较低的电阻率, 有助于降低界面极化阻抗, 使电荷转移更加顺畅。此外, Ni^{2+} 的减少也意味着 CGN 晶格中氧空位浓度的变化, 由于 Ni^{2+} 的析出可能伴随着氧空位的形成或重排, 从而进一步影响材料的氧离子迁移能力和催化活性。

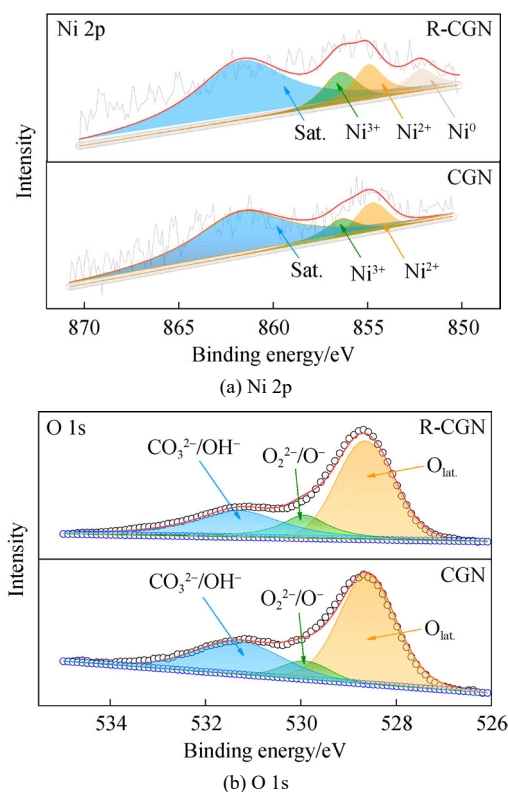


图 12 CGN 和 R-CGN Ni 2p 以及 O 1s XPS 光谱
Fig. 12 XPS spectra of Ni 2p and O 1s for CGN and R-CGN

图 12b 中 3 个拟合峰分别对应不同类型的氧化物。处于 528.3 eV 的峰位归属于晶格氧 (O^{2-}); 而吸附氧相关的峰出现在 529.8 eV 和 531.5 eV 处, 代表吸附氧离子 (O_2^{2-}) 和羟基及碳酸盐基团 ($\text{OH}/\text{CO}_3^{2-}$)。值得注意的是, 还原后样品中与氧空位相关的峰相

对百分比达到了 46.9%, 显著高于 CGN 样品所测得的 37.3%。这一结果表明, R-CGN 样品含有更高比例的与氧空位相关的表面吸附氧物质。这种增强的氧物质含量为 CO_2 提供了更多的反应位点, 有利于 CO_2 的吸附, 为样品的催化活性提供了潜在的机制支持。这种增加的表面吸附氧含量为 CO_2 提供更多的反应位点, 促进其吸附过程, 在 CO_2 还原反应中具有更高的催化效能。

此外, 研究对 CGN 和 R-CGN 材料进行了 Raman 光谱和 EPR 测试。由图 13a 可见, 材料在约 460 cm^{-1} 处表现出高强度的谱带, 这一谱带归因于金属氧化物中具有萤石结构的 F_{2g} 振动模式^[22]。在还原过程中, 部分 Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} , 同时伴随着氧空位的形成, 导致局部晶格结构发生畸变。研究表明, 适量的氧空位能够增强 F_{2g} 模式的强度, 因为氧空位的存在改变了局部电子密度的分布, 进而影响了 Ce—O 键的力常数, 使得该振动模式的 Raman 散射强度变得更为明显。此外, Ce^{4+} 具有较

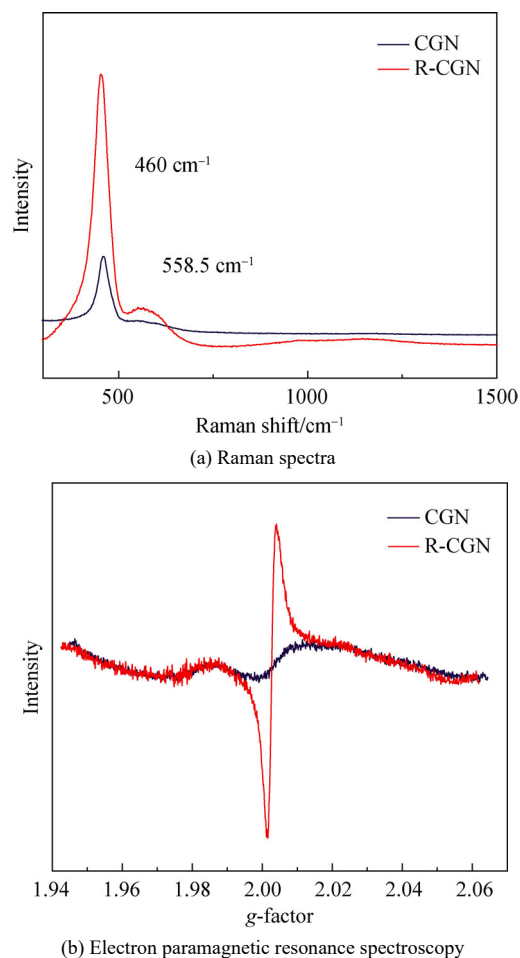


图 13 CGN 与 R-CGN 的拉曼谱和电子顺磁共振谱
Fig. 13 Raman spectra and electron paramagnetic resonance spectroscopy of CGN and R-CGN

强的极化效应, 能够进一步引起局部电子云的变化, 导致 F_{2g} 模式的 Raman 散射强度增强。还原后, 晶格中的 Ni 以较低价态(如 Ni^{2+})存在, 并协同促进氧空位的稳定, 进一步增强了 F_{2g} 模式的 Raman 信号。在约 558 cm^{-1} 处, 观察到一个较弱的谱带, 这一谱带与氧空位的存在密切相关。经过还原处理的 R-CGN 在该处显示出更强的 Raman 信号, 表明氧空位的含量显著增加。该现象与 XPS 数据相吻合, 进一步证明了 R-CGN 在还原后氧空位的显著增加。

如图 13b 所示, R-CGN 样品在 $g \approx 2.0$ 处的信号强度较强, 表明材料中存在大量未配对电子, 这些未配对电子通常与氧空位的存在密切相关。该结果进一步证明, 在还原过程中, 氧空位的含量得到显著增加。EPR 信号的增强与 Raman 光谱中的 F_{2g} 模式增强现象相一致, 表明氧空位的增加对材料的电子结构产生了重要影响。

结合 Raman 光谱和 EPR 分析的结果, 可以确认氧空位含量的增加是导致材料性能显著增强的关键因素。氧空位的存在不仅能够改变局部电子密度分布, 影响 Ce—O 键的力常数, 还能够促进 Ce^{3+} 的形成, 进一步提高材料的催化活性。R-CGN 析出的 Ni 颗粒增加了活性位点、 CO_2 吸附能力的增强和氧空位的增加, 均有助于提升电池电解 CO_2 的性能。

3 结论

1) 通过向功能层加入造孔剂调整燃料极的微观结构优化, 解决了电池传质极化问题, 并且发现加入 4% 淀粉的电池表现出了最佳的电解性能, 电池在 1.6 V 的电解电压下, 电解电流密度可达 $0.64\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比未加造孔剂的电池时 $0.27\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电解电流密度提升 137%。

2) 采用了浸渍法在燃料极上构筑了活性位点, 选择了 CGN 材料来改性活性位点。通过 XRD、TEM 和 SEM 等表征技术, 验证了 CGN 材料合成以及成功浸渍到燃料极功能层中, 并且该材料在层中均匀分布。浸渍后单电池的电解电流密度约为 $1.05\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电流密度是未浸渍的 1.64 倍。这表明燃料极浸渍 CGN 后, 电池的电解 CO_2 的能力得到了较大的提升。在电池 $0.4\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度进行了 100 h 稳定性测试后, 性能无明显衰减。

3) 结合 TEM、 CO_2 -TPD、EPR 及高分辨 XPS 表征等分析, 判断电催化活性提高的主要原因为: R-CGN 中原位析出 Ni 纳米颗粒增加了活性位点; 材料的氧空位浓度提升; CO_2 吸附能力的增强。

然而, 为了进一步提升固体氧化物电池的应用价值, 仍有多值得深入研究的方向。在未来研究中, 可从共流延工艺优化和浸渍改性优化 2 个方面进一步提升电池的性能。

参考文献:

- [1] HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. Science, 2020, 370(6513): eaba6118.
- [2] BAUSÁ N, ESCOLÁSTICO S, SERRA J M. Direct CO_2 conversion to syngas in a $BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ -based proton-conducting electrolysis cell[J]. J CO_2 Util, 2019, 34: 231–238.
- [3] YUE X, IRVINE J T S. Modification of LSCM–GDC cathodes to enhance performance for high temperature CO_2 electrolysis using solid oxide electrolysis cells (SOECs)[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(15): 7081–7090.
- [4] STOOT S C, O'BRIEN J, HARTVIGSEN J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34(9): 4208–4215.
- [5] JHONG H, MA S C, KENIS P J. Electrochemical conversion of CO_2 to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities[J]. Curr Opin Chem Eng, 2013, 2(2): 191–199.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] ZHENG Y, CHEN Z W, ZHANG J J. Solid oxide electrolysis of H_2O and CO_2 to produce hydrogen and low-carbon fuels[J]. Electrochem Energy Rev, 2021, 4(3): 508–517.
- [9] FU Q X, MABILAT C, ZAHID M, et al. Syngas production via high-temperature steam/ CO_2 co-electrolysis: An economic assessment[J]. Energy Environ Sci, 2010, 3(10): 1382–1397.
- [10] GRAVES C, EBBESEN S D, MOGENSEN M. Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in solid oxide cells: Performance and durability[J]. Solid State Ion, 2011, 192(1): 398–403.
- [11] FREY C E, FANG Q P, SEBOLD D, et al. A detailed post mortem analysis of solid oxide electrolyzer cells after long-term stack operation[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(5): F357–F364.
- [12] O'BRIEN J E, MCKELLAR M G, STOOT S C M, et al. Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis[J]. Int J Hydrog Energy, 2009, 34(9): 4216–4226.
- [13] PEREIRA-HERNÁNDEZ X I, DELARIVA A, MURAVEV V, et al. Tuning Pt– CeO_2 interactions by high-temperature vapor-phase synthesis for improved reducibility of lattice oxygen[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1358.
- [14] CAO L N, LIU W, LUO Q Q, et al. Atomically dispersed iron hydroxide anchored on Pt for preferential oxidation of CO in H_2 [J]. Nature, 2019, 565(7741): 631–635.
- [15] YANG H B, HUNG S F, LIU S, et al. Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO_2 reduction[J]. Nat Energy, 2018, 3(2): 140–147.
- [16] FU Q, SALTSBURG H, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift

- catalysts[J]. *Science*, 2003, 301(5635): 935–938.
- [17] JIAO X C, CHEN Z W, LI X D, et al. Defect-mediated electron–hole separation in one-unit-cell ZnIn_2S_4 layers for boosted solar-driven CO_2 reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(22): 7586–7594.
- [18] CHEN Z, LI Q C, XIANG H M, et al. Hierarchical porous NiFe-P@NC as an efficient electrocatalyst for alkaline hydrogen production and seawater electrolysis at high current density[J]. *Inorg Chem Front*, 2023, 10(5): 1493–1500.
- [19] ZHAO C X, LIU J N, LI B Q, et al. Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc–air batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(36): 2003619.
- [20] JONES J, XIONG H F, DELARIVA A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts *via* atom trapping[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 150–154.
- [21] CHEN Y, CHOI Y, YOO S, et al. A highly efficient multi-phase catalyst dramatically enhances the rate of oxygen reduction[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 938–949.
- [22] MCBRIDE J R, HASS K C, POINDEXTER B D, et al. Raman and X-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where $\text{RE}=\text{La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb}$ [J]. *J Appl Phys*, 1994, 76(4): 2435–2441.

Mass Transfer and Activation Dual Modification Strategy for Fuel Electrode Interfaces in Solid Oxide Electrolysis Cells

XIANG Yongkang¹, DING Zhenfa¹, ZHANG Xiaoxin¹, ZHANG Wanxin¹, SUN Yifei^{1,2}

(1. College of Energy Xiamen University, Xiamen 363102, Fujian, China; 2. Fujian Provincial Energy Materials Science and Technology Innovation Laboratory (IKKEM), Xiamen 361005, Fujian, China)

Extended Abstract

Introduction Solid oxide electrolysis cells (SOECs) are promising devices that use high-temperature electrolysis to convert H_2O and CO_2 into valuable fuels like H_2 and CO . Compared with conventional electrolysis, SOECs operate at elevated temperatures, which improves efficiency *via* utilizing industrial waste heat and renewable energy sources. However, CO_2 electrolysis faces challenges due to the chemical stability of CO_2 , requiring a high energy input to break its bonds. NiO -YSZ based fuel electrode-supported SOECs are widely used due to their good electrochemical performance and mechanical strength at a high temperature. Nonetheless, some issues such as reduced electrode conductivity, chemical stability, and interface reaction activity during long-term operation hinder their performance and lifespan. It is thus important for the enhancement of gas transport and catalytic activity to optimize the microstructure and composition of the fuel electrode.

Methods In this work, a dual modification strategy for microstructure optimization and impregnation modification was proposed to improve SOEC fuel electrode performance for CO_2 electrolysis. The electrode microstructure was optimized *via* introducing starch as a pore former during slurry preparation to adjust the porosity and improve gas diffusion. Half-cells consisting of NiO -YSZ support, NiO -YSZ functional layer, and YSZ electrolyte were fabricated by tape casting and sintered at 1350 °C. In addition, $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.15}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_2$ (CGN) was synthesized by a sol-gel method and impregnated into the porous fuel electrode. After impregnation, samples were reduced in hydrogen to produce Ni nanoparticles dispersed on the Ce-based matrix. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), while the oxygen vacancies and active sites were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR), and carbon dioxide temperature programmed desorption (CO_2 -TPD). The electrochemical performance was evaluated by impedance spectroscopy and current-voltage measurements.

Results and Discussion The introduction of starch effectively increases the electrode porosity, thus reducing mass transfer polarization resistance and enhancing gas transport. The results of electrochemical tests demonstrate that the optimized electrode has a current density of $0.64 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 750 °C and 1.6 V under CO_2 electrolysis atmosphere. The impregnation of CGN precursor leads to the uniform dispersion of Ni nanoparticles and increases oxygen vacancy concentration. These modifications significantly improves catalytic activity toward CO_2 reduction, and the electrolysis current density is increased by 58% and 64% at 1.1 V and 1.6 V, respectively. The impedance data indicate a marked decrease in polarization resistance. The long-term stability tests over 100 hours show a stable electrochemical performance, indicating that the combined structural and compositional modifications effectively enhance electrode durability and activity.

Conclusions The dual modification approach integrating microstructural optimization and CGN impregnation significantly enhanced SOEC fuel electrode performance in CO_2 electrolysis. Increased porosity improved gas transport, while Ni catalyst modification boosted catalytic activity and oxygen ion transport. This strategy could provide a practical and cost-effective method to improve SOEC durability and efficiency without using expensive noble metals. The findings could offer a valuable guidance for the development of next-generation high-performance SOEC systems for carbon-neutral energy applications.

Keywords solid oxide electrolysis cell; carbon dioxide electrolysis; microstructure optimization; fuel electrode modification