



移动扫码阅读

何德波,倪九派,倪呈圣. Ni、Ir、Cu 浸渍对固体氧化物电解池阴极电催化还原 CO_2 性能的影响研究[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6):26-33.

HE Debo, NI Jiupai, NI Chengsheng. Effect of Ni, Ir and Cu impregnation on the performance of cathode electrocatalytic reduction CO_2 in solid oxide electrolysis cell[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6):26-33.

Ni、Ir、Cu 浸渍对固体氧化物电解池阴极电催化还原 CO_2 性能的影响研究

何德波,倪九派,倪呈圣*

(西南大学 资源环境学院,重庆 400715)

摘要:为增加碳的回收利用并减少碳排放,采用浸渍法将质量百分比为 1% 的 Ni、Ir 和 Cu 浸渍到固体氧化物电解池 $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Fe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_3$ (LSFM) 的阴极表面,分析浸渍物对母体钙钛矿电催化还原 CO_2 性能的影响。结果表明:与 LSFM 阴极相比,含 1% Ir 的 LSFM (LSFM/Ir) 阴极可将电流密度提高 25%,其极化电阻 R_p 仅为 LSFM 的 27%;含 1% Ni 的 LSFM (LSFM/Ni) 阴极表面形成的 Ni-Fe 纳米颗粒合金可显著提高阴极的抗积碳能力。

关键词: CO_2 还原;固体氧化物电解池;浸渍;电化学

中图分类号:X511

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2021)06-0026-08

Effect of Ni, Ir and Cu impregnation on the performance of cathode electrocatalytic reduction CO_2 in solid oxide electrolysis cell

HE Debo, NI Jiupai, NI Chengsheng*

(College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: In order to increase carbon recycling and reduce carbon emission, Ni, Ir and Cu with a mass percentage of 1% were impregnated on the cathode surface of solid oxide electrolysis cell named $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Fe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_3$ (LSFM) by the impregnation method. The effect of impregnation on the electrocatalytic reduction of CO_2 by parent perovskite was analyzed. The results indicate that compared with the LSFM cathode, the current density of the LSFM cathode with 1% of Ir (LSFM/Ir) is increased by 25% and its polarization resistance R_p is only 27% of that of the LSFM. The Ni-Fe nanoparticle alloy formed on the surface of the LSFM cathode with 1% of Ni (LSFM/Ni) can significantly improve the anti carbon deposition ability of the cathode.

Key Words: CO_2 reduction; SOEC; Impregnation; Electrochemistry

0 引言

化石燃料燃烧排放的 CO_2 会导致温室效应、全球变暖、冰川融化等环境问题^[2]。为防止环境污染加剧,必须降低化石燃料的使用量,减少 CO_2 排放^[3]。中国承诺 2030 年前达到碳排放峰值^[4],

增加碳氧化物回收利用以减少碳排放。固体氧化物电解池(SOEC)技术能通过电催化还原的方式将 CO_2 转化为 CO 再利用,具有高转化效率、高能量密度和无污染等优点,因而备受关注^[5]。

SOEC 通过电催化还原方式将 CO_2 转化成 CO 能源物质,故阴极应具备良好的催化性能、结构和化学稳定性、防 CO 中毒和抗积碳等性能^[6]。传

收稿日期:2021-03-25;责任编辑:蒋雯婷

基金项目:国家自然科学基金资助项目“ FeNbO_4 基 n 型半导体氧化物材料作为对称 SOFC 电极的掺杂与性能研究”(51702264)

第一作者简介:何德波(1994-),男,重庆永川人,硕士,主要研究方向为固体氧化物电解池电解 CO_2 研究。E-mail:865595083@qq.com

通讯作者简介:倪呈圣(1985-),男,湖北汉川人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事清洁能源转化器件的电能和化学能、光能和化学能转化的示范和机理研究。E-mail:nichengsheng@swu.edu.cn

统 Ni 基电极虽然具有优异的催化活性,但在电解条件下不稳定以及容易产生碳沉积^[7]。与传统 Ni 基电极相比,钙钛矿阴极具有抗积碳能力和离子导电性等方面的优势^[8]。研究发现,ABO₃型钙钛矿内部的 B 位掺杂高价阳离子(Cu²⁺、Mo⁶⁺、Ni³⁺)和浸渍法添加阳离子到钙钛矿阴极表面等方法能极大地提高结构稳定性和催化活性^[9]。

本研究采用浸渍法制备含有质量百分比为 1% 的 Ni (LSFM/Ni)、质量百分比为 1% 的 Ir (LSFM/Ir) 和质量百分比为 1% 的 Cu (LSFM/Cu) 三种阴极,直接电催化还原 CO₂,探究不同纳米催化剂浸渍对 LSGM 阴极电催化还原 CO₂性能的影响。由于浸渍的 Ni 与 LSGM 钙钛矿原为析出的 Fe 形成 Ni-Fe 合金颗粒具有优异的催化活性、对 CO₂极强的吸附解离能力和抗积碳能力,LSFM/Ni 阴极对 CO₂电解表现出优异的电催化性能。

1 实验材料和方法

1.1 样品与电池制备

高温固相法合成 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) 电解质:按照化学计量比称量 La₂O₃ (99.9%, Macklin)、SrCO₃ (99.5%, Aladdin)、Ga₂O₃ (99.9%, Macklin) 和 MgO (99.9%, Macklin),充分研磨并压制成片后,在 1 480 °C 条件焙烧 5 小时形成致密的电解质片。阴极 LSGM 采用高温固相法合成:La₂O₃ (99.9%, Macklin)、SrCO₃ (99.5%, Aladdin)、Fe₂O₃ (99.9%, Macklin) 和 MoO₃ (99.9%, Macklin) 按照化学计量比称量,充分研磨后,先在 600 °C 条件下焙烧 5 小时,再在 1 200 °C 条件下焙烧 5 小时后制成阴极前驱体。阳极 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ (LSC) 采用柠檬酸-硝酸盐自蔓延燃烧法制备,按照化学计量比称量 La (NO₃)₃ · 9H₂O (Macklin, 99%)、SrCO₃ (Aladdin, 99.5%) 和 Co (NO₃)₂ · 6H₂O (Macklin, 99%),并配成水溶液,加热待水分蒸发后自燃形成前驱体。

LSGM 电解质片厚度打磨至 370 μm,将阳极 LSC 与赋形剂 (95wt% 松油醇, 5wt% 乙基纤维素) 按照 1 : 1 质量比混合形成浆体后涂抹到电解质一面,在 1 100 °C 焙烧 2 小时;再将 LSGM 与赋形剂按照 1 : 1 质量比混合形成浆体电解质另一面,在 950 °C 焙烧 2 小时制成 LSGM/LSGM/LSC 单电池。通过浸渍法制备 LSGM/Ni、LSFM/Ir 和 LSGM/Cu/LSGM/LSC 单电池。将 0.029 mol/mL 的 C₁₄H₂₇Ir₃O₂₀、NiC₄H₆O₄ · 4H₂O、Cu (NO₃)₂ ·

4H₂O 前驱体溶液浸渍到电极表面,待水分蒸发完全后在 500 °C 下焙烧 2 小时,重复浸渍-焙烧过程 3 次制成单电池。

1.2 测试方法

样品的相结构采用 X 射线衍射相分析仪 (X-Ray diffraction, XRD, PANalytical Empyrean, λ = 1.540 6 Å, Cu K_α) 表征,角度 (2θ) 范围为 10°到 80°。程序升温还原 (Temperature Programmed Reduction, TPR) 使用 VDSorb-91i 型化学吸附仪表征,通入 5% H₂后,以 10 °C/min 的升温速率从 25 °C 加热到 800 °C,并记录温度和消耗 H₂的关系。室温条件下,使用 Zeiss Sigma 300 (Germany) 进行观察样品形貌。在 800 °C 条件下,阴极室通入 20 mL/min 的 CO₂ 原料气,用电化学工作站 (Zennium Pro, Germany) 进行电化学性能测试,包括:0~1.8 V 范围内测试 I-V 曲线,测试速度为 50 mV/s; -1.2、-1.4、-1.6、-1.8 V 条件下进行电化学阻抗谱 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS) 测试,测试频率为 1 MHz ~ 24 mHz; -1.4 V 条件下进行长期稳定性测试。LSFM/Ir/LSGM/LSC 分别在 -1.2 V 和 -1.4 V 条件下进行长期稳定性测试。

2 结果与分析

2.1 电极表征

为了分析电催化还原条件下电极的变化,将 LSGM/Ni、LSFM/Ir 和 LSGM/Cu 阴极在 Ar-5% (5% H₂) 和 800 °C 条件下还原处理 5 小时,XRD 和 TPR 结果详见图 1。

在图 1(a) 中,可以观察到 LSGM 在空气中烧结后形成 SrMoO₄相、(La, Sr) (Fe, Mo)₂O₄ (R-P 相) 以及 Fe 氧化物,但在 5% H₂ 条件下还原处理后消失,并在 44.9° 出现 Fe⁰ 的衍射峰。LSFM/Cu、LSFM/Ni 和 LSGM/Ir 在氧化条件下均出现比 LSGM 更加明显的 SrMoO₄、R-P 和 FeO_x,在 5% H₂ 条件还原处理后,SrMoO₄、FeO_x 消失,R-P 相的衍射峰无明显变化,Fe⁰ 的衍射峰更加明显。氧化条件下,LSFM/Cu 阴极在 35.8° 处发现 CuO 的衍射峰,5% H₂ 还原后,在 43.4° 处发现 Cu 的衍射峰;氧化条件下,LSFM/Ir 阴极在 28° 和 34.8° 处出现 IrO₂ 的衍射峰 (PDF#43-1019),5% H₂ 还原处理后,在 40.7° 和 47.3° 出现单质 Ir 的衍射峰 (PDF#06-0598);氧化条件下,LSFM/Ni 阴极未发现明显的 NiO_x 存在,5% H₂/Ar 还原处理后在 44.7° 处发现 Ni-Fe 合金

的衍射峰^[10],与 LSMF 中的 Fe^0 (44.9°) 相比具有更

低的角度,与 SUN 等人研究结果一致^[11]。

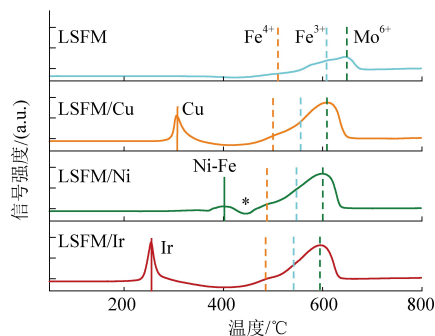
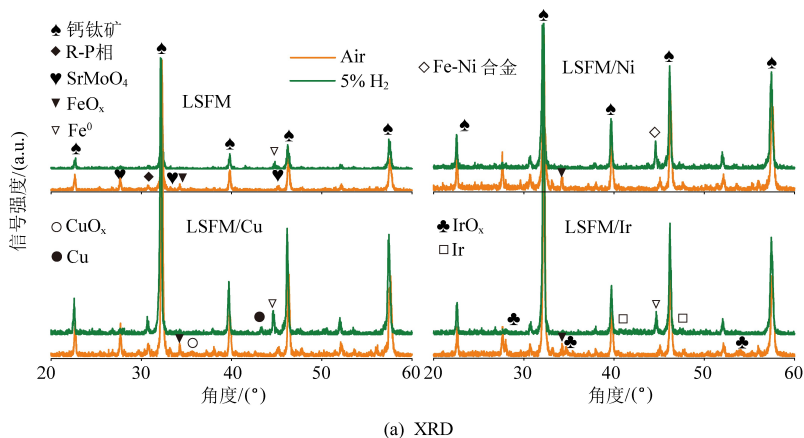


图 1 阴极表征

Fig.1 Characterization of cathodes

图 1(b) 所示,LSMF/Cu、LSMF/Ni 和 LSMF/Ir 和 LSMF 阴极的 TPR(5% H_2) 中,LSMF 在 513°C 出现的还原峰归因于 Fe^{4+} 还原为 Fe^{3+} , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在 606°C 的还原峰可能与钙钛矿中 Mo^{6+} 在 646°C 的还原峰合并^[12]。LSMF/Cu、LSMF/Ni 和 LSMF/Ir 还原峰的温度区间与 LSMF 相比更低,峰面积也有大幅增加。在 LSMF/Cu 和 LSMF/Ir 中, Cu^{2+} 和 Ir^{4+} 的还原峰温度分别在 305°C 和 254°C , Ir 更大的还原峰面积说明 Ir 比 Cu 具有更高的催化活性,更能促进氧空位的形成。研究发现在 Ni 掺杂 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-8}$ 的 TPR 中 Ni^{2+} 在 320°C 被还原^[13],由于合金之间存在相互作用, Ni-Fe 合金还原温度应介于单质 Ni 和 Fe 的还原温度之间^[14],故 LSMF/Ni 中在 408°C 出现还原峰与 Fe-Ni 合金形成有关^[15]。此外,在 446°C 负峰(图中“*”)的出现可能与金属浸渍阴极过程中形成的吸附 H_2O 有关系^[16]。

2.2 电极 CO_2 电解测试

在 800°C 和纯 CO_2 条件下,测试 LSMF/Cu、LSMF/Ni 和 LSMF/Ir 和 LSMF 阴极的电化学性能。如图 2(a) 所示,当电压为 -1.8 V 时,LSMF 的电流密度为 $-2.2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, LSMF/Ir 和 LSMF/Ni 阴极的电流密度比 LSMF 阴极的电流密度更大,分别达到 $-2.74\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $-2.5\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,而 LSMF/Cu 阴极的电流密度仅有 $-2.07\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,这可能与 Cu 较差的吸附解离能力,影响 CO_2 的进一步吸附解离有关^[17]。在图 2(a) 所示的 $0\sim-1.06\text{ V}$ 内(黑色虚线范围),电流随电压变化缓慢,电池体系处于泵氧阶段, O^{2-} 从阴极向阳极转移,此时也存在阴极的还原活化和阳极的氧化^[18]。图中

显示四个电池的初始电解电压有明显的差异,依次排序为 LSMF/Ir>LSMF/Ni>LSMF>LSMF/Cu,红色横线表示 LSMF/Ir 的初始电解电压(-1.06 V),橘黄色横线表示 LSMF/Cu 的初始电解电压(-1.2 V),当外加电压大于初始电解电压后,电流与电压呈线性关系。

EIS 测试在分析电解过程中电极对 CO_2 的吸附、解离等电化学行为方面具有重要意义^[19]。在电压分别为 -1.2 、 -1.4 、 -1.6 、 -1.8 V 的条件下测试 LSMF/Cu、LSMF/Ni 和 LSMF/Ir 和 LSMF 阴极电解 CO_2 过程中的 EIS 曲线,如图 2(b) 所示: LSMF/Ir 极化电阻仅为 $0.06\text{ W}\cdot\text{cm}^2$;其次是 LSMF/Ni 电极,最大的是 LSMF/Cu 电极。

根据图 3 的等效电路图对 EIS 进行拟合得到图 4,结果显示四个电池的欧姆电阻(R_s)基本保持在 $0.25\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,极化电阻 R_p 随电压的升高而减小。当电压分别为 -1.8 、 -1.6 、 -1.4 V 时,LSMF 阴极的 R_p 分别为 0.23 、 0.38 、 $0.64\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$; LSMF/Ir 阴极在测试电压下的 R_p 最小(-1.8 、 -1.6 、 -1.4 、 -1.2 V 分别为 0.06 、 0.17 、 0.27 、 $0.48\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$),在 -1.8 V 时 R_p 仅为 LSMF 阴极的 27.8% ; LSMF/Ni 阴极的 R_p 在 -1.8 、 -1.6 、 -1.4 V 分别为 0.16 、 0.19 、 $0.36\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,在 -1.4 V 时 R_p 仅为 LSMF 阴极的 56% ;当电压分别为 -1.8 、 -1.6 、 -1.4 V 时,LSMF/Cu 阴极的 R_p 分别为 0.35 、 0.39 、 $1.97\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,与 LSMF 阴极相比有明显的增加。在 EIS 中,极化电阻 R_p 主要来源于高频段 R_1 的离子传输过程^[20]、中频段 R_2 的氧气逸出过程^[18] 和低频段 R_3 的反应气吸附、活化和离解过程与生成气的扩散过程^[21],电极催化活性的高低直接体现

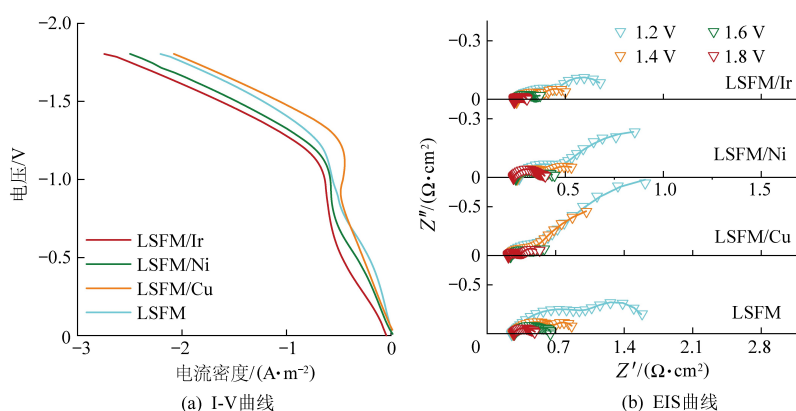


图2 电池电化学表征

Fig.2 Electrochemical characterization of cells

在极化电阻的数值上。在 LSFM/Cu 阴极中,每个电压下都存在低频阻抗弧的特征频率(0.1 Hz),特别是在-1.4 V 时存在低频阻抗弧的特征频率(0.036 Hz),该结果说明 Cu 纳米催化剂对 CO_2 的吸附和解离能力较差^[17]。在-1.8 V 和-1.6 V 条件下,LSFM/Ir、LSFM/Ni 阴极没有出现低频阻抗弧的特征频率,该结果表明 LSFM 阴极表面的 Ir 和 Ni-Fe 合金与 Cu 相比,能极大地提高母体钙钛

矿的催化活性,加速阴极对 CO_2 的吸附、解析和电荷转移过程。

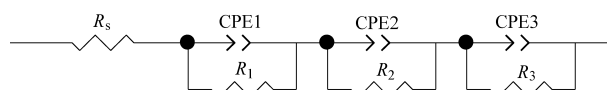


图3 EIS 拟合等效电路图

Fig.3 Graphical representation of the model circuit for the fitting of EIS

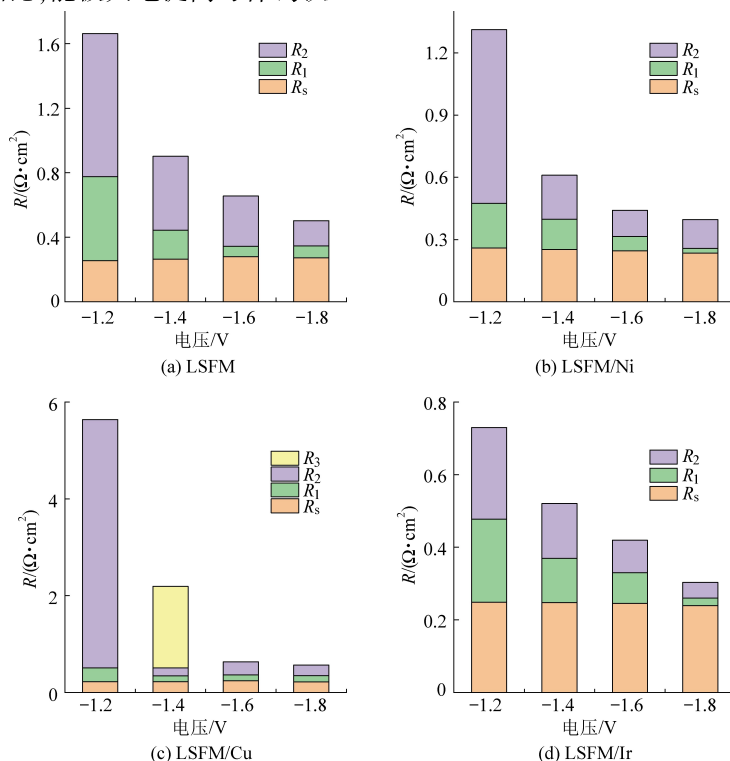


图4 电池的阻抗谱拟合数据图

Fig.4 Fitting-impedance data graph of EIS of cells

在-1.4 V 和 800 °C 条件下,分别向 LSFM/Ir、LSFM/Ni、LSFM/Cu 和 LSFM 阴极室中通入 CO_2 (20 mL/min) 进行稳定性测试。图 5 中五个电池的电流密度在测试的最初几小时衰减较快,在电

解初始阶段,电流经过阴极使表面氧化物和原料气吸附解离发生变化,形成活化极化^[22]。LSFM/Ir 阴极在稳定性测试 40 小时后,阴极表面出现的碳沉积导致电流密度出现大幅度波动。在 120 小

时的稳定测试后,LSFM/Ni 阴极的电流密度仅衰减 0.31 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($-1.18 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 减少到 $-0.87 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$),保持最高的电流密度 $-0.87 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。LSFM/Cu 阴极在 70 小时稳定性测试后,电流密度减少了 0.39 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,比 LSFM 阴极的电流密度衰

减量 (78 小时稳定性测试后衰减 0.49 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 小。从图 5(b) 中可以观察到,LSFM/Ir 阴极的外加电压由 -1.4 V 增加到 -1.2 V 后,电流密度仅在最初的几小时有明显衰减,运行 150 小时后未有大幅度波动。

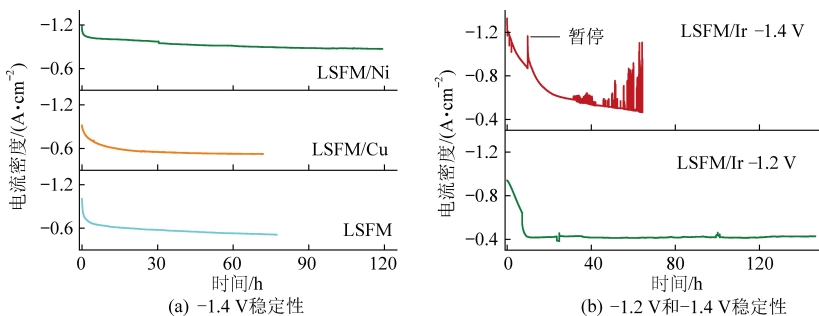


图 5 电池在 -1.4 V 和 -1.2 V 稳定性测试

Fig.5 Durability test of cells at -1.4 V and -1.2 V

图 6(a) 的结果显示 LSFM/Ir 阴极在稳定性测试后电流密度依然保持最大,初始电解电压由 -1.06 V 减小到 -0.6 V ,这可能与 Ir 纳米催化剂极大降低 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 解离能从而降低电解电压有关^[23]。图 6(b) 显示四个电池的欧姆电阻在稳定性测试前后没有明显变化,LSFM/Ni 的极化电阻

R_p 仅增加 0.04 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,LSFM/Ir、LSFM 阴极的极化电阻 R_p 明显增大。LSFM/Cu 阴极的极化电阻 R_p 在稳定性测试后显著变小,出现高频阻抗弧的特征频率 (39.8 Hz),可能因为低电流密度下 Cu 表面电催化还原形成的 CO 减少有利于 CO_2 的进一步接触反应^[24]。

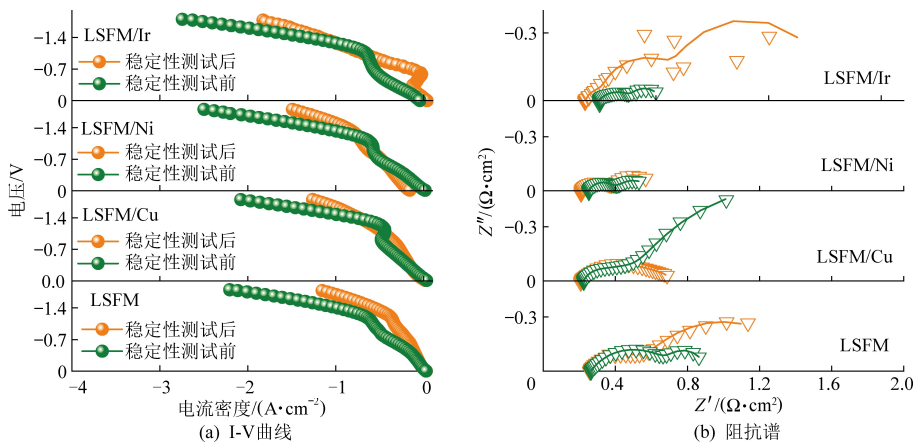


图 6 电池在 -1.4 V 稳定性测试前后电化学对比

Fig.6 Comparison of electrochemical performances of cells after durability test at -1.4 V

2.3 电解后阴极 XRD 分析

电解 CO_2 的过程中,阴极表面存在电流、 CO_2 和 CO 等物质,相比 5% H_2 还原处理条件更为复杂,通过对电解后电极的 XRD 分析,可以尽可能地还原电极表面的物质在电解过程中的变化。图 7 显示 LSFM/Ir、LSFM/Ni、LSFM/Cu 和 LSFM 阴极在电解后依然能保持钙钛矿结构,没有出现明显的 SrCO_3 衍射峰,浸渍 Ir、Ni、Cu 金属的阴极 R-P 相衍射峰强度明显减小。XRD 中的 FeO_x 、 CuO_x 等金属氧化物应该是降温过程电极表面纳米颗粒被氧化形成的。在 LSFM/Ni 阴极的 XRD 中发现

Ni-Fe 合金的衍射峰 (44.3° 和 51.5° 处),这与 LV 等人的研究结果一致^[25]。LSFM/Ir 阴极表面出现更多的 FeO_x ,表明电解过程中阴极表面存在更多析出的 Fe^0 颗粒。

2.4 电解后阴极 SEM 分析

图 8 为四个电池阴极的扫描电镜图,根据图中的微观形貌显示四个电池的阴极与电解质接触良好,未出现明显的分离或破裂。图 8(a) 的 LSFM 中丝状物质可能是保护样品的丝绸。与 LSFM/Cu 阴极相比,(f) 和 (h) 中的 LSFM/Ni 和 LSFM/Ir 阴极表面的纳米颗粒有明显增加。

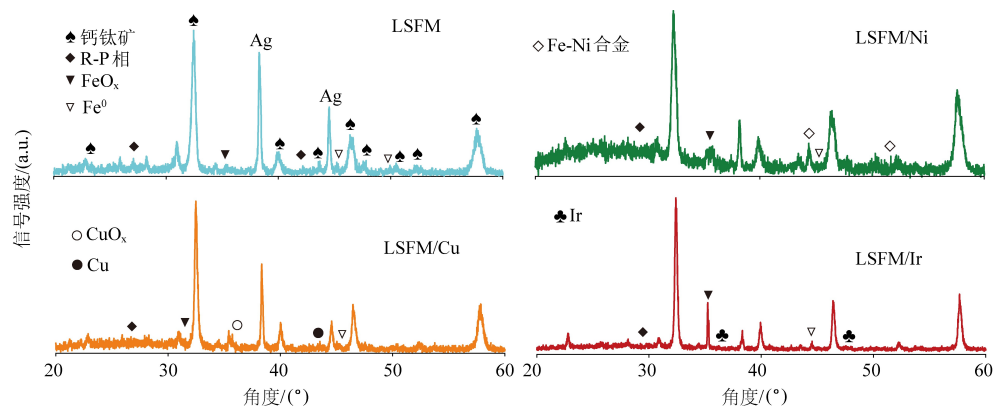


图 7 阴极稳定性测试后 XRD 表征

Fig.7 XRD characterization of cathode after durability test

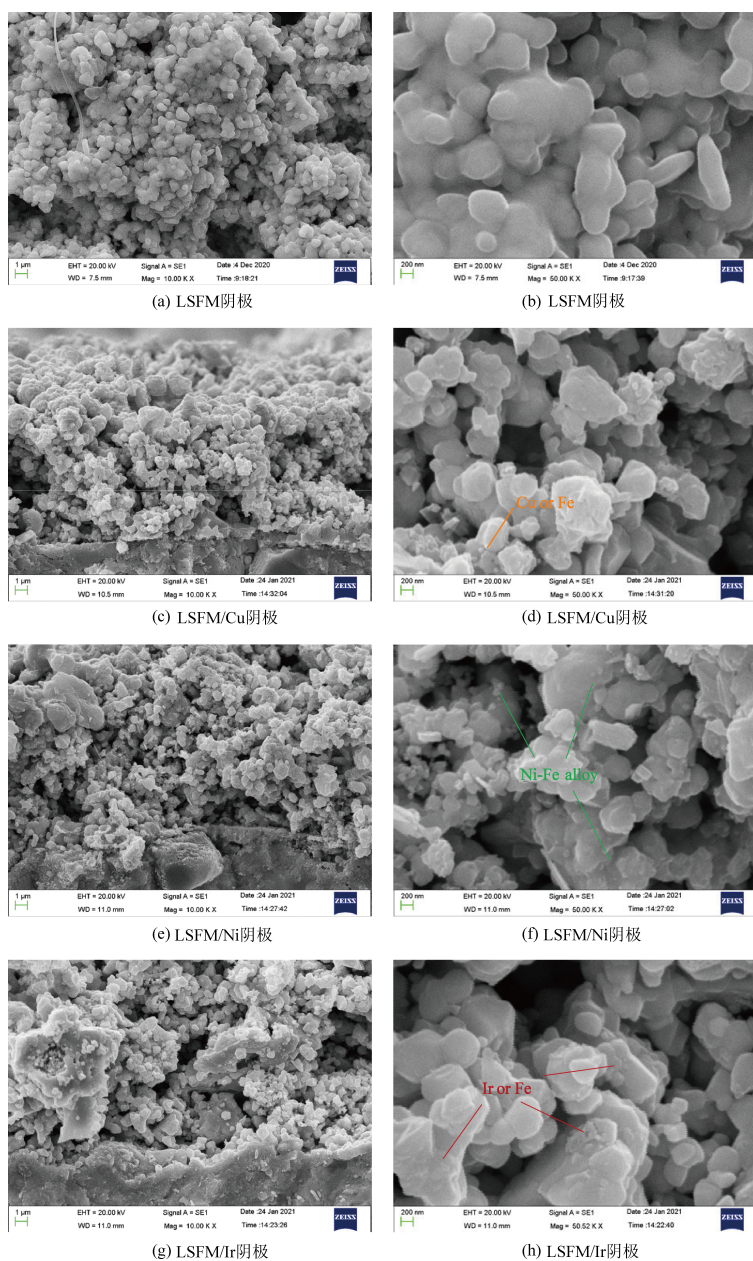


图 8 阴极稳定性测试后电镜扫描图

Fig.8 SEM images of cathodes after durability test

Fe 基钙钛矿电极 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFM)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}(\text{L}_{0.6}\text{S}_{0.4}\text{F})$ 中掺杂 Mo 能避免分解形成 SrFeO_3 、 SrLaFeO_4 、 AO_x 和 ACO_3 ^[26], 电极表面覆盖的碱性金属纳米颗粒能显著提高稳定性和催化活性^[27]。LSFM 在氧化条件下存在 SrMoO_4 , 经过 5% H_2 还原处理后消失, 出现明显的 R-P 相^[28]。电解后阴极的 XRD 结果表明 Ir、Ni、Cu 对 R-P 相的形成有抑制作用。TPR 结果表明 Cu 具有优异的催化活性和制造氧空位的能力, 但由于在 LSFM/Cu 阴极中, Cu 对 CO_2 吸附和解离能力较弱^[29]。此外, Fe^0 的析出减少进一步削弱对 CO_2 吸附和解离能力^[30], 在电解初期出现低频电阻抗的特征频率。但是, LSFM/Cu 阴极性能下降后, Cu 纳米催化剂表面 CO 的减少有利于 CO_2 接触反应, 导致极化电阻明显减小。与 Fe^0 或者 Ni^0 纳米催化剂相比, Ni^{2+} 与 Fe^{3+} 在 LSFM/Ni 阴极表面形成的 Ni-Fe 合金具有更强的抗积碳性、结构稳定性、催化活性和对 CO_2 的吸附和解离能力^[31]。在 LSFM/Ir 阴极中, Ir 具有优异的催化活性和 CO_2 吸附解离能力^[33], 电流密度与 LSFM 阴极相比提高了 25%, 在 -1.8 V 时极化电阻 R_p 也仅为 LSFM 阴极的 27%。在 LSFM/Ir 阴极表面。

3 结 论

通过浸渍法和原位析出制备 Cu、Ir 纳米粒子和 Ni-Fe 合金颗粒表面修饰 LSFM/Ir、LSFM/Ni、LSFM/Cu 阴极, 得出以下结论:

(1) 金属浸渍能提高 LSFM 结构稳定性, 减少钙钛矿分解形成 R-P 相和在 CO_2 气氛中生成 SrCO_3 。

(2) 具有 Ni-Fe 合金的 LSFM/Ni 阴极获得最佳的综合性能: 在 -1.8 V 条件下, 电流密度为 $-2.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化电阻 R_p 为 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 120 小时的稳定性测试仅有 $0.31 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度衰减。

(3) LSFM/Ir 初始性能最佳: 在 -1.8 V 条件下, 电流密度高达 $-2.74 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化电阻 R_p 仅为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 阴极表面迅速形成碳沉积。

(4) LSFM/Cu 阴极中, 由于 Cu 对 CO_2 较弱的吸附解离能力导致性能不佳: 在 -1.8 V 条件下, 电流密度仅为 $-2.03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极化电阻 R_p 为 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

综上, LSFM 通过浸渍 1wt% Ni 可以极大地提高长期稳定性和催化性能, 优化后的 LSFM/Ni 阴极在 SOEC 电催化还原 CO_2 方面具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] XI X A, LIU J W, FAN Y, et al. Reducing $d-p$ band coupling to enhance CO_2 electrocatalytic activity by Mg-doping in $\text{Sr}_2\text{Fe-MoO}_{6-\delta}$ double perovskite for high performance solid oxide electrolysis cells [J]. Nano Energy, 2021, 82: 105707.
- [2] 陈瑜琦, 王静, 蔡玉梅. 发展燃料乙醇和生物柴油的碳排放效应综述 [J]. 可再生能源, 2015, 33 (2): 257-266.
- [3] QI Y, STERN N, HE J K, et al. The policy-driven peak and reduction of China's carbon emissions [J]. Advances in Climate Change Research, 2020, 11 (2): 65-71.
- [4] 胡鞍钢. 中国实现 2030 年前碳达峰目标及主要途径 [J]. 北京工业大学学报 (社会科学版), 2021, 21 (3): 1-15.
- [5] 叶灵婷, 谢奎. 氧离子传导型固体氧化物电解池燃料电池的研究进展 [J]. 电化学, 2020, 26 (2): 98-106.
- [6] 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]. Advanced Materials, 2019, 31 (50): 1902033.
- [7] 李一航, 夏长荣. 固体氧化物电解池直接电解 CO_2 的研究进展 [J]. 电化学, 2020 (2): 7-19.
- [8] ZHOU Y J, ZHOU Z W, SONG Y F, et al. Enhancing CO_2 electrolysis performance with vanadium-doped perovskite cathode in solid oxide electrolysis cell [J]. Nano Energy, 2018, 50: 43-51.
- [9] CHEN L H, XU J, WANG X, et al. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5x}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ cathode with exsolved Fe nanoparticles for enhanced CO_2 electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (21): 11901-11907.
- [10] LAKSHMINARAYANAN N, CHOI H, KUHN J N, et al. Effect of additional B-site transition metal doping on oxygen transport and activation characteristics in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.72}\text{X}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$ (where X = Zn, Ni or Cu) perovskite oxides [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2011, 103 (3-4): 318-325.
- [11] WANG S, DENG S, HAO Z, et al. Ca/Cu co-doped SmFeO_3 as a fuel electrode material for direct electrolysis of CO_2 in SOECs [J]. Fuel Cells, 2020, 20 (6): 682-689.
- [12] 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.
- [13] WANG Y, LIU T, LI M, et al. Exsolved Fe-Ni nanoparticles 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, 4 (37): 14163-14169.
- [14] FIUZA R D, DA SILVA M A, BOAVENTURA J S. Development of Fe-Ni/YSZ-GDC electrocatalysts for application as SOFC anodes: XRD and TPR characterization and evaluation in the ethanol steam reforming reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (20): 11216-11228.
- [15] SUN Y F, LI J H, CUI L, et al. A-site-deficiency facilitated

- in situ growth of bimetallic Ni-Fe nano-alloys: A novel coking-tolerant fuel cell anode catalyst [J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (2): 11173-11181.
- [16] HAYES J R, GROSVENOR A P. An investigation of the Fe and Mo oxidation states in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_6$ ($0.25 \leq x \leq 1.0$) double perovskites by X-ray absorption spectroscopy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 323-331.
- [17] NIU B B, JIN F J, ZHANG L L, et al. Performance of double perovskite symmetrical electrode materials $\text{Sr}_2\text{TiFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$) for solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 217-227.
- [18] CAO Z, WANG Z, LI F, et al. Insight into high electrochemical activity of reduced $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ electrode for high temperature CO₂ electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 332: 135464.
- [19] LV H F, LIN L, ZHANG X M, et al. In situ exsolved FeNi₃ nanoparticles on nickel doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ perovskite for efficient electrochemical CO₂ reduction reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7 (19): 11967-11975.
- [20] ZHOU Y C, WU H, LUO T, et al. A nanostructured architecture for reduced-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5 (11): 1500375.
- [21] DAZA Y A, MAITI D, HARE B J, et al. More Cu, more problems: Decreased CO₂ conversion ability by Cu-doped $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ perovskite oxides [J]. *Surface Science*, 2016, 648: 92-99.
- [22] CHEN S G, XIE K, DONG D H, et al. A composite cathode based on scandium-doped chromate for direct high-temperature steam electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 718-729.
- [23] HU J M, ZHANG J Q, CAO C N. Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA (R) type electrodes: Kinetics analysis of tafel lines and EIS [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29 (8): 791-797.
- [24] WANG S, JIANG H G, GU Y H, et al. Mo-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ as an efficient fuel electrode for direct electrolysis of CO₂ in solid oxide electrolysis cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 1359-1364.
- [25] VIRKAR A V, CHEN J, TANNER C W, et al. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 131 (1-2): 189-198.
- [26] LEE W H, NONG H N, CHOI C H, et al. Carbon-supported IrCoO_x nanoparticles as an efficient and stable OER electrocatalyst for practicable CO₂ electrolysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 269: 118820.
- [27] BLIGAARD T, NORSKOV J K, DAHL S, et al. The Bronsted-evans-polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224 (1): 206-217.
- [28] RODRIGUEZ J A, EVANS J, FERIA L, et al. CO₂ hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol, and methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 162-169.
- [29] LV X Q, CHEN H L, ZHOU W, et al. Direct-methane solid oxide fuel cells with an in situ formed Ni-Fe alloy composite catalyst layer over Ni-YSZ anodes [J]. *Renewable Energy*, 2020, 150: 334-341.
- [30] LU C L, NIU B B, YU S L, et al. Efficient and stable symmetrical electrode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 323: 134857.
- [31] VISVANICKUL R, PUENGJINDA P, JIWANURUK T, et al. Fabrication using sequence wet-chemical coating and electrochemical performance of Ni-Fe-foam-supported solid oxide electrolysis cell for hydrogen production from steam [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46 (7): 4903-4916.
- [32] LIU S, LIU Q, LUO J L. Highly stable and efficient catalyst with in situ exsolved Fe-Ni alloy nanospheres socketed on an oxygen deficient perovskite for direct CO₂ electrolysis [J]. *Acs Catalysis*, 2016, 6 (9): 6219-6228.
- [33] PEREZ-VIRAMONTES N J, COLLINS-MARTINEZ V H, ESCALANTE-GARCIA I L, et al. Ir-Sn-Sb-O electrocatalyst for oxygen evolution reaction: Physicochemical characterization and performance in water electrolysis single cell with solid polymer electrolyte [J]. *Catalysts*, 2020, 10 (5): 524.
- [34] AN S, LU C, WORRELL W L, et al. Characterization of Cu-CeO₂ direct hydrocarbon anodes in a solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175 (1-4): 135-138.
- [35] DU Z H, ZHAO H L, YI S, et al. High-performance anode material $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_{6-\delta}$ with in situ exsolved nanoparticle catalyst [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (9): 8660-8669.
- [36] LI J C, YU Y, YIN Y M, et al. A novel high performance composite anode with in situ growth of Fe-Ni alloy nanoparticles for intermediate solid oxide fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235: 317-322.