

文章编号:1673-9981(2021)02-0111-07

原位构建 NiFe 合金纳米颗粒均匀 包覆 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ 阴极材料 用于固体氧化物电解池直接电解 CO_2 *

谭婷¹, 杨洪宇¹, 覃铭霞¹, 王子鸣¹, 宋琛², 刘太楷², 刘敏², 杨成浩¹

1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 广东省科学院新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650

摘要: 通过固体氧化物电解池(SOEC)将 CO_2 转化为有价值的化学物质, 引起了人们的特别关注. 但是, 开发对 CO_2 的具有高化学吸附性和催化活性的阴极材料仍然是一大挑战. 通过原位析出法构建的 NiFe 纳米颗粒修饰的 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ (PSNF-NFA) 固体氧化物电解池(SOEC)阴极材料用于直接 CO_2 电解. XRD 和 SEM 分析证明, 该 NiFe 合金析出时会导致基体发生相变, 而且析出的纳米颗粒尺寸小且分布均匀. 纳米颗粒和钙钛矿氧化物基体的界面具有丰富的氧空位, 增强了 CO_2 的化学吸附和解离, 显著提高了 CO_2 电解性能. 该新型的复合阴极在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度和 1.6 V 的电压下, 显示出高达 2.5 A/cm^2 的电流密度. 此外, 该 PSNF-NFA 阴极对直接 CO_2 电解也显示出良好的稳定性和抗积碳性.

关键词: CO_2 电解; 原位析出; 固体氧化物电解池; 阴极

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

引文格式: 谭婷, 杨洪宇, 覃铭霞等. 原位构建 NiFe 合金纳米颗粒均匀包覆 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ 阴极材料用于固体氧化物电解池直接电解 CO_2 [J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2): 111-117.

TAN Ting, YANG Hongyu, QIN Mingxia, et al. In situ fabrication NiFe alloy nanoparticles modified $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ cathode material for direct CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cell [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(2): 111-117.

由于过度消耗化石燃料而产生的大量温室气体对我们的生态系统产生了严重的破坏, 有效减少 CO_2 排放或将 CO_2 转化为可用化学物质已成为研究人员的当务之急^[1]. 利用可再生能源, 在固态氧化物电解池(SOEC)中将 CO_2 转化为 CO 是一种有效降低 CO_2 排放的方法, 其具有过电位低、电流密度大, 以及法拉第效率高的优点. 在 CO_2 电解反应中,

阴极发生的 CO_2 还原过程是主要的速率限制步骤, 这是由于线性 CO_2 分子的非极性特性导致了它难以被催化剂吸附解离^[2]. 因此, 设计合适的具有催化和吸附活性的阴极材料对 CO_2 电解具有重要意义.

尽管 $\text{Ni-Y}_2\text{O}_3$ 稳定的氧化锆(Ni/YSZ)电极在 SOEC 中具有优异的 CO_2 电解性能, 但由于 Ni 催化 CO 发生歧化反应生成 CO_2 和 C, 所以 Ni/YSZ

收稿日期: 2021-05-21

* 基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1502603); 广东省应用型科技研发专项(2017B090916002).

作者简介: 谭婷, 女, 湖南株洲人, 博士研究生, 研究方向为固体氧化物电池材料与器件开发.

通讯作者: 杨成浩, 男, 河南南阳人, 博士, 研究方向为固体氧化物燃料电池材料与器件开发.

作为阴极会发生严重的碳沉积现象,在电解过程中需要使用保护气体(如 CO 或 H₂)来防止 Ni 在反应过程中被氧化^[3-4]. 钙钛矿氧化物包括单钙钛矿、双钙钛矿和 Ruddlesden-Popper 相层状钙钛矿,已被广泛研究用于在 SOEC 中进行 CO₂ 电解的阴极材料. 钙钛矿氧化物具有高的离子和电子混合导电性、氧化还原稳定性,以及对直接进行 CO₂ 电解的抗积碳性. 但是对于 CO₂ 还原,钙钛矿氧化物的催化活性仍然比 Ni 基材料低. 通过掺杂来调节钙钛矿的电催化性能、氧空位和电导率,以改善电化学性能,是常见的研究方向^[5]. 在钙钛矿晶格中的 A 或 B 位掺杂不同价态的元素可以调节氧空位的浓度,有利于提高 CO₂ 的吸附和增强电子离子电导率^[6]. 例如,将 Ce 掺杂到 La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} (LSCrF) 阳极材料的 A 位置中,以在晶格中引入氧空位^[7]. 据报道^[8],在 La_{0.9}Sr_{0.8}Co_{0.4}Mn_{0.6}O_{4-δ} 中掺杂氟离子,可以提高其在 CO₂ 电解中的耐硫性. Sun 等人^[9]已经证明,在 La_xSr_{1-x}Ti_{3+δ} 的 B 位引入 Cu 和 Mn 可有效地提高催化活性和 CO 的选择性. 研究表明,将 Pr^[6], Co^[10], V^[11] 和 Cl^[12] 掺杂到钙钛矿氧化物中能够进一步优化阴极性能.

钙钛矿相关的氧化物通常以 AO 层作为表面终止层,阻碍了 B 位过渡金属与 CO₂ 分子之间的接触,从而影响了电池性能^[13]. 原位析出方法可以使 B 位过渡金属元素以纳米颗粒的形式暴露在钙钛矿材料表面,有效提高材料催化性能,从而被广泛研究. B 位还原性金属元素(如 Ni, Fe, Ru 和 Co)在还原性气氛中从基体晶格中析出,并作为催化活性纳米颗粒牢固地嵌在基体表面,这些均匀分布的金属纳米颗粒可以提高电导率,表现出出色的催化性^[14-16]. 此外, B 位阳离子的溶出会伴随着大量氧空位的形成,这促进了 CO₂ 分子的吸附并提高了电极的离子电导率,降低了电池电阻,提高了电解性能^[17-18]. NiFe 合金纳米颗粒被证明是 CO₂ 电解的良好催化剂,因为 Ni 倾向于破坏 C—O 键,而 Fe 则抑制了 Ni 颗粒的生长和碳沉积^[19]. 例如, FeNi₃ 纳米颗粒修饰的 SFMC 阴极在 CO₂ 电解中的极化电阻低至 0.20 Ω·cm²,而对于 CO₂ 电解,其极化电阻 R_p 仅是没有 FeNi₃ 合金修饰的 SFMN-GDC 阴极的 68.9%^[20]. 据报道,在 850 °C 下, NiFe 合金纳米颗粒修饰的 La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} 阴极的 R_p 甚至可以低至 0.06 Ω·cm²^[21].

通过固相法制备了 Pr_{0.32}Sr_{0.48}Ni_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (PSNF) 钙钛矿材料,然后在 H₂ 气氛中原位析出 NiFe 合金,同时基体相变为 RP 相层状钙钛矿,从而得到了 NiFe 合金包覆层状钙钛矿的阴极材料. 研究了 PSNF-NFA 在不同的施加电压及不同温度下,对于 CO₂ 电解的电化学性能. 由于合金纳米的催化性及富含氧空位的金属-氧化物界面对 CO₂ 的吸附解离作用, PSNF-NFA 对 CO₂ 电解表现出优异的电催化性能.

1 实验部分

1.1 电极材料的制备

使用固相法合成 Pr_{0.32}Sr_{0.48}Ni_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (PSNF) 前体粉末. 首先按照化学计量将 Pr(NO₃)₃·6H₂O, SrCO₃, Fe₂O₃ 及 NiO 在无水乙醇中球磨 24 h, 然后烘干, 在 1100 °C 下烧结 5 h 后获得黑色粉末样品 PSNF. 通过在 900 °C 的 H₂ (含 3% 的 H₂O) 气氛中还原 PSNF 粉末, 得到阴极材料 PSNF-NFA. LSCF 阳极材料是通过溶胶—凝胶法制备^[22], La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-δ} (LSGM) 电解质粉末是通过固相法制备的^[15], Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (GDC) 粉末购自宁波材料所.

1.2 单电池的制备

LSGM 电解质支持的单电池用于分析电化学性能. 首先通过干压法制备厚度为 200 μm 的 LSGM 电解质载体, 并在 1450 °C 的空气中烧结 10 h. 为了制备正极材料浆料, 将质量比为 6 : 4 的 PSNF 和 GDC 的混合物与 α-松油醇和聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)组成的粘合剂均匀混合而得到阴极浆料. 类似地, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 和 GDC 及淀粉混合得到了阳极浆料. GDC 是良好的离子导体, 可以提高阴极的氧离子导电性. 将 25 μm 厚的 PSNF-GDC 阳极浆料涂覆到到电解质片的一侧, 并且在 1150 °C 的温度下退火 2 h. 然后在电解质片另一侧涂覆 LSCF-GDC 阴极浆料, 并在 1000 °C 的温度下烧结 2 h. 电极的有效面积为 0.2 cm². 银浆作为集流体涂覆在电极表面, 并在空气中于 800 °C 烧结 1 h. 将制成的单电池密封在陶瓷管的一端, 当电池升温到 800 °C 后, 先将阴极在湿 H₂ (含 3% 的 H₂O) 气氛中吹扫 2 h, 以将 PSNF 还原为 PSNF-NFA. 然后以 50 mL/min 的流速将 CO₂ 通入 PSNF-GDC 阴

极,并将阳极暴露在空气中,进行 CO_2 电解的电化学测试.

1.3 电化学性能测试

使用 IM6 电化学工作站(德国 ZAHNER),以 10 mV/s 的扫描速率在 $0 \sim 1.6 \text{ V}$ 范围内,测试 CO_2 电解的电化学性能,其中电化学阻抗谱(EIS)在 0.1 Hz 至 1 MHz 的频率范围内以 10 mV 的 AC 振幅记录电池.

1.4 材料表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ nm}$),确定 PSNF 和 PSNF-NFA 的相组成.用 X 射线光电子能谱仪(Axis Ultra DLD-600W, Shimadzu-Kratos),分析样品中元素的组成及分布.样品的形貌,通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7600F)进行观察.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射测试

图 1 为 PSNF 及 PSNF-NFA 粉末的 XRD 图谱.从图 1 可见,在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 5 h ,得到的 PSNF 粉末结构表现为单纯的立方钙钛矿结构(PDF # 70-4528),没有杂相存在.这是由于小尺寸的 Ni^{2+} (0.069 nm)取代了 Fe^{2+} (0.078 nm)而导致了晶格收缩,该衍射峰向较高的角度移动.从图 1 还可见:在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 气氛中还原 2 h 后 ABO_3 结构

的 PSNF 相变为层状结构 RP-PSNF (PDF # 32-1237);在 44° 和 51° 处出现两个峰,分别对应着 FeNi 合金的(111)和(200)平面(PDF # 65-3244).表明,通过在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 H_2 气氛中还原样品 2 h ,PSNF 相变为层状结构 RP-PSNF,而且顺利析出 FeNi 合金纳米颗粒.

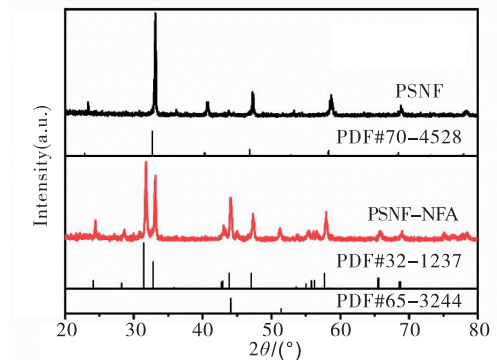


图 1 PSNF 及 PSNF-NFA 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns a of PSNF and PSNF-NFA powders

2.2 扫描电子显微镜分析

图 2 为 PSNF 及 PSNF-NFA 粉末的 SEM 图.从图 2 可以看出,空气气氛下合成的 PSNF 晶粒表面光滑(图 2(a)),但是在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 气氛中还原 2 h 后有直径为 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的纳米颗粒析出并均匀分布在基体表面(图 2(b)和图 2(c)).结合 XRD 分析,这些颗粒即为 NiFe 合金纳米颗粒.

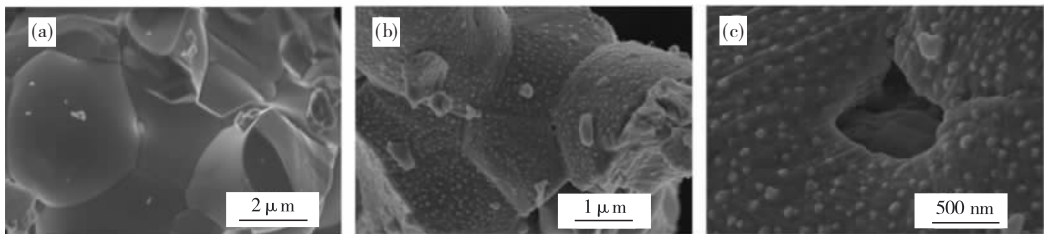


图 2 PSNF 及 PSNF-NFA 粉末的 SEM 图

(a)PSNF 粉末;(b)和(c)PSNF-NFA 粉末的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PSNF and PSNF-NFA powders

(a)PSNF;(b) and (c) PSNF-NFA powders

2.3 电化学性能测试

图 3 为 PSNF-NFA-GDC | LSGM | LSCF-GDC 单电池在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 气氛中的电化学表征.从图 3(a)为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 PSNF-NFA-GDC | LSGM | LSCF-

GDC 单电池从开路电压(OCV)到 1.6 V 之间的 I-V 曲线可以看到:该电池的 OCV 为 0.1 V ,表明电池的密封性很好;当外加 1.6 V 电压时,在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下电流密度高达 2.5 A/cm^2 .在相同测试条件下,该

PSNF-NFA 的电解性能优于其他材料, 比如 Ni-Fe-@La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ}^[21], La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mo_xO_{3-δ}^[23] 和 Sr₂Fe_{1.5}Cu_{0.2}Mo_{0.5}O_{6-δ}^[24] 等, 表明 PSNF-NFA 对 SOEC 中的 CO₂ 电解具有明显的催化活性。

在 OCV 和 800 °C 下, 对 PSNF-NFA-GDC 单电池进行 EIS 测试, 其结果如图 3(b) 所示. 电池的 EIS 图谱, 主要由欧姆电阻 (R_{Ω}) 和极化电阻 (R_p) 组成. R_{Ω} 是在高频区域中 x 轴与曲线的交点的值, 主要来自于 LSGM 电解质及电极与 LSGM 载体之间的界面接触; R_p 是 x 轴上截距之间的差值, 它是反映电极性能的关键参数, 包括界面氧离子交换和电荷转移反应. 从图 3(b) 可见, 该单电池在 800 °C 时的 R_{Ω} 为 $0.48 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 R_p 只有 $0.31 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明降低电解质厚度及减小欧姆阻抗可以进一步提高 SOEC 性能。

为了更好地了解该阴极材料的 CO₂ 电解性能, 测试了 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电

池在 800 °C 不同电解电压下的 EIS. 从图 3(c) 可以看出: 相比于 OCV 条件下, 外加阴极偏压后电池的 R_p 值明显减小, 而且随着偏压越大 R_p 越小; R_p 值从 1.1 V 时的 $0.42 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降到 1.4 V 时的 $0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这意味着高电位下的 CO₂ 电动力学加快. 这可以解释为所施加的电压偏压提供了还原条件和更多的氧空位, 从而加速了表面氧的扩散并增强了 CO₂ 的化学吸附和解离活性。

图 3(d) 为不同电压下 CO₂ 电解在 800 °C 下的短期稳定性. 从图 3(d) 可见, 以 PSNF-NFA-GDC 为阴极的 SOEC 单电池在 1.4, 1.3, 1.2 和 1.1 V 下的电流密度分别为 1.48, 1.09, 0.91 和 $0.46 \text{ A}/\text{cm}^2$, 证明了 PSNF-NFA-GDC 阴极的 CO₂ 电解性能随着电压升高得到了提高。

利用气相色谱对 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在 800 °C 下进行 CO₂ 电解时产生的尾气进行了分析. 图 4 为 PSNF-NFA-GDC|LSGM|

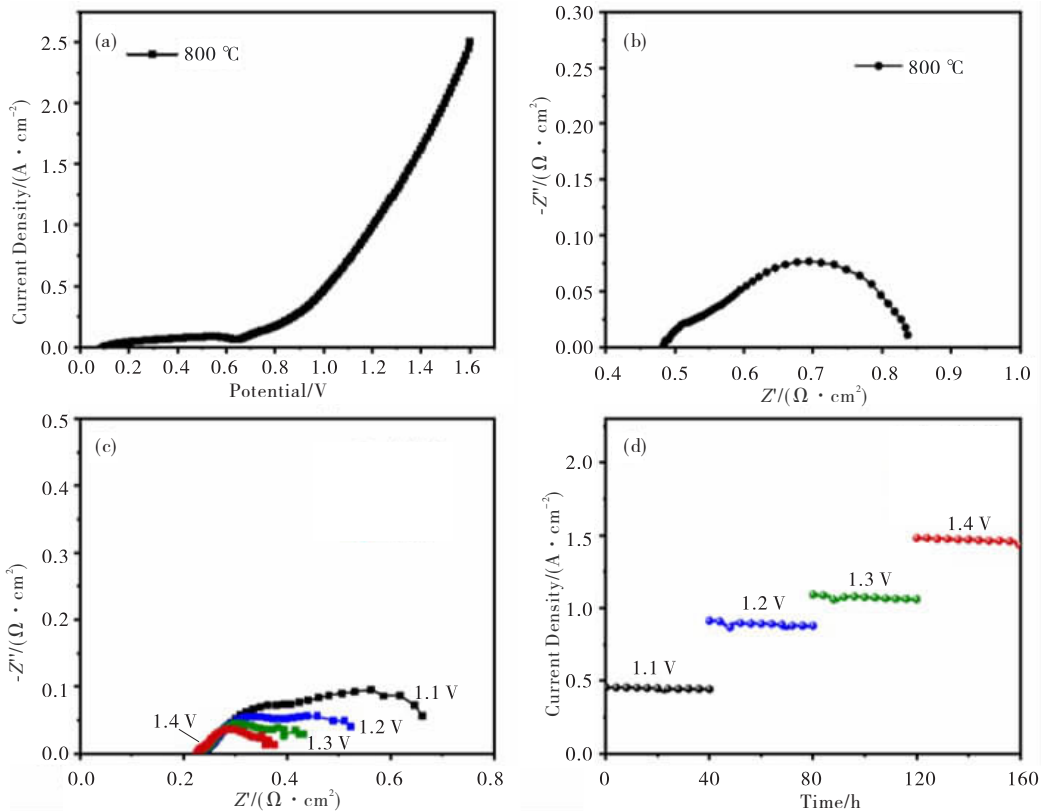


图 3 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在 800 °C 下 CO₂ 气氛中的电化学表征

(a) I-V 曲线; (b) 开路条件下的 EIS 曲线; (c) 1.1~1.4 V 电压下的 EIS 曲线; (d) 1.1~1.4 V 电压下的短期稳定性

Fig. 3 Electrochemical characterizations of I-V curve of PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC single-cell at 800 °C in a CO₂ atmosphere

(a) I-V curve; (b) the EIS plot of under open circuit voltage; (c) the EIS plots at 1.1-1.4 V; (d) short-term stability at 1.1-1.4 V

LSCF-GDC 单电池在 1.2~1.4 V 电解电压下的 CO 生成速率(a)和相应的法拉第效率(b).从图 4 可以看出:PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池的 CO 产生速率和法拉第效率都随着施加电压的增加而提高(图 4(a)),当电压在 1.2,1.3 和 1.4 V 时,CO 产生速率分别为 4.71,6.39 和 10.19 mL/(min·cm²);经计算,法拉第效率分别为 75%,87%,和 99%(图 4(b)),表明 CO 是直接 CO_2 电解的主要产物,表明 PSNF-NFA 材料具有优异的直接 CO_2 电解性能.一方面,大量的氧空位提供了 CO_2 吸附位点;另一方面,锚定在 PSNF-NFA 上的 NiFe 纳米颗粒为 CO_2 电解提供了一个大而有效的三相边界,赋予了 PSNF-NFA 材料高的 CO 产生速率及

法拉第效率.

为了测试 PSNF-NFA-GDC 阴极的长期稳定性,PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在恒定的电流密度 0.8 A/cm² 及 800 °C 下持续运行 60 h.图 5 为 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池的长期稳定性及截面 SEM 图.从图 5(a)可见,电池在 60 h 内保持大致稳定,表明 PSNF-NFA-GDC 材料在 CO_2 气氛中能够保持稳定.此外,通过 SEM 分析了测试后单电池的横截面微观结构.从图 5(b)可看到,该单电池电解质厚度约 300 μm,阴极和阳极都与电解质紧密结合,没有出现电极剥落的情况.图 5(c)显示大量的 NiFe 纳米颗粒

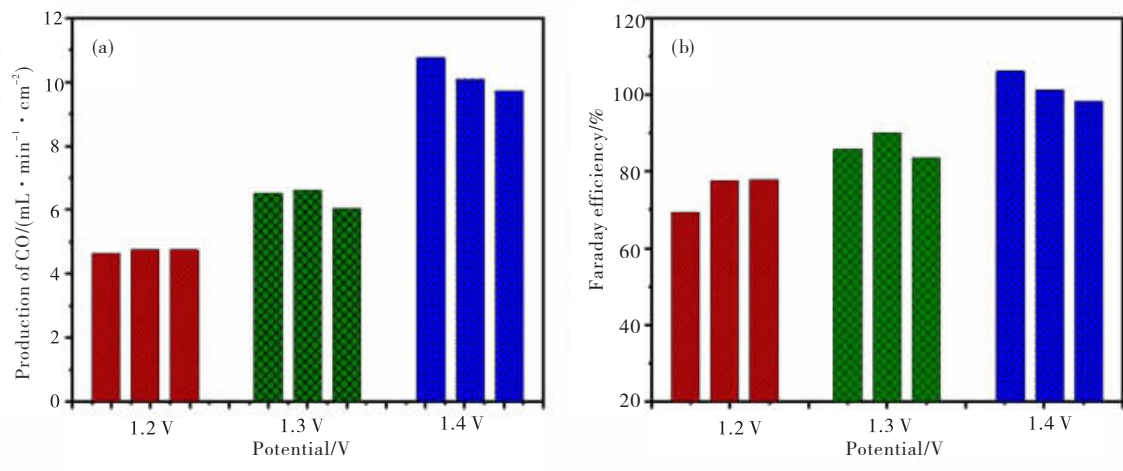


图 4 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在 1.2~1.4 V 电解电压下的 CO 生成速率(a)和相应的法拉第效率(b)

Fig. 4 Production of CO(a) and corresponding faraday efficiency(b) of PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC single cell at 1.2-1.4 V

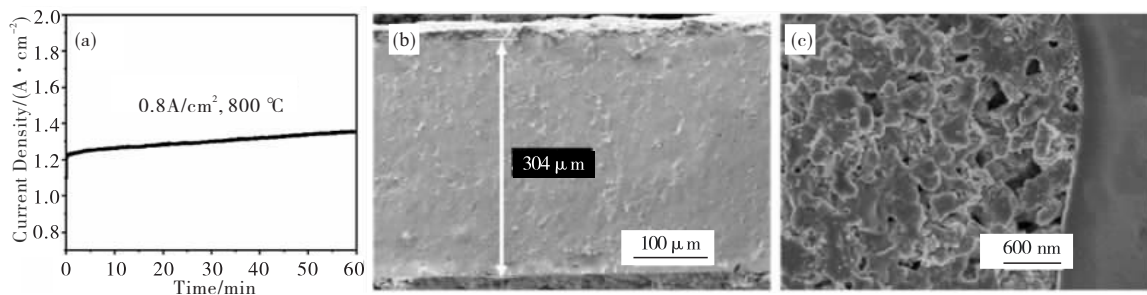


图 5 PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC 单电池在 0.8 A/cm² 和 800 °C 下的长期稳定性(a),长期稳定性测试后单电池的截面 SEM 图(b),PSNF-NFA-GDC 阴极-电解质侧的 SEM 图(c)

Fig. 5 Long-term stability of PSNF-NFA-GDC|LSGM|LSCF-GDC single cell, measured at an applied current density of 0.8 A/cm² at 800 °C (a),cross-section microstructure of the single cell(b),microstructure of the PSNF-NFA-GDC anode and LSGM electrolyte after 60 h durability testing (c)

仍然锚定在钙钛矿基体骨架上,颗粒没有出现明显的长大团聚.而且在多孔 PSNF-NFA 阴极中没有出现明显的积碳,这是由于金属-氧化物界面的丰富氧空位加速了积碳的消除.在 PSNF-NFA-GDC 和 PSNF-NFA-GDC 阴极中,良好的嵌入结构可以抑制 NiFe 纳米颗粒的团聚和碳沉积对电极的破坏,从而赋予了阴极高稳定性.表明 PSNF-NFA 在高温 CO₂ 电解方面是一个有应用前景的阴极材料.

3 结 论

采用溶胶-凝胶法和原位析出法制备了 NiFe 合金纳米粒子修饰的 PSNF 阴极催化剂.析出的 NiFe 合金纳米颗粒与金属氧化物之间的界面可以增强 CO₂ 的吸附和解离.在 SOEC 中将 PSNF-NFA-GDC 用作阴极进行 CO₂ 电解时,在 800 °C 和 1.6 V 的条件下 PSNF-NFA-GDC | LSGM | LSCF-GDC 单电池的电流密度为 2.5 A/cm²,1.4 V 下 CO 产生速率为 10.19 mL/(min · cm²),法拉第效率可达 99%.此外,由于 PSNF-NFA-GDC 阴极具有出色的耐烧结性和抗结焦性,因此在 800 °C 和 0.8 A/cm² 高电流操作下表现出优异的稳定性的应用潜力.

参考文献:

- [1] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11 (5): 1062-1176.
- [2] SONG Y F, ZHANG X M, XIE K, et al. High-Temperature CO₂ electrolysis in solid oxide electrolysis cells: Developments, challenges, and prospects [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): 1902033.
- [3] LI W, SHI Y, LUO Y, et al. Carbon deposition on patterned nickel/yttria stabilized zirconia electrodes for solid oxide fuel cell/solid oxide electrolysis cell modes [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 276: 26-31.
- [4] CHEN M, LIU Y L, BENTZEN J J, et al. Microstructural degradation of Ni/YSZ electrodes in solid oxide electrolysis cells under high current [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(8): F883-F891.
- [5] YE L, ZHANG M, HUANG P, et al. Enhancing CO₂ electrolysis through synergistic control of non-stoichiometry and doping to tune cathode surface structures[J]. *Nature Communications*, 2017, 8.
- [6] ZHANG K, ZHAO Y, HE W, et al. Pr and Mo Co-doped SrFeO_{3-δ} as an efficient cathode for pure CO₂ reduction reaction in a solid oxide electrolysis cell[J]. *Energy Technology*, 2020, 8(10): 2000539.
- [7] ZHANG Y Q, LI J H, SUN Y F, et al. Highly active and redox-stable Ce-doped LaSrCrFeO-based cathode catalyst for CO₂ SOECs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6457-6463.
- [8] PARK S, HAN H, YOon W, et al. Improving a sulfur-tolerant ruddlesden-popper catalyst by fluorine doping for CO₂ electrolysis reaction [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(16): 6564-6571.
- [9] YANG X, SUN K, MA M, et al. Achieving strong chemical adsorption ability for efficient carbon dioxide electrolysis [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2020, 272.
- [10] LV H, LIN L, ZHANG X, 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]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (6):193.
- [11] ZHOU Y J, ZHOU Z W, SONG Y F, et al. Enhancing CO₂ electrolysis performance with vanadium-doped perovskite cathode in solid oxide electrolysis cell [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 43-51.
- [12] DOGU D, GUNDUZ S, MEYER K E, et al. CO₂ and H₂O electrolysis using solid oxide electrolyzer cell (SOEC) with La and Cl-doped strontium titanate cathode [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149 (7): 1743-1752.
- [13] JIANG Y, CHEN F, XIA C. A review on cathode processes and materials for electro-reduction of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 493: 229713.
- [14] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Science Advances*, 2012, 24 (11): 1439-1443.
- [15] YANG C, LI J, LIN Y, et al. In situ fabrication of CoFe alloy nanoparticles structured (Pr_{0.4}Sr_{0.6})₃(Fe_{0.85}-Nb_{0.15})₂O₇ ceramic anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 704-710.
- [16] QIN M, TAN T, LI K, et al. In-situ exsolved FeRu alloy nanoparticles on ruddlesden-popper oxides for

- direct hydrocarbon fuel solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (41): 21464-21472.
- [17] LU J, ZHU C, PAN C, et al. Highly efficient electrochemical reforming of CH_4/CO_2 in a solid oxide electrolyser[J]. Science Advances, 2018, 4(3):5100.
- [18] MAHATA A, DATTA P, BASU R N. Synthesis and characterization of Ca doped LaMnO_3 as potential anode material for solid oxide electrolysis cells[J]. Ceramics International, 2017, 43(1, Part A): 433-438.
- [19] WANG S, INOISHI A, HONG J E, et al. Ni-Fe bimetallic cathodes for intermediate temperature CO_2 electrolyzers using a $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(40): 12455-12461.
- [20] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7 (19): 11967-11975.
- [21] TIAN Y, ZHANG L, JIA L, et al. Novel quasi-symmetrical solid oxide electrolysis cells with in-situ exsolved cathode for CO_2 electrolysis [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 31: 43-50.
- [22] TAN T, QIN M, LI K, et al. In-situ exsolved NiFe alloy nanoparticles on $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ for direct hydrocarbon fuel solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (53): 29407-29416.
- [23] ZHU J, ZHANG W, LI Y, et al. Enhancing CO_2 catalytic activation and direct electroreduction on in-situ exsolved Fe/MnO_x nanoparticles from $(\text{Pr},\text{Ba})_2\text{Mn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskites for SOEC cathodes [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 268: 118389.
- [24] XU C, ZHEN S, REN R, et al. Cu-doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as a highly active cathode for solid oxide electrolytic cells[J]. Chemical Communications, 2019, 55(55): 8009-8012.

In situ fabrication NiFe alloy nanoparticles modified $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ cathode material for direct CO_2 electrolysis in solid oxide electrolysis cell

TAN Ting¹, YANG Hongyu¹, QIN Mingxia¹, WANG Ziming¹, SONG Chen², LIU Taikai², LIU Min², YANG Chenghao¹

1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: In recent years, the conversion of CO_2 into valuable chemical substances through solid oxide electrolysis cells (SOEC) has attracted special attention. However, it is still a big challenge to develop cathode materials with high chemisorption and catalytic activity for CO_2 . In this work, the NiFe nanoparticles modified $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}(\text{NiFe})\text{O}_{4-\delta}$ (PSNF-NFA) cathode material constructed by the in-situ exsolution method was used for direct CO_2 electrolysis. XRD and SEM analysis proved that the exsolution of the NiFe alloy will cause the matrix to undergo phase transformation, and the exsolved nanoparticles are abundant and uniformly distributed. The interface between the nanoparticles and the perovskite oxide matrix has abundant oxygen vacancies, which can enhance the chemical adsorption and dissociation of CO_2 , and significantly improve the performance of CO_2 electrolysis. The new composite cathode shows a current density of $2.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ and 1.6 V . In addition, the PSNF-NFA cathode also shows good stability and coking resistance to direct CO_2 electrolysis.

Key words: CO_2 electrolysis; in-situ exsolution; solid oxide electrolysis cell; cathode