

固体氧化物电解池 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ 基纤维 燃料极电解 CO_2 性能研究

王宏宾¹, 王乐莹¹, 罗凌虹¹, 程亮², 徐序¹

(1. 景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403; 2. 景德镇陶瓷大学 国家日用及建筑陶瓷工程技术中心, 景德镇 333001)

摘要: 界面工程调控是开发具备优异 CO_2 催化活性的固体氧化物电解池燃料极材料的有效策略。本研究采用静电纺丝技术直接制备 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTN_x/GDC) 复合纤维, 构建由 LSTN_x 电子通道骨架、GDC 离子通道嵌入以及原位 Ni 出溶纳米颗粒修饰构成的纤维基燃料极, 研究不同 B 位镍掺杂量对纤维基燃料极形貌结构以及 CO_2 催化活性的影响。扫描结果显示在 $x=0.15$ 、 0.20 镍掺杂量的作用下, 成功制得直径均匀(100~150 nm)、无明显颗粒团聚及断裂缺口的 LSTN_x/GDC 复合纤维, 所制备的燃料极在还原气氛工况下可原位析出更多的 Ni 金属纳米颗粒(20~30 nm)。通过弛豫时间分布分析证实, B 位镍金属纳米颗粒原位出溶能提供较多的活性位点, 并与复合纤维、浸渍物构成丰富的异质界面, 加快界面电荷转移, 显著增强电极对 CO_2 的吸附催化能力。掺杂量 $x=0.20$ 的电解池在 1.5 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)条件下, 电解电流密度达到 $0.799\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化阻抗仅为 $0.171\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 其长期稳定性测试显示该电解池在 1.3 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)条件下 70 h 内可维持电流无明显波动。

关键词: 固体氧化物电解池; 燃料极; 复合纤维; 原位 Ni 出溶; 弛豫时间分布

中图分类号: TQ911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1212-09

Electrolytic CO_2 Performance of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ -based Fiber Fuel Electrode for Solid Oxide Electrolysis Cell

WANG Hongbin¹, WANG Leying¹, LUO Linghong¹, CHENG Liang², XU Xu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: Interface engineering is an effective strategy to develop fuel electrode materials with excellent catalytic activity of CO_2 for solid oxide electrolysis cell. In this study, $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTN_x/GDC) composite fibers were directly prepared by electrospinning technology, by which novel fiber-based fuel electrodes were constructed with LSTN_x as electronic channel skeleton, GDC as embedded ion channel and *in-situ* Ni as

收稿日期: 2025-02-13; 收到修改稿日期: 2025-04-13; 网络出版日期: 2025-04-24

基金项目: 江西省自然科学基金项目(20242BAB20086, 20224ACB204010); 江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072); 景德镇市科技局项目(20234ST002, 2023GY001-06, 20234ST005)
Jiangxi Provincial Natural Science Foundation (20242BAB20086, 20224ACB204010); Science and Technology Landing Program of Jiangxi Provincial Education Department (KJLD13072); Science and Technology Project of Jingdezhen City (20234ST002, 2023GY001-06, 20234ST005)

作者简介: 王宏宾(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: wanghongbin612@163.com

WANG Hongbin (1998-), male, Master candidate. E-mail: wanghongbin612@163.com

通信作者: 王乐莹, 副教授. E-mail: wly8858@163.com; 罗凌虹, 教授. E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

WANG Leying, associate professor. E-mail: wly8858@163.com;

LUO Linghong, professor. E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

exsolution nanoparticles. Effect of B-site Ni-doping on the morphology, structure and CO_2 catalytic activity of the fiber-based fuel electrode was studied. The results of SEM observation reveal that the LSTN_x/GDC composite fibers with uniform diameter (100–150 nm) and without obvious particle agglomeration or fracture gap are successfully prepared when the Ni-doping coefficient (x) is 0.15 or 0.20. More *in-situ* B-site nickel nanoparticles (sizes between 20 and 30 nm) could be exsolved from the prepared fuel electrode under reducing atmosphere. The relaxation time distribution analysis confirms that *in-situ* exsolution of B-site nickel metal nanoparticles can not only provide more active sites, but also form rich heterointerfaces with composite fiber, accelerating the interfacial charge transfer, significantly increasing the adsorption and enhancing the catalytic ability of CO_2 . Electrolytic current density of the single cell (with the doping coefficient of 0.20 at 850 °C, $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ at 5 : 5 (in volume) under 1.5 V) increases to $0.799 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ while polarization impedance decreases to $0.171 \Omega \cdot \text{cm}^2$, presenting excellent stability without significant current fluctuation up to 70 h.

Key words: solid oxide electrolysis cell; fuel electrode; composite fiber; *in-situ* Ni exsolution; distribution of relaxation time

二氧化碳(CO_2)在地球大气层中的浓度持续上升,进一步引发了公众对全球变暖、海洋酸化以及物种灭绝等环境问题的关注。固体氧化物电解池(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)是一种利用太阳能、风力发电所产生的冗余电能以及火力发电厂和工厂产生的余热将温室气体 CO_2 转化为一氧化碳(CO)等高附加值燃料的装置,是目前最具潜力的 CO_2 电解技术^[1-2]。典型 SOEC 是由燃料极、电解质和空气极三部分构成,其中燃料极是将 CO_2 转化为 CO 和氧离子的场所^[3-4]。目前,应用较广泛的仍为具有高电子导电性和催化活性的镍-氧化钇稳定型氧化锆(Ni-YSZ)金属陶瓷燃料极材料,但 CO_2 环境下 Ni 金属颗粒易发生团聚、氧化以及积碳等现象,导致 SOEC 电解性能衰退^[5-6]。近年来,钙钛矿结构氧化物(ABO_3)作为新型 SOEC 燃料极材料,在碳氢燃料条件下显著的抗积碳性以及高氧化还原稳定性吸引了越来越多的关注,并可通过 A/B 位掺杂、浸渍修饰和原位出溶等途径提升电子/离子电导率和催化活性^[7-9]。

$\text{LaSrTiO}_{3-\delta}$ 基钙钛矿氧化物具有良好的结构稳定性和化学稳定性,但作为燃料极材料时存在离子导电性能不足和燃料气催化转化效率低等问题,可通过 A 位缺陷以及 B 位低价阳离子掺杂产生足够的氧空位等方式改善^[10-11]。另外,浸渍策略也可用于提升钙钛矿材料的离子导电能力和催化活性,其中浸渍混合离子/电子导体 CeO_2 基材料展现出显著优势^[12-14]。Zhang 等^[15]将 $\text{Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CMO)纳米颗粒浸渍于 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM)- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC)得到复合燃料极,增加了三相界面活性和表面氧空位。经 CMO 纳米粒子修饰后

LSCM-GDC 燃料极对 CO_2 的吸附以及中间产物碳酸盐解离均得到了显著改善。该燃料极在 800 °C、1.8 V 下电流密度达到 $0.52 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,长期测试也较稳定。近年来,一种“由内而外”在固相表面锚定金属颗粒的出溶技术受到诸多关注^[16-18]。钙钛矿材料在还原气氛下通过 B 位过渡金属原位出溶提供更多的活性位点,由纳米颗粒和钛酸盐两相形成的独特异质界面产生的强相互作用可显著提升 CO_2 还原反应速率^[19-20]。Gan 等^[21]通过 A 位缺陷和 B 位掺杂实现镍纳米粒子在钙钛矿表面的可逆出溶。与 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTO/SDC)燃料极相比,基于 $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.9}\text{Ti}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTNO/SDC)燃料极的电解槽电流效率提高了约 50%。Yang 等^[22]制备了 A 位缺陷的 $(\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})_{0.9}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTMC)燃料极,在还原条件下迅速脱溶的 Cu 纳米颗粒和 LSTMC 载体形成的异质结构成为丰富的活性位点,在 1.8 V、800 °C 下的电解电流密度相比未掺杂的燃料极提升了 1.5 倍。

除了改变燃料极材料的组分结构,调控燃料极材料的微观形貌同样对促进电极性能很重要^[23-24]。采用静电纺丝技术制备的一维纳米材料可获得发达的连通孔隙、连续的离子/电子通道、更为拓展的三相界面以及更多的三相界面位点,从而提升电极性能^[25-27]。Hu 等^[28]采用静电纺丝法制得表面光滑、具有均匀直径和长度的 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (LST)钙钛矿结构纳米纤维,采用该纤维的固体氧化物燃料电池燃料极显示出较高的孔隙率,并可以充分增加复合燃料极的三相(离子传导相、电子传导相和气相)界面长度。Zhang 等^[29]证实 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM-NF)

无钴纳米纤维燃料极材料优于传统粉体材料(SFM-NP), 基于 SFM-NF 的 SOEC 在 800 °C、2.0 V 下的电流密度为 $1.173 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较 SFM-NP($0.723 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 有显著提高。相比单相纤维电极, 复合纤维电极同时拥有高比表面积、电子导电相和离子导电相, 可以合理布控离子/电子的连续传导路径, 并且进一步拓宽三相界面长度, 增强电极催化活性。

本工作通过静电纺丝法制备有不同 B 位镍掺杂量($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)的 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTN_x/GDC)复合纤维材料, 原位构建由复合纤维、Ni 金属纳米颗粒析出以及浸渍物组成的纤维基燃料极, 并探究不同 B 位镍掺杂量对纤维基燃料极电解 CO₂ 性能的影响。

1 实验方法

1.1 LSTN_x/GDC 复合纤维的制备

以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸四丁酯(分析纯, 国药化学试剂有限公司)为原料, 选用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)作溶剂, 具有长分子链的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作黏结剂, 根据不同化学计量比称取上述硝酸盐, 按照 PVP: 金属离子: DMF=1: 2: 16(质量比)混合均匀并置于 55 °C 水浴溶解。溶解完全后降至室温, 根据浓硝酸: DMF=0.66: 16.00(质量比)滴加浓硝酸中和溶液中的羟基, 随后加入钛酸四丁酯搅拌直至溶液呈现澄清状态, 得到 LSTN_x 前驱体溶液。按照 PVP: GDC: DMF=0.3: 1.0: 3.6(质量比)配制 GDC 悬浮液, 并按质量比 LSTN_x: GDC=6: 4 称取所需 GDC 悬浮液, 加入到 LSTN_x 前驱体溶液中, 经充分搅拌制得 LSTN_x/GDC($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)电纺液。

采用配备 28#针头(内径 0.19 mm)的注射器吸取 1 mL LSTN_x/GDC 电纺液, 设定正极电压为 16.0 kV, 负极电压为-1.88 kV, 收集板与针头间距为 23.5 cm。纺丝机温度控制在 55 °C, 相对湿度维持在 20%, 推注速率调节为 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 。纺布经 80 °C 干燥后, 采用 $1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 1000 °C, 恒温煅烧 3 h 得到复合纤维材料。

1.2 电解池的制备

YSZ 电解质片的制备: 称取 YSZ 粉体(日本 Tosoh 公司)与聚乙烯吡咯烷酮(PVB, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 加入无水乙醇充分混合研磨造粒, 通过干压法制得电解质素坯, 再经 1450 °C 烧成, 获得厚度约 400 μm、直径 12.23 mm

的 YSZ 电解质片。通过自动精密抛光设备打磨电解质片, 将厚度降低至 250 μm 左右。采取旋涂工艺在 YSZ 电解质两侧涂覆 GDC 阻挡层浆料, 经 1250 °C 烧成。

电极层的制备: 粉体、黏结剂以及分散剂按照质量比 1: 0.12: 0.05 将 LSTN_x/GDC 复合纤维、乙基纤维素、三油酸甘油酯和松油醇(化学纯, 国药化学试剂有限公司)混合均匀, 涂满电解质片一侧, 干燥处理后在 1100 °C 保温 3 h, 得到多孔燃料极。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF/GDC, 宁波索福人能源技术有限公司)、黏结剂以及分散剂按质量比 1: 0.10: 0.05 混合, 制备空气极浆料, 涂敷在电解质片另一侧, 经 950 °C 保温 2 h 烧成, 空气极面积(即电解池工作面积)为 0.33 cm^2 。

燃料极的浸渍处理: 按照化学计量比称量六水硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和六水硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), 溶解于 DMF 中, 配制成 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CNO)前驱体溶液。在由五种纤维制备的多孔燃料极侧进行相同的真空浸渍操作, 每次浸渍 2.5 μL 并在 450 °C 下热处理 0.5 h, 重复上述浸渍及热处理过程数次, 直至达到目标浸渍量(LSTN_x: GDC: CNO=6: 4: 5(质量比))。最后经 930 °C 恒温煅烧 2 h, 得到经浸渍修饰后的电解池 CNO@LSTN_x/GDC||GDC||YSZ||GDC||LSCF/GDC。

1.3 材料表征及电化学性能测试

采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD, D8 ADVANCE)对纺丝产物以及燃料极进行物相分析, 以 $\text{CuK}\alpha$ (入射波长 1.5418 Å)辐射, 扫描速率 $0.5 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-6700F)表征纺丝产物的形貌以及经电解测试后燃料极的断面形貌。采用高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM, FEI Talos F200X)分析经 800 °C、含 3%(体积分数)H₂O 的 H₂ 还原后的纺丝产物形貌结构以及元素分布。通过 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Scientific Escalab 250Xi)分析测试后燃料极的元素化学状态。

将已封装电解池的氧化铝管安装在测试炉内, 通入 H₂(流量 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)进行升温还原处理。当温度升至 850 °C 时保持恒温状态, 通入二氧化碳与氢气的混合气体(CO₂: H₂=5: 5(体积比), H₂ 作保护气)进行电解测试。采用电化学工作站(PARSTAT 4000)测试电解池的循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线和交流阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectra,

EIS), CV 测试扫描速率为 $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, EIS 测试频率为 $10^{-2}\sim 10^5 \text{ Hz}$, 交流幅值为 10 mV 。采用 DRT tools 软件对所测得的 EIS 数据进行弛豫时间分布(DRT)分析^[30-31], 使用的正则化因子为 10^{-3} 。

2 结果与讨论

2.1 复合纤维形貌及物相表征

图 1 为经 1000°C 煅烧后具有不同 B 位镍掺杂量($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)的 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (LSTN_x/GDC)复合纤维的 SEM 照片。如图 1(a~e)所示, 五种材料均呈现出纵横交错的纤维形貌。其中, LSTN_0/GDC 纤维直径为 $50\sim 180 \text{ nm}$ (图 1(f)), 纤维表面及内部有不同团聚程度的颗粒聚集。这是因为电纺液中部分金属离子或 GDC 粉体颗粒与未充分展开的 PVP 分子络合, 在电场力作用劈裂成丝时以团聚体的方式嵌入到纤维骨架中, 会造成纤维弯曲并出现断裂缺口。图 1(g, h)显示, $\text{LSTN}_{0.05}/\text{GDC}$ 、 $\text{LSTN}_{0.1}/\text{GDC}$ 纤维直径均为 $50\sim 200 \text{ nm}$ 。在少量 B 位镍掺杂作用下, 纤维表面整体较为光滑, 其内部颗粒聚集有所减少。随着镍掺杂量进一步增大, $\text{LSTN}_{0.15}/\text{GDC}$ 、 $\text{LSTN}_{0.2}/\text{GDC}$ 纤维直径较为均匀($100\sim 150 \text{ nm}$), 且纤维是由排列整齐、尺寸均匀的颗粒($\sim 50 \text{ nm}$)串联而成(图 1(i, j)), 未出现明显的颗粒团聚现象, 也没有明显的纤维弯曲和断裂缺口。

图 2(a)为 $\text{LSTN}_{0.2}/\text{GDC}$ 复合纤维在 800°C 、含 3%(体积分数) H_2O 的 H_2 中还原后的 TEM 照片, 可明显看出纤维表面出溶多个纳米颗粒。图 2(b)中纤维内部嵌入体的晶格间距为 $3.12 \text{ \AA}$, 与 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (PDF#75-0161)的(111)晶面对应^[32]。而图 2(c)中纤维主体为沿着 $[\bar{1}10]$ 晶带轴的 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (PDF#79-

0186)的(110)和(00 $\bar{1}$)晶面, 晶格间距分别为 2.86 和 $3.97 \text{ \AA}$, 另外纤维表面出溶的颗粒尺寸为 $5\sim 10 \text{ nm}$, 晶格间距为 $2.01 \text{ \AA}$, 对应 Ni(PDF#70-1849)的(111)晶面^[33]。图 2(d, e)分别为该复合纤维的高角度环形暗场(High-angle Annular Dark Field, HAADF)照片以及 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)元素分布图, La、Sr、Ti 元素分布一致并构成纤维骨架形貌, 而 Ce、Gd 元素以颗粒嵌入形式在纤维骨架中分布。

图 3(a)为 LSTN_x/GDC 复合纤维的 XRD 图谱, 五种纤维的衍射峰均与 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (PDF#79-0186)和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 的标准卡片(PDF#75-0161)对应, 形成了立方钙钛矿和萤石结构两种物相, 未出现其他杂相, 说明由不同镍掺杂量所制备的电纺液纺丝均制得了 LSTN_x/GDC 产物, 镍离子成功进入钙钛矿结构(ABO_3)的 B 位。随着 x 的增大, LSTN_x 钙钛矿主峰($2\theta=32.4^\circ$)逐渐向小角度偏移, 而 GDC 主峰($2\theta=28.5^\circ$)并没有发生偏移。根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 推断, 衍射角 2θ 减小意味着 $2\theta=32.4^\circ$ 对应的 LST(110)晶面间距 d 增大。分析原因, 同样都是六配位的 Ni^{2+} 离子半径($0.69 \text{ \AA}$)大于 Ti^{4+} ($0.605 \text{ \AA}$), B 位 Ni^{2+} 取代了部分 Ti^{4+} 会引发晶胞体积变大。随着掺杂的 B 位镍增多, LST 晶胞体积逐渐增大, 即其对应的衍射峰逐渐向左偏移, 这与图 2(c)中 $\text{LSTN}_{0.2}$ 骨架(110)和(00 $\bar{1}$)晶面的晶面间距(2.86 和 $3.97 \text{ \AA}$)稍大于 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (PDF#79-0186)的 2.76 和 $3.91 \text{ \AA}$ 的现象一致。GDC 的衍射峰未发生明显偏移, 说明电纺液中的镍离子并未影响 GDC 粉体的晶体结构。上述表征证实采用静电纺丝法成功制得由 GDC 颗粒分散嵌入到 LSTN_x 主骨架中的 LSTN_x/GDC 复合纤维, 并且还原后纤维表面可出溶镍金属纳米颗粒。此复合纤维在还原气氛工况下可构成以电子导电为骨架通路、离子导电为嵌入穿插、并加持金属纳米颗粒修饰的三维网络混合导电型燃料极。

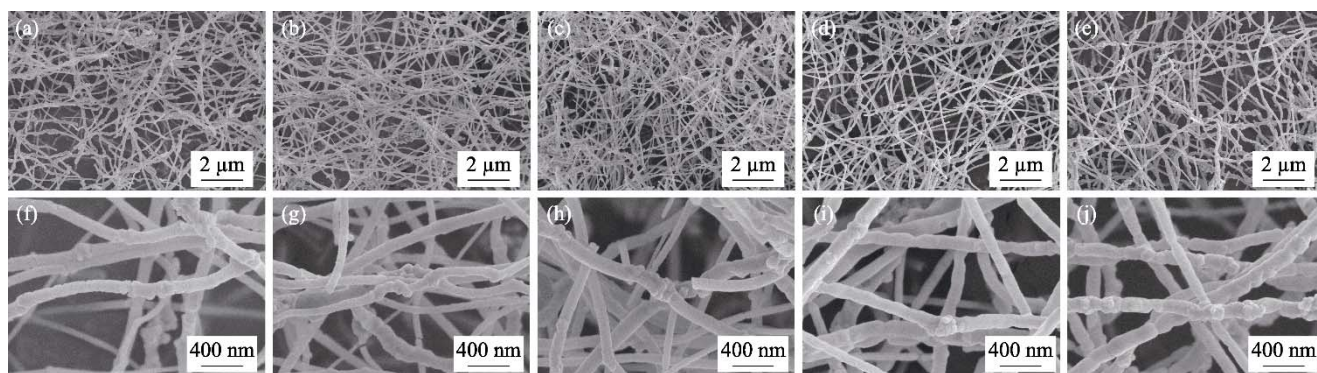


图 1 LSTN_x/GDC 复合纤维的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of LSTN_x/GDC composite fibers
(a, f) $x=0$; (b, g) $x=0.05$; (c, h) $x=0.10$; (d, i) $x=0.15$; (e, j) $x=0.20$

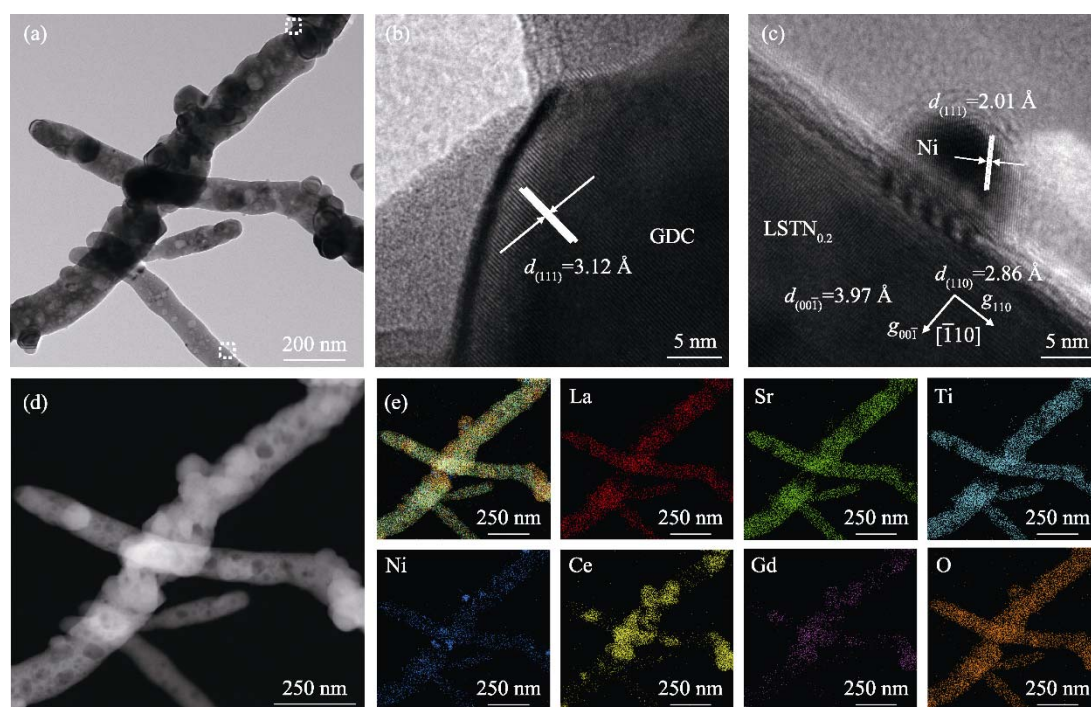


图 2 LSTN_{0.20}/GDC 复合纤维经 800 °C 还原后的 TEM 照片及 EDS 元素分布图

Fig. 2 TEM images and EDS elemental mappings of LSTN_{0.20}/GDC composite fiber after reduction at 800 °C

(a) TEM image; (b, c) HRTEM images; (d) HAADF image; (e) EDS mappings

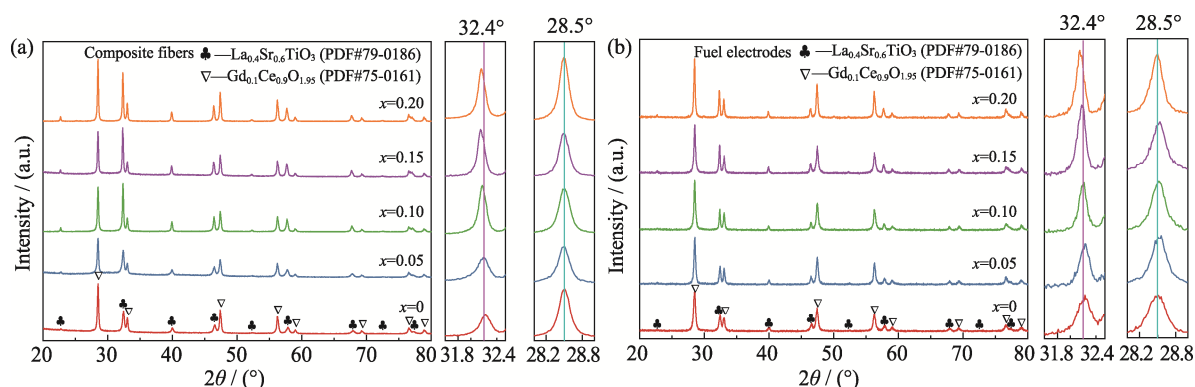


图 3 LSTN_x/GDC($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)复合纤维(a)和燃料极测试前(b)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) LSTN_x/GDC ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) composite fibers and (b) fuel electrodes before testing

图 3(b)为经相同浸渍处理后的复合纤维基燃料极 XRD 图谱。五种燃料极的特征衍射峰仍为立方钙钛矿和萤石结构两种物相。这是因为浸渍物 CNO 为掺杂了镍离子的氧化铈, 与 GDC 同为 CeO₂ 萤石结构。燃料极中 La_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ (110)晶面的 $2\theta=32.4^\circ$ 特征峰也同样随着 Ni 掺杂量的增大而逐渐偏移, 与复合纤维的衍射峰变化规律一致。因此, 对于具有不同 B 位镍掺杂量的纤维基燃料极进行相同的浸渍修饰, 均未改变复合纤维的钙钛矿及萤石结构物相。

2.2 测试后燃料极形貌及物相表征

图 4 为经电解测试后的以 CNO@LSTN_x/GDC ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)为燃料极的电解池断面形貌, 可观察到浸渍物可到达燃料极与电解质层

间的界面孔隙内部, 这有利于提升层间界面结合。图 4(a)中 $x=0$ 的燃料极与 GDC 阻挡层的结合比较差, 有明显的分层现象, 而随着 B 位镍掺杂量 x 的增大, 燃料极与 GDC 阻挡层之间的界面结合逐渐改善, 分层现象逐渐减少(图 4(b-e))。因此, B 位镍掺杂有利于提升 LSTN_x/GDC 复合纤维的烧结性能, 增强电解池燃料极与 GDC 阻挡层之间的界面结合, 有助于增加层间界面处的氧离子传导。相比图 1 的 LSTN_x/GDC 复合纤维形貌而言, 燃料极虽然呈现短棒状形貌, 但仍保留了丰富、连通的孔隙, 并且纤维表面被浸渍物颗粒(40~100 nm)均匀覆盖(图 4(f-j))。其中, CNO@LSTN₀/GDC 燃料极表面的浸渍物颗粒较为分散, 未观察到明显的颗粒析出。

而随着 B 位镍掺杂量逐渐增大, 燃料极纤维表面析出的纳米颗粒(20~30 nm)逐渐增多(图 4(k~o))。比较 $\text{LSTN}_{0.2}/\text{GDC}$ 复合纤维还原后(图 2(a))和该燃料极测试后(图 4(o))的形貌可看出, 燃料极的原位出溶明显多于复合纤维, 这主要归因于浸渍物 CNO 在还原工况下有助于燃料极纤维表面镍纳米颗粒析出^[34]。

图 5(a)为电解测试后的 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.15, 0.20$)燃料极的物相分析, 五种燃料极的衍射特征峰依然呈现立方钙钛矿和萤石结构两种物相。 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_{0.15}/\text{GDC}$ 、 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_{0.20}/\text{GDC}$ 燃料极在 $2\theta=44.5^\circ$ 处出现一个小衍射峰, 这与 Ni

(PDF#70-1849) 的 (111) 晶面对应, 而 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_0/\text{GDC}$ 燃料极并未显示该衍射峰, 是其表面镍析出较少所致。这也证实了 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ 燃料极在还原气氛工况下可原位析出 Ni 金属纳米颗粒, 并且 B 位镍掺杂量越大越有利于纤维表面的 Ni 金属颗粒析出, 这与图 4 的 SEM 结果一致。

再对电解测试后的 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.15, 0.20$)燃料极的 XPS 谱图进行分峰拟合(图 5(b)), 依次为 861.7 eV 的 Ni^{2+} 卫星峰、856.2 eV 的 $\text{Ni}^{2+}(\text{Ni}(\text{OH})_2)$ 、855.3 eV 的 La^{3+} 卫星峰、853.6 eV 的 $\text{Ni}^{2+}(\text{NiO})$ 、851.6 eV 的 Ni 金属以及 850.6 eV 的 La^{3+} ^[35-36]。按分峰面积计算可得, $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$

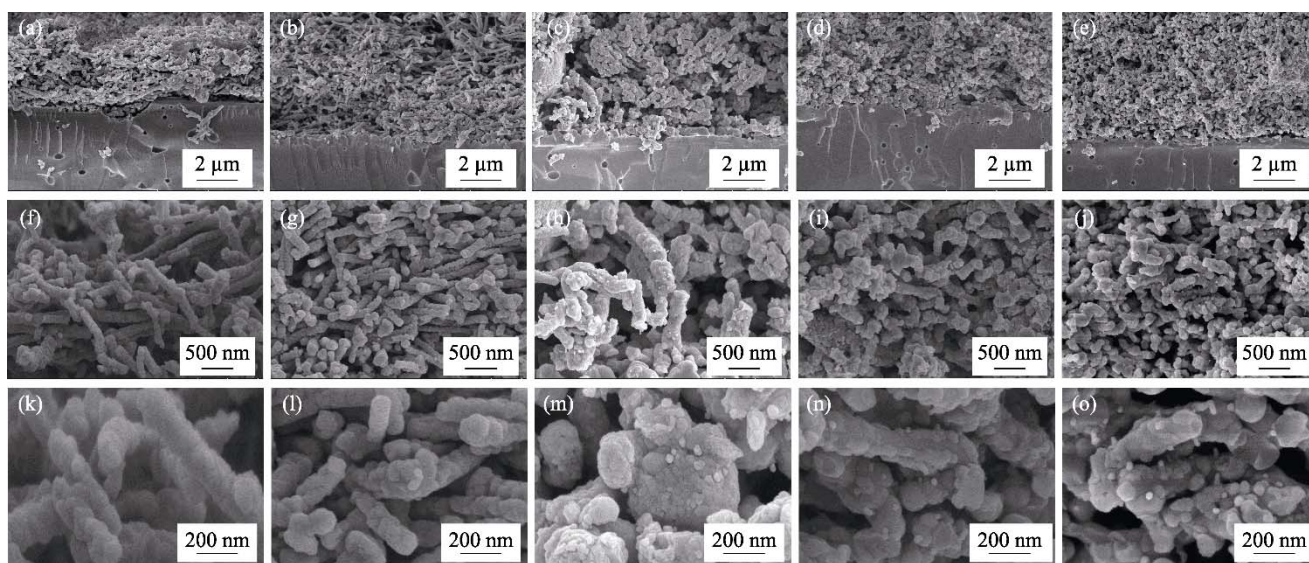


图 4 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)燃料极测试后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) fuel electrodes after testing
(a, f, k) $x=0$; (b, g, l) $x=0.05$; (c, h, m) $x=0.10$; (d, i, n) $x=0.15$; (e, j, o) $x=0.20$

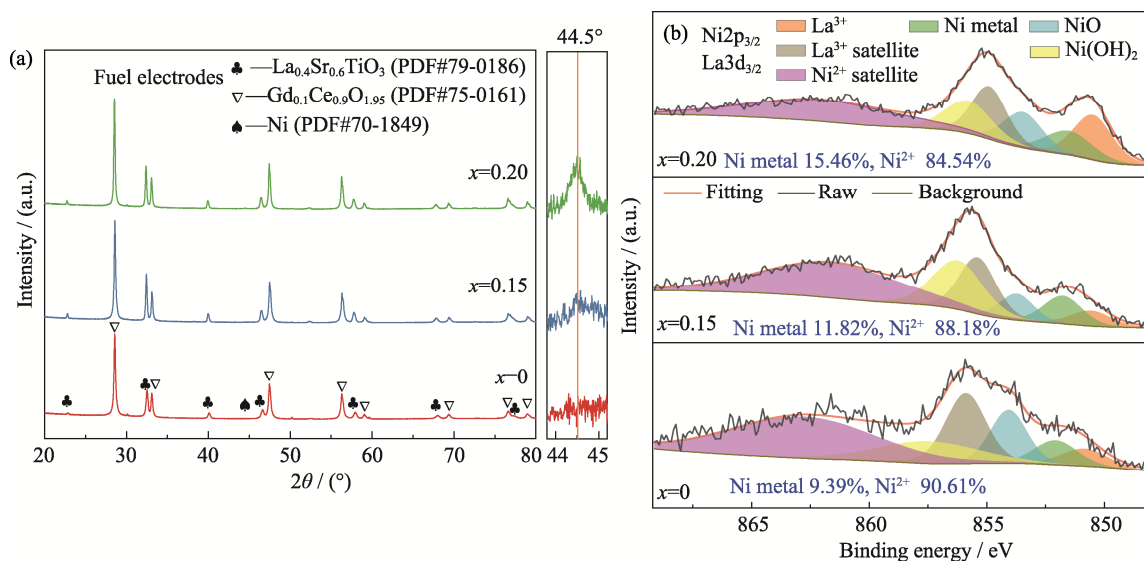


图 5 $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.15, 0.20$)燃料极测试后的(a)XRD 图谱和(b)XPS 谱图

Fig. 5 (a) XRD patterns and (b) XPS spectra of $\text{CNO}@/\text{LSTN}_x/\text{GDC}$ ($x=0, 0.15, 0.20$) based fuel electrode after testing
Colorful figures are available on website

($x=0, 0.15, 0.20$) 燃料极的 Ni 金属含量分别为 9.39%、11.82% 和 15.46%，进一步证实还在还原气氛工况下，CNO@LSTN_{*x*}/GDC 纳米短棒表面析出的 Ni 金属纳米颗粒随着 x 的增大而增加，析出更多金属纳米颗粒有利于 CO₂ 电还原反应的进行。

2.3 SOEC 电解性能

图 6(a, b) 分别为 CNO@LSTN_{*x*}/GDC($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 电解池在相同浸渍量(6:4:5)、850 °C、CO₂:H₂=5:5(体积比)电解模式下测得的 I - V 曲线和 1.5 V 下的 EIS 拟合曲线及等效电路图。图 6(a) 中五种电解池的电解电流密度分别为 0.622、0.725、0.756、0.794 和 0.799 A·cm⁻²，随着 B 位镍掺杂量的增大，电解池的电解电流密度逐渐增大。图 6(b) 显示随着 B 位镍掺杂量的增大，电解池的极化电阻随之降低。其中，CNO@LSTN₀/GDC 电解池在 1.5 V 下的极化电阻 R_p 最大(0.761 Ω·cm²)，CNO@LSTN_{0.20}/GDC 电解池的 R_p 最小(0.171 Ω·cm²)。其余三个电解池($x=0.05, 0.10, 0.15$)的 R_p 依次为 0.325、0.237、0.221 Ω·cm²，这与电解池电解电流密度的变化规律对应，表明 Ni 纳米金属颗粒析出能促进燃料极的 CO₂ 电还原反应(CO₂ Reduction Reaction, CO₂RR)过程。

CO₂RR 过程主要涉及到气体扩散、活性位点对气体的吸附解离、中间物种的形成及分解、晶格氧迁移、界面电荷转移等多个步骤^[37-38]。而不同步骤

所对应的频率范围存在交叉现象，需要采用 DRT 将阻抗谱数据由频域范围转换至时域范围，通过弛豫时间的长短判断电极反应涉及步骤的慢快^[39]。进一步对五种电解池在 850 °C、1.5 V 下测得的 EIS 谱图进行了 DRT 分峰拟合。如图 6(c) 所示，五种燃料极 CO₂RR 过程的 DRT 可分为 P1~P6 六个峰，峰面积即 CO₂RR 过程中各个步骤的 R_p ，通过条形图形式进一步对比(图 6(d))，并列出三个频段对应的 R_p (高频段(HF): P1+P2, 中频段(IF): P3+P4, 低频段(LF): P5+P6, 表 1)。HF 的 P1 和 P2 代表氧离子在电极/电解质界面的扩散过程，占总极化阻抗比例均最低，说明复合纤维加持浸渍物的修饰改性能有效增强纤维基燃料极与电解质层之间的界面结合及氧离子扩散。并且 B 位镍掺杂量增大有助于改善燃料极与 GDC 阻挡层之间的界面结合(图 4(a-e))，增强纤维基燃料极与电解质层之间的氧离子传导，降低高频段的 R_p 。IF 的 P3 与 P4 主要受 CO₂ 电化学还原过程中界面电荷转移影响，而原位析出的 B 位镍金属纳米颗粒与复合纤维、浸渍物能够提供足够多的异质界面(图 4(o))，加快界面电荷转移速率。CNO@LSTN_{0.20}/GDC 电解池 IF 段阻值高于 CNO@LSTN_{0.15}/GDC 电解池，说明 B 位镍金属纳米颗粒的原位析出需要控制在一定范围内才能有效促进界面电荷转移。LF 的 P5 和 P6 主要与 CO₂ 的吸附解离以及气体在电极内部扩散过程有关，占总极化

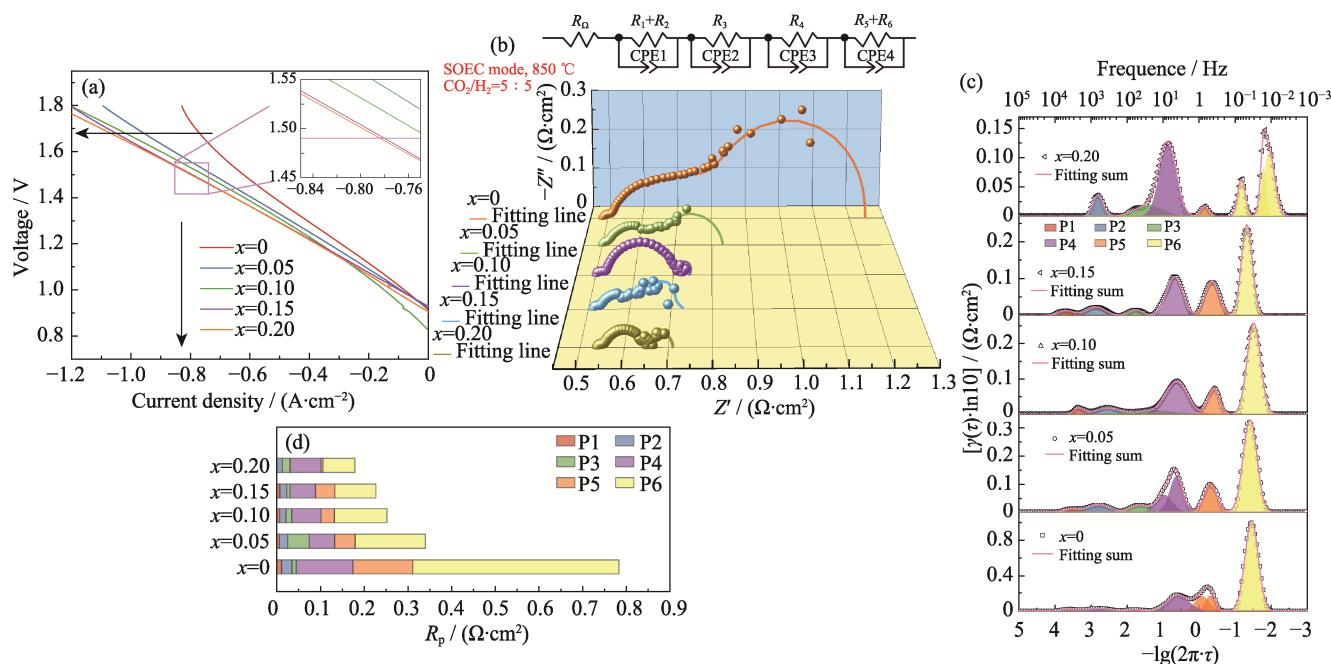


图 6 电解池在 850 °C、CO₂:H₂=5:5(体积比)条件下的电解性能

Fig. 6 Electrolytic performance of single cells at 850 °C under CO₂:H₂ at 5:5 (in volume)
(a) I - V curves; (b) EIS spectra, fitting lines and equivalent circuit under 1.5 V; (c) DRT fitting spectra;
(d) Histograms of polarization resistance for each peak in (c). Colorful figures are available on website

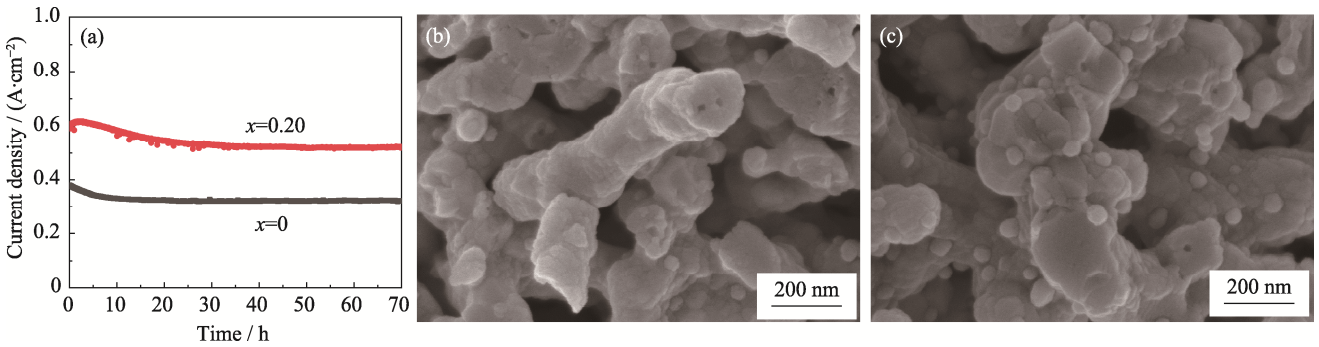


图 7 CNO@LSTN_x/GDC($x=0, 0.20$)电解池在 1.3 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)条件下的长期稳定性
Fig. 7 Long-term stability of CNO@LSTN_x/GDC ($x=0, 0.20$) single cells at 1.3 V, 850 °C under $\text{CO}_2:\text{H}_2$ at 5 : 5 (in volume)
(a) Long-term stability testing; (b, c) Cross-sectional SEM images of fuel electrodes with x at (b) 0 and (c) 0.2 after long-term stability testing

表 1 电解池在 1.5 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)下 DRT 分峰的 $R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$

Table 1 $R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$ associated with each DRT peak for single cells at 1.5 V, 850 °C and $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (in volume)				
Sample	HF(P1+P2)	IF(P3+P4)	LF(P5+P6)	Total
$x=0$	0.035	0.139	0.609	0.783
$x=0.05$	0.025	0.107	0.208	0.340
$x=0.10$	0.021	0.080	0.151	0.252
$x=0.15$	0.023	0.066	0.138	0.227
$x=0.20$	0.013	0.089	0.077	0.179

阻抗比例较大, 是主要速率限制步骤^[22, 40]。随着 B 位镍掺杂的增大, LF 降幅最大, 从 CNO@LSTN₀/GDC 电解池的 $0.609\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 CNO@LSTN_{0.2}/GDC 电解池的 $0.077\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 降幅达 87%。这表明 B 位镍掺杂量的增大能显著增强燃料极对 CO_2 的吸附解离能力。结合燃料极的结构形貌综合分析, B 位镍掺杂量的增大不仅能提供较多的氧空位, 在还原气氛工况下较多的 B 位 Ni 金属颗粒出溶也能有效增加三相活性位点, 显著增强电极对 CO_2 的吸附催化能力, 从而大幅度降低电解池的极化电阻, 充分提升电解池电解 CO_2 的性能。在 850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)、1.3 V 条件下对 CNO@LSTN_x/GDC($x=0, 0.20$)电解池进行长期稳定性测试。如图 7(a)所示, 两个电解池的电流密度在 70 h 内均未出现明显波动, $x=0.20$ 的电解池电流密度稳定在 $0.52\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于 $x=0$ 的 $0.32\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。图 7(b, c)为两种电解池在长期稳定测试后的断面 SEM 照片, 相较于图 4(k, o), 长期测试后的燃料极表面析出了更多的 Ni 颗粒, 尺寸稍有长大(40~50 nm)。 $x=0.20$ 的燃料极表面 Ni 出溶明显多于 $x=0$ 的燃料极, 因此 $x=0.20$ 的电解池具有更优异且稳定的电解性能。

3 结论

本研究采用静电纺丝制备 LSTN_x/GDC 复合纤维, 并在还原气氛工况下得到由原位 Ni 出溶纳米颗粒修饰的纤维基燃料极, 研究不同 B 位镍掺杂量对纤维基燃料极电解性能的影响。主要结论如下:

1) 随着 B 位镍掺杂量增大, 由 GDC 颗粒分散嵌入 LSTN_x 主骨架构成的 LSTN_x/GDC 复合纤维直径更为均匀(100~150 nm), 经 CNO 浸渍物(40~100 nm)修饰后的燃料极/电解质层界面结合逐渐改善, 在还原工况下纤维表面的镍金属纳米颗粒出溶(20~30 nm)明显增多。

2) 以 CNO@LSTN_x/GDC 为燃料极的电解池, 在 SOEC 模式下电解 CO_2 性能随着镍掺杂量的增加而增强。在 CNO 修饰以及 Ni 纳米颗粒原位出溶的共同作用下, CNO@LSTN_{0.20}/GDC 电解池在 1.5 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)条件下的电解电流密度提高到 $0.799\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化阻抗降为 $0.171\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 并在 1.3 V、850 °C、 $\text{CO}_2:\text{H}_2=5:5$ (体积比)条件下维持了约 70 h。

3) 结合燃料极的结构形貌和 DRT 综合分析可得, B 位镍金属纳米颗粒的原位析出与复合纤维、浸渍物构成丰富的异质界面, 可有效加快界面电荷转移, 显著增强电极对 CO_2 的吸附催化能力, 大幅度降低燃料极活化极化。

综上, 该纤维基燃料极的界面调控设计能有效提升 SOEC 电解 CO_2 性能, 为 SOEC 燃料极的研发应用提供新思路。

参考文献:

[1] QIAO J L, LIU Y Y, HONG F, *et al.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(2): 631.

- [2] XU R J, LIU S, YANG M T, *et al.* Advancements and prospects of perovskite-based fuel electrodes in solid oxide cells for CO₂ electrolysis to CO. *Chemical Science*, 2024, **15**(29): 11166.
- [3] EBBESEN S D, MOGENSEN M. Electrolysis of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **193**(1): 349.
- [4] DU Y Q, LING H, ZHAO L Y, *et al.* The development of solid oxide electrolysis cells: critical materials, technologies and prospects. *Journal of Power Sources*, 2024, **607**: 234608.
- [5] KEANE M, FAN H, HAN M F, *et al.* Role of initial microstructure on nickel-YSZ cathode degradation in solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(33): 18718.
- [6] PECHO O, MAI A, MUNCH B, *et al.* 3D microstructure effects in Ni-YSZ anodes: influence of TPB lengths on the electrochemical performance. *Materials*, 2015, **8**(10): 7129.
- [7] HAUNCH A, KUNGAS R, BLENNOW P, *et al.* Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science*, 2020, **370**(6513): eaba6118.
- [8] FU C J, MA Q, GAO L M, *et al.* Recent advances in perovskite oxides electrocatalysts: ordered perovskites, cations segregation and exsolution. *ChemCatChem*, 2023, **15**(11): e202300389.
- [9] LEI Y R, WANG Z, BAO A, *et al.* Recent advances on electrocatalytic CO₂ reduction to resources: target products, reaction pathways and typical catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **453**: 139663.
- [10] MA Q L, TIETZ F. Comparison of Y and La-substituted SrTiO₃ as the anode materials for SOFCs. *Solid State Ionics*, 2012, **225**: 108.
- [11] 卢恺振, 王乐莹, 罗凌虹, 等. 可逆固体氧化物电池 SrTiO₃ 基燃料电极材料的研究进展. *陶瓷学报*, 2023, **44**(6): 1066.
- [12] SUN X F, WANG S R, WANG Z R, *et al.* Anode performance of LST- x CeO₂ for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **183**(1): 114.
- [13] MOGENSEN M, LINDEGAARD T, HANSEN U R, *et al.* Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, **141**(8): 2122.
- [14] XU J, ZHOU X L, CHENG J H, *et al.* Electrochemical performance of highly active ceramic symmetrical electrode La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.3}Fe_{0.7}O_{3- δ} -CeO₂ for reversible solid oxide cells. *Electrochimica Acta*, 2017, **257**: 64.
- [15] ZHANG X M, SONG Y F, GUAN F, *et al.* Enhancing electrocatalytic CO₂ reduction in solid oxide electrolysis cell with Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_{2- δ} nanoparticles-modified LSCM-GDC cathode. *Journal of Catalysis*, 2018, **359**: 8.
- [16] PAN J L, MA G J, SONG L M, *et al.* Non-precious high stability/catalytic activity co-based perovskite as SOFC anode: *in-situ* preparation by fuel reducing method metals. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(8): 911.
- [17] 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. *Advanced Materials*, 2020, **32**(6): 1906193.
- [18] KIM Y H, JEONG H, WON B, *et al.* Exsolution modeling and control to improve the catalytic activity of nanostructured electrodes. *Advanced Materials*, 2023, **35**(16): 2208984.
- [19] XU M, CAO R, QIN H, *et al.* Exsolved materials for CO₂ reduction in high-temperature electrolysis cells. *Materials Reports: Energy*, 2023, **3**(2): 100198.
- [20] NECHACHE A, HODY S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: a short review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **149**: 111322.
- [21] GAN L Z, YE L T, TAO S W, *et al.* Titanate cathodes with enhanced electrical properties achieved *via* growing surface Ni particles toward efficient carbon dioxide electrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(4): 3137.
- [22] YANG X X, SUN W, MA M J, *et al.* Achieving highly efficient carbon dioxide electrolysis by *in situ* construction of the heterostructure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(17): 20060.
- [23] HE S, ZOU Y F, CHEN K F, *et al.* A critical review of the nanostructured electrodes of solid oxide cells. *Chemical Communications*, 2022, **58**(76): 10619.
- [24] 陈静, 冯宇, 赵祯祥, 等. 静电纺丝技术在固体氧化物燃料电池中的应用. *硅酸盐学报*, 2021, **49**(9): 1861.
- [25] 张志鹏, 蒋耀, 周星宇, 等. 静电纺丝技术在固体氧化物燃料电池电极材料的应用. *功能材料*, 2023, **54**(9): 9038.
- [26] ZHANG X X, ZHENG Y P, DING Z F, *et al.* Nanoscale intertwined biphasic nanofiber as active and durable air electrode for solid oxide electrochemical cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11**(23): 8592.
- [27] XU C M, ZHANG L H, SUN W, *et al.* Building efficient and durable 3D nanotubes electrode for solid oxide electrolytic cells. *Journal of Power Sources*, 2023, **556**: 232479.
- [28] HU Q J, FAN L Q, WANG Y W, *et al.* Nanofiber-based La _{x} Sr_{1- x} TiO₃-Gd _{y} Ce_{1- y} O_{2- δ} composite anode for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2017, **43**(15): 12145.
- [29] ZHANG D, ZHOU J, LUO Y, *et al.* Robust cobalt-free perovskite type electrospun nanofiber cathode for efficient electrochemical carbon dioxide reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2023, **587**: 233705.
- [30] CIUCCI F, CHEN C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: a bayesian and hierarchical bayesian approach. *Electrochimica Acta*, 2015, **167**: 439.
- [31] EFFAT M B, CIUCCI F. Bayesian and hierarchical bayesian based regularization for deconvolving the distribution of relaxation times from electrochemical impedance spectroscopy data. *Electrochimica Acta*, 2017, **247**: 1117.
- [32] CHOI Y, CHO H J, KIM J, *et al.* Nanofiber composites as highly active and robust anodes for direct-hydrocarbon solid oxide fuel cells. *ACS Nano*, 2022, **16**(9): 14517.
- [33] ZHOU Z L, CUI J J, LIU Z R, *et al.* Exsolved medium-entropy alloy fecocuni in titanate fibers enables solid oxide cells with superb electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, **13**: 7563.
- [34] 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} 基纤维燃料电极的浸渍改性. *硅酸盐学报*, 2024, **52**(5): 1676.
- [35] CHAO Y, KE W X, ZHOU W Y, *et al.* Constructing LaNiO₃/NiO heterostructure *via* selective dissolution of A-site cations from La_{1- x} Sr _{x} NiO₃ for promoting oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **941**: 168908.
- [36] WANG T P, SUN N, WANG R Z, *et al.* *In-situ* dual-exsolved nanometal anchoring on heterogeneous composite nanofiber using as SOEC cathode for direct and highly efficient CO₂ electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2025, **626**: 235821.
- [37] YANG CC, TIAN Y F, PU J, *et al.* Anion fluorine-doped La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3- δ} perovskite cathodes with enhanced electrocatalytic activity for solid oxide electrolysis cell direct CO₂ electrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(2): 1047.
- [38] JIANG Y, CHEN F L, XIA C R. A review on cathode processes and materials for electro-reduction of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources*, 2021, **493**: 229713.
- [39] WILLIAMS N J, OSBORNE C, SEYMOUR I D, *et al.* Application of finite Gaussian process distribution of relaxation times on SOFC electrodes. *Electrochemistry Communications*, 2023, **149**: 107458.
- [40] LU C Y, XU C M, SUN W, *et al.* Enhancing catalytic activity of CO₂ electrolysis by building efficient and durable heterostructure for solid oxide electrolysis cell cathode. *Journal of Power Sources*, 2023, **574**: 233134.