第 49 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 1
2021 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200509

综 合 评 述

纳/微异构型钙钛矿氧化物电极在固体氧化物燃料电池的研究进展

王一帆[1,2]，孙毅飞[3]，盖鑫磊[1,2]，金建兑[2]，卜云飞[1,2]

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院，南京 210044；2. UNIST-NUIST 中韩能源与环境联合实验室，南京 210044；
3. 厦门大学能源学院，福建 厦门 363102)

摘　要：开发高效、稳定、廉价的钙钛矿氧化物电极材料是固体氧化物燃料电池(SOFC)进一步商业化发展的关键。目前，研究重点仍集中在解决阳极积碳、硫毒化以及阴极氧还原(ORR)低温性能不佳等问题。最近，有研究报道，一些易还原过渡金属元素掺杂的钙钛矿可以在还原气氛中原位析出该金属并以纳米颗粒的形式“镶嵌”在钙钛矿表面形成“纳米金属–钙钛矿”复合结构。该方法制备的材料具有性能高、抗积碳能力强、可再生性好等优点。从钙钛矿氧化物本体的选择、A/B 位掺杂、缺陷调整、以及拓扑离子交换、相变诱发等方面，总结了近年来关于构建纳米(析出金属颗粒)微米(钙钛矿氧化物母体)异质结构(统称纳微异构)钙钛矿氧化物纳米纤维复合电极的研究。此外，总结了具有纳米纤维状形貌的钙钛矿氧化物电极及其结构对于 SOFC 性能、稳定性的影响，最后提出了该类纳微异构材料的优势、不足和展望。

关键词：固体氧化物燃料电池；钙钛矿氧化物；异质结阳极；阴极；形貌；纳微异构
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0070–13
网络出版时间：2020–12–17

Recent Development on Nano- and Micron-heteromorphism Perovskite Oxide Nanofiber Electrode for SOFC

WANG Yifan[1,2], *SUN Yifei*[3], *GE Xinlei*[1,2], *KIM Guntae*[2], *BU Yunfei*[1,2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Engineering, Nanjing 210044, China;
2. UNIST-NUIST China South Korea Joint Laboratory of Energy and Environment, Nanjing 210044, China;
3. School of Energy, Xiamen University, Xiamen 363102, Fujian, China)

Abstract: The development of efficient, stable and inexpensive electrode materials is a key to the further commercialization of solid oxide fuel cells (SOFC). This should solve some problems of anode carbon deposition, sulfur toxicity and poor low-temperature performance of cathode oxygen reduction reaction (ORR). Recent studies indicate that some reducible transition metal element dopants could *in situ* exsolved from perovskite lattice in reducing atmosphere, and pinning on the surface to form a “nanometal/perovskite” composite structure. The material prepared by this method has some advantages of high performance, strong carbon deposition resistance, good stability, and good regeneration. This review represented recent work on the construction of nano- (in situ exsolved metal particles) micron- (perovskite oxide parent) heterostructure (collectively referred to as nano- and micron-isomerisms) perovskite oxide composite electrode with a nanofiber morphology from the perovskite parent selection, A/B site doping, defect manipulation, topological ion exchange, and phase transition trigger. The affecting factors on the SOFC performance and stability were also summarized. In addition, the advantages, disadvantages, and prospects of the nano- and micron-isomer materials were also discussed.

Keywords: solid oxide fuel cell; perovskite oxide; heterostructure; anode; cathode; morphology; nano-isomerization

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种可直接将化学能转化为电能的全固态能源转化系统，与传统的质子交换膜燃料电池相比，SOFC 具有燃料适用、转换效率高等优点[1]。然而过高的运行温度(＞800 ℃)

收稿日期：2020–07–09。　修订日期：2020–08–17。
基金项目：国家自然科学基金青年项目(21706132)，南京信息工程大学科研启动经费，江苏省特聘教授基金项目，厦门大学南强青年拔尖人才计划启动基金。
第一作者：王一帆(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：卜云飞(1984—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–07–09.　**Revised date:** 2020–08–17.
First author: WANG Yifan (1995–), Male, Master candidate.
E-mail: wangyf1219@yeah.net
Correspondent author: BU Yunfei (1984–), Male, Ph.D., Professor.
E-mail: Yunfei.Bu@nuist.edu.cn

限制了该技术的广泛普及，且限制了高效、廉价、稳定的电极材料的选择[2–4]。传统的 SOFC 阳极由镍基金属陶瓷与电解质材料复合而成，具有良好的导电性、氧化反应催化活性，及与电解质的兼容性。但镍基陶瓷易受到积碳和硫毒化的影响，造成电池性能衰减与失活。相较之下，钙钛矿氧化物是一类极具前景的下一代 SOFC 阳极材料，其具有较高的化学稳定性和抗硫抗积碳性能，但其仍面临中低温运行时的电导率降低，活性降低，阻抗较大等问题[5–8]。同样，钙钛矿氧化物阴极也因中低温化产生较高的 Ohmic 和极化阻抗使 SOFC 的能量损失呈几何增长，阴极氧还原(ORR)所需活化能升高，严重影响系统性能[9–12]。

因此，开发适用于中低温 SOFC 的高效、稳定、廉价的钙钛矿氧化物电极材料(阳、阴极)是研究的热点和重点。本综述介绍了 SOFC 向中温区进化中电极开发的研究进展，并重点介绍原位析出、纳米纤维制造等在创制纳米/微米异质结构的钙钛矿氧化物电极材料在 SOFC 中的应用，及其微观结构的改变对于中低温下电极性能改善的机理。

1　离子/电子混合电导电极材料

为解决上述问题，研究者把目光集中到了具有离子/电子混合电导(MIEC)特性的单钙钛矿(ABO_3)、双钙钛矿($AA'BB'O_{6-\delta}$)、Ruddlesden–Popper(RP)($A_2BO_{4-\delta}$)层状钙钛矿等基于钙钛矿及其衍生物结构的氧化物上。该类氧化物在还原气氛下具有良好的氧化还原稳定性以及在含碳燃料中较高的抗积碳和耐硫等特性。不仅如此，钙钛矿在 A 位和 B 位还有着很强的掺杂能力，因此其理化性质呈现多样可调的特性。如，$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSCM)、Ba_2FeMoO_6(BFMO)、$Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ (SFMN)、$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$(BSCF)等[13–16]。

2　纳/微异构复合钙钛矿电极

2.1　原位析出法的引入

尽管部分钙钛矿氧化物材料解决了积碳和硫毒化等问题，通过引入离子相扩展了三相界面(TPB)，但是仍存在催化活性低、导电性能差的问题。因此，进一步开发高效稳定的钙钛矿电极材料尤为关键。通过物理气相沉积或者化学浸渍使具有催化活性的纳米颗粒分布在多孔材料表面，构建异质结构，可有效提升电极性能[17–19]。但在原位高温条件下，沉积法面对复杂的多孔径、多维度的电极表面环境无法对沉积物的大小、分布进行有效的控制。并且，由于沉积的金属纳米颗粒较少，性能提升不明显。近年来，通过原位析出在多孔阳极表面均匀析出稳定的纳米颗粒催化剂的方法得到了广泛的关注，是 SOFC 阳极研究的前沿和热点[20–24]。

原位析出法通过在钙钛矿氧化物 B 位上掺入 Pd、Ru、Pt、Co 和 Ni 等具有催化活性的过渡金属，随后它们会在高温还原气氛中从钙钛矿骨架结构中析出，镶嵌在钙钛矿母体表面形成异质结构(图 1)。由于掺杂元素在材料表面的偏析难易度会随氧空位的变化而发生改变，因此 Kwon 等[25]系统研究了掺杂元素与氧空位共偏析机理，发现随着还原气氛下瞬间大量引入的氧空位，层状钙钛矿会出现自发的析出，氧空位与相邻的 B 位金属向晶体表面共偏析的模型示意图如图 2a 所示，通过密度泛函理论(DFT)计算 B 位过渡金属伴随氧空位的共偏析能发现：Co、Ni 比 Mn 和 Fe 更利于向晶体表面偏析(图 2b)。当该金属以高分散性纳米粒子的形式从钙钛矿骨架结构中析出时，会形成的高活性金属纳米颗粒接触相，可以显著提高阳极对燃料气的催化活性[26–28]。因不需要多次沉积前驱体，原位析出较传统沉积法具有更高的合成效率，且活性组分分布更加均匀。此外，原位析出纳米颗粒与钙钛矿母体之间有着很强的相互作用与协同催化性质，可有效地利用燃料气，提高抗积碳和耐硫性[29–31]。

构建纳微异质结构在阴极中也被广泛应用，有效缓解中温下由于氧离子通过电解质和电极表面的慢反应动力学所引起的欧姆极化和电化学极化。He 等[32]制备的 Ag 改性 $Ba_{1-x}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(BCFN)，银离子发生原位析出，增加了电化学反应活性位点，DFT 结果证实 Ag 掺杂导致 A 位钡离子被部分取代，有效地降低了氧空位形成能。Yang 等[33]制备的 $SrFe_{0.85}Ti_{0.1}Ni_{0.05}O_{3-\delta}$(SFTN)通过晶体表面均匀分布的 NiO 进行改性，活性 NiO 的引入基于 Ni 纳米粒子在 SFTN 表面原位析出，大大提高了阴极性能。

然而由于钙钛矿氧化物在维持自身结构稳定和析出离子数量之间存在平衡，过量的析出将会破坏钙钛矿的化学计量比及晶体结构，因此原位析出的金属纳米粒子数量有限，且存在析出阈值低、溶出、生长速率缓慢等问题，限制了其进一步的发展[34]。因此，深入的了解钙钛矿氧化物析出离子种类、数量、尺寸与自身结构之间的演变的关系对该析出策略的透彻掌握和进一步优化调控显得尤为关键。

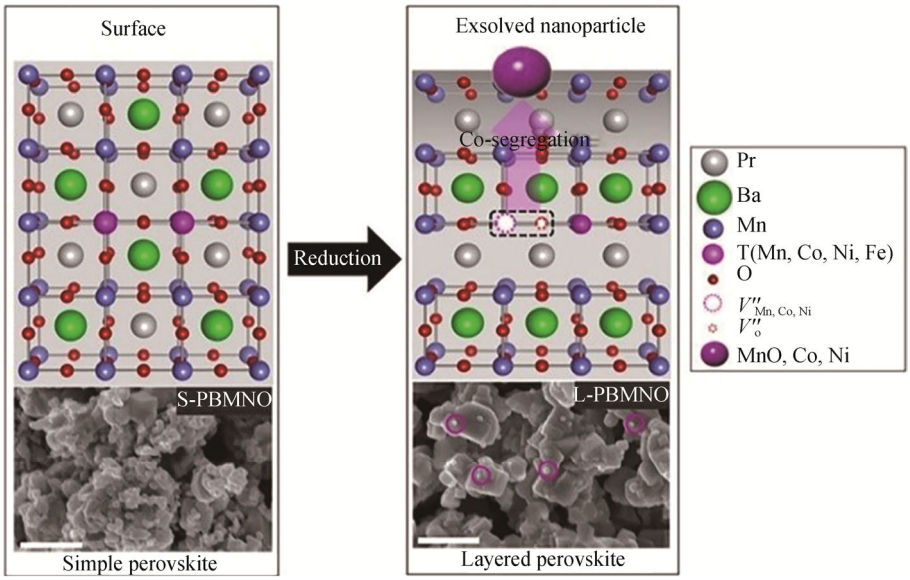
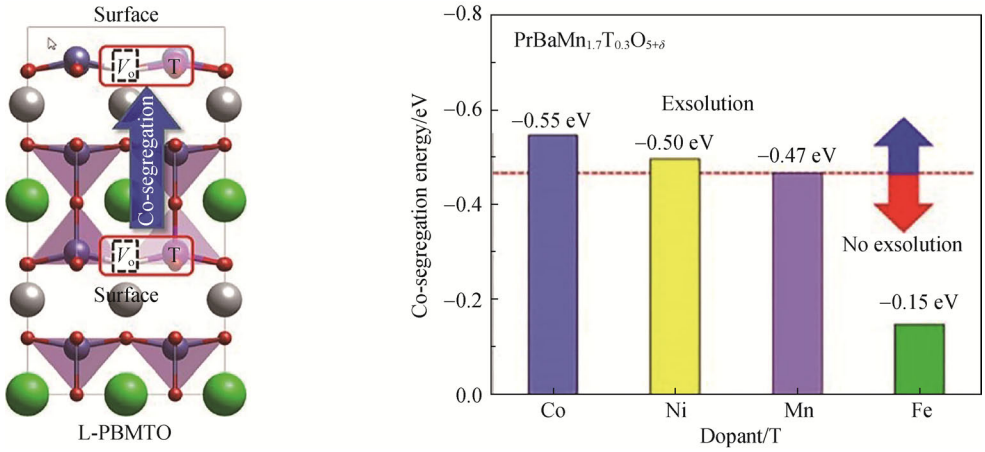


图 1 还原气氛下层状钙钛矿 B 位阳离子析出与氧空位共生示意图[25]

Fig. 1 Exsolution of B-site cation with oxygen from layered perovskite in a reducing atmosphere[25]



(a) Schematic illustration of model used for the calculations of co-segregation energy (b) Comparison of the co-segregation energy

L-PBMTO is layered perovskite $PrBaMn_{1.3}T_{0.3}O_{5+\delta}$ (T=Mn、Co、Ni、Fe).

图 2 金属纳米粒子共偏析模型及共偏析能的比较示意图[25]

Fig. 2 Co-segregation model of metal nanoparticles and the comparison of co-segregation energy[25]

2.2 纳米粒子的析出调控

对于析出种类、数量、尺寸的调控问题，目前的研究主要通过外部环境和内部结构 2 个方面进行调整：外部析出生长环境的优化，包含还原温度、气氛、还原时间等因素的考察，整体偏工艺的研究。Sun 等[35]以 Co 掺杂 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}MnO_x$(PBMCo)为研究对象，通过 770~850 ℃在 0.5 Pa 氢气下的原位透射电子显微镜(TEM)表征发现：温度上升，更易金属纳米粒子地析出，当在 850 ℃、0.5 Pa 氢气下，随着时间推移，晶体表面 Co 纳米粒子渐渐析出(图 3)。Neagu 等[36]利用 TEM 原位观测 $La_{0.43}Ca_{0.37}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O_3$(LCTN)上单个纳米颗粒析出随时间的演化，如图 4 所示，作者结合时段内多张 TEM 快照计算粒子的宽度和高度，揭示析出过程中粒子成核和生长的动力学(图 5)：成核发生在 0.2 s 以内，之后约 10 s 内没有增长，生长动力学在间断期和突然生长期之间交替且粒子演化保持各向同性，在高度和宽度上成比例生长，表明金属纳米粒子的析出是一个高度可控的过程。

内部析出因素包含：基底颗粒大小、A 位缺陷、晶格应变、掺杂种类等偏向材料的本征属性。Han 等[37]通过晶格应变控制 B 位纳米颗粒的析出，析出的金属纳米颗粒有较好的热稳定性、还原温度不高、析出速率快且可控，实现钙钛矿薄膜中纳米颗粒的大量析出，通过压缩应变可获得超过每平方微米 1 100 个的纳米活性位点增加。Santaya 等[38]通过固相反应

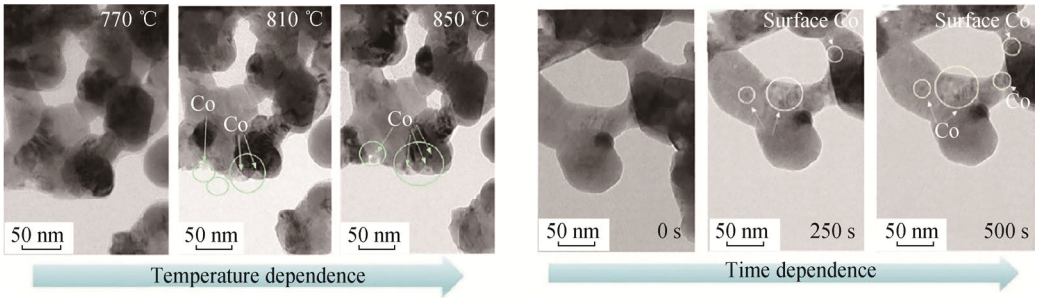


图 3　金属纳米粒子的析出随时间的演化过程[35]

Fig. 3　Evolution process of metal nanoparticles exsolution with time[35]

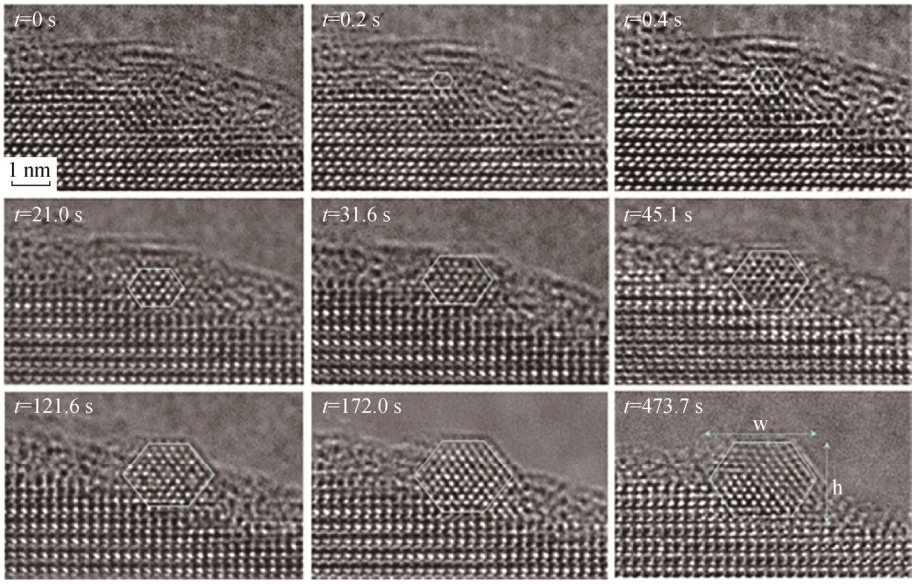
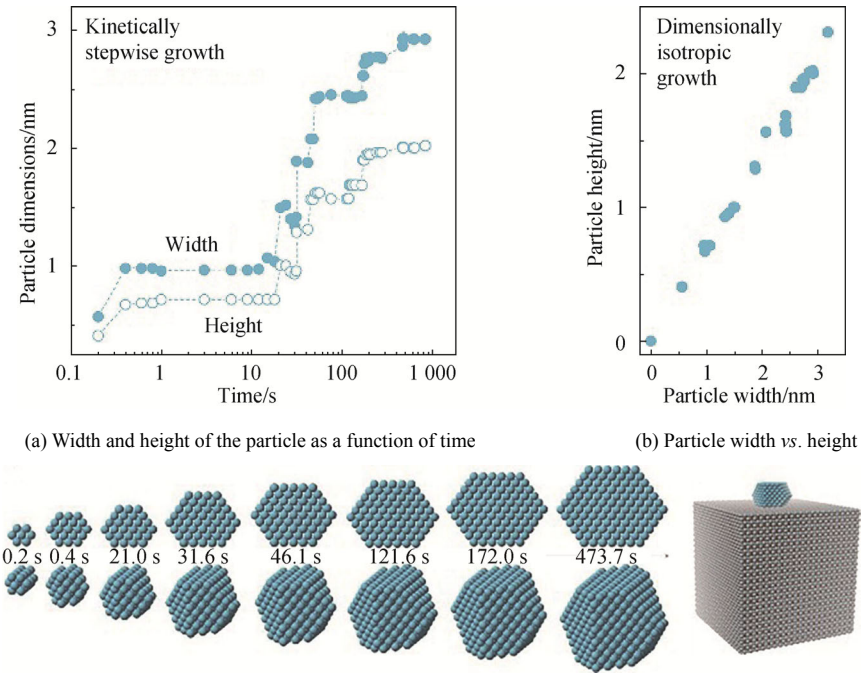


图 4　原位直接观测 LCTN 颗粒成核与生长[36]

Fig. 4　*In situ* observation of nucleation and growth of $La_{0.43}Ca_{0.37}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O_3$(LCTN) particles[36]



(a) Width and height of the particle as a function of time　　(b) Particle width *vs*. height

(c) 2D and 3D models of the time evolution of a particle during exsolution

图 5　金属纳米粒子的析出随时间演化规律示意图[36]

Fig. 5　Evolution law of metal nanoparticles exsolution with time[36]

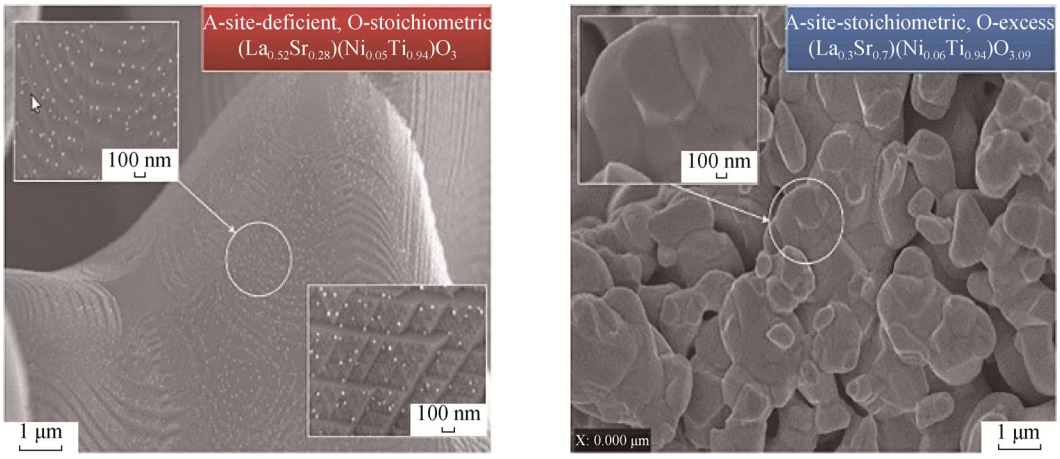
(SSR)和溶胶–凝胶法(SG)制备 $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$，热重分析(TGA)和程序升温还原(TPR)结果表明：在相同的还原条件下，由 SG 制备的样品粒度达到亚微米级的 $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ 比 SSR 制备的微米粒度的样品更利于阳离子偏析到表面。

通过构造 A 位缺陷则可以为金属纳米粒子的析出提供额外的驱动力[39–41]。Neagu 等[20]通过调整与理想 ABO_3 化学计量比的差值，证实了具有 A 位缺陷的钙钛矿氧化物的 B 位掺杂离子更容易析出。其过程如式(1)和式(2)所示：

$$A_{1-\alpha}BO_{3-\delta} \xrightarrow{\text{Exsolution}} (1-\alpha)ABO_{3-\delta'} + \alpha B \quad (1)$$

$$ABO_{3-\delta} \xrightarrow{\text{Exsolution}} (1-\alpha)ABO_{3-\delta'} + \alpha AO + \alpha B \quad (2)$$

在 B 位均含有 6%(摩尔分数)Ni 且置入相同还原条件中，制造 A 位缺陷的 $La_{0.52}Sr_{0.28}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_3$ 表面生成了许多均匀覆盖的金属镍纳米颗粒，符合化学计量的 $La_{0.3}Sr_{0.7}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3.09}$ 则没有观察到颗粒生长(见图 6)。Sun 等[42]利用 A 位缺陷促进了 Ni 掺杂$(La_{0.7}Sr_{0.3})CrO_3$(LSCNi)上 Ni 的析出，在含 7.5 g/m^3 H_2S 的 H_2 中最大功率密度达到 460 mW/cm^2，与满足化学计量的 LSCNi 的 135 mW/cm^2 相比，在性能上有很大的提升。Zhu 等[43]用 Ni 取代 $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ 中的 Fe，形成了 A 位缺陷的 $Sr_{0.95}(Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07})O_{3-\delta}$(STFN)，通过对比 $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}0_{3-\delta}$(STF)和 STFN 阳极的单电池在不同温度以及不同氢分压下的电流电压特性(图 7)发现：使用 STFN 阳极的电池在 800 ℃的湿 H_2 和空气中具有 950 mW/cm^2 最大功率密度，远高于 STF 阳极电池，并且 STFN 阳极电池在较低温度下依然能保持较高的功率密度。在长时间工作下，依旧能保持良好的电池性能(图 8)。



(a) A-site-deficient oxygen stoichiometric $La_{0.52}Sr_{0.28}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_3$ (b) A-site-stoichiometric oxygen-excess $La_{0.3}Sr_{0.7}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3.09}$

图 6 A 位缺陷对于钙钛矿母体析出影响[20]

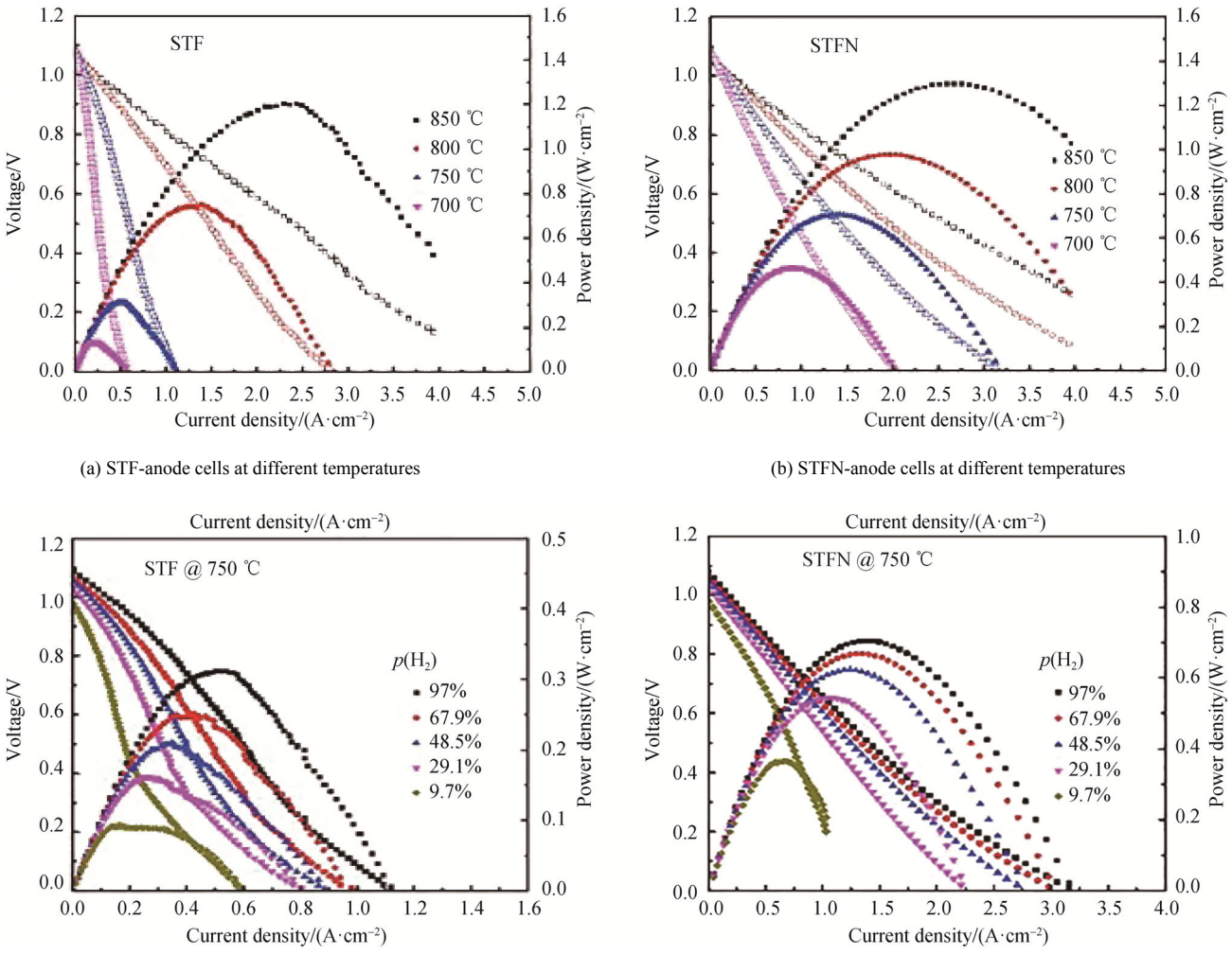
Fig. 6 Effect of A-site defects on the exsolution of perovskite matrix[20]

具有催化活性的过渡金属离子通常置于钙钛矿氧化物的 B 位，但是当 A 位与 B 位离子半径相差较小时，过渡金属离子也有可能掺杂到 A 位。如 Lee 等[44]采用水热法合成了非均相催化剂 Ni 溶性 $CaTiO_3$ 亚微米颗粒，实验数据表明：相比传统固相法该材料具有更大的比表面积且 Ni 纳米粒子可以从钙钛矿氧化物的 A 位析出，有效地克服了钙钛矿氧化物深层金属不完全溶出的局限性，这为在低温电化学体系中制备多相电极材料提供了另一种思路。

3 纳微异构复合钙钛矿电极析出结构的演化

3.1 合金原位析出纳米合金

除了单金属析出外，近来已有研究发现，一些双过渡金属掺杂的钙钛矿会在原位条件下析出合金纳米颗粒，这一现象进一步丰富的该法所创制材料的功能性。Du 等[15]通过在 850 ℃的氢气中还原钙钛矿 $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$(SFMNi)制备了析出金属纳米粒子修饰的陶瓷阳极，还原气氛中的处理使得钙钛矿相转变为含有 RP 结构 $Sr_3FeMoO_{7-\delta}$、钙钛矿 $Sr(FeMo)O_{3-\delta}$ 以及双金属合金纳米粒子催化剂 $FeNi_3$ 的混合相，且形成的 $FeNi_3$ 合金纳米粒子均匀分布在钙钛矿母体的陶瓷骨架表面，大大提高了 SFMNi 陶瓷阳极的电化学性能(图 9 和图 10)。850 ℃、湿 H_2 中的最大功率密度达到了 960 mW/cm^2。同时，该组制备的新型双钙钛矿 $Sr_2FeMo_{2/3}Mg_{1/3}O_{6-\delta}$，因 Mo 和 Mg 价差大保持了材料 B 位双钙钛矿结构，而铁离子同时占据 2 个不同的 B 位，引入了反位缺陷结构，使晶格中大量存在 Fe_B–O–Fe_B 键，促进晶



(a) STF-anode cells at different temperatures

(b) STFN-anode cells at different temperatures

(c) STF-anode cells under different H_2 partial pressures

(d) STFN-anode under different H_2 partial pressures

STF is $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}0_{3-\delta}$; STFN is $Sr_{0.95}(Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07})O_{3-\delta}$.

图 7　原位析出纳米金属颗粒对于钙钛矿阳极电池性能影响的电压–电流密度(V–J)极化曲线[43]

Fig. 7　Voltage–current density(V–J) polarization curves of the effect of *in-situ* exsolution of nano metal particles on the performance of perovskite positive battery[43]

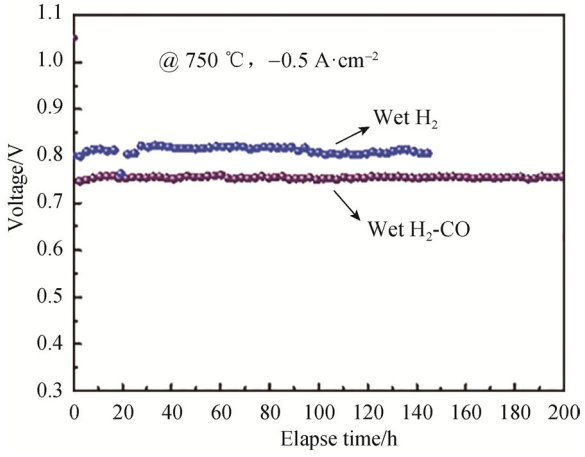
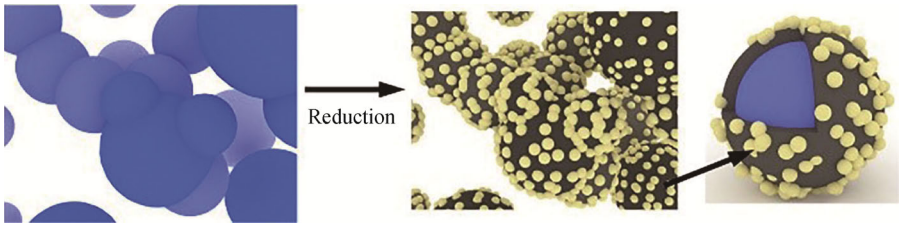


图 8　750 ℃时 STFN 阳极电池的稳定性示意图[43]

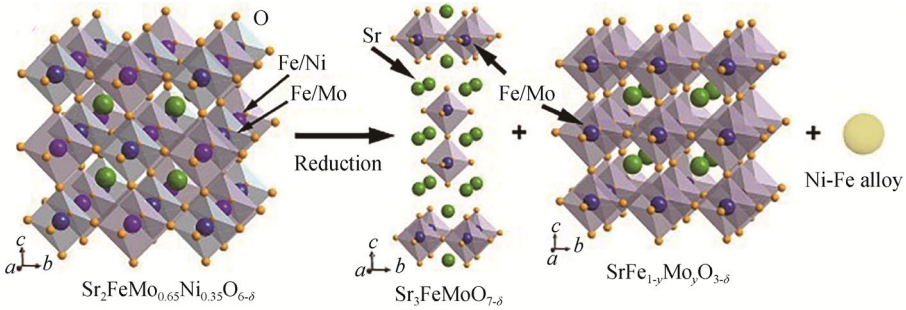
Fig. 8　Cell voltage versus time for STFN-anode cells at 750 ℃[43]

格中氧空位的形成和氧离子的迁移，使该氧化物具有优异的电化学性能[45]。

对于 Co–Fe 合金的析出过程，Chen 等[46]设计了 La/Sr(A 位)和 Co/Fe(B 位)物质的量等比例的 $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.45}Fe_{0.45}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$(LSCFN)钙钛矿氧化物进行研究，在 750 ℃中，3%H_2O-97%H_2 下热处理后，发现尖晶石结构从初始钙钛矿结构中析出，并伴有 $Co_{1-x}Fe_x$ 合金纳米粒子析出，随着还原温度升高和还原时间的延长，母体中尖晶石结构和合金中铁的含量均呈增加趋势。Co–Fe 合金的组成则随着燃料气的不同而发生相应的变化，Zhu 等[47]发现：LSCFN 在干/湿 H_2 下均观察到 $Co_{1-x}Fe_x$ 相的析出，但有所不同的是干 H_2 条件下合金相中 Fe 含量要高得多，约为 60%(摩尔分数)，最大功率密度为 1 200 mW/cm^2，而湿 H_2 下最大功率密度为 950 mW/cm^2。



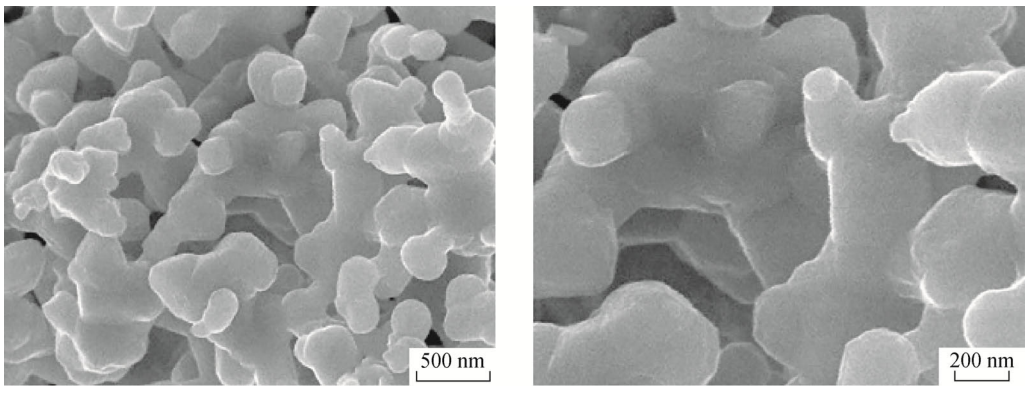
(a) Structure transformation



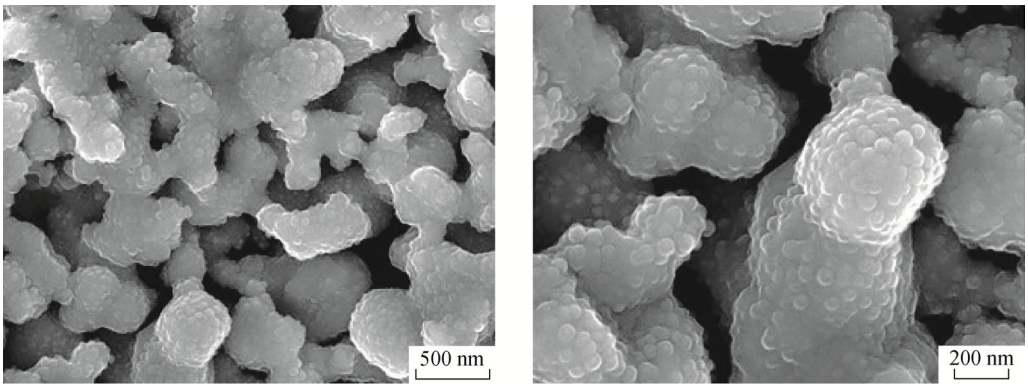
(b) Surface morphology evolution

图 9 还原气氛下 $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ 阳极结构转变和表面形貌演化的图解模型[15]

Fig. 9 Illustration models for structure transformation and surface morphology evolution of $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ anodes under reducing atmosphere[15]



(a) As-prepared SFMNi (b) Fig.10(a) in high magnification



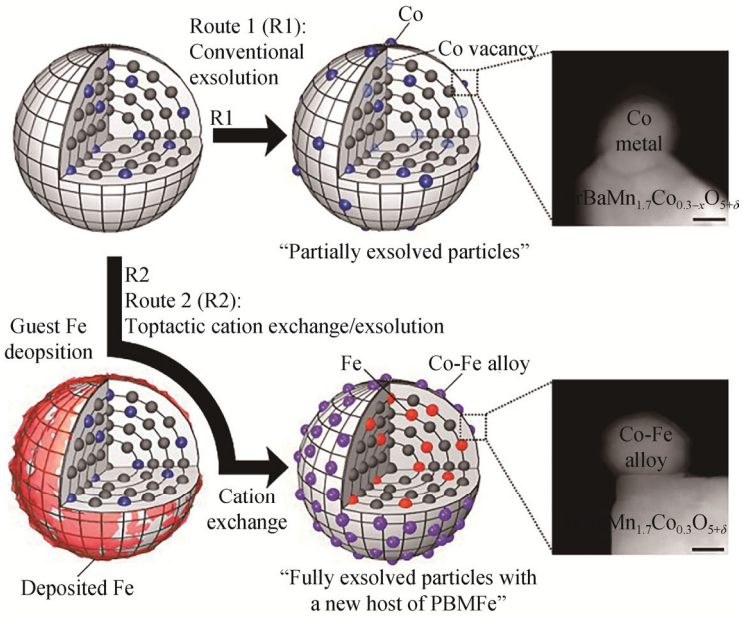
(c) Reduced SFMNi (d) Fig.10(c) in high magnification

图 10 还原前后 SFMNi 的 SEM 照片[15]

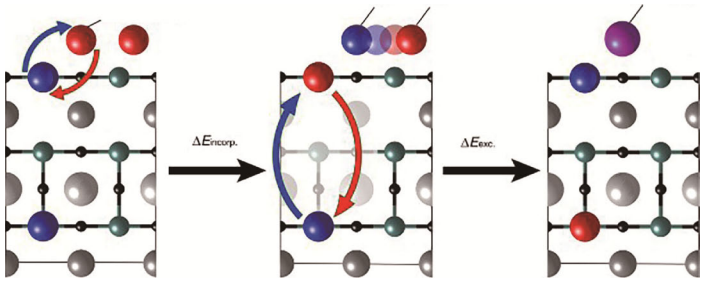
Fig. 10 Field emission SEM images of $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$(SFMNi) before and after reduction[15]

3.2　原位析出相稳定结构

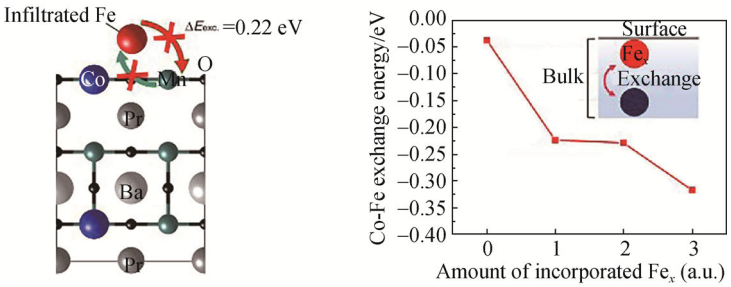
当层状钙钛矿氧化物化学计量比为 $AA'C_{2-x}D_xO_{5+\delta}$ 时，伴随 B 位析出 y mol 的 D 金属，将会在 B 位产生对应量的空位，当过多的 D 金属溶出，则会导致主体材料结构破坏。因此在高温还原气氛下，引入其他过渡族离子交换析出离子占据的母体位置，而保持钙钛矿氧化物的整体结构特征成为研究的方向。Joo 等[48]的报道，证明了该思路的可行性，他们引入了拓扑离子交换的方法，即用 x mol 的客体阳离子来交换溶出的 x mol 具有催化活性的金属颗粒。如图 11 所示，在还原气氛下，由于沉积材料 Fe 的共偏析能低于主体阳离子 Co 的共偏析能，从而 Co 和 Fe 在 $PrBaMn_{1.7}Co_{0.3}O_{5+\delta}$中可以实现离子交换，且晶体结构不发生任何变化，当足够多具有催化活性的金属颗粒溶出，保持钙钛矿结构内 B 位原子与氧原子的连接性，不产生 B 位空位，保证钙钛矿材料稳定性的同时实现有效的氧离子和电子传导，析出后在表面自然形成的 Co–Fe 合金，产生了更高的催化活性，以其制作的电解质支撑型电池在 800 ℃的最大功率密度达到了 1 834 mW/cm^2。



(a) Exsolution process with and without topotactic ion exchange



(b) Topotactic ion exchange energetics for the mechanism of particle exsolution



(c) Unfavorable incorporation energy　　(d) Calculated energetics for the Co–Fe$_x$ exchange

图 11　拓扑交换纳米合金粒子演化示意图[48]

Fig. 11　Evolution of topological exchange nano alloy particles[48]

4 纳/微异构复合钙钛矿电极

4.1 纤维状钙钛矿氧化物的优势

纳/微异构钙钛矿氧化物电极性能虽然稳定，但过高的成相温度限制了它们的比表面积，且通过溶胶凝胶或固相法合成的高维度电极内部传导曲折、内阻较大。如何通过形貌控制进一步提升比表面积提升电化学性能成为焦点。

通过静电纺丝技术可以制备出一维的纤维状钙钛矿氧化物可以很好的解决这个问题，由于其在电子传递和传质方面的优势，形貌上形成具有多种孔径的高比表面积低维度的电极结构，大大提高了 SOFC 的性能，并且近年来,研究者已将多种具有钙钛矿和 RP 型金属氧化物结构的 MIEC 材料电纺成纳米纤维，具有工业化应用前景[49–52]。

Zhi 等[53]探究了一维纳米纤维 $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$(LSCF)作为中温 SOFC 的电极材料对 SOFC 性能的改善，煅烧后的 LSCF 纳米纤维呈多孔网状，在电解质上沉积并烧结后结构形貌得以保留，750 ℃时的功率密度为 900 mW/cm^2，在加入 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$(GDC)后功率密度达到 1 070 mW/cm^2，多孔结构更有利于电解质材料的渗透，减少浸渍液的富集。Chen 等[54]考察了 LSCF 纤维电极的合成条件，发现柠檬酸的加入，降低了成相温度，但破坏了部分纳米纤维结构，因此并未表现出更小的极化电阻(R_p)值和 ORR 反应的活化能(E_a)，保持纤维构型的 LSCF 则显示出最优的性能。弛豫时间分布(DRT)分析结果表明，纤维基电极具有最短的弛豫时间和最小的传质阻力，这可能是因为具有较大长径比的纤维阴极独特的分层多孔结构，几何建模和模拟的结果也证实了纤维越薄、越长，纤维的电荷和传质路径越高效。

4.2 纤维状钙钛矿氧化物的结构调控

Bu 等[55]制备出具有高长径比和比表面积可控的多孔钙钛矿型$(PrBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.95}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$(PBSCF)，多孔量、多种孔径结构为电化学反应提供足够的活性位点及较大的比表面积，如图 12 所示，直径为 300 nm 的纤维由均匀分散的 20~40 nm 的颗粒和 5~10 nm 的介孔组成，随着过氧乙酰硝酸酯(PAN)的质量分数由 6%增加至 10%，纳米颗粒的尺寸和数量显著减小，纤维直径增大，高煅烧温度则会增加颗粒尺寸，减少纳米纤维介孔的尺寸，以此来实现纤维状钙钛矿氧化物的有效调控。

随后为了进一步扩大比表面积通过同轴纺丝技术，引入了具有中空结构的 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 中空纳米纤维(SSC-HF),并且 SSC-HF 在煅烧后具有一致的直径尺寸(约为 150 nm)，通过与交联的 3D 掺氮石墨烯(3DNG)进行杂化促进协同效应，所形成的复合催化剂 SSC-HF-3DNG(SSC-HG)为接下来 SOFC 电极材料的研究与制备奠定了基础(图 13)[56]。

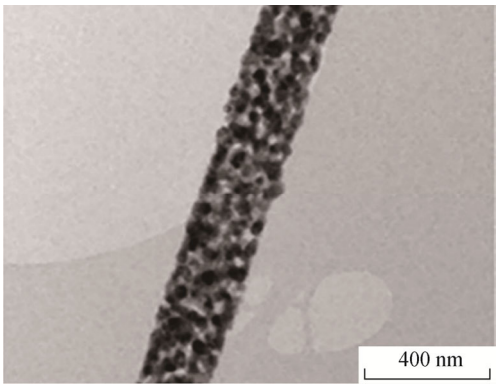
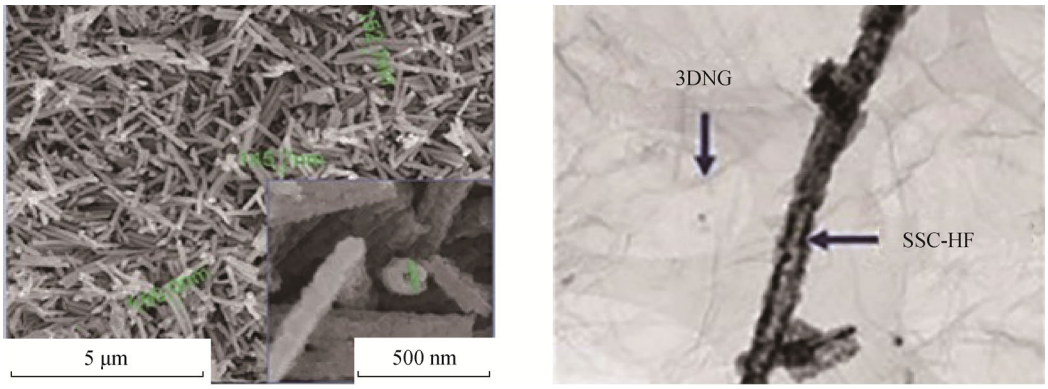


图 12 PBSCF 纳米纤维 TEM 照片[55]

Fig. 12 TEM photograph of $(PrBa_{0.5}Sr_{0.5})_{0.95}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (PBSCF) nanofiber[55]



(a) SSC-HF (b) SSC-HG

SSC-HF is $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ hollow nanofibers; SSC-HG is a hybrid of SSC-HF and cross-linked, 3D, N-doped graphene.

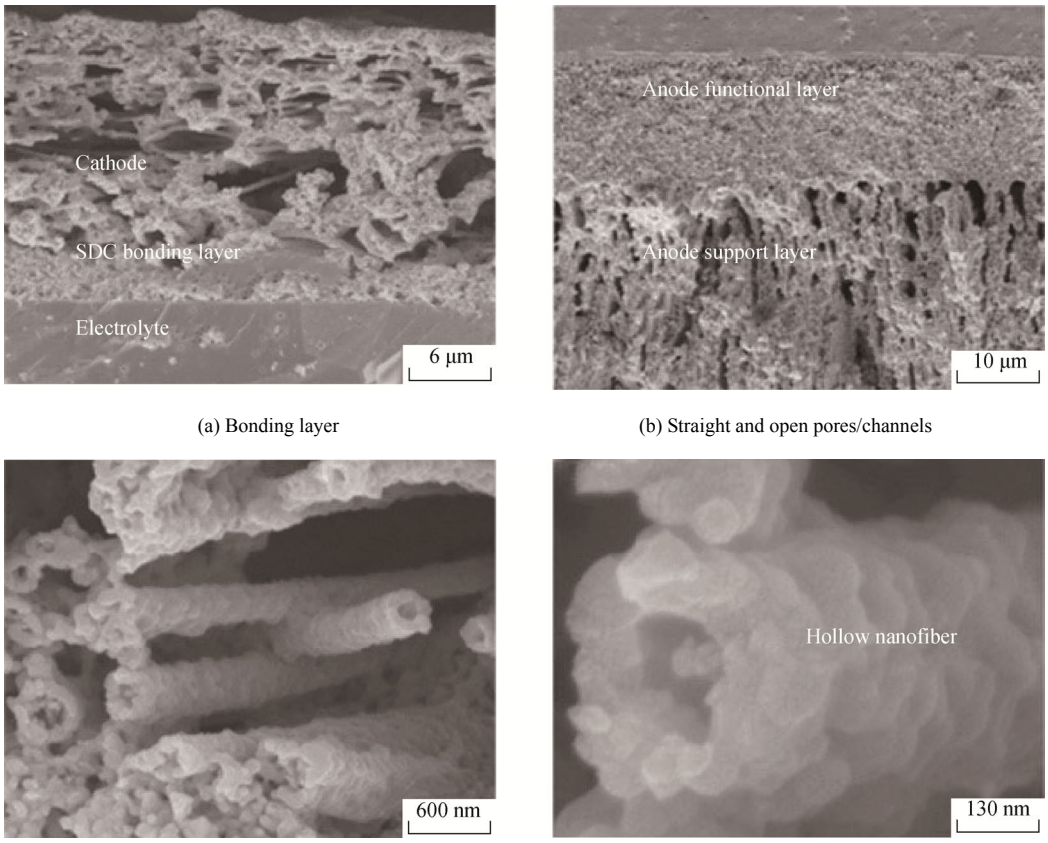
图 13 具有大比表面积的中空纳米纤维[56]

Fig. 13 Hollow nanofibers with large specific surface area[56]

5　电极的集成工艺

5.1　电极的组装

电极采用丝网印刷法、浆料涂覆法等常规方法与电解质进行组装，该过程需要将阴极材料与黏合剂混合制备成浆料涂覆在电解质表面，在研磨或机械混合过程中以及高温煅烧后纤维的直径、长度和孔隙大小等微观结构都会发生显著变化甚至破坏[53,57]。因此保持微观结构的完整性以利用电纺纤维的独特属性成为工艺研究的重点。Chen 等[58]利用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$(SDC)纳米颗粒将制备完成的一整块中空纤维片直接共煅烧在致密的电解质膜上，PVB 增强了纤维网的强度而 SDC 则起到“胶水”的作用形成界面且提供一定的机械强度。纳米纤维可以很好地黏附在电解质上并且提供了优异的性能，纤维表面 SDC 的加入进一步增加了 TPB 长度(图 14)，550 ℃的最大功率密度达到 1 110 mW/cm^2 且具有一定的稳定性。但是，该方法存在局限：只适用于实验室试种小面积的阴极纳米纤维片，且对高活性纳米级 SDC 质量需求过大。



(a) Bonding layer　(b) Straight and open pores/channels

(c) Cathode consisting of intact hollow fibers　(d) An individual hollow fiber

图 14　电池在 550 ℃测试 260 h 后的横截面照片[58]

Fig. 14　Cross-sectional images of a cell after being tested at 550 ℃ for 260 h[58]

5.2　直接电化学极化黏结法

研究者开始探寻尝试直接构建电极–电解质界面新工艺。Chen 等[59]采用的原位组装的方法可直接将 LSCF 阴极组装到 YSZ 电解质上，通过阴极极化促进接触界面的形成，在 750 ℃可达 1 700 mW/cm^2 最大功率密度。但是阴极极化加速了 Sr 的表面偏析和向 YSZ 电解质表面的迁移，在界面处形成 SrO 层会降低电池的性能。虽然采用无 Sr 的 $LaCoO_3$ 复合阴极可有效缓解，但今后仍需更广泛的工作来了解含 Sr 阴极在 SOFC 操作条件下电极与电解质界面的形成。

此外，Ding 等[60]提出采用涂覆功能材料层的方法来抑制晶体表面 Sr 的偏析，该功能层具有良好致密性，对 ORR 反应具有高活性并且不与其他物质发生反应。Chen 等[61]报道的由 $PrNi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (PNM)和溶质 PrO_x 纳米粒子组成的涂层混合催化剂(图 15)，显著提高了 ORR 活性和材料稳定性。ORR 活性主要取决于材料本身表面氧交换性能而不是体内电荷运输特性，分散的纳米颗粒更易电子转移，并且 PrO_x 引入了更多的氧空位进一步提升 ORR 活性。

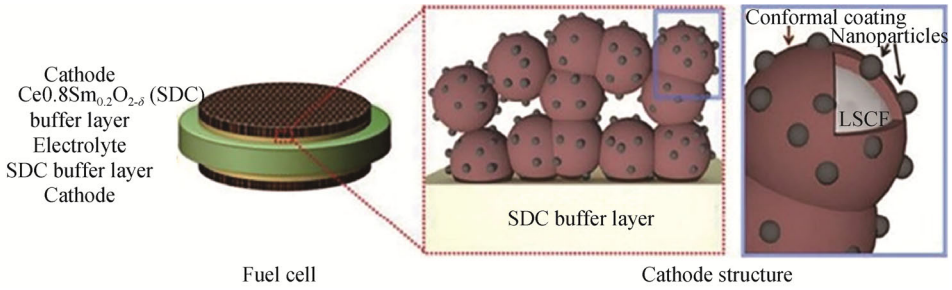


图 15 由致密的 PNM 涂层和溶质 PrO_x 纳米粒子修饰的 LSCF 电极骨架示意图[61]

Fig. 15 Schematics of an $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.45}Fe_{0.45}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$（LSCFN）electrode backbone decorated with a dense $PrNi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$(PNM) coating and exsoluted PrO_x nano- particles[61]

6 总结

分析了近年来 SOFC 中温化进程中电极材料开发的研究进展。虽然通过原位析出法制备的纳微异构复合钙钛矿电极材料有效提升了中低温下的电导率，但修饰材料表面具有催化活性的金属纳米粒子的析出存在阈值，针对析出种类、数量、尺寸的精细调控问题仍有待进一步研究。目前研究通过外部生长环境的优化以及材料的本征属性的调控，虽然在保证钙钛矿氧化物结构形貌的前提下促进了析出，但均是通过高维度下改变电极微观形貌，电极内部电路仍存在传导曲折、内阻较大且比表面积较小等问题。通过静电纺丝技术能有效改善微观形貌，制备具有多种孔径的高比表面积低维度的电极结构，有望从根本上解决上述问题，这或许将成为未来研究的热点。较小尺寸的晶体更利于阳离子在晶体表面的析出，那么，对于电纺制备的低维纳米纤维在还原气氛下是否更利于晶体表面金属纳米颗粒接触相的形成将会是有趣的研究方向。对于哪类钙钛矿氧化物利于金属纳米粒子的析出？所选择的硝酸盐溶液是否利于纺丝液的制备？当晶体表面有足够多金属纳米粒子析出伴随晶胞生长后是否会破坏钙钛矿结构？这些都将成为优先考虑的问题。电纺纳米纤维电极往往机械强度偏低，甚至没有机械强度，研究如何提升其机械强度以便制备阳极支撑型 SOFC，对于电化学性能的提升将会大有裨益。

对于电纺制备的纳米纤维阴极在电解质上的组装，传统方法易破坏低维形貌，在今后的研究中对于组装方法的选择至关重要。原位组装加速了含 Sr 电极与电解质界面处 Sr 的偏析，降低电池性能，而涂覆功能材料层可以有效抑制 Sr 的偏析，那么将其应用于电极化原位组装法，是否可以有效减少界面处 SrO 层的生成，这对于该方法的普及具有重要意义。

参考文献:

[1] MINH N Q. Ceramic fuel cells[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(3): 563–588.

[2] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells[J]. Science, 2011, 334(6058): 935–939.

[3] ATKINSON A, BARNETT S A, GORTE R J, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells[J]. Nat Mater, 2004, 3(1): 17–27.

[4] GAO Z, MOGNI L, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energ Environ Sci, 2016, 9(5): 1602–1644.

[5] KILNER J A, BURRIEL M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Annu Rev Mater Res, 2014, 44(1): 365–393.

[6] CHEN X J, LIU Q L, CHAN S H, et al. High performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(4): 767–772.

[7] WANG J, LIU M. Computational study of sulfur-nickel interactions: A new S-Ni phase diagram[J]. Electrochem Commun, 2007, 9(9): 2212–2217.

[8] JIANG S P, CHAN S H. Development of Ni/Y_2O_3–ZrO_2 cermet anodes for solid oxide fuel cells[J]. Mater Sci Technol, 2004, 20(9): 1109–1118.

[9] 韩敏芳, 张永亮. 固体氧化物燃料电池中的陶瓷材料[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1548–1554.
HAN Mingfang, ZHANG Yongliang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1548–1554.

[10] WANG S, ZOU Y. High performance $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO$-$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ composite cathodes[J]. Electrochem Commun, 2006, 8(6): 927–931.

[11] XIA C, RAUCH W, CHEN F, et al. $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low-temperature SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2002, 149(1): 11–19.

[12] LIU Y, COMPSON C, LIU M. Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2004, 138(1/2): 194–198.

[13] TAO S, IRVINE J T. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells[J]. Nat Mater, 2003, 2(5): 320–323.

[14] ZHANG Q, WEI T, HUANG Y, et al. Electrochemical performance of double-perovskite Ba_2MMoO_6 (M=Fe, Co, Mn, Ni) anode materials for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2012: 59–65.

[15] DU Z, ZHAO H, YI S, et al. High-performance anode material $Sr_2FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-\delta}$ with *in situ* exsolved nanoparticle catalyst[J]. ACS Nano, 2016, 10(9): 8660–8669.

[16] SHAO Z, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170–173.

[17] Gorte R J, Vohs J M. Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells[J]. Curr Opin Colloid In, 2009, 14(4): 236–244.

[18] YATES J T, CAMPBELL C T. Surface chemistry: Key to control and advance myriad technologies[J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011, 108(3): 911–916.

[19] FARMER J A, CAMPBELL C T. Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding[J]. Science, 2010, 329(5994): 933–936.

[20] NEAGU D, TSEKOURAS G, MILLER D N, et al. *In situ* growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry[J]. Nat Chem, 2013, 5(11): 916–923.

[21] JIANG S P. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges[J]. Int J Hydr Energ, 2012, 37(1): 449–470.

[22] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L, et al. Ni-substituted $Sr(Ti,Fe)O_3$ SOFC anodes: Achieving high performance via metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478–496.

[23] MADSEN B D, KOBSIRIPHAT W, WANG Y Y, et al. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes[J]. J Power Sources, 2007, 166(1): 64–67.

[24] YANG C, YANG Z, JIN C, et al. Sulfur-tolerant redox‐reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. Adv Mater, 2012, 24(11): 1439–1443.

[25] KWON O, SENGODAN S, KIM K, et al. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 1–7.

[26] CUI S, LI J, ZHOU X, et al. Cobalt doped $LaSrTiO_{3-\delta}$ as an anode catalyst: Effect of Co nanoparticle precipitation on SOFCs operating on H2S-containing hydrogen[J]. J Mater Chem, 2013, 1(34): 9689–9696.

[27] LIU S, LIU Q, LUO J, et al. Highly stable and efficient catalyst with *in situ* exsolved Fe–Ni alloy nanospheres socketed on an oxygen deficient perovskite for direct CO_2 electrolysis[J]. ACS Catal, 2016, 6(9): 6219–6228.

[28] BAHOUT M, MANAGUTTI P B, DORCET V, et al. *In situ* exsolution of Ni particles on the $PrBaMn_2O_5$ SOFC electrode material monitored by high temperature neutron powder diffraction under hydrogen[J]. J Mater Chem, 2020, 8(7): 3590–3597.

[29] YANG L, CHENG Z, LIU M, et al. New insights into sulfur poisoning behavior of Ni-YSZ anode from long-term operation of anode-supported SOFCs[J]. Energ Environ Sci, 2010, 3(11): 1804–1809.

[30] HAILE S M. Fuel cell materials and components[J]. Acta Mater, 2003, 51(19): 5981–6000.

[31] NIKOLLA E, HOLEWINSKI A, SCHWANK J, et al. Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(35): 11354–11355.

[32] HE G, LIU X, LI R, et al. Silver-Modified $Ba_{1-x}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ Perovskite Performing as a Cathodic Catalyst of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(8): 9421–9433.

[33] YANG G, ZHOU W, LIU M, et al. Enhancing electrode performance by exsolved nanoparticles: A superior cobalt-free perovskite electrocatalyst for solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(51): 35308–35314.

[34] ZHAO C, LI Y, ZHANG W, et al. Heterointerface engineering for enhancing the electrochemical performance of solid oxide cells[J]. Energ Environ Sci, 2020, 13(1): 53–85.

[35] SUN Y, ZHANG Y, CHEN J, et al. New opportunity for *in situ* exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent[J]. Nano Lett, 2016, 16(8): 5303–5309.

[36] NEAGU D, KYRIAKOU V, ROIBAN I L, et al. *In situ* observation of nanoparticle exsolution from perovskite oxides: From atomic scale mechanistic insight to nanostructure tailoring[J]. ACS Nano, 2019, 13(11): 12996–13005.

[37] HAN H, PARK J, NAM S Y, et al. Lattice strain-enhanced exsolution of nanoparticles in thin films[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1–8.

[38] SANTAYA M, TOSCANI L, BAQUE L, et al. Study of phase stability of $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ perovskite in reducing atmosphere: Effect of microstructure[J]. Solid State Ionics, 2019, 342: 115064.

[39] GAO Y, LU Z, YOU T L, et al. Energetics of nanoparticle exsolution from perovskite oxides[J]. J Phys Chem Lett, 2018, 9(13): 3772–3778.

[40] TSEKOURAS G, NEAGU D, IRVINE J T, et al. Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants[J]. Energ Environ Sci, 2013, 6(1): 256–266.

[41] NEAGU D, OH T, MILLER D N, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 8120.

[42] SUN Y, LI J, ZENG Y.A-site deficient perovskite: the parent for *in situ* exsolution of highly active, regenerable nanoparticles as SOFC anodes[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(20): 11048–11056.

[43] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L, et al. Ni-substituted $Sr(Ti,Fe)O_3$ SOFC anodes: Achieving high performance *via* metal alloy nanoparticle exsolution[J]. Joule, 2018, 2(3): 478–496.

[44] LEE J G, MYUNG J, NADEN A B, et al. Perovskites: Replacement of Ca by Ni in a perovskite titanate to yield a novel perovskite exsolution architecture for oxygen-evolution reactions[J]. Adv Energ Mater, 2020, 10(10): 207044

[45] DU Z, ZHAO H, LI S, et al. Exceptionally high performance anode material based on lattice structure decorated double perovskite $Sr_2FeMo_{2/3}Mg_{1/3}O_{6-\delta}$ for solid oxide fuel cells[J]. Adv Energ Mater, 2018, 8(18): 1800062

[46] CHEN X, NI W, WANG J, et al. Exploration of Co-Fe alloy precipitation and electrochemical behavior hysteresis using lanthanum and cobalt co-substituted $SrFeO_{3-\delta}$ SOFC anode[J]. Electrochim Acta, 2018: 226–234.

[47] ZHU T, CHEN X, NI W, et al. Structural and electrochemical property evolutions of perovskite SOFC anodes: Role of fuel atmosphere in $(La_{0.4}Sr_{0.6})_{1-x}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$[J]. Int J Hydrogen Energ, 2019, 44(59): 31386–31393.

[48] JOO S, KWON O, KIM K, et al. Cation-swapped homogeneous nanoparticles in perovskite oxides for high power density[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1–9.

[49] PARBEY J, WANG Q, YU G, et al. Progress in the use of electrospun nanofiber electrodes for solid oxide fuel cells: A review[J]. Rev Chem Eng, 2019, 35: 51702039.

[50] PARBEY J, XU M, LEI J, et al. Electrospun fabrication of nanofibers as high-performance cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Ceram International, 2020, 46(5): 6969-6972.

[51] ARUNA S T, BALAJI L S, SENTHIL K S, et al. Electrospinning in solid oxide fuel cells—A review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2017, 67: 673–682.

[52] FAN L, ZHU B, SU P, et al. Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities[J]. Nano Energy, 2018, 45: 148–176.

[53] ZHI M, LEE S, MILLER N, et al. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(5): 7066–7071.

[54] CHEN Y, BU Y, ZHANG Y, et al. A highly efficient and robust nanofiber cathode for solid oxide fuel cells[J]. Adv Energ Mater, 2017, 7(6), 1601890.

[55] BU Y, GWON O, NAM G, et al. A highly efficient and robust cation ordered perovskite oxide as a bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air batteries[J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 11594–11601.

[56] BU Y, NAM G, KIM S, et al. A tailored bifunctional electrocatalyst: Boosting oxygen reduction/evolution catalysis via electron transfer between n-doped graphene and perovskite oxides[J]. Small, 2018, 14(48): 1802767.

[57] LEE J G, PARK J H, SHUL Y, et al. Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 $W\cdot cm^2$ at 550 ℃[J]. Nat Commun, 2014, 5(1), 4045.

[58] CHEN Y, BU Y, ZHAO B, et al. A durable, high-performance hollow-nanofiber cathode for intermediate-temperature fuel cells[J]. Nano Energ, 2016, 26: 90–99.

[59] CHEN K, LI N, AI N, et al. Polarization-induced interface and Sr segregation of *in situ* assembled $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ electrodes on Y_2O_3–ZrO_2 electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(46): 31729–31737.

[60] DING H P, VIRKAR A V, LIU M L. Suppression of Sr surface segregation in $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$: A first principles study[J]. Phys Chem Chem Phys, 2013, 15(2): 489–496.

[61] CHEN Y, CHEN Y, DING D, et al. A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells[J]. Energ Environ Sci, 2017, 10(4): 964–971.