第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210024

综 合 评 述

静电纺丝技术在固体氧化物燃料电池中的应用

陈 静[1]，冯 宇[1]，赵祯祥[1]，孙旭镯[1]，田 野[2]

(1. 河南工业大学化学化工学院，郑州 450001；2. 河南工业大学机电工程学院，郑州 450001)

摘 要：采用静电纺丝技术制备的纳米纤维材料具有长度可控，结构有序的特点，用该纳米纤维制备的固体氧化物燃料电池(SOFC)电极具有独特的结构优势，可以有效提升 SOFC 的性能。纳米纤维电极具有更大的比表面积、孔隙率和活性位点，有利于气体的吸附、解离，更有利于离子和电子沿着纤维方向快速传导，从而更有效地促进氧还原反应的进行。静电纺丝技术与溶液浸渍技术相结合，可以构筑结构可控的纳米纤维复合电极，该类电极具有优异的催化性能，有效地提升了 SOFC 在中低温下的性能。未来需要深入研究聚合物及外部环境对纳米纤维强度的影响，进一步提升纳米纤维的强度，优化电极结构。

关键词：静电纺丝；纳米纤维；固体氧化物燃料电池；钙钛矿氧化物；阴极
中图分类号：TK91　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1861–08
网络出版时间：2021–07–23

Application of Electrospinning Technology in Solid Oxide Fuel Cell

CHEN Jing[1], *FENG Yu*[1], *ZHAO Zhenxiang*[1], *SUN Xuzhuo*[1], *TIAN Ye*[2]
(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of technology, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The nanofiber material is fabricated by electrospinning technology, which has the controllable length and high ordered structure. The nanofiber structure has unique structural advantages for applying the electrode of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), which can effectively improve the performance of SOFC. The nanofiber electrode has a larger specific surface area, porosity and active sites, which is conducive to the adsorption and dissociation of oxygen, and is more conducive to the rapid conduction of ions and electrons along the fiber direction, thus more effectively promoting the oxygen reduction reaction. The combination of electrospinning technology and solution impregnation technology can construct nanofiber composite electrode with controllable structure, which has excellent catalytic performance and effectively improves the performance of SOFC at medium and low temperature. In the future, it is necessary to further study the influence of polymer and external environment on the strength of nanofibers, so as to further improve the strength of nanofibers and optimize the electrode structure.

Keywords: electrospinning; nanofiber; solid oxide fuel cell; perovskite oxide; cathode

随着国民经济的日益繁荣，人们对能源的需求急剧增加，目前获取能源的主要方式是化石燃料的燃烧[1]，化石燃料的使用在提升国民经济的同时也不可避免地引起了环境污染的问题。如何在提升国民经济的同时降低对环境的污染成为社会亟待解决的重要课题。

SOFC 可使用氢气或碳氢燃料作为原料，在电极催化下发生电化学反应，释放电子对外持续供能。与传统能量转换装置相比，其运行过程不受卡诺循环的限制，工作过程中不对外释放有害气体，无噪声且效率高，并且能使用多种燃料，因此受到了广泛的关注[2–3]。

电极催化反应速率与电极材料、工作温度、电极的微观结构等因素密切相关。在电极材料和工作温度确定的情况下，构筑有序纳米结构电极有利于拓展电极的三相反应区域，从而促进电化学反应的

收稿日期：2021–01–07。　修订日期：2021–03–03。
基金项目：国家自然科学基金(U1704147)；河南省自然科学基金(212300410035，212300410339)。
第一作者：陈 静(1981—)，女，博士，教授。

Received date: 2021–01–07.　**Revised date:** 2021–03–03.
First author: CHEN Jing (1981–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: chj-chs@163.com

快速进行。静电纺丝技术是提升 SOFC 性能的一种重要方法[4]，通过电纺适合作为阴极或阳极的材料，经筛选后制得长度可控，结构有序的纳米纤维，其与粘结剂充分混合制得电极浆料，经煅烧后制得电极。电极内部由纳米纤维交错形成三维网络状结构，该结构显著增加了电极反应活性区域，有利于提高氧还原反应或氢氧化反应的反应速率[5]。

根据离子在电解质中的传导类型分为氧离子传导型和质子传导型 SOFC，讨论了静电纺丝技术在氧离子传导型 SOFC 中的应用。

1 静电纺丝技术制备纳米纤维的原理及应用优势

1.1 静电纺丝技术制备纳米纤维的原理

区别于传统纺丝，静电纺丝法是将配制好的高分子聚合物溶液在几万或几十万伏的电压下形成稳定的喷射流，带电的喷射流在电场中被加速拉伸形成纳米纤维。

静电纺丝机由注射泵、高压电源和接收器 3 部分组成，工作示意图如图 1 所示。注射泵连接高压电源的正极，负极与接收装置连接，接收装置可以是固定接收板或滚动接收筒。工作过程中，在电场力作用下，导电高分子溶液在注射泵针头处形成 Taylor 锥，随着电压继续增大，电场力克服溶液表面张力后，溶液被喷射出来拉伸成丝。溶液在注射泵与接收器之间运动过程中，溶剂得到蒸发，接收器上接收到平铺在无纺布上的目标材料[6]。

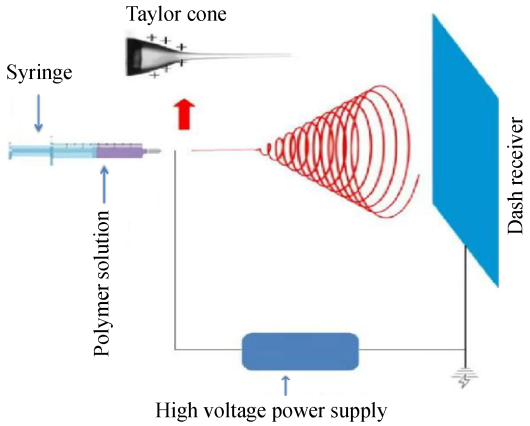


图 1 静电纺丝工作示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning work

纳米纤维的形貌决定着固体氧化物燃料电池的性能[7]，直径均匀、纤维连续的纳米纤维有更好的性能表现，静电纺丝过程中影响纳米纤维形貌的因素有很多，主要有纺丝前驱液内部因素和外部因素的影响。内部因素主要有：聚合物的分子量、浓度、相对分子质量分布[8–10]；溶剂的挥发速度；前驱液的黏度[11–12]。外部因素主要有：环境温度与湿度；电纺过程中电压、接收距离、流速等过程控制参数。

静电纺丝法得到的纳米纤维电极的电极结构与传统电极相比，具有结构上的优势，拓展了电子或离子的传输路径、加速气体的扩散，进而提升其性能，但是该技术仅仅改变电极的形貌，无论制备单一材料或复合材料均对电极材料自身性质无影响。Li 等[5]使用静电纺丝法制备的 $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_4$ (LSN)纳米纤维，其 XRD 与标准卡片比对显示，LSN 材料本身并无改变，另外，Zhang 等[7]和 Yu 等[11]分别制备了 $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ 和 NiO–$Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ 复合纳米纤维，所得材料的晶体结构均无改变。

1.2 静电纺丝技术制备纳米纤维的应用优势

传统的电极材料制备方法有：甘氨酸–硝酸盐法、溶胶凝胶法、微波合成法等，与传统方法制备的纳米颗粒相比，静电纺丝法制备的纳米纤维有以下优势：

1) 孔隙率高。Ghelich 等[13]指出，使用静电纺丝法制备 NiO–$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$(NiO–GDC)混合纳米纤维孔隙率可达 41%，而普通方法制备 NiO–GDC 纳米颗粒孔隙率仅为 31%，并且纳米纤维的总孔体积相比纳米颗粒提高了 237%，孔隙率的提高有利于气体在电极内部的扩散。

2) 比表面积大。Zhang 等[14]通过 BET 分析测量了静电纺丝法制备的 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)纳米纤维和溶胶凝胶法制备的 LSCF 纳米颗粒比表面积，结果表明，纳米纤维比表面积可达 17.1 m^2/g，纳米颗粒比表面积仅为 7.5 m^2/g，阴极阻抗测量结果显示，LSCF 纳米纤维阴极比纳米颗粒电极极化阻抗减小了 44%。Ghelich[13]等在测量静电纺丝法制备的 NiO–GDC 纳米纤维和普通方法制备的 NiO–GDC 纳米颗粒比表面积时也指出，纳米纤维比表面积相较纳米颗粒有了很大的增加。较大的比表面积决定了单位体积内有更多的催化活性位点，有利于进一步增加气体的催化反应速率。

3) 传输路径短。电极材料中离子扩散时间常数正比于扩散路径的平方，扩散路径越短，扩散时间常数越小。Choi 等[15]指出，在纳米纤维构成的电极内部，电子或离子的传输路径是沿纤维方向传导(见图 2)，而在由纳米颗粒组成的电极内部，电子或离子的传输路径是杂乱无章的，因此在纳米纤维电极内部存在着更少的能量消耗，有利于进一步提高

SOFC 的性能。Chen 等[16]将静电纺丝得到的 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ 中空纳米纤维在黏结剂作用下压制成圆毡片，并通过 SDC 浆料将上述纳米纤维圆毡片覆盖到电解质表面，得到了纳米纤维组成的 3D 网络结构阴极。该阴极的极化电阻和活化能均小于传统的纳米颗粒阴极，并且纤维的长度越长越利于电荷和离子的传导。

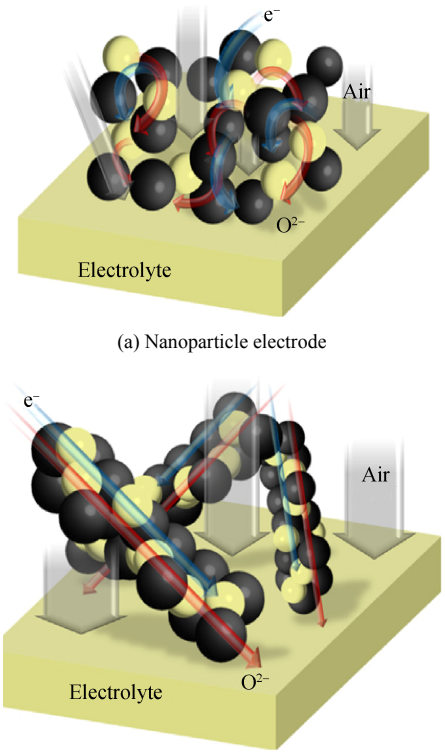


图 2　纳米颗粒电极内部与纳米纤维电极内部电子/离子传输路径示意图[15]

Fig. 2　Schematic diagram of electron/ion transport path inside the nanoparticle electrode and the nanofiber electrode[15]

2　纳米纤维在 SOFC 阴极中的应用

在电池运行过程中，氧气在 SOFC 阴极发生还原反应，氧气通过多孔电极扩散至阴极表面，在阴极表面吸附、解离，O_2 在阴极催化作用下还原为 O^{2-}，O^{2-}经阴极传导至电解质。阴极发生的电化学反应如下

$$\frac{1}{2}O^2 + 2e \rightarrow O^{2-}$$

为加速氧气在阴极的还原反应，要求阴极具有以下条件：1) 良好的氧表面交换系数和氧离子扩散系数，以加速氧气在阴极的扩散速度和 O^{2-}在电极中的传导速度[17−18]；2) 对还原反应具有良好的催化活性；3) 有较好的电子电导率和离子电导率[19]；4) 在工作温度下具有较好的稳定性。

目前，SOFC 的主要研究方向是降低其工作温度，但是随着温度的降低，不可避免地降低了气体的表面交换速率和离子的传导速率，从而使 SOFC 性能降低[20]。因此，在所选材料不改变的情况下，可以通过控制微观结构来实现阴极性能的提升。

与普通方法制备的纳米颗粒阴极相比，静电纺丝法制备的纳米纤维阴极结构具有更高的孔隙率，可进一步增加阴极的氧表面交换系数[16]；电子和氧离子在纳米纤维中传导路径更短，速率更高[15]；比表面积更大的纳米纤维可为还原反应提供更多的反应活性位点，使还原反应更加快速；此外，纳米纤维提供了更多的氧空位，进一步增加了阴极的离子电导率[21]。

静电纺丝法制备阴极材料时可直接制备单一组分阴极纳米纤维，当单一组分纳米纤维无法满足电极离子电导率需求时，可将阴极材料与电解质材料掺杂以提升其离子电导率。

2.1　单一组分纳米纤维在 SOFC 阴极的应用

制备单一组分纳米纤维阴极时，应选取具有较高电子电导率和离子电导率的材料，对其进行形貌的优化，对材料的孔隙率及比表面积进一步提升。主要有 ABO_3 型钙钛矿氧化物、$AA'B_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿氧化物、A_2BO_4 类钙钛矿氧化物。

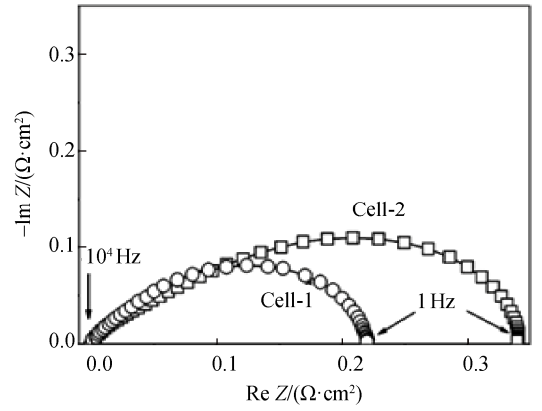
1) ABO_3 型钙钛矿氧化物中镧系元素占据 *A* 位，*B* 位则由过渡金属离子占据。过渡金属离子周围的对称氧八面体可以在高温形成金属或半导体的能带结构，因而具有高的电子导电能力。通过碱土金属替代镧系元素离子或占据 *A* 位，可使晶格中产生大量氧空位，从而使材料具有更高的离子电导率。

2) $AA'B_2O_{5+\delta}$ 双钙钛矿氧化物是钙钛矿氧化物的一种衍生物，它具有良好的电子和氧离子传导能力，因此，可作为一种新型的中低温 SOFC 阴极材料。与 ABO_3 钙钛矿相比，双钙钛矿中 *A* 位离子是高度有序排列的，这种排列方式可以在很大程度上减弱稀土元素与氧的结合能力，因此，氧离子在双钙钛矿中的扩散速率远高于在 ABO_3 中的扩散速率。在 *B* 位掺杂 Fe、Cu、Ni 等过渡元素可以改变双钙钛矿结构，并且可以提高阴极电化学性能、降低双钙钛矿的热膨胀系数。

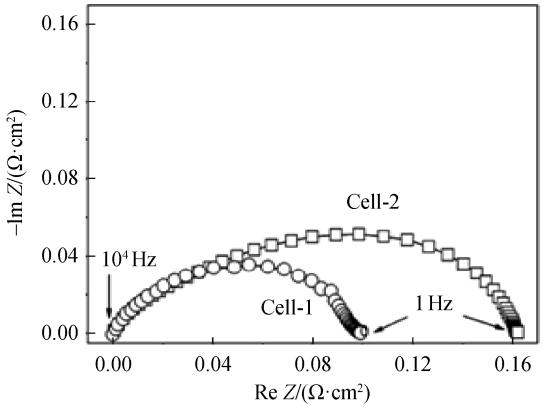
3) 在 A_2BO_4 类钙钛矿氧化物结构中，*A* 位是稀土或碱土元素，*B* 位是过渡金属离子。A_2BO_4 型阴极材料在氧离子电导和电子电导方面表现优异，另外它的热膨胀系数与常用电解质的热膨胀系数相差不大，产生的应力会大大减小。类钙钛矿结构的氧

化物在电子电导率、离子电导率、氧扩散系数和热膨胀系数等方面表现优异。

Jiang 等[22]使用聚乙烯吡咯烷酮和硝酸盐为原料，以乙醇–水为溶剂制备 $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (GBCO)纳米纤维，并以 GBCO 为阴极材料、使用 GDC 电解质片制备对称电池，在 600、650、700 ℃和 750 ℃时，阴极极化电阻分别为 0.53、0.22、0.10 Ω·cm^2 和 0.043 Ω·cm^2，与纳米颗粒制备的阴极相比，纳米纤维阴极极化电阻在 600 ℃和 750 ℃分别下降了 32%和 49% (图 3)。



(a) At 650 ℃

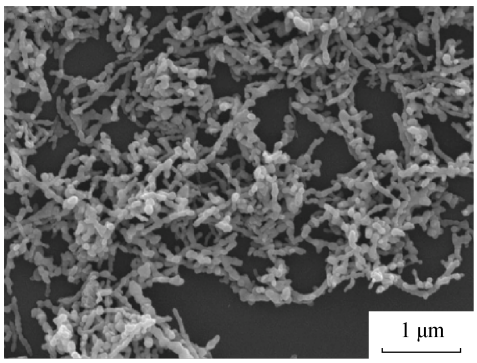


(b) At 700 ℃

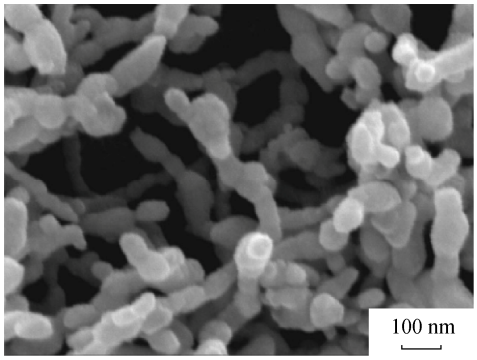
图 3　在 650 ℃和 700 ℃时 GBCO 纳米纤维(Cell-1)和纳米颗粒(Cell-2)阴极极化阻抗曲线[22]

Fig. 3　Cathode polarization impedance diagram of GBCO nanofibers (Cell-1) and nanoparticles (Cell-2) at 650 ℃and 700 ℃[22]

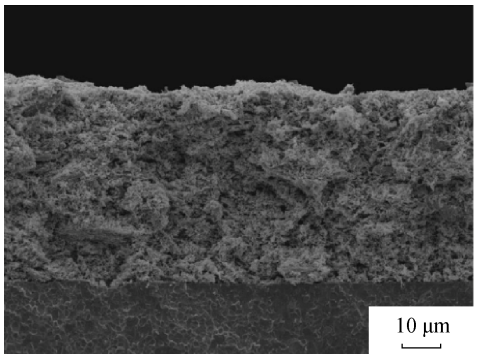
Chang 等[23]使用静电纺丝法制备了直径在 20~100 nm 的 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(SSC)纳米纤维，经高温煅烧除去聚合物，超声振动使纳米纤维断裂，剩余直径为 10~40 nm 的纳米纤维。使用 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC)作电解质，对 SSC 纳米纤维浆料进行丝网印刷，制备 SSC/GDC/SSC 对称电池，电池在 500、550、600、650 和 700 ℃时电极与电解质界面单位面积电阻分别为 0.533、0.187、0.061、0.026 和 0.010 Ω·cm^2，与甘氨酸-硝酸盐燃烧法制备的 SSC 纳米颗粒阴极相比，使用静电纺丝法制备的阴极极化电阻在相同温度时小了近 10 倍。从电极结构分析(图 4)，由于



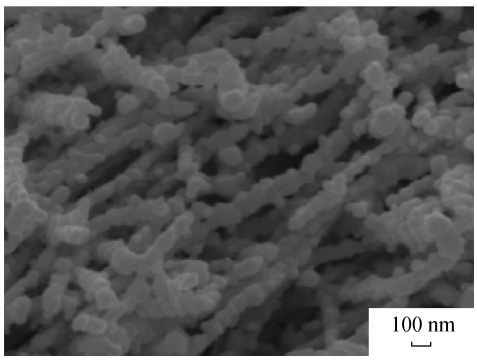
(a) SSC nanofibers



(b) are SSC nanofibers



(c) Cross section of the cell



(d) Cathode surface of the nanofibers

图 4　样品扫描电子显微镜照片[23]

Fig. 4　SEM images of sample[23]

纳米纤维比表面积远大于纳米颗粒样品，使得氧还原反应催化活性位点大大增加，多孔纳米纤维阴极能很好地附着在电解质上，从而使极化电阻大大降低。

2.2　混合纳米纤维在 SOFC 阴极中的应用

为进一步增加 SOFC 阴极离子电导率，可在阴极材料中加入电解质材料制备复合阴极，从而使反应活性中心扩散至整个阴极[24]。制备复合阴极的传统方法是直接通过机械研磨将阴极材料与电解质材料掺杂，但机械混合的复合阴极各组分很难均匀分布，三相反应界面很小，在传统方法制备的复合阴极中，由于电子只能沿着阴极路径传递，所以电子的移动方向是无序的。在静电纺丝法制备的复合阴极中，电解质材料与阴极材料均匀分布且相互包裹，将三相反应界面增大的同时，也增加了气体的扩散速率，有利于进一步增加阴极的催化速率[25]。

与单一粉体或纳米纤维阴极不同，混合纳米纤维阴极具有不同的氧还原反应动力学过程，在单一粉体或纳米纤维阴极中，氧还原反应限速步骤是氧气的吸附、解离，而在混合纳米纤维中，限速步骤是氧气的吸附解离和电荷的传递，这可能是由于异质界面的存在[14]。

混合纳米纤维按照制备方法的不同可分为无序混合纳米纤维和核壳结构有序混合纳米纤维。通过直接电纺阴极材料和电解质材料的混合溶液，制备各组分相互包裹的无序混合纳米纤维阴极，与传统方法制备的混合阴极相比，大量的三相反应界面暴露在电极表面，电子可沿纳米纤维进行快速传导[26]；通过同轴静电纺丝法制备的核壳结构复合纳米纤维，由于壳层组分均匀地包裹在核层组分上，形成了连续的三相反应界面，为电荷的快速转移提供了更短且连续的传输路径[27]。

2.2.1　无序混合纳米纤维在 SOFC 阴极中的应用

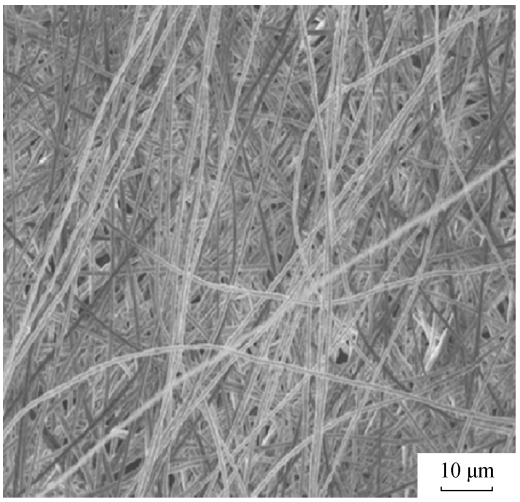
Lee 等[28]分别使用静电纺丝法和传统溶胶凝胶法制备了 LSGF–GDC($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$)纳米纤维和纳米颗粒，分别使用 LSCF–GDC 纳米纤维和纳米颗粒作为阴极材料制备对称电池，并对两种对称电池进行极化阻抗的测量，测量结果表明(表 1)，在不同测量温度下，采用静电纺丝技术制备的阴极极化阻抗明显小于采用传统溶胶凝胶法制备的阴极阻抗。

为分析静电纺丝法制备的阴极极化阻抗优异原因，Lee 等[28]对 LSCF–GDC 纳米纤维进行形貌分析，如图 5 所示，经煅烧之后 LSCF–GDC 具有良好的纤维结构，该电极高的孔隙率有利于气体的扩散和吸附；电极比表面积大，有着更多的催化活性位点，更有利于氧还原反应的发生。

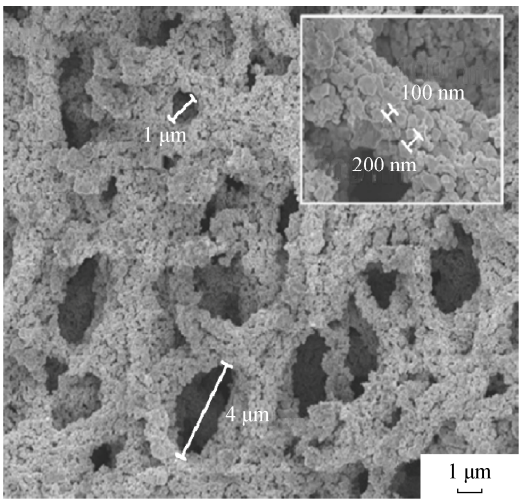
表 1　不同阴极在 550–800 ℃的极化阻抗[28]

Table 1　Polarization impedance of different cathodes at 550–800 ℃[28]

Cathode	Polarization impedance/(Ω·cm^2)					
	550 ℃	600 ℃	650 ℃	700 ℃	750 ℃	800 ℃
Nanofiber	0.92	0.38	0.20	0.10	0.053	0.033
Nanoparticle	4.4	1.5	0.59	0.24	0.13	0.062



(a) Uncalcined LSCF–GDC nanofibers



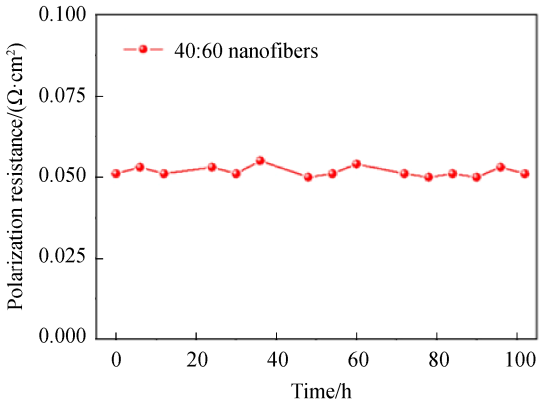
(b) LSCF–GDC nanofiber cathode calcined at 1000 ℃ for 2 h[28]

图 5　样品扫描电子显微镜照片[28]

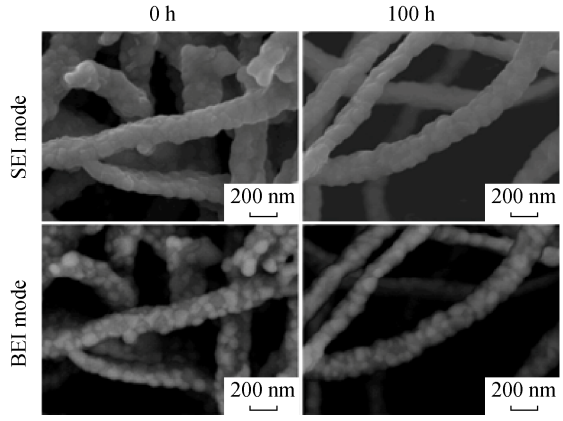
Fig. 5　SEM images of sample[28]

Ahn 等[29]利用静电纺丝技术制备 SSC–GDC 纳米纤维，使用 GDC 电解质，用纳米纤维作阴极制备对称电池并进行 SEM 和阻抗测量，通过调节 SSC 与 GDC 的比例，获得不同规格的纳米纤维，测试得出在 SSC 与 GDC 的比例为 4:6 时，阴极极化电

阻最小。在 650 ℃时，阴极极化阻抗为 0.051 Ω·cm^2，而 SSC 纳米颗粒阴极极化阻抗为 0.13 Ω·cm^2；相比 SSC 粉和 SSC 纳米纤维阴极，SSC 与 GDC 的比例为 4:6 的阴极极化电阻分别下降 60%和 36%。为验证纳米纤维在高温环境下的稳定性，将电池在 650 ℃运行 100 h，如图 6 所示，运行前后阴极极化电阻无明显差别，SEI 模式和 BEI 模式下均未发现纳米纤维有明显变化，说明纳米纤维在电池运行中有足够的稳定性。



(a) Cathode polarization resistance at 650 ℃ for 100 h

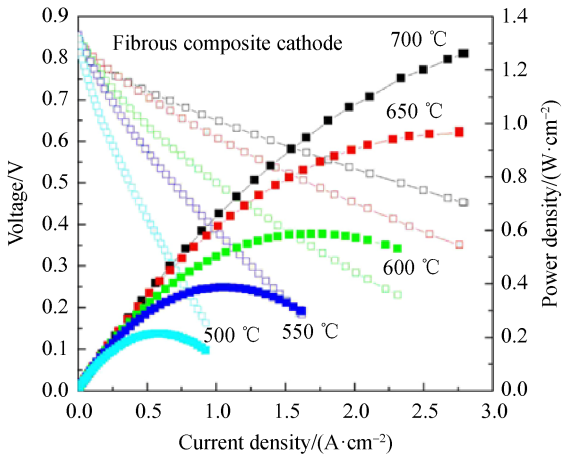


(b) SEM image of the cathode after 100 h of operation at 650 ℃

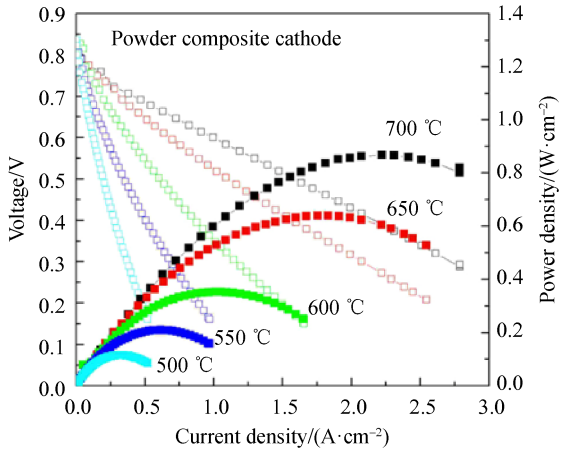
图 6 电极在 650 ℃运行 100 h 阴极极化电阻及在 650 ℃运行 100 h 后阴极在 SEI 和 BEI 模式下的扫描电子显微镜照片[29]

Fig. 6 Cathode polarization resistance at 650 ℃ for 100 h, and cathode at SEI after 100 h at 650 ℃ and the scanning electron microscope images in BEI mode[29]

Choi 等[15]使用蒸馏水为溶剂，将 PVA 与金属硝酸盐混合制备纺丝液，在纺丝液中添加 SDC 纳米颗粒，经静电纺丝后得到 SSC–SDC 混合纳米纤维电极，将该电极与 SSC–SDC 纳米颗粒混合电极相比，混合纳米纤维制备的阴极极化电阻在 600 和 700 ℃分别为 0.42 和 0.06 Ω·cm^2，远低于混合纳米颗粒制备的阴极，并且采用复合纤维阴极制备的全电池在 550 ℃的峰值功率密度可达 380.5 mW·cm^{-2}，在 700 ℃功率密度至少可达 127 8 mW·cm^{-2}，比物理混合纳米颗粒阴极制备的全电池在 550 和 700 ℃的功率密度分别提升了 75.8%和 63.1% (图 7)。



(a) *P*repared by nanofibers



(b) *P*repared by nanoparticles

图 7 纳米纤维与纳米颗粒制备的单电池 *I–V–P* 曲线[15]

Fig. 7 *I–V–P* curves of the single cell prepared by nanofibers (a) and nanoparticles (b)[15]

2.2.2 核壳结构有序混合纳米纤维在 SOFC 阴极中的应用 Zhang 等[14]使用同轴静电纺丝法电纺 $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 和 CeO_2 前驱液组成的核壳结构复合纳米纤维阴极，与单独 LSCF 粉末和纳米纤维相比，其氧还原活性和长期稳定性显著提高。该阴极在 700 ℃的极化电阻仅为 0.031 Ω·cm^2，约为 LSCF 纳米颗粒阴极(0.158 Ω·cm^2)的 20%。电极催化性能的提高可归因于在混合纳米纤维上有更多可为电荷传输的连续路径以及 La 和 Ce 在异质界面上的相互扩散导致更多的氧空位形成。

Kim 等[27]采用同轴静电纺丝法一步合成具有核壳结构的 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$–$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 纳米

纤维阴极，较高的比表面积保证了阴极与氧气的充分接触，连续的三相反应界面为电荷的移动提供了快速通道，混合纳米纤维阴极制备的全电池的最大功率密度在 550 ℃和 600 ℃时分别为 0.55 $W·cm^{-2}$ 和 0.80 $W·cm^{-2}$，常规颗粒型样品在 550 ℃时仅为 0.34 $W·cm^{-2}$，在 600 ℃时为 0.42 $W·cm^{-2}$。

3　纳米纤维在阳极中的应用

在 SOFC 工作过程中，燃料气体被持续通入阳极，燃料气体扩散至三相反应界面，在阳极催化下被氧化，并放出电子[30]。阳极作为 SOFC 的重要部分，应满足以下条件：有较高的离子电导和电子电导率；有适合气体扩散的孔隙率；与电解质有相近的热膨胀系数；在还原性气体氛围中有较好的稳定性。

目前使用最广泛的是 Ni 基阳极，因为 Ni 的催化活性比一般金属元素更加优异。为了提高 Ni 的分散程度，抑制 Ni 的团聚，通常使用电解质材料与其进行复合，同时，电解质的加入也可以使阳极和电解质具有良好的热匹配性，此外还可以增大反应活性区的范围。

Fan 等[31]采用静电纺丝法制备 $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ (LST)纳米纤维，然后用等量浸渍法将 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (GDC)与 LST 掺杂做阳极材料，在阴极使用 Pt 电极、电解质使用 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 的情况下，在阳极通入 97%H_2+3%H_2O 作为燃料气，阴极通入空气，测得全电池极化阻抗在 650 ℃可降低至 0.10 $\Omega·cm^2$，纳米纤维在还原性气体中有较好的稳定性，在运行过后阳极材料形貌依然无明显变化。

Park[32]等电纺制备 NiO–GDC 纳米纤维作为阳极材料，$Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ 作为电解质制备对称电池，在 660 ℃时阳极极化电阻仅为 0.77 $\Omega·cm^2$，而 Wang[33]等使用离子浸渍法制备 NiO–GDC 粉末制作的阳极在 800 ℃时极化电阻约为 4.0 $\Omega·cm^2$，这表明静电纺丝法制备的纳米纤维应用在阳极时有着更好的性能。

除了直接电纺电极材料，还可以电纺聚合物作为造孔剂与电极材料掺杂，使电极材料孔隙率增加。Pan 等[34]利用静电纺丝技术电纺聚乙烯醇(PVA)，将 PVA 纳米纤维作为造孔剂与 NiO 混合后煅烧制备阳极材料，并与电解质混合制备复合阳极，在 800 ℃时峰值功率密度可达 747 $mW·cm^{-2}$，与无造孔剂的复合阳极相比，功率密度提升了 74%。

综上所述，使用静电纺丝技术制备的纳米纤维阳极在阻抗和功率密度上有着优异的表现，表明其在进一步提高 SOFC 性能上具有很大的潜力。

4　结论及展望

综上所述，单一组分纳米纤维与传统方法制备的纳米颗粒相比，纳米纤维具有更大的比表面积、孔隙率，有利于气体的吸附、解离，在相同体积内有更多的活性位点，更有利于离子和电子沿着纤维方向快速传导，从而更有效地对反应进行催化。除此之外，在复合纳米纤维制备过程中，采用浸渍法制备时，相互交错的纳米纤维能提供稳定的纤维骨架，使浸渍组分稳定地附着在纤维上；采用两组分共电纺时，各组分能够在纤维中均匀地分布。利用静电纺丝技术构筑的纳米纤维结构电极表现出优异的催化性能，有效地提升了 SOFC 在中低温下的性能，因此纳米纤维结构电极是非常有潜力的一类电极。

在静电纺丝过程中，聚合物的添加对电纺能否成功起着重要作用，但现有的报道中，只有少量聚合物在电纺过程中被使用，聚合物对 SOFC 性能的影响需进一步探索；纳米纤维在电极应用过程中，纤维形貌对 SOFC 性能有很大影响，但在制备过程中纳米纤维易断裂，其力学性能尚待进一步提升；目前静电纺丝技术存在产量不足的问题，研究发现，可在设备上安装多个针头并成比例增加流速，以达到成倍增加产量的目的，并降低其制备成本；另外，纺丝过程中，外部环境因素对纤维的影响较大，导致纤维直径、长度不均匀，需要对静电纺丝设备进一步改进。

参考文献:

[1] 时璟丽, 高虎, 王红芳. 风电制氢经济性分析[J]. 中国能源, 2015, 37(2): 11–14.
SHI J, GAO H, WANG H. Energy China(in Chinese), 2015, 37(2): 11–14.

[2] SU C, XU X, CHEN Y, et al. A top-down strategy for the synthesis of mesoporous $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ as a cathode precursor for buffer layer-free deposition on stabilized zirconia electrolyte with a superior electrochemical performance[J]. J Power Sources, 2015, 274: 1024–1033.

[3] 徐红梅, 孙凯利, 万峰, 等. 固体氧化物燃料电池$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$纳米结构复合阴极的性能衰减行为[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 752–757.
XU H, SUN K, WAN F, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 752–757.

[4] SUNG M T, CHANG M H, HO M H. Investigation of cathode electrocatalysts composed of electrospun Pt nanowires and Pt/C for proton exchange membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 249:

320–326.

[5] LI Q, SUN L, ZHAO H, et al. La1.6Sr0.4NiO4 one-dimensional nanofibers as cathode for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 263: 125–129.

[6] LI D, MCCANN J T, XIA Y, et al. Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 89(6): 1861–1869.

[7] ZHANG X, LI J, WANG L, et al. Improved electrochemical performance of Bi doped $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ nanofiber cathode for IT-SOFCs via electrospinning[J]. Ceram Inter, 2021, 47(1): 534–540.

[8] ZONG X, KIM K, FANG D, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes[J]. Polymer, 2002, 43(16): 4403–4412.

[9] DEITZEL J M, KLEINMEYER J, HARRIS D E A, et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles[J]. Polymer, 2001, 42(1): 261–272.

[10] TUNGPRAPA S, PUAGPRARN T, WEERASOMBUT M, et al. Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter[J]. Cellulose, 2007, 14(6): 563–575.

[11] YU G, LI T, XU M, et al. Fabrication of Nickel-YSZ cermet nanofibers via electrospinning[J]. J Alloys Compounds, 2017, 693: 1214–1219.

[12] 范丽珍, 刘永畅. 静电纺丝制备钠离子电池微纳电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017 ,45(10): 1382–1391.
FAN L, LIU Y. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1382–1391.

[13] GHELICH R, KEYANPOUR–RAD M, YOUZBASHI A A, et al. Comparative study on structural properties of NiO–GDC nanocomposites fabricated via electrospinning and gel combustion processes[J]. Mater Res Innovations, 2015, 19(1): 44–50.

[14] ZHANG W, WANG H, GUAN K, et al. $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$CeO_2$ Heterostructured Composite Nanofibers as a Highly Active and Robust Cathode Catalyst for Solid Oxide Fuel Cells[J]. ACS Appl Mater Interf, 2019, 11(30): 26830–26841.

[15] CHOI J, KIM B, SHIN D. Fibrous mixed conducting cathode with embedded ionic conducting particles for solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(26): 14460–14465.

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

[17] STEELE B C H. Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1–2): 3–20.

[18] CHEN J, WAN D, SUN X, et al. Electrochemical impedance spectroscopic characterization of impregnated $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathode for intermediate–temperature SOFCs[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2018, 43(20): 9770–9776.

[19] 万艳红, 邹先泽, 张少威, 等. 固体氧化物燃料电池双钙钛矿阴极材料$PrBaCo_2O_{5+\delta}$的掺杂改性[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 113–125.
WAN Y, ZOU X, ZHANG S, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 113–125.

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

[21] SUN L, LI Q, ZHAO H, et al. Electrochemical performance of $Nd_{1.93}Sr_{0.07}CuO_4$ nanofiber as cathode material for SOFC[J]. Inter J Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11955–11962.

[22] JIANG X, XU H, WANG Q, et al. Fabrication of $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ cathode using electrospun composite nanofibers and its improved electrochemical performance[J]. J Alloys Compounds, 2013, 557: 184–189.

[23] CHANG C, HSU C S, HUANG J, et al. Preparation and characterization of SOFC cathodes made of SSC nanofibers[J]. J Alloys Compounds, 2015, 620: 233–239.

[24] CHEN J, YANG X, WAN D, et al. Novel Structured $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ Cathode for Intermediate and Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. Electrochim Acta, 2020, 341: 136031.

[25] LIU X, WANG Z, FAN L, et al. A $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ impregnated $Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ nanofiber-structured composite anode in solid oxide fuel cells[J]. RSC Adv, 2016, 6(91): 87843–87847.

[26] KIM C, PARK H, JANG I, et al. Morphologically well-defined $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ embedded $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ nanofiber with an enhanced triple phase boundary as cathode for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2018, 378: 404–411.

[27] KIM C, JANG I, KIM S, et al. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$/$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ Core/shell Nanofiber Via One-Step Electrospinning for Cathode of IT-SOFCs[J]. ECS Trans, 2017, 78(1): 637–641.

[28] LEE J G, PARK M G, PARK J H, et al. Electrochemical characteristics of electrospun $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–$Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ cathode[J]. Ceram Inter, 2014, 40(6): 8053–8060.

[29] AHN M, CHO J, LEE W. One-step fabrication of composite nanofibers for solid oxide fuel cell electrodes[J]. J Power Sources, 2019, 434: 226749.

[30] NAKAGAWA N, SAGARA H, KATO K. Catalytic activity of Ni–YSZ–CeO_2 anode for the steam reforming of methane in a direct internal-reforming solid oxide fuel cell[J]. J Power Sources, 2001, 92(1): 88–94.

[31] FAN L, XIONG Y, LIU L, et al. Performance of Gd0.2Ce0.8O1.9 infiltrated $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ nanofiber scaffolds as anodes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 265: 125–131

[32] PARK J H . Electrochemical Characteristics of a Ni–GDC Nanoparticles Structured in Nanowire as an Anode for IT-SOFCs[J]. Electrochem Solid-State Letters, 2011, 14(2): B16–B19.

[33] WANG W, JIANG S, TOK A I Y. GDC impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 159(1): 68–72.

[34] PAN W, LV Z, CHEN K, et al. Novel polymer fibers prepared by electrospinning for use as the pore-former for the anode of solid oxide fuel cell[J]. Electrochim Acta, 2010, 55(20): 5538–5544.