

# 静电纺丝法制备 $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极及其性能研究

王博\*, 刘雨, 王梦佳, 陈静#

河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州

收稿日期: 2024年3月14日; 录用日期: 2024年5月16日; 发布日期: 2024年5月29日

## 摘要

优化固体氧化物燃料电池(SOFC)的电极微观结构、对电极材料进行掺杂取代是提高阴极催化活性的常用手段。本文使用镧元素对传统 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC)阴极进行部分取代并通过静电纺丝法制备了 $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSSC)纤维阴极, 研究了前驱体溶液中PVB浓度对纤维物相结构和微观形貌的影响, 测试了LSSC对称电池在550°C~750°C间的交流阻抗和反应级数。结果显示, 当PVP为9 wt.%时能够制得直径约200 nm、粗细均匀且长度较长的LSSC纤维, 在进一步制备成阴极后也基本保留了纤维结构, 这有利于氧气向电极内部扩散; LSSC对称电池在700°C时的极化电阻仅 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 性能优异。研究表明, LSSC纤维阴极是一种有潜力的中温SOFC阴极材料。

## 关键词

$\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , La掺杂, 静电纺丝法, 固体氧化物燃料电池, 纳米纤维

# Study on the Preparation and Performance of $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ Cathodes by Electrostatic Spinning Method

Bo Wang\*, Yu Liu, Mengjia Wang, Jing Chen#

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

Received: Mar. 14<sup>th</sup>, 2024; accepted: May 16<sup>th</sup>, 2024; published: May 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

It is common to optimize the electrode microstructure of solid oxide fuel cells (SOFCs) and to dope

\*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 王博, 刘雨, 王梦佳, 陈静. 静电纺丝法制备  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  阴极及其性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(2): 141-150. DOI: 10.12677/japc.2024.132017

the electrode materials with other elements to improve the catalytic activity of the cathode. In this paper,  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSSC) fiber cathodes were prepared using lanthanum to partially replace the conventional  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC) cathodes and through the electrostatic spinning method. The effects of PVB concentration in the precursor solution on the physical phase structure and microscopic morphology of the fibers were investigated, and the polarization impedance and reaction level of the LSSC fiber cathode were tested between 550°C and 750°C. The results show that LSSC fibers with a diameter of about 200 nm, uniform thickness and long length can be produced when the PVP is 9 wt.%. The fiber structure of LSSC fibers is also basically retained when they are further prepared as cathodes, which is beneficial for the diffusion of oxygen into the electrodes; moreover, the polarization resistance of LSSC symmetric cells is only  $0.06 \Omega\cdot\text{cm}^2$  at 700°C, which is an excellent performance. The study shows that the LSSC fiber cathode is a potential cathode material for medium-temperature SOFC.

## Keywords

$\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , La-Doped, Electrostatic Spinning Method, Solid Oxide Fuel Cell, Nanofiber

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有高效、环保、低噪音等优点,在军用、分布式发电和备用电源等领域具有广泛的适用性[1]。较高的工作温度导致 SOFC 对连接体材料和密封材料要求苛刻,成本居高不下,降低 SOFC 的工作温度有利于拓宽材料选择范围、增强其使用寿命、方便启停操作等优点,这对 SOFC 的商业化具有重要意义[2] [3]。但是,降低工作温度不利于电极催化反应进行,尤其是不利于阴极氧还原(ORR)反应,导致电池的极化电阻与欧姆电阻迅速增大,电池的性能迅速降低[4] [5]。目前人们已开发并适用于中低温的优异阴极材料主要有  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoFeO}_3$  (LSCF) [6] [7]、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) [8] [9] [10]和  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (SSC) [11] [12] [13] [14]等系列,它们都是一种电子-离子混合电导材料,具有优异的 ORR 催化活性和较高的透氧性能,是被广泛研究和认可的中低温 SOFC 阴极的优选材料[15]。其中,SSC 比  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM)和 BSCF 具有更高的电子电导率( $\sim 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、500~900°C) [16],和较高的氧离子扩散系数( $3.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、700°C) [17]。因此 SSC 在相对较低温度下具有更优异的 ORR 性能,针对 SSC 的制备和改性研究中低温 SOFC 阴极材料长期以来的重要研究课题。通过镧系元素部分取代 SSC 钙钛矿 A 位元素可以进一步提高其催化性能,如我们之前的工作[18]以 Pr 部分取代 Sm 制备了  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  阴极,在 650°C 时,该阴极的极化电阻为  $0.133 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ;周等[19]以 Gd 部分取代 Sm 制备了  $\text{Gd}_{0.15}\text{Sm}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  阴极,在 700°C 时,该阴极的极化电阻仅为  $0.052 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,优于未取代的 SSC 作为阴极。

电极的微观结构是影响气体扩散和电流传输能力的一个重要因素[20] [21]。空气中氧气浓度仅为 21%,阴极近表面的氧气消耗后,剩余的氮气会阻碍外界氧气的传输过程而造成浓差极化,所以在同等温度下的阴极极化阻抗通常要远大于阳极极化阻抗,若阴极太致密或降低电极工作温度都会使上述弊端放大[22] [23]。静电纺丝技术是制备纳米纤维材料常用的方法之一,制备的纤维具有直径小、比表面积高等特点。此外,多孔纳米纤维结构可以作为多孔支架,充当连续的电荷转移通道,有利于提高 ORR 活

性。因此通过静电纺丝制备的阴极可以有效地降低活化损失，减少活化势垒和扩大电荷传输通道，这是其他方法制备的粉末电极难以实现的[21]。

主要有以下三类因素影响静电纺丝纤维形貌：前驱体溶液因素(如溶剂浓度、高分子聚合物浓度、溶液粘度等)、设备参数(如电场强度、纺丝速率、煅烧温度等)、外界因素(实验室温度、湿度等)。本文将结合静电纺丝法和镧系元素取代策略制备  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSSC) 纳米纤维结构阴极，研究了前驱体溶液中 PVP 浓度对纤维结构的影响，并将 LSSC 纤维制备成对称半电池，分析了电极形貌特征和反应动力学过程，考察其作为中低温 SOFC 阴极材料的可行性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料与仪器

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0%)，聚乙烯醇缩丁醛(PVB, A.R.)，购自上海易恩化学技术有限公司； $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%)， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.99%)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%)，N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 98.0%)，均购自上海麦克林生化科技有限公司；商业  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) 电解质粉，购自宁波索福人能源技术有限公司。

X 射线衍射仪(D8-Advance), Bruker; 扫描电子显微镜(Sigma 300), Zeiss; 电化学工作站(Zennium), 德国 Zahner 电化学公司。

### 2.2. LSSC 纳米纤维的制备

为观察不同 PVP 浓度对纤维结构的影响，制备了 8 wt.%，9 wt.%，10 wt.% 和 11 wt.% 共四种不同 PVP 浓度的前驱体溶液，并将上述前驱体溶液制备的 LSSC 纤维依次简称为 LSSC8、LSSC9、LSSC10、LSSC11。以 8 wt.% PVP 浓度制备的 LSSC8 为例：将一定质量 DMF 和占 DMF 质量 8 wt.% 的 PVP 在烧杯中搅匀，再按  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  的化学计量称取硝酸盐加入上述 PVP 溶液种，然后搅拌 12 h 得到静电纺丝前驱体溶液。将前驱体溶液装入直径为 0.4 mm 注射器，以  $0.5 \text{ ml h}^{-1}$  速率挤出，在集电极与针尖之间的电场为 20 kV，接收距离为 12 cm，在室温 50°C 的条件下，均匀纺出纤维。纺丝完成后，将所得纤维在烘箱 80°C 干燥 1 h，然后在空气中、800°C 下煅烧 2 h 得到 LSSC8 纳米纤维。

### 2.3. GDC 电解质片的制备

称取适量 GDC 粉末，加入 1 wt.% PVB 和适量乙醇于球磨罐中，在 500 r/min 下球磨 12 h 得到 GDC 浆料；将 GDC 浆料置于 60°C 恒温干燥箱干燥，再经研磨后称取 0.3 g 粉体在 6 MPa 下压成直径为 15 mm、厚度约 1 mm 的圆片，在 1450°C 煅烧保温 5 h，即制得 GDC 电解质。

### 2.4. 对称半电池的制备与测试

称量一定量 LSSC 纤维粉体，加入等质量的 4 wt.% 粘结剂(乙基纤维素 4 wt.%，松油醇 96 wt.%) 研磨制备阴极浆料。用丝网印刷法将阴极浆料均匀涂覆在 GDC 电解质两侧，然后在空气中，以 5°C/min 的升温速率升到 950°C 煅烧保温 2 h，得到对称电池 LSSC|GDC|LSSC。在两侧的电极表面涂覆银浆作为集流器，粘接高纯银丝作为导线，在红外灯下烤干后得到待测对称半电池。

电化学交流阻抗测试，在开路条件下以四端子法测试各半电池在不同温度下的极化阻抗，温度为 550~750°C (以 50°C 为间隔)，交流频率为 0.01 Hz~1 MHz，扰动电压为 10 mV。反应动力学测试，即通过同控制管式炉中氮气和氧气的比例获得不同氧分压氛围，再在不同氧分压和不同温度下测试半电池的极化电阻对氧分压的依赖关系，氧分压范围为 0.05~0.15 atm (以 0.025 atm 为间隔)。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 物相与结构分析

首先, 为了确定 La 元素是否成功取代  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  的部分 A 位 Sm 元素, 从而获得纯相的  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSSC), 我们对四个样品做了 XRD 测试。如图 1, 使用不同浓度 PVP 制备的四个 LSSC 阴极样品具有与 SSC 标准卡片(PDF#53-0112)基本一致的衍射峰, 说明  $\text{La}^{3+}$  成功的部分取代 SSC 的  $\text{Sm}^{3+}$ , LSSC 纤维的晶体结构为正交钙钛矿结构, 结晶良好。图 1 的局部放大图为  $2\theta = 33^\circ$  附近的主衍射峰放大图, 主峰衍射角整体上随 PVP 浓度增大而减小。主峰向低角度发生了偏移, 说明 LSSC 纤维的晶格相较与 SSC 的晶格发生了膨胀。这可能是因为静电纺丝的过程中, PVP 浓度不仅会影响了前驱体溶液的粘度[24] [25], 从而影响纤维能否形成; 也会因为 PVP 自身也有一定的极性, 能够在电场的作用下与金属离子产生相互作用[26], 从而对晶胞参数产生影响。从整体上看, PVP 浓度越高, LSSC 纤维的 XRD 主峰衍射角向低角度偏移越多, 晶格膨胀越明显。

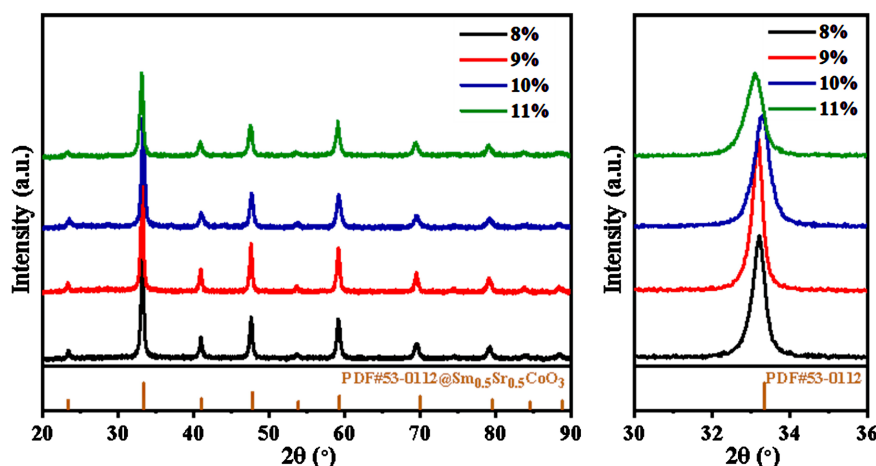


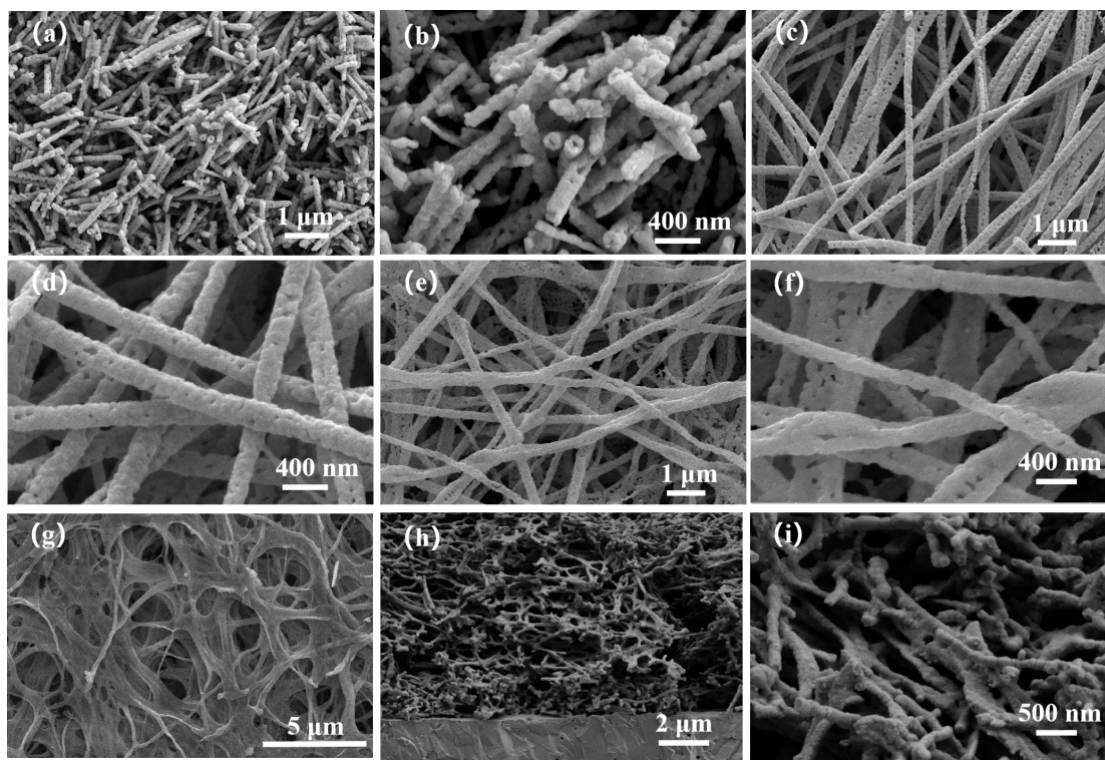
Figure 1. XRD patterns of LSSC fibers prepared with different PVP concentrations as well as local enlargements

图 1. 不同 PVP 浓度制备的 LSSC 纤维的 XRD 图谱以及局部放大图

#### 3.2. 纤维形貌分析

在静电纺丝中, PVP 具有使溶液稳定、增稠、络合离子和作为模板剂等多种作用, 通过调控前驱体溶液中 PVP 浓度能够直接影响纤维形貌。图 2(a)~(g)为不同 PVP 浓度制得的 LSSC 纤维扫描电镜图。通过观察比较, 我们认为 PVP 浓度过高或者过低时, 均不利于连续贯通的 LSSC 纤维生成, 因为 PVP 可以通过疏水碳链膨胀到溶剂中所产生的排斥力来阻止纳米颗粒的积累[27]。当 PVP 浓度过低时, 溶液粘稠程度不够, 电纺时造成纤维容易断裂, 如图 2(a)~(b)为中空结构的 LSSC8 纤维, 大部分纤维断裂, 长度仅 1~3  $\mu\text{m}$ 。而 PVP 浓度过高会导致溶液过于粘稠, 这又阻止了金属纳米颗粒烧结成纤维而成为膜状, 如图 2(g)中的 LSSC11 为膜状网络结构且无纤维的生成; 这与以往研究结论一致[28] [29]。图 2(e)~(f)为 LSSC10, 该纤维粗细不均且纤维上存在“珠状”结构, 部分纤维间存在散碎网状结构。对比之下, 以 0.9 wt.% PVP 浓度制备的 LSSC9 纤维结构最优, 纤维直径分布均匀(直径约 200 nm), 具有相似的长径比, 如图 2(c)~(d)所示。因此在本实验中, 若要制得连续的线状纤维的 LSSC 阴极粉体需要将 PVP 浓度在 9 wt.% 与 10 wt.% 之间; 其中, PVP 浓度在 9 wt.% 时的 LSSC9 纤维直径分布更均匀, 故确定静电纺丝溶液中 PVP 最佳比例为 9 wt.%, 以下研究主要基于 LSSC9 样品展开。

图 2(h)~(i)是 LSSC9 纤维以 GDC 为电解质制备的对称电池的截面图。图 2(h)下方致密区域为 GDC 电解质区,上方为多孔的 LSSC9 纤维阴极,可见阴极材料与电解质之间没有明显的分层,说明两者具有很好的热匹配性。图 2(i)观察到 LSSC9 纤维略微团聚和变粗,纤维粗细约 200~300 nm,部分纤维之间因进一步烧结而交叉连接。这证明 LSSC9 纤维在高温烧结成电极后仍然能维持纤维主体结构,没有出现断裂和明显的烧结现象,而多孔结构有利于氧气的扩散和吸脱附,交联结构则有利于氧离子和电子沿着纤维方向快速传导,从而加快电化学反应的速率[30]。



**Figure 2.** SEM images of LSSC fibers prepared with different PVP concentrations: (a)~(b) 8 wt.%; (c)~(d) 9 wt.%; (e)~(f) 10 wt.%; (g) 11 wt.%; (h)~(i) cathodic cross section of LSSC9 fiber

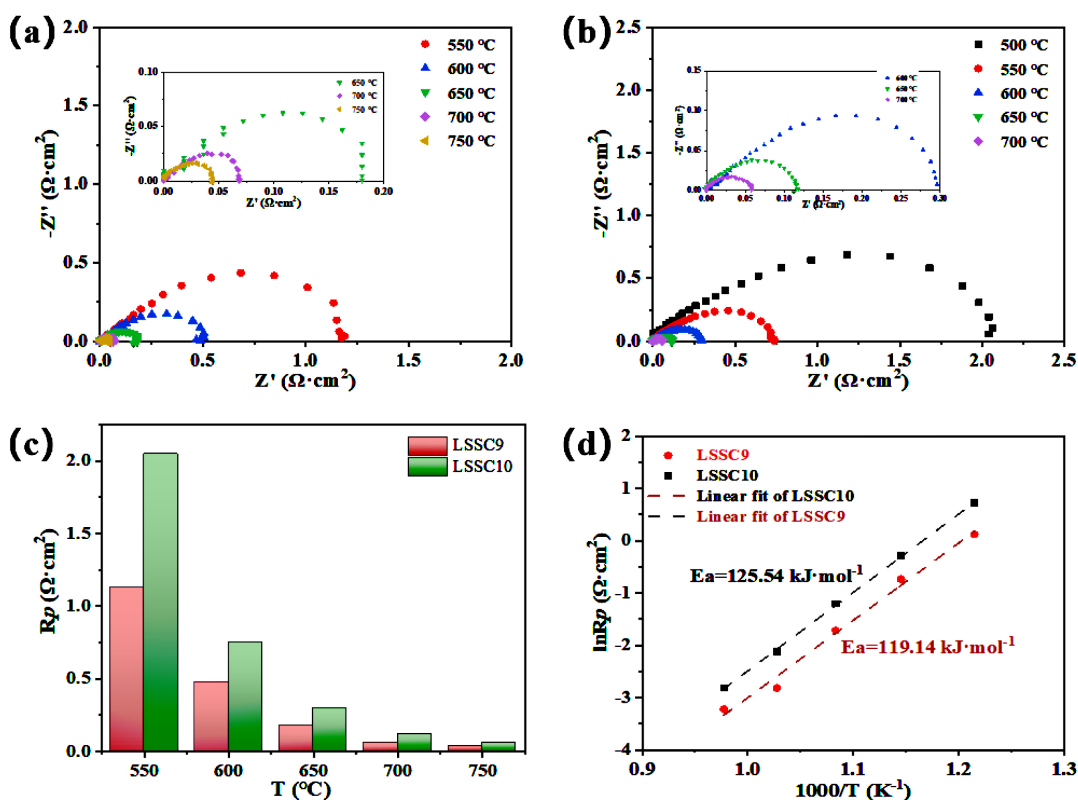
**图 2.** 不同 PVP 浓度制备的 LSSC 纤维 SEM 图:(a)~(b) 8 wt.%;(c)~(d) 9 wt.%;(e)~(f) 10 wt.%;(g) 11 wt.%; (h)~(i) LSSC9 纤维阴极截面图

### 3.3. 电化学交流阻抗测试

为了比较 LSSC9 和 LSSC10 这两种不同形貌纤维阴极性能,在开路条件下测试了对称半电池在 550℃ 到 750℃ 范围内的电化学交流阻抗并计算了活化能,如图 3 所示。对称电池的交流阻抗谱图,随着测量温度的升高,两种纤维阴极的极化电阻迅速降低,在 550℃、600℃、650℃、700℃ 和 750℃ 工作条件下,LSSC9 极化电阻分别为 1.13  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.48  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.18  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.06  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 0.04  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,拟合得到该阴极的阿伦尼乌兹活化能为 119.14  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;LSSC10 的极化电阻分别为 2.05  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.75  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.30  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、0.12  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  和 0.06  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ,拟合得到该阴极的阿伦尼乌兹活化能为 125.54  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。LSSC9 在同温度下的极化阻抗和活化能均小于 LSSC10,说明结构完整、粗细均匀的 LSSC9 纤维制备的阴极的 ORR 催化活性更好。通过与部分文献报道的 SSC 阴极和其它元素取代的 SSC 阴极的极化阻抗比较(表 1),LSSC9 阴极极化阻抗比其他阴极低一个数量级,说明结合静电纺丝技术和 La 部分取代策略制备的 LSSC9 纳米纤维阴极能够明显提升 SSC 阴极活性,LSSC9 具有作为中温 SOFC 阴极潜能。

**Table 1.** Comparison of polarization impedance of LSSC9 and LSSC10 with literature reported cathodes  
**表 1.** LSSC9 和 LSSC10 与文献报道阴极的极化阻抗对比表

| 样品                          | 制备方法  | 测试温度(°C) | 极化阻值( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | 文献        |
|-----------------------------|-------|----------|------------------------------------|-----------|
| SSC                         | 固相法   | 700      | 0.284                              | [12]      |
| SSC-SDC (5:5)               | 固相法   | 700      | 0.176                              | [12]      |
| SSC-SDC (7:3)               | 溶胶凝胶法 | 700      | 0.18                               | [31]      |
| SSC                         | 反液相法  | 700      | 0.14                               | [32]      |
| $\text{P}_{0.3}\text{SSC}$  | 溶胶凝胶法 | 650      | 0.113                              | [18]      |
| $\text{G}_{0.15}\text{SSC}$ | 固相法   | 700      | 0.052                              | [19]      |
| LSSC9                       | 静电纺丝法 | 700      | 0.06                               | This work |
| LSSC10                      | 静电纺丝法 | 700      | 0.12                               | This work |

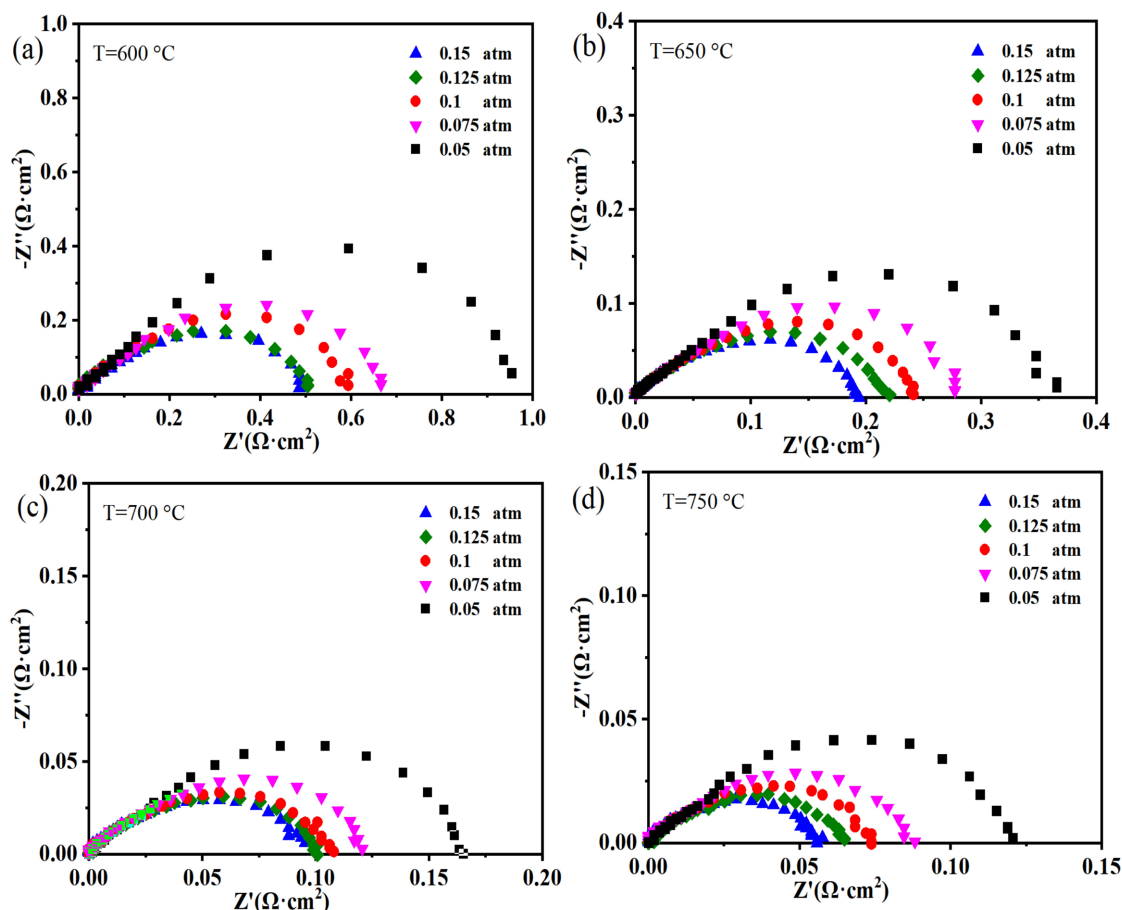


**Figure 3.** (a) Polarization impedance plot of LSS9 cathode; (b) Polarization impedance plot of LSS10 cathode; (c) Polarization impedance bar comparison plot; (d) Comparison of Arrhenius curve

**图 3.** (a) LSS9 阴极的极化阻抗图; (b) LSS10 阴极的极化阻抗图; (c) 极化阻抗柱状对比图; (d) 阿伦尼乌兹曲线对比图

### 3.4. 反应动力学测试

为了进一步分析 LSSC9 纤维阴极表面的反应动力学过程, 测试了温度在 600~750 °C 范围内, 不同氧分压下的极化电阻变化。如图 4 所示, 当氧分压从 0.05 atm 增加到 0.10 atm 时, 各温度下的极化电阻均显著降低。



**Figure 4.** Polarization impedance of LSSC9 at different oxygen partial pressures: (a) 600°C; (b) 650°C; (c) 700°C; (d) 750°C

**图 4.** LSSC9 在不同氧分压下的极化阻抗: (a) 600°C; (b) 650°C; (c) 700°C; (d) 750°C

在低氧分压下, 氧气分子从空气向电极孔隙内自由扩散并吸附到电极表面的过程因氧分子浓度太低而被较大程度限制, 电极表面与空气之间的氧浓差极化较大, 因而此时增加氧分压能够迅速降低极化电阻。综合图 3 中在空气气氛中(氧分压为 0.21 atm)的极化阻抗, 当氧分压在 0.15 atm 增加到 0.21 atm 的范围内, 600 至 750°C 的极化电阻分别仅降低 4.2%、5.6%、65.8%、45.3%。说明 LSSC9 纤维阴极特有的孔隙结构能在较低温度(600~650°C)和较低氧分压下(0.15~0.21 atm)也能满足氧气分子的扩散要求。而随着工作温度升到更高(700~750°C), 电极催化能力和氧分子扩散能力提升, 电极阻抗显著降低。

根据氧还原控制步骤与反应级数间的对应关系[33], 可以通过拟合同一温度下的氧分压与极化电阻的线性关系得到该温度下的 ORR 反应级数  $n$  值, 如图 5。  $n = 0.5$  时, 代表着电极表面吸附氧的解离过程为限速步骤; 而  $n = 1$  代表着氧在电极表面的氧分子吸脱附、扩散为限速步骤。LSSC9 纤维阴极在 600°C、650°C 和 700°C 下的 ORR 反应级数  $n$  值分别为 0.61、0.57 和 0.46, 更接近于  $n = 0.5$ , 即代表着此时 ORR 的控速步骤主要是吸附氧的解离过程。随着测试温度的升高, 电解质电导率和氧的迁移速率会加快, 电极催化活性也会增加, 从而导致控速步骤的改变。所以在 750°C 下, LSSC9 纤维阴极的  $n$  值为 0.7, 即说明此时 ORR 控速步骤是表面氧气的吸附过程和吸附氧离子的解离过程共同决定的。总之, 在测试温度范围内, LSSC9 纤维阴极的 ORR 反应级数均更接近于 0.5, 说明 LSSC9 纤维阴极基本避免了由于阴极微观结构缺陷而限制了阴极活性的问题, LSSC9 是一种优秀的中温 SOFC 阴极。

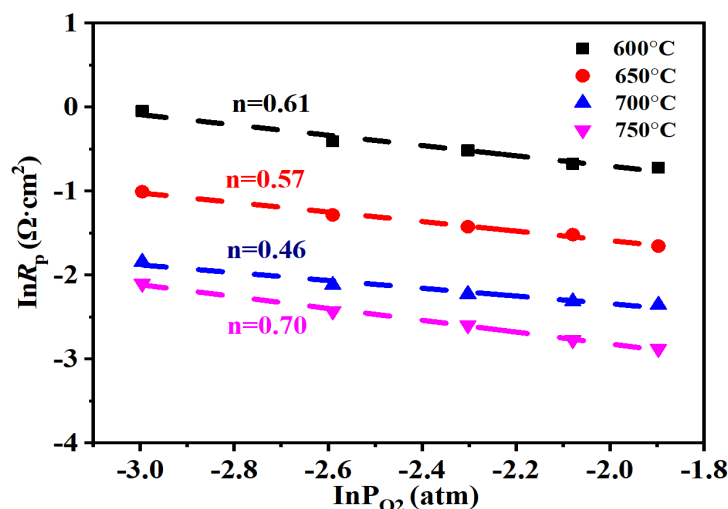


Figure 5. ORR reaction levels of LSSC9 cathode at different temperatures

图 5. LSSC9 阴极在不同温度下的 ORR 反应级数

#### 4. 结论

本文采用静电纺丝法成功制备了正交钙钛矿结构的  $\text{La}_{0.375}\text{Sm}_{0.125}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  纤维，与  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  钙钛矿相结构一致。证明了静电纺丝前驱体溶液中 PVP 浓度会直接影响纤维的微观形貌，以 9 wt.% PVP 制得的纤维直径分布更均匀，粗约 200 nm；在 650°C 时极化电阻仅为  $0.18 \Omega \text{ cm}^2$ ，优于文献报道的 SSC 阴极和其它元素取代的 SSC 阴极。氧分压测试结果表明 LSSC9 纤维结构在很大程度上改善了氧分子在阴极的扩散吸附过程，提高了阴极催化活性。综上，结合静电纺丝技术和 La 部分取代策略可以优化 SSC 阴极活性，LSSC9 纤维是一种具有潜力的中温 SOFC 阴极。

#### 基金项目

国家自然科学基金面上项目：钙钛矿氧化物在氧化气氛的脱溶调控及催化性能研究(22279029)；河南省优秀青年科学基金：中低温固体氧化物燃料电池新型核壳结构阴极的可控制备及性能研究(212300410035)。

#### 参考文献

- [1] 侯绪凯, 赵田田, 孙荣峰, 等. 中国氢燃料电池技术发展及应用现状研究[J]. 当代化工研究, 2022(17): 112-117.
- [2] Ahmed, N., Devi, S., Dar, M.A., *et al.* (2023) Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell: A Review. *Indian Journal of Physics*, **98**, 877-888.
- [3] Long, Q., Sha, R., Wang, R., *et al.* (2023) Research Progress of Composite Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Progress in Natural Science: Materials International*, **33**, 267-278. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2023.08.016>
- [4] 吕世权, 侯路锦, 孟祥伟, 等. 中低温固体氧化物燃料电池  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$  阴极材料的制备及其性能研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2023, 44(3): 25-30.
- [5] Choolaei, M., Vostakola, M.F. and Horri, B.A. (2023) Recent Advances and Challenges in Thin-Film Fabrication Techniques for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Crystals*, **13**, Article No. 1008. <https://doi.org/10.3390/cryst13071008>
- [6] Jarot, R., Muchtar, A., Wan Daud, W.R., *et al.* (2011) Fabrication of Porous LSCF-SDC Carbonates Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Applications. *Key Engineering Materials*, **471**, 179-184. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.471-472.179>
- [7] Liu, M., Ding, D., Blinn, K., *et al.* (2012) Enhanced Performance of LSCF Cathode through Surface Modification. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 8613-8620. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.139>
- [8] 徐娜, 苏少辉, 滕茹焯, 等. 中低温固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版),



2022, 43(4): 108-115.

- [9] Lee, J.G., Park, J.H. and Shul, Y.G. (2014) Tailoring Gadolinium-Doped Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells to Achieve  $2 \text{ W cm}^{-2}$  at 550 C. *Nature Communications*, **5**, Article No. 4045. <https://doi.org/10.1038/ncomms5045>
- [10] Qiu, P., Wang, A., Zheng, H., *et al.* (2018)  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ -Coated  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : A Promising Cathode Material with Remarkable Performance and  $\text{CO}_2$  Resistance for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 20696-20703. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.154>
- [11] 丛涛, 樊丽权, 王宇威, 等. 钙钛矿型氧化物  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  制备方法的研究进展[J]. 化学世界, 2022, 63(5): 257-264.
- [12] 李瑞锋, 郑玉船, 吴甜甜, 等.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  复合阴极的制备及其电化学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(3): 466-470.
- [13] Ishihara, T., Islamiyah, S., Kluczny, M., *et al.* (2021)  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  Composite Oxide as Active Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Transactions*, **103**, Article No. 1425. <https://doi.org/10.1149/10301.1425ecst>
- [14] Park, J.-W., Shin, J. and Ju, Y.-W. (2023) Influence of Calcination Temperature on Electrochemical Properties of Perovskite Oxide Nanofiber Catalysts. *Energies*, **16**, Article No. 4979. <https://doi.org/10.3390/en16134979>
- [15] 常春, 李宝莹, 纪博伟, 等. 固体氧化物燃料电池阴极材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(8): 1143-1162.
- [16] Shahrokhi, S., Babaei, A. and Zamani, C. (2018) Electrochemical Performance and Stability of LNC-Infiltrated (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Oxygen Electrode. *AIP Conference Proceedings*, **1920**, Article ID: 020020. <https://doi.org/10.1063/1.5018952>
- [17] 张旭, 吴萍萍, 丁利利, 等. 基于交替浸渍法对  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  氧电极的性能优化[J]. 复合材料学报, 2022, 39(12): 5736-5746.
- [18] 邓帅磊, 王博, 孙明旭, 等. Pr 掺杂  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  阴极的性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(2): 160-165.
- [19] 周芬, 翟纪敏, 郗建全, 等.  $\text{Sm}_{0.5-x}\text{Gd}_x\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ /30%  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  复合阴极的制备及性能研究[J]. 稀土, 2013, 34(4): 30-34.
- [20] Sun, W., Wang, Y., Fang, S., *et al.* (2011) Evaluation of  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Based Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by a One-Step Co-Firing Process. *Electrochimica Acta*, **56**, 1447-1454. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.048>
- [21] Sun, W., Shi, Z. and Liu, W. (2013) Considerable Hydrogen Permeation Behavior through a Dense  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) Asymmetric Thick Film. *Journal of the Electrochemical Society*, **160**, F585. <https://doi.org/10.1149/2.073306jes>
- [22] Ascolani-Yael, J., Montenegro-Hernandez, A., Garcés, D., *et al.* (2020) The Oxygen Reduction Reaction in Solid Oxide Fuel Cells: From Kinetic Parameters Measurements to Electrode Design. *Journal of Physics: Energy*, **2**, Article ID: 042004. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abb4ec>
- [23] Wachsman, E.D. and Lee, K.T. (2011) Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells. *Science*, **334**, 935-939. <https://doi.org/10.1126/science.1204090>
- [24] Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M., *et al.* (2003) A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **63**, 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- [25] Tarus, B., Fadel, N., Al-Oufy, A., *et al.* (2016) Effect of Polymer Concentration on the Morphology and Mechanical Characteristics of Electrospun Cellulose Acetate and Poly(Vinyl Chloride) Nanofiber Mats. *Alexandria Engineering Journal*, **55**, 2975-2984. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.04.025>
- [26] Patil, J.V., Mali, S.S., Kamble, A.S., *et al.* (2017) Electrospinning: A Versatile Technique for Making of 1D Growth of Nanostructured Nanofibers and Its Applications: An Experimental Approach. *Applied Surface Science*, **423**, 641-674. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.116>
- [27] Koczur, K.M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., *et al.* (2015) Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. *Dalton Transactions*, **44**, 17883-17905. <https://doi.org/10.1039/C5DT02964C>
- [28] Hong, Y. (2016) Electrospun Fibrous Polyurethane Scaffolds in Tissue Engineering. In: Cooper, S.L. and Guan, J.J., Eds., *Advances in Polyurethane Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, 543-559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100614-6.00019-6>
- [29] Rubin Pedrazzo, A., Cecone, C., Morandi, S., *et al.* (2021) Nanosized  $\text{SnO}_2$  Prepared by Electrospinning: Influence of the Polymer on both Morphology and Microstructure. *Polymers*, **13**, Article No. 977. <https://doi.org/10.3390/polym13060977>
- [30] Larsson, T., Li, T.S., Xu, M., *et al.* (2017) Co-Fabrication of Nickel-YSZ Cermet Nanofibers via an Electrospinning

- Technique. *Materials Research Bulletin*, **86**, 38-43. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.10.006>
- [31] Jiang, W., Wei, B., LÜ, Z., *et al.* (2014) Co-Synthesis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  Composite Cathode with Enhanced Electrochemical Property for Intermediate Temperature SOFCs. *Fuel Cells*, **14**, 966-972. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400022>
- [32] Chen, S., Xu, H., Zheng, Y., *et al.* (2021) Performance of Ceramic Cathode Current Collector with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cells. *Ceramics International*, **47**, 8453-8460. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.211>
- [33] Qiu, P., Li, J., Liu, B., *et al.* (2017) Study on the ORR Mechanism and  $\text{CO}_2$ -Poisoning Resistance of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -Coated  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, F981-F987.