复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

钙钛矿结构出溶材料的研究进展

盛彬 梅杰 孟则达 甘甜

Research progress for perovskite-structure exsolution materials

SHENG Bin, MEI Jie, MENG Zeda, GAN Tian

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230731.004

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

木质素基金属纳米粒子复合材料的制备及其应用研究进展

Research progress of preparation and application of lignin-based metal nanoparticles composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2657-2673 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200714.001

Co-Mn掺杂碳气凝胶的制备与性能

Preparation and properties characterization of Co-Mn doped carbon aerogels

复合材料学报. 2019, 36(9): 2196-2203 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181221.001

丝素蛋白柔性电子器件材料的研究进展

Research progress of silk fibroin flexible electronic device materials

复合材料学报. 2021, 38(2): 380-388 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.004

金属-有机骨架抗菌复合材料与纤维的研究进展及应用

Research progress and application of metal-organic frameworks antibacterial composite materials and fibers

复合材料学报. 2021, 38(8): 2396-2403 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210507.001

基于氧化石墨烯及其复合材料的纺织品抗菌整理研究进展

Research progress of antibacterial finishing of textiles based on graphene oxide and its composite materials

复合材料学报. 2021, 38(4): 1043-1053 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201202.002

空心微珠/金属基复合泡沫制备方法与吸能性能的研究进展

Research progress on preparation methods and energy absorption properties of hollow particles/metal matrix syntactic foams

复合材料学报. 2020, 37(6): 1370-1382 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200302.001

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 41 卷 第 1 期 1 月 2024 年
Vol. 41 No. 1 Jan 2024

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20230731.004

钙钛矿结构出溶材料的研究进展

盛彬，梅杰，孟则达，甘甜*
（苏州科技大学 化学与生命科学学院，苏州 215009）

分享本文

摘 要：纳米结构催化材料被认为是各种能量转换和存储系统的有利设计理念。负载在氧化物载体上的纳米金属催化剂已被应用于燃料电池、气体传感器和化学重整装置等众多领域。然而，纳米金属催化剂经常存在耐久性问题。尽管表面修饰的纳米金属催化剂可以提供足够的催化活性，但其在恶劣的操作环境中的耐久性问题仍然存在。最近，原位出溶产生的纳米催化剂已被证明可以克服传统纳米金属催化剂的应用局限。出溶被定义为钙钛矿氧化物中具有催化活性的掺杂剂作为高度分散的纳米金属催化剂在其表面上出溶的过程。特别地，嵌入钙钛矿氧化物的出溶纳米催化剂比传统的纳米金属催化剂表现出更高的纳米颗粒密度和更强的抗烧结能力。本文概述了用于能源应用中出溶材料的最新进展，包括基本机制、主体氧化物的设计策略和实际应用。还讨论了这些材料的未来前景和进一步优化的途径。

关键词：钙钛矿；金属纳米颗粒；能源装置；电催化剂；出溶
中图分类号：TM911.4；TB333 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2024)01-0050-10

Research progress for perovskite-structure exsolution materials

SHENG Bin , MEI Jie , MENG Zeda , GAN Tian*
(School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Nanostructured catalytic materials are considered to be a favorable design concept for various energy conversion and storage systems. Nanosized metal catalysts supported on oxide scaffolds have been adopted in numerous fields, including fuel cells, gas sensors, and chemical reforming devices. Nevertheless, nanometal catalysts often suffer from durability issues. Although surface-decorated nanometal catalysts can deliver sufficient catalytic activity, some of them still exhibit durability issues in severe operating environments. Recently, nanocatalysts produced by in situ exsolution have been demonstrated to overcome the practical limitations of conventional nanometal catalysts. The exsolution is defined as a process in which a catalytically active dopant in perovskite oxide is exsolved on its surface as highly dispersed nanometal catalysts. In particular, exsolution nanocatalysts embedded on perovskite oxides exhibit higher nanoparticle densities and greater resistance to particle agglomeration than conventional nanometal catalysts. This perspective presents an overview of recent advances in exsolution materials for energy applications including fundamental mechanisms, design strategies for host oxides, and practical applications. The future prospects of these materials and the scope for further optimization are also discussed.

Keywords: perovskite; metal nanoparticles; energy devices; electrocatalyst; ex-solution

能源危机是世界经济高速发展所必须面临的问题之一。目前化石燃料仍是能源需求的主要部分，但传统燃烧方式的能量转化效率低，同时燃烧过程中会产生大量的温室气体 (如 CO_2) 和污染气体 (如 NO_x、SO_x)[1-2]。因此，开发下一代能源相关技术以满足当前的能源需求，同时减少温室气体排放，对于环境保护和国家“双碳”目标的实现具有重要意义。

收稿日期：2023-05-15; **修回日期**：2023-06-28；**录用日期**：2023-07-07；**网络首发时间**：2023-08-01 09:09:38
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230731.004
基金项目：苏州科技大学学科研启动经费 (332114509)
Start-up Fund of Suzhou University of Science and Technology (332114509)
通信作者：甘甜，博士，讲师，研究方向为固体氧化物燃料电池、能量转换与储存 E-mail: gantiantg@usts.edu.cn
引用格式：盛彬，梅杰，孟则达，等. 钙钛矿结构出溶材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 50-59.
SHENG Bin, MEI Jie, MENG Zeda, et al. Research progress for perovskite-structure exsolution materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 50-59(in Chinese).

纳米金属催化剂由于活性表面积增加，催化性能大幅提高，在燃料电池、电解水、催化重整等高效能量转换和存储技术的发展中受到关注[3]。传统的纳米制备方法，如物理混合、物理或化学气相沉积技术、沉积-沉淀法和湿化学浸渍被广泛用来制备负载型金属纳米颗粒催化剂。然而，这些方法对纳米颗粒的尺寸控制效果不佳，从而导致其分布不均匀。虽然可以采用沉积-沉淀法获得较小尺寸的金属纳米颗粒，但它们在载体上的分散密度和粒径偏差难以控制。此外，在实际应用中，氧化物载体上的金属纳米颗粒不可避免的烧结和团聚 (特别是在高温反应条件下) 及有毒中间体或意外杂质引起的失活而导致催化剂稳定性差。因此，迫切需要更先进的制备方法来克服传统方法的缺点，并制备出在实际催化应用中具有活性和稳定性的负载型金属纳米颗粒催化剂。

最近，母体氧化物载体上金属纳米颗粒的原位生长，即“出溶”，因其具备解决传统分散方法挑战的巨大潜力而受到广泛关注[4-5]。从广义上讲，出溶是指从钙钛矿晶格中释放成分元素以形成锚定在表面的纳米颗粒的过程，其驱动力是氧化物晶格与外部环境之间的氧分压梯度。过渡金属或其他新型金属阳离子在合成过程中掺杂在钙钛矿氧化物晶格中，然后通过高温还原均匀地出溶在钙钛矿表面上。与传统的负载型纳米金属催化剂相比，原位出溶得到的纳米催化剂具有更高的纳米颗粒密度和更均匀的分布。在出溶材料中，纳米金属催化剂牢固地嵌入钙钛矿氧化物载体中，这种独特的锚定结构促进了强烈的金属-载体相互作用，从而使表面纳米金属催化剂具有出色的热稳定性和化学稳定性[6-7]。Shiozaki 等[8] 先阐明了金属纳米颗粒可以在还原条件下从氧化物晶格中出溶。研究发现，晶格的缺陷和掺杂、处理温度、气氛等诸多因素都会影响出溶纳米粒子的生长[9-10]。基于此，本文将从理论和实验结果的基础上介绍出溶机制和相关驱动力，并且介绍了出溶催化剂材料及其在能源领域中应用的最新进展，为开发应用于燃料电池、电池、超级电容器和光催化剂等领域的高性能催化剂提供指导 (图 1)。

1　出溶过程调控策略

近年来，表面出溶纳米金属颗粒的钙钛矿氧化物被发现具有较好的催化反应活性。在大多数情况下，只能从母体钙钛矿中出溶有限数量的纳米颗粒，而其 B 位物种仍嵌入基质框架中。为了显著促进出溶过程并提高 B 位物种出溶的百分比，本文总结了通过调控材料的内在特性和外在环境条件影响出溶过程而设计高性能催化剂的最新进展。

1.1　内在条件控制

1.1.1　A 位非化学计量法调控

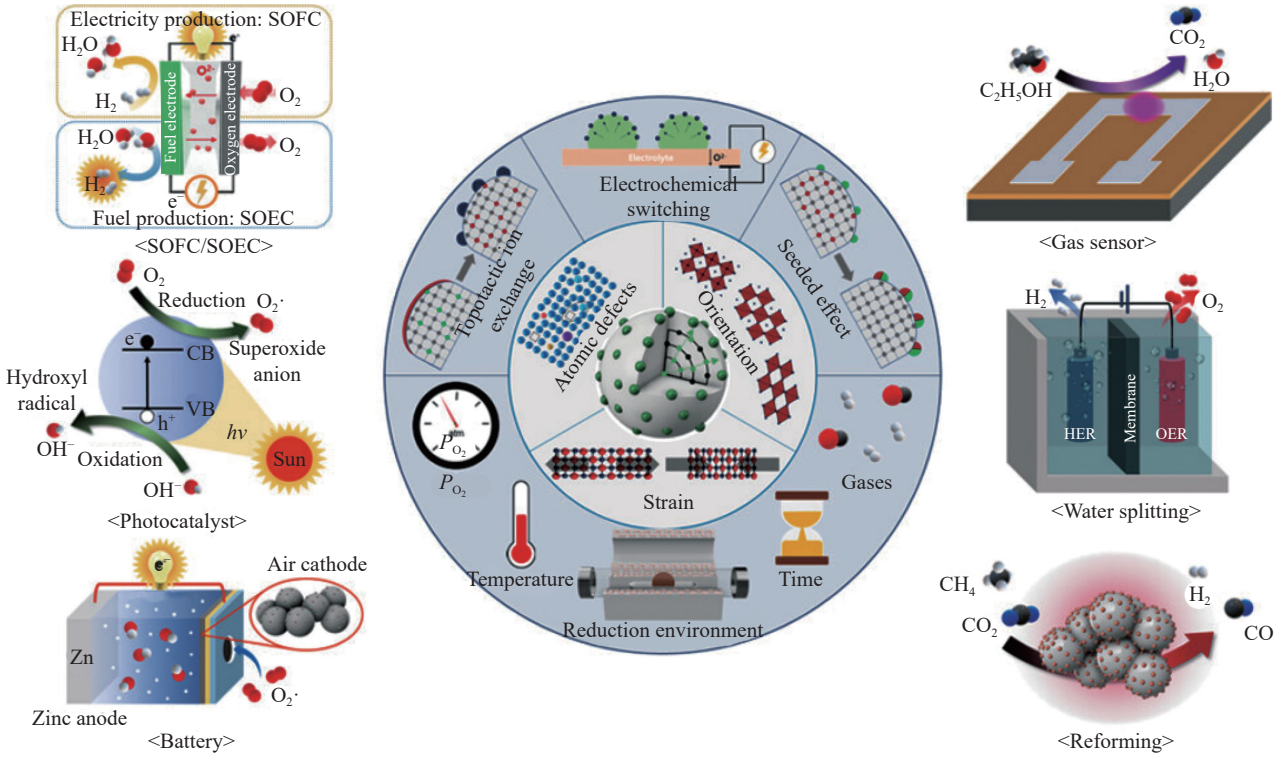
A 位和 B 位阳离子的初始化学计量比可以对钙钛矿表面的阳离子偏析有很大影响。在按化学计量组成的钙钛矿氧化物中通常观察到富含 A 位的表面[11-13]。通过引入 A 位缺陷，在还原条件下可有效地促进 B 位阳离子的出溶，该出溶过程有利于晶格恢复到稳定的、化学计量的状态。因此，A 位缺陷可视为一种驱使 B 位元素出溶的动力。如下式所示：

$$ABO_{3-\delta} \rightarrow (1-\alpha)ABO_{3-\delta'} + \alpha AO + \alpha B \tag{1}$$

对于化学计量的 $ABO_{3-\delta}$，由于阳离子的尺寸、静电作用及内部弹性能等因素，B 位元素的出溶过程常伴随 A 位阳离子在表面以 AO 形式富集，阻碍 B 位元素的出溶，这一过程在热力学上有利，因此在化学计量的 ABO_3 中出溶能够得到的纳米颗粒数量有限。而引入 A 位缺陷可能是缓解表面 AO 富集从而促进 B 位元素出溶过程的一种有效手段，如式 (2) 所示。在还原性气氛下引入的 A 位缺陷和氧空位破坏了晶格的稳定性，从而以强大驱动力促进化学计量的钙钛矿发生 B 位元素出溶过程 (图 2(a))[14]。

$$A_{1-\alpha}BO_{3-\delta} \longrightarrow (1-\alpha)ABO_{3-\delta''} + \alpha B \tag{2}$$

Zhu 等[15] 利用非化学计量比驱动还原反应，通过引入和控制 $Pr_{0.9}Ba_{0.9}Mn_{0.82}Fe_{0.18}O_{3-\delta}$ 钙钛矿中的 A 位缺陷，从而降低 B 位 Fe 原位出溶过程的吉布斯自由能，使 Fe 出溶过程自发完成。该材料作为电极在 CO_2 高温电解反应中具有良好的稳定性，出溶的金属/氧化物复合结构促进了 CO_2 在阴极的化学吸附与还原过程，显著降低了 CO_2 直接电解过程的能垒，提高了钙钛矿阴极材料的催化活性。Neagu 等[16] 的实验证实存在 A 位缺陷的钙钛矿总是更容易发生 B 位元素的出溶。Hu 等[17] 开发了 5% A 位缺陷且原位出溶 Co-Fe 纳米颗粒的 $(Ba_{0.9}La_{0.1})_{0.95}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ 钙钛矿氧化物作为固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 的阳极。溶出的 Co-Fe 纳米颗粒加速氢表面交换过程，并加快 A 位缺陷钙钛矿基质中的氧离子输运。以甲烷为燃料时，单电池在 200 $mA \cdot cm^{-2}$ 的电流密度下能稳定运行 200 h。



SOFC—Solid oxide fuel cells; SOEC—Solid oxide electrolysis cells; CB—Conduction band; VB—Valence band; $h\nu$—Photon energy; HER—Hydrogen evolution reaction; OER—Oxygen evolution reaction; P_{O_2}—Oxygen partial pressure

图 1　促进钙钛矿氧化物 B 位阳离子出溶的各种效应及其多功能应用示意图[1]

Fig. 1　Schematic of various effects in facilitating the exsolution of B-site cations for perovskite oxides and its multifunctional applications[1]

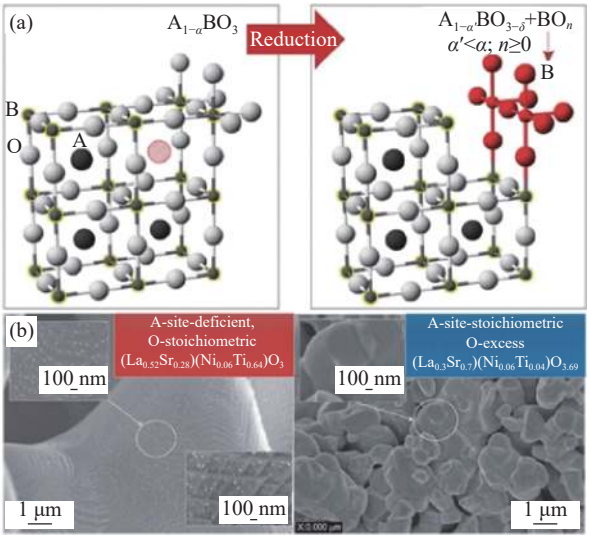


图 2　(a) 在还原-煅烧条件下，A 位缺陷钙钛矿氧化物的 B 位出溶过程示意图[14]；(b) 非化学计量在出溶中的作用[20]

Fig. 2　(a) Schematic of the B-site ex-solution process from A-site-deficient perovskite oxides under a reducing-annealing condition[14]; (b) Role of nonstoichiometry in exsolution[20]

除了 A 位缺陷，一些研究也报道了 A 位过量也有利于 B 位出溶。比如，Zhang 等[18] 比较了 A 位缺陷与过量的 $Pr_xSr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (P_xSCFN，x=0.38、0.40、0.42 和 0.44) 的出溶性质。与 A 位缺陷样品相比，A 位过量的样品有更多的金属纳米颗粒出溶，且尺寸更小，分布更均匀。A 位过量的钙钛矿通常具有 Ruddlesden Popper (RP) 夹层以容纳过量的 A 位离子。与 A 位缺陷型钙钛矿相比，在 RP 相上的类钙钛矿嵌段中不存在固有的 A 位空缺和较低量甚至极有可能不存在的氧空位。这产生了一种宿主基质，与 A 位缺陷结构相比，其金属出溶在热力学上可能较少受到化学计量变化的驱动。然而，由于层间区域中离子扩散的改善，A 位过量的钙钛矿可能会带来动力学上的改善，这可能会更好地控制颗粒分布及其在基体表面的嵌入深度[19]。

1.1.2　氧空位调控

钙钛矿在还原性气氛中引入氧空位会破坏晶格稳定性，从而产生使化学计量的钙钛矿 (A/B = 1) 发生 B 位出溶的驱动力 (图 2(b))[20]。Gao 等[21] 证实氧空位促进了 Ni 的出溶，下式阐释了掺杂 Ni 的 $SrTiO_3$ 的出溶过程：

$$Ni'_{Ti:bulk} + O_O^{\times} \rightleftharpoons Ni''_{Ti:surf} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{3}$$

式中：$Ni'_{Ti:bulk}$ 是钙钛矿 B 位 Ni 离子；$O_O^{\times}$是氧化物晶格中的氧；$Ni''_{Ti:surf}$ 是在表面偏析的被还原的 Ni 离子；$V_O^{\bullet\bullet}$ 是氧空位。从式 (3) 可以看出，出溶过程释放 O_2 的同时会产生氧空位，显然，氧分压 (P_{O_2}) 会对这一过程产生影响[4]。Hamada 等[22]通过 DFT 计算研究发现，氧空位可以作为类似“磁铁”的作用，从钙钛矿晶格中吸取 B 位过渡金属原子，并最终促进 B 位在表面上的成核和生长。除通过还原性气氛创造氧空位外，在 A 位或 B 位的非等效掺杂也可引入氧空位[20]。这种调控氧空位的手段可以进一步破坏钙钛矿结构，促进出溶过程，形成分散更加均匀的金属纳米颗粒。

1.1.3　B 位掺杂调控

B 位元素出溶得到的纳米颗粒与元素种类和金属原子与母体氧化物的相互作用有关。当 B 位被离子半径较大的金属离子掺杂时，除了产生氧空位外，还会涉及晶格畸变及固有弹性能[23]。通常，由于钙钛矿释放弹性能的强大驱动力，较大掺杂剂更容易出溶[24-25]。例如，在 $La_{0.4}Sr_{0.4}M_x^{n+}Ti_{1-x}O_{3-\gamma-\delta}$ 中的 M 脱溶时 (M = Fe^{3+}或 Ni^{2+})，由于 Ni^{2+} (0.069 nm) 和 Ti^{4+} (0.0609 nm) 的离子尺寸相差比 Fe^{3+} (0.0645 nm) 和 Ti^{4+}相差更加明显，Ni 更加容易发生出溶[26]。同时，此过程为非等效掺杂，相比于掺入 Fe^{3+}，Ni^{2+}的掺入产生更多的氧空位，会进一步促进出溶过程。最终在 $La_{0.4}Sr_{0.4}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{2.97}$ 表面形成了更多、更大尺寸的 Ni 纳米颗粒。Kwon 等[27]研究了过渡金属 (Mn、Co、Ni 和 Fe) 在 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 中的出溶趋势，结果表明，B 位元素掺杂和氧空位的共偏析对出溶过程起着关键作用，共偏析能相近的元素在出溶过程中容易形成合金纳米颗粒。基于此，可以利用 B 位元素偏析能的不同对实际出溶过程进行控制。Ding 等[28]通过 Fe 和 Ni 在 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ 钙钛矿 B 位的共掺杂，发现晶格中的阳离子缺陷和氧空位可以使 Fe 的偏析能降低至−0.40 eV (远低于原 1.95 eV)，有利于促进出溶形成 Fe-Ni 合金纳米颗粒。

1.1.4　相变调控

理想的钙钛矿具有立方结构。而处理后或杂原子价态和尺寸的变化，可能会引发从立方到四方、斜方或菱方结构的相变。Fossdal 等[29]发现，在 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($x < 0.1$) 中，随着 Sr 含量的增加，能观察到正交相向菱方相的转变。进一步，在加热过程中又能观察到 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.3< x < 0.5$) 菱方相向立方相的转变。此外，相变也能引起相分离形成富 AO 层的 ($AO-ABO_3$) RP 结构。这些相变可能产生更多的氧空位并降低还原吉布斯自由能，反过来又可以作为热力学驱动力以促进出溶过程。类似地，Sun 等[30]发现 $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ (PBMCo) 在 850℃ 下经 H_2 还原后 Pm3m 结构转变为 Imma 结构。热重结果表明，PBMCo 转变为 $PrBaMn_{1.8}Co_{0.2}O_5$ 的过程中会形成大量的氧空位，能够促进 Co 在双钙钛矿 $PrBaMn_{1.8}Co_{0.2}O_5$ 上均匀出溶。在 Ni 掺杂的 $La_{0.7}Sr_{0.2}Ni_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 中检测到了溶出的 Ni 和 Ni-Fe 合金，尺寸范围在 1~15 nm 之间。此外，还原时还能观察到斜方结构向 RP 相的演变，如图 3 所示[31]。

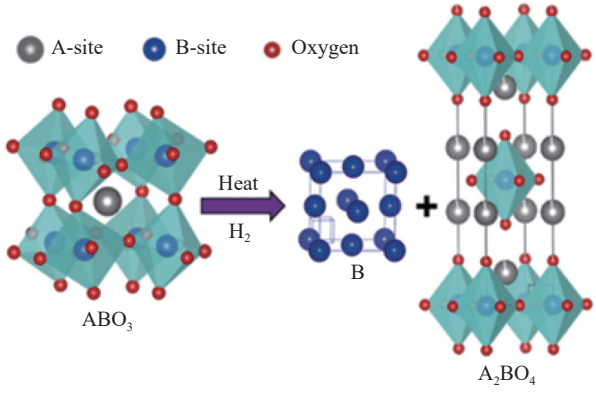


图 3　在出溶过程中同时形成 B 位金属相和 Ruddlesden-Popper 相的示意图[31]

Fig. 3　Illustration of the simultaneous formation of B-site metal phase and a Ruddlesden-Popper phase during the exsolution process[31]

1.1.5　晶格应变设计

通过晶格应变控制 B 位出溶，是实现钙钛矿薄膜中纳米颗粒高度出溶的有效手段。假设出溶的纳米颗粒的密度与空位浓度强相关，空位浓度是优选的成核位点或出溶迁移途径。晶格应变可以调节缺陷产生的形成能量，并调节出溶纳米颗粒的大小和丰度。先前的结果证实，拉伸应变的 $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ 表现出高密度的出溶 Fe 纳米颗粒，粒径尺寸随之减小[32]。进一步，Han 等[33]证实了与拉伸应变相比，压缩应变能诱导产生更多的出溶颗粒，如图 4 所示。更具体地说，压缩应变导致高颗粒密度和小尺寸，而拉伸应变导致较小的颗粒密度和较大的尺寸。此外，微观结构应变被认为可以增强低温出溶。通过研究薄膜上的出溶度揭示的另一个重要信息是钙钛矿 B 位上可出溶

离子的负载及基体的表面取向会影响出溶。具体而言，(111) 取向薄膜出溶产生的颗粒数量最多，粒径最小，嵌入程度最深，在此取向上薄膜颗粒间距离最小且最均匀。因此，应变促进产生的原位生长纳米颗粒具有高热稳定性和抗积碳能力、低还原温度 (550℃)、颗粒快速释放和广泛的可调性。

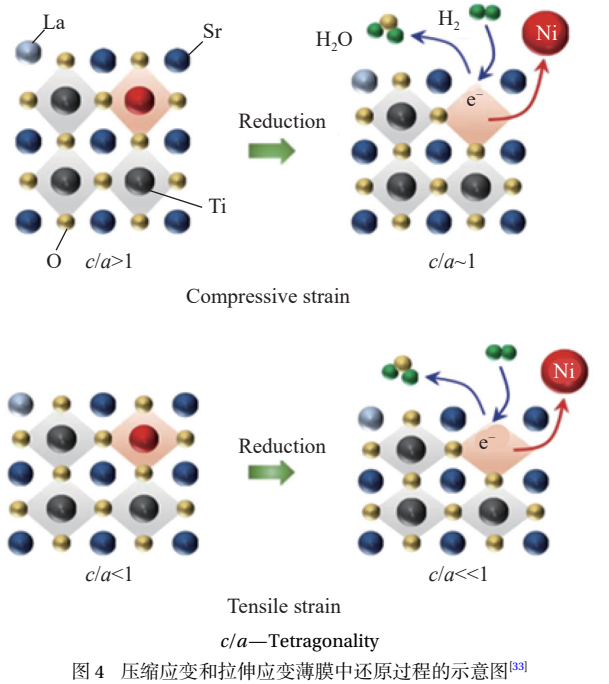


图 4　压缩应变和拉伸应变薄膜中还原过程的示意图[33]

Fig. 4　Schematic representation of the reduction process in compressive- and tensile-strained thin films[33]

1.2　外部条件控制

1.2.1　还原环境 (时间、温度和氧分压)

还原环境，包括处理时间、温度和 P_{O_2}，均会影响出溶特性。这些外在因素可以决定还原过程中出溶的纳米颗粒的形态特征。出溶过程由于与氧空位数量直接相关，在低 P_{O_2} 的还原性气氛中易发生，因此调控 P_{O_2} 或其他气氛因素也是一条可行路径。图 5 为 Ni 纳米颗粒的生长与还原时间和 P_{O_2} 的函数关系。平均粒径随着还原时间的延长和氧分压水平的降低而增加[34]。较低的 P_{O_2} 下延长还原时间促进了 Ni 从钙钛矿体相到表面的偏析，从而增加了 Ni 纳米颗粒的尺寸。Thalinger 等[35] 发现湿 H_2 气氛会导致 Fe 和 SrO 从 $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ 中共出溶。Barnett 等[5] 发现在 $Sr_{0.95}Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07}O_3$ 中，P_{O_2} 从 4.1×10^{-18} kPa 增加到 6.0×10^{-18} kPa 可以使出溶纳米颗粒组分由 $Fe_{0.3}Ni_{0.7}$ 变为 $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$。此外，对温度的调控会影响出溶过程的吉布斯自由能，因此这也是直接影响出溶的因素之一。

$$N = \frac{C}{T}\exp\left(-\frac{G^* + E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

这里，成核速率 (N) 与成核位密度 (C)、自由能 (G^*)、活化能 (E_a)、气体常数 (R) 和温度 (T) 有关。理论上，低温还原条件下的成核是有利的，导致出溶纳米颗粒的整体密度高于高温还原条件下。Neagu 等[20] 通过纳米颗粒生长的原位观察，对出溶的温度和时间依赖性进行了实验研究。高温还原处理有利于颗粒生长，导致出溶原子数量增加。

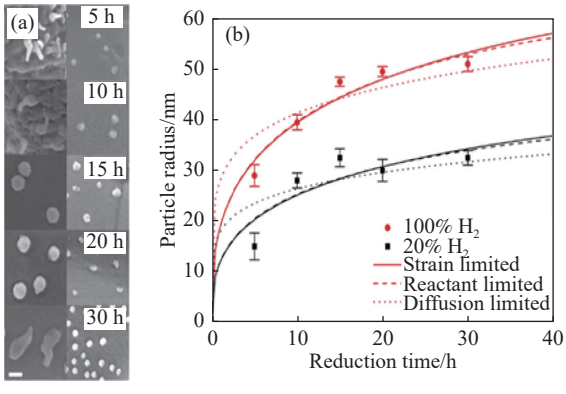


图 5　(a) 在纯 H_2 (左) 和 20% H_2 (右) 中还原 5、10、15、20 和 30 h 颗粒的 SEM 图像；(b) 不同氧分压 (P_{O_2}) 下平均粒径和还原时间之间的关系[34]

Fig. 5　(a) SEM images of the particles reduced in pure H_2 (left) and 20% H_2 (right) for 5, 10, 15, 20, and 30 h; (b) Relationship between average particle size and reduction time under different oxygen partial pressure (P_{O_2}) conditions[34]

1.2.2　还原气氛

通过改变还原气体的类型，也能够对出溶物种的性质产生影响。Neagu 等[36] 通过对 $La_{0.8}Ce_{0.1}Ti_{0.6}Ni_{0.4}O_3$ 的研究发现，用 CO 气氛代替 H_2 气氛可以改变出溶 Ni 金属纳米颗粒的几何形状。例如，在 CO 气氛下还原可以产生立方体颗粒，而湿 H_2 气氛还原处理可以生成纳米棒甚至异质结构。在氧化/还原气氛之间反复切换也可以作为一种加强出溶过程的有效方法，如图 6 所示[37]。Lyu 等[38] 发现 $Sr_2Fe_{1.4}Ru_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ 钙钛矿经过 4 次氧化还原处理后，溶出的 Ru-Fe 合金纳米颗粒密度可以达到每平方微米 21 000 个纳米颗粒，是一次氧化/还原处理后的 3.6 倍。

1.2.3　电化学转换

纳米金属颗粒可以通过施加电势来使出溶最大化。Myung 等[39] 引入了一种电化学转换的方法，以增强 Ni 纳米颗粒在 SOFCs 电极骨架上的出溶 (图 7(a))。在 SOFCs 电池上施加 2 V 外加电势时，

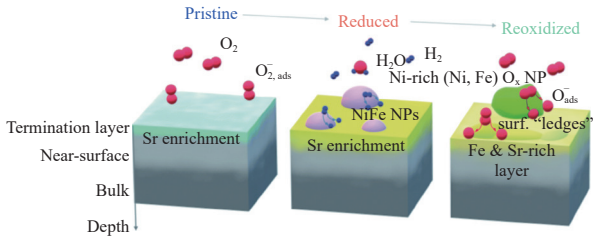


图 6　$Sr_x(Ti, Fe, Ni)O_{3-\delta}$ 在氧化还原循环期间气-固界面和深度方向的示意图[37]

Fig. 6　Schematic depiction of the suggested $Sr_x(Ti, Fe, Ni)O_{3-\delta}$ surface reorganization during the atmospheric redox cycle at the solid-gas interface and in depth[37]

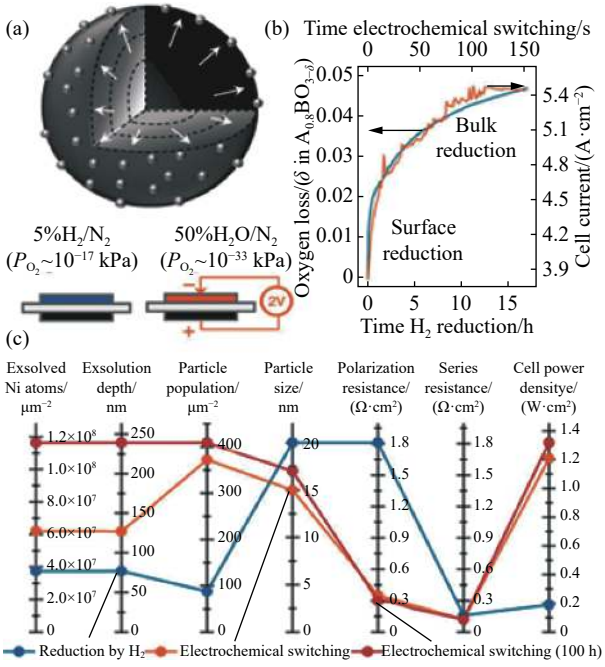


图 7　电化学转换和触发效应：(a) 电化学转换方法的示意图；(b) TGA 曲线和施加电势下的电池电流；(c) 气体还原和电化学转换的特性[39]

Fig. 7　Electrochemical switching and triggering effects: (a) Schematic illustration of the electrochemical swit ching method; (b) TGA curve and cell current under an applied potential; (c) Properties of gas reduction and electrochemical switching[39]

在 $La_{0.43}Ca_{0.37}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O_{3-\delta}$ 电极上能够出溶均匀分散的 Ni 纳米颗粒。使用电化学转换的方法完成出溶过程所需的时间仅为约 150 s，而传统的气体还原出溶直到 15 h 才达到饱和 (图 7(b))。通过电化学转换方法产生的纳米颗粒的群体密度是气体还原样品的 4 倍 (图 7(c))。这些差异可归因于在电化学转换过程中 P_{O_2} (10^{-33} kPa) 水平要比传统的气体还原过程 (10^{-17} kPa) 低得多，而氢还原和电化学转换过程出溶都是由氧化物和外部刺激之间的 P_{O_2} 梯度所驱动的，因此电压驱动有利于出溶过程。这种电压驱动过程导致钙钛矿电极的整个表面被电子覆盖，从而促进粒子成核以出溶。通过这一巧妙的方法能够使 SOFCs 电极的性能得到极大的改善[40-42]。Zhang 等[43] 通过施加 2 V 电压驱动纳米粒子的出溶使 $Ln_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ (Ln=La、Pr、Nd) 阴极的氧还原反应 (ORR) 活性显著增强。

2　在能源领域中的应用及未来研究方向

2.1　固体氧化物燃料电池 (SOFCs)

SOFCs 作为具有出色燃料灵活性的清洁高效的能源转换装置而备受关注。SOFCs 需要高工作温度 (高达 900℃)，导致反应动力学比质子交换膜燃料电池 (PEMFCs)、磷酸燃料电池 (PAFCs) 和熔融碳酸盐燃料电池 (MCFCs) 更快。SOFCs 的电极材料能在恶劣条件下具备合适的电子和离子导电性并表现出高催化活性。此外，SOFCs 的电极材料也需要具有高的物理和化学稳定性。常用的镍基阳极容易发生烧结团聚或者毒化导致失活，而原位出溶催化剂因其优异的活性和稳定性而被作为 SOFCs 的新型电极材料。

2.1.1　SOFCs/固体氧化物电解池 (ECs) 的燃料电极

在氢气氧化或直接碳氢化合物 SOFCs 中，基于铁基、钴基和铜基出溶的材料表现出优异的抗积碳能力，如表 1 所示。Chung 等[44] 研究了对称 SOFCs 体系中 Fe 纳米颗粒从 RP 相 $La_{1.2}Sr_{0.8}Mn_{0.4}Fe_{0.6}O_4$ 的出溶情况。溶出 Fe 纳米颗粒的催化剂在高温氢气条件下表现出很高的电化学活性，通常用作直接甲烷 SOFCs 的阳极材料。Jo 等[40] 制备了 Cu-Fe Janus 异构催化剂用于可逆 SOFCs 操作，活性稳定的 Cu-Fe 催化剂对 H_2O 和 CO_2 电解表现出很高的催化活性。出溶的 Cu 促进了 Fe 的出溶，可以进一步最大化出溶过程，降低成核能垒。因此，共出溶的 Cu-Fe 纳米颗粒形成的多组分异质结构由于具有更多的活性位点而比单组分纳米颗粒具有更高的活性。SOFCs 系统也可以通过施加电势来产生纳米颗粒出溶从而在电解模式 (SOECs) 中使用。对于 SOFCs 和 SOECs 系统的可逆操作，Myung 等[39] 报道了一种高活性和稳定的 Ni 纳米颗粒出溶催化剂，其中 Ni 颗粒通过电化学转换达到表面出溶的最大化。

2.1.2　SOFCs 空气电极

阴极的 ORR 被认为是 SOFCs 中整个电化学反应的限速步骤。SOFCs 的阴极材料传统上是单相块状电极或与电解质混合物，如锰酸镧 (LSM)-

表 1　还原气氛处理的出溶钙钛矿在电催化领域的应用

Table 1　Summary on the exsolution on perovskites under reducing gas for electrocatalysis

Catalysts	Atmosphere	Exsolved metal	Application	Ref.
$La_{0.43}Sr_{0.37}Cu_{0.12}Ti_{0.88}O_{3-\delta}$	Pure H_2 at 400-700℃	Cu	SOFC	[41]
$La_{0.65}Sr_{0.3}Cr_{0.85}Ni_{0.15}O_{3-\delta}$	5% H_2-Ar at 1 200℃	Ni	SOFC	[45]
$Sm_{0.80-x}Sr_{0.20}Fe_{0.80}Ti_{0.15}Ru_{0.05}O_{3-\delta}$	5% H_2/Ar at 900℃	Ru	SOFC	[46]
$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$	5% H_2/Ar at 700℃	Co-Fe	SOEC	[47]
$Pr_{0.8}Sr_{1.2}(Fe, Ni)_{0.8}Nb_{0.2}O_{4-\delta}$	20% H_2/Ar at 850℃	Ni-Fe	SOEC	[48]
$La_{0.43}Ca_{0.37}Ni_{0.06}Ti_{0.94}O_{3-\delta}$	10% H_2/N_2 at 900℃	Ni	SOEC	[49]
$Sr_2Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$	H_2 (3% H_2O) at 800℃	Ni-Fe	SOFC/SOEC	[50]
$La_{0.9}Mn_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$	5% H_2/Ar at 650℃	Ni	Li-O_2 batteries	[51]
$LaMn_{0.75}Co_{0.25}O_{3-\delta}$	5% H_2/Ar at 830℃	Co	Zi-air batteries	[52]

Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)、钡锶钴铁 (BSCF) 和镧锶钴铁 (LSCF)。由于出溶过程是由低 P_{O_2} 条件驱动的，大多数出溶材料都作为燃料电极。然而，一些出溶催化剂已被引入 SOFCs 作为阴极材料以增强 ORR 性能。Lu 等[53] 开发了一种异质结构电极材料，其中简单的 $PrCoO_3$ 钙钛矿纳米棒在双钙钛矿氧化物母体上出溶。出溶的 $PrCoO_3$ 纳米棒在降低活性比表面积的同时降低了极化电阻。Chen 等[54] 制备了 PrO_2 出溶的钙钛矿薄膜 ($PrNi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$) 涂覆在 LSCF 电极表面。表面出溶 PrO_2 纳米颗粒增强了 ORR 活性，加速了空气电极中的电子转移速率。

2.2　氧还原/析出反应 (ORR/OER) 催化剂

用于 ORR 和 OER 反应的催化材料对于开发高性能能量转换和存储设备至关重要，包括 PEMFCs、金属-空气电池、水电解系统和光电化学水分解系统[55]。由于这些应用中较低的工作温度限制了 ORR/OER 的反应动力学，因此通常使用 Pt 族金属催化剂。虽然传统的贵金属基催化剂有效提高了 ORR/OER 动力学，但其稀缺性、成本高、稳定性差阻碍了实际应用。因此，过渡金属和相应的氧化物基 ORR/OER 催化剂被认为是传统贵金属基催化剂的替代品。钙钛矿氧化物由于其优异的电化学性能和经济廉价，也被认为是可行的 ORR/OER催化材料。出溶催化剂通过大幅提高电化学活性表面积 (ECSA) 和电导率，可以进一步提高传统钙钛矿的性能。增加的氧空位浓度也可增强表面反应动力学。

2.2.1　电化学水分解

电化学制氢有望在绿氢技术的发展中发挥关键作用。除了 SOECs 中的高温蒸汽电解外，低温碱性电解系统中也采用了出溶催化材料，由于它们具有较高的 ECSA 和优异的理化稳定性[56]。Bu 等[57] 报道了一种表面形成硫掺杂碳纤维的 Co 基出溶催化剂。与 IrO_2 催化剂相比，该复合催化剂显著提高了 OER 和 ORR 活性，并具有优异的稳定性 (超过 400 h 不失活)。从 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.69}Ni_{0.31}O_{3-\delta}$ (LSCN) 出溶 Ni-P 纳米颗粒被作为 OER 和析氢反应 (HER) 反应的双功能催化剂[58]。在 LSCN 上有 Ni-P 纳米颗粒的对称电极分解水性能优于传统的 Pt/C+IrO_2 电极，能保持 1.7 V 的恒定电池电压 (与可逆氢电极 (RHE) 相比)。Tang 等[59] 提出了在 $LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LCF) 上有 CoS_2 纳米颗粒的简单双功能 OER/HER 电极材料。高度分散的 CoS_2 纳米颗粒以快速的反应动力学和降低的电极极化阻抗增强了 OER 和 HER 的活性。

2.2.2　金属-空气电池

具有高能量密度的金属-空气电池已被建议作为一种有前途的重要储能技术。Co 基出溶催化剂已被作为优异的金属-空气电池的空气电极催化剂。Bian 等[52] 报道了 Co 出溶的 $LaMn_{0.75}Co_{0.25}O_{3-\delta}$ (LMCO) 钙钛矿，其 OER 活性与 RuO_2 催化剂相当。Kim 等[60] 发现从 $Sr_{0.95}Nb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 钙钛矿析出 Co-Fe 合金能通过促进电荷转移动力学而同时提高 OER 和 ORR 活性。相比于 Pt/C 和 IrO_2 催化剂，Co-Fe 合金析出的催化剂显示出了优越的双功能稳定性。此外，采用 Co-Fe 合金出溶催化剂的 Zn-空电池在 500 h 和 1 500 次充放电循环中表现出优异的耐久性。出溶材料同样能被用在 Li-氧电池的阴极中。Guo 等[61] 提出了一种通过静电纺丝制备的 Ni 出溶 $La_{0.9}Mn_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ 钙钛矿纳米纤维电极。多孔结构和增加的氧空位浓度增强了出溶 Ni 纳米颗粒的催化活性。

3　总结与展望

理想的催化剂应通过省时、经济、简便的合成方法制备，并应能同时实现催化活性和长期稳

定性的提升。在这种情况下，出溶策略扩展了现有负载型金属纳米颗粒的生产方法，并且在母体氧化物上制备的出溶型金属纳米颗粒是满足优秀催化剂要求的极有前途的候选者。在过去的 10 年中，原位出溶策略越来越受到关注。本文详细讨论了各种有效的结构修饰策略 (例如，缺陷、掺杂、相转变) 和控制操作条件 (例如，气氛、温度、电驱动)，以促进金属/合金纳米颗粒的有效迁移且偏析到母体钙钛矿上，此外，还介绍了其在不同能源领域应用的最新进展。

尽管取得了重大进展，出溶材料的发展仍然存在若干重大挑战。为了应对这些挑战，未来应注意以下几点：(1) 开发对于不同的钙钛矿可控且高效的出溶方法；(2) 探索出溶机制并确定出溶途径；(3) 研究钙钛矿类型/组分与出溶产物之间的关系；(4) 通过先进的表征和理论预测技术跟踪和确认出溶过程；(5) 稳定出溶的钙钛矿结构以适应电催化反应条件；(6) 设计更多功能导向的出溶电催化剂。本工作有望为利用金属出溶活化化学惰性的钙钛矿催化剂提供一些新的见解，并通过出溶的思路启发电催化剂的设计，以满足能量转换和存储设备的实际需求。

参考文献：

[1] JEONG H, KIM Y H, WON B R, et al. Emerging exsolution materials for diverse energy applications: Design, mechanism, and future prospects[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(10): 3745-3764.

[2] YANG Y, LI J, SUN Y. The metal/oxide heterointerface delivered by solid-based exsolution strategy: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 440: 135868.

[3] MEI J, LIAO T, SUN Z. Metal exsolution engineering on perovskites for electrocatalysis: A perspective[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101216.

[4] WANG J, KALAEV D, YANG J, et al. Fast surface oxygen release kinetics accelerate nanoparticle exsolution in perovskite oxides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(3): 1714-1727.

[5] ZHU T, TROIANI H E, MOGNI L V, 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.

[6] SUN Z, FAN W, BAI Y. A flexible method to fabricate exsolution-based nanoparticle-decorated materials in seconds[J]. Advanced Science, 2022, 9(12): 2200250.

[7] WANG J, KUMAR A, WARDINI J L, et al. Exsolution-driven surface transformation in the host oxide[J]. Nano Letters, 2022, 22(13): 5401-5408.

[8] SHIOZAKI R, ANDERSEN A G, HAYAKAWA T, et al. Partial oxidation of methane over a Ni/$BaTiO_3$ catalyst prepared by solid phase crystallization[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997, 93(17): 3235-3242.

[9] ISLAM Q A, PAYDAR S, AKBAR N, et al. Nanoparticle exsolution in perovskite oxide and its sustainable electrochemical energy systems[J]. Journal of Power Sources, 2021, 492: 229626.

[10] IRVINE J T S, NEAGU D, VERBRAEKEN M C, et al. Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolysers[J]. Nature Energy, 2016, 1(1): 15014.

[11] LEE W, HAN J W, CHEN Y, et al. Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(21): 7909-7925.

[12] LI Y, ZHANG W, ZHENG Y, et al. Controlling cation segregation in perovskite-based electrodes for high electro-catalytic activity and durability[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(20): 6345-6378.

[13] KOO B, KIM K, KIM J K, et al. Sr segregation in perovskite oxides: Why it happens and how it exists[J]. Joule, 2018, 2(8): 1476-1499.

[14] KIM J H, KIM J K, LIU J, et al. Nanoparticle exsolution for supported catalysts: Materials design, mechanism and future perspectives[J]. ACS Nano, 2021, 15(1): 81-110.

[15] ZHU J, ZHANG W, LI Y, et al. Enhancing CO_2 catalytic activation and direct electroreduction on in-situ exsolved Fe/MnO_x nanoparticles from $(Pr, Ba)_2Mn_{2-y}Fe_yO_{5+\delta}$ layered perovskites for SOEC cathodes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268: 118389.

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

[17] HU H, LI M, MIN H, et al. Enhancing the catalytic activity and coking tolerance of the perovskite anode for solid oxide fuel cells through in situ exsolution of Co-Fe nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(1): 828-836.

[18] ZHANG P, GUAN G, KHAERUDINI D S, et al. Evaluation of performances of solid oxide fuel cells with symmetrical electrode material[J]. Journal of Power Sources, 2014, 266: 241-249.

[19] BOTH K G, REINERTSEN V M, AARHOLT T M, et al. Ni-doped A-site excess $SrTiO_3$ thin films modified with Au nanoparticles by a thermodynamically-driven restructuring for plasmonic activity[J]. Catalysis Today, 2023, 413-

415：113950.

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

[21] GAO Y, LU Z, YOU T L, et al. Energetics of nanoparticle exsolution from perovskite oxides[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters，2018，9(13)：3772-3778.

[22] HAMADA I, UOZUMI A, MORIKAWA Y, et al. A density functional theory study of self-regenerating catalysts $LaFe_{(1-x)}M_{(x)}O_{(3-y)}$ (M=Pd, Rh, Pt)[J]. Journal of the American Chemical Society，2011，133(46)：18506-18509.

[23] ZHANG B W, ZHU M N, GAO M R, et al. Boosting the stability of perovskites with exsolved nanoparticles by B-site supplement mechanism[J]. Nature Communications，2022，13(1)：4618.

[24] JO Y R, KOO B, SEO M J, et al. Growth kinetics of individual Co particles ex-solved on $SrTi_{(0.75)}Co_{(0.25)}O_{(3-\delta)}$ polycrystalline perovskite thin films[J]. Journal of the American Chemical Society，2019，141(16)：6690-6697.

[25] PAPARGYRIOU D, MILLER D N, SIRR IRVINE J T. Exsolution of Fe-Ni alloy nanoparticles from (La, Sr)(Cr, Fe, Ni)O_3 perovskites as potential oxygen transport membrane catalysts for methane reforming[J]. Journal of Materials Chemistry A，2019，7(26)：15812-15822.

[26] TSEKOURAS G, NEAGU D, IRVINE J T S. Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants[J]. Energy & Environmental Science，2013，6(1)：256-266.

[27] KWON O, SENGODAN S, KIM K, et al. Exsolution trends and co-segregation aspects of self-grown catalyst nanoparticles in perovskites[J]. Nature Communications，2017，8：15967.

[28] DING S, LI M, PANG W, et al. A-site deficient perovskite with nano-socketed Ni-Fe alloy particles as highly active and durable catalyst for high-temperature CO_2 electrolysis[J]. Electrochimica Acta，2020，335：135683.

[29] FOSSDAL A, MENON M, WÆRNHUS I, et al. Crystal structure and thermal expansion of $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ materials[J]. Journal of the American Ceramic Society，2004，87(10)：1952-1958.

[30] SUN Y F, ZHANG Y Q, CHEN J, et al. New opportunity for in situ exsolution of metallic nanoparticles on perovskite parent[J]. Nano Letters，2016，16(8)：5303-5309.

[31] DEKA D J, KIM J, GUNDUZ S, et al. Investigation of heterophases grown via in-situ exsolution on a Ni-doped (La, Sr)FeO_3 cathode and the resultant activity enhancement in CO_2 reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2021，286：119917.

[32] WANG J, YANG J, OPITZ A K, et al. Tuning point defects by elastic strain modulates nanoparticle exsolution on perovskite oxides[J]. Chemistry of Materials，2021，33(13)：5021-5034.

[33] HAN H, PARK J, NAM S Y, et al. Lattice strain-enhanced exsolution of nanoparticles in thin films[J]. Nature Communications，2019，10(1)：1471.

[34] GAO Y, CHEN D, SACCOCCIO M, et al. From material design to mechanism study: Nanoscale Ni exsolution on a highly active A-site deficient anode material for solid oxide fuel cells[J]. Nano Energy，2016，27：499-508.

[35] THALINGER R, GOCYLA M, HEGGEN M, et al. Exsolution of Fe and SrO nanorods and nanoparticles from lanthanum strontium ferrite $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ materials by hydrogen reduction[J]. The Journal of Physical Chemistry C，2015，119(38)：22050-22056.

[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] SANTAYA M, JIMÉNEZ C E, TROIANI H E, et al. Tracking the nanoparticle exsolution/reoxidation processes of Ni-doped $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ electrodes for intermediate temperature symmetric solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A，2022，10(29)：15554-15568.

[38] LYU H, LIN L, ZHANG X, et al. Promoting exsolution of RuFe alloy nanoparticles on $Sr_2Fe_{1.4}Ru_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ via repeated redox manipulations for CO_2 electrolysis[J]. Nature Communications，2021，12(1)：5665.

[39] MYUNG J H, NEAGU D, MILLER D N, et al. Switching on electrocatalytic activity in solid oxide cells[J]. Nature，2016，537(7621)：528-531.

[40] JO S, HAN KIM Y, JEONG H, et al. Exsolution of phase-separated nanoparticles via trigger effect toward reversible solid oxide cell[J]. Applied Energy，2022，323：119615.

[41] JO S, JEONG H G, KIM Y H, et al. Stability and activity controls of Cu nanoparticles for high-performance solid oxide fuel cells[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2021，285：119828.

[42] HE S, LI M, HUI J, et al. In-situ construction of ceria-metal/titanate heterostructure with controllable architectures for efficient fuel electrochemical conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental，2021，298：120588.

[43] ZHANG W, WANG H, CHEN X, et al. Manipulation of rare earth on voltage-driven in-situ exsolution process of perovskite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Chemical Engineering Journal，2022，446：136934.

[44] CHUNG Y S, KIM T, SHIN T H, et al. In situ preparation of a $La_{1.2}Sr_{0.8}Mn_{0.4}Fe_{0.6}O_4$ Ruddlesden-Popper phase with exsolved Fe nanoparticles as an anode for SOFCs[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(14): 6437-6446.

[45] AMAYA-DUEÑAS D M, CHEN G, WEIDENKAFF A, et al. A-site deficient chromite with in situ Ni exsolution as a fuel electrode for solid oxide cells (SOCs)[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(9): 5685-5701.

[46] FAN W, SUN Z, BAI Y, et al. In situ growth of nanoparticles in A-site deficient ferrite perovskite as an advanced electrode for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2020, 456: 228000.

[47] LYU H, LIU T, ZHANG X, et al. Atomic-scale insight into exsolution of CoFe alloy nanoparticles in $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.7}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ with efficient CO_2 electrolysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(37): 15968-15973.

[48] CHOI J, KIM M, KANG S K, et al. A highly efficient bifunctional electrode fashioned with in situ exsolved NiFe alloys for reversible solid oxide cells[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(23): 7595-7602.

[49] KYRIAKOU V, NEAGU D, PAPAIOANNOU E I, et al. Co-electrolysis of H_2O and CO_2 on exsolved Ni nanoparticles for efficient syngas generation at controllable H_2/CO ratios[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 258: 117950.

[50] LIU T, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Robust redox-reversible perovskite type steam electrolyser electrode decorated with in situ exsolved metallic nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(2): 582-591.

[51] AGYEMAN D A, ZHENG Y, LEE T H, et al. Synergistic catalysis of the lattice oxygen and transition metal facilitating ORR and OER in perovskite catalysts for Li-O_2 batteries[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(1): 424-434.

[52] BIAN J, LI Z, LI N, et al. Oxygen deficient $LaMn_{0.75}Co_{0.25}O_{3-\delta}$ nanofibers as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction and zinc-air batteries[J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(12): 8208-8214.

[53] LU F, XIA T, LI Q, et al. Heterostructured simple perovskite nanorod-decorated double perovskite cathode for solid oxide fuel cells: Highly catalytic activity, stability and CO_2-durability for oxygen reduction reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 249: 19-31.

[54] CHEN Y, CHEN Y, DING D, et al. A robust and active hybrid catalyst for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(4): 964-971.

[55] YANG Y, XIAO W, FENG X, et al. Golden palladium zinc ordered intermetallics as oxygen reduction electrocatalysts[J]. ACS Nano, 2019, 13(5): 5968-5974.

[56] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, et al. Water electrolysis: From textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4583-4762.

[57] BU Y, KIM S, KWON O, et al. A composite catalyst based on perovskites for overall water splitting in alkaline conditions[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(5): 1520-1524.

[58] WANG Y, WANG Z, JIN C, et al. Enhanced overall water electrolysis on a bifunctional perovskite oxide through interfacial engineering[J]. Electrochimica Acta, 2019, 318: 120-129.

[59] TANG L, CHEN Z, ZUO F, et al. Enhancing perovskite electrocatalysis through synergistic functionalization of B-site cation for efficient water splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126082.

[60] KIM S, JUNG J W, SONG D, et al. Exceptionally durable CoFe-exsolved $Sr_{0.95}Nb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ catalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 315: 121553.

[61] GUO S, ZOU L, SUN M, et al. Enhancing the bifunctional catalytic performance of porous $La_{0.9}Mn_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ nanofibers for Li-O_2 batteries through exsolution of Ni nanoparticles[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(10): 10015-10022.