

纳米技术在低温可逆固体氧化物电池空气极中的应用及研究进展

薛 强, 郑国柱, 吴宇成, 张广君, 王晨骁, 谢凯峰, 陈 婷, 王绍荣

(中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 可逆固体氧化物电池(RSOCs)是一种可实现化学能和电能相互转化的电化学能源装置, 它与可再生能源系统耦合, 在电力需求低谷(波谷)时存储多余电能, 在需求高峰(波峰)时高效释放电能, 具有能量转化效率高、排放少、无须贵金属等优点。然而, 在低温(400~600 °C)范围内, 空气极材料缓慢的氧还原/氧析出反应活性和较差的稳定性限制了 RSOCs 高效稳定运行, 这是低温 RSOCs 商业化面临的关键挑战之一。近年来, 纳米技术被广泛应用于提升 RSOCs 空气极的性能和稳定性, 推动了其在低温下的应用进程。本文主要从新型空气极材料的开发和空气极材料表面修饰这 2 个角度出发, 综述了纳米级粉体的制备、原位自组装机、原位水诱导法、表面修饰(纳米浸渍法、原子层沉积和脉冲激光沉积和空气极新型结构的构筑等纳米技术在 RSOCs 空气极材料中的应用及研究进展, 最后对将来的研究方向提出了若干建议。

关键词: 低温可逆固体氧化物电池; 空气极材料; 氧还原/氧析出; 纳米技术; 表面修饰

中图分类号: TM911.47 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)11-3404-16

网络出版时间: 2025-09-23



能源是人类文明发展的基础, 是推动人类文明进步和物质财富上升的驱动力。能源的利用经历了从薪材时代到煤炭时代, 再到油气时代的演变, 每一次能源时代的变迁, 都伴随着生产力的巨大飞跃, 极大地推动了人类经济社会的发展。然而, 化石能源的不断使用不仅对环境造成了危害, 还使化石燃料面临日益枯竭的危机, 这对人类社会的生存和发展造成了严重的威胁^[1]。因此, 积极开发新能源, 寻求可持续再生的清洁能源成为很多国家的首要战略任务。氢能是公认的清洁能源载体, 被誉为 21 世纪最具有发展前景的清洁能源, 有助于解决能源危机、全球变暖以及环境污染等一系列能源及环境问题。因此, 其开发和利用得到了世界各国的高度关注^[2]。燃料电池是实现氢能清洁利用的关键技术, 它能够将氢气的化学能直接转化为电能, 具有转化效率高、零排放等优点, 其中, 可逆固体氧化物电池(RSOCs)凭借高能量转化效率、低排放、无须贵金属等优点, 吸引了广泛关注。RSOCs 不仅能够高

效地实现电能与化学能之间的双向转化, 还在提高能源利用效率、降低成本和减少环境污染等方面展示了巨大的潜力^[3]。

由图 1 可见, RSOCs 由多孔的空气极和燃料极以及致密的电解质构成, 根据电解质传导离子的不同又可以分为氧离子传导型可逆固体氧化物电池(O-RSOCs)和质子传导型固体氧化物电池(H-RSOCs)。传统 O-RSOCs 电解质以 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 (YSZ) 为主, 工作温度通常在 700~800 °C, 较高的工作温度不仅对电极和电解质材料的稳定性和耐久性提出了较高要求, 使得 RSOCs 电堆的启动或者关闭时间较长, 同时也给密封材料以及周围各部件的热稳定性、热膨胀匹配和化学稳定性带来了极大的挑战, 使得电池的成本增加, 寿命减少, 阻碍商业化进程^[4-5]。通过开发高氧离子电导率的电解质材料或者减小电解质的厚度从而降低电池的欧姆阻抗, 可以实现 O-RSOCs 低温高性能工作。氧化铈基电解质($Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (GDC)、 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (SDC) 等)在

收稿日期: 2025-02-20。 修订日期: 2025-04-05。

基金项目: 国家自然科学基金(52472270, 52202334); 江苏省基础研究计划资助(BK20243049); 省级大学生创新创业训练项目(202310290388H)。

第一作者: 薛 强(2000), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈 婷(1989), 女, 博士, 副教授;

王绍荣(1964), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-02-20. Revised date: 2025-04-05.

First author: XUE Qiang (2000-), male, Master candidate.

E-mail: xueqiang0815@163.com

Correspondent author: CHEN Ting (1989-), female, Ph.D., Associate Professor.

WANG Shaorong (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chenting@cumt.edu.cn; srwang@cumt.edu.cn

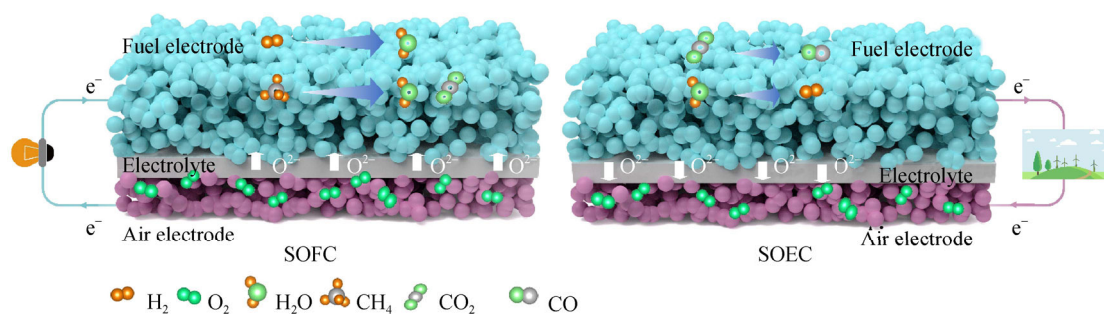


图 1 RSOCs 的工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of RSOCs

低于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时电导率比 YSZ 高 $1\sim 2$ 个数量级, 可以实现 O-RSOCs 在 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 工作^[6]。对于 H-RSOCs, 由于质子传导的活化能更低, 也更适合在低温下运行, 目前, 主要使用的质子导体电解质材料主要有 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[7]、 $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ^[8]、 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb)^[9-10]、 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ^[11] 等, 即使在 $350\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 也能获得优异的输出功率密度。如果能将 RSOCs 的运行温度降低到 $400\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, RSOCs 系统发电和电解的可靠性更高, 成本能进一步降低, 促进其产业化, 这有利于早日实现碳达峰与碳中和的国家战略^[4]。

随着 RSOCs 操作温度的降低, 空气极的极化阻抗(R_p)急剧增加, 极大地限制了 RSOCs 在低温范围内的应用。燃料极的 H_2 氧化的活化能小于 $40.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而空气极的 O_2 还原活化能大于 $110\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此, 提高空气极在低温的氧还原/氧析出反应 (ORR/OER) 催化活性是 RSOCs 低温化的关键。空气极 R_p 的增加通常源于电极反应动力学的限制。经过多年的研究, 人们通过调整空气极材料的元素及其比例、引入额外的活性物质, 以及构建有利于空气极反应的微观结构等方法, 取得了一定的进展^[12]。在这些方法中, 纳米技术在提高空气极的 ORR/OER 催化活性和 RSOCs 的电化学性能和稳定性方面起到了重要的作用。本文总结了纳米技术在新型空气极材料开发和空气极表面修饰等方面的研究进展, 主要从纳米级粉体的制备、原位自组装构建复合电极、水诱导原位构建纳米颗粒、表面修饰(纳米浸渍法、原子层沉积(ALD)和脉冲激光沉积(PLD)技术)和空气极新型结构的构筑等方面进行了分析和总结。

1 RSOCs 空气极材料的要求

RSOCs 在运行过程中, 空气极承担着传递电

子、扩散氧以及催化 ORR/OER 的作用。因此, 空气极材料应满足以下本征要求:

- 1) 具有高的电子电导率(一般 $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上), 减小接触电阻对电池性能的影响;
- 2) 对于 O-RSOCs, 空气极材料应具备足够的氧离子和电子电导率, 对于 H-RSOCs 具备足够的质子、氧离子和电子电导率从而增加三相反应活性位点;
- 3) 具有高的 ORR/OER 本征催化活性。此外, 表面活性也至关重要, 纳米结构的空气极可以增加其比表面积, 从而增加三相界面反应活性位点, 增强 ORR/OER 活性;
- 4) 在高温煅烧(约 $900\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)和长期运行条件下具有优异的结构和化学稳定性, 还要求电极与电解质(质子或氧离子传导)材料具有相近的热膨胀系数和较好的化学相容性以防止电池在长期运行中出现电极/电解质界面的部分剥离和电极与电解质发生化学反应造成的性能急剧下降。
- 5) 相比于 O-RSOCs, H-RSOCs 空气极是在发电模或(FC)产生水和电解模式(EC)提供水蒸气的场所, 其对空气极材料的稳定性要求更高。一般要求空气极有较高的水传输动力学, 且能在较高水蒸气浓度下长期运行。

2 纳米技术在 RSOCs 空气极材料中的应用及研究进展

纳米材料具有“更轻、更高、更强”的特点, 当催化剂的尺寸从宏观尺度($>100\text{ }\mu\text{m}$)到微观尺度($0.100\sim 100.000\text{ }\mu\text{m}$)再到纳米尺度($1.00\sim 100.00\text{ nm}$)变化时, 就会出现与宏观物体不同的奇妙现象^[13]。纳米技术应用在 RSOCs 电极上时, 纳米颗粒或纳米结构可以有效拓展电极的三相反应界面(TPB)位点, 提高电极的电化学反应活性。此外, 通过浸渍法、

自组装及 ALD 等纳米技术,可优化空气极材料的热膨胀系数与电解质的匹配性,抑制高活性电极在长期运行中的性能衰减,并改善其在高湿、含 Cr 及 CO₂ 等复杂气氛环境下的稳定性。当前,基于纳米技术提升低温 RSOCs 空气极的催化活性和稳定性的策略主要集中在 2 大方向:一是新型空气极材料的开发;二是对现有空气极材料的改性。本文将对纳米技术在这 2 大方向的具体应用及最新研究进展进行系统的总结与探讨。

2.1 纳米技术在新型空气极材料开发中的应用

开发兼具高催化活性与长期稳定性的空气极材料是 RSOCs 领域的核心挑战。科研人员通过材料组分和结构设计在不断寻找兼具高催化活性与高稳定性的新型空气极材料。在新型空气极材料的探索中,研究最为广泛的是钙钛矿材料,主要包括 ABO₃ 型钙钛矿、AA' B₂O₆ 型双层钙钛矿、A_{n+1}B_nO_{3n+1} 型 Ruddlesden-Popper (RP)相材料(其中 A 位为碱土金属或镧系元素, B 位为过渡金属)。

钙钛矿材料的物理化学性质与其结构密切相关,而其结构又可以通过 A 位或 B 位阳离子的部分或完全取代来调节,因此钙钛矿的 A 位掺杂、B 位掺杂或 AB 位共掺杂等掺杂策略被广泛用于 RSOCs 新型空气极材料的开发中。Shao 等^[14]在开发低温空气极材料时,通过对 SrCoO_{3-δ} 进行 AB 位共掺杂设计了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)空气极材料,在 SDC 基的全电池中,在 500 °C 条件下取得了 402 mW·cm⁻² 的峰值功率密度, Li 等^[15]对 SrCoO_{3-δ} 进行 B 位掺杂设计了 SrCo_{0.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{3-δ} 空气极材料,在 GDC 基的全电池中,在 500 °C 取得了 1.20 W·cm⁻² 的峰值功率密度。不仅如此,该研究团队在开发低温空气极材料时,通过对钙钛矿 A 位掺杂、氧位点掺杂和 A 位缺位等方法也取得了显著成果^[5]。

纳米技术的引入为空气极材料开发提供了多种调控手段,具体体现在纳米级粉体的制备、原位自组装构建复合电极、水诱导原位构建纳米颗粒等。纳米级粉体的制备是通过湿化学法(如溶胶凝胶法、燃烧法和共沉淀法等)制备,可获得高比表面积、窄粒径分布的纳米粉体;原位自组装法是通过合理设计空气极材料的组成,一锅法制得具有纳米颗粒修饰的复合空气电极;原位水诱导法则是水分子导致的阳离子偏析形成了催化活性相的空气极。以下将对其进行详细的介绍。

2.1.1 纳米级空气极粉体的制备 空气极材料的粉体制备常采用的方法主要有高温固相法、溶胶凝

胶法、燃烧法^[16]。此外,化学共沉淀法^[17]、水热法^[18]、喷雾热解法^[19]等也会被应用于空气极材料粉体的合成,其中,溶胶凝胶法能够在分子水平上将原料混合反应,得到的粉体粒径小且粒度分布范围窄,可以达到纳米级,其制备的空气电极的电化学性能优异,被广泛应用于 RSOCs 空气极粉体的制备。Bansal 等^[20]使用溶胶凝胶法合成了纳米级的 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} 和 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} (SSC)粉体,在 700 °C 煅烧后,粉末的平均晶粒尺寸为 15 nm,在 1300~1400 °C 热处理后,晶粒尺寸逐渐增大到 70.0~100 nm。Choi 等^[21]使用溶胶凝胶法合成了高活性的 PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} 空气极材料,将其应用在燃料极支撑的质子陶瓷电池中,在 600 °C 时,其峰值功率密度超过 1 W·cm⁻²,且在 CO₂ 下也具有出色的长期稳定性。Lu 等^[22]使用溶胶凝胶法合成了 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Sb_{0.2}O_{3-δ}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} 复合空气极材料,将其应用在 SDC 基全电池中,在 550 °C 获得了 890 mW·cm⁻² 的峰值功率密度。燃烧法具有合成过程简单,产物纯度高,颗粒形态好的特点,既避免了传统高温固相反应制备的粉体烧结活性差、混合不均匀的缺点,又避免了共沉淀法中沉淀剂难以选择的问题,与溶胶凝胶法相比,其初始点燃温度较低,燃烧反应更迅速,残碳量更少^[23]。Khandale 等^[16]对比了燃烧法、溶胶凝胶法、机械合金化法和固相法这 4 种不同的方法合成的 PrBaCo₂O_{5+δ} (PBC)双钙钛矿材料,发现不同方法制得的 PBC 粉体的晶粒尺寸在 48.0~64.0 nm 之间,其中,燃烧法合成的 PBC 具有最小的有效粒径、晶粒尺寸和最佳的孔隙率,且具有最大的电导率(178 S·cm⁻¹, 700 °C)和最小的极化阻抗(0.112 Ω·cm⁻², 700 °C),纳米颗粒不仅提高了空气极的烧结性能,而且促进了空气极的化学和电化学过程,从而提高了电极的整体性能。因此钙钛矿材料的合成涉及多种物理化学制备技术,其工艺路径直接影响材料的晶粒尺寸、孔隙率及混合离子-电子传导性能,选择合适的制备方法得到纳米级粉体,是获得高性能低温 RSOCs 空气极的第一步。

2.1.2 原位自组装法 原位自组装法是指通过合理设计空气极材料的组成,在高温煅烧或者电池运行过程中自发形成功能互补的两相或多相的纳米复合材料,该纳米复合材料在纳米尺度上分布更加均匀,结合更加紧密,在低温条件下表现出优异的活性和稳定性^[24]。Hu 等^[25]采用该策略,一锅法合成了 PrBa_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{1.8}Ce_{0.2}O_{6-δ} 材料应用于 H-RSOCs,

该材料自发组装成 $\text{PrBa}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Ce}_{0.2-y}\text{O}_{6-\delta}$ 、 BaCeO_3 和 CeO_2 的复合相, 该复合空气极材料可以同时提高质子和氧离子的电导率, 为氧还原反应提供更多的反应位点, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, FC 模式下峰值功率密度为 $0.870\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, EC 模式下 1.3 V 时的电流密度为 $-1.73\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。He 等^[26]考虑到 Ce^{4+} 独特的化学性质, 不利于与其他阳离子形成单相钙钛矿, 而设计了高熵 $\text{Ce}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (CBSLCC) 空气极材料, 其自组装为 $\text{Ce}_{0.2-y}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2-x}\text{La}_{0.2-x}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ (CD-CBSLCC), CeO_2 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), 为了比较自组装复合电极的优异性, 根据 XRD 精修谱得出的各相占比, 合成了纯相 $\text{Ce}_{0.052}\text{Ba}_{0.242}\text{Sr}_{0.232}\text{La}_{0.232}\text{Ca}_{0.242}\text{CoO}_{3-\delta}$ (syn-CD-CBSLCC), 并将 CBSLCC、syn-CD-CBSLCC、机械混合的 LSC+syn-CD-CBSLCC、机械混合的 CeO_2 + syn-CD-CBSLCC、机械混合的 LSC+ CeO_2 + syn-CD-CBSLCC, 进行电化学性能比较, 发现一锅法合成的 CBSLCC 的电化学性能最佳, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 R_p 为 $0.230\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 。且根据电化学阻抗谱弛豫时间(DRT)分析结果发现 CBSLCC 电极的表面电极动力学和整体离子/电子转移是最活跃和最快的。结合 X 射线光电子能谱(XPS)、热重分析(TG)和密度泛函理论(DFT)计算证实了 CeO_2 相的自组装增强了 CBSLCC 复合材料的水和作用, 该 CBSLCC 复合电极在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 获得了 $1.66\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的优异性能, 在 1.3 V 的电解电压下获得了 $-1.76\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度, 且在 FC 模式、EC 模式和 FC-EC 可逆循环模式下都表现出优异的稳定性。

虽然自组装过程的反应机理尚不清楚, 但根据目前根据已经报道的文献可以发现, 大部分的原位自组装都是通过钙钛矿 B 位掺杂 $\text{Ce}^{[25, 27]}$ 、 $\text{Zr}^{[28-30]}$ 、 $\text{Mo}^{[31]}$ 、 $\text{W}^{[32-33]}$ 、 $\text{Er}^{[34]}$ 、 $\text{Sc}^{[35]}$ 等, 而自组装成具有不同功能的两相或多相的纳米复合电极。Kim 等^[29]通过掺杂设计了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFZY) 氧化物, 其自组装为立方富 Co 钙钛矿相的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.07}\text{Y}_{0.03}\text{O}_{3-\delta}$ 和立方富 Zr 钙钛矿相的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, 稳定的富 Zr 相阻止了富 Co 相的团聚, 从而改善了气体扩散, 而导电率更高的富 Co 相为富 Zr 相提供了足够的电荷载流子, 加速了其电催化过程, 通过这些纳米级多相的协同作用, 将其应用于 H-RSOCs, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 极化阻抗为 $0.0260\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 输出功率密度为 $1.10\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定运行超过 310 h , 没有发生明显衰减, 表现出优异的电化学性能和稳定性。

Shin 等^[32]设计了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{0.688}\text{W}_{0.312}\text{O}_{3-\delta}$ 材料, 其自组装为 B 位阳离子有序双钙钛矿和无序单钙钛矿, 这些相在工作温度下通过动态组成变化而相互作用, B 位阳离子有序双钙钛矿提供催化活性, B 位阳离子有序的单钙钛矿中通过 W 含量的增加来增强化学稳定性, 实现了减少催化活性相来促进微观结构稳定性。此外, 在 Shi 等^[36]的报道中, 使用 A 位阳离子缺陷促进相分离的方法, 制备了 $\text{LaSr}_x\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ (LSCF_x, $x=2.0, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 3.0$), 其自组装为 RP 相和单钙钛矿(SP)纳米复合材料, RP 相和 SP 相之间产生协同作用, 与纯 RP 相和 SP 相相比, 氧还原活性更强, 这种协同作用有效地增加了纳米复合材料的质子电导率, 显著提高了质子陶瓷燃料电池的空气极性能。此外, 这种协同作用还降低了纳米复合材料的热膨胀系数, 使其与电解质具有更好的相容性, 以 LSCF_{2.7} 为空气极的 H-RSOCs 表现出最佳的电化学性能, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的最大功率密度为 $391\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻为 $0.210\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 且长期稳定性良好。表 1 对比了近年来报道的自组装空气极材料的电化学性能。

对于 H-RSOCs, 自组装纳米复合空气极材料展现出独特的性能调控优势^[42-43]。如图 2 所示, 传统 O-RSOCs 中, 空气极的氧离子-电子混合导电特性使得 TPB 可分布于整个电极表面, 相比之下, H-RSOCs 空气极若仅具备电子与氧离子导电性, TPB 仅局限于电极/电解质界面区域, 导致活性位点分布严重受限。通过自组装策略在 H-RSOCs 空气极中引入质子导电相, 可构建质子-氧离子-电子三导电网络, 使电化学反应区域从界面局域扩展至电极体相, 且两相在纳米尺度上分布更加均匀, 结合更加紧密, 确保了高催化活性和稳定性。Song 等^[27]报道了一种质子-氧离子-电子导电的纳米复合材料 $\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, 该材料在高温煅烧过程中自组装形成质子电子导电的 $\text{BaCe}_x\text{Y}_y\text{Co}_2\text{O}_{3-\delta}$ 相、氧离子电子导电的 $\text{BaCo}_x\text{Ce}_y\text{YO}_{3-\delta}$ 与 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 相组成的纳米复合材料, 通过氧渗透和氢渗透实验, 证实了该纳米复合材料的混合质子-氧离子-电子导电, 这些相之间的相互作用促进了纳米复合空气极的氧还原反应动力学, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时获得了 $743\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高功率输出密度、 $0.110\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的极化阻抗和超过 800 h 的稳定性。

2.1.3 原位水诱导法 在 FC 模式下, H-RSOCs 在空气极生成 H_2O ; 而在 EC 模式下, 需要在空气极侧通入水蒸气。然而, H_2O 可能导致 A 位阳离子

表 1 自组装空气电极材料应用于 RSOCs 的电化学性能对比

Table 1 Comparison of electrochemical properties of self-assembled air electrode materials prepared for RSOCs application

Nominal formula	Self-configured (mass fraction)	Difference phase functions	Temperature/ °C	Performance		Reference
				FC mode/ (W·cm ⁻²)	EC mode/ (A·cm ⁻²)	
PrBa _{0.8} Ca _{0.2} Fe _{1.8} Ce _{0.2} O _{6-δ}	Ba _{0.8-<i>x</i>} Ca _{0.2} Fe _{1.8} Ce _{0.2-<i>y</i>} O _{6-δ} (89.7%)	Main phase	600	0.870	1.73	[25]
	BaCeO ₃ (5.76%)	Enhanced proton conductivity				
	CeO ₂ (4.59%)	Enhanced oxygen ion and electron conductivity				
BaCo _{0.7} (Ce _{0.8} Y _{0.2}) _{0.3} O _{3-δ}	BaCe _{<i>x</i>} Y _{<i>y</i>} Co _{<i>z</i>} O _{3-δ} (68.0%)	H ⁺ /e ⁻ conductive phase	600	0.740		[27]
	BaCo _{<i>x</i>} Ce _{<i>y</i>} Y _{<i>z</i>} O _{3-δ} (32.0%)	O ²⁻ /e ⁻ conductive phase				
Sr _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	SrFeO _{3-δ}		600	0.530	0.360	[37]
	Sr _{<i>a</i>} Ce _{<i>b</i>} Fe _{<i>c</i>} Ni _{<i>d</i>} O _{3-δ}	Promoting hydration and proton conductance				
	CeO ₂	Promoting O ₂ surface exchange and O ²⁻ transfer				
	NiO					
Ce _{0.2} Ba _{0.2} Sr _{0.2} La _{0.2} Ca _{0.2} CoO _{3-δ}	Ce _{0.2-<i>y</i>} Ba _{0.2} Sr _{0.2-<i>x</i>} La _{0.2-<i>x</i>} Ca _{0.2} CoO _{3-δ} (81.9%)	Main phase	600	1.66	1.76	[26]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} (2.90%)					
	CeO ₂ (15.2%)	Provide or consume protons				
BaCo _{0.6} Zr _{0.4} O _{3-δ}	BaZr _{0.82} Co _{0.18} O _{3-δ} (62.0%)		600	0.740		[28]
	BaCo _{0.96} Zr _{0.04} O _{2.6+δ} (38.0%)					
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.6} Fe _{0.2} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.7} Fe _{0.2} Zr _{0.07} Y _{0.03} O _{3-δ}	Promotion of electrocatalytic activity	600	1.10		[29]
	Ba _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.3} Fe _{0.2} Zr _{0.4} Y _{0.1} O _{3-δ}	Support for microstructural stabilization				
PrBaCo _{1.92} Zr _{0.08} O _{5+δ}	PrBa _{1-<i>x</i>} Co _{1.92} Zr _{0.08-<i>y</i>} O _{5+δ}	Main phase	600	0.550		[30]
	BaZrO ₃	Promote proton transfer channel formation				
Ba _{0.5} Sr _{0.5} (Co _{0.7} Fe _{0.3}) _{0.6875} W _{0.3125} O _{3-δ}	Ba _{0.5} Sr _{0.5} (Co _{0.424(6)} Fe _{0.075(6)})	two-phase interactions to adapt to changes in the composite environment.				[32]
	(W _{0.447(9)} Fe _{0.055(5)})O ₃	Enhanced thermal and chemical stability through dynamic self-equilibration				
	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.59(1)} Fe _{0.354(9)} W _{0.056(3)} O _{2.30}	High conductivity and active catalysis	600	0.270		[33]
(Ba _{0.5} Sr _{0.5}) _{0.75} Pr _{0.25} Fe _{0.3} W _{0.7} O _{3-δ}	Pr _{0.38} Ba _{0.25} Sr _{0.37} Co _{0.62} Fe _{0.38} O _{3-δ}	Improved ORR activity at low temperatures				
	Ba _{1.3} Sr _{0.7} CoFe _{0.25} W _{0.75} O _{6-δ}					
SrCo _{0.7} Fe _{0.2} Sc _{0.1} O _{3-δ}	Rich Sc cubic phase		600	0.410		[35]
	Fewer Sc tetragonal phase					
Ba _{1+<i>x</i>} Gd _{1-<i>x</i>} Co ₂ O _{6-δ}	BaGdCo ₂ O _{6-δ}		650	0.870		[38]
	BaCoO _{3-δ}					
Ba _{0.5} Sr _{0.5} (Co _{0.8} Fe _{0.2}) _{0.9} Er _{0.1} O _{3-δ}	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.72} Fe _{0.18} Er _{0.09} O _{3-δ}	Provides oxygen activation and hydration	650	1.33	2.22	[34]
	Er ₂ O ₃	Enhanced proton conduction				
Ba(CeCo) _{0.4} (FeZr) _{0.1} O _{3-δ}	BaCo _{1-(<i>x</i>+<i>y</i>+<i>z</i>)} Ce _{<i>x</i>} Fe _{<i>y</i>} Zr _{<i>z</i>} O _{3-δ}	Mixed ion and electron conducting phase	600	0.680		[39]
	BaCe _{1-(<i>x</i>+<i>y</i>+<i>z</i>)} Co _{<i>x</i>} Zr _{<i>y</i>} Fe _{<i>z</i>} O _{3-δ}	protons as the main conducting phase. Increased oxygen vacancy concentration and proton defect formation and transport in the material				
Sr ₄ Fe ₄ Co ₂ O _{13+δ}	Sr ₈ Fe ₈ O _{23+δ} (81.0%)		600	0.660		[40]
	Co ₃ O ₄ (19.0%)					
Pr ₂ Ni _{0.6} Co _{0.4} O _{4-δ}	Pr ₄ Ni _{1.8} Co _{1.2} O _{10-δ} (89.6%)		600	0.860	1.81	[41]
	Pr ₆ O ₁₁ (10.4%)					

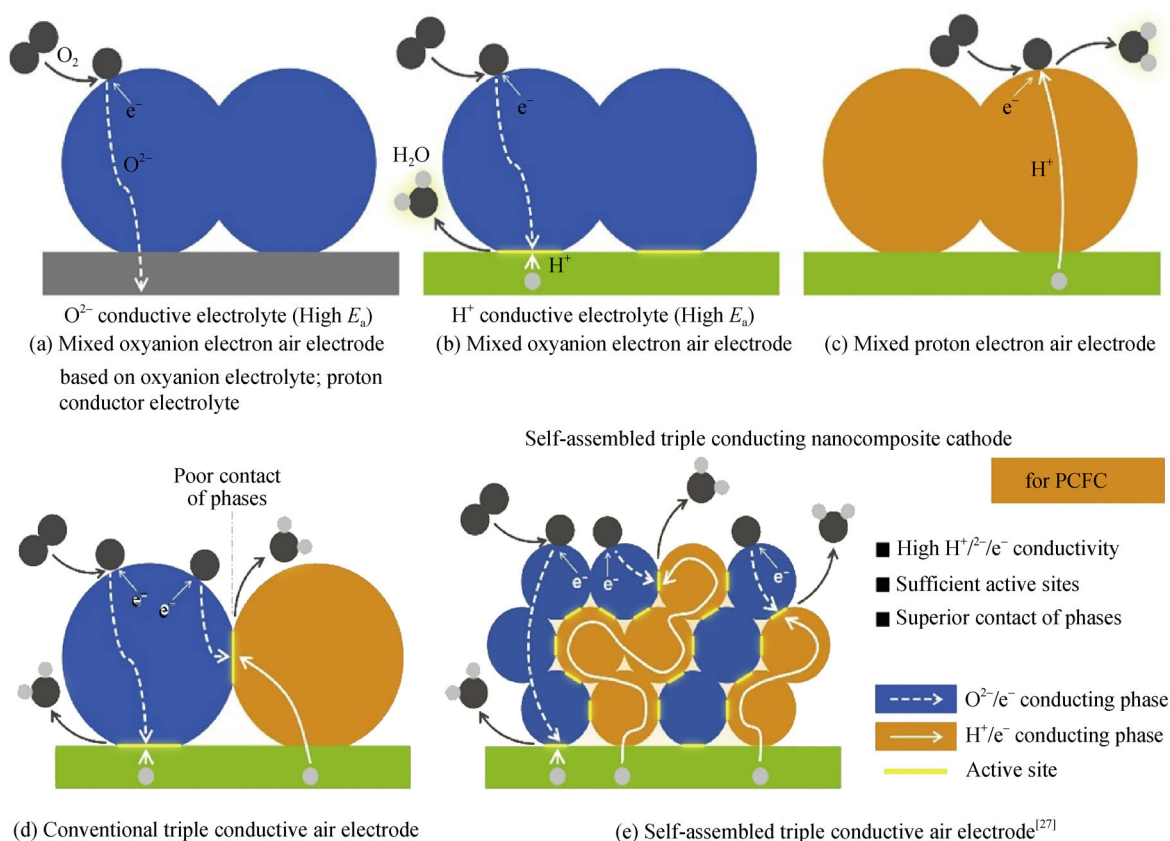


图 2 ORR 反应机理图
Fig. 2 ORR reaction mechanism diagram

的偏析, 从而对电池的电化学性能和稳定性造成严重影响。Kim 等^[44]则提出了一种水诱导的自组装策略, 通过水分子诱导阳离子的偏析形成了催化活性相, 采用水诱导层状钙钛矿 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC) 生成了 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 纳米颗粒(图 3a), 在湿空气条件下的电化学性能得到了极大的提高, 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Ni-SDC|SDC|PBCC 全电池可以达到约 $0.950\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰值功率密度。与干燥空气条件

下相比, 性能提高了近 55%。Park 等^[45]则将碱金属 K 掺杂到 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.18}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ (KBCFZY) 中, 通过水诱导脱溶 BaO_x 和高碱度元素 K 的掺杂, 来促进空气极的吸水能力和质子的传导能力(图 3b), 提高 ORR/OER 活性, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 极化阻抗为 $0.430\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 远小于 $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.640\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), 通过 DFT 计算证实了 K 掺杂降低了氧空位的形成能并促进 BaO_x 颗粒在 KBCFZY 表面

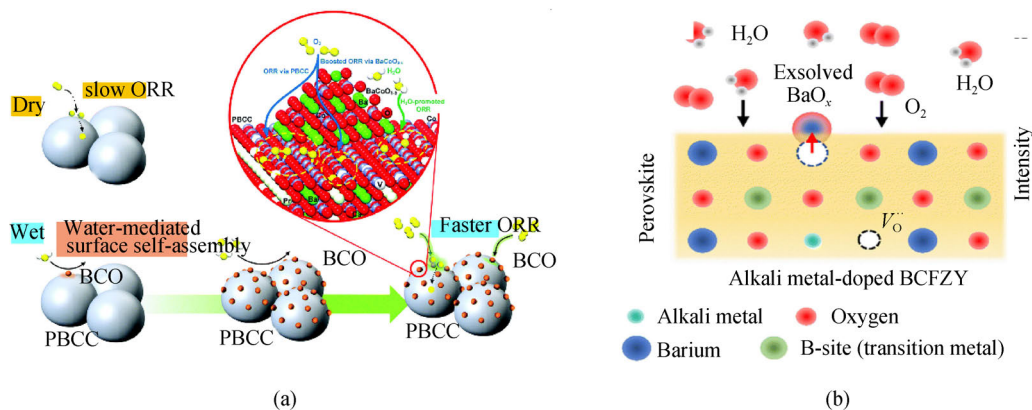


图 3 (a)水诱导 PBCC 表面自组装过程示意图^[44]; (b)湿空气中 KBCFZY 电极表面反应机理示意图^[45]
Fig. 3 (a) Schematic diagram of water-induced self-assembly process on PBCC surface^[44]; (b) Schematic diagram of reaction mechanism on surface of KBCFZY electrode in wet air^[45]

的析出, 600 °C 时, FC 模式的最高输出功率密度为 $1.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, EC 模式下, 在 1.3 V 的电解电压下获得了约 $-4.00 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 且在 FC 模式和 EC 模式分别运行 400 h、在 FC-EC 可逆循环模式运行 240 h, 都表现出优异的稳定性。

2.1.4 其他原位构建纳米颗粒的策略 除了水诱导原位构建纳米颗粒外, 目前报道的原位溶出还有一些其它的方法。例如, 采用还原气氛处理空气极, 其表面会溶出纳米颗粒。Kim 等^[46]通过还原处理 $\text{Ba}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BACNT) 钙钛矿材料中, 实现了 Ag 纳米颗粒的选择性溶出, 提高了氧表面交换速率, 同时促进了界面的电荷转移反应, 使 BACNT 空气极的 R_p 由 $0.0600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $0.0420 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 性能提高了 30%。Chen 等^[47]在 $\text{PrBa}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBCC) 空气极表面浸渍 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 通过透射电子显微镜(TEM)和原位拉曼光谱证明了在空气极表面原位形成了 BaCoO_3 纳米颗粒, 增加了空气极的 ORR 活性和稳定性, 在 600 °C 时, PBCC 的极化阻抗为 $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 浸渍形成 BaCoO_3 纳米颗粒后, 600 °C 极化阻抗降低为 $0.130 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Zhang 等^[48]利用电压驱动纳米颗粒溶出方法, 系统研究了 $\text{Ln}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 空气极的电压驱动溶出行为, 发现 $\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (PBCF) 空气极表面形成的 CoO 纳米颗粒最小且最密, 表现出最显著的性能提升和最佳的催化活性。通过 DFT 和实验结果分析表明, PBCF 具有更高的表面氧空位浓度, 更有利于 Co 的偏析。稀土元素的掺杂可调节表面氧空位浓度, 通过控制电压驱动的溶出过程, 可提高材料的 ORR 活性。

2.2 纳米技术在空气极材料改性中的应用

新型空气极材料的开发在很大程度上依赖于高成本、长周期和反复实验的过程, 或者偶然的发现。因此, 对已商业化的空气极材料(如 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)、LSC 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 等)进行性能优化也吸引了广大研究者的注意。针对已商业化的空气极材料存在的问题, 选择合适的催化剂进行表面修饰, 改善其在低温范围内 ORR/OER 动力学迟缓从而增强电化学性能, 或抑制空气极表面元素偏析从而增加稳定性, 还可以设计新型空气极结构, 促进气体扩散和增加反应位点, 从而增强低温条件下的反应动力学。对空气极表面修饰常常采用的策略主要有纳米浸渍法^[49–51]、ALD^[52]、PLD^[53]

等。在设计新型空气极结构时, 主要有核/壳结构^[54]、纳米纤维^[55]和三维网格结构^[56]等。

2.2.1 空气极材料的表面修饰 LSM 在高温条件下具有高的电导率、好的稳定性和化学惰性, 但 LSM 是纯电子导体, 在中低温条件下, 特别是在低温范围内时, 低的电导率和有限的 TPB 位点限制了 ORR/OER 动力学性能。研究表明, 在相同的测试条件下, LSC 材料的电导率是 LSM 的 3~10 倍, 并且在 FC 和 EC 模式下, 都表现出更高的电化学性能, 而 LSC 的热膨胀系数大, LSC 电极和电解质在长期运行时可能会发生分层, 导致电池性能下降^[57]。在 LSC 的 B 位掺杂 Fe 可以提高材料的性能, LSCF 具有高的混合氧离子电子电导率, 是应用于 O-RSOCs 最多的高性能空气极材料之一, 但它与电解质材料的热膨胀不匹配和在复杂气氛条件的不稳定性等均需得到进一步改善^[58]。因此针对这些材料在使用过程中存在的问题, 研究者们尝试了表面修饰法提高空气极的性能和稳定性, 例如浸渍法、ALD、PLD 等方法。以下系统介绍了表面修饰中常用的方法, 并对其优缺点进行了对比。

1) 纳米浸渍法

纳米浸渍法是最有效和经济的表面改性方法。通过选择合适的催化剂可以显著提升导电特性、电催化活性和拓展有效 TPB 位点。浸渍过程中, 需首先制备多孔骨架(空气极骨架或电解质骨架), 将制备好的前驱体溶液使用微量注射器滴入骨架中, 低温煅烧, 多次浸渍控制骨架上纳米颗粒的负载量, 然后在特定温度下烧结, 最终获得具有纳米颗粒修饰的空气极^[59]。

Chen 等^[49]使用浸渍法对商业 LSCF 粉体制备的空气极进行改性, 将 PBCC 浸渍在多孔的 LSCF 空气极骨架上, 最终在 LSCF 骨架上得到了 $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ 和 $\text{PrCoO}_{3-\delta}$ 纳米颗粒以及 PBCC 纳米薄膜, 纳米颗粒中高的氧空位浓度促进了 O_2 的吸附和解离, 而 PBCC 纳米薄膜可以促进氧离子向 LSCF 空气极的传输, 该协同效应提高了空气极的 ORR 活性, 将 LSCF 空气极在 600 °C 的极化阻抗从 $2.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $0.312 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Xu 等^[60]使用晶面工程策略, 通过水热法成功合成了具有(001)晶面的 Co_3O_4 纳米立方体修饰的 LSM 空气极, DFT 计算和实验结果均证明(001)面 Co_3O_4 纳米颗粒在促进氧吸附和氧解离中比传统 Co_3O_4 具有更高的活性。表 2 总结了近年来在 LSM 或 LSCF 空气极骨架上浸渍不同纳米催化剂提高其催化活性的对比。

表 2 采用浸渍法改善空气极性能的对比

Table 2 Comparison of air electrode performance improvement using infiltration method

Infiltrated catalysts	Backbone	Electrolyte	Cell configuration	After infiltration ($R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$: Peak power density ($P_{\max}/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$))	Baseline ($R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$: $P_{\max}/(\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$)	Temperature/ °C	Reference
SrCo _{0.9} Ta _{0.1} O _{3-δ}	LSCF	SSZ	Full cell	$P_{\max}$:0.479	$P_{\max}$:0.238	600	[61]
		SSZ	Symmetrical cell	R_p :0.267	R_p :0.651	600	
Pr ₆ O ₁₁ /NiO	LSCF	YSZ	Symmetrical cell	R_p :0.173	R_p :0.319	650	[62]
Sm _{0.075} Nd _{0.075} Ce _{0.85} O _{2-δ}	LSCF-GDC	GDC	Full cell	$P_{\max}$:0.42		600	[63]
Bi _{0.8} Ca _{0.2} FeO _{3-δ}	LSCF	YSZ	Full cell	$P_{\max}$:0.392	$P_{\max}$:0.178	600	[64]
SrCo _{0.9} Nb _{0.1} O _{3-δ}	LSCF	GDC	Full cell	$P_{\max}$:0.4	$P_{\max}$:0.28	600	[65]
Pd _{0.95} Mn _{0.05} O	LSM-YSZ	YSZ	Full cell	$P_{\max}$:0.328	$P_{\max}$:0.123	650	[66]
PrO _{2-δ}	LSCF	GDC	Symmetrical cell	R_p :0.241	R_p :0.738	600	[67]
		GDC	Full cell	$P_{\max}$:0.759	$P_{\max}$:0.446	600	
SrTi _{0.3} Fe _{0.6} Co _{0.1} O _{3-δ}	LSM-YSZ	YSZ	Full cell	$P_{\max}$:0.52	$P_{\max}$:0.2	650	[68]
Ag	LSCF	GDC	Full cell	$P_{\max}$:0.42	$P_{\max}$:0.3	530	[69]
		GDC	Symmetrical cell	R_p :0.46	R_p :0.63	530	

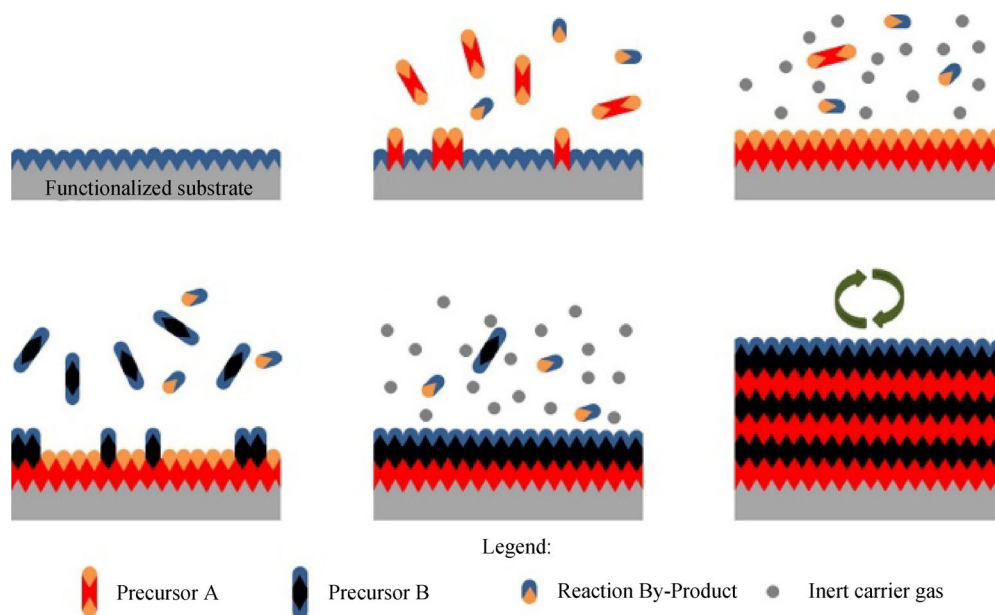
此外, 纳米浸渍法也可以增强空气极在复杂气氛下的稳定性。RSOCs 空气极的性能衰减通常是由钙钛矿材料偏析在表面形成了绝缘相或表面偏析的物质与气相中的污染物(CO₂、H₂O、SO₂、H₂S 和连接板中的挥发性铬等)反应引起的, 这导致了表面导电能力降低, 加速空气极材料性能衰减^[70]。当在空气极的表面浸渍活性物质时, 形成的纳米颗粒或薄膜, 可能会在增加 ORR/OER 活性的同时, 抑制 A 位阳离子的偏析或充当阻挡层阻止空气极与气相中的杂质直接接触, 从而提高其稳定性。Huang 等^[71]研究了浸渍 BaCO₃ 纳米颗粒对 LSCF 空气极催化性能和 Cr 耐受性的影响, 浸渍的 BaCO₃ 纳米颗粒显著增强了 LSCF 空气极的氧吸附和解离过程, 浸渍的少量 BaCO₃ 纳米颗粒抑制了气态 CrO₃ 环境下 LSCF 空气极表面的 Cr 沉积和 Sr 偏析, 增强了其稳定性和耐 Cr 能力。Zhou 等^[72]在使用 BaCoO₃ 对 LSCF 空气极表面修饰时发现, 在 3% H₂O 空气条件下, 经过 750 °C、120 h 的处理后, 在空白 LSCF 表面观察到了 Sr 的偏析, 而 BaCoO₃ 修饰的 LSCF 空气极中 Sr 偏析并不明显, 但在表面观察到 BaCoO₃ 纳米颗粒的团聚。

然而, 传统浸渍法多次的浸渍周期限制了其商业化应用, 因此, 亟须寻找一种操作简便、节省时间和精力且有效可靠的浸渍方法。为此, 人们探索了新型的浸渍方法。Yoon 等^[73]提出了一种基于尿素分解的高可控性浸渍策略, 通过调控尿素/金属盐摩尔比与尿素分解温度, 在 LSCF-GDC 骨架中单次浸渍 SSC, 获得了 20.0~30.0 nm 均匀分布的 SSC 纳米

颗粒, FC 模式下性能提高了 53.8%, 且在 FC 模式 200 h 和 EC 模式 300 h 的长期运行中空气极性能均没有出现明显下降。Nam 等^[74]也提出了一种简单实用的阴极电化学沉积(CELD)技术, 当对空气极施加偏压时, 通过生成的 OH⁻与电极周围溶解的阳离子之间发生化学沉淀产生氧化物或氢氧化物, 该过程在常温常压下进行, 不需要高温煅烧或其他工艺, 且沉积时间短。通过 CELD 技术在 LSM-YSZ 复合电极表面构筑 PrO_x 纳米薄膜, 相较于空白 LSM-YSZ, 该修饰电极展现出显著的性能提升。除此以外, 超声喷涂技术^[50]、尿素超声辅助喷涂技术^[75]、喷雾热解沉积^[76]、聚合去甲肾上腺素辅助浸渍^[77]、喷墨打印技术^[78]等都被应用在空气极电化学性能的改进中。

2) 原子层沉积(ALD)技术

ALD 流程操作如图 4 所示, 以指定的脉冲时间将前驱体 A 送入腔室, 使其吸附在基底上并与基底表面发生反应, 惰性气体通入腔室脉冲排出多余的前驱体; 前驱体 B 以指定的脉冲时间脉冲进入腔室并与基底上的前驱体 A 反应, 惰性气体将多余的前驱体或副产物脉冲排出腔体, 重复上述步骤, 直至获得所需的薄膜厚度, 通过提供足够的前驱体脉冲时间, 使前驱体能够均匀分散在基底中并与整个表面完全发生反应, 即可获得均匀的涂层^[79]。通过调控 ALD 工艺不同前驱体循环的比例(如 Y₂O₃ 和 ZrO₂ 循环比为 1:9 时对应 YSZ 组分), 可以灵活实现纳米薄膜组分的调节, ALD 技术还具有工作温度低(<300 °C)和出色的重复性等优点^[80]。

图4 ALD 过程示意图^[79]Fig. 4 Schematic diagram of the ALD process^[79]

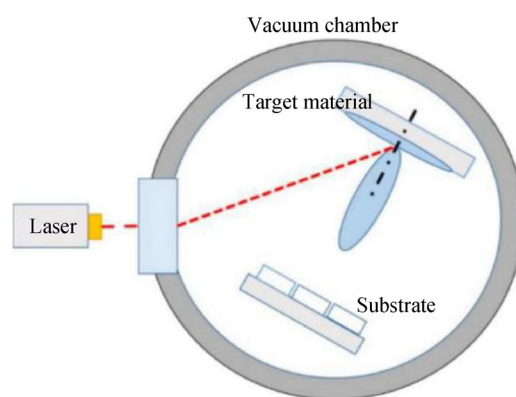
因此, 基于 ALD 技术的优势, 其通常被应用于 RSOCs 空气极, 通过在空气极表面沉积合适的纳米薄膜, 增强空气极在低温下的 ORR/OER 反应动力学或抑制空气极表面元素偏析从而增强稳定性。Li 等^[81]使用等离子体增强原子层沉积技术, 在 LSCF 表面沉积了亚纳米级的 Ru 层功能层(0.750 nm), Ru 涂层增强了 LSCF 的 ORR/OER 反应动力学, 使其 FC 和 EC 性能相比于空白 LSCF 分别提高了 49.1% 和 31.9%, 且沉积的 Ru 涂层与 LSCF 表面偏析的 Sr 元素反应生成钙钛矿 $\text{SrRuO}_{3-\delta}$, 其不仅增强了空气极表面氧吸附能力, 也减弱了 Sr 偏析, 从而增强空气极的稳定性。Choi 等^[82]也成功利用 ALD 技术在 LSCF 表面沉积了 1.00~12.0 nm 的 LSC 涂层使表面电荷转移增强。在 600 °C 时, 沉积了 8 nm 厚 LSC 的 Ni+YSZ|YSZ|LSCF 全电池, 峰值功率密度为 394 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 与空白 LSCF 相比, 峰值功率密度提高了 1.8 倍, 极化阻抗降低了 45%。采用 ALD 技术制备的 LSC 涂层增强了空气极表面的 ORR/OER 反应动力学, 在 RSOCs 空气极中的应用表现出巨大潜力。除此以外, ZrO_2 ^[83–85]、 Al_2O_3 ^[86]、Pt^[87]、 Pt/CoO_x ^[88]等也都被研究用于增强 RSOCs 空气极的活性与稳定性, 但是主要集中在金属和部分二元金属氧化物中, 三元材料很少被报道, 所以仍然有大量的潜在材料组合未被探索。

然而, ALD 技术由于缓慢的沉积速率和前驱体的高成本限制了其商业化应用。为了加快沉积速率, 科研人员已开发了多种解决方案, 例如: 基底表面

前处理技术、等离子体增强原子层沉积技术、空间原子层沉积技术和机器学习辅助工艺优化等, 有望推动 ALD 技术在 RSOCs 中的应用。

3) 激光脉冲沉积(PLD)技术

PLD 技术的工作原理如图 5 所示, 脉冲激光器产生的高功率脉冲激光束聚焦在靶材表面, 对靶材表面造成高温和熔融侵蚀, 进而产生高温高压等离子体羽流, 该羽流定向局部膨胀发射并沉积在基片上形成薄膜^[89]。即使是多元素组成的复杂氧化物也可以精准控制其化学计量比, 实现靶材和沉积的纳米薄膜化学计量比一致, 且可以装置多个靶材, 从而实现多层或复合的纳米薄膜^[89]。

图5 PLD 过程示意图^[89]Fig. 5 Schematic diagram of the PLD process^[89]

因此, PLD 技术具有可以实现纳米薄膜高精度化学计量比控制、复杂材料兼容性和微观结构的可

控性等优点,将其应用于 RSOCs 中不仅可以提高低温条件下空气极的 ORR/OER 反应动力学,而且可以精准控制纳米涂层的厚度、微观结构和各元素化学计量比等实验条件变量,揭示活性增强和稳定性的机理。Chen 等^[90]使用 PLD 技术在 LSCF 表面沉积不同厚度的 $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.2, 1.0$) 层,揭示表面修饰层中的氧空位浓度对电极的 ORR 活性和稳定性的作用。实验结果和 DFT 计算表明 PrO_2 的高氧空位浓度显著增强了 ORR 活性,而 CeO_2 由于 Sr 取代能高,抑制 Sr 偏析效果最好,为通过表面氧缺陷工程合理设计异质结构提供了指导。Merieau 等^[91]则探讨了酸性和碱性氧化物修饰对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的氧表面交换动力学的影响,通过电化学测试和原位分析发现纳米薄膜和基底的酸度差越大,表面修饰对氧表面交换动力学的影响越显著,为不同空气极材料合理选择表面修饰物,提供了参考依据。虽然 PLD 技术在低温 RSOCs 的发展中展示出独特的优势,但其产业化进程仍受多重技术经济性瓶颈制约。其沉积速度慢、大面积均匀性控制差以及设备成本和维修成本高等因素都使 PLD 技术规模化应用困难,但随着大功率激光器技术的进展,有望助力其规模化应用。

2.2.2 空气极新结构设计 在低温条件下,传统的海绵状空气极因比表面积小和曲折因子大,限制了反应活性位点,增大了活化损失。传统增加空气极孔隙率的方法通常是添加石墨、淀粉、聚甲基丙

烯酸甲酯等可热解的造孔剂,但这些造孔剂可能会形成封闭的闭孔或者存在孔隙结构不规则的问题,不能实现完美的气体传输和离子传输的空气极结构^[92]。因此,设计有利于气体传输和离子传输的新型结构,有助于增加反应活性位点并减少活化损失。近年来,一些新型结构的空气极也相继被报道,例如核壳结构^[93-94]、纳米纤维^[55, 95]、海胆状^[96]等结构,这些结构增加了空气极的比表面积,拓展了反应位点,从而增强了 ORR/OER 活性。

静电纺丝因其制备的纳米纤维具有比表面积大、孔隙率高和传输路径短等独特优势,已成为构筑新型空气极结构的核心手段^[97]。静电纺丝的装置如图 6 所示^[98]。由图 6 可见,静电纺丝的装置主要由高压直流电源、注射器和接受器 3 部分构成,当直流高压打开时,含有前驱体溶液和聚合物的带电原料从针中抽出,之后因电力而扭曲,当电场力超过粘性溶液的表面张力时,细纤维从被称为泰勒锥的锥形液滴顶端发散出来,这种纤维拉伸和拉长,使大部分聚合物溶液蒸发,从而在纤维被收集到金属表面之前凝固。静电纺丝制备的纳米纤维形态在很大程度上取决于溶液的黏度、外加电场强度以及注射器和收集器之间的距离。Lee 等^[54]使用静电纺丝和 Pechini 工艺制备出了核壳纤维结构的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (BSCF-GDC) 空气极,制备的燃料极支撑的 Ni+GDC|GDC|BSCF-GDC 全电池在 550 °C 时表现出 $2.00 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的峰

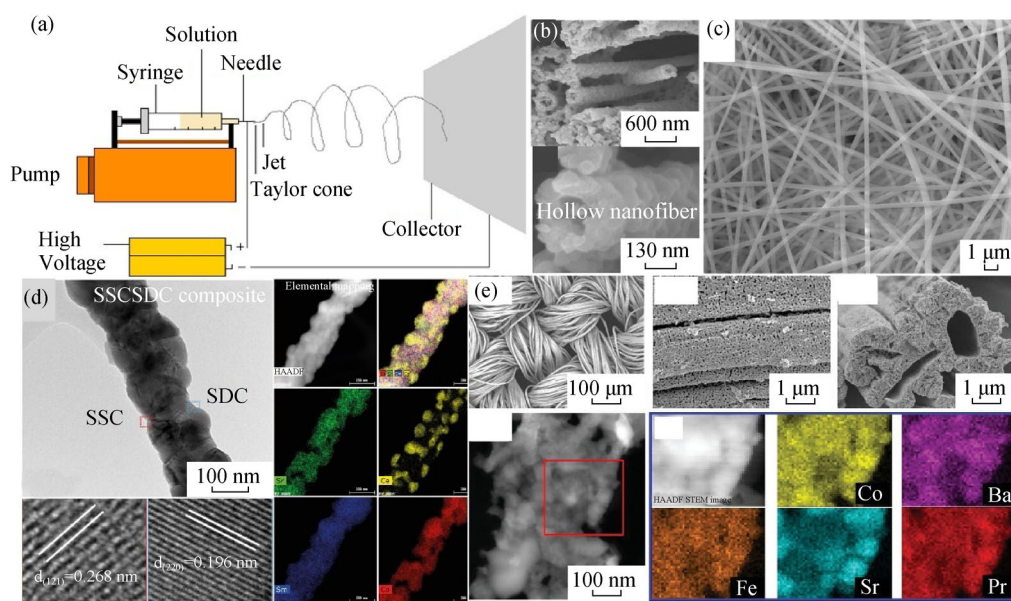


图 6 (a)静电纺丝装置示意图^[98]; (b)空心纳米纤维^[99]; (c)纳米纤维^[100]; (d)复合纤维^[101]; (e)3D 纤维^[102]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of the electrostatic spinning device^[98]; (b) hollow nanofiber^[99]; (c) nanofibers^[100]; (d) composite fibers^[101]; (e) 3D fibers^[102]

值功率密度, 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.00\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高电流密度下也稳定运行了 300 h, 制备的核壳纤维结构 BSCF–GDC 显著降低了低温下的活化损失, 证实了可以通过改变空气极的微观结构, 实现低温下 RSOCs 高效稳定运行。而纳米纤维也存在机械强度不足、界面结合较差, 以及将其与黏结剂机械混合和高温煅烧的纳米纤维微观结构发生改变等问题。Chen 等^[99]采用界面键合策略, 直接将 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBSC) 中空纳米纤维网结合在电解质上, 避免了纤维与粘结剂的机械混合, 减少了纤维结构的破坏, 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的峰值功率密度达到 $1.11\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 远高于在相同测试条件下由粉碎的 PBSC 纤维和粘结剂组成的空气极。

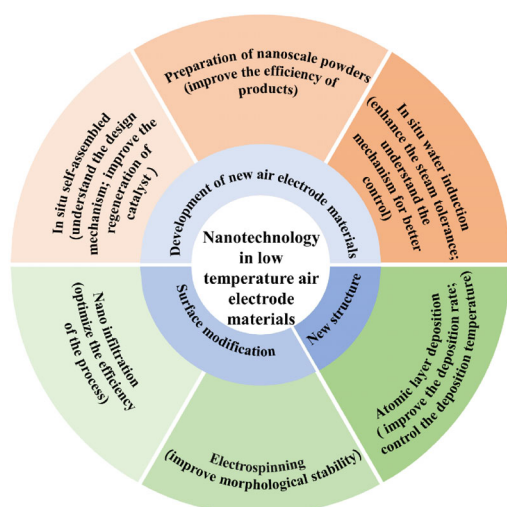


图 7 纳米技术在低温空气电极材料中的应用

Fig. 7 Application of nanotechnology in low temperature air electrode materials

模板法在制造新型的空气极结构中也表现出巨大的潜力^[92]。Zhang 等^[103]采用 breath figures 法制备了蜂窝多孔 LSCF–GDC 空气极, 该结构可以提供有序的微米级孔隙, 保证气体的快速传输。亚微米级孔隙可以获得较高的比表面积, 用于气体的吸附、解离和电化学反应, 此外, 还通过胶体晶体模板法和快速烧制技术^[104]制备了三维有序大孔的 LSM–YSZ 复合空气极, 制得的复合空气极在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时极化电阻分别低至 $0.710\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Dong 等^[56]以蛋壳膜为模板, 制备了三维纤维 SSC–GDC 空气极, 该空气极具有高孔隙率、高连通性和低极化电阻, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其最大功率密度为 $490\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

3 结论与展望

纳米技术在推动低温 RSOCs 的发展中扮演着

重要角色, 且已经取得了一定的进展。因此, 本文从新型空气极材料的开发和空气极材料表面修饰这 2 个角度出发, 综述了纳米技术在低温 RSOCs 空气极材料中的研究进展。依次介绍了纳米级粉体的制备、原位自组装机、原位水诱导法、纳米浸渍法、ALD 技术、PLD 技术以及设计空气极新型结构等策略的优缺点和最新的研究进展。虽然纳米技术在开发高活性和高稳定性空气极材料方面取得了显著的效果, 但空气极材料在较低温度 ($400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下的催化活性和稳定性仍然是关键挑战, 相关纳米技术需进一步探索, 主要包括以下几方面:

1) 自组装构建复合电极可以实现复合电极中的两相或多相在纳米尺度分布更均匀、结合更紧密, 且可能得到功能互补的两相或多相。但如何可控地制备出特定化学计量比的两相或多相仍是难点, 这对于充分发挥自组装的优势至关重要。此外, 对于精确定每个相的相结构仍然十分困难, 这可能需要引入一些先进的表征技术(例如中子粉末衍射、球差电镜等), 并更深入研究纳米颗粒对主相性能和稳定性增强的机制;

2) 开发在高水分压下稳定的空气极材料对推动 H-RSOCs 发展至关重要, 水诱导可以实现钙钛矿氧化物或简单氧化物的溶出, 增强空气极性能和稳定性, 但其脱溶和性能增强的机制仍然需要进一步研究。高构型熵空气极材料的构筑能有效提高材料的催化活性和稳定性, 可积极探索新型低温高熵材料, 并明确其稳定化机制;

3) 传统的浸渍法是最有效和经济表面改性方法, 也是纳米技术中最有可能实现商业化的技术之一。但操作周期长, 如何更准确地调节纳米颗粒的分布、尺寸和载量, 以及提高浸渍效率也仍然需要进一步研究, 今后可以从电池生产线浸渍工艺的控制与优化等方面提升其商业化应用的可行性;

4) ALD 可以制备获得厚度精准且均匀的纳米级薄膜, 可以显著增强空气极的性能和稳定性, 但三元材料很少被报道通过 ALD 技术应用于 RSOCs 空气极表面修饰中, 所以, 仍然有大量的材料组合未被探索。此外, ALD 技术缓慢的沉积速率和前驱体的高成本限制了其商业化应用。为了加快沉积速率, 科研人员已经开发了多种技术或方案, 例如基底表面预处理技术、等离子体增强原子层沉积技术、空间原子层沉积技术和机器学习辅助工艺优化等, 有望推动 ALD 技术在 RSOCs 中的应用;

5) 制备有利于气体传输和离子传输的新型空

气极结构并辅助微量贵金属的修饰或单原子催化剂, 有助于增加反应位点并减少活化损失, 或许能有效提高低温空气极的催化活性。

6) 人工智能辅助高活性空气极材料的筛选。利用机器学习可以预测低温高性能空气极材料、优化工艺路线、根据需求定制所需特定功能的空气极材料等。将人工智能与纳米技术相结合, 有望进一步推动低温 RSOCs 空气极材料的发展。

参考文献:

- [1] 邹才能, 何东博, 贾成业, 等. 世界能源转型内涵、路径及其对碳中和的意义[J]. 石油学报, 2021, 42(2): 233–247.
ZOU Caineng, HE Dongbo, JIA Chengye, et al. Acta Petrolei Sin, 2021, 42(2): 233–247.
- [2] 刘坚, 钟财富. 我国氢能发展现状与前景展望[J]. 中国能源, 2019, 41(2): 32–36.
LIU Jian, ZHONG Caifu. Energy China, 2019, 41(2): 32–36.
- [3] SHEN M H, AI F J, MA H L, et al. Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials[J]. iScience, 2021, 24(12): 103464.
- [4] DUBOIS A, RICOTE S, BRAUN R J. Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology[J]. J Power Sources, 2017, 369: 65–77.
- [5] YANG G M, SU C, SHI H G, et al. Toward reducing the operation temperature of solid oxide fuel cells: Our past 15 years of efforts in cathode development[J]. Energy Fuels, 2020, 34(12): 15169–15194.
- [6] FERGUS J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 162(1): 30–40.
- [7] DUAN C C, KEE R J, ZHU H Y, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells[J]. Nature, 2018, 557(7704): 217–222.
- [8] XU X, BI L, ZHAO X S. Highly-conductive proton-conducting electrolyte membranes with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells[J]. J Membr Sci, 2018, 558: 17–25.
- [9] ZHONG Z Y, LI Z Q, LI J, et al. A facile method to synthesize $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) nanopowders for the application on highly conductive proton-conducting electrolytes[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(94): 40054–40066.
- [10] DUAN C C, TONG J H, SHANG M, et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J]. Science, 2015, 349(6254): 1321–1326.
- [11] CHOI M, PAIK J, KIM D, et al. Exceptionally high performance of protonic ceramic fuel cells with stoichiometric electrolytes[J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(12): 6476–6483.
- [12] HU S M, LI J, ZENG Y, et al. A mini review of the recent progress of electrode materials for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2023, 25(8): 5926–5941.
- [13] CAO J F, JI Y X, SHAO Z P. Nanotechnologies in ceramic electrochemical cells[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(1): 450–501.
- [14] SHAO Z P, HAILE S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431(7005): 170–173.
- [15] LI M R, ZHAO M W, LI F, et al. A niobium and tantalum Co-doped perovskite cathode for solid oxide fuel cells operating below 500 °C[J]. Nat Commun, 2017, 8: 13990.
- [16] KHANDALE A P, KUMAR R V, BHOGA S S. Effect of synthesis route on electrochemical performance of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for IT-SOFC application[J]. Bull Mater Sci, 2023, 46(3): 119.
- [17] ZHOU D, FU J J, DONG X Y, et al. A facial and effective way to prepare high-performance hetero-structured composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(26): 13112–13120.
- [18] YUN J, LEE J-W, SONG R-H, et al. Syntheses of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Nanopowders by Hydrothermal Method[C]//proceedings of the 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XIII), Okinawa, Japan, 2013: 06–11.
- [19] SHIMADA H, YAMAGUCHI T, SUMI H, et al. Extremely fine structured cathode for solid oxide fuel cells using Sr-doped LaMnO_3 and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 nano-composite powder synthesized by spray pyrolysis[J]. J Power Sources, 2017, 341: 280–284.
- [20] BANSAL N P, WISE B. Sol-gel synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ cathode nanopowders for solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2012, 38(7): 5535–5541.
- [21] CHOI S, KUCHARCZYK C J, LIANG Y G, et al. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells[J]. Nat Energy, 2018, 3: 202–210.
- [22] LU Y Z, MUSHTAQ N, YOUSAF SHAH M A K, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ bulk heterostructure composite: A cobalt free Oxygen Reduction Electrocatalyst for low-temperature SOFCs[J]. Int J Hydrog Energy, 2022, 47(90): 38348–38360.
- [23] KHAN M A, ENAM-UL-HAQ, JAVED M S, et al. Facile synthesis of ceria-based composite oxide materials by combustion for high-performance solid oxide fuel cells[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 22035–22041.
- [24] SONG Y F, SONG Y X, WANG Y H, et al. Advances in advanced *in situ* assembled composite electrode materials for enhanced solid oxide cell performance[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(46): 2405851.
- [25] HU T, ZHU F, XIA J J, et al. *In situ* engineering of a cobalt-free perovskite air electrode enabling efficient reversible oxygen reduction/evolution reactions[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(43): 2305567.
- [26] HE F, HOU M Y, LIU D L, et al. Phase segregation of a composite air electrode unlocks the high performance of reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. Energy Environ Sci, 2024, 17(11): 3898–3907.
- [27] SONG Y F, CHEN Y B, WANG W, et al. Self-assembled triple-conducting nanocomposite as a superior protonic ceramic fuel cell cathode[J]. Joule, 2019, 3(11): 2842–2853.
- [28] QI H Y, ZHAO Z, WANG X L, et al. Self-assembled cubic-hexagonal perovskite nanocomposite as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode[J]. Ceram Int, 2020, 46(14): 22282–22289.
- [29] KIM J H, JANG K, LIM D K, et al. Self-assembled nano-composite perovskites as highly efficient and robust hybrid cathodes for solid oxide fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2022, 10(5): 2496–2508.
- [30] ZHANG X Y, SONG R, HUAN D M, et al. Surface self-assembly protonation triggering triple-conductive heterostructure with highly enhanced oxygen reduction for protonic ceramic fuel cells[J]. Small, 2022, 18(49): e2205190.
- [31] HE F, LIU S, WU T, et al. Catalytic self-assembled air electrode for highly active and durable reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(48): 2206756.
- [32] SHIN J F, XU W, ZANELLA M, et al. Self-assembled dynamic

- perovskite composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Nat Energy*, 2017, 2(3): 16214.
- [33] DU Z H, SHEN L Y, GONG Y, et al. Self-assembled perovskite nanocomposite with beneficial lattice tensile strain as high active and durable cathode for low temperature solid oxide fuel cell[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(4): 2310790.
- [34] LIU Z Q, LIN Y X, NIE H Y, et al. Highly active nanocomposite air electrode with fast proton diffusion channels via Er doping-induced phase separation for reversible proton ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(7): 2311140.
- [35] WANG H C, ZHU W F, XU L L, et al. Self-assembled nanocomposite based on $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as an efficient intermediate-to-low-temperature SOFC cathode[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(27): 34988–34996.
- [36] SHI H G, SU C, XU X M, et al. Building ruddlesden–popper and single perovskite nanocomposites: A new strategy to develop high-performance cathode for protonic ceramic fuel cells[J]. *Small*, 2021, 17(35): 2101872.
- [37] SONG Y F, LIU J P, WANG Y H, et al. Nanocomposites: A new opportunity for developing highly active and durable bifunctional air electrodes for reversible protonic ceramic cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(36): 2101899.
- [38] LI X R, JIN Z Z, WANG C W, et al. Spontaneous growth of perovskite-derived oxide over double perovskite surface for enhancing cathodic performance in protonic ceramic fuel cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(21): 2400319.
- [39] BELLO I T, YU N, SONG Y F, et al. Electrokinetic insights into the triple ionic and electronic conductivity of a novel nanocomposite functional material for protonic ceramic fuel cells[J]. *Small*, 2022, 18(40): e2203207.
- [40] HUANG Q, JIANG S S, WANG Y J, et al. Highly active and durable triple conducting composite air electrode for low-temperature protonic ceramic fuel cells[J]. *Nano Res*, 2023, 16(7): 9280–9288.
- [41] XIA J J, ZHU F, HE F, et al. Self-configured composites of ruddlesden–popper perovskite and Pr_6O_{11} as efficient and durable air electrodes for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(46): 2302964.
- [42] HU A, YANG C H, LI Y T, et al. High-entropy driven self-assembled dual-phase composite air electrodes with enhanced performance and stability for reversible protonic ceramic cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(22): 2405466.
- [43] ZHANG Y, WANG Y B, LIU Z L, et al. Constructing robust and efficient ceramic cells air electrodes through collaborative optimization bulk and surface phases[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(20): 2422531.
- [44] KIM J H, YOO S, MURPHY R, et al. Promotion of oxygen reduction reaction on a double perovskite electrode by a water-induced surface modification[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(3): 1506–1516.
- [45] PARK K, SAQIB M, LEE H, et al. Water-mediated exsolution of nanoparticles in alkali metal-doped perovskite structured triple-conducting oxygen electrocatalysts for reversible cells[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(3): 1175–1188.
- [46] KIM J H, KIM J K, SEO H G, et al. Ex-solved Ag nanocatalysts on a Sr-free parent scaffold authorize a highly efficient route of oxygen reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(27): 2001326.
- [47] CHEN Y, YOO S, ZHANG W L, et al. Effective promotion of oxygen reduction reaction by *in situ* formation of nanostructured catalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(8): 7137–7142.
- [48] ZHANG W W, WANG H C, CHEN X P, et al. Manipulation of rare earth on voltage-driven *in situ* exsolution process of perovskite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136934.
- [49] CHEN Y, CHOI Y, YOO S, et al. A highly efficient multi-phase catalyst dramatically enhances the rate of oxygen reduction[J]. *Joule*, 2018, 2(5): 938–949.
- [50] SONG Y H, REHMAN S U, KIM H S, et al. Facile surface modification of LSCF/GDC cathodes by epitaxial deposition of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ via ultrasonic spray infiltration[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(7): 3967–3977.
- [51] GAO H, HE F, ZHU F, et al. Effective promotion of the activity and stability of cathodes for protonic ceramic fuel cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(33): 2401747.
- [52] GONG Y H, PATEL R L, LIANG X H, et al. Atomic layer deposition functionalized composite SOFC cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$: Enhanced long-term stability[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(21): 4224–4231.
- [53] DESTA H G, GEBRESLASSIE G, ZHANG J J, et al. Enhancing performance of lower-temperature solid oxide fuel cell cathodes through surface engineering[J]. *Prog Mater Sci*, 2025, 147: 101353.
- [54] LEE J G, PARK J H, SHUL Y G. Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 W cm^{-2} at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 4045.
- [55] CHU J M, LAN H Y, CHEN T, et al. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ particles embedded $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ hollow nanofibers with 3D fast transmission path as oxygen electrode for proton-conducting solid oxide electrolysis cell[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(20): 40391–40401.
- [56] DONG D H, YAO J F, WU Y Z, et al. A 3D fibrous cathode with high interconnectivity for solid oxide fuel cells[J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(10): 1038–1041.
- [57] FILONOVA E, PIKALOVA E. Overview of approaches to increase the electrochemical activity of conventional perovskite air electrodes[J]. *Materials*, 2023, 16(14): 4967.
- [58] SAMREEN A, ALI M S, HUZAIFA M, et al. Advancements in perovskite-based cathode materials for solid oxide fuel cells: A comprehensive review[J]. *Chem Rec*, 2024, 24(1): e202300247.
- [59] DING D, LI X X, LAI S Y, et al. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(2): 552–575.
- [60] XU X, WANG C, FRONZI M, et al. Modification of a first-generation solid oxide fuel cell cathode with Co_3O_4 nanocubes having selectively exposed crystal planes[J]. *Mater Renew Sustain Energy*, 2019, 8(3): 15.
- [61] WU L, ZHENG H Y, YANG X, et al. Enhanced oxygen evolution rate and anti-interfacial delamination property of the $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ @ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-electrode for solid oxide electrolysis cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023.
- [62] ZENG D P, XU K, ZHU F, et al. Enhancing the oxygen reduction reaction activity and durability of a solid oxide fuel cell cathode by surface modification of a hybrid coating[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(62): 23992–24001.
- [63] YU H, KIM S G, IM H N, et al. Uniform and scalable Sm^{3+} and Nd^{3+} doped ceria nanocatalysts decorating bifunctional oxygen electrodes for high performing reversible solid oxide electrochemical cells[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146002.
- [64] CHEN S N, FENG W W, ZHAO Y, et al. Modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$

- cathode with the infiltration of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(4): 5234–5240.
- [65] WANG J, YANG T R, WEN Y T, et al. Performance and stability of $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ – $(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}(\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80})\text{O}_{3-\delta}$ bilayer cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 414: 24–30.
- [66] WANG A, PU J, YAN D, et al. Promoted electrochemical performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with $\text{Pd}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ -infiltrated $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ – $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ composite cathodes[J]. *J Power Sources*, 2016, 303: 137–141.
- [67] WANG H C, ZHANG W W, GUAN K, et al. Enhancing activity and durability of A-site-deficient $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode by surface modification with $\text{PrO}_{2-\delta}$ nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(8): 3367–3380.
- [68] ZHANG S-L, WANG H, LU M Y, et al. Electrochemical performance and stability of $\text{SrTi}_{0.3}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ infiltrated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ – $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ oxygen electrodes for intermediate-temperature solid oxide electrochemical cells[J]. *J Power Sources*, 2019, 426: 233–241.
- [69] SAKITO Y, HIRANO A, IMANISHI N, et al. Silver infiltrated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2008, 182(2): 476–481.
- [70] NIU Y H, HUO W R, YU Y D, et al. Cathode infiltration with enhanced catalytic activity and durability for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(2): 674–682.
- [71] HUANG J Y, LIU Q, JIANG S P, et al. Promotional role of BaCO_3 on the chromium-tolerance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 321: 122080.
- [72] ZHOU Y C, ZHANG W L, KANE N, et al. An efficient bifunctional air electrode for reversible protonic ceramic electrochemical cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(40): 2105386.
- [73] YOON K J, BISWAS M, KIM H J, et al. Nano-tailoring of infiltrated catalysts for high-temperature solid oxide regenerative fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 9–20.
- [74] NAM S, KIM J, KIM H, et al. Revitalizing oxygen reduction reactivity of composite oxide electrodes via electrochemically deposited PrO_x nanocatalysts[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(25): 2307286.
- [75] REHMAN S U, SONG H S, KIM H S, et al. A dynamic infiltration technique to synthesize nanolayered cathodes for high performance and robust solid oxide fuel cells[J]. *J Energy Chem*, 2022, 70: 201–210.
- [76] DOS SANTOS-GÓMEZ L, PORRAS-VÁZQUEZ J M, MARTÍN F, et al. An easy and innovative method based on spray-pyrolysis deposition to obtain high efficiency cathodes for solid oxide fuel cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 319: 48–55.
- [77] OZMEN O, LEE S, HACKETT G, et al. Efficient and controlled nano-catalyst solid-oxide fuel cell electrode infiltration with polynorepinephrine surface modification[J]. *J Power Sources*, 2021, 485: 229232.
- [78] TOMOV R I, KRAUZ M, GAO C L, et al. Inkjet printing and inkjet infiltration of functional coatings for SOFCs fabrication[C]//3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2015). Cham: Springer International Publishing, 2017: 161–165.
- [79] KARIMAGHALOO A, KOO J, KANG H S, et al. Nanoscale surface and interface engineering of solid oxide fuel cells by atomic layer deposition[J]. *Int J Precis Eng Manuf Green Technol*, 2019, 6(3): 611–628.
- [80] SHIM J H, HAN G D, CHOI H J, et al. Atomic layer deposition for surface engineering of solid oxide fuel cell electrodes[J]. *Int J Precis Eng Manuf Green Technol*, 2019, 6(3): 629–646.
- [81] LI H Y, KIM H J, GARCIA T, et al. Ultralow loading of Ru as a bifunctional catalyst for the oxygen electrode of solid oxide cells[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(16): 11172–11181.
- [82] CHOI H J, BAE K, JANG D Y, et al. Surface modification of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode by atomic layer deposition of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ for high-performance solid oxide fuel cells[J]. *Meet Abstr*, 2015, MA2015–03(1): 55.
- [83] SCHMAUSS T A, RAILSBACK J G, LU M Y, et al. ZrO_2 atomic layer deposition into $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes: Mechanisms of stability enhancement[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(48): 27585–27593.
- [84] WEN Y T, YANG T R, LEE D, et al. Temporal and thermal evolutions of surface Sr-segregation in pristine and atomic layer deposition modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ epitaxial films[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(47): 24378–24388.
- [85] GONG Y H, PALACIO D, SONG X Y, et al. Stabilizing nanostructured solid oxide fuel cell cathode with atomic layer deposition[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(9): 4340–4345.
- [86] KIM D H, YANG S, KWON D H, et al. Improved strontium segregation suppression of lanthanum strontium cobalt oxide cathode via chemical etching and atomic layer deposition[J]. *Int J Energy Res*, 2022, 46(9): 12467–12475.
- [87] JI S, CHANG I, CHO G Y, et al. Application of dense nano-thin platinum films for low-temperature solid oxide fuel cells by atomic layer deposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(23): 12402–12408.
- [88] CHEN Y, LIANG L, PAREDES NAVIA S A, et al. Synergetic interaction of additive dual nanocatalysts to accelerate oxygen reduction reaction in fuel cell cathodes[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(8): 6664–6671.
- [89] XU M G, YU J, SONG Y F, et al. Advances in ceramic thin films fabricated by pulsed laser deposition for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(9): 10568–10582.
- [90] CHEN H J, GUO Z, ZHANG L A, et al. Improving the electrocatalytic activity and durability of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode by surface modification[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(46): 39785–39793.
- [91] MERIEAU A, SIEBENHOFER M, BÖHME C, et al. Oxygen surface exchange kinetics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ thin-films decorated with binary oxides: Links between acidity, strontium doping, and reaction kinetics[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(23): 13960–13969.
- [92] HEDAYAT N, DU Y H, ILKHANI H. Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 77: 1221–1239.
- [93] ZHANG X B, JIN Y M, JIANG Y J, et al. Enhanced electrochemical performance and operating stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ fiber cathode via $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9-\delta}$ coating for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 630: 157445.
- [94] CHOI Y, CHO H J, KIM J, et al. Nanofiber composites as highly active and robust anodes for direct-hydrocarbon solid oxide fuel cells[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9): 14517–14526.
- [95] TANG H D, JIN Z Z, WU Y S, et al. Cobalt-free nanofiber cathodes for proton conducting solid oxide fuel cells[J]. *Electrochem Commun*, 2019, 100: 108–112.
- [96] JIN C, CAO X C, ZHANG L Y, et al. Preparation and electrochemical properties of urchin-like $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ perovskite oxide as a

- bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction[J]. *J Power Sources*, 2013, 241: 225–230.
- [97] LIU Z X, GU Y Y, BI L. Applications of electrospun nanofibers in solid oxide fuel cells—A review[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 937: 168288.
- [98] ARUNA S T, BALAJI L S, KUMAR S S, et al. Electrospinning in solid oxide fuel cells—A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 67: 673–682.
- [99] CHEN Y, BU Y F, ZHAO B T, et al. A durable, high-performance hollow-nanofiber cathode for intermediate-temperature fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 90–99.
- [100] FU X M, LÜ S Q, MENG X W, et al. High-entropy cobalt-free perovskite as a high-performing nanofiber cathode for solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(40): 27452–27463.
- [101] LEE S W, PARK J W, JU Y W, et al. Heterogeneous composite fibrous cathode undergoing emphasized active oxygen dissociation for La(Sr)Ga(Mg)O₃-based high-performed solid oxide fuel cells[J]. *Small Struct*, 2024, 5(2): 2300292.
- [102] WU W, DING H P, ZHANG Y Y, et al. 3D self-architected steam electrode enabled efficient and durable hydrogen production in a proton-conducting solid oxide electrolysis cell at temperatures lower than 600 °C[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(11): 1800360.
- [103] ZHANG N Q, LI J, NI D, et al. Preparation of honeycomb porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}–Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} composite cathodes by breath figures method for solid oxide fuel cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258(1): 50–57.
- [104] ZHANG N Q, LI J, LI W, et al. High performance three-dimensionally ordered macroporous composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(3): 802–804.

Application and Research Progress of Nanotechnology in Air Electrode for Low-Temperature Reversible Solid Oxide Cells

XUE Qiang, ZHENG Guozhu, WU Yucheng, ZHANG Guangjun, WANG Chenxiao, XIE Kaifeng, CHEN Ting, WANG Shaorong
(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Extended Abstract

Reversible solid oxide cells (RSOCs) are electrochemical devices that can convert energy between chemical and electrical ones, which have attracted widespread attention due to their high energy conversion efficiency, low emissions, and lack of requirement for precious metals. They can be integrated with renewable energy systems to store excess electrical energy during periods of low demand (valleys) and efficiently release it during periods of high demand (peaks), demonstrating great potential for promoting the effective utilization of renewable energy and the achievement of the dual-carbon goals. The RSOCs typically operate at 700–800 °C. The high operating temperature not only impose stringent requirements on the stability and durability of electrode and electrolyte materials, resulting in prolonged startup or shutdown times for RSOC stacks, but also poses significant challenges to the thermal stability, thermal expansion matching, and chemical stability of sealing materials and surrounding components. These collective requirements will lead to increased system costs and reduced operational lifespan, presenting critical barriers to practical application. Therefore, reducing operating temperature has become a hot topic in RSOC development. If the operating temperature of RSOCs can be reduced to 400–600 °C, a better reliability of power generation and electrolysis in RSOC systems can be obtained, as well as a lower cost, a promoted industrialization, which aligns with the national strategy of achieving carbon peaking and carbon neutrality as soon as possible. However, as the operating temperature of RSOCs decreases, the oxygen reduction/ evolution reactions (ORR/OER) kinetics become significantly sluggish due to the slow oxygen surface exchange rate, charge transfer, and limited bulk oxygen ion diffusion. Consequently, the polarization resistance (R_p) of the air electrode increases drastically, which severely constrains the practical application of RSOCs in low-temperature regime. Therefore, enhancing the ORR/OER catalytic activity of the air electrode at low temperatures is a key factor in reducing the R_p and achieving high performance RSOCs.

Generally, air electrode materials require high electrical conductivity (electronic, ionic, and/or protonic), high intrinsic electrocatalytic activity, structural and chemical stability, and durability in high oxygen partial pressure and steam content conditions. Over years of intensive research, substantial progress has been achieved through tailoring the elemental composition and stoichiometric ratios of air electrode materials, incorporating supplementary active species, and engineering microstructures that facilitate the ORR/OER processes of air electrode. Among these methods, nanotechnology plays a significant role in enhancing the ORR/OER catalytic activity of air electrodes and improving the electrochemical performance and stability of RSOCs. This review summarizes the application and research progress of nanotechnology in RSOCs air electrode materials from two perspectives: the development of novel air electrode materials and the surface modification of air electrode materials. The development of novel air electrode materials includes the preparation of nano-powders, *in situ* self-assembly methods, and *in situ* water-induced methods. The preparation of nanoscale powders is achieved through wet chemical methods, yielding high specific surface area and narrow particle size distribution, which is the first step toward obtaining highly active air electrode materials; *In situ* self-assembly methods involve rational design of air electrode materials composition to produce composite air electrodes with nano-particle modifications *via* a one-pot process; *In situ* water-induced methods utilize water molecule-induced cation segregation to form catalytically active phases in air electrodes. The surface modification of air electrode materials encompasses the nano-infiltration method, atomic layer deposition (ALD), pulsed laser deposition (PLD), and the construction of new air electrode structures. The nano-infiltration method can significantly improve the electrical conductivity, electrocatalytic activity, and expand the effective three-phase reaction sites by

selecting an appropriate catalyst. ALD technology offers advantages such as precise regulation of membrane thickness and composition at the atomic level, low operating temperature ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$), and excellent reproducibility. PLD technology enables high-precision stoichiometric control of nanoscale films, compatibility with complex materials, and controllable microstructures. Novel air electrode structures are engineered to facilitate gas and ion transport, thereby increasing reactive sites and reducing activation losses. Finally, several suggestions for future research directions are proposed.

Summary and prospects Nanotechnology plays a crucial role in advancing the development of low-temperature RSOCs. Although significant breakthroughs have been made in developing highly active and stable air electrode materials through nanotechnology, the catalytic activity and stability of air electrode materials at lower temperatures ($400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$) remain key challenges. Related nanotechnology needs to be further explored, mainly in the following aspects: a) How to controllably prepare two-phase or multi-phase materials with specific stoichiometric ratios and accurately determine the phase structure of each phase; b) Further investigation into the water-induced exsolution and performance enhancement mechanism; c) How to more accurately regulate the distribution, size, loading, and infiltration efficiency of nanoparticles in the infiltration method; d) Further exploration of material combinations using ALD technology to enhance performance and stability; e) Development of novel air electrode structures that facilitate gas and ion transport; f) Artificial intelligence-assisted screening of highly active air electrode materials and optimization of manufacturing process.

Keywords low temperature reversible solid oxide cells; air electrode materials; oxygen reduction/evolution; nanotechnology; surface modification