

特邀文章

面向金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池应用的 钴基电催化剂综述

周嵬^{1,2,3},王习习^{1,2,3},朱印龙^{1,2,3},戴洁^{1,2,3},朱艳萍^{1,2,3},邵宗平^{1,2,3}

(1 国家“江苏先进生物与化学制造”协同创新中心,南京 210009;2 南京工业大学化工学院,
南京 210009;3 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要 在 21 世纪的今天,由石油、煤炭等化石资源的过度开发与使用所引发的能源和环境问题日趋严重,开发经济、高效的能源转换与存储装置已成为新时代的研究主题。金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池,作为高效的能源转换与存储装置,可以实现化学能向电能的高效转换,具有效率高、环境友好、成本低的显著优点,在过去十几年内受到了研究者的广泛关注,取得了惊人的成果。但与此同时,人们在研究中发现阴极(正极)缓慢的氧还原和氧析出反应速率极大地降低了电池转换效率,增加了应用成本,在很大程度上制约了金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池的商业化发展和应用。钴基催化剂作为一种高效阴极材料,相比贵金属成本较低,且具有混合离子-电子导电性,可以有效降低极化电阻,对阴极氧还原和氧析出反应显示出高催化活性,近年来吸引了国内外学者极大的研究兴趣。

对于金属-空气电池,虽然钴基催化剂如钴氧化物、尖晶石型氧化物、钙钛矿型氧化物等材料能够显著地提高金属-空气电池的电容量和循环性能,并且降低充电电压,有效降低极化,但是其催化活性和稳定性有待提高,催化机理和活性位点也需要进一步明确和探究;对于中低温固体氧化物燃料电池,钴基催化剂包括 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 和钴基双钙钛矿等材料可以大大降低阴极极化电阻和面积比电阻,提高功率密度,但是相对其他催化剂,热膨胀系数普遍较高,稳定性也较差。

为了进一步提高钴基催化剂应用在金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池中的催化活性,研究者采用了掺杂其他金属元素、与其他物质组成复合阴极材料以及贵金属修饰等方法,在很大程度上提高了这两种电池的性能。

本文简要介绍了金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池的结构、工作原理,并在此基础上着重评述了近年来面向这两种能源转换与存储器件的,包括钴氧化物、钙钛矿型氧化物、尖晶石型氧化物和双钙钛矿氧化物等在内的各种钴基电催化剂的制取、改性和性能研究探索与成果。

关键词 金属-空气电池 中低温固体氧化物燃料电池 钴基催化剂 钴氧化物 尖晶石型氧化物 钙钛矿型氧化物 钴基双钙钛矿

中图分类号:TB383; TM911.41 文献标识码:A DOI:10.11896/j.issn.1005-023X.2018.03.001

A Complete Review of Cobalt-based Electrocatalysts Applying to Metal-Air Batteries and Intermediate-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

ZHOU Wei^{1,2,3}, WANG Xixi^{1,2,3}, ZHU Yinlong^{1,2,3}, DAI Jie^{1,2,3},
ZHU Yanping^{1,2,3}, SHAO Zongping^{1,2,3}

(1 Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing 210009;

2 College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009;

3 State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing 210009)

Abstract The over-exploitation and over-utilization of fossil fuel resources such as petroleum and coal has aggravated energy and environment problem in the 21st century, and urged the development of highly-efficient and cost-effective energy conversion and storage devices to become the research topic of this new era. Among many candidates of energy conversion and storage devices, metal-air batteries and intermediate-low temperature solid oxide fuel cells can efficiently convert chemical energy into electric energy, and enjoy the advantages of low cost, high efficiency and environmental friendliness. Hence, they have provoked intensive and fruitful research endeavors with amazing achievements over the past decade. However, the sluggish kinetics of the oxygen reduction and evolution reactions greatly reduces the energy conversion efficiency, and consequently increases the application cost and severely hinders the commercialization of these two devices. Cobalt-based electrocatalysts, as highly efficient cathode materials with lower cost than

基金项目:国家自然科学基金(21576135)

周嵬:男,1982 年生,教授,研究方向主要包括固体氧化物燃料电池;质子交换膜燃料电池;ORR/OER/HER 电催化剂;钙钛矿型材料在能源与环境方向的应用 E-mail:zhouwei1982@njtech.edu.cn 王习习:女,1993 年生,硕士研究生,研究方向为低温氧催化 E-mail:1007128144@qq.com

noble metals, feature mixed ionic and electronic conductivity which can effectively reduce polarization and contribute to high catalytic activity for oxygen reduction and evolution reactions, and thereby have been holding growing interest recently.

For metal-air batteries, cobalt-based electrocatalysts such as simple oxides, spinel oxides, perovskite oxides, and others can significantly improve the discharge capacity and cycle life, and simultaneously, lower the charge voltage and polarization. On the other hand, the catalytic activity and stability need to be further enhanced, and the catalytic mechanisms and active sites deserve further rational exploration and ascertainment. Similarly, cobalt-based electrocatalysts including $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ and cobalt-based double perovskites show evident efficacy in reducing the cathode polarization resistance and area specific resistance as well as increasing the power density, while nonetheless sustaining a generally higher thermal expansion coefficient and a rather poor stability compared to some other competitors.

To further improve the catalytic performance of cobalt-based electrocatalysts for metal-air batteries and intermediate-low temperature solid oxide fuel cells, researchers have developed many useful and productive methods, exemplified by metal elements doping, composite cathode materials preparation, and noble metals decoration.

This review provides a brief introduction of the structure and working principle of metal-air batteries and intermediate-low temperature solid oxide fuel cells, and a vivid description upon the latest attempts and achievements for the fabrication, modification and performance of the rich variety of cobalt-based electrocatalysts, mainly including simple oxides, perovskites oxides, spinel oxides and double perovskites.

Key words metal-air battery, intermediate-low temperature solid oxide fuel cell, cobalt-based electrocatalyst, cobalt oxide, spinel oxide, perovskite oxide, cobalt-based double perovskite

0 引言

随着时代的进步,在 21 世纪的今天,能源已经成为国民经济持续发展的关键保障,是推动国家可持续发展战略的重要基石。然而过度的开发和使用导致石油、煤炭等化石资源逐渐枯竭,造成了严重的环境污染,同时人类对于能源的需求却日益增加。为了实现未来人类社会的可持续发展,如何开发和利用经济的新型清洁能源成为了 21 世纪能源领域的一个主要研究方向^[1]。现如今,海内外学者探索最多的新能源或能源转换与存储器件技术大体上包括燃料电池、金属-空气电池、太阳能、生物质能和核能等^[2],其中固体氧化物燃料电池(将化学能转化为电能)以及金属-空气电池(利用化学反应存储/释放电能)具有高效、清洁、高能量密度等突出优点,有望用于移动电源、便携电源和固定分散电源,因而受到了人们的广泛关注^[3-5]。

金属-空气电池(Metal-air battery, MAB)由正极、负极、电解液三个核心部分构成(图 1),正负极的活性物质分别为氧气和金属^[6]。此外由于空气中的 O_2 会不断地通过气体扩散到电极,与轻质金属在气-液-固三相界面上发生作用,因此可以释放出电能。与其他电池相比,MAB 具有能量密度高、

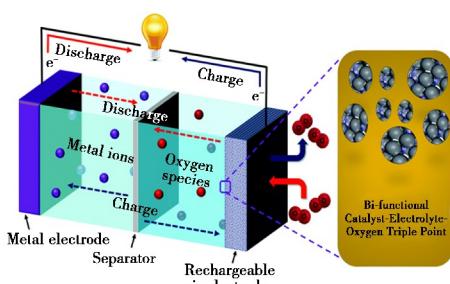


图 1 基于双功能催化剂的可充电金属-空气电池及其工作原理示意图^[8]

Fig.1 A typical rechargeable metal-air battery based on the bifunctional catalyst and the corresponding working principle^[8]

放电电压平稳、成本低、环境友好等优势^[7]。

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)(图 2)也是一种能源转换装置,属于燃料电池的一种。SOFC 主要由三部分构成,即阴极、阳极和夹在两个电极之间的致密电解质,只有质子或氧离子可以通过电解质,阴极催化氧还原过程,阳极催化燃料氧化^[9-11]。由于它采用纯固体氧化物作为电解质,因此具备许多独特的优点,比如能量转换效率高、没有材料腐蚀和电解质损耗、环境友好、燃料适用范围广等^[12-14]。但是,一般 SOFC 的操作温度高达 800~1 000 ℃,对材料要求高,选材困难,成本过高,导致商业化难度较大。在这种环境下,中低温固体氧化物燃料电池(ILT-SOFC)逐渐成为了研究主流。

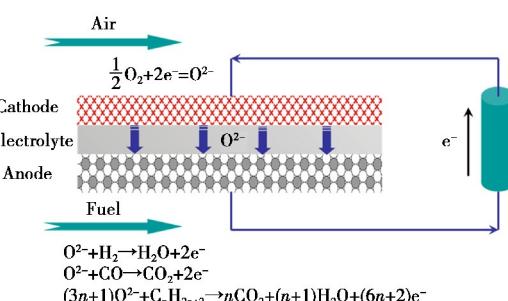


图 2 固体氧化物燃料电池的工作原理示意图^[15]

Fig.2 A schematic rendering of the working principle of a solid-oxide fuel cell^[15]

目前针对以上两类电池的研究已取得了较大进展,而其中的关键就是提高氧还原和氧析出反应速率。因此,进一步加快阴极反应速率以及最大程度地降低生产成本,探索新型的具有更高性价比的阴极催化剂,已经成为国内外研究者的研究重点^[16]。本文将简要地介绍这两种电池的结构与工作原理,并重点阐述不同种类的钴基氧催化剂在 MAB 和 ILT-SOFC 中的研究与应用现状,在此基础上简要地概括现阶段研究中较为普遍的问题并进一步给出相应的研究重点。

1 反应机理

无论是中低温固体氧化物燃料电池还是金属-空气电池，其性能的高低都与阴极(正极)电催化剂有很大的关系，而阴极(正极)主要包含两个重要的电极反应：氧还原(ORR)和析出(OER)反应^[12]。

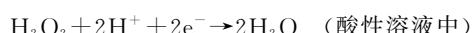
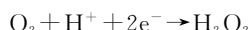
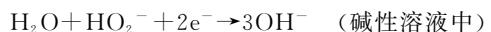
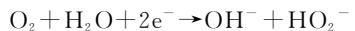
1.1 氧还原

普遍认为氧还原反应(ORR)可以分为四电子过程和两电子过程^[17]。

(1)四电子过程 氧气吸附在催化剂表面或者与催化剂形成氧化物后直接接受4个电子而被还原，反应如下^[18-19]：



(2)两电子过程 反应分成两步进行，首先，氧分子得到两个电子并与其他物质作用生成中间体，然后再得到两个电子被二次还原，反应如下^[20-21]：



如上所述，当反应过程为四电子过程时，氧分子被一步直接还原为氢氧根离子；当反应过程是两电子过程时，除氢氧根离子外，还会形成大量中间产物过氧化物。过氧化物一方面会使电极电位往负电压偏移，减小电池电压和电池效率；另一方面还具有强氧化作用，会导致电极上的活性物质氧化，从而影响循环寿命。因此，四电子过程是实现高效氧还原反应的主要途径^[22-23]。

氧还原过程是四电子还是两电子，理论上一般取决于氧分子在催化剂上的吸附方式。根据理论研究，一般有侧基式、端基式和桥基式三种吸附方式，如图3所示。在侧基式和桥基式吸附方式下，两个氧原子都会被吸附在催化剂的表面上，当活性位点与氧原子之间的作用强度达到一定程度时，O-O键断裂，反应过程为四电子；相反地，在端基式吸附方式下，只有一个氧原子与活性位发生作用，O-O键一般很难发生断裂，因此发生两电子转移。所以，在设计不同种类的氧还原催化剂时，应充分考虑氧分子吸附方式对其性能造成的影响，争取使氧还原过程是四电子过程^[24]。

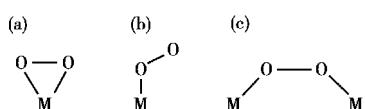


图3 氧还原过程的三种氧分子吸附方式：

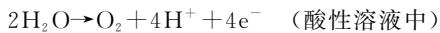
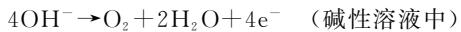
(a)侧基式；(b)端基式；(c)桥基式^[24]

Fig.3 Three hypothesized oxygen molecular adsorption modes in the oxygen reduction reaction (ORR): (a) side group type; (b) terminal type; (c) bridge^[24]

1.2 氧析出

氧析出反应(OER)一般是发生在水系溶液中的：也就是当对金属-空气电池进行充电(即有电流流过电解池)时，水分子会被氧化从而产生氧气和氢气。在不同的电解液中，氧析

出的反应过程是不同的，但是一般认为其反应机制是一个涉及四电子转移的过程^[25-27]：



研究显示，充电中的MAB阳极(即电池正极)氧析出反应进行难度较大，容易成为短板，其原因在于析氧起始电位较大，往往比氧的平衡转换电位还要大^[28]。而在如此高的电极电位下，大部分金属在热力学上是不稳定的，会发生溶解或氧化现象，无法作为常规电极使用^[29]。所以，过渡金属氧化物更适合作为氧析出电极。

2 金属-空气电池

近年来，钴基催化剂如钴氧化物、钙钛矿型氧化物、尖晶石型氧化物以及一些其他材料由于具有非常好的电催化性能，尤其是在金属-空气电池中具有较好的ORR和OER性能，因而吸引了国内外学者极大的研究兴趣。

2.1 钴氧化物

钴氧化物属于单一金属氧化物的一种，具有双功能的ORR和OER催化性能，所以很多人尝试将其作为正极材料来催化氧电极反应，并证明了其能够实现很好的电容量性能和循环性能。

在众多的钴氧化物中，研究最多的是Co₃O₄。Cui等^[30]利用KIT硬模板法制备了介孔Co₃O₄-KIT-6-T，其中负载有Co₃O₄-KIT-6-40的空气电极拥有接近2 250 mA·h·g⁻¹的容量和81.42%的库仑效率，这表明Co₃O₄应用在锂-空气电池中可以显著地改善电池性能。另外，他们还将Co₃O₄原位生长在泡沫镍上并将其应用于锂-空气电池中，当恒流充放电电流密度为0.02 mA·cm⁻²时，放电与充电电压仅仅相差0.5 V^[31]。Kim等^[32]研究了不同形貌Co₃O₄对锂-空气电池的影响，发现空气电极的电化学性质高度依赖于Co₃O₄纳米颗粒的形貌。Débart等^[33]系统研究了La_{0.8} Sr_{0.2} MnO₃、Fe₂O₃、NiO、Fe₃O₄、Co₃O₄、CuO和CoFe₂O₄等不同氧化物对锂-空气电池的影响，其中Co₃O₄具有良好的放电容量和容量保持率，充电电压最低，可以最大程度地降低极化。为改善催化剂的循环效率和功率密度，Zhu等^[34]考察了在Li-O₂电池中充电反应的过渡金属氧化物(TMOs)的催化机理和其表面活性中心的结构和电子结构性质。他们构建了界面模型以研究基于Co₃O₄表面的Li₂O₂的分解反应机理。计算结果(图4)表明，由于从Li₂O₂层到下层表面的电子转移，在高O₂浓度下具有相对低表面能的富含O的Co₃O₄(111)C在减少过电位和O₂解吸阻力方面具有高催化活性。同时，Co₃O₄(110)B表面的基本位点诱导Li₂O₂分解成Li₂O和Co-O键，造成了循环中的高充电电压。

除了单一Co₃O₄在锂-空气电池中的应用外，Co₃O₄与其他材料的复合物也是研究的热点。Liu等^[35]通过水热法合成了Co₃O₄多孔纳米线(Co₃O₄NWs)，并分别用导电炭黑SP、Co₃O₄NWs/SP和Co₃O₄NPs/SP作为电极组装成锂-空气电池，如图5(a)所示，Co₃O₄NWs/SP和Co₃O₄NPs/SP的充电电位比纯SP低约60 mV，这证明了Co₃O₄具有较好的OER催化活性。此外，如图5(b)所示，在100 mA·g⁻¹的电

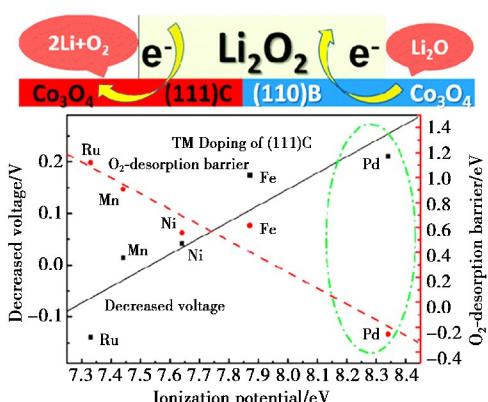


图 4 模拟计算得到的 Co_3O_4 表面负载的 Li_2O_2 的分解反应机制^[34]

Fig.4 The diagram showing the simulated decomposition reaction mechanism of Li_2O_2 supported on Co_3O_4 surface^[34]

流密度、2.4 V 的截止电压下,SP、 Co_3O_4 NPs/SP 和 Co_3O_4 NWs/SP 正极的首次放电容量分别为 7 205.8 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、9 764.7 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 11 160.8 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明 Co_3O_4 NPs/SP 和 Co_3O_4 NWs 具有更好的 ORR 催化活性。

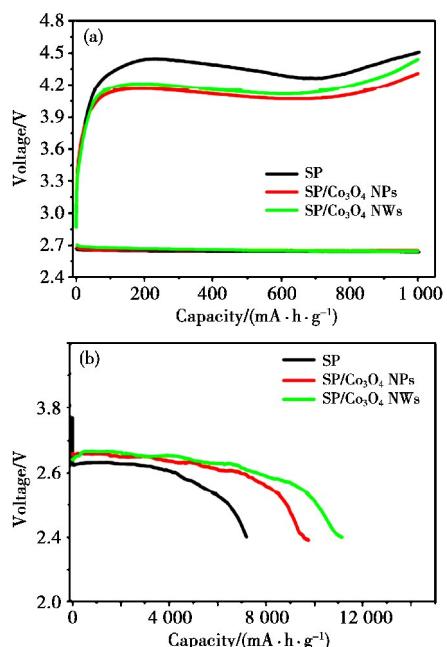


图 5 (a)以 SP、 Co_3O_4 NWs/SP 或 Co_3O_4 NPs/SP 为正极的相同容量 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的首次放电-充电曲线;(b)利用 SP、 Co_3O_4 NWs/SP 或 Co_3O_4 NPs/SP 正极组装成的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的首次全放电曲线^[35](电子版为彩图)

Fig.5 (a) First discharge-charge curves of $\text{Li}-\text{O}_2$ cells with SP, Co_3O_4 NWs/SP or Co_3O_4 NPs/SP cathode with a fixed capacity; (b) the first full discharge curves of the $\text{Li}-\text{O}_2$ cells with SP, Co_3O_4 NWs/SP or Co_3O_4 NPs/SP cathode^[35]

Dai 等^[36]利用两步合成法得到了石墨烯担载 N 掺杂的 Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N-rmGO}$), 该催化剂在碱性溶液中显示出比 Pt/C 更好的稳定性。据研究发现, Co_3O_4 和石墨烯之间的协

同效应和 N 掺杂增加了电化学活性面积。随后 Co_3O_4 石墨烯复合材料被用在锂-空气电池中, 重点研究 Li_2O_2 在充放电过程中的生成与降解过程。 Co_3O_4 增强了氧还原与氧析出过程, 但是当循环达到一定次数时, Li_2O_2 严重堵塞了正极, 使循环性能降低。另外, 水热法合成的 CNT/ Co_3O_4 复合材料用于锂-空气电池中有着良好的功率性能, 在充放电过程中具有高放电容量和低过电位, 充电平台可降低至 4.0 V^[38]。而静电纺丝法制得的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米纤维复合材料用于锂-空气电池的正极中的初始放电容量超过 760 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显大于原始碳纳米纤维(72 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), 并且在各种电流密度下显示出较好的循环性能和较低的充电过电位, 这归因于 Co_3O_4 与碳纳米纤维的均匀接触。以上工作表明合成的 Co_3O_4 与碳纳米结构(石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维等)组成的复合材料在储能和转换装置, 特别是锂-空气电池的下一代电极材料中具有应用潜力。

与 Co_3O_4 类似, CoO 同样有着较好的催化活性。Sun 等^[40]以纳米 CoO 和中孔碳(CMK-3)的纳米复合材料作为锂-空气电池的电极材料, 发现 $\text{CoO}/\text{CMK-3}$ 具有比介孔 CMK-3、Super-P 或 $\text{CoO}/\text{Super-P}$ 纳米物质更高的容量保持率。Dai 等^[41]报道了 CoO/NCNT (NCNT 为 N 修饰的碳纳米管), 其半波电位仅与 Pt/C 相差 35 mV, 将其均匀涂抹在碳纤维纸上得到的 $\text{CoO}/\text{Super-P}$ 电极与 Pt/C 相比, 电荷转移电阻明显降低, 催化性能优势显著, 在 0.7 V 下的电流密度高出 1 倍, 且在浓度较高的碱性溶液中仍具有明显更好的催化性能和更低的过电位。Leng 等^[42]以氧化石墨烯(rGO)和 Co 纳米线为基础合成的多孔结构的 rGO/CoO 纳米线用于锂-空气电池的正极材料显示出优异的电化学性能: 可逆容量高达 994 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环测试后仍具有 96.3% 的容量保持率, 在高旋转速率下具有非常好的循环性能(在 750 次循环后 3C 倍率下容量为 520 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)。

2.2 钙钛矿型氧化物

钙钛矿型氧化物尤其是钴基型钙钛矿型氧化物表现出非常好的 ORR 和 OER 双功能活性, 同时价格相对于其他贵金属便宜很多, 使其成为有可能取代贵金属的新型催化剂, 在金属-空气电池中的应用探索颇多^[42]。

钙钛矿型氧化物晶体结构化学式为 ABO_3 , A 位选用最多的为镧系或碱土元素, 如 La 或 Sr; B 位元素一般为过渡金属, 用得最多的是 Co、Mn、Fe、Cu、Cr 等^[27]。研究证实, B 位元素的选择会在很大程度上改变钙钛矿型氧化物的催化活性, A 位元素基本上起稳定作用。然而, A 位元素的价态会直接改变 B 位元素的价态, 因此也会在一定程度上影响钙钛矿的活性。当 A 位元素选用 La 和 Pr 时, 催化性能最高, 而对于 B 位元素, 在碱性电解质中对氧的催化活性从高到低为 $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$ ^[43], 这从一定程度上说明钴基型钙钛矿氧化物具有非常好的研究价值。

Kim 等^[44]合成了钙钛矿型 LaCoO_3 和 LaNiO_3 催化剂, 发现这两种物质均能够加快 ORR 反应过程, 同时对 Li_2O_2 非氧化还原分解过程有促进作用。所研究的催化剂放电容量均超过 2 500 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电电压差不超过 1 V。据国内外学者证实, 当对 A 位元素进行掺杂, 也就是使其部分

被 Ca、Sr、Ba 等其他元素代替时, 钙钛矿氧化物的催化性能和稳定性可以得到很大的提高。Lee 等^[45]利用 Pechini 法合成钙钛矿 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, 并将其在球磨机中球磨, 之后将催化剂应用在锂-空气电池中, 得到 $3\text{--}256\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的最大放电容量。此外, 在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $500\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 容量下测量了电池的充放电循环寿命和效率, 锂-空气电池在 43 个放电循环中表现出最高的可逆性。利用电纺技术合成的一维多孔 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ 纳米管在可充电非水锂-空气电池中显示出 $7\text{--}205\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的初始放电容量^[46], 此外, 它在碱性介质和非水电解质中促进了氧还原和氧析出

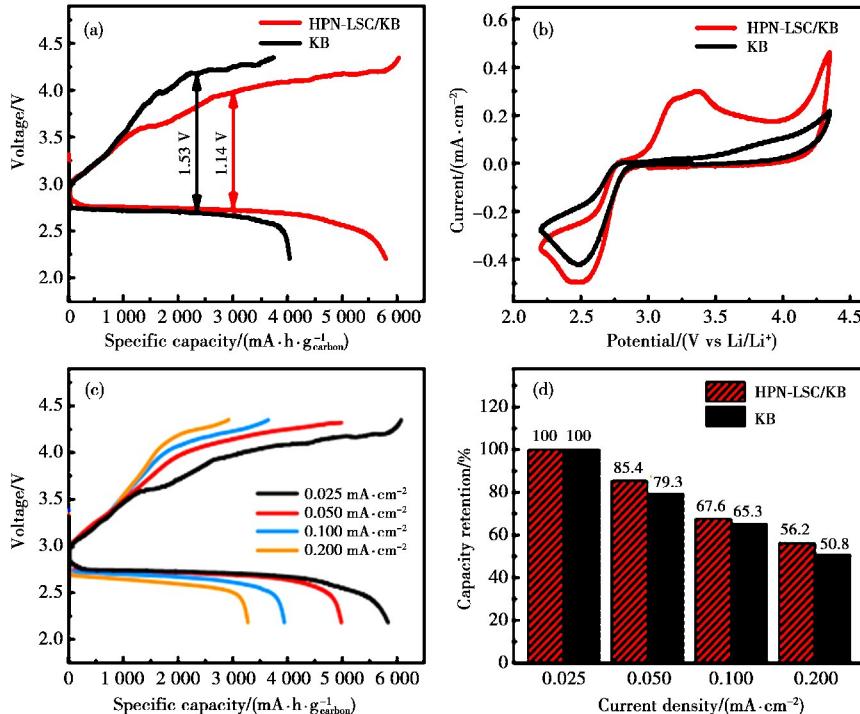


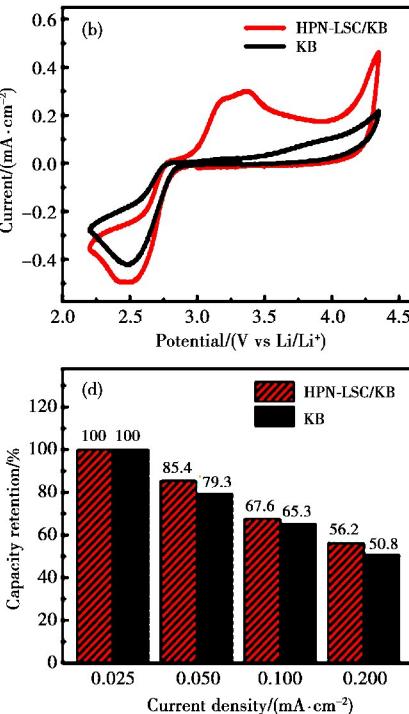
图 6 (a) 以 HPN-LSC/KB 和 KB 为电极的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池在 $0.025\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的首次放电/充电曲线; (b) $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下 HPN-LSC/KB 和 KB 电极在 2.20 V 和 4.35 V 之间的 CV 曲线; (c) 以 HPN-LSC/KB 为电极的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池在不同电流密度下的恒电流放电/充电曲线; (d) 两种电极在不同电流密度下的容量保持率^[47] (电子版为彩图)

Fig.6 (a) The first discharge/charge curves of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries with HPN-LSC/KB and KB electrode at a current density of $0.025\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) CV curves of HPN-LSC/KB and KB electrodes between 2.20 and 4.35 V at $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) galvanostatic discharge/charge curves of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries with the HPN-LSC/KB electrode at various current densities; (d) capacity retention of the two kinds of electrodes at different current densities^[47]

Wang 等^[48]通过溶胶-凝胶法制备的钙钛矿 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-\delta}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 相比 ORR 和 OER 性能均有所提高, 这主要归因于 B 位 Co/Mn 价态的调节和材料对氧气吸附/解吸能力的提高。Shimizu 等^[49]研究了负载在碳基底上的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 的 ORR 和 OER 性能。该电极在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的 100 次循环充放电实验证明其较好的稳定性。对该电极在 B 位进行 Fe 掺杂得到的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4-\delta}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 则具有更好的 ORR 和 OER 性能, 且在 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下充放电循环寿命可达到 240 次^[50]。此外, 实验室合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2-\delta}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 作为催化剂可以有效地降低氧还原和氧析出的过电位, 而且不会出现电解液的分解^[51]。

通过纳米化也可有效提高钙钛矿催化剂的活性。采用

反应, 从而提高了 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的能量和库仑效率, 所得电极在 $1\text{--}1000\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的有限放电深度下保持 85 个循环而没有任何急剧衰减。同样, 通过静电纺丝法制备的层状中孔/大孔钙钛矿 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (HPN-LSC) 纳米管与 KB 复合得到的 HPN-LSC/KB 电极也具有很好的性能^[47], 在 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池中(图 6(a))的充放电曲线极化电势为 1.14 V , 明显低于 KB (1.53 V)。此外, 当电流密度为 $0.2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 相比于纯 KB, HPN-LSC/KB 电极具有较高的容量保持率(图 6(d))。这些结果表明, HPN-LSC 是一种优异的双功能氧电极催化剂, 显示出优异的 ORR 和 OER 催化能力。



慢退火方法合成的分层介孔钙钛矿 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ 纳米线的放电容量可达到 $11\text{--}1059\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于活性炭 ($1\text{--}444\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ 纳米颗粒 + 活性炭 ($5\text{--}302\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^[52]。将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 纳米颗粒作为非水系锂-空气电池的空气电极催化剂应用的实验则证实了纳米结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 具有令人满意的电化学活性并且可以有效降低过电位^[53]。从图 7(a) 和 (b) 中可以看出, LSCF-KB 与 KB 相比具有更高的深度放电容量, 并且在 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环稳定性从 10 个循环提高到了 20 个循环(图 7(c))。研究表明, LSCF 纳米颗粒的引入可以有效促进 Li_2O_2 的形成和分解。

Sun 等^[54]合成了 Mn 掺杂的钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-\delta}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1$), 并将基于 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ / Super P 的电极应用到非水电解质的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池中。电化学

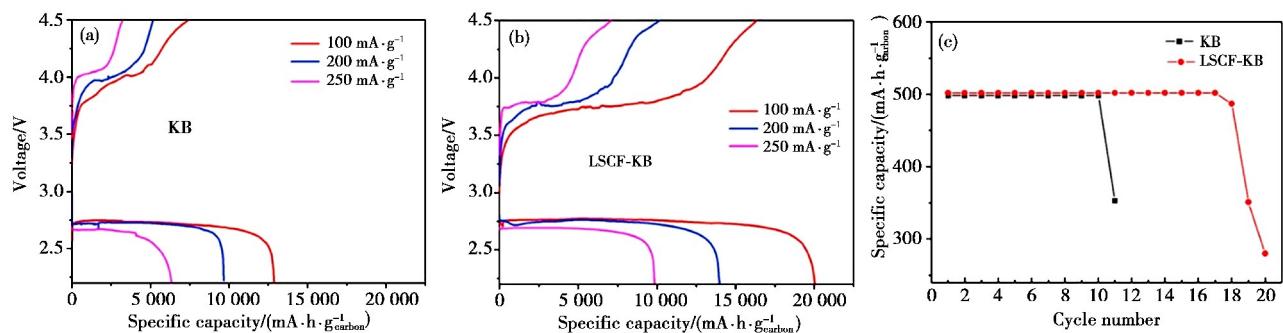


图 7 (a) 纯 KB 和(b)La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-KB 正极的锂-空气电池的充电-放电曲线;

(c) 循环稳定性的衰减^[53](电子版为彩图)

Fig.7 Charge-discharge curves of lithium-air batteries with (a) pure KB and (b) La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-KB cathodes; (c) the decay of cycle stability^[53]

性能测试结果表明,各电极材料的 ORR 和 OER 峰值电流由小到大的顺序为 Super P、La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 以及 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Mn_{0.1}O₃。此外,基于 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.9}Mn_{0.1}O₃/Super P 电极的 Li-O₂ 电池表现出较高的首次放电容量、较低的过电位和较好的循环稳定性。

2.3 尖晶石型氧化物

尖晶石型氧化物一般来说由两种或多种金属元素组成,可归于立方晶系、离子型化合物。近年来,学者研究最多的结构为 AB₂O₄型(A 和 B 指金属元素,O 为氧元素)。尖晶石型氧化物不仅是一种多功能的无机材料,而且具有非常特殊的晶体结构和较好的物理化学性质,并因此受到许多研究者的青睐^[29]。

Wang 等^[55]通过水热法成功合成了介孔 CuCo₂O₄ (M-CuCo₂O₄),如图 8(a)所示,通过 BET 测得其比表面积为 85.3 m²·g⁻¹,远远高于 B-CuCo₂O₄ (14.9 m²·g⁻¹),说明 M-CuCo₂O₄ 暴露出更多活性位点并降低了电阻,因此具有更好的 ORR 和 OER 催化活性。此外,从图 8(b)可以得到,在 100 mA·g⁻¹下 B-CuCo₂O₄ 的放电容量仅为 2 059 mA·h·g⁻¹,而以 M-CuCo₂O₄ 为正极催化剂的 Li-O₂ 电池可以提供高达 5 288 mA·h·g⁻¹的放电容量。此外,如图 8(c)所示,M-CuCo₂O₄ 在 500 mA·h·g⁻¹下可以工作超过 80 个循环,并表现出优异的循环稳定性。这些结果表明 M-CuCo₂O₄ 纳米颗粒是应用在 Li-O₂ 电池中较好的双功能催化剂。

Cui 等^[56]制备得到的 NiCo₂O₄ 介孔纳米片在锂-空气电

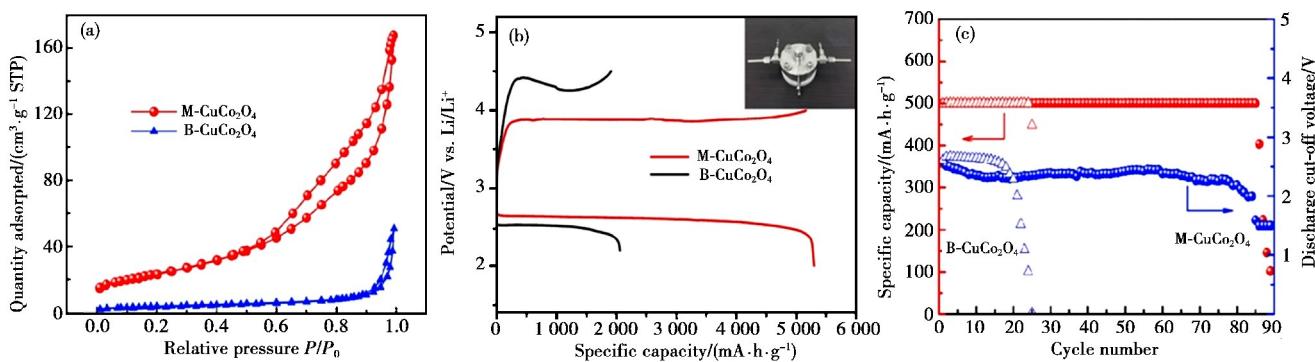


图 8 (a) M-CuCo₂O₄ 和 B-CuCo₂O₄ 的 N₂ 吸附-脱附曲线;(b)在 100 mA·g⁻¹下,以 M-CuCo₂O₄、B-CuCo₂O₄ 为正极催化剂的 Li-O₂ 电池的充-放电曲线;(c)以 B-CuCo₂O₄ 和 M-CuCo₂O₄ 作为正极催化剂的 Li-O₂ 电池在 0.114 mA·cm⁻²、固定容量 500 mA·h·g⁻¹下的循环稳定性^[55](电子版为彩图)

Fig.8 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms of M-CuCo₂O₄ and B-CuCo₂O₄; (b) discharge/charge profiles of Li-O₂ batteries with B-CuCo₂O₄ and M-CuCo₂O₄ at 100 mA·g⁻¹; (c) cycles of Li-O₂ batteries with B-CuCo₂O₄ and M-CuCo₂O₄ under limited capacity of 500 mA·h·g⁻¹ at 0.114 mA·cm⁻²^[55]

池的空气电极中表现出较高的氧还原初始电位(2.9 V),放电容量达 1 560 mA·h·g⁻¹,远高于 Super P (1 000 mA·h·g⁻¹),并且该电池在连续循环充放电 10 次后容量保持率为 77.8%。Xiao 等^[57]利用溶胶-凝胶法制备得到的尖晶石 Ni_xCo_{2-x}O₄ 在锌-空气电池中的 ORR 和 OER 活性较高,在低过电位下 OER 塔菲尔斜率大约是 60 mV·dec⁻¹,ORR 是四电子转移过程。此外 Ni_xCo_{2-x}O₄ 空气电极的 ORR 在 0.9 V 的电位下活性达到 56 mA·cm⁻²,OER 在 2.2 V 的电

位下活性为 62 mA·cm⁻²。但是由于溢流问题,导致 ORR 循环性能较差。Mohamed 等^[58]在锂-空气电池的空气电极中测试了水热反应制备的多孔尖晶石 MCo₂O₄ (M=Mn, Fe, Ni, Zn) 纳米棒,其中 FeCo₂O₄ 正极表现出最高的放电平台(2.67 V)和最低的充电平台(3.96 V),此外,得益于 O₂ 扩散和 Li₂O₂ 形成以及分解,FeCo₂O₄ 纳米棒还有助于实现高容量(2 350.0 mA·h·g⁻¹)和良好的循环性能,从而使得电池稳定工作 40 个循环。另有研究利用六亚甲基四胺(HMT)

辅助水热法合成得到了介孔单晶 $\text{NiCo}_{2-x}\text{O}_4$ 纳米带催化剂^[59], 可通过改变前驱体的后处理温度来调节 $\text{NiCo}_{2-x}\text{O}_4$ 的比表面积和孔径分布范围, 从而改变电化学性能。

Lee 等^[60] 制备了多孔泡沫状 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N-Ketjenblack}$ 复合材料。如图 9(a)所示, 在较高的电流密度下, 以该复合材料作为正极催化剂的锌-空气电池的电压下降速率明显低于以 Pt/C 作为正极催化剂的锌-空气电池。此外由图 9(b)可见, 该复合正极催化剂表现出优异的倍率性能和快速的动态响应, 在低电流密度下, 放电电压略低于 Pt/C 正极催化剂, 而通过逐渐增大放电电流密度, 其放电电压下降程度明显低于 Pt/C 正极催化剂, 这说明 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 具有比较好的 ORR 催化活性。

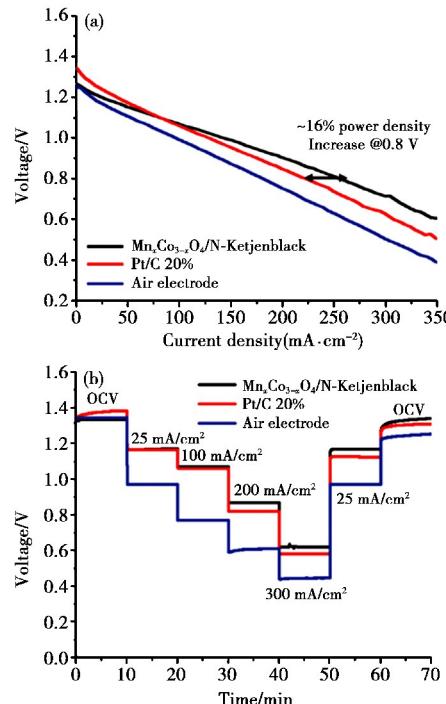


图 9 锌-空气电池中使用 Pt/C 及多孔 $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N-Ketjenblack}$ 催化的空气电极和纯空气电极时的 (a) 电流密度-电压曲线; (b) 从低电流密度到高电流密度的放电曲线^[60] (电子版为彩图)

Fig.9 (a) Current density-voltage (J - V) profiles of the Pt/C and porous $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4/\text{N-Ketjenblack}$ catalyzed air electrodes and that of a bare air electrode in Zn-air batteries; (b) discharge profiles of the Zn-air batteries from low current densities to high current densities^[60]

通过柠檬酸络合法合成的尖晶石型氧化物 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=1, 1.2, 1.4, 1.6$) 的催化活性和比表面积随 x 值的增加而降低^[61]。通过两步合成法在石墨烯片的表面上生长的四方 CoMn_2O_4 尖晶石纳米颗粒(CMOG)的 ORR 起始电位比纯氧化石墨烯要高得多^[62], 在电流达到 -0.1 mA 时, CMOG 正极具有比石墨烯片高 220 mV 的电位, 但是比 Pt/XC-72 标准正极低 90 mV , 在 -1.0 V 下, CMOG 正极上的电流约为石墨烯氧化物片上的 4 倍。而通过水热直接成核生长法将 MnCo_2O_4 负载到掺氮的石墨烯上得到的 $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{N-rmGO}$ 复合材料则由于两组分的协同作用而表

现出比单独的 MnCo_2O_4 和 N-rmGO 更高的 ORR 活性和循环稳定性, X 射线吸收近边结构(XANES)分析表明其中的一些 Co^{3+} 被 Mn^{3+} 取代, 催化活性位点在一定水平上增多, 因而 ORR 催化性能明显增强。此外, 该复合材料作为正极材料应用于锂-空气电池中具有明显低于贵金属 Pt 的过电位, 电池循环寿命也显著增加^[64]。

2.4 其他

以上几种钴基催化剂应用较为广泛, 除此之外还有一些其他种类的钴基催化剂, 包括金属螯合物及复合金属硫化物等。Liu 等^[65] 利用有机芳香烃作为基础配体合成得到 $[\text{CoN}_4]_3/\text{C}$ 复合材料。与贵金属 Pt/C 相比, 该材料表现出非常好的电化学性能和更加稳定的状态, 因此被认为是一种新兴的、研究价值较高的非贵金属氧还原催化剂。除此之外, 他们也验证了该催化剂的催化性能在很大程度上取决于活性中心 Co^{2+} 的数量。Wang 等^[66] 通过一步水热合成法制备了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4-\text{rGO}$, $\text{NiCo}_2\text{S}_4-\text{rGO}$ 颗粒没有形成明显的团聚, 半波电位大约为 0.733 V , 远高于 $\text{NiCo}_2\text{O}_4-\text{rGO}$ (0.652 V) 和 rGO (0.617 V), 仅与 Pt/C 相差 62 mV , 他们认为 NiCo_2S_4 和 rGO 的协同作用提高了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4-\text{rGO}$ 的催化活性。Chen 等^[67] 通过热分解制备 FeCo-EDA 催化剂, 在碱性溶液中具有非常好的电催化活性和稳定性, 其质量比活性大约是 Pt/C 的 3 倍, 作为锌-空气电池正极催化剂时显示出优于 Pt/C 的电流密度和功率密度。Liu 等^[68] 报道了过渡金属封装的氮掺杂碳纳米管(M/N-CNTs, M=Fe, Co, Ni)。Co/N-CNT 的氧电极活性参数 DE 值为 0.78 V , 半波电位为 0.84 V (超过 Pt/C 0.82 V), 并且具有相比 RuO_2 催化剂更高的超电势 ($0.39 \text{ V}, 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Chang 等^[69] 研究了应用在锂-空气电池中的 RGO-Co 的电化学活性。RGO-Co 显示出较高的起始电位 (0.09 V vs. Ag/AgCl), 在 0.3 V vs. Ag/AgCl 的电压下, RGO 和 RGO-Co 的电流密度分别为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, RGO-Co 的 ORR 过程的电子转移数为 3.52, 而 RGO 的 ORR 电子转移数为 2.22。这表明 RGO 和 Co 两者之间具有较强的协同效应, 能够明显改善正极的电化学性能。

上文首先分类简介了几种不同种类的钴基催化剂, 例如钴氧化物、钙钛矿型氧化物、尖晶石氧化物等, 并概括了该类型催化剂在金属-空气电池中的应用情况。此外, 为了更好地比较不同类型的钴基催化剂的催化性能, 我们将本文涉及到的一部分催化剂的电化学活性参数列在表 1 中。

3 中低温固体氧化物燃料电池

中低温固体氧化物燃料电池(ITL-SOFC)作为一种能源转换装置, 具有效率高、没有材料腐蚀和电解质损耗、环境友好、燃料适用范围广等突出的优点, 有望成为下一代高性能移动电源、便携电源和固定分散电源。据研究证实, 降低固体氧化物燃料电池的工作温度, 可以进一步推动其在商业上的应用, 但是温度的降低会增大电极的极化电阻, 因此开发新型高效阴极催化剂则显得尤其重要。

钙钛矿型氧化物电导率高、ORR 催化活性高、结构稳定, 因此被认为是一类非常有应用前景的中低温固体氧化物

燃料电池阴极催化剂^[70-71]。传统的固体氧化物燃料电池阴极催化剂是 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM),它是纯电子导体,在高温 SOFC 中具有非常好的催化活性、稳定性以及热和化学相

容性。但是,随着工作温度的降低, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 阴极活性会出现大幅度的下降,因此中低温固体氧化物燃料电池必须寻求其他高效的阴极材料替代 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ^[72-75]。

表 1 各种金属-空气电池典型催化剂性能对比

Table 1 The comparison of various typical catalysts' performance in MAB

Catalysts	Discharge capacity mA · h · g ⁻¹	Discharge voltage V	Charge voltage V	Cycle life	Ref.
Co_3O_4 -KIT-6-40	2 250	2.85	3.5		[30]
Co_3O_4	2 900	2.6	4.2		[32]
Co_3O_4	2 000	2.6	4		[33]
Co_3O_4 NWs/SP	9 764.7	2.7	3.9	61	[35]
Co_3O_4 NPs/SP	11 160.8	2.7	3.9	73	
CNT/ Co_3O_4	1 450	2.5	4		[38]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	760	2.5	4	20	[39]
$\text{CoO}/\text{CMK-3}$	1 021	2.6	4.15	15	[40]
rGO/CoO	994	0.75	2.2	750	[42]
BM LSC 1000(24 h)	3 256	2.54	4.26	43	[45]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$	7 205	2.65	4.15	85	[46]
HPN-LSC/KB	5 799	2.73	3.87		[47]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$	11 059	2.7	4		[52]
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ /Super P	3 107	2.74	4	53	[54]
M-Cu Co_2O_4	5 288	2.52	4.29	85	[55]
B-Cu Co_2O_4	2 059	2.63	3.89	20	
NiCo_2O_4	1 560	2.65	3.85	10	[56]
FeCo_2O_4	2 350	2.67	3.96	40	[58]
ZnCo_2O_4	2 381.7	2.61	4.08	40	
MnCo_2O_4	1 334.9	2.61	4.1	40	
NiCo_2O_4	1 491.6	2.5	4.03	40	
CoMn_2O_4	3 000	2.5	3.9		[62]

在这种背景下,混合离子-电子导电型(MIECs)钙钛矿吸引了广大研究者的关注,而钴基钙钛矿通常具有高混合电导率,这导致三相界面(TPB)的扩大,增大了活性面积,从而能提供更高的 ORR 催化活性^[76-77]。因此,钴基钙钛矿在中低温固体氧化物燃料电池中的应用具有极大意义,具体包括 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 和钴基双钙钛矿等^[78]。

3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 基钙钛矿

$\text{LaCoO}_{3-\delta}$ 的混合电导率一般为 $500\sim 2\,000\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,但是稳定性较差,热膨胀系数(TEC)也比较大,为了提高其性能,在 A 位进行 Sr 的掺杂,可极大提高电池性能。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)是钴基钙钛矿氧化物中的一种,它在空气中是典型的混合导体,在很宽的温度范围内具有非常高的氧离子电导率和很高的电子电导率^[79-80]。这类材料已被广泛研究,很有希望成为中低温 SOFC 阴极候选材料,特别是用作以 SDC 为电解质的中温 SOFC 的阴极^[81]。

Inagaki 等^[82]通过高温热解法得到钙钛矿 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$,并将其用作中温 SOFC 的阴极材料。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下,Ni-SDC/LSGM/LSC 电池的功率密度高达 $470\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外,他们所采用的制备方法有效地降低了阴极极化,当电流密度为 $300\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,阴极极化电势只有 25 mV 。

Evans 等^[83]利用所制备的部分无定形 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极材料与 Pt 和 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)组装成的 Pt/3YSZ/LSC 电池在 $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的功率密度高达 $200\sim 262\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,面积比电阻(ASR)在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下低于 $0.3\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Acuna 等^[84]发现在工作温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,纳米 LSC 中 Co 的+2、+4 氧化态的数量多于微孔 LSC,增加了钴的局部有序扭曲,因此具有明显优异的 ORR 活性以及更低的阻抗和活化能。Zeng 等^[85]将 LSC 纳米颗粒渗入 LSC 阴极的多孔骨架中得到的电池在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时表现出 $800\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率密度,比在相同条件下原始 LSC 阴极高 2 倍多。

为了研究 LSC 中 La 和 Sr 的相对含量对 SOFC 性能的影响,Hwang 等^[86]探究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 作为阴极,YSZ 作为电解液, $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)作为缓冲层的电池的性能。在工作温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.7 V 的条件下, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 功率密度为 $747\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,比 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 至少高 2 倍,同时 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 电池性能随工作温度或者氧分压降低的降幅也更小,其原因主要是不同组成的 LSCs 之间存在缺陷化学性质差异。Park 等^[87]通过金属有机化学溶液沉积(MOCSD)制备的 LSC 纳米多孔阴极材料显示出比 Pt 更好的稳定性和耐热性,并且当 Sr 掺杂量满足 La:Sr 比例为 $1:1$ 时,电池具有最高的最大功率密度。Gwon 等^[88]发现,由于 La 的大离子尺寸, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ -GDC 阴极(图 10(a))的

电导率随着 La 含量的增加而增大,而 TGA 实验(图 10(b))则说明 La 的掺杂增加了 LSC 中的氧含量,进而也在一定程度上影响了导电行为。在阻抗图(图 10(c))中,LSC46-GDC 的 ASR 在 600 °C 时达到最低值,为 $0.052 \Omega \cdot \text{cm}^2$,功率密度

也达到最大值 $1.58 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,并且当 $x > 0.4$ 时,La 含量越大,阻抗越大,这主要是结构从立方相转变为偏六方从而使氧扩散降低所造成的。因此,就电化学性能而言,LSC46 是 ILT-SOFCs 最合适的阴极候选材料。

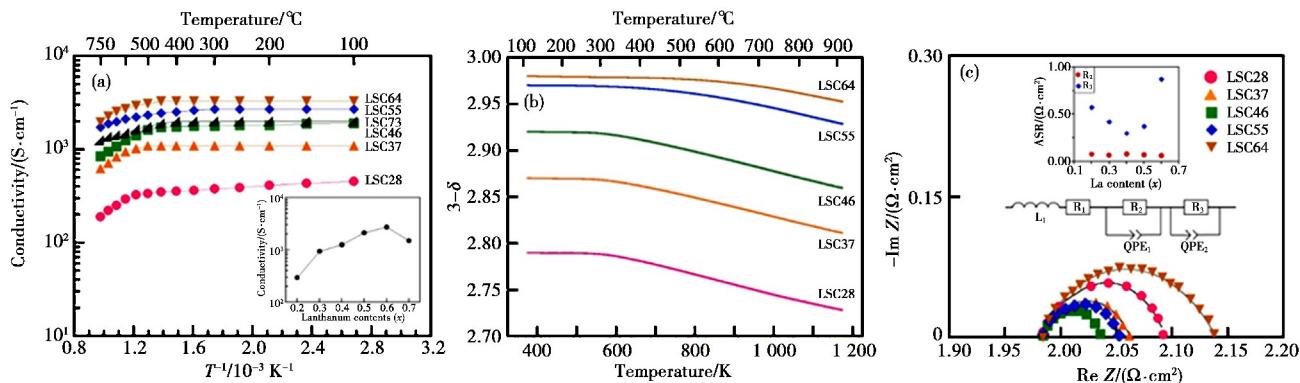


图 10 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}\text{-GDC}$ 阴极 ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$):(a) 不同温度下的电导率;(b) 不同温度下的氧含量;(c) 空气中 600 °C 开路条件下测量的阻抗图和拟合得到的 Nyquist 图^[88]

Fig.10 (a) The electrical conductivity data as a function of temperature in air; (b) variation of oxygen content as a function of temperature in air; (c) impedance spectra and fitted Nyquist plots measured under an open-circuit condition at 600 °C in air for a $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}\text{-GDC}$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) cathode^[88]

研究证明,当在 A/B 位上掺杂其他元素或者其他物质组合成复合阴极材料时,电极催化性能更好。Tao 等^[89]研究了复合阴极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}\text{-Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 在低于 700 °C 下的中温 SOFC 中的应用。测试发现,当阴极中 GDC 的质量含量为 30% 并以 GDC 为电解质时,极化电阻(R_p)在 700 °C 时具有最低值 $0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。此外,NiO-YSZ/YSZ/LSC-GDC 电池在 650 °C 和 700 °C 下的最大功率密度分别为 $0.42 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.54 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Kim 等^[90]通过丝网印刷法得到了体积比分别为 20:80、30:70、50:50、70:30 以及 100:0 的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (LSC-GDC) 复合阴极,测试发现当体积比为 30:70 时 LSC-GDC 性能最好,主要归因于电导率和表面活性两者之间达到了平衡。此外,LSC-GDC 复合阴极的极化电阻只有 LSCF-GDC 的近 $1/2$ 甚至更

小,且与体积比无关。Zhao 等^[91]通过将 LSC 浸渍到 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 中制备的 LSC-SDC 阴极材料具有非常好的热稳定性,经过 20 多次 500~800 °C 的热循环和 10 次室温到 800 °C 的热循环,没有观察到 ASR 的增加。Marten 等^[92]对用固相反应法合成的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 进行 Sm 掺杂得到了 $\text{La}_{0.5-y}\text{Sm}_y\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSSC),当 $y=0.4$ 时该阴极材料的电导率相比 LSC 增加了 20%。此外,固相反应法合成的钙钛矿氧化物 $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)^[93] 在中温固体氧化物燃料电池(工作温度 800 °C)中充当阴极材料时(图 11(a)和(b)),按照 La、Pr、Nd、Sm、Gd 的顺序,电池的功率密度逐渐升高,过电位逐步降低,并且导电性也降低(图 11(c)),这导致 SOFC 中 ORR 电催化活性降低。

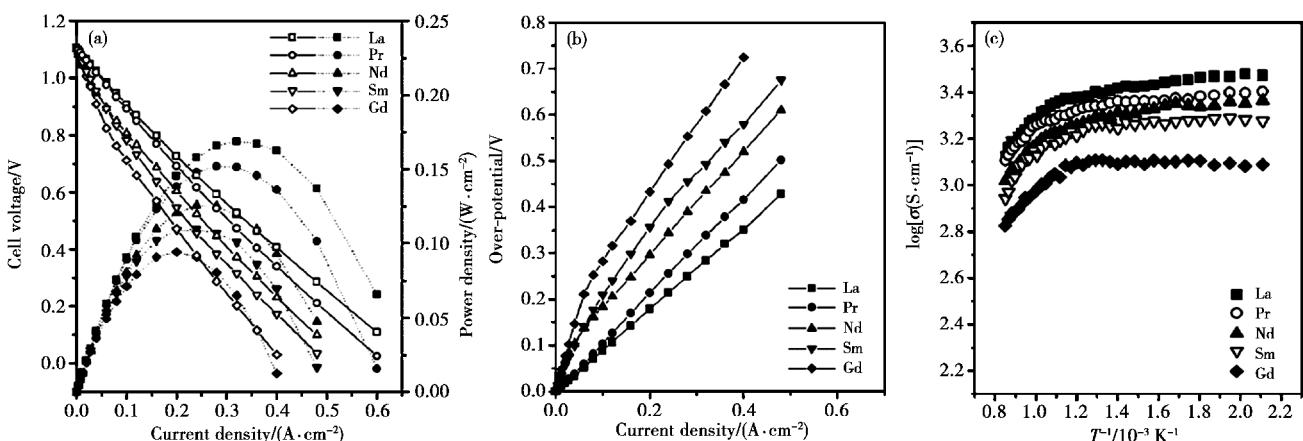


图 11 在 800 °C 下 $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Ni-GDC}$ 单电池的电化学性能数据:(a) $I\text{-}V$ 曲线(空心标识)和功率密度(实心标识)和(b) 阴极超电势的变化;(c) 在空气中电导率随温度的变化趋势^[93]

Fig.11 Electrochemical performance data of the $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{LSGM}/\text{Ni-GDC}$ single cells at 800 °C : (a) variation of the $I\text{-}V$ curves (open symbols) and power densities (closed symbols); (b) variation of cathode overpotential; (c) temperature dependence of the electrical conductivity in air^[93]

3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 基钙钛矿

虽然 LSC 阴极材料具有非常好的 ORR 催化活性和稳定性,但是它的热膨胀系数比较高,并且易与氧化锆基电解质发生反应,形成诸如 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 SrZrO_3 的化合物,从而导致电极性能下降^[94]。为降低其热膨胀系数和增加这类混合导电材料的热力学稳定性,一些研究者在 LSC 的 Co 位掺杂 Fe、Ni 和 Mn,其中掺杂 Fe 的 LSC 能降低热膨胀系数,而且仍能保持较高的离子电导率^[95]。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 在相对较低的温度下具有优异的氧还原活性,化学稳定性高,TEC 较低。相比 LSM 材料和相应的电池,LSCF 在 900 °C 下的氧还原性能高 5 个数量级以上,以 LSCF 作为阴极的电池的最大功率密度(MPD)高 1 倍,因此 LSCF 在中低温 SOFC 中的研究最为广泛^[96-97]。

利用商用低廉喷墨打印机即可制备出在 600 °C 下具有最大峰值功率密度(377 mW · cm⁻²)的 LSCF 阴极材料^[98]。Mani 等^[99]通过溶胶-燃烧法分别在 800~900 °C 下烧结制备了 LSCF 阴极材料,随着烧结温度的升高,产物比表面积、结晶度以及颗粒尺寸下降;另外,LSCF 在 400~600 °C 是成相的,以其为阴极的电池在 700 °C 下表现出较高的电导率(0.89

S · cm⁻¹)。Hong 等^[100]发现经 800 °C、800 h 老化测试后的 LSCF 阴极材料在 700 °C 下电极极化电阻从 0.15 Ω · cm² 增加到 0.34 Ω · cm²,研究证明这主要是 LSCF 表面 Sr 数量的增加以及形成 SrO 造成的。Qiu 等^[101]用 Ln(Ln=Pr,Nd,Gd)取代 LSCF 中的 La,以此探究 A 位元素对其性能的影响。结果显示, $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 有很高的电子电导率和氧离子电导率,在 800 °C 时为 200 S · cm⁻¹,而在 900 °C 时可达到 230 S · cm⁻¹,同时具有很高的氧扩散系数。Kammer 等^[102]利用甘氨酸-硝酸盐法合成了一系列($\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La,Pr,Sm,Gd),随着 A 位离子尺寸减小,Ln 系钙钛矿的 ORR 活性增加,主要原因是钙钛矿相结构不同导致 ASR 减小。Gd 基钙钛矿是由两相钙钛矿组成的,其在 600 °C 下具有最低的 ASR(0.89 Ω · cm²),La 基钙钛矿在 420 °C 下的电导率最大(340 S · cm⁻¹)。Chen 等^[103]在低于 750 °C 的温度下原位组装了 SOFC,发现 LSCF 没有与 YSZ 发生反应,显示出 1.72 W · cm⁻² 的峰值功率密度。如图 12 所示,在 100 h 的极化测试中,电池电压由 0.96 V 下降到 0.84 V,并且功率密度也降低了,这主要是极化电阻 R_E 的增加造成的。

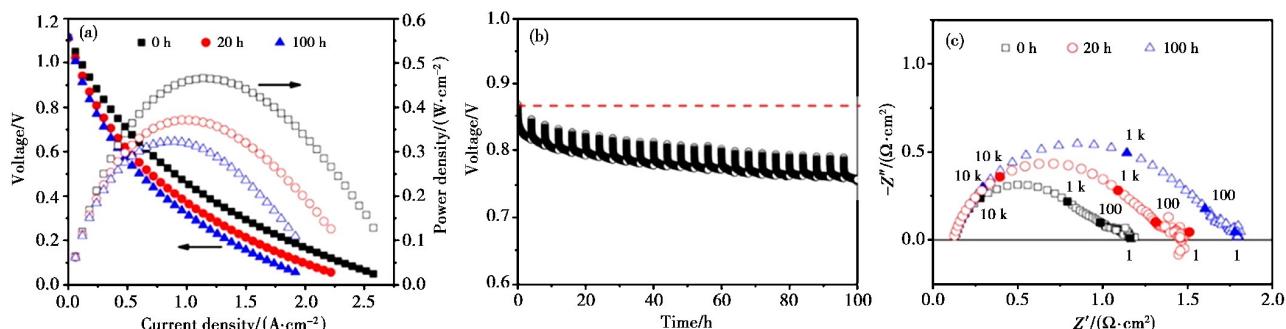


图 12 在 250 mA · cm⁻² 和 650 °C 下,以原位组装的 LSCF 作为阴极的 SOFC 的极化性能:

(a) 极化曲线;(b) 稳定性曲线和(c) 阻抗曲线,图(c)中的频率以 Hz 为单位^[103]

Fig.12 Polarization performance of a SOFC with the in situ assembled LSCF cathode as a function of polarization time at 250 mA · cm⁻² and 650 °C for 100 h: (a) polarization curves, (b) stability curve, and (c) impedance curves measured at open circuit (numbers in (c) are frequencies in Hz)^[103]

LSCF 在 600~800 °C 范围内的总电导率为 200~300 S · cm⁻¹,在较低温度下(<900 °C)具有很好的催化活性。但是,钴基钙钛矿通常具有较高的 TEC,而为了改善这一缺点,有效降低界面阻抗,提高离子电子导电率,可以向阴极材料中适当加入电解质相,从而形成钙钛矿-电解质复合阴极材料。Wang 等^[104]制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ -GDC(LSCF-GDC)复合阴极材料,分别在三种电解质 GDC、YSZ-GDC 以及 YSZ 上进行测试,当电解质为 GDC 时,在 600 °C 下 R_p 为 0.19 Ω · cm²,在 700 °C 下 R_p 达到 0.026 Ω · cm²。

GDC 质量含量为 30% 的 LSCF-GDC 复合阴极材料在 590 °C 和 690 °C 下的极化电阻分别为 0.6 Ω · cm² 和 0.1 Ω · cm²^[105]。微波烧结制备的掺杂 20%(质量分数) $\text{Ce}_{0.78}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ 的 LSCF 复合阴极材料相比 LSCF 阴极具有更高的交换电流密度以及更低的极化电阻^[106]。而采用机械方法合成并在 900 °C 烧结得到的 LSCF-GDC 复合阴极材料组装成的电池在 800 °C、750 °C、700 °C 和 650 °C 的温度下表现出极低的极化电阻,分别为 0.08 Ω · cm²、0.17 Ω · cm²、

0.38 Ω · cm² 和 0.69 Ω · cm²^[107]。

另有研究以 GDC 为电解质,LSCF-GDC 为复合阴极,Ni/GDC 为阳极组装成 SOFC,在 600 °C、550 °C 和 500 °C 时测得其电池功率密度分别达到 578 mW · cm⁻²、358 mW · cm⁻² 和 167 mW · cm⁻²^[108]。Jia 等^[109]采用流延法和渗透法制备的 NiO-YSZ/YSZ/LSCF-YSZ 三层结构固体氧化物燃料电池在 800 °C 时的开路电压达到 1.069 V,功率密度为 831 mW · cm⁻²(0.7 V),此外,在 750 °C 下耐久性试验中该电池的电压降低率仅为 1.7% /kh。Gao 等^[110]通过浸渍方法将纳米 CuO 以小于 1% 的质量含量修饰 LSCF-GDC 复合阴极(图 13(a)和(b)),研究发现修饰后的电极在 500 °C 和 600 °C 下的 ASR 分别由 15.5 Ω · cm² 和 0.62 Ω · cm² 下降到 3.9 Ω · cm² 和 0.32 Ω · cm²,ASR 降低可归因于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的氧化还原反应产生的氧空位促进了催化过程。此外,如图 14 所示,在空气中修饰后的复合电极经历 500 °C 和 650 °C 下长达 150 h 的老化实验后催化性能仅有轻微的降低,证明其有非常好的稳定性。

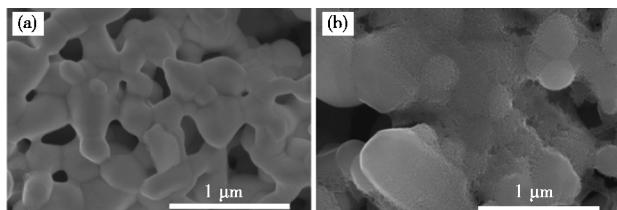


图 13 (a) 浸渍 CuO 前的单电池的多孔电极(厚度 10~15 μm)的横截面;(b) 浸渍 CuO 后在阴极表面形成致密均匀的纳米颗粒^[110]

Fig.13 (a) The cross-section of a single symmetric cell before CuO infiltration with porous electrodes (10—15 μm in thickness); (b) infiltration of CuO introduced dense and uniform nanoparticles decoration distributed on the cathode surface^[110]

3.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 基钙钛矿

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿氧化物是一种氧离子-电子混合半导体,A 位由两个+2 价的碱土金属组成。据研究证明, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 具有较高的氧空穴浓度,较好的稳定性,有利于提高氧的表面交换速率和体相扩散速率,因此 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 作为中低温 SOFC 阴极材料时显示出非常优异的电化学性能^[111]。

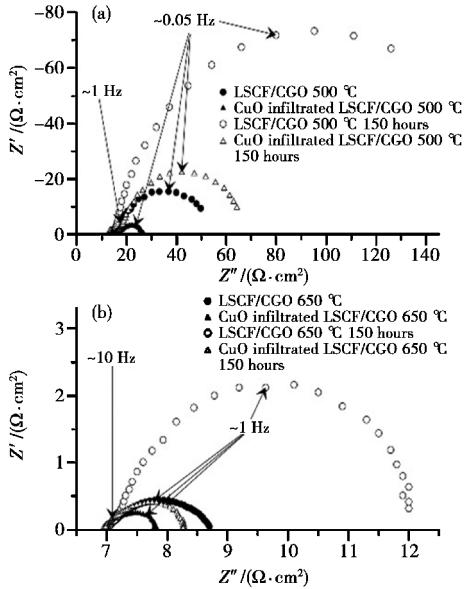


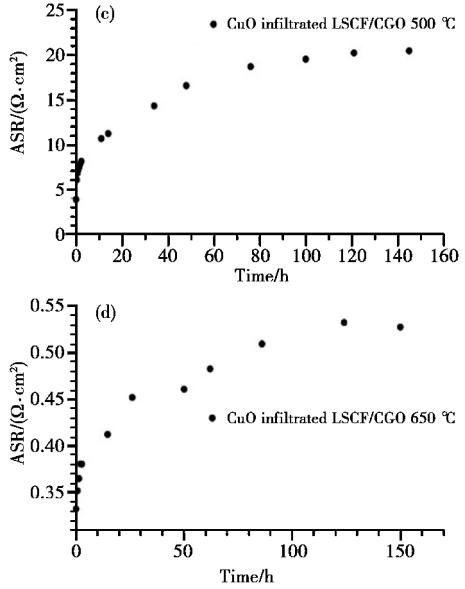
图 14 在(a)500 °C 和(b)650 °C 下,浸渍 CuO 前后的对称电池进行 150 h 的老化试验之前和之后的阻抗图;在(c)500 °C 和(d)650 °C 下,浸渍 CuO 的 LSCF/GDC(与图中 CGO 代表同一种材料)在老化过程中的 ASR 变化情况^[110]

Fig.14 Impedance spectra of symmetrical cells infiltrated with CuO plus a reference non-infiltrated sample measured before and after aging 150 hours at (a) 500 °C and (b) 650 °C; the ASR of CuO infiltrated LSCF/GDC increased during aging at (c) 500 °C and (d) 650 °C^[110]

一般来说,在 A 位或 B 位掺杂其他金属离子,有助于提高氧空位浓度和电导率,因此许多研究者对 BSCF 进行金属离子掺杂,进而改善阴极性能。Li 等对 BSCF 进行了 A 位 Sm^{3+} ^[116-117] 和 La^{3+} ^[118] 掺杂,得到了 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSSCF) 和 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSLCF), Sm^{3+} 和 La^{3+} 的掺杂降低了 B 位钴和铁的价态,从而增大了 BSCF 的电导率。Ding 等^[119] 通过固相法制备了 La 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (BSLCF),其在 30~800

2004 年,Shao^[112]课题组首次用 Ba 全部取代 A 位的 La 元素,得到的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 阴极材料在 500~700 °C 范围内具有很好的催化活性。当电解质采用 SDC, H₂ 为燃料时,该电池在 500 °C 和 600 °C 下的 ASR 分别为 0.135 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 0.021 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 功率密度分别为 402 mW · cm⁻² 和 1 010 mW · cm⁻²。研究表明,BSCF 阴极材料具有非常高的氧空穴浓度。Wei 等^[113]系统地研究了 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) 的晶体结构、热性能及电导率。当 $x \leq 0.6$ 时,BSCF 为立方结构,晶格参数随 Ba 含量的增加而增大,在 50~1 000 °C 温度范围内的热膨胀系数非常高(大于 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。Chen 等^[114]研究了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.0 \sim 1.0$) 中铁的掺杂浓度对其相结构、氧非化学计量比(δ)、电导率和电池性能的影响,得出当 $y=0.2$ 时, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 阴极对 ORR 的电催化活性最高。此外,Fisher 等^[115]研究证明当 $x=0.5$ 和 $y=0.2$ 时 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$ 具有高的氧离子电导率。

然而,BSCF 用作 SOFC 阴极材料时有明显的缺点,如热膨胀系数较高,导电性不足,易 CO₂ 中毒,与电解质如 YSZ、ScSZ 以及 BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ} 在高温发生反应等。因此,为了改善 BSCF 存在的缺点,进一步提高其性能,研究者开展了许多工作,所采用的方法大致可以分为以下三类。



°C 下的 TEC 为 $14.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 低于 BSCF ($15.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 在 500 °C 下 BSLCF 和 BSCF 的电导率分别为 122 S · cm⁻¹ 和 55 S · cm⁻¹, 在 700 °C 下 BSLCF 的极化电阻为 0.18 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 BSCF 低 50%。研究发现,La 的引入提高了电导率,促进了氧吸附/脱附和氧离子扩散过程,从而使得 BSLCF 的性能得以提高。Meng 等^[120]通过改进的 EDTA-CA 法制备了高活性和稳定性的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.6}\text{Zr}_{0.2})\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSC-ZF),其最大电导率在约 540 °C 时达到 16.9 S · cm⁻¹, BSC-

ZF/SDC/Ni-SDC电池在550 °C、600 °C、650 °C和700 °C分别具有 $30 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $139 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $241 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高功率密度。He等^[121]制备了 CoO_x 与BSCF的质量比分别为5%、10%、15%的CBSCF钙钛矿阴极材料,其中质量比为10%的10CBSCF具有最好的电化学性能:550 °C下的极化电阻为 $1.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$,功率密度达 $463 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,比商用BSCF($233 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)高2倍。Popov等^[122-123]用W部分取代BSCF中的Co得到了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0 \sim 0.1$)材料,高价态W⁶⁺(2%)阳离子的掺杂提高了BSCF的氧气渗透性和抗CO₂中毒能力。Li等^[124]合成了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFN)并用作中温SOFC阴极材料,在600~750 °C的范围内其 R_p 均小于BSCF。Ni-GDC/La_{0.4}Ce_{0.6}O_{2-δ}(LDC)/LSGM/BSCFN电池在600 °C、650 °C和700 °C的最大功率密度分别为 $0.22 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.41 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.63 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图15(a)),并且在650 °C、恒定电流 $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下长达100 h的时间内表现出稳定的性能(图15(b))。

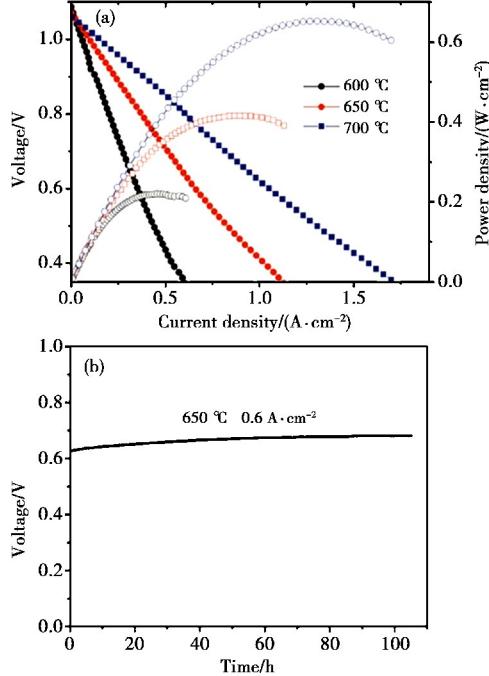


图15 650 °C时在 $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒定电流下
Ni-GDC/LDC/LSGM/BSCFN电池性能^[124]

Fig.15 Performance of Ni-GDC/LDC/LSGM/BSCFN
electrolyte supported IT-SOFC at 650 °C under
constant current loaded of $0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[124]

提高BSCF性能的第二种方法通常是与其他离子或电子导体组成复合阴极材料。 LaCoO_3 (LC)具有非常高的电子电导率,为了提高BSCF的电子电导率,Zhou等^[125]制备了BSCF+LC复合阴极。虽然电子电导率提高了,但是由于BSCF与LC会发生固相反应,所以ORR活性有所下降。当焙烧温度为950 °C时,两者之间的反应得到有效抑制,且当BSCF:LC的质量比为0.7:0.3时,其活性与纯BSCF相差不大,600 °C下电子电导率高达 $150 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比BSCF高近3倍。Lee等^[126]通过Pechini法得到了BSCF-ScSZ复合阴极

材料,烧结温度为800 °C时BSCF与ScSZ结合紧密,700 °C下电池的极化电阻为 $0.06 \Omega \cdot \text{cm}^2$,功率密度超过 $1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,并且经30次热循环后极化电阻仍低于 $0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Giuliano等^[127]通过球磨固相法得到了LSCF-BSCF复合阴极材料(体积比为1:1),发现其中出现了LBC和LSF的相(图16)。在200 h的老化试验中,LSCF-BSCF复合电极仅显示出5%的退化(图17),远小于BSCF(38%,200 h)和LSCF(29%,72 h),具有非常好的稳定性。

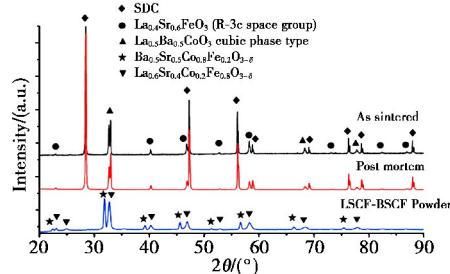


图16 LSCF-BSCF复合材料(蓝色谱线)、经1 100 °C烧结2 h后的LSCF-BSCF复合材料(黑色谱线)和测试后的LSCF-BSCF复合材料(红色谱线)的XRD谱^[127]
(电子版为彩图)

Fig.16 XRD spectra of the LSCF-BSCF composite powder (blue pattern), of the LSCF-BSCF composite cathode after sintering at 1 100 °C for 2 h (as-sintered, black pattern) and of the composite after testing (post-mortem, red pattern)^[127]

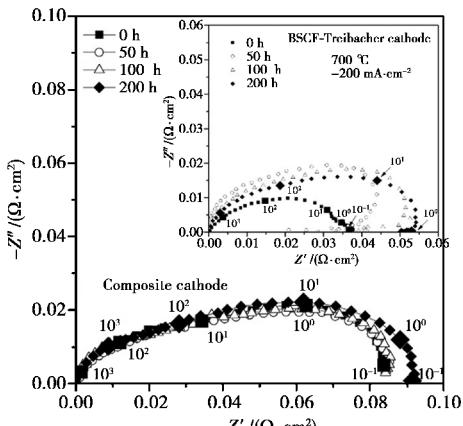


图17 LSCF-BSCF在空气中700 °C下的阻抗谱^[127]
Fig.17 Impedance spectra of LSCF-BSCF cathode
collected in air at 700 °C^[127]

Wei等^[128]利用EDTA-Pechini法合成的一系列BSCF- x SDC($x=0 \sim 60\%$,质量分数)复合材料的极化电阻随 x 值的增大先下降后升高并在 $x=0.3$ 时达到最小值。Mosialek等^[129]利用Pechini法制备的质量比为1:1的BSCF-LSCF复合阴极材料在700 °C和600 °C下的ASR分别为 $0.46 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2.77 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Wei等^[130]通过向BSCF基体材料中浸渗SDC纳米颗粒制备的用于SOFC的低温BSCF-SDC纳米复合阴极在600 °C下的ASR为 $0.214 \Omega \cdot \text{cm}^2$,最大功率密度为 $793 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,该研究表明BSCF混合导电结构与高离子导电SDC相的结合是改善电极性能的有效方法。Kao

等^[131]采用通过甘氨酸-硝酸盐工艺(GNP)合成的BSCF-GDC复合阴极材料组装成的阳极支撑单电池(Ni-YSZ/YSZ/GDC/BSCF-GDC)在750 °C下具有最大功率密度(191.3 mW·cm⁻²)，并且其阻抗随工作温度升高(600~750 °C)而降低。他们认为ORR过程主要受限于650~750 °C温度范围内的氧还原/扩散过程。

用La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃代替LC或LSCF可以避免钴基钙钛矿电子导体与BSCF发生相反应，提高阴极的稳定性。Meng等^[132]采用新型固溶法制备的La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-BSCF复合粉体在600~750 °C范围内极化电阻为0.61~0.09 Ω·cm²。与溶液浸渍法制备的高性能阴极相比，固溶法制备的LSM-BSCF阴极性能稳定性有很大改善。Li等^[133]采用成本低廉的薄膜浇铸-丝网印刷成型方法制备的负载有NiFe合金的，分别以Ni金属陶瓷、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃包覆的BSCF、GDC为功能阳极、阴极和电解质的新型SOFC，在650 °C下的峰值功率密度为1.04 W·cm⁻²，并且在600 °C下经五次氧化还原循环后开路电压和功率密度没有显著下降。Ai等^[134]通过浸渍的方法将具有混合离子-电子导电能力的BSCF纳米粒子注入到电子导电性高、稳定性极好的La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃中形成的复合电极，在800 °C下的极化电阻低至0.18 Ω·cm²，仅为La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃的不到1/12。

第三种方法是利用贵金属对BSCF阴极材料进行修饰，其也能在一定程度上提高阴极性能，其中金属Ag具有较好的ORR催化活性，并且相比Pt便宜很多，因而针对Ag的研究最多。Zhou等^[135]在室温下使用N₂H₄作为还原剂制备的Ag修饰(Ag的质量含量在0.3%~30%)的BSCF阴极材料的性能受Ag负载量和焙烧温度的影响显著，其中，3.0%(质量分数)的银负载量和850 °C的焙烧温度下得到的BSCF-3Ag阴极在600 °C下的ASR仅为0.042 Ω·cm²。同样地，Lin等^[136]发现BSCF-3Ag在650 °C下的ASR为0.25 Ω·cm²，比纯BSCF降低超过1/2，当电解质为BaZr_{0.1}Ce_{0.8}Y_{0.1}O₃(BZCY)时，组装的电池在750 °C下功率密度高达595 mW·cm⁻²，高于纯BSCF(485 mW·cm⁻²)。Chen等^[137]探究了使用稀银浆(CC-01)和浓银浆(CC-02)的银集流器对于BSCF-SSCF为阴极、SDC为电解质的中温SOFC的作用，发现使用CC-01银集流器的电池初始性能不错但稳定性较差，而使用CC-02银集流器的电池具有非常好的稳定性，在约800

h的测试中极化电阻稳定在0.06 Ω·cm²左右。Mosialek等^[138]通过乙醇溶液中合成和二次烧结两种不同的方法制备的Ag-BSCF复合阴极材料相比BSCF材料电流和功率密度均有所增大。

3.4 钴基双钙钛矿

一般地，通式为REBaCo₂O_{5+δ}的有序化双钙钛矿是混合离子-电子导体，氧空位浓度高，催化活性好，是一类非常好的中低温SOFC阴极材料，且与钙钛矿相比，其氧扩散性和表面交换性能明显更高。其中，A位RE表示稀土金属，主要包括Pr、Nd、Sm、Gd等。研究表明，对A位进行Sr掺杂有助于提高电催化性能，并且可以改变晶体结构，而在B位引入Fe、Ni和Cu等金属则可以在一定程度上降低材料热膨胀系数，使之与电解质更加匹配。

Kim等^[139]通过传统的固相反应法制备的有序双钙钛矿氧化物LnBaCo₂O_{5+δ}(Ln=La, Nd, Sm, Gd, Y)作为中温SOFC的阴极材料应用时，由于按照Ln=La, Nd, Sm, Gd, Y的顺序离子尺寸减小，使得导电性、氧浓度下降，同时Ln-O键的离子性降低，使得热膨胀系数也降低。对于NiO-GDC/LSGM/LnBaCo₂O_{5+δ}电池，功率密度也大致呈现相同的趋势。Zhang等^[140]通过EDTA-CA法得到了层状氧化物Ln-BaCo₂O_{5+δ}(Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y)，其中，PrBaCo₂O_{5+δ}在600 °C下的ASR为0.213 Ω·cm²。而Wang等^[141]制得的PrBaCo₂O_{5+δ}-SDC(PBCO-SDC)复合阴极在600 °C下的极化电阻进一步下降到0.15~0.17 Ω·cm²。

Kim等^[142]系统地研究了Sr掺杂的双钙钛矿LnBa_{0.5}-Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ}(Ln=Pr, Sm, Gd)作为中温SOFC阴极的电化学性能，在700 °C下电解质为DLE(将GDC涂到YSZ上烧制得到的双层电解质)时SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ}(SBSKO)表现出最低的ASR(0.033 Ω·cm²)，TEC为21.9×10⁻⁶ K⁻¹，而SBSKO-GDC复合阴极材料则具有更低的ASR(0.019 Ω·cm²)，TEC为13.6×10⁻⁶ K⁻¹。

Che等^[143]以SDC为电解质并分别以溶胶-凝胶法制备的PrBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+δ}、NdBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+δ}、SmBaCo_{1.6}Ni_{0.4}O_{5+δ}为阴极材料组装的SOFC(图18)，在700 °C时的ASR分别为0.056 Ω·cm²、0.077 Ω·cm²和0.11 Ω·cm²，在800 °C下的最大功率密度分别为732 mW·cm⁻²、714 mW·cm⁻²和572 mW·cm⁻²。

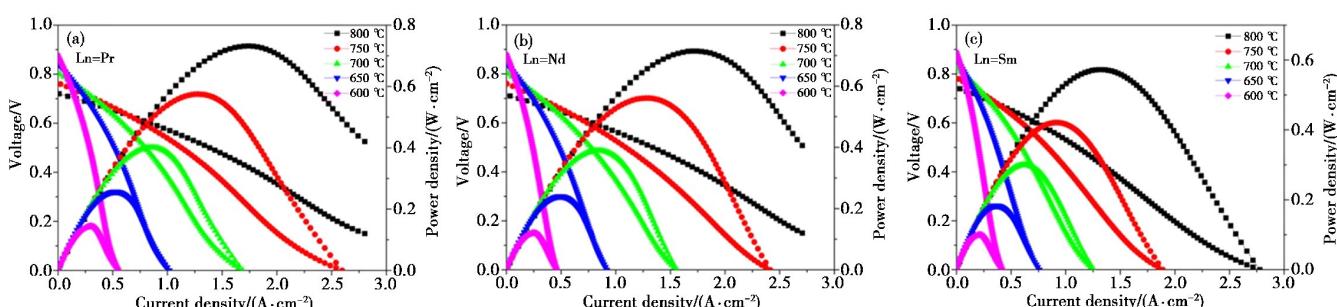


图18 以H₂为燃料、以环境空气为氧化剂的Ni-SDC|SDC|LnBCN单电池在600~800 °C的I-V和I-P曲线：
(a) PrBCN; (b) NdBCN; (c) SmBCN^[143]

Fig.18 I-V and I-P curves of the Ni-SDC|SDC|LnBCN single cells with dry H₂ as the fuel and ambient air as the oxidant in the 600 °C to 800 °C temperature range: (a) PrBCN; (b) NdBCN; (c) SmBCN^[143]

采用与电解质复合的方法也可以降低阴极的TEC并提高阴极ORR活性。Chen等^[144]通过EDTA-CA溶胶法制备的PrBaCo₂O_{5+δ}+SDC(PrBC+SDC)复合阴极材料的TEC和电导率随SDC含量的增加大致呈现降低的趋势,当SDC质量含量为30%时组装的电池表现出最好的性能,在650℃和550℃下的最大峰值功率密度分别为1150 mW·cm⁻²和573 mW·cm⁻²。Kim等^[145]将Sr掺杂的层状SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ}与GDC组合成的复合阴极材料在二者质量比为1:1时具有最好的性能,在700℃下ASR和最大功率密度分别为0.013 Ω·cm²和0.75 W·cm⁻²,在30℃时具有最大电导率1280 S·cm⁻¹。Choi等^[146]通过甘氨酸-硝酸盐工艺法制备的双掺杂的PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}阴极材料的氧离子扩散和交换速率与未掺杂的材料相比显著增大,当x=0.5时(即PBSCF05-GDC)阴极材料表现出最好的电催化性能,600℃下的最大峰值功率密度为2.16 W·cm⁻²(图19(a)),且在150 h的稳定性测试中性能没有发生明显的退化(图19(b))。

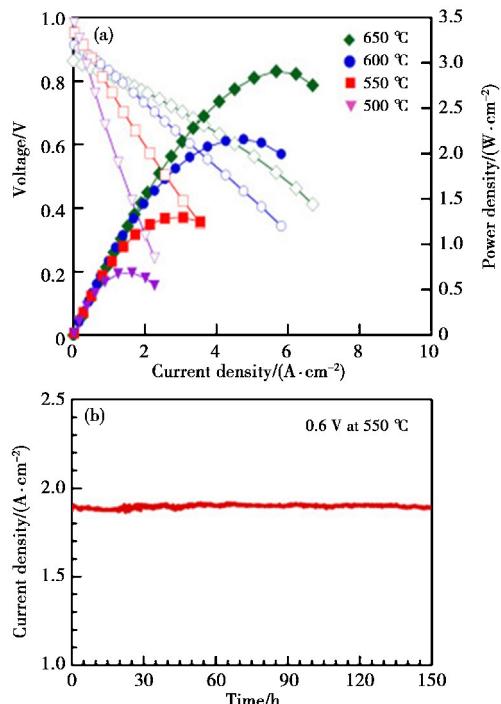


图19 (a)在500~650℃下,以湿H₂(3% H₂O)和空气分别作为燃料和氧化剂,以PBSCF05-GDC为阴极的燃料电池的I-V曲线和相应的功率密度;(b)Ni-GDC|GDC|PBSCF05-GDC电池在550℃、0.6 V恒定电压下的短期稳定性测试^[146]

Fig.19 (a) I-V curves and the corresponding power densities of test cells with PBSCF05-GDC cathode using humidified H₂(3% H₂O) as the fuel and ambient air as the oxidant to the cathode at 500—650 °C; (b) short term stability measurement for a test cell, Ni-GDC|GDC|PBSCF05-GDC, at a constant cell voltage of 0.6 V at 550 °C^[146]

在B位引入金属元素改性钴基双钙钛矿同样可以改善钴基双钙钛矿的TEC和ORR活性。研究发现,Fe离子取代量的增加,Fe离子部分取代Co的GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+δ}的

TEC明显降低^[147],虽然ASR略有增加,但是材料仍然具有十分优异的电化学性能。另有研究表明Fe掺杂越多,氧扩散系数越大^[148]。Jin等^[149]发现Fe和Cu共掺杂的PrBaCo_{2/3}-Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+δ}(PBCFC)与SDC和GDC电解质有很好的相容性,表现出较低的TEC和高的电化学性能,电导率600℃下达到最大值144 S·cm⁻¹,当电解质为GDC时800℃下的极化电阻为0.038 Ω·cm²,最大功率密度为659 mW·cm⁻²。Jo等^[150]制得的GdBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Ni_{2/3}O_{5+δ}(FN-GB-CO)、GdBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+δ}(FC-GBCO)、GdBaCoCuO_{5+δ}(C-GBCO)阴极材料与纯GdBaCo₂O_{5+δ}(GBCO)相比TEC均要小得多,对于组装成的FC-GBCO/GDC/Ni-GDC电池,700℃下FC-GBCO的ASR为0.165 Ω·cm²,最大功率密度为435 mW·cm⁻²,该研究证明Fe、Ni和Cu离子的掺杂有助于降低GBCO的TEC和提高其ORR性能。Lee等^[151]以GDC为电解质且分别以甘氨酸-硝酸盐工艺(GNP)制备的NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}(NBSCF)和BSCF作阴极材料组装的SOFC在650℃下的最大功率密度分别为0.98 W·cm⁻²和0.76 W·cm⁻²(图20),前者较好的性能主要归因于双钙钛矿对O₂与OH⁻的高吸附-解吸能力。

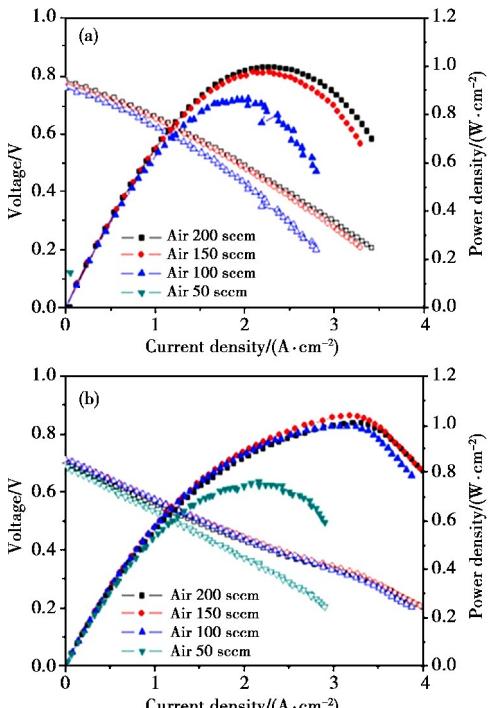


图20 (a)以BSCF-NDC,(b)NBSCF-NDC作为阴极的燃料电池在不同的空气流量下的I-V曲线和功率密度^[151]

Fig.20 I-V curves and the corresponding power densities of the test cells with different cathodes under various cathode air flow rates (a) BSCF-NDC and (b) NBSCF-NDC^[151]

上文详细总结了钴基钙钛矿氧化物作为中低温固体氧化物燃料电池阴极材料的应用情况,主要包括La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}、La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}、Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ}以及钴基双钙钛矿。为了更好地比较不同类型的钴基钙钛矿阴极材料的催化性能,笔者将本文涉及到的一部分催化剂的性能参数列在表2。

表 2 中低温 SOFC 中典型阴极的性能对比

Table 2 The comparison of various typical cathodes' performance in ILT-SOFC

Catalysts	R_p $\Omega \cdot \text{cm}^2$	ASR $\Omega \cdot \text{cm}^2$	P_{\max} $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	Ref.
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}			470/800 °C	[83]
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	0.3		262/425 °C	[84]
LSC46-GDC		0.052	1580/600 °C	[89]
LSC-GDC	0.11		540/700 °C	[90]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}			377/600 °C	[99]
LSCF	0.16		1720/750 °C	[104]
LSCF-GDC	0.08			[108]
LSCF-YSZ	0.31		831/800 °C	[110]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	0.021		1010/600 °C	[113]
BSCZF		0.062	241/700 °C	[121]
CBSCF	1.1		463/550 °C	[122]
BSCF-ScSZ	0.06		1000/70 0°C	[127]
BSCF-SDC	0.214		793/700 °C	[126]
BSCF-LSM	0.18		1210/800 °C	[135]
BaZr _{0.1} Ce _{0.8} Y _{0.1} O ₃	0.25		595/750 °C	[137]
PrBaCo _{1.6} Ni _{0.4} O _{5+δ}	0.056		732/800 °C	[147]
NdBaCo _{1.6} Ni _{0.4} O _{5+δ}	0.077		714/800 °C	
SmBaCo _{1.6} Ni _{0.4} O _{5+δ}	0.11		572/800 °C	
PrBC+SDC	0.05		1150/650 °C	[144]
PBSCF05-GDC	0.056		2160/600 °C	[146]
PrBaCo _{2/3} Fe _{2/3} Cu _{2/3} O _{5+δ}	0.038		659/800 °C	[150]
GdBaCo _{2/3} Fe _{2/3} Cu _{2/3} O _{5+δ}	0.165		435/700 °C	[151]

4 结语

钴基催化剂作为应用在金属-空气电池以及中低温固体氧化物燃料电池中的一种高效阴极(正极)材料,与贵金属相比成本较低,且具有混合离子-电子混合导电性,可以有效降低极化,对阴极氧还原和氧析出反应显示出高催化活性。

经国内外学者多年探索,大多数金属-空气电池都具有能量密度非常高、放电电压较平稳、成本相对较低和相对于其他装置操作温度范围更宽等优点,因此极有可能实际应用于动力汽车和移动电源中。而钴基催化剂如钴氧化物、尖晶石型氧化物、钙钛矿型氧化物以及其他物质等应用在 MAB 中能够显著地提高其电容量性能和循环性能,并且降低充电电压,有效降低极化,但催化活性和稳定性需要进一步的提高。

中低温 SOFC 由于操作温度较低,相比高温 SOFC 具有高效、清洁的优点,且有效地降低了部件的老化,延长了寿命,提高了稳定性,因而有利于商业化应用。钴基材料用作中低温 SOFC 阴极材料,一般都具有较低的电阻和高功率密度,但热膨胀系数较大,尽管采用掺杂、复合等手段在改善钴基阴极材料性能方面取得了一些成果,但材料稳定性还需要进一步改善。

针对当前钴基催化剂研究中存在的问题,未来需要将研究重点集中在以下几个方面:(1)更加广泛地研究催化机理,明确其催化活性位点;(2)开发提高钴基催化剂催化性能和循环稳定性的方法;(3)研究中发现有一些钙钛矿结构的钴基氧催化剂(比如 LSCF)在金属-空气电池和中低温固体氧化物燃料电池都显示了很好的催化活性,因为在这两种器件中它们的催化剂机理差别很大,所以阐明两种反应机制的共性对于开发新型钙钛矿 ORR/OER 催化剂意义重大,也是今后的研究方向之一。

参考文献

- Tan P, Liu M, Shao Z, et al. Recent advances in perovskite oxides as electrode materials for nonaqueous lithium-oxygen batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017;1602674.
- Zhang J, Zhao Z, Xia Z, et al. A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. Nature Nano, 2015, 10(5):444.
- Zheng M B, Qiu D F, Pang H, et al. The progress of studies of lithium-air batteries[J]. Science & Technology Review, 2011(14): 67 (in Chinese).
- 郑明波,邱旦峰,庞欢,等.锂-空气电池研究进展[J].科技导报,2011(14):67.
- Li Y Y, Wang L, He X M, et al. Research progress of cathode catalyst for lithium-air battery[J]. Chinese Battery Industry, 2014, 19(3):163(in Chinese).
- 李月艳,王莉,何向明,等.锂-空气电池正极催化剂研究进展[J].电池工业,2014,19(3):163.
- Zhou G. Preparation and electrochemical performance of transition metal oxide catalyst for lithium air battery[D]. Changsha: Central South University, 2013(in Chinese).
- 周耿.锂空气电池过渡金属氧化物催化剂的制备及电化学性能研究[D].长沙:中南大学,2013.
- Cao R, Lee J S, Liu M, et al. Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7):816.
- Zhu M J, Yuan Z S, Sang L, et al. Research progress of metal-air battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 136(12):1953 (in Chinese).
- 朱明骏,袁振善,桑林,等.金属/空气电池的研究进展[J].电源技术,2012,136(12):1953.
- Lee D U, Xu P, Cano Z P, et al. Recent progress and perspectives on bi-functional oxygen electrocatalysts for advanced rechargeable metal-air batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(19):7107.
- Gao Z, Mogni L V, Miller E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(5):1602.
- Chen Y, Zhou W, Ding D, et al. Advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: Complex oxides without alkaline earth metal elements[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(18):1500537.
- Jiang Z, Xia C, Chen F. Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(11):3595.
- Sunarso J, Hashim S S, Zhu N, et al. Perovskite oxides applications

- in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review[J].*Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 61(Suppl.C): 57.
- 13 Duan C, Tong J, Shang M, et al. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J].*Science*, 2015, 349(6254): 1321.
- 14 Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J, et al. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500 °C [J].*Advanced Materials*, 2017, 29: 1700132.
- 15 Zhou W, Ran R, Shao Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review[J].*Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 231.
- 16 Park S, Shao Y, Liu J, et al. Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: Status and perspective[J].*Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9331.
- 17 Zhao H. Preparation of titanium oxides supported catalysts and study on electrochemical performance of air electrode[D]. Hohhot: Inner Mongolian University, 2013(in Chinese).
赵辉. 钛氧化物载体催化剂的制备及空气电极电化学性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2013.
- 18 Queiroz A C, Lima F H B. Electrocatalytic activity and stability of Co and Mn-based oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte[J].*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 707: 142.
- 19 Storm M M, Overgaard M, Younesi R, et al. Reduced graphene oxide for Li-air batteries: The effect of oxidation time and reduction conditions for graphene oxide[J].*Carbon*, 2015, 85: 233.
- 20 Lim B, Jiang M, Camargo P H, et al. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction[J].*Science*, 2009, 324(5932): 1302.
- 21 Su C, Yang T, Zhou W, et al. Pt/C-LiCoO₂ composites with ultralow Pt loadings as synergistic bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions[J].*Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(12): 4516.
- 22 Su C, Wang W, Chen Y, et al. SrCo_{0.9}Ti_{0.1}O_{3-δ} as a new electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte with stable performance[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 17663.
- 23 Zhu Y, Zhou W, Chen Z-G, et al. SrNb_{0.1}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite as a next-generation electrocatalyst for oxygen evolution in alkaline solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(13): 3897.
- 24 Wang Y, Zhang L M, Hu T J. Progress in oxygen reduction reaction electrocatalysts for metal-air batteries[J].*Acta Chimica Sinica*, 2015 (4): 316(in Chinese).
王瀛, 张丽敏, 胡天军. 金属空气电池阴极氧还原催化剂研究进展[J]. 化学学报, 2015(4): 316.
- 25 Yu J, Sunarso J, Zhu Y, et al. Activity and stability of ruddlesden-popper-type $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$, and infinity) electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions in alkaline media [J].*Chemistry-a European Journal*, 2016, 22(8): 2719.
- 26 Lin Y, Zhou W, Sunarso J, et al. Characterization and evaluation of $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells[J].*International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 484.
- 27 Zhu Y, Zhou W, Sunarso J, et al. Phosphorus-doped perovskite oxide as highly efficient water oxidation electrocatalyst in alkaline solution[J].*Advanced Functional Materials*, 2016, 26(32): 5862.
- 28 Chen G, Sunarso J, Zhu Y, et al. Highly active carbon/ α -MnO₂ hybrid oxygen reduction reaction electrocatalysts[J].*Chemelectrochem*, 2016, 3(11): 1760.
- 29 Wang D D. Preparation of spinel type metal oxides and their applications in oxygen electrode[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013(in Chinese).
王登登. 尖晶石型金属氧化物的制备及其在氧电极中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- 30 Cui Y, Wen Z, Sun S, et al. Mesoporous Co₃O₄ with different porosities as catalysts for the lithium-oxygen cell[J].*Solid State Ionics*, 2012, 225: 598.
- 31 Cui Y, Wen Z, Liu Y. A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O₂ batteries[J].*Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4727.
- 32 Kim K S, Park Y J. Catalytic properties of Co₃O₄ nanoparticles for rechargeable Li/air batteries[J].*Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 47.
- 33 Débart A, Bao J, Armstrong G, et al. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst[J].*Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1177.
- 34 Zhu J, Ren X, Liu J, et al. Unraveling the catalytic mechanism of Co₃O₄ for the oxygen evolution reaction in a Li-O₂ battery[J].*ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 73.
- 35 Liu Q, Jiang Y, Xu J, et al. Hierarchical Co₃O₄ porous nanowires as an efficient bifunctional cathode catalyst for long life Li-O₂ batteries[J].*Nano Research*, 2015, 8(2): 576.
- 36 Liang Y, Li Y, Wang H, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J].*Nature Materials*, 2011, 10(10): 780.
- 37 Black R, Lee J H, Adams B, et al. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries[J].*Angewandte Chemie*, 2013, 125(1): 410.
- 38 Yoon T H, Park Y J. Carbon nanotube/Co₃O₄ composite for air electrode of lithium-air battery [J].*Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 28.
- 39 Song M J, Kim I T, Kim Y B, et al. Self-standing, binder-free electrospun Co₃O₄/carbon nanofiber composites for non-aqueous Li-air batteries[J].*Electrochimica Acta*, 2015, 182: 289.
- 40 Sun B, Liu H, Munroe P, et al. Nanocomposites of CoO and a mesoporous carbon (CMK-3) as a high performance cathode catalyst for lithium-oxygen batteries[J].*Nano Research*, 2012, 5(7): 460.
- 41 Liang Y, Wang H, Diao P, et al. Oxygen reduction electrocatalyst based on strongly coupled cobalt oxide nanocrystals and carbon nanotubes[J].*Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15849.
- 42 Leng X, Ding X, Hu J, et al. In situ prepared reduced graphene oxide/CoO nanowires mutually-supporting porous structure with enhanced lithium storage performance[J].*Electrochimica Acta*, 2016, 190: 276.
- 43 Lin S L. Preparation, characterization and study of perovskite-type composite oxides for the photo-electro-catalytic activity[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005(in Chinese).

- 林生岭.钙钛矿复合氧化物的制备、表征及其光电催化活性研究[D].南京:南京理工大学,2005.
- 44 Kalubarme R S, Kim Y-H, Park C-J. Perovskite composite bifunctional catalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries[C]//Meeting Abstracts for 223rd ECS Meeting. Pennington, New Jersey, U.S.:The Electrochemical Society,2013;260.
- 45 Lee J J, Oh M Y, Nahm K S. Effect of ball milling on electrocatalytic activity of perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ applied for lithium air battery[J].Journal of The Electrochemical Society,2016,163(2):A244.
- 46 Li P, Zhang J, Yu Q, et al. One-dimensional porous $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries[J].Electrochimica Acta,2015,165:78.
- 47 Liu G, Chen H, Xia L, et al. Hierarchical mesoporous/macroporous perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ nanotubes: A bifunctional catalyst with enhanced activity and cycle stability for rechargeable lithium oxygen batteries[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(40):22478.
- 48 Wang Q, Xue Y, Sun S, et al. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ perovskites as efficient bi-functional cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries[J].Electrochimica Acta,2017,254:14.
- 49 Shimizu Y, Matsuda H, Miura N, et al. Bi-functional oxygen electrode using large surface area perovskite-type oxide catalyst for rechargeable metal-air batteries[J].Chemistry Letters,1992,21(6):1033.
- 50 Shimizu Y, Uemura K, Matsuda H, et al. Bi-functional oxygen electrode using large surface area $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ for rechargeable metal-air battery[J].Journal of The Electrochemical Society,1990,137(11):3430.
- 51 Ohkuma H, Uechi I, Imanishi N, et al. Carbon electrode with perovskite-oxide catalyst for aqueous electrolyte lithium-air secondary batteries[J].Journal of Power Sources,2013,223:319.
- 52 Zhao Y, Xu L, Mai L, et al. Hierarchical mesoporous perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ nanowires with ultrahigh capacity for Li-air batteries[J].Proceedings of the National Academy of Sciences,2012,109(48):19569.
- 53 Cheng J, Zhang M, Jiang Y, et al. Perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as an effective electrocatalyst for non-aqueous lithium air batteries[J].Electrochimica Acta,2016,191:106.
- 54 Sun N, Liu H, Yu Z, et al. Mn-doped $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ perovskite catalysts with enhanced performances for non-aqueous electrolyte Li-O₂ batteries[J].RSC Advances,2016,6(16):13522.
- 55 Wang P X, Shao L, Zhang N Q, et al. Mesoporous CuCo₂O₄ nanoparticles as an efficient cathode catalyst for Li-O₂ batteries[J].Journal of Power Sources,2016,325:506.
- 56 Zhang L, Zhang S, Zhang K, et al. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoflakes as electrocatalysts for rechargeable Li-O₂ batteries [J]. Chemical Communications,2013,49(34):3540.
- 57 Yuan X Z, Qu W, Zhang X, et al. Spinel $\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ as a bifunctional air electrode for zinc air batteries[J].ECS Transactions,2013,45(29):105.
- 58 Mohamed S G, Tsai Y-Q, Chen C-J, et al. Ternary spinel MCO_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn, Fe, Ni, and Zn}$) porous nanorods as bifunctional cathode materials for lithium-O₂ batteries[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(22):12038.
- 59 Li B, Feng J, Qian Y, et al. Mesoporous quasi-single-crystalline NiCo₂O₄ superlattice nanoribbons with optimizable lithium storage properties[J].Journal of Materials Chemistry A,2015,3(19):10336.
- 60 Lee J S, Nam G, Sun J, et al. Composites of a prussian blue analogue and gelatin-derived nitrogen-doped carbon-supported porous spinel oxides as electrocatalysts for a Zn-Air battery[J].Advanced Energy Materials,2016,6(22):1601052.
- 61 Li N, Yan X, Zhang W, et al. Electrocatalytic activity of spinel-type oxides $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ with large specific surface areas for metal-air battery[J].Journal of Power Sources,1998,74(2):255.
- 62 Wang L, Zhao X, Lu Y, et al. CoMn₂O₄ spinel nanoparticles grown on graphene as bifunctional catalyst for lithium-air batteries[J].Journal of The Electrochemical Society,2011,158(12):A1379.
- 63 Liang Y, Wang H, Zhou J, et al. Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts[J].Journal of the American Chemical Society,2012,134(7):3517.
- 64 Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. Rechargeable Li-O₂ batteries with a covalently coupled MnCo₂O₄-graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst[J].Energy & Environmental Science,2012,5(7):7931.
- 65 Liu R, Von Malotki C, Arnold L, et al. Triangular trinuclear metal-N₄ complexes with high electrocatalytic activity for oxygen reduction[J].Journal of the American Chemical Society,2011,133(27):10372.
- 66 Wu J, Dou S, Shen A, et al. One-step hydrothermal synthesis of NiCo₂S_{1-x}rGO as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J].Journal of Materials Chemistry A,2014,2(48):20990.
- 67 Chen Z, Choi J-Y, Wang H, et al. Highly durable and active non-precious air cathode catalyst for zinc air battery[J].Journal of Power Sources,2011,196(7):3673.
- 68 Liu Y, Jiang H, Zhu Y, et al. Transition metals (Fe, Co, and Ni) encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as bi-functional catalysts for oxygen electrode reactions [J]. Journal of Materials Chemistry A,2016,4(5):1694.
- 69 Ahn C-H, Okada T, Ishida M, et al. Electrochemical characteristic of based on carbon mixed with organic metal complex (Co (mqph)) in alkaline media Li-air battery[J].Journal of Power Sources,2016,307:474.
- 70 Sun C, Hui R, Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review[J].Journal of Solid State Electrochemistry,2010,14(7):1125.
- 71 Peng R, Wu T, Liu W, et al. Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes[J].Journal of Materials Chemistry,2010,20(30):6218.
- 72 Shao Z P. Cathode materials for solid oxide fuel cells towards operating at intermediate-to-low temperature range [J]. Progress in Chemistry,2011,23(2-3):418(in Chinese).
- 邵宗平.中低温固体氧化物燃料电池阴极材料[J].化学进展,2011,23(2-3):418.
- 73 Zhou W, Shao Z P, Ran R, et al. Functional nano-composite oxides synthesized by environmental-friendly auto-combustion within a micro-bioreactor[J].Materials Research Bulletin,2008,43(8-9):2248.
- 74 Zhou W, Ran R, Shao Z, et al. Barium-and strontium-enriched $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1+x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxides as high-performance cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J].Acta Materia-

- lia, 2008, 56(12): 2687.
- 75 Zhou W, Ran R, Shao Z, et al. Evaluation of A-site cation-deficient $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{(1-\kappa)}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\kappa > 0$) perovskite as a solid-oxide fuel cell cathode[J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(1): 24.
- 76 Zhou W, Zhao M, Liang F, et al. High activity and durability of novel perovskite electrocatalysts for water oxidation[J]. Materials Horizons, 2015, 2(5): 495.
- 77 Ge L, Yang Y, Wang L, et al. High activity electrocatalysts from metal-organic framework-carbon nanotube templates for the oxygen reduction reaction[J]. Carbon, 2015, 82: 417.
- 78 Shao Z, Zhou W, Zhu Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 804.
- 79 Mizusaki J, Tabuchi J, Matsuura T, et al. Electrical conductivity and Seebeck coefficient of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1989, 136(7): 2082.
- 80 Mineshige A, Kobune M, Fujii S, et al. Metal-insulator transition and crystal structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as functions of Sr-content, temperature, and oxygen partial pressure[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 142(2): 374.
- 81 Ralph J M, Rossignol C, Kumar R. Cathode materials for reduced-temperature SOFCs[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(11): A1518.
- 82 Inagaki T, Miura K, Yoshida H, et al. High-performance electrodes for reduced temperature solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte: II. $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathode[J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1): 347.
- 83 Evans A, Martyncuk J, Stender D, et al. Low-temperature micro-solid oxide fuel cells with partially amorphous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(1): 1400747.
- 84 Acuña L M, Muñoz F F, Fuentes R O. Correlation between structural, chemical, and electrochemical properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nanopowders for application in intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(36): 20387.
- 85 Zeng R, Huang Y. Enhancing surface activity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode by a simple infiltration process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(10): 7220.
- 86 Hwang J, Lee H, Yoon K J, et al. Study on the electrode reaction mechanism of pulsed-laser deposited thin-film $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.4$) cathodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(10): F639.
- 87 Park J-S, Bae J, Hong S, et al. Superior $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ceramic electrode fabrication by MOCS for low-temperature SOFC application[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 157.
- 88 Gwon O, Yoo S, Shin J, et al. Optimization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells through the analysis of crystal structure and electrical properties [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(35): 20806.
- 89 Tao Y, Shao J, Wang W G, et al. Optimisation and evaluation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Fuel Cells, 2009, 9(5): 679.
- 90 Kim Y T, Shikazono N. Investigation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes with different volume ratios by three dimensional reconstruction[J]. Solid State Ionics, 2017, 309: 77.
- 91 Zhao F, Peng R, Xia C. A $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ -based electrode with high durability for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(2): 370.
- 92 Matsuda M, Ihara K, Miyake M. Influences of Ga doping on lattice parameter, microstructure, thermal expansion coefficient and electrical conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-y}$ [J]. Solid State Ionics, 2004, 172(1): 57.
- 93 Lee K T, Manthiram A. Comparison of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{and} \text{Gd}$) as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2006, 153(4): A794.
- 94 Teraoka Y, Zhang H M, Okamoto K, et al. Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides[J]. Materials Research Bulletin, 1988, 23(1): 51.
- 95 Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, et al. Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y-\delta}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$)[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(9): 2722.
- 96 Steele B C H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes[J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88 (Part 2): 1223.
- 97 Sahibzada M, Benson S J, Rudkin R A, et al. Pd-promoted $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes[J]. Solid State Ionics, 1998, 113-115: 285.
- 98 Han G D, Neoh K C, Bae K, et al. Fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) cathodes for high performance solid oxide fuel cells using a low price commercial inkjet printer[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306: 503.
- 99 Mani R, Gautam R, Banerjee S, et al. A study on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) cathode material prepared by gel combustion method for IT-SOFCs: Spectroscopic, electrochemical and microstructural analysis[J]. Asian Journal of Research in Chemistry, 2015, 8(6): 389.
- 100 Wang H, Yakal-Kremski K J, Yeh T, et al. Mechanisms of performance degradation of $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(6): F581.
- 101 Liu Y, Cao Y, Yang S, et al. Effects of oxygen partial pressure on the performance stability of impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ cathodes of solid oxide fuel cells[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 203.
- 102 Kammer K. Studies of Fe-Co based perovskite cathodes with different A-site cations[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(11): 1047.
- 103 Chen K, Li N, Ai N, et al. Polarization-induced interface and Sr segregation of in situ assembled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes on $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ electrolyte of solid oxide fuel cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31729.
- 104 Wang W G, Mogensen M. High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5): 457.
- 105 Dusastre V, Kilner J A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications[J]. Solid State Ionics, 1999, 126(1): 163.
- 106 Hua C-H, Chou C-C. Preparation of nanoscale composite LSCF/GDCS cathode materials by microwave sintering for intermediate-temperature SOFC applications[J]. Ceramics International, 2015, 41 (Supp.1): S708.
- 107 Xi X, Kondo A, Kozawa T, et al. LSCF-GDC composite particles

- for solid oxide fuel cells cathodes prepared by facile mechanical method[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(2):646.
- 108 Leng Y J, Chan S H, Jiang S P, et al. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction[J]. Solid State Ionics, 2004, 170(1):9.
- 109 Jia C, Chen M, Han M. Performance and electrochemical analysis of solid oxide fuel cells based on LSCF-YSZ nano-electrode[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2017, 14(5):1006.
- 110 Gao C, Liu Y, Xi K, et al. Improve the catalytic property of $\text{La}_{0.6-\delta}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (LSCF/CGO) cathodes with CuO nanoparticles infiltration[J]. Electrochimica Acta, 2017, 246:148.
- 111 Burnwal S K, Bharadwaj S, Kistaiah P. Review on MIEC cathode materials for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2016, 04(02):1630001.
- 112 Shao Z, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431:170.
- 113 Wei B, Lü Z, Huang X, et al. Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8-\delta}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(13):2827.
- 114 Chen Z, Ran R, Zhou W, et al. Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.0 - 1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(25):7343.
- 115 Fisher C a J, Yoshiya M, Iwamoto Y, et al. Oxide ion diffusion in perovskite-structured $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2.5}$: A molecular dynamics study[J]. Solid State Ionics, 2007, 177(39):3425.
- 116 Li S, Lü Z, Wei B, et al. A study of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-\delta}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode material for IT-SOFCs[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426(1):408.
- 117 Li S, Lü Z, Ai N, et al. Electrochemical performance of $(\text{Ba}_{0.5-\delta}\text{Sr}_{0.5})_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode[J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(1):97.
- 118 Li S, Lü Z, Huang X, et al. Electrical and thermal properties of $(\text{Ba}_{0.5-\delta}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(5):417.
- 119 Ding X, Kong X, Jiang J, et al. Characterization and electrochemical performance of $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$) cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9):1271.
- 120 Meng X, Meng B, Tan X, et al. Synthesis and properties of $\text{Ba}_{0.5-\delta}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co}_{0.6}\text{Zr}_{0.2})\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite cathode material for intermediate temperature solid-oxide fuel cells[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(6):1293.
- 121 He Y, Fan L, Afzal M, et al. Cobalt oxides coated commercial $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as high performance cathode for low-temperature SOFCs[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191:223.
- 122 Popov M P, Starkov I A, Bychkov S F, et al. Improvement of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 469 (Supp.C):88.
- 123 Popov M P, Bychkov S F, Nemudry A P. Modification of mixed conducting $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by partial substitution of cobalt with tungsten[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2016, 52(7):648.
- 124 Li J, Yang C, Liu M. High performance intermediate temperature solid oxide fuel cells with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode[J]. Ceramics International, 2016, 42(16):19397.
- 125 Zhou W, Shao Z, Ran R, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + \text{LaCoO}_3$ composite cathode for $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9-\delta}$ -electrolyte based intermediate-temperature solid-oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(2):330.
- 126 Lee S O, Lee D, Jung I, et al. Ceria interlayer-free $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-\delta}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}-\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ composite cathode on zirconia based electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22):9320.
- 127 Giuliano A, Carpanese M P, Panizza M, et al. Characterisation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite as cathode for solid oxide fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2017, 240:258.
- 128 Wei B, Lü Z, Li S, et al. Thermal and electrical properties of new cathode material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cells[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(8):A428.
- 129 Mosiałek M, Kędra A, Krzan M, et al. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2-\delta}\text{O}_{3-\delta}-\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode for solid oxide fuel cell[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2016, 61(3):1483.
- 130 Wei F, Jiang J, Yu G, et al. BSCF based nanocomposite cathodes fabricated by ion-impregnating method for solid oxide fuel cells[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10:7159.
- 131 Kao W-X, Lee M-C, Lin T-N, et al. Fabrication and characterization of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -gadolinia-doped ceria cathode for an anode-supported solid-oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(8):2220.
- 132 Meng G, Jiang C, Ma J, et al. Comparative study on the performance of a SDC-based SOFC fueled by ammonia and hydrogen[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(1):189.
- 133 Li K, Wang X, Jia L, et al. High performance Ni-Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(34):19747.
- 134 Ai N, Jiang S P, Lü Z, et al. Nanostructured $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})_{3-\delta}$ impregnated $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(7):B1033.
- 135 Zhou W, Ran R, Shao Z, et al. Electrochemical performance of silver-modified $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes prepared via electroless deposition[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(13):4370.
- 136 Lin Y, Ran R, Shao Z. Silver-modified $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(15):8281.
- 137 Chen Y, Wang F, Chen D, et al. Role of silver current collector on the operational stability of selected cobalt-containing oxide electrodes for oxygen reduction reaction[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210(Supplement C):146.
- 138 Mosiałek M, Dudek M, Michna A, et al. Composite cathode materials $\text{Ag}-\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(11):3011.
- 139 Kim J-H, Manthiram A. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for

- intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(4): B385.
- 140 Zhang K, Ge L, Ran R, et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs [J]. Acta Materialia, 2008, 56(17): 4876.
- 141 Wang W, Peh T S, Chan S H, et al. Synthesis and characterization of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. ECS Transactions, 2009, 25(2): 2277.
- 142 Kim J H, Cassidy M, Irvine J T S, et al. Advanced electrochemical properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Sm, and Gd}$) as cathode materials for IT-SOFC [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(6): B682.
- 143 Che X, Shen Y, Li H, et al. Assessment of $\text{LnBaCo}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, and Sm}$) double-perovskites as cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2013, 222: 288.
- 144 Chen D, Ran R, Shao Z. Assessment of $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta} + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8-\delta}$ composites prepared by physical mixing as electrodes of solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(21): 7187.
- 145 Kim J H, Cassidy M, Irvine J T S, et al. Electrochemical investigation of composite cathodes with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(18): 4550.
- try of Materials, 2010, 22(3): 883.
- 146 Choi S, Yoo S, Kim J, et al. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: $\text{PrBa}_{(0.5)}\text{Sr}_{(0.5)-x}\text{Co}_{(2-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}_{(5+\delta)}$ [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2426.
- 147 Munoz-Gil D, Perez-Coll D, Urones-Garrote E, et al. Influence of the synthesis conditions on the crystal structure and properties of $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ oxides as air-electrodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(24): 12550.
- 148 Anjum U, Khatoon N, Sardar M, et al. Nanoparticle synthesis and oxygen anion diffusion in double perovskite $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ electrodes for SOFC [J]. ECS Transactions, 2016, 72(7): 111.
- 149 Jin F, Shen Y, Wang R, et al. Double-perovskite $\text{PrBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3-\delta}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2013, 234: 244.
- 150 Jo S H, Muralidharan P, Kim D K. Enhancement of electrochemical performance and thermal compatibility of $\text{GdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3-\delta}\text{O}_{5+\delta}$ cathode on $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ electrolyte for IT-SOFCs [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(11): 2085.
- 151 Lee T-H, Park K-Y, Kim N-I, et al. Robust $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5-\delta}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ cathode material and its degradation prevention operating logic for intermediate temperature-solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2016, 331: 495.

(责任编辑 房 威)



Wei Zhou earned his Ph.D. from Nanjing Tech University in 2009. During his Ph.D., he carried out research on the development and synthesis of high-performance cathode materials for solid-oxide fuel cells. He then worked at the University of Queensland in 2010 in Brisbane, Australia, and was promoted to the position of Research Fellow in 2013. In 2015, he became a Professor at Nanjing Tech University. His research interest includes solid oxide fuel cells; proton exchange membrane fuel cells; electrocatalysts for the ORR/OER/HER. Up to now, more than 160 papers have been published in international famous publications such as *Nature Energy*, *Nature Communications*, *Science Advances*, *Advanced Materials*, etc., which attract over 5 000 citations, and h-index is 42.

周嵬,南京工业大学化工学院,教授、博士生导师,中组部青年千人,江苏特聘教授、江苏省杰出青年基金及江苏双创人才计划获得者。2009 年获得南京工业大学博士学位。2010 年,在澳大利亚昆士兰大学工作,并于 2013 年成为昆士兰大学项目研究员。2015 年加入南京工业大学从事教学科研工作。研究方向包括:固体氧化物燃料电池;质子交换膜燃料电池;电催化剂:氧还原/析氧/析氢反应。在 *Nature Energy*、*Nature Communications*、*Science Advances*、*Advanced Materials* 等国际著名刊物发表论文 160 余篇,论文总共被引用 5 000 余次,H-index 为 42。



Zongping Shao, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University. He earned his Ph.D. from Dalian Institute of Chemical Physics in 2000. From August in 2000, he worked as a visiting scholar at the CNRS-IRC for scientific research for two years, after that, he engaged in postdoctoral research in the California Institute of Technology, USA. In 2005, he became a Professor at Nanjing Tech University. His research interests include intermediate-low temperature solid oxide fuel cell materials, lithium-ion materials and technology, electrocatalysts for the ORR/OER/HER. He has published over 480 papers in *Nature*, *Nature Energy*, *Chemical Review*, etc.

邵宗平,南京工业大学化工学院,教授、博士生导师,曾获国家杰出青年基金,教育部长江学者特聘教授,霍英东青年基金,教育部新世纪优秀人才,享受政府特殊津贴专家等人才项目或称号。2000 年获得中国科学院大连化学物理研究所博士学位,2000 年 8 月—2002 年 2 月以访问学者身份在法国科学研究中心里昂催化研究所从事合作研究,2002 年 3 月—2005 年 6 月在美国加州理工学院从事博士后研究,2005 年 7 月起加入南京工业大学。主要从事研究方向:固体氧化物燃料电池,锂离子电池,低温催化,太阳能电池等。目前已在 *Nature*、*Nature Energy*、*Chemical Review* 等期刊上发表学术论文 480 余篇,论文被引用 20 000 余次,H-index 为 63。