

甘氨酸-硝酸盐法合成 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 阴极材料及其性能

靳宏建, 王 欢, 张 华, 金 江

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)制备中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO)阴极材料, 探索甘氨酸与金属阳离子摩尔比(G/M)等合成条件对产物性能的影响, 研究了 GBCO 的微观形貌、晶体结构、电导率和电化学性能。结果表明, G/M 为 3.0 的阴极粉料(GBCO-3.0)颗粒细小均匀且比表面积大, G/M 在 2.5~3.5 之间制备的粉料经 1000℃煅烧 5 h 可形成结晶度高的 GBCO 纯相。阴极材料 GBCO 与电解质材料 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)在 1100℃混合煅烧, 未发生明显的化学反应。在 500~800℃范围内, GBCO 阴极的电导率均大于 100 S/cm。1050℃煅烧的 GBCO-3.0 阴极的极化电阻(R_p)最小, 750℃为 $0.125 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

关 键 词: $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; 电导率; 电化学性能; 甘氨酸-硝酸盐法; 阴极

中图分类号: TM911

文献标识码: A

Synthesis and Characterization of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Material by Glycine-nitrate Process

JIN Hong-Jian, WANG Huan, ZHANG Hua, JIN Jiang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) powders were synthesized by the glycine-nitrate process (GNP) with different glycine/metal ratios (G/M) and characterized as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell(IT-SOFC). The effects of G/M ratios on the performance and properties of GBCO electrodes including the morphology, crystal structure, electrical conductivity and electrochemical properties were evaluated. The GBCO powder synthesized at G/M ratio of 3.0 (GBCO-3.0) showed the highest specific surface area. XRD results proved that the precursor powders calcined at 1000℃ for 5 h formed GBCO single-phase when the ratio of glycine to metal was in the range of 2.5–3.5. There were no chemical reaction occurred between the GBCO cathode and the $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) electrolyte after calcination at 1100℃. The electrical conductivities of all GBCO cathodes were over 100 S/cm at intermediate temperature (500–800℃). The GBCO-3.0 cathode calcined at 1050℃ exhibited the lowest polarization resistance (R_p) of $0.125 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 750℃.

Key words: $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; electrical conductivity; electrochemical performance; glycine-nitrate process; cathode

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)是一种将反应物的化学能直接转化为电能的全固态能量转换装置, 其能量利用效率高达 80%左右, 是一种清洁高效的能源转换系统。传统的

SOFC 工作温度高(约 1000℃), 存在密封难度大、材料成本高和长期稳定性差等问题, 降低 SOFC 工作温度至中温范围(500~800℃)有助于扩大材料的选择范围、降低制备成本及延长电池寿命^[1-2]。然而, 工

收稿日期: 2011-08-08; 收到修改稿日期: 2011-10-01

基金项目: 江苏高校优势学科建设资助项目 Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 靳宏建(1986–), 男, 硕士研究生. E-mail: njut_jinhongjian@163.com

通讯作者: 张 华, 教授. E-mail: huazhang@njut.edu.cn

作温度降低,传统的高温阴极材料催化性能急剧降低,电池性能显著恶化.因此,开发中温条件下高性能的阴极材料成为 IT-SOFC 研究领域中的热点^[3-4].

近年来,具有离子-电子混合导电特性的双钙钛矿型复合氧化物 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln 为稀土元素: Pr, Nd, Sm, Gd 等)引起了广泛关注.该类氧化物在中温范围内具有较高的电导率、良好的氧离子传导能力和电化学性能等优点,很有希望成为新型 IT-SOFC 阴极材料^[5-8]. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 复合氧化物中 LnO 和 BaO 层沿着 c 轴交替排列,大量的氧空位存在于稀土层内,极大地提高了该类氧化物的氧离子输运能力. Taskin 等^[9]研究表明 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (GBCO) 在 350℃ 时氧的体扩散系数和表面交换系数分别为 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$. 以 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 为电解质, 700℃ 时 GBCO 阴极的极化电阻为 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 最大输出功率密度达 266 mW/cm^2 ^[10]. 前期研究表明, GBCO 在中温范围内具有良好的电化学性能,是一种很有潜力的 IT-SOFC 阴极材料.

目前, GBCO 阴极材料主要通过固相反应法合成,该方法存在反应周期长粉料粒度大等不足^[11-12]. 甘氨酸-硝酸盐法(GNP)工艺简单,克服了固相反应的不足,可制备出粒径分布均匀、比表面积大且易于低温处理的超细粉末. 本工作采用 GNP 法制备不同甘氨酸与金属阳离子摩尔比(G/M)的 GBCO 阴极材料. 利用 XRD、SEM、直流四探针法、交流阻抗谱法和循环伏安法研究了阴极材料的晶体结构、微观形貌、电导率和电化学性能. 考察 G/M 值和煅烧温度对 GBCO 阴极性能的影响,并确定 GBCO 阴极的最佳合成条件.

1 实验部分

1.1 材料的合成

采用 GNP 法制备 GBCO 阴极和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质粉料. 以 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)为初始原料,按照化学计量比称取后加入适量去离子水溶解混合,然后按摩尔比 $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)/n(\text{Gd}+\text{Ba}+\text{Co}) = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 (G/M)$ 分别加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (合成的粉料分别记为 GBCO-2.0, GBCO-2.5, GBCO-3.0, GBCO-3.5). 将所配制的溶液充分溶解后,在 80℃ 持续搅拌,蒸发多余的水分,待溶液形成凝胶后快速升温加热,凝胶受热剧烈燃烧,生成黑色粉末. 粉末在 700℃ 煅烧 2 h, 去除残留的有机物,得到 GBCO 初始粉料.

以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

(分析纯)为初始原料,合成步骤同上,将 GNP 法的燃烧产物在 700℃ 煅烧 2 h 得到电解质 SDC 的初始粉料.

1.2 试样制备

SDC 初始粉料在 220 MPa 下压制成型,于 1400℃ 烧结 6 h 制得致密电解质试片. 取适量 GBCO 粉料在 100 MPa 下压制成型条状坯体,在 1000~1150℃ 煅烧 5 h,用于烧结性能和导电性能测试. 另取适量 GBCO 粉料,加入 5% 的乙基纤维素松油醇溶液,在玛瑙研钵中充分研磨,得到的阴极浆料均匀涂覆在电解质 SDC 的一侧作为工作电极,在 1000~1150℃ 煅烧 5 h,再将 Ag 浆涂覆在阴极表面,600℃ 煅烧 1 h 用作电流收集器. 将 Ag 浆均匀涂覆在电解质的另一侧作为对电极,环形 Ag 浆涂覆于对电极的同一侧作为参比电极,经 600℃ 煅烧 1 h 得到测试半电池.

1.3 结构及性能表征

采用 D Max/R B 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)(日本理学公司)对合成的粉料进行物相分析,以 Cu 靶为辐射源,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$. 试样的体积密度通过阿基米德法测试. 采用 ASAP 2020 型比表面积分析仪(美国麦克仪器公司)测定粉料的比表面积. 采用直流四探针法(GPS-1850D 型直流电源和 GDM-8255 型双显示数字台式电表)测试试样的电导率,测试温度 30~800℃. 采用 JSM-5900 型扫描电子显微镜(SEM)(日本理学公司)观察样品的微观形貌. 电极在空气中的电化学性能采用 PASTAT-2273 型电化学工作站(美国普林斯顿应用研究公司)进行测试,交流阻抗谱扫描频率 1 MHz~0.1 Hz,测试温度 600~800℃,采用 ZSimpWin 软件对交流阻抗谱进行拟合;极化曲线通过电压阶梯扫描测定,扫描范围 $-1 \sim 0 \text{ V}$,阴极的极化过电位 $\eta_{\text{WE}} = U - IR_{\text{el}}$, 式中: η_{WE} 为过电位; U 为工作电极与参比电极的电位差; I 为通过测试电池的电流; R_{el} 为电解质电阻.

2 结果与讨论

2.1 粉料物相分析

GNP 法是一种低温自燃烧合成法,硝酸盐作为氧化剂,甘氨酸既是燃料又是络合剂. 在前驱体溶液中,甘氨酸中的氨基与过渡金属离子络合,而羧基与碱金属或碱土金属离子络合,从而防止沉淀的生成;在自燃烧过程中,甘氨酸作为燃料被氧化,反应放出热量并产生 N_2 、 CO_2 、 H_2O 等气体,不同 G/M 值直接影响反应的剧烈程度,从而影响粉料的

活性及尺寸. 图 1 为不同 G/M 值的 GBCO 粉料经 1000°C 煅烧的 XRD 图谱, 由图可见, $G/M=2.0$ 时, 由于燃料较少, 硝酸盐分解不完全, 反应放出的热量不能充分满足 GBCO 相的合成, 产物中存在少量杂相; G/M 在 $2.5\sim 3.5$ 之间时, 初始粉料经 1000°C 煅烧 5 h 后均可形成单一正交结构的 GBCO 纯相, 且结晶度较高. 与传统固相反应法相比, GNP 法明显降低了 GBCO 的合成温度并缩短了煅烧时间^[11].

在 SOFC 的工作温度下, 阴极材料与电解质材料应具有良好的化学稳定性, 无化学反应发生, 从而避免第二相的生成及在电解质中引入电子电导. 为了考察阴极材料与电解质之间的高温化学相容性, 将 GBCO 和 SDC 粉料等质量混合, 在 1100°C 煅烧 5 h. 对该混合粉料进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示. 图谱中的衍射峰分别为 GBCO 和 SDC 的特征衍射峰, 没有其他杂相衍射峰出现, 说明 GBCO 阴极材料在 1100°C 以下不会与电解质 SDC 发生化学反应, 两者之间具有良好的化学相容性.

G/M 值的不同导致反应放出热量及剧烈程度的

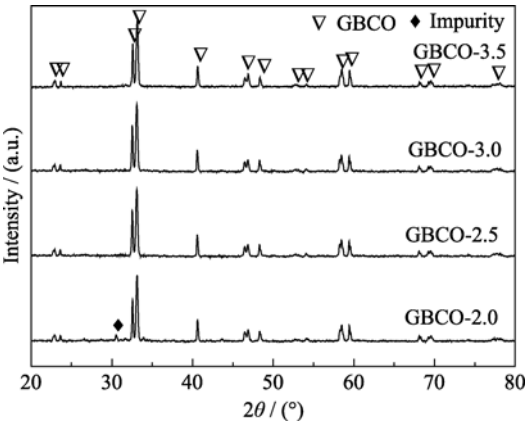


图 1 经 1000°C 煅烧不同 G/M 值的 GBCO 粉料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for GBCO powders with different glycine/metal ratios calcined at 1000°C

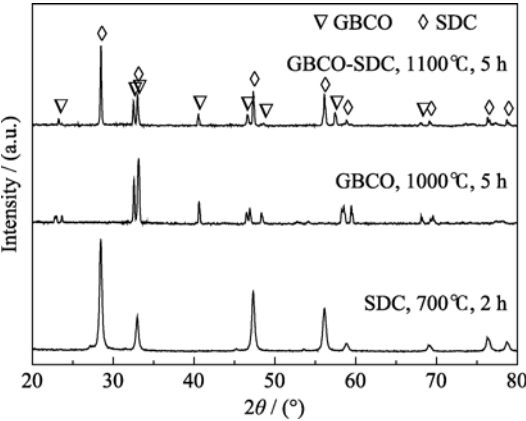


图 2 SDC、GBCO 和 GBCO-SDC 粉料的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of SDC, GBCO and GBCO-SDC powders

不同, 从而影响到粉料的比表面积和颗粒尺寸, 不同条件下合成粉料的比表面积列于表 1. 当燃料不足($G/M=2.0$ 或 2.5)和燃料过剩($G/M=3.5$)时, 反应速度缓慢, 放出气体较少, 粉末中微孔较少, 粉末比表面积相对较低. 当 $G/M=3.0$ 时, 反应剧烈, 放出大量热量的同时产生充足的气体, 致使粉末颗粒中存在大量微孔的泡沫结构, 从而得到颗粒细小均匀、比表面积较高的粉料. 图 3 为 $G/M=3.0$ 合成 GBCO 粉料的 SEM 照片, 从图中可看出 GNP 法制备的 GBCO 粉料颗粒细小且分布均匀.

G/M 值影响粉料的比表面积和颗粒尺寸, 从而导致不同粉料具有不同的烧结性能. GBCO 烧结试样的收缩率和体积密度如图 4 所示, 由图可见, G/M 值是影响试样烧结性能的重要因素之一. 在相同的烧结条件下, GBCO 试样的收缩率和体积密度随着 G/M 值的增大先升高后降低. 当 $G/M=3.0$ 时, 试样的收缩率和体积密度达到最大值, 烧结性能最佳, 致密度最高, 这与比表面积的测试结果相一致. $G/M=3.0$ 所合成的粉料由于颗粒细小均匀且比表面积大, 具有较高的表面能, 高的表面能增加了烧结的推动力, 从而具有最佳的烧结性能. 对于相同 G/M 值的 GBCO 试样, 其收缩率和体积密度均随着烧结温度的升高而增大, 这是因为升高烧结温度, 体积扩散增大, 有助于物质的定向迁移和气孔的排出, 从而导致试样致密性的提高.

2.2 电导率

在实际应用中, 电极材料应具有足够高的电子

表 1 不同 G/M 值的 GBCO 粉料比表面积

Table 1 Specific surface area of GBCO as function of the glycine/metal ratios

G/M	2.0	2.5	3.0	3.5
Specific surface area $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	1.889	6.404	11.423	7.977

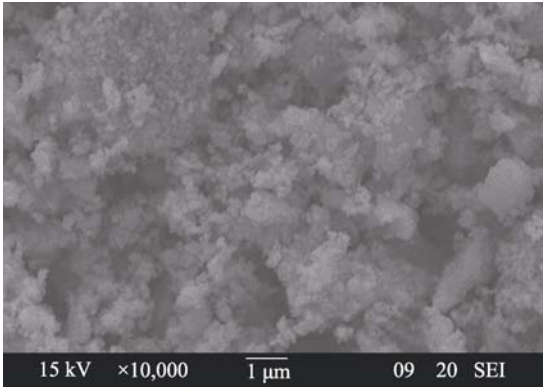


图 3 GBCO-3.0 粉料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of GBCO-3.0 powder

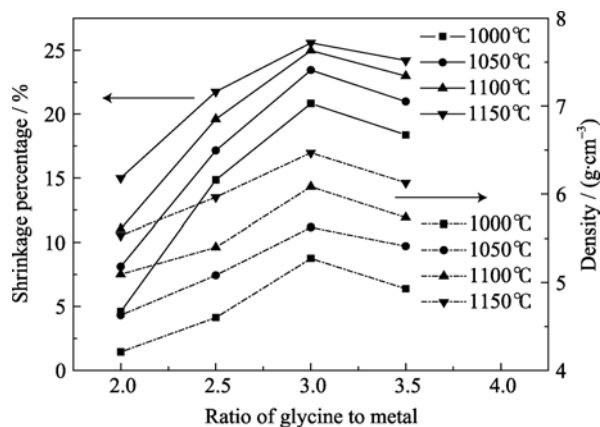


图 4 不同煅烧温度及 G/M 值的 GBCO 试样的收缩率和体积密度

Fig. 4 Shrinkage and densities for GBCO samples with different glycine/metal ratios and calcined at different temperatures

电导率, 以确保电流的有效收集和降低欧姆极化. 1050°C 烧结 5 h 不同 G/M 值的 GBCO 试样的电导率如图 5 所示, 随着 G/M 值的增大, GBCO 试样的电导率先增大后减小, GBCO-3.0 阴极的电导率最高. 在相同的烧结条件下, GBCO-3.0 粉末烧结体的致密度最高, 致密度高可以增加载流子传导的有效路径, 提高载流子的迁移率, 故 GBCO-3.0 试样具有最高的电导率. 图 6 为低温段 GBCO 试样电导率的 Arrhenius 曲线, $\ln\sigma T$ 与 $1000/T$ 近似为直线关系, 这与小极化子导电机制相吻合, 满足 Arrhenius 关系式:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

式中, σ 为样品电导率, A 为指前因子, E_a 为电导活化能, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 通过对图中数据进行拟合, 计算出各样品的小极化子电导活化能, 结果列于图 6 中. 由图可见, GBCO 试样的电导

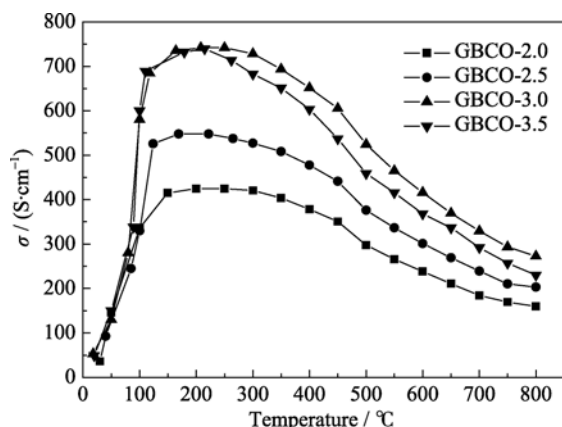
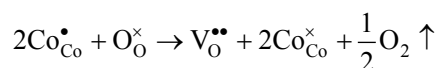


图 5 经 1050°C 煅烧不同 G/M 值的 GBCO 试样的电导率与温度的关系

Fig. 5 Temperature dependence of conductivity for GBCO samples with different glycine/metal ratios calcined at 1050°C

活化能随着 G/M 值的增大先减小后增大, GBCO-3.0 的电导活化能最小, 这可能是由于 GBCO-3.0 粉末颗粒细小且活性高的原因. 活化能减小, 小极化子的跃迁几率增加, 是导致试样电导率增加的一个重要原因.

在 GBCO 阴极中, 由于热效应 Co^{3+} 会发生电荷歧化反应 $2\text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$, Co^{3+} 变成 Co^{4+} 产生电子空穴作为载流子, 所以 GBCO 阴极的电导率与 Co^{4+} 浓度密切相关. 从图 5 中可看出, GBCO 阴极试样的电导率随着温度的升高先增大后减小. 在低温段, 电导率随着温度的升高而增加, 呈现半导体导电特性, 这是由于在低温阶段, 小极化子导电机制占主导作用, 载流子迁移率随着温度的升高而增加, 电导率也随之升高^[13]. 在高温段, 电导率随着温度的升高而下降, 呈现出类似金属导电的特性, 这是由于在高温段, 小极化子导电机制被削弱, 温度升高致使 GBCO 晶格中氧离子空位逐渐增加, 为保持电中性 Co^{4+} 被还原成 Co^{3+} , 其反应如下:



Co^{4+} 被还原致使载流子浓度降低, 同时较高的氧空位浓度可以使氧空位成为载流子的散射中心或捕获陷阱, 导致载流子的迁移率下降, 故 GBCO 的电导率在高温段随着温度的升高而减小^[14-15]. 在 500~800°C, 虽然 GBCO 阴极试样的电导率随着温度的升高而降低, 但仍大于 100 S/cm, 满足 IT-SOFC 阴极材料对电导率的要求^[16].

2.3 电化学性能

阴极粉料的合成方法和煅烧温度直接影响电极的微观结构, 进而影响电极的电化学性能. 为研究合成条件和煅烧温度对阴极电化学性能的影响, 测试了不同 GBCO 阴极在 750°C 的极化电阻(R_p), 如

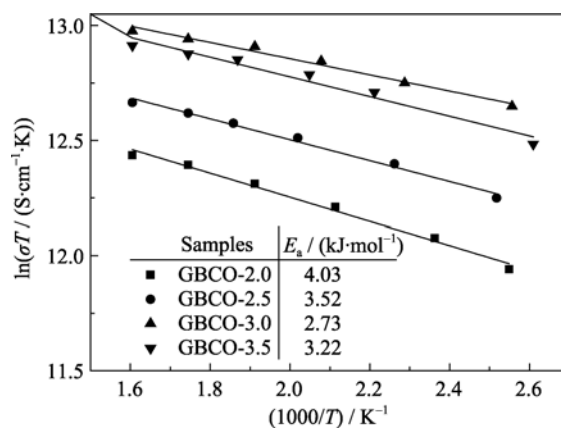


图 6 1050°C 煅烧的 GBCO 试样电导率的 Arrhenius 曲线

Fig. 6 Arrhenius plots of the electrical conductivity for GBCO samples calcined at 1050°C

图 7 所示. 在相同的煅烧温度下, GBCO 阴极的 R_p 随着 G/M 值的增加呈现出先减小后增大的趋势, GBCO-3.0 具有最小的 R_p . 这是因为 $G/M=3.0$ 所合成的粉料颗粒细小均匀且活性高, 在相同的煅烧温度下, 阴极与电解质之间容易接触良好; 此外, 阴极粉料颗粒中存在大量的泡沫结构, 易形成三维多孔的结构, 有利于气体的扩散, 增加三相界面, 从而降低阴极与电解质界面的极化电阻.

对于 G/M 值相同的 GBCO 阴极, R_p 随着煅烧温度的升高先减小后增大, 1000°C 和 1100°C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极的 R_p 明显高于 1050°C 煅烧样品阻值. 图 8 为不同温度煅烧下 GBCO-3.0 阴极断面的 SEM 照片. 由图可见, 由于煅烧温度过低, 1000°C 煅烧后阴极的颗粒分散不均匀且连接不够充分, 阴极与电解质之间存在分层现象, 导致电极极化电阻增加; 煅烧温度过高, 1100°C 煅烧后阴极的气孔率明显减少, 晶粒尺寸增大, 三相界面减少, 不利于气体的

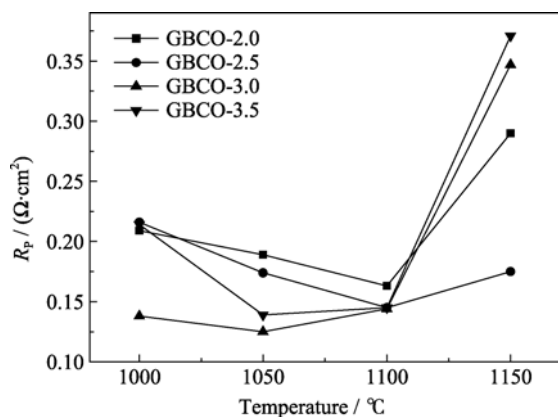


图 7 不同煅烧温度及 G/M 值的 GBCO 阴极在 750°C 时的 R_p
Fig. 7 R_p (750°C) of GBCO cathodes with different glycine/metal ratio calcined at different temperatures

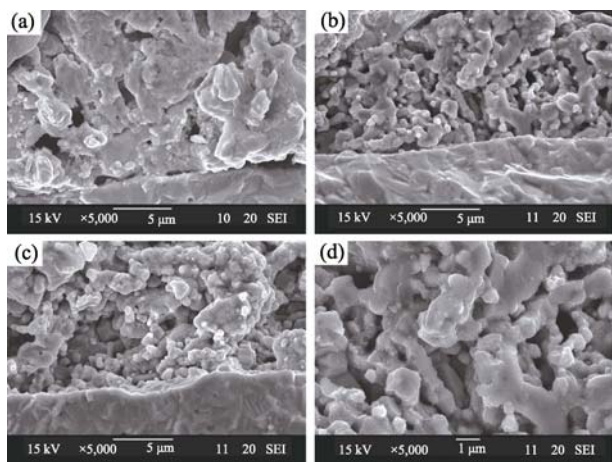


图 8 不同温度煅烧后的 GBCO-3.0 阴极 SEM 断面照片
Fig. 8 Cross sectional SEM images of GBCO-3.0 cathode calcined at different temperatures
(a) 1000°C ; (b) 1050°C ; (c) 1100°C ; (d) Enlarge view of Fig. 8(b)

扩散和氧的吸附解离, 导致电极极化电阻增加; 1050°C 煅烧的阴极, 颗粒之间及阴极与电解质之间均接触良好, 形成了均匀的三维气孔结构, 有利于气体的扩散、解离和离子传输, 从而使得电极的极化电阻最小. 根据图 7 和图 8 可得出, 1050°C 煅烧后的 GBCO-3.0 阴极具有最小的极化电阻, 电化学性能最佳.

图 9 为 1050°C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极在不同测试温度的交流阻抗谱. 图谱采用 $LR_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ 等效电路拟合, 其中 L 为导线产生的电感; R_s 为测试电池的欧姆电阻; R_1 为高频段极化电阻, 对应电荷转移过程的电阻; R_2 为低频段极化电阻, 对应氧气在阴极体内扩散的电阻; Q_1 和 Q_2 为两个常相量. 阴极的 R_p 为 R_1 和 R_2 之和. 由图可见, 测试温度升高, 电极的 R_p 逐渐减小. 这是因为阴极的 R_p 不仅与氧的还原(氧的解离与吸附、电子的转移)有关, 而且还与氧离子在阴极内部及阴极与电解质之间的界面传输有关. 测试温度升高, 电极对氧的催化活性提高, 吸附和解离氧的能力增强, 化学反应速率加快, 同时氧离子迁移率增加, 促进了氧的还原和传输, 致使阴极的 R_p 随着温度的升高而显著减小. 750°C 时, GBCO-3.0 阴极的极化电阻为 $0.125 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 这一结果优于传统固相反应法制备的 GBCO 阴极的性能 (750°C 时其值为 $0.150 \Omega\cdot\text{cm}^2$)^[17]. 这可归因为 GNP 法制备的粉料颗粒细小均匀、活性高, 有利于提高阴极的催化活性, 从而降低阴极的极化电阻.

阴极过电位也是衡量电极电化学性能的重要指标. 图 10 为 1050°C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极在不同测试温度的极化曲线. 相同的电流密度下, 阴极过电位随着测试温度的升高而逐渐降低, 这与极化电阻的测试结果相一致, 随着测试温度的升高, 阴极

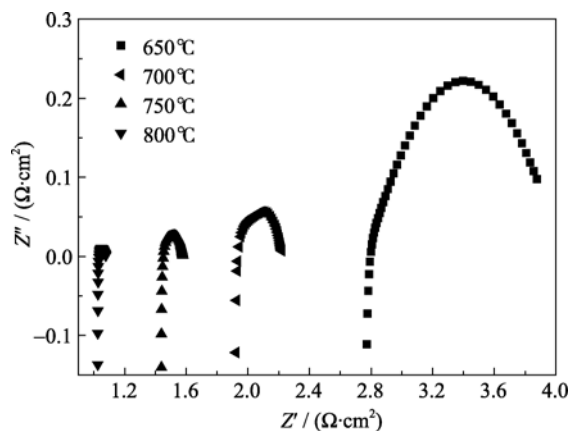


图 9 1050°C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极在不同测试温度的交流阻抗谱
Fig. 9 AC impedance spectra measured at different temperatures for GBCO-3.0 cathode calcined at 1050°C

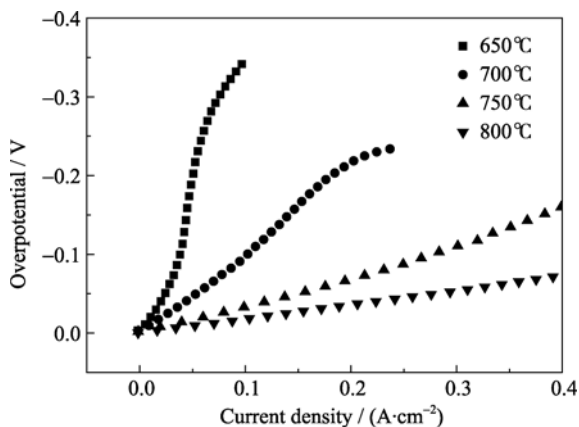


图 10 1050 °C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极在不同测试温度的极化曲线

Fig. 10 Cathodic overpotential curves measured at different temperatures for GBCO-3.0 cathode calcined at 1050°C

催化活性显著提高. 750°C, 当电流密度为 280 mA/cm² 时, 过电位为 100 mV, 说明 GBCO 阴极具有良好的电极活性.

3 结论

采用 GNP 法制备 GdBaCo₂O_{5+δ}(GBCO)阴极粉料, G/M 在 2.5~3.5 之间合成的粉料经 1000°C 煅烧 5 h 可形成正交结构且结晶度高的 GBCO 纯相, 低于固相反应法的合成温度和煅烧时间. 阴极材料 GBCO 与电解质 SDC 在 1100°C 未发生明显的化学反应, 两者之间具有良好的高温化学相容性. 在 500~800°C 范围内, GBCO 阴极的电导率均大于 100 S/cm. G/M 为 3.0 时可制备出颗粒细小均匀、比表面积大的阴极粉料, 且具有最佳的烧结性能和最高的电导率. 1050°C 煅烧的 GBCO-3.0 阴极的极化电阻最小, 750°C 为 0.125 Ω·cm². 当电流密度为 280 mA/cm², GBCO-3.0 阴极的过电位为 100 mV, 很有可能成为一种新型 IT-SOFC 阴极材料.

参考文献:

- [1] Molenda J, Świerczek K, Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, 2007, **173**(2): 657–670.
- [2] Brett D J L, Atkinson A, Cumming D, *et al.* Methanol as a direct fuel in intermediate temperature (500–600°C) solid oxide fuel cells with copper based anodes. *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**(21): 5649–5662.
- [3] Shiono M, Kobayashi K, Nguyen T L, *et al.* Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte/La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, 2004, **170**(1/2): 1–7.
- [4] Huijsmans J P P, Berkel F P F, Christie G M. Intermediate tem-

perature SOFC – a promise for the 21st century. *Journal of Power Sources*, 1998, **71**(1/2): 107–110.

- [5] Zhu C J, Liu X M, Yi C S, *et al.* Electrochemical performance of PrBaCo₂O_{5+δ} layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(1): 193–196.
- [6] Choi M B, Jeon S Y, Song S J, *et al.* Chemical diffusivity and ionic conductivity of GdBaCo₂O_{5+δ}. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(4): 1059–1064.
- [7] Conder K, Podlesnyak A, Pomjakushina E, *et al.* Transport properties and oxygen isotope effect in layered cobaltites RBaCo₂O_{5+x}. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, **310**(2): 907–909.
- [8] Liu Y. YBaCo₂O_{5+δ} as a new cathode material for zirconia-based solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**(1/2): 860–862.
- [9] Taskin A A, Lavrov A N, Ando Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites. *Progress in Solid State Chemistry*, 2007, **35**(2/3/4): 481–490.
- [10] Lin B, Zhang S Q, Zhang L C, *et al.* Prontonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo₂O_{5+x} cathode prepared by gel-casting and suspension spray. *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2): 330–333.
- [11] Chang A M, Skinner S J, Kilner J A. Electrical properties of GdBaCo₂O_{5+x} for IT-SOFC applications. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(19–25): 2009–2011.
- [12] Tarancón A, Peña-Martínez J, Marrero-López D, *et al.* Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of GdBaCo₂O_{5+x} layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(40): 2372–2378.
- [13] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, *et al.* Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃. *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3/4): 273–283.
- [14] Zhou Q J, Wang F, He T M, *et al.* Performances of LnBaCo₂O_{5+x}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(8): 2174–2181.
- [15] Ullmann H, Naoumidis A, Stöver D, *et al.* Ionic/electronic mixed conduction relations in perovskite-type oxides by defect structure. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(6/7): 791–796.
- [16] CAO Yue, GU Hai-Tao, CHEN Han, *et al.* Preparation and characterization of Pr_{2-x}Sr_xCoO_{4+δ} cathode materials for IT-SOFC. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(7): 738–742.
- [17] Li N, Wei B, Huang X Q, *et al.* Characterization of GdBaCo₂O_{5+δ} cathode for IT-SOFCs. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **454**(1/2): 274–279.