

Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 催化析氧催化剂氟离子取代/ 化学还原双活性位点构筑

张新磊 时佳维 蔡卫卫

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院,湖北 武汉 430074)

摘要 环境和能源问题是制约当今社会快速发展的两个瓶颈,而氢能作为一种清洁新型可再生能源技术具备同时解决这两个问题的潜力.电解水制氢被认为是闭环氢能链条的关键所在,而其中阳极析氧反应(OER)动力学缓慢是制约当前电解水技术大规模推广的主要问题.大量前期工作表明,以 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)为代表的钙钛矿氧化物类催化剂具有优越的 OER 活性.为了进一步提升 BSCF 催化剂的 OER 活性,本论文使用氟离子取代和化学还原法在 BSCF 构筑活性氧 O²⁻/O⁻和金属双活性位点,促进 BSCF 的 OER 活性的提升.结果表明,这种拥有双活性位点的改性 BSCF 催化剂表现出较原始 BSCF 催化剂高的多的 OER 催化活性.

关键词 电化学析氧;钙钛矿氧化物;Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ};氟离子取代;化学还原

中图分类号 O646.542

文献标识码 A

0 引言

工业革命以来,人类社会对能源的需求在持续增长,预计在未来 15 年内,全球能源需求将是目前的两倍^[1].但是,当前人类主要能量来源是化石燃料,包括煤炭、石油、天然气等.但是,这些化石燃料不可再生、储量有限且会产生严重威胁人类生存环境的污染气体.因此,可再生清洁能源的被认为是理想的解决人类能源危机的有效方案^[2].氢能作为一种可再生的清洁二次能源,和潮汐能、太阳能、生物能、地热、核能等新能源技术不同,它不受地域限制,且来源广泛、热值较高.同时,由于氢气燃烧产物只有水,因此,氢能技术的推广不仅能解决能源问题,还能同时摆脱燃烧化石燃料所带来的温室效应等环境问题^[3].在氢能技术链条中,制氢是极其重要的一环,而在其中电解水制氢可实现大规模制氢,并可以与其他新能源类型耦合.但是,电解水过程在反应动力学上需要克服一定的反应能垒,导致所需电解电压远大于水的理论分解电压(1.23 V)^[4-6].尤其在阳极侧,电化学析氧反应(OER)的动力学速度慢,限制了电解水技术的大规模应用^[7,8].目前,OER 活性较好的是贵金属铱(Ir)、钌(Ru)以及其氧化物(IrO₂、RuO₂),在电化学环境中表现出了相对较低的过电位^[9,10].但是,即使是贵金属(氧化物)催化剂,其催化 OER 的活性仍有待提高^[11].

同时考虑到贵金属催化剂的高成本,高活性非贵金属 OER 催化剂在最近十年得到了大量研究^[12,13].包括碳基催化剂、金属氧化物、金属碳化物在内的催化剂都表现出来较之 IrO₂、RuO₂ 催化剂更高的 OER 活性^[14].在这些廉价催化剂中,钙钛矿氧化物由于制备简单、热稳定性好^[15-19],在 OER 催化领域得到了广泛关注.研究表明,钙钛矿氧化物晶格氧和表面吸附氧都会影响钙钛矿催化剂的催化活性.在温度较低时,主要是表面吸附氧起到氧化作用,而 ABO₃ 结构钙钛矿氧化物中 B 位金属决定了表面吸附氧的能力.在温度较高时,主要是晶格氧起作用,然而改变 ABO₃ 结构中的 A 和 B 位金属元素或用其他价态的金属原子代替 A 和 B 原子均能调节晶格氧,进而提高催化活性.2011 年,Suntivich^[20]等人科学地评价了 10 种钙钛矿氧化物,得出了 OER 催化活性同 B 位金属 e_g 轨道电子数存在火山型关系的结论:BSCF 的 e_g 电子数约为 1.2,最

接近 1,在目前所开发钙钛矿氧化物催化剂中具有最好的 OER 性能.为了进一步提升 BSCF 的 OER 活性,研究人员对 BSCF 进行了改性研究.

前期工作中,我们证实了使用少量 F 离子部分取代 BSCF 中的 O 离子可以增加活性氧 O^{2-}/O^- 数量并增加催化活性位点的数量,进而实现 BSCF 催化剂 OER 性能提升.在此基础上,本工作使用 H_2 对 F 离子部分取代 BSCF 进行化学还原,原位析出金属纳米颗粒作为催化 OER 活性位点,实现 BSCF 催化 OER 活性的进一步提升.

1 实验部分

1.1 氟离子取代 BSCF 催化剂的制备

本工作使用溶胶-凝胶法制备氟离子取代的 BSCF 催化剂.首先,分别称取 2.6134 g(0.01 mol)硝酸钡、2.1163 g(0.01 mol)硝酸锶、4.6565 g(0.016 mol)六水合硝酸钴以及 1.6160 g(0.004 mol)九水合硝酸铁放入 50 mL 烧杯中,向烧杯中加入 35 mL 去离子水,待完全溶解后,再加入 8.4056 g(0.04 mol)柠檬酸,11.6896 g(0.04 mol)乙二醇四乙酸,0.0741 g(0.002 mol)氟化铵,剧烈搅拌 6 h.接着,将液体转入 50 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,在 160 °C 下水热反应 10 h.将所得凝胶在干燥箱内 60 °C 干燥 12 h.在马弗炉中以 2 °C/min 的升温速率升到 1000 °C,保温 2 h,退火后即得到氟离子掺杂的 BSCF 催化剂,记为 BSCF-2F.

1.2 化学还原 BSCF-2F 催化剂的制备

取少量 BSCF-2F 催化剂于瓷舟并置于管式炉中. $H_2/Ar(v/v=1:9)$ 混合气氛中,以 2 °C/min 的升温速率升到 900 °C,保温 3 h,退火后得到目标催化剂,记为 BSCF-2F-H-900.重复上述步骤分别设置保温温度为 800、850 °C,得到不同还原温度的催化剂,分别记为 BSCF-2F-H-800 及 BSCF-2F-H-850.

1.3 电化学测试

本工作所有电化学测试都是使用传统三电极体系在 Gamry 电化学工作站(Interface 1000E)平台上进行的.进行电化学测试时,使用氧气饱和的 1.0 mol/L 的 KOH 溶液作为电解液,1.0 mol/L KOH 汞/氧化汞电极作为参比电极,高纯碳棒作为对电极,负载有催化剂的玻碳电极作为工作电极.

1.4 物理表征

为了对催化剂的结构和形貌进行系统分析,本工作还对目标催化剂开展了扫描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)及 X 射线光电子能谱(XPS)等物理表征.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构与组成分析

从 BSCF-2F 催化剂的 SEM 照片图 1(a)可以看出,制备得到的 BSCF-2F 催化剂尺寸约 1-3 μm .为了证实目标催化剂的成功合成,BSCF、BSCF-2F 以及不同温度下还原得到的 BSCF-2F-H 催化剂的 XRD 表征结果在图 1(b)中进行了比较.可以发现,BSCF 的 XRD 衍射峰与 $\text{BaCoO}_{2.6}$ (JCPDS 71-2453)标准卡片吻合,说明我们成功制备了 BSCF 催化剂^[21, 22].此外,从图 1 的 XRD 图谱同样可以发现 BSCF-2F 特征峰与 BSCF 基本一致,说明氟离子的取代并未改变 BSCF 氧化物的晶体结构,只是部分取代了氧负离子^[23].然而,经过氢气还原后的 BSCF-2F-H 催化剂中 BSCF 的特征峰全部消失,只在 44°与 52°附近处剩下两个明显的较小的钴铁合金的特征峰,说明 BSCF 氧化物表面晶体结构发生了显著改变.

为了证实催化剂表面结构的变化,进一步考察了 BSCF-2F 催化剂在 H_2 还原处理前后的磁性变化(图 2).可以发现未经过 H_2 还原的原始 BSCF-2F 不具有铁磁性,如图 2(a),而经过 H_2 化学还原处理后的 BSCF-2F-H-800 催化剂具有很强的铁磁性,能被磁铁吸引,如图 2(b),BSCF-2F-H-850, BSCF-2F-H-900 同样具有磁性.主要原因是,经过 H_2 还原后 BSCF-2F 催化剂表面原位析出了 FeCo 金属纳米颗粒.而同样具有较好 OER 催化活性的金属纳米颗粒,通过与 BSCF 催化剂氧缺陷活性位点协同作用会显著提升 BSCF 的 OER 催化活性.

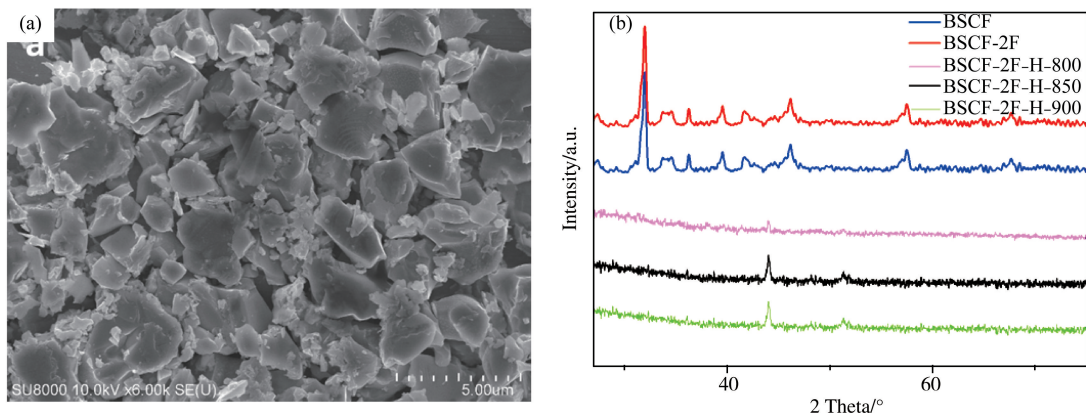


图 1 (a) BSCF-2 催化剂 SEM 照片; (b) BSCF、BSCF-2F 及不同温度还原的 BSCF-2F-H 催化剂的 XRD 图谱

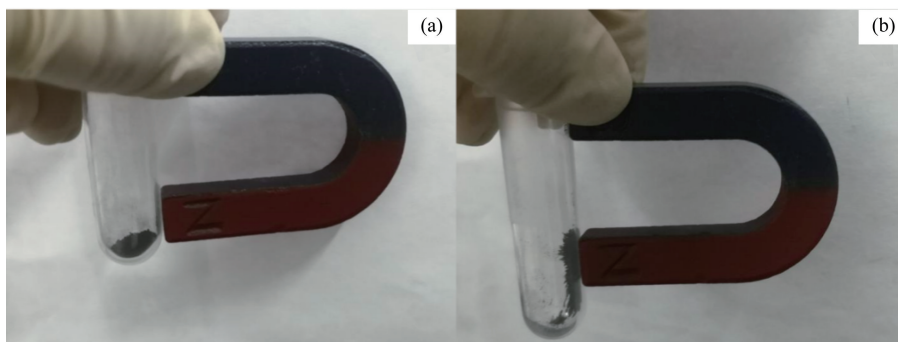


图 2 催化剂化学还原前后磁性对比照片 (a) BSCF-2F; (b) BSCF-2F-H-800

为了对催化剂表面电子状态和组成进行分析,我们对催化剂开展了 XPS 研究.图 3 所示是 BSCF、BSCF-2F 及不同温度还原的 BSCF-2F-H 催化剂 XPS Co 2p 高分辨 XPS 图谱.可以发现 BSCF-2F 催化剂特征峰位置相对于原始 BSCF 催化剂有明显正移,意味着催化剂中 Co 的价态有所降低.原因是 F 离子(-1 价)部分取代了 BSCF 中的 O 离子(-2 价),为了实现电荷平衡, BSCF 中的 Co 阳离子的价态显著降低.当 BSCF-2F 催化剂再经过 H_2 还原后,Co 2p 峰位置继续正移,其中, BSCF-2F-H-850 催化剂正移幅度最大,说明其中价 Co 阳离子态降低幅度最大.但是当还原温度继续升高至 900 °C,峰位置相对于 BSCF-2F-H-850 又有所负移,说明催化剂中 B 位的 Co 阳离子价态略有升高.

图 4(a)所示是 BSCF 与 BSCF-2F 催化剂 O 1s 高分辨 XPS 图谱对比.可以发现,与 BSCF 相比, BSCF-2F 催化剂活性氧 O^{2-}/O^- 含量明显增多,而晶格氧 O^{2-} 比例减少.这一结果说明了 F^- 部分取代 O^{2-} 可以降低 BSCF 中 O 的氧化值,进而增加 OER 催化活性位点数量^[24].这一结论也与 Co 2p XPS 谱图的变化吻合.相类似的,从图 4(b)中也可以发现, BSCF-2F-H-850 催化剂的晶格氧含量 O^{2-} 含量较之 BSCF-2F 显著降低,而活性氧 $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ 有所增加,这一规律也与 Co 2p XPS 谱图的结论相符.所以,可以推测,经过 F 取代和 H_2 还原处理,可以在 BSCF 催化剂中构筑双活性中心,这两种活性中心的协同作用可以显著提升 OER 催化活性.

2.2 电化学测试

由 BSCF-2F 及在不同温度下化学还原后的三种催化剂在氧气饱和的 1 mol/L 的 KOH 电解液中的线性伏安扫描曲线(LSV)比较可知,如图 5(a), BSCF-2F-H-850 催化剂 OER 性能最好,在电流密度 10 mA/cm² 时其过电位仅为 310 mV,表现出了比较优越的 OER 活性.在 800 °C 下还原得到的 BSCF-2F-H-800 催

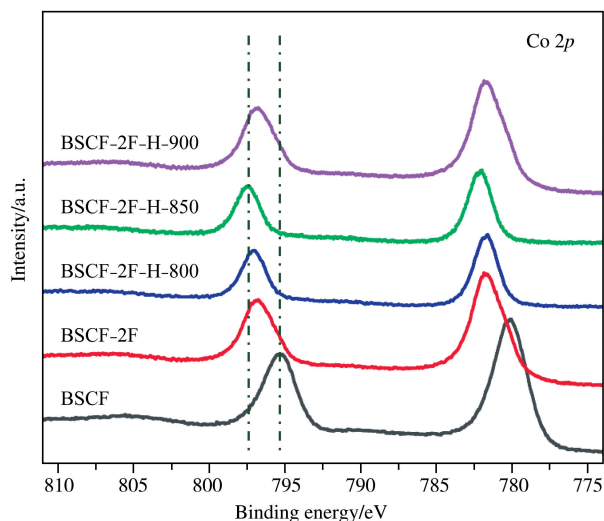


图 3 BSCF、BSCF-2F 及不同温度还原的 BSCF-2F-H 催化剂的 Co 2p 高分辨 XPS 谱图

化剂

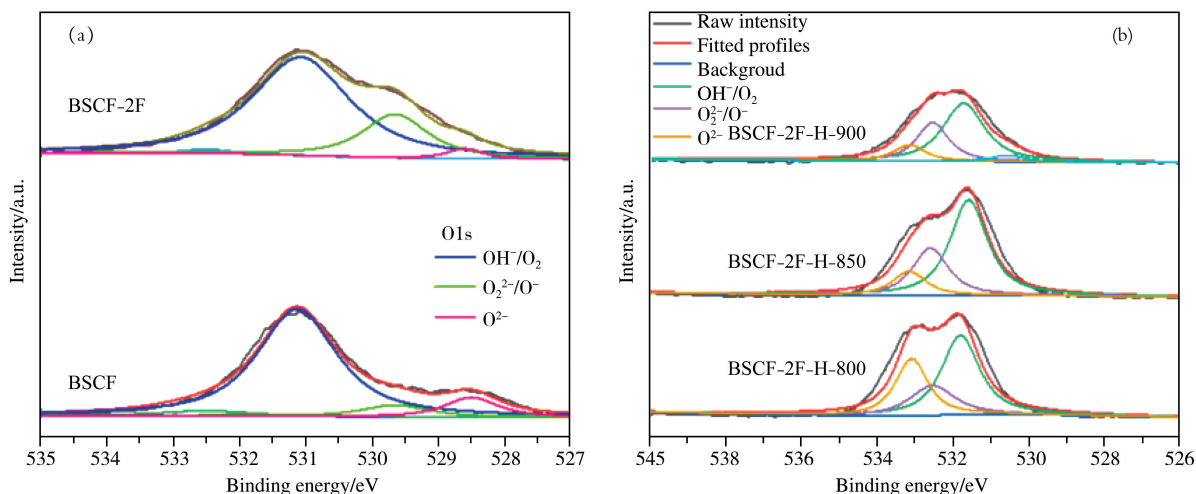


图4 (a)BSCF、BSCF-2F 及(b)不同温度还原的 BSCF-2F-H 催化剂的 O1s 高分辨 XPS 谱图

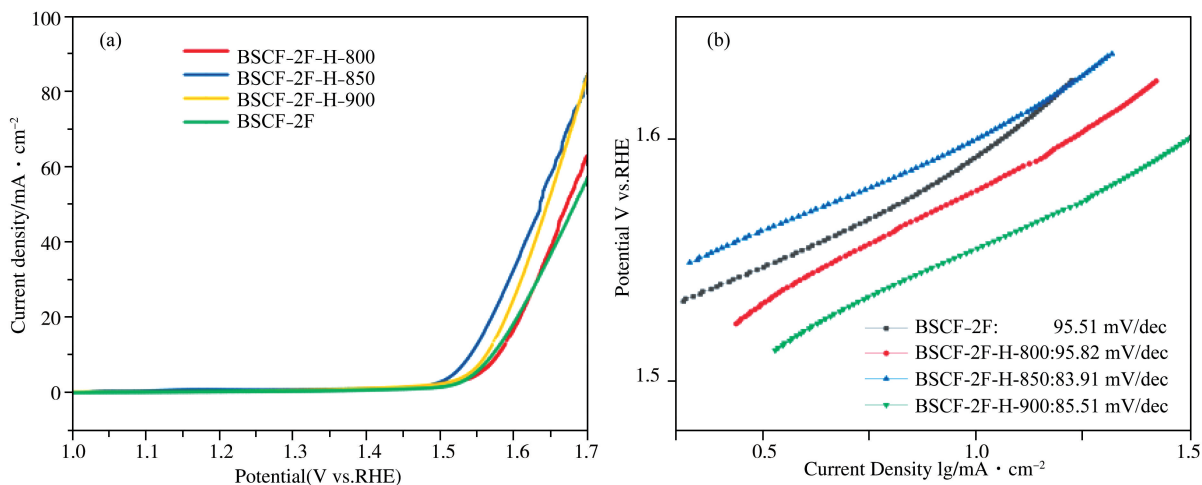


图5 BSCF-2F 及 BSCF-2F-H 催化剂在 1 mol/L 的 KOH 氧饱和和电解液中的 (a)LSV 曲线和对应的 (b)Tafel 曲线。(扫描速度为 10 mV/s)

在该电流密度下过电位略高于 BSCF-2F,但在高电位区表现出优于 BSCF-2F 的性能.因此,可以认为使用 H_2 对 BSCF-2F 进行化学还原后,OER 活性均有不同幅度提升,其中最佳还原温度为 850 $^{\circ}C$.为了进一步探究不同温度下 H_2 还原对催化剂 OER 效果的影响,根据得到的 LSV 曲线数据,处理得到了几种催化剂的 Tafel 曲线图,如图 5(b).Tafel 斜率值越小,说明 OER 过程中直接四电子过程的比例越高^[25].通过拟合得到的 Tafel 斜率可以发现,BSCF-2F-H-850 催化剂的 Tafel 斜率最小,为 83.91 mV/dec,BSCF-2F-H-900 次之,为 85.51 mV/dec,BSCF-2F 与 BSCF-2F-H-800 催化剂基本相等,分别为 95.51 和 95.82 mV/dec.这一结果和图 5(a)中由极化曲线所表现出的 OER 催化性能很好的吻合,进一步说明 H_2 的化学还原增加了 BSCF-2F 催化剂的活性位点,提升了催化剂的 OER 性能,且最佳还原温度为 850 $^{\circ}C$.

催化剂的双电层电容值可由循环伏安法(CV)在非法拉第区测得,其值与电化学活性面积是线性相关的,可以用于描述 OER 催化剂的电化学活性比表面积^[26].图 6(a)-(d)是不同催化剂在非法拉第区,在不同扫速(从 20 mV/S-200 mV/S)的 CV 曲线图.根据 CV 曲线计算得到的双电层电容活性面积与 CV 扫速作图,如图 6(e)为直线关系.根据直线斜率可以计算得到催化剂的面积归一化双层电容值.可以发现,BSCF-2F-H-850 催化剂具有最大的面积归一化双层电容值:19.11 mF/cm²,这一结果与上述的 LSV 曲线结果能够较好对应.与 BSCF-2F-H-850 催化剂相比,BSCF-2F-H-800 催化剂大的双层电容值最小,甚至比 BSCF-2F 催化剂还要低得多.因此也可以推测,BSCF-2F-H-800 催化剂在电化学比表面积更小的前提下能够得到较 BSCF-2F 催化剂更好的 OER 催化性能的主要原因是氧缺陷和表面金属两种活性位点协同作用的结果.

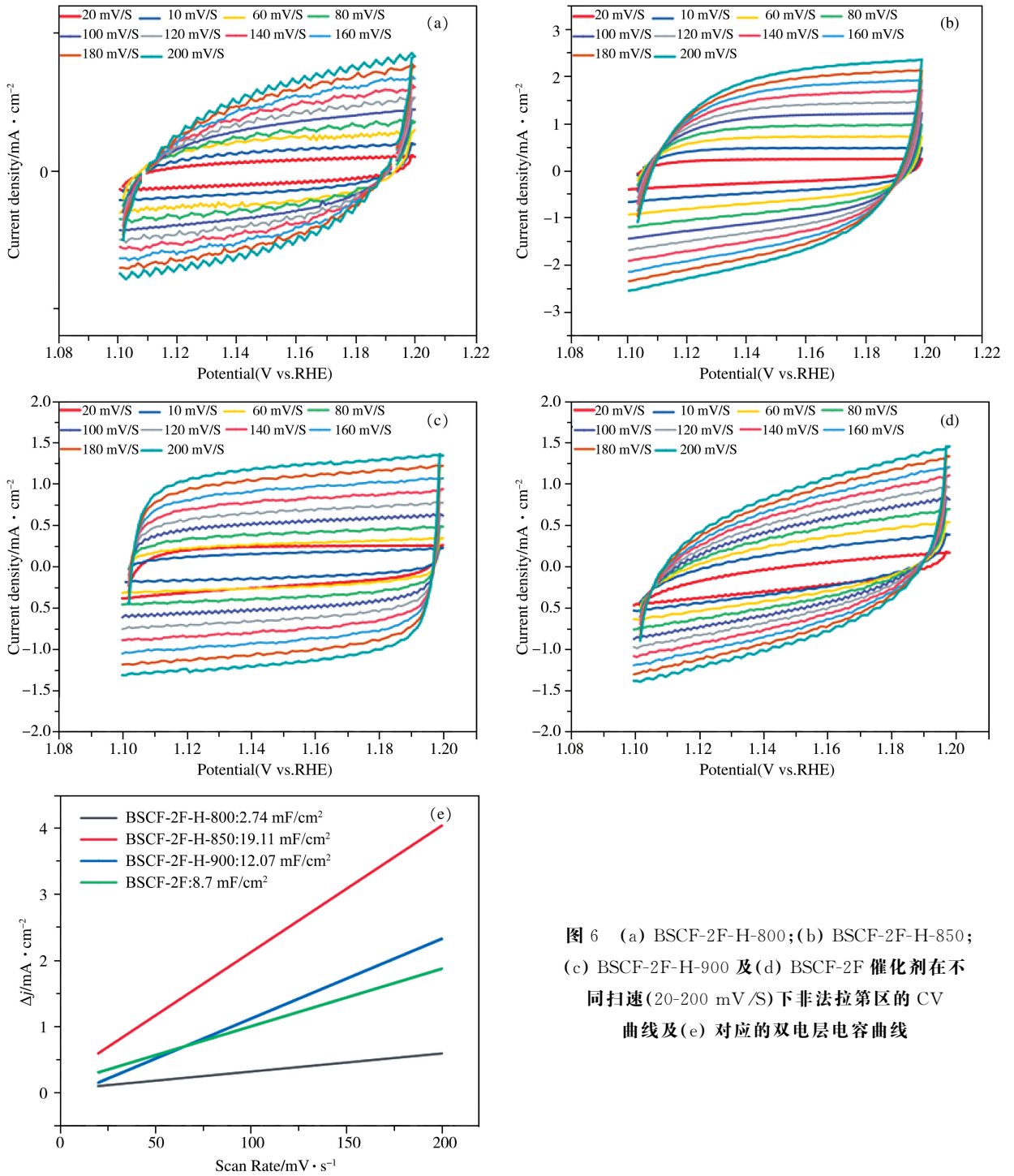


图 6 (a) BSCF-2F-H-800; (b) BSCF-2F-H-850; (c) BSCF-2F-H-900 及 (d) BSCF-2F 催化剂在不同扫速 (20-200 mV/S) 下非法拉第区的 CV 曲线及 (e) 对应的双电层电容曲线

最后,我们对几种催化剂分别进行了电化学阻抗谱 (EIS) 测试以进一步探讨双活性位点协同提升 OER 活性的原因.由 BSCF-2F 及在不同温度下化学还原后的三种催化剂在 1 mol/L 的 KOH 氧饱和电解液中的 EIS 曲线比较可知(图 7),BSCF-2F-H-850 催化剂相同电流条件下 EIS 曲线半圆的半径最小,意味着 OER 过程在 BSCF-2F-H-850 催化剂表面的电荷转移电阻最小^[27].此外,从 EIS 曲线对比我们也可以发现 BSCF-2F-H-850 催化剂表面的电荷转移电阻与 BSCF-2F 相比并没有明显下降.可以得出结论,通过氢气还原在 BSCF-2F 催化

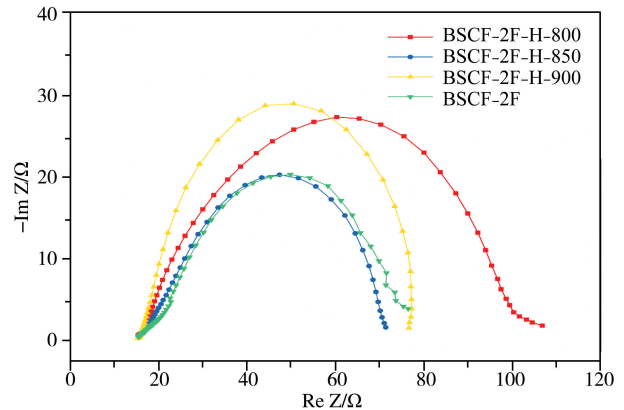


图 7 BSCF-2F 与不同温度化学还原后催化剂的 EIS 曲线

剂表面析出的金属纳米颗粒虽然具有更高的电子电导率,但是在 OER 过程的贡献已经可以忽略不计. BSCF-2F-H-850 催化剂 OER 活性的提升主要原因仍是催化活性位点数量的提升及两种催化剂活性位点协同作用.

3 结论

以 BSCF 为例,本工作提出了一种简单的提升钙钛矿氧化物类 OER 催化剂性能的手段,通过 F 离子取代和后续氢气还原,在催化剂内构筑额外活性氧缺陷并在催化剂表面原位还原金属纳米颗粒.这两种活性位点协同可以显著提升催化剂的 OER 活性. XRD、XPS 等物理表征证实了 F 离子的成功取代及 B 位金属在 BSCF 表面的原位析出. 电化学测试结果表明两种活性位点协同作用可以显著提升 OER 活性且存在优化的氢气还原温度. 850 °C 还原得到的 BSCF-2F-H-850 催化剂催化 10 mA/cm² OER 过电位 310 mV,较只有 F 离子取代的 BSCF-2F 催化剂的过电位为低 30 mV. 综合 Tafel 曲线斜率比较、双层电容数值比较及 EIS 曲线比较,可以证实 BSCF-2F-H-850 催化剂中的两种活性位点可以通过协同作用高效催化 OER.

参 考 文 献

- [1] Xie Junfeng, Zhang Hao, Li Shuang, et al. Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(40):5807-5813.
- [2] Zhang Jian, Wang Tao, Liu Pan, et al. Efficient hydrogen production on MoNi₄ electrocatalysts with fast water dissociation kinetics[J]. *Nature Communications*, 2017, 8:1-8.
- [3] Yu Fang, Li Shizhen, Chen Wanru, et al. Biomass - derived materials for electrochemical energy storage and conversion: overview and perspectives[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2019, 2(1):55-67.
- [4] 田敏. 基于二氧化钨纳米催化剂的构筑及其电析氢性能的研究[D]. 兰州:兰州大学, 2017.
- [5] Lu Shanfu, Pan Jing, Huang Aibin, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 105(52):20611-20614.
- [6] Obata K, Takanabe K. A permselective CeO_x coating improves the stability of oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57:1616-1620.
- [7] Tong Yun, Guo Yuqiao, Chen Pengzuo, et al. Spin-state regulation of perovskite cobaltite to realize enhanced oxygen evolution activity[J]. *Chem*, 2017, 3(5):812-821.
- [8] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(7):546-550.
- [9] 刘业翔. 功能电极材料及其应用 [M]. 湖南:中南工业大学出版社, 1996.
- [10] Bajdich M, Garciamota M, Vojvodic A, et al. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36):13521-13530.
- [11] Zhuang Zhongbin, Sheng Wenchao, Yan Yushan. Synthesis of Monodisperse Au@Co₃O₄ Core Shell Nanocrystals and Their Enhanced Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23):3950-3955.
- [12] Du J, Zou Z, Liu C, et al. Hierarchical Fe-doped Ni₃Se₄ ultrathin nanosheets as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(24):5163-5170.
- [13] Liang Yongye, Li Yanguang, Wang Hailiang, et al. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10):780-786.
- [14] Zhang Rufan, Zhang Yingying, Zhang Qiang, et al. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution. [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7):6156-6161.
- [15] Ravi S, Sarkar A. The electrocatalysis of oxygen evolution reaction on La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} perovskites in alkaline solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(9):4682-4690.
- [16] Wang Yanyong, Xie Chao, Zhang Zhiyuan, et al. In situ exfoliated, n-doped, and edge-rich ultrathin layered double hydroxides nanosheets for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(4):1703363.
- [17] She Sixuan, Yu Jie, Tang Qanqi, et al. A systematic study of oxygen evolution activity and stability on La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} perovskite electrocatalysts in alkaline media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10:11715-11721.
- [18] Wu Gang, Santandreu A, Kellogg W, et al. Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From Nitrogen Doping to Transition-metal Addition[J]. *Nano Energy*, 2016, 29:83-110.
- [19] Pi Yecan, Zhang Nan, Guo Shaojun, et al. Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad

- pH range[J]. Nano letters, 2016, 16(7):4424-4430.
- [20] Jin S, Kevin J, Gasteiger H, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles[J]. Science, 2011, 334(6061):1383-1385.
- [21] Jin S, Gasteiger H, Naoaki Y, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. Nature Chemistry, 2011, 3(7):546-550.
- [22] Emiliana F, Rhiyaad M, Pieter L. Composite electrode boosts the activity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} perovskite and carbon toward oxygen reduction in alkaline media[J]. ACS Catalysis, 2014, 4:1061-1070.
- [23] Emiliana F, Maarten N, Cheng X, et al. Schmidt. Superior bifunctional electrocatalytic activity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}/carbon composite electrodes: insight into the local electronic structure[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(17):1-5.
- [24] Duan Y, Sun S, Xi S, et al. Tailoring the Co 3d-O 2p covalency in LaCoO₃ by Fe substitution to promote oxygen evolution reaction[J]. Chem Mater, 2017, 29:10534-10541.
- [25] Liang H, Hong Y, Zhu C, et al. Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO₃ catalysts[J]. Catalyst Today, 2013, 201:98-102.
- [26] Balej J, Divisek J, Schmitz H, et al. Preparation and properties of raney nickel electrodes on Ni-Zn base for H₂, and O₂, evolution from alkaline solutions Part I: electrodeposition of Ni-Zn alloys from chloride solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(8):705-710.
- [27] Hartnig C, Koper M T M. Molecular dynamics simulation of the first electron transfer step in the oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 532(1-2):165-170.

Dual-active Center Construction of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} for Boosted Oxygen Evolution Catalysis

ZHANG Xin-lei SHI Jia-wei CAI Wei-wei

(School of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract Environmental and energy crisis are two bottlenecks restricting the global development, and hydrogen energy, as a clean new renewable energy technology, has the potential to solve both issues at the same time. Hydrogen production by water electrolysis is considered to be the key segment in the hydrogen cycling and the sluggish kinetics of anodic oxygen evolution reaction (OER) is the primary problem that restricts the large-scale application of state-of-art electrolysis technology. A large amount of preliminary work shows that perovskite oxide catalysts represented by Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) have superior OER activity. In order to further improve the OER activity of BSCF, F substitution and chemical reduction was used to construct active oxygen O²⁻/O⁻ pair and metal dual-active centers in BSCF to boost the OER activity of BSCF. The results showed that this modified BSCF catalyst with dual-active centers exhibited much greater OER catalytic activity than the original BSCF catalyst.

Key words oxygen evolution reaction; perovskite oxide; Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}; F substitution; chemical reduction