

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 纳米颗粒的制备及氧还原催化性能

冯 皓 杜 婧 韩晓鹏 程方益* 陈 军

(先进能源材料化学教育部重点实验室,南开大学化学学院,天津 300071)

摘要: 本文采用溶胶凝胶法制备了一系列不同 Ca 含量的钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.4$) 纳米颗粒, X 射线粉末衍射及精修、扫描电镜表征显示其相纯度和结晶度高, 颗粒平均粒径约 40 nm。在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中进行的氧还原电催化性能测试显示, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品催化活性最高, 表观电子转移数接近 4, 还原电流密度与 Pt/C 催化剂相当, 而催化稳定性优于 Pt/C。进一步研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 样品中 Mn 价态、晶胞参数的改变对氧还原催化活性的影响, 结果表明当 $x=0.3$ 时, 催化剂中 Mn 处于混合价态, Mn-O 键长适中, 最有利于电催化反应。

关键词: 溶胶凝胶法; 钙钛矿; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; 氧还原; 电催化

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)08-1617-09

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.286

Sol-Gel Synthesis of Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim 0.4$) Nanoparticles for Electrocatalytic Oxygen Reduction

FENG Hao DU Jing HAN Xiao-Peng CHENG Fang-Yi* CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: In this work, a series of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskite nanoparticles were prepared through a sol-gel method and investigated as catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). The XRD, SEM and TEM characterization demonstrated high crystallinity of the synthesized particles having diameters of about 40 nm. The crystal structure was determined by Rietveld refinement, indicating variation of the lattice parameters with the amount of substituted Ca. The electrocatalytic properties of the samples were studied using rotating-disk and rotating ring-disk electrode techniques in KOH aqueous solution. Investigations on the composition-performance relationship of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ perovskites revealed that mixed Mn valence and medium Mn-O bond length favored the ORR electrocatalysis. Among the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ series, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ exhibited outstanding ORR activity, enabled an apparent 4-electron pathway and showed superior durability compared to the benchmark carbon-supported Pt nanoparticles. Furthermore, metal-air cells assembled with $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ could deliver high charge and discharge capacity with flat plateaus. The considerable catalytic performances of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles indicate their promising application as low-cost and high-abundance catalysts in alkaline fuel cells and metal-air batteries.

Key words: sol-gel synthesis; perovskite; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; oxygen reduction; electrocatalysis

收稿日期: 2013-04-03。收修改稿日期: 2013-05-10。

国家自然科学基金(No.21231005); 863 课题(2011AA050704); 973 项目(2011CB935900)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fycheng@nankai.edu.cn

0 前言

日益严峻的能源短缺与环境污染问题促使人们积极开发清洁、可再生能源与技术,来减少当今社会对化石燃料的依赖。在众多的解决方案中,金属-空气电池和燃料电池技术具有环保、比能量高等优点,应用前景广阔^[1-4]。这两类电池中,空气电极即阴极负载的催化剂对性能有着关键影响^[5-7]。贵金属催化剂(以铂及铂基合金为代表)催化性能最为出众^[7],然而存在资源稀缺、成本高昂以及稳定性欠佳等问题,限制了其规模生产和应用^[8-10],寻找廉价的非贵金属基催化剂成为研究热点。过渡金属氧化物(如简单氧化物^[11],尖晶石型氧化物^[12],烧绿石型氧化物^[13],以及钙钛矿型氧化物^[8])由于具有相对较高的催化活性,低成本,制备简单等优点,受到广泛关注^[14-18]。

钙钛矿型氧化物(通式 ABO_3) 在化学组成和晶体结构上有多种变化^[19-20],通常 A 位上是稀土或碱土金属离子, B 位上是过渡金属离子。在 A、B 位置上进行掺杂或取代,会得到非计量比的钙钛矿型混合氧化物,可表示为 $A_{1-x}A'B_{1-y}B'_yO_3$,其催化活性依取代元素的种类和取代量不同而有着明显的变化^[21-23]。其中部分取代的 La-Mn 钙钛矿,即 $La_{1-x}A'Mn_{1-y}B'_yO_3$,有着良好的氧还原催化活性。对其催化活性随化学组成的变化规律,有研究给出了基于 σ^* 反键轨道(即 e_g 轨道)电子填充数的解释^[2]。然而,该解释所依赖的实际 e_g 轨道电子填充数需要通过复杂的手段进行确定,不利于性质的直观预测。同时, La-Mn 基钙钛矿材料的性能与结构的关联规律仍有待深入研究。本文采用溶胶凝胶法制备了一系列 A 位 Ca 取代的 $LaMnO_3$ ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $x=0\sim0.4$) 纳米颗粒,对其进行了结构、形貌和氧还原催化性能的表征,研究了不同样品中 Ca 取代量对晶胞参数和催化活性的关联,考察了化学组成和 Mn 价态的影响,并且从另一角度讨论了晶体中锰氧键键长和催化活性的对应关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用溶胶凝胶法合成了系列 Ca 含量不同的 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x=0\sim0.4$) 样品。首先,按所需的计量比将 $Mn(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $CaCl_2$ 溶于 20 mL 去离子水中。然后,在磁力搅拌下缓慢加入 10 mL 柠檬酸溶液(柠檬酸与总金属离子物质的量比 2:1)。溶

液先变浑浊,随着柠檬酸的不断加入,不溶物进一步生成了配合物而溶解,溶液又逐渐变得澄清。之后将溶液移入水浴锅,80 °C 水浴加热使溶液中的水分蒸发,得到浅黄色的凝胶。将得到的凝胶在鼓风干燥箱内 80 °C 干燥过夜,最后将干凝胶转入箱式电阻炉,空气气氛中 700 °C 煅烧 6 h 使其成相。 $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 的样品分别以 LMO、LCM1、LCM2、LCM3、LCM4 来表示。

1.2 催化剂表征

采用日本 Rigaku MiniFlex-600 X 射线衍射仪(XRD)来表征催化剂的物相;使用 Cu $K\alpha$ 石墨单色器辐射($\lambda=0.154\ 06\ nm$),管电压 40 kV,管电流 200 mA,以步扫方式采样,扫描角度 2θ 的范围从 $10^\circ\sim80^\circ$,步长 0.02° ,间隔 2 s。样品的原子发射光谱(ICP-AES)测试采用美国 Thermo IRIS Advantage 光谱仪,形貌分析使用了日本 JEOL JSM-7500F 场发射扫描电子显微镜(SEM)以及荷兰 Philips Tecnai F20 场发射透射电子显微镜(TEM)。为分析催化剂表面的元素价态,采用美国 Perkin Elmer PHI 1600 ESCA 能谱仪进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试。

1.3 电化学性能测试

电化学实验使用 Princeton Parstat 263A 及 2273 电化学工作站,测试采用三电极体系^[24-25],此体系使用饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片电极作为对电极,玻碳(GC)材质的旋转圆盘电极(RDE)或玻碳圆盘-铂环的旋转环盘电极(RRDE)作为工作电极。其中 RDE 直径 4 mm,RRDE 圆盘直径 4.2 mm。

工作电极上所负载的催化剂涂层制备工艺如下:将制得的钙钛矿催化剂(20wt%)与 Vulcan XC-72 导电炭黑混合并研磨均匀。将所得混合物加入到 1 mL 异丙醇中,再加入 35 μL Nafion 溶液(为防止其酸性对氧化物造成腐蚀,事先以碱中和)作为黏合剂。将所得到的悬浊液超声分散 30 min,得到较为均匀的浆液。用进样枪吸取一定量的墨水(RDE 4.0 μL ,RRDE 4.5 μL)滴在电极表面,待溶液略微挥发,形成较为平整的表面时,将电极置于乙醇气氛中干燥 6 h,防止过快干燥导致涂层开裂。为进行对比,使用炭黑负载的铂催化剂(Pt/C, 20wt%)^[26]按同样的工艺制成催化剂涂层作为参照。

电解液采用 0.1 mol·L⁻¹ KOH 水溶液,测试之前按照实验需求通氧气或氩气 30 min 使之饱和,测试期间所需气流在电解液液面上方吹扫以保证电解液内气体饱和。若非特别指明,本文中所用电势皆为相

对于 SCE 参比电极的电势 ($\text{pH}=13$ 时, 0.990 V versus RHE)。

空气电池制备工艺如下:活性物质、导电炭黑、黏结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)按 3:6:1 的质量比混合,以泡沫镍为基材涂片, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 6 h 制成空气电极,以锂片为负极,玻璃纤维为隔膜,四甘醇二甲醚(TEG-DME)为电解液组装成 2032 扣式电池。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 展示了所制备的钙钛矿催化剂样品的 XRD 谱图。衍射数据说明各样品都具有很高的结晶度,其中未进行 Ca 取代的 LMO 具有立方结构,与标准 PDF 卡片 No.75-440 相吻合,属于 $Pm\bar{3}m$ 空间群。Ca 取代的样品 LCM1、LCM2、LCM3 具有非常相近的正交结构,属于 $Pnma$ 空间群,而样品 LCM4 除了钙钛矿相之外,还含有少量的杂相(图 1 中 ▲ 符号

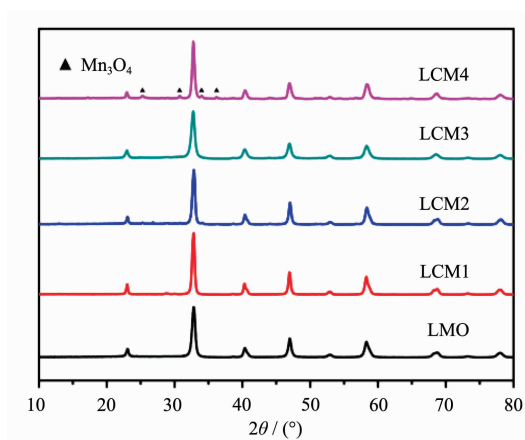


图 1 LMO 与 LCM 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of LMO and LCM catalysts

所示),仔细对照之后归属为正交相的四氧化三锰。Ca 取代的 LCM 催化剂的实际化学组成通过 ICP-AES 测试来进行确定,数据表明样品的实际组成同其名义组成非常接近,见表 1。

表 1 LCM 催化剂名义组成与实际组成的比较

Table 1 Nominal and determined compositions of LCM catalysts

	Nominal La/Ca	Determined La/Ca
LCM1	0.9:0.1	0.91:0.10
LCM2	0.8:0.2	0.83:0.19
LCM3	0.7:0.3	0.70:0.27
LCM4	0.6:0.4	0.61:0.39

使用 GSAS EXPGUI 软件^[27]对 XRD 数据进行了 Rietveld 精修来进一步确定制备的钙钛矿催化剂的晶体结构和晶胞参数。从图 2 中可以看出,未掺杂的 LMO 拥有典型的 ABO_3 型钙钛矿结构, Mn^{3+} 离子和周围的 O^{2-} 离子一同组成 MnO_6 八面体, La^{3+} 离子则位于 MnO_6 八面体组成的框架的间隙位置。而对于 Ca 取代的 LCM 样品,其 MnO_6 八面体框架被扭曲了,使得晶体结构从 LMO 的立方相变成了正交相, $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ 离子无序占据着八面体框架的间隙位置。由于 Ca^{2+} 的半径比 La^{3+} 小,从 LCM1 到 LCM3 随着钙含量的增加,相应的晶胞参数有减小的趋势,如表 2 所示。

2.2 形貌分析

通过扫描电镜和透射电镜表征了样品的形貌, LMO 和 LCM 系列形貌非常近似,各样品均由大小较为均一,平均粒径 40 nm 左右的纳米颗粒堆积而成。以 LCM3 为例,图 3a、b 和 c 中的显微图像反映了不同放大倍数下的纳米颗粒形貌,而图 3d 中的高

分辨透射电镜(HRTEM)照片表明样品具有相当高的结晶度,并且能够看到清晰的晶格条纹,相邻条纹之间的间距为 0.266 nm ,对应于 LCM 钙钛矿的(121)晶面。

2.3 氧还原催化性能分析

对所制备的 LMO 与 LCM 系列催化剂的氧还原催化活性进行了表征。将催化剂制成涂层,负载于玻碳工作电极上,首先使用循环伏安法(CV),在 $0\sim-0.6\text{ V}$ 的电势区间中,以 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速进行测试。所得到的 LMO 与 LCM 系列的 CV 曲线非常相近,看不到明显的氧化峰,有一个出峰位置在 -0.32 V 附近的还原峰,而作为参照的 Pt/C 的 CV 曲线的还原峰出峰位置更正一些,在 -0.22 V 。

样品的氧还原催化性能使用了 RDE 来进一步研究。图 4b 展现了 LMO、LCM 系列和 Pt/C 参照物在氧气饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 水溶液中、电极转速为 $1600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时测得的线性扫描伏安曲线(LSV)。在所有进行测试的催化剂中, Pt/C 表现出了最好的

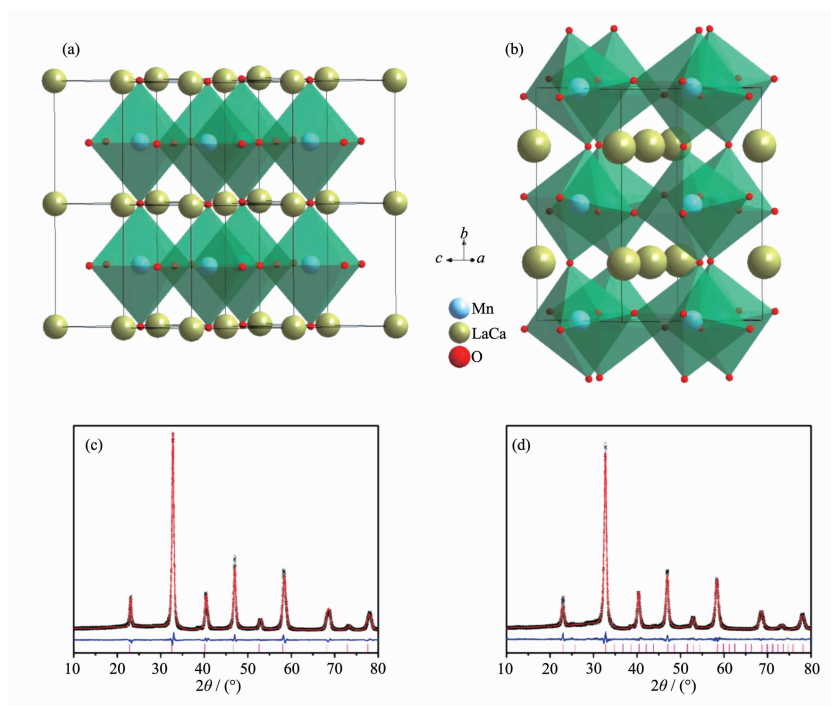


图 2 LMO 与 LCM3 的晶体结构以及对应的 Rietveld 精修后的 XRD 谱图: (a,c) LMO; (b,d) LCM3

Fig.2 Crystal structures (a,b) and XRD patterns (c,d) via Rietveld refinement of LMO (a,c) and LCM3 (b,d)

表 2 LMO 和 LCM 催化剂的 Rietveld 精修结果

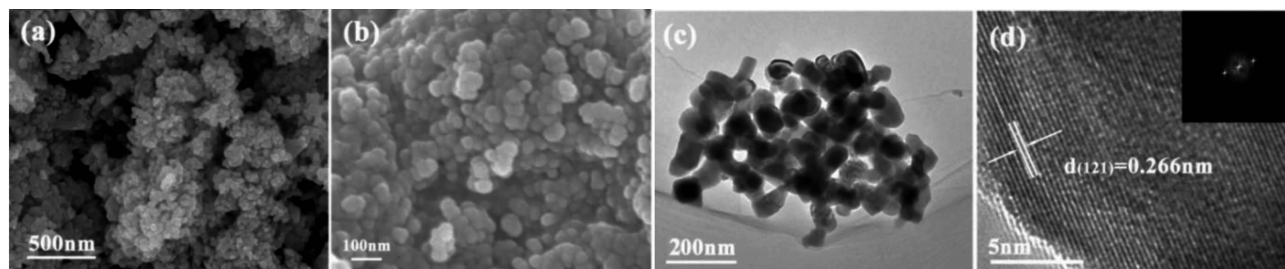
Table 2 Rietveld refinement results of LMO and LCM catalysts

Catalyst	LMO	LCM1	LCM2	LCM3
Composition	LaMnO ₃	La _{0.9} Ca _{0.1} MnO ₃	La _{0.8} Ca _{0.2} MnO ₃	La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃
Crystal structure	Cubic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Cell parameters / nm	<i>a</i> : 0.389 42(1)	<i>a</i> : 0.548 82(15) <i>b</i> : 0.775 96(21) <i>c</i> : 0.553 28(15)	<i>a</i> : 0.545 86(12) <i>b</i> : 0.774 57(18) <i>c</i> : 0.551 62(12)	<i>a</i> : 0.545 42(9) <i>b</i> : 0.772 35(8) <i>c</i> : 0.546 71(8)
Average Mn-O bond length / nm	0.194 7	0.197 1	0.196 8	0.196 0

性能,包括较正的起始电位,以及最大的极限电流密度。而在不同组成的钙钛矿氧化物之中,起始电位都比较接近,在极限电流密度这个指标上,LCM3 接近

Pt/C,LCM2、LMO、LCM1、LCM4 的极限电流密度依次递减,具体的数据详见表 3。

从图 4c 中可以详细分析 LCM3 催化剂在不同



SEM images at low (a) and high (b) magnification, (c) TEM image, and (d) HRTEM image with FFT pattern

图 3 LCM3 的电镜照片

Fig.3 SEM and TEM images of LCM3

表 3 LMO, LCM 和 Pt/C 催化剂的电化学性能比较
Table 3 Electrochemical performance of LMO, LCM and Pt/C

	$E_{\text{onset}} / \text{V}$	$E_{\text{half}} / \text{V}$	$I_s / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_m / (\text{mA} \cdot \text{mg}^{-1})$
LMO	-0.13	-0.31	6.55	106.8
LCM1	-0.13	-0.35	5.97	97.3
LCM2	-0.13	-0.34	6.77	110.3
LCM3	-0.12	-0.31	7.09	115.5
LCM4	-0.15	-0.28	5.47	89.2
Pt/C	-0.05	-0.22	7.10	115.7

E_{onset} , E_{onset} , E_{half} , I_s and I_m are the onset potential, half-wave potential, specific current density and mass current density, respectively

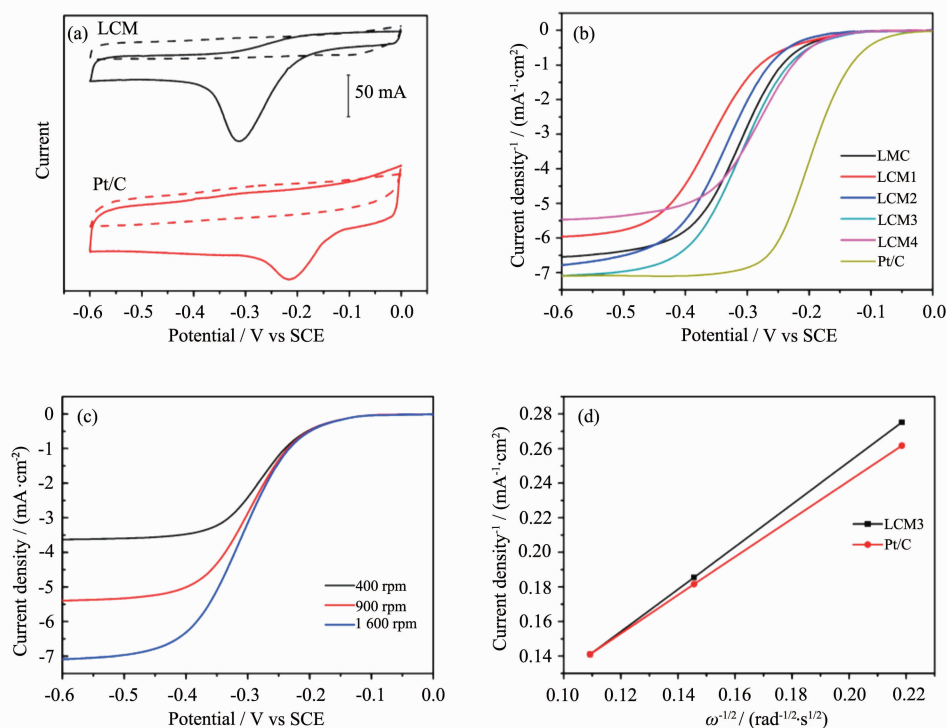


图 4 (a) LCM 与 Pt/C 在 O₂ 饱和(实线)及 Ar 饱和(虚线)的电解液中的 CV 曲线 (b) LMO、LCM 和 Pt/C 在电极转速为 1 600 r·min⁻¹ 时 LSV 曲线 (c) LCM3 在不同电极转速下的 LSV 曲线 (d) LCM3 和 Pt/C 的 K-L 图

Fig.4 (a) CV curves of LCM and Pt/C in O₂-saturated (solid line) or Ar-saturated (dotted line) electrolyte. (b) LSV curves of LMO, LCM and Pt/C at the electrode rotating speed of 1 600 r·min⁻¹. (c) LSV curves of LCM3 at different electrode rotating speeds. (d) K-L plots of LCM3 and Pt/C

电极转速下 O₂ 饱和的电解液中的 LSV 曲线。从 0~-0.13 V 是电荷转移控制区, 电流密度基本不随着电极转速的变化而变化。从-0.13~0.4 V, 这个区间内电流密度逐渐增大, 是动力学-扩散混合控制区; 电位更负之后, 曲线形状趋向平坦, 极限扩散电流出现, 说明已经进入了扩散控制区。

氧还原反应有 2 种可能的途径, 即 4 电子过程和 2 电子过程。4 电子过程氧气被直接还原为-2 价, 而 2 电子过程中会有中间体过氧化物生成。具体

的反应路径可以依靠 Koutecky-Levich(K-L)方程以及 RRDE 测试来进行确认。根据如下所示的 K-L 方程^[28]进行了拟合:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{nFAKC^0} - \frac{1}{0.62nFAD_{\text{O}_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C^0 \omega^{1/2}} \quad (1)$$

方程中 I 、 I_k 、 I_d 分别表示电流密度测量值、动力学电流密度、极限扩散电流密度, n 表示在氧还原反

应中转移的电子数, F 表示法拉第常量 ($96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A 表示电极的几何面积 (cm^2), K 表示反应的速率常数, D_{O_2} 表示氧气的扩散系数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C^0 表示电解液中的氧气饱和浓度, ν 表示电解液的动力学粘度, ω 表示电极旋转的角速度。图 4d 显示了 LCM3 和 Pt/C 的 K-L 拟合图, 二条直线都有相当高的拟合度。根据 K-L 方程, 直线的斜率反映了氧还原反应中转移的电子数 n 。一般公认 Pt/C 的氧还原过程为 4 电子过程^[29], 而在同一测试条件下, 可以看到 LCM3 的 K-L 斜率与 Pt/C 接近, 计算得到 LCM3 催化的氧还原反应中转移的电子数 n 为 3.60, 可认为是准 4 电子过程。

使用负载催化剂的 RRDE 进行 LSV 测试, 进一步来分析反应过程中的转移电子数。反应中电极圆盘上产生的中间体过氧化物, 随着电极的旋转会扩散到圆盘外围的铂环上。在环上施加一个比圆盘高的电压(0.5 V), 使到达环上的过氧化物迅速被氧

化^[30]。根据盘电流与环电流的大小关系就可以计算出反应中转移的电子数 n 。

图 5a 显示了不同电极转速下, LCM3 的盘电流和环电流, 曲线的形状与趋势同之前的 RDE 测试数据一致。根据测得的盘电流与环电流数值, 过氧化物生成率与反应中的转移电子数可以由方程 2、3 算出^[31]。

$$Y_{\text{peroxide}} = 200 \frac{I_r/N}{I_d + I_r/N} \quad (2)$$

$$n = \frac{4NI_d}{NI_d + I_r} \quad (3)$$

式中 I_d 表示盘电流, I_r 表示环电流, N 表示电极的捕获率。图 5b 显示了计算结果, 在 $-0.2\sim-0.6\ \text{V}$ 的电势范围内, 过氧化物生成率非常低, 介于 1.0% 到 1.5% 之间, 而相应的转移电子数非常接近 4.0。这些结果进一步证实了 LCM3 催化的氧还原反应为 4 电子过程。

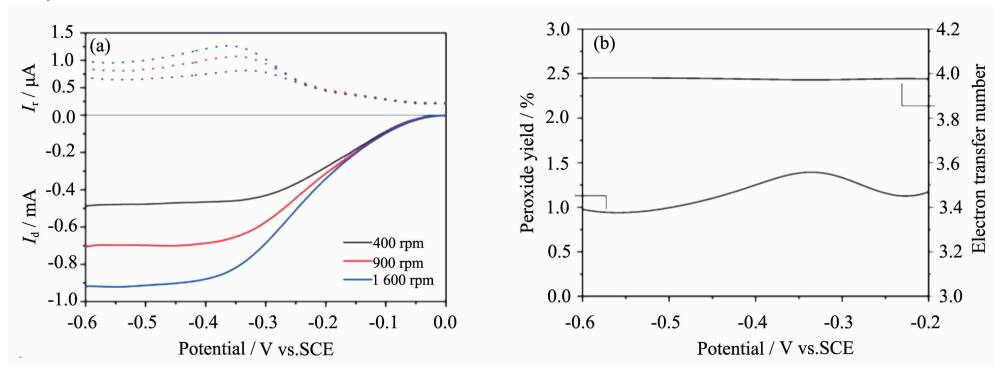


图 5 (a)不同电极转速下 LCM3 催化剂在 RRDE 上的 LSV 曲线, 实线为盘电流, 虚线为环电流; (b)相应的过氧化物生成率和电子转移数

Fig.5 (a) LSV curves on RRDE for LCM3 at different rotation rates. (b) peroxide species yield and electron transfer number

接下来使用 Tafel 曲线进一步反映了 LCM3 的催化活性。图 6 显示了 LCM3 与 Pt/C 的 Tafel 曲线, 动力学电流 I_k 根据方程 4 进行了传质修正。

$$I_k = \frac{I_d I}{I_d - I} \quad (4)$$

图中可见在低电位区出现了线性区间, LCM3 和 Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 62 mV/decade 和 71 mV/decade, 接近 25 °C 时的理论值 59 mV/decade (按 $2.303RT/F$ 计算, 式中 R 表示气体常数, T 表示绝对温度, F 表示法拉第常量)^[28]。比 Pt/C 更低的 Tafel 斜率说明 LCM3 具有优异的氧还原催化活性。

除了高的催化活性, 在碱性电解液中, LCM 催

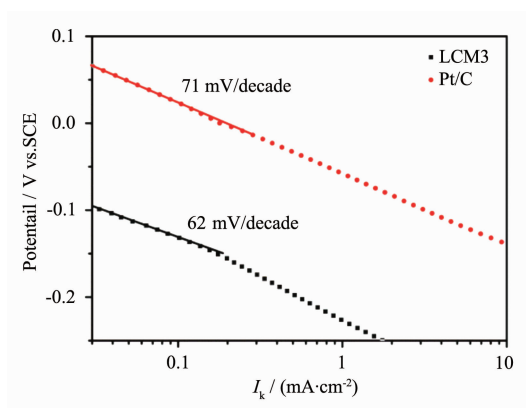


图 6 LCM3 与 Pt/C 的 Tafel 曲线

Fig.6 Tafel plots of LCM3 and Pt/C

剂还拥有良好的稳定性。图7是 LCM3 与 Pt/C 在 -0.5 V 电位下的计时电流曲线, LCM3 的 ORR 电流密度在持续极化了 10 h 之后只衰减了 5%, 而作为参照的 Pt/C 在同样条件下衰减了 12%。Pt/C 的衰减在之前的文献中已有报道, 原因归结为碳遭到了腐蚀, 以及铂颗粒的溶解或者团聚^[10,32]。LCM3 稳定的催化活性可能是由于其结构在碱性条件下较为稳定, 难以溶解, 且其纳米颗粒本身堆积较为紧密, 不会发生进一步的团聚。

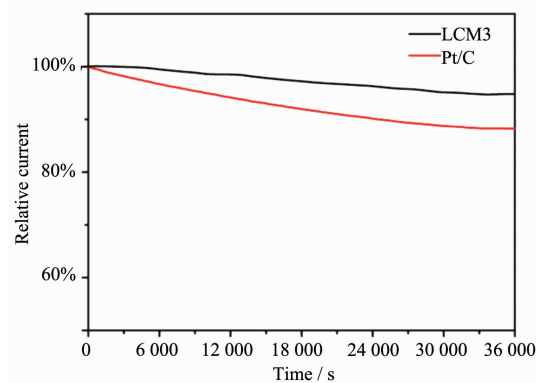


图7 LCM3 与 Pt/C 的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperometric curves of LCM3 and Pt/C

为了考察应用性能, 我们将 LCM3 作为空气电极催化剂组装成 $\text{Li}-\text{O}_2$ 空气电池, 在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的恒电流条件下其首次充放电曲线如图8所示, 电池首次充放电容量表现良好, 接近 $4\,000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{carbon}}$, 在 4.2 和 2.7 V 左右有很好的充放电平台, 与 Xu 等报导的 LaSrMnO_3 纳米管所组装的锂空气电池相接近^[33]。因此, LCM 纳米催化剂在空气电池中有潜在应用前景。

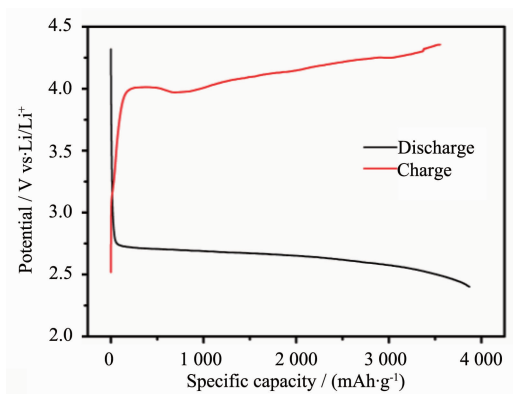


图8 使用 LCM3 作为催化剂的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池首圈充放电曲线

Fig.8 First charge-discharge curves of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries assembled with LCM3 catalyst

2.4 LCM 催化剂组成与活性的关系

在钙钛矿型 ORR 催化剂中, B 位的金属离子被认为是 ORR 活性中心^[6], B 位离子的种类和价态对催化剂的活性有着重要的影响。为了排除不同种类元素的影响而专注于单一元素价态的变化, 我们在 A 位进行了 Ca 的掺杂, 而在 B 位不进行掺杂。未进行掺杂的 LMO 中 Mn 的价态为 +3 价。进行了掺杂的 LCM, 由于 A 位上用 +2 价的 Ca 取代了 +3 价的 La, 为了保持电中性, B 位上 Mn 的价态会相应的升高到 +3 和 +4 价之间的混合价态。由于 LCM 的组成非常接近名义组成, 因而可以算出 LCM1、LCM2、LCM3 中 Mn 的价态分别为 +3.1、+3.2、+3.3。

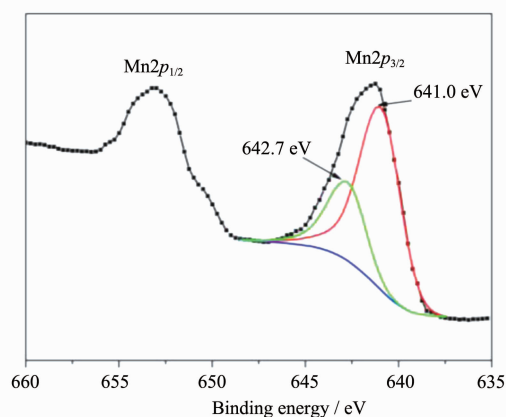


图9 LCM3 中的 Mn2p XPS 谱图

Fig.9 Mn2p XPS spectra of LCM3

为了确定 LCM 系列中 Mn 的表面价态, 进行了 XPS 测试。以性能最好的 LCM3 为例, 图9显示了其 Mn2p 能谱, 位于 642 和 653 eV 的两个峰可以分别归属为 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 。在 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 区间内通过拟合分峰可以分出 2 个峰, 在 642.7 eV 的峰归属为 Mn^{4+} ^[34], 而在 641.0 eV 的峰归属为 Mn^{3+} ^[35]。基于 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 所对应的峰面积, 可以计算出 Mn 的平均氧化态为 +3.3, 与计算得到的平均价态结果相一致, 说明催化剂表面与体相中的 Mn 价态没有明显的差异。相应的 e_g 轨道填充值为 0.7, 与之前报道的中等程度的 e_g 填充值(略低于 1) ORR 性能最好相吻合。

除此之外, 我们从晶体结构上探讨了可能影响催化剂 ORR 性能的因素。Rietveld 精修的结果显示由于化学组成的差异, 所制备的钙钛矿催化剂中 Mn-O 键的键长有所变化。如表 2 以及图 10 所示, 未进行取代的 LMO 中 Mn-O 键长较短, 为 0.194 7 nm。LCM 中由于 Ca 的引入, 使得原先的 MnO_6 八面体框架发生了一定程度的扭曲, Mn-O 平均键长有

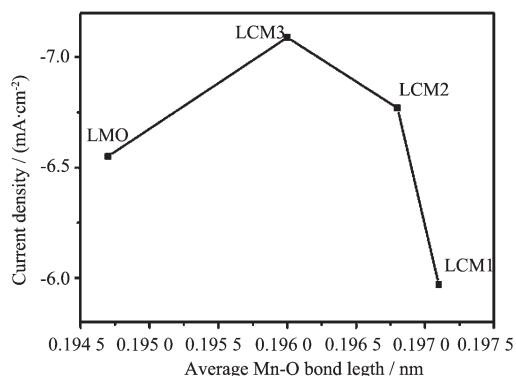


图 10 LCM 催化剂的 ORR 催化活性与平均 Mn-O 键长之间的关系

Fig.10 Relationship between ORR catalytic activity and average Mn-O bond length of LCM

所增加。而随着 Ca 含量的增加,从 LCM1 到 LCM3,样品的晶胞逐渐减小,因而 Mn-O 平均键长也依次缩短,分别为 0.197 1、0.196 8 和 0.196 0 nm。可见性能最优的 LCM3 中 Mn-O 键平均键长在所测试的各钙钛矿样品中处在中等的程度,这使得催化剂中的 Mn 原子与 ORR 的反应物和产物相互作用程度适中,吸附和脱去都不需要克服太强的能垒,整体上有利于催化反应的进行,因而表现出好的 ORR 催化活性。

3 结 论

通过溶胶凝胶法制备了一系列 Ca 含量不同的钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0\sim0.4$) 纳米颗粒。XRD 表征和 Rietveld 精修说明其结晶度和晶相纯度高,SEM 和 TEM 照片显示其形貌为较为均一的团聚纳米颗粒。在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 水溶液中进行的氧还原性能测试显示 $x=0.3$ 样品的催化还原电流密度接近 Pt/C,而稳定性更优。探讨了样品化学组成的变化导致的 Mn 价态和晶胞参数的改变,以及这些变化对 ORR 催化活性的影响,结果显示混合价态和中等程度 Mn-O 键长对催化反应最为有利。

参考文献:

[1] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. *Nat. Mater.*, **2012**,**11**:19-29
 [2] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. *Nat. Chem.*, **2011**,**3**:546-550
 [3] Cheng F Y, Chen J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**:2172-2192
 [4] Zhao Y L, Xu L, Mai L Q, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*

A, **2012**,**109**:19569-19574

[5] Neburchilov V, Wang H J, Martin J J, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:1271-1291
 [6] CHENG Fang-Yi(程方益), CHEN Jun(陈军). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2013**,**71**:473-477
 [7] HAN Hong-Tao(韩红涛), TANG You-Gen(唐有根). *Chin. J. Power Sources (Dianyuan Jishu)*, **2006**,**30**:454-457
 [8] Sunarso J, Torriero A A, Zhou W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:5827-5834
 [9] ZHANG Zhong-Lin(张忠林), YUAN Juan-Ning(员娟宁), SUN Yan-Ping(孙彦平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**27**(12):2413-2418
 [10] Liang Y Y, Wang H L, Zhou J G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:3517-3523
 [11] Benbow E M, Kelly S P, Zhao L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:22009-22017
 [12] Cheng F Y, Shen J, Peng B, et al. *Nat. Chem.*, **2011**,**3**:79-84
 [13] Oh S H, Nazar L F. *Adv. Energy Mater.*, **2012**,**2**:903-910
 [14] Winther-Jensen B, Winther-Jensen O, Forsyth M, et al. *Science*, **2008**,**321**(5889):671-674
 [15] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**:B1263-B1268
 [16] Débart A, Paterson A J, Bao J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:4521-4524
 [17] Cheng F Y, Chen J. *Nat. Chem.*, **2012**,**4**:962-963
 [18] LI Dan-Lin(李丹林), LI Shang(李赏), PAN Mu(潘牧). *J. Hubei Univ. (Hubei Daxue Xuebao)*, **2011**,**33**:98-102
 [19] LIN Sheng-Ling(林生岭), XU Shao-Fen(徐绍芬), CHENG Ye(成烨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(11):1637-1642
 [20] HU He-He(胡合合), LUO Yong-Chun(罗永春), KANG Long(康龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**(10):2130-2138
 [21] Hyodo T, Hayashi M, Miura N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**:L266-L267
 [22] Niu Y J, Zhou W, Sunarso J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**:9619-9622
 [23] MIAO Jian-Wen(缪建文), FAN Yi-Ning(范以宁), JIN Yong-Shu(金永漱), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**(12):1361-1365
 [24] Han X P, Zhang T R, Du J, et al. *Chem. Sci.*, **2013**,**4**:368-376
 [25] Du J, Pan Y D, Zhang T R, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:15812-15818
 [26] Zhu J, Su Y, Cheng F Y, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**166**:331-336

- [27]Toby B H. *J. Appl. Cryst.*, **2001**,**34**:210-213
- [28]Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, **2000**
- [29]El-Deab M S, Ohsaka T. *Angew Chem Int Ed*, **2006**,**45**: 5963-5966
- [30]Li X X, Qu W, Zhang, J J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, **158**:A597-A604
- [31]Cheng F Y, Shen J, Ji W Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**,**1**:460-466
- [32]ZHANG Huan(章欢), DAI Yu(戴煜), HU Xiao-Hong(胡晓宏), et al. *Sci. Sin. Chim. (Zhongguo Kexue: Huaxue)*, **2011**,**41** (12):1784-1790
- [33]Xu J J, Xu D, Wang Z L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:3887-3890
- [34]DiCastro V, Polzonetti G, Contini G, et al. *Surf. Interface. Anal.*, **1990**,**16**:571-574
- [35]Oku M, Hirokawa K. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1976**,**8**:475-481