

静电纺丝法制备 La_2CuO_4 纳米管阴极材料及其电化学性质研究

孙丽萍 赵 辉* 王文学 李 强 霍丽华

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用静电纺丝法制备了一维管状中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)阴极材料 La_2CuO_4 。利用 XRD、TG-DTA、FT-IR 和 SEM 对材料的结构和微观形貌进行分析。研究表明, 700 °C 烧结 2 h 得到平均直径 150 纳米、形貌均一的 La_2CuO_4 纳米管。900 °C 烧结 0.5 h 得到纳米管间连接充分并与电解质紧密接触的纤维电极。利用交流阻抗技术对电极的性能进行研究发现, La_2CuO_4 纳米管阴极材料具有比粉体材料更优越的电极性能。纳米管阴极在 700 °C 的极化电阻为 $1.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而同一组成粉体电极的极化电阻为 $1.61 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 氧分压测试结果显示纳米管电极反应的速率控制步骤为电荷转移过程。

关键词: La_2CuO_4 纳米管; 中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC); 阴极材料; 电极反应

中图分类号: O614.33*1; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)04-0757-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.044

Electrochemical Performance of La_2CuO_4 Nanotube Materials Prepared via Electrospinning Method

SUN Li-Ping ZHAO Hui* WANG Wen-Xue LI Qiang HUO Li-Hua

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education,
School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: La_2CuO_4 nanotubes are successfully synthesized by electro-spinning technology. The structure and morphology of the materials are characterized by XRD, TG-DTA and SEM, respectively. The results show that La_2CuO_4 nanotubes with an average diameter of 150 nm are obtained after sintering at 700 °C for 2 h. The La_2CuO_4 nanotube forms sufficient connection with each other, and good contact with the electrolyte after sintering at 900 °C for 0.5 h. Comparing the results obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), it is clearly observed that the nanotube cathode exhibits superior performance than the powder cathode. The area specific resistance (ASR) of the nanotube cathode is $1.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700 °C in air, whereas for the powder one with the same composition, the ASR is $1.61 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The oxygen partial pressure measurement indicates that the charge transfer process is the rate-limiting step of the nanotube electrode reactions.

Key words: La_2CuO_4 nanotubes; Intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC); cathode materials; electrode reaction

0 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFCs)作为一种高效的能量转化装置,其成功应用将有效地节约能源并减少能源利用过程中环境污染物的排放。研究表明,

改善现有阴极材料的电极性能是加快其实用化进程的关键因素之一^[1-5]。因此开发性能优良的新型阴极材料成为人们关注的热点课题。

阴极作为 SOFC 的重要组成部分需要满足以下要求:(1) 对氧还原反应具有较高的催化活性;(2) 较

收稿日期:2013-06-11。收修改稿日期:2013-10-10。

国家自然科学基金(No.51072048, 51102083)、黑龙江省杰出青年科学基金(JC201211)和黑龙江省自然科学基金(B201107)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com; 会员登记号: S060016480P。

高的电导率;(3)良好的热化学稳定性及与电解质材料的化学相容性;(4)理想的孔隙率等。优化阴极材料的性能有两个主要途径:一是提高阴极的电催化活性,提高氧还原能力;二是增大三相反应界面,提供充分的反应活性位点。目前的大多数研究集中在:(1)开发新型的离子-电子混合导体,主要通过现有阴极材料进行掺杂和改性来实现^[6-8]。(2)制备复合阴极,即在电子导电的材料中加入离子导电的第二相物质,形成兼具电子导电和离子导电的复合材料,从而比单一材料具有更高的阴极效率^[9-12]。最近的研究发现阴极的性能不仅与电极材料组成密切相关,而且也与电极的微结构息息相关。构筑优良的阴极微观结构可以增加三相反应区面积,改善各种载流子以及气体在电极内部的输运过程,进而提高阴极的电化学性能。

近年来,一维纳米结构材料由于特殊的尺寸、形貌和表面组成的改变而具有不同于体相材料的独特物理化学性质而倍受关注。在SOFC研究领域,研究者也开始把目光投向了这些一维纳米材料。Pinedo等制备了 $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 纳米管并测试其作为SOFC阴极的电化学性能,发现850℃的极化电阻为 $0.12\ \Omega\cdot\text{cm}^{2[13]}$ 。Sacanell等制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 纳米管阴极并研究了烧结条件与材料微观结构的关系^[14-15]。Zhang等报道了纳米管状LSM/YSZ复合阴极的合成,结果显示这些纳米结构材料具有良好的电化学性能^[16]。我们的近期研究结果也表明,纳米管电极可以显著改善气体的扩散过程^[17],可见一维纳米材料在SOFC阴极材料的开发研究方面具有潜在的前景。

Cu系复合氧化物具有较高的氧化、还原催化活性和独特的电化学性能,成为人们热衷研究的新材料之一。 La_2CuO_4 具有四方晶系结构,研究主要集中于超导及有害气体催化消除领域^[18-20],而在SOFC的应用研究较少。本文采用静电纺丝法制备了 La_2CuO_4 纳米管,考察其作为中温固体氧化物燃料电池阴极的电化学性能。

1 实验部分

1.1 La_2CuO_4 纳米管的合成

采用静电纺丝法制备 La_2CuO_4 纳米管,过程如下:准确称取1.0 g聚乙炔吡咯烷酮(PVP,分子量90 000),加入11.4 mL乙醇和5 mL去离子水,随后按化学计量比加入硝酸镧和硝酸铜,密封搅拌12 h

至溶液均匀透明,在室温下放置12 h,得到前驱体溶液进行纺丝。静电纺丝参数设置如下:电压20 kV,纺丝头和接收器距离21 cm,给料速度 $1\ \text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。将得到的前驱体纤维在700℃空气中烧结2 h得到产物。产物物相和形貌通过TG-DTA,XRD和SEM进行表征。为便于比较电极形貌对电极性能的影响, La_2CuO_4 粉体材料采用固相法合成^[21]。

1.2 电极的制备

$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO)陶瓷片由CGO (Rhodia Courbevoie, France)粉末在100 MPa加压成型,再于1 400℃烧结10 h制备得到致密度大于理论密度95%的电解质片。取适量 La_2CuO_4 纳米管,加入松油醇(4%乙基纤维素)为分散剂,混合均匀后对称地涂在CGO陶瓷片的两侧,在400℃烧结2 h除去有机物,再于900℃烧结0.5 h制备成阴极。最后阴极表面均匀涂覆金浆,并在500℃和800℃分别烧结30 min得到测试电极。电极的微观结构用SEM (Hitachi, S-4700 FEG)进行观察。 La_2CuO_4 粉体电极采用同样方法制备。

1.3 材料的结构及电化学性能表征

材料的热分析采用美国Perkin-Elmer公司的Pyris-Diamond热重-差热分析仪,升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度范围为25~900℃,测试气氛为空气。采用Bruker D8-Advance型X射线粉末衍射仪进行物相分析,工作电流40 mA,管压40 kV,Cu靶 $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)。电极的电化学性质用交流阻抗技术进行研究 (Autolab PGState30电化学工作站),扫描频率1 MHz~0.1 Hz,空气-氮气混合气氛,温度为550~700℃。阴极极化曲线通过电压阶梯扫描测定^[22]。阴极上的极化过电位通过下式计算: $\eta_{\text{WE}}=\Delta U_{\text{WR}}-iR_{\text{el}}$, η_{WE} 为阴极过电位, ΔU_{WR} 为工作电极与参比电极的电位差, i 为流经电池的电流, R_{el} 为电解质电阻。

2 结果与讨论

2.1 差热-热重(TG-DTA)分析

图1为PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维的差热-热重(TG-DTA)曲线。从图中可以看出整个烧结过程可以分为复合纤维的分解、反应和 La_2CuO_4 形成3个过程。首先,在100℃之前DTA出现一个较小的吸热峰,TG曲线上对应6wt%左右的失重,这是复合纤维中水和乙醇的挥发;温度升高到217℃时,DTA上出现一个放热峰,对应TG上产生4%左

右的质量损失,主要为纤维中无机盐结晶水的失去;290 °C对应的较大放热峰和40%左右的质量损失为PVP侧链和硝酸铜的分解、以及硝酸镧的初步分解;350 °C对应一个大的放热峰和37%左右的质量损失,为PVP主链以及硝酸镧的分解所致;400 °C之后DTA曲线基本不变,而TG曲线在400~700 °C对应1.3%左右的质量损失(如图1内插图所示),为PVP和硝酸镧的最终分解;700 °C之后TG曲线无失重,表明纤维中的溶剂和PVP均已除去,无机盐类已分解完全。

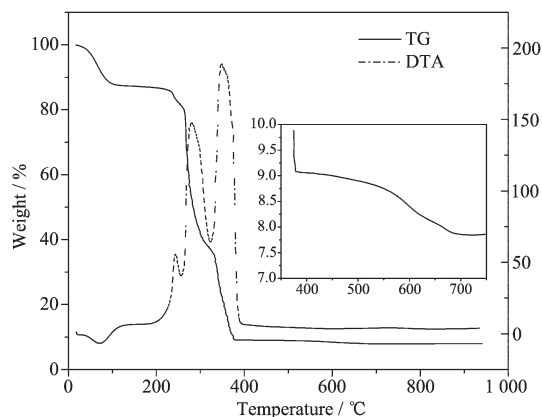


图1 PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维的差热-热重分析曲线

Fig.1 DTA-TG curve of PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ composite nanofibres

2.2 物相分析

图2为PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维在不同温度下烧结后的XRD谱图。可以看出,复合纤维在烧结前没有出现明显的衍射峰,为无定形态。400 °C烧结的样品出现 La_2O_3 特征峰;当烧结温度达到600 °C时,谱图中出现了 La_2CuO_4 特征峰,但没有形

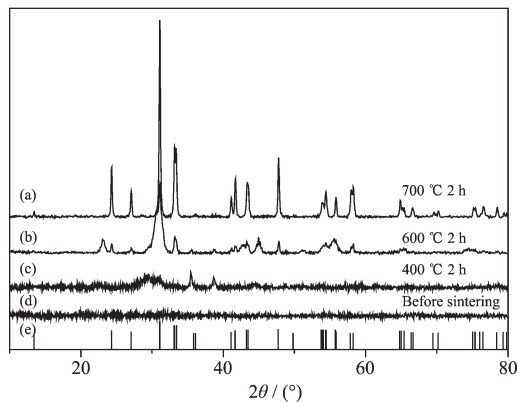
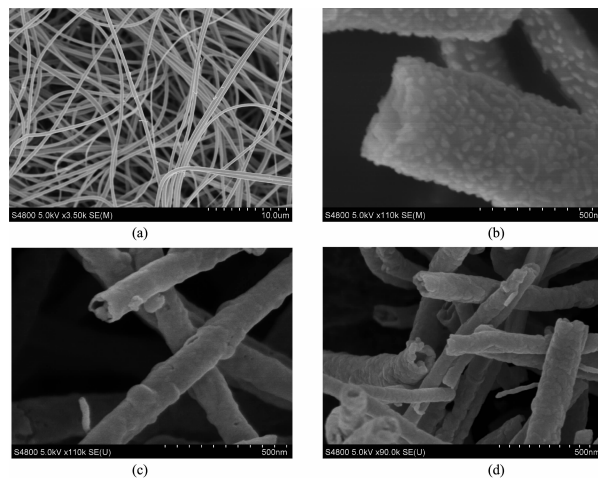


图2 PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of the PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ composite nanofibres

成良好的结晶状态,同时伴有杂质峰出现,这是由于过低的烧结温度导致反应进行不完全。经过700 °C烧结后,谱图中出现了尖锐的衍射峰,与(PDF No. 30-0487)的 La_2CuO_4 标准谱图完全一致,说明700 °C烧结后形成单一相 La_2CuO_4 氧化物。以上结论与TG-DTA的分析结果是一致的。

2.3 纳米管微观结构表征(SEM)

图3为PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维在不同温度烧结后的SEM图像。由图可见,未经烧结的纤维表面光滑,直径约300~400 nm,长度在10 μm以上。400 °C烧结后的纤维已经具有明显的纳米管结构,直径400 nm左右,表面存在分散的微晶粒;600 °C烧结的纤维直径进一步减小到150 nm,呈现出典型的纳米管结构,管壁由连接紧密的氧化物晶粒组成。继续升高温度至700 °C,纳米纤维依然保持空心管状结构,只是表面变得粗糙不平,管壁上的纳米粒子更为明显(图3(d))。结合XRD和TG-DTA的分析结果可知,700 °C烧结2 h得到 La_2CuO_4 纳米管材料。



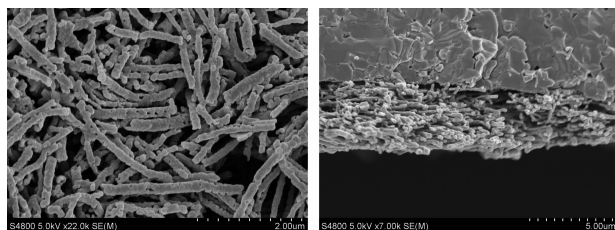
(a) Before sintering, (b) 400 °C 2 h, (c) 600 °C 2 h, (d) 700 °C 2 h

图3 PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 复合纤维在不同温度下的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of PVP/ $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ composite nanofibres

为了保持电极材料的管状结构,电极制备采用快速烧结工艺^[15]。图4为 La_2CuO_4 纳米管电极在900 °C烧结0.5 h的电极表面和横截面图像。可以看出,烧结后的纳米管材料在电极表面依然保持着良好的空心结构,且管与管之间连接良好;电极厚度约5 μm,电极与电解质连接紧密。纳米管的一维孔道结构增加了材料的比表面积,降低传导路径的曲

折度,利于提高电极活性;同时纳米管之间形成的多孔结构有利于气体的扩散,为参与电极反应的氧传输和离子传导提供良好的条件。



(a) Surface

(b) Cross-section

图 4 La_2CuO_4 纳米管电极在 900 °C 烧结 0.5 h 的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of the La_2CuO_4 nanotubes cathode sintered at 900 °C for 0.5 h

2.4 电化学表征

图 5 为 La_2CuO_4 纳米管电极在空气中不同测试温度下的交流阻抗谱图。可以看出,随着测试温度的升高,电极的极化电阻逐渐减小,氧催化活性增强,这是因为随温度升高,阴极材料的电导率增加,同时吸附和解离氧气的能力增强。在 700 °C 下电极的极化电阻为 $1.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明该电极具有较好的电催化活性。图 6 为 La_2CuO_4 纳米管电极和粉体电极极化电阻随温度变化 Arrhenius 曲线图。与粉体电极相比,纳米管电极大大降低了极化电阻;从阴

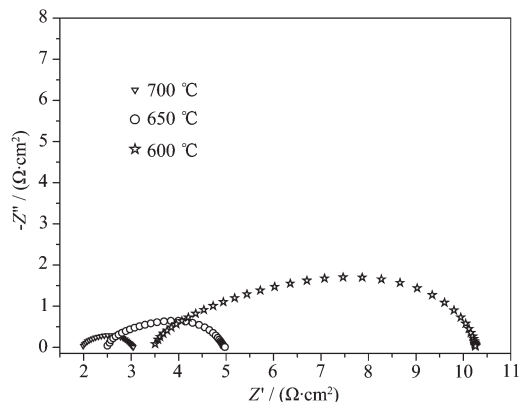


图 5 La_2CuO_4 纳米管电极在空气中不同测试温度下的阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra taken from La_2CuO_4 cathodes in air at various temperatures

极表观活化能数据可以看出,纳米管电极的表观活化能为 1.26 eV,粉体电极 1.70 eV,说明不同形貌电极具有不同的氧还原反应机制。

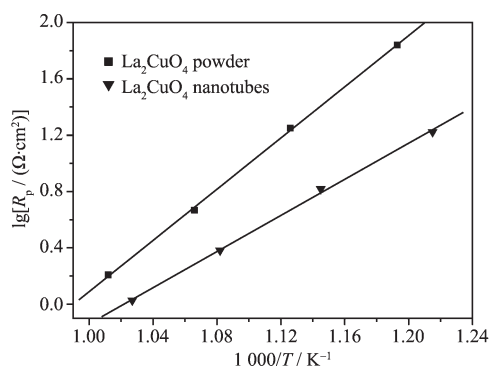


图 6 空气中 La_2CuO_4 纳米管和粉体电极极化电阻的 Arrhenius 图

Fig.6 Arrhenius plots of the polarization resistances of La_2CuO_4 nanotubes and powder cathodes

图 7 为 La_2CuO_4 纳米管电极和粉体电极在 700 °C 空气中测试的阻抗谱图。可见粉体电极的阻抗谱由 2 个半圆弧组成,采用等效电路 $R_{\text{el}}(R_{\text{H}}\text{CPE1})(R_{\text{L}}\text{CPE2})$ (图 7)对其进行拟合,分别得到两个半圆弧对应的弛豫频率和阻抗数值;而纳米管电极的阻抗谱为 1 个压扁半圆弧构成,可采用等效电路 $R_{\text{el}}(R_{\text{L}}\text{CPE1})$ (图 8)进行拟合。将上述两者电极的拟合结果列于表 1。对比发现粉体电极的高频段和低频段

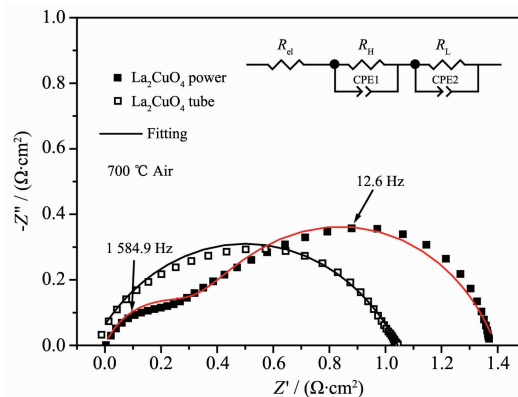


图 7 La_2CuO_4 纳米管和粉体电极在空气中 700 °C 测试的阻抗谱图

Fig.7 Impedance spectra of the La_2CuO_4 nanotube and powder cathodes measured at 700 °C in air

表 1 La_2CuO_4 纳米管和粉体电极阻抗谱数据的拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS spectrum of La_2CuO_4 nanotube and powder electrode

Electrode	Impedance and capacitance			
	$R_{\text{H}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE1 / F	$R_{\text{L}} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE2 / F
La_2CuO_4 nanotube	1.04	0.001	—	—
La_2CuO_4 powder	0.32	0.004	1.08	0.04

2 个半圆弧所对应的特征电容值分别为 10^{-3} F 和 10^{-2} F 。根据文献报道,这 2 个半圆弧分别代表电荷转移反应过程和扩散或吸附过程^[23]。由阻抗数值可见,粉体电极的低频弧阻值大于高频弧阻值,说明采用 La_2CuO_4 粉体材料做电极时,电极上的扩散和吸附过程为电极反应的主要速率控制步骤。对于 La_2CuO_4 纳米管电极,半圆弧所对应的特征电容值为 10^{-3} F ,说明此时电荷转移过程为纳米管电极速率控制步骤。我们认为这主要是由于纳米管结构的电极材料具有中空和大比表面积特征,可以为参与反应的气体提供更多的吸附和扩散途径,从而改善电极上的扩散和吸附过程,提高电极性能。

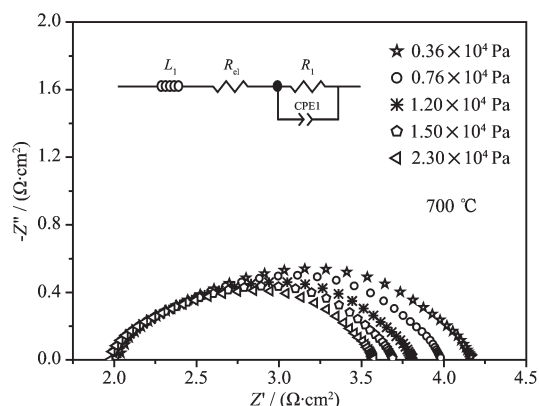
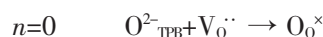
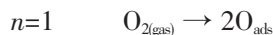


图8 La_2CuO_4 纳米管电极在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 不同氧分压下的阻抗谱

Fig.8 Impedance spectra for the La_2CuO_4 nanotube cathode on CGO at $700\text{ }^\circ\text{C}$ under various oxygen partial pressures

为了进一步明确 La_2CuO_4 纳米管电极上的氧还原反应机理,我们测试了氧分压下的交流阻抗谱(图8)。可见随着氧分压的逐渐增大,阴极极化电阻逐渐减小,且在不同的氧分压条件下,谱图均为一个压扁的半圆弧,采用图8的拟合电路对谱图进行拟合得到不同氧分压下的极化电阻值。图9为电极极化电阻随氧分压变化曲线图。可以看出,极化电阻与氧分压的对数之间呈线性关系,且在不同温度下测得的曲线斜率改变不大。通常,电极的极化电阻与氧分压的关系可以由下式来表示:

$\text{ASR} = \text{ASR}_0(P_{\text{O}_2})^{-n}$, 由 n 值的大小可以推断在电极上发生氧化还原反应时的速率控制步骤^[24-25]。



由图9得出,当测试温度分别为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, R_p 所对应的 n 值分别约为 0.15, 0.13 和 0.16。可以判断在我们所测试的温度和氧分压范围内, La_2CuO_4 纳米管电极上的电荷转移反应为主要的速率控制步骤。这个结论与图7的拟合结果相一致。

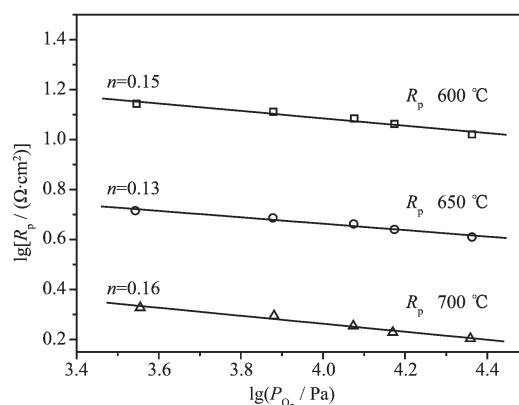


图9 不同温度下 La_2CuO_4 纳米管电极极化电阻随温度变化曲线

Fig.9 Polarization resistance of La_2CuO_4 nanotube electrode vs P_{O_2} at various temperatures

电极的极化特性直接影响燃料电池的功率输出,本文采用电压阶梯扫描法,测试了 La_2CuO_4 纳米管电极的阴极极化性能。图10为 La_2CuO_4 纳米管电极在空气中不同温度下测试得到的电流-电压极化曲线。在相同的电流密度下随着测试温度的升高, La_2CuO_4 纳米管的阴极过电位逐渐降低。 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的阴极电流密度为 $56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 阴极过电位为 130 mV 。

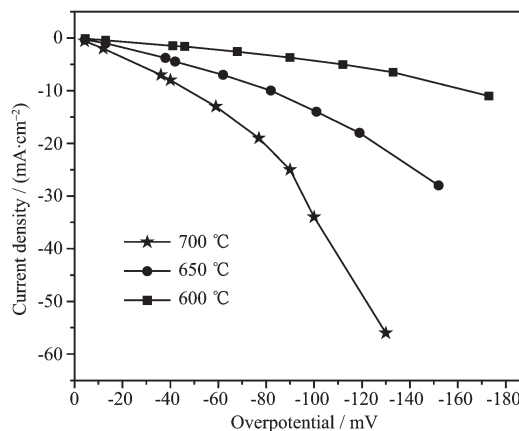


图10 La_2CuO_4 纳米管电极在空气中不同温度下的直流极化曲线

Fig.10 Over-potential-current density curves for the La_2CuO_4 nanotube electrode measured in air at various temperatures

说明这种 La_2CuO_4 纳米管材料具有较好的电极活性,值得做进一步的应用研究。

3 结 论

采用静电纺丝法合成了 La_2CuO_4 纳米管阴极材料。在 900 °C 空气中烧结 0.5 h 得到的电极保持了良好的空心管状结构并与 CGO 电解质形成良好的接触界面。采用纳米管形貌的材料作为电极比粉体电极具有更低的极化电阻,700 °C 的极化电阻为 $1.03 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由不同温度下极化电阻与氧分压的关系可知,电极反应的速率控制步骤为电极上发生的电荷转移反应。

参考文献:

- [1] Liu M L, Lynch M E, Blinn K, et al. *Materialstoday*, **2011**, **14**(11):534-546
- [2] Zhou W, Ran R, Shao Z P. *J. Power Sources*, **2009**,**192**:231-246
- [3] Huang J B, Xie F C, Wang C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**:877-883
- [4] Tietz F, Mai A, Stver D. *Solid State Ionics*, **2008**,**179**:1509-1515
- [5] Kivi I, Mller P, Kurig H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1455-1458
- [6] Zhu X B, Ding D, Li Y Q, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:5375-5382
- [7] Gao Z, Mao Z Q, Wang C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:7229-7233
- [8] Ortiz-Vitoriano N, Ruiz de Larramendi I, Ruiz de Larramendi I J, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**192**:63-69
- [9] Suzuki T, Takahashi Y, Hamamoto K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:10998-11003
- [10] Sun L P, Zhao H, Li Qiang, et al. *Int.J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:12555-12560
- [11] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2012**,**16**:1169-1174
- [12] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:1712-1716
- [13] Pinedo R, Ruiz de Larramendi I, Jimenez de Aberasturi D, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:4174-4180
- [14] Sacanell J, Bellino M G, Lamas D G, et al. *Physica B*, **2007**, **398**:341-343
- [15] Sacanell J, Leyva A G, Bellino M G, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:1786-1792
- [16] Zhang N Q, Li J, He Z L, et al. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:570-573
- [17] Sun L P, Li Q, Zhao H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**:11955-11962
- [18] Gao L Z, Chua H T, Kawi S. *J. Solid State Chemistry*, **2008**, **181**:2804-2807
- [19] Yuan J, Dai H X, Zhang L, et al. *Catal. Today*, **2011**,**175**:209-215
- [20] Chen L, Dong C, Huang Y Z, et al. *Solid State Commun.*, **2000**,**114**:107-111
- [21] Hirayama T, Nakagava M, Oda Y. *Solid State Sciences*, **2000**,**113**:121-124
- [22] Zhao H, Huo L H, Gao S. *J. Power Sources*, **2004**,**125**:149-154
- [23] Bebelis S, Kotsionopoulos N, Mai A, et al. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:1843-1848
- [24] Zhan G, Liu X M, Bergman B, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:9195-9203
- [25] Kim J D, Kim G D, Moon J W, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**143**:379-389