

La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag 中空纳米纤维的制备与电化学性质研究

孙丽萍 李 强 赵 辉* 王海龙 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 La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag 中空纳米纤维。利用 XRD 和 SEM 对材料物相及形貌进行分析。结果表明, 800 °C 烧结 2 h 形成平均直径为 400 nm 的 La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag 复合空心纤维; 850 °C 烧结 1 h, 纤维交叉连接形成网格状结构, 并与电解质紧密接触。EIS 谱测试结果表明, La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag 纳米纤维电极在 700 °C 空气气氛的极化电阻为 0.32 Ω·cm²; 氧分压测试结果显示, 在 600~700 °C 范围内, 电极反应速率控制步骤均为电荷转移反应。

关键词: La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag 中空纳米纤维; 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: O614.33¹; O614.23²

中图分类号: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1045-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.049

Preparation and Electrochemical Properties of La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag Hollow Nanofibers

SUN Li-Ping LI Qiang ZHAO Hui* WANG Hai-Long HUO Li-Hua

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

Abstract: La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag hollow nanofibers are successfully prepared by electro-spinning technology. The phase and morphology of the materials are characterized by XRD and SEM. The results show that La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag hollow nanofibers with an average diameter in 400 nm are obtained after sintering at 800 °C for 2 h. The La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag nanofiber forms mesh-like morphology and good contact with the electrolyte after sintering at 850 °C for 1 h. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements show that the area specific resistance (ASR) of La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag nanofiber cathode is 0.32 cm² at 700 °C in air. The oxygen partial pressure measurement indicates that the rate limiting step of the nanofiber cathode is charge transfer process from 600 to 700 °C.

Key words: La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄-Ag hollow nanofibers; intermediate temperature solid oxide fuel cell (ITSOFC); cathode materials; electrode reaction

0 引 言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种高效、清洁的能量转换装置受到人们普遍关注, 然而较高的电池操作温度(>900 °C)成为限制其商业化的主要原因。阴极作为 SOFC 的重要组成部分, 其性能优劣直接决定了电池的输出性能。随着操作温度的降低, 传统的阴极材料如 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃(LSM)等性能急剧下

降, 已不适于 700 °C 以下工作的固体氧化物燃料电池, 因此开发中低温(500~700 °C)条件下高性能的 SOFC 阴极材料成为人们研究的热点课题。目前新型阴极材料的研究主要集中于材料组成的调变, 例如探索新型的离子-电子混合导体^[1-6]以及制备复合阴极(在电极材料中加入第二相)^[7-11]。从材料微观结构的角度考察电极性能的研究还较少。近年来, 一维纳米材料逐渐引起了人们的重视, 纳米线、纳米管,

收稿日期: 2013-06-26。收修改稿日期: 2013-10-11。

国家自然科学基金(No.51302069, 51372073)、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。

纳米带等一维材料以其特殊的尺寸,形貌和表面组成的变化而赋予其独特的物理化学性质,在电催化和能量存储与转换领域得到了广泛应用^[12-16]。在 SOFC 研究领域,一维纳米材料的开发也得到了初步的研究并显示了潜在的应用前景。Sacanell 等制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 纳米管阴极并研究了烧结条件与材料微观结构的关系,700 °C 的极化电阻降低到 $0.21 \Omega \cdot \text{cm}^{2[17-18]}$ 。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,850 °C 时极化电阻为 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^{2[19]}$ 。Zhi 等研究了 YSZ 纳米纤维支撑体上浸渍 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的复合阴极材料,发现此种电极微观结构极大的增加了电极反应三相界面和电荷传导路径,进而提高了阴极性能^[20]。Zhang 等报道了纳米管和纳米棒结构的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$ 复合阴极的性能,并将一维纳米结构阴极性能得到提高归因于电极上的小尺寸粒子以及分布均匀的孔结构^[21]。基于上述文献报道可以看出,将复合电极理念与电极微观结构优化相结合,同时发挥电极材料催化性能和反应气体在电极结构中传输的优势,必然能使电极性能得到更大的提高。众所周知,在电极材料中复合一定量的金属 Ag 可以显著提高氧还原催化活性^[22-27],但由于纳米 Ag 熔点较低,在电极烧结和使用过程中容易发生团聚而限制其应用。如能将纳米银复合在一维电极结构中将极大程度降低金属粒子的团聚,进而提高电极催化性能及其稳定性。目前关于一维结构 Ag 复合阴极的研究还未见报道。

本文选择 K_2NiF_4 结构混合导体材料 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 作为基础,采用静电纺丝法制备了 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合中空纳米纤维并将其用于 SOFC 阴极,考察电极组成与微观形貌对电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合中空纳米纤维的制备

采用静电纺丝法制备 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合中空纳米纤维。

纺丝前驱液的配制:准确称取 1.0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分子量 90000),加入到盛有 11.2 mL 乙醇和 5 mL 去离子水的锥形瓶中,随后按化学计量比加入硝酸铜、硝酸铈和硝酸镍,密封搅拌 12 h 至溶液均匀透明,在室温下放置 6~12 h 以上,得到纺丝前驱液。

Ag 溶胶配制:按照参考文献^[28]提供的方法进行银溶胶的制备。一般步骤如下:称取一定量的 AgNO_3 固体于锥形瓶中,加入 3 mL 乙醇,避光搅拌至固体全部溶解,然后加入 0.1 g PVP,继续搅拌至固体全部溶解,放置 12 h 得到 Ag 溶胶。

按照复合比例取适量上述两种液体混合均匀进行纺丝。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空气中 800 °C 烧结 2 h。产物物相和形貌通过 XRD 和 SEM 进行表征。本文考察了 4 个配比的复合阴极,按照 Ag 在复合阴极中的质量百分比浓度为 0%(未复合银),5%,7%和 10%分别记作:LSN-Ag00,LSN-Ag05,LSN-Ag07 和 LSN-Ag10。

1.2 电极的制备

$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) 陶瓷片由 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末(Rhodia Courbevoie,France)在 100 MPa 下加压成型,再于 1400 °C 烧结 10 h,得到致密度为理论密度 95%的电解质片。在 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 中空纳米纤维中加入适量松油醇(含 4%乙基纤维素),混合均匀后对称地涂在 CGO 陶瓷片的两侧,400 °C 烧结 2 h 除去有机物,再于 850 °C 烧结 1 h 制备成电极。纤维和电极的微观形貌用 SEM (Hitachi,S-4700 FEG)和 TEM(JEOL-2100)进行观测。

1.3 材料的结构及电化学性能表征

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 K α 靶辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)。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,测试条件为空气-氮气混合气,温度为 600~700 °C。

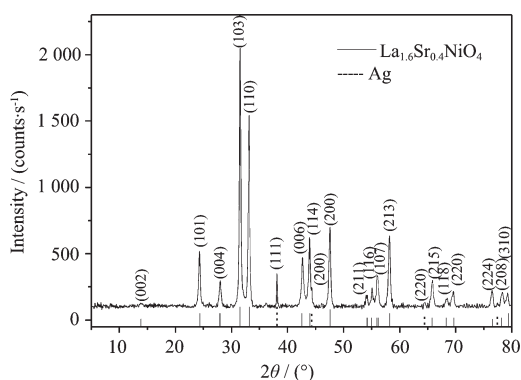
2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 LSN-Ag05 中空纤维在 800 °C 烧结 2 h 后的 XRD 谱图。从图中可以看出,各个衍射峰分别归属于 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ (JCPDS 32-1241)和 Ag(PDF No. 65-2871),无其他杂相峰,并且衍射峰尖锐、峰位无偏移现象,可以判断得到结晶较好的目标产物 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合材料。

2.2 微观形貌表征

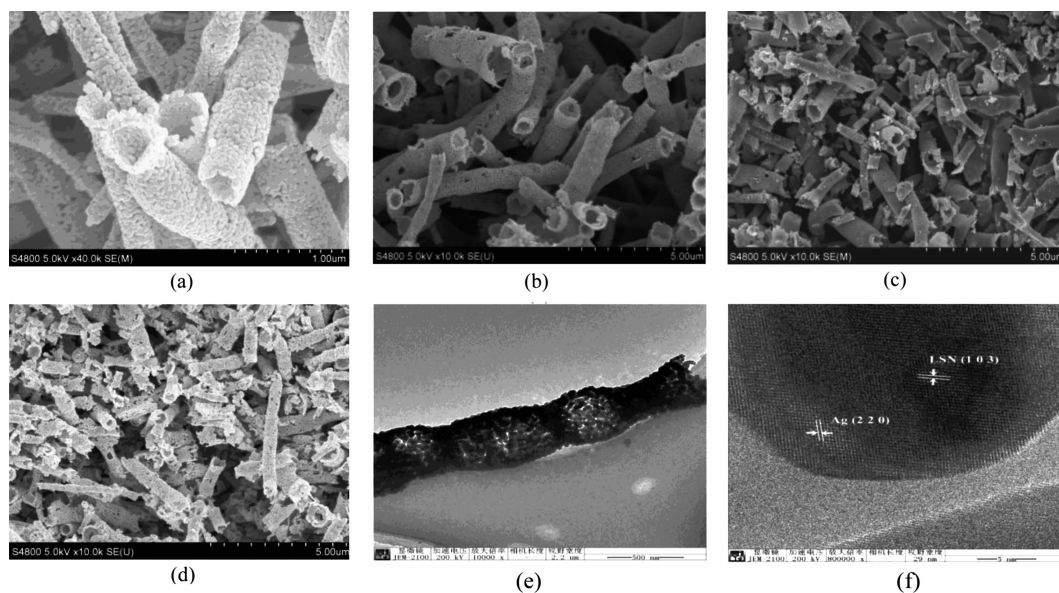
图 2 为 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合纤维在 800 °C 烧结 2 h 后的 SEM 和 TEM 图像。从图中可以看出, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合纤维呈现竹节状空心结构,其

图 1 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag05}$ 中空纤维 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns of the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag05}$ composite nanofibres

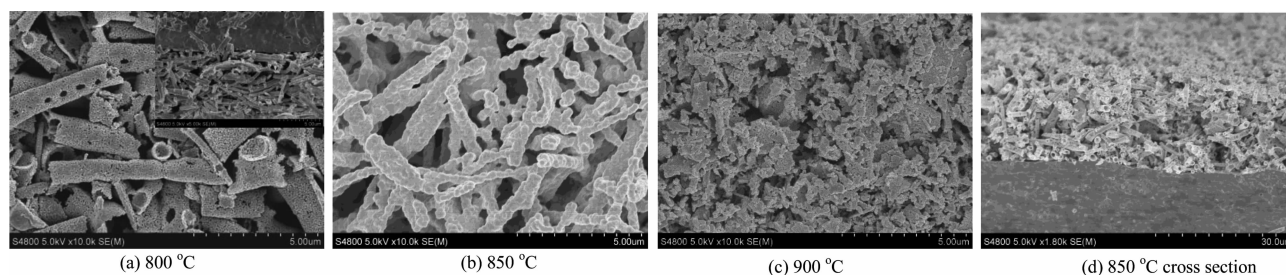
直径范围在 400~600 nm。这些中空纤维的管壁由 20~30 nm 左右的纳米粒子组成, 管壁厚度约为

50 nm。透射电镜表征结果进一步证实纤维的中空竹节结构(图 2e), 且通过 HRTEM 分析可见纤维上存在两套晶格条纹(图 2f), 对比发现分别对应于 Ag 的(220)晶面以及 LSN 的(103)晶面, 表明 Ag 纳米粒子均匀分布在 LSN 纤维的表面。银粒子的尺寸大约在 20 nm 左右, 未见明显的烧结团聚现象, 表明这种中空纤维结构成功地抑制了金属 Ag 在高温烧结下的团聚。

图 3 为 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 纤维电极在不同温度下烧结的 SEM 图像。可以看到 800 °C 烧结的纤维电极依然保持空心结构, 管壁呈现多孔形貌; 850 °C 烧结的中空纤维转变成实心形貌, 纤维之间连接良好, 形成网络状多孔电极结构; 900 °C 烧结后, 电极的纤维形貌消失, 多孔结构出现坍塌。从 850 °C 烧结电极的横断面图像可以看出, 电极厚度约 20 μm , 电极与



SEM images: (a) LSN-Ag00, (b) LSN-Ag05, (c) LSN-Ag07, (d) LSN-Ag10 TEM images: (e), (f) LSN-Ag05

图 2 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合纤维在 800 °C 烧结 2 h 的扫描电镜和透射电镜图Fig.2 SEM and TEM images of $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ composite nanofibres sintered at 800 °C for 2 h

(a) 800 °C (Inset is the cross section image of the cathodes that sintered at 800 °C), (b) 850 °C, (c) 900 °C, (d) 850 °C cross section

图 3 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ 复合纤维电极在不同温度烧结 1 h 的扫描电镜图Fig.3 SEM images of the $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4\text{-Ag}$ nanofibers cathode sintered at different temperature for 1 h

电解质连接紧密。这种由一维中空纤维烧结形成的网络状多孔微结构增加了电极的比表面积,降低了载流子传导路径的曲折度,利于提高电极活性;同时这种多孔结构也有利于气体的扩散,可以为氧的传输和离子的传导提供良好的条件。

2.3 电化学表征

图 4 为不同温度烧结的 LSN-Ag05 中空纤维电极在空气中 700 °C 测试的交流阻抗谱图。对比发现,850 °C 烧结的纤维电极极化电阻为 $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$,小于 800 °C ($0.74 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和 900 °C ($2.68 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 烧结电极的极化电阻值。这是因为 800 °C 烧结不能使电极与电解质紧密接触,从而增加了界面接触电阻 (图 3a); 而 900 °C 烧结的纤维结构坍塌和严重团聚 (图 3c),降低电极孔隙率,阻碍了离子和电子的传输,导致极化电阻增大。因此在后续试验中将电极烧结条件定为 850 °C 烧结 1 h。

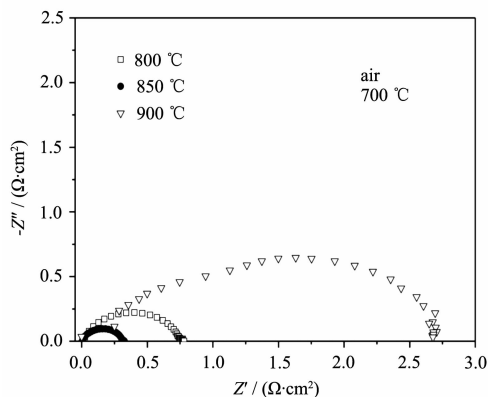


图 4 不同温度烧结 LSN-Ag05 复合纤维电极的阻抗谱

Fig.4 Impedance spectra of LSN-Ag05 composite nanofiber cathodes after sintered at various temperatures

图 5 为不同 Ag 含量的 LSN-Ag 纳米纤维电极在 700 °C 空气中的阻抗谱图。可以看出,与未复合 Ag 的 LSN 纤维电极相比,金属 Ag 的加入明显降低了极化电阻。这主要是由于 Ag 的复合在一定程度上增大了电极的电子传导性,同时提高了对阴极氧还原反应的催化性能。对比图 5 中数据,LSN-Ag05 电极极化电阻最小,随着 Ag 的含量继续增加,极化电阻反而增加,这可能是由于过多的银会阻断 LSN 纳米粒子之间的联系,从而阻碍氧离子沿着 LSN 晶粒进行传递。因此我们以 LSN-Ag05 电极为研究对象,进一步考察纤维电极上的氧还原反应机理。

图 6 为 LSN-Ag05 纤维电极在 700 °C 不同氧分压下的交流阻抗谱。可以看出,在不同氧分压下测试

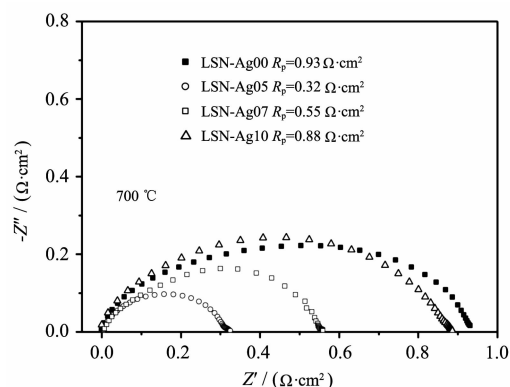


图 5 LSN-Ag 复合纤维电极 700 °C 空气中的阻抗谱图

Fig.5 Impedance spectra of LSN-Ag nanofiber cathode measured at 700 °C in air

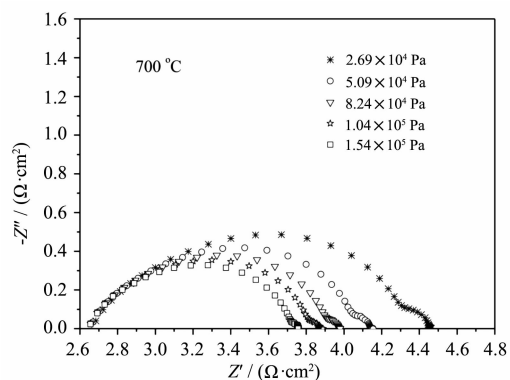


图 6 700 °C 下 LSN-Ag05 中空纤维电极在不同氧分压下的阻抗谱

Fig.6 Impedance spectra for the LSN-Ag05 hollow fiber cathode on CGO at 700 °C under various oxygen partial pressures

得到的阻抗谱均由 2 个弧构成,且高频弧半径要远大于低频弧,表明高频弧代表的电化学反应为电极反应的速率控制步骤。这里我们以 R_H 和 R_L 分别表示高频弧和低频弧对应的极化电阻值。可见随着氧分压的逐渐增加, R_H 和 R_L 均逐渐减小。为了确定纤维电极上的氧还原反应机理,我们对 R_H 与氧分压的关系作图,结果如图 7 所示。

从图中可以看出, $\lg R_H$ 与 $\lg p_{O_2}$ 呈线性变化关系,在不同温度下测得曲线的斜率改变不大。通常,电极的极化电阻与氧分压的关系可以由下式来表示: $ASR = ASR_0(p_{O_2})^{-n}$,由 n 值的大小可以推断在电极上发生氧化还原反应的速率控制步骤^[29-30]。

$n=1$, $O_{2(gas)} \rightarrow 2O_{ads}$ (氧气在电极表面上的扩散,吸附和解离过程)

$n=1/2$, $O_{ads} \rightarrow O_{TPB}$ (吸附的氧原子向三相界面扩散过程)

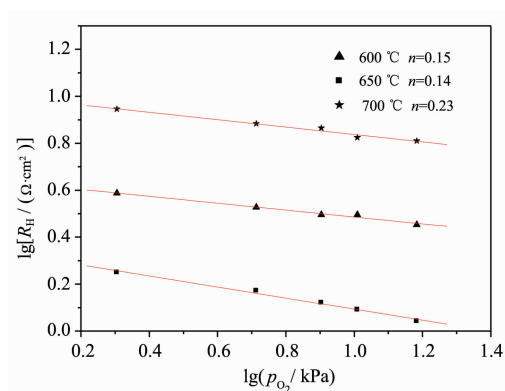


图7 不同温度下 LSN-Ag05 纤维电极高频极化电阻随温度变化曲线

Fig.7 Polarization resistance of LSN-Ag05 hollow fiber electrode vs. p_{O_2} at various temperatures

$n=3/8$, $O_{TPB}+e^- \rightarrow O_{TPB}^-$ (三相界面上的电荷转移反应,吸附的氧原子被还原为 O^-)

$n=1/8$, $O_{TPB}+e^- \rightarrow O_{TPB}^{2-}$ (O^- 离子进一步被还原为 O^{2-})

$n=0$, $O_{TPB}^{2-}+V_O^{\cdot} \rightarrow O_O^{\times}$ (氧离子从三相界面向电解质转移过程)

由图7得出,当测试温度分别为600,650和700 °C时, R_H 所对应的 n 值分别为0.15,0.14和0.23。可以判断在我们所测试的温度和氧分压范围内,LSN-Ag05纤维电极上发生电化学反应时,电荷转移反应为主要的速率控制步骤。

3 结论

采用静电纺丝法合成了LSN-Ag中空纳米纤维阴极材料。在850 °C空气中烧结1 h得到的电极保持了良好的纤维结构与CGO电解质形成良好的接触界面。LSN-Ag05网格状纤维电极具有最小的极化电阻,700 °C的阻值为 $0.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。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] Dutta A, Mukhopadhyay J, Basu R N. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2009**,**29**:2003-2011
- [2] Zhao H, Li Q, Sun L P. *Sci. China Chem.*, **2011**,**54**:898-910
- [3] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**,**35**:9151-9157
- [4] Xia T, Lin N, Zhao H, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**192**:

291-296

- [5] LI Qiang(李强), XUE Zhao-Hui(薛兆辉), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**,**25**(8): 1349-1353
- [6] SUN Li-Ping(孙丽萍), HUO Li-Hua(霍丽华), ZHAO Hui(赵辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2007**, **23**(9):1545-1549
- [7] Liu M F, Ding D, Blinn K, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**:8613-8620
- [8] Huang S G, Feng S J, Wang H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:10968-10974
- [9] Jiang Z Y, Xia C R, Chen F L. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**: 3595-3605
- [10] Liang F L, Zhou W, Chi B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:7670-7676
- [11] ZHANG Han(张瀚), XIA Chang-Rong(夏长荣). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2010**,**26**(10):1875-1879
- [12] Hochbaum A I, Yang P D. *Chem. Rev.*, **2010**,**110**:527-546
- [13] Li L P, Zhang P G, Liu R R, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**:1242-1247
- [14] Li Q, Sun L P, Huo L H, et al. *J. Solid State Chem.*, **2012**, **16**:1169-1174
- [15] Adachi M, Murata Y, Takao J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**:14943-14949.
- [16] Wu N Q, Wang J, Tafen D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**:6679-6685
- [17] Sacanell J, Bellino M G, Lamas D G, et al. *Physica B*, **2007**,**398**:341-343
- [18] Sacanell J, Leyva A G, Bellino M G, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:1786-1792
- [19] Pinedo R, Ruiz de Larramendi I, Jimenez de Aberasturi D, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:4174-4180
- [20] Zhi J J, Mariani N, Gemmen R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:417-420
- [21] Zhang N Q, Li J, He Z L, et al. *Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:570-573
- [22] Wu T Z, Rao Y Y, Peng R R, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:5508-5513
- [23] Shoklapper T Z, Radmilovic V, Jacobson C P, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**175**:206-210
- [24] Fan L D, Chen M M, Wand C Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**:19388-19394
- [25] Sakito Y, Hirano A, Imanishi N, et al. *J. Power Sources*, **2008**,**182**:476-481
- [26] HUANG Shou-Guo(黄守国), XIA Chang-Rong(夏长荣), MENG Guang-Yao(孟光耀). *J. Funct. Mater.* (功能材料),

2005,1(36):74-76

- [27]HUANG Shou-Guo(黄守国), XIA Chang-Rong(夏长荣),
MENG Guang-Yao(孟光耀). *Chin. J. Mater. Res.* (材料研究
学报), **2005,19(1):54-58**

- [28]Nam S H, Shim H S, Kim Y S, et al. *Appl. Mater.*

Interfaces, **2010,2:2046-2052**

- [29]Zhan G, Liu X M, Bergman B, et al. *J. Power Sources*,
2011,196:9195-9203

- [30]Kim J D, Kim G D, Moon J W, et al. *Solid State Ionics*,
2001,143:379-389