

复合氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的合成及对氧还原的电催化活性

马全宝, 张正富, 陈红宇, 欧阳鹏, 徐明丽, 陈庆华

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 采用溶胶凝胶法, 结合高温焙烧和微波焙烧分别合成了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 复合氧化物. 凝胶的 DSC 和 TGA 分析表明: 复合氧化物粉体在 680°C 左右相转变基本完成. 然后以此为依据, 对 200°C 凝胶焙烧的粉体作了 X-ray 相分析, 表明粉体以金属氧化物和金属单质的形式存在, 没有钙钛矿相形成; 对 700°C 、 800°C 和 900°C 高温炉焙烧粉体分别做了 X-ray 相详细分析, 结果表明焙烧温度越高, 结晶程度越好. 又对比了三组微波焙烧所得的粉体和 800°C 高温炉焙烧粉体的 X-ray 相, 微波焙烧所得粉体也为钙钛矿结构, 但与高温焙烧所得粉体相比, 结晶程度还不够完整. 线性扫描伏安测试表明, 用溶胶凝胶法制备的 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 电极, 在碱性溶液中具有好的氧还原活性. 并且, 通过合适的微波焙烧工艺合成的粉体的电催化活性要比高温焙烧所得粉体的催化活性高.

关键词: $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 电极; 电催化; 溶胶凝胶法

中图分类号: TF123.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)03-0023-05

Synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ Compound Oxide and Its Electro catalysis for Oxygen Reduction

MA Quan-bao, ZHANG Zheng-fu, CHEN Hong-yu, OUYNAG Peng, XU Ming-li, CHEN Qing-hua

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ compound oxide is synthesized by sol-gel method through high temperature calcine and microwave calcine respectively. DSC and TGA analyses of gels indicate that phase transformations complete basically at about 680°C . Based on this X-ray diffraction pattern of gels calcined at 200°C shows that only metal oxides and simple metals exist, and no perovskite phases appear. X-ray analyses of the powder at 700°C , 800°C and 900°C calcined respectively in stove show that higher temperature results in better crystallization. Comparison of X-ray diffraction between the former groups of powder and that calcined in stove at 800°C makes it clear that perovskite-type structure formed by microwave calcining is not complete. Linear Sweep Voltammetry (LSV) measurements reveal that the $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ electrode prepared by sol-gel method has high electrocatalytic activity for oxygen reduction in alkaline solution. Furthermore, the electrocatalysis activities of powder properly prepared by microwave calcining are much higher than that by high temperature calcine.

Key words $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ electrode; electrocatalysis; sol-gel method

0 引言

稀土钙钛矿型复合氧化物具有特殊的催化性能和较高的稳定性, 在应用领域和催化理论的研究中日益受到重视^[1~4]. 制备钙钛矿型复合氧化物, 目前较为普遍的方法: 一是固相反应合成法^[5]; 二是化学反应合成法, 即共沉淀法^[6]和溶胶凝胶法^[7]. 研究表明, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 化合物在催化特性方面表现出较好的

收稿日期: 2004-06-11. 基金项目: 2003 年度云南省高校联合测试基金重点项目和昆明理工大学学生课外学术科技创新基金项目.

第一作者简介: 马全宝 (1978~), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 材料的化学制备和电池催化剂.

E-mail: mqb7925921@sohu.com

性能,在燃料电池和金属空气电池的氧电极中应用前景广阔^[8,9],但其性能与制备工艺密切相关^[8]. 本工作采用溶胶-凝胶法,结合高温炉焙烧工艺和微波焙烧工艺制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 粉体. 对凝胶体进行了 DSC/TG 分析,对未焙烧的凝胶和焙烧过的超细粉体进行了 XRD 分析,利用线性扫描伏安(LSM)法研究了 LSM 电极上氧电化学反应的性质,以期能为今后进一步优化工艺提供依据.

1 实验部分

1.1 氧化物及电极制备

实验中所用的药品均为分析纯,微波炉为 D900A SL23-2 型格兰仕微波炉. 采用溶胶-凝胶法^[9,10],按一定配比混合 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,以柠檬酸作为配体制成凝胶,然后对凝胶进行高温焙烧,分别制备了 700℃, 800℃, 900℃ 焙烧的粉体. 以满功率微波对凝胶进行微波焙烧,分别制备了处理 7 min, 8 min, 9 min, 10 min 和 11 min 的粉体. 电极为气体扩散电极,制备工艺见参考文献[11],将自制防水透气层、铜网和导电催化层在一定压力下压制成型.

1.2 结构表征和电化学测试

用 NETZSCH STA 449C 型差热/热重分析仪对凝胶进行 DSC 和 TGA 分析;用日本理学 D-max2000 型 X 射线衍射仪进行物相分析. 电化学测试皆在室温下进行,实验使用自制电解槽,以石墨片做对电极,参比电极为江苏电分仪器厂产 Hg/HgO 电极. 参比电极中的电解液浓度与电解槽中的相同,以消除液接界电位,工作电极与溶液接触的有效面积为 15.9 cm^2 . 线性扫描伏安实验在上海辰华仪器公司产 CH1660 型电化学分析仪工作站上进行.

2 结果与讨论

2.1 粉体 DSC/TGA 分析

为了了解从凝胶到钙钛矿相生成整个过程的反应热变化和重量变化情况,对 200℃ 凝胶恒温 30 min 后的样品进行了 DSC/TGA 分析,如图 1 和图 2 所示. 图 1 是凝胶先在 200℃ 分解后,再从室温到 1000℃ 的 DSC/TG 分析图,图 2 是 TG 的微分图. 从图中可以看出,样品吸热/放热峰不明显,这是由于升温速率小引起的,在整个升温过程中,相转变过程都在进行,同时析出结晶水、氧气、二氧化氮等. 从 450℃ 到 675℃ 附近这段升温区,重量下降较大,是样品中的氧和部分未析出的结晶水进一步析出以及表面活性剂快速分解造成的,680℃ 以上重量损失不明显,表明其相转变过程在 680℃ 左右基本完成. 通过对凝胶进行差热/热重分析,可为后续的工作提供一些依据.

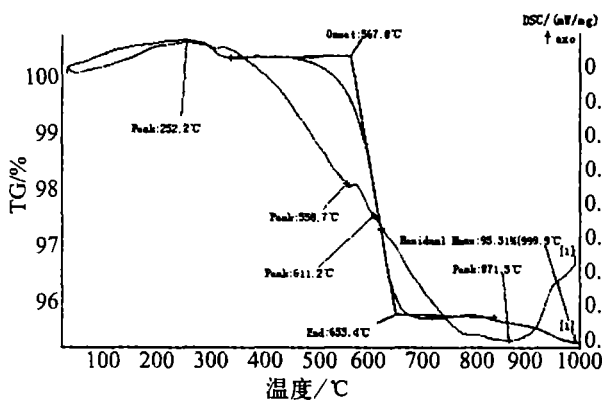


图1 凝胶样品的TG/DSC分析图

Fig.1 TG/DSC of as-synthesized powder samples

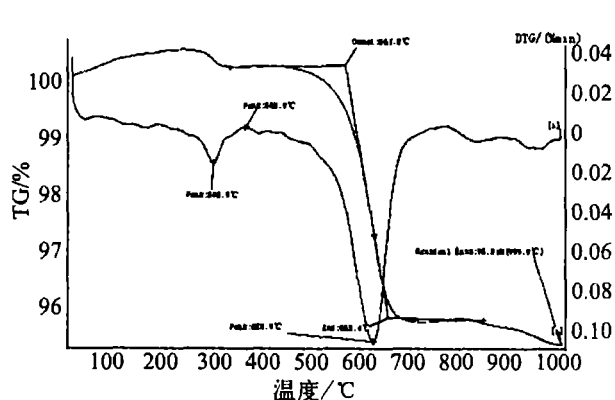


图2 凝胶样品TG/DTG分析图

Fig.2 TG/DTG of as-synthesized powder samples

2.2 粉体相结构分析

2.2.1 凝胶粉体的衍射相分析

为了了解凝胶在 200℃, 恒温 30 min 后的粉体的相结构,我们对其作了 X-ray 相分析,如图 3 所示. 从

图中可以看出, 此凝胶在 200°C 焙烧所得粉体以金属氧化物和金属单质存在, 因此, 在 200°C 焙烧后的粉体还没有形成钙钛矿结构相。

2.2.2 不同焙烧温度的粉体的衍射分析

对 700°C , 800°C , 900°C 温度下焙烧的粉末样品分别作了 X-ray 相分析. 图 4 是焙烧温度不同、焙烧时间相同的样品的 X 射线衍射图. 从图 4 的分析可以看出, 样品在不同温度焙烧的物相基本相同, 900°C 焙烧的样品的衍射峰比在 700°C 和 800°C 下焙烧的样品的衍射峰更尖锐, 因而结晶程度更好, 也就是说焙烧温度越高, 结晶度越好。

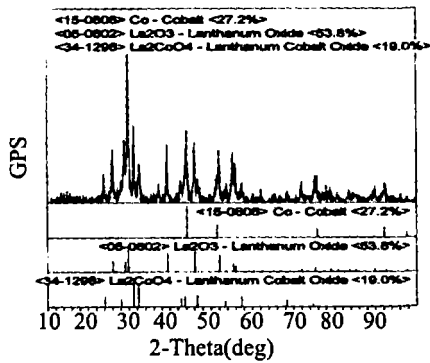


图3 200°C 凝胶的X射线衍射图
Fig.3 X-ray diffraction of the gel calcined at 200°C

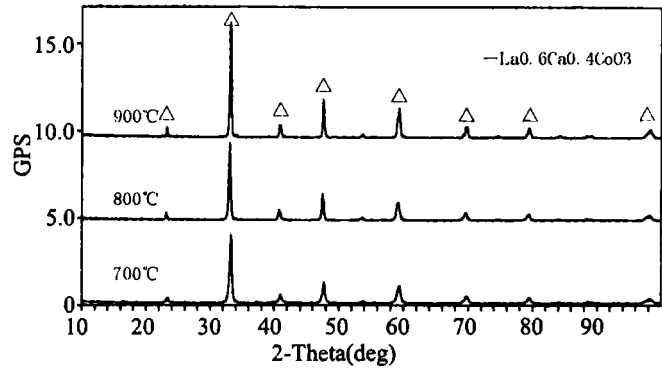


图4 不同焙烧温度粉体的X射线衍射对比图
Fig.4 Comparison of X-ray diffraction of the powders calcined at different temperatures

2.2.3 不同焙烧工艺粉体的衍射分析

不同焙烧工艺对样品的结晶状况是有影响的, 微波焙烧的最大问题是不知道确切的温度, 以致于不好控温, 但其焙烧速度非常快, 而用高温炉焙烧能较准确控温, 并可以在某个温度恒温, 但它的焙烧时间较长, 图 5 是不同焙烧工艺样品的 X 射线衍射图. 从图 5 看出所得样品的晶体结构基本相同, 但微波焙烧的样品的衍射图上有许多杂峰, 表明结晶程度不是很好, 尚有其他相存在, 但其催化特性分析表明, 催化特性好的粉体结晶程度并不是很好。

2.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 粉体电催化特性分析

2.3.1 高温焙烧粉体电催化特性分析

将不同焙烧温度条件下所制备的粉体做成了工作电极, 在空气中进行线性扫描伏安测试, 曲线叠加后的结果如图 6 从图 6 中可以看出, 首先是 800°C 高温焙烧的催化剂催化特性最好, 阴极还原电流可达 0.315 A ; 其次是 900°C 的催化剂; 再次是 700°C 的催化剂. 高温焙烧催化剂的催化效果顺序为: $800^\circ\text{C} > 900^\circ\text{C} > 700^\circ\text{C}$.

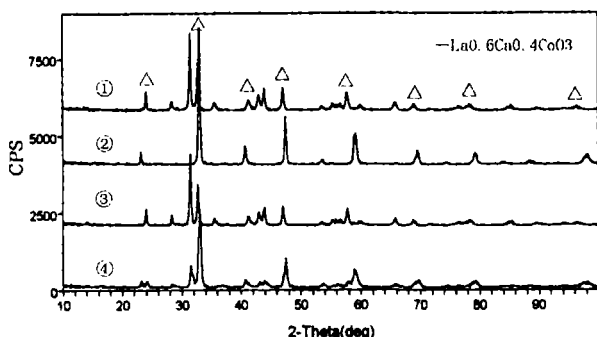
2.3.2 微波焙烧粉体电催化特性分析

将微波不同焙烧时间处理条件下制备的粉体做成了工作电极, 在空气中进行线性扫描伏安测试, 曲线叠加后的结果如图 7. 由图 7 可以看出, 在相同条件下, 微波焙烧 9 min 的催化剂粉体的氧还原电流最大, 最高可达 0.324 A , 因而催化特性最好. 原因之一可能是微波焙烧的晶粒较小, 有效面积大; 之二可能是微波焙烧形核密度高, 微波焙烧形成的相, 对催化特性有利. 根据阴极电流的大小, 可知它们的催化效果的处理时间顺序为: $9\text{ min} > 10\text{ min} > 8\text{ min} > 11\text{ min} > 7\text{ min}$

2.4 高温焙烧粉体和微波焙烧粉体电催化特性对比分析

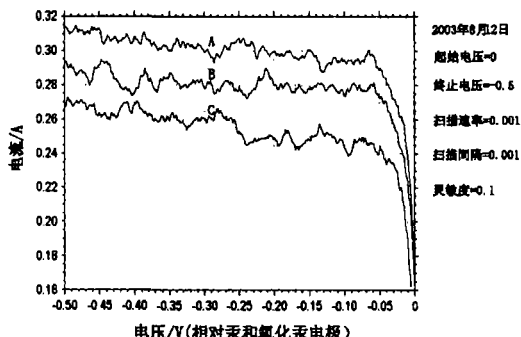
为了比较不同焙烧工艺合成粉体的电催化特性, 将微波焙烧 9 min 和高温炉焙烧 800°C 的线性扫描伏安曲线叠加, 如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 微波焙烧工艺的催化特性要比高温焙烧工艺的催化特性要好, 微波焙烧的阴极还原电流最高可达 0.324 A , 而高温焙烧的阴极还原电流最高只达 0.315 A . 但无论是微波焙烧还是高温焙烧, 从所测得的数据看, 此种钙钛石型复合氧化物的电催化活性还是较为理想的, 阴极还原电流较大. 理论分析认为, 氧分子中有两个未成对电子, 具有顺磁性, 而最好的催化剂表面也应该具有顺

磁性^[12],当Ca渗入LaCoO₃中,其中的未成对电子能与氧分子中的未成对电子耦合而形成较强的吸附键,使氧分子平卧在表面上,这有利于建立氧的热力学平衡电势,加快氧还原的速度,当低价Ca²⁺部分取代高价La³⁺之后,根据电荷平衡原理,减少的电荷既可以通过Co离子的价态升高(Co²⁺变为Co³⁺),也可通过产生氧空位来补偿^[13],并加速氧分子与催化剂之间的电子转移过程^[2],这是氧空穴多的催化剂性能高的一个重要原因。



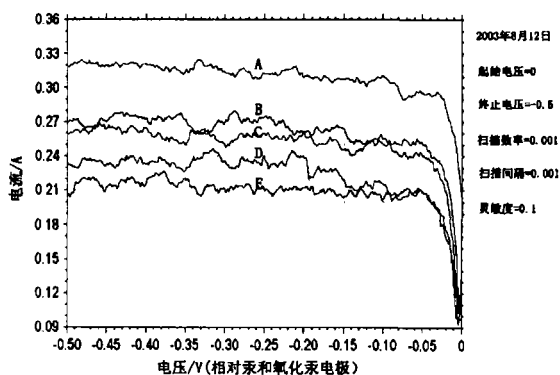
①微波焙烧8 min; ②800℃高温焙烧;
③微波焙烧7 min; ④微波焙烧9 min

图5 不同焙烧工艺粉体的X射线衍射对比图
Fig.5 Comparisons of X-ray diffraction of the powders with different calcine methods



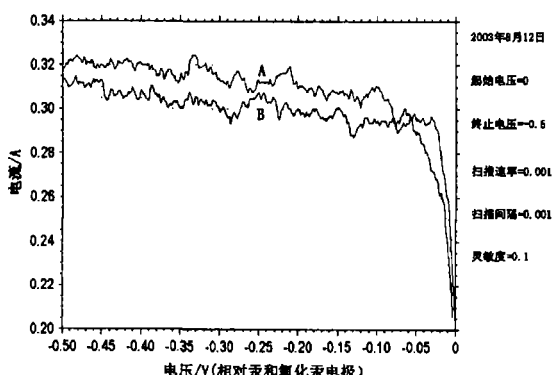
A-高温焙烧800℃; B-高温焙烧900℃;
C-高温焙烧700℃

图6 高温焙烧粉体的线性伏安曲线
Fig.6 LSV graphs of the powders through high temperature calcining



A-微波焙烧9min; B-微波焙烧10min; C-微波焙烧8min; D-微波焙烧11min; E-微波焙烧7min

图7 微波焙烧过的粉体的线性伏安曲线
Fig.7 LSV graphs of the powders through microwave calcining



A-微波焙烧9min; B-高温焙烧800℃

图8 微波焙烧9 min和高温焙烧800℃粉体的线性伏安曲线
Fig.8 LSV graphs of the powders calcined in microwave for 9min and at 800℃ high temperature

3 结论

- 1) 差热 热重分析表明, La-Ca-Co-O超细粉体在700℃以前相转变过程基本完成;
- 2) 凝胶200℃焙烧后所得粉体的X射线表明,粉体以金属氧化物和金属单质的形式存在,钙钛矿结构相还没有形成;
- 3) 超细粉体焙烧的温度越高结晶越好.微波焙烧粉体可形成钙钛矿结构晶体,但与高温炉焙烧工艺所得粉体相比,结晶程度不是很完整,其催化特性分析表明,催化特性好的粉体结晶程度并不是很完整.
- 4) La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃高温焙烧粉体中,800℃高温焙烧粉体催化特性比700℃和900℃高温焙烧粉体催化特性好,其阴极还原电流最高达0.315 A;微波焙烧粉体中,微波焙烧9 min粉体的催化特性最好,其阴极还原电流最高达0.324 A;La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃微波焙烧9 min的粉体的催化特性比800℃高温焙烧粉体的要好.

致谢 感谢云南省高校联合测试基金重点项目(溶胶-凝胶法合成空气电极用钙钛矿催化剂的研

究)和昆明理工大学学生课外学术科技创新基金项目(溶胶-凝胶法合成高能锌-空气电池用催化剂的研究)对本研究工作的支持;感谢本课题组的老师和同学对实验工作的帮助与支持。

参考文献:

- [1] 王鹏, 姚立广, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 钙钛矿在碱性溶液中的析氧电催化 [J]. 催化学报, 2000 21(1): 23~26
- [2] 王秋菠, 窦伯生, 等. $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 催化剂活性相的结构和形成机理 [J]. 催化学报, 1998 19(2): 116~120
- [3] Kahoul A, Hamouche A et al. Solvent effect on synthesis of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ and their electrochemical properties for oxygen reactions [J]. Mater Res Bull 2000 35 1955~1966
- [4] Maja M, Orecchia C, et al. Effect of structure of the electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries [J]. Electrochim Acta 2000 46 423~432
- [5] 杜晓波, 吕喆, 等. 双掺杂钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ 的电性能研究 [J]. 吉林大学自然科学学报, 2001 (3): 55~58
- [6] 麻芸, 张鹏翔, 等. 共沉淀法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 多晶材料. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2002 27(增刊): 83~86
- [7] 林纪筠, 赵孟科, 等. 含铜复合氧化物的合成及其电催化性能 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(1): 78~80
- [8] 叶红齐, 杨鹰. 氧电极催化剂研究 [J]. 电源技术, 2002, 26(2): 110~113
- [9] 董相廷, 郭奕柱, 等. LaCoO_3 超细粉末的合成及电性质研究 [J]. 功能材料, 1994 25(4): 327~330
- [10] 马全宝, 张正富, 等. 制备工艺对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 复合氧化物粉体相结构的影响 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2003, 28(增刊): 96~100
- [11] 顾军, 隋升, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 对氧气还原的催化活性 [J]. 无机材料学报, 1999 14(4): 618~622
- [12] 查全性, 等. 电极过程动力学导论 [M]. 科学出版社, 1987. 384~392
- [13] 赵震, 杨向光, 等. $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Th})_x\text{CuO}_{4-x}$ 系催化剂的表征及对 $\text{CO} + \text{NO}$ 反应催化性能的研究 [J]. 中国科学, 1998 28 (2): 31~39.

(上接第 22 页)

3 结论

- 1) 采用热压制备技术, 能够获得 $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料;
- 2) 随着反应物中 Si 含量的增加, 有利于 $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料的形成;
- 3) Si 元素在反应 $(3\text{Tc} + 2\text{Si} \rightarrow \text{T}_{1/3}\text{SiC}_2 + \text{SiC})$ 制备 $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料过程中起主导作用, 并决定反应进行的速度和方向;
- 4) 由扩散偶实验知, Si 在高温条件下, 在 Tc 中极易扩散, 是 $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料制备中的主导元素, 决定反应的速度和方向。

参考文献:

- [1] TOMASZ Rudnik, Jerzy Lis. The $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2$ Based Structural Ceramics [J]. Archives of Metallurgy, 1997, 42(1): 59.
- [2] TONG Xiao-hua, Takashi Okano et al. Synthesis and High Temperature Mechanical Properties of $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2/\text{SiC}$ Composite [J]. Materials science, 1995, 30 3087.
- [3] FINKEL P, BARTSOUM M W, EL-RAGHY T. Low Temperature Dependence of the Elastic Properties of $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2$ [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(10): 7123.
- [4] GAO N F, M IYAMOTO. Dense $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2$ Prepared by Reactive HIP [J]. Materials science, 1999, 34 4385.
- [5] BRUCKL C E. Ternary phase equilibria in transition boron-carbon-silicon systems. Part II [J]. Vol VII AFM L-TR-65-2 (Metals and Ceramic Division, Air Force Laboratory, Wright Patterson Air Force Base, Ohio, 1996).
- [6] 张毅, 等. $\text{T}_{1/3}\text{SiC}_2$ 弥散强化 Cu 一种新的弥散强化铜合金 [J]. 金属学报, 2000, 36(6): 662.
- [7] ZHOU Xiao-bing, CHEN Jing-chao et al. Study on Microstructure and Properties of the Composites in the Ti-Si-C System [C]. ICHNM 2002, Kunming Yunnan China, 2002.
- [8] 赫润蓉. 无机化学丛书·第三卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.