

# $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 钙钛矿型复合氧化物的制备及其电催化特性

欧阳鹏, 马全宝, 张正富, 彭金辉

(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, 通过高温炉焙烧工艺和微波炉焙烧工艺分别制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  粉体. 凝胶的差热-热重分析表明, 粉体在  $600^\circ\text{C}$  左右相变基本完成; 钙钛矿相已形成. 对  $200^\circ\text{C}$  凝胶焙烧的粉体作了 X-ray 衍射相分析表明, 粉体主要以金属氧化物的形式存在, 还没有钙钛矿相形成. 高温炉焙烧工艺和微波焙烧工艺的 X-ray 衍射相分析表明, 高温和微波焙烧所得粉体为钙钛矿结构, 出现的其他相较少. 用电化学工作站测试仪器研究了电催化特性, 焙烧 9 min 样品的催化特性相对较好; 高温焙烧温度越高, 粉体的结晶越完全;  $800^\circ\text{C}$  煅烧样品的催化特性相对较好. 微波烧结合样品的催化特性和结晶比电炉煅烧的稍好.

**关键词:**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  粉体; 溶胶凝胶法; 焙烧工艺; 钙钛矿

中图分类号: TG13 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2005)03-0015-05

## Preparation and Electro-catalytic Properties of Perovskite-Type Compound Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

OUYANG Peng MA Quan-bao, ZHANG Zheng-fu PENG Jin-hui

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

**Abstract**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  compound oxide powder is prepared by sol-gel method through high temperature calcine and microwave calcine respectively. DTA/TG analyses of gel indicate that phase transformation completes basically at about  $600^\circ\text{C}$  and that perovskite phase is formed. The X-ray diffraction patterns of gel calcined at  $200^\circ\text{C}$  show that the powder is mainly metal oxides and perovskite phase is not formed. The X-ray diffraction of powder calcined at high temperature and microwave in stove shows the main phase in catalyst is perovskite-type structure. According to the electrochemistry test, the catalytic properties appear to be better in the following conditions when the powder is calcined for 9 minutes when it is calcined at  $800^\circ\text{C}$ ; and when it uses microwave rather than electric stove. It is also made clear that the higher the calcine temperature is, the better the crystallization becomes.

**Key words**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  powder; sol-gel method; roasting process; perovskite

### 0 引言

近年来, 稀土钙钛矿型复合氧化物作为催化剂, 由于其催化性能突出, 结构复杂, 具有较高的性价比, 在应用领域和催化理论的研究中日益受到重视. 研究表明, 这类复合氧化物在氧还原反应中具有很高的电催化活性, 在燃料电池和金属空气电池中应用前景广阔<sup>[1-7]</sup>, 其合成方法主要分为固相反应法和液相反应法. 王秋波<sup>[8]</sup>、马春曦<sup>[9]</sup>等采用固相法, 用碳酸盐热分解和硝酸盐热分解, 制备了 La-Ca-Mn-O 和 La-Sr-Co-Fe-O 催化剂; 刘源<sup>[10]</sup>等以硝酸盐为原料, 用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -NaOH 及氨水为沉淀剂合成了纳米晶的 La-Mn-O、La-Sr-Mn-O 催化剂; Kahoul<sup>[11]</sup>、Hermann<sup>[12]</sup>等用酒石酸辅助的溶胶-凝胶法<sup>[13-15]</sup>合成 La-Ca-Co-O 粉末作为空气电极氧还原催化剂. 上述文献报道中未见有以柠檬酸为配体, 通过溶胶-

收稿日期: 2004-06-07

第一作者简介: 欧阳鹏(1964~), 男, 在读博士研究生. 主要研究方向: 材料及电池催化剂. E-mail: oy931225@public.km.yn

凝胶—燃烧合成或溶胶—凝胶—微波合成氧化物的研究. 本文以柠檬酸作为配体, 通过溶胶—凝胶法, 结合高温炉焙烧工艺和微波焙烧工艺对制得的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  粉体进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

温度数值调节真空干燥箱: 上海市实验仪器总厂, XMT型; 微波炉: 顺德市格兰仕微波炉电器有限公司, WD900ASL23-2型 900W; 马福炉: 天津泰斯特有限公司, SX-10-12型; 采用差热/热重分析仪: 美国产, STA-1500同步热分析仪. 工作条件: 样品重 16.7mg 气氛为氩气, 气体纯度 99.99%, 气体流速 50 mL/min

测试干凝胶的热变化, 用 X 射线衍射仪: 日本产, D-max2000型. 工作条件: X 光管为  $\text{Cu}$  电压 35 kV, 电流 25mA, 扫描速度 10 DEG/min 进行晶相组成分析. 电化学工作站测试仪: 上海辰华仪器公司, CHI660A 型. 工作条件: 石墨片为对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  为参比电极, 工作电极与溶液的有效面积 15  $\text{cm}^2$ . 测试电催化特性: 所用试剂均为分析纯, 所用溶液均用去离子二次蒸馏水配制.

### 1.2 样品的制备与测试

本实验采用溶胶—凝胶法, 按一定配比混合  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (AR) 溶液, 以柠檬酸作为配体制成一种粉红色液体, 即凝胶, 对其进行蒸发, 然后放到电热真空干燥箱中, 从室温至 200°C 进行烘干分解, 得到深黑色干凝胶. 将少部分干凝胶样品进行热分析测试. 少部分干凝胶送至马福炉中, 分别在 600°C、700°C、800°C 和 900°C 温度下煅烧四个样品, 每个样品均保温 4~7 h, 随炉冷却; 另一部分干凝胶放入微波炉, 分别焙烧 8 min, 9 min, 10 min, 11 min, 12 min 后制得五个样品, 随炉冷却. 将干凝胶、电炉和微波得到的样品进行 X 射线衍射及电催化测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体制备过程的 TG/DTA 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, 对加热到 200°C、恒温 30 min 后的干凝胶样品进行了热分析. 图 1 是干凝胶样品的热分析曲线. 从图中可以看出, 干凝胶样品在 462°C 左右有一个小吸热峰, 并伴随有部分失重现象, 这是由于实验过程中升温速率小引起的; 783°C 和 867°C 有两个强烈的吸热峰和剧烈的失重, 这是源于钙钛矿型复合氧化物的转换、中间产物的分解和部分结晶水进一步析出引起的. 在整个升温过程中, 钙钛矿型复合氧化物相转变过程都在进行, 同时析出结晶水、氧气、二氧化氮等.

在 435~479°C 之间, 失重 0.05655 mg (0.339% 损失量), 说明试样中部分中间产物分解和试样吸留结合水分  $\text{H}_2\text{O}$  的挥发; 在 479~758°C 之间, 为钙钛矿型晶体进一步形成过程; 在 758~898°C 之间, 失重 0.361 mg (2.197% 损失量), 这是由于离子不等价置换 ( $\text{Sr}^{2+}$  取代  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  转化为  $\text{Co}^{3+}$ ) 等造成氧离子空穴而引起的失重; 900°C 以后, 吸热过程变平缓, 说明  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  固溶体已形成.

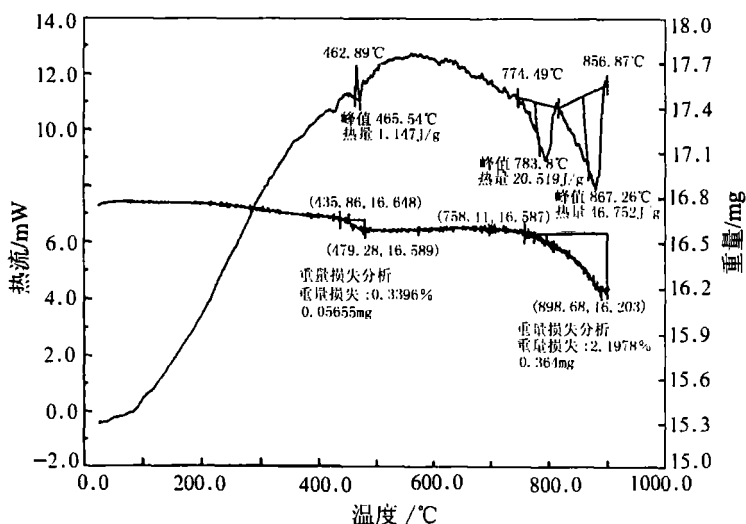


图1 干凝胶的DTA/TG曲线  
Fig.1 DTA/TG curve of a dried gel

## 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  $200^\circ\text{C}$ 、恒温至 30 min 后的粉体的相结构, 对其作了 X 衍射相分析, 如图 2 所示. 未焙烧干凝胶粉体在  $200^\circ\text{C}$  时生成的产物未形成钙钛矿型复合氧化物, 主要有  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , 其次有  $\text{CoO}$  和  $\text{SrCoO}_2$ . 图中有明显的  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  衍射峰和部分  $\text{CoO}$  和  $\text{SrCoO}_2$  漫化宽峰, 这说明其已生成晶相, 不再是非晶态.

### 2.2.2 不同焙烧温度的粉体的衍射分析

图 3 是 pH 值相同、煅烧温度不同、煅烧时间及保温时间相同的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  样品 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 样品在不同温度煅烧的晶体结构基本相同,  $800^\circ\text{C}$  煅烧下的样品的衍射峰比  $600^\circ\text{C}$  下煅烧的样品的衍射峰更尖锐, 因而结晶程度更好, 但是  $600^\circ\text{C}$  时结晶已经基本完成.

图 4 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  样品在不同微波焙烧时间的 X 射线衍射对比图. 从图中可以看出, 微波焙烧 8 min 以上时样品 X 射线衍射图基本一致. 图中出现了明显的衍射峰, 说明已形成完整的相结构.

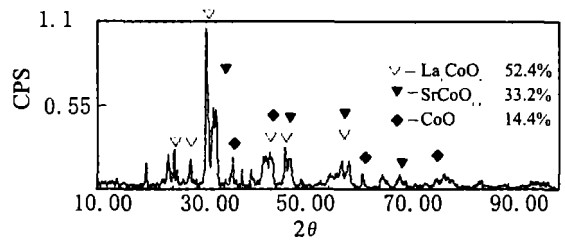


图2 干凝胶粉体 $200^\circ\text{C}$ 的X射线衍射图  
Fig.2 X-ray diffraction pattern of a dried gel powders calcined at  $200^\circ\text{C}$

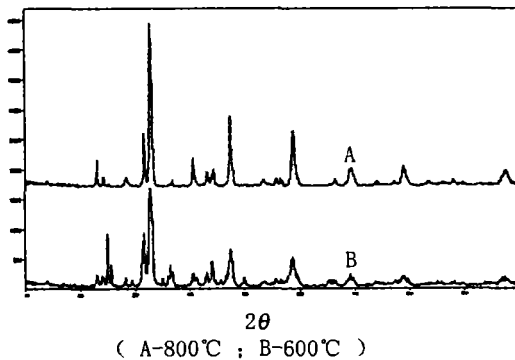


图3 电炉煅烧 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 样品的X射线衍射图  
Fig.3 X-ray diffraction patterns of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  oxide powders at different calcining temperatures

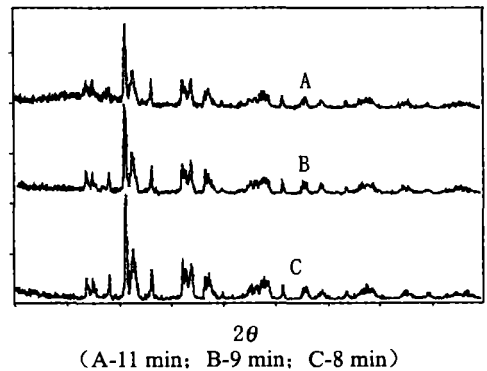


图4 微波炉焙烧干凝胶粉体的X射线衍射图  
Fig.4 X-ray diffraction patterns of dried gel powders of microwave calcining

### 2.2.3 两种焙烧工艺对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 样品相结构的影响

图 5 (a) 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  微波焙烧 8 min 时的 X 射线衍射图. 分析该图谱所得样品的物相, 除有  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  外, 还有  $\text{SrCoO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$  和  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  等物相存在, 说明焙烧还不完整.  $\text{SrCoO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$  和  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  的特征峰还不同程度地存在.

图 5 (b) 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$   $600^\circ\text{C}$  焙烧的 X 射线衍射图. 分析该图谱可知,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  相已经形成, 但还有  $\text{SrCoLaO}_4$  和  $\text{SrCoO}_2$  相存在, 结晶并不完整.  $\text{SrCoLaO}_4$  和  $\text{SrCoO}_2$  的特征峰并未全部消失.

从图中可以看出, 两种焙烧工艺的 X 射线衍射峰基本相同, 但  $600^\circ\text{C}$  焙烧的样品的衍射峰比微波焙烧 8 min 的衍射峰更尖锐, 杂峰相对也较少. 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, 分析表明这些相主要是  $\text{SrCoO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$  和  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  等. 这说明微波焙烧的快速加热过程中, 传质时间太短, 以至于部分反应产物还未充分转变为热力学稳定的相结构. 但其焙烧速度非常快, 有利于节能和形成某些有利的亚稳定结构.

## 2.3 粉体电催化特性分析

用石墨片作对电极、 $\text{Hg}/\text{HgO}$  (6M 的  $\text{KOH}$  溶液中,  $25^\circ\text{C}$ , 电极电位  $-0.098\text{V}$ ) 作参比电极. 测试了负载催化剂的工作电极的线性扫描伏安曲线, 并将各样品的测试结果叠在一起进行了对比分析.

图 6 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  微波焙烧条件下做成的工作电极在空气中的线性扫描伏安曲线叠加图. 由图 6 可以看出, 微波焙烧 9 min 的催化剂粉体的氧还原电流最大, 最高可达  $0.343\text{A}$ , 因而催化特性最好. 为何形

成 9 min 时催化性能最好? 这与微波焙烧性质有关, 由于微波焙烧形核密度高, 微波焙烧形成的相, 可能对催化特性有利。

图 7 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  高温炉焙烧条件下做成的工作电极在空气中的线性扫描伏安曲线叠加图. 图中催化效果最好的是 800°C 的催化剂, 电流达 0.336 A. 上述结果与氧缺陷浓度有关,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  在一定  $x$  值范围内, 掺  $\text{Sr}^{2+}$  使催化剂晶格发生畸变, 使体系能量增加, 有利于反应分子的活化, 此时氧缺陷为无序状态, 随着锶量的增加, 氧缺陷浓度增加, 活化性提高. 但当  $x$  值增加到一定值时, 氧缺陷变为有序化, 从而降低体系能量, 催化剂反应活化性降低。

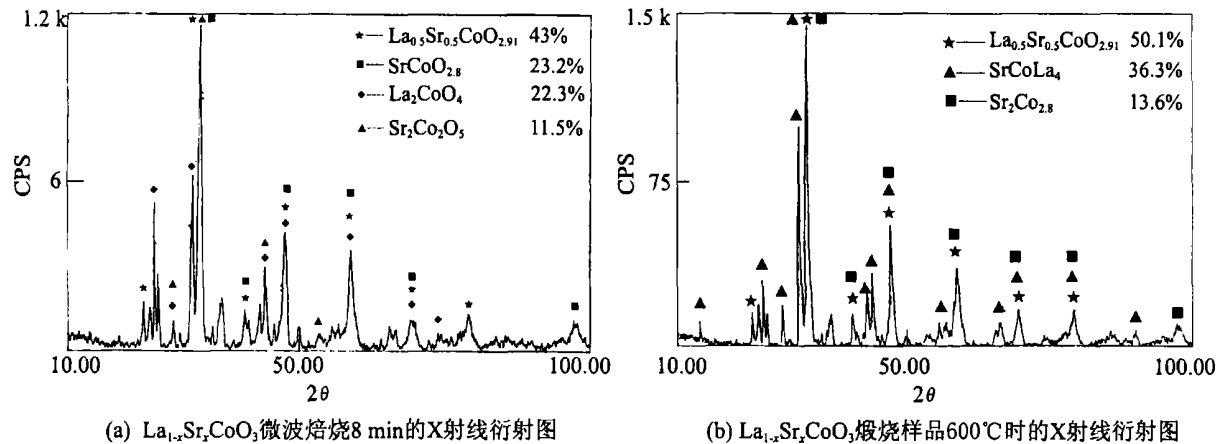


图5  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  样品不同焙烧工艺X射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  oxide powders at different calcining methods

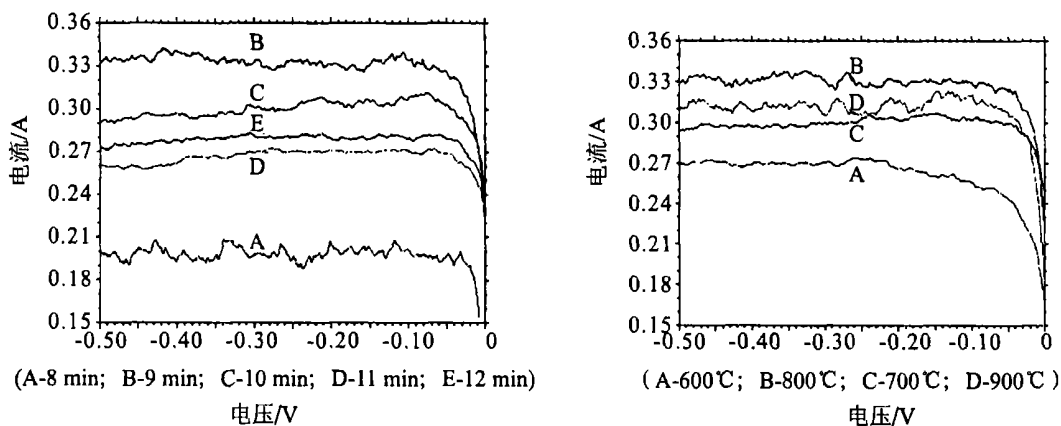


图6 微波焙烧样品的线性伏安曲线

Fig.6 Linear sweep voltammetry curves of samples calcined by microwave

图7 高温炉焙烧样品的线性伏安曲线

Fig.7 Linear sweep voltammetry curves of samples calcined in a high temperature furnace

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有顺磁性, 当  $\text{Sr}$  渗入  $\text{LaCoO}_3$  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  $\text{Sr}^{2+}$  部分取代高价的  $\text{La}^{3+}$  之后, 根据电荷平衡原理, 减少的电荷既可以通过  $\text{Co}$  离子的价态升高 ( $\text{Co}^{2+}$  变为  $\text{Co}^{3+}$ ), 也可通过产生氧空位来补偿<sup>[16]</sup>。

氧离子空穴对催化特性的影响是比较大的. 从固体缺陷理论可以推断  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  晶体中有氧离子空穴. 笔者认为, 氧空穴的存在有两方面的作用:

1) 由于晶体内形成了氧空穴, 吸收了部分氧, 这部分氧与处于正常晶格上的氧不同, 很容易脱附, 具有更大的活动性和反应活性. 根据 You ichi Shin izu<sup>[17]</sup> 等人的研究, 氧在碱性溶液中的还原是二电子反应,

中间产物生成  $\text{HO}_2^-$ , 它的分解反应是决定性步骤, 晶体内形成氧空穴所吸收的那部分氧加速了  $\text{HO}_2^-$  的分解。

2) 氧空穴可以提高体相中晶格氧的扩散速度相伴发生的过渡金属的氧化-还原循环速度, 这就使在表面反应中消耗的氧可以通过体相的扩散迅速得到补充, 并加速反应分子与催化剂之间的电子转移过程, 这就是氧空穴多而催化剂活性高的一个重要原因。

### 3 结论

1) 微波焙烧的时间越长, 粉体的结晶越好, 出现的杂相越少, 焙烧 9 min 样品的催化特性较为理想; 高温焙烧温度越高, 粉体的结晶越完全, 800°C 煅烧样品的催化特性较为理想。微波烧结样品的催化特性和结晶比电炉煅烧的稍好。

2) 干凝胶 200°C 焙烧后所得粉体的 X 射线表明, 粉体主要以金属氧化物的形式存在, 没有形成钙钛矿结构相。

3) 干凝胶样品经真空干燥箱 200°C 处理后, 差热/热重分析表明, 600°C 左右相转变过程已基本完成, 钙钛矿相已形成。

### 参考文献:

- [1] 叶红齐, 杨鹰. 氧电极催化剂研究 [J]. 电源技术, 2002, 26: 110~113.
- [2] 欧阳鹏, 张正富, 彭金辉. 空气电极用氧还原催化剂的研究现状 [J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(5): 35~39.
- [3] 顾军, 隋升, 李光强, 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): 618~621.
- [4] 池玉娟, 王占良, 景晓燕, 等. 钙钛矿型  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  和  $\text{LaNdO}_3$  纳米晶在双功能氧电极上的应用 [J]. 电源技术, 1999, 23(5): 275~278.
- [5] 董相廷, 郭奕栋, 于德才, 等.  $\text{LaCoO}_3$  超细粉末的合成及电性质研究 [J]. 功能材料, 1994, 25(4): 327~330.
- [6] 马紫峰, 林维明, 黄传荣, 等.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_5$  的合成及其电导特性 [J]. 电源技术, 1993, (6): 1~5.
- [7] Anderton D J, Sale F R. Production of conducting oxide powders by an amorphous citrate process [J]. Powder Metall, 1979 (1): 14.
- [8] 王秋菠, 窦伯生, 于作龙.  $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$  催化剂活性相的结构和形成机理 [J]. 催化学报, 1998, 19(2): 116~120.
- [9] 马春曦. 钙钛矿型  $\text{CO}$  氧化催化剂耐  $\text{SO}_2$  中毒性质的研究 [J]. 分子催化, 1997, (2): 59~62.
- [10] 刘源, 秦永宁, 韩森, 等. 纳米晶  $\text{LaMnO}_3$  及  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的合成及其催化氧化性能 [J]. 催化学报, 1998, 19(2): 173~176.
- [11] Kahoul A, Hammouche A, Naamoune F, 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]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 1955~1966.
- [12] Hermann V, Dutriat D, Muller S. Mechanistic studies of oxygen reduction at  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -activated carbon electrodes in a channel flow cell [J]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 365~372.
- [13] 杨南如, 余桂郁. 溶胶-凝胶法简介(第一讲) [J]. 硅酸盐通报, 1992, (2): 56~63.
- [14] 罗任文. 溶胶-凝胶法简介(第二讲) [J]. 硅酸盐通报, 1993, (4): 60~68.
- [15] 余桂郁, 杨南如. 溶胶-凝胶法简介(第三讲) [J]. 硅酸盐通报, 1993, (6): 60~66.
- [16] 赵震, 杨向光, 吴越. [J]. 中国科学, 1998, 28(2): 31~39.
- [17] Shin izu Y, Nemoto A, Hyodo T, et al. [J]. Denki Kagaku, 1993, 61: 1458~1460.