

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 对氧气还原的催化活性*

顾 军 隋 升 李光强 隋智通

(东北大学材料与冶金学院 119 信箱 沈阳 110006)

摘 要

为了提高燃料电池、金属-空气电池中氧电极的性能, 本工作合成了 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), 作为氧气还原的催化剂, 制成了氧电极, 在碱性介质中以 Hg/HgO 为参比电极测量了电极的极化曲线, 考察了组成对催化剂的电催化活性和化学稳定性的影响. 用 BET 法测量了催化剂的比表面积, 发现 $x = 0.4$ 时, 催化剂的比表面积最大, 同时电催化性能也最强. 本工作表明 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 是适于碱性条件下氧气还原的、综合性能好的催化剂.

关键词 催化剂, 电极, 比表面积, 极化曲线

分类号 TQ 426

1 引言

在燃料电池、金属-空气电池中, 对氧电极材料的研究非常重要. 因为实现氧电极过程时的极化大, 涉及的电势范围宽, 尤其是在其中的电势较正区域, 大多数金属在水溶液中不稳定, 所以必须对氧电极的催化剂进行研究, 以提高氧电极的性能. 用作氧电极的催化剂, 既有贵金属 Pt 和 Pt 的合金^[1]、Ag^[2]等, 也有金属氧化物^[3], 如尖晶石型的氧化物^[4]、焦绿石型的氧化物^[5]、钙钛石型的氧化物^[6,7]. ABO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) 这种钙钛石结构的复合氧化物在室温下具有很高的导电率 ($10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 并且在氧的还原反应中具有很高的电催化活性^[8]. 这种化合物已经作为双功能氧电极的催化剂, 在 Zn-O 电池中得到了应用. 同时, 由于在温度高于 170°C 时, 其催化活性可以达到 Pt 的水平, 所以在酸性燃料电池中也已经有了一定的应用^[6]. 进一步的研究表明, 这种氧化物对碱性燃料电池的氧电极也有很强的催化活性^[9]. 对于 A 区, 当 $\text{A} = \text{La}$ 和 Pr 时, 其催化活性最高^[10]. 并且当 A 部分被 Ca 、 Sr 、 Ba 取代时, 此类氧化物具有更好的电催化活性, 且稳定性也能得到很大的提高^[11]. 对于 B 区, 此氧化物在碱性介质中对氧的催化活性的顺序为 $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$, 而其稳定性的顺序为 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co}$ ^[12]. 所以只有当 $\text{B} = \text{Mn}$ 时, 氧化物有较好的活性和化学稳定性^[13]. 本文研究了当 $\text{B} = \text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y$ 时的 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 这种复合氧化物, 作为碱性介质中的氧还原催化剂, 测试了极化曲线, 分析了电催化活性和化学稳定性.

* 1998-09-14 收到初稿, 1998-10-16 收到修改稿

中国科学院腐蚀与防护研究所腐蚀与防护国家重点实验室资助课题

2 实验方法

2.1 样品制备

在 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 以及 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 加入苹果酸, 生成一种无定形的配合物. 在低于 100°C 的温度下蒸干后燃烧, 将燃烧后形成的絮状物在空气中焙烧约 5h, 焙烧温度为 600°C , 得到催化剂粉^[14].

2.2 电极制作

电极为气体扩散电极, 由三部分组成. 将 45wt % 的钙钛石型氧化物 (催化剂)、10wt % 的 PTFE (polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯, 作为粘接剂和疏水剂) 和乙炔黑 (疏水剂) 以及 45wt % 的活性炭 (催化剂的载体) 这几种物质混合, 用无水乙醇分散并不断搅拌, 经 90°C 水浴加热后变成面团状, 然后辊压成薄膜, 为催化剂层; 将 60wt % 的 Na_2SO_4 和 PTFE 混合, 辊压成防水透气膜; 以不锈钢网 (80 目) 为集流层收集电流. 最后, 将三部分叠加在一起, 于 65MPa 的压力下压制成型.

2.3 性能测试

本文以 Hg/HgO (介质为 7M KOH) 为参比电极, Pt 片为辅助电极, 采用经典的三电极体系, 用 1286 电化学接口 (Solartron, Schlumberger) 进行极化曲线的测量, 测试温度为 20°C . 用 BET 方法测量钙钛石型氧化物的比表面积. 氧化物中 Co^{3+} 和氧缺陷的测量可参照赵震等人的研究^[15].

3 结果与讨论

3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2$) 的电化学行为

按上述方法合成出 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0.2$), 作为催化剂制成氧气电极, 在碱性溶液 (7M KOH) 中测得的极化曲线如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 当 $x = 0.4$ 时, 这种钙钛石型复合氧化物的电催化活性最高, 电极的极化很小, 当 $I = 100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 电压 $V = -47\text{mV}$, 即 $V_{100\text{mA}} = -47\text{mV}$. 当 $x = 0$ 时, 电极极化大, $V_{100\text{mA}} = -73\text{mV}$. 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^[16], 当 Ca 渗入 $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 中就具有这种特性, 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. 当低价的 Ca^{2+} 部分取代高价的 La^{3+} 之后, 根据电荷平衡原理, 减少的电荷既可以通过部分 Co 或 Fe 离子的价态升高 ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, Fe^{2+}

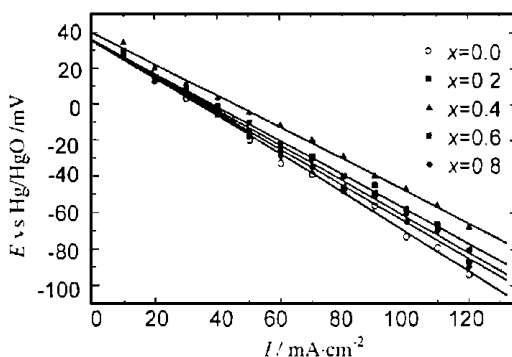
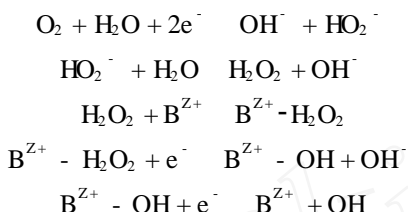


图 1 以 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 作为催化剂的氧电极极化曲线

Fig. 1 Polarization curve of oxygen electrode, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ as catalysts

Fe^{3+}), 也可以通过产生氧空位 (V_o) 来补偿^[15].

通过测量可知, 当 $x < 0.4$ 时, Co^{3+} 含量增加较大, 所以 Co 应该是影响这种复合氧化物的电催化活性的主要成分. 根据 Youichi Shimizu 等人的研究^[17], 氧在碱性溶液中的还原是二电子反应, 中间产物生成 HO_2^- , 它的分解反应是决定性步骤, 反应如下:



当 $x > 0.4$ 时, 氧缺陷的含量增加变快, 而此时氧化物的催化活性却有所下降, 可见氧缺陷对于 O_2 的还原是不利的. 由于晶体内部形成了氧空穴, 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, 这样就抑制了 HO_2^- 的分解.

对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 的比表面积进行测量, 结果如图 2 所示.

当 $x < 0.4$ 时, 随着 x 的增大, 催化剂的比表面积逐渐增大; 在 $x = 0.4$ 处, 达到最大; 当 $x > 0.4$ 时, 比表面积又逐渐变小. 这与前面所分析的电催化活性表现相一致, 可见这种氧化物的比表面积是决定其电催化活性的一个主要因素. 氧化物的比表面积随 x 变化的原因需进一步研究.

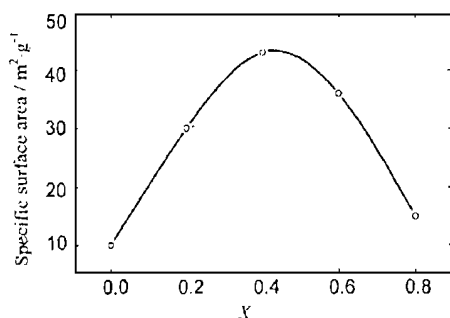


图 2 催化剂比表面积随 x 的变化

Fig. 2 Changes of specific surface area of the catalysts with x

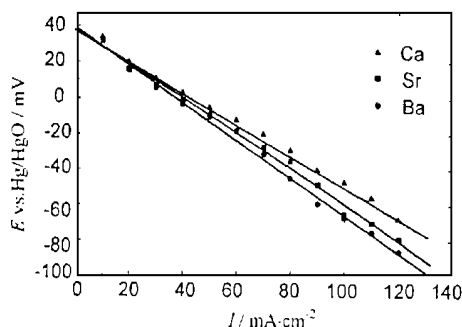


图 3 以 $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 为催化剂的氧电极极化曲线

Fig. 3 Polarization curve of oxygen electrode, $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ as catalyst

3.2 $\text{La}_{0.6}\text{A}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) 的电化学分析

合成出 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, 作为氧电极的催化剂制成电极, 在 7M KOH 溶液中进行测量, 极化曲线示于图 3. 可见 Sr、Ba 对催化剂的影响也较大.

随着 A 区金属离子半径的增大, 氧化物的电催化活性下降, 当 A 为 Ca 时催化剂的性能最好. 所以 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 是一种催化活性好的氧还原催化剂. 但这是假设 $y = 0.2$ 的情况. 含 Fe 的复合氧化物的稳定性好, 而含 Co 的氧化物的电催化活性高, 若将 Fe 和 Co 以适当的比例混合, 制成氧化物催化剂, 应该既有良好的稳定性, 又有高的电催化活性.

3.3 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 的电化学分析

改变 y 的值, 制得各种催化剂, 制备成氧电极, 然后测量其极化曲线. 为了测量催化剂的稳定性, 测出当电流为 100mA 时, 氧电极电位随时间的变化趋势, 并综合考虑这种复合氧化物的电催化活性和化学稳定性, 如表 1 所示. 表中 E_1 为当电流为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 氧电极的电极电位 (相对于 Hg/HgO 电极); E_2 为 100h 之后, 在电流为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 氧电极的电位 (相对于 Hg/HgO 电极).

表 1 以 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 为催化剂的氧电极的催化活性和化学稳定性

Table 1 Catalytic activity and stability of electrode, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ as catalyst

y	E_1/mV	E_2/mV	$-(E_1 \cdot E_2)^{1/2}/\text{mV}$
0	-56	-59	-57.5
0.2	-47	-53	-49.9
0.4	-43	-53	-47.7
0.6	-41	-56	-47.9
0.8	-40	-58	-48.2
1.0	-38	-62	-48.5

由表 1 可以看出, 当 $y = 0.4$ 时, 电催化活性和化学稳定性都很好. 比 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ 的性能要好 (E_1 约为 -89mV , E_2 约为 -70mV)^[13]. 因此, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 是性能优良的催化剂, 对于碱性燃料电池和金属-空气电池的氧电极具有很强的催化性能, 并有长期稳定性, 能满足实际需要.

4 结论

当 $x = 0.4$, $y = 0.4$, $A = \text{Ca}$ 时, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 这种钙钛石型复合氧化物在碱性溶液中对氧的还原具有很强的电催化活性, 并且化学稳定性好, 可用在碱性燃料电池和金属-空气电池中, 提高氧电极的性能, 增长氧电极的寿命.

参 考 文 献

1 Li YJ, Chang C C, Wen T C. *J Appl Electrochem.* 1997, **27**: 227-234

2 滕加伟. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 1995. 27-36

3 Matsuda Y, Yamashita K, Takasu Y. *Denki Kagaku.* 1983, **51**: 925-930

4 King W J, Tseung A C C. *Electrochim Acta.* 1972, **17**: 1557-1562

5 Goodenough J B, Manoharan R, Paranthaman M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 2076-2082

6 Kudo T, Obayashi H, Yoshida M. *J. Electrochem Soc.*, 1977, **124** (3): 321-325

7 Matsumoto Y, Yoneyama H, Tamura H. *Chem. Lett.*, 1975. 661-662

8 Obayashi H, Kudo T, Gejo T. *Jpn J. Appl. Phys.*, 1974, **13** (1): 1-7

9 Yeung K L K, Tseung A C C. *J. Electrochem Soc.*, 1978, **125** (6): 878-881

10 Hyodo T, Hayashi M, Miura N, et al. *J. Electrochem Soc.*, 1996, **143** (11): L266-L267

11 Tseung A C C, Bevan H L. *J. Electroanal Chem.*, 1973, **45**: 429-438

12 Shimizu Y, Uemura K, Matsuda H, et al. *J. Electrochem Soc.*, 1990, **137** (11): 3430-3433

13 Hyodo T, Shimizu Y, Miura N, et al. *Denki Kagaku.* 1994, **62**: 158-164

- 14 Teraoka Y, Kakebayashi H, Moriguchi I, *et al.* *Chem. Lett.*, 1991. 673-676
15 赵震, 杨向光, 吴越. 中国科学, 1998, **28** (2): 31-39
16 查全性等. 电极过程动力学导论, 第二版. 北京: 科学出版社, 1987. 384-392
17 Shimizu Y, Nenoto A, Hyodo T, *et al.* *Denki Kagaku*. 1993, **61**: 1458-1460

Catalytic Activities of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ for Oxygen Reduction

GU Jun SUI Sheng LI Guang-Qiang SUI Zhi-Tong

(*School of Materials and Metallurgy, Northeastern University Shenyang 110006 China*)

Abstract

To improve the properties of oxygen electrodes of fuel cells and metal-air batteries, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) were prepared. Oxygen electrode was prepared, in which $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ were used as catalysts for oxygen reduction. In alkaline solution, the polarization curves of the electrode were measured by using Hg/HgO as a reference electrode. The effect of constitutions on electrocatalytic activities and chemical stability was studied. The specific surface area of catalysts was measured with BET method. It is found that, when $x = 0.4$, the specific surface area is maximum and the electrocatalytic activities are the best. It is indicated that $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ is a suitable catalyst for oxygen reduction in alkaline solutions.

Key words catalyst, electrode, specific surface area, polarization