

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

利用静电纺丝法制备 LSCF-GDC 复相阴极材料

Using electrospinning prepared LSCF-GDC composite cathode material

学 号： 201030451322

姓 名： 孙聪

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料科学与工程

指导教师： 罗凌虹

完成日期： 2014.5.26

摘要

静电纺丝法是制备纳米纤维简单易操作的一种方法, 本文利用静电纺丝法制备 LSCF 纳米纤维复合阴极。

研究了 PVP 含量、电压、固化距离等工艺参数对静电纺丝制备 LSCF 纳米纤维的影响, 得到最佳的制备工艺: PVP 含量 2.5~2.5wt%, 电压 12~16kV, 固化距离 11~15cm。

采用 XRD、SEM 等测试手段对制备的 LSCF 纳米纤维的晶相、元素组成、显微结构等进行表征。经 800°C 煅烧的 LSCF 纳米纤维具有单晶结构, 纳米纤维中只含有 La、Sr、Co、Fe 和 O 元素, 晶相为钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, 该纳米纤维直径约 130nm, 长度分布为 3~20 μm 。

以 LSCF 纳米纤维构建三维网络结构 SOFC 阴极, 阴极与电解质 GDC 结合地较好。单电池以氢气为燃料, 空气为氧化剂, 在 650°C、700 °C 时, 具有 LSCF 纳米纤维网络结构阴极的单电池 ($\text{NiO}+\text{GDC} \parallel \text{GDC} \parallel \text{LSCF}$) 最大功率密度分别是 0.76W cm^{-2} 、1.04 W cm^{-2} 。说明了静电纺丝法制备的复合 LSCF 纳米纤维构建的三维网络结构阴极具有良好的电化学性能。

关键词: 静电纺丝 纳米纤维 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 复合阴极

Abstract

Electrostatic spinning method is a method easy to operation of preparation of nanometer fiber , In this paper, the use of electrospinning nanofibers prepared LSCF composite cathode.

Study the PVP content, the process parameters such as voltage, solidification distance of electrostatic spinning preparation LSCF nanofibers, the influence of the best preparation technology: PVP content is 2.5 ~ 2.5 wt %, 12 ~ 16 kv voltage, solidification distance 11 ~ 15 cm.

The preparation by XRD, SEM and other testing means of LSCF nanofibers of crystal phase composition, microstructure, element are characterized. By 800 ° C calcined LSCF nanofibers with single crystal structure, nano fiber contains only in La, Sr, Co, Fe and O elements, crystal phase to the perovskite structure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ - the delta, the nano fiber diameter of about 130 nm, length distribution for 3 ~ 20 μm

LSCF nanofibers to build a three-dimensional network structure SOFC cathode, a cathode and an electrolyte in conjunction GDC better. Single cell using hydrogen as fuel and air as the oxidant, in 650°C, 700°C, the nanofiber network structure with LSCF cathode single cell ($\text{NiO} + \text{GDC} \parallel \text{GDC} \parallel \text{LSCF}$) maximum power density are 0.76·cm⁻², 1.04 W cm⁻². Illustrates the complex three-dimensional network structure LSCF electrospinning nanofibers cathode legal construct with good electrochemical performance.

Keywords: Electrospinning nanofiber $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode

目 录

摘要	I
Abstract.....	II
1 文献综述	1
1.1 燃料电池	1
1.2 固体氧化物燃料电池	1
1.2.1 固体氧化物燃料电池的发展史	1
1.2.2 SOFC 的工作原理	2
1.2.3 SOFC 的结构的主要组成	3
1.2.4 SOFC 的阴极材料	3
1.2.5 SOFC 的阳极材料	3
1.2.6 SOFC 的电解质材料	3
1.2.7 SOFC 的连接体材料	4
1.3 SOFC 阴极材料的选用	4
1.4 LSCF 的制备工艺和掺杂氧化物.....	6
1.4.1 LSCF 阴极材料的制备方法.....	6
1.4.2 LSCF 的固相制备制法.....	6
1.4.3 LSCF 的燃烧法制法.....	6
1.4.4 LSCF 的溶胶—凝胶制法.....	6
1.4.5 LSCF 的静电纺丝制法.....	7
1.4.6 LSCF 复相阴极材料的制备和性能.....	8
1.4.7 Gd 掺杂的 CeO_2 (GDC) 电解质材料	8
1.4.8 LSCF-GDC 复合阴极的研究现状.....	9
1.5 静电纺丝法	9
1.5.1 静电纺丝的基本装置	9
1.5.2 静电纺丝法的原理	10
1.5.3 影响静电纺丝的基本参数	10
1.6 静电纺丝法制备陶瓷纳米纤维	10
1.6.1 制备陶瓷纳米纤维的基本过程	10
1.6.2 控制静电纺丝的基本参数	11
1.7 论文研究的主要内容和任务	12
2.1 实验原料	13
2.2 实验仪器	13
2.3 分析测试	14
2.3.1 X 射线衍射分析	14
2.3.2 扫描电子显微镜	14
2.3.3 电池放电性能测试	14
3 静电纺丝过程影响因素的研究	15
3.1 样品的制备	15
3.2 结果与讨论	16
3.2.2 电压对纤维形貌的影响	16
3.2.3 固化距离对纤维形貌的影响	17
4.1 实验过程	18

4.2 结果与讨论	18
4.2.1 XRD 分析	19
4.2.2 SEM 分析	19
5.1 实验过程	20
5.1.1 单电池的制备	20
5.1.2 LSCF 纳米纤维为阴极的性能研究	20
6 结 论	22
致 谢	23
参考文献	24

1 文献综述

1.1 燃料电池

燃料电池(fuel cell)是 1839 年由英国人威廉·格罗夫提出的,它是一种直接将燃料(天然气、甲醇、汽油等)中的化学能转变为电能的发电装置。燃料电池是继火力发电、水利发电、原子能发电、风力发电、太阳能发电之后的新一代发电技术。由于燃料电池不用经过燃烧,所以不存在卡诺循环,因此燃料电池不受热机效率的限制,其能量转换效率可以大幅度提高(40%~80%)。燃料电池是一种清洁、高效、无噪音的新能源。因此它在现代社会的生产和生活被越来越广泛的应用。

迄今已研制出多种类型的燃料电池。根据其电解质材料的不同进行分类,燃料电池可以分为以下几种类型^[1]:磷酸型燃料电池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, AFC)、质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)、熔融碳酸盐燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)和固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)。

1.2 固体氧化物燃料电池

1.2.1 固体氧化物燃料电池的发展史

1937 年, Bauer 和 Preis 研制了以 ZrO_2 为电解质的固体氧化物燃料电池,这标志着固体氧化物燃料电池的开始^[2]。但是,由于受技术复杂性、材料加工手段的限制,SOFC 进步缓慢。20 世纪 80 年代以后,为了缓解石油紧缺而引发的能源危机,SOFC 的研究得到了比较迅速地发展。日本、美国、加拿大以及欧盟诸国都非常重视 SOFC 的研究和开发,纷纷进行了大量的投资^[3]。1960 年以美国 Westinghouse Electric Company 为代表,研制了圆筒式结构的 SOFC^[4,5]。1987 年 Westinghouse Electric Company 与日本大阪煤气公司、东京煤气公司共同开发出了第一台 3kW 级的 SOFC 模块。1992 年,在美国南加州、日本大阪分别对 25kW 圆筒式 SOFC 进行了几千小时的试验运行。1995 年,德国西门子公司开发出 10kW 级的合金系列隔离器的平板 SOFC。1996 年,又开发出 7.2kW 级的模块。1997 年 12 月 Siemens Westinghouse Electric Company 在荷兰安装了第一组 100kW 的管状 SOFC 系统^[6]。2000 年 5 月, Westinghouse Electric Company 与加州大学合作,安装了第一套 250kW 的 SOFC 与气体涡轮机联动的发电系统,能量转化效率达 58%。在平板式 SOFC 的研究方面,加拿大的 Global Thermoelectric Inc.、美国的 GE 公司、SOFCComp.、Ztek 等公司对 1kW 模块进行了开发,Global Thermoelectric Inc. 开发的 SOFC,在 700°C 运行时,达到 0.723W/cm²,2000 年 6 月,完成了 1.35kW 电池系统运行 1100 h 的试验^[7]。澳大利亚的 Ceramic Fuel Cell Ltd. 公司致力于开发圆形平板式 SOFC,并在 2005 对 40kW 级电池堆进行了试验测试。2006

年该公司又研发了大于 120kW 的发电堆。2007 年,美国能源部的 SECA(Solid State Energy Conversion Alliance)研究计划的 6 个工业组完成了第一个 SOFC 原型测试,该原型产品的成本接近于传统电源。

1.2.2 SOFC 的工作原理

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 是以固体氧离子导体 (最常用的为 Y_2O_3 , 简称 YSZ) 为电解质, 以氧化物材料为电池中的其他个部件材料, 采用离子导体氧化物为固体电解质, 通过电化学反应能直接转化成电能的一种发电装置。以甲烷等有机物或氢气为燃料的 SOFC 的电化学反应过程如图 1-1 所示

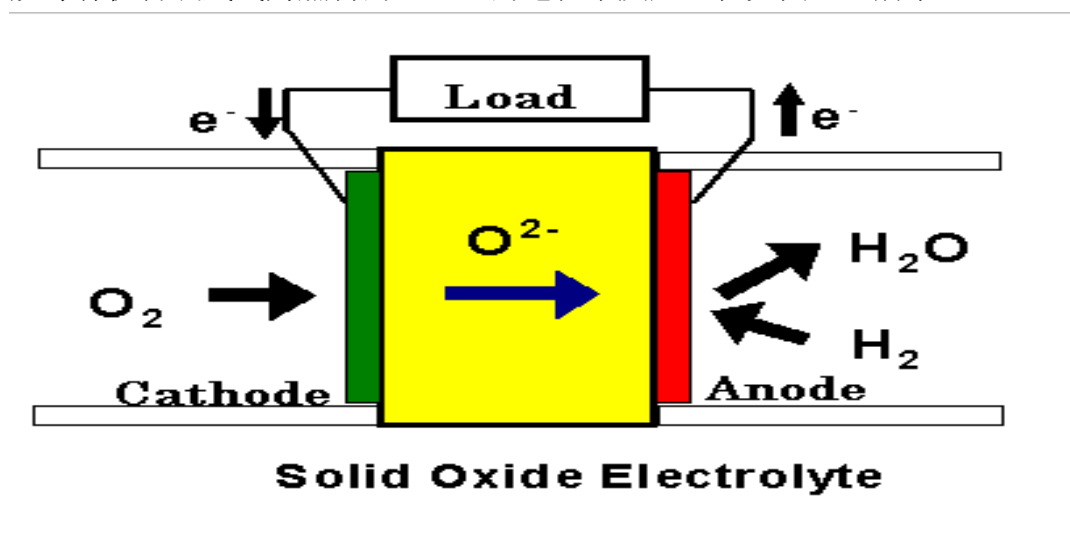
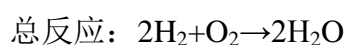
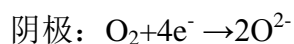


图 1-1 SOFC 的工作原理

Fig 1-1 the operation elementary diagram of SOFC

电解质以及两面的阴极和阳极构成固体氧化物燃料电池的主体, 阴、阳电极分别对应的氧化剂和还原剂具有电化学催化作用, 在电池阳极一侧通入 H_2 , 在阴极一侧通入 O_2 , 电池工作时, 在阳极, H_2 失去电子被氧化成 H^+ , H^+ 与从阴极通过电解质传递过来的 O^{2-} , 进而进入电解质中的氧空位格点, 在电解质晶格中的留下氧空位格点, 在电解质中, 氧空位可以从电池阳极在两种电极处空位浓度差的作用下逐渐向阴极扩散迁移, 最终到阴极, 参与阴极的反应, 以 H_2 作为燃料气体, 电池中发生的电化学反应为:

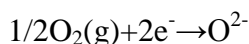


1.2.3 SOFC 的结构的主要组成

单体 SOFC 主要由阴极、电解质、阳极和连接体四部分构成。如果要组装电池组的话，只要重复此单元即可。

1.2.4 SOFC 的阴极材料

阴极又叫空气级，氧气在阴极上还原成氧负离子，反应如下：



SOFC 阴极的作用是向电解质提供氧离子，其电极反应过程涉及 O_2 的相扩散、解离、吸附和得电子成为氧离子的电化学反应，氧离子在电极中的体扩散或表面扩散，氧离子穿越电极——电解质界面进入电解质内部，阴极必须具备以下条件：

- (1) 有足够的电子电导率，并且氧离子电导率越大越好，阴极的电子电导率越高，电子传输过程中的欧姆极化损失就越低，一般要求不能低于 100S/cm ，而是够高的氧离子电导率，有利于提高阴极中氧的扩散输送和避免反应。
- (2) 在氧化气氛下可以长时间工作，保持尺寸与结构的稳定性，且无破坏性相变。
- (3) 具有多孔结构。要具有足够的孔隙率和合理的孔隙分布，有利于提高阴极反应气体扩散运输速度和消除浓差极化。同时也有利于提高阴极反应比表面活性和催化活性。
- (4) 阴极材料要与电解质的热膨胀系数相匹配，化学相容性好

研究较多的是钙钛矿结构复合氧化物体系材料。如 Sr 掺杂的 $\text{LaMnO}_3(\text{LSM})$ 、 $\text{LaCoO}_3(\text{LSC})$ ，Sr、Fe 掺杂的 $\text{BaCoO}_3(\text{BSCF})$ 、 $\text{LaCoO}_3(\text{LSCF})$ 都是性能优良的阴极材料，为解决阴极材料和电解质材料的匹配问题，扩大电池的三相界面，减少界面电阻，将电极材料和电解质材料混合制备也是研究的一个热点^{[2][3]}。

1.2.5 SOFC 的阳极材料

阳极（燃料电极）材料的选择与燃料气体在电极表面发生的催化氧化反应机理有关，阳极采用的是具有电子电导率和一定的离子导电性的材料，这类材料不仅对燃料有高的催化活性，还要有良好的孔隙率，确保燃料的供应，传统 SOFC 的阳极材料为 Ni/YSZ。近年来，随着 SOFC 工作温度的降低，研究者开始使用掺杂 $\text{CeO}_2(\text{DCO})$ 作为电解质材料。相应地，SOFC 的阳极也开始采用 Ni/DCO 复合材料以减少 SOFC 在制造和使用过程中阳极和电解质的反应，并使阳极和电解质层的热膨胀系数达到匹配^[4]。

1.2.6 SOFC 的电解质材料

电解质是电池的核心，其性能决定直接决定这电池的工作温度和性能。它具有传导离子、分离氧化剂和还原剂的作用，因此电解质材料是一些具有足够高的离子导电，低的电子电导的氧化物，并且致密性要好，在高温下运行环境中能保持好的化学稳定性和结构稳定性。而且与电极材料在化学上相容，不发生内部扩散，于相邻元件热膨

胀相匹配。电解质最主要的作用是传导离子，目前常用的电解质材料为氧化钇稳定氧化锆（YSZ）。但 YSZ 只有在 1000℃ 下才表现出高的氧离子导电性，从而带来了界面反应、电极烧结等一系列问题。为降低电池的运行温度

1.2.7 SOFC 的连接体材料

连接体是讲若干个单电池连接在一起，组成大功率的电池。用作连接体的材料必须满足：

- ①离子导电绝缘、有较高的电子导电率；
- ②机械强度高，结构致密；
- ③与电解质等电池和其他电池连接部件热膨胀系数相匹配。

目前常用的连接体材料主要还是不锈钢或镍铬合金。由于中温 SOFC 电池的工作运行温度较低，因此可采用廉价的不锈钢作为连接材料，这将较大的降低电池材料的成本。

1.3 SOFC 阴极材料的选用

传统的固体氧化物燃料电池是以氧化钇稳定氧化锆（YSZ）为电解质，并且工作温度在一个较高的温度（850—1150℃），这不仅会限制连接和封接材料的选择和电池各部件热循环的不稳定性，还会降低降低燃料电池的使用寿命。所以如何使燃料电池中温化是近年来 SOFC 研究与开发的热点与趋势。中温下工作的 SOFC(600-750℃) 不仅连接板和封接材料选择多元化，而且电池的导电率和导热率较高。但是随着操作温度的降低，电极尤其是阴极的反应速率下降，电极极化增加。因此实现中温化需要研制适宜的阴极材料。

掺杂的、具有钙钛矿结构 ABO_3 的氧化物是一类较好适用与 SOFC 的阴极材料，阳离子或掺入的部分异价离子的存在使这类材料成为氧离子导体，同时，由于不同过渡金属离子价态的变化显示电子导电性，使这类材料成为离子—电子导体。目前常用的掺杂的 ABO_3 的氧化物为 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)，LSM 在高温工作下时极化电阻很小，但操作温度在（600-750℃）时就变得很大，比如 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 在 1000℃ 时其极化电阻不足 $1\Omega/cm^2$ 。但在 600℃ 后电阻达到 $2000\Omega/cm^2$ ^[5]。为了提高 LSM 在低温时（600-800℃）的性能，人们考虑到通过掺入第二相的方法来改善阴极的微观结构，从而提高阴极的性能，例如，在 LSM 中掺入 YSZ 电解质作为第二相，结果实验表明 LSM-YSZ 复合阴极性能明显强于 LSM 阴极^[6]，但由于受到 LSM 本身氧表面交换系数和氧表面扩散系数比较小的限制，因此它的性能只能得到有限的提高。故操作温度降低后不再适合于作为阴极材料。

钙钛矿型的混合离子电子导电混合导体(MIEC)材料因其具有电子（离子）导电性而有望作为中温固体氧化物电池（IT-SOFC）的阴极材料，含 Co 的钙钛矿氧化物因它们具有电子—离子混合导电的特性，被人们广泛研究。 $LaCoO_3$ 双掺杂 Sr 和 Fe 后形成

的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 材料氧离子配位数大，结构稳定。其催化活性也明显优于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 。同时具有较好的化学稳定性和热稳定性^[7]，在 800°C 时， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 电子电导可达 $100\text{--}1000\text{ s/cm}$ ，氧离子电导达到 0.1 s/cm ^[8]。

而且与 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 等新一代中温固体氧化物电解质有很好的相容性。因此， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 材料是一种很有发展前景的中温 SOFC 阴极材料^[9]。

LSCF 的形成可认为是 Sr^{2+} 、 Fe^{3+} 掺杂 LaCoO_3 钙钛矿基相中，形成 LSCF 掺杂固溶体，Sr 取代部分 La 位置，Fe 取代部分 Co 位置形成掺杂氧化物。其中理想的 ABO_3 钙钛矿单位晶胞如下图 1-2 所示：

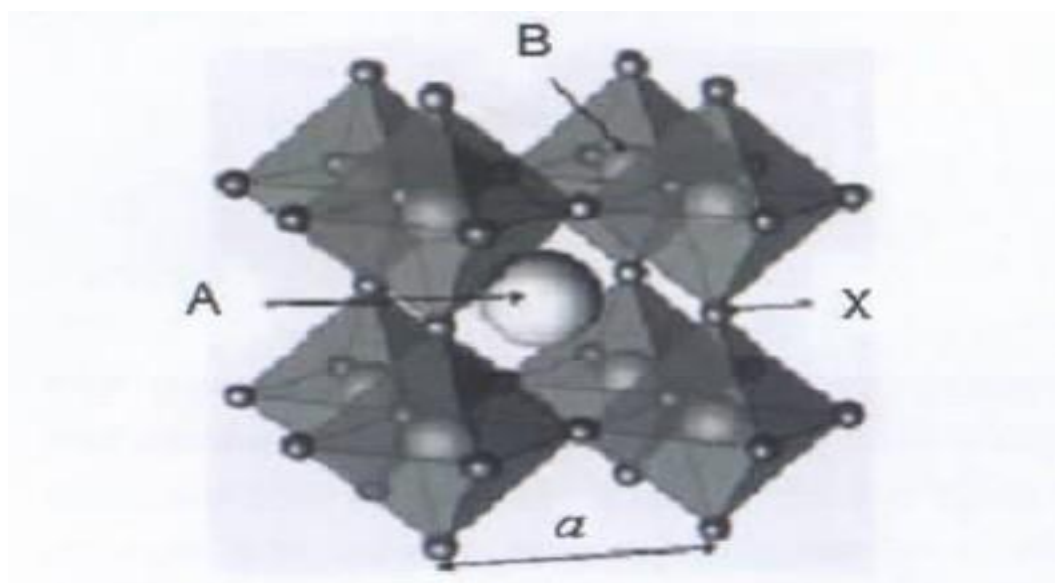


图 1-2 理想钙钛矿单位晶胞示意图

Fig1-2 Unit cell structure of an ideal ABO_3 perovskite

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 材料中钙钛矿的结构收容差因子 t 的制约， t 可以用下式表示：

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

式中， r_A 、 r_B 和 r_O 分别代表 A 位，B 位离子和 O^{2-} 的半径。当它在 $0.75\text{--}1.00$ 之间时化合物具有稳定的钙钛矿结构。 Sr^{2+} （离子半径 1.44nm ）替代 LaCoO_3 中的 La^{3+} （离子半径 1.36nm ）后，一方面为了维持系统的电中性，部分的 Co^{3+} 被氧化成为 Co^{4+} ，每两个 Co^{4+} 离子被还原就会产生一个氧空位，这样在晶胞中每一个 $[\text{BO}_6]$ 就会有一个氧空位。从而为氧离子的传输提供了一个通道。产生的氧离子空位越来越多，它们在晶体中局部形成氧离子空位越来越多，它们在晶体中局部形成氧离子传输通道，使得氧离子在该通道中能顺利通过，导致氧离子的导电性增强。另一方面，当离子半径的更大的 Sr^{2+} 取代了离子半径更小的 La^{3+} 时，增加了 A 位离子的平均粒径和减少了 B 位离子平均粒

径。从而晶胞的整体变小，使的晶体结构逐渐向斜方结构过渡。此外，由于 LaCoO_3 中的 Co 位置同时掺杂 Fe， Fe_3O_4 的标准 Gibbs 自由能比 Co_3O_4 高，所以 Fe-O 键强大于 Co-O 键强，Co 比 Fe 更容易以更高价存在。从（1）式中可以看出两者作用的结果都是使容差因子 t 增大，这样便使得 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的结构更加稳定。

通常 SOFC 阴极的电化学活性区位于电极、电解质和空气的三相界面。因为只有 TPB 区域才能满足电化学反应过程中电子、离子和反应物传递的需要，对于只有电子导电的阴极材料制备的多孔阴极，其电化学活性一般仅限于电极和电解质接触的三相界面，而 LSCF 的电化学活性区域不仅局限于电极—固体电解质—气相界面。整个电极表面都可作为电化学活性区，电极性能较好^[10]。

LSCF 材料的晶体微观结构有差别，材料中所含的杂质成分和浓度不同，因为掺杂所形成缺陷结构也会有差别。在 LSCF 材料中存在其他带正电荷的缺陷时，会阻碍氧空位在其附近的产生。因此氧离子的传输通道在此受阻。当 LSCF 材料中存在负电荷空位时，它将对氧离子产生静电排斥作用，增加对氧离子的散射。因此不利于氧离子的传输。这些会使氧离子导电性能下降了，所以对不同工艺制成 LSCF 材料。即使是相同的 Sr 掺杂量。也会表现出不同的氧离子导电性^[11]。

1.4 LSCF 的制备工艺和掺杂氧化物

1.4.1 LSCF 阴极材料的制备方法

目前氧化物阴极材料粉体的制备方法主要有：固相法、溶胶—凝胶法、燃烧法、静电纺丝法等。

1.4.2 LSCF 的固相制备制法

固相反应法大致工艺是按照 LSCF 中金属元素的化学计量比的比例进行称重，研磨一段时间后，再放入压片机中加压后成型，然后再煅烧。用此法形成的钙钛矿型粉体颗粒比较大，且颗粒的粒径分布较广且排布不均匀，烧结温度要比其它方法高。赵捷^[12]用固相法研究了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系列稀土复合氧化物，形成的钙钛矿结构不够致密。在 600-800℃ 下工作时电导率也仅 100—250S/cm。

1.4.3 LSCF 的燃烧法制法

燃烧法受 PH 值影响较小，具有操作简单，升温迅速，合成温度较高以及反应时间较短的特点。

陈静^[13]采用葡萄糖和丙烯酰胺的缩聚物作为聚合物协助燃烧法合成了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ，测得粉体在 700℃ 和 750℃ 下的极化电阻分别为 $0.72\Omega/\text{cm}^2$ 和 $0.11\Omega/\text{cm}^2$ 。

1.4.4 LSCF 的溶胶—凝胶制法

溶胶--凝胶法就是高化学组分的化合物作前驱体,在液相将这些原料均匀混合,并进行水解、缩合化学反应,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系。溶胶经陈化,LSCF胶粒间缓慢聚合,形成三维空间网络结构的凝胶,凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂,形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结后制备出分子乃至纳米结构的材料。

静电纺丝法结合 EDTA-柠檬酸络合法是将按照配好的一定化学计量比的金属盐溶解在 EDTA-NH₃·H₂O 的溶液中,待溶液全部溶解后加入一定量的柠檬酸,用氨水调节溶液的 PH 值至弱碱环境下,搅拌后形成凝胶再煅烧后得到粉体。徐迪成功用此法成功制备出了 La_{0.8}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} 纳米粉体^[14]。LSCF 粉体粒度分布均匀,平均粒径大约是 40nm,粉体的最佳烧结温度在 800℃,比固相反应法^[15]比,低了 200℃。

在溶胶—凝胶法中最常用的络合剂是柠檬酸,它受溶液的 PH 值的影响很大,改进的柠檬酸法一般是加入其他络合能力强的有机物和和柠檬酸一起来制备来制备胶体,如采用柠檬酸和 EDTA 作为联合络合剂^[15]

用此法制备的粉体比用共沉淀法制备的粉体均匀程度高,反应容易进行。材料比表面积大,越有利于电池组装工艺。但溶胶凝胶过程较长,制备过程复杂,粉体干燥和烧结收缩较大^[16]。田长安^[17]用此法结合自然法制备出了纳米颗粒尺寸在 30—70nm 的 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ},并在 200-800℃工作下,电导率都在 500S/cm 以上。刑长生^[18]合成了 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} 和 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ},并用直流伏安法得到它们在 700℃下电导率分别为 386S/cm 和 650S/cm。

1.4.5 LSCF 的静电纺丝制法

静电纺丝法是一种制备纳米或微米聚合物纤维的方法,操作比较简单。静电纺丝机的基本组成组成主要有 3 个部分。静电高压电源、液体供给装置、纤维收集装置。静电高压电源根据电流变换方式可以分为 DC/DC 和 AC/DC 两种类型^[19]。该方法是将聚合物溶液引入电场中,在相反电荷的两个电极之间,从聚合物溶液得到纤维。一个电极与溶液相连,另一个电极与收集器相连。一旦聚合物溶液从带小孔的金属喷丝头喷射出来,这种带电溶液射流中溶剂挥发成纤维,并收集在收集器上^[20]。这一技术的核心是使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形,然后经溶液蒸发或熔体冷却而固化,得到纤维状物质^[21]。

在静电纺丝过程中,带电喷射流的形成是溶液表面张力、静电斥力,聚合物粘弹力三者共同作用的结果。在表面张力的作用下,纺电溶液在喷丝口处易形成悬挂液滴,而液滴表面因富集同种电荷而产生的静电斥力,使液滴有形成细的喷射流的倾向。对于聚合物溶液,由于高分子物质具有不同于小分子物质的粘弹性,粘弹力的存在对喷射流的裂分且不连续射出现象起了抑制作用。当粘弹力较低时,抑制作用不明显,会出现类似电喷的电纺现象。得到珠状体。随着粘弹力的增加。当其过一定值时,则可得到连续的电纺纤维^[22]。

静电纺丝法得到的纤维具有比表面积大、孔隙率高、长径比大的无机纤维,还具

备设备低廉、制备工艺简单、组分结构容易控制等优点^[23]。

静电纺丝法与溶胶凝胶法、固相法不同的是，溶胶凝胶法制备出来的粉体是三维颗粒，而静电纺丝得到的是一维方向的纤维丝。而相比于微纳米粉体，纳米纤维具有较大的长径比，增加了电极材料单位体积内的催化界面，进而能提高阴极材料对氧气的催化效率。Nguyen^[24]探讨了分别用柠檬酸—EDTA 法结合静电纺丝法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ，并测得比表面积分别为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 和 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ ，在 600°C 下其对应的阻抗值为 $0.468\Omega/\text{cm}^2$ 和 $0.094\Omega/\text{cm}^2$ 。这是因为电极材料的纳米纤维化之后，可增加电极材料单位体积内催化界面及三相界面的长度，从而提高 SOFC 的电催化性能。

1.4.6 LSCF 复相阴极材料的制备和性能

SOFC 阴极的电化学反应发生在电极—电解质—气相界面进行（TPB），这是因为三相界面存在电化学反应所需的反应物，为了得到具有更高活性的电极，研究者尝试在阴极材料中加入电解质材料，目的是形成空间化的三相界面，增大 TPB 的长度。同时，将 LSCF 与电解质材料复合，还可以降级电极材料的热膨胀系数，改善阴极与电解质在界面的化学相容性和阴极对电解质的附着性。

Zhi^[25]用静电纺丝法制备的 $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 并测得它的电化学性能，再将用液相法制备的 GDC 和 $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 混合制备出不同比例 LSCF-GDC 复相阴极。可以发现，在 750°C 下在掺入最佳质量分数的 GDC 的复相阴极要比纯 LSCF 的极化阻抗要低 18%，功率密度要高出 19%。

聂离芳^[26]通过硝酸盐溶液浸渍工艺在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 中引入了 SDC 纳米颗粒，发现 LSCF-SDC 复合电极在 $600\text{—}800^\circ\text{C}$ 范围内，界面阻抗要比纯 LSCF 阴极的界面阻抗下降了 50%，说明了 SDC 浸渍后明显改善了 LSCF 阴极的催化活性。

通过掺入第二相的方法来改善阴极的性能时，由于引入的第二相粉体的微观结构的差异，其电化学性能也有差异，Chou^[27]分别用 8YSZ 的纺丝纤维和粉状颗粒引入 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 中，测得 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ —8YSZ 纤维和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ —8YSZ 粉粒在 800°C 同压下电流密度分别是 $145.06\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $81.82\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

静电纺丝在材料制备方面已有较为广泛的应用，同时在 SOFC 阴极的制备上也进行了一定的研究， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ， $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 等纤维丝已被成功制备^{[1][11][28]}，且经测试得到了较好的电化学性能。但是阴极材料经电解质复合后电化学性能会有较大提高，相比于传统结构的阴极，静电纺丝制备阴极具有特殊的纤维结构，而对于这种特殊结构的阴极，电解质的复合方式对其电化学性能的影响国内外研究较少，因此本课题预采用浸渍工艺，静电纺丝法以及普通复合法复合阴极与电解材料，并研究不同复合方式对其电化学性能的影响。

1.4.7 Gd 掺杂的 CeO_2 （GDC）电解质材料

Hohnke 等人^[29]研究了掺杂 Gd 元素含量在 1mol%-20mol% 范围内电解质材料的电导率,发现掺杂量为 6% 时,材料具有最大的电导率和最低的活化能;Zhang^[30]等人则认为掺杂量为 15mol% 时可以获得最大电导率,不同的结果说明杂质对材料的性能还是有很大的影响。Bulter 等人^[31]介绍 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 材料 700℃ 时电导率为 $4.0 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.4.8 LSCF-GDC 复合阴极的研究现状

LSCF 材料是一种热门的阴极材料,目前研究比较多的是将其作为中低温 SOFC 的阴极材料。同时中低温 SOFC 比较热门的电解质材料为 GDC (gadolinia-doped ceria, 钆掺杂氧化铈) 电解质材料,所以为了提高 LSCF-GDC 阴极的性能,引入了 LSCF-GDC 的复合阴极,通过提高三相界面的面积,降低阴极的极化电阻,提高电池的性能。Wang 等^[32]对 LSCF-GDC 复合阴极进行了研究,实验采用以 GDC 为电解质,以通过粉末混合法得到的 LSCF-GDC 为复合阴极,在 600℃ 和 700℃ 测试,得到的极化电阻分别为 $0.190 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.026 \Omega \cdot \text{cm}^2$; Yongjun Leng 等^[33]首先通过采用甘氨酸-硝酸盐燃烧的方法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ 粉末,然后再 GDC 电解质上制备了纯 LSCF 阴极和 LSCF-GDC 复合阴极。通过对两种阴极测试得到,600℃,纯 LSCF 阴极的极化阻抗为 $1.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 质量比为 40:60 的 LSCF-GDC 的极化阻抗为 $0.17 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。M. Shah 等^[34]通过浸渍法制备了 LSCF-GDC 复合阴极,研究人员首先在 GDC 电解质上面构造 GDC 多孔骨架,然后通过浸渍 LSCF 溶液的方法,烧得到 LSCF-GDC 复合阴极,600℃ 测试,其极化阻抗为 $0.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

1.5 静电纺丝法

“静电纺丝”一词来源于“electrospinning”,在 1937 年首先由 Formulas 提出的^[35],引起了科研人员的关注,到多集中于静电纺丝装置的研究上,知道近年来随着纳米技术的发展,静电纺丝技术得到了快速的发展。此段时期,静电纺丝技术的发展大致经历了四个阶段:第一阶段主要研究不同聚合物的可纺性和纺丝过程中工艺参数对纤维直径及性能的影响以及工艺参数的优化等;第二阶段主要研究静电纺纳米纤维成分的多样化及结构的精细调控;第三个阶段主要研究静电纺纤维在能源、环境、生物医学、光电等领域的应用;第四阶段主要研究静电纺纤维的批量化制造问题。上述四个阶段相互交融,并没有明显的界线。

1.5.1 静电纺丝的基本装置

由三个部分组成:高压电源、喷丝头和收集装置

喷射头:单喷头、多喷头、同轴

收集装置:金属板、金属框、滚筒式、转轮

1.5.2 静电纺丝法的原理

图 1-3 是静电纺丝法的装置原理图。如图，喷射器针头作为阴极，接收装置作为阳极。纺丝过程如下：从喷射器中流出的聚合物溶液，在静电力作用下液滴克服了表面张力，加速运动并劈裂而形成纤维束。溶剂挥发后形成纳米纤维原丝，并以无纺布的形式沉积在接收装置上。

纤维束的原因^[36]：溶液在喷射器中首先在重力和表面张力的作用在喷射口处形成液滴，当向溶液加一个外加电压时，液滴中的电荷在电场力的作用下，向阴极方向移动，从而使大量电荷聚集在液滴表面，当同种电荷的排斥力大于表面张力时，液滴逐渐变形，最终从半球状变为锥形喷射出去，即 Taylor 锥^[36]

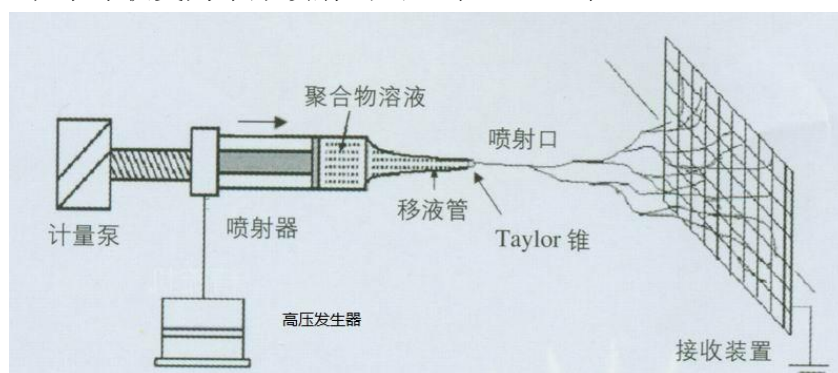


图 1-3 静电纺丝法的装置原理图

Fig1-3 The principle diagram of the electrostatic spinning device

1.5.3 影响静电纺丝的基本参数

在静电纺丝过程中，所得到纳米纤维的最终形态主要受到以下因素的影响：

- (1) 原料参数，包括溶剂的物理性质（如沸点等）、高聚物的分子量及分布和大分子链的结构；
- (2) 溶液参数，包括溶液黏度、电导率、表面张力及介电常数等；
- (3) 控制参数，包括施加的电压、接收距离（电极间距）、进料速率；
- (4) 环境参数，包括纺丝室内温度、湿度和空气流动速度。

1.6 静电纺丝法制备陶瓷纳米纤维

1.6.1 制备陶瓷纳米纤维的基本过程

静电纺丝法制备陶瓷纤维的过程如图 1-4 所示，可分为三个步骤。首先是样品的制备过程，使用可溶于水的盐或酯与聚乙烯吡咯烷酮（PVP）的乙醇溶液或水溶液混合制备前驱体溶液。将此溶液置于磁力搅拌器上进行均匀性搅拌至溶液澄清无沉淀。

其中，PVP 作为一种非离子型水溶性高分子化合物，是 N-乙烯基酰胺类聚合物中最具特色且被研究的最深入广泛的精细化学品种，易溶于水及许多有机溶剂，具有水溶性高分子化合物的一般性质，如胶体保护作用、成膜性、黏结性、吸湿性、增溶或

凝聚作用、与某些化合物的配位能力。

PVP 溶液的黏度与其分子量、溶剂种类、溶液浓度、温度、PH 值等有关。浓度在 10% 以下的 PVP 水溶液的黏度很小，略高于水，但随其分子量的增加而升高，溶剂对 PVP 的影响很大。PVP 能与大多数无机盐以及许多天然的或合成聚合物在溶液中混溶，不参与人体的生理代谢，又对皮肤、黏膜、眼等不会形成任何刺激。因此，我们选用 PVP 作为前驱体溶液的黏度，使其能够安全的进行静电纺丝。

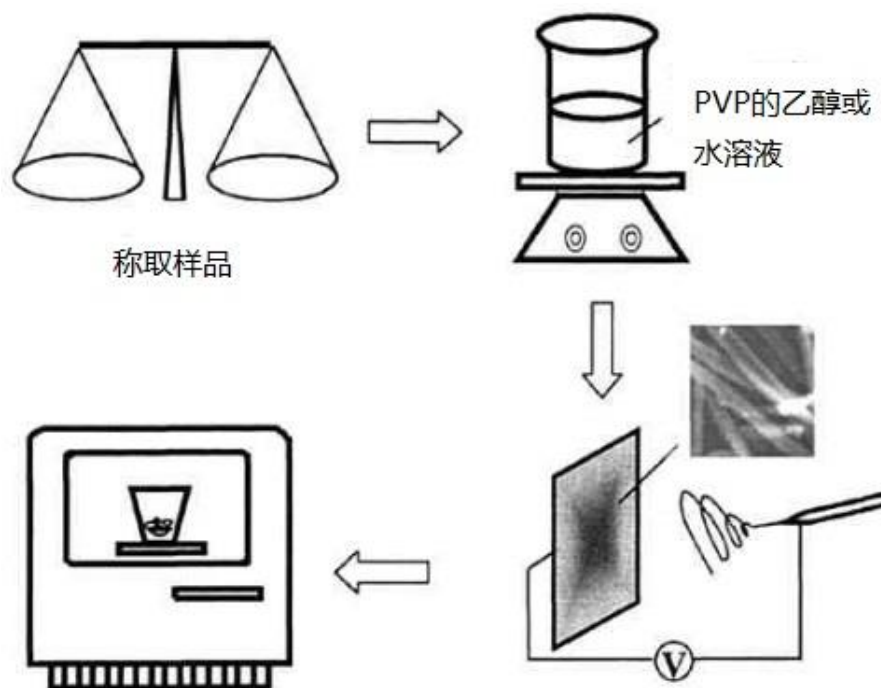


图 1-4 陶瓷纤维的制备过程

Fig.1-4 The preparation process of ceramic fibers

其次是静电纺丝过程，使用静电纺丝设备，对已配制 In this paper, the use of electrospinning nanofibers prepared LSCF composite cathode 完成的前驱体溶液进行纺丝，纺丝过程的控制条件按照不同的前驱体材料进行选择。尤其要控制纺丝过程中空气的湿度，这对纤维是否成形有着重要的作用。

最后，将已得到的电纺纤维经过不同过程的处理，选择不同的条件对其进行煅烧。煅烧过程中，纤维中残留的水分、乙醇等有机溶剂蒸发，PVP 分解，酯或盐分解，不同非金属元素结合形成陶瓷纤维。

1.6.2 控制静电纺丝的基本参数

静电纺丝过程如其他许多过程一样，都是由过程操作参量和所操作物质的材料参量所决定的，过程的进行和产品的特性都由这些基本参量所控制。有许多参数将对电纺过程和电纺纤维的形貌产生影响，具体可分三大类：（1）体系参数。在电纺实验中，电纺溶液为高分子溶液，因此高分子的分子量、分子量分布、分子结构（线性，支化等）以及溶液性质包括溶液黏度或黏弹性、表面张力、电导率、比热、导热率及相变

热（例如溶剂的蒸发热或熔体的结晶热）对电纺能否进行有着很大的影响，它们一旦选定，则决定了电纺溶液的基本力学、电学、热学和界面性质。（2）过程参数，如浓度、外加电压、喷头与收集板可以固定静止或运动；（3）环境参数，如温度、湿度、空气流速、真空或其他气氛等⁽³⁷⁾

以高分子溶液作为电纺前驱体溶液，溶液浓度为静电纺丝过程中最重要的操作参数。这一参数后面隐藏了众多电纺液的材料参数，它们对深入理解电纺的机理十分重要。若溶液黏度太低，在收集板上将得不到连续的纤维，产物中有大量颗粒；若溶液黏度太高，将无法从喷丝头处喷出，并且溶液容易堵塞喷头。因此，溶液只有在适当的黏度下，才能电纺成纤维，而且不同的高分子溶液具有不同的电纺黏度范围。Young 等⁽³⁸⁾发现电纺尼龙 6 的甲酸溶液的粘度范围在 4-55.5P。同样，Liu 等⁽³⁹⁾研究了醋酸纤维素的丙酮/二甲基乙酰胺溶液的电纺情况，它的最佳粘度范围在 1.2-10.2P。

电纺过程中外加电压的大小是影响电纺丝纤维直径的另一个非常重要的因素。通常，电压越高则聚合物喷射流越粗，从而所得到的纤维直径也越大⁽⁴⁰⁾。Deitzel 等⁽⁴¹⁾指出外加电压的纤维表面形貌有很大的影响，随着电压的升高，纤维表面将变得粗糙，当电压高于某一值的时候，纤维表面的“珠状”结构将增加。

静电纺丝所得的纤维直径与主要过程参数的关系简单说来，可概况为当电压、喷丝头与收集板之间距离增大，所得纤维的直径下降；另一方面，随着电纺溶液的体积、流速和其中的高分子浓度增加，所得的纤维直径增大。

1.7 论文研究的主要内容和任务

SOFC 阴极材料中研究较多的是钙钛矿结构的氧化物(ABO_3 型)。

静电纺丝是一种制备的纳米纤维的简单易行的方法，其设备价格低廉、制备工艺简单，能够制备具有极大比表面积、大长径比的无机纳米纤维。

基于以上分析，本论文采用静电纺丝法制备钙钛矿结构 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 纳米纤维，并构建纳米纤维网络结构的 SOFC 阴极。主要工作内容如下：

(1) 利用溶胶-凝胶法制备组分均匀、性质良好的静电纺丝溶液。研究纺丝溶液的 PVP 含量、工作电压、固化距离等对静电纺丝纤维形貌的影响。

(2) 采用 XRD、SEM 等分析方法。

(3) 构建 LSCF 纳米纤维网络结构 SOFC 阴极，以 LSCF 纳米纤维与 GOD 粉体复合材料为阴极，研究其电化学性能。

2 实验材料及测试方法

2.1 实验原料

实验所用主要原料见表 2-1 所示:

表 2-1 实验原料

Table 2-1 The experimental materials

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
硝酸镧	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸锶	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铁	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	PVP	化学纯	上海笛柏化学品技术有限公司
柠檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市恒兴化学试剂有限公司
乙二醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
聚乙二醇	PEG400	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
乙基纤维素	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_n$	化学纯	天津化学试剂有限公司
松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	分析纯	上海久亿化学试剂有限公司
氨水	NH_4OH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
蒸馏水	H_2O	——	自制

2.2 实验仪器

实验所用主要仪器与设备见表 2-2:

表 2-2 实验仪器与设备

Table 2-2 The experimental equipments and apparatuses

设备名称	生产厂家	型号
流延机	北京中泰有限公司	LYJ-150
小型搅拌脱泡机	北京中泰有限公司	TPJ-1
高压直流电源	天津东文高压电源有限公司	DW-P503-1ACDF

注射泵	保定兰格恒流泵有限公司	LSP01-1A
注射器	江西三鑫医疗科技股份有限公司	20ml
数显恒温水浴锅	国华电器有限公司	HH-2
增力电动搅拌器	上海梅香仪器有限公司	JJ-1
电热鼓风干燥箱	上海实验仪器厂有限公司	101A-2
游标卡尺	上海精美量具厂	0~150×0.02mm
场发射扫描电子显微镜	日本电子公司	JSM-6700F
X 射线衍射仪	德国 BRUKER/AXS 公司	D8-Advance
电化学工作站	上海辰华仪器有限公司	CHI604C

2.3 分析测试

2.3.1 X 射线衍射分析

粉末 X 射线衍射(XRD)可以分析物质的成分与结构, X 射线衍射分析是确定材料组成及晶体结构的重要测试方法。本实验使用的仪器为德国 BRUKER/AXS 公司 D8-Advance 型 X-射线衍射仪。

2.3.2 扫描电子显微镜

利用扫描电子显微镜(SEM)清楚地观察试样表面的微观形貌,从而可以比较不同材料粒度的大小和其微观形状,同时扫描电子显微镜结合能谱(ED)分析还可以对某些特定元素的含量和这种元素在材料表面的分布进行分析。本实验使用的仪器为日本电子公司 JSM-6700F 型扫描电子显微镜以及其配套的 EDAX 能谱仪。

2.3.3 电池放电性能测试

单电池放电性能测试采用的电化学工作站 CHI604C(上海辰华仪器有限公司)进行测试。

3 静电纺丝过程影响因素的研究

静电纺丝法即聚合物喷射静电拉伸纺丝法,与传统方法截然不同。首先将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏高压静电,带电的聚合物液滴在电场力的作用下在毛细管的 Taylor 锥顶点被加速。当电场力足够大时,聚合物液滴克服表面张力形成喷射细流。细流在喷射过程中溶剂蒸发或固化,最终落在接收装置上,形成类似非织造布状的纤维毡。在静电纺丝过程中,液滴通常具有一定的静电压并处于一个电场当中,因此,当射流从毛细管末端向接收装置运动时,都会出现加速现象,从而导致了射流在电场中的拉伸。

影响静电纺丝工艺的因素很多,包括聚合物溶液参数、操作条件、环境参数等,具体来说有溶液性质、供料速率、电压、固化距离(喷嘴到收集器的距离)、环境温度、湿度和针头直径等因素。为了得到直径均匀可控、缺陷可控、连续的聚合物纤维,同时更好地了解静电纺丝过程,有必要对上述参数进行研究。

本章主要研究了纺丝溶液的 PVP 含量、工作电压、固化距离和对静电纺丝纤维形貌的影响,并以此确立了合适的静电纺丝工艺条件。

3.1 样品的制备

(1)称量一定质量的聚乙稀吡咯烷酮(PVP,Mw=1300000)加到乙醇中,磁力搅拌 24h,使 PVP 充分溶解,配制成 9wt%(质量分数)PVP 乙醇溶液。

(2)按摩尔比 La: Sr: Co: Fe=6: 4: 2: 8,称量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并加入蒸饱水使其溶解(溶液含水 60.2wt%)。再向其中加入乙二醇、柠檬酸水溶液(用氨水调节柠檬酸水溶液的 pH=4,溶液含 66.5wt%)。上述溶液中,总的金属离子、柠檬酸、乙二醇三者的摩尔比为 2: 3: 6。然后把溶液置于 80°C 的水浴锅中并搅拌 4.5h,得到含水约 35.2wt%的溶胶。

(3)在溶胶中加入一定 PVP 乙醇溶液,磁力搅拌 3h,使溶液充分混匀,从而获得前驱体溶液。

(4)静电纺丝装置一般分为垂直型和水平型,本文采用水平型静电纺丝装置,如图 3-1。将前驱体溶液装入带有不锈钢针头(直径 0.8mm)的一次性塑料注射器中。将注射器安装在注射泵上(保定兰格恒流泵有限公司, LSP01-1A),针头与高压直流电源(天津东文高压电源有限公司, DW-P503-1ACDF)的正极相连,以 10cm x10cm 不锈钢板作为收集器与高压直流电源的负极相连,负极接地。

(5)在保持其他实验参数不变的条件下,分别研究前驱体溶液的 PVP 含量、工作电压、固化距离(喷嘴到收集器的距离)对纤维形貌的影响。

前驱体溶液从喷嘴喷出后,由于溶液分子带同种电荷,相互排斥,形成小液滴;液滴受加速电场作用向收集器(负极)加速运动,并沉积到收集器上,溶剂挥发,得到聚合物纳米纤维。静电纺丝纤维在收集器上沉积一段时间后,会形成一定厚度的纤维膜。

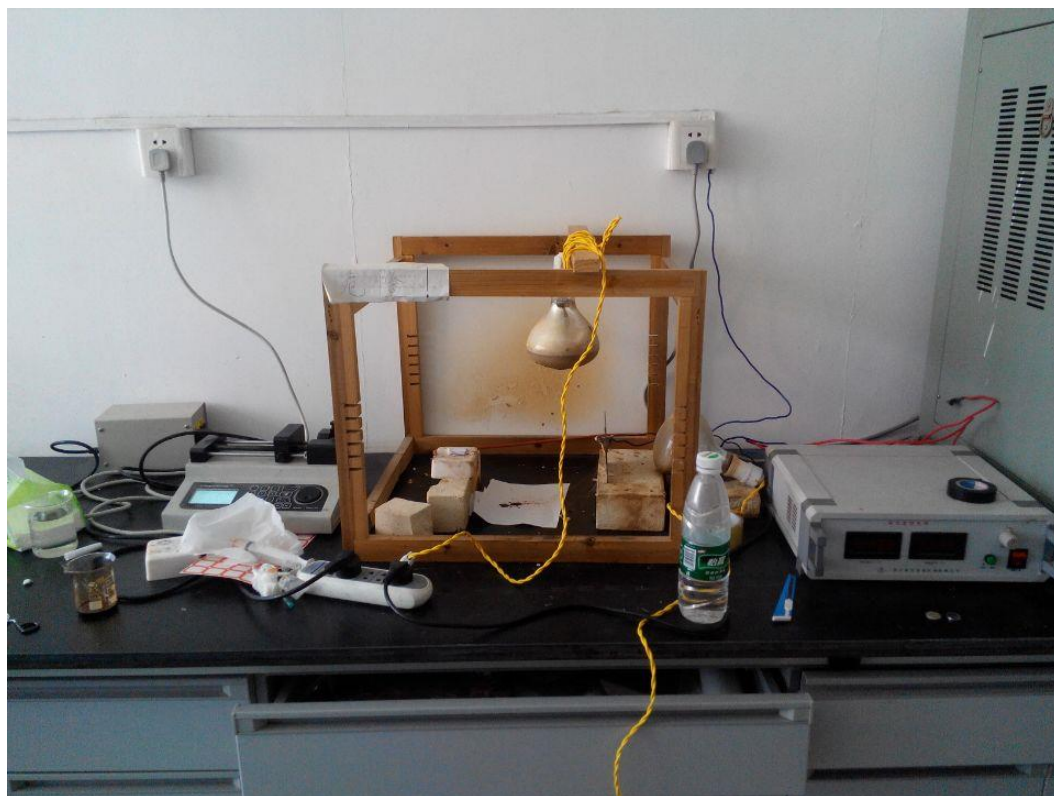


图 3-1 静电纺丝装置图

Fig.3-1 The device for electrospinning

3.2 结果与讨论

3.2.1 PVP 含量对纤维形貌的影响

前驱体溶液中的 PVP 含量对静电纺丝的效果具有非常重要的影响。当固定外加电压、接收距离时，逐步加大 PVP 的含量会发现：1) PVP 含量为 1.5~2.0wt% 时，溶剂在纺丝过程中挥发不充分，使纤维直接被溶剂溶解，收集板上只有少量珠状纤维；2) PVP 含量为 2.0~2.3wt% 时，形成珠串状的纤维，开始出现纤维，但纤维直径分布较宽，纤维多为纺锤形；3) PVP 含量为 2.3~2.5wt% 时，针头出丝连续性好，纺丝容易，纤维直径分布较窄且纤维表面光滑；4) PVP 含量为 2.5~3.0wt% 时，纺丝变得不稳定，针头易堵塞，纤维直径变粗，纤维直径分布变宽。

3.2.2 电压对纤维形貌的影响

电压是静电纺丝技术关键的一个重要条件。为了找到最合适的操作电压，配制了 7 个相同的前驱体溶液，分别在不同电压下进行静电纺丝来研究电压对纤维形貌的影响，保持其他参数条件不变，电压从 8kV 变化到 20kV。

在静电纺丝过程中，当电压小于 10kV 时，静电纺丝过程很难进行，原因是电场力太弱以至于不足以克服液滴的表面张力，抽丝过程难以发生，不能够得到纤维。当电压的范围在 12~16kV 时，整个静电纺丝过程能够比较稳定地进行，可以得到形貌较

好的纤维样品。随着电压逐渐增大,获得的纤维直径逐渐减小。这主要是由于随着电压增大,前躯体溶液射流的表面电荷密度增加,静电斥力提高,同时电压的提高使射流受到更大的电场力,在这两个因素的作用下,射流更容易分裂成细小的液滴,并在电场中通过不稳定弯曲不断被拉伸,导致纤维的直径变小。当电压大于 18kV 时,电场力很强,远大于液滴的表面张力,使得抽丝过程过快,以至于一个液滴消失下一个液滴还未形成就被电场力抽走,即在还没有形成泰勒锥时抽丝已经开始。这样得到的纤维样品,直径分布很不均匀,而且单根纤维的各个位置的直径也差别很大,这主要是因为静电纺丝电压太大,纺丝过程太快,纺丝过程非常不稳定所造成的。

3.2.3 固化距离对纤维形貌的影响

通过改变固化距离,考察静电纺丝制备的 LSCF 纤维的效果,保持其他参数条件不变,固化距离从 7cm 变化到 19cm。

当固化距离小于 9cm,纺出的纤维容易从喷嘴连接到不锈钢收集器,纤维互相粘连聚集在一起,这是因为固化距离小于 9cm 时,电场强度很大,纺丝液射流的表面电荷密度迅速增加,射流受到的电场力远大于表面张力,而且射流沉积到收集器上后,仍然受到电场力的强烈吸引,使得纤维从喷嘴一直连接到收集器。当固化距离为 11~15cm 时,静电纺丝过程能比较平稳地进行。随着固化距离的增加,电场强度逐渐减小,射流受到的电场力的拉伸作用逐渐减小,使得沉积在收集器上的纤维直径逐渐增加。当固化距离为 11cm 时,纤维平均直径约 160nm;当固化距离为 15cm 时,纤维平均直径约 320nm;当固化距离大于 17cm 时,由于电场强度较小,导致难以进行静电纺丝。

4 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米纤维的制备与表征

4.1 实验过程

(1)称量一定质量的聚乙稀吡咯烷酮 (PVP, $M_w=1300000$) 加到乙醇中, 磁力搅拌 24h, 使 PVP 充分溶解, 配制成 9wt%(质量分数)PVP 乙醇溶液。

(2)按摩尔比 $\text{La}:\text{Sr}:\text{Co}:\text{Fe}=6:4:2:8$, 称量 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 并加入蒸馏水使其溶解(溶液含水 60.2wt%)。再向其中加入乙二醇、柠檬酸水溶液(用氨水调节柠檬酸水溶液的 $\text{pH}=4$, 溶液含水 66.5wt%)。上述溶液中, 总的金属离子、柠檬酸、乙二醇三者的摩尔比为 2:3:6。然后把溶液置于 800°C 的水浴锅中并搅拌 4.5h, 得到含水约 35.2wt%的溶胶。

(3)在溶胶中加入一定 PVP 乙醇溶液, 磁力搅拌 3h, 使溶液充分混匀, 从而获得纺丝溶液。

(4)采用水平型静电纺丝装置, 将纺丝溶液装入带有不锈钢针头(直径 0.8mm)的一次性塑料注射器中。将注射器安装在注射泵上(保定兰格恒流泵有限公司, LSP01-1A), 针头与高压直流电源(天津东文高压电源有限公司, DW-P503-1ACDF)的正极相连, 以 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 不锈钢板作为收集器与高压直流电源的负极相连, 负极接地。

(5)运行静电纺丝设备, 静电纺丝电压设定为 12kV, 固化距离为 11cm。设备运行一段时间后, 获得一定质量的纤维膜。

(6)将纤维膜置于程序控温电炉中, 800°C 进行煅烧。

4.2 结果与讨论

图 4-1 是静电纺丝纤维的实物照片。从照片中我们可以清楚的看出煅烧前的纤维呈浅黄色、棉花状; 经过 800°C 煅烧后的纤维则转变为黑色, 和煅烧前相比, 纤维本身具有比较大的收缩。。

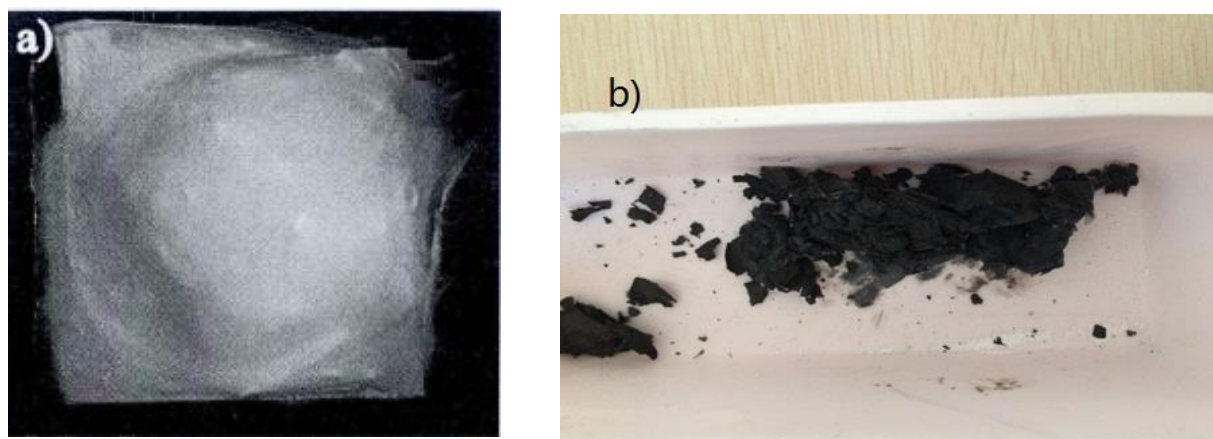


图 4-1 静电纺丝纤维的实物照片: a)

煅烧前, b)煅烧后

Fig.4-1 Photos of the as-electrospun fibers: a)befor calcination, b)after calcinatio

4.2.1 XRD 分析

在 800°C 煅烧的静电纺丝纤维的 XRD 结果如图 4-3 所示。从图上我们可以看到, 经 800°C 煅烧的 LSCF 纳米纤维的晶相为钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 。

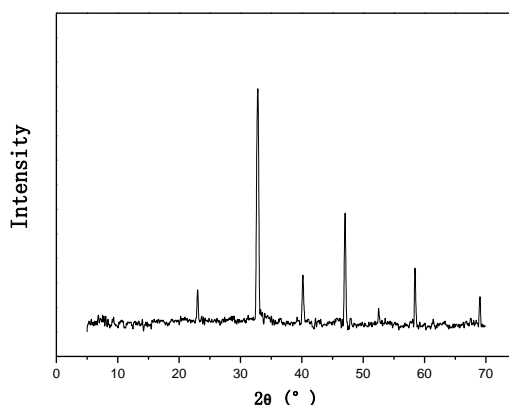


图 4-3 800°C 煅烧温度下制备的 LSCF 纤维的 XRD 谱

Fig.4-3 Preparation of 800 oc calcination temperature LSCF XRD spectrum of the fiber

4.2.2 SEM 分析

如图 4-4 所示, 图 a2 为煅烧前的 SEM 图, b2 为经过 800°C 煅烧后的 SEM 图。煅烧前, 纤维表面是光滑的, 且纤维的分布比较均匀, 直径分布在 $330\sim 500\text{nm}$ 之间, 纤维之间无粘连。煅烧后纤维直径明显减小, 约为 130nm , 长度分布为 $3\sim 20\mu\text{m}$ 。

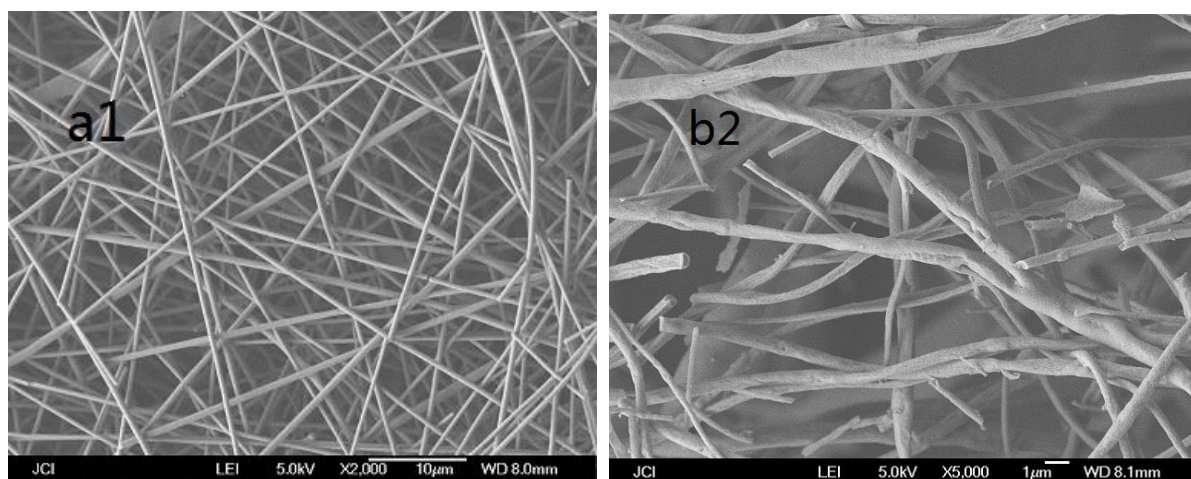


图 4-4 静电纺丝的 SEM 图: a2 煅烧前, b2 煅烧后

Fig.4-4 Electrostatic spinning fiber SEM figure: a2 before calcining, b2 after calcination

5 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米纤维电化学性能研究

本章的主要工作是利用已制备出的钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米纤维为 SOFC 的阴极材料, 构建出纳米纤维网络结构 SOFC 阴极, 研究纳米纤维网络结构阴极的电化学性能。

5.1 实验过程

5.1.1 单电池的制备

在制备的钙钛矿结构的 LSCF 纳米纤维中加入 1% (质量分数) 的乙基纤维素, 松油醇为溶剂, 为避免纤维结构被破坏, 用磁力搅拌器搅拌, 使其混合均匀制成阴极浆料。再把阴极浆料均匀涂敷在半电池($\text{NiO}+\text{GDC} \parallel \text{GDC}$)的 GDC 侧, 然后在 980°C 焙烧 2h, 获得单电池。

5.1.2 LSCF 纳米纤维为阴极的性能研究

图 5-1 是以 LSCF 纳米纤维网络结构阴极的断面图。从图 5-1 可知, GDC 电解质厚度约 $20\mu\text{m}$, 阴极厚度约为 $40\mu\text{m}$, 经 800°C 煅烧后获得的阴极仍然保持了纳米纤维形态, 在纳米纤维网络结构中可观测到一些微米级的孔洞, LSCF 纳米纤维与 GDC 电解质结合性较好, 这对于保证单电池的性能至关重要。纳米纤维网络结构阴极能够为电荷传输提供连续的路径, 电催化活性高, 而且利于气体在阴极渗透, 从而降低了阴极的浓差极化和活化极化, 提高阴极电化学性能。

本实验中的单电池 ($\text{NiO}+\text{GDC} \parallel \text{GDC} \parallel \text{LSCF}$) 为阳极支撑型, 其中阳极为多孔结构, 电解质为致密结构, 阴极为多孔结构。图 5-2 是在不同工作温度下, 以氧气为燃料、空气为氧化剂的单电池性能。单电池在 650°C 、 700°C 的最大功率密度分别为 0.76W cm^{-2} 、 1.04W cm^{-2} 。

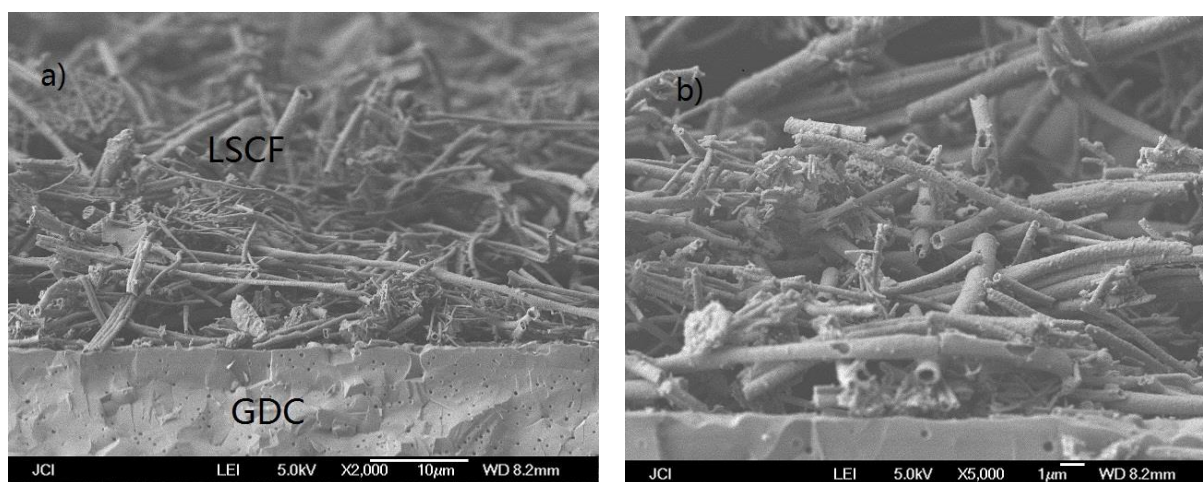


图5-1 LSCF纳米纤维为阴极的单电池的断面图: a)低放大倍数, b)高放大倍数
Fig.5-1 The cross-section image of single cell with LSCF nanofiber as cathode: a) low magnification times, b) high magnification times

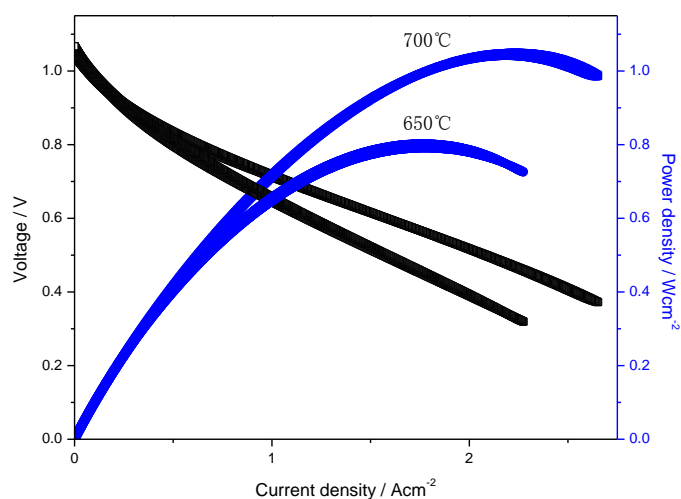


图 5-2 LSCF 纳米纤维为阴极的单电池性能
Fig.5-2 Performance of the single cell with LSCF nanofiber as cathode

6 结 论

本文利用静电纺丝法制备 LSCF 纳米纤维复相阴极。研究了 PVP 含量、电压、固化距离等工艺参数对静电纺丝制备 LSCF 纳米纤维的影响,得到最佳的制备工艺:PVP 含量 2.5~2.5wt%,电压 12~16kV,固化距离 11~15cm。

采用 XRD、SEM 等测试手段对制备的 LSCF 纳米纤维的晶相、元素组成、显微结构等进行表征。经 800℃ 煅烧的 LSCF 纳米纤维的晶相为钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, 纤维直径明显减小。该纳米纤维直径约 130nm, 长度分布为 3~20 μm 。

静电纺丝法制备的 LSCF 纤维构建的网络结构阴极与 GDC 电解质结合性较好。在 650℃、700℃ 时,以氧气为燃料、空气为氧化剂,具有 LSCF 纳米纤维网络结构阴极的单电池 ($\text{NiO}+\text{GDC} \parallel \text{GDC} \parallel \text{LSCF}$)最大功率密度分别是 0.76W cm^{-2} 、1.04 W cm^{-2} 。

致 谢

大学生活一晃而过,回想走过的岁月,心中倍感充实。历时将近一个月的时间终于将这篇论文写完,在论文的写作过程中遇到了无数的困难和障碍,都在同学、学长、和老师的帮助下度过了。尤其要强烈感谢我的论文指导老师—罗凌虹老师,她对我进行了无私的指导和帮助,不厌其烦的帮助进行论文的修改和改进。另外,在校图书馆查找资料的时候,图书馆的老师也给我提供了很多方面的支持和帮助。在此向帮助和指导过我的各位老师表示最衷心的感谢。

感谢这篇论文所涉及到的各位学者。本文引用了很多学者的研究文献,如果没有各位学者的研究成果的帮助和启发,我将很难完成本篇论文的写作。

感谢我的同学和朋友,在我写论文的过程中给予我很多意见和帮助,还在论文的撰写和排版过程中提供了热情的援手。

由于我的学术水平有限,所写的论文难免有不足之处,恳请各位老师批评和指正。

参考文献

- [1] Möbius H H. On the History of solid Electrolyte fuel Cells[J]. J. Solid State. Electrochem. 1997, 1: 2.
- [2] M. Juhl, M. Primdahl, C. Manon, et al. Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes [J]. Journal of Power Sources, 1996, 61(1-2): 173-181.
- [3] 韩敏芳, 彭苏萍. 固体氧化物燃料电池[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [4] A. Casanova. A consortium approach to commercialized Westinghouse solid oxide fuel cell technology [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1-2): 65-70.
- [5] 周军. 发达国家燃料电池发电技术 发现状[J]. 全球科技经济瞭望, 1999, 2: 42-43.
- [6] K. Hassmann, R. Rippel. A new approach to fuel cell investment strategy [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1-2): 75-79.
- [7] 彭苏萍, 韩敏芳, 杨翠柏, 等. 固体氧化物燃料电池[J]. 物理, 2004, 33: 90-94.
- [8] 卢自贵, 江义, 董永来. 锰酸镧和氧化钇稳定的氧化锆复合阴极的研究, 高等学校化学学报, 2001, 22 (5): 791-795
- [9] 高建峰, 郎莹, 夏长荣. 复合阴极制备及性能研究, 材料研究学报, 2005, 19 (1): 72-77
- [10] 程继贵, 邓丽萍, 孟广耀, 固体氧化物燃料电池阳极材料和性能研究新进展, 兵器材料科学与工程, 2002, 25 (6): 45-49
- [11] DOSHIR, RICHARD S L, Carter J D, et al. Develop of solid oxide fuel cells that operate at 500°C [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(4): 1273-1278
- [12] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, Oxygen Transfer in (La, Sr)MnO₃/Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Cathodes: an Impedance Spectroscopy. Solid State Ionic. 1998, 110: 235-243
- [13] Royal S, Duprez D, Kaliaguine S. Oxygen mobility in LaCoO₃ perovskites [J]. Catalysis Today, 2006, 112(1-4): 99-102
- [14] Jaroslav Cihlar, David DeFavero, Jaroslav Cihlar, Jr. et al. Synthesis, structure and oxygen thermally programmed desorption Spectra of La_{1-x}Ca_xAl_yFe_yO_{3-δ} perovskites [J]. Journal of the European Ceramic Society. In press. Corrected Proof, Available online 10 March 2006
- [15] S R Wang, T kato, et al Mater. Res. Bull. 1988, 23: 51-62
- [16] Tang Gentu, Luo, Zhongyang, Ni Mingjiang, et al. simulation and performance of anode-supported planar solid oxide fuel cell [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25[10]: 116-121
- [17] 江经国, 崔崇. La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 阴极材料的导电机理研究[J]. 材料科学与工程, 2007 (157): 415-426

- [18]赵捷,李晨,马永昌,王敏,江云尧.阴极材料 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的合成与导电性能[J].机械工程材料,2010,20[13]:120-124
- [19]陈静,刘丽娜,王方中,蒲健,池波,李箭.聚合物协助燃烧法合成 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ [J].材料科学与工艺,2011.35(8):178-184
- [20]徐迪,郑峰,陈宇. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 粉末的合成与性能表征[J].中国粉体技术,2006.20(8):234-238
- [21]黄文华,杨建华,聂怀文.中温固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ 的合成和性能表征[J].无机材料学报,2002,17(4):679-684
- [22]王银华,杜国栋,许金强.中高压铝电解电容器阳极箔研究进展[J].电子元件与材料,2006,25(6):1—5
- [23]田长安,蔡铜祥,刘俊亮,杨晓伟,蔡俊,曾燕伟. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 超细粉体的溶胶凝胶—自燃烧法制备与其表征[J].稀有金属材料及工程,2008(147):138-143
- [24]刑长生,杨新民.Sol-Gel法合成 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 及其电性能研究[J].电源技术研究与设计,2007(240):210-214
- [25]关宏宇.高压静电纺丝技术制备功能性无机纳米纤维及其性能研究.东北师范大学博士论文.2010:10-17
- [26]Schiffman J.D, Schauer C L.A Review, Electrospinning of biopolymer nanofibers and their application[J].Polymer Rev.2008,48:317-352
- [27]杨洋.基于静电纺丝技术构筑一维纳米复合材料及其催化性能的研究.吉林大学博士论文.2010:15-16
- [28]万玉芹.静电纺丝过程行为及振动静电纺丝技术研究分析.东华大学博士论文.2006:15-23
- [29]叶春洪,戴红旗.静电纤维的研究及应用进展[J].纤维素科学与技术,2011(75):115-120
- [30]Nguyen Trung Hieu, Junseo Park,Beomseok. Synthesis and characterization of nanofiber-structured $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [J],Materials Science and Engineering B.2012,85:455-459
- [31]Mingjia zhi, shiwoo Lee, Nicholas Miller, NorberH. Menzler ,An intermediate-temperature solid oxide fuel cell with electrospun nanofiber cathode[J],Energy and Environmental Science.2012,75:458-463
- [32]聂丽芳,刘俊成,张玉军.固体氧化物燃料电池 LSCF—SDC 纳米复合阴极制备及性能研究[J].无机化学学报,2011,35(7):126-130
- [33]Chen-Chia Chou, Chun-Feng Huang ,Tsung-Her Yeh , Charaterization and catalytic activity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ —yttria stabilized zirconia electrospun nano-fiber as a catalyst .2013.86:375-379
- [34]Backhaus-Ricoult,Adib,St.Clain,Luerssen,Gregoratti,Barinov,In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy[J],Solid State Ionics,2008,79(7):223-228

- [35]Wilson J R, Gameiro M, Mischaikow K, Kalies W, Voorhees P W, Barnett S A. Three-Dimensional Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Anode Interconnectivity[J]. *Microsc. Microanal.* 2009, 15: 71–77.
- [36]Zhang T S, Ma J, Cheng H, et al. Ionic Conductivity of High-Purity Gd-Doped Ceria Solid Solutions[J]. *Materials Research Bulletin.* 2006, 41: 563-568.
- [37]Doshi J, Reneker D H. Eletrospinning process and applications of electrospun fibers. *J.Electrostiocs*, 1995, 35(2-3):151-160.
- [38]Young J R, Hak Y K, Keun H L, Heui C P, Douk R L,Transport Proprerties of electrospunnylon 6 nonwoven mats. *J. Eur. Polym* ,2003,39: 1883-1889.
- [39]Liu H Q, Hsich Y L, Ultrafine fibrous cellulose membranes From electrospinning of cellulose acetate. *J. Polym*, 2002, 40:2119-2129.
- [40]DemirMM, Yilgor I,Yilgor E, Erman B.Electrospinning of polyurethane fibers . *Polymer*, 2002, 43:3303-3309.
- [41]Deitzel J M, Kleinmeyer J, Harris D, BeckTan N C.The effect of Processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles . *Polymer* , 2001,42:261-272.