



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104752734 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201510086996.7

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2015.02.25

审查员 陈盛

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104752734 A

(43)申请公布日 2015.07.01

(73)专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路2号

(72)发明人 姜雪宁 周文龙 王姣 贾国强

(74)专利代理机构 大连星海专利事务所 21208

代理人 花向阳

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

D01F 9/08(2006.01)

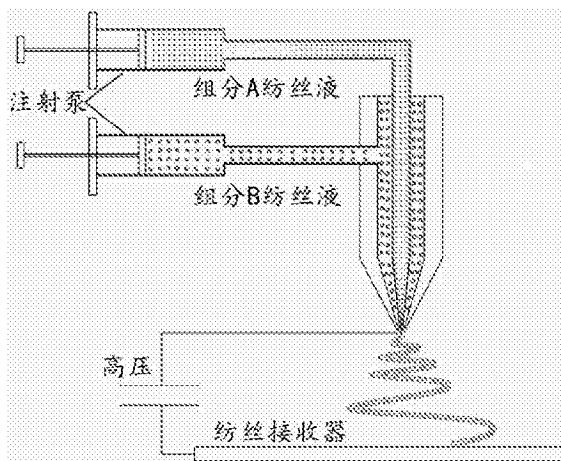
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极及其静电纺丝制备方法

(57)摘要

一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极及其静电纺丝制备方法,属于功能材料领域。所述核-壳纳米纤维结构阴极由纳米纤维核与纳米外壳层构成,纤维核与外壳层分别由钙钛矿结构离子-电子混合导体组分A与氧离子导体电解质组分B构成,或者组分相反;上述核-壳纳米纤维阴极由静电纺丝制备,分别配制组分A和组分B纺丝前驱体溶液,将两种溶液分别注入内层或外层纺丝通道内进行纺丝,将复合纤维干燥、高温烧结,获得核-壳纳米纤维结构阴极材料。此核-壳纳米纤维结构增强中低温SOFC阴极氧还原催化活性、抗CO₂表面吸附毒化能力及结构与性能稳定性,且工艺简单,成本低。



1. 一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极的静电纺丝制备方法, 所述的核-壳纳米纤维结构阴极由纳米纤维核与纳米外壳层构成, 所述纳米纤维核与纳米外壳层分别由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A与氧离子导体电解质组分B构成, 或者相反, 由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A构成纳米外壳层, 氧离子导体电解质组分B构成纳米纤维核; 所述纳米纤维结构中, 纳米纤维核直径为50-500纳米, 纳米外壳层厚度为100-800纳米; 其特征在于, 所述制备方法: 首先分别配制钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液, 然后将两种纺丝前驱体溶液分别注入内层与外层纺丝通道内, 或者将钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液注入相反纺丝通道, 进行同轴纺丝, 制备同心复合纤维, 纤维经干燥、高温烧结, 获得由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A和氧离子导体电解质组分B构成的两种不同核-壳纳米纤维结构阴极材料; 本发明所述的核-壳纳米纤维结构阴极的具体制备步骤如下:

步骤一、分别配制钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液;

钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液配制过程:

按照钙钛矿结构氧化物的化学计量比, 称取所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂, 磁力搅拌下溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中, 然后在磁力搅拌下将聚乙烯吡咯烷酮溶于以上混合溶液; 或者, 首先在磁力搅拌下将聚乙烯吡咯烷酮溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中, 然后再将所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂加入、磁力搅拌至完全溶解; 混合溶液中去离子水、酒精与N,N-二甲基甲酰胺溶剂的体积比为0.1-0.5: 0.5-1 : 5-10, 聚乙烯吡咯烷酮的用量为以上混合溶液中醋酸盐与硝酸盐试剂总质量的1.5-3倍; 将混合均匀的钙钛矿结构氧化物纺丝前驱体溶液超声去气泡, 在室温下放置5-15小时;

氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液配制过程:

按照电解质氧化物的化学计量比, 称取所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂, 磁力搅拌下溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中, 然后将聚乙烯吡咯烷酮溶于以上混合溶液; 或者, 首先将聚乙烯吡咯烷酮溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中, 然后再将所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂加入、磁力搅拌至完全溶解; 混合溶液中去离子水、酒精与N,N-二甲基甲酰胺溶剂的体积比为0.1-0.5: 0.5-1 : 5-10, 聚乙烯吡咯烷酮的用量为以上混合溶液中醋酸盐与硝酸盐试剂总质量的1.5-3倍; 得到氧离子导体电解质纺丝前驱体溶液, 将溶液2超声去气泡, 在室温下放置5-15小时;

步骤二、核-壳纳米纤维的静电纺丝制备

分别将以上配制好的钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液注入静电纺丝头的内层与外层通道内, 进行共轴喷射, 纺丝条件: 纺丝液的流速5-30 $\mu\text{l}/\text{min}$, 纺丝电压10-25kV, 纺丝针头与接受器的间距5-15cm; 纳米纤维的核-壳构造由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液在内层与外层通道的注入位置决定, 通过改变纺丝电压与两种纺丝液的流速对纳米纤维中纤维核的直径与外壳层的厚度进行调控, 得到不同构造的核-壳同心复合纤维, 然后将纤维在40-80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内干燥处理10-20小时;

步骤三、核-壳纳米纤维阴极烧结成相

将以上干燥后同心复合纤维进行高温烧结,烧结条件是:以3-6℃/分钟升温速率加热至400-600℃,保温2-5小时,然后以5-10℃/分钟速率加热至1000-1150℃并保温1-5小时,最后以5-12℃/分钟速率降温至室温,在此高温烧结过程中,钙钛矿结构氧化物组分与氧离子导体电解质组分各自成相,形成核-壳纳米纤维阴极材料。

一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极及其静电纺丝制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极及其静电纺丝制备方法,属于功能材料领域。

背景技术

[0002] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种极具应用前景的绿色替代能源,将工作温度由1000℃高温降低至500-700℃中低温范围,是目前SOFC领域的重要发展方向。随着SOFC工作温度的降低,阴极的氧还原催化活性下降,极化阻抗迅速增大,成为限制中低温SOFC输出功率的关键因素;工作温度的降低也将加剧阴极表面的CO₂吸附毒化,导致阴极催化活性进一步下降,SOFC内损耗增大;此外,阴极与电解质材料之间的热膨胀系数匹配性也影响SOFC制备与热循环过程中的结构与性能稳定性。因此,研发在500-700℃温度范围具有高氧还原催化活性、抗CO₂表面吸附毒化并且热膨胀系数与电解质材料相匹配的阴极材料对于促进中低温SOFC的发展与应用具有重要意义。

[0003] Chen 等人(Yan Chen, Zhuhua Cai, Yener Kuru, Wen Ma, Harry L.Tuller, Bilge Yildiz, Advanced Energy Materials, 2013, 3, 1221.)利用泵浦激光沉积技术制备了La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃/(La_{0.5}Sr_{0.5})₂CoO₄异质界面结构多层薄膜,500℃下氧还原反应速率提高几个量级,阴极的氧还原催化活性显著增强,但这种多层薄膜材料需要昂贵、特殊的制备设备,成本高,不利于阴极的批量生产与大规模应用,并且不能解决阴极的CO₂表面吸附毒化和热膨胀系数高问题。Zhou 等人(Wei Zhou, Fengli Liang, Zongping Shao, Zhonghua Zhu, Scientific Reports, 2012, 2 : 327)利用溶液渗透-微波等离子体加热方法在Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)颗粒表面制备La₂NiO_{4+δ}保护层,提高了BSCF阴极在含CO₂气氛中的氧还原反应催化活性及性能稳定性,为解决含碱土金属离子钙钛矿阴极的CO₂表面吸附毒化问题提供了有效的解决方案,但是,由于La₂NiO_{4+δ}保护层的氧离子电导率低,不利于阴极的氧表面交换过程,导致所制备阴极的氧还原催化活性不高,并且依然存在热膨胀系数过高问题。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术中存在的问题,本发明提供一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极及其静电纺丝制备方法,通过构筑核-壳纳米纤维结构增强中低温固态氧化物燃料电池阴极的氧还原催化活性、抗CO₂表面吸附毒化能力以及结构与性能稳定性,并且利用静电纺丝进行制备,简化制备工艺,降低制备成本。

[0005] 本发明采用的技术方案是:一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极,所述核-壳纳米纤维结构阴极由纳米纤维核与纳米外壳层构成,所述纳米纤维核与纳米外壳层分别由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A与氧离子导体电解质组分B构成,或者相反,由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A构成纳米外壳层,氧离子导体

电解质组分B构成纳米纤维核；所述纳米纤维结构中，纳米纤维核直径为50-500纳米，纳米外壳层厚度为100-800纳米。

[0006] 一种核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极的静电纺丝制备方法，首先分别配制钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液，然后将两种纺丝前驱体溶液分别注入内层与外层纺丝通道内，或者将钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液注入相反纺丝通道，进行同轴纺丝，制备同心复合纤维，纤维经干燥、高温烧结，获得由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A和氧离子导体电解质组分B构成的两种不同核-壳纳米纤维结构阴极材料；本发明所述的核-壳纳米纤维结构阴极的具体制备步骤如下：

[0007] 步骤一、分别配制钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液；

[0008] 钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液配制过程：

[0009] 按照钙钛矿结构氧化物的化学计量比，称取所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂，磁力搅拌下溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中，然后在磁力搅拌下将聚乙烯吡咯烷酮溶于以上混合溶液；或者，首先在磁力搅拌下将聚乙烯吡咯烷酮溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中，然后再将所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂加入、磁力搅拌至完全溶解；混合溶液中去离子水、酒精与N,N-二甲基甲酰胺溶剂的体积比为0.1-0.5：0.5-1：5-10，聚乙烯吡咯烷酮的用量为以上混合溶液中醋酸盐与硝酸盐试剂总质量的1.5-3倍；将混合均匀的钙钛矿结构氧化物纺丝前驱体溶液超声去气泡，在室温下放置5-15小时；

[0010] 氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液配制过程：

[0011] 按照电解质氧化物的化学计量比，称取所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂，磁力搅拌下溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中，然后将聚乙烯吡咯烷酮溶于以上混合溶液；或者，首先将聚乙烯吡咯烷酮溶于去离子水-酒精-N,N-二甲基甲酰胺混合溶剂中，然后再将所需的含相应金属离子的醋酸盐或硝酸盐试剂加入、磁力搅拌至完全溶解；混合溶液中去离子水、酒精与N,N-二甲基甲酰胺溶剂的体积比为0.1-0.5：0.5-1：5-10，聚乙烯吡咯烷酮的用量为以上混合溶液中醋酸盐与硝酸盐试剂总质量的1.5-3倍；得到氧离子导体电解质纺丝前驱体溶液，将溶液2超声去气泡，在室温下放置5-15小时；

[0012] 步骤二、核-壳纳米纤维的静电纺丝制备

[0013] 分别将以上配制好的钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液注入静电纺丝头的内层与外层通道内，进行共轴喷射，纺丝条件：纺丝液的流速5-30 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，纺丝电压10-25kV，纺丝针头与接收器的间距5-15cm；纳米纤维的核-壳构造由钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A纺丝前驱体溶液和氧离子导体电解质组分B纺丝前驱体溶液在内层与外层通道的注入位置决定，通过改变纺丝电压与两种纺丝液的流速对纳米纤维中纤维核的直径与外壳层的厚度进行调控，得到不同构造的核-壳同心复合纤维，然后将纤维在40-80℃干燥箱内干燥处理10-20小时；

[0014] 步骤三、核-壳纳米纤维阴极烧结成相

[0015] 将以上干燥后同心复合纤维进行高温烧结,烧结条件是:以3-6°C/分钟升温速率加热至400-600°C,保温2-5小时,然后以5-10°C/分钟速率加热至1000-1150°C并保温1-5小时,最后以5-12°C/分钟速率降温至室温,在此高温烧结过程中,钙钛矿结构氧化物组分与氧离子导体电解质组分各自成相,形成核-壳纳米纤维阴极材料。

[0016] 为便于进一步介绍上述的技术方案,钙钛矿结构离子-电子混合导体氧化物组分A简称为组分A,氧离子导体电解质组分B简称为组分B。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] 1.所述的核-壳纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极由纳米纤维核与纳米外壳层构成,纤维核与外壳层分别为组分A与组分B,或者组分相反;组分A为阴极氧还原反应提供所需的电子、氧离子,组分B为氧离子导体材料,组分B的加入能够提高阴极的氧离子电导率、氧表面交换和传输速率,增强阴极的氧还原催化活性;组分B还能够减小阴极的热膨胀系数,作为保护层还将提高阴极的抗CO₂表面吸附毒化能力,从而提高SOFC的结构与性能稳定性;而纳米纤维构造能够增大电极反应活化面积、促进氧表面交换与体扩散速率,进一步增强阴极的氧还原催化活性,优化中低温固态氧化物燃料电池阴极材料的综合性能。

[0019] 2.所提供方法将两种不同组分纺丝前驱体溶液进行静电纺丝、同步烧结成相,获得由纳米纤维核与纳米外壳层构成的纳米纤维结构中低温固态氧化物燃料电池阴极,纳米纤维核与纳米外壳层构造由两种纺丝前驱体溶液的注入位置决定,纤维核的直径与外壳层的厚度通过改变纺丝电压与两种纺丝液的流速进行方便的调控,制备工艺简单,成本较低。

附图说明

[0020] 图1是一种静电纺丝示意图。组分A纺丝前驱体溶液与组分B纺丝前驱体溶液分别注入内层与外层通道。

[0021] 图2是由图1所示静电纺丝设备制备的核-壳纳米纤维侧面与截面结构示意图。组分A作为纤维核,组分B作为外壳层。

[0022] 图3是另一种静电纺丝示意图。组分A纺丝前驱体溶液与组分B纺丝前驱体溶液分别注入外层与内层通道。

[0023] 图4是由图3所示静电纺丝设备制备的核-壳纳米纤维侧面与截面结构示意图。组分A作为外壳层,组分B作为纤维核。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施例做进一步描述。

[0025] 利用静电纺丝方法制备由钙钛矿氧化物PrBa_{0.92}Co₂O_{6-δ}(δ为缺氧量)与电解质Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}构成的核-壳纳米纤维结构中低温SOFC阴极材料

[0026] 步骤一、分别配制PrBa_{0.92}Co₂O_{6-δ}纺丝前驱体溶液和Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}纺丝前驱体溶液

[0027] PrBa_{0.92}Co₂O_{6-δ}纺丝前驱体溶液配制过程:

[0028] 按照合成0.4mmol PrBa_{0.92}Co₂O_{6-δ}的金属离子计量比准确称取Pr(NO₃)₃·6H₂O 0.174g、Ba(NO₃)₂ 0.0961g、Co(Ac)₂·4H₂O 0.199g,放入由0.2ml去离子水、0.5ml酒精与6ml

N,N-二甲基甲酰胺构成的混合溶剂中,在室温下磁力搅拌至以上试剂完全溶解、混合均匀;然后将1.0克聚乙烯吡咯烷酮在磁力搅拌下溶于以上混合溶液,得到混合均匀的 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 纺丝前驱体溶液,将溶液超声去气泡,在室温下放置10小时;

[0029] 电解质 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 纺丝前驱体溶液配制过程:

[0030] 将0.35克聚乙烯吡咯烷酮溶于由0.2ml去离子水、0.5ml酒精与2ml N,N-二甲基甲酰胺构成的混合溶剂中,在室温下磁力搅拌至完全溶解;按照合成0.4mmol $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 的金属离子计量比称取0.156克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.018克 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加入以上混合溶液中,室温下磁力搅拌至完全溶解,得到电解质 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 纺丝前驱体溶液,将溶液2超声去气泡,在室温下放置10小时。

[0031] 步骤二、 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 核-壳纳米纤维的静电纺丝制备

[0032] 分别将以上配制好的 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 纺丝前驱体溶液与 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 纺丝前驱体溶液注入静电纺丝注射器的内层与外层通道内,调节纺丝针头与接受器的间距为10cm,加高压10-15 kV进行同轴喷射,利用注射泵控制 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 溶液与 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 溶液的流速为5-20 $\mu\text{l}/\text{min}$,同轴纺丝得到 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 组分为纤维核、 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 组分为外壳层的纳米纤维;改变两种纺丝前驱体溶液的注入位置,即将 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 溶液注入静电纺丝注射器的内层通道,而 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 溶液注入外层通道,进行静电纺丝,则得到 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 组分为纤维核、 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 组分为外壳层的同心复合纤维;将获得的 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 同心复合纤维在60℃干燥箱内干燥处理20小时。

[0033] 步骤三、 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 同心复合纤维阴极烧结成相

[0034] 将以上干燥后 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 同心复合纤维进行高温烧结,首先以3℃/分钟升温速率加热至600℃,保温3小时,然后以5℃/分钟速率加热至1050℃并保温2小时,最后以10℃/分钟速率降温至室温,得到两种不同构造的 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 核-壳纳米纤维阴极材料,其中 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 为正交相层状钙钛矿结构, $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 为面心立方相结构。获得的 $\text{PrBa}_{0.92}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ 核-壳纳米纤维阴极在500-700℃温度下氧还原催化活性增强30-80%,热膨胀系数降低20-40%,抗 CO_2 表面吸附毒化能力提高40-70%,阴极综合性能提高。

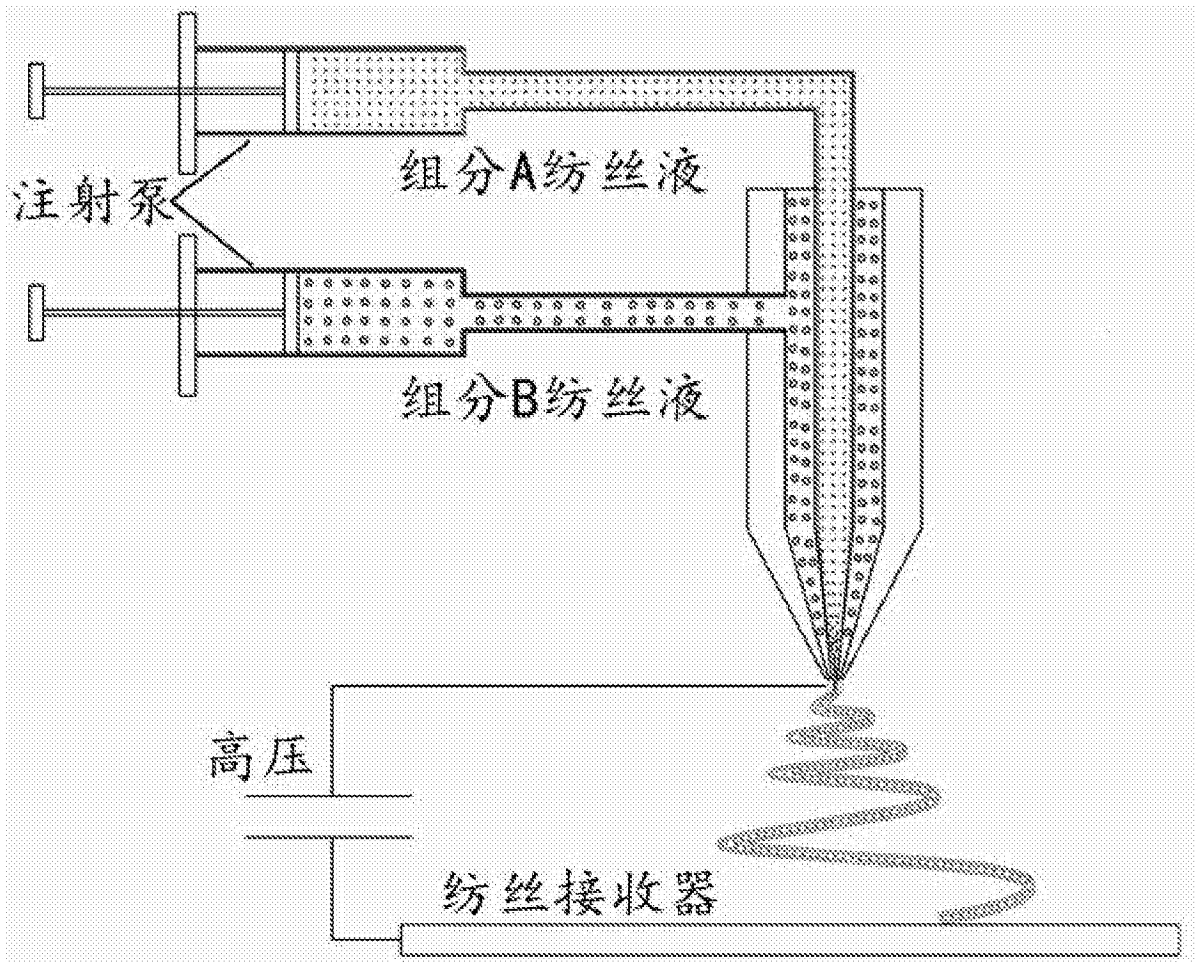


图1

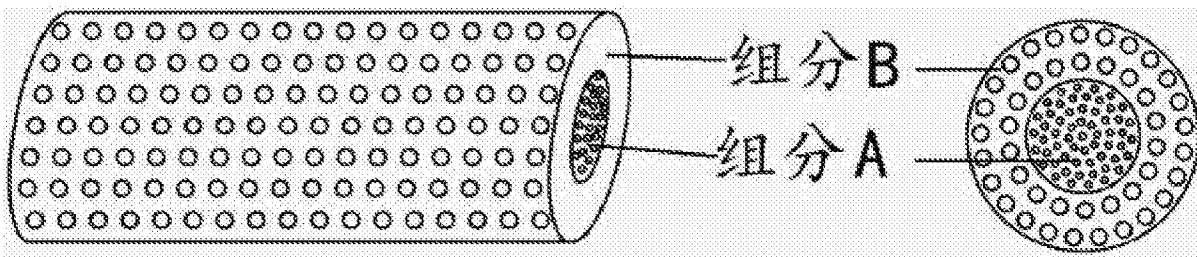


图2

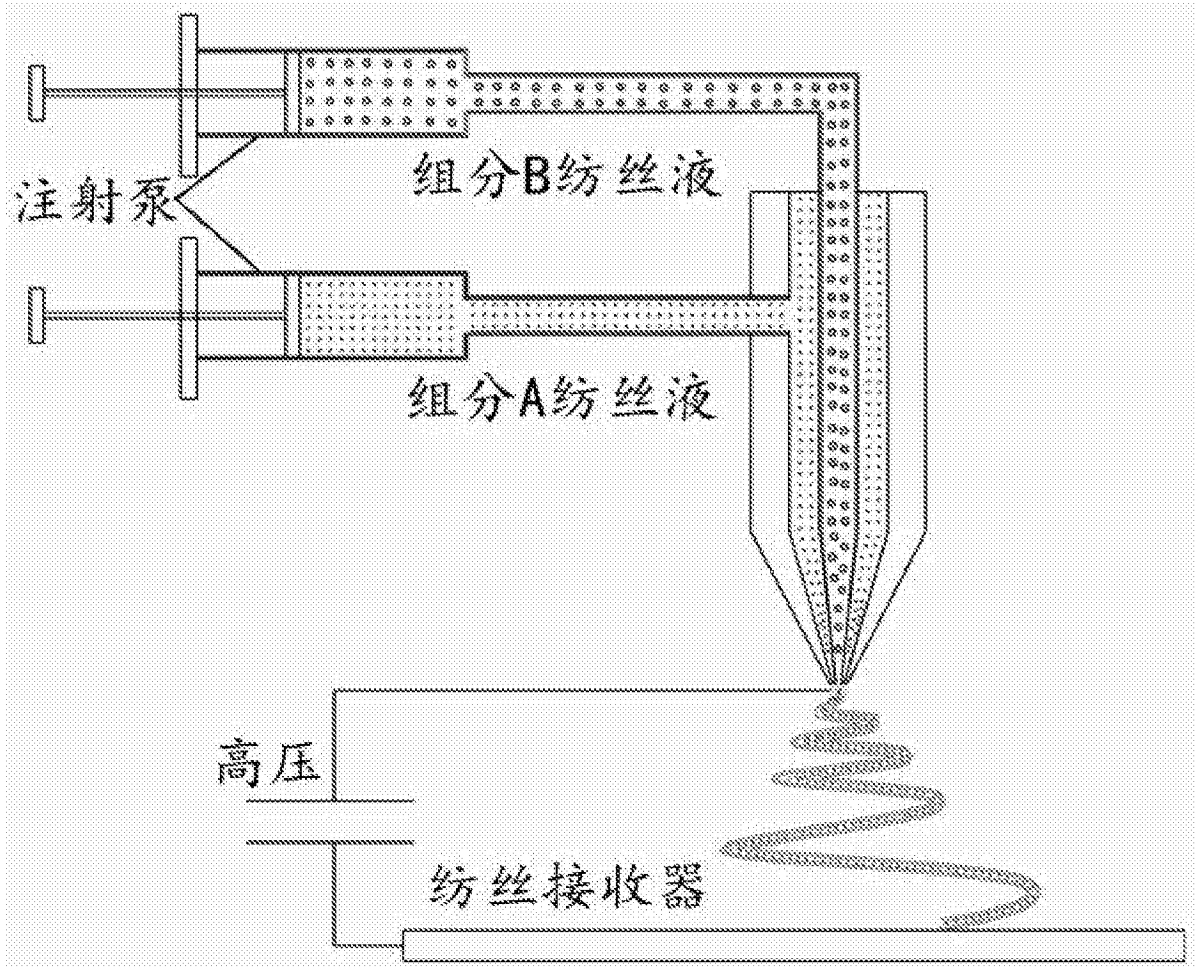


图3

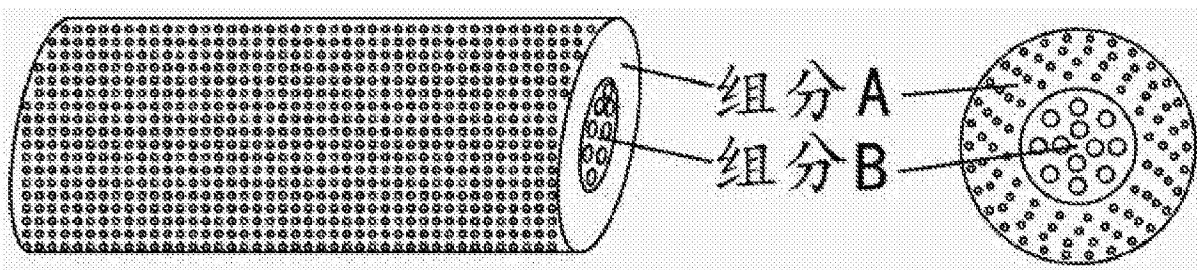


图4