

文章编号: 1000-324X(2008)04-0719-06

## 固体燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 的微观结构 与阻抗特性研究

苏 丹, 朱满康, 侯育冬, 汪 浩, 严 辉

(北京工业大学 材料学院, 北京 100022)

**摘 要:** 复合钙钛矿氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  是一种适于中温固体氧化物燃料电池的阴极材料. 采用柠檬酸螯合法合成了  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  粉体, 并通过 XRD 和 SEM, 研究了前驱体溶液 pH 值和煅烧温度对其粉体晶相结构的影响; 同时, 通过烧结体的 SEM 和交流阻抗分析, 详细讨论了前驱体溶液 pH 值和烧结温度对烧结体显微结构和阻抗特性的影响. 结果表明, 前驱体溶液 pH=4、煅烧温度为 900°C 的粉体, 1400°C 下烧结 2h 获得的烧结体, 具有最低的阻抗.

**关 键 词:**  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ; 柠檬酸法; 微观结构; 阻抗特性

**中图分类号:** TM911 **文献标识码:** A

## Microstructure and Impedance Analysis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Cathode

SU Dan, ZHU Man-Kang, HOU Yu-Dong, WANG Hao, YAN Hui

(College of Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Composite perovskite oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) is an optional cathode material for the intermediate temperature solid oxide fuel cells.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  powders were synthesized by a citrate method. The effects of the precursor solution pH value and the calcining temperature on the phase structure of the LSCF powders were investigated by X-ray diffraction. Besides, the impacts of the precursor solution pH value and sintering temperature on the morphology and impedance characteristics of the LSCF sintered bodies were studied by SEM, AC impedance analysis, respectively. The alternate-current impedances of the LSCF sintered bodies were analyzed based on the Voigt-type equivalent circuit model. The results show that the LSCF sintered body has the lowest impedance in the condition that the precursor solution pH is 4, the calcination temperature is 900°C, and the sintering temperature is 1400°C for 2h, respectively.

**Key words:**  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ; citrate method; microstructure; impedance analysis

## 1 引言

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC), 具有能量转换效率高 (80~90%)<sup>[1]</sup>, 使用寿命长, 可用燃料广泛, 环境污染小等优点, 受到各国的普遍关注. 中温固体氧化物燃料电池 (Intermediate Temperature SOFC) 因其工作温度低, 成为研究开

发的重点<sup>[2]</sup>. 钙钛矿复合氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 具有电子-离子混合导电特性, 在固体氧化物燃料电池、氧分离膜、传感器等领域具有广泛的应用前景<sup>[3-5]</sup>. 该体系在 800°C 下具有优异的电子-离子混合导电性能, 最有希望成为与  $\text{CeO}_2$  基电解质相适应的 IT-SOFC 阴极材料<sup>[6-8]</sup>. 谢刚等<sup>[9]</sup> 使用传统固相反应法制备了  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  共

收稿日期: 2007-09-03, 收到修改稿日期: 2007-11-16

基金项目: 国家自然科学基金 (60601020); 北京市科技新星计划 (2007A014); 北京市教委科技发展计划

作者简介: 苏 丹 (1983-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 朱满康, 副教授. E-mail: zhmk@bjut.edu.cn

同掺杂的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  系列固体氧化物阴极材料, 可以满足 IT-SOFC 要求. Tai 等<sup>[7]</sup> 对  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  体系的晶体结构、热学性能和电学性能进行了研究, 发现当  $x=0.4$  时, Sr 在钙钛矿中达到固溶极限. 最近, Tietz 等<sup>[10,11]</sup> 研究表明,  $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  为阴极时, 电池可以在  $800^\circ\text{C}$  下获得  $1.0\sim 1.2\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  的功率输出. 此外, Mineshige 等<sup>[12]</sup> 研究也表明,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  材料表现出高的电子-离子导电性能, 其电导率可达  $100\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 因此,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  体系成为 SOFC 阴极材料的研究重点之一. 人们采用了多种方法以获得这种钙钛矿型复合氧化物, 包括: 固相反应法<sup>[13,14]</sup>、喷雾热解法<sup>[15]</sup>、喷雾冷冻或冷冻干燥法<sup>[16]</sup>、共沉淀法<sup>[17]</sup>、前驱体法<sup>[18,19]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[20,21]</sup> 以及燃烧合成<sup>[22,23]</sup> 等. 不同方法合成的粉体物化性能, 掺杂均匀度及颗粒尺度差别较大<sup>[14]</sup>. 其中, 柠檬酸螯合法作为改进的溶胶-凝胶法, 具有合成温度低、粉体尺寸小及活性高的优点, 成为制备钙钛矿 LSCF 阴极材料的优选方法.

本工作采用柠檬酸螯合法合成了  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 系粉体, 对前驱体溶液 pH 值和煅烧温度对其成相行为的影响进行了分析, 并详细研究了前驱体溶液 pH 值及烧结温度对烧结体微观结构和阻抗特性的影响.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

采用柠檬酸盐前驱体溶液法制备阴极材料粉体. 以  $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.5%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) 和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (95.8%), 按产物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  的化学计量比称取相应的金属硝酸盐, 溶于去离子水中, 分别加入柠檬酸和乙二醇, 其中总金属离子与柠檬酸的摩尔比为 1:2, 柠檬酸与乙二醇的摩尔比为 1:3, 混合搅拌均匀后, 逐渐加入浓度为 15% 的氨水 ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 调节溶液的 pH 值, 继续搅拌 1~2h, 得到前驱体溶液. 将前驱体溶液放入  $80^\circ\text{C}$  水浴中恒温 8h,  $120^\circ\text{C}$  下烘干成凝胶,  $350^\circ\text{C}$  下排去乙二醇和柠檬酸. 所得的干凝胶在  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  下煅烧 2h. 经过煅烧的粉体在 300MPa 下压制成  $\phi 11\text{mm}$  的圆片, 并在  $1370\sim 1430^\circ\text{C}$  下烧结. 所得烧结体研磨抛光后两侧焙烧银电极, 用于测量其电学性能.

### 2.2 结构表征与性能分析

粉体和烧结体的相结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, Holland) 测定. 通过 Scherrer 公式  $d = \beta_L \lambda / B \sin \theta$  估算粉体的晶粒尺寸, 其中,  $B$  为经过修正的衍射峰峰宽,  $B^2 = B_M^2 - B_S^2$ ,  $B_M$  为实测得到的半峰宽,  $B_S$  为单晶硅粉末样品的半峰宽, 结构因子  $\beta_L=0.9$ . 采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-3500N, Tokyo, Japan) 观察粉体的颗粒形貌及烧结体的断面微观结构. 烧结体的阻抗特性采用精密阻抗分析仪 (Agilent 4294A, California, USA) 测定, 频率范围为  $100\text{Hz}\sim 10\text{MHz}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 LSCF 粉体相结构

图 1(a) 是煅烧温度  $900^\circ\text{C}$  前驱体溶液 pH 值不同时获得的 LSCF 粉体的 XRD 图谱. 由图可见, 在不同的前驱体溶液 pH 值下, 所有粉体的主晶相均呈现钙钛矿结构. 但是, 当 pH 值过高和过低时, 粉体物相中出现了部分杂相. 当  $\text{pH}<3$  时, 出现了  $\text{SrCO}_3$  的衍射峰. 而当  $\text{pH}>8$  时, 出现了少量的  $\text{SrCO}_3$  及  $\text{La}_2\text{O}_3$  相的衍射峰. 不同 pH 值下杂相的出现, 与溶胶-凝胶化过程中各种金属离子的反应有密切的关系. 在低的 pH 值下,  $\text{Sr}^{2+}$  离子具有高的溶解度, 导致其在凝胶化过程中不易进入胶体网络中, 形成残余的  $\text{Sr}^{2+}$  离子, 并在煅烧时形成少量的  $\text{SrCO}_3$  相. 而在高的 pH 值条件下, 反应初期形成的氢氧化物导致柠檬酸螯合作用的弱化, 煅烧过程发生在氢氧化物之间, 导致  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  杂相的形成. Wu 等<sup>[24]</sup> 研究了柠檬酸法中不同 pH 下获得的 LSCF 粉体的红外光谱, 结果表明, 随着 pH 值的上升, 柠檬酸的溶解度上升, 参与螯合过程的离子团种类增加, 从而影响金属离子之间的相互作用. 因此, 过高和过低的 pH 值环境均不利于形成纯相钙钛矿结构的 LSCF 粉体.

从图 1(a) 还发现, 前驱体溶液的 pH 值影响着钙钛矿相的晶格结构. 图 1(b) 为  $32.5^\circ$  附近的 (110) 衍射峰随 pH 值的变化. 由图可见, 随着 pH 值的上升, 衍射峰逐渐向大角度方向移动, 表明钙钛矿相晶格常数逐渐收缩. 当  $\text{pH}=4$  时, 衍射峰位置达到最大值. 但 pH 值继续增大, 衍射峰又向小角度方向移动, 表明钙钛矿相晶格常数的上升. Wu 等研究认为, pH 值对粉体晶格结构的影响可能与其制备过程中的螯合现象有关<sup>[24]</sup>. 只有在合适的 pH 值下, 金属离子与柠檬酸之间形成良好的螯合, 使金属离子完全进入胶体网络, 才能完全形成钙钛矿

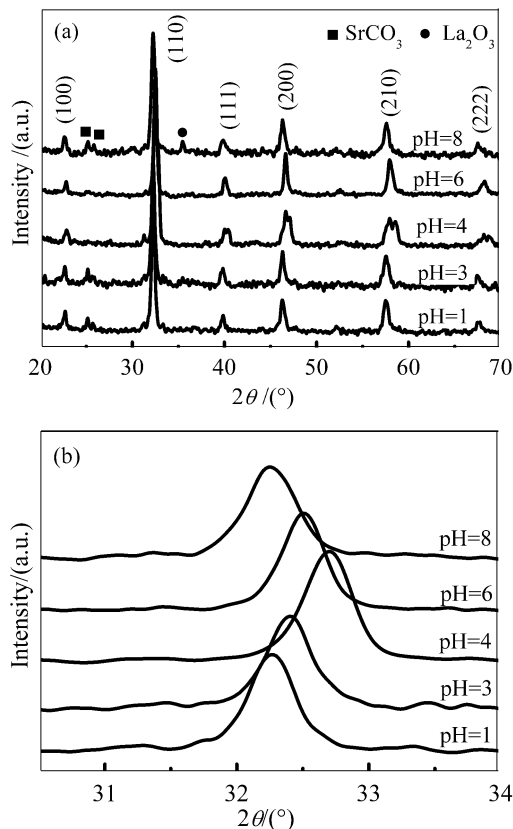


图 1 不同前驱体溶液 pH 值下获得的 LSCF 粉体的 XRD 图谱 (a) 和 (110) 衍射峰的变化 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and (110) reflections of LSCF powders from precursor solution with different pH values

相. 当 pH 值过高或过低时, 由于金属离子不能充分进入胶体网络中, 使其主晶相的组成发生变化, 改变了主晶相的晶格常数. 钙钛矿相晶格的这种变化, 将对 LSCF 粉体的烧结行为及其电学性能产生影响.

图 2 是 pH=4 时不同煅烧温度得到的 LSCF 粉体的 XRD 图谱. 由图可见, 在 800~1000°C 范围内煅烧的 LSCF 粉体均呈现出钙钛矿相, 没有出现其它杂相. 这表明, 在 pH=4 时, 煅烧温度对 LSCF 粉体的相形成没有明显的影响. 但是, 随着煅烧温度的升高, (110) 衍射峰的峰位和半峰宽发生一定的变化. 图 3 列出了煅烧温度对 LSCF 粉体的晶格常数和晶粒尺寸的影响. 由图可见, 随着温度的升高, 晶格常数逐渐下降, 这是由于煅烧温度的升高, 导致 LSCF 钙钛矿晶格中氧空位增加, 晶格发生收缩所致. 同时, 煅烧温度的升高导致晶粒尺寸增大, 特别是当温度超过 900°C 时, 晶粒尺寸出现快速长大的现象. 总之, 煅烧温度的升高, 不仅提高粉体的结晶性, 同时对晶粒长大有着明显的作用.

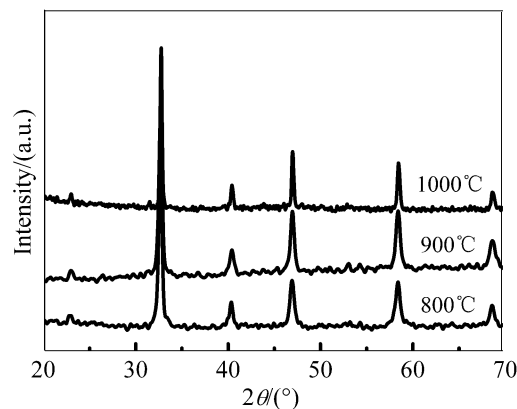


图 2 不同煅烧温度得到的 LSCF 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of LSCF powders calcined at different temperatures

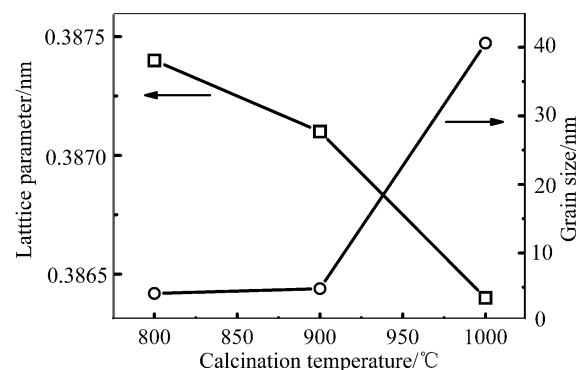


图 3 煅烧温度对晶格常数和晶粒尺寸的影响

Fig. 3 Effects of calcination temperature on the lattice parameter and grain size of LSCF powders

### 3.2 前驱体 pH 值对 LSCF 烧结体的微观结构与阻抗特性的影响

实验选择 900°C 煅烧的 LSCF 粉体, 1400°C 烧结 2h 得到的烧结体, 研究前驱体溶液 pH 值对烧结体显微结构及其电学性能的影响. XRD 结果显示, 所有的烧结体均呈现纯钙钛矿相为主晶相的结构, 只是当 pH 值过高时出现少量的杂相, 类似于在粉体相结构的观察结果. 但是, 显微观察发现, 不同前驱体溶液 pH 值下获得的粉体的烧结行为具有明显的差异 (图 4). 由图可见, 当 pH 值较低 (图 4(a) 和 4(b)) 时, 晶粒间晶界清晰可见. 但是, 当 pH 值上升时, 晶粒尺寸变大, 晶粒间晶界也开始趋于模糊. 当 pH 值超过 6 时, 从断面上基本看不到明显的晶粒间界. 其原因可归因于前驱体溶液 pH 值对粉体烧结活性的影响: 从 pH 值较小的前驱体溶液得到的粉体, 烧结活性较低, 晶粒发育不够充分, 从而形成明显的晶粒间界; 而从 pH 值较大的前驱体溶液得到的粉体, 具有较高的烧结活性, 晶粒之间形成良好的烧结, 使晶粒间界逐渐消失.

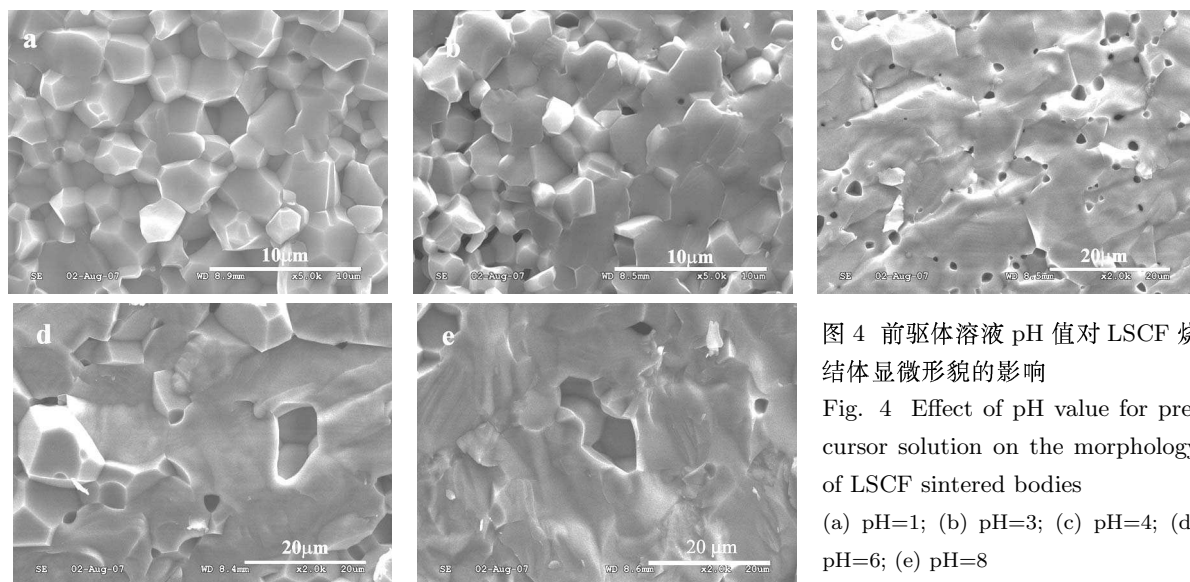


图4 前驱体溶液 pH 值对 LSCF 烧结体显微形貌的影响

Fig. 4 Effect of pH value for precursor solution on the morphology of LSCF sintered bodies

(a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=4; (d) pH=6; (e) pH=8

烧结体的显微结构对其电学性能具有重要的影响. 图 5 显示了前驱体溶液 pH 值对烧结体的室温阻抗谱图的影响. 随着前驱体溶液 pH 值的变化, 烧结体的阻抗谱出现明显的变化. 总体上, 当 pH 值从 1 增加到 4 时, 材料的阻抗不断缩小. 这表明, 随着前驱体 pH 值的上升, 材料的电阻率不断下降. 但是当 pH 值继续提高到 6 和 8 时, 烧结体阻抗明显上升. 通常, 烧结体阻抗来自于晶粒和晶界的阻抗贡献, 根据陶瓷体的阻抗模型, 可以将两侧覆盖金属电极的 LSCF 烧结体在电学上模拟成由  $R-C$  电路并联构成的 Voigt 结构 (图 6), 其中  $R_{gb}$  和  $R_{gr}$  分别是晶粒和晶界的电阻贡献,  $C_{gb}$  和  $C_{gr}$  分别是由晶粒和晶界构成的电容贡献.

表 1 列出了前驱体溶液 pH 值对晶粒和晶界的影响. 由表可见, 随着 pH 值从 1 上升到 4 时, 晶粒的电阻贡献的变化不大, 但其晶界的贡献则明显减小. 这是由于前驱体溶液 pH 值较低时, 粉体活性较差, 晶粒生长不充分, 导致烧结体中存在明显的晶粒间界, 使其电阻的主要来源是其晶界, 这与显微观察的结果具有较好的一致性. 当 pH=4 时, 烧结体表现出最小的阻抗. 但是, pH 值继续上升, 材料的阻抗也随之上升. 当 pH 值达到 6 时, 晶粒的贡献开始超过晶界的贡献, 这可能与粉体中存在的阻抗较大的少量杂相有关, 使晶粒对总阻抗的贡献上升, 超过晶界的贡献. 此外, 从晶界与晶粒的电阻贡献比  $R_{gb}/R_{gr}$  上看, pH 值的上升使晶粒贡献上升, 晶界的相对贡献下降. 这也反映了晶粒发育程度对阻抗的影响.

综上所述, 前驱体的 pH 值对烧结体的阻抗行为有着明显的影响. 当 pH 值较低时存在明显的晶

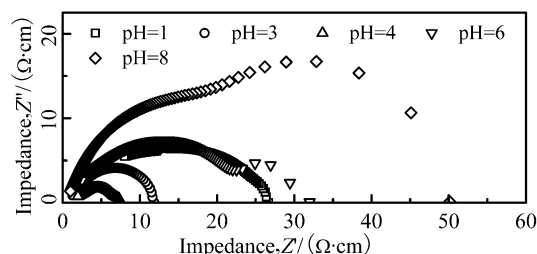


图5 前驱体 pH 值对 LSCF 烧结体的阻抗特性的影响

Fig. 5 Effect of the precursor solution pH value on the impedance of the LSCF sintered body

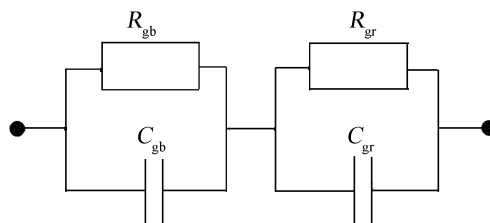


图6 LSCF 烧结体的 Voigt 模拟电路

Fig. 6 Voigt-type equivalent circuit for LSCF sintered body

界, 烧结体的阻抗较大, pH 的提高有助于晶界变薄, 降低烧结体的阻抗. 但 pH 值过高时, 晶界的相对贡献下降, 而晶粒的电导性能下降, 导致烧结体的阻抗上升. 当 pH=4 时, 材料表现出最佳的阻抗特性.

### 3.3 烧结温度对烧结体的微观结构与阻抗特性的影响

图 7 是不同烧结温度的 LSCF 烧结体的 XRD 图谱. 所用粉体是前驱体溶液 pH=4、煅烧温度 900°C 的粉体. 由图可见, 当温度在 1400°C 以下时, 烧结体为纯钙钛矿相结构; 但当温度上升到 1430°C 时, 衍射谱中出现了非钙钛矿相的衍射峰,

表 1 不同前驱体溶液 pH 值对烧结体晶粒和晶界阻抗的影响

Table 1 Effect of the precursor solution pH values on the resistance of grain and of boundary for LSCF sintered bodies

pH value	$R_{\text{gb}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$R_{\text{gr}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$R_{\text{gb}}/R_{\text{gr}}$
1	16.0	1.5	10.7
3	4.6	2.5	1.84
4	2.2	2.3	0.96
6	4.3	12.4	0.35
8	17.1	12.5	1.37

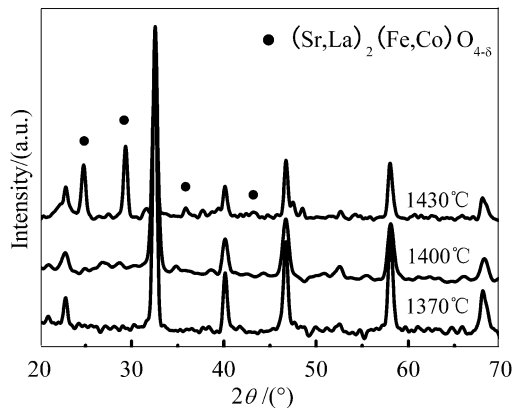


图 7 烧结温度对 LSCF 烧结体相结构的影响  
Fig. 7 Effect of the sintering temperature on the phase structure of LSCF sintered bodies

经鉴定为接近于  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  结构的混合物 (JSPDS 82-0414).

图 8 是不同烧结温度的烧结体显微形貌的 SEM 照片. 由图可见, 当烧结温度为  $1370^\circ\text{C}$  时, 烧结体已达到较高致密度, 晶粒发育良好, 但仍能观察到晶粒间界. 当烧结温度上升到  $1400^\circ\text{C}$  时, 尽管仍可观察到部分晶粒, 但大部分的晶粒间界不能完全分辨. 而烧结温度继续上升到  $1430^\circ\text{C}$  时, 发现其部分晶粒呈现球状特征, 表明在烧结时出现了部分液相, 而 XRD 中出现的杂相可能就是由于

液相残余的结晶产物. 可以认为, 不同烧结温度下形成的形貌特征, 与 LSCF 粉体的特性相关. 前驱体溶液  $\text{pH}=4$ 、煅烧温度  $900^\circ\text{C}$  的 LSCF 粉体, 颗粒较细, 烧结活性高. 因此, 相对较低的烧结温度, 已使晶粒间形成良好的烧结, 适当提高温度有利于促进晶粒间界的消失; 但是, 当烧结温度过高时, 少量 LSCF 出现部分熔融, 由于不同氧化物在 LSCF 钙钛矿晶格中的固溶度不同, 造成残余的熔融相偏离 LSCF 的化学组成, 从而形成杂相, 覆盖于晶粒表面, 抑制了晶粒的发育长大.

图 9 是不同温度烧结的烧结体阻抗谱图. 可见, 烧结温度变化使阻抗出现了转折. 根据阻抗谱, 计算了烧结体中晶粒和晶界对阻抗的贡献 (表 2). 由表 2 可见, 在烧结温度范围内, 晶粒的阻抗贡献没有明显的变化, 表明晶粒具有基本相同的电阻贡献. 但是, 其晶界的阻抗贡献出现了很大的变化. 在  $1370^\circ\text{C}$  时, 由于晶粒间界没有充分地融合, 所以晶界的贡献较大, 但是当温度上升到  $1400^\circ\text{C}$  时, 由于此时的晶粒间没有明显的晶界, 晶界的贡献明显地下降. 而当温度继续上升到  $1430^\circ\text{C}$  时, 由于液相烧结现象的出现, 烧结体中出现第二相, 包裹于晶粒的表面, 使晶界的贡献显著地上升. 这与 SEM 观察结果和 XRD 衍射分析具有很好的一致性. 总之, 适宜的烧结温度, 能够有效地抑制晶界的阻抗贡献, 从而降低烧结体的阻抗.

表 2 不同烧结温度的 LSCF 烧结体的晶粒和晶界阻抗  
Table 2 Resistance of grain and of boundary for LSCF sintered bodies sintered at different temperatures

Sintering Temperature/ $^\circ\text{C}$	$R_{\text{gb}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$R_{\text{gr}}/\Omega\cdot\text{cm}$	$R_{\text{gb}}/R_{\text{gr}}$
1370	9.1	2.0	4.6
1400	2.2	2.3	9.6
1430	10.4	2.2	4.7

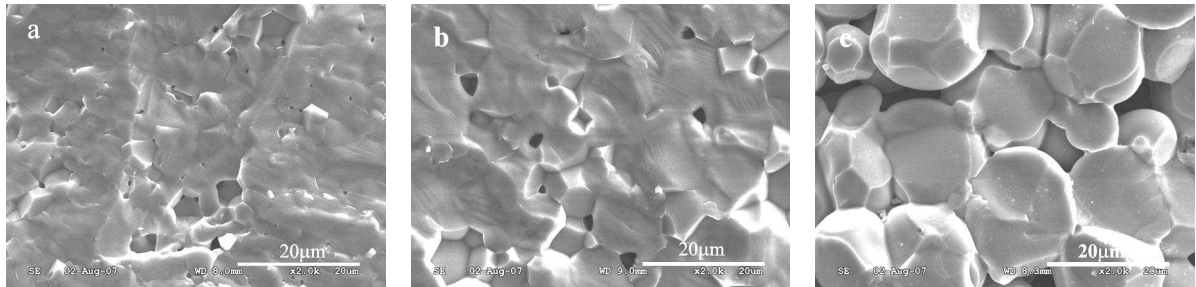


图 8 不同温度烧结的 LSCF 烧结体的 SEM 形貌  
Fig. 8 SEM morphologies of the LSCF bodies sintered at different temperatures  
(a)  $1370^\circ\text{C}$ ; (b)  $1400^\circ\text{C}$ ; (c)  $1430^\circ\text{C}$

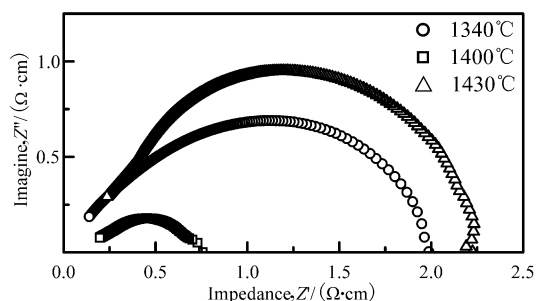


图9 烧结温度对 LSCF 烧结体的阻抗特性的影响

Fig. 9 Effect of the sintering temperature on the impedance of LSCF sintered bodies

## 4 结论

1. 采用柠檬酸法制备了  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  粉体. 结果表明, 当前驱体溶液 pH 值过低或过高时, 由于金属离子溶解性和柠檬酸螯合作用的影响,  $900^\circ\text{C}$  煅烧得到的 LSCF 粉体中均出现杂相. 当  $\text{pH}=4$  左右时, 在  $900^\circ\text{C}$  下煅烧得到的 LSCF 粉体已呈现纯钙钛矿相的特征.

2. 研究了前驱体溶液 pH 值对烧结体的阻抗特性的影响. 结果表明, 低的前驱体溶液 pH 值导致烧结体阻抗中晶界电阻贡献较大, 而高的前驱体溶液 pH 值导致晶粒电阻贡献较大. 以  $\text{pH}=4$  的前驱体得到的烧结体, 具有最小的阻抗.

3. 研究了烧结温度对烧结体的阻抗特性的影响. 结果表明, 烧结温度过低使晶粒间界明显, 过高烧结温度导致第二相的出现, 均导致较大的晶界电阻, 使烧结体阻抗较大. 当温度在  $1400^\circ\text{C}$  时, 烧结体表现出良好的显微结构, 其阻抗达到最小.

## 参考文献

- [1] Minh N Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (5): 563–588.
- [2] Bassat J M, Audinot J N, Grenier J C, *et al.* Proc. of the 4<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2000. 725–731.

- [3] Teraoka Y, Zhang H K, Yamazoe N, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23** (1): 51–58.
- [4] Huijsmans J P P, van Berkel F P F, Christie G M. *J. Power Source*, 1998, **7** (1): 107–110.
- [5] Tsai C Y, Dixon A G, Ma Y H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (6): 1437–1444.
- [6] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K, *et al.* *Solid State Ionics*, 1991, **48** (3–4): 207–212.
- [7] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **76** (3–4): 259–272.
- [8] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **76** (3–4): 273–283.
- [9] 谢刚, 马文会, 陈书荣, 等. 中国稀土学报, 2002, **20** (1): 81–84.
- [10] Mai A, Haanappel V A C, Tietz F, *et al.* Proc. of 8<sup>th</sup> International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Paris, France, 2003. 525–532.
- [11] Mai A, Haanappel V A C, Uhlenbruck S, *et al.* *Solid State Ionics*, 2005, **176** (15–16): 1341–1350.
- [12] Mineshige A, Izutsu J, Nakamura M, *et al.* *Solid State Ionics*, 2005, **176** (11–12): 1145–1149.
- [13] Armstrong T, Prado F O, Manthiram A. *Solid State Ionics*, 2001, **140** (1–2): 89–96.
- [14] Li S H, Jin W Q, Xu N P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **124** (1–2): 161–170.
- [15] Zeng Y, Lin Y S, Swartz S L. *J. Membr. Sci.*, 1998, **150** (1): 87–98.
- [16] Lubke S, Wiemhofer H D. *Solid State Ionics*, 1999, **117** (3–4): 229–243, 10.
- [17] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116** (9): 3801–3803.
- [18] 杨斌, 贾殿赠, 葛炜炜, 等. 无机化学学报, 2004, **20** (8): 881–888.
- [19] Xu S J, Thomson W J. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54** (17): 3839–3850.
- [20] Chen C H, Bouwmeester H J M, van Doorn R H E, *et al.* *Solid State Ionics*, 1997, **98** (1–2): 7–13.
- [21] Xia Y, Armstrong T, Prado F, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **130** (1–2): 81–90.
- [22] Meng B, Tan X Y, Zhang B Y, *et al.* *Rare metals*, 2006, **25** (1): 79–83.
- [23] 张建荣, 高濂. 无机化学学报, 2004, **20** (7): 801–805.
- [24] Wu Z T, Zhou W, Jin W Q, *et al.* *A. I. Ch. E. Journal*, 2006, **52** (2): 769–776.