

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 型氧扩散障层材料的制备及结构性能研究

赵 光, 纪 箴, 田文怀, 黄 敏, 葛 泳

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 材料物理与化学系, 北京 100083)

摘 要: 采用共沉淀-凝胶方法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 氧扩散障层材料的前驱体, 分别用 X 射线衍射分析、透射电镜、扫描电镜和交流阻抗谱仪对三种不同粉体及其陶瓷结构和性能进行研究. 结果表明: 在 870°C 下焙烧制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 粉末具有钙钛矿相结构, 无硬团聚, 颗粒大小在 $20\sim 60\text{ nm}$. 此粉末经冷等静压 250 MPa 成型后, 在 1120°C 下烧结 6 h , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 混合导体的电导率在 10^{-1} S/cm 数量级, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 电导率最高达 10^0 S/cm 数量级. 三种陶瓷都是电子电导远大于离子电导的混合导体, 电导率最高值在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 范围, 偏向低温.

关 键 词: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$); 氧扩散障层; 混合导体; 钙钛矿相

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Synthesis and Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ Mixed Ionic and Electronic Conducting Ceramics for Dense Diffusion Barriers

ZHAO Guang, JI Zhen, TIAN Wen-Huai, HUANG Min, GE Yong

(Department of Material Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The precursor of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) oxygen diffusion barriers were prepared by a combined co-precipitation-gel method. The structure and properties of three different powders and ceramics were analyzed by X-ray diffraction, transmission electron microscope, scanning electron microscope and impedance spectroscopy. The results show that $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) powders calcined at 870°C have perovskite-type structure with no hard agglomerates, and their particle sizes are in the range of $20\sim 60\text{ nm}$. After are $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ mix conductor pressed isostatically at 250 MPa and then sintered at 1120°C for 6 h , their conductivities are in the order of 10^{-1} S/cm in air. While the sintered $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ conductivity is up to 10^0 S/cm magnitude. The electronic conductivity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) ceramic is much bigger than ionic conductivity. The conductivities of the ceramics reach the maximum in the temperature range of $200\sim 300^\circ\text{C}$, which tend to the lower temperature than those reported in the literature.

Key words: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$); oxygen diffusion barrier; mixed conductor; perovskite-type

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 型氧扩散障层材料是一种钙钛矿型离子-电子混合导体材料, 它具有高的电子电导, 其中氧的迁移不是因为电势梯度, 而是由于混合导体表面和混合导体与固体电

解质界面间的化学势梯度引起的, 并且氧在混合导体中的扩散速度比在气相中慢的多, 因此它可以用作极限电流型氧传感器的气体扩散障层.

根据 López-Gándara 等^[1]的研究表明, 要提高极

收稿日期: 2010-12-07; 收到修改稿日期: 2011-03-30

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50671012) National Natural Science Foundation of China (50671012)

作者简介: 赵 光(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhaoguang1986@gmail.com

通讯作者: 纪 箴, 副教授. E-mail: jizhen@mater.ustb.edu.cn

限电流型氧传感器的性能, 氧扩散障层需满足高的电导率和合适且较低的氧通过能力. 对于电子-离子混合导体而言, 电子电导对总电导的贡献远大于离子电导, 因此要提高 ABO_3 钙钛矿型混合导体的性能, 首先应考虑提高电子电导. 康芸等^[2]研究表明: B 位选 Co 时, 氧扩散障材料的电子电导最高, 选 Fe 次之. 但是根据文献[3-4], ABO_3 钙钛矿型材料的 B 位为 Co 时的高温稳定性没有 B 位为 Fe 时好. 为了兼顾导电性和材料高温稳定性, B 位可采用 $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ 作为配方. 此外, 混合导体的离子通过能力与 A 位掺杂有很大关系^[5-6], 为了保证合适的离子通过能力, A 位可以选择 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ 作为配方.

钙钛矿型混合导体粉末的传统制备方法是固相合成法^[7], 近来出现了一些用湿化学方法来制备钙钛矿型混合导体, 如柠檬酸-硝酸盐法、共沉淀法和甘氨酸-硝酸盐法等^[8-12]. 粉末的固相合成通常需要研磨很长时间, 在很高温(1000℃以上)煅烧, 而现有制粉的湿化学方法工艺又复杂. 因此, 有必要开发工艺简单环保、成本低廉的方法来制备钙钛矿型混合导体粉料.

本工作采用共沉淀-凝胶法, 选择制备以下三种样品: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$, 并对它们的结构性能进行比较和研究.

1 实验

1.1 样品制备

采用共沉淀-凝胶法合成粉体的前驱体. 以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 按 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 化学计量比准确称量, 加入适量去离子水溶解, 再加入适量的有机酸作为络合剂和加入少量的有机醇物质作为分散剂, 溶解均匀后向溶液中滴加氨水, 调节溶液的 pH 值至 9~10, 前驱体陈化一段时间后形成凝胶, 然后将凝胶置于 90℃ 干燥 1h 后升温到 870℃ 保温 2h, 得到粉体. 将适量粉体进行 250MPa 冷等静压成型, 制成 $\phi 10\text{mm}$ 的圆片, 然后在 1120℃ 下烧结 6h, 得到烧结样品.

1.2 结构性能表征

使用日本理学(Rigaku)D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对三种样品的粉体进行物相分析, 扫描步长为 0.02° , $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{nm}$, 扫描范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$. 使用 LEO-1450 型扫描电镜对烧结样品的断口进行分析, 使用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜对制备

粉体的形貌进行观察分析, 使用 Schlumberger 的 SI1255 型高频响应分析仪和 Princeton EG&G 273 型恒电位仪组成的电化学站对样品进行交流阻抗测试.

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 陶瓷的相结构分析

用共沉淀-凝胶法制备前驱体, 并在 870℃ 煅烧 2 h 获得 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 粉体的 XRD 图谱如图 1 所示. 经过与 PDF 卡片对比, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 的前驱体, 经过 870℃ 煅烧后均形成了正交晶系的 (Orthorhombic) 钙钛矿结构, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 卡片中没有空间群信息, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 的空间群为 Pbn^* , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 的空间群为 Pbnm . 三种粉体均已形成良好的钙钛矿型结构, 没有其它杂相衍射峰出现, 这表明采用共沉淀-凝胶法制备粉体的前驱体, 可以在相对较低的温度下煅烧成钙钛矿型混合导体粉末(比传统的固相反应法低 200~300℃).

2.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 粉体的形貌分析

图 2 为 870℃ 煅烧 2h, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 粉体的透射电镜图像. 从图 2 可以看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 粉体分散良好, 粉体的粒径约为 50~60 nm, 无硬团聚现象.

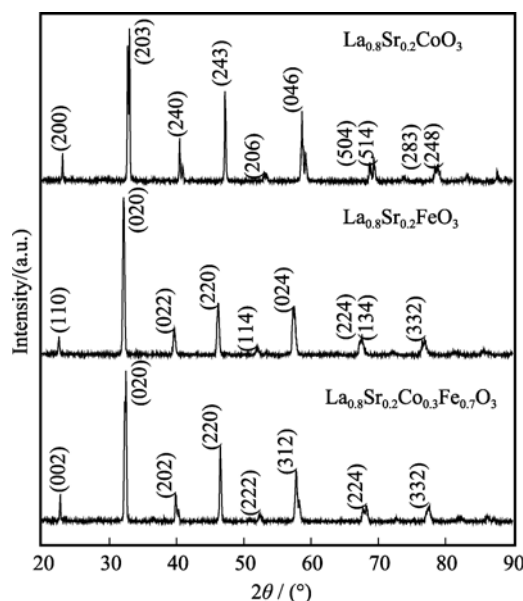
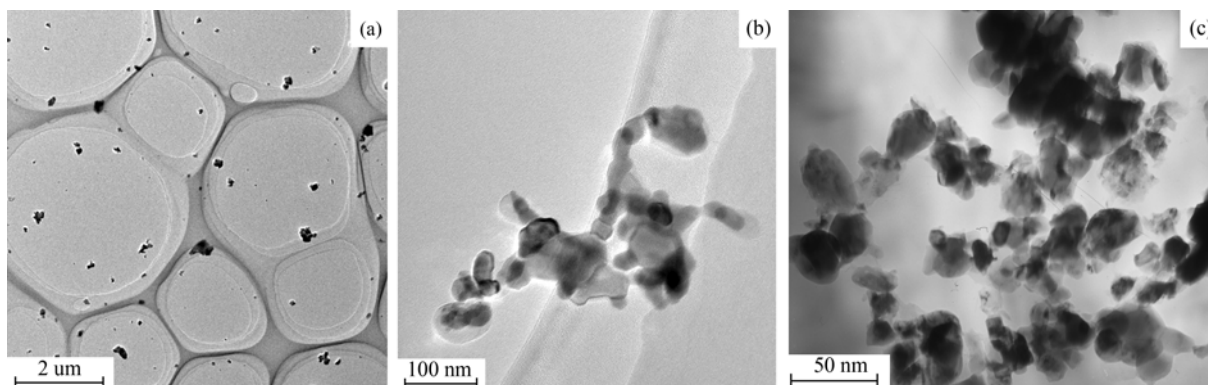


图 1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 870℃ 焙烧粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) powders calcined at 870℃

图 2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 870°C 煅烧粉体的 TEM 照片Fig. 2 TEM images of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) powders calcined at 870°C (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 粉体分散性虽不如前两种, 但粉体的粒径约 $20\sim 30\text{nm}$, 也无硬团聚现象。这表明在钙钛矿相中 B 位复合掺杂两种离子, 在高温煅烧时, 粒径没有明显长大, 比前两种粉体具有更大的活性。

2.3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷微观结构分析

图 3 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 煅烧粉体经 250MPa 冷等静压制备坯体, 然后在 1120°C 烧结 6h 得到的陶瓷样品断口 SEM 照片。从图 3 可以看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 陶瓷断口为解理断裂, 陶瓷晶粒尺寸 $<1\mu\text{m}$, 陶瓷体中存在大量几百纳米的超微开孔; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 陶瓷断口晶粒尺寸为 $<1\mu\text{m}$, 陶瓷体中存在一些比较多的开孔, 陶瓷的致密化过程没有完全进行, 陶瓷体中依然存在大量没有完全致密化的超微米级的颗粒状物质, 陶瓷的烧结温度需要提高到 1200°C 以上; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 陶瓷断口成解理断裂, 陶瓷晶粒尺寸为 $<0.8\mu\text{m}$, 陶瓷体烧结致密化很好, 陶瓷体中均匀地分布着一些几百纳米级的开孔。

综合分析三种陶瓷断口形貌可知, 对于冷等静

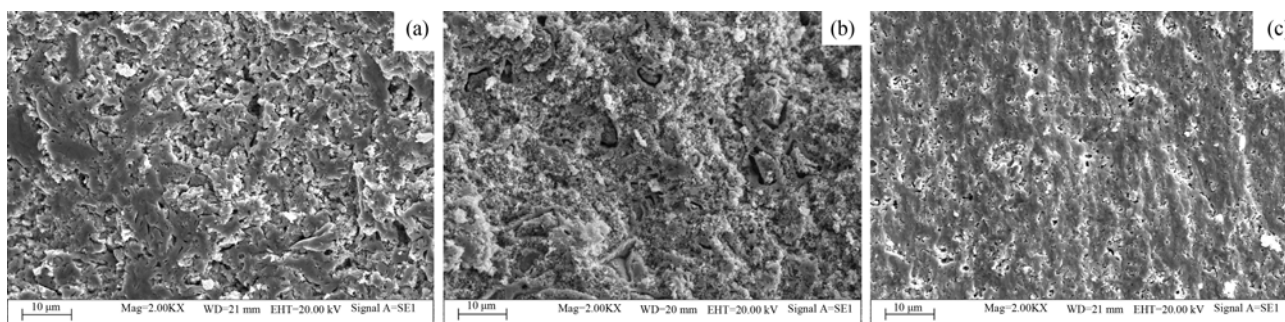
压成型烧结的陶瓷, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 陶瓷烧结致密性最好, 晶粒最小, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 其次, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 最差。

2.4 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ 陶瓷的交流阻抗分析

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 的阻抗测试温度定在 $100\sim 800^\circ\text{C}$ 之间, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 的阻抗测试温度定在 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 之间, 均每隔 100°C 测量一次。三种陶瓷的复阻抗平面图如图 4 所示, 可以看出三种混合导体材料的阻抗平面图中只有高频斜线部分, 没有显示出低频弧段。这说明对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 陶瓷电导率产生贡献的主要是电子电导, 而离子电导则远小于电子电导。

使用 zview 软件, 根据图 5 所示模型, 对所得数据进行拟合可以得到试样的电阻 R , 再结合试样的厚度 L 和截面积, 使用公式 $\sigma=L/RS$ 就可以计算出样品在一定温度下的电导率。 250MPa 冷等静压制备坯体, 1120°C 烧结的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 陶瓷, 在空气氛下测量的电阻和电导率数据如表 1 所示。

根据表 1 数据绘制的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0,$

图 3 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 陶瓷的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) sintered ceramic at 1120°C for 6h (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$

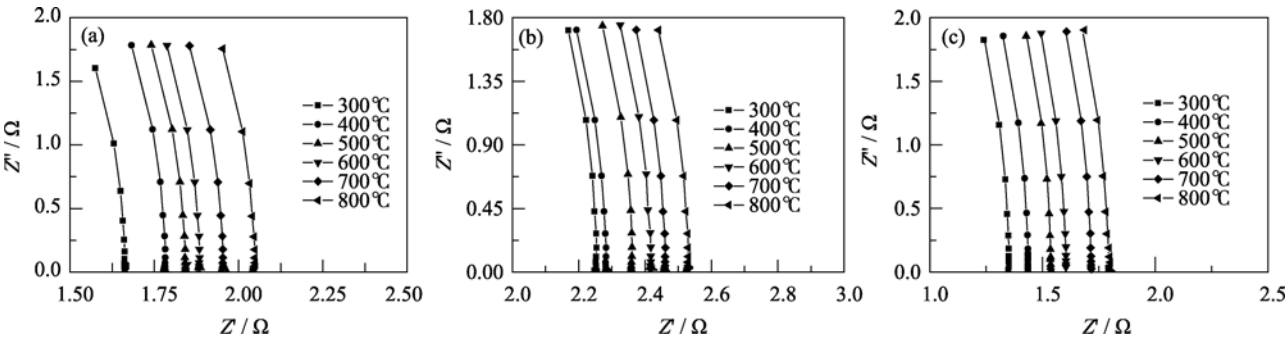


图 4 空气气氛中不同温度下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 陶瓷的交流阻抗谱
Fig. 4 Electrochemical impedance spectras of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) ceramic in the air atmosphere at different temperatures

(a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$; (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$; (c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$
 Z' —real part of impedance; Z'' —imaginary part of impedance

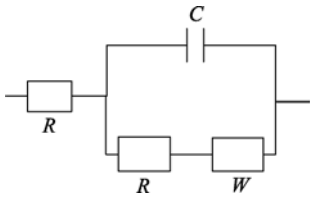


图 5 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 陶瓷样品 Voigt 模拟电路
Fig. 5 Voigt-type equivalent circuit for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) ceramics

0、0.3)三种不同陶瓷,在空气气氛下的电导率随温度的变化如图 6 所示.从图 6 可以看出, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的电导率在室温至 200°C 范围快速升高,在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 左右达到最大值,在 $200\sim 800^\circ\text{C}$ 区间,其电导率随温度升高而下降; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 的电导率在室温至 300°C 左右快速升高,在 300°C 左右达到最大值 0.2368 S/cm ,但比 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 电导率低,在 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 区间,其电导率随温度升高而下降. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 的电导率在 $300\sim 800^\circ\text{C}$ 区间,电导率随温度升高而下降,其电导率变化范围在 $0.3955\sim 1.5318\text{ S/cm}$,在 600°C 时的电导率为

0.5782 S/cm ,在三种样品中最高,这与其陶瓷烧结致密,缺陷少相关.因此对于 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 钙钛矿型混合导体,在 B 位掺杂双离子,对提高混合导体的电导率是有利的.

分析以上 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 三种混合导体材料电导率随温度的变化趋势可知,三种陶瓷电导率最高值在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 范围,温度偏向低温,随后电导率随温度的升高而降低.这是由于 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 混合导体材料的导电机制在低温时符合小极子化跃迁机制;在 $300\sim 800^\circ\text{C}$,三种混合导体材料的阻抗均略有上升,这是由于此时电子电导的载流子已饱和,随着温度的升高,晶格中出现氧空位等缺陷,这些缺陷削弱了电子电导对电导率的贡献;此外氧空位还能成为散射中心或电子的捕获陷阱,使载流子的浓度及迁移率降低.

实验制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 混合导体材料的电导率在 10^{-1} S/cm 数量级, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 混合导体材料的电导率最高在 10^0 S/cm 数量级,满足极限电流汽车传感器对致密氧扩散障碍层的使用要求,而且电导率的温度变化

表 1 空气气氛中 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 交流阻抗谱拟合结果
Table 1 Fitting electrochemical impedance results of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) ceramic in the air atmosphere

Temperature/ $^\circ\text{C}$	Resistance/ Ω			Conductivity/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$		
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$
100	0.7550	8.1461	—	0.2943	0.0306	—
200	0.4550	1.6958	—	0.4883	0.1473	—
300	0.4660	1.0545	0.1548	0.4768	0.2368	1.5318
400	0.5830	1.0861	0.2426	0.3811	0.2299	0.9774
500	0.6470	1.1617	0.3409	0.3432	0.2150	0.6955
600	0.6870	1.2210	0.4101	0.3234	0.2046	0.5782
700	0.7580	1.2642	0.5185	0.2931	0.1979	0.4573
800	1.8490	1.3313	0.5995	0.2614	0.1876	0.3955

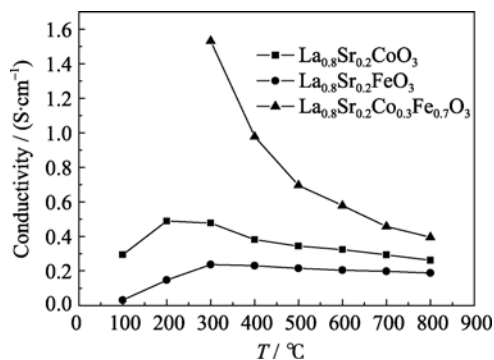


图 6 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 电导率随温度的变化

Fig. 6 Change of conductivity with temperature for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) ceramic

较小, 适合在较宽的温度范围内和较低的温度下使用。

3 结论

1) 采用共沉淀-凝胶相结合的方法制备前驱体, 在 870℃ 下焙烧, 制备出 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 三种不同粉末的钙钛矿相结构, 没有其它杂相。

2) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 三种不同粉体分散性较好, 无硬团聚, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 粉末粒径为 50~60nm, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 粉末粒径仅为 20~30nm。

3) 冷等静压 250MPa 成型, 1120℃ 烧结 6h 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1.0, 0, 0.3$) 三种不同陶瓷, 其中 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ 混合导体材料的电导率在 10^{-1}S/cm 数量级, 而 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ 的电导率最高在 10^0S/cm 数量级。三种陶瓷都是电子电导远大于离子电导的混合导体, 电导率最高值在 200~300℃ 范围, 偏向低温。

参考文献:

- [1] López Gándara C, Ramos F M, Cirera A. A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **140**(2): 432–438.
- [2] 康 芸, 李福桑, 夏 晖. ABO₃ 钙钛矿型化合物导电性质的研究. 第十二届中国固态离子学学术会议论文集, 2004: 282–285.
- [3] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3/4): 259–271.
- [4] Shao Z P, Yang W S, Cong Y, *et al.* Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane. *Journal of Membrane Science*, 2000, **172**(1/2): 177–188.
- [5] 袁文辉, 顾亚萍, 胡小芳. LSCF 系钙钛矿型致密透氧膜的制备及其透氧性能. 材料科学与工程学报, 2008, **26**(2): 173–176.
- [6] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U. Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3/4): 273–283.
- [7] 夏 晖(XIA Hui). 具有 LSM 致密扩散障碍层的片式极限电流型氧传感器. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(2): 411–416.
- [8] Merino N A, Barbero B P, Grange P. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane. *Journal of Catalysis*, 2005, **231**(1): 232–244.
- [9] Liu X, Cheng B, Qin H. Preparation, electrical and gas-sensing properties of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeO}_3$ semiconductor materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68** (4): 511–515.
- [10] 贺天民, 丛立功, 纪 媛(HE Tian-Min, *et al.*). 用柠檬酸-硝酸盐合成 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 及其性能. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31**(9): 907–912.
- [11] 赫文秀, 安胜利, 张永强. 共沉淀法合成 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 及其性质的研究. 材料导报, 2009, **23**(24): 81–87.
- [12] 郭文锋, 徐 庆, 陈 文. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 体系复合氧化物的甘氨酸-硝酸盐法合成与导电性能. 稀土, 2007(1): 30–33.