

文章编号: 1000-324X(2006)05-1147-07

$\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系复合氧化物的制备与表征

魏亦军¹, 陈永红^{1,2}, 刘杏芹², 孟广耀²

(1. 淮南师范学院实验信息中心, 淮南 232001; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘 要: 采用柠檬酸-硝酸盐法合成了 $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0\sim 0.6$) 系列钙钛矿型复合氧化物粉体, 用 XRD、FT-IR、TD-DTA、SEM 等对产物的形成过程、物性及微结构进行了表征. 结果表明, 所合成的系列样品 1200°C 煅烧 2h 即形成立方钙钛矿结构的单相固溶体. 用直流四端子法测量了烧结陶瓷体在中温 ($450\sim 800^\circ\text{C}$) 范围内的电导率, A 位单一稀土元素的样品 ($x=0.0$ 、 0.6) 及以 Pr ($x=0.1$) 或 Nd ($x=0.5$) 为主的稀土复合氧化物, 其电导率均在 $150\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上, 明显高于双稀土样品 ($x=0.2$ 、 0.3 、 0.4) 的数值 ($\sigma=45\sim 80\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$); $x=0.2$ 、 0.3 、 0.4 三个样品电导率较低的原因, 与它们在同样烧结制度下的致密度低密切相关. 该系列样品的电导率在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 附近出现最大值, 低温段的导电行为符合小极化子导电机制.

关键词: 双稀土; $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$; 阴极材料; 钙钛矿; 电导率

中图分类号: TQ174; O614

文献标识码: A

1 引言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 因具有高的能量转换效率、结构紧凑、对环境友好等优点, 被认为是 21 世纪的高效绿色能源转化装置^[1]. 目前制约 SOFC 技术推广应用的主要问题是已开发的装置运行温度高, 不仅使电池材料的选择范围受到限制, 还使其成本居高不下. 中温 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) 固体氧化物燃料电池 (IT-SOFC) 因具有潜在的商业应用前景, 已成为人们研究的主要目标^[2].

阴极材料作为 SOFC 催化和传输氧气的电极材料之一, 其结构、性能及反应机制将影响氧离子的输运及整个电池系统的性能^[3]. 锰酸锶镧 (LSM) 是以钇稳定的氧化锆 (YSZ) 作为电解质的高温型 SOFC 传统的阴极材料. 然而, 随着 SOFC 工作温度的降低, 其催化活性迅速下降, 如温度从 1000°C 降到 500°C 时, LSM/YSZ 界面电阻从不足 $1\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ 升高到近 $2000\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[4]. 因此, LSM 不易用作 IT-SOFC 的阴极材料.

具有 ABO_3 型钙钛矿结构的稀土复合氧化物, 由于其 A 位稀土离子和 (或 B 位过渡金属离子) 可以被低价的碱金属或碱土金属离子部分替代, 产生氧空位和电子空穴, 使材料具有氧离子-电子混合导电特征, 成为 IT-SOFC 阴极材料的候选品种. 目前, 人们对 A、B 位同时掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿结构的复合氧化物的研究表现出了极大的兴

收稿日期: 2005-11-09, 收到修改稿日期: 2006-03-15

基金项目: 安徽省自然科学基金 (2004kj326)

作者简介: 魏亦军 (1968-), 男, 硕士, 副教授. E-mail: weiyijun@163.com

趣^[5~9]. 有研究表明, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 阴极界面极化电阻是 LSM 的十分之一, 加入氧离子导电相的 LSCF-CGO(钪掺杂的氧化钪) 复合阴极的界面极化电阻又是 LSCF 的十分之一^[10]. 我国稀土资源丰富, 但由于稀土元素在结构和理化性质上的相似性和连续性, 分离过程复杂, 使用单一稀土复合氧化物制备阴极材料是导致产品成本升高的因素之一. 虽然镧系元素彼此半径相近, 但变价特征却不完全一致, 若能使用混合稀土复合氧化物, 不仅有利于降低制造成本; 还可能改善阴极的催化活性.

本文用柠檬酸-硝酸盐低温自燃烧合成法, 制备了 $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0\sim0.6$) 系列 A 位双稀土型复合氧化物粉体, 通过 FT-IR、XRD、TG-DTA、SEM、BET 等手段对材料的制备过程和性能进行了表征, 采用直流四端子法测量烧结体的电导率, 探索混合稀土复合氧化物作为 IT-SOFC 阴极材料的可能性.

2 实验

2.1 原料

硝酸铈 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、柠檬酸, 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA 二钠), 均为分析纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司; 硝酸镨 $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸钕 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 分析纯, 上海精科试剂研究所; 水为石英亚沸蒸馏水. 各硝酸盐均配成 $\sim 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液, 使用前用 EDTA 二钠标准溶液标定其浓度.

2.2 实验过程

按 $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0\sim0.6$) 的化学计量比准确移取 Pr、Nd、Sr、Fe 的硝酸盐溶液于蒸发皿中, 按金属离子与柠檬酸 (CA) 物质的量比 ($\sum n_M^{Z+}:n_{\text{CA}} = 1.0:1.4$) 计量加入柠檬酸, 搅拌至完全溶解, 混合均匀. 将蒸发皿置于电炉上加热浓缩溶液, 直至发生自燃烧反应, 得疏松状的黑褐色燃烧产物即为初级粉体. 初级粉体在 700°C 热处理 2h, 降至室温后研磨得合成粉料. 合成粉料经压片并在设定温度下煅烧, 用 XRD 分析成相情况. 选取 $x=0.3$ 的粉料在 200MPa 的单轴压力下压成 $\phi 13\text{mm}$ 的薄片, 在 $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ 各设定温度下烧结 2h, 用 Archimedes 排水法测定体积密度, 计算相对密度; 以烧结前后坯体直径的变化计算收缩率.

2.3 表征手段

用 Bruker 公司 VECTOR 33 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定粉体的化学结构 (KBr 压片). 用 Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA 851e 型综合热分析仪对初级粉体进行 TG-DTA 测定. 用 Philips 公司 Philips X' Pert Pro Super 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析. 用 KYKY-3800B 型扫描电子显微镜观察烧结陶瓷体的断面微结构.

粉料在 200MPa 的单轴压力下压成 $40\text{mm}\times 6.5\text{mm}\times (1\sim 2)\text{mm}$ 条状素坯, 烧结后经磨平、抛光, 涂覆 Ag 电极, 空气气氛中用直流四端子法测其中温区 ($450\sim 800^\circ\text{C}$) 的电导率. 实验时使用程序控温炉先将样品升温到 800°C , 从高温到低温顺序测量, 每隔 50°C 设一个测量点, 每个测量点恒温 30min.

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初粉在 700°C 下焙烧 2h 的 XRD 图谱. 产物钙钛矿相的各主要衍射峰清晰可见, 但杂峰也较多, 其中反应生成的杂质 SrCO_3 (JCPDS 84-1778) 相衍射峰明显. 图 2 是素坯在 1000 和 1200°C 下煅烧 2h 所得样品的 XRD 图谱. 从 (a) 图可见, 经 1000°C 煅烧 2h, 各样品均已形成纯度较高的正交钙钛矿结构 (JCPDS 82-1958); 其中, $x=0.2\sim 0.4$ 的样品可见微量 SrO 相的杂峰. 升高煅烧温度到 1200°C 时, 杂峰全部消失, 样品呈现单一的立方相结构 (JCPDS 75-0439). 该方法合成样品的成相温度较固相反应法低 $100\sim 150^\circ\text{C}$ [11]. 比较 (a)、(b) 图谱可见, 随煅烧温度的升高, 样品的峰形变得尖锐, 峰宽变小, 基线也更为平整. 表明高温下所得样品的晶相更加完美, 粒径有所增大, 与文献报道的变化规律一致 [12].

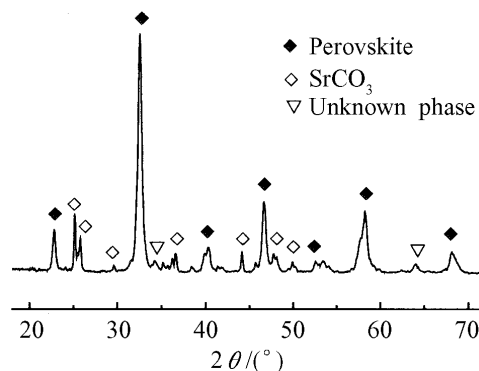


图 1 700°C 焙烧 2h $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ samples annealed at 700°C for 2h

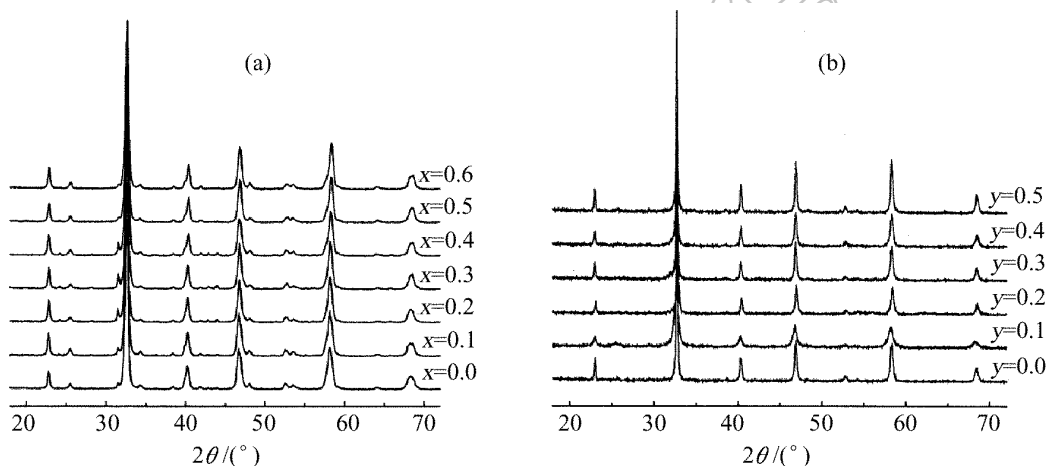


图 2 在 1000°C (a) 和 1200°C (b) 煅烧 2h, $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ samples sintered at 1000°C (a) and at 1200°C (b) for 2h

3.2 FT-IR 分析

理想的立方钙钛矿结构属 O_h^1 群, 其红外光谱活性的晶格振动可表示为: $\Gamma_{\text{vib}} = 3F_{1u} + F_{2u}^{[13]}$, 在光谱中可能出现四个谱带 $\nu_1(F_{1u})$ 、 $\nu_2(F_{1u})$ 、 $\nu_3(F_{1u})$ 、 $\nu_4(F_{2u})$, 立方结构中只有 F_{1u} 是红外活性的, 而 F_{2u} 是红外禁阻, 因而立方钙钛矿氧化物最多只能出现三个振动谱带, 任何偏离立方结构的畸变都可能导致这些谱带的变化或劈裂 [14]. 图 3 为 $\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的红外光谱图 (1000°C 煅烧 2h), 可以看出, 在 $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 波数范围内, 样品出现两个振动谱带, 590.13cm^{-1} 波数处是钙钛矿结构中 B-O 键伸缩振动的特征峰 $\nu_1(F_{1u})$, 419.71cm^{-1} 波数处出现的是 B-O 键弯曲振动的特征峰 $\nu_2(F_{1u})$. 上述红外吸收峰的出现, 证明产物钙钛矿物相已经形成 [15], 与 XRD 结果吻合.

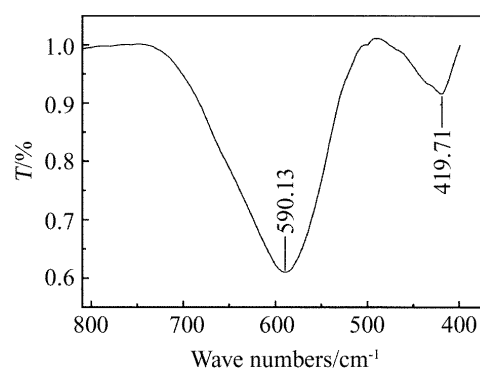


图3 样品的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR patterns of $\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ samples sintered at 1000°C for 2h

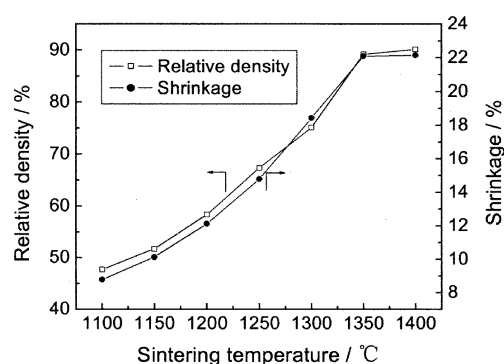


图5 样品的相对密度及收缩率随温度的变化曲线

Fig. 5 Sintering temperatures dependence of relative density and shrinkage

曲线上 $700\sim 940^\circ\text{C}$ 温度区间的失重是产物中杂质碳酸盐的高温热分解所致. 940°C 以后, TG 曲线趋于平衡, 样品质量保持恒定, 证明钙钛矿物相已经形成, 与 XRD 及 FT-IR 结果一致.

3.4 样品的烧结活性

图5是 $\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 坯体在不同烧成温度下煅烧 2h 后的相对密度及径向收缩率变化曲线, 两者变化规律一致. 随着烧成温度的升高, 样品的相对密度由 1100°C 时的不到 50% 逐渐增加到 1350°C 时的 90%, 径向收缩率则由 1100°C 时的 8.77% 逐渐增加到 1350°C 时的 22.08%. 继续提高烧结温度至 1400°C 时, 样品致密度和收缩率增加均不显著. 与常规固相法相比, 柠檬酸-硝酸盐法合成的样品具有良好的烧结活性, 这主要是由于该法合成粉料的颗粒细小, 比表面积大 (N_2 吸附法测试表明, 合成的系列样品的比表面积均在 $20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上), 烧结活性高, 促进了样品的烧结致密化.

3.5 样品的电性能

阴极(催化剂)的比表面是影响阴极多相催化反应速率的重要因素, 足够的空隙率, 合

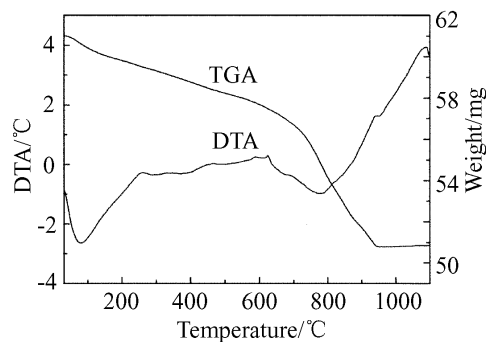
图4 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curves for primary powders of $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$

3.3 TG-DTA

图4是 $\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体的热分析结果. 室温至 200°C , 样品失重约 1.5%, 是由粉体中吸附水的逸出所致, DTA 曲线上明显的吸热峰出现在 80°C 附近, 对应水分蒸发的吸热过程. $200\sim 700^\circ\text{C}$ 区间, 样品连续轻微失重, 这是粉体中少量残留有机物的燃烧分解所致, 由于有机物含量很少, DTA 曲线上没有明显的放热峰. $700\sim 940^\circ\text{C}$ 范围内, TG 曲线上出现失重台阶, 失重约 10%, DTA 曲线对应的吸热峰为 780°C . 关联图1、2的实验结果, 700°C 焙烧粉体中存在杂质 SrCO_3 , 而 1000°C 煅烧 2h 后的样品为单一钙钛矿结构, 故认为 TG

理的孔径分布, 有利于阴极反应气体的扩散输运和消除浓差极化, 同时也有利于提高阴极比表面和催化活性. 烧结活性结果显示, $x=0.3$ 的样品在 1250°C 下烧结 2h 后, 坯体的总气孔率 $>30\%$, 开气孔率在 20% 以上, 故选择 1250°C 2h 作为测量电导率的长条状样品的烧结制度, 图 6 是电导率结果的 Arrhenius 关系曲线. 在低温段, 各样品的 $\ln(\sigma T)$ 对 $1000/T$ 关系曲线近似为直线, 表明电导率随温度的变化符合小极化子跃迁机制. 温度超过 650°C 以后, $\ln(\sigma T)$ 开始偏离原来的直线轨迹, 意味着样品的导电机理发生了变化, 即高温段体系氧空位的产生使样品的电导率下降^[16]. 值得指出的是, A 位为单一稀土元素的样品 ($x=0.0$ 、 0.6) 或者以 $\text{Pr}(x=0.1)$ 或 $\text{Nd}(x=0.5)$ 为主体的复合氧化物, 其电导率明显高于其他混合稀土样品 ($x=0.2\sim 0.4$) 的数值. $x=0.2$ 、 0.3 、 0.4 三个样品电导率较低的原因, 除了与掺杂体系中金属离子的相互作用有关外, 与它们在同样烧结制度下的致密度低密切相关, 图 7 是实验条件下的坯体收缩率. 可见, $x=0.2$ 、 0.3 、 0.4 三个样品的径向收缩率只有另四个样品的三分之二. 从外观上看, 此三个样品烧成时坯体呈弧形, 而另外四个样品仍是长条状. 样品烧结活性差异的成因有待进一步研究.

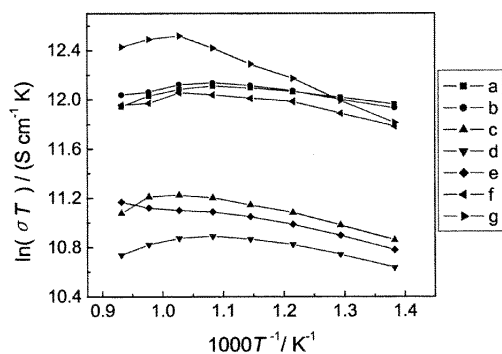


图 6 样品电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线
Fig. 6 $\ln(\sigma T)$ vs $1000/T$ for samples with different x sintered at 1250°C for 2h

a=0.0; b=0.1; c=0.2; d=0.3; e=0.4; f=0.5; g=0.6

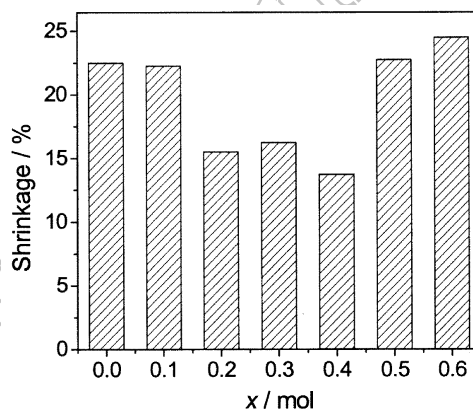


图 7 径向收缩率与组成的关系

Fig. 7 Shrinkage as a function of x values

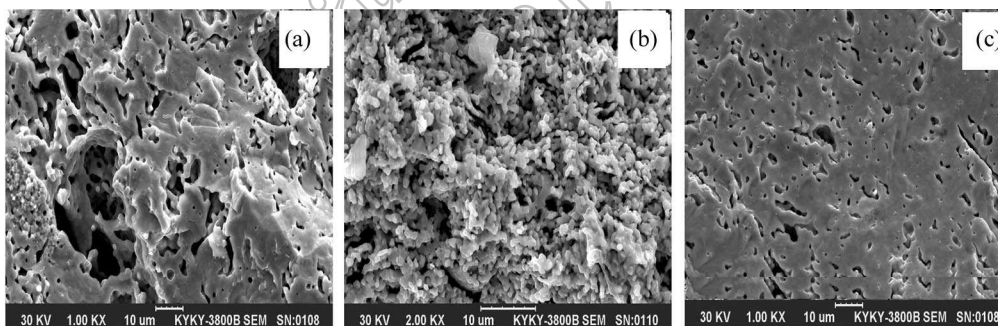


图 8 1250°C 烧结 2h 陶瓷体的断面 SEM 照片

Fig. 8 SEM photographs of cross section of the ceramics sintered at 1250°C for 2h

(a) $x=0.1$; (b) $x=0.3$; (c) $x=0.5$

为进一步了解电导率差异的原因, 对烧结陶瓷体进行了扫描电镜观察, 图 8(a)~(c) 分别是 $x=0.1$ 、 0.3 、 0.5 三个样品 1250°C 烧结 2h 后的断面 SEM 照片. 从照片看, $x=0.1$ 及

0.5 两个样品的粒子平均尺寸约为 $5\mu\text{m}$ 左右, 样品的晶粒之间接触良好, 烧结体内部是疏松多孔的, 形成了足够多的三相界面, 有利于气体的传输、离解和载流子的输运, 大大地降低了界面极化电阻^[17,18]; $x=0.3$ 的样品似乎尚未烧结, 晶粒直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$, 粒子之间几乎没有连接, 没有形成连续的氧离子-电子输运通道, 故其电导率较低.

4 结论

采用柠檬酸-硝酸盐自燃烧法法合成了 $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.6$) 系列复合氧化物粉体, 1200°C 热处理 2h 后, 样品为立方钙钛矿结构的单相固溶体. 坯体在 1250°C 烧结 2h 后, 总气孔率在 30% 以上, 开气孔率 $>20\%$. 四端子电导测量结果表明, 中温 ($450\sim 800^\circ\text{C}$) 范围内, 样品电导率的峰值出现在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 附近; A 位单一稀土元素的样品或者以 Pr 或 Nd 为主的复合氧化物, 其电导率明显地高于双稀土样品的数值. 与常规固相法相比, 柠檬酸-硝酸盐自燃烧法制备的样品具有较低的成相温度、适宜的电导率和烧结活性. 阴极材料的催化活性, 有待进一步研究.

参考文献

- [1] Yu H C, Fung K Z. *Materials Research Bulletin*, 2003, **38**: 231-239.
- [2] 高建峰, 郎莹, 夏长荣, 等. (GAO Jian-Feng, et al). 材料研究学报 (Chinese Journal of Materials Research), 2005, **19** (1): 72-77.
- [3] Minh N Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (3): 563-588.
- [4] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146** (4): 1273-1278.
- [5] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. *Solid State Ionics*, 1995, **76** (3-4): 259-271.
- [6] Petric A, Huang P, Tietz F. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 719-725.
- [7] Kostogloudis G Ch, Tsiniarakis G, Ftikos Ch. *Solid State Ionics*, 2000, **135**: 529-535.
- [8] 陈永红, 魏亦军, 高建峰, 等 (CHEN Yong-Hong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1132-1138.
- [9] Chen Y H, Wei Y J, Zhong H H, et al. *J. Rare Earths*, 2005, **23** (4): 437-441.
- [10] Murray E P, Sever M J, Barnett S A. *Solid State Ionics*, 2002, **148**: 27-34.
- [11] Patrakeev M V, Bahteeva J A, Mitberg E B, et al. *J. Solid State Chem.*, 2003, **172**: 219-231.
- [12] 陈永红, 魏亦军, 刘杏芹, 等. (CHEN Yong-Hong, et al). 无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2005, **21** (5): 673-678.
- [13] 刘社田, 于作龙, 吴越. (LIU She-Tian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (2): 184-190.
- [14] 郑起, 詹瑛瑛, 魏可镁, 等 (ZHENG Qi, et al). 结构化学 (Chinese J. Struct. Chem.), 1998, **17** (6): 444-448.
- [15] Tarte P, Rulmont A, Cahay R, et al. *Solid State Ionics*, 1990, **42**: 177-196.
- [16] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (9): 2722-2729.
- [17] Heuveln F H van, Bouwmeester H J M. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 134-140.
- [18] Mitterdorfer A, Gauckler L J. *Solid State Ionics*, 1998, **111**: 185-218.

Synthesis and Characterization of $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ System Compounds

WEI Yi-Jun¹, CHEN Yong-Hong^{1,2}, LIU Xing-Qin², MENG Guang-Yao²

(1. Center of Experiment and Communication, Huainan Normal College, Huainan 232001, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0\sim 0.6$) samples were synthesized by the citrate-nitrate method. The formation process of the perovskite-type phase and the microstructure of the samples were characterized by XRD, FT-IR, TG-DTA, and SEM. The results revealed that all the samples calcined at 1200°C for 2h were single-phase solid solutions with cubic symmetry. The electrical conductivity of sintered ceramics at $450\sim 800^\circ\text{C}$ were measured by four-probe technique. The results show that the specimens with single rare earth and the compounds with Pr or Nd as leading element at A-site have excellent electrical conductivity, the data are over $150\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, clearly higher than that of two-rare earths specimens. The reason of decreasing electrical conductivity for $0.2\leq x\leq 0.4$ is correlated with lower relative density at the same sintering conditions. The maximum value of electrical conductivity for all samples occurred at about $600\sim 700^\circ\text{C}$, and the electrical conductivity certified that the hopping of small polaron is the dominating mechanism below 650°C .

Key words two rare earths; $\text{Pr}_{0.6-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$; cathode materials; perovskite; electrical conductivity