

文章编号: 1000-324X(2005)01-0133-06

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的混合导电性研究

黄端平¹, 徐庆^{1,2}, 陈文^{1,2}, 王皓², 袁润章²

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院; 2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用直流四探针法和两端电子阻塞电极交流阻抗谱研究了 GNP 法制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子-离子混合导电性能. 在室温~900°C 范围内, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的电子电导率随温度的升高而单调降低, 其它样品的电子电导率随温度的升高在 600°C 附近达到最大值. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的氧离子电导率随温度的升高而增加. 在相同温度下, 随着 Co/Fe 比例的增加, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子电导率和氧离子电导率增加, 电子导电活化能和离子导电活化能降低. 氧离子迁移数随温度的升高而增加, 随 Co/Fe 比例的增加而降低.

关键词: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; 钙钛矿复合氧化物; 电子电导率; 离子电导率

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

钙钛矿复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 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、膜催化与膜反应器等诸多领域都有着广泛的应用前景^[1~3]. 人们已对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的混合导电性能^[4,5]、氧透过性^[6]、氧化催化性能^[3]等进行许多研究. 近年, Tai 等人^[7,8]系统考查了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系钙钛矿结构中 A 位的 Sr 含量对晶体结构和性能的影响, 发现 $x \leq 0.4$ 时体系中可形成单一的钙钛矿结构, 并对低 Sr 含量的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0.2$) 体系的 Co/Fe 比例与结构和性能的关系进行了研究. 目前, 有关高 Sr 含量的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0.4$) 体系已有研究报道, 但多是限于对某种单一 Co/Fe 比例材料的研究^[4~6], 对高 Sr 含量体系中 Co/Fe 比例对结构和导电性能的影响尚有待进一步认识. 本文采用甘氨酸-硝酸盐法合成 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系复合氧化物粉料, 采用直流四探针法和两端电子阻塞电极交流阻抗谱研究 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系复合氧化物的电子导电性能和离子导电性能.

2 实验部分

2.1 样品的制备

收稿日期: 2003-11-24, 收到修改稿日期: 2003-12-22

基金项目: 国家教育部博士点基金 (20330497008); 湖北省自然科学基金 (2001ABB075); 武汉市晨光计划项目 (20015005031); 材料复合新技术国家重点实验室基金

作者简介: 黄端平 (1976-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 徐庆. E-mail: xuqing@mail.whut.edu.cn

采用甘氨酸-硝酸盐 (Glycine-Nitrate Process, 简称 GNP) 法制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系超细粉料, 热处理条件为 750°C 保温 1h^[9]. 合成粉料加 PVA 造粒, 然后压制成条状和圆片状坯体 (成型压力为 100MPa), 经排胶处理后在 1200°C 下烧结 4h, 得致密的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷. 采用溶胶-凝胶法^[10] 制备 YSZ (Y_2O_3 与 ZrO_2 的摩尔比为 8%: 92%) 粉料, 热处理条件为 600°C 保温 1h. YSZ 粉料加 PVA 造粒后压制成圆片状坯体 (成型压力为 100MPa), 经排胶处理后在 1450°C 下烧结 (保温 4h), 得致密的 YSZ 陶瓷片. 将 YSZ 陶瓷片表面磨平、抛光后在一个表面上涂覆 Pt 电极.

2.2 电性能测试

将条状烧结体磨平、抛光后在表面涂覆 Pt 电极, 在空气气氛中采用直流四探针法测量样品的电子电导率, 测试温度范围为室温 $\sim 900^\circ\text{C}$. 采用两端子电子阻塞电极法^[4], 在 TH2816 型宽频 LCR 数字电桥上测量 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的交流阻抗谱 (20Hz \sim 100kHz). 以 YSZ 陶瓷片作为电子阻塞电极, 测量电池为 Pt/YSZ- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ -YSZ/Pt. 采用铂丝作电极引线, 在空气气氛中用 WTC2 型炉温控制器控制测试温度及其升温速度, 升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $400\sim 800^\circ\text{C}$.

3 结果和讨论

3.1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的电子导电特性

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子电导率 (σ_e) 随温度的变化见图 1. 在测试温度范围内, 除 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的电子电导率随温度的升高而单调下降外, 其它样品的电子电导率呈现出相似的变化规律, 电子电导率随着温度的升高在 600°C 附近达到最大值. 在相同温度下, Co/Fe 比例较高的样品具有较高的电子电导率. 600°C 时, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子电导率为 $3.22 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

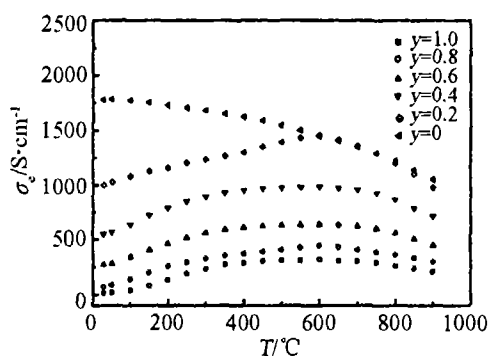


图 1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 σ_e 与温度的关系

Fig. 1 Electrical conductivity of

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics as a function of temperature

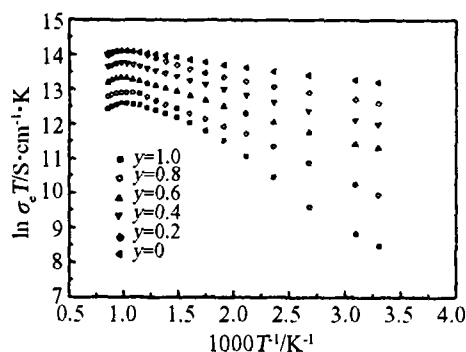


图 2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 $\ln\sigma_e T$ 对 $1000/T$ 的关系曲线

Fig. 2 Plots of $\ln\sigma_e T$ vs $1000/T$ for

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics

图 2 为 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 $\ln\sigma_e T - 1000/T$ 的关系曲线. 在低温段, $\ln\sigma_e T$ 与 $1000/T$ 的关系近似为直线, 说明样品在低温段的导电行为符合小极化子导电机理. 随着温度的升高, $\ln\sigma_e T$ 在 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内开始偏离原有的直线轨迹而趋于降低. 这主要是由于

高温下晶格氧的逸出量迅速增加, 形成高浓度的氧空位, 使体系中的离子补偿效应增强, 相应地削弱了小极化子导电行为对电导率的贡献 [6]. 对 $\ln\sigma_e T - 1000/T$ 关系曲线的低温部分进行直线拟合, 计算出电子导电活化能 E_a (见图 3). 随着 Co/Fe 比例的增加, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 E_a 从 $3.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 增大到 $17.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.2 交流阻抗谱及等效电路

图 4 为 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ 陶瓷在不同温度下的交流阻抗谱. 400°C 时交流阻抗谱由二个半圆和一条直线组成, 高频端和低频端半圆分别对应于氧离子体的传导过程和晶界传导过程, 直线部分则与电极过程相对应. 随着温度的升高, 高频端半圆消失, 同时低频端半圆变小, 至 800°C 时低频端半圆也基本消失. 在其它组成样品的交流阻抗谱中也观察到相似的变化.

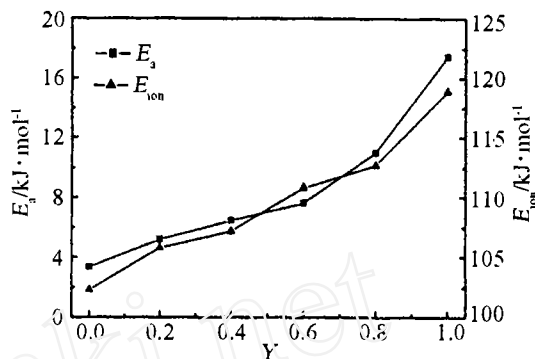


图 3 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子导电活化能 E_a 和离子导电活化能 E_{ion}

Fig. 3 Activation energies for electronic conduction (E_a) and activation energies for oxygen ionic conduction (E_{ion}) of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics

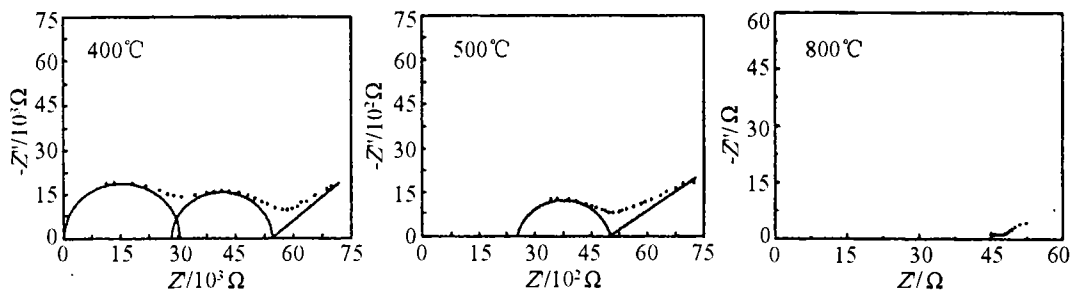


图 4 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ 陶瓷在不同温度下的交流阻抗谱

Fig. 4 Ac impedance spectra of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ceramics at various temperatures

通过交流阻抗谱的分析, 我们提出了测量盒的等效电路. 图 5(a) 为交流阻抗谱测量盒的半电池示意图, 对应的等效电路见图 5(b). 其中, R_g 、 C_g 分别表示晶粒的等效电阻和等效电容; R_{gb} 、 C_{gb} 分别表示晶界的等效电阻和等效电容; R_{ct} 、 C_{dl} 分别表示 YSZ 电极/Pt 电极界面的迁越电阻和双层电容; Z_w 为 Warbury 阻抗, 是由氧离子在 YSZ 电极/Pt 电极界面的扩散行为所引起的 [11], $Z_w = k(j\omega)^{-1/2}$, 式中常数 k 是氧离子的扩散系数, $j = \sqrt{-1}$, ω 为频率; C_0 为测量盒的几何电容. 在通常情况下 C_0 很小, 可以忽略. 图 6 为简化后的等效电路及对应阻抗谱. 高频端半圆与实轴的交点对应于晶粒的等效电阻 R_g , 低频端半圆与实轴的交点对应于等效体电阻 $R_g + R_{gb}$. 随着温度的升高, 离子迁移能力增强, 极化过程加快, 极化弛豫时间变短, 使样品中晶粒的等效电阻 R_g 和晶界的等效电阻 R_{gb} 减小, 同时也使 C_g 和 C_{gb} 变小. 当温度升高到一定值时, 极化过程足够快, C_g 产生的相位变化很小, 这时可以忽略 C_g , 高温下的等效电路及对应阻抗谱如图 7 所示. 如果进一步升高温度, 与氧离子在晶界的传导过程相联系的阻抗谱半圆也将消失, 此时阻抗谱主要来自电极过程的贡献.

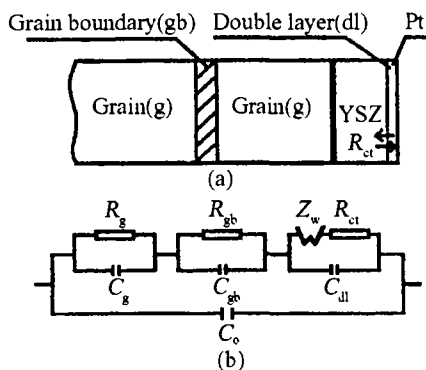


图 5 测量盒的半电池示意图及对应的等效电路

Fig. 5 Configuration and corresponding equivalent circuit of electrochemical cells

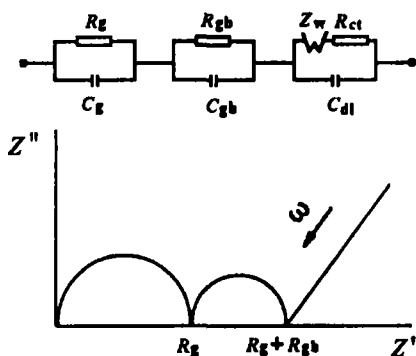


图 6 简化后的等效电路及对应的阻抗谱

Fig. 6 Simplified equivalent circuit and corresponding impedance spectrum

3.3 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 的离子导电特性

基于上述等效电路, 利用阻抗 / 增益相位图形和分析软件 Zview2.1^[12], 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的交流阻抗谱进行拟合, 得到不同温度下样品的等效体电阻 $R_g + R_{gb}$, 结合样品的几何尺寸, 由电导率公式计算其氧离子电导率:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{d}{S} \frac{1}{R_g + R_{gb}} \quad (1)$$

其中, σ_{ion} 为样品的离子电导率, d 为样品的厚度, S 为样品的横截面积.

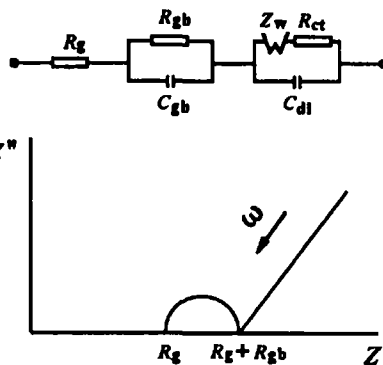


图 7 高温下的等效电路及对应的阻抗谱

Fig. 7 Equivalent circuit and corresponding impedance spectrum at elevated temperatures

图 8 为 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 $\ln\sigma_{\text{ion}}T - 1000/T$ 的关系曲线. 在测试温度范围内, 不同组成样品的氧离子电导率均随温度的升高而单调上升. 在相同温度下, 随着 Co/Fe 比例的增加, 氧离子电导率增大. 800°C 时, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的离子电导率为 $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 对 $\ln\sigma_{\text{ion}}T - 1000/T$ 曲线进行直线拟合, 得到氧离子导电活化能 E_{ion} (见图 3). $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的氧离子导电活化能 E_{ion} 随 Co/Fe 比例的降低而明显增大. 这可能是由于 Fe-O 间的键强比 Co-O 间的键强大, Fe 对氧的束缚能力较强, 因而随着 Fe 含量的增加, 氧空位浓度减小, 氧离子迁移势垒的高度增大^[13].

将离子电导率 σ_{ion} 除以样品的总电导率 ($\sigma_e + \sigma_{\text{ion}}$), 得到氧离子迁移数 t_{ion} . $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的氧离子迁移数 t_{ion} 随温度的变化见图 9. 其中, 850 和 900°C 的离子电导率是由 $\ln\sigma_{\text{ion}}T - 1000/T$ 曲线外推计算得到的. 当温度高于 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ 时, 氧离子迁移数随温度的升高而显著增大, 800°C 时氧离子迁移数为 $4.6 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$. 在相同温度下, 氧离子迁移数随着 Co/Fe 比例的增加而降低. 这可能是由于, 一方面, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系的电子电导率远高于氧离子电导率, 体系的总电导率主要取决于其电子电导率, 样品的电子电导率随 Co/Fe 比例的增加而显著提高; 另一方面, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 体系的氧离子

空位浓度主要由 Sr^{2+} 的含量决定, 氧离子电导率随 Co/Fe 比例变化的幅度相对较小^[14]; 因而样品的氧离子迁移数随 Co/Fe 比例的增加而趋于降低.

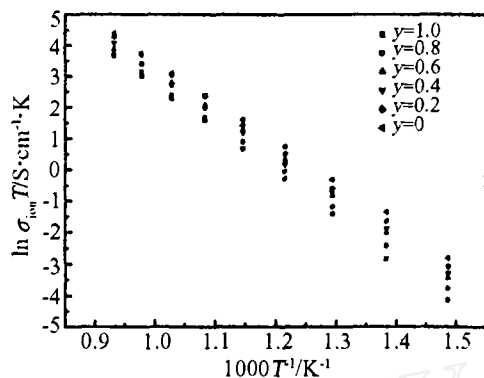


图 8 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的 $\ln \sigma_{\text{ion}} T - 1000/T$ 关系曲线

Fig. 8 Plots of $\ln \sigma_{\text{ion}} T$ versus $1000/T$ for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics

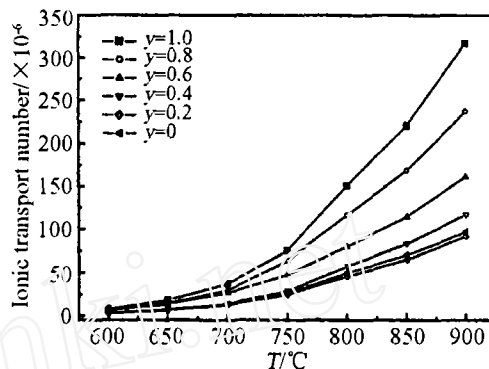


图 9 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的离子迁移数
Fig. 9 Ionic transport number of

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics as a function of temperature

4 结论

在室温 $\sim 900^\circ\text{C}$ 范围内, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的电导率随着温度的升高而单调降低, 其它样品的电导率随着温度的升高在 600°C 附近达到最大值. 在低温段, 电子导电行为符合小极化子导电机制. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的离子电导率随温度的升高而增加. 在相同温度下, 随着 Co/Fe 比例的增加, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的电子电导率和离子电导率增加, 电子导电活化能 E_a 和离子导电活化能 E_{ion} 降低. 氧离子迁移数随温度的升高而增加, 随 Co/Fe 比例的增加而降低. 在 800°C 时, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ 陶瓷的离子电导率为 $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 氧离子迁移数为 $4.6 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$.

参考文献

- [1] Teraoka Y, Zhang H M, Yamazoe N. *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23** (1): 51-58.
- [2] Huijmans J P P, Van Berkel F P F, Christie G M. *J. Power Source*, 1998, **7**: 107-110.
- [3] Tsai C Y, Dixon A G, Ma Y H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (6): 1437-1444.
- [4] Chen C C, Nasrallah M M, Anderson H U. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (2): 491-496.
- [5] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (9): 2722-2729.
- [6] Elshof J E, Lankhorst M H R, Bouwmeester H J M. *Solid State Ionics*, 1997, **99**: 15-22.
- [7] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. *Solid State Ionics*, 1995, **76**: 259-271.
- [8] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. *Solid State Ionics*, 1995, **76**: 273-289.
- [9] 黄端平, 徐庆等 (HUANG Duan-Ping, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1039-1044.
- [10] Shi L, Tin K C, Wong N B. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**: 3367-3374.
- [11] Jamnik J. *Solid State Ionics*, 2003, **157**: 19-28.
- [12] Zview(Ver.2.1). Impedance/Gain phase graphics and analysis software, Scribner Associates, 1994.
- [13] 邵宗平, 熊国兴, 等 (SHAO Zhong-Ping, et al). 催化学报 (Chinese Journal of Catalysis), 2000, **21** (5): 500-504.

- [14] Lankhorst M H R, Elshof J E ten. *J. Solid State Chem.*, 1997, **130**: 302-310.

Mixed Electronic-ionic Conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Perovskite-type Oxides

HUANG Duan-Ping¹, XU Qing^{1,2}, CHEN Wen^{1,2}, WANG Hao², YUAN Run-Zhang²

(1. School of Materials Science and Engineering; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ complex oxide powders were synthesized by a glycine-nitrate process (GNP). The electrical conductivities and the oxygen ionic conductivities of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics were investigated by DC four-terminal method and AC impedance spectroscopy using two-terminal blocking electrodes, respectively. The equivalent circuits for AC impedance spectra were ascertained with respect to measuring temperature. The electrical conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ decreased monotonously with the increase of temperature from room temperature to 900°C, while the electrical conductivities of other compositions increased with temperature through the maximum near 600°C and then decreased. The ionic conductivities of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics increased with temperature within the whole measuring temperature range. The electrical conductivities and the ionic conductivities of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics enhanced with the increase of Co/Fe ratio under the same measuring temperature. The activation energies for electronic conduction and the activation energies for oxygen ionic conduction of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics decreased with the increase of Co/Fe ratio. The ionic transport numbers of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ increased with the increase of temperature and decreased with the increase of Co/Fe ratio at an identical temperature. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ceramics exhibited the ionic conductivities of $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and the ionic transport numbers of $4.6 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ at 800°C.

Key words $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; perovskite-type oxides; electronic conductivity; ionic conductivity