

文章编号: 1000-324X(2005)05-1132-07

$\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba) 的制备、表征及电性能

陈永红^{1,2}, 魏亦军², 高建峰¹, 刘杏芹¹, 孟广耀¹

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

摘要: 采用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 制备了纳米尺寸的 $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba) 系列粉体。BET 测试表明, 合成粉体的比表面积 $>20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; XRD 结果显示, GNP 法合成粉体在燃烧阶段物相已初步形成, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFC) 初粉经 850°C 热处理 2h 即转变为简单立方钙钛矿结构的纯相产物, 1100°C 下烧结体的相对密度即达 95%, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LBFC) 初粉为双相结构, 两者在低温段的烧结活性较 LCFC 差, 1300°C 以上相对密度接近 95%。四端子法电导测试表明, 掺杂样品的电导率较 LaFeO_3 高 2 个数量级以上, 700°C 以下三者的电导率随温度的变化符合小极化子导电机理; 800°C 下 LCFC 的电导率 $>50\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 预示其可能成为 IT-SOFC 有实际应用前景的阴极材料。

关键词: 甘氨酸-硝酸盐法; $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba); 固体氧化物燃料电池; 阴极; 电导率

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

中温固体氧化物燃料电池 (IT-SOFC) 的研制是固体氧化物燃料电池商业化的必然趋势, 影响其发展的关键问题是电极材料和电解质材料的研制。尤其是阴极, 由于电池工作时处于高温强氧化环境, 作为阴极材料必须满足一些苛刻的技术要求, 如高温下的化学稳定性, 与电解质的热膨胀系数一致, 高的电导率, 理想的孔隙率 (比表面) 及孔尺寸分布等。已有的研究表明, 阴极的欧姆损失在整个 IT-SOFC 的欧姆损失中约占 65%^[1,2], 其电化学性能随操作温度的降低迅速衰退^[3]。因此研究阴极材料的制备、提高其导电性能, 对改善 IT-SOFC 的综合性能具有十分重要的意义。

目前, 具有 ABO_3 型钙钛矿结构的离子电子混合导体 (MIEC) 材料已引起了人们的浓厚兴趣。Lee H K 等人利用交流阻抗谱技术及直流四端子法对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 体系的电化学性能进行了研究, 发现当 $x \leq 0.5$ 时, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ /YSZ 界面电阻随体系中 Sr 含量增加而下降, 电导率则随 Sr 含量增加而升高, 界面电阻和电导率在 $x=0.5$ 时分别达到实验条件下的

收稿日期: 2004-08-16, 收到修改稿日期: 2004-09-24

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金 (2004kj326)

作者简介: 陈永红 (1962-), 男, 副教授。E-mail: chenyh@hnnu.edu.cn

最低值和最高值^[4]. Yang Y L 等人的研究表明, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 阴极材料在较宽的温度范围和氧分压下, 热力学性质稳定, 并具有很好的电输运性能和良好的催化活性^[5]. 近年来的研究较集中于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ 体系, 该体系阴极材料在 600~800°C 时, 所有样品电导率高于 10 S/cm, 且与 CGO 电解质具有良好的相容性^[6~8]. 但此类材料的机械性能较差, 有待进一步提高. 本文用甘氨酸-硝酸盐法 (GNP) 合成了 $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba) 系列粉体 (分别简称为 LCFC、LSFC、LBFC), 并对该系列材料的结晶学特征、烧结活性及其在中温区的电导率进行了测量.

2 实验

2.1 初级粉体合成

试剂: 硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 硝酸钡 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 硝酸铬 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, 甘氨酸 (Gly), 硝酸锶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (AR), 均为分析纯. 硝酸盐均配成 ~1 mol/L 的贮备液, 使用前用 EDTA 准确标定其浓度, 甘氨酸以固体状态加入.

根据欲合成的初级粉体的化学计量比, 准确移取所需各硝酸盐溶液于带柄蒸发皿中, 混匀. 按 $\sum n_M^{2+}:n_{\text{Gly}}$ 为 1:1 的比例, 将计量的甘氨酸加入混合硝酸盐溶液中, 搅拌使其完全溶解, 以便甘氨酸与金属离子充分络合. 在带有粉体收集装置的通风橱内, 加热蒸发混合液, 当溶液浓缩至一定程度时, 体系发生自助燃烧, 数十秒钟内反应结束, 生成初级粉体.

2.2 样品制备

初级粉体置于马弗炉内, 在一定温度下予烧, 脱除未作用的有机物, 降温后球磨, 得超细粉体. 然后在 200 MPa 压力下干压成直径 13 mm、厚 1~2 mm 的圆形坯体及长 40 mm、宽 6.5 mm、厚 1~2 mm 的条形坯体. 将坯体置于程序控温炉内于空气气氛中以 1~2°C/min 的速率升温, 在达到设定的最高温度下保温 2 h, 自然退火至室温后, 得到所需样品. 用 Archimedes 排水法测量烧结陶瓷样品的相对密度及气孔率, 确定最佳烧结温度.

2.3 结构与形貌表征

用 Nicolet 公司 AVATAR 360 型傅立叶变换红外光谱仪测定甘氨酸-硝酸盐配合物前驱体及粉体的化学结构.

用 TA 公司 SDT 2960 型热分析仪对初级粉体进行 TG-DSC 测定.

用飞利浦公司 Philips X' Pert Pro Super 型 X 射线衍射仪对样品进行了物相分析.

粉体的形貌用 Hitachi H-600 型透射电子显微镜进行了观察.

粉体比表面积用 3H-2000 型全自动氮吸附比表面仪进行测量.

2.4 电性能测试

用直流四端子法测定条状陶瓷样品在空气气氛中的电导率, 测定温度区间为 450~800°C, 间隔 50°C, 用 Arrhenius 公式线性拟合, 求算电导活化能.

3 结果和讨论

3.1 粉体的颜色与比表面积

GNP 法是一种以金属硝酸盐作氧化剂, 甘氨酸作燃料的燃烧合成技术^[9]. 该法突出的

特点是合成粉体的粒度小, 比表面积大, 用作制备阴极的起始粉体, 有利于提高阴极反应气体的扩散输运速度和消除浓差极化, 也有利于提高阴极反应的比表面和催化活性^[10]. 表 1 给出了 850°C 予烧 2h 后 LCFC、LSFC、LBFC 三种粉体的比表面积以及粉体颜色随热处理温度的变化结果.

表 1 粉体的颜色变化与比表面积

Table 1 Specific area and variation of colour for different powders

Powders	Specific area/m ² ·g ⁻¹	Colour		
		Primary powder	Sintered at 850°C for 2h	Sintered at 1100°C for 2h
LCFC	32.56	Violet red	Black	Black
LSFC	26.28	Iron oxide red	Deep caramel	Black
LBFC	20.62	Iron oxide red	Caramel	Black

可见, 在 *B* 位掺杂离子及掺杂量一定的情况下, *A* 位掺入的碱土金属离子半径越小, 粉体的比表面积越大. 我们在 La_{0.6}M_{0.4}FeO_{3-δ} (*M*=Mg、Ca、Sr、Ba) 系列粉体的 GNP 法合成时发现同样的变化规律.

3.2 初级粉体的热分析结果

图 1 中的 (a)、(b)、(c) 分别是 LCFC、LSFC、LBFC 初级粉体的 TG-DSC 曲线.

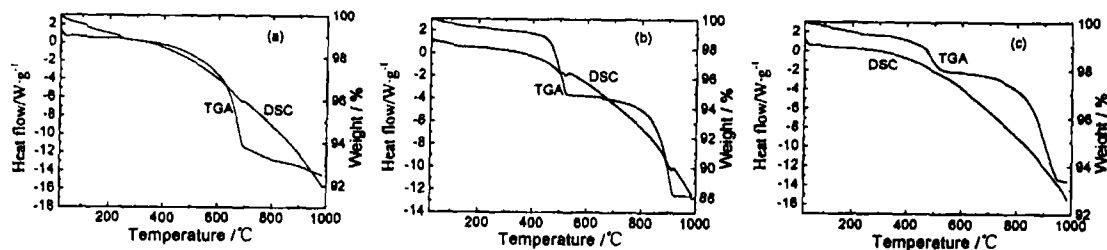


图 1 初级粉体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves for primary powders

(a) LCFC; (b) LSFC; (c) LBFC

可以看出, 低温段 3 种粉体分别有 1%~2% 左右的失重, 这是样品在加热过程中脱除吸附水所致. 测量温度范围内, LCFC 只有一个失重台阶, 主要失重约 500°C 开始, 680°C 结束, 失重 4.9%; LSFC、LBFC 均表现为两次明显的失重, LSFC 第一次失重发生在 430~520°C 之间, 失重 4.0%, 第二次失重 800°C 开始, 900°C 结束, 失重 5.9%; LBFC 在 400~520°C 之间发生首次失重, 失重 1.3%, 第二次失重 800°C 开始, 950°C 结束, 失重 3.8%. 对应样品失重, DSC 曲线上出现相应的吸热峰. 结合 FTIR 及 XRD 图分析, LCFC 失重认为是产品中杂质 CaCO₃ 及 Ca(NO₃)₂ 的混合分解引起的; LSFC、LBFC 第一失重分别是 Sr(NO₃)₂、Ba(NO₃)₂ 分解所致; 第二失重则是相应碳酸盐的高温分解^[11]. 此外, TGA 曲线显示, 随着温度的升高, 三种样品缓慢失重, 认为是由于掺杂引起晶格缺陷, 造成部分晶格氧的析出所致^[12]. 通过 TGA 分析, LCFC、LSFC、LBFC 适宜的予烧温度应分别在 700、900、950°C.

3.3 粉体的 XRD 分析

图 2(a)、(b)、(c) 分别是在不同温度下热处理 2h 后的 LCFC、LSFC、LBFC 粉体的 X 射线分析结果.

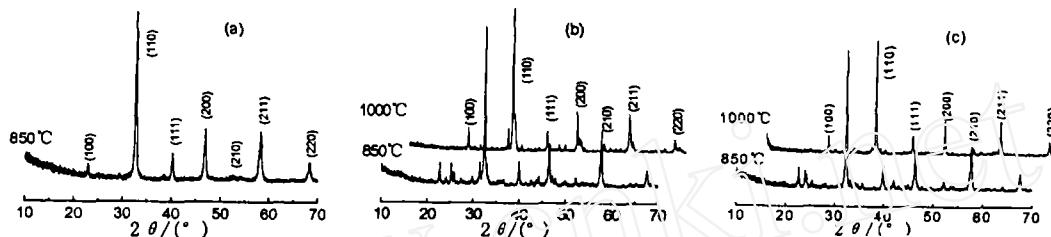


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

(a) LCFC; (b) LSFC; (c) LBFC

可以看出, LCFC 粉体经 850°C 热处理 2h 后, 其衍射图谱与检索到的标准图谱一致 (JCPDS 75-0439), 表明样品具有铁酸盐纯立方钙钛矿结构, 空间群符号为 $Pm3m$, 根据 XRD 图谱计算, 粉体的理论密度为 $5.461\text{g}/\text{cm}^3$. 由于 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 离子半径较 La^{3+} (0.106nm) 大, 受固溶度限制, 掺杂量过大导致产品中有杂相产生. 850°C 预烧 2h 后, LSFC 粉体的 XRD 显示有 SrCO_3 的杂峰 (JCPDS 05-0418), 提高热处理温度至 1000°C, SrCO_3 消失, 同时有少量 La_2O_3 、 SrO 相产生. LBFC 粉体经 850°C 预烧 2h, XRD 图出现了 BaCO_3 的衍射峰 (JCPDS 05-0378), 1000°C 下煅烧 2h 后, 得立方钙钛矿结构, 表明已形成了固溶体. 此外, 随着煅烧温度的升高, LSFC、LBFC 的 X 射线衍射峰由宽变窄, 变尖锐, 说明随温度的升高, 粉体粒径逐渐长大.

3.4 粉体粒子尺寸和形貌

图 3 是经 850°C 热处理 2h 后 LCFC 粉体的透射电镜照片, 样品颗粒为球状, 分散较好, 平均粒径约 50nm, 这样的粉体形貌有利于成型和烧结. LSCF、LBCF 粉体样品的形貌与此基本一致.

根据 850°C 热处理样品的 XRD 衍射图谱, 利用 Scherrer 公式, 计算 LCFC、LSFC 及 LBFC 的晶粒尺寸分别为 37.2、47.4 和 54.5nm, 属纳米颗粒范围. 值得指出的是, 由于 XRD 测得的是一次粒子 (微观), 而 TEM

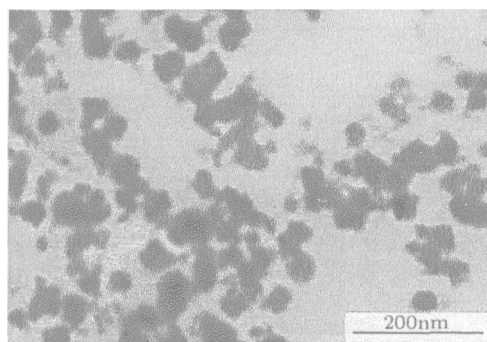


图 3 LCFC 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrograph of LCFC

测得的是二次粒子 (亚微观), 两种方法得到的结果稍有差别, 但呈顺变关系.

3.5 粉体的烧结活性

根据 TGA 及 XRD 分析结果, LCFC 经 850°C 预烧 2h, LSFC、LBFC 在 1000°C 热处理 2h 后, 压片、烧结. 图 4(a) 是三种陶瓷烧结体的相对密度与烧结温度的关系.

从图中不难看出, LCFC 在低温段烧结活性高, 1100°C 下烧结 2h 即可获得 95% 以上的相对密度, 温度过高反而使其相对密度降低, 其成因有待进一步研究; LSFC、LBFC 的相对密度在 1400°C 以下均随烧结温度的升高而增大, 且含 Sr 样品在低温段的致密化速度较含 Ba 样品慢, 但其在高温下的致密化程度较后者高, 这可能与替代离子半径有关.

阴极材料的比表面是影响阴极氧还原反应速率的重要因素, 足够的空隙率、合理的孔径分布, 有利于提高阴极反应气体的扩散输运速度和消除浓差极化, 也有利于提高阴极反应的比表面和催化活性. 图 4(b)、(c) 分别是三种陶瓷烧结体的总气孔率及开气孔率随烧结温度的变化曲线. 可以看出, LCFC 的总气孔率及开气孔率均先随温度升高而下降, 到达最低值后又逐渐升高; LSFC、LBFC 在低温范围内, 总气孔率及开气孔率随温度升高快速下降, 1300°C 以上变化趋于平缓.

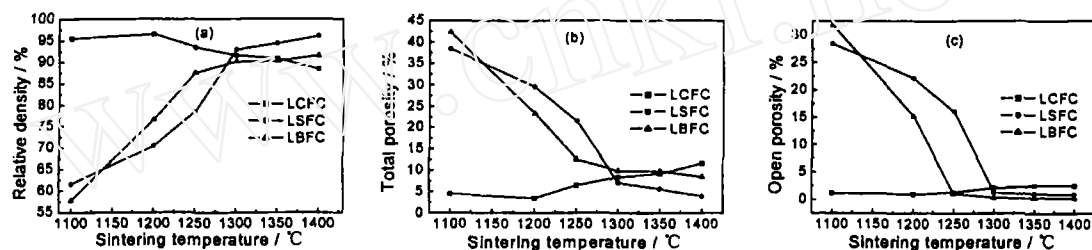


图 4 样品烧结活性与温度的关系

Fig. 4 Sintering activities of specimens at different temperatures

(a) Relative density; (b) Total porosity; (c) Open porosity

3.6 电导性能

图 5 是在空气气氛中 LCFC、LSFC、LBFC 陶瓷烧结体的 $\ln(\sigma T) - 1000/T$ 的曲线. 从图中可以看出, LCFC 在 700°C 以下, LSFC 在 750°C 以下, LBFC 在测量温度范围内

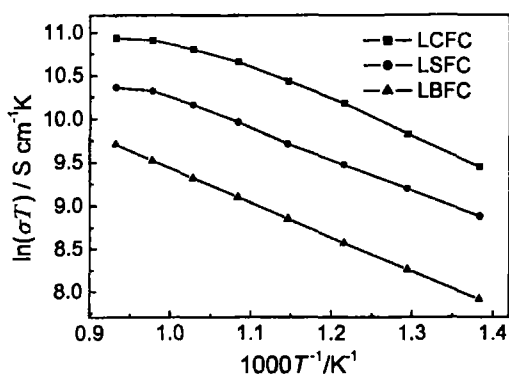


图 5 样品电导率与温度的关系

Fig. 5 Temperature dependence of the electrical conductivity of samples

$\ln(\sigma T)$ 与 $1000/T$ 呈线性关系, 表明电导率随温度的变化符合小极化子导电机理^[13]. 按 Arrhenius 关系式线性拟合, 计算电导活化能分别为 32.28、31.53 及 33.15 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 随着温度的升高, LCFC、LSFC 偏离原来的线性轨迹而减小. 同法制备了不掺杂的 LaFeO_3 粉体, 电性能测试结果见图 6, 右上方的小图给出了电导率随温度的变化关系. 可见, 在 450~800°C 温度范围内, LaFeO_3 电导率随温度的升高而增大, 最大值为 $0.17 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 较掺杂样品低 2 个数量级以上; 电导活化能为 $100.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

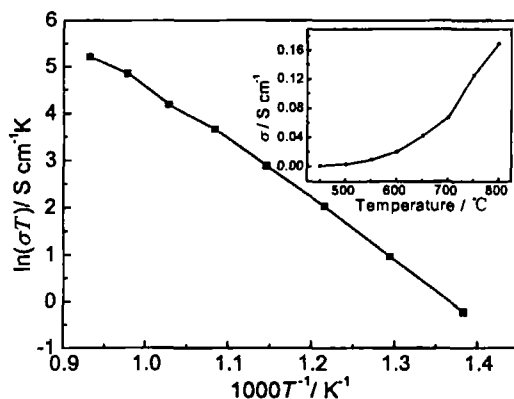


图 6 LaFeO_3 电导率与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence of the electrical conductivity of LaFeO_3

根据 Brown 提出的价键模型电荷平衡规则^[14], 当 +2 价碱土金属离子 M^{2+} 替代 ABO_3 型钙钛矿结构中 A 位 +3 价 La^{3+} 时, 体系的电中性条件发生变化, 产生氧空位 (V_{O}^{\bullet}), 同时有部分 B^{3+} 转变为 B^{4+} , 产生电子空穴 h^{\bullet} , 导致材料的电子和 (或) 离子电导率增大. 其浓度关系可以用下式表示:

$$[M'_{\text{Ln}}] = [h^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet}]$$

在低温段, 由于 M^{2+} 的掺杂, 体系的电荷补偿主要是通过空穴的形成来实现的, 其电导主要以空穴导电为主^[13], 电导率随温度的变化符合小极化子导电机理, 且满足以下关系式:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

此时, 电导率随温度升高而增大的主要原因是载流子 (即电子空穴 h^{\bullet}) 的迁移率随温度升高而增大. 在高温段, 由于部分晶格氧的失去, 体系中氧空位逐步大量形成, 电荷补偿逐渐变成了以离子型补偿为主, 导致载流子 (即电子空穴 h^{\bullet}) 的浓度降低^[8]; 而且, 体系中较高的氧空位浓度也可能使得氧空位成为散射中心或成为电子的捕获陷阱, 导致载流子的迁移率同时下降, 因而使得材料的电导率下降^[13]. 对未掺杂的 LaFeO_3 而言, 由于正负电荷宏观上处于平衡状态, 体系内载流子数目少, 因而表现出极低的导电性.

4 结论

1. 采用甘氨酸-硝酸盐法合成了纳米级的 ABO_3 结构的钙钛矿型稀土复合氧化物, 所得粉体平均粒径约为 40~50nm. BET 法测试表明, GNP 法合成粉体具有高的比表面积, 且 A 位掺杂的碱土金属离子半径越小, 粉体的比表面积越大.

2. 合成粉体的成相温度低. LCFC 850°C 煅烧 2h 就已完全成钙钛矿相, LSFC、LBFC 成相温度高一些.

3. 烧结活性好. LCFC 在 1100°C 烧成时其相对密度高于 95%, LSFC 及 LBFC 致密化温度分别为 1350 和 1400°C.

4. 四端子法电导测量结果表明, $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba) 系列粉体在中温区的电导率较未掺杂的 LaFeO_3 样品高 2 个数量级以上. 随 A 位掺杂离子半径的减小, $\ln(\sigma T)-1000/T$ 曲线出现折点的温度相应降低, 表明三种材料在研究温度范围内的导电机理不完全一致. 在研究的 $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba) 体系中, LCFC 的电导率最高, 预示其可能成为 IT-SOFC 有实际应用前景的阴极材料.

参考文献

- [1] 吕振刚, 郭瑞松. 中国陶瓷, 2004, 40(2): 18-20.
- [2] Koyama M, Wen C J, Yamada K. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(1): 87-91.
- [3] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(4): 1273-1278.
- [4] Lee H K. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77(3): 639-646.
- [5] Yang Y L, Chen C L, Chen S Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(11): 4001-4007.
- [6] Ming Q, Nersisyan M D, Wagner A, et al. *Solid State Ionics*, 1999, 122(1-4): 113-121.
- [7] Simner S P, Shelton J P, Anderson M D, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 161(1-2): 11-18.
- [8] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(9): 2722-2729.

- [9] Mukasyan A S, Costello C, Sherlock K P, *et al.* *Separation and Purification Technology*, 2001, **25**(1-3): 117-126.
- [10] 高建峰. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2003.
- [11] 日本化学会编. 无机化合物合成手册(第二卷), 第一版. 北京: 化学工业出版社, 1986. 184,195.
- [12] 黄文华, 杨建华, 聂怀文, 等 (HUANG Wen-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**(4): 679-684.
- [13] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, *et al.* *Solid State Ionics*, 1995, **76**(3-4): 273-283.
- [14] Brown I D. *Acta Cryst.*, 1992, **B48**: 553-572.
- [15] 刘卫, 章占平, 夏长荣, 等 (LIU Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(5): 849-854.

Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) by GNP Method and Conductivity

CHEN Yong-Hong^{1,2}, WEI Yi-Jun², GAO Jan-Feng¹, LIU Xing-Qin¹, MENG Guang-Yao¹

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

Abstract: $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) fine powders were synthesized by a glycine-nitrate process (GNP). BET test shows that the specific area of the obtained powders is over $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. XRD test shows that the crystalline structure formed is at the stage of ignition by the method, the powder of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCFC) is pure cubic perovskite-type after calcined at 850°C for 2h, and its relative density (sintered at 1100°C) is 95%. The primary powders of LSFC and LBFC are with two-phase structure and with poor sintering activities than that of LCFC at low temperature. The relative density of these ceramics sintered over 1300°C is 95%. Four-probe technique tests indicate that the conductivity of doped-samples is two orders of magnitude higher than that of LaFeO_3 . The changes of conductivity with temperature below 700°C are in accord with the conduction mechanism of small polarons. The electrical conductivity of LCFC at 800°C is over 50 S/cm which indicates that LCFC may have potential application for IT-SOFC cathode.

Key words GNP; $\text{La}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$); IT-SOFC; cathode; electrical conductivity