

La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} 系钙钛矿材料的表征和性能

陈永红^{*,1,2} 魏亦军¹ 刘杏芹² 孟广耀²

(¹ 安徽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: 采用甘氨酸-硝酸盐(GNP)法合成了中温固体氧化物燃料电池阴极材料 La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}($x=0.0\sim0.6$)系列粉体。用 FTIR、TG-DTA、XRD 等对产物形成过程及结晶学特征进行了研究,考察了合成样品与 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}(SDC)的化学相容性;利用碘滴定法测定了该系列产物中 Fe 元素的平均表现化合价和氧的非化学计量值。结果表明,所合成的系列样品均形成具有 ABO₃ 型结构的钙钛矿固溶体。随 A 位取代 Sr 含量的增加,IR 谱图上 560 cm⁻¹ 附近 B-O 键伸缩振动的红外吸收峰蓝移,意味着钙钛矿产物中 Fe-O 键的共价性成分增强。实验还发现,Fe 元素的平均化合价先随样品中 Sr 含量的增加而升高,并以 La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} 样品达最高,而后降低;样品中氧的非化学计量值则随掺 Sr 量的增加单调增大。四探针法电导测量结果表明,在 $x\leq 0.4$ 时,La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} 系列陶瓷烧结体在中温(450~800 °C)区的电导率,随 Sr 掺入量的增大而增大,La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} 样品的电导率最高,进一步增大 Sr 含量导电性能变差。在低温段,样品的导电行为符合小极化子导电机制。该系列材料与 SDC 电解质材料具有良好的化学相容性。

关键词: La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}; 非化学计量; 阴极材料; 电导率; 相容性

中图分类号: O614.33; O614.81+1; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0031-06

Characterization and Properties of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} with Perovskite-type Structure

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

(¹Center of Experiment and Communication, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232001)

(²Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The powders of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} ($x=0.0\sim0.6$) as fuel cells cathode materials were prepared by glycine-nitrate process (GNP). The formation of the perovskite structure and features of the crystallite for all samples have been characterized by means of FTIR, TG-DTA and XRD techniques. The chemical compatibility of the samples with Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) has been investigated as well. The iodometric titration was used to determine the oxidation state of Fe ions and the oxygen nonstoichiometry in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}. It has been found that all samples calcined at 1 100 °C are perovskite structure with ABO₃ model. When Sr content at A-site was increased, blue shift of the IR absorption peak of B-O stretching vibration frequency was detected, which indicated that the proportion of covalent bond of the B-O was enhanced. The Fe mean valence value increased with the Sr-doping content, went through a maximum at $x=0.4$ and decreased with higher Sr substitution, whereas the oxygen nonstoichiometry of all compositions increased monotonously. With less than 40% of strontium addition, the electrical conductivity measured by four probe method increased as Sr content and reached maximal value at $x=0.4$. Further increase in doping resulted in deterioration of conducting properties. The changes of conductivity with temperature below 700 °C were in accordance with the conduction mechanism of small polarons. It is noticeable that all the samples represent good chemical compatibility with SDC at 1 200 °C for 12 h.

Key words: La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}; nonstoichiometry; cathode materials; electrical conductivity; compatibility

收稿日期: 2005-06-13。收修改稿日期: 2005-09-08。

安徽省教育厅自然科学基金资助项目(No.2004kj326)。

*通讯联系人。E-mail: chenyh@hnnu.edu.cn

第一作者: 陈永红, 男, 44 岁, 教授; 研究方向: 无机功能材料。

中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)因其具有良好的商业应用前景而越来越受到人们的关注。但随着操作温度的降低,电池的界面极化电阻,特别是阴极/电解质的界面电阻迅速增大^[1,2]。因而研究在中温下具有良好电化学性能的阴极材料具有十分重要的意义。

20世纪80年代末,人们发现钙钛矿型钴酸盐 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)复合氧化物具有很高的氧还原催化活性和低的阴极极化过电位,但其热膨胀系数远大于电解质的热膨胀系数。90年代初,Anderson等研究证实^[3],用适量的Fe取代LSC中的Co,形成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)固溶体,可提高材料的化学稳定性,降低热膨胀系数。此后,人们对该系列复合氧化物用作IT-SOFC阴极材料进行了广泛的研究^[4-6]。然而,由于Co易扩散损失,电极长期稳定性差^[7],且Co是一种重要的战略物资,价格昂贵,不宜大量使用,用其他元素替代Co具有明显的经济意义。美国西北太平洋国家实验室(PNNL)采用钙钛矿型铁酸盐复合氧化物($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF-20, $x=0.95\sim1.0$)作为IT-SOFC的阴极材料,不仅降低了制造成本,还避开了由于Co的扩散对电极稳定性的影响^[8]。近年来,人们对该系列材料的研究产生了极大的兴趣^[9-11]。

在粉体材料的合成方法中,甘氨酸-硝酸盐燃烧过程(GNP)具有工艺简单、耗时短、合成的粉体比表面积大、粒径分布均匀等特点^[12],已经成为多组分无机复合氧化物粉体制备最有效的方法之一^[8,10,13]。本文用GNP法合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (简称为LSF, $x=0.0\sim0.6$)系列阴极材料及 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)电解质粉体,测定了复合氧化物中Fe的平均价态及氧的非化学计量,并对成相过程、样品的电学性能及其与电解质材料间的化学相容性进行了研究。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

原料硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,硝酸锶 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$,甘氨酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)等均为分析纯试剂。合成方法同文献^[13]。

1.2 性能表征

红外光谱用Bruker公司VECTOR 33型FTIR光谱仪表征,KBr压片,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32。用Philips X'Pert Pro Super型X射线衍射仪进行物相分析,Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$,电压 40.0 kV ,

电流 50 mA ,扫描速度 $10.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta: 20^\circ\sim70^\circ$ 。样品热分析采用TA公司SDT Q600型综合热分析仪进行,测量范围:室温 $\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $20.00\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流量 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。条形烧结体磨平抛光后,以Ag丝为导线,用DAD-87银导电胶在样品表面涂覆Ag电极,在空气气氛中用直流四探针法测量电导率,温度区间 $450\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,先将炉温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,然后从高温到低温测量,每隔 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为一个实验温度点,每个测温点恒温 30 min 。

1.3 价态分析与非化学计量测定

根据氧化还原反应原理,使用碘滴定法测定材料中Fe元素的表观平均价态^[8],利用缺陷平衡方程计算体系中氧的非化学计量值 δ 。用于非化学计量测定的样品,其淬火处理过程是将烧结过的LSF陶瓷片放入Si-Mo棒炉内,升温至淬火温度,保温 12 h ,然后淬火至室温。

1.4 相容性实验

将合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC)粉体按1:1的质量比混合,研磨均匀并压成圆片状, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下共烧 12 h ,降至室温后研磨,用XRD分析物相变化。

2 结果与讨论

2.1 Fe的平均价态和氧的非化学计量(δ)

对钙钛矿型复合金属氧化物,如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 等,低价 Sr^{2+} 对A位 La^{3+} 的部分替代,导致材料形成氧空位并产生电子空穴,从而使其具有氧离子-电子混合导电特征。实验测定了空气气氛中,样品分别在 873 K 、 973 K 、 1073 K 3个淬火温度下Fe的平均表观化合价,结果见图1。可以看出,在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系中,随A位Sr掺入量的增加,Fe的平均化合价逐渐升高, $x=0.4$ 时,达到最大值,表明此阶段A位Sr掺杂引起的体系正电荷减少主要是通过B位离子的变价(即形成 $\text{B}_\text{B}^\cdot$ 缺陷)来补偿的。继续增大Sr含量($x>0.4$),Fe的化合价开始降低,这一现象意味着此时体系正电荷的补偿除 Fe^{4+} 以外,还有另一种带正电性的物种——氧空位($\text{V}_\text{O}^\cdot$)。从图1还可以看出,对所有组成的复合氧化物,Fe的平均化合价均随温度的升高而降低。这是因为高温环境下,体系晶格氧更容易失去而形成氧空位的结果。值得指出的是,对没有掺杂的 LaFeO_3 样品,实验温度下Fe的表观平均化合价也稍小于3,表明此时体系中有少量 Fe^{2+} 存在,这可能是由于 Fe^{3+} 发生歧化反应的结果。

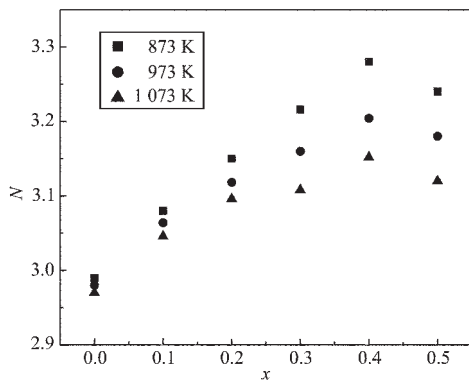


图 1 不同温度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系中 Fe 的平均价态
Fig.1 Iron mean valence value of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ with Sr^{2+} doping mole fraction at various temperatures

图 2 是根据不同淬火温度下样品中 Fe 的表观平均化合价计算所得的氧的非化学计量值(δ)。图中的数值与文献值有一定的偏差^[14],主要是由于 δ 值测定方法的不同而引起的。从测试结果看, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品中氧的非化学计量值均随样品 Sr 含量的增大而增大;对给定组成的掺杂氧化物, δ 值还随温度的升高而增大,这与 Fe 的平均化合价随温度的升高而下降相对应。比较可见,除 LaFeO_3 外,其他 A 位掺 Sr 样品的 δ 值都小于样品 Sr 含量的一半,即 $\delta < 0.5x$, 表明 Sr 掺杂样品的正电荷补偿是由氧空位($\text{V}_\text{O}^\bullet$)和 B_B 缺陷共同作用的。此外,当 $x \geq 0.5$ 时, δ 值增大的幅度较其他组成的样品更为明显,此现象可能对应体系氧空位的大量形成。

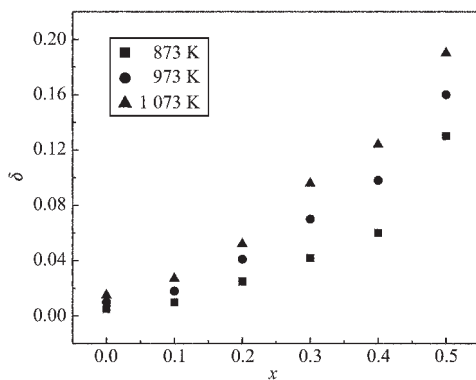


图 2 不同温度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系中氧的非化学计量值
Fig.2 Nonstoichiometry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ as a function Sr contents at various temperatures

2.2 FTIR 分析

图 3a 是制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体及其在 1000°C 下煅烧 2 h 后样品的红外光谱图,初级粉体在 566.1 cm^{-1} 和 419.8 cm^{-1} 处出现 IR 吸收峰,分属

于钙钛矿 BO_6 八面体结构中 Fe-O 键的伸缩振动 $\nu_{\text{Fe-O}}$ 和弯曲振动 $\delta_{\text{O-Fe-O}}$,证明 GNP 合成工艺初级粉体生成时,产物钙钛矿物相已基本形成。粉体在 1000°C 下煅烧后,IR 吸收峰变得尖锐,说明产物经高温煅烧后钙钛矿物相的纯度在提高,此时有序排列代替了无序或部分无序排列。在 $420\sim 575\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,由于晶体场的作用, $\nu_{\text{Fe-O}}$ 和 $\delta_{\text{O-Fe-O}}$ 等振动方式都呈现尖锐的谱带。从图 3a 还可看出,初级粉体煅烧后, $\nu_{\text{Fe-O}}$ 和 $\delta_{\text{O-Fe-O}}$ 两种振动的吸收峰分别向高波数方向位移了 2.7 cm^{-1} 和 6.7 cm^{-1} ,表明高温煅烧后,Fe-O 键得到了加强。

图 3b 是制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列粉体 1000°C 下煅烧 2 h 后的 IR 图,所有样品均显示 LaFeO_3 的骨架振动峰^[15]。除 $x=0.2$ 的样品外,其他产物 Fe-O 键伸缩振动 $\nu_{\text{Fe-O}}$ 的吸收峰随 x 增大逐渐向高波数方向移动,至 $x=0.5$ 时变为 629.73 cm^{-1} ,表明 Fe-O 键的共价性成分随 Sr 掺杂量的增大而增强,这与 Fe^{4+} 的浓度随 Sr 含量的增加而增大密切相关。此外,随 x 增大,吸收峰强度逐渐减弱, $x \geq 0.4$ 时,已出现明显的肩峰,表明 Fe 周围环境发生了改变。 $x=0.2$ 的样品 IR 峰最尖锐,可能与 Sr 掺杂的比例有关。

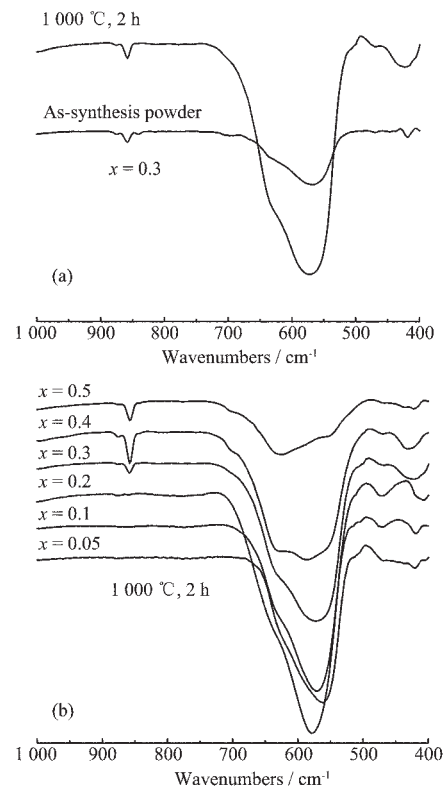


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品的红外光谱分析
Fig.3 FTIR spectra of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

2.3 TG-DSC 分析

图 4 是 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体的综合热分析结果。

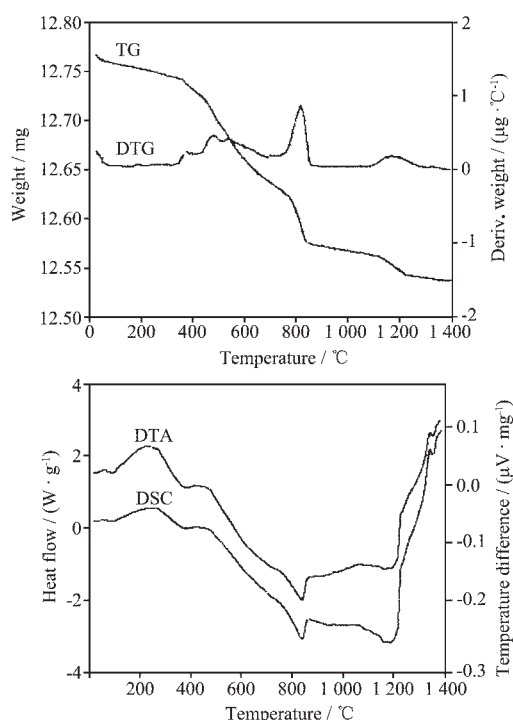


图 4 初级粉体的热分析曲线

Fig. 4 TG-DTA-DSC curves for the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$

从 TG 曲线可以看出, 测试温度范围内(室温~1400 °C)样品总失重仅为 1.8%, 说明 GNP 合成法所得产物收率高。350 °C 前因样品吸附水的挥发和残留有机物的燃烧分解而轻微失重, DTA 曲线上 250 °C 出现放热峰, 认为是残留有机物发生氧化反应所放出的热量。350~700 °C 为第一失重区间, 样品缓慢失重 0.9%, 是产物中残留硝酸盐的热分解引起的, 典型分解温度为 391.8 °C。700~850 °C 间样品快速失重, DSC 曲线上 848.4 °C 处出现吸热峰, 对应产物中杂质碳酸盐的热分解^[16]; 850~1150 °C 间, TG 曲线平缓, 说明这一温度区间是产物钙钛矿晶型的完善阶段。1150~1250 °C 间约有 0.2% 的质量损失, DSC 曲线显示 1197 °C 有一相应吸热峰, 可能是产物铁酸盐的高温分解所致。关联 FTIR 及 XRD 结果可以推断, 900 °C 热处理样品的钙钛矿物相已完全形成, 本研究各粉体均采用 850 °C 预烧 2 h 的热处理方法。

2.4 XRD 物相分析

图 5 是合成的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品 1100 °C 煅烧 2 h 后的 X 射线衍射结果。图基线平整, 几个主要衍射峰分别出现在 22.7°、32.3°、39.8°、46.5°、57.5°

及 67.5° 附近, 证实产物钙钛矿物相已经形成, 与 FTIR 分析结果一致。比较可见, Sr 掺杂量较小 ($x \leq 0.1$) 的样品, 产物为正交钙钛矿物相 (JCPDS 15-0148); 随着样品中 Sr 含量的增大, 衍射峰强度减弱, 同时晶型发生改变, $x=0.3$ 时, 产物为立方钙钛矿结构。与文献^[15]相比, 该系列样品晶型转变对应的 Sr 含量不一致, 可能是样品的合成方法不同引起的。当 Sr 含量进一步增大 ($x \geq 0.5$) 时, 产物衍射峰数目明显增多, 经检索有四方相 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 的特征峰 (JCPDS 82-0415), 与文献^[11]的结果类似。

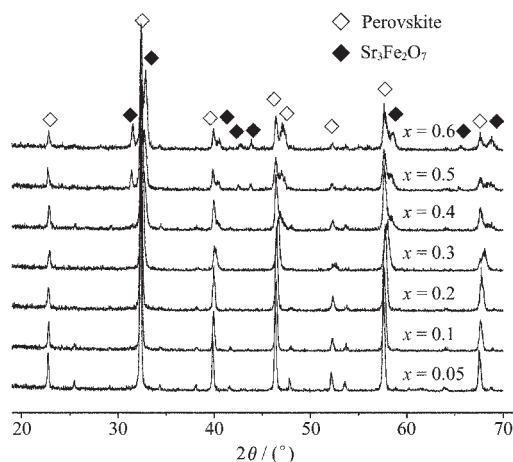


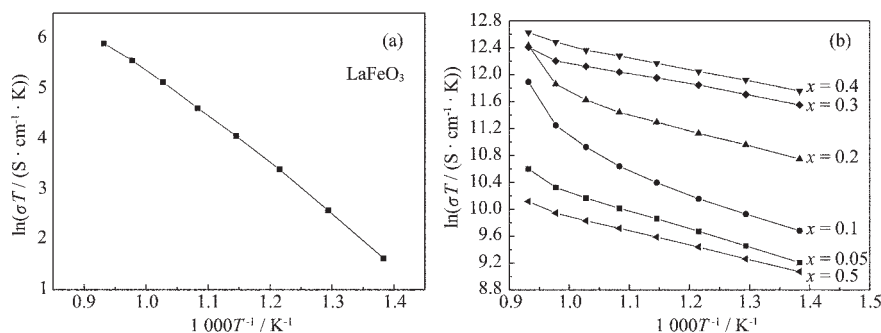
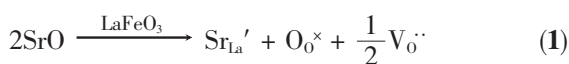
图 5 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD profiles of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ samples sintered at 1100 °C for 2 h

2.5 电导率的测定

图 6 是合成的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品 (1100 °C 烧结 2 h) 电导率的 Arrhenius 曲线。与 LaFeO_3 比较, 碱土金属 Sr 部分取代 La 形成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 固溶体后, 所得样品的电导率显著增大。且在 $x \leq 0.4$ 掺杂范围内, 样品电导率随 Sr 含量的增大而升高, $x=0.4$ 时达最大值。文献^[9]以固相反应法合成了本系列样品, 四端子法电导测量结果显示, $x=0.5$ 时样品电导率最高, 两者的差别可能是粉体制备方法不同引起的。

掺杂钙钛矿材料中载流子(电子空穴及氧空位)的浓度不仅与掺杂元素的种类及其掺杂量有关, 而且还受氧分压和温度的影响。对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系, 就目前的资料看, 研究者们根据不同 Sr 含量范围内样品电导率的分析, 得出的传导机理尚不一致^[17,18]。较为普遍的看法是, 当 Sr^{2+} 部分取代 A 位 La^{3+} 时, 由于产生 Sr_{La}' 缺陷, 会使部分 Fe 由 +3 价升至 +4 价, 形成 $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{4+}$ 小极化子(即电子补偿), 同时形成氧空位(即离子补偿), 基于 LaFeO_3 的缺陷反应式如下:

图 6 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品电导率的 Arrhenius 曲线Fig.6 Relationship of $\ln(\sigma T)$ vs $1000/T$ for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ceramics

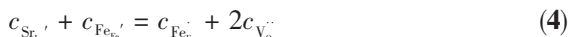
晶格结点上的氧失去时:



过渡金属离子的歧化反应:



体系的电荷平衡关系可用下式表示:



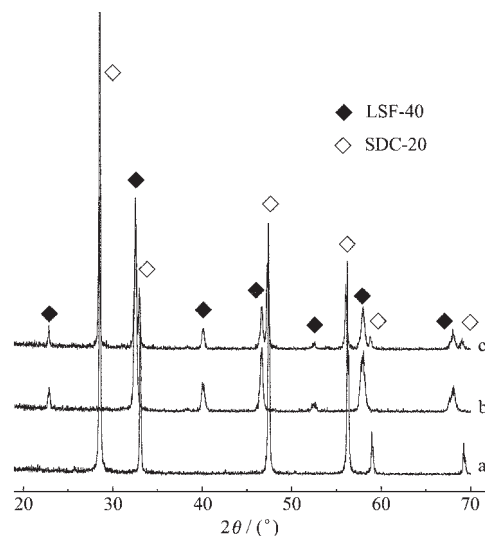
式中的缺陷物种均采用 Kröger-Vink 符号表示, Sr_{La}' 表示 +2 价 Sr 替代 +3 价的 La, Fe_{Fe}' 表示 +2 价 Fe, $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\times$ 表示 +3 价 Fe, $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\cdot$ 表示 +4 价 Fe, $\text{V}_0^{\cdot\cdot}$ 代表氧空位。

关联 2.1 的分析结果, 低温段样品 δ 值较小, 体系的电荷补偿主要是通过 Fe 元素的变价实现的, 样品的导电特征表现为小极化子跃迁导电的贡献, 电导率随温度升高而增大。从 Fe 的平均价态(图 1)和样品电导率(图 6b)的测量结果看, 两者随 Sr 掺杂量(x)的变化趋势基本一致, 证明了小极化子导电机制的合理性。当温度升高到 700~750 °C 时, 各组成样品的 $\ln(\sigma T)$ 均偏离原来的直线轨迹而上升, 即在高温段样品的导电能力增强。这可能是由于高温下体系晶格氧逸失, 导致氧空位浓度增加, 氧空位又进一步离化产生电子空穴, 增大了载流子的浓度; 同时, 升高温度也加快了载流子的迁移速度, 因而电导率增大。进一步增大 Sr 掺杂量($x \geq 0.5$) 时, 样品电导率反而下降, 认为是氧空位有序排列而导致材料空穴导电下降的结果^[9,19]。

2.6 相容性实验

图 7 (a)、(b)、(c) 分别为 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC-20)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF-40) 及 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 与 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体混合后压片, 在 1 200 °C 煅烧 12 h 后产物的

XRD 图。

图 7 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (a)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (b) 及二者混合物 (c) 的 XRD 图Fig.7 XRD patterns of the samples sintered at 1 200 °C for 12 h with (a) $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, (b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ and (c) $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ - $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$

可见, 混合样品的衍射峰 (c) 正是 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (a) 及 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (b) 各衍射峰的叠加。意味着在制备或工作温度下, 电极与电解质界面没有第 3 种物质生成, 说明 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 与 SDC 具有良好的化学相容性。因此, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 与 SDC 分别作为中温 SOFC 的阴极材料和电解质材料配合使用, 可以减缓 SOFC 在高温制备和运行过程中的性能衰减。Simner 等人^[10]研究了高温下 (1 000~1 200 °C) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF-20) 与 8-YSZ 间的界面作用, XRD 同样未检测到新物质的出现。说明 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系阴极材料既适应于 CeO_2 基电解质, 也适用于 ZrO_2 基电解质。

3 结 论

利用甘氨酸-硝酸盐燃烧合成法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列 IT-SOFC 阴极材料。研究表明,合成产物中杂质的分解和钙钛矿物相的形成经历 4 个主要步骤。350 °C 以前是残留有机物的燃烧分解,350~700 °C 对应残留硝酸盐的热分解,700~850 °C 间是产物中杂质碳酸盐的分解,850~1 150 °C 间是钙钛矿物相的形成和晶型完善阶段。XRD 结果表明,随 Sr 掺入量的增大,产物衍射峰数目增多,钙钛矿晶型发生变化。碘滴定结果显示,合成产物中 Fe 的平均价态随 Sr 含量的增大先增大, $x=0.4$ 时最高,然后降低;而氧的非化学计量值随 Sr 含量的增大单调增大。该系列样品在 1 100 °C 烧结 2 h 后,其电导率随温度的升高而增大, $x=0.4$ 的样品电导率最高。XRD 研究表明,作为以 SDC 为电解质的中温固体氧化物燃料电池的阴极材料, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 体系具有满意的稳定性。

参考文献:

- [1] Kenjo T, Nishiya M. *Solid State Ionics*, **1992**,**57**:295~302
- [2] Minh N Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**,**76**(3):563~588
- [3] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U. *SOFC III, Proceedings Volume, Vol.93-4*. Singhal S C, Iwahara H (Ed.), Electrochemical Society, NJ, **1993**,241~251
- [4] Kindermann L, Das D, Nickel H, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**89**:215~220
- [5] Kostogloudis G Ch, Tsiniarakis G, Ftikos Ch. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**:529~535
- [6] Shelton J P, Sprengel V L, Srevenson J W. *J. Power Sources*, **2002**,**4965**:1~10
- [7] Horita T, Yamaji K, Sakai N, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **138**:143~152
- [8] Simmer S P, Bonnett J F, Canfield N L, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**113**:1~10
- [9] Bahteeva J A, Leonidov I A, Patrakeeet M V, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2004**,**8**:578~584
- [10] Anderson M D, Stevenson J W, Simmer S P. *J. Power Sources*, **2004**,**129**:188~192
- [11] Yoo J, Park C Y, Jacobson A J. *Solid State Ionics*, **2004**,**175**: 55~58
- [12] Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, et al. *Mater. Lett.*, **1990**,**10**(1,2):6~12
- [13] CHEN Yong-Hong (陈永红), WEI Yi-Jun (魏亦军), LIU Xing-Qin (刘杏芹), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(5):673~678
- [14] Patrakeeet M V, Bahteeva J A, Mitberg E B, et al. *J. Solid State Chemistry*, **2003**,**172**:219~231
- [15] ZHONG Zi-Yi(钟子宜), CHEN Li-Gang(陈立刚), YAN Qi-Jie(颜其洁), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1996**,**54**:585~590
- [16] Cong L G, He T M, Ji Y, et al. *J. Alloys and Compounds*, **2003**,**348**:325~331
- [17] Mizusaki J, Sasamo T, Cannon W R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1983**,**66**:247~252
- [18] Elshof J E ten, Bouwmeester H J M, Verweij H. *Solid State Ionics*, **1996**,**89**:81~92
- [19] Yasumoto K, Inagaki Y, Shiono M, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**148**:545~549