

阴极材料 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 的合成和烧结性能

李 嵩* 文钟晟 季世军 孙俊才 程 成

(大连海事大学材料工艺研究所, 大连 116026)

关键词: 阴极材料; $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$; 共沉淀法; 烧结性能

中图分类号: O614.81; O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)01-0149-04

Synthesis and Sintering of Cathode Materials $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

LI Song* WEN Zhong-Sheng JI Shi-Jun SUN Jun-Cai CHENG Cheng

(Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026)

Abstract: $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) (LFCN), a new cathode material of solid oxide fuel cell (SOFC), was synthesized by Co-precipitation method using sodium bicarbonate. The lattice structures of samples with different x contents were characterized by XRD. Porosity and density of the porous $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.1$) as a function of sintering temperature were investigated. It was found that the orthorhombic structure could be formed after calcination at 900 °C for 4 h. The particle size of LFCN was about 350 nm. The density of the porous LFCN increased with sintering temperature, but the opposite was true for the porosity. On the other hand, at the same sintering temperature, the porosity of $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.1$) decreased with increasing x contents. It is indicated that the dopant of Cu on $\text{LaFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ can facilitate the sintering of the materials. After sintering at 1100 °C for 4 h, the porous $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ was still with appropriate structure, and its porosity was 29%.

Key words: cathode material; $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$; Co-precipitation method; sintering

0 引 言

掺杂的钙钛矿型过渡金属复合氧化物[如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF)等]在高温含氧条件下具有电子和离子混合导电性质,并对氧的还原反应具有催化作用,其在固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极材料方面的应用得到了深入的研究^[1-3]。中温固体氧化物燃料电池(ITSOFC)是目前 SOFC 的主要发展方向。在中温(500~800 °C)条件下,传统阴极材料 LSM 的电导率迅速降低,很难满足 ITSOFC 对阴极性能的要求,而材料 LSC 虽

然具有良好的电子和离子导电率,但其热膨胀系数远高于目前采用的电解质[0.92ZrO₂-0.08Y₂O₃(YSZ)],使其应用受到很大的限制。因此,开发出适合于 ITSOFC 的新型阴极材料近年来受到了广泛的关注^[4,5]。

Chiba 等人^[6]系统地研究了材料 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.0\sim1.0$) 的结构、导电性能和热膨胀性能。结果发现当 $x\geq 0.4$ 时,材料具有稳定的结构、良好的导电性能和与电解质 YSZ 匹配的热膨胀系数,是一类很有应用潜力的阴极材料。但将该类材料制备成多孔电极需要较高的烧结温度^[7],在此烧结温度下材料易

收稿日期:2005-07-18。收修改稿日期:2005-09-20。

瑞典-亚洲国际合作计划项目(No.DNR6964)。

*通讯联系人。E-mail: lisong516@yahoo.com.cn

第一作者:李 嵩,男,32岁,博士,讲师;研究方向:新能源材料。

与电解质 YSZ 发生界面反应^[5],严重影响电池的 electrochemical 性能。一般认为,材料的烧结性能与材料的颗粒度密切相关;而且研究发现^[8,9],过渡元素(Cu, Al 等)的掺杂可以有效提高材料烧结性能。目前该类材料的制备通常采用固相合成法^[5,6],而对于该类材料的湿化学合成工艺研究尚少有报道^[7]。共沉淀法是一种常见的合成方法,该方法具有工艺简单,成本相对较低廉以及制备的粉末粒度均匀、成分配比准确等优点^[10]。本文为提高该类材料的烧结性能,降低烧结温度以避免材料与电解质在高温下发生界面反应,采用共沉淀方法合成了具有亚微米尺寸的 Cu 掺杂的 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 粉末,并研究了元素 Cu 的掺杂对材料晶体结构和烧结性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 的合成

将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按产物 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 的化学计量比配成水溶液,为了确保各种离子同时沉淀并沉淀完全,将该溶液缓慢地滴加到正在搅拌的过量 1.5 倍的 Na_2CO_3 水溶液中,得到棕色沉淀,经蒸馏水多次洗涤和抽滤,以确保除去 Na^+ 离子和多余的硝酸根离子,最后用酒精洗涤抽滤除去残留水分。在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 12 h,得到前驱体粉末。将前驱体粉末在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h,得到黑色粉末。将制备的粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.1$) 与淀粉按质量比 9:1 混合,经球磨 30 min 后,在 300 MPa 下压制成直径 10 mm、厚度为 1~2 mm 的圆片,在空气中分别在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h,随炉冷却后得到多孔电极支撑体。

1.2 材料的结构与性能表征

采用 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪来测定粉末产物的相结构,条件是钴靶 $K\alpha$ 射线,石墨单色器,35 kV,30 mA,测量角度范围为 $20^\circ\sim90^\circ$,扫描速率为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。在 Philips330 型扫描电镜上观察粉末的形貌以及多孔支撑体的孔径大小和烧结程度,条件为:电压 10 kV,电流 66 μA ,束斑大小 2.6 μm ,放大倍数为 8000 倍和 3000 倍;用阿基米德法测定多孔支撑体的密度及其开孔率, $\rho_{\text{样品}}=\rho_{\text{液}}\cdot m_0/(m_2-m_1)$,开孔率为: $(m_2-m_0)/(m_2-m_1)\times 100\%$, m_0 为多孔支撑体在空气中的重量, m_1 为多孔支撑体在液体中的重量, m_2 为多孔支撑体浸渍液体饱和后空气中的重量,实验液体采用酒精,相对密度为 $0.79\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

图 1 为粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 的 XRD 图。从图中可以看出,当 $x=0.00$ 时,粉末的相结构为单一的钙钛矿型正交结构,与 LaFeO_3 的标准 XRD 图相比衍射峰向高角度有所偏移。随着 x 的增加,粉末的衍射峰进一步向高角度偏移。当 $x=0.15$ 时,粉末的衍射峰中出现杂相,经过标定发现主要为 La_2CuO_4 ,但由于杂相中掺杂其他原子,该杂相衍射峰略有偏移。上述结果表明,当 $x=0.15$ 时, Cu 原子不能够完全替代 Fe 进入到晶格中,过量的 Cu 与 La 形成了 La_2CuO_4 ,以第二相形式与主相共存。表 1 列出了粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.00\sim0.20$) 的晶格常数和晶格体积。从表中可以看出, Cu 原子的掺杂对粉末晶格常数在 a 轴、 b 轴和 c 轴方向影响不同。随着铜的掺杂,粉末的晶格常数 a 和 c 减少,而晶格常数 b 出现波动。而且发现,晶格常数 a 和 c 之间的差值缩小,说明随着 Cu 掺杂量的增加,粉末晶体结构的对称性有所提高。随着 x 的增加,粉末的晶格体积存在逐渐收缩的趋势,这主要是由于 Cu 的离子半径小于 Fe 造成的。但当 $x\geq 0.15$ 时,粉末的晶格体积

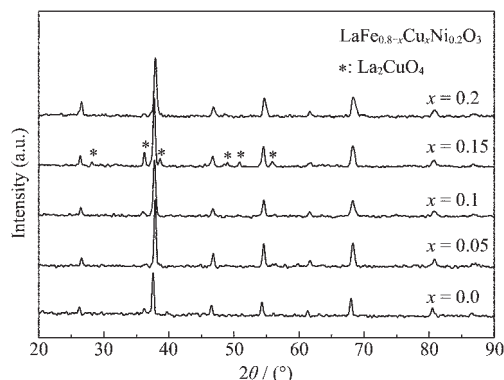


图 1 粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the powder $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$)

表 1 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$) 的晶格常数
Table 1 Lattice constants of $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim0.2$)

x	Lattice constant / nm			Lattice volume / nm^3
	a	b	c	V
0.00	0.556 7	0.781 2	0.549 9	0.239 1
0.05	0.554 0	0.779 4	0.549 6	0.237 3
0.10	0.548 4	0.785 6	0.545 2	0.234 9
0.15	0.548 8	0.782 1	0.544 1	0.233 5
0.20	0.555 1	0.779 0	0.547 8	0.236 9

缩小程度明显变缓,由前面的分析结果可知,这主要是由于过量的 Cu 原子以杂相形式存在,并未进入到晶格中造成的。

对于 SOFC 的阴极材料,其粒度大小与均匀性是影响电极制备和性能的重要因素之一。一方面,粉末粒度均匀使制备出的阴极内部结构中微孔大小和分布的均匀性得到改善,有利于阴极电化学性能的提高;另一方面,粉末粒度的越小,比表面积越大,越有利于提高材料的烧结性能。图 2 显示了粉末 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 经 900 °C 煅烧后的颗粒形貌。如图所示,粉末的粒度均匀,主要是由粒径约为 350 nm 左右颗粒组成。其他组成粉末的形貌与上述结果相似,说明元素 Cu 的替代对粉末的粒度影响不大。上述结果表明,该类材料通过碳酸盐共沉淀法可以得到具有亚微米尺度的超细粉末。

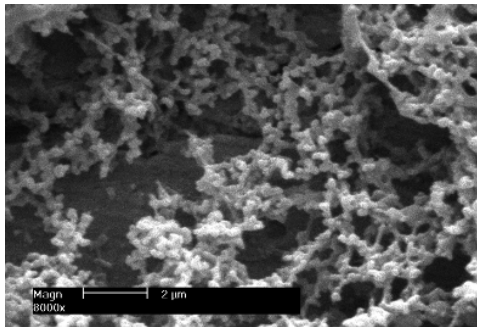


图 2 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 经 900 °C 煅烧后的颗粒形貌

Fig.2 SEM micrographs of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ after calcination at 900 °C

前面 XRD 结果显示,当 $x=0.15$ 时材料中出现杂相,通常认为杂相的出现不利于材料的稳定性和电化学性能。因此,下面选用粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.1$) 为研究对象,考察其烧结性能。表 2 列出了粉末 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.1$) 经过不同温度烧结后的物理性能。随烧结温度的提高,所有粉末的密度增大,而开孔率逐渐降低。对于未掺杂粉末,当烧

结温度从 900 °C 升高到 1 100 °C,开孔率从 64.5% 降低到 43.3%,下降约 21.2%;而在相同条件下,粉末 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 的开孔率从 55.8% 降低到 29.3%,下降约 26.5%。而且该材料与 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ^[7] 相比,达到相同的开孔率烧结温度约降低 200 °C。上述结果表明,元素 Cu 的掺杂有利于材料烧结性能的提高。

表 2 不同温度烧结后 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.1$) 支撑体的物理性能

Table 2 Physical properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.1$) after sintering at various temperatures

x	Density/ ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)			Porosity / %		
	900 °C	1 000 °C	1 100 °C	900 °C	1 000 °C	1 100 °C
0.00	2.48	3.20	4.04	64.5	50.6	43.3
0.05	2.85	3.46	4.51	56.9	53.1	48.1
0.10	3.00	4.02	5.03	55.8	42.7	29.3

开孔率只是对多孔支撑体孔洞含量的整体表征,对于 SOFC 的阴极结构还要求其必须具有均匀的孔洞,组成颗粒之间具有良好接触,从而确保阴极具有良好的催化作用和较低的欧姆损失。为了进一步研究材料的烧结性能,对多孔支撑体 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 经过不同温度烧结后的截面形貌进行观察,结果示于图 3。从图中可以看出,当温度为 900 °C 时,大部分颗粒并未发生烧结,彼此之间相对独立,只有少部分颗粒由于团聚烧结在一起,支撑体中存在具有较大孔径的孔洞,孔洞分布很不均匀,而且制备过程中发现支撑体的强度很低,易于破损。当温度升高到 1 000 °C,部分颗粒之间发生烧结,但烧结并不完全。当温度进一步升高到 1 100 °C,烧结现象明显加重,部分颗粒开始长大,原有气孔被压缩变小,造成孔径减小和空隙率降低,支撑体内存在大量孔径相对均匀的孔洞,使支撑体的表面积增加,这有利于电极电化学性能的提高。

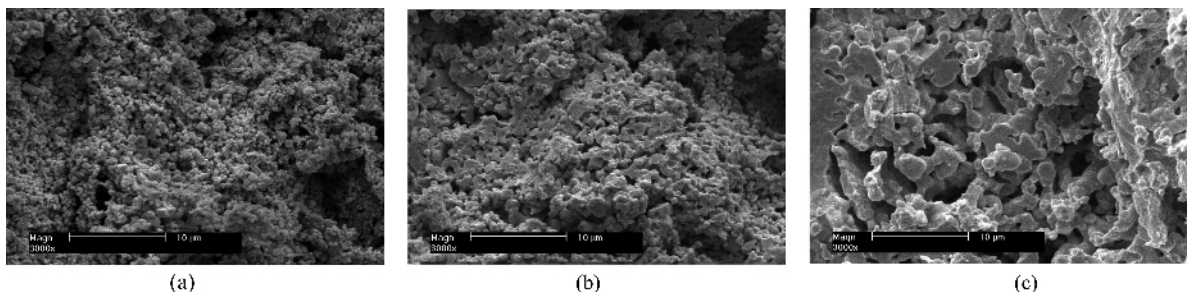


图 3 多孔 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 支撑体经(a) 900 °C、(b) 1 000 °C、(c) 1 100 °C 烧结后的截面形貌

Fig.3 SEM micrographs of the porous $\text{LaFe}_{0.7}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ after sintering at (a) 900 °C, (b) 1 000 °C, (c) 1 100 °C

3 结 论

(1) 采用碳酸盐共沉淀法并经过在 900 °C 下煅烧 4 h, 合成了 ITSOFC 阴极材料 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.2$) 超细粉末, 该粉末粒度均匀, 粒径一般在 350 nm 左右。

(2) $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.2$) 主要为钙钛矿型正交结构, 随着 x 的增加, 材料的晶格体积逐渐收缩, 当 $x\geq 0.15$ 时, 材料中出现杂相 La_2CuO_4 。

(3) 对于材料 $\text{LaFe}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.0\sim 0.1$), Cu 含量的增加有利于材料烧结性能的提高, 在 1 100 °C 下多孔支撑体具有较好的烧结性, 其开孔率约为 29%。

参考文献:

- [1] Lee H K. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, **77**:639~646
- [2] Rossignol C, Ralph J M, Bae J M, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **175**:59~61
- [3] Simner S P, Bonnett J F, Canfield N L, et al. *Journal of Power Sources*, **2003**, **113**:1~10
- [4] Yu H C, Fung K Z. *J. Power Sources*, **2004**, **133**:162~168
- [5] Hrovat M, Katsarakis N, Reichmann K, et al. *Solid State Ionics*, **1996**, **83**:99~105
- [6] Chiba R, Yoshimura F, Sakurai Y. *Solid State Ionics*, **1999**, **124**:281~288
- [7] Basu R N, Tietz F, Wessel E, et al. *Materials Research Bulletin*, **2004**, **39**:1335~1345
- [8] Coffey G, Hardy J, Marina O, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **175**:73~78
- [9] LIANG Guang-Chuan(梁广川), LIANG Xiu-Hong(梁秀红). *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Chinese Rare Earth Society)*, **2002**, **20**:122~125
- [10] LI Song(李 嵩), JI Shi-Jun(季世军), SUN Jun-Cai(孙俊才). *Gongneng Cailiao(J. Functional Mater.)*, **2005**, **36**(10):1581~1583