

La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} 系阴极材料的 GNP 法合成及电性能研究

陈永红^{1,2} 魏亦军² 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 安徽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(GNP)法合成了 LaFeO₃ 及 La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ}($x=0.1\sim0.5$)系列粉体, 用 TG-DTA、XRD、TEM、SEM 等对产物形成过程及微结构进行了表征。结果表明, 所合成的系列样品均形成钙钛矿结构的单相固溶体。在 $x\leq 20\text{mol}\%$ 的 Ca 含量范围内, 产物为正交钙钛矿结构; 当 $x>30\text{mol}\%$ 时, 转变为立方钙钛矿相。相同条件下产物的衍射峰强度、晶胞体积及晶粒尺寸都随 Ca 含量的增大而减小。采用直流四端子法测量了烧结体在中温(450~800 °C)区的电导率。掺杂使样品导电能力显著增强, 电导率随 Ca²⁺掺入量的增大先增大后减小, La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-δ} 样品的电导率最高。在低温段, 各样品的导电行为符合小极化子导电机理, 导电活化能为 13.67~22.70 kJ·mol⁻¹。

关键词: La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ}; 钙钛矿; 中温固体氧化物燃料电池; 阴极材料; 电导率

中图分类号: O614.33; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0673-06

Synthesis and Characterization of La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} for Cathodes by GNP Method

CHEN Yong-Hong^{1,2} WEI Yi-Jun² LIU Xing-Qin^{*,1} MENG Guang-Yao¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(²Center of experiment and communication, Huainan Normal College, Huainan 232001)

Abstract: LaFeO₃ and La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} with $0.1 \leq x \leq 0.5$ were synthesized using glycine-nitrate process (GNP). The formation process of perovskite phase and microstructure of the samples were characterized using TG-DTA, XRD, and SEM. The results revealed that fine powders with particle size of 50~90 nm were obtained. All the samples with different doping amounts of Ca²⁺ on A-site were single phase solid solutions, and the stable perovskite phase was formed completely after calcination at 850 °C. The solid solutions with $0.0 \leq x \leq 0.2$ were isostructural with the orthorhombic perovskite-type LaFeO₃, while those with composition of $0.3 \leq x \leq 0.5$ were the cubic perovskite-type system. The diffraction intensity, the cell volume as well as grain size of products decreased with Ca content. The electrical conductivity of sintered samples as a function of both temperature and Ca content were measured by four-probe technique. The Ca doped on A-site of LaFeO₃ had a significant effect on electrical properties. The electrical conductivity increased as Ca content and then decreased, La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_{3-δ} was found to be of the highest conductivity. The activation energy of La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} ($0.1 \leq x \leq 0.5$) was 13.67~22.70 kJ·mol⁻¹, while that of LaFeO₃ was 100.89 kJ·mol⁻¹.

Key words: La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ}; perovskite; IT-SOFC; cathode materials; electrical conductivity

收稿日期: 2004-11-08。收修改稿日期: 2005-01-28。

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: xqliu@ustc.edu.cn

第一作者: 陈永红, 男, 43 岁, 副教授; 研究方向: 无机功能材料。

0 引言

具有高效、清洁、安静和可压缩性的燃料电池技术既是解决化石类燃料发电污染环境的有效技术手段,也是提高能量转化效率、实现可持续发展的最有效途径之一。尤其是固体氧化物燃料电池(SOFC),具有结构紧凑、安全和适于热电联产等特点,是未来气体新能源应用的重要方向^[1,2],我国“新能源和可再生能源发展纲要”中已将其列为优先支持的项目。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。因此,组装高性能的中低温(600~800 °C)固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)已成为人们研究的主要目标^[3-5]。

降低 SOFC 装置的操作温度通常有两种途径。其一是改进电池的制备技术,如薄膜化技术的使用等;另一条有效的办法是从材料方面入手,开发在中低温下具有较高氧离子电导的电解质材料和同时具有合适氧离子及电子电导率的电极材料等。作为阴极材料,首先应具有足够高的电子电导率和一定的氧离子电导率,以降低配电过程中的极化过电位,加快阴极氧离子的扩散输运和表面反应动力学过程速率;其次要有良好的催化活性,以确保氧离子的迁移数目;还要有良好的化学及结构稳定性以及与相邻部件材料的相容性^[6]。传统高温 SOFC 使用的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)系阴极不能满足中温使用要求^[3]。20 世纪 80 年代末,人们发现钙钛矿(ABO_3)结构的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)复合氧化物具有很高的氧还原催化活性和低的极化过电位,当适量 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)固溶体后,不仅在中温下具有满意的阴极催化活性,且 Fe 的掺入使材料的化学稳定性明显提高,热膨胀系数降低^[7]。此后,人们对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 体系用作 IT-SOFC 阴极材料进行了广泛的研究^[8-12]。

本文用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)制备了 LaFeO_3 及掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)系列粉体,研究了该系列材料的结晶学特征,并对材料的热学及电学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (A.R.),上海精科试剂研究所;硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$9\text{H}_2\text{O}]$,甘氨酸(Gly),均为分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;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 标准溶液标定其浓度。

SDT-2960 型综合热分析仪(TG-DTA),X'Pert Pro Super 型 X 射线衍射仪,Hitachi H-600 型透射电子显微镜,Hitachi X-650 型扫描电子显微镜,GDM-8055G 型台式多用电表。

1.2 实验方法

按 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)的化学计量比准确移取各硝酸盐溶液,混合。再按金属离子与甘氨酸(Gly)物质的量比($\sum n_{\text{M}^{2+}}:n_{\text{Gly}}$)1:1.2 的比例,加入计量甘氨酸,搅拌使其完全溶解,以使其与金属离子形成配合物。加热浓缩混合液,至体系发生自助燃烧,得到初级粉体。初级粉体在 850 °C 下热处理 2 h,以脱除微量水分及残留的无机盐,降至室温后研磨得超细粉体。

在 200 MPa 的单轴压力下,将粉体分别压成直径 13 mm,厚 1~2 mm 的圆形薄片和长 40 mm,宽 6.5 mm,厚 1~2 mm 的条状坯体。把样品放在程序控温炉内,空气气氛中以 $1\sim 2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温,在 1000~1400 °C 间各设定温度下保温 2 h 烧成。圆片状样品用 Archimedes 排水法测定相对密度,条状烧结体打磨抛光后涂覆 Ag 电极,用于测量电导率。

初级粉体热分析用 TG-DTA 记录, N_2 气氛,流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,以升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,从室温升至 1400 °C;产物相结构用 Philips X'Pert Pro Super 型 X 射线衍射仪分析,实验条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15148 \text{ nm}$,电压 40.0 kV,电流 50 mA,扫描速度 $10^\circ(2\theta) \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta: 20\sim 80^\circ$;显微结构用 Hitachi X-650 型 SEM 观测,电压 20 kV;用直流四探针法测量样品在空气气氛下的电导率,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 30 min。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTA 分析

图 1 是 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TG-DTA 曲线。

从 TG 曲线上可以看出,600 °C 之前,样品约有 2% 的失重,这是产品中微量水分的脱除及残留碳的

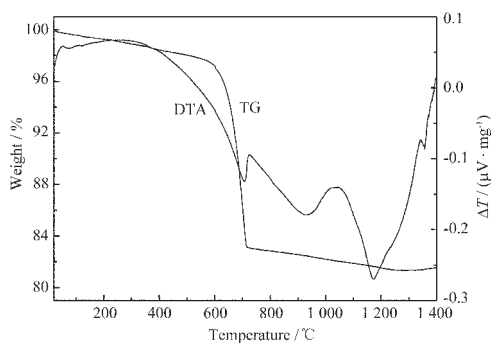


图1 初级粉体的 TG-DTA 分析

Fig.1 TG-DTA curves of primary powders for $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$

燃烧分解所致。随着温度的进一步升高,在 600~700 °C 之间, TG 曲线出现很陡的失重台阶, 伴随约 15% 的质量损失, DTA 曲线上出现相应的吸热峰。关联 X 射线衍射结果, 初级粉体的 XRD 图显示产物中有硝酸盐的衍射峰, 而 850 °C 煅烧 2 h 后的 XRD 图谱硝酸盐衍射峰已消失。由此推断此温度区间失重是产物中残留硝酸盐的热分解引起的。在 900~950 °C 之间, DTA 曲线有一个较宽的吸热峰, 但 TG 曲线无明显失重, 1000 °C 煅烧产物的 XRD 也未显示有杂质衍射峰, 故认为这一吸热峰对应钙钛矿晶型的完善过程。1173 °C 附近的吸热峰, 可能是部分铁酸盐发生高温分解反应所致。比较图 3 不同温度煅烧后产物的 XRD 图, 衍射图 b 可见微量杂质衍射峰便是佐证, 1250 °C 烧结体的断面 SEM 照片显示有孔洞, 也与这一推断一致。高温段 TG 曲线缓慢失重, 可能是体系本征氧的逸失引起的。

从 TG 曲线可以看出, 700 °C 以上样品质量损失很小, 说明该温度以上是产物钙钛矿物相的形成及晶型完善阶段, 本实验各样品粉体均采用 850 °C 保温 2 h 的热处理方法。

2.2 XRD 物相分析

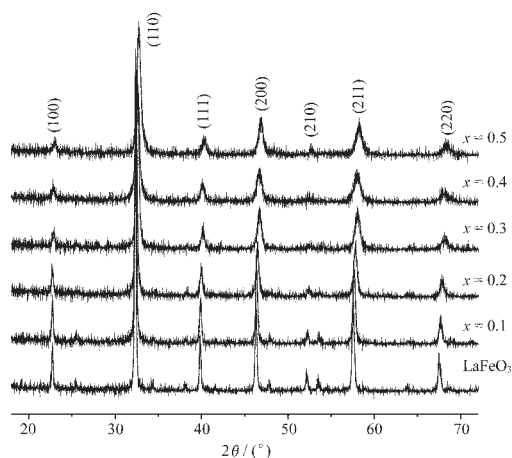
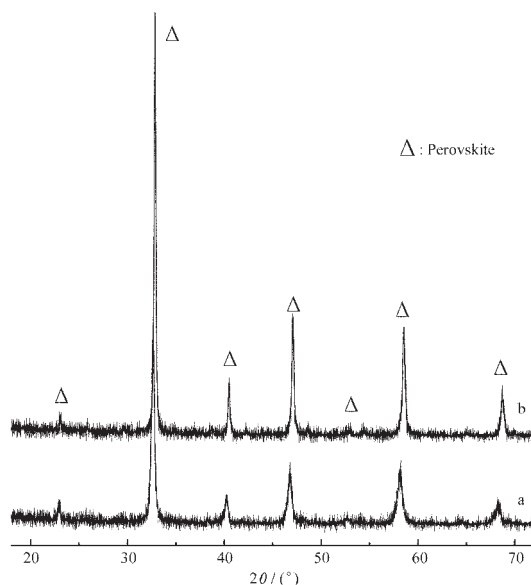
在 ABO_3 型钙钛矿结构中, 若 A、B、O 三种离子的半径(或平均半径) R_A 、 R_B 、 R_O 之间满足以下关系:

$$R_A + R_O = \sqrt{2} t (R_B + R_O) \quad (0.77 \leq t \leq 1.10)$$

钙钛矿结构就能稳定存在 (式中 t 称为容许因子)。本实验用 Ca^{2+} (0.099 nm) 部分取代 La^{3+} (0.1061 nm), 其 t 值在 0.858~0.868 之间, 理论上均能形成稳定的钙钛矿物相, X 射线衍射结果证实了这一结论。

图 2 是 LaFeO_3 及不同 Ca 掺杂量合成样品 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 的 XRD 图。所有样品各晶面产生的衍射峰明显, 且基线平整, 没有

杂峰, 呈现出单一的钙钛矿结构。随 Ca 含量增大, 所得样品衍射峰强度减弱, 峰形宽化明显, 表明同样条件下合成产物的结晶化程度和晶粒尺寸随样品 Ca 含量的增大而减小, 与文献^[13]的变化规律一致。对照 JCPDS 卡片可知, LaFeO_3 及其 A 位低取代 ($x \leq 0.2$) 合成产物为正交钙钛矿相 (JCPDS 74-2203); 随 Ca 取代量的增加 ($x > 0.3$), 逐渐转变为立方钙钛矿相 (JCPDS 75-0439), 与文献^[14]的变化规律相似。图 3 是 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品在不同温度下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱, 可见随煅烧温度的升高, 样品衍射峰强度增

图2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 粉体的 XRD 图(850 °C 煅烧 2 h)
Fig.2 XRD patterns for LaFeO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ powders calcined at 850 °C for 2 h图3 不同热处理温度下 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的 XRD 图谱Fig.3 XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ calcined at (a) 1000 °C for 2 h and (b) 1200 °C for 2 h

大,峰形变得更加尖锐,表明高温下煅烧所得样品的晶相更趋完美。此外,随热处理温度的提高,衍射峰向高角度方向移动,意味着温度升高,引起晶格收缩,晶面间距减小。

根据 XRD 图及晶胞面间距与晶面指标、晶胞参数间的关系:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$$

利用(110)、(200)及(211)三个晶面衍射峰数据计算得到 $\text{LaFeO}_3(x=0.0)$ 及 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}(x=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)$ 样品的晶胞参数,并根据 Scherrer 公式计算得到晶粒尺寸的平均值,结果见表 1。

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}(x=0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5)$ 的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}(x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)$

<i>x</i> / mol	Crystal structure	<i>a</i> / nm	<i>b</i> / nm	<i>c</i> / nm	Volume / nm ³	<i>D</i> / nm
0.0	Orthorhombic	0.553 9	0.552 2	0.785 9	0.240 4	90.15
0.1	Orthorhombic	0.552 8	0.553 0	0.784 1	0.239 7	82.46
0.2	Orthorhombic	0.552 0	0.554 7	0.781 2	0.239 2	77.34
0.3	Cubic	0.388 4	—	—	0.058 6	69.52
0.4	Cubic	0.388 1	—	—	0.058 5	57.16
0.5	Cubic	0.386 4	—	—	0.057 7	51.76

从表 1 可以看出,正交钙钛矿相的单胞体积约为立方钙钛矿相的 4 倍。无论是正交钙钛矿相还是立方钙钛矿相,固溶体的晶胞体积均随 Ca 含量的增大而减小。这是由于半径较小的 $\text{Ca}^{2+}(0.099\text{ nm})$ 取代 $\text{La}^{3+}(0.106\text{ nm})$,减小了 A 位离子的平均半径,同时为保持电中性,部分 Fe^{3+} 转变为 Fe^{4+} ,这一变化又导致 B 位离子平均半径的减小,诱发晶格畸变,从而引起晶胞的整体收缩。对正交钙钛矿物相,固溶体在 *a*、*c* 两个方向的晶格常数随 Ca 含量增大而减小,*b* 轴方向的晶格常数随 Ca 含量增大而增大。晶粒尺寸也随样品 Ca 掺杂量的增大而减小,说明掺杂对热处理过程中 LaFeO_3 粒子的长大有抑制作用,与文献^[15]的研究结果类似。

2.3 微观形貌

电极材料的性能,除了受掺杂离子的种类、掺杂量,烧结制度等制备工艺参数的影响外,还与材料的微观结构如粒度及粒度分布有关,较小的颗粒尺寸

有利于提高阴极反应比表面和催化活性,也有利于降低晶界电阻^[9]。图 4 是 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TEM 照片,合成的粉体基本为球形,粒径在 50~80 nm 之间,与 XRD 结果基本一致。

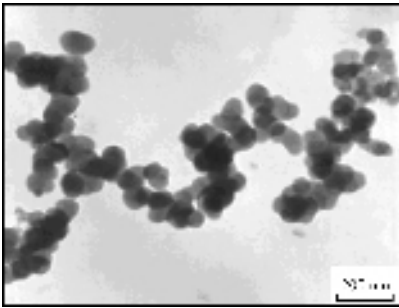


图 4 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 初级粉体的 TEM 照片
Fig.4 TEM microphotographs of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ primary powders

图 5 是 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 坯体在不同温度下煅烧后表面及断面的 SEM 照片。(a)图是 1 000℃煅烧 2 h

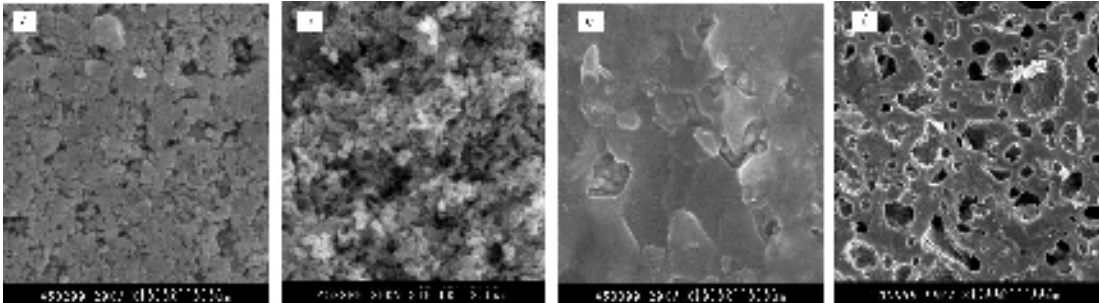


图 5 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的 SEM 照片
Fig.5 SEM images of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ samples

(a) Surface view for samples sintered at 1 000 °C for 2 h; (b) Cross-sectional view for samples sintered at 1 000 °C for 2 h; (c) Surface view for samples sintered at 1 250 °C for 2 h; (d) Cross-sectional view for samples sintered at 1 250 °C for 2 h

的圆形坯体表面 SEM 结果,可以看出坯体表面已基本烧结,可见少量开孔;从断面照片(b)看,内部粒子开始团聚,颗粒的边界模糊,呈疏松多孔状,团聚体平均粒径约 200~300 nm。样品由于烧结温度低,时间短,晶粒的生长发育还不完全。而 1 250 °C 烧结 2 h 的坯体表面已完全烧结,晶界大多已融合消失(图(c));从断面形貌看(图(d)),坯体内部组织不均匀,存在较多的封闭孔洞。这些孔洞可能是由于晶界、晶角处的能量较高,导致固溶体在高温下部分熔融留下的,这一点与样品热分析及烧结活性的研究结果是

一致的。研究证明,在 1 100~1 350 °C 温度区间内, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的相对密度随温度的升高而逐渐下降。因此,该系列样品合适的烧结温度在 1 100 °C 附近。

2.4 样品的电学性能

合成系列粉料压片后,在 1 100 °C 下烧结 3 h,冷至室温涂覆 Ag 电极,在红外灯下固化后,用直流四端子法测样品在空气气氛中的电导率,结果见表 2。为便于比较,GNP 法合成的不掺杂 $\text{LaFeO}_3(x=0.0)$ 的电导率也列于表中。

表 2 样品电导率与温度的关系

Table 2 Electrical conductivity of sintered $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) as a function of temperatures

x / mol	$\sigma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$							
	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
0.0	0.001	0.003	0.009	0.020	0.042	0.067	0.125	0.169
0.1	45.266	49.474	53.008	55.894	57.976	58.116	58.186	54.016
0.2	48.898	60.192	70.044	80.188	86.122	88.644	89.148	88.644
0.3	72.545	87.545	102.360	114.714	122.241	129.014	130.095	133.068
0.4	82.424	101.872	117.924	133.611	143.536	150.448	149.532	140.582
0.5	38.858	47.082	55.344	62.478	68.828	73.322	74.256	75.474

可见,掺杂样品电导率较纯 LaFeO_3 均有大幅度提高。在 Ca^{2+} 掺杂浓度 10~40 mol% 范围内,样品电导率随 Ca 含量增大而增大, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品具有最高电导率。这是因为碱土金属掺杂的铁酸镧主要表现为 P 型半导体性质,电子传输机制可能是 P 型载流子的跃迁^[16]。由于 P 型导电的产生与可变价的 $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+})$ 浓度有关,掺杂量越高,载流子浓度就越高,因此样品电导率随掺杂 Ca 含量的增大而增大。当掺杂的浓度超过一定值时,样品的导电机理可能会从 P 型小极化子传导机制转化为金属性导电^[17]。从表 2 可以看出,当 Ca 的含量达到 50 mol% 时,样品电导率已明显下降。除上述原因外, Ca^{2+} 与 La^{3+} 离子在半径上的差异,可能使得 Ca^{2+} 离子掺入量过大时,引发晶体结构发生畸变,畸变能增大,不利于载流子的跃迁,导致电导率下降。

图 6 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列样品的 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 的关系曲线。在低温段($T \leq 650$ °C),各样品的 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 关系曲线近似为直线,表明样品在低温段的导电行为符合小极化子导电机理。当温度升高到 650 °C 以上, $\ln(\sigma T)$ 开始偏离原有的直线轨迹,曲线的斜率减小,这与高温下体系中氧空位的大量形成有关。关联 TG-DTA 结果,在高温下,体系氧分压降低,本征氧的逸出量明显增大,离子补偿在电荷平衡

过程中的作用增强,相应地削弱了小极化子对电导率的贡献,因而使曲线的斜率减小^[18]。对各样品 $\ln(\sigma T)-1000/T$ 的低温部分进行直线拟合,计算出小极化子导电的活化能分别 13.67 ($x=0.1$)、22.65 ($x=0.2$)、21.50 ($x=0.3$)、22.32 ($x=0.4$) 和 22.70 ($x=0.5$) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同法合成的 LaFeO_3 样品在实验全温度范围(450~800 °C)内, $\ln(\sigma T)-1000/T$ 的关系曲线符合 Arrhenius 关系式,导电活化能为 100.89 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

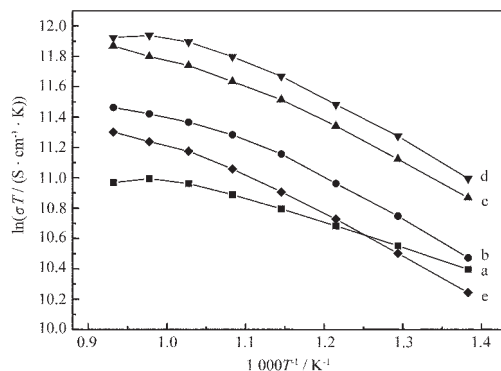


图 6 样品电导率随温度变化的 Arrhenius 曲线

Fig.6 $\ln(\sigma T)$ vs $1000/T$ for samples with different x sintered at 1 100 °C for 3 h

a. $x=0.1$; b. $x=0.2$; c. $x=0.3$; d. $x=0.4$; e. $x=0.5$

3 结 论

采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)合成出 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 系列复合氧化物粉体, 经 850 °C 热处理 2 h 后合成粉料即形成了单一的钙钛矿结构, 其粒径为 50~100 nm; LaFeO_3 及其 A 位低掺杂 ($x \leq 0.2$) 样品为正交钙钛矿结构, 随 Ca 含量的增大 ($x > 0.3$), 产物转变为立方钙钛矿相。在 450~800 °C 温度范围内, 样品的电导率先随 A 位掺杂 Ca 含量的增大而增大, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品具有最高的电导率。低温段合成样品的导电行为遵循小极化子导电机理, 其导电活化能为 13.67~22.70 kJ·mol⁻¹。可以预期, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 系列可能成为 IT-SOFC 极有前景的阴极材料。

参考文献:

- [1] Joon K. *Journal of Power Source*, **1998**, **71**:12~18
- [2] Meng G Y, Liu W Y, Peng D K. *New Solid State Fuel Cells-green Power Source for 21st Century. Ionics*, **1998**, **4**(5~6): 451~463
- [3] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(4):1273~1278
- [4] Gao J F, Liu X Q. *Catalysis Today*, **2003**, **82**:207~211
- [5] Shaw C K M, Kilner J A, Skinner S J. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:765~769
- [6] GAO Jian-Feng(高建峰). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology of China*(中国科学技术大学博士学位论文). **2003**.
- [7] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. *Electrochemical Society*, **1993**, **93-4**:241~251
- [8] Kostogloudis G C, Tsiniarakis G, Ftikos C. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**:529~535
- [9] Koyama M, Wen C J, Masuyama T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**(7):A795~A801
- [10] Simner S P, Bonnett J F, Canfield N L, et al. *Journal of Power Source*, **2003**, **113**(1):1~10
- [11] JI Yuan(纪媛), LIU Jiang(刘江), HE Tian-Min(贺天民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**, **23**(7):1227~1230
- [12] HUANG Wen-Hua(黄文华), YANG Jian-Hua(杨建华), NIE Huai-Wen(聂怀文), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2002**, **17**(4):679~684
- [13] Kong L B, Shen Y S. *Sensors and Actuators B*, **1996**, **30**:217~221
- [14] Bahteeva J A, Leonidov I A, Patrakeevev M V, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2004**, **8**:578~584
- [15] Bontempi E, Garzella C, Valetti S, et al. *Journal of European Ceramic Society*, **2003**, **23**:2135~2142
- [16] Tai L W, Nasrallah M M, Anderson H U, et al. *Solid State Ionics*, **1995**, **76**(3~4):259~271
- [17] Kharton V V, Yaremehenko A A, Viskup A P. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**:119~130
- [18] Stevenson J W, Armstrong T R, Carneim R D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(9):2722~2729