

# La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 复合氧化物的合成及表征

贾丽萍, 李 澄, 常晓峰

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

**摘 要:**以 EDTA 为配位体, 采用溶胶-凝胶法合成了 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 系复合氧化物, XRD 结果表明, 所有样品都具有 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型结构。通过碘量法测定结果表明 Ni/Fe 的平均化合价和样品的非化学计量氧含量, 均随 x 的增加而增大; 当 x=0.2 时, 非化学计量氧含量最高为 0.2462。通过 FT-IR 发现 Fe 的引入导致 NiO 键的振动加强, 这有利于间隙氧离子的活动。交流阻抗法测定样品的离子电导率随 x 的增加而逐渐增大, 同一样品离子电导率在低温段随温度的升高而增大, 表现出小极化子占主要的电导作用。

**关键词:**类钙钛矿型 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>; 溶胶-凝胶法; 非化学计量氧; FT-IR; 离子电导率

**中图分类号:** TQ174; O614 **文献标识码:** A

燃料电池是一种将燃料中的化学能直接转化为电能的发电装置, 具有高效率、零污染、低噪声等特点<sup>[1~3]</sup>。它可以为民用、商业、军事和交通运输等提供高质量的电源。这一技术的成功应用对于缓解能源危机、满足对电力供应数量和 质量的需求、保护生态环境和保障国家安全具有重大意义<sup>[4]</sup>。目前固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的开发研究和商业化, 被认为是解决目前世界能源短缺和环境污染的重要探索, 受到了世界各国的普遍重视, 特别是美国、日本、欧洲、韩国等, 每年要投入大约 1 亿美元进行该项目的研发<sup>[5]</sup>。但是就目前的状况而言, SOFC 技术在性能、寿命和成本上还没有达到商业化应用的要求, 存在着一些需要解决的问题, 如电极材料、制造成本, 操作温度过高等。阴极是 SOFC 的重要组件, 其欧姆损失在整个中温 SOFC 的欧姆损失中约占 65%。若降低 SOFC 的运行温度, 将引起阴极的极化过电位增加、界面电阻增大, 使 SOFC 电池的工作性能明显劣化。因而, 研制和开发高性能的阴极材料对于中温 SOFC 的发展具有重要意义。自 1999 年以后 Kharton 和 Skinner<sup>[6,7]</sup> 等相继报道 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 具有电子-离子混合导电性能以来, A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> 型混合导体成为了中温 SOFC 阴极材料的新的研究热点。人们已经对 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 的结构和电化学性能进行了研究。La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 的层状结构

特征是 LaND<sub>3</sub> 和 LaO 层沿 c 轴方向交替堆叠。由于其结构中 La-O 键与 NiO 键的键长不匹配, 使 LaO 岩盐层间的间隙位置上吸纳超化学计量的填隙氧以降低晶格内应力, 形成非化学计量化合物, 为保持电中性, 促使 B 位 Ni 离子价态发生改变, 形成小极化子, 有利于电导。当 B 位掺杂高价态稳定性比 Ni 强的其他金属离子时, 能进一步促使 B 位离子的价态改变, 形成更多的小极化子和氧空位, 提高填隙氧离子的浓度, 有利于氧的传递, 从而提高样品的电导率。由于 Fe<sup>3+</sup> 的稳定性高于 Ni<sup>3+</sup>, 因此作者选择在 B 位掺杂 Fe。由于传统的固相反应法合成样品常常需要经过长时间 (十几个小时)、反复多次的高温 (约 1200℃) 合成过程<sup>[8~11]</sup>, 这给材料的研究与应用都带来困难。而溶胶凝胶法具有制备温度低, 工艺易于控制, 材料均匀性高, 制品的纯度高等特点, 所以本文采用溶胶凝胶法制备在 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> 中掺 Fe 的复合氧化物, 并通过 XRD 测定其结构、碘量法测定非化学计量氧 δ 的含量、用 FT-IR 测定结果对目标物内部化学键结构进行分析, 以及测定其交流阻抗以分析电导率。

## 1 实验方法

### 1.1 材料的合成

以 EDTA 为配合剂, 采用溶胶凝胶法制备

$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ )复合氧化物。按照目标产物中各元素的化学计量关系精确称取所需量的对应氧化物和硝酸盐溶于蒸馏水中(氧化物溶于硝酸中)。加入适量 EDTA 溶于蒸馏水中,适当加入氨水增加 EDTA 的溶解度。将溶液混合,保持体系温度  $60^\circ\text{C}$ ,充分搅拌,逐渐加入氨水,调节溶液 pH 值至  $5\sim 6$ ,逐步升温至凝胶形成。使凝胶干燥,将干凝胶在  $90^\circ\text{C}$  温度下进行热处理,得到目标氧化物。

### 1.2 材料的表征

利用 Bunker D8 ADVANCE X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析(阴极用 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线,扫描范围  $0\sim 100^\circ$ );用碘量法<sup>[12, 13]</sup>测得 Ni/Fe 的平均化合价及非化学计量氧  $\delta$  值;采用美国 Nicolet 公司 Nexus670 型傅立叶红外光谱仪分析样品的红外吸收特性(KBr 混合压片法制样,测定波数范围  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ );样品电导率的测定在 CHI750C 电化学工作站上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  复合氧化物的 XRD 谱图。结合  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  的标准衍射图谱可知,在  $(31.351)$ 、 $(32.754)$ 、 $(24.072)$ 、 $(47.015)$  所出现的特征衍射峰分别对应样品的  $(103)$ 、 $(110)$ 、 $(101)$ 、 $(200)$  晶面。所有样品都形成了单一的类钙钛矿  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构,没有其他杂相生成,表明所合成的样品具有较高的纯度。

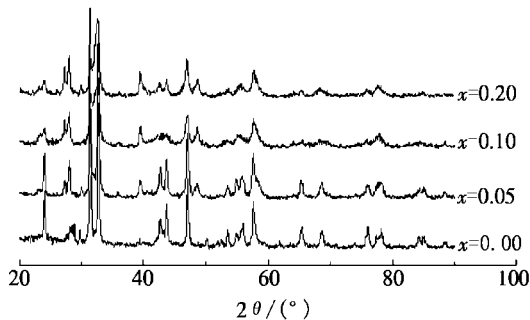


图 1  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  复合氧化物的 XRD 谱

### 2.2 非化学计量氧含量 $\delta$ 的测定

在  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  结构中 La-O 键和 Ni-O 键的键长不匹配,使 La-O 层受到拉应力,而 Ni-O 层受到压应力,  $[\text{NiO}_6]$  八面体发生扭曲变形,为保持结

构稳定性,在两层 La-O 之间有容纳额外氧的倾向和趋势,从而形成非化学计量的  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ <sup>[14]</sup>,使得材料具有氧离子导电性。因此根据 SOFCs 阴极反应机理,在阴极材料中若存在较多的过剩氧将有利于氧离子的传导,促进阴极反应进行,因此可以通过测定材料中的非化学计量氧含量来初步推断和评价材料的电导性能。

用碘量法测定  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  中 Ni/Fe 离子的平均化合价和非计量氧的含量,结果示于图 2 和图 3。由图可见, Ni/Fe 离子的平均化合价 N 和非化学计量氧含量  $\delta$  值都随  $x$  的增加而增大,当  $x=0.2$  时  $\delta$  最大为  $0.2462$ 。表明 Fe 的加入使岩盐层间隙氧的含量增加。Fe 取代氧化物中的 Ni 更容易呈现出  $+3$  价,为保持电中性, Ni 离子价态发生改变 ( $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ) 同时形成更多的氧空位,有利于增加填隙氧离子的浓度,从而使电导率提高。

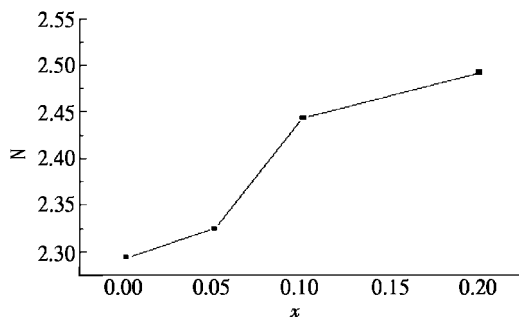


图 2 平均化合价 N 与 B 位取代程度  $x$  的关系

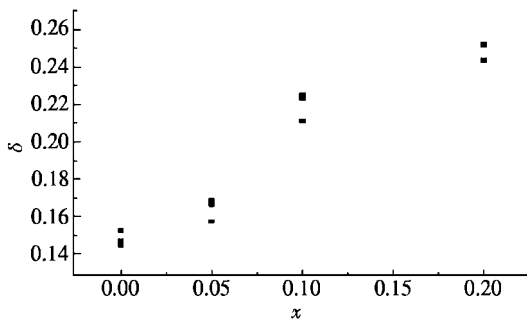


图 3 过剩氧含量  $\delta$  与 B 位取代程度  $x$  的关系

### 2.3 FT-IR 图谱

样品的红外吸收光谱见图 4 和图 5。图 4 和图 5 分别为样品在  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$  和  $1000\sim 400\text{cm}^{-1}$  范围的 IR 谱。从图中可以看出,  $650\text{cm}^{-1}$  和  $500\text{cm}^{-1}$  附近处有两个很强的吸收谱带,这两个吸收谱带都是  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构的  $\text{A}_2\text{BO}_4$

型化合物的特征吸收谱带<sup>[15]</sup>。650  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带归属于  $\text{A}_2\text{BO}_4$  中  $\text{A-O}(\text{II})\text{-B}$  键的伸缩振动,属  $\text{A}_2\text{g}$  振动模式,它是  $\text{A}_2\text{BO}_4$  型复合氧化物所特有的振动吸收带;500  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带归属于  $\text{BO}_6$  八面体中的  $\text{B-O}(\text{I})$  键在 a 或 b 方向上的伸缩振动<sup>[16]</sup>。随 Fe 离子含量的增大  $\text{A-O}(\text{II})\text{-B}$  键的振动频率有所降低,说明沿 c 轴方向  $\text{A-O}(\text{II})\text{-B}$  键的键长变短;而  $\text{B-O}(\text{I})$  键的振动频率有所增加,表明  $\text{B-O}(\text{I})$  键的键长增长。

由图还可知,随 Fe 的掺入,在 2300  $\text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收带,而未掺杂的样品在这一段没有明显的吸收。查阅文献<sup>[17]</sup>得知,这个弱的吸收是由于  $\text{NiO}$  键的面内伸缩振动所致。从谱图中不难发现,Fe 的掺入可以提高  $\text{NiO}$  键的振动强度,并随 Fe 的增加而有所增加。根据 Perkins<sup>[15]</sup>的观点,该振动强度容易受到周围电场极化的影响,因此我们推断  $\text{NiO}$  键的振动强度的增强是由所掺入的 Fe 对晶格中电场分布的改变所导致的。结合非化学计量氧的测定结果,即间隙氧离子含量与 Fe 掺入量在一定范围内呈正相关,因此可进一步推知, $\text{NiO}$  键的振动强度的增强增加了其晶格弹性,进而有助于间隙氧离子的扩散传递。

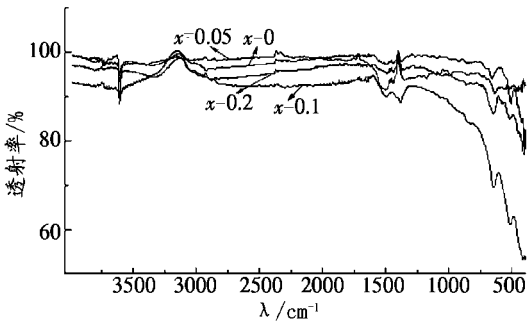


图 4  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  的红外谱图

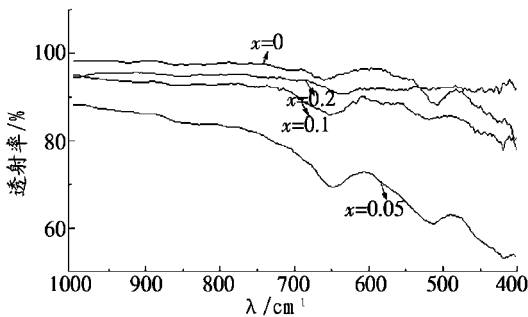


图 5  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  的红外谱图

## 2.4 电导率的测定

图 6 给出了  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  系列样品的离子电导率  $\sigma_{\text{ion}}$  与温度  $T$  的关系。从图中可以看出,样品的电导率随温度的变化都出现了极大值,在低温段,电导率随温度的升高而增大,由于在此阶段,体系的电荷补偿主要是通过 B 位离子的变价实现的,因此样品的导电特性主要表现为小极化子导电,小极化子导电机理可用下式来表示:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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

由于 Fe 离子部分取代 Ni 离子,为保持电中性,促使 B 位离子价态发生变化,  $\text{NiO}_3$  在温度升高到 600°C 就还原分解为  $\text{NiO}$ ,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  受热还原分解的温度至少在 1500°C 以上,因此有部分的  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ,同时有氧空位的生成,电子在  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  之间跃迁而导电。当温度升高到 650°C,电导率最大,温度继续升高,电导率有所下降,这是由于氧空位成为电荷补偿占主导作用,氧空位的增加,使晶相发生改变,抑制了小极化子的电导率。电导率的变化规律与非化学计量氧含量  $\delta$  的测定和红外分析结果一致,由此可以证明上述两个结论的正确性。

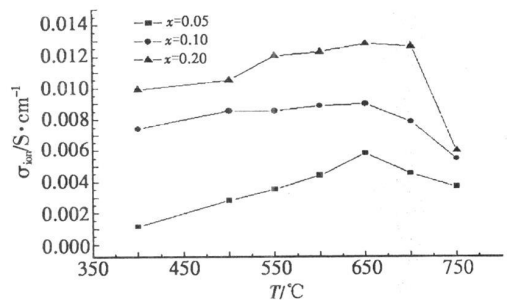


图 6  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4+\delta}$  的离子电导率  $\sigma_{\text{ion}}$  与温度  $T$  的关系

图 7 为  $\ln \sigma_{\text{ion}} T \sim 1000/T$  的关系图,由直线段的斜率可求出氧离子迁移活化能  $E_a$ ,计算结果如表 1。从图中可以看出,在低温阶段  $\ln \sigma_{\text{ion}} T \sim 1000/T$  呈直线关系,由表中可知,活化能  $E_a$  随  $x$  的增加而减小,有利于氧离子迁移反应的进行,这与小极化子导电机理非常吻合。

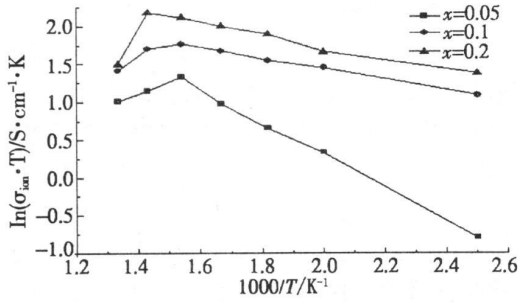


图 7 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>系列样品电导率的 Arrhenius 曲线

表 1 不同组分样品的氧离子迁移活化能

x	E <sub>a</sub> / eV
0.05	0.2758
0.1	0.0606
0.2	0.0586

### 3 结论

采用溶胶凝胶法合成了 La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 复合氧化物, 对其进行了系列测试。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, 所有样品都具有 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型结构。碘滴定法结果显示, Ni/Fe 的平均化合价和非化学计量氧含量, 都随 x 的增加而增大, x = 0.2 时, 非化学计量氧含量最高为 0.2462, 表明 Fe 的加入使岩盐层间隙氧的含量增加, 从而推断使电导率提高。La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (x < 0.3) 中 Fe 的加入导致 NiO 键的振动加强, 并且随 Fe 加入量的增大有所增加, 有利于间隙氧离子的活动。在低温阶段电导率的变化规律符合小极化子的导电机理, 并证实了非化学计量氧含量的测定

和红外光谱分析的正确性。

### 参考文献:

- [1] 李永峰, 董新法, 林维明. 电源技术, 2002, 26(6): 462~465.
- [2] 刘江, 吕喆, 刘巍, 等. 中国科学 (A 辑). 1997, 27(10): 930~935.
- [3] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙. 稀有金属与工程, 2005, 34(8): 1177~1180.
- [4] George R. 国际电力, 2001, 2: 24~26.
- [5] 孟广耀. 产业透视, 2005, 7: 35~38.
- [6] Kharton V V, Viskup A B, Naumovich E N, et al J Mater Chem, 1999, 9, 2623~2639.
- [7] Vashook V V, Yushkevich I I, Kokhanovsky L V, et al Solid State Ionics 1999, 119, 23~30.
- [8] Kharton V V, Viskup A B, et al Solid State Ionics 2001, 143, 337~353.
- [9] Yaremchenko A A, Kharton V V, Patrakeev M V, et al Chem, 2003, 13, 1136~1144.
- [10] Daronikh M A, Vashook V V, Ullmann H, et al Solid State Ionics 2003, 158, 141~150.
- [11] Kharton V V, Yaremchenko A A, Shaula A L, et al Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177, 26~37.
- [12] Boehm E, Bassat J M, et al Solid State Sciences 2003, 5, 973~981.
- [13] Boehm E, Bassat J M, Dondor P, et al Solid State Ionics 2005, 176, 2717~2725.
- [14] 任焱杰, 杨维慎, 盛世善等. 催化学报, 1998, 19(6): 538~5411.
- [15] Yang X, Luo L and Zhong H. Applied Catalysis A: General 2004, 272(1-2): 299~303.
- [16] Lavat Araceli E and Baran Enrique J J Alloys and Compounds 2004, 368(1-2): 130~134.
- [17] Perkins J D, Kleinberg D S, Kastner M A, et al Phys Rev B [J]. 1995, 52(14): R9863~9866.

## Preparation and Characterization of La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>

JIA Li-ping LI Cheng CHANG Xiao-feng

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: With nitrates and ethylene diamine tetra acetic acid (EDTA) as precursors, La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> powder was prepared by sol-gel method. XRD results indicate that the complex oxides have K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> structure. The iodometric titration was used to determine both the oxidation state of Ni/Fe ions and the oxygen nonstoichiometry in La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>. It has been found that the both mentioned above will increase with the increase of coefficient x. The oxygen nonstoichiometry reached at 0.2462 when x = 0.2. FT-IR spectrums revealed that the induced Fe may strengthen the NiO bond asymmetric vibration, which facilitates the mobility of non-stoichiometric interstitial oxygen ion in the lattice. AC impedance spectroscopy measurements were used to study the ionic conductivity. The ionic conductivity increases with the increase of coefficient x. The changes of conductivity with temperature below 650°C are in accordance with the conduction mechanism of small polarons.

Keywords: Perovskite-like La<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>; Sol-gel; Nonstoichiometry; FT-IR; Ionic conductivity

(编辑:段玉琴)