

## La<sub>0.5</sub>RE<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (RE=Nd、Ce、Sm)体系双稀土阴极材料的制备与电性能\*

陈永红<sup>1,2</sup> 魏亦军<sup>2</sup> 仲洪海<sup>1</sup> 高建峰<sup>1</sup> 刘杏芹<sup>1</sup> 孟广耀<sup>1</sup>

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

**摘要** 采用甘氨酸-硝酸盐法(GNP)合成了La<sub>0.5</sub>RE<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (RE=Nd、Ce、Sm)系列复合氧化物粉体. 用X射线衍射(XRD)和TG-DSC分析了样品钙钛矿物相的形成过程, 用Archimedes排水法测量体积密度并计算烧结样品的相对密度, 用四端子技术测量电导率. 结果显示, 掺Nd的样品1200℃烧结2h成为单一立方钙钛矿结构, 掺Ce样品有明显的CeO<sub>2</sub>立方相析出, 掺Sm样品主相为钙钛矿结构伴有微弱的杂峰. 1250℃烧结2h的La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>在600℃时电导率高达100 S·cm<sup>-1</sup>以上, 明显高于La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>及La<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>样品的电导率, 预示着La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>可能是一种良好的中温固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极材料.

**关键词:** La<sub>0.5</sub>RE<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (RE=Nd、Ce、Sm), 固体氧化物燃料电池, 钙钛矿, 阴极

**中图分类号:** O646, TQ174

固体氧化物燃料电池(SOFC)以其高的能量转换效率, 低污染排放和对燃料较强的适应性, 被认为是最有可能在近期推广应用的新型能源技术. 传统SOFC, 由于在高温条件下操作(典型操作温度950~1000℃), 不仅使电池材料的选择受到了极大的限制, 提高了制造成本, 同时还带来电池堆密封困难, 材料扩散和老化严重等技术问题, 严重阻碍了该项技术的推广应用. 降低操作温度在500~800℃范围, 不但可以使用廉价的铁基不锈钢作为连接材料, 同时也有利于电池堆密封、材料扩散和老化问题的解决. 因此, 中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)是目前固体氧化物燃料电池技术发展的主流.

然而, 降低SOFC的操作温度, 首先必须解决的问题之一是阴极的催化活性. 传统的锰酸锶镧(LSM)阴极材料, 高温下具有良好的电极性能, 但不适用于中、低温条件下操作<sup>[1]</sup>. 钙钛矿钴酸盐复合氧化物(如: La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, Sm<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>等), 由于同时具有高的电子和离子电导率, 高的氧还原催化活性, 一度被认为是最有希望的中温固体氧化物燃料电池阴极材料<sup>[2-7]</sup>. 但是, 进一步的研究发现, 由于Co易扩散损失, 电极长期稳定性极差<sup>[4,8,9]</sup>, 热膨胀系数(~20×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)<sup>[10]</sup>远大于现有电解质的热膨

胀系数((10~11)×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), 存在着严重的热机械匹配问题.

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(La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub>(LSF)作为IT-SOFC的阴极<sup>[11-13]</sup>. 研究结果显示, LSF不但有与电解质相近的热膨胀系数((12.50~12.65)×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)和令人满意的长期稳定性, 同时有较高的氧还原催化活性, 既适用于CeO<sub>2</sub>基电解质, 也适用于ZrO<sub>2</sub>基电解质. 鉴于此, 目前的研究多集中在以La作为单一稀土元素的钙钛矿氧化物的制备和性能研究上. 由于稀土元素在结构和理化性质上的相似性和连续性, 分离过程复杂, 使用单一稀土复合氧化物作为阴极材料是导致产品成本高的原因之一. 尤其对阴极支撑的SOFC, 因为对电极厚度有一定的要求, 价格因素更显突出, 使用混合稀土有利于降低成本. 此外, 与La相比, Nd、Ce、Sm有着不同的变价特征, 在阴极材料中掺入此类元素, 有可能进一步改善阴极的催化活性. 本文用甘氨酸-硝酸盐(GNP)法合成了La<sub>0.5</sub>RE<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (RE=Nd、Ce、Sm, 产物分别简称为LNSF、LCSF、LSSF)双稀土系列粉体, 重点对结构和电学性能进行了研究, 探索混合稀土复合氧化物作为IT-SOFC阴极材料的可能性.

2005-04-21 收到初稿, 2005-06-24 收到修改稿. 联系人: 刘杏芹(E-mail: xqliu@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3606249; Fax: 0551-3631760). \* 安徽省教育厅自然科学基金(2004kj326)资助项目

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸镧[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],硝酸钕[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O],硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],硝酸钐[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],均为分析纯,上海精科试剂研究所产品;硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O],硝酸锶[Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>],甘氨酸(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH),乙二胺四乙酸二钠(EDTA),均为分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司产品。

仪器:SSX-12-16箱式电阻炉(上海意丰电炉有限公司),AI-708P、AI-808P型程序控温仪(厦门宇光电子技术有限公司),GDM-8055G型台式万用电表(台湾固纬仪器公司)。

### 1.2 样品制备与表征

按合成粉体的化学计量比,准确移取各硝酸盐溶液于带柄蒸发皿中,加入1:1(摩尔比,  $n_{\text{Gly}} : \sum n_{\text{M}^{2+}}$ )的甘氨酸,搅拌至完全溶解.加热蒸发混合液,直至体系自助燃烧,生成初级粉体.初级粉体在850℃下灼烧2h,降温后球磨,得超细粉体.在200MPa压力下干压成直径13mm、厚1~2mm的圆形坯体及长40mm、宽6.5mm、厚1~2mm的条形坯体,在程序控温炉内进行烧结,温度范围1100~1400℃,升温速率1~2℃·min<sup>-1</sup>,系统到达设定终温后恒温2h,烧结气氛为空气.用Archimedes排水法测量烧结陶瓷样品的体积密度;用圆形坯体烧结前后的直径变化计算收缩率,确定最佳烧成温度.用Philips X'Pert Pro Super型X射线衍射仪对样品的物相进行分析,X射线为Cu K<sub>α</sub>辐射,λ=0.15418nm,电压40.0kV,电流50mA,扫描速度10.0(°)·min<sup>-1</sup>,扫描范围20~70°.烧结陶瓷的显微结构分析用Shimadzu公司SSX-550型扫描电子显微镜(SEM)进行.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450~800℃,先将炉温升至800℃,然后从高温到低温顺序测量,每隔50℃为一个实验温度点,每个测温点恒温30min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD物相分析

图1自左至右分别是LNSF、LCSF、LSSF粉体在不同温度下焙烧2h后的X射线衍射图谱,图中(a)、(b)、(c)对应的焙烧温度依次为800℃、1000℃、1200℃.从图可以看出,各样品经800℃焙烧后,钙钛矿相衍射峰清晰可见,表明GNP合成工艺产物成相温度较低;随着焙烧温度的升高,衍射图谱基线越来越平整,衍射峰更加尖锐,说明产物的结晶度在提高.LNSF样品经1200℃焙烧后,已形成了单一的钙钛矿结构(JCPDS 75-0439),其XRD图谱与文献[14]合成的La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>结果一致,说明Nd取代La进入了钙钛矿晶格.而使用相同化学计量比的Ce取代La却使LCSF体系呈现明显的两相共存,其XRD图谱可指出CeO<sub>2</sub>立方萤石相(JCPDS 43-1002)与立方钙钛矿相(JCPDS 75-0439)的主要衍射峰,说明Ce并未完全取代La进入钙钛矿晶格,即实验条件下未能形成La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub>单相固溶体.这一结果的产生与Ce的变价特征有关,由于+4价Ce的4f轨道没有电子填充,是能量较低的稳定状态,因此体系中的Ce<sup>3+</sup>会自动转变为Ce<sup>4+</sup>而形成CeO<sub>2</sub>.比较LCSF体系的衍射图谱可见,从1000℃到1200℃,随煅烧温度升高,萤石相衍射峰略有减弱,而钙钛矿相衍射峰略有增强.LSSF样品经高温煅烧后,XRD图谱显示主相为立方钙钛矿结构,但基线没有LNSF及LCSF平整,且除钙钛矿衍射峰外,可见微弱未知相衍射峰.

### 2.2 TG-DSC分析

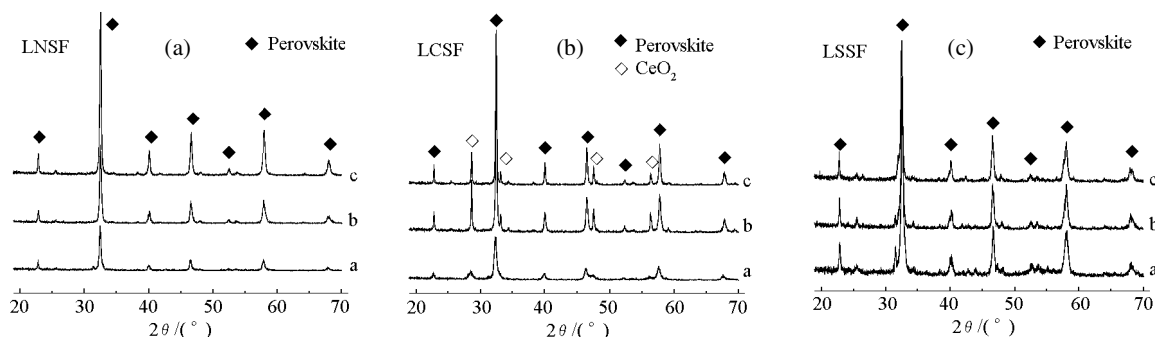


图1 不同热处理温度下粉体的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the powders calcined at different temperatures for 2 h

(a) 800℃; (b) 1000℃; (c) 1200℃

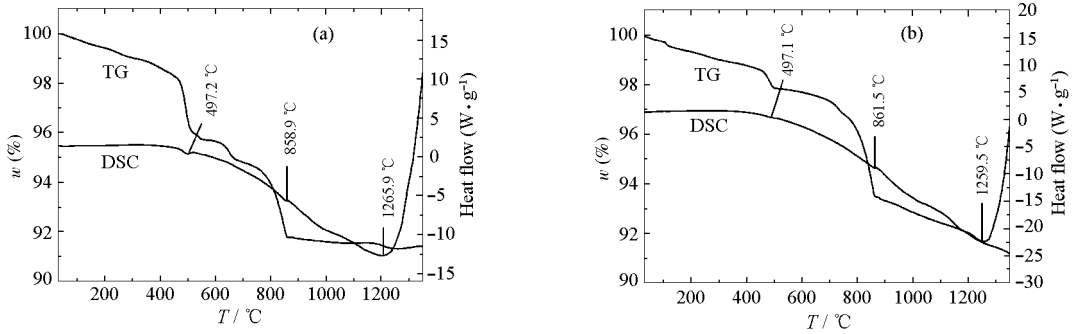


图2 初级粉体的TG-DSC分析

Fig.2 TG-DSC curves of the primary powders for (a) LNSF and (b) LCSF

图2 (a)、(b)分别是LNSF、LCSF初级粉体的TG-DSC分析结果.从TG曲线看,样品在测试温度范围(30~1350 °C)内失重不到总量的10%,说明GNP法燃烧反应进行得较为完全.低温段约有1~2%的失重,是样品脱除吸附水所致.LNSF在470~550 °C、620~670 °C、780~860 °C三个温度区间内出现失重台阶,分别有2.5%、0.75%、2.6%的质量损失;LCSF在456~500 °C及750~860 °C两个温度区间失重明显.样品低温段的失重是产物中残留硝酸盐的热分解引起的,高温段的质量损失对应杂质碳酸盐的热分解.碳酸盐是前驱溶液燃烧成粉过程中产生的CO<sub>2</sub>与金属离子反应的产物.伴随样品失重,DSC曲线出现相应吸热峰.在高温段(≥900 °C)LNSF失重不明显,表明产物钙钛矿物相已经形成,与XRD结果一致;而LCSF一直处于缓慢失重状态,其原因有待进一步研究.

2.3 粉体的烧结性能

粉体的烧结行为是鉴别粉体性能的重要参数,

烧结活性和烧结致密化程度可用相对密度、线收缩、体积收缩或孔隙度变化等作为其表征参数,本文采用相对密度及线性收缩随烧结温度的变化来描述样品的烧结行为.为研究粉体预烧制度对烧结活性的影响,在700 °C、900 °C、1050 °C三个不同温度下分别取初级粉体预烧2 h,再按(1)700 °C预烧粉,(2)900 °C预烧粉,(3)700 °C预烧粉30%(w)、900 °C预烧粉70%(w),(4)700 °C预烧粉20%(w)、900 °C预烧粉30%(w)、1050 °C预烧粉50%(w)等四种不同的物料组成,分别压片后在1100~1400 °C不同终温下烧结2 h.图3和图4分别是LNSF样品的相对密度及线性收缩率随温度变化的结果.从图可以看出,两类曲线均呈现倒置的“U”型的特征,即相对密度及线性收缩率先随温度的升高而增大,1250 °C时达到最大值.从实验结果看,1250 °C以上,继续提高烧结温度,坯体致密度呈现较快的下降趋势,可能是高温下体系失氧产生孔洞所致.

为了解烧结温度对电极材料显微结构的影响,利用扫描电镜对烧结陶瓷体的微观结构进行了观

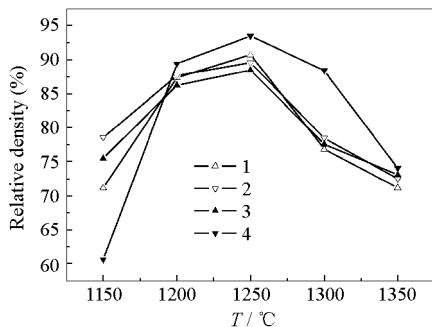


图3 LNSF样品相对密度与烧结温度的关系

Fig.3 Relative density dependence of sintering temperature

- 1) 100% (w) (700 °C, 2 h); 2) 100% (w) (900 °C, 2 h);
- 3) 30% (w) (700 °C, 2 h) + 70% (w)(900 °C, 2 h);
- 4) 20% (w) (700 °C, 2 h) + 30% (w)(900 °C, 2 h)+ 50% (w)(1050 °C, 2 h)

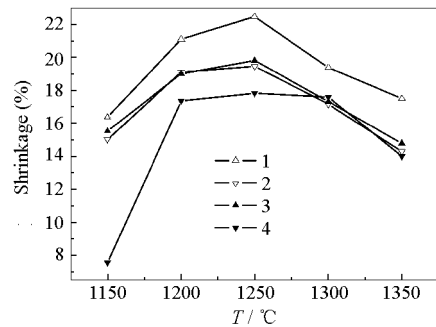


图4 LNSF样品收缩率与烧结温度的关系

Fig.4 Shrinkage at different temperatures

- 1) 100% (w) (700 °C, 2 h); 2) 100% (w) (900 °C, 2 h);
- 3) 30% (w) (700 °C, 2 h) + 70% (w)(900 °C, 2 h);
- 4) 20% (w) (700 °C, 2 h) + 30% (w)(900 °C, 2 h)+ 50% (w)(1050 °C, 2 h)

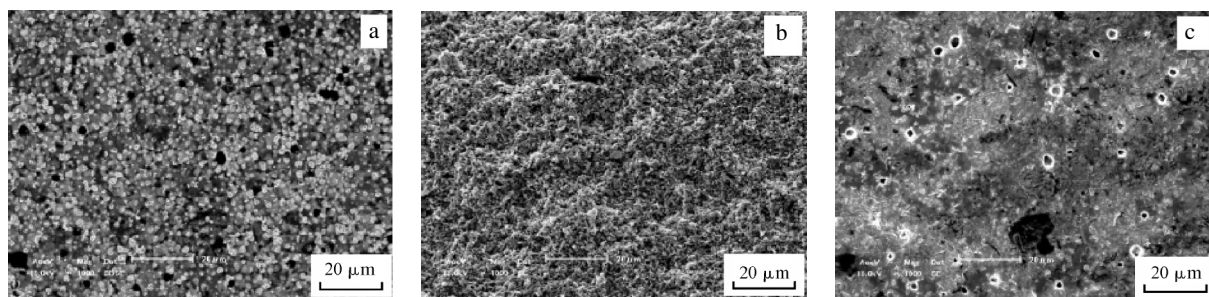


图5 LNSF 烧结陶瓷样品的扫描电镜照片

Fig.5 SEM images of LNSF ceramics sintered at different temperatures for 2 h

(a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C

察,图5是LNSF样品的断面显微照片.比较可见,1200 °C烧结样品晶粒形状比较规则,尺寸均匀,平均粒度约为2 μm左右,晶界清晰,但晶粒间可见未闭合的空隙,而1300 °C烧结得到的陶瓷材料则有明显的过度烧结痕迹和组分挥发留下的少量孔洞;微观结构上,晶粒与晶界形貌已模糊不清,结晶状态明显变差.为了解高温下样品热稳定性,将粉体压片后在1100 °C下烧结2 h,冷至室温后称重,然后分别在1150、1250、1350 °C下再次烧结2 h,冷至室温后再次称重,比较两次烧结的质量变化,同时进行X射线衍射分析.结果表明,样品在两个温度下反复烧结后,虽有质量变化,但失重均在0.5%范围内,XRD谱图上也未显示有新物相产生.据此推断,高温区间TG曲线上样品的失重及SEM照片上出现的孔洞,可能都是由于晶格氧的逸而产生的.

比较图3相对密度随温度变化的曲线可知,在低温段,预烧温度较低的坯体(a)致密速度快,这是因为预烧温度低的粉体比表面积大,表面能量高,有相互聚结的热力学优势.由于在高温段不同温度预烧的粉体(粉体粒径不同)颗粒相互填充,有利于烧结致密化,上述第四种配料方式(d)坯体相对密度在实验条件下最高.从收缩率看,预烧温度低的样品收缩大,混合配料样品(d)收缩率最小.从以上分析可知,不同温度预处理的粉体混合配料有利于烧结致密,合适的烧结温度为1250 °C.

## 2.4 电学性能研究

电导率是SOFC对阴极材料要求的重要指标之一,其数值越大对电池获得大的输出电流和输出功率越有利.表1给出了LNSF、LCSF、LSSF样品在不同温度下的电导率.为了便于比较,同法制得的单稀土 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的电导率数值一并给出.

从表1可知,三种双稀土样品的电导率与单稀土 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 样品的电导率有差异.650 °C以下,LNSF的电导率略大于 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的数值;700 °C以上 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的电导率反而高于LNSF,且随温度的升高,两者差值明显增大.而LSSF及LCSF两样品的导电能力较 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 低得多.对 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿结构阴极材料,当A位引入+2价 $\text{Sr}^{2+}$ 时,为了保持电中性,体系的电荷补偿主要是通过B位离子的变价来实现的,从而产生空穴导电<sup>[5]</sup>.本研究A位除掺杂 $\text{Sr}^{2+}$ 外,还引入第二种稀土金属离子.比较可知,La为非变价元素,而Nd、Ce、Sm三种元素的变价特征不同.一方面,高温下由于体系失氧,部分+3价的Nd转变为+2价,产生氧空位,氧空位进一步离化形成电子空穴,导致载流子浓度的增大,这将有利于提高样品的导电性.这一过程可用Kröger-Vink符号表示如下.

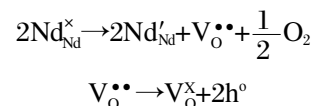


表1 样品电导率与温度的关系

Table 1 Dependence of the electrical conductivity ( $\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) of the samples on temperatures

Samples	$T / \text{°C}$							
	450	500	550	600	650	700	750	800
LNSF	66.37	78.73	88.04	100.26	107.33	109.51	111.19	111.19
LSSF	17.43	19.14	20.59	21.79	22.57	22.77	22.77	21.96
LCSF	0.21	0.36	0.57	0.86	1.24	1.71	2.30	3.07
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	64.30	74.39	82.69	92.20	100.71	114.84	138.10	233.78

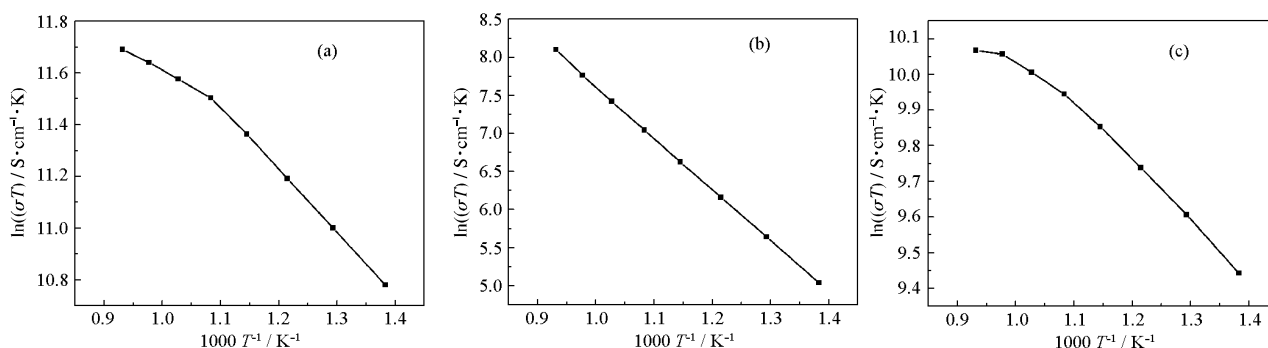


图6 样品电导率的 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius plots of the samples for (a) LNSF (b) LCSF and (c) LSSF

式中,  $\text{Nd}_{\text{Nd}}^{\times}$  表示+3价的Nd,  $\text{Nd}_{\text{Nd}}'$  代表+2价的Nd.  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  代表氧空位,  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$  代表晶格结点上的氧原子,  $\text{h}^{\bullet}$  表示电子空穴. 另一方面, 氧空位的大量形成, 又逐渐使体系的电荷补偿由B位离子的变价( $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}^{4+}$ )变成以离子型补偿为主, 不利于小极化子导电. 上述两个因素相互抵消, 使得LNSF的电导率在650℃以上变化较小. 由于+4价Ce在能量上较+3价Ce稳定,  $\text{Ce}^{3+}$ 向 $\text{Ce}^{4+}$ 的转变会消耗掉部分氧空位, 从而补偿了 $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂引起的体系电荷不平衡效应. 与LNSF相比, 在A位掺杂同样量的 $\text{Sr}^{2+}$ 时, LCSF材料中由B位离子变价形成的导电空位数较少, 导电能力相应降低; 且从XRD结果看, LCSF体系呈明显的双相结构, 对材料的导电也是不利的. Sm的变价特征与Nd相似, 存在+2氧化态, 可能是因为 $\text{Sm}^{2+}$ 离子半径(0.111 nm)大于 $\text{La}^{3+}$ (0.1061 nm), 使其不能完全固溶到钙钛矿结构的A位上, 引起晶格畸变, 对载流子的迁移产生一定的阻碍作用, 故LSSF样品的电导率较低.

根据电导率与温度的关系:

$$\ln(\sigma T) = -E_a / (RT) + \ln A$$

式中, A为指前因子; T为热力学温度; R为气体常数;  $E_a$ 为表观活化能. 图6(a、b、c)分别是LNSF、LCSF、LSSF材料的 $\ln(\sigma T)$ 对 $T^{-1}$ 的关系曲线.

比较可见, 在测试温度范围内, 三个样品的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 间的变化特征不同. LNSF体系在650℃时出现折点, 该温度点上下两段的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 间均呈现良好的线性关系, 表明样品在不同温度区间的导电机制不同, 低温段导电行为符合小极化子绝热导电机制<sup>[6]</sup>, 650℃以上体系氧空位导电成分增加. 对650℃以下实验数据点进行线性拟合, 求得表观活化能为 $19.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 认为是体系氧空位解离能与空穴导电活化能之和. LCSF体系在450~650℃范

围内, Arrhenius曲线线性关系良好, 表观电导活化能高达 $56.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 载流子难以产生, 故其导电性较差. LSSF体系在低温段,  $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 间也为线性关系, 直线拟合得电导活化能为 $13.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 对应小极化子导电. 随着温度升高,  $\ln(\sigma T)$ 逐渐偏离原来的线性轨迹而降低, 但无明显的折点, 表明材料在高温下有一定的金属导电特征. 同时, 高温下材料中氧含量低, 体系电荷补偿逐渐由B位离子的变价( $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{B}^{4+}$ )变成以离子型补偿(氧空位大量形成)为主, 削弱了小极化子导电对电导率的贡献<sup>[15]</sup>.

### 3 结论

采用GNP法合成了A位Sr掺杂的双稀土 $\text{La}_{0.5}\text{RE}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (RE=Nd、Ce、Sm)系列粉料, 研究了混合稀土复合氧化物作为IT-SOFC阴极材料的可能性. XRD谱图显示, LNSF及LSSF样品均为立方钙钛矿结构, 而LCSF则是钙钛矿与 $\text{CeO}_2$ 立方萤石相共存. 电导测量结果表明, LNSF与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 的电导率基本接近, 600℃时即达 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上; LSSF及LCSF的电导率均较单一稀土对照样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 有所降低. Nd、Ce、Sm三种元素的变价特征不同, 对阴极氧的吸附与解离可能有附加的催化作用, 这方面的工作有待进一步研究.

### References

- 1 Doshi, R.; Richards, V. L.; Carter, J. D.; Wang, X. P.; Michael, K. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*: 1273
- 2 Takeda, Y.; Kanno, R.; Noda, M.; Yamamoto, O. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *134*: 2656
- 3 Godickemerer, M.; Sasaki, K.; Gaukler, L. J.; Riese, I. *Solid State Ionics*, **1996**, *86-88*: 691
- 4 Tu, H. Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, **1997**, *100*: 233
- 5 Ishihara, T.; Honda, M.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. *Solid oxide fuel*

- cells V. In: Stimming, U.; Singhal, S.C.; Tagawa, H.; Lahnert, W. ed. The electrochemical society proceedings series. Pennington, NJ; 1997, PV 97-40; 301
- 6 Tu, H. Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**: 277
- 7 Ishihara, T.; Fukui, S.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**: A823
- 8 Horita, T.; Yamaji, K.; Sakai, N.; Yokokawa, H.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *Solid State Ionics*, **2000**, **138**: 143
- 9 Kostoglou, G. C.; Ftikos, C.; Ahmad-Khanlou, A.; Naoumidis, A.; Stover, D. *Solid State Ionics*, **2000**, **134**: 127
- 10 Ullmann, H.; Trofimenko, N.; Tietz, F.; Stöver, D.; Ahmad-Khanlou, A. *Solid State Ionics*, **2000**, **138**: 79
- 11 Elshof, J. E.; Lanklorst, M. H. R.; Bouwensmeester, H. J. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 1060
- 12 Elshof, J. E.; Lanklorst, M. H. R.; Bouwensmeester, H. J. M. *Solid State Ionics*, **1997**, **99**: 15
- 13 Simmer, S. P.; Bonnett, J. F.; Canfield, N. L.; Meinhardt, K. D.; Shelton, J. P.; Sprenkle, V. L.; Stevenson, J. W. *J. Power Sources*, **2003**, **113**: 1
- 14 Patrakeev, M. V.; Bahteeva, J. A.; Mitberg, E. B.; Leonidov, I. A.; Kozhevnikov, V. L.; Poeppelmeier, K. R. *J. Solid State Chemistry*, **2003**, **172**: 219
- 15 Stevenson, J. W.; Armstrong, T. R.; Carneim, R. D.; Pederson, L. R.; Weber, W. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(9): 2722
- 16 Tai, L. W.; Nasrallah, M. M.; Anderson, H. U.; Sparlin, D. M.; Sehlin, S. R. *Solid State Ionics*, **1995**, **76**: 273

## Synthesis and Properties of $\text{La}_{0.5}\text{RE}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (RE=Nd, Ce, Sm) System with Two Rare Earths for Cathodes\*

CHEN, Yong-Hong<sup>1,2</sup> WEI, Yi-Jun<sup>2</sup> ZHONG, Hong-Hai<sup>1</sup> GAO, Jian-Feng<sup>1</sup> LIU, Xing-Qin<sup>1</sup> MENG, Guang-Yao<sup>1</sup>  
 (<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026; <sup>2</sup>Center of Experiment and Communication, Huainan Normal College, Huainan 232001)

**Abstract** Two rare earths composite oxides of  $\text{La}_{0.5}\text{RE}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (RE=Nd, Ce, Sm) with A-site doped  $\text{Sr}^{2+}$  samples were synthesized by Glycine-Nitrate processes (GNP). The formation process of the perovskite structure was analyzed by means of X-ray powder diffraction and TG-DSC. The relative density of the ceramics was measured by Archimedes method, and the electrical conductivity of the samples was studied by four-probe technique. The results show that the sample for RE=Nd presents a single perovskite-type phase with a cubic symmetry after sintering at 1200 °C for 2 h, while the samples with Ce doped showed a separated cubic phase of  $\text{CeO}_2$ , and the specimen doped with Sm is a cubic perovskite-type phase accompanied by some faint impure peaks. The electrical conductivity of  $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LNSF) sample obtained from being sintered at 1250 °C for 2 h was over  $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , significantly higher than that of the  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LCSF) and  $\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSSF) at the same conditions. The results indicate that  $\text{La}_{0.5}\text{Nd}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  may be a suitable cathode material for intermediate temperature SOFC.

**Keywords:**  $\text{La}_{0.5}\text{RE}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (RE=Nd, Ce, Sm), SOFC, Perovskite-type, Cathodes