

# $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 阴极材料的导电机理研究\*

夏正才 唐超群

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

(1998 年 9 月 3 日收到; 1998 年 11 月 9 日收到修改稿)

从  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料的结构特征探讨材料的导电机理, 认为在 1000 °C 以下材料的导电属于小极化子导电机理, 在 1000 °C 以上则转化为非小极化子导电机理. 并利用材料电导率与温度关系的试验曲线对小极化子导电机理进行验证.

PACC: 7138; 8120L

## 1 引 言

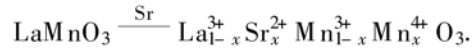
目前燃气、燃煤式火力发电存在着能源利用率低和造成环境污染两大问题, 为了克服这些问题, 高效和洁净的利用有限的能源成为当今全世界所关心的课题. 研究开发燃料电池是解决这类问题的手段之一. 在所研究的各种燃料电池中, 固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的能源利用率最高, 可以达到 80%—90%<sup>[1,2]</sup>, 因而成为当今研究开发的重点<sup>[3,4]</sup>. 在 SOFC 的研究中, 研究得较多和较清楚的是固体电解质<sup>[5,6]</sup>, 而电极材料的研究还不够. 具有钙钛矿结构的氧化物  $\text{LaMnO}_3$ , 特别是二价元素掺杂的  $\text{LaMnO}_3$ , 如  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料, 由于具有下列良好的性能而被广泛用作 SOFC 的阴极材料: 1) 与电解质材料 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$ , 即 YSZ) 有相近的热膨胀系数; 2) 在高温 (1000 °C) 下不与 YSZ 发生化学反应; 3) 具有高温电极材料所需的电子、空穴 (氧离子) 导电能力. 对  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料的电、磁性能从化学键和高温缺陷结构角度进行了一些研究<sup>[1,2,7,8]</sup>, 但是对这种材料导电性能与结构的关系及导电本质还不是很清楚. 本文从  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料的结构出发, 分析在 1000 °C 以下这种材料的小极化子形成机理及小极化子跃迁 (hopping) 导电机理, 并利用文献中所报道的实验数据对该模型进行验证.

## 2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料的结构

纯  $\text{LaMnO}_3$  是一种 p 型钙钛矿结构的半导体材料, 氧、锰离子构成氧八面体. 室温下  $\text{LaMnO}_3$  具有正交晶体结构 (orthorhombic), 在大约 387 °C 转变成三角晶结构 (rhombohedral), 在高温下,  $\text{LaMnO}_3$  随环境的氧分压变化可以呈现出氧过量、氧化学配比和氧缺乏三种状态<sup>[9]</sup>. 由于  $\text{LaMnO}_3$  具有 p 型导体的特征, 因而其电导率可以通过掺杂低价的阳离

\* 华中理工大学煤燃烧国家重点实验室基金 (批准号: 9602) 资助的课题.

子而增加, 其中掺杂 Sr 是一种较为理想的增加电导率的方法. 在氧缺乏的条件下, 当  $\text{Sr}^{2+}$  掺入时,



$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料具有畸变的钙钛矿结构, 如图 1 所示. 从离子半径分析可知:  $\text{Sr}^{2+}$  的掺入有利于  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料的稳定性,  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径为 0.144 nm,  $\text{La}^{3+}$  的离子半径为 0.136 nm,  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径为 0.053 nm,  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径为 0.0645 nm, 当  $\text{Sr}^{2+}$  掺入时, 由于  $\text{Mn}^{2+}$  的离子半径明显小于  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径, 因而使得  $\text{Mn}-\text{O}$  八面体中的氧离子向  $\text{Mn}^{4+}$  离子偏转, 使得由于  $\text{Sr}^{2+}$  离子掺入引起的晶体畸变变小, 同时  $\text{Mn}-\text{O}$  的键长随之减少, 从 X 射线衍射的结果得到了验证<sup>[7]</sup>, 因而晶体的稳定性增加.

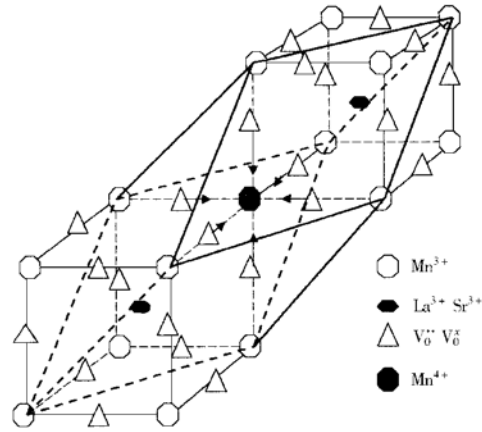


图 1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  晶体结构

### 3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中小极化子的形成

在  $\text{LaMnO}_3$  中掺入  $\text{Sr}^{2+}$  时, 除发生结构畸变外, 由于  $\text{Sr}^{2+}$  的化合价低于  $\text{La}^{3+}$ , 为了保持电中性,  $\text{Sr}^{2+}$  每替代一个  $\text{La}^{3+}$  离子, 则有一个  $\text{Mn}^{3+}$  发生化合价的转变, 即发生  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  的变化, 在这一转变的同时从锰三价离子 d 带中放出一个电子, 在 d 带留下一个 d 电子空位. 由于该电子在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料中所受的特殊作用使得它与金属中的自由电子的能量状态不一样, 因而所表现出来的导电行为也不相同.

通过电荷补偿作用在晶体中同时存在  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  两种锰离子, 且它们处于相同的位置. 见图 1, 虽然  $\text{Mn}^{4+}$  离子的半径小于  $\text{Mn}^{3+}$ , 使得晶体总的畸变能减小了, 但一方面处于相同位置的  $\text{Mn}^{4+}$  离子和  $\text{Mn}^{3+}$  半径不同, 使得它周围的氧离子发生位移的大小不同, 从而使得周围的晶格发生畸变, 使晶体结构产生极化作用; 另一方面, 由于  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  两种锰离子的化合价不同, 它们对周围晶格的作用力也不同, 即  $\text{Mn}^{4+}$  与周围晶格离子的作用不同于  $\text{Mn}^{3+}$ , 从而使它们周围晶格上的离子发生位移而偏离原来的平衡位置的大小不同, 这种畸变形成一种畸变场, 在固体理论中这种由电子(或 d 电子空位)与周围的晶格畸变场组成的区域通称为极化子. 该极化子与半导体中的载流子不同, 它的浓度只与掺杂浓度有关, 与温度无关, 但该极化子的可动性随温度发生变化, 即它可以通过热激发, 使得 d 电子空位从  $\text{Mn}^{4+}$  离子跳跃到  $\text{Mn}^{3+}$  离子位置, 而相应的电子(从 d 带放出的电子)从  $\text{Mn}^{3+}$  离子跃入  $\text{Mn}^{4+}$  离子. 对这个 d 电子来说这种畸变场是一种势阱, 它的形成从晶体势场可作如下理解: 假设该电子在某一瞬间固定在晶体中的某一点, 由于电子晶格的相互作用, 周围的晶格粒子将受该电子的作用而偏离原来的位置而达到新的平衡, 反过来这种

使周围粒子偏离原来位置所形成的势场使得该电子“自陷”于这个瞬间位置,即对该电子来说是一个势阱,如果这种势阱足够深,这个电子将处于束缚态,不能移动.除非电子获得足够的能量,在它跳跃时能带动周围晶格的畸变一起运动,即在稳态时该电子始终被俘获在  $Mn^{3+}$  离子上,由热激发才能从  $Mn^{3+}$  离子跃入  $Mn^{4+}$  离子,同时使得这种极化场随电子的跃迁而迁移.这种 d 电子空位的迁移率可以通过 d 电子跃迁的扩散理论和固体量子理论来描述.

#### 4 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 阴极材料的小极化子导电机理

根据固体量子理论,小极化子在晶格势场中运动受到多种力的作用,小极化子在晶格中运动的哈密顿量可以由下式表示:

$$H = H_k + H_p + H_{int},$$

其中等式右端第一项  $H_k$  表示电子在晶格中的运动所受作用,由于电子与晶格光学声子的耦合强,因而电子在晶格中的运动所受作用  $H_k$  可以用紧束缚(TBA)近似的哈密顿量表示,

$$H_k = \epsilon_0 \sum_l C_l^\dagger C_l - J \sum_l \sum_p C_{l+p}^\dagger C_l.$$

第二项  $H_p$  表示光学声子能,即晶格动能与势能之和,近似表示为

$$H_p = \sum_q \hbar \omega_q \left[ \alpha_q^\dagger \alpha_q + \frac{1}{2} \right].$$

第三项  $H_{int}$  表示电子与声子的相互作用势,即 d 电子与周围晶格的相互作用势,它是电子坐标和晶格畸变的函数,可表示为

$$H_{int} = \sum_{q,l} M_q e^{iql} (\alpha_q + \alpha_q^\dagger) C_l^\dagger C_l.$$

根据上面的表达式,利用量子力学和固体理论的结果得小极化子的跃迁概率为<sup>[10,11]</sup>

$$W_t = \frac{A}{T} \exp \left[ - \frac{E_a}{k_B T} \right],$$

其中  $E_a$  表示为电子的跃迁能,  $T$  为温度,  $A$  为常量,  $k_B$  为 Boltzmann 常量. 根据局域 d 电子跃迁的扩散理论也可以得到小极化子的跃迁概率类似的表达式<sup>[12]</sup>

$$\mu_{loc} = (eD/k_B T) \exp(-\epsilon_0/k_B T).$$

根据电导理论,均匀介质的电导率可表示为

$$\sigma = ne\mu,$$

其中  $n$  小极化子浓度,  $e$  为电子电量. 为了与实验比较,常通过变换将电导率与温度的关系表示为

$$\ln \sigma T = - \frac{E_a}{k_B T} + \ln(neA),$$

即  $\ln \sigma T$  与  $1/T$  服从线性关系,其斜率与小极化子的跃迁能有关.

为了证实  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料电导的小极化子机制, 我们在图 2 中例举了有关的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料的电导率与温度的实验曲线<sup>[2, 11, 12]</sup>.

从图 2(a) 可以看出,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料在测试的温度范围内, 在低于  $1000^\circ\text{C}$  范围内  $\ln \sigma T$  与  $1/T$  近似成线性关系, 这与小极化子跳跃模型所得的结论相符. 当温度进一步升高时, 直线偏离了原来的方向, 即图 2(b) 中电导率随温度的关系中有一转折点, 高于此转折温度其电导率出现下降的趋势, 这可能是由于在高温下, 电子由局域态开始转入集体运动, 其导电行为逐渐由电子的集体运动起作用. 同时, 在高温下由于通过产生氧空位进行电荷补偿, 这使得  $\text{Mn}^{3+}$  离子跃入  $\text{Mn}^{4+}$  的小极化子导电机理减弱, 从而表现出部分金属的导电行为来, 使其电导率随温度的升高其增长率出现下降的趋势.

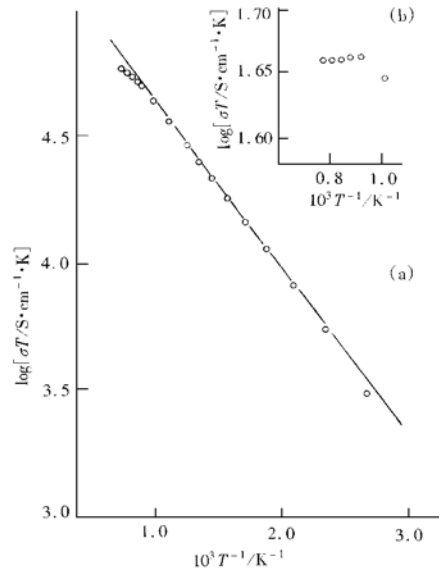


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料电导率与温度的关系曲线

## 5 结 论

从上面讨论可以得到: 在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料中, 由于 Sr 部分替代 La 的位置, 通过电荷补偿作用产生一个 Mn 的 d 带电子, 该电子与周围晶格相互作用形成小极化子. 在低于  $1000^\circ\text{C}$  温度时其电导率可用小极化子跳跃机理来描述. 通过这种小极化子跳跃, 电子在材料中传输, 从而大大提高了阴极材料的电导率, 因而使得  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  材料在 SOFC 系统中得到广泛的应用.

- [1] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 564.
- [2] Shoji. Otoshi, Hirokazu. Sakaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991), 1519.
- [3] 唐超群、章天金、吴蓉等, 材料导报, **1**(1996), 37 [Tang Chao-qun, Zhang Tian-jing, Wu Rong *et al.*, *Materials Rev.*, **1**(1996), 37 (in Chinese)].
- [4] 夏正才、唐超群、潘小龙等, 功能材料, **28**(1997), 455 [Xia Zheng-cai, Tang Chao-qun, Pan Xiao-long *et al.*, *J. Functional Materials*, **28**(1997), 455 (in Chinese)].
- [5] 章天金、唐超群、周东祥等, 无机材料学报, **12**(1997), 200 [Zhang Tian-jing, Tang Chao-qun, Zhou Dong-xiang *et al.*, *J. Inorganic Materials*, **12**(1997), 200 (in Chinese)].
- [6] 潘小龙、唐超群、夏正才, 华中理工大学学报, **25**(1997), 109 [Pan Xiao-long, Tang Chao-qun, Xia Zheng-cai, *J. Huazhong University of Science and Technology*, **25**(1997), 109 (in Chinese)].
- [7] 唐先敏、钱晓良, 华中理工大学学报, **22**(1994), 34 [Tang Xian-ming, Qian Xiao-liang, *J. Huazhong University of Science and Technology*, **22**(1994), 34 (in Chinese)].
- [8] L. G. J. de Haart, R. A. Kuipers, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991), 1970.
- [9] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1993), 563.

- [ 10] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, *Mat. Res. Bull.*, **24**( 1989), 367.
- [ 11] 李中正, 固体理论( 高等教育出版社, 北京, 1985) [ Li Zhong-zheng, Solid State Theory ( Higher Education Publishing House, Beijing, 1985) ( in Chinese) ].
- [ 12] P. Msracah, J. B. Googenough, *Phys. Rev.*, **155**( 1967), 932.

## A STUDY OF CONDUCTING MECHANISM OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ \*

XIA ZHENG-CAI TANG CHAO-QUN

( Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

( Received 3 September 1998; revised manuscript received 9 November 1998)

### ABSTRACT

The conducting mechanism of the cathode material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  was investigated from its structural characteristics. The conducting mechanism which was confirmed by the correlation of conductivity and temperature is the small polaron hopping process at temperatures below 1000 °C.

**PACC:** 7138; 8120L

---

\* Project supported by the State Key Laboratory on Coal Combustion Huazhong University of Science and Technology ( Grant No. 9602), China.