

高温还原 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 钙钛矿的晶体结构研究陈冬梅^{1,3}, 徐 序^{1,3}, 罗凌虹^{1,3}, 王乐莹^{1,3}, 程 亮^{2,3}, 余剑峰^{1,3}, 杭 琪^{1,3}

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001; 3. 景德镇陶瓷大学 江西省燃料电池材料与器件重点实验室, 江西 景德镇 333001)

摘 要: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) 是一种因具有优良综合性能而受到广泛关注的固体氧化物电池(SOC)钙钛矿型燃料电极材料, 但其在 SOC 工况下受 Sr 含量、温度、气氛等因素影响时的结构稳定性方面仍缺乏系统深入的研究。采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了不同 Sr 含量的 LSCM 粉体, 对各样品在不同温度下还原处理后的晶体结构和晶型转变情况进行了 XRD 表征, 发现经过还原热处理 LSCM 会发生菱方相和正交相之间的转变。详细探讨了 LSCM 的晶体结构随 Sr 含量和还原热处理温度变化的规律, 并结合 Fourier 红外光谱和 X 射线光电子能谱表征以及第一性原理计算, 从元素价态、金属—氧化学键强度、晶体结合能以及 Jahn-Teller 畸变等角度出发分析了 Sr 掺杂对体系结构稳定性的影响, 阐明了与 Sr 含量及还原热处理温度相关的 LSCM 晶型转变机制。

关键词: 固体氧化物电池; 燃料电极; 钙钛矿; 相变; Jahn-Teller 畸变

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1832-09

网络出版时间: 2024-05-09



固体氧化物电池(SOC)是一种全固态的能源转换装置, 能够以电化学方式环保、高效地实现化学能和电能间的可逆转化, 可以广泛应用于分布式电站、备用电源、便携电源以及电化学储能等领域。SOC 运行涉及的燃料包括纯氢、碳氢化合物、合成气、沼气以及氨气等多种气体甚至固态碳燃料, 具有广泛的燃料选择性^[1-3]。这要求 SOC 的燃料电极不仅要具有电子和离子导电性以及燃料氧化-还原的电化学催化活性, 同时还要具备良好的抗积碳性能和耐硫中毒特性。传统的 Ni-YSZ 金属陶瓷复合燃料电极在混合导电性和电催化活性方面表现优异, 但抗积碳和耐硫中毒能力却明显不足。作为金属陶瓷燃料电极的潜在替代材料, 钙钛矿型氧化物如 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ ^[4,5]、 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ ^[6]、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ^[7] 等因具有混和离子电子导电性以及良好的抗积碳性能和耐硫毒化性能而被人们广泛

关注。

SOC 工况下, 不同于金属陶瓷燃料电极材料通常都具有良好的微观结构稳定性, 各种钙钛矿型燃料电极材料在类似工作环境下的结构稳定性差异较大。钙钛矿氧化物的结构通式为 ABO_3 , B 位金属离子与 O 离子形成 BO_6 八面体的并共顶连接形成三维阵列, A 位金属离子位于被 12 个氧离子包围的体中心。 BO_6 八面体的畸变和 A、B 位元素的排列顺序变化可衍生出不同格子类型的钙钛矿晶体结构, 使钙钛矿材料易于在一定条件下发生结构转变, 如 BaCeO_3 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 、 Sr_2MWO_6 (M=Ni、Zn、Co、Cu) 等钙钛矿材料, 在高温下都会发生多次晶型之间的转变^[8-10]。用于 SOC 电极时, 钙钛矿晶体结构的高温转变不仅可能带来材料性能的变化, 此外, 相变带来的体积突变还会导致电解质与电极界面分层进而引起电池性能下降^[11]。

收稿日期: 2024-01-15。 修订日期: 2024-02-01。

基金项目: 国家自然科学基金(51762026, 51802132); 江西省自然科学基金重点项目(20224ACB204010); 江西省教育厅科技落地计划(KJLD13072); 江西省教育厅科技项目(GJJ2201009, GJJ2201010); 景德镇市科技计划项目(2023GY001-06); 景德镇市科技计划项目(20234ST005)。

第一作者: 陈冬梅(1998—), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 徐 序(1980—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-01-15. Revised date: 2024-02-01.

First author: CHEN Dongmei (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 2579839041@qq.com

Correspondent author: XU Xu (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xuxu_80@163.com

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) 是一种典型的 SOC 钙钛矿型燃料电池材料, 综合性能优良, 其在 900 °C 下空气及湿 H_2 中的电导率分别为 $33.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $1.7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [12]。以 LSCM 作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 燃料电极时, 在 900 °C 以甲烷为燃料时, 电池的功率密度达 $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [13]。850 °C 以加湿甲烷为燃料时, LSCM/ $\text{Gd}_{0.47}\text{Ce}_{0.53}\text{O}_{2-\delta}$ 复合材料用作 SOFC 燃料电极表现出良好的电催化能力和良好的抗积碳性能 [14]。此外, 研究人员也对未掺杂 Sr 的锰铬酸镧材料进行了研究。Zamudio 等 [15] 通过喷雾热解沉积制备了 A 位不掺 Sr 的 $\text{La}_{0.98}\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ 新型对称电极, 在 800 °C 及 H_2 气氛中最大输出功率为 $475 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Deleebec 等 [16] 发现在 700 °C 下 97% (体积分数, 下同) $\text{H}_2+3\%\text{H}_2\text{O}$ 气氛中, 不掺 Sr 的 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LCM) 电极的极化电阻 ($4.8 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$) 远低于掺 Sr 的 LSCM 电极的极化电阻 ($21.6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$), 表明 LCM 材料的电化学性能优于 LSCM。

通过高温原位中子粉末衍射观察, Tao 等 [17] 发现 A 位掺 25% (摩尔分数) Sr 元素的 LSCM 钙钛矿相在空气气氛中 500~1100 °C 温度范围内会发生菱方结构 ($R\bar{3}c$) 向立方结构 ($Pm\bar{3}m$) 的转变, 在 500~1000 °C 温度范围内两相共存且立方相比比例随温度升高而增加; 在 5% (体积分数) H_2/Ar 气氛中 900 °C 下还原处理的同一样品的主相亦为立方相 [17]。Deleebec 等 [16] 指出在 97% (体积分数, 下同) $\text{H}_2+3\% \text{H}_2\text{O}$ 气氛中 800 °C 下还原处理 120 h 后, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ 材料部分分解成层状钙钛矿 Ruddlesden-Popper (R-P) 相, 而不含 Sr 的 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ 材料则保持单一钙钛矿结构相, 表明 A 位掺 Sr 导致 LSCM 材料在高温还原气氛下的结构稳定性下降, 这是 LSCM 用于 SOC 燃料电极时性能低于 LCM 材料的一个重要原因。然而, 目前针对 LSCM 燃料电极材料的研究多聚焦于电化学性能方面, 对于和 Sr 含量、温度、气氛等因素相关的结构稳定性缺乏系统的研究, 事实上这对于 LSCM 作为 SOC 燃料电极时的电化学性能和长期稳定性至关重要。

本工作采用柠檬酸溶胶-凝胶法分别制备了 LSCM 粉体 ($x=0, 0.1, 0.2$), 通过 XRD 表征经过不同温度还原处理的样品的晶型转变, 分析 Sr 含量对材料晶体结构变化的影响规律, 并结合第一性原理计算、Fourier 红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱分析, 探讨与 Sr 含量及还原热处理条件相关的 LSCM 晶型转变机制。

1 实验

1.1 LSCM 粉体合成

以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 使用柠檬酸溶胶-凝胶法分别制备 x 值为 0、0.1、0.2、0.3 的 LSCM 粉体, 依次命名为样品 LCM、样品 LS01CM、样品 LS02CM、样品 LS03CM。按化学计量比称取原料, 溶于适量去离子水中, 将络合剂柠檬酸及乙二醇按金属离子、柠檬酸、乙二醇按照 2:3:6 的摩尔比依次加入上述溶液, 使用氨水调节溶液 pH 值至 2.5 并于 80 °C 下水浴搅拌 4 h 得到前驱体溶胶, 然后继续加热搅拌蒸发部分水分形成湿凝胶。将湿凝胶置于 150 °C 烘箱中干燥, 最后置于马弗炉内于 1100 °C 温度下煅烧得到 LSCM 粉体。

1.2 LSCM 粉体热还原处理

称取适量样品 LCM、样品 LS01CM、样品 LS02CM 置于坩埚中, 分别于 500、600、700、800、900 °C 和 1000 °C 下还原处理 24 h, 还原气氛组成为 10% (体积分数, 下同) 氢气和 90% 氩气, 样品依次编号为 LCMnH、LS01CMnH、LS02CMnH ($n=5, 6, 7, 8, 9, 10$, 依次对应 500、600、700、800、900、1000 °C 热处理温度)。还原热处理后待炉内温度降至 200 °C 关闭氢气, 以防止样品高温下被重新氧化。

1.3 测试表征

采用德国 D8-Advance 型 X 射线衍射仪对 LSCM 样品的物相结构进行了表征, 采用 Cu 阳极 K_α 射线 ($\lambda=0.15478 \text{ nm}$), 工作电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 $6(^{\circ})/\text{min}$, 测试角度范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。物相分析和晶格常数的计算使用了基于 Rietveld 方法的 Rietica 软件 [18]; 使用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行表面分析; 采用美国 Thermo Scientific Nicolet iS20 型红外光谱仪对样品进行分析, 波数范围 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32, 分辨率 4 cm^{-1} 。

1.4 第一性原理计算

采用基于密度泛函理论的 Quantum-ESPRESSO 软件包 [19] 计算正交结构和菱方结构的 LCM、正交结构和菱方结构的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LS25CM) 等晶体的晶格参数、结合能 E_b 。交换关联能采用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函 [20] 处理, 使用 Ultrasoft pseudopotential 赝势 [21], 波函数截断能设定为 680 eV, Brillouin 区 K 点取样 $8\times 8\times 8$ 。采用 Vesta 软件 [22] 绘制的上述 4 种晶体结构如图 1 所示。

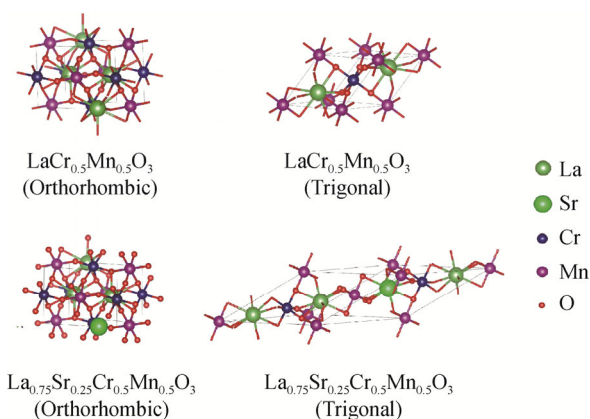


图 1 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的正交结构和菱方结构、 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 的正交结构和菱方结构

Fig. 1 Crystal structures of orthorhombic $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, trigonal $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, orthorhombic $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, and trigonal $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

2 结果与讨论

2.1 物相分析

空气中煅烧 1 100 °C 制得的 LSCM ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 粉体的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 可见, LCM、LS01CM、LS02CM 3 个样品均为单一钙钛矿相, 没有杂相生成, 呈菱方结构, 空间群为 $R\bar{3}c$, 与 Tao 等^[17]报道的结果一致。LS03CM 样品在 25°~30° 范围内出现 SrCrO_4 相衍射峰, SrCrO_4 相的导电性低, 这对于 LSCM 用作 SOC 电极材料不利。 SrCrO_4 相的存在, 会导致 LS03CM 样品中钙钛矿相的实际化学组成发生变化, 因此在进行还原热处理和晶体结构分析时不再考虑该样品。随着 Sr 掺杂量的增加, 各样品衍射谱最强峰(32°~33°)整体向高角度偏移, 表明样品晶格常数减小, 这是由于 Sr^{2+} 取代 La^{3+} 导致 A 位离子平均价态降低, 通过 B 位离子平均价态的升高来进行电荷补偿, 使得 B 位离子半径减小, 从而使晶胞体积减小。

钙钛矿中由 A、B 位离子半径差异导致的相邻层不匹配所引起的结构畸变受容忍因子 t 的影响。容忍因子 t 的表达式如式(1)所示[其中 r_i ($i=\text{A、B 或 O}$) 为各元素的平均离子半径]。当 $t=1$ 时钙钛矿结构为立方结构^[23]。 La^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 O^{2-} 的离子半径分别为 1.06、1.12、0.58、0.54、1.38 Å。当 A 位不掺 Sr 时, $t=0.88$; B 位离子以 Mn 离子为例, 当 A 位掺 Sr 时, 为补偿 A 位缺失的电荷, Mn 离子的平均价态升高, 此时 $t=0.92$ 。可见当 A 位掺 Sr 时材料的晶体结构更加接近于立方结构, 随着 x 值的增大, XRD 衍射谱中最强峰的分裂程度变小(图 2)。

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1)$$

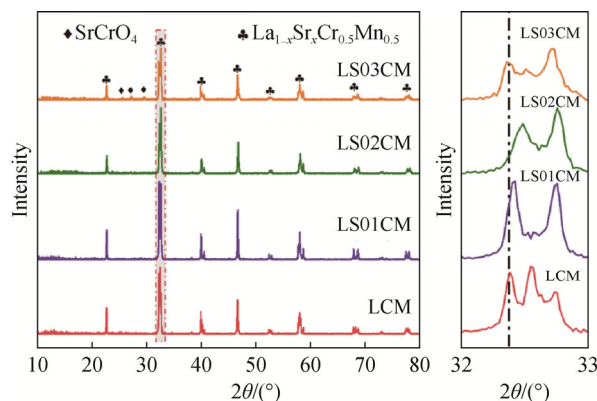


图 2 LSCM 在 1 100 °C 下煅烧后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of LSCM that calcinated at 1 100 °C in air

空气中 1 100 °C 烧成的 LSCM ($x=0, 0.1, 0.2$) 粉体样品分别于 500、600、700、800、900、1 000 °C 下还原处理 24 h [10%(体积分数) H_2/Ar] 的 XRD 谱如图 3a~图 3c 所示。由图 3a 可见, 700~1 000 °C 还原的 LCM 样品的 XRD 谱最强峰随还原处理温度的升高逐渐向左偏移, 而 600 °C 还原样品的最强峰相比 500 °C 还原样品则发生了明显右移。同时, 500 °C 还原处理样品的最强峰由双峰转变为单峰, 600~900 °C 还原样品的最强峰则有较明显的分峰现象, 1 000 °C 还原样品的最强峰又转变为单峰。采用 Rietveld 对不同温度还原处理的 LCM 样品的 XRD 谱进行了分析, 发现所有 LCM 样品的晶体结构均可很好地用 $Pnma$ 空间群进行描述。Rietveld 拟合得到各样品的晶格常数如表 1 所示, 其中 χ^2 为拟合信度参数, V 为晶胞体积。由于 $Pnma$ 结构的 LCM 的晶胞参数关系为 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 经过不同温度还原处理后其晶格常数 a 、 b 、 c 值的变化趋势可能存在不一致情况, 因此采用晶胞体积 V 的变化来衡量 LCM 晶格的膨胀或收缩。各样品晶胞体积 V 间的变化关系与 XRD 谱的峰位偏移情况相符。700~1 000 °C 还原样品的晶胞体积随热处理温度升高而增大, 这是由于热处理时的失氧导致 LCM 钙钛矿晶体中金属离子平均价态降低和金属-氧键平均键能减小。600 °C 还原处理的样品与 500 °C 的相比, 晶胞体积减小, 这是由于还原热处理时在 500~600 °C 范围内样品开始大量失氧, 导致晶胞形状发生了较大幅度的变化。表 1 所示的 700~1 000 °C 还原热处理样品的 b/a 值和 c/a 值均逐渐增大, 而 600 °C 还原样品相比 500 °C 还原样品 b/a 值减小但

c/a 值增大, 揭示了此时不同于 700~1 000 °C 还原样品情况的晶胞形状变化。LCM 的 XRD 谱的最强衍射峰实际由(002)、(121)和(200) 3 个晶面共同贡献, 500 °C 还原情况下呈单峰, 但 600 °C 还原情况下开始出现分峰现象, 其产生原因同样是上述晶胞形状的变化。晶胞形状的变化意味着晶体中电子分布的变化,

是导致此时晶胞体积减小的根本原因。随着还原热处理温度升至 1 000 °C, 随着晶胞参数的逐渐变化, 分峰现象消失。综上所述, 经过 500~1 000 °C 还原处理后, LCM 晶体由菱方结构转变为正交结构, 空间群由 $R\bar{3}c$ 转变为 $pnma$ 。还原处理过的 LCM 晶体结构稳定性较好, 随着还原温度提高, 未再发生相变。

表 1 不同温度下还原处理的 LCM 样品的晶格常数
Table 1 Lattice parameters of LCM that reduced at elevated temperatures

Temperature/°C	χ^2	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	b/a	c/a
500	1.451	5.515 9	7.811 0	5.530 4	238.275 5	1.416 1	1.002 6
600	1.454	5.514 7	7.804 9	5.530 2	238.029 1	1.415 3	1.002 8
700	1.467	5.516 8	7.804 4	5.529 7	238.083 0	1.414 7	1.002 3
800	1.677	5.518 0	7.806 0	5.529 6	238.179 3	1.414 6	1.002 1
900	1.650	5.521 0	7.803 9	5.530 2	238.270 5	1.413 5	1.001 7
1 000	1.380	5.521 9	7.803 9	5.530 6	238.326 6	1.413 3	1.001 6

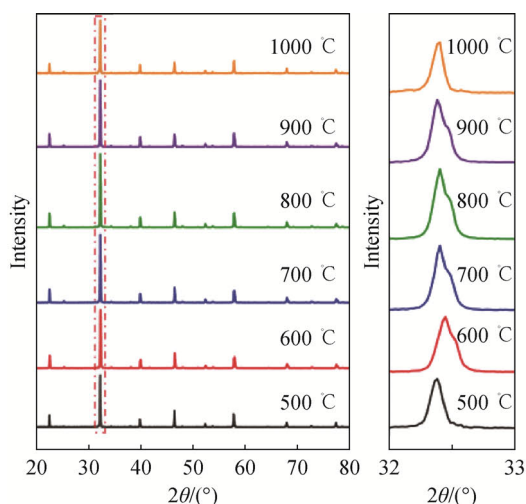
χ^2 is goodness of fit; V is cell volume; a , b and c are lattice constants.

由图 3b 可见, LS01CM 样品在 600 °C 还原处理后衍射谱最强峰附近出现 3 个衍射峰, 表明样品中开始形成部分正交相, 此时菱方相和正交相共存; 随着温度的提高, 最强峰分裂程度逐渐减小, 菱方相和正交相的衍射峰强度分别有减小和增大的趋势, 表明样品中的正交相比比例逐渐增高。由图 3c 可见, 不同温度下热还原处理的 LS02CM 样品的衍射谱最强峰存在明显的双峰, 同时双峰之间有强度相对较弱的衍射峰出现, 表明样品中主要物相为菱方相和正交相, 正交相含量低于 LS01CM 样品; 随着还原温度的升高, 正交相的衍射峰强度有增大趋势; 当还原温度在 900 °C 以上时开始出现新相, 在 31.22° 处出现了新的衍射峰, 为 R-P 层状钙钛矿氧化物 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{MnO}_4$, 其衍射峰与热还原处理的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [24] 的衍射峰特征相似, 是具有 K_2NiF_4 结构的氧化物, 空间群为 $I4/mmm$, BO_6 八面体角相互共用, 形成二维类钙钛矿阵列, 该结构可以描述为 ABO_3 钙钛矿层与 AO 岩盐层交替(或夹在 AO 岩盐层之间)的连续, 一般 A 为 La 或者 Sr [25-26]。Tao 等 [17] 报道了 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 在 5% H_2/Ar 气氛中 900 °C 下经过还原处理后形成了立方相钙钛矿。而本工作中各还原热处理的样品中均未观察到立方相。Tao 等按照分子式 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 制备了 A 位缺位钙钛矿, 根据 XRD 和中子衍射数据的结构精修结果, 认为少量 Mn-Cr-O 尖晶石杂相的出现导致样品的实际组成接近化学计量比的

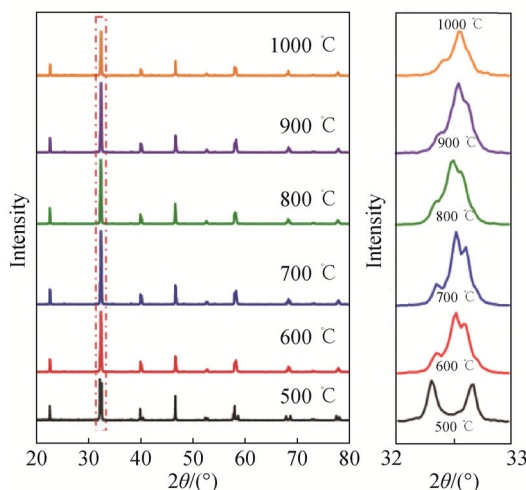
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿。因此, Tao 等的样品中可能仍然存在少量的 A 位离子空位, 这是导致其样品晶体结构与本工作不同的原因。物相分析结果表明不掺 Sr 的 LCM 材料在还原处理后晶体结构由菱方转变为正交, 而掺 Sr 的 LSCM 材料还原处理后的为菱方相和正交相共存, 且随着 Sr 含量的增加, 菱方相比比例增大; 随着还原温度的升高, 各样品中正交相的含量有增大的趋势, 即材料发生了相转变, 表明掺 Sr 后还原气氛下材料的结构稳定性降低。

2.2 元素价态分析

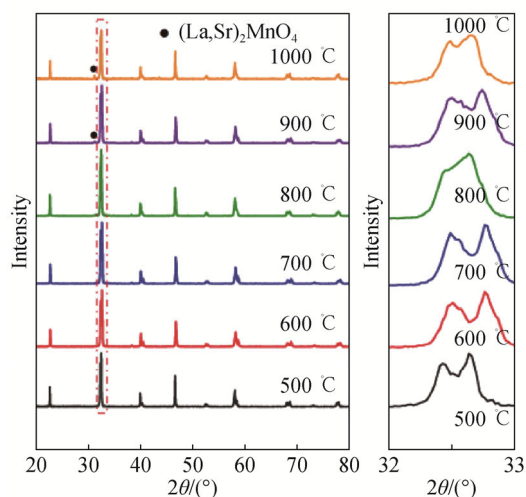
图 4 为 LCM7H、LS01CM7H、LS02CM7H 3 个样品的 Mn、O、Sr 元素的 XPS 谱。图 4a 为 Mn 2p 的 XPS 谱, 位于 641.55 eV 和 653.15 eV 处峰的分别对应 $\text{Mn}^{3+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{3+} 2p_{1/2}$, 而位于 643.36 eV、654.96 eV 峰分别对应 $\text{Mn}^{4+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Mn}^{4+} 2p_{1/2}$ [15, 27]。O 1s 的 XPS 谱如图 4b 所示, O 1s 能级分解成 2 个峰, 位于 529.48 eV 处的峰主要是对应晶格氧(标记为 $\text{O}_{\text{lattice}}$), 而 531.33 eV 处的峰通常与表面吸附的物质有关, 如碳酸盐和氢氧化合物(标记为 O_{ads}) [28]。Sr 3d 谱如图 4c 所示, 对应 2 种类型的 Sr: 1) LSCM 晶格中的 Sr(标记为 $\text{Sr}_{\text{lattice}}$); 2) 脱离钙钛矿氧化物的结晶相, 以与 Sr 相关的其它相存在于晶体表面(或界面), 例如 SrO 或者 SrCO_3 (标记为 $\text{Sr}_{\text{surface}}$) [29-30], 位于 132.74 eV 和 134.63 eV 处的峰分别对应于 $\text{Sr}_{\text{lattice}} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Sr}_{\text{lattice}} 3d_{3/2}$, 而位于 133.86 eV、136.40 eV 处的峰分别对应 $\text{Sr}_{\text{surface}} 3d_{5/2}$ 和 $\text{Sr}_{\text{surface}} 3d_{3/2}$ 。



(a) XRD patterns of LCM that heat-treated under reduction atmosphere

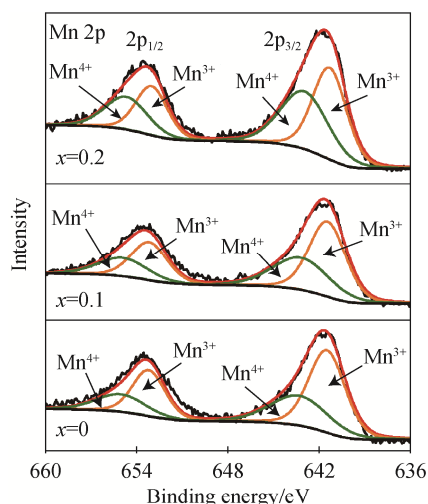


(b) XRD patterns of LS01CM that heat-treated under reduction atmosphere

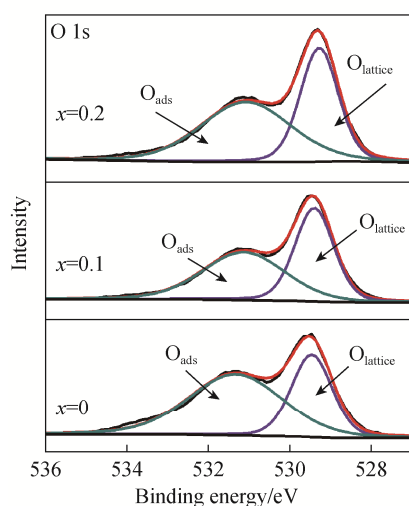


(c) XRD patterns of LS02CM that heat-treated under reduction atmosphere

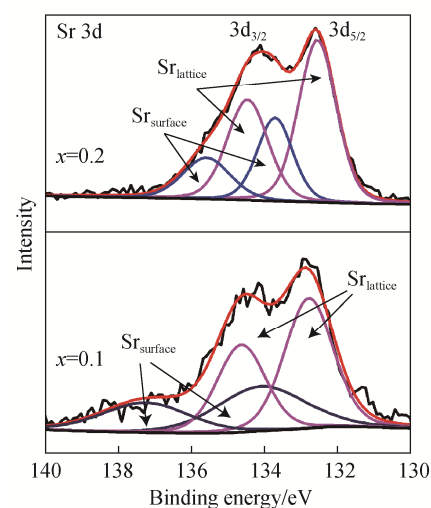
图3 不同温度(500~1 000 °C)还原处理24 h后样品的XRD谱
Fig. 3 XRD patterns of sample that heat-treated at different temperatures (500–1 000 °C) for 24 h under reduction atmosphere



(a) Mn 2p XPS spectra with peak fitting of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$)



(b) O 1s XPS spectra with peak fitting of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$)



(c) Sr 3d XPS spectra with peak fitting of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$)

图4 LCM7H、LS01CM7H和LS02CM7H样品的XPS谱图及分峰拟合

Fig. 4 XPS spectra with peak fitting of LCM7H, LS01CM7H, and LS02CM7H

各样品的 XPS 峰拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知, 在 $x=0\sim 0.2$ 范围内, 随着 x 的增加, $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$ (n 为物质的量) 的比值逐渐提高, Mn 离子的平均价态逐渐升高。随着 x 值的增大, $n(\text{O}_{\text{ads}})/n(\text{O}_{\text{lattice}})$ 的比值逐渐增大, 揭示了氧空位浓度逐渐增大。因此, LSCM 体系中掺杂 Sr 时同时存在 Mn 离子平均价态升高和氧空位浓度增大 2 种电荷补偿机制。经过 700 °C 还原处理后, LS01CM 和 LS02CM 样品中均存在不同程度的 Sr 偏析, 且 $n(\text{Sr}_{\text{lattice}})/n(\text{Sr}_{\text{surface}})$ 值随着 x 值增大而增大。

表 2 LCM7H、LS01CM7H 和 LS02CM7H 样品的 Mn 2p、O 1s、Sr 3d XPS 谱分峰拟合结果

Table 2 Peak fitting results of Mn 2p, O 1s, Sr 3d XPS spectra of LCM7H, LS01CM7H, and LS02CM7H

x value	$n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+})$	$n(\text{O}_{\text{ads}})/n(\text{O}_{\text{lattice}})$	$n(\text{Sr}_{\text{lattice}})/n(\text{Sr}_{\text{surface}})$
0	0.575	1.003	
0.1	0.658	1.087	1.624
0.2	0.887	1.111	2.085

n is in mole.

2.3 FTIR 分析

LCM7H、LS01CM7H 和 LS02CM7H 样品的 FTIR 分析结果如图 5 所示。在钙钛矿结构中, 有 3 个红外活性模式和 1 个非活性模式, 分别为: $\nu_1=\text{BO}_6$ 八面体中的 B—O 键不对称拉伸振动; $\nu_2=\text{O—B—O}$ 键的对称拉伸振动; $\nu_3=\text{A}$ 位离子相对 BO_6 的振动; $\nu_4=\text{O—B—O}$ 键振动角的变形, 其中 ν_4 是非活性的, 而 ν_2 通常处于非常低的频率, 因此理想情况下钙钛矿红外光谱将显示 2 个峰^[31-33]。由图 5 可见, 3 个样品的红外光谱在 500~4 000 cm^{-1} 波数范围内共出现 3 个峰, 其中 600 cm^{-1} 附近的峰是由金属—氧键 Mn/Cr—O 的不对称拉伸引起的^[34], 而 1 630 cm^{-1} 附近的峰由 CO_3^{2-} 基团的振动引起, 因此该峰属于 $\text{La}(\text{CO}_3)_3$ 或 SrCO_3 ^[33], 在 3 450 cm^{-1} 附近的峰对应氢氧根基团, 由 O—H 键的拉伸引起, 因此该峰属于 H_2O ^[35]。

钙钛矿结构中, B 位离子与 O 离子形成的 BO_6 八面体构成了晶体的骨架结构, BO_6 八面体的稳定性决定了晶体结构的整体稳定性。因此主要考察与 Mn/Cr—O 键相关的振动峰频率变化。样品 LCM7H、样品 LS01CM7H、样品 LS02CM7H 该振动峰对应的波数分别为 617.16 cm^{-1} 、627.61 cm^{-1} 、635.07 cm^{-1} , 可见在 $x=0\sim 0.2$ 范围内, 随着 x 的增加, 该峰位整体向左偏移, 振动频率增大, 表明随着 Sr 掺杂浓度增加 Mn/Cr—O 键能增大。

表 3 给出了根据 XRD 数据采用 Rietveld 方法计算得到的 LCM7H、LS01CM7H、LS02CM7H 样品的晶格参数, 并进一步计算了各晶体的 Mn/Cr—O 键长。菱方结构中的 Mn/Cr—O 键长小于正交结构中的情况, 即菱方结构中的 Mn/Cr—O 键能大于正交结构中的 Mn/Cr—O 键能。当 x 值在 0~0.2 范围内, 随着 x 值的增大, 菱方和正交结构中的 Mn/Cr—O 键长均减小。上述 Mn/Cr—O 键长的变化规律整体上与 FTIR 分析得到的 Mn/Cr—O 键能变化规律一致。

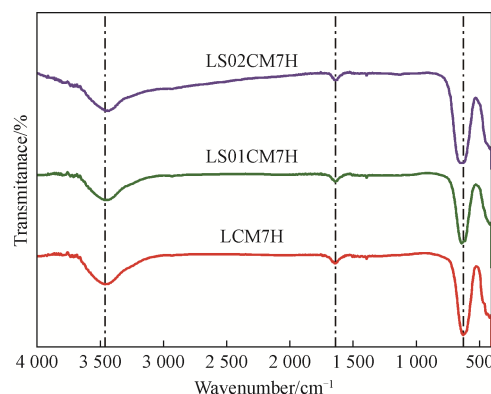


图 5 样品 LCM7H、样品 LS01CM7H 和样品 LS02CM7H 的 FTIR 谱

Fig. 5 FTIR spectra of LCM7H, LS01CM7H, and LS02CM7H

2.4 晶体结构稳定性及转变机制讨论

基于第一性原理计算得到的正交结构和菱方结构的 LCM、正交结构和菱方结构的 LS25CM 的晶格参数、结合能 E_b 结果列于表 4。与表 3 所示的晶格常数实验值相比, 理论计算值偏低。以正交结构 LCM 为例, 晶胞常数计算值与实验值的相对误差在 1.0%~1.5% 范围内, 属正常误差范围。表 4 所示的结合能结果表明, 掺杂 Sr 后不管是菱方结构还是正交结构的稳定性均降低。另一方面, LCM 和 LS25CM 晶体的正交结构稳定性均高于菱方结构。经过高温还原处理的 LCM 材料呈单一的正交相结构, 但含 Sr 的 LSCM 材料为两相共存, 且菱方相比比例随 Sr 含量的增加而增大, 这显然与结合能结果相悖。

Mn^{4+} 的 3d 电子组态为 $t_{2g}^3e_g^0$, 3 个电子都自旋向上平行排列在 t_{2g} 轨道上; 而 Mn^{3+} 离子的 3d 轨道电子组态为 $t_{2g}^3e_g^1$, 除 t_{2g} 轨道平行排列的 3 个电子外, 剩余 1 个电子在 e_g 轨道上, 这导致电子在简并轨道上的不对称排布, 为保持体系的能量最低, t_{2g} 轨道和 e_g 轨道进一步降低简并度, 导致 MnO_6 八面

表 3 根据 XRD 数据算得的 LCM7H、LS01CM7H 和 LS02CM7H 样品的晶格参数及 Mn/Cr—O 键键长

Table 3 Lattice parameters derived from XRD data and subsequently calculated length of Mn/Cr—O bonds of LCM7H, LS01CM7H, and LS02CM7H

Lattice parameters	<i>pnma</i>			<i>R$\bar{3}$c</i>		χ^2	Length of Mn/Cr-O bond/Å	
	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å		<i>pnma</i>	<i>R$\bar{3}$c</i>
LCM7H	5.5158	7.8040	5.5281			1.478	1.971–1.986	
LS01CM7H	5.4848	7.7711	5.5159	5.5210	13.3937	1.873	1.965–1.979	1.960
LS02CM7H	5.4697	7.7307	5.5042	5.5030	13.3175	1.465	1.960–1.971	1.952

表 4 第一性原理计算得到的 LCM 及 LS25CM 的晶格常数和结合能

Table 4 Lattice parameters and binding energy of LaCr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ and LaSr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ calculated based on first-principle calculations

Composition and space group	LaCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃		LaSr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	
	<i>R$\bar{3}$c</i>	<i>Pnma</i>	<i>R$\bar{3}$c</i>	<i>Pnma</i>
Lattice parameters	<i>a</i> =5.4129 Å	<i>a</i> =5.4368 Å	<i>a</i> =9.3468 Å	<i>a</i> =5.4174 Å
	α =60.8216°	<i>b</i> =7.6962 Å	α =33.9052°	<i>b</i> =7.6740 Å
		<i>c</i> =5.4720 Å		<i>c</i> =5.4539 Å
Binding energy (atom)/eV	−7.5397	−7.5401	−7.4621	−7.4638

α is the angle between the *b* axis and *c* axis of crystal unit cell.

体发生 Jahn-Teller 畸变, 并且畸变程度与 Mn³⁺ 的浓度有关^[36]。还原处理过的 LSCM 体系中, Jahn-Teller 畸变导致晶体偏离理想的立方结构, 形成菱方和(或)正交结构。理想立方结构转变为正交结构发生的畸变程度要远大于转变为菱方结构时的情况, 并因此形成如表 3 所示的正交结构中不一致的 Mn/Cr—O 键长。与理想立方结构相比, 正交结构中 O—Mn/Cr—O 键角也存在大幅度变化。Jahn-Teller 畸变是降低体系能量的一种方式, 因此虽然正交结构中 Mn/Cr—O 键能小于菱方结构中的 Mn/Cr—O 键能, 但前者的晶体结合能仍低于后者。不掺杂 Sr 时, LCM 晶体中 Mn³⁺ 浓度高, 引起较大幅度 Jahn-Teller 畸变使晶体形成单一正交相。掺杂 Sr 后, 如 XPS 分析部分所述, 体系中的 Mn⁴⁺ 增加和 Mn³⁺ 减少, 这是体系中 Mn/Cr—O 键能增大的原因, 但这时 Jahn-Teller 畸变程度减小, 晶体中形成一定比例的结合能更高的菱方相, 成为掺杂 Sr 导致体系结构稳定性降低的另一个原因; 经过还原处理后, 由于 Mn³⁺ 浓度升高, 体系重新表现出向正交相转变的趋势。

Tao 等^[17]报道 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3- δ} 在一定条件下还原热处理后形成了立方相, 这与本工作的结构分析结构不同。根据 Tao 等人的实验条件, 可以推测其样品中可能存在少量的 A 位离子空位, 导致 Mn 离子平均价态升高, 即 Mn³⁺ 浓度降低, 因此晶体内 Jahn-Teller 畸变程度减小, 形成了立方相结构。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了不同 Sr 含量的 LSCM 粉体, 分析了不同温度还原处理后各样品的晶体结构类型及转变规律, 探讨了不同晶型的结构稳定性差异及相互间的转变机制。XRD 结果表明, 当 Sr 掺杂量 $x \leq 0.2$ 时, 1 100 °C 下烧成制得单一菱方相粉体; 当 Sr 掺杂量 $x=0.3$ 时制得的粉体含少量 SrCrO₄ 相。各样品经过还原处理后, 样品 LCM 由菱方相转变为正交相; 样品 LS01CM、样品 LS02CM 中则同时存在菱方相和正交相, 且菱方相比比例随着 x 值增大呈增大趋势、随着还原温度升高呈减小趋势。综合分析 XPS、FTIR 和第一性原理计算结果发现, 高温还原处理的 LSCM 体系的结构转变规律受与 Mn³⁺ 浓度密切相关的 Jahn-Teller 畸变控制。更大程度的 Jahn-Teller 畸变使正交相比菱方相具有更稳定的结构。因此, 菱方相的存在与 Sr 掺杂引起的体系结合能升高共同导致了含 Sr 的 LSCM 材料在高温还原气氛条件下的结构稳定性低于 LCM 材料。

参考文献:

[1] 余剑峰, 罗凌虹, 程亮, 等. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2020, 41(5): 613–626.
YU Jianfeng, LUO Linghong, CHENG Liang, et al. J Ceram, 2020, 41(5): 613–626.
[2] 卢俊彪, 张中太, 唐子龙. 固体氧化物燃料电池的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(8): 1177–1180.
LU Junbiao, ZHANG Zhongtai, TANG Zilong. Rare Met Mater Eng,

- 2005, 34(8): 1177–1180.
- [3] ZHANG Y, KNIBBE R, SUNARSO J, et al. Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500 °C[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1700132.
- [4] XU Z Q, HU X Y, WAN Y H, et al. Electrochemical performance and anode reaction process for Ca doped $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrodes for symmetrical solid oxide fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 341: 136067.
- [5] MENG X Y, WANG Y, ZHAO Y Q, et al. *In-situ* exsolution of nanoparticles from Ni substituted $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ perovskite oxides with different Ni doping contents[J]. *Electrochim Acta*, 2020, 348: 136351.
- [6] YANG X X, SUN W, MA M J, et al. Enhancing stability and catalytic activity by *in situ* exsolution for high-performance direct hydrocarbon solid oxide fuel cell anodes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(21): 7826–7834.
- [7] SCIAZKO A, KUBOTA J, SATO K, et al. Microstructure and performance of Ni-free nano $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3\text{-Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_x$ Composite anode[J]. *ECS Trans*, 2021, 103(1): 2233–2243.
- [8] KNIGHT K. Structural phase transitions in BaCeO_3 [J]. *Solid State Ion*, 1994, 74(3–4): 109–117.
- [9] GATESHKI M, IGARTUA J M, HERN NDEZ-BOCANEGRA E. X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr_2MWO_6 (M Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15(36): 6199–6217.
- [10] KNIZEK K, HEJTMANEK J, JIRAK Z, et al. Structure, magnetism, and transport properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.45\text{--}0.75$) up to 1 200 K[J]. *ChemInform*, 2004, 35(23): 200423010.
- [11] MARRERO-LÓPEZ D, PEÑA-MARTÍNEZ J, RUIZ-MORALES J C, et al. High temperature phase transition in SOFC anodes based on $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ [J]. *J Solid State Chem*, 2009, 182(5): 1027–1034.
- [12] ZHA S W, TSANG P, CHENG Z, et al. Electrical properties and sulfur tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under anodic conditions[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(6): 1844–1850.
- [13] TAO S W, IRVINE J T S. Synthesis and characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(2): A252.
- [14] WU Y M, ZHEN Y D. On the development of an electrochemical sensor to measure SOFC fuel gas compositions[J]. *ECS Trans*, 2009, 25(2): 1149–1157.
- [15] ZAMUDIO-GARCÍA J, PORRAS-VÁZQUEZ J M, LOSILLA E R, et al. Efficient symmetrical electrodes based on LaCrO_3 via microstructural engineering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(1): 181–192.
- [16] DELEEBECK L, FOURNIER J L, BIRSS V. Comparison of Sr-doped and Sr-free $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$ SOFC anodes[J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(25–26): 1229–1237.
- [17] TAO S W, IRVINE J T S. Phase transition in perovskite oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ observed by *in situ* high-temperature neutron powder diffraction[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(23): 5453–5460.
- [18] WILES D B, YOUNG R A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns[J]. *J Appl Crystallogr*, 1981, 14(2): 149–151.
- [19] GIANNOZZI P, BARONI S, BONINI N, et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. *J Phys Condens Matter*, 2009, 21(39): 395502.
- [20] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [21] HAMANN D R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials[J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(8): 085117.
- [22] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data[J]. *J Appl Cryst*, 2011, 44(6): 1272–1276.
- [23] 蔡香民. 锰氧化物的结构[J]. 淮北煤师院学报(自然科学版), 2002, 23(1): 36–39.
CAI Xiangmin. *J Huaibei Ind Teach Coll Nat Sci Ed*, 2002, 23(1): 36–39.
- [24] MIZUSAKI J. Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ [J]. *Solid State Ion*, 2000, 129(1–4): 163–177.
- [25] HU Y, BOUFFANAIS Y, ALMAR L, et al. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ ($x=0.9, 1.0, 1.1$) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(7): 3064–3072.
- [26] TAGUCHI H, KIDO H, HIROTA K. The relationship between the crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4 -type $(\text{Ca}_{2-x}\text{Nd}_x)\text{MnO}_4$ [J]. *Solid State Sci*, 2013, 25: 22–27.
- [27] KARUPPIAH C, THIRUMALRAJ B, ALAGAR S, et al. Solid-state ball-milling of Co_3O_4 nano/microspheres and carbon black endorsed LaMnO_3 perovskite catalyst for bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Catalysts*, 2021, 11(1): 76.
- [28] CHENG J, GANESAN P, WANG Z, et al. Bifunctional electrochemical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Ni, Fe, Mn, and Cu): Efficient elemental doping based on a structural and pH-dependent study[J]. *Mater Adv*, 2022, 3(1): 272–281.
- [29] LI D, JIN Y M, LIU C J, et al. Effect of optimal GDC loading on long-term stability of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite cathodes[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(5): 6591–6596.
- [30] ZHANG W W, WANG H C, GUAN K, et al. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{CeO}_2$ heterostructured composite nanofibers as a highly active and robust cathode catalyst for solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(30): 26830–26841.
- [31] BARAN E J. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials[J]. *Catal Today*, 1990, 8(2): 133–151.
- [32] PECCHI G, CAMPOS C, PEÑA O, et al. Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2008, 282(1–2): 158–166.
- [33] NAGABHUSHANA B M, SREEKANTH CHAKRADHAR R P, RAMESH K P, et al. Combustion synthesis, characterization and metal–insulator transition studies of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.0\leq x\leq 0.5$)[J]. *Mater Chem Phys*, 2007, 102(1): 47–52.
- [34] WANG X, CUI Q L, PAN Y W, et al. X-Ray photoelectron and infrared transmission spectra of manganite system $\text{La}_{0.5-x}\text{Bi}_x\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($0\leq x\leq 0.25$)[J]. *J Alloys Compd*, 2003, 354(1–2): 91–94.
- [35] SITHOLE M N, OMONDI B, NDUNGU P G. Synthesis and characterization of $\text{Ce}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite material: Potential cathode material for low temperature SOFCs[J]. *J Rare Earths*, 2017, 35(4): 389–397.
- [36] 郭琪艳. La-Sr-Mn-O 基异质结的磁性[D]. 太原: 太原科技大学, 2023.
GUO Qian. *Magnetism of La-Sr-Mn-O based heterojunction*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2023.

Crystal Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ Perovskites Reduced at High-Temperature

CHEN Dongmei^{1,3}, XU Xu^{1,3}, LUO Linghong^{1,3}, WANG Leying^{1,3}, CHENG Liang^{2,3}, YU Jianfeng^{1,3}, HANG Qi^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

3. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Fuel Cell Material and Devices, Jingdezhen Ceramic University, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) perovskite as a SOC fuel electrode material has attracted much attention due to its excellent comprehensive performance. However, there is still a lack of systematic and in-depth research on its structural stability that is affected by some factors such as Sr content, temperature, and atmosphere under operating conditions of SOC. In particular, previous work indicates that this material exhibits different electrode performances and crystal structures under Sr-free and Sr-containing conditions, having the Sr content impact on its structural stability and electrochemical performance. Therefore, this paper was to analyze the crystal structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ heat-treated in a reducing atmosphere at elevated temperatures from 500 °C to 1 000 °C. In addition, the mechanism of crystal structural transformation of LSCM in a high-temperature reducing atmosphere was also discussed.

Methods The LSCM precursors with different Sr contents (*i.e.*, x of 0, 0.1, 0.2, and 0.3) were prepared by a citric acid sol-gel method. The precursors were calcined into LSCM powders in a muffle furnace at 1100 °C. The LSCM powders were then thermally reduced in a reducing atmosphere at 500 °C–1 000 °C. After reduction, the phase transformations of each sample were characterized by X-ray diffraction (XRD). The lattice constants of the samples were calculated based on the Rietveld method using a software named Rietica. In addition, the first-principles calculations, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were also performed to reveal the effects of Sr content and reduction heat treatment on the crystal transformation of LSCM.

Results and discussion The samples with different Sr contents were calcined in air at 1 100 °C. A single trigonal phase appears when the Sr contents $x \leq 0.2$, while a small amount of SrCrO_4 phase occurs besides the perovskite phase when $x=0.3$. After reduction at elevated temperatures, the sample with x of 0 transforms from a trigonal phase to an orthorhombic phase, and its crystal structure is relatively stable according to the fact that there are no other phases formed with increasing the reduction temperature. The XRD patterns of LCM samples reduced at different temperatures are analyzed using the Rietveld method. The results show that the unit cell volume of the reduced perovskite samples increases with the increase of heat treatment temperature from 700 °C to 1 000 °C. However, the unit cell volume of the sample reduced at 600 °C is smaller than that at 500 °C. This is because the sample begins to lose a considerable amount of oxygen at 500–600 °C during the reduction heat treatment, leading to a significant change in the shape of the crystal unit cell. For the samples with x of 0.1 and 0.2, trigonal and orthorhombic phases co-exist, and the proportion of trigonal phase increases with increasing x value but decreases with increasing reduction temperature. A layered perovskite oxide phase of $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$ appears in the sample with x of 0.2 when the reduction temperature increases to 900 °C, indicating that this sample has a poorer structural stability, compared with the sample with x of 0.1. According to the XPS results, compared with the LCM without Sr, the Mn^{3+} concentration in the reduced LSCM is relatively low as the Sr content increases, which can alleviate the Jahn-Teller distortion. Therefore, LSCM tends to form a trigonal phase, while LCM undergoes a more significant Jahn-Teller distortion, making it tends to transform into a more stable structure of orthorhombic phase than trigonal phase. The FTIR spectra reveal that the Mn/Cr—O bond energy increases in the LSCM perovskite with the increase of Sr content. The lattice parameters of each sample are calculated using the Rietveld method based on the XRD data, and subsequently the lengths of Mn/Cr—O bonds of each crystal are calculated. The results demonstrate that the length of Mn/Cr—O bond in the crystals decreases with the increase of Sr content, which is consistent with the conclusion derived from the FTIR spectra. However, the first-principles calculations confirm that the binding energy of the crystal of LSCM gradually increases with the increase of Sr content. Therefore, in summary, the existence of trigonal phase and the increase of binding energy caused by Sr doping jointly lead to the fact that the structural stability of Sr-containing LSCM perovskite is lower than that of Sr-free LCM under high-temperature reduction atmosphere conditions.

Conclusions The structural transformation process and regularity of the LSCM perovskites under high-temperature reducing atmosphere were mainly controlled by the Jahn-Teller distortion, which depended on the concentration of Mn^{3+} . The LCM without Sr underwent a more significant Jahn-Teller distortion, making it form an orthorhombic phase. The increase of Sr content mitigated the Jahn-Teller distortion, making the Sr-containing LSCM perovskites more likely to form a trigonal phase as well as possess an increased binding energy, thus reducing the structural stability of LSCM.

Keywords solid oxide cells; fuel electrode; perovskite; phase transition; Jahn-Teller distortion