



国际电气工程先进技术译丛

 Springer

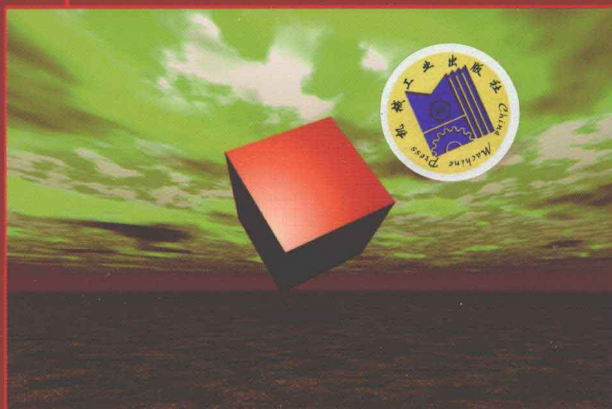
用于制造固体氧化物 燃料电池的钙钛矿型氧化物

Perovskite Oxide for
Solid Oxide Fuel Cells

(日) Tatsumi Ishihara 著
王崇臣 冯利利 汪长征 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



国际电气工程先进技术译丛

用于制造固体 氧化物燃料电池的 钙钛矿型氧化物

(日) Tatsumi Ishihara 著
王崇臣 冯利利 汪长征 等译



机械工业出版社

本书是一部全面介绍钙钛矿型氧化物在固体氧化物燃料电池(SOFC)中应用的著作。全书共分15章,内容涉及钙钛矿型氧化物及其相关材料结构;钙钛矿型氧化物的离子导电性、质子导电性和氧离子的扩散性;钙钛矿型氧化物用作SOFC的阴极、阳极及电解质材料等。本书的作者参考了该领域大量的相关期刊论文、会议论文和研究报告,从众多资料中总结了用来制造SOFC的钙钛矿型氧化物的性质和性能,展现了该领域的最新发展成果。

本书内容系统、全面、翔实,文字深入浅出,适合从事燃料电池及其相关领域的技术研发人员、工程技术人员、管理者及高等院校相关专业师生使用。

Translation from the English language edition: "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells" by Tatsumi Ishihara (Ed.).

Copyright© 2009 Springer Science + Business Media, LLC.

All Rights Reserved.

本书中文简体字版由Springer授权机械工业出版社独家出版。版权所有,侵权必究。

本书版权登记号:图字01-2010-2052号

图书在版编目(CIP)数据

用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物/(日)辰巳石原著;王崇臣等译. —北京:机械工业出版社,2012.8

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文:Perovskite oxide for solid oxide fuel cells

ISBN 978-7-111-39067-1

I. ①用… II. ①辰…②王… III. ①钙钛矿型结构-氧化物-固体电解质电池-燃料电池 IV. ①TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第154254号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:顾谦 责任编辑:顾谦

版式设计:霍永明 责任校对:陈立辉

封面设计:马精明 责任印制:李妍

北京诚信伟业印刷有限公司印刷

2012年9月第1版第1次印刷

169mm×239mm·16.75印张·322千字

0001—2500册

标准书号:ISBN 978-7-111-39067-1

定价:69.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010)68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010)88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203 封面无防伪标均为盗版

译者序

由于传统化石能源的储备有限以及所带来的全球生态环境污染，世界各国纷纷采取切实措施保护环境、开发新能源。固体氧化物燃料电池（SOFC）具有燃料适应性广、能量转换效率高、全固态、模块化组装、零污染等突出优点，在固定电站（大型集中供电、中型分电和小型家用热电联供等民用领域）和移动电源（船舶动力电源、交通车辆动力电源）方面均具有广阔的应用前景，是一种高效、洁净的化学电源，日益受到人们广泛关注和高度重视。

SOFC的开发始于20世纪40年代，但是在80年代以后其研究才得到长足发展。早期开发出来的SOFC工作温度较高，一般为800~1000℃。目前科学家们正致力于开发中低温SOFC，如果工作温度进一步降低，SOFC的可靠性、持久性、稳定性将得到极大的提高和改善，其实际应用成为可能。另外，较低的运行温度将有利于缩短启动时间，并降低因为热辐射而产生的能量损失。中低温SOFC的研制是SOFC商业化的必然趋势，阴极材料和电解质的研制是影响其发展的关键问题之一。

传统的以 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 为电解质的SOFC通常需要在800~1000℃高温下运行，造成材料的选择困难、制备工艺复杂、成本过高，给SOFC的商业化带来一定困难。为此，就需要以较快的氧化物离子导体来替代传统的 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 电解质。相关材料科学的发展对SOFC的研究与应用具有明显的推动作用，现在通常认为像 $LaGaO_3$ 这一类新型电解质对制造中温SOFC极为有用。此外，钙钛矿型复合氧化物由于其较高的混合导电性和较好的催化活性也被越来越广泛地应用于SOFC的阴极材料中。

本书的诸位作者参考了大量期刊论文、会议论文集等资料，对用来制造SOFC的钙钛矿型氧化物的性质和性能的最新发展进行综述。

我国是一个能源消费大国，能源紧张问题尤为突出，更迫切需要开发高效利用燃料的相关技术和方法。尽管我国在相关领域已经取得了一些成绩，但是与发达国家相比，相关研究起步晚、资金投入不够、资料积累不多，所以在此领域技术明显落后。在此背景下，翻译这本书的目的是向国内读者系统地介绍钙钛矿型氧化物和SOFC的发展现状，尤其是用于SOFC的钙钛矿型氧化物的基本理论及技术应用。本书适合SOFC研究与应用领域的研究者、工程人员、管理人员及其他技术人员以及高等院校相关专业师生阅读。我们期望本书的出版对国内相关领

IV 用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物

域的发展有所帮助。如果能做到这一点，我们将非常欣慰。

在翻译过程中，我们深感本书诸位作者具有开阔的学术视野和奔放的研究思想。

本书的翻译人员有王崇臣（前言、第1~5章）、冯利利（第6章、第7章、第10章、第12章和第13章）和汪长征（第8章、第9章、第11章、第14章和第15章），全书由王崇臣统稿。在翻译过程中，郭广亮、王一雯、杨一帆、李琳、童晶晶、侯琴、吴川、张晓转、徐敬明、中春晓、刘泊、毛丰、张丽等人提供了支持与帮助，在此一并表示感谢。机械工业出版社顾谦老师为本书的翻译、编辑、加工、出版付出了辛勤的劳动，在此深表谢意。由于时间仓促以及我们有限的知识面，译文中肯定有疏漏或欠妥之处，诚冀读者批评指正。

译者
2012年8月8日
于北京

前 言

燃料电池因其在将化学能转化成电能的过程中不会产生污染空气的物质而具有广阔的发展前景。燃料电池种类繁多，包括：聚合物电解质燃料电池（PEFC）、磷酸电解液燃料电池（PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）、碱性燃料电池（AFC）等。在上述燃料电池中，SOFC效率最高，并且具有诸多优点，比如燃料选择灵活、高度可靠性、电厂辅机设备简单以及实践时间长。因此，SOFC备受电厂的青睐，并且作为热电二联体已经接近市场化。发展至今，有多种钙钛矿型氧化物被用作SOFC的组件，比如掺杂 LaMnO_3 阴极氧化物和 LaCrO_3 连接材料是最为常见的SOFC材料。目前，SOFC在高于1073K的温度下运行。然而，要想使SOFC进一步发展，降低其运行温度势在必行。降低运行温度后，SOFC的可靠性、持久性、稳定性将得到极大的提高和改善。另外，较低的运行温度将有利于缩短启动时间，并降低因为热辐射而产生的能力损失。为此，就需要较快的氧化离子导体来替代传统的 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 电解质。现在通常认为像 LaGaO_3 这一类新型电解质对制造中温SOFC极为有用。

尽管目前有一些与燃料电池相关的图书出版，但是未见SOFC材料方面的专著面世。本书将对用来制造SOFC的钙钛矿型氧化物的性质和性能的最新发展进行综述。每个章节均由相关领域的国际知名研究者撰写。本书主要读者是SOFC领域的研究者、工程人员、管理人员及其他技术人员。多数章节所包含的内容非常基础，亦可作为研究生的SOFC教材。我期望本书能够在材料方面对SOFC的发展有所贡献。当前，全球变暖以及能源危机是人类社会可持续性发展所面临的最为严重的问题。我相信SOFC技术将有利于解决上述问题。

非常感谢美国宇航局 Glenn 研究中心的 Narottam Bansal 博士编辑并通读本书。三菱材料株式会社的 Taner Akbay 博士对每章进行了润色，在此对他表示感谢。最后，感谢各位作者在百忙之中抽出时间撰写本书。

Tatsumi Ishihara

日本福冈市

2008 年 8 月

目 录

译者序

前言

第 1 章 钙钛矿型氧化物的结构和性能	1
1.1 简介	1
1.2 钙钛矿型氧化物的结构	1
1.3 钙钛矿型氧化物的典型性能	7
1.4 钙钛矿型氧化物的制备	12
1.5 钙钛矿型氧化物在 SOFC 中的应用	14
参考文献	15
第 2 章 中温 SOFC 的研究进展	16
2.1 简介	16
2.2 SOFC 的典型特征	17
2.2.1 SOFC 的优缺点	17
2.2.2 中温 SOFC 问题	19
2.2.3 堆设计	31
2.3 中温 SOFC 堆/系统发展概况	32
2.3.1 Kyocera 公司/Osaka Gas 公司	32
2.3.2 三菱材料公司	33
2.3.3 TOTO 公司研发的微型 SOFC	33
2.4 展望	34
2.4.1 应用	34
2.4.2 中温 SOFC 燃料的适应性和可靠性	36
2.4.3 混合系统	36
2.5 小结	37
参考文献	37

第 3 章 钙钛矿型化合物的离子导电	39
3.1 简介	39
3.2 钙钛矿型化合物的导电行为	40
3.3 钙钛矿型氧化物的离子导电性的早期研究	42
3.4 氧离子导电	45
3.5 质子导电	48
3.6 锂离子导电	51
3.7 卤素离子导电	52
3.8 银离子导电	53
参考文献	53
第 4 章 用作 SOFC 电解质的钙钛矿型氧化物的氧离子导电	55
4.1 简介	55
4.2 氧化物中的氧离子电导率	55
4.3 钙钛矿型氧化物的氧离子导电性	57
4.4 掺杂 Sr 和 Mg 的 LaGaO ₃ 基氧化物 (LSGM) 作为新型氧 离子导体	60
4.4.1 La 和 Ga 作为掺杂剂的作用	60
4.4.2 过渡金属掺杂对 LSGM 氧离子电导率的影响	62
4.5 LSGM 电解质的基本性质	65
4.5.1 La-Sr-Ga-Mg-O 的相图	65
4.5.2 和 SOFC 组分的反应性	65
4.5.3 热膨胀行为及其他性质	66
4.5.4 少数载劣行为	67
4.5.5 氧离子的扩散	69
4.6 使用 LSGM 电解质的单电池性能	72
4.7 用于运行温度低于 773K 的 LaGaO ₃ 薄膜电解质的制备	74
4.8 钙钛矿相关氧化物的阳离子电导率	76
4.9 小结	78
参考文献	79
第 5 章 钙钛矿型氧化物中氧离子的扩散性	81
5.1 简介	81
5.1.1 扩散系数的定义	81

VIII 用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物

5.1.2 氧气示踪物扩散系数	82
5.1.3 表面交换系数	83
5.1.4 缺陷化学及氧的输送	84
5.1.5 缺陷平衡	84
5.2 电子—离子混合导电型氧化物 (MEIC) 的扩散性	86
5.2.1 A 位阳离子对氧扩散的影响	87
5.2.2 B 位阳离子对氧扩散的影响	88
5.2.3 A 位阳离子空位对氧扩散的影响	88
5.2.4 氧扩散系数与温度之间的关系	89
5.2.5 氧分压的作用	91
5.3 离子导电型钙钛矿的氧扩散	92
5.4 钙钛矿相关材料的氧扩散	92
5.5 氧扩散参数之间的关系	93
5.6 小结	95
参考文献	95

第 6 章 钙钛矿型氧化物及相关材料的晶体结构无序、移动氧离子扩散途径及晶体结构

6.1 简介	99
6.2 高温中子粉末衍射	100
6.3 离子导电型导体移动氧离子扩散途径解释中的数据处理的 Rietveld 分析、熵最大法 (MEM)、以熵最大法为基础拟合 (MPF)	101
6.4 快速氧离子导体 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{2.8}$ 中氧离子扩散途径	102
6.4.1 简介	102
6.4.2 实验及数据处理	103
6.4.3 结果与讨论	103
6.5 具有双钙钛矿结构的氧离子导体 $\text{La}_{0.64}(\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08})\text{O}_{2.99}$ 中氧离子的扩散途径	108
6.5.1 简介	108
6.5.2 实验及数据处理	108
6.5.3 结果与讨论	108
6.6 具有立方相钙钛矿结构的阳极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ 以及 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 的晶体结构及其氧离子结构无序	112

6.6.1 简介	112
6.6.2 实验及数据处理	113
6.6.3 结果与讨论	113
6.7 具有 K_2NiF_4 型结构的掺 Pr_2NiO_4 基混合离子—电子导体 ($Pr_{0.9}La_{0.1}$) ₂ ($Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05}$) $O_{4+\delta}$ 的结构无序和 氧离子扩散路径	118
6.7.1 简介	118
6.7.2 实验与数据处理	119
6.7.3 结果与讨论	119
6.8 小结	122
参考文献	123
第7章 用作 SOFC 阴极的钙钛矿型氧化物	126
7.1 简介	126
7.2 阴极材料所需的性能	126
7.2.1 催化活性	127
7.2.2 电子传导	128
7.2.3 氧传输(体相或表面)	129
7.2.4 化学稳定性和兼容性	130
7.2.5 形态稳定性	130
7.3 阴极反应及极化的一般说明	130
7.3.1 氧电极过程	130
7.3.2 阴极—电解质界面的等效电路	131
7.4 高温 SOFC 阴极: (La, Sr) MnO_3	133
7.4.1 传输性能和电化学反应	133
7.4.2 LSM 的化学和形态稳定性	135
7.5 中温 SOFC 的阴极: (La, Sr) CoO_3 、(La, Sr)(Co, Fe) O_3	137
7.5.1 钴基钙钛矿型化合物阴极的一般特征	137
7.5.2 模型电极的电化学反应: $A(La, Sr)CoO_3$ 致密薄膜	137
7.5.3 有氧化铈夹层和无氧化铈夹层时氧化钴上 (La, Sr) CoO_3 的电化学响应	140
7.6 小结	140
参考文献	141
第8章 SOFC 的钙钛矿型氧化物阳极	143
8.1 简介	143

X 用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物

8.2	SOFC 的阳极材料	144
8.3	钙钛矿化学	145
8.4	掺杂、非化学计量和导电性	146
8.5	钙钛矿阳极材料	148
8.6	$A(B, B')O_3$ 钙钛矿	152
8.7	钨铜阳极材料	153
8.8	全钙钛矿 SOFC 的阳极材料	153
8.9	小结	154
	参考文献	154
第 9 章	使用镱酸镧的中温 SOFC	157
9.1	简介	157
9.2	电池研发	157
9.2.1	电解质	157
9.2.2	阳极	158
9.2.3	阴极	161
9.3	堆栈的研发	162
9.4	模块研发	164
9.4.1	1kW 级单堆栈模块	164
9.4.2	10kW 级多堆栈模块	165
9.5	系统研发	168
9.6	堆栈建模	170
	参考文献	173
第 10 章	使用镱酸镧 ($LaGaO_3$) 基新电解质的快速启动型 SOFC	175
10.1	简介	175
10.2	微管电池开发	176
10.3	快速热循环	180
10.4	燃料适应性	181
10.5	堆的开发	183
10.6	小结	185
	参考文献	185
第 11 章	钙钛矿型氧化物中的质子导电性	186
11.1	简介	186

11.2 受体掺杂钙钛矿的质子导电性	187
11.2.1 氧化物中的质子	187
11.2.2 受体掺杂钙钛矿的水合作用	188
11.2.3 质子扩散	190
11.2.4 电荷迁移和质子导电性	192
11.2.5 受体掺杂简单的钙钛矿 ABO_3 的质子导电性	193
11.2.6 缺陷受体相互作用的影响	195
11.2.7 晶界	196
11.3 内在氧气缺乏的钙钛矿质子导电性	196
11.3.1 有序缺氧的水化作用	196
11.3.2 无序内在缺氧性的命名和水合作用	197
11.3.3 包含水化的内在缺氧钙钛矿(氢氧化物)的有序—无序反应	198
11.4 无掺杂钙钛矿的水合作用	198
11.5 非钙钛矿型氧化物和磷酸盐选定类中的质子导电性	199
11.6 质子导电性 SOFC 的发展	201
11.7 小结	203
参考文献	204
第 12 章 铈和锆基钙钛矿型氧化物中的质子传导	208
12.1 简介	208
12.2 电导率	209
12.3 电极的活化/钝化	211
12.4 稳定性	212
12.5 掺杂物	214
12.6 质子空穴混合传导	218
参考文献	221
第 13 章 钙钛矿型氧化物中质子传导的机理	223
13.1 简介	223
13.2 质子位	224
13.3 质子传导机理(无掺杂,立方钙钛矿)	225
13.4 难题(对称性减少、掺杂、混合位占据)	228
13.5 燃料电池应用的质子传导电解质发展的意义	230
参考文献	231

第 14 章 质子传导钙钛矿型中温 SOFC	233
14.1 简介	233
14.2 FC 的制备	236
14.3 FC 的表征	237
14.4 FC 的操作和评价	237
14.5 小结	241
参考文献	241
第 15 章 用于 SOFC 连接体的 LaCrO₃ 基钙钛矿	243
15.1 简介	243
15.2 烧结性质及与其他组分的化学相容性	243
15.3 电子电导率	245
15.4 缺陷化学和氧气电化学渗漏	247
15.5 还原和温度变化时的晶格膨胀	250
15.6 机械强度	250
15.7 小结	251
参考文献	251

第 1 章 钙钛矿型氧化物的结构和性能

Tatsumi Ishihara

1.1 简介

含 2 个或 2 个以上不同阳离子的氧化物被称为复合氧化物。与简单的氧化物不同，复合氧化物具有多样的结构类型。在某些特殊的情况下，同种元素在其氧化物中呈现出不同的氧化值，而这种氧化物也被称为复合氧化物。例如，在复合氧化物 Eu_3O_4 中，同时存在 $\text{Eu}(\text{III})$ 和 $\text{Eu}(\text{II})$ ，并分别呈现六配位和八配位环境。然而，多数典型的复合氧化物的结构中含有 2 个或 2 个以上不同阳离子的简单氧化物，并具有不同的氧化值、离子半径和配位数。这种结构的多样性导致其具有那些简单氧化物所不能比拟的性能。比如，被我们熟知的且非常重要的复合氧化物——尖晶石 (AB_2O_4) 就具有突出的磁性能。这种复合氧化物的结构也呈现出非常有趣的复杂性。由于在其结构中阳离子 A 和 B 的半径尺寸接近，所以这类氧化物是复合氧化物结构多样性的典型例子。理想情况下，1 个六配位的阳离子占据 A 位置，另 1 个六配位的阳离子占据 B 位置。有时，A 和 B 位置是被不同的阳离子混合占用的。在结构复杂的尖晶石复合氧化物中，同种阳离子占据 A 和 B 两个位置，但配位环境各异。因此，复合氧化物性能的多样性是其中一个特点，而性能的多样源于复杂、多变的结构。复合氧化物，特别是钙钛矿型氧化物，展现了其丰富多变的结构及性能，本章将对此予以叙述。

1.2 钙钛矿型氧化物的结构

钙钛矿型氧化物的结构可用 ABO_3 分子式表示，其中 A 和 B 代表两种不同的阳离子。钛铁矿型结构具有和钙钛矿型结构相同的组分，分子式也是 ABO_3 。但是，钛铁矿型结构中的占据八面体 A 和 B 位置的是大小相似的阳离子，且两者共处于一个八面体结构中。因此，尽管钙钛矿型结构和钛铁矿型结构具有相同的

T. Ishihara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University,

Motoooka 744, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

e-mail: ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp

化学式，但是钛铁矿或钛铁矿型的结构（如 LiSbO_3 ）与钙钛矿型结构迥然不同。

钙钛矿型氧化物是一类非常重要的复合氧化物，最近还发现了一些与钙钛矿型氧化物结构相似的化合物。典型的结构包括半径较大的 A 和半径较小的 B，其中 A 占据由 12 个氧原子组成的十面体的中心位置，而 B 占据由 6 个氧离子组成的八面体中心位置。有一些复杂的卤化物、硫化物以及氧化物具有钙钛矿型结构。（Mg, Fe） SiO_3 或 CaSiO_3 被看作岩石圈中主要的化合物^[1,2]。迄今为止，已经发现了一些钙钛矿型氧化物中占据 A 和 B 位置的阳离子的电荷组合，比如 1 + 5、2 + 4 和 3 + 3。甚至，还发现了更为复杂的组合，比如， $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ ，其中 $\text{B}' = \text{Sc}, \text{Fe}$ 和 $\text{B}'' = \text{Nb}, \text{Ta}$ 或者 $\text{La}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ ，其中 $\text{B}' = \text{Ni}, \text{Mg}$ 等， $\text{B}'' = \text{Ru}(\text{IV})$ 或 $\text{Ir}(\text{IV})$ 。另外，很多 ABO_3 化合物具有多晶态结构，和多数钙钛矿对称结构相比略有畸变。

钙钛矿型氧化物的理想结构为立方晶格，如图 1.1 所示。尽管具有此种理想立方结构的化合物极少，但是具有畸变立方结构的化合物却为数众多（如六角形或斜方结构）。另外，尽管有些化合物具有理想的立方结构，但多数会因为略有畸变而降低了其对称性。表 1.1 列出了一些典型的钙钛矿型氧化物。从中我们很容易发现，许多钙钛矿型氧化物的结构为菱形格。此外，我们观察到大量氧化物存在氧或阳离子缺陷。由于具有较大的晶格能，尽管存在明显的阳离子或氧缺陷，许多化合物仍被归类为钙钛矿型氧化物。但它们的结构有各种不同形式的畸变，并影响到它们的性能，特别是它们的铁磁或铁电性能。

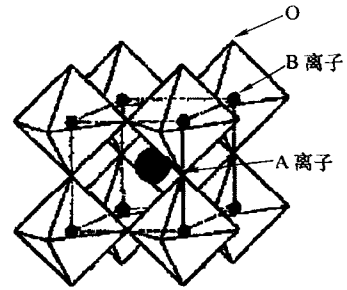


图 1.1 理想的钙钛矿型结构

表 1.1 典型的钙钛矿型化合物

化合物	晶格系数 / × 10nm		
	a	b	c
	立体晶系		
KTaO_3	3.989		
NaTaO_3	3.929		
NaNbO_3	3.949		
BaMnO_3	4.040		
BaZrO_3	4.193		
SrTiO_3	3.904		
KMnF_3	4.189		
KFeF_3	4.121		

(续)

化合物	晶格系数/ $\times 10\text{nm}$		
	a	b	c
	四方晶系		
BiAlO_3	7.61		7.94
PbSnO_3	7.86		8.13
BaTiO_3	3.994		4.038
PdTiO_3	3.899		4.153
TiMnCl_3	5.02		5.04
	LaAlO ₃ 型		
LaAlO_3	5.357	$\alpha = 60^\circ 06'$	
LaNiO_3	5.461	$\alpha = 60^\circ 05'$	
BiFeO_3	5.632	$\alpha = 60^\circ 06'$	
KNbO_3	4.016	$\alpha = 60^\circ 06'$	
	GdFeO ₃ 型		
GdFeO_3	5.346	5.616	7.668
YFeO_3	5.283	5.592	7.603
NdGaO_3	5.426	5.502	7.706
CaTiO_3	5.381	5.443	7.645
NaMgF_3	5.363	5.503	7.676

为理解 ABO_3 型氧化物的结构与理想立方结构的偏差, 可先将其视为完美的离子晶体。在这种理想结构中, A、B 和 O^{2-} 的离子半径遵循以下关系:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

因此, 钙钛矿型氧化物的结构与理想结构的偏差可用容限因子 (t) 来表示:

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

一般情况下, 钙钛矿型化合物的容限因子 t 介于 0.80 ~ 1.10 范围内。容限因子较小的氧化物呈现钛铁矿型结构。不言而喻, 理想立方体结构的容限因子 t 应接近 1, 至少不应低于 0.89。图 1.2 给出了 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 和 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 组合的晶体群, 这种情况源于与理想结构的偏差^[3]。随着 t 值的减小, 由于偏差的逐渐增大而导致晶格由立方结构变为三斜结构。

我们注意到容许因子 t 较低的氧化物在钛铁矿型结构中晶化, 其中钛铁矿是钙钛矿型结构的一个多晶型现象。对于理想的立方体结构而言, 似乎没有必要的提及容许因子 t 的值接近于 1 或至少要大于 0.89。图 1.2 显示了 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 和

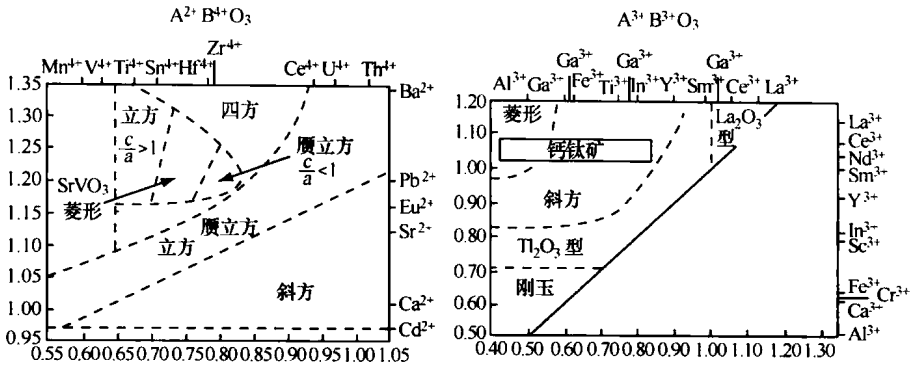


图 1.2 占据 A 和 B 位置的离子半径对钙钛矿型结构偏差的影响

$A^3+B^3+O_3$ 这两个化合物的晶群，这与理想结构的偏差有关^[3]。随着 t 值下降，由于结构扭曲的增强，整个晶格的结构从立方晶系变换成三斜晶系。

图 1.3 列出了适于结合在钙钛矿型结构中的化学元素。显而易见，除稀有气体元素外，几乎所有的元素，包括掺杂物，均可填充在钙钛矿晶格中 A 或 B 位。这类化合物的稳定性和晶群类型主要取决于阳离子 A 和 B 离子半径的比值。事实上，钙钛矿型结构不但与离子的大小有关，而且还受 A 和 B 原子性质的影响。例如，当 $AMnO_3$ 中的 A 离子是 La 或者是 Ce-Dy 时，该化合物为钙钛矿型结构，但当 A = Ho-Lu 或者 Y 时^[4]，该类化合物会形成六方体结构，其中 Mn 和 A 的配位数分别为 5 和 7。这里，应注意 B 原子的性质，如果其参与成键的共价性较强，那么它的配位数就会低于 6。BaGeO₃ 就是一个典型的例子。尽管 t 值接近于 1，也就是说符合理想的离子大小的组合，但是 BaGeO₃ 并非呈现钙钛矿型结构，而是一种硅酸盐类型的结构。产生这种差别的原因在于 Ge 优先采用的配位数为 4。另外，借助于高压技术的发展，以 Ge 基钙钛矿型氧化物的合成已有报道^[5]。因为 Ge 的配位数随着合成压力的增大而增加，所以合成此类化合物时，优先形成高配位数的钙钛矿型结构，CaGeO₃ 即为一个典型的例子。另一类有趣的钙钛矿型化合物为氮化合物，即 $LaWO_{3-x}N_x$ 、 $LaTiO_2N$ 等。因此，由离子半径大小决定的 t 值是衡量钙钛矿型结构稳定性的一个重要参数，然而依旧要兼顾考虑到组分元素的化学性质，比如组分的配位数。

随后，将讨论钙钛矿型化合物中超分子结构的形成。如果 B 位的阳离子逐步被掺杂剂取代，且两者离子半径存在较大的差别，将会导致超分子结构的形成，而不是两种离子随机排列。Ba₂CaWO₆ 就是典型的例子，亦可以将其看作 Ba₂(CaW)O₆。相同的情况是，在通式为 Ba₃MTa₂O₉ 时，当 M 为 Fe、Co、Ni、Zn 或 Ca 时，M 和 Ta 离子在八面体中是随机分布的；然而，在 Ba₃SrTa₂O₉ 却存在六方晶格的超分子结构。在钙钛矿型化合物中另一类有趣的超分子结构是 A