中图分类号: **TB34** 文献标识码: А

文献编号: DOI:

1005-1198 (2016) 01-0041-06 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.01.005

研究论文

$Sm_{1-x}Sr_{x}Fe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ 陶瓷的导电性能与 热膨胀性能

杨永青、肖 静、刘会栋、黄端平、徐 庆 武汉理工大学 材料科学与工程学院、武汉 430070

摘 要:本文探讨了采用离子半径较小的 Sm³⁺代替 La_{0.3}Sr_{0.3}Fe_{1-x}Cr_xO₃₋₈中的 La³⁺以降低这 类阴极材料热膨胀系数的可行性。采用甘氨酸-硝酸盐法合成了 $Sm_{1-x}Sr_xFe_0$ 2 Cr_0 3 $O_{3-\delta}$ (x = 0.5 ~ 0.7) 粉体、在1350℃ 下烧结得到陶瓷样品。测试结果表明、陶瓷样品的相对密度均达到95% 以 上; 在 700°C 下, 陶瓷样品的电导率为~44 S·cm⁻¹; 在 40°C ~ 1000°C 温度范围内, 陶瓷样品的 平均热膨胀系数为 12.8×10⁻⁶K⁻¹~14.1×10⁻⁶K⁻¹。

关键词: 甘氨酸--硝酸盐法; 阴极材料; 电导率; 热膨胀系数

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) 是一种将燃料和氧化剂中的化学能直接转 化为电能的电化学装置,具有能量的综合转化效率高、燃料适应性强和运行无污染的优点^[1]。目前, 将工作温度降低至中温范围 (600°C~800°C) 是 SOFC 技术的一个重要发展方向。工作温度的降低 可以避免高的运行温度引起的诸多技术、经济问题、如电池材料的选择受限、电池系统的密封困难、 运行成本昂贵等^[2,3]。然而,工作温度的降低会使得阴极材料的催化活性降低,阴极的极化电阻明显 增加^[4]。因此,高性能的阴极材料是发展中温 SOFC 技术的关键材料。

长期以来, 中温 SOFC 阴极材料的研究主要集中在钙钛矿结构的电子-离子混合导体上。其中, 以La_{1-x}Sr_xCo_{1-v}Fe_vO₃^[5,6]、Ba_{1-x}Sr_xCo_vFe_{1-v}O₃₋₆^[7]、Sm_{1-x}Sr_xCoO₃₋₆^[8]等为代表的 Co 基钙钛矿体系具 有优异的氧交换系数、氧扩散系数和对氧还原的催化活性,一直被认为是很有希望的中温 SOFC 阴 极的候选材料。但是, Co基钙钛矿体系却普遍存在着热膨胀系数过高 (Co易氧化还原) 和在阴极实 际工作条件下结构稳定性较差 (Co 易蒸发和被还原)的不足,不利于 SOFC 的长期运行稳定性^[9,10]。

因此,国内外研究者一直在探索无 Co的钙钛矿结构阴极材料。近年来 Fe 基钙钛矿结构阴极材

第一作者: 杨永青 (1992-), 男, 安徽黄山人, 硕士研究生。E-mail: yqyang243@163.com。

收到修改稿日期: 2016-02-03 收稿日期: 2016-01-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51572204); 武汉市科技局国际合作项目 (2014030709020315)。

通讯作者: 徐 庆 (1966 -), 男, 湖北武汉人, 教授。E-mail: xuqing@whut.edu.cn。

料的研究非常引人关注^[11,12]。与 Co 基钙钛矿材料相比,这类 Fe 基钙钛矿材料在阴极实际工作条件 下有着更好的结构稳定性。最近,国外研究者^[13]研制出 La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO₃₋₆ (x = 0 ~ 0.3) 电极材料, 发现该体系具有优良的导电性能,在中温范围内和很宽的氧分压下有着强的结构稳定性,并表现出 优异的对氧还原催化活性,在 800°C 和空气气氛下其阴极极化电阻为 0.081 Ω ·cm² ~ 0.105 Ω ·cm²。然 而, La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-δ}材料的热膨胀系数较高 (16.3 × 10⁻⁶ K⁻¹ ~ 19.2 × 10⁻⁶ K⁻¹), 难以与中温 SOFC 的电解质材料相匹配。

有研究结果表明^[14-16], 减小钙钛矿结构复合氧化物中 A 位的平均离子半径有利于降低其热膨胀 系数。能否通过采用离子半径较小的 Sm³⁺代替 La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-δ}中的 La³⁺来降低这类材料的热膨 胀系数,这一设想值得尝试和研究。因此,本文研究了 Sm_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-δ} (x = 0.5 ~ 0.7) 阴极材料 的合成、导电性能和热膨胀性能,探讨 A 位离子组成变化对导电性能和热膨胀性能的影响。

1实验

采用甘氨酸-硝酸盐法合成 Sm_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Cr_{0.3}O₃₋₆ (x = 0.5~0.7, 简称 SSFC) 体系粉体。按化学计量比分别称取 Sm(NO₃)₃·6H₂O、Sr(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Cr(NO₃)₃·9H₂O, 溶于去离子水, 待完全 溶解后, 加入一定量的甘氨酸, 经搅拌后得到澄清透明的前驱体溶液。其中, 甘氨酸与金属离子的摩尔比 (简称 G/Mⁿ⁺) 分别为 2.0、2.5 和 3.0。将前驱体溶液置于热盘上进行加热, 使之沸腾、浓缩, 直至发生快速燃烧, 最终得到蓬松的固态前驱体。将固态前驱体研磨后移至马弗炉中, 在不同温度下进行热处理, 得到黑色的合成粉料。合成粉料经过研磨, 加入适量的 PVA 造粒后, 在 30 MPa 下压制成型, 得到条状 (5 mm × 4 mm × 30 mm) 的坯体样品。对坯体样品经排胶处理后, 升温至 1350°C 并保温 3h, 得到陶瓷样品。

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对合成粉体的物相和陶瓷样 品的晶体结构进行分析,实验条件为: Cu Kα 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长为 0.017°,停 留时间为 2 s;采用日本电子株式会社的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察合成粉体的颗 粒形态和陶瓷样品的显微结构。

采用阿基米德法测量陶瓷样品的密度并计算其相对密度。在陶瓷样品表面涂覆铂电极(昆明贵金属研究所铂业股份有限公司),采用直流四探针法测试陶瓷样品的导电性能,测试温度为150°C~900°C。采用德国 Netzsch 公司的 DIL 402C 型热膨胀仪测量陶瓷样品的热膨胀性能,测试温度为40°C~1000°C,加热速率为5°C/min,以Al₂O₃棒为参考材料进行校准。

2结果与讨论

2.1 粉体的合成与表征

图 1 为不同 G/Mⁿ⁺条件下 x = 0.7 的合成粉体的 XRD 图谱。为进行比较,图 1 还给出了 x = 0.7 的固态前驱体的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,在固态前驱体中钙钛矿相已经初步形成,且随着 G/Mⁿ⁺ 的增大,固态前驱体中钙钛矿相的衍射峰趋于减弱。这主要是因为,当甘氨酸的含量较少时,燃烧的 温度较高,有利于钙钛矿相的形成;甘氨酸的含量较高时,燃烧过程中气体产物的释放量增多,带走 大量的热,降低了燃烧反应体系的实际温度^[17]。

当热处理温度较低时, 合成粉体中存在 SrCrO₄ 杂相; 随着热处理温度的升高, SrCrO₄ 杂相逐渐 减少; 当热处理温度为 1200°C 时, 合成粉体为单一的钙钛矿相。这与此前的研究者在其它含 Sr²⁺ 和



图 1 不同 G/Mn+条件下 x = 0.7 的合成粉体经不同温度煅烧后的 XRD 图谱 Figure 1 XRD patterns of synthesized powders calcined at different temperatures: (a) G/Mⁿ⁺ = 2.0; (b) G/Mⁿ⁺ = 2.5; (c) G/Mⁿ⁺ = 3.0



图 2 不同 G/Mⁿ⁺条件下 x=0.7 的合成粉体 (热处理温度 1200°C) 的 SEM 照片 Figure 2 SEM images of synthesized powders calcined at 1200°C: (a) G/Mⁿ⁺ = 2.0; (b) G/Mⁿ⁺ = 2.5; (c) G/Mⁿ⁺ = 3.0

Cr³⁺的钙钛矿结构复合氧化物的合成过程中所观察到的现象相类似^[18,19]。

图 2 为不同 G/Mⁿ⁺条件下 x = 0.7 的合成粉体的 SEM 图。图中各合成粉体的热处理温度均为 1200°C。可以看到, 当 G/Mⁿ⁺ = 2.0 时, 合成粉体的颗粒粒径较大, 这主要是因为燃烧过程的温度较 高所致; 当 G/Mⁿ⁺ = 3.0 时,由于甘氨酸的加入量较多,燃烧过程后固态前驱体中残留的有机物含量 也随之增加,因此在热处理过程中粉体颗粒易形成团聚,甚至发生轻微烧结现象。相比之下,当 G/Mⁿ⁺ = 2.5 时,合成粉体的颗粒较为均匀和细小。因而,可以确定 x = 0.7 的合成粉体的合成工艺条 件为: G/Mⁿ⁺ = 2.5 和热处理温度为 1200°C。

对 x = 0.5 和 x = 0.6 的合成粉体也进行了相同的研究,并获得与 x = 0.7 的合成粉体相一致的结果,即:在 G/Mⁿ⁺ = 2.5 和热处理温度为 1200℃ 的条件下可以获得颗粒形态比较好的单一钙钛矿相

合成粉体。在本文后续研究中,不同组成的陶瓷样品均采用在该合成工艺条件下获得的粉体来制备。

2.2 陶瓷样品的导电性能和热膨胀性能

图 3 为不同组成的 SSFC 陶瓷样品的 XRD 图谱。由图 3 可以看出, 各陶瓷样品均为正交钙 钛矿结构; 随着 A 位 Sm³⁺离子含量的增加 (或 Sr²⁺离子含量的减小),陶瓷样品的衍射峰向高 角度方向移动,对应于晶胞参数的减小。这主要 是由于 Sm³⁺离子半径 (1.24 Å) 小于 Sr²⁺离子半 径 (1.44 Å), Sm³⁺离子含量的增加降低了陶瓷样 品的钙钛矿结构中 A 位的平均离子半径。

图 4 为不同组成的 SSFC 陶瓷样品的 SEM 照片。可见, 各陶瓷样品均具有致密的显微结构。随着 Sr 含量的增加, 样品的晶粒尺寸趋于 增大。阿基米德法测量结果显示, 各陶瓷样品的 相对密度都达到了 95% 以上。



图 3 SSFC 陶瓷样品的 XRD 图谱 Figure 3 XRD patterns of SSFC ceramics. The inset shows the XRD patterns in the 2θ range of $32^{\circ} \sim 34^{\circ}$

图 5 为 SSFC 陶瓷样品电导率的 Arrhenius 曲线。由图 5 可见, 陶瓷样品的电导率随着测试温度的升高逐渐增大, 到 700°C 左右达到最大 (~44 S·cm⁻¹); 而后电导率随温度的继续升高而降低, 表现



图 4 SSFC 陶瓷样品的 SEM 照片: (a) x = 0.5; (b) x = 0.6; (c) x = 0.7Figure 4 SEM images of SSFC ceramic specimens with (a) x = 0.5, (b) x = 0.6 and (c) x = 0.7







图 6 SSFC 陶瓷样品的热膨胀曲线

Figure 6 Thermal expansion curves of SSFC ceramic specimens

出半导体型导电向金属型导电的转变。这主要是因为^[20]:在低温范围内,陶瓷样品中小极化子载流 子的迁移率随温度的升高而增大,引起陶瓷样品电导率的增大;在高温下,晶格氧的逸出量增加,陶 瓷样品中氧空位浓度增大,降低了小极化子载流子的含量和迁移率,导致陶瓷样品的电导率减小。

对低温范围内的 Arrhenius 关系曲线进行直线拟合,获得各陶瓷样品的小极化子导电的活化能, 其结果见图 5 中数据。总体而言, SSFC 体系中 A 位平均离子半径变化对其导电性能的影响不显著。

图 6 为 SSFC 陶瓷样品的热膨胀曲线。在测试温度范围内,各陶瓷样品的热膨胀曲线均可近似看 成两段直线,且高温段的直线斜率大于低温段,表明陶瓷样品在高温段的热膨胀系数较大。这主要是 因为,随着温度升高,晶格中的晶格氧逸出,形成氧空位。一方面,这使得 B 位过渡金属离子的价态 降低,导致其离子半径增大。另一方面,晶格氧的缺失引起相邻过渡金属离子之间的斥力加大。这两 方面的因素都会导致陶瓷样品在高温段的热膨胀系数出现增大的现象。

由各陶瓷样品热膨胀率的测试结果, 计算出测试温度范围内各陶瓷样品的平均热膨胀系数, 计 算结果见图 6 中数据。可以看出, 随着 Sm³⁺离子含量的增加 (Sr²⁺离子含量的减少), 陶瓷样品的平均 热膨胀系数降低。这可能是由于 A 位的平均离子半径半径的减小使得钙钛矿晶体结构出现紧缩, 从 而抑制了晶格氧的逸出。各陶瓷样品的平均热膨胀系数为 12.8 × 10⁻⁶ K⁻¹ ~ 14.1 × 10⁻⁶ K⁻¹, 能够与中 温 SOFC 的电解质材料 (如 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}、Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}、La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃₋₆等)的热膨胀系数 (12 × 10⁻⁶ K⁻¹ ~ 13 × 10⁻⁶ K⁻¹) 相匹配。此外, 与 La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO₃₋₆ 的热膨胀系数 (16.3 × 10⁻⁶ K⁻¹ ~ 19.2 × 10⁻⁶ K⁻¹) 相比^[13], SSFC 体系陶瓷样品的热膨胀系数明显较低。这证实本论文的研究设想是可 行的, 说明采用离子半径较小的 Sm³⁺离子代替 La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO₃₋₆ 中的 La³⁺离子可以获得具有较低 热膨胀系数的钙钛矿结构阴极材料。

3结论

采用甘氨酸--硝酸盐法合成出具有单一钙钛矿结构的 $Sm_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ 粉体,在1350°C 烧结制备出致密的陶瓷样品,其相对密度达到 95% 以上。在 700°C 下,各陶瓷样品的电导率为 ~44 S·cm⁻¹,A 位离子组成的变化对陶瓷样品导电性能的影响不明显。随着 Sm^{3+} 离子含量的增加,陶瓷样品的热膨胀系数趋于降低,在 40°C ~ 1000°C 的温度范围内,陶瓷样品的平均热膨胀系数为 12.8 × 10^{-6} K⁻¹ ~ 14.1 × 10^{-6} K⁻¹。本论文的研究结果证实,通过减小钙钛矿结构复合氧化物中A 位的平均离子半径可以有效降低其热膨胀系数。

参考文献

- [1] SINGHAL SC. Advances in solid oxide fuel cell technology [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 305–313.
- [2] HUIJSMANS J, BERKEL F, CHRISTIE GM. Intermediate temperature SOFC a promise for the 21st century [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71: 107–110.
- [3] BRETT DJL, ATKINSON A, BRANDON NP, et al. Intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37: 1568–1578.
- [4] DUSASTRE V, KILNER JA. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications [J]. Solid State Ionics, 1999, 126: 163–174.
- [5] TERAOKA Y, ZHANG HM, OKAMOTO K, et al. Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskite-type oxides [J]. Materials Research Bulletin, 1988, 23[1]: 51–58.
- [6] PARK JH, KIM JP, KWON HT, et al. Oxygen permeability, electrical property and stability of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} membrane [J]. Desalination, 2008, 233: 73-81.
- [7] SHAO ZP, HAILE SM. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells [J].

Nature, 2004, 431: 170–173.

- [8] YEH TC, ROUTBORT JL, MASON TO. Oxygen transport and surface exchange properties of Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_{3-δ} [J]. Solid State Ionics, 2013, 232: 138–143.
- [9] WANG H, TABLET C, FELDHOFF A, et al. A cobalt-free oxygen-permeable membrane based on the perovskite-type oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} [J]. Advanced Materials, 2005, 17 (14): 1785–1793.
- [10] WEI B, LU Z, HUANG XQ, et al. Synthesis, electrical and electrochemical properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} perovskite oxide for IT-SOFC cathode [J]. Journal of Power Sources, 2008, 176: 1–8.
- [11] XU DD, BU YF, TAN WY, et al. Structure and redox properties of perovskite Y_{0.9}Sr_{0.1}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-δ} [J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 246–251.
- [12] ISHIHARA T. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells [M]. New York: Springer, 2009.
- [13] CHEN M, PAULSON S, THANGADURAI V, et al. Sr-rich chromium ferrites as symmetrical solid oxide fuel cell electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2013, 236: 68–79.
- [14] XU Q, HUANG DP, CHEN W, et al. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) perovskite-type complex oxides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429: 34–39.
- [15] RIZA F, FTIKOS C, TIETZ F, et al. Preparation and characterization of Ln_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x} (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 1769–1773.
- [16] XIAO J, XU Q, CHEN M, et al. Improved overall properties in La_{1-x}Ca_xFe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-δ} as cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Ionics, 2015, 21: 2805–2814.
- [17] 王欢, 张华, 靳宏建, 等. 燃料对甘氨酸--硝酸盐法合成 Gd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} 阴极材料的影响 [J]. 无机材 料学报, 2013, 28 (8): 818-824.
- [18] YI FY, LI H, CHEN HY, et al. Preparation and characterization of La and Cr co-doped SrTiO₃ materials for SOFC anode [J]. Ceramics International, 2013, 39: 347–352.
- [19] BHATT H, BAHADUR J, DEO MN, et al. Effects of calcination on microscopic and mesoscopic structures in Ca- and Sr-doped nano-crystalline lanthanum chromites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011,184: 204–213.
- [20] TAI LW, NASRALLAH MM, ANDERSON HU, et al. Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃. Part1. the system La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO₃ [J]. Solid State Ionics, 1995, 76: 259–271.

Electrical Conductivity and Thermal Expansion Properties of $Sm_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ Ceramics

YANG Yong-Qing, XIAO Jing, LIU Hui-Dong, HUANG Duang-Ping, XU Qing School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: The feasibility of replacing La^{3+} in $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ by Sm^{3+} to decrease the thermal expansion coefficients was studied. $Sm_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Cr_{0.3}O_{3-\delta}$ (x = 0.5 ~ 0.7) powders were synthesized by using a glycine-nitrate process and the ceramic specimens were prepared by sintering at 1350°C. The results indicated that the ceramic specimens attained over 95% of their theoretical densities. The electrical conductivities of the specimens at 700°C were around 44 S·cm⁻¹. The thermal expansion coefficients of the specimens averaged over the temperature range of $40^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ were in the range of $12.8 \times 10^{-6} K^{-1} \sim 14.1 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Key words: Glycine-nitrate process; Cathode materials, Electrical conductivity; Thermal expansion coefficient