

复合连接材料 LCC/SDC 的制备及低温烧结研究

卢肖永¹ 丁岩芝^{1,2} 徐 俊¹ 陈永红^{*,1}

(¹ 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 230021)

(² 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 采用微波辅助配合物燃烧法分别制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_{3.8}$ (LCC)与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2.8}$ (SDC)两种原料,并按设定比例将两种粉体混合以制备复合连接材料。用 X 射线衍射(XRD)分别对粉体和烧结体的物相进行分析,用 Archimedes 排水法测量体积密度并计算烧结体的相对密度,采用扫描电镜(SEM)对烧结体的微观结构进行表征,采用四端探针法测量电导率,用热膨胀仪测定烧结陶瓷体的热膨胀系数(TEC)。结果显示,LCC/SDC 为两相,其一是 LCC 的钙钛矿型结构,另一种是 SDC 的面心立方结构;1 200 °C 烧结 5 h 烧结体的相对密度达 94.6%;电导率到达 $39.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$;平均 TEC 为 $11.4\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,预示着 LCC/SDC 是一种良好的中温固体氧化物燃料电池(SOFC)复合连接材料。

关键词: IT-SOFC; LCC/SDC; 复合连接材料

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1366-05

Synthesis and Low-Temperature Sintering Behavior of LCC/SDC for Interconnect Material

LU Xiao-Yong¹ DING Yan-Zhi^{1,2} XU Jun¹ CHEN Yong-Hong^{*,1}

(¹Department of Chemistry and Engineering, Huainan Normal University, Huainan, Anhui 232001)

(²Department of Material Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract: The interconnect material, LCC and SDC were prepared by a microwave assisted sol-gel auto-ignition processes, then the composite interconnect material were prepared by mixing LCC and SDC powders. The phase of the powders and sintering sample were analyzed by X-ray powder diffraction, the relative density of the ceramics was measured by Archimedes method, the microstructure of LCC/SDC was observed by SEM, and the electrical conductivity of the samples was measured by four-probe technique. XRD showed that the sample presents the two phases, one is the perovskite-type phase of LCC, another is the cubic fluorite structure of SDC. The sample sintered at 1 200 °C in air for 5 h showed a relative density of 94.6%, the electrical conductivity reached $39.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. The thermal expansion coefficient of LCC/SDC was $11.4\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. All results revealed that the LCC/SDC may be a well composite interconnect material of IT-SOFC.

Key words: IT-SOFC; LCC/SDC; composite interconnect material

固体氧化物燃料电池(SOFC)单体电池的输出功率较低,为了得到高的输出功率,需要将许多单体电池串联起来,组成电池堆,这就需要有连接材料来连接相邻的两只单体电池的阴阳极。SOFC 的工作温度较高,连接材料一面处于氧化气氛中,另一面处于

还原气氛中,因而对连接材料的要求是组成电池各种材料中最高的。高性能、低成本连接材料的研发是 SOFC 商业化的关键^[1]。

LaCrO_3 属于钙钛矿型(ABO_3)复合氧化物,熔点为 2 490 °C,在高温下氧化和还原气氛中都具有相

收稿日期:2009-04-08。收修改稿日期:2009-05-31。

安徽省教育厅自然科学基金重点项目(No.KJ2008A150);安徽省教育厅自然科学基金一般项目(No.KJ2009B080Z)资助。

*通讯联系人。E-mail:chenyh@hnnu.edu.cn

第一作者:卢肖永,男,34岁,讲师;研究方向:无机功能材料。

当高的电子导电率和化学稳定性,以及较好的相容性(相、热膨胀、微结构),是少数能够满足 SOFC 使用要求的材料之一,因而可在 SOFC 中用作连接体材料、涂层材料及阳极材料等^[2-3]。LaCrO₃ 中的 La 位元素很容易被二价碱土金属等取代,Cr 位则由 Fe、Co、Ni、Ti 等过渡金属元素部分取代,导致晶体中形成氧空位或使 Cr 原子发生变价,从而提高材料的导电性能^[4]。然而,掺杂铬酸镧不仅烧结温度高而且难以获得烧结致密、单相性和均匀性好的样品。降低烧结温度、提高坯体致密度的途径之一是开发超细的高流动性的粉体,应用各种湿化学方法制备分散度好的铬酸镧粉体得到了广泛的应用,如:甘氨酸-硝酸盐法^[5]、Pechini 法^[6]、低温燃烧法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、水热法^[9]等。李松丽等^[10]报道了复合阳极 La_{0.85}Sr_{0.15}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O₃-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}的合成,其中 SDC 的加入起烧结助剂的作用。李茂华^[11]等报道了复合阳极 NiO-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}的制备和性能研究,其中 SDC 与 LaCrO₃ 基钙钛矿之间显示出很好的化学相容性。本文基于以上思路,在传统的固体氧化物连接材料 La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃ 基础上,从烧结助剂尤其是具有催化性能的掺杂 CeO₂ 的角度出发,开发一种新型复合连接材料 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂-La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃,采用微波辅助配合物燃烧法制备复合连接材料,考察 SDC 对 LCC 的烧结活性及其电性能的影响。

1 实验部分

1.1 合成

按 La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃ 的化学计量比,准确称取一定量的 La(NO₃)₃·6H₂O(A.R.)、Ca(NO₃)₂·4H₂O(A.R.)、Cr(NO₃)₃·9H₂O(A.R.),加入蒸馏水使其完全溶解。加入 2 倍于金属离子总物质的量的固体柠檬酸(A.R.),搅拌均匀后,采用 10 kW 微波加热,得到透明溶胶。继续加热,

得干胶。干胶置于马弗炉 600 ℃煅烧 2 h,将粉末在玛瑙研钵中研磨后,得到超细黑色 LCC 初始粉末。

按 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O₂ 的化学计量比,准确称取一定量的 Sm(NO₃)₃·6H₂O(A.R.)、Ce(NO₃)₃·6H₂O(A.R.),加入蒸馏水使其完全溶解。加入 2 倍于金属离子总物质的量的柠檬酸(A.R.),搅拌均匀后,采用 10 kW 微波加热,得到透明溶胶。继续加热,得干胶。干胶置于马弗炉 600 ℃煅烧 2 h,将粉末在玛瑙研钵中研磨后,得到超细淡黄色 SDC 初始粉末。

将 LCC 和 SDC 的初始粉末以质量比为 19:1 的比例混合均匀(用 LCC/SDC 表示),在玛瑙研钵中充分研磨,将研磨后的粉末,在 200 MPa 压力下压制成直径 13 mm、厚 1~2 mm 的圆形片及长 40 mm、宽 6.5 mm、厚 1~2 mm 的长条,置于高温箱式电阻炉下进行烧结,在空气中烧结温度分别为 1 150、1 200、1 250、1 300、1 350 和 1 400 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹,保温 5 h,自然退火至室温。

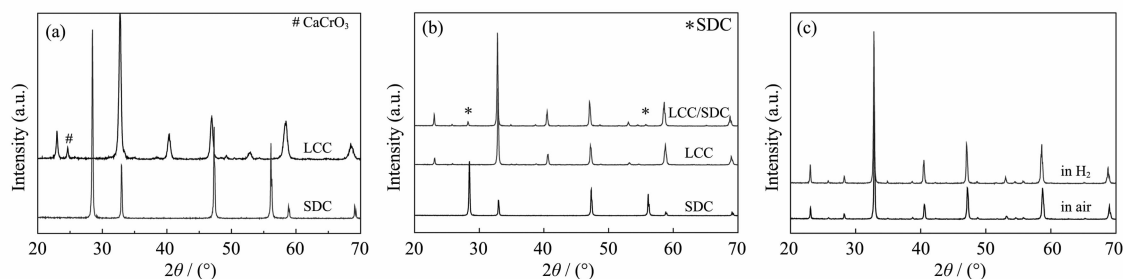
1.2 表征

用 DX-2000 型 X 射线衍射仪进行样品的物相分析,X 射线源为 Cu Kα(λ=0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围 2θ=10°~70°。采用阿基米德原理测定样品的体积密度。用 KYKY-EM 3200 型扫描电镜对试样的微观结构进行表征。采用四端探针法测量电导率,温度范围为 450~800 ℃。热膨胀系数采用 NETZSCH DIL 402C 型热膨胀仪,温度测量范围为 30~1 000 ℃,升温速率为 10 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图,从图 1(a)中可以看出 LCC 和 SDC 在 600 ℃时基本成相,LCC 含有少量杂



(a) SDC and LCC calcined at 600 ℃ for 2 h; (b) SDC, LCC and LCC/SDC sintered at 1 200 ℃ for 5 h; (c) LCC/SDC sintered at 800 ℃ in H₂ and air after 48 h

图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples

相 CaCrO_3 。图 1(b)为 LCC、SDC、LCC/SDC 在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结后 XRD 图,从图中可以看出样品 LCC/SDC 为两相,一种为 LCC 的纯立方钙钛矿型结构,其衍射图与检索到标准图一致(PDF#86-1134),另外一种为 SDC 的面心立方结构。相结构表明 LCC 和 SDC 经过 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后仍然没有第三相出现,具有很好的化学相容性。图 1(c)为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后 LCC/SDC 在 H_2 气氛 800 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 48 h 后的 XRD 图,与空气气氛下的 XRD 图比较可以看出,样品 LCC/SDC 仍然为两相,经过 H_2 气氛下处理 48 h 后,LCC 其纯立方钙钛矿型结构稳定性很好,与 SDC 仍然显示很好的化学相容性。

2.2 粉体烧结性能和烧结体微结构

粉体的烧结活性或烧结致密化程度可用相对密度、体积收缩率或空隙度等作为其表征参数。图 2 为 LCC/SDC 在不同温度下烧结密度随温度变化的曲线。

从图中可观察到相对密度从 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 时的 85% 快速增加到 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的 94.6%,继续升温到 1 400 $^{\circ}\text{C}$,相对密度增加到 97.3%。与纯 LCC(1 400 $^{\circ}\text{C}$ 为 81.5%)相比,SDC 的加入大大改善了 LCC 的烧结性能。意味着通过湿化学方法制备的 LCC 有很好的烧结活性,而超细粉体 SDC 的加入同样提高了样品的烧结活性,在一定的程度上解决了 LaCrO_3 的烧结问题。因此 SDC 作为第二相加入 LCC 中起到了烧

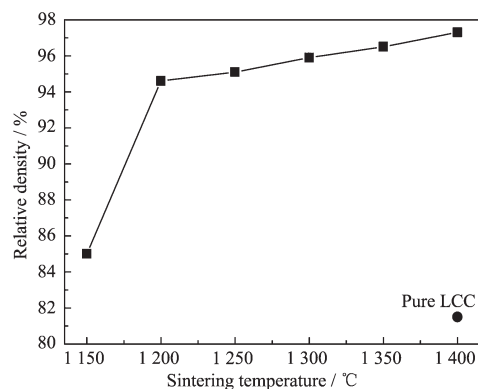
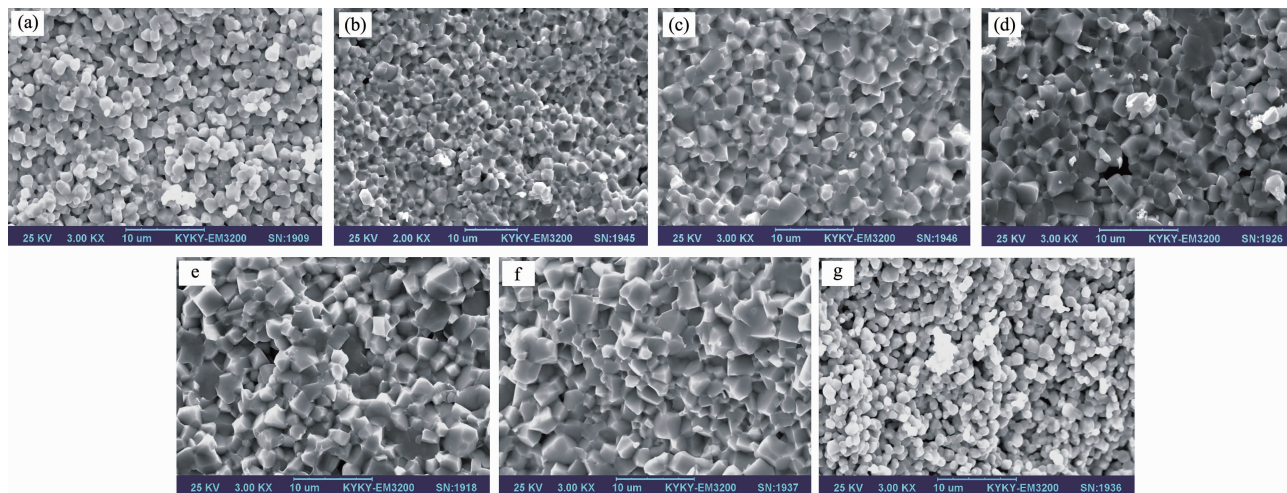


图 2 LCC/SDC 样品相对密度与烧结温度的关系

Fig.2 Relative density dependence of sintering temperature

结助剂的作用,使 LCC 在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 完全致密。实验证明纯 LCC 在温度为 1 150~1 400 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,其相对密度随温度成 U 型变化特征^[12,13]。

为了解烧结温度对电极材料微结构的影响,利用扫描电镜对烧结陶瓷的微结构进行了观察,图 3 为 LCC 和 LCC/SDC 样品的断面显微照片,可以观察到清晰的晶界,沿着晶界晶粒直线生长,这种特征在致密陶瓷体中经常出现。从图 3(b)可见,LCC/SDC 复合材料在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 5 h 就已经致密了。从 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 到 1 400 $^{\circ}\text{C}$,随着温度的升高,晶粒平均晶粒尺寸从 2 μm 逐渐增大到 5 μm ,说明 SDC 以第二相加入到 LCC 中起到了烧结助剂的作用。



(a) 1 150 $^{\circ}\text{C}$; (b) 1 200 $^{\circ}\text{C}$; (c) 1 250 $^{\circ}\text{C}$; (d) 1 300 $^{\circ}\text{C}$; (e) 1 350 $^{\circ}\text{C}$; (f) 1 400 $^{\circ}\text{C}$; (g) pure LCC sintered at 1 400 $^{\circ}\text{C}$ for 5 h

图 3 LCC/SDC 在不同温度下的 SEM 图

Fig.3 Fractured surface of micrograph of LCC/SDC

2.3 电性能研究

电导率是 IT-SOFC 对连接材料要求的重要指

标之一,其数值越大对电池堆获得高的输出电流和输出功率越有利,1 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 是目前能被接受的连接

材料的最小电导率值^[14]。图 4 是 LCC/SDC 在不同温度烧结后的电导率随温度变化的关系曲线。从图中可以看出,SDC 的加入明显提高了 LCC 的电导率,随着烧结温度从 1 150 °C 升高到 1 400 °C,其在 650 °C 下的电导率从 $23.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到 $59.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这个数值是同样条件下纯 LCC 电导率($18.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)的 3.2 倍。 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 的导电机理可以用 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ 小极化子理论来解释。在 IT-SOFC 工作环境下,连接材料必须有很好的电子导电性,SDC 的加入明显提高了其电导率,可望降低燃料电池的欧姆损失,提高电池堆的电性能。

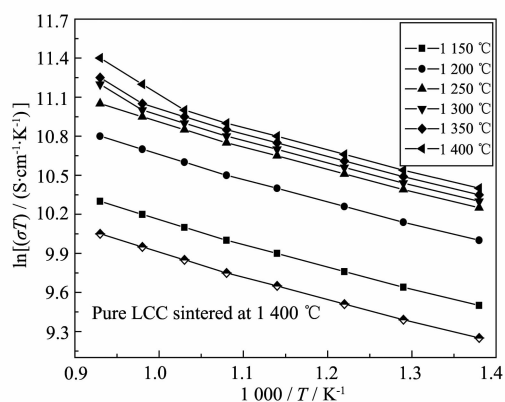


图 4 LCC/SDC 电导率与温度的关系

Fig.4 Temperature dependence of the electrical conductivity of samples

从图 4 中可以看出,不同烧结温度下的 LCC/SDC 陶瓷体以及 1 400 °C 下烧结的纯 LCC 样品,电导率对温度的依赖关系,即 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 为直线关系,表明其导电行为符合小极化子导电机制^[15]。符合方程:

$$\ln(\sigma T) = A - \frac{E_a}{RT}$$

式中, σ 为电导率, T 为绝对温度, A 为常数, R 是气体常数, E_a 为导电活化能。通过直线拟合计算得到,纯 LCC 样品的导电活化能为 $14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,LCC/SDC 在 1 250 °C 以下温度烧结的平均活化能为 $14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于烧结温度高于 1 250 °C 的样品来说,电导率曲线在高温区域发生弯折,活化能也发生相应的变化。在 450~650 °C 温度区间,LCC/SDC 活化能平均为 $13.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在高温区(700~800 °C)样品的活化能为 $25.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,意味着导电机制发生了变化,这可能与 Ce 的离子有关,有待进一步研究。

2.4 复合材料 LCC/SDC 热膨胀行为

固体氧化物燃料电池堆是在高低温循环条件下

运行的,为消除因热应力而引起的装置性能下降,要求连接材料的热膨胀系数(TEC)必须与燃料电池的其它组件的 TEC 相匹配。

图 5 为 1 250 °C 烧结 5 h 后所得 LCC/SDC 陶瓷体的热膨胀曲线,随着温度的增加,TEC 呈现直线上升趋势。TEC 符合方程:

$$\text{TEC} = \frac{L - L_0}{TL_0} = \frac{\Delta L}{TL_0}$$

其中, L :不同温度下试样的长度; L_0 :试样在室温下的长度。

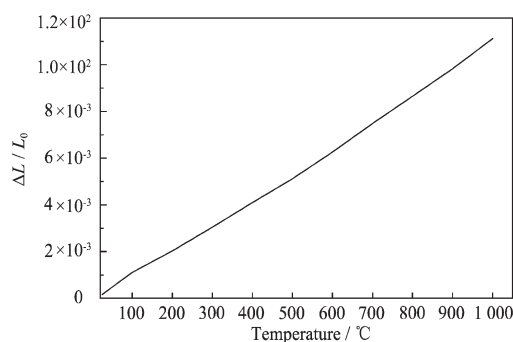


图 5 LCC/SDC 的热膨胀随温度的变化曲线

Fig.5 Thermal expansion curve for LCC/SDC

计算得到测试温度范围内 LCC/SDC 烧结体的平均热膨胀系数为 $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与 SOFC 其它组件,如 YSZ 电解质($10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),Sr 掺杂的 LaFeO_3 阴极($11.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)及 Ni-YSZ 阳极($10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的 TEC 相匹配^[16]。上述材料配合使用没有热应力的影响。

3 结 论

采用微波辅助配合物燃烧法分别制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ (LCC)与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)两种原料,研究了复合稀土材料作为 IT-SOFC 连接材料的可能性。用 X 射线衍射(XRD)分别对粉体和烧结体进行分析,采用扫描电镜(SEM)对烧结体的微观结构进行表征。采用四端探针法测量烧结体的电导率。结果显示,LCC/SDC 为两相复合物,一相为钙钛矿型结构的 LCC,另一相为面心立方结构的 SDC;1 200 °C 烧结 5 h 坯体的相对密度达 94.6%,与纯 LCC 在 1 400 °C 下烧结 5 h 相对密度 81.5%相比,SDC 作为第二相存在,对 LCC 起烧结助剂的作用。烧结温度从 1 150 °C 升高到 1 400 °C,样品在 650 °C 下的电导率从 $23.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到 $59.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;室温至 1 000 °C 温度范围内,LCC/SDC 烧结体的平均 TEC

为 $11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 SOFC 其他组元材料的 TEC 数量级一致。预示着 LCC/SDC 是一种良好的中温固体氧化物燃料电池(SOFC)复合连接材料。

参考文献:

- [1] Zhu W Z, Deevi S C. *Mater. Sci. Eng.: A*, **2003**,**348**:227~243
- [2] Jeffery W, Fergus. *Solid State Ionics*, **2004**,**171**:1~15
- [3] Yamamoto O. *Electrochim. Acta*, **2000**,**45**:2423~2435
- [4] Lee G Y, Song R H, Kim J H, et al. *J. Electroceram.*, **2006**,**17**:723~727
- [5] Yang Y J, Wen T L, Tu H Y, et al. *Solid State Ionics*, **2000**,**135**:475~479
- [6] Suda E, Pacaud B, Seguelong T, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**151**:335~341
- [7] Ma K X, Liu W M. *Rear Earth*, **2007**,**28**:42~46
- [8] Bliger S, Blaß G, Förthmann R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1997**,**17**:1027~1031
- [9] Rivas-Vázquez L P, Rendón-Angeles J C, Rodríguez-Galicia J L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**,**26**:81~88
- [10] LI Song-Li(李松丽), WANG Shao-Rong(王绍荣), NIE Huai-Wen(聂怀文), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**,**21**(5):1121~1126
- [11] LI Mao-Hua(李茂华), LIU Rui-Quan(刘瑞泉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(2):195~200
- [12] Chakraborty A, Basu R N, Maiti H S. *Mater. Lett.*, **2000**,**45**:159~166
- [13] Sakai N, Kawada T, Yokokawa H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**,**76**:609~616
- [14] Minh N Q, Horne C R, Liu F S, et al. *Proceedings of the 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference vol.13, American Institute of Chemical Engineers, New York*, **1990**.
- [15] Tai L W, Nasrallah, M M, et al. *Solid State Ionics*, **1995**,**76**:273~283
- [16] HAN Min-Fang (韩敏芳), PENG Shu-Ping (彭苏萍). *Preparation and Materials of SOFC(固体氧化物燃料电池材料及制备)*. Beijing: Science Press, **2004**.