

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 晶格热膨胀系数的测定

储 刚^{1,2} 翟秀静¹ 毕诗文¹ 符 岩¹

(¹东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004 ²辽宁石油化工大学分析测试研究中心 辽宁抚顺 113001)

摘 要 采用动态高温粉末 X 射线衍射技术,对微波合成的产物 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 从室温到 1200°C 之间的晶格热膨胀系数进行了测定。实验结果表明:在测试温度范围内,La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 的晶格膨胀系数与温度呈线性关系。微波法合成的 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 的晶格热膨胀系数为: $\alpha'_T=9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $\alpha'_T=11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $\alpha'_T=29.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。在实验温度区间内未发现样品有明显的相变或结构转变现象。

关键词 固体氧化物燃料电池 晶格热膨胀系数 动态高温粉末 X 射线衍射

Study on Lattice's Thermal Expansion Coefficients of

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Chu Gang^{1,2}, Zhai Xiuqing¹, Bi Shiwen¹, Fu Yan¹

(¹School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004 ²Research Centre of Analysis and Test, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning Fushun 113001)

Abstract The thermal expansion coefficients of lattice parameters a and c of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ were determined and discussed by means of dynamic high temperature powder X-ray diffraction in the temperature range from room temperature to 1200°C. We could be concluded by experimental result that there was linearity relation between expansion coefficients of lattice parameter and temperature. The thermal expansion coefficient values of α'_T , α'_T and α'_T of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ lattice were $9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and $29.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. From the powder X-ray diffraction analysis it also could be seen that there was no phase change or structure change in the temperature range showed above.

Key words Solid oxide fuel cell, Thermal expansion coefficients of tile lattice, Dynamic high temperature powder X-ray diffraction

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)材料以富氢气体为燃料时,其二氧化碳的排放量比热机过程减少 40%以上,这对缓解地球的温室效应十分重要。当燃料电池以纯氢为燃料时,它的化学反应产物仅为水,从根本上消除了氮、硫的氧化物及二氧化碳等的排放。SOFC 完全可以和燃气机集成一起,形成联合发电技术,其总效率高达 70%甚至更高^[1]。SOFC 的工作温度高达 1000°C,因此关键在于 SOFC 材料的制备和热稳定性研究,La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 是一种重要的 SOFC 材料,但对其重要性质之一的晶格膨胀系数的研究却未见报道,而目前通用的测量材

储 刚 男,40 岁,博士生,高级工程师,从事仪器分析方法的研究和应用。

国家自然科学基金资助项目(50174016)

2003-03-28 收稿,2003-07-27 修回

料膨胀系数的方法是膨胀仪法^[2], 要求被测样品为固体型材, 而无法对粉体材料进行测定, 故本文采用动态高温 X 射线粉晶衍射技术, 遵循热膨胀系数的定义^[3], 对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在室温至 1200°C 之间进行 X 射线衍射分析, 计算不同温度条件下 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的晶格参数, 在此基础上得到晶格 a 、 c 轴方向上的线膨胀系数和晶胞体积膨胀系数。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 为采用微波合成法制备的固体粉末。日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪, 动态高温衍射附件(室温~ 1500°C)

1.2 晶格热膨胀系数的测定

1.2.1 测定条件 用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪测定衍射强度, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 闪烁计数器前加石墨单色器, 管压 40kV , 管流 100mA , 测角仪半径 185mm , 光阑系统为 $\text{DS}=\text{SS}=1^\circ$, $\text{RS}=0.15\text{mm}$ 。每个样品填入高温炉试样架中, 表面用光滑的平板玻璃压实。采用 $\theta-2\theta$ 步进扫描方式, 步长 0.02° , 扫描速度为 $0.5^\circ/\text{min}$, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测定样品在室温、 200°C 、 400°C 、 600°C 、 800°C 、 1000°C 和 1200°C 条件下保温 0.5h 后 2θ 值位于 $20\sim 80^\circ$ 之间的 X 射线衍射谱。谱图经计算机处理, 得到各衍射峰的角度(2θ)和晶面间距数据(d_{hkl}), 表 1 为部分衍射峰的 d 值随温度的变化数据。

表 1 部分衍射峰的 d_{hkl} 值随温度的变化数据
Tab.1 Experimental result of d value of part diffraction peak at different temperature

hkl	不同温度($^\circ\text{C}$)下 d_{hkl}/nm						
	20	200	400	600	800	1000	1200
110	0.27440	0.27470	0.27525	0.27565	0.27630	0.27670	0.27735
202	0.22398	0.22422	0.22466	0.22501	0.22555	0.22591	0.22643
024	0.19386	0.19407	0.19443	0.19477	0.19525	0.19562	0.19605
214	0.15834	0.15850	0.15881	0.15907	0.15946	0.15975	0.16009
208	0.13697	0.13710	0.13734	0.13763	0.13798	0.13858	0.13858

1.2.2 测定原理 X 射线衍射分析表明, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 属六方晶体结构。对于六方晶体系, 面间距与晶格参数的关系为^[4]:

$$\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{1}$$

其中 d_{hkl} 为某衍射谱线对应衍射晶面(hkl)的晶面间距, hkl 为晶面指数, a 、 c 为晶格参数。晶格参数测定采用 X 射线衍射外推法^[5]。根据热膨胀系数的定义, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 晶格 a 、 c 轴方向上的线膨胀系数 α_T^a 、 α_T^c 为:

$$\alpha_T^a = \frac{a - a_0}{a_0(T - T_0)} = \frac{\Delta a}{a_0 \Delta T} \tag{2}$$

$$\alpha_T^c = \frac{c - c_0}{c_0(T - T_0)} = \frac{\Delta c}{c_0 \Delta T} \tag{3}$$

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 晶胞体积为 $V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$, 其晶胞体积的膨胀系数 α_T^V 为:

$$\alpha_T^V = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)} = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \tag{4}$$

2 结果与讨论

采用 X 射线能谱分析方法研究了 La_3MO_3 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的组成, 结果见表 2。

表 2 X 射线能谱分析结果
Tab.2 The result of energy dispersive X-ray spectrometer analysis

设计成分	元素含量/(wt)%			原子百分比/%			La:Sr:Mn (原子比)
	La	Sr	Mn	La	Sr	Mn	
LaMnO_3	69.509	3.685	25.136	50.042	4.206	45.752	1.09:0.09:1
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	52.989	9.781	27.848	38.149	11.163	50.688	0.75:0.22:1

当 Sr 掺入 LaMnO_3 时, 为了维持系统的电中性, 部分 Mn^{3+} 被氧化为 Mn^{4+} , Sr^{2+} 的离子半径为 0.113nm, La^{3+} 的离子半径为 0.115nm, Mn^{4+} 的离子半径为 0.054nm, Mn^{3+} 的离子半径为 0.066nm, 由于 Mn^{4+} 的离子半径明显小于 Mn^{3+} 的离子半径, 于是 Mn-O_6 八面体中的氧离子向 Mn^{4+} 偏移, 引起晶体体积变小, 从而使晶格常数 a 和 c 同时变小。

晶体材料的体积和线性尺寸随温度的变化与晶体的结构密切相关, 任何给定晶体的比容随温度的增加而增加。体积和线性尺寸随温度的增加, 主要由于原子围绕某一平衡位置振动时振幅加大而引起, 即温度升高, 原子点阵能增加, 在平衡能量位置之间振动的振幅加大, 导致原子间距加大, 从而产生了相应的点阵膨胀。

从表 1 的 X 射线衍射结果可以清楚地发现: 随着温度的上升, 各衍射峰的位置(d_{hkl})逐渐向低角方向移动。在此基础上, 计算了各样品在不同温度下的晶格参数, 结果见图 1~图 4。

从图 1、图 2 可见, 随着温度的上升, 晶格参数值逐步增加, 样品的 a 、 c 以及 V 与温度 T 之间呈较明显的线性关系。

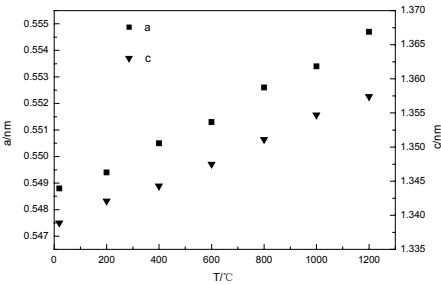


图 1 晶格参数 a 、 c 与温度 T 的关系曲线
Fig.1 The relating curve of lattice parameter with temperature

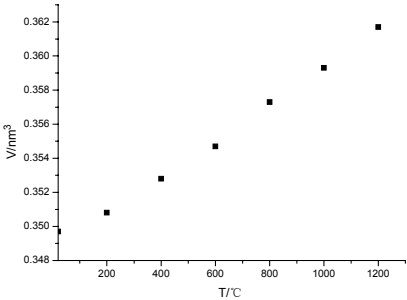


图 2 晶胞体积 V 与温度 T 的关系曲线
Fig.2 The relating curve of lattice volume with temperature

图 3~图 4 中的 $\Delta a = a - a_0$ 、 $\Delta c = c - c_0$ 和 $\Delta V = V - V_0$ 分别为对应不同温度点对起始温度点的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 晶格参数变化量。根据测定的晶格参数与温度之间的关系和式(2)、(3)和(4), 作图 3~图 4 经曲线拟合, 可以得出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格热膨胀系数: $\alpha_T^a = 9.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $\alpha_T^c = 11.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $\alpha_T^V = 29.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。由于作为固体电解质薄膜的 YSZ 在 100~1000 $^\circ\text{C}$ 范围内的热膨

胀系数为 $10.8 \times 10^{-6} \sim 11.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 相应地要求 SOFC 阴极材料的热膨胀性能与之匹配, 以免应用过程中由于电解质与阴极材料之间的热膨胀性能差异而导致相互剥离, 影响 SOFC 的性能^[6]。从测定结果可以看出, 忽略粉末样品的择优取向的影响, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的平均线热膨胀系数为 $10.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 与固体电解质 YSZ 的热膨胀系数相近。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格参数 a 、 c 以及晶胞体积 V 与温度之间呈明显的线性关系, 可以认为在上述试验温度区间内样品未发生明显的相变或结构转变现象。

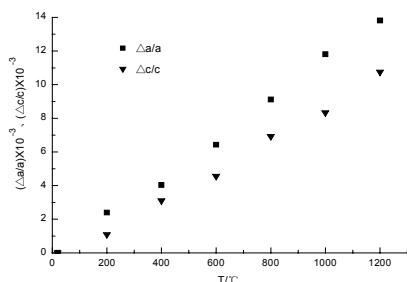


图3 晶格参数 a 、 c 轴方向的热膨胀度与温度 T 之间的关系曲线

Fig.3 The relating curve of thermal expansion degree of a 、 c with temperature

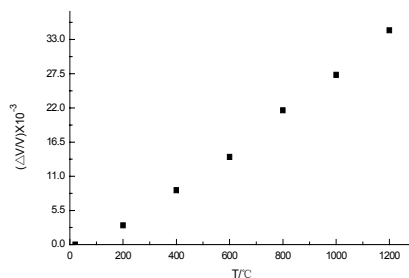


图4 晶胞体积 V 的热膨胀度与温度 T 之间的关系曲线

Fig.4 The relating curve of thermal expansion degree of V with temperature

测定用同样方法合成的未掺杂 Sr 的 LaMnO_3 的热膨胀系数为: $\alpha_T = 8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta\alpha_T = 10.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $\alpha_T^V = 26.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 说明掺杂后 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 热膨胀系数较未掺杂 Sr 的 LaMnO_3 热膨胀系数大, 故可通过调整 Sr 的掺入比, 合成与固体电解质 YSZ 的热膨胀系数相近的固体氧化物燃料电池负极材料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 。

3 结论

在测试温度范围内, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格热膨胀系数与温度呈线性关系。在实验温度区间内未发现样品有明显的相变或结构转变现象。晶格热膨胀性能研究表明, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格热膨胀系数 α_T 与 α_T^V 分别为 $9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $11.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $\alpha_T^V = 29.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 而作为固体电解质薄膜的 YSZ 在 $100 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 范围内的热膨胀系数为 $10.8 \times 10^{-6} \sim 11.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 表明 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与固体电解质 YSZ 的热膨胀性能匹配较好。

参考文献

- [1] 张义煌, 董永来, 江 义 等. 电化学, 2000, 6(1): 78~83.
- [2] K G Lyon, G L Salinger, C A Swenson et al. J. Appl. Phys., 1977, 48(3): 865~868.
- [3] G A Lager, J D Jorgensen, F J Rotella. J. Appl. Phys., 1982, 53(10): 6751~6756.
- [4] 南京大学地质学系矿物岩石教研室. 粉晶 X 射线物相分析. 北京: 地质出版社, 1980: 103~110.
- [5] 储 刚, 黄继亮. 计算机与应用化学, 1995, 12(1): 72~76.
- [6] 夏定国, 魏秋明, 朱时珍 等. 中国稀土学报, 1994, 12(3): 258~263.