

doi:10.16112/j.cnki.53-1223/n.2019.03.002

掺杂 SrTiO₃ 的 SOFC 阳极材料电性能的研究进展

李润萍¹, 张程², 刘建华^{1,2}, 周俊文¹, 许磊^{1,2}

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093;

2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南昆明 650093)

摘要: 为了获得电性能优良的 SOFC 阳极材料, 研究者通过对纯的 SrTiO₃ 进行掺杂来提高材料的导电性及催化活性. 本文综述了 A 位掺杂、B 位掺杂及(A, B)位共掺杂 SrTiO₃ 阳极材料的研究进展. 从不同的掺杂类型、掺杂元素、掺杂浓度、气氛条件、烧结温度及缺陷类型等因素分析掺杂对 SrTiO₃ 阳极材料的影响. A 位常见的掺杂元素有 La 和 Y, B 位常见的掺杂元素有 Fe 和 Nb, 通过 A 位或 B 位掺杂改善材料的电性能. 通过(A, B)位共掺杂可以抑制阳极与固体电解质之间反应的发生, 来提高材料的稳定性. 此外, 利用 A 位缺位的(A, B)位共掺杂 SrTiO₃ 有利于提高材料的离子电导率, 使材料的电性能得到改善.

关键词: 掺杂; SrTiO₃; SOFC 阳极材料; 离子电导率

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-855X(2019)03-0006-09

Research Progress on Electrical Properties of SOFC Anode Materials Doped with SrTiO₃

LI Runping¹, ZHANG Cheng², LIU Jianhua^{1,2}, ZHOU Junwen¹, XU Lei^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Local Joint Laboratory of Engineering Application of Microwave Energy and Equipment Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to obtain SOFC anode materials with excellent electrical properties, we improved the conductivity and catalytic activity of the materials by doping the pure SrTiO₃. In this paper, the research progress of A-doped, B-doped and (A, B) co-doped SrTiO₃ anode materials is reviewed. The effects of doping on SrTiO₃ anode materials were analyzed from different doping types, doping elements, doping concentration, atmospheric conditions, sintering temperature and defect types. The common doping elements in the A site are La and Y. The common doping elements in the B site are Fe and Nb. The electrical properties of the material are improved by doping at the A or B site. The (A, B) co-doped SrTiO₃ can suppress the occurrence of a reaction between the anode and the solid electrolyte, and improve the stability of the material. In addition, the (A, B) co-doped SrTiO₃ with the A-site-deficient is beneficial to increase the ionic conductivity of the material and improve the electrical properties of the material.

Key words: doping; SrTiO₃; SOFC anode material; ionic conductivity

收稿日期: 2019-04-06. **基金项目:** 昆明理工大学高层次人才平台建设项目(KKKP201763019); 碳纤维制备中微波新方法的探索研究(KKK0201863053); 云南省稀贵金属材料基因工程重大科技专项(2018ZE008, 2018ZE027).

作者简介: 李润萍(1996-), 女, 硕士研究生. 主要研究方向: 微波冶金及功能电极材料.

E-mail: kmustlirunping@126.com

通信作者: 刘建华(1985-), 男, 博士, 讲师. 主要研究方向: 微波冶金及功能电极材料.

E-mail: liujianhua501050@163.com

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种直接将化学能转化为电能能量转换装置^[1].作为全陶瓷发电系统的固体氧化物燃料电池(SOFC)由于其在转换效率、燃料适应性和环境污染方面比传统发电系统具有更多的优点而受到广泛关注.固体氧化物燃料电池主要由阳极、阴极、电解质及连接材料四部分组成.其中阳极材料应满足以下六个方面的要求^[2,3]:(1)具有良好的电导率;(2)具有良好的稳定性;(3)足够高的催化活性;(4)与电解质和其他燃料电池元件有良好的化学相容性和热膨胀系数匹配性;(5)足够高的孔隙率;(6)SOFC的阳极材料作为支撑材料必须具有一定的强度、韧性、易加工、低成本的特点.

Ni/YSZ金属陶瓷是常用的传统SOFC阳极材料,具有优异的催化活性,良好的离子电导率和电子电导率^[4].但是当使用碳氢化合物作为燃料,Ni/YSZ金属陶瓷对硫和碳的忍耐性低.Ni的氧化容易导致Ni/YSZ金属陶瓷氧化还原时热循环性的不稳定.由于这些问题的存在,将阻碍Ni/YSZ金属陶瓷阳极的SOFC商业化的发展.因此,SOFC阳极材料需要进一步改善^[5].

钙钛矿型(ABO₃)复合金属氧化物具有良好的导电性、氧扩散性、透氧性和表面氧交换性等特点.钙钛矿结构的钛酸锶(SrTiO₃)表现出结构优越、化学稳定性好和掺杂能力较强等优点^[6].与Ni/YSZ金属陶瓷相比,还具有较强的抗积碳性和抗硫性.因此,SrTiO₃是SOFC阳极最具潜力的候选材料之一.但是,纯的SrTiO₃的导电性和催化活性较差.为了满足阳极材料的要求,研究者通过对纯的SrTiO₃进行掺杂来提高材料的导电性及催化活性.

SrTiO₃的掺杂可分为A位掺杂、B位掺杂或(A,B)位共掺杂.离子半径较大的稀土金属离子(La³⁺和Y³⁺)是最常见的A位掺杂剂.La³⁺的离子半径为0.106 nm,Y³⁺的离子半径为0.09 nm,与Sr²⁺的离子半径(0.112 nm)相近,常用来施主掺杂Sr²⁺位,以改善SrTiO₃的电性能^[7,8].离子半径较小的过渡金属离子(Nb⁵⁺)是最常见的B位掺杂剂.Nb⁵⁺的离子半径为0.063 nm,与Ti⁴⁺的离子半径(0.068 nm)相近,常用来施主掺杂Ti⁴⁺位,以改善SrTiO₃的电性能^[9].离子半径较小的过渡金属离子(Fe³⁺、Co³⁺和Sc³⁺等)也常被用作B位掺杂剂.Fe³⁺的离子半径为0.064 nm,Co³⁺的离子半径为0.063 nm及Sc³⁺的离子半径为0.081 nm,与Ti⁴⁺的离子半径(0.068 nm)相近,常用来受主掺杂Ti⁴⁺位,以改善SrTiO₃的电性能^[10].

本文对国内外SOFC阳极材料SrTiO₃中A位掺杂、B位掺杂及A、B位共掺杂的研究状况进行了综述.分析不同位掺杂对SrTiO₃陶瓷材料电性能的影响,提出改善SOFC阳极材料电性能的掺杂机理.

1 A位掺杂 SrTiO₃ 的 SOFC 阳极材料的电性能

1.1 La 掺杂 SrTiO₃

La掺杂SrTiO₃能改善材料的电性能.尚鹏鹏等^[11]提出,在Sr_{1-x}La_xTiO₃(SLT)体系中,x=0时,材料表现出绝缘体特性,其电导率几乎为零.而对于0<x≤0.15的样品,表现出半导体传输特性.半导体的类型受掺杂离子的价态的影响,La³⁺取代Sr²⁺位,形成n型半导体,在导带底形成掺杂能级,价带中电子跃迁到导带,形成电子-空穴对,电子是主要的载流子.载流子的浓度受掺杂剂浓度影响,随着x值增大,禁带宽度减小,载流子浓度增大.Qin等^[12]和Battle等^[13]也提出La掺杂SrTiO₃后,会有点缺陷产生.即La³⁺取代Sr²⁺位,过量的正电荷通过形成Sr空位平衡电荷,以保持电中性.

La掺杂SrTiO₃的电性能受气氛、氧分压、温度及掺杂剂浓度等因素的影响.Hashimoto等^[14]提出,在还原气氛(9% H₂/N₂)下,x=0.1化合物在电导率的温度依赖性方面表现出显著的滞后现象,而x=0.3的化合物电导率对温度和P_{O₂}的依赖性非常低.当P_{O₂}=10⁻¹³ Pa,温度为1000℃时,Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3-δ}材料显示出高的电导率(100 S/cm).但是,当SLT暴露在空气时电导率立即下降.可以解释为在氧化气氛中Ti⁴⁺不能被还原为Ti³⁺,因此材料中La³⁺掺杂引起的过量的正电荷通过Sr空位的形成与SrO相的形成相互补偿^[15].Marina等^[16]也提出了在还原气氛中的电导率比在空气中的电导率大.

此外,研究者提出缺位是影响 SLT 材料的电性能的很重要的因素^[17]. Park 等^[18]采用 Pechini 法制备具有化学计量和 A 位缺位组成的材料. 由于 A 位缺位引起的结构变化降低了晶粒强度,使合成的粉末显示出高的可烧结性,即高的催化活性,导致接近完全致密化. 例如, $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$ (97.38%) 的相对密度比 $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$ (96.74%) 高,可以解释为在烧结过程中, A 位缺位产生了阳离子空位,有利于离子的大规模传输,主要通过晶格扩散,导致电性能得到提高. Lee 等^[19]也采用了 Pechini 方法合成的 $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})_{0.95}\text{TiO}_3$ 粉末具有高的比表面积和高的孔隙率,足够的孔隙率和规则的颗粒可以为 SLT 电性能的提高提供可能性,并扩大三相界面(TPB)位点. Savaniu 等^[20]研究了材料在还原气氛中的行为,揭示了材料的电性能对温度和氧分压的强烈依赖性. 在还原性气氛下,材料的电性能随 A 位缺位的增加而增加. A 位缺位的 La 掺杂的 SrTiO_3 材料具有较好的烧结活性. 随 A 位缺位水平的提高,材料的晶格常数增加^[21],晶粒尺寸减小^[22],晶粒致密化^[23]. Akin 等^[24]提出 A 位缺位导致晶格氧的缺失,产生氧空位,能改善材料的电性能. 此外, A 位缺位增强了材料氧化还原时的热稳定性,确保了材料在不同的气氛中具有稳定的电导率. A 位缺位的 SLT 与固体电解质 YSZ、SDC^[25]和 GDC^[26]以 1:1 比例混合烧结后,氧化还原性变得更稳定. Li 等^[27]提出在还原性气氛中烧结后,随着 A 位缺位水平的提高,离子电导率增加,而电导率降低. 原因是 A 位缺位通过产生额外的氧空位及 Ti 的价态的增加来实现电荷补偿.

1.2 Y 掺杂 SrTiO_3

Silva 等^[28]提出 Y 掺杂 SrTiO_3 钙钛矿材料是 Ni/YSZ 金属陶瓷阳极材料的潜在替代物. 并研究了煅烧气氛对 SrTiO_3 钙钛矿结构形成和材料粒度分布的影响,在惰性气氛下形成了烧绿石相 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 且在还原气氛下煅烧的样品表现出更高的结晶度, Y 掺杂剂的溶解度相对较大. 此外,样品 $\text{Y}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_{(3-\delta)}$ (YST) 的平均晶粒尺寸与 Y 的掺杂量成反比,表明 Y 掺杂抑制了晶粒的长大. Puengjinda 等^[29, 30]提出了 YST 与 YSZ 电解质具有相容的热膨胀性,并且在氧化还原循环期间具有可靠的稳定性. Li 等^[31]提到当 Y 的掺杂小于 0.09 时, Y 掺杂可以提高 SrTiO_3 的烧结活性和电导率. 过量的 Y 会导致绝缘相 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的产生,这会阻碍致密化过程,减弱材料的导电性. 此外,在掺杂为 0.08 时,电导率最佳(71 S/cm). 在还原条件下, Y 掺杂 SrTiO_3 通过将 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} 实现电荷补偿,以获得更高的导电性能.

A 位或 B 位缺位会影响材料的电性能. Ma 等^[32]探究了在 800 °C 的还原气氛中,具有 A 位缺位的 Y 掺杂 SrTiO_3 材料显示出较高的电导率(约 100 S/cm)和金属行为,而具有 B 位缺位的 Y 掺杂 SrTiO_3 材料具有非常低的电导率(1 S/cm)和半导体行为. A 位缺位的 Y 掺杂 SrTiO_3 材料在 1500 °C 的还原气氛($\text{Ar}/5\% \text{H}_2$)下烧结 10 h, A 位缺位浓度极限为 0.06^[33, 34]. Gao 等^[35]也研究了具有 B 位缺位的 Y 掺杂 SrTiO_3 材料,该材料的离子电导率随 B 位缺位量的增加而增加.

1.3 其他元素 A 位掺杂 SrTiO_3

除了常见的 La、Y 被用作 A 位掺杂元素外, Dy、Ba、Pr、Sm、Nd、Gd 和 Yb 等元素也可用作 A 位掺杂剂. Singh 等^[36]提出在 Sr 位掺入 Dy, 随 Dy 掺杂量的增加,材料的晶粒尺寸减少、相对密度降低和电导率增加,且 Dy 的掺杂浓度极限为 0.08. 对老化性能进行了测试,结果表明 Dy 掺杂的 SrTiO_3 材料具有良好的稳定性. Hui 等^[37]和 Muta 等^[38]探究了多种稀土元素掺杂对 SrTiO_3 的影响. $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{R}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Sm, Nd, Gd, Yb}$) 材料在还原性气氛下的电子电导率随稀土元素离子半径的降低而增加. 其中 Y 的离子半径(0.09 nm)最小,所以 Y 掺杂 SrTiO_3 的电导率增加最明显. 黄永珍等^[39]提出 Sm 的掺入明显提高了试样的电导率,这是因为当 Sm^{3+} 固溶到 SrTiO_3 中,由于 Sm^{3+} 离子取代部分 Sr^{2+} , 产生了 Sr 空位, Sr 空位削弱了氧离子与周围 Ti^{4+} 离子的结合强度,产生一个额外电子,这个电子处于弱束缚状态,其能级一般位于导带下面的很浅处,易于激发到导带,从而使掺杂 SrTiO_3 成为良好的半导体. Singh 等^[40]合成了 $\text{Ce}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+x}$ 材料,随着 x 的增加,晶胞参数降低. 周雄等^[41]提出虽然 Ba 对 Sr 的取代是等价取代,但 Ba 的取代还是会引引起材料电子电导率的微量增加. 材料的晶体结构参数和电子电导率与容差因子 t 密切相关,表达式为:

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

式中 r_A , r_B 和 r_O 分别指 A 元素、B 元素和 O 的离子半径. 理想的立方相钙钛矿 $t = 1$, 当 t 处于 0.95 ~ 1.04 之间时, 混合导体材料可保持单一立方相钙钛矿结构. 将离子半径大的 Ba^{2+} (0.142 nm) 引入了离子半径小的 Sr^{2+} (0.112 nm) 所在的 A 位, 会使 A 位元素的 r_A 增大, 为保持稳定的立方钙钛矿结构, 由式(1)可知, B 位离子就有增大的趋势, 可能的原因是一部分 Ti 离子由 +4 价向 +3 价转变, 使 SrTiO₃ 中 B 位的 Ti 离子存在 Ti^{4+}/Ti^{3+} 混合价态, 由于钙钛矿结构 SrTiO₃ 的电子电导特性是通过 B 位离子的变价实现的, 价电子的转移是通过 B 位离子的价轨道与 O^{2-} 的价轨道发生强烈相互重叠而得以实现, Ti^{3+} 的存在增加了材料的电子导电能力.

综上所述, 在还原气氛中的 A 位掺杂 SrTiO₃ 的电性能比其空气中的电性能更稳定; A 位掺杂 SrTiO₃ 的电子电导率与掺杂元素的离子半径和价态有关. 在 A 位掺杂离子半径小的元素有利于电子电导率的提高, 反之, 利于离子电导率的提高; 此外, 在还原性气氛中, Ti^{4+} 容易被还原成 Ti^{3+} , 从而提高材料的电子电导率; 具有 A 位或 B 位缺位的 A 位掺杂 SrTiO₃ 也表现出较高的离子电导率. 此外, 在还原气氛下, YST 具有更好的化学膨胀, LST 具有更好的导电性, 在氧化还原循环过程中, YST 材料比 LST 材料拥有更稳定的电导率^[42].

2 B 位掺杂 SrTiO₃ 的 SOFC 阳极材料的电性能

2.1 Fe 掺杂 SrTiO₃

Kharton 等^[43] 和 Steinsvik 等^[44] 采用固相反应法合成了 $Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 陶瓷材料, 提出 A 位缺位的 Fe 掺杂不改变 SrTiO₃ 的 ABO₃ 钙钛矿结构. 此外, 随 Fe 掺杂浓度的增加, 材料的离子电导率及电子电导率增加. 说明 B 位受主掺杂 SrTiO₃ 增加了氧空位浓度, 降低了带隙和氧离子空位迁移的活化能.

2.2 Nb 掺杂 SrTiO₃

Blennow 等^[45] 采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成了具有不同 A/B 比的 Nb 掺杂 SrTiO₃ 阳极材料, 研究表明材料的电性能受 Nb 的掺杂量的影响. 随晶格中 Nb 的掺杂量增加, 改善了 Ti 原子轨道的重叠, 从而提高了 Nb 掺杂的 SrTiO₃ 材料的电子电导率. Hashimoto 等^[46] 提出, 在还原性气氛中, Ti^{4+} 能还原成 Ti^{3+} 或 Nd^{5+} 能还原成 Nd^{4+} . 计算表明 Nb:4d 轨道和 Ti:3d 轨道的电子几乎处于相同的能量状态. 由于 Nb^{4+} 具有未配对的自由电子, 如 Ti^{3+} , 可以看成来自 Nb:4d 轨道的电子通过 Ti:3d 轨道促成电子传导, 使材料的电子电导率增加.

Blennow 等^[47] 提出 Nb 掺杂的 SrTiO₃ 没有足够的催化活性. 为了满足 SOFC 阳极材料的要求, 钛酸盐需要进一步改进. 因此, Sudireddy 等^[48] 采用固相反应法制备了 $Sr_{1-x}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O_3$ (STN) 和 8 mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (8YSZ) 的复合材料 (STN-8YSZ). 在 STN-8YSZ 复合材料中 8YSZ 的体积分数超过 10% 时电导率急剧下降, 超过 30% 时, 从金属导体变为了半导体. 在低的 P_{O_2} (10^{-21} atm) 下烧结该复合材料, 部分 STN 相中的 Ti^{4+} 将被还原成 Ti^{3+} , 这可能导致 Zr^{4+} 扩散到 STN 中的 Ti^{3+} 位. 随着 YSZ 体积分数的增加, STN 和 YSZ 之间的界面面积增加. 这将增强 Zr^{4+} 扩散到 STN 相中的可能性. 部分 Nb^{5+} 也可能扩散到 YSZ 相和 Zr^{4+} 位. 元素的相互扩散及 Nb 的偏析导致 STN 改性, 改善复合材料的催化活性和电性能.

2.3 其他元素 B 位掺杂 SrTiO₃

Cr、Ta、Co 和 Fe 也可以作为 SrTiO₃ 阳极材料的 B 位掺杂剂. Cr 的化合价比较复杂, 常见的 Cr 的化合价为 +3 价和 +6 价. 所以对于 Cr 在 SrTiO₃ 结构中所占据的位点有不一样的看法. 取代的位点不同对材料的结构参数和电性能有不同的影响. Mikula 等^[49] 已经证实, 在 SrTiO₃ 结构中 Cr 取代的是 Ti 位而不是 Sr 位. 并且认为氧空位浓度决定了 Cr 掺杂 SrTiO₃ 的电性能, 而 Cr 受主掺杂 Ti 位会导致晶格中氧空位的产生. Smith 等^[50] 研究了 Ta 掺杂的 SrTiO₃ 陶瓷材料, 在氧化还原条件下材料的电导率较稳定. Liu 等^[51] 提出

Co 取代 Ti 导致离子电导率、氧渗透率和热膨胀系数增加,而 Co、Fe 共同取代 Ti 时,热膨胀系数和氧渗透率降低.与 Fe 掺杂 SrTiO₃ 相比,Co 掺杂 SrTiO₃ 表现出明显更高的氧渗透量,说明 Co 比 Fe 有更好的催化活性.

综上所述,B 位受主掺杂有利于氧空位的产生,降低了带隙和氧离子空位迁移的活化能,使离子电导率增加;B 位施主掺杂会导致 B 位离子价态降低,有利于电子的传导;元素的相互扩散及偏析导致掺杂的 SrTiO₃ 改性,能改善材料的催化活性,提高材料的电性能.

3 (A,B) 位共掺杂 SrTiO₃ 的 SOFC 阳极材料的电性能

3.1 (La,Fe) 共掺杂 SrTiO₃

Yoon 等^[52]将不同的阳极材料以 1:1 的比例与 YSZ 混合,发现 A 位缺位的 Fe 掺杂 SrTiO₃ 有新的钙钛矿相(SrZrO₃)出现.而 A 位缺位的(La,Fe)共掺杂的 SrTiO₃ 没有新相的产生.Fe 在钙钛矿结构中具有混合氧化态,并且被认为是高温氧化还原机理的活性位点.说明 B 位掺杂导致氧空位的形成和材料的稳定性的降低.因此,通过(A,B)位共掺杂可以抑制阳极与固体电解质之间反应的发生,提高材料的稳定性.Fagg 等^[53-55]采用固相反应法制备了 La_{0.5-x}Sr_{0.5-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 阳极材料.当 x 的取值在 0~0.1 之间时,La_{0.5-x}Sr_{0.5-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 体系中钙钛矿型固溶体形成.氧化物的优先还原和随后的再氧化导致赤铁矿相在 x=0.05 时偏析.在还原气氛中,由于 n 型电荷载体的浓度增加和金属铁的形成,电导率随着 x 的增加而增加.

3.2 (La,Co) 共掺杂 SrTiO₃

Li 等^[56]提出在 1500 °C 的还原气氛下,随着 x 的增大,La_xSr_{1-x}TiO_{3-δ} 材料的烧结活性降低,电导率显著增加.在 700 °C 时,La_xSr_{1-x}TiO_{3-δ} 的电导率为 247 S/cm.第一性原理计算表明 La 掺杂减小了电荷转移的带隙,并且增加 Ti:3d 和 O:2p 带隙之间的共价特性,提高了导电性.而(La,Co)共掺杂 SrTiO₃,增加了氧空位浓度,降低了氧离子的迁移能,导致离子电导率的显著增加.在 700 °C 时,La_{0.3}Sr_{0.7}Co_yTi_{1-y}O_{3-δ} 的电导率和离子电导率分别为 63 S/cm 和 6 × 10⁻³ S/cm.

Luo 等^[57]研究了不同气氛下的 A 位缺位的(La,Co)共掺杂 SrTiO₃.在 700 °C 下,(La_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}Co_{0.07}Ti_{0.93}O_{3-δ} 的离子电导率为 1.4 × 10⁻² S/cm,大约是 La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_{3-δ} 的离子电导率的 10 倍.

3.3 (Y,Fe) 共掺杂 SrTiO₃

Yoon 等^[58]通过固态反应法在 1400 °C 的空气中合成了 Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_xTi_{1-x}O_{3-δ} (x=0.05,0.1,0,0.20,0.25,0.40,0.50) 材料,并研究 Fe 含量对其电导率和电化学性质的影响.研究发现在 800 °C 下,(Y,Fe)共掺杂 SrTiO₃ 可以使钙钛矿相在还原气氛中稳定存在.Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-δ} 材料的电导率达到最高,因此得出 Fe 的最佳掺杂浓度为 0.4.

Y、Fe 的掺杂量的不同,对阳极材料电性能的影响也不同.在 Y_xSr_{1-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} 体系中,随 Y 掺杂量的增加,氧空位增加,电子-空穴减少,导致材料的离子电导率显著增加,总电导率降低^[59].在 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} 体系中,随着 Fe 掺杂量的增加,电子-空穴和氧离子浓度都增加,导致材料的电导率和离子电导率都增加^[60].Shan 等^[61,62]采用溶胶-凝胶法在空气中制备了(Y_{0.08}Sr_{0.92})_{1-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (x=0,0.03,0.05) 材料.当 x ≥ 0.03 时,Sr 空位浓度增加,氧空位浓度减少,导致离子电导率和离子迁移数减少.说明(Y,Fe)共掺杂 SrTiO₃ 的 A 位缺位量的浓度极限为 0.03.

3.4 其他元素(A,B)位共掺杂 SrTiO₃

Li 等^[63]采用固相反应法合成了 La_{0.3}Sr_{0.7}Sc_xTi_{1-x}O_{3-δ} 材料,研究发现随 Sc 掺杂量的增加,晶胞参数逐渐增大,所合成的粉体仍保持单一的钙钛矿结构.这是由于引入的离子半径较大的 Sc³⁺ (0.074 nm) 完全进入离子半径较小的 Ti⁴⁺ (0.068 nm) 的晶格位置.Teranishi 等^[64]研究了(La,Nb)共掺杂 SrTiO₃ 的陶瓷材料的电性能.材料通过 Ti:3d 轨道传输电子,载流子的密度增加,导致电导率增加.Shan 等^[65]采用溶胶-凝胶法合成了 Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Sc_xO_{3-δ} 材料.随 Sc 掺杂量的增加,总电导率增加.另外,氧空位的浓度增加,

氧迁移能降低,增强了氧离子的传导过程,从而增强了材料的离子电导率。

Li 等^[66]对比探究了 $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{Sc}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Sc}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的电性能,研究发现前者的电导率大约是后者的 8 倍.这说明 A 位缺位可以促进阳离子的扩散,改善了烧结活性,提高了化学相容性和离子导电性. Azra 等^[67]探究了 A 位缺位的 (La, Ca) 共掺杂 SrTiO₃ 的阳极材料,该材料可以提供阳极所需的电导率. (La, Ba) 共掺杂 SrTiO₃ 的阳极材料, Ba 的取代通常提高了材料的催化活性^[68]. Shan 等^[69]还合成了 $(\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92})_{1-x}\text{Ti}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ 材料,得出 A 位缺位改善了材料的导电性和烧结性. Hui 等^[70]对比探究了 (Y, V)、(Y, Cr)、(Y, Mn)、(Y, Fe)、(Y, Co)、(Y, Ni)、(Y, Cu)、(Y, Zn)、(Y, Mo)、(Y, Al) 和 (Y, Ga) 共掺杂 SrTiO₃ 的电性能. 得出 $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Y}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 材料的晶格间距变大,带隙消失,电导率最高. 共掺杂 Co 可以增加氧空位浓度,扩大鞍点临界半径 r_c ,降低活化能. 且随着 A 位缺位量的增加,氧空位浓度增加,材料的离子电导率增加^[71].

综上所述,通过 (A, B) 位共掺杂可以抑制阳极与固体电解质之间反应的发生,提高材料的稳定性; A 位缺位的 (A, B) 位共掺杂 SrTiO₃ 有利于改善材料的离子电导率。

4 结论与展望

综合 A 位掺杂、B 位掺杂及 (A, B) 位共掺杂 SrTiO₃ 的 SOFC 阳极材料电性能的研究得出:

1) 在还原气氛中的 A 位掺杂 SrTiO₃ 的电性能比其空气中的电性能更稳定,且 A 位掺杂的电子电导率的大小与掺杂剂的离子半径和价态有关。

2) B 位受主掺杂有利于氧空位的产生,降低了带隙和氧离子空位迁移的活化能,使离子电导率增加; B 位施主掺杂会导致 B 位离子价态降低,有利于电子的传导。

3) 通过 (A, B) 位共掺杂可以抑制阳极与固体电解质之间反应的发生,提高材料的稳定性,且 A 位缺位的 (A, B) 位共掺杂 SrTiO₃ 有利于改善材料的离子电导率。

由此可知,众多研究者在 SrTiO₃ 掺杂改性方面做了大量的研究,但是还没有找到理想的掺杂元素和掺杂方式以提高其综合性能. 例如,很多研究只研究了材料的总电导率,而对离子电导率的研究较少;对不同元素掺杂的电荷补偿机制的研究不够深入; B 位缺位对材料性能影响的研究也较少. 掺杂的 SrTiO₃ 具有良好的离子-电子混合导电性,被广泛地应用在 SOFC 阳极材料中. 因此,掺杂 SrTiO₃ 的电性能的研究对 SOFC 阳极材料具有非常重要的研究意义。

参考文献:

- [1] 林超超,徐旭东,卫涛,等. 固体氧化物燃料电池的进展情况[J]. 科技致富向导, 2010(20): 23-24.
- [2] 唐旭. IT-SOFC 阴极材料的制备与应用[D]. 大连:大连工业大学, 2008.
- [3] 朱继平. 新能源材料技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2015.
- [4] Huang X, Zhao H, Shen W, et al. Effect of fabrication parameters on the electrical conductivity of $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, for anode materials[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2006, 67(12): 2609-2613.
- [5] 仲崇英. ABO₃ 型电子-离子混合导体材料的电化学性能研究[D]. 包头:内蒙古科技大学, 2009.
- [6] 常亮亮. 钛酸锶掺杂改性研究进展[J]. 材料开发与应用, 2014(1): 89-93.
- [7] Kurokawa H, Yang L, Jacobson C P, et al. Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 510-518.
- [8] Yin J, Guan L, Zhao X, et al. Electrorheological behavior of rare earth-doped barium titanate suspensions[J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(4): 278-283.
- [9] Kundu T K, Mishra S, Karak N, et al. Effect of Ti^{4+} ions doping on microstructure and dc resistivity of nickel ferrites[J]. Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 2012, 73(4): 579-583.
- [10] Erbahar D, Emül Y, Acikgoz M. Analysis of paramagnetic 3d ions (Cr^{3+} , and Fe^{3+}) centers in fluoropasolite $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ crystal by both DFT and SPM calculations[J]. Chemical Physics, 2018, 501: 93-100.
- [11] 尚鹏鹏,张波萍,李敬锋,等. $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ 氧化物热电材料的制备与电传输性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S2): 315-318.

- [12] Qin M, Gao F, Cizek J, et al. Point defect structure of La-doped SrTiO₃ ceramics with colossal permittivity[J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 76–89.
- [13] Battle P D, Bennett J E, Sloan J, et al. A – Site Cation – Vacancy Ordering in Sr_{1–3x/2}La_xTiO₃: A Study by HRTEM[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 149(2): 360–369.
- [14] Hashimoto S, Kindermann L, Poulsen F W, et al. A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1–2): 245–249.
- [15] Hashimoto S, Kindermann L, Larsen P H, et al. Conductivity and expansion at high temperature in Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3–δ} prepared under reducing atmosphere[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 16(2): 103–107.
- [16] Marina O A, Canfield N L, Stevenson J W. Thermal, electrical, and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 149(1–2): 21–28.
- [17] Moos R, Schöllhammer S, Härdtl KH. Electron mobility of Sr_{1–x}La_xTiO₃ ceramics between 600 °C and 1300°C[J]. *Applied Physics A*, 1997, 65(3): 291–294.
- [18] Park B K, Lee J W, Lee S B, et al. La-doped SrTiO₃ interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(5): 4319–4327.
- [19] Lee J G, Shul Y G. Physical and electrochemical properties of (La_{0.3}Sr_{0.7})_{0.93}TiO_{3–δ} synthesized by Pechini method as an anode material for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 69(1): 148–154.
- [20] Savaniu C D, Irvine J T S. Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFCs[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8119–8128.
- [21] Almeida A, Chaves M R, Gregora I, et al. Lattice Dynamics and Negative Search for Pyroelectricity in Sr_(1–1.5x)La_xTiO₃ Ceramics[J]. *Ferroelectrics*, 2005, 318(1): 147–153.
- [22] Zhu X B, Liu S M, Hao H R, et al. Chemical solution deposition preparation of Sr_{1–x}La_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.4) buffer layers for YBCO coated conductors[J]. *Physica C Superconductivity & Its Applications*, 2005, 418(1): 59–62.
- [23] Yun J, Guo D, Chen Y, et al. The effect of La doping concentration on optical and electrical properties of La_xSr_{1–x}TiO₃ thin film fabricated by sol-gel process[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 600: 1–5.
- [24] Akin I, Li M, Lu Z, et al. Oxygen-loss in A-site deficient Sr_{0.85}La_{0.10}TiO₃ perovskite[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 32549–32554.
- [25] Zhang S L, Li C X, Li C J. Chemical compatibility and properties of suspension plasma-sprayed SrTiO₃-based anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 195–205.
- [26] Shen X, Sasaki K. Highly redox-resistant solid oxide fuel cell anode materials based on La-doped SrTiO₃ by catalyst impregnation strategy[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 320: 180–187.
- [27] Li X, Zhao H, Zhou X, et al. Electrical conductivity and structural stability of La-doped SrTiO₃ with A-site deficiency as anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7913–7918.
- [28] Rosa Silva E, Curi M, Furtado J G, et al. The effect of calcination atmosphere on structural properties of Y-doped SrTiO₃ perovskite anode for SOFC prepared by solid-state reaction[J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 761–770.
- [29] Puengjinda P, Muroyama H, Matsui T, et al. Optimization of anode material composed of Y-doped SrTiO₃ and metal and/or oxide additives for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 204: 67–73.
- [30] Puengjinda P, Muroyama H, Matsui T, et al. Stability of solid oxide fuel cell anodes based on YST-SDC composite with Ni catalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 409–416.
- [31] Li X, Zhao H, Shen W, et al. Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 47–52.
- [32] Ma Q, Tietz F, Detlev S. Nonstoichiometric Y-substituted SrTiO₃ materials as anodes for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1): 535–539.
- [33] Zhao H, Gao F, Li X, et al. Electrical properties of yttrium doped strontium titanate with A-site deficiency as potential anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(2–3): 193–197.
- [34] Ma Q, Iwanschitz B, Dashjav E, et al. Electrochemical performance and stability of electrolyte-supported solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic anodes[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 262: 465–468.
- [35] Gao F, Zhao H, Li X, et al. Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficient-

- cy[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1):26–31.
- [36] Singh S, Singh P, Viviani M, et al. Dy doped SrTiO₃: A promising anodic material in solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41):19242–19249.
- [37] Hui S, Petric A. Electrical properties of yttrium – doped strontium titanate under reducing conditions[J]. *Cheminform*, 2002, 149(1): J1 – J10.
- [38] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S. Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 350(1–2):292–295.
- [39] 黄永珍,程继贵,董洁,等. 钐掺杂钛酸锶阳极催化材料的制备及其性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(S1):178–182.
- [40] Singh R P, Paul S, Omar S. Phase evolution in CeO₂ – doped SrTiO₃[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623:197–202.
- [41] 周雄,赵海雷,徐南生,等. Ba 掺杂 SrTiO₃ SOFC 阳极材料的制备与电性能分析[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(6):958–962.
- [42] Ma Q, Tietz F. Comparison of Y and La – substituted SrTiO₃ as the anode materials for SOFCs[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 225:108–112.
- [43] Kharton V V, Kovalevsky A V, Viskup A P, et al. Transport properties and thermal expansion of Sr_{0.97}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.2–0.8)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 156:437–444.
- [44] Steinsvik S, Bugge R, GJØNNESJ, et al. The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0–0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 1997, 58(6):969–976.
- [45] Blenow P, Hagen A, Hansen K K, et al. Defect and electrical transport properties of Nb – doped SrTiO₃[J]. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2008, 179(35–36):2047–2058.
- [46] Hashimoto S, Poulsen F W, Mogensen M. Conductivity of SrTiO₃ based oxides in the reducing atmosphere at high temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 439(1–2):232–236.
- [47] Blenow P, Hansen K K, Wallenberg L R, et al. Electrochemical characterization and redox behavior of Nb – doped SrTiO₃ [J]. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2009, 180(1):63–70.
- [48] Sudireddy B R, Blenow P, Nielsen K A. Microstructural and electrical characterization of Nb – doped SrTiO₃ – YSZ composites for solid oxide cell electrodes[J]. *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions*, 2012, 216:44–49.
- [49] Mikula A, Drozd E, Kolezynski A. Electronic structure and structural properties of Cr – doped SrTiO₃ – Theoretical investigation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749:931–938.
- [50] Smith B H, Holler W C, Gross M D. Electrical properties and redox stability of tantalum – doped strontium titanate for SOFC anodes[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 192(1):383–386.
- [51] Liu Y, Baumann S, Schulze K F, et al. Co and Fe co – doping influence on functional properties of SrTiO₃ for use as oxygen transport membranes[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38:5058–5066.
- [52] Yoon J S, Yi E J, Choi B H, et al. Methane oxidation behavior over La_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.20}Ti_{0.80}O_{3-δ} perovskite oxide for SOFC anode[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1):1525–1529.
- [53] Fagg D P, Kharton V V, Kovalevsky A V, et al. The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃, in the search for potential SOFC anode materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(10):1831–1835.
- [54] Fagg D P, Waerenborgh J C, Kharton V V, et al. Redox behavior and transport properties of La_{0.5-x}Sr_{0.5-x}Fe_{0.4}Ti_{0.6}O_{3-δ} (0 < x < 0.1) validated by Mossbauer spectroscopy[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 146(1):87–93.
- [55] Fagg D P, Kharton V V, Frade J R, et al. Stability and mixed ionic – electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O_{3-δ} perovskites[J]. 2003, 156(1–2):45–57.
- [56] Li X, Zhao H, Xu N, et al. Electrical conduction behavior of La, Co co – doped SrTiO₃ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(15):6407–6414.
- [57] Luo D, Xiao W, Lin F, et al. Effects of A – site deficiency on the electrical conductivity and stability of (La, Co) co – doped SrTiO₃ anode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. 2016, 27(2):481–485.
- [58] Yoon J S, Yoon M Y, Kwak C, et al. Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_xTi_{1-x}O_{3-δ} perovskite for solid oxide fuel cell anodes[J]. *Materials Sci-*

- ence & Engineering B, 2012, 177(2): 151 – 156.
- [59] Shan K, Guo X M. Synthesis and electrical properties of mixed – conducting $Y_xSr_{1-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ [J]. Materials Letters, 2014, 121: 251 – 253.
- [60] Yoon J S, Yoon M Y, Kwak C, et al. $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_xTi_{1-x}O_{3-\delta}$ perovskite for solid oxide fuel cell anodes[J]. Materials Science & Engineering B, 2012, 177(2): 151 – 156.
- [61] Shan K, Guo X M. Electrical conduction behavior of A – site deficient (Y, Fe) co – doped $SrTiO_3$ mixed ionic – electronic conductor[J]. Materials Letters, 2013, 113: 126 – 129.
- [62] Shan K, Guo X M. Electrical properties of $(Y_{0.08}Sr_{0.92})_{1-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ mixed conductor[J]. ElectrochimicaActa, 2015, 154: 31 – 34.
- [63] Li X, Zhao H, Gao F, et al. La and Sc co – doped $SrTiO_3$ as novel anode materials for solid oxide fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(10): 1567 – 1570.
- [64] Teranishi T, Ishikawa Y, Hayashi H, et al. Thermoelectric Efficiency of Reduced $SrTiO_3$ Ceramics Modified with La and Nb [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(9): 2852 – 2856.
- [65] Shan K, Yi Z Z. Electrical conduction behavior of mixed ionic – electronic conductor $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$ [J]. ScriptaMaterialia, 2016, 114: 70 – 73.
- [66] Li X, Zhao H, Luo D, et al. Electrical conductivity and stability of A – site deficient (La, Sc) co – doped $SrTiO_3$ mixed ionic – electronic conductor[J]. Materials Letters, 2011, 65(17 – 18): 2624 – 2627.
- [67] Yaqub A, Savaniu C, Janjua N K, et al. Preparation via a solution method of $La_{0.2}Sr_{0.25}Ca_{0.45}TiO_3$ and its characterization for anode supported solid oxide fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(45): 14189 – 14197.
- [68] Vincent A, Luo J L, Chuang K T, et al. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(3): 769 – 774.
- [69] Shan K, Yi Z Z. Synthesis and ionic – electronic conductivity of A – site deficient (Y, In) co – doped $SrTiO_3$ as novel materials for mixed conductor[J]. ScriptaMaterialia, 2015, 107: 119 – 122.
- [70] Hui S, Petric A. Electrical conductivity of yttrium – doped $SrTiO_3$: influence of transition metal additives[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1215 – 1231.
- [71] Li X, Zhao H, Gao F, et al. Synthesis and electrical properties of Co – doped $Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_{3-\delta}$ as a potential SOFC anode [J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27): 1588 – 1592.