

## 铬酸锶镧材料的制备和性能研究\*

杨勇杰 杨建华 屠恒勇 吕之奕 温廷琰

(中国科学院上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

### 摘 要

采用 Glycine-Nitrate-Process 合成了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  粉体材料, 并采用 XRD、DTA/TG、TEM 和粒度分析等方法, 对粉体性能进行了研究. 用 Archimedes 法、直流四探针法和 XRD 分别研究了烧结体的烧结性能、电性能和相结构. 经研究发现, 合成后粉体颗粒的粒径为  $\sim 30\text{nm}$ , 其中存在团聚现象, 但可通过短时间球磨加以消除. 经高温短时间烧结, 制备了该化合物的烧结体. 烧结体均一单相. 其中,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  的相对密度为 91.7%; 在  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  的电导率为  $14.7\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

关 键 词 甘氨酸-硝酸盐法, SOFC 连接体, 铬酸锶镧, 电导率

分 类 号 TM 911, TF 123

## 1 引言

由于铬酸镧材料在高温下, 氧化和还原气氛中均具有良好的抗腐蚀性、机械及电性能, 它已在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中的连接体、高温炉中发热体和磁流体发电等领域得到了广泛地应用<sup>[1,2]</sup>.

然而, 在高温下, 空气气氛中, 材料中的 Cr 易于生成气相的  $\text{CrO}_x$ 、 $\text{CrO}_x(\text{OH})_y$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_y$ . 这种挥发损失不仅极大影响了材料性能<sup>[3]</sup>, 而且造成铬酸锶镧材料难以烧结致密<sup>[4]</sup>. 对于该问题, 迄今为止, 可行的解决办法主要有: (1) 采用高活性的粉体, 即比表面积大的超细粉体; (2) 低氧分压烧结或化合物中 Cr 非化学计量 (缺位); (3) 掺杂或加入烧结助剂; (4) 新的烧结技术, 如微波烧结技术等<sup>[5]</sup>. 从目前的情况看, 提高粉体性能并进行少量掺杂更为有效, 且对材料的性能无明显损害.

为了获得高性能的陶瓷粉体, 本工作拟采用甘氨酸-硝酸盐方法 (Glycine-Nitrates Process - GNP) 制备掺杂的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  超细粉体. GNP 不仅可制备单相、多组份、比表面积大、颗粒尺寸小、且利于低温处理的超细粉体, 而且燃烧反应更迅速 ( $\sim 1\text{min}$ ), 产物纯度更高 (碳含量  $< 0.5\%$ ), 组份偏析更少<sup>[6,7]</sup>.

据文献及本课题组报道<sup>[7,8]</sup>, 在自然燃烧法制备过程中, 制得的初级粉体的结晶度、团聚状况和杂质残余量是由燃烧温度决定的, 而燃烧温度又是由前驱体中氧化剂和还原剂 (燃料) 的当量比决定的. J. W. Stevenson 等<sup>[9]</sup>认为, 当粉体的燃烧合成温度较高 ( $> 1250^\circ\text{C}$ ) 时, 粉体颗粒会局部烧结而在晶界处相连, 形成网状团聚体, 而且这种团聚很难消除.

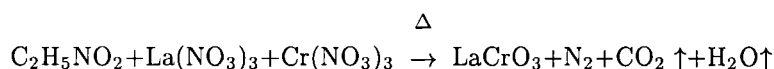
\* 1998-11-03 收到初稿, 1998-11-26 收到修改稿

杨勇杰: 男, 1971 年生, 博士生

基于此, 本工作采用 GNP 方法合成  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  超细粉体. 通过甘氨酸过量来调整前驱体中氧化剂和还原剂的当量比, 以降低燃烧反应温度. 同时, 对制得的  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  超细粉体的烧结性能和烧结体的电性能进行了研究, 以制备出符合 SOFC 连接体要求的铬酸锶材料.

## 2 粉体合成原理

甘氨酸-硝酸盐方法 (GNP) 是以甘氨酸为燃料, 材料中各组份的硝酸盐为氧化剂的自燃烧法, 其基本化学反应为 (以  $\text{LaCrO}_3$  为例):



在制备过程中, 甘氨酸既是燃料, 又是络合剂<sup>[5]</sup>. 它的氨基可与过渡金属离子络合, 其羧基可与碱金属或碱土金属离子络合. 因为  $\text{La}^{3+}$  离子的离子半径和化学性质与碱土金属离子相近, 所以  $\text{La}^{3+}$  也与羧基络合. 这种络合作用既可以防止燃烧前前驱体中可能出现的成分偏析, 又保证了产物的均匀单相. 因此, GNP 特别适于合成多元复合氧化物, 如钙钛矿型氧化物.

## 3 实验工作

采用 GNP 方法合成了组份为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $x=0$ 、0.1、0.15、0.2 和 0.3) 的超细粉体.

合成的原料为甘氨酸、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 纯度均为分析纯. 合成步骤为: (1) 将金属硝酸盐分别配制为 1M 的溶液; (2) 按一定配比, 分别取这些溶液并混合; (3) 加入甘氨酸,  $\text{Glycine (Fuel)}/\text{Metal Nitrates (Oxidant)}=2:1$  (molar ratio); (4) 加热以除去水分; (5) 加热到  $\sim 200^\circ\text{C}$ , 发生燃烧反应, 并制得初级粉体.

对初级粉体进行了 DTA/TG 测定, 以初步确定预烧条件, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围  $20\sim 700^\circ\text{C}$ . 在  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 后, 进行短时间 (10~30h) 球磨, 分散剂为丁酮. 采用 TEM 表征了初级粉体和经处理后的粉体的性能.

经处理后的粉体采用等静压成型, 压力 200MPa; 样品为  $\phi 12\text{mm} \times 3\sim 5\text{mm}$  的圆片. 样品烧结条件为:  $1550^\circ\text{C}$ , 4h. 烧结后的样品的体密度采用 Archimedes 法测定, 相对密度为  $\rho/\rho_0$ ,  $\rho$ 、 $\rho_0$  分别为体密度和理论密度. 经真空溅射铂电极后, 样品的电导率用直流四探针法测定. 粉体和烧结体的相结构采用 X 射线衍射法表征.

## 4 结果和讨论

### 4.1 粉体性能的表征

图 1(a) 和 (b) 分别为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  初级粉体和经  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 后的粉体的 X 射线图. 一般来说, Sr 掺杂的  $\text{LaCrO}_3$  材料为钙钛矿结构. 钙钛矿结构有三种变体: 正交型、菱方型和伪立方型. 由图可见, 初级粉体为正交型钙钛矿结构, 且燃烧残余物含量较少, 未观察到杂质相; 在  $500^\circ\text{C}$ , 0.5h 预烧后, 粉体的单相结构并未发生变化.

图 2 为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  初级粉体的 DTA/TG 图. 图中, 在 DTA 曲线上, 从低温到高温出现的第一个峰 ( $84.1^\circ\text{C}$ ) 为初级粉体中吸附水的脱附吸热峰, 对应于 TG 曲线上的第一次失重 ( $50\sim 130^\circ\text{C}$ ). 第二 ( $240.1^\circ\text{C}$ ) 和第三个峰 ( $298.4^\circ\text{C}$ ) 均为放热峰, 分别表征残余有机物的氧化分解和碳燃烧反应. 由于这两个峰相隔很近, 对应的 TG 曲线仅观察到  $160\sim 370^\circ\text{C}$

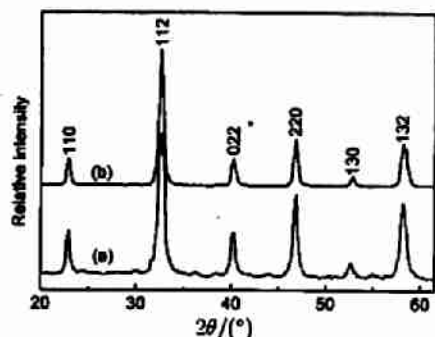


图 1  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  粉体的 X 射线衍射图  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$   
(a) Ashes; (b) Powders calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 0.5h

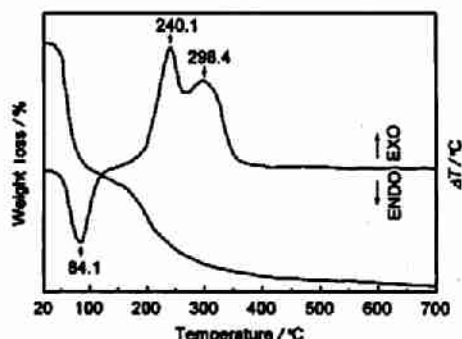


图 2  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  初级粉体的 DTA/TG 图  
Fig. 2 DTA/TG diagram of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  ashes

温度区间内的一次失重. 这两次失重的相对失重率分别为 1.1% 和 0.86%. 在  $370\sim 700^\circ\text{C}$  温度区间内, DTA 曲线上未出现明显的吸或放热峰, 但 TG 曲线在  $370^\circ\text{C}$  后仍略微倾斜. 这是因为初级粉体中还存在少量未完全燃烧的碳, 碳的进一步损失导致 TG 曲线的倾斜. 在  $370\sim 700^\circ\text{C}$ , 碳损失的相对失重率  $< 0.3\%$ . 因此, 在  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 后, 粉体已为均匀单相, 基本无杂质.

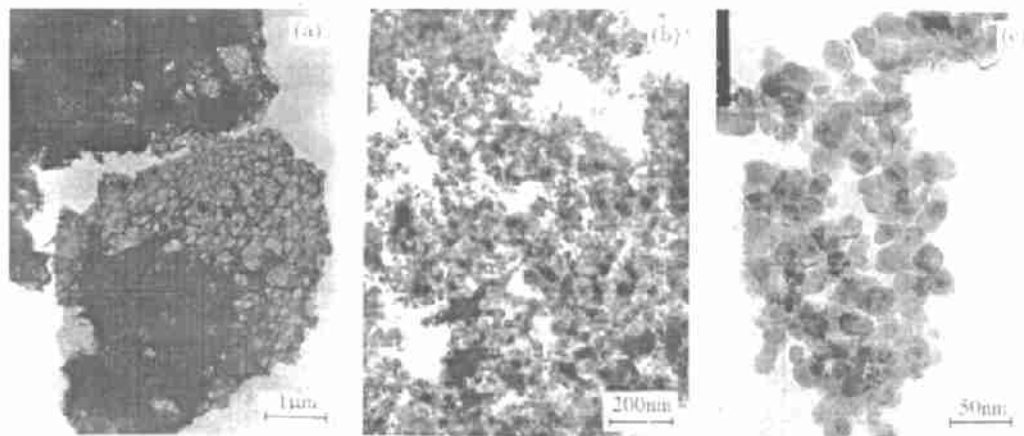


图 3 不同制备条件的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  粉体的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photographs of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$

(a) Ashes, and powders calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 0.5h; (b) Without ball-milling; (c) Ball-milled

图 3(a) 为  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  的初级粉体的 TEM 照片, 图 3(b) 为经  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 后, 未球磨的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  粉体的 TEM 照片. 图 3(a) 中, 粉体为块状多孔燃烧灰, 其中, 较大的孔可能是水分挥发造成的. 图 3(b) 中, 经预烧后未球磨的粉体均为粒径  $\sim 30\text{nm}$  的纳米颗粒, 但网状团聚并未减少. 这可能与前驱体中甘氨酸的络合作用有关. 因为, 甘氨酸的一端与  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  相连, 另一端与  $\text{Cr}^{3+}$  相连, 而这些金属离子都与多个甘氨酸的官能团成键, 所以前驱体中络合物的形态也是网状的. 由于干凝胶中未出现成分偏析, 这种网状结构得以在燃烧前固定并延续下来. 同时, 实验过程观测表明, 燃烧波传导是由一点向四周蔓延, 这也为络合作用对团聚体形态的影响提供了证明. 此外, 据目测, 燃烧温度低于  $800^\circ\text{C}$ , 且反应时间短 ( $< 1\text{min}$ ), 很难造成晶粒间的局部烧结. 因此, 这种团聚体并非晶界相互紧密连接的硬团聚. 但是, 当燃烧温度较高 ( $> 1250^\circ\text{C}$ ) 时, 这种网状团聚体就为晶粒间的局部烧结提供了骨架, 从而转化为网状硬团聚体. 基于上述讨论, 本研究认为, 前驱体中的金属粒子与甘氨酸的络合作用是形成网状团聚体的主要原因; 而较高的燃烧温度只是形成晶粒间硬团聚的主要原因. 因此, 本研究合成的初级粉体中的大的网状团聚体为软团聚体, 并可通过球磨或超声的办法来加以消除. 图 3(c) 是经  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 并短时间球磨后的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  粉体的 TEM 照片. 由图可见, 粉体粒径未发生变化, 仍为  $\sim 30\text{nm}$ ; 且大的网状团聚体已基本消除, 但粉体中还存在小的团聚体. 这可能与纳米粉体性质及预烧有关.

#### 4.2 粉体的烧结性能表征

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  初级粉体经  $500^\circ\text{C}$  预烧 0.5h 并短时间球磨后, 等静压成型. 成型后的片状样品在  $1550^\circ\text{C}$ , 空气气氛下, 烧结 4h. 烧结体的 X 射线图见图 4. 由图 4 可见, 经高温烧结,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  烧结体为菱方型钙钛矿结构的固溶体相, 且为均一单相.

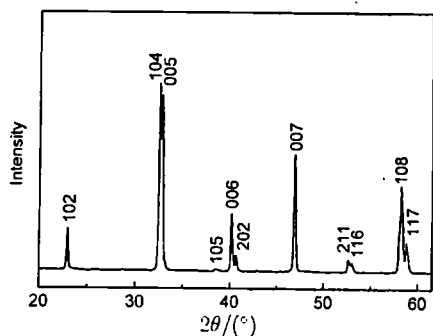


图 4 在  $1550^\circ\text{C}$ , 4h 烧结后,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  的 X 射线衍射图  
Fig. 4 XRD patterns of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 4h

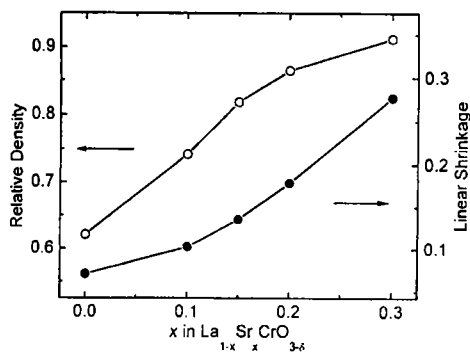
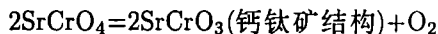


图 5  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  烧结体的线收缩率及相对密度与锶掺杂的关系图  
Fig. 5 Influence of Sr doping on linear shrinkage and relative density of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  sintered samples

图 5 为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  烧结体的线收缩率及相对密度与锶掺杂的关系图. 在图 5 中, 随锶掺杂量的 ( $x$ ) 的增加, 烧结体的线收缩率和相对密度均单调增加. 当  $x=0$  时, 烧结体的

线收缩率和相对密度分别是 7.07% 和 62.1%; 当  $x=0.3$  时, 烧结体的线收缩率和相对密度分别增加到 27.7% 和 91.2%。可见, 在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  烧结体中, Sr 的掺杂增强了材料的烧结性能。L. A. Chick 等认为<sup>[10]</sup>, 这是因为: 在预烧和烧结过程中, Cr 以气相  $\text{CrO}_3$  的形式挥发, 造成晶粒的晶界处局部 Cr 缺损; 同时, 在该处 Cr 缺损使 Sr 受到  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  固溶体溶解度的限制而部分析出, 与  $\text{CrO}_3$  形成  $\text{SrCrO}_4$  中间相 (熔点  $<1300^\circ\text{C}$ )。因此, 在  $1550^\circ\text{C}$  烧结时, 液相的  $\text{SrCrO}_4$  中间相起到了增强  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  材料烧结性能的作用。由于  $\text{SrCrO}_4$  在高温下空气气氛中不稳定, 易发生如下反应:



而消失, 因此, 在烧结体的室温 X 射线图中, 未发现该杂质相。此外, 在对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_y\text{O}_{3-\delta}$  材料的烧结性能研究中, 也有类似发现<sup>[11,12]</sup>。

### 4.3 烧结体的电性能表征

图 6 为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  烧结体的电导率测试结果。在图 6 中, 随温度的升高,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  的电导率增大。当 Sr 的掺杂量  $x < 0.2$  时, 电导率随  $x$  的增加而增大; 当  $x > 0.2$  时, 电导率随  $x$  的增加变化不大, 仅略有减小。在  $1000^\circ\text{C}$  时, 该值为  $14.7\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。这是由于  $\text{LaCrO}_3$  属于  $P$  型半导体, 其传导机制属小极子跃迁机制, 即电子空穴在  $B$  位铬的  $d$  能级上的迁移, 所以, 该类化合物的电导率随温度的增加而增加。此外, 当  $\text{Sr}^{2+}$  作为受主掺杂后, 为保持电中性, 它对  $\text{LaCrO}_3$  半导体产生两种影响: (1) 过渡金属 Cr 的化合价增加; (2) 出现氧空位。由于前者增大了材料中的电子空穴浓度, 从而使电导率增加。而后者的增加实际上对电导率有负面影响。这是因为铬酸锶镧并非氧离子导体, 氧离子空位浓度的增加对其电导率基本无贡献, 而带正电的氧离子空位必然会阻碍电子空穴的迁移, 导致材料电导率的略有下降。在  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  中, 当  $x \leq 0.3$  时, Sr 掺杂对材料电中性的影响主要靠 Cr 的化合价的增加来弥补; 然而, 当  $x \geq 0.35$  时, 为保持电中性, 材料中会出现氧空位, 使电导率下降<sup>[13]</sup>。因此,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  材料随 Sr 掺杂量的增加会出现极值。

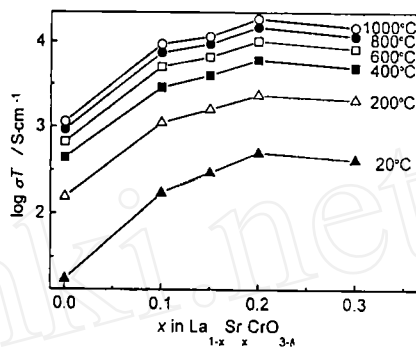


图 6 在  $1550^\circ\text{C}$ , 4h 烧结后, 不同温度下  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  的电导率图

Fig. 6 Plot of  $\log \sigma_T$  vs  $x$  in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 4h

## 5 结论

1. 采用 GNP 方法合成了组份为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $x=0$ 、0.1、0.15、0.2 和 0.3) 的超细粉体。粉体为单一的正交钙钛矿结构相。
2. 粉体由  $\sim 30\text{nm}$  的初级颗粒构成网状大团聚体所组成。通过短时间球磨, 可消除粉体中的大团聚体, 获得均匀、超细的粉体材料。
3. 经预烧、球磨后的粉体, 在  $1550^\circ\text{C}$  烧结 4h。烧结体的线收缩率和相对密度随 Sr 掺杂量的增加而增大。当 Sr 的掺杂量  $x=0.3$  时, 其线收缩率和相对密度分别为 27.7% 和 91.2%。

4. 在整个测试温区内,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  的电导率有正的温度系数. 当  $x < 0.2$  时, 电导率随 Sr 掺杂量的增加而增大; 当  $x > 0.2$  时, 电导率随 Sr 掺杂量的增加而变化不大, 只略为下降.  $1000^\circ\text{C}$  时,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  的电导率为  $14.7\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 参 考 文 献

- 1 Flandermeyer K, Nasrallah M M, Agarwal A K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (3): 195-198
- 2 中谷正则, 平山俊史, 小渊三郎, 日本公开特许公告, 特开平 7 - 149564(特开平 5 - 295346)(CL.C04B35/50) 1995. 6. 13, 申请 93/11
- 3 Peck D H, Miller M, Nickel H, et al. *Proc. of 4th Inter. Symp. on SOFC*, 1995, **PV95-1**: 858-868
- 4 Group L, Anderson H U. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59** (9-10): 449-450
- 5 Yokokawa H, Sakai N, Kawada T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138** (4): 1018-1027
- 6 Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, et al. *Material Letters*, 1990, **10** (1, 2): 6-12
- 7 Yang Y J, Wen T L. *Proc. of 5th Inter. Symp. on SOFC*, 1997, **PV 97-40**: 956-964
- 8 Kingsley J J, Pederson L R. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1993, **296**: 361-366
- 9 Stevenson J W, Hallman P F, Armstrong T R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (3): 507-512
- 10 Chick L A, Liu J, Stevenson J W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (8): 2109-2120
- 11 Sakai N, Kawada T, Yokokawa H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (5): 609-616
- 12 Bates J L, Chick L A, Weber W J. *Solid State Ionics*, 1992, **52**: 235-242
- 13 Devi P S, Rao M S. *J. Solid State Chem.*, 1992, **98**: 237-244

## Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ Prepared by GNP and Its Property Study

YANG Yong-Jie YANG Jian-Hua TU Heng-Yong LU Zhi-Yi WEN Ting-Lian

(State Key Lab. of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

In the present work,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) was synthesized by Glycine-Nitrate-Process (GNP), and characterized by XRD, TEM and DTA/TG. Electrical conductivity, sintering behavior and phase structure of as-sintered samples were measured by DC 4-probe technique, Archimedes method and XRD. It was found that the average primary grain size of the synthesized powders was around 30nm. However, grain agglomerates were observed in the powders, which could be removed by short time ball-milling. Single-phase bulk materials of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  were sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 4 h. The relative density of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  was 91.7%. The electrical conductivity of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$  was  $14.7\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

**Key words** GNP, interconnector, lanthanum chromites, electrical conductivity