

钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体和 Ag-LSCO 电接触复合材料的制备及其性能

沈涛¹, 张继¹, 张玲洁^{1,2}, 杨辉^{1,2}, 樊先平^{1,2}, 陈晓³, 祁更新³, 赵良奎⁴

(1. 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(3. 温州宏丰电工合金股份有限公司, 浙江 温州 325603)

(4. 台州市特种设备监督检测中心, 浙江 台州 318000)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和粉末冶金工艺分别制备了颗粒状和网孔状 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO)粉体及其 Ag-LSCO 电接触复合材料。研究了溶液 pH 值、溶胶预处理温度等工艺对 LSCO 粉体微结构的影响, 并考察成形压力, 烧结制度等对 Ag-LSCO 材料电学、力学性能的影响。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、D60K 数字金属电导率测量仪和 HVS-1000 型数显显微硬度计等对 LSCO 粉体及 Ag-LSCO 电接触材料进行了微观形貌、物相结构、电阻率与硬度等性能表征。结果表明: 以柠檬酸为单一胶凝剂, 在 pH 为 9.5 下获得湿凝胶, 经 700 °C 煅烧 8 h 可获得颗粒状 LSCO_p 粉体; 而以柠檬酸和 EDTA 为复合胶凝剂时, 于前驱体溶液 pH=9.5, 溶胶预处理温度 200 °C, 700 °C/8 h 处理条件下, 可合成网孔块体结构的 LSCO_w 粉体。经成形压力及烧结制度的优化结果可知, 成形压力 1100 MPa、烧结制度 900 °C/6 h 为制备 Ag-LSCO_w 电接触材料的最佳工艺参数。相比于 Ag-LSCO_p 电接触复合材料, Ag-LSCO_w 表现出更低的电阻率 (2.5 μΩ·cm)。

关键词: 溶胶-凝胶; 钙钛矿结构; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$; 电接触材料; 电阻率

中图分类号: TM572; TQ427.2⁺6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-048-05

钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 因在高温条件下拥有混合电导 (e^-/O^{2-}) 特性; 不同掺 Sr 量, 氧缺陷 δ 呈现出高的氧扩散系数而被广泛应用于环境友好型催化剂材料、固体燃料电池内阴极薄膜材料、气敏传感器、氧气渗透膜等潜在应用领域。LSCO 氧化物中氧缺陷的存在容易导致 LSCO 内在晶体结构和电子结构发生转变, 进而导致其磁学性能的变化。从原则上来说, 掺 Sr^{2+} 离子含量的增加在一定程度上导致氧空位数量的上升, 相比于单纯的 LaCoO 陶瓷相而言具有较快速的氧传输动力和高的电子离子混合导电性。为了合成具有高含量氧空位, 纯 LSCO 陶瓷相, 高电导率的钙钛矿型 LSCO 三元复合粉体或阴极薄膜材料, 各国学者对 LSCO 粉体及薄膜制备技术进行了大量研究, 包括脉冲激光沉积技术^[1], 溶胶-凝胶法^[2], 共沉淀+超临界干燥技术^[3], 喷雾热解法^[4], 金属有机化学液相沉积法^[5], EDTA-凝胶燃烧法^[6], 浸涂工艺^[7], 电子束物理气相沉积^[8], 固相反应法^[9], 分步乳液合成法^[10]等。新加坡国立大学 Hong 等人^[2]采用螯合复合

基前驱体工艺合成 LSCO-95 粉体, 当前驱体由 EDTA-金属复合物组成时, EDTA 配体能够促使 LSCO 溶液中金属阳离子之间形成网络, 保持 3 种阳离子的均质化从而获得高质量单一相 LSCO-95 导电陶瓷材料。上海交通大学 Wang 等人^[5]采用有机金属化学液相沉积法制备了 LSCO 薄膜。该方法在热处理温度为 750 °C 时获得完全单一的钙钛矿结构相并呈现最低电阻率 (950 μΩ·cm)。

LSCO 粉体的合成主要应用于固体燃料电池^[11]以及催化领域^[12], 而在电接触材料方面的应用研究甚少^[13-15]。本实验从物相结构角度出发采用溶胶-凝胶法调控工艺参数制备具有网孔结构的镧锶钴氧 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSCO)粉体, 采用粉末冶金工艺制备 Ag-LSCO 电接触复合材料。系统考察了成形压力、烧结制度等对其力学、电学性能的影响, 并针对其断面形貌进行了断裂机理分析。

1 实验

收稿日期: 2017-08-24

基金项目: 浙江省科技计划 (2017C01051); 浙江省自然科学基金 (LQ17E010002)

作者简介: 沈涛, 男, 1988 年生, 硕士, 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058, 电话: 0571-88206798, E-mail: shentao211507@163.com

按化学计量比 $N_{\text{La}}:N_{\text{Sr}}:N_{\text{Co}}=0.5:0.5:1.0$ 进行配制 0.5 mol/L $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 溶液; 按螯合剂柠檬酸与溶液中总金属离子摩尔比为 1.5:1 计算所需添加的柠檬酸含量。将柠檬酸导入定容处理后的 LSCO 溶液中进行完全溶解, 并滴加氨水调节 pH 值为 7~12。然后在 70 °C 水浴中磁力搅拌 12 h, 以保证溶液体系反应完全, 形成均匀化湿凝胶, 湿凝胶预处理温度为 150~400 °C 形成干凝胶, 将干凝胶研磨成粉末, 并置入箱式炉中进行煅烧。具体的煅烧工艺为: 升温速率为 14 °C/min, 保温温度 700 °C, 保温时间 8 h, 最终获得颗粒态 LSCO_p 粉体。采用柠檬酸+乙二胺四乙酸(EDTA)作为复合螯合剂, 按螯合剂 EDTA、柠檬酸与溶液中总金属离子摩尔比为 2:1.5:1 计算所需添加的 EDTA 和柠檬酸含量。其他工艺条件同上, 合成网孔块体态 LSCO_w 粉体。

以上合成的颗粒态 LSCO_p 粉体和网孔块体态 LSCO_w 粉体为增强相, 化学银粉为基体相, 增强相和基体相质量比为 88:12, 在球磨转速 300 r/min, 球磨时间 4 h, 球磨介质为乙醇的工艺条件下, 经过高能球磨制备 Ag/ LSCO_p 及 Ag/ LSCO_w 复合粉体。在不同成形压力, 相同保压时间 10 s, 成形模具直径 10 mm 条件下制得 Ag/ LSCO_p 及 Ag/ LSCO_w 电接触坯料。

烧结温度分别设定为 700, 800, 900 °C, 在每种烧结温度下, 设定烧结时间分别为 3, 6, 9 h。

采用型号 SU-70 场发射扫描电子显微镜对 LSCO 粉体表面进行观察, 加速电压 3 kV, 喷 Au 处理 (150 mA, 120 s)。采用型号岛津 XRD-6000 X 射线衍射分析仪对 LSCO 粉体的物相结构进行表征。具体参数如下: Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, 工作电压 40 kV, 工作电流 36 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 4°/min。

采用阿基米德原理测量 Ag-LSCO 电接触复合材料的密度, 采用 D60K 数字金属电导率测量仪对 Ag-LSCO 电接触复合材料进行电导特性的测试。采用 HVS-1000 型数显显微硬度计对 Ag-LSCO 电接触复合材料进行维氏硬度的检测。硬度检测按照机械行业标准 JB/T7780.2-2008 进行, 载荷 4.9 N, 保压时间 10 s, 测试点数等于 5。

2 结果与讨论

2.1 LSCO_p 及 LSCO_w 粉体的微结构

图 1 为以柠檬酸为单一螯合剂, 采用溶胶-凝胶法在不同 pH 值下于煅烧制度 700 °C/8 h 条件时合成的 LSCO 粉体形貌及 XRD 图谱。随着前驱体溶液 pH 值的增加, 合成的镧锶钴氧粉体物相均由 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_3$ 和 LaCoO_3 组成。当前驱体溶液 pH 值为 9.5 时, 所合成的镧锶钴氧粉体呈颗粒态, 粒径尺寸在 100~200 nm (见图 1a)。

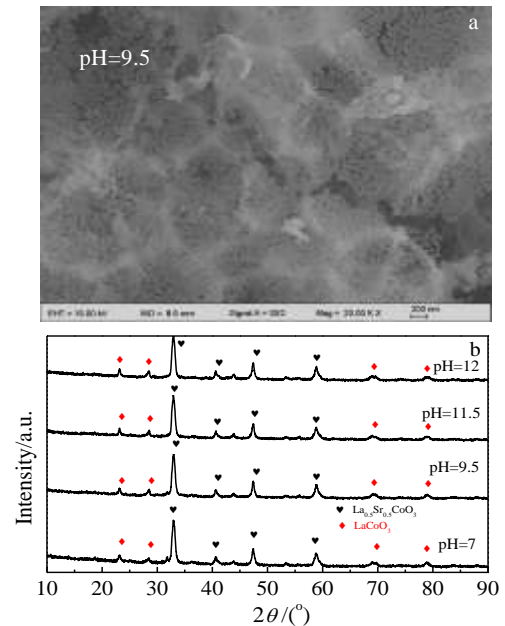


图 1 不同 pH 值下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 粉体的形貌照片与物相
Fig.1 SEM image (a) and XRD patterns (b) of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ powders at various pH

图 2 为以柠檬酸和 EDTA 为复合螯合剂, 采用溶胶-凝胶法合成的镧锶钴氧粉体的 XRD 图谱和形貌照片。由图 2a 可知, 随着镧锶钴氧湿凝胶预处理温度从 150 °C 增加至 400 °C 时, 所合成的镧锶钴氧粉体在物相上一致, 均由 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_3$ 相和 LaCoO_3 相组成。从形貌上可知, 所合成粉体均为由纳米颗粒组装而成的网孔块体结构(图 2b~2e)。

2.2 Ag/LSCO 电接触材料的性能

图 3 为 Ag- LSCO_p 与 Ag- LSCO_w 电接触材料的电阻率曲线。由图 3 可知, 在其他条件一定时, 随着成形压力的增加, Ag/ LSCO_p 及 Ag/ LSCO_w 电接触材料的电阻率均呈下降趋势; 但当成形压力一定时, Ag/ LSCO_p 电接触材料于烧结制度 800 °C/6 h 下获得较低电阻率, 平均值在 4.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$; Ag/ LSCO_w 电接触材料于烧结制度 900 °C/6 h 下获得较低电阻率, 平均值在 2.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。对比可发现, 以网孔块体结构的 LSCO_w 为增强相制备的银基电接触材料表现出更低的电阻率。

图 4 为 Ag/ LSCO_w 电接触材料密度及硬度性能曲线图。由图可知, 随着成形压力的增加, Ag/ LSCO_w 素坯 (green tablet) 的密度呈上升的趋势, 烧结温度和烧结时间对 Ag/ LSCO_w 电接触材料的密度基本无影响, 平均密度为 9.35 g/cm^3 。于成形压力 800~1100 MPa 范围内, 当烧结温度从 700 °C 增加至 900 °C 时, 其硬度值呈增加趋势, 并于烧结温度为 900 °C 时硬度值达到较大值为 600 MPa, 综上所述, 成形压力 1100 MPa、烧结制度 900 °C/6 h 为制备 Ag/ LSCO_w 电接触材料的最佳工艺参

数。

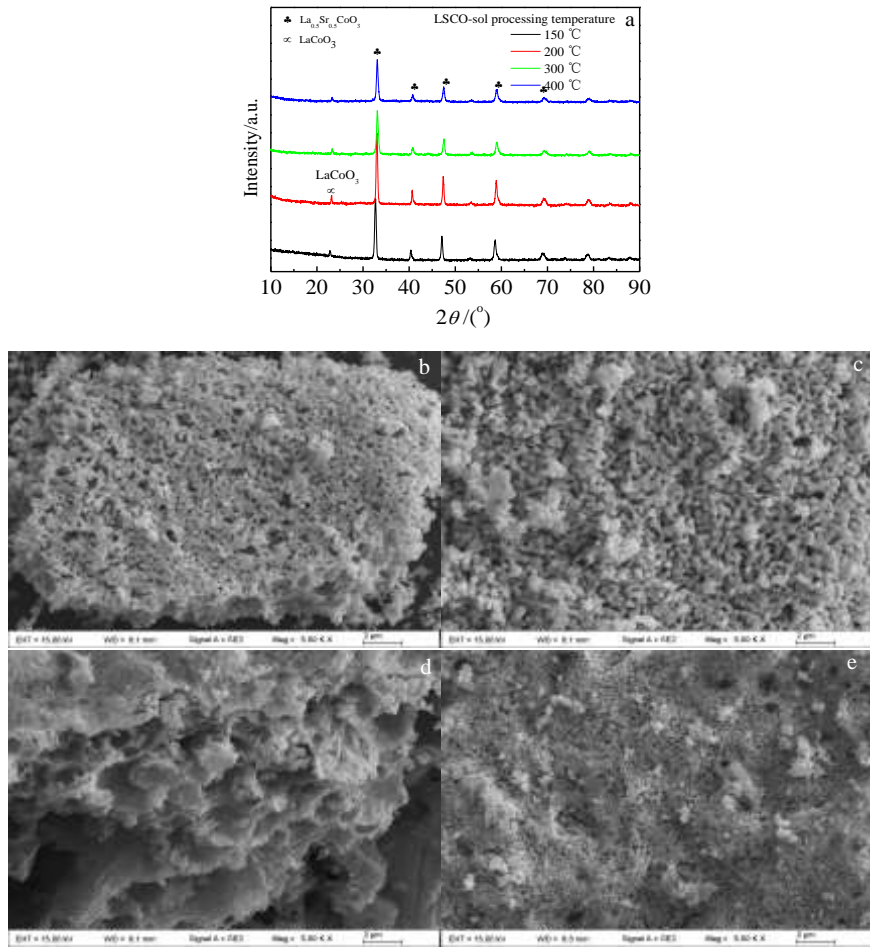


图 2 以 CA+EDTA 为复合胶凝剂合成的 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 粉体的物相及形貌照片

Fig.2 XRD pattern (a) and SEM images (b~e) of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ powders using CA+EDTA as complex gelating agents (cations:CA:EDTA=1:1.5:2) at various sol processing temperatures: (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 300 °C, and (e) 400 °C

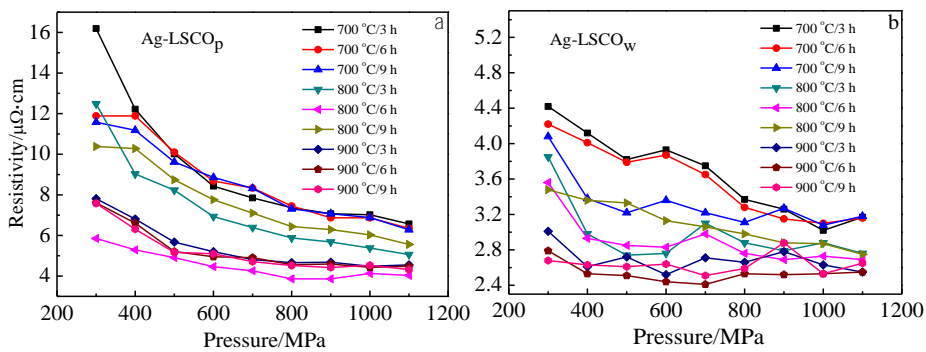


图 3 Ag-LSCO_p 与 Ag-LSCO_w 电接触材料的电阻率曲线

Fig.3 Resistivity of Ag-LSCO_p (a) and Ag-LSCO_w (b) contacts

2.3 Ag/LSCO_w 电接触材料微结构分析

图 5 为不同成形压力下制得的 Ag/LSCO_w 电接触材料表面和断口的微观形貌照片。由 Ag/LSCO_w 电接

触材料的表面形貌可知，表面存在许多不规则的低洼孔洞，可能为空隙或者增强相颗粒的脱落所致。这也解释了 Ag/LSCO_w 电接触材料表现出较低密度（9.35

g/cm³) 的原因之一。由 Ag/LSCO_w 电接触材料的断口形貌可知, 断口表面存在明显的韧窝和撕裂棱,

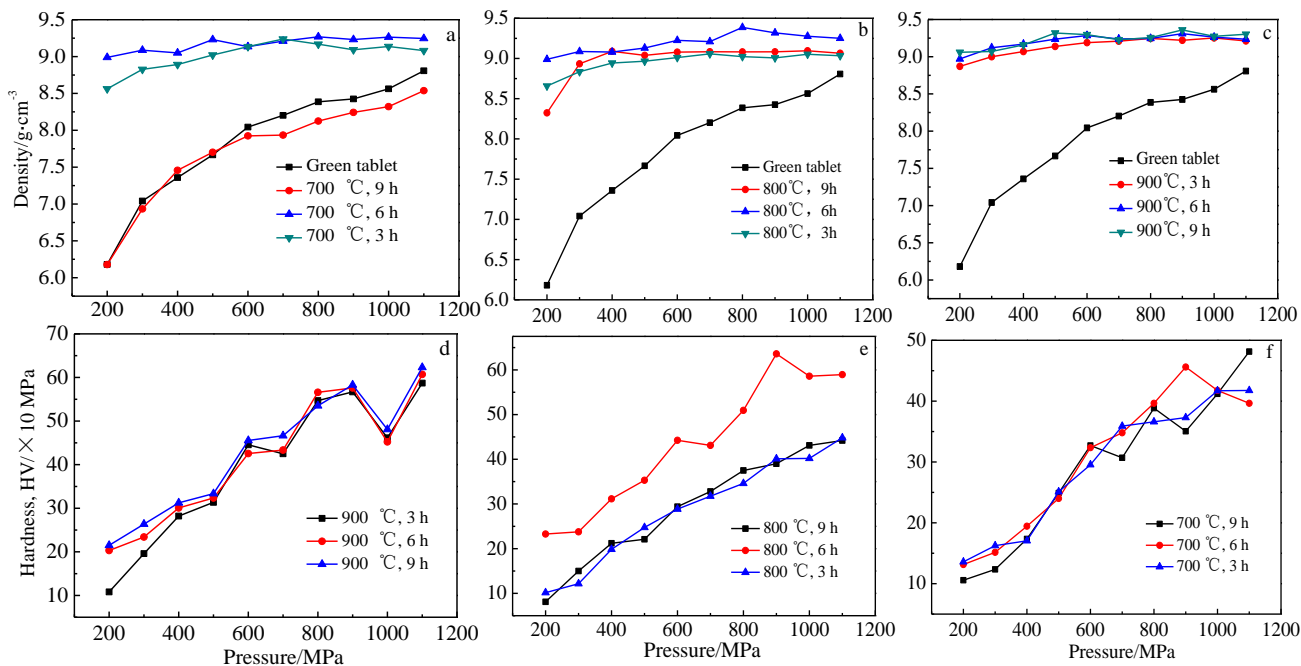


图 4 Ag/LSCO_w 电接触材料的密度及硬度曲线

Fig.4 Density (a~c) and hardness (d~f) curves of Ag/LSCO_w contacts

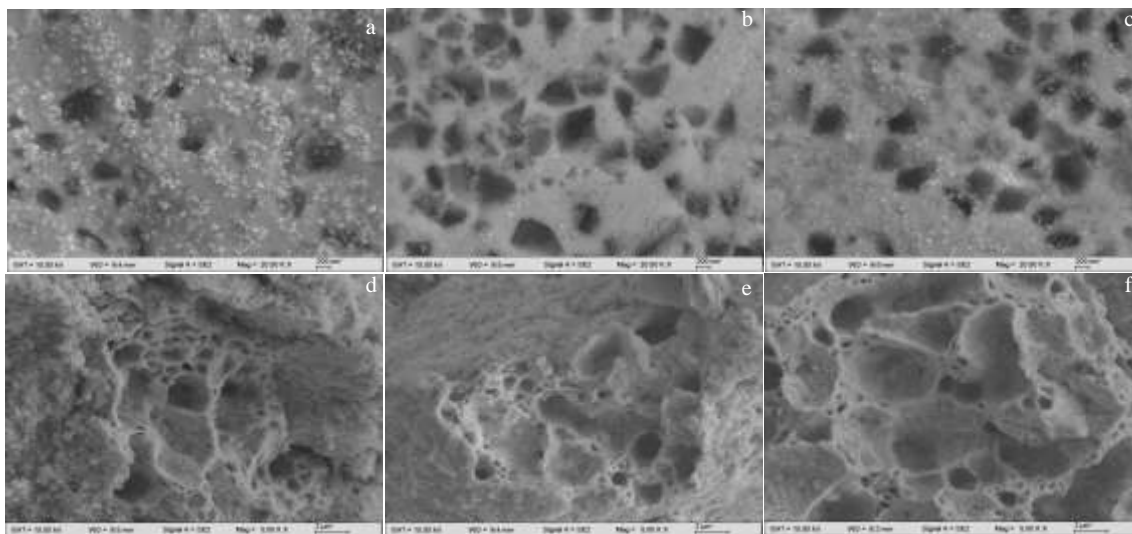


图 5 不同成形压力下制得的 Ag/LSCO_w 电接触材料表面及断口 SEM 照片

Fig.5 SEM images of surface (a~c) and natural fracture (d~f) of Ag/LSCO_w contacts under different pressures: (a, d) 800 MPa; (b, e) 900 MPa; (c, f) 1000 MPa

于成形压力 1000 MPa 时出现大口径的韧窝。这说明 Ag/LSCO_w 电接触材料在断裂类型上属于韧性断裂, 具备一定的塑性加工性能。

3 结论

- 1) 以柠檬酸+乙二胺四乙酸为复合螯合剂, 于前驱体溶液 pH=9.5, 溶胶预处理温度 200 °C, 煅烧制度 700 °C/8 h 条件下可合成网孔块体结构的 LSCO_w 粉体。
- 2) 相比于 Ag-LSCO_p 电接触材料, Ag-LSCO_w 表现出更低的电阻率 (2.5 μΩ·cm) 以及合适的硬度值。

3) Ag/LSCO_w 电接触材料的表面上存在大量的微孔, 可能为空隙或者因增强相 LSCO_w 颗粒脱落所致, 这解释了 Ag/LSCO_w 电接触材料表现出低密度的原因之一。而且从断口存在的韧窝和撕裂棱说明其在断裂类型上属于韧性断裂。

参考文献 References

- [1] Bhatt H D, Vedula R, Desu S B *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1999, 350(1-2): 249
- [2] Hong Liang, Guo Feng, Lin Jianyi. *Materials Research Bulletin*[J], 1999, 34(12-13): 1943
- [3] Cui Xiulan, Liu Yuan. *Chemical Engineering Journal*[J], 2000,78(2-3): 205
- [4] Inagaki T, Miura K, Yoshida H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2000, 86(1-2): 347
- [5] Wang G S, Lai Z Q, Yu J *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2001, 233(3): 512
- [6] Hong Liang, Chen Xingfu, Cao Zhendan. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21(12): 2207
- [7] Liu Yuanyuan, Hong Liang. *Journal of Membrane Science*[J], 2003, 224(1-2): 137
- [8] Fujita K, Ogasawara K, Matsuzaki Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2004,131(1-2): 261
- [9] Xie Q Y, Wu Z P, Wu X S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 474(1-2): 81
- [10] Zhao Yunlong, Xu Lin, Mai Liqiang *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2012, 109(48): 19 569
- [11] Yin Na(尹娜), Liu Xueyan(刘雪燕), Hou Zhi(侯智) *et al.* *Electrical Engineering Materials(电工材料)*[J], 2004, 1: 3
- [12] Berger D, Fruth V, Jitaru I *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58(19): 2418
- [13] He Qing(贺庆), Yang Hui(杨辉), Chen Lesheng(陈乐生) *et al.* *Electrical Engineering Materials(电工材料)*[J], 2012, 3: 14
- [14] Jiang Lizhen(蒋丽珍), Xu Xiangfan(徐象繁), Xu Zhu'an(许祝安). *Journal of Rare Earths(稀土学报)*[J], 2005, 23(5): 537
- [15] Liu Xueyan(刘雪燕). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Jinan: Shandong University, 2008

Preparation and Properties of Perovskite La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} Powders and Ag-LSCO Electrical Contact Composite Materials

Shen Tao¹, Zhang Ji¹, Zhang Lingjie^{1,2}, Yang Hui^{1,2}, Fan Xianping^{1,2}, Chen Xiao³, Qi Gengxin³, Zhao Liangkui⁴

(1. Zhejiang-California International Nanosystems Institute, Hangzhou 310058, China)

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(3. Wenzhou Hongfeng Electrical Alloy Co., Ltd., Wenzhou 325603, China)

(4. Taizhou Special Equipment Supervision and Inspection Center, Taizhou 318000, China)

Abstract: LSCO_p and LSCO_w powders were synthesized by a sol-gel method. And then Ag-LSCO_p and Ag-LSCO_w electrical contact composites were fabricated by high-energy ball milling and sintering process with LSCO powders as the second reinforcement phase. The effects of pH and pre-treating temperature of sol on the microstructure of LSCO powder were studied. The effects of molding pressure and sintering institution on the electrical and mechanical properties of Ag-LSCO contacts were investigated. The microstructure and phase of LSCO powders and resistivity and hardness characteristics of the Ag-LSCO electrical contact material were tested by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), D60K digital metal conductivity meter and HVS-1000 digital microhardness tester. The results show that LSCO_p is obtained at pH= 9.5 and calcining institution of 700 °C for 8 h when using single citric acid as the gelling agent, but LSCO_w is obtained with citric acid and EDTA used as complex gelling agents. Ag/LSCO_w electrical contact materials would be prepared with the molding pressure of 1100 MPa, sintering temperature of 900 °C and sintering time of 6 h. And when using LSCO_w powder as the second reinforcement phase, Ag-LSCO_w electrical contacts show lower resistivity than Ag-LSCO_p.

Key words: sol-gel; perovskite structure; La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}; electrical contact material; resistivity

Corresponding author: Zhang Lingjie, Ph. D., Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-88206798, E-mail: zhanglingjie@zju.edu.cn