

胶体干燥工艺对制备 CaMnO_3 粉末的影响

张静文¹, 张飞鹏², 杨新宇¹, 王盼¹, 王翔¹, 张久兴^{1,3}

(1. 合肥工业大学 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230000)

(2. 河南城建学院 建筑光伏一体化河南省工程实验室, 河南 平顶山 467036)

(3. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为初始原料, 利用溶胶凝胶法制备了 CaMnO_3 前驱物溶胶, 在不同干燥工艺条件下得到各类干凝胶前驱物, 经煅烧得到 CaMnO_3 多晶粉末。研究了不同干燥工艺对制备 CaMnO_3 粉末的影响, 并利用 XRD、SEM、TEM、激光粒度分析仪等表征手段分析了所得粉末。结果表明, 多温区连续升温干燥工艺有利于得到完全脱水的干凝胶前驱物, 其中以 $90\text{ }^\circ\text{C}+120\text{ }^\circ\text{C}+140\text{ }^\circ\text{C}+160\text{ }^\circ\text{C}$ 连续加热干燥工艺方式最佳, 所得干凝胶前驱物经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后能够得到结晶性良好, 颗粒较为均匀且形貌规则的 CaMnO_3 多晶粉末, 多晶颗粒体由单晶区域组成, 各单晶取向不同。

关键词: CaMnO_3 粉末; 溶胶凝胶法; 表征

中图分类号: TQ139.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3213-05

随着全球能源短缺和环境污染等问题的日益突出, 热电材料作为以废热和太阳能为热源的发电技术受到世界各国的高度关注, 并广泛应用于航空航天、微电子等领域。一直以来, 热电材料研究的热点主要集中在碲化物材料、硅化物材料、Half-Heusler 合金等传统体系上^[1-5]。直到 1997 年, 日本 Terasaki^[6]等人首次发现, 在室温下, NaCo_2O_4 氧化物单晶不仅具有较低的热导率和电阻率, 同时还具有较高的 Seebeck 系数。由此人们逐渐认识到氧化物热电材料成本低、无毒性、以及制备过程无需真空和保护气氛、方法简单等优点。

钙钛矿型氧化物 CaMnO_3 被认为是最有潜力的 n 型氧化物热电材料之一^[7-9]。其室温 Seebeck 系数高达 $800\text{ }\mu\text{V/K}$, 但其高电阻率限制了其热电性能的发挥, 室温电阻率达 $350\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。然而其 Seebeck 系数和电阻率对载流子掺杂非常敏感, 如 Ca 位掺杂 5% Tb、Pr、Eu 的 CaMnO_3 氧化物的室温电阻率大幅度降低至 24、23 和 $17\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。另一方面, 粉末的粒度、形貌将影响 CaMnO_3 氧化物热电材料的烧结性能, 并且通过调控电子、声子传输过程、散射及其相互作用并最终影响其块体材料的 Seebeck 系数和电阻率。因此摸索出成熟、可控的粉体制备工艺对后续 CaMnO_3 的掺杂实验和热电性能的提高都有着十分重要的意义。

钙钛矿型锰氧化物的制备方法主要包括高温固相法和溶胶凝胶法。同固相法相比, 在溶胶凝胶法的整

个过程中, 原料在分子水平上混合均匀, 原子更容易经重排或短程扩散进入晶格位置点^[10,11], 从而更容易得到纯度高、粒度均匀、活性较高的 CaMnO_3 粉末, 并且制备过程时间短, 参数可控, 简单方便^[12-18]。本实验采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了胶体前驱物, 并通过控制干燥工艺参数制备了 CaMnO_3 多晶粉末, 系统研究了胶体不同干燥工艺对 CaMnO_3 粉末物相形成、晶粒尺寸、微观形貌及粉末粒度分布的影响。

1 实验

实验所需原料为金属硝酸盐、柠檬酸和乙二醇, 原料纯度均为分析纯。胶体及粉末制备工艺流程如下: 按 CaMnO_3 化学计量比分别称量原料 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 并溶于去离子水中, 同时加入适量的乙二醇和络合剂柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合形成均匀澄清的溶液。随后于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌反应 12 h 直至得到棕色凝胶, 将凝胶放置于干燥箱中干燥 48 h 至完全脱水, 得到膨松的深褐色干凝胶前驱物。最后研磨干燥的胶体前驱物, 之后在马弗炉中 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧 5 h 后得到 CaMnO_3 基氧化物多晶粉末。表 1 给出了 4 种胶体干燥工艺, 分别用 A、B、C、D 表示。干燥时间在不同的温度点平均分配, 图 1 配合表 1 示意性地给出了胶体前驱物干燥工艺在各阶段的时间和温度分布。

粉末物相采用荷兰帕纳科的 X'Pert PRO MPD 型

收稿日期: 2017-10-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51572066); 第一届河南省自然科学基金 (20160162)

作者简介: 张静文, 女, 1994 年生, 硕士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230000, E-mail: 747946870@qq.com

X 射线衍射仪测定,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 20°~85°。粉末微观形貌和粒径采用德国 Carl ZEISS Sigma 型扫描电镜观察,加速电压为 20 kV。采用日本电子制造的 JEM-2100F 型透射电镜观察颗粒的晶格条纹像并进行选区电子衍射,分析其晶体结构。粉末粒度分布采用英国 Malvern 公司的 MS-2000 系列激光粒度分析仪分析测试,测试范围 0.02~2000 μm。

2 结果与讨论

2.1 物相形成

图 2 给出了胶体前驱物经过不同干燥工艺所得到的 CaMnO₃ 基多晶粉末的 XRD 图谱。由图中结果可以看出, A、B、C、D 4 种干燥工艺中,只有 D 干燥工艺条件下获得了理想的 CaMnO₃ 多晶粉末,而其它干燥工艺均未得到完全纯相的 CaMnO₃ 多晶粉末。

仔细分析可知,胶体前驱物的干燥过程是一个传热和传质的过程,影响最终煅烧产物并形成 CaMnO₃ 多晶粉末物相的条件取决于传热和传质的准静态平衡。传质的过程主要是失去广义水(H₂O、-OH)的过程,失去的广义水包括溶胶中的水蒸气、溶胶中物理吸附水分子、化学结合水分子和柠檬酸络合过程中的-OH 基水,图 3 给出了凝胶中各种形式的水及其存在温度区间。

表 1 溶胶凝胶法制备 CaMnO₃ 粉末的干燥工艺
Table 1 Drying process for preparing CaMnO₃ powder by sol-gel method

Sample	Drying process (temperature/°C)
A	90+120+160+180
B	90+120+140+180
C	90+160
D	90+120+140+160

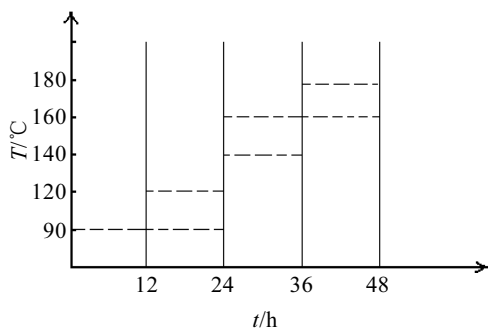


图 1 胶体干燥工艺时间和温度分布示意图

Fig.1 Schematic flow chart of time and temperature for drying the gel

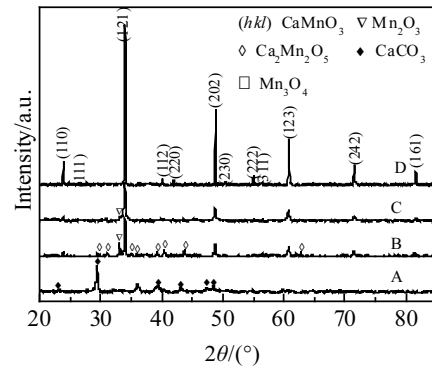


图 2 不同干燥工艺下制备的 CaMnO₃ 粉末 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CaMnO₃ powders prepared by different drying processes

胶体前驱物各种工艺干燥过程是依次失去广义水的过程,湿凝胶中的剩余水蒸气可在 100 °C 以下经过一段时间后失去,物理吸附水通常在 100~130 °C 之间失去,凝胶中的化学结合水可在 120~160 °C 之间失去,而 170 °C 以上则是逐渐失去柠檬酸络合过程的-OH 基水的过程。实验中确定 90 °C 为干燥的温度起点,180 °C 为干燥的最高温度结束点,每个温度点保持相同的时间,以促进干燥过程平衡进行。A 干燥工艺即 90 °C+120 °C+160 °C+180 °C 升温方式干燥湿凝胶至完全脱水,所得干凝胶经煅烧 5 h 后所得粉末并非 CaMnO₃ 相,通过比对发现所得粉末为 CaCO₃ 和 Mn₃O₄ 的混合物,结果表明此时干燥工艺不利于 CaMnO₃ 相的形成。分析认为,经过前期各 12 h 的干燥工艺之后,胶体中的水蒸气和浅层物理吸附水已经去除几乎完毕,而后期深层结合水的去除过程中,即胶体干燥工艺后期从 120 °C 到 160 °C、180 °C 的干燥温度梯度过高,从 120 °C 过渡到 160 °C,升温达 40 °C,而最高干燥温度也达到了 180 °C,达到胶体逐渐失去柠檬酸络合过程的-OH 基水的温度,因此导致凝胶中与 Ca、Mn 配位的柠檬酸根离子部分分解,以致于后期煅烧过程中 Ca、Mn、O 3 元素分配不均,造成 Ca 和 Mn 离子“偏析”并分别以 CaCO₃ 和 Mn₃O₄ 的形式结晶长大。B 干燥工艺即 90 °C+120 °C+140 °C+180 °C 干燥工艺下所得粉末虽主相为 CaMnO₃,但存在杂峰,经比对后发现杂相为 Ca₂Mn₂O₅ 和 Mn₂O₃。分析可知,此胶体干燥工艺与 A 工艺相同,即相同的时间条件下,后期干燥温度从 140 °C 到 180 °C 的干燥温度梯度过高,升温达 40 °C,最高干燥温度也同样达到了 180 °C,达到胶体逐渐失去柠檬酸络合过程的-OH 基水的温度,导致胶体分解。由这 2 个干燥工艺

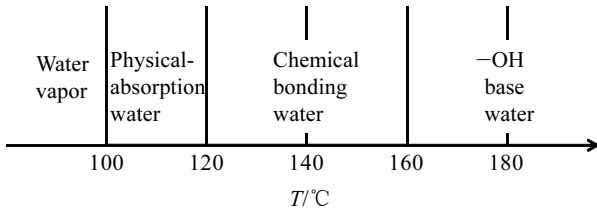


图 3 胶体中各种形式的水及存在温度区间

Fig.3 Various water in the gel and its existing temperature range

所得结果可知，最高干燥温度为 180 °C 时容易造成胶体分解，不利于 CaMnO_3 成相。C、D 干燥工艺最高温度均为 160 °C，低于 180 °C，均得到了主相为 CaMnO_3 的多晶粉末，这进一步说明最高干燥温度为 180 °C 时容易造成胶体 -OH 基水分解，不利于 CaMnO_3 成相。仔细对比 C、D 干燥工艺可知，C 干燥工艺较 D 干燥工艺缺少了 120 °C 和 140 °C 的干燥工艺，所得 CaMnO_3 基粉末仍有少部分杂相，联系图 2 可知，这是由于胶体中的物理吸附水干燥不充分导致煅烧后的粉末中含有分解杂相。而 D 干燥工艺即 90 °C+120 °C+140 °C+160 °C 连续干燥工艺后的胶体经煅烧所得粉末为完全纯相且单一的 CaMnO_3 多晶粉末，其 XRD 图谱与标准图谱完全吻合，且各衍射特征峰强度最强，衍射峰锐化，说明胶体前驱物中的水蒸气、物理吸附水、化

学结合水完全脱除，在 950 °C 煅烧过程中均匀形核，结晶程度最好。

2.2 微观形貌和粒径

图 4 给出了胶体前驱物经过各种干燥工艺所得干燥凝胶再经 950 °C 煅烧 5 h 后的 CaMnO_3 基多晶粉末的扫描电镜照片。由图中可以看出，不同干燥工艺得到的粉末粒度、微观形貌明显不同。A、B 干燥工艺所得到的粉末粒度较大，明显团聚。联系以上分析可知，它们分别是 Mn_2O_3 、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 以及 CaCO_3 、 Mn_3O_4 的混合物，其晶形与正交晶系的 CaMnO_3 完全不同，因此其形貌也不规则。C 干燥工艺所得 CaMnO_3 基粉末仍有少部分杂相，但是粉末粒度已趋于均匀分布，形貌也趋于均匀，呈多边球形。D 干燥工艺所得粉末为完全纯相且单一的 CaMnO_3 多晶粉末，粉末颗粒间界面清晰可见，粒度分布最为均匀，粒度为几百纳米至几个微米，粉末呈近球形，形貌规则。此结果表明利用溶胶凝胶法制备的 CaMnO_3 粉末粒度分布均匀、形貌规则，且其粒度和形貌可控。

为了进一步分析实验所得纯相 CaMnO_3 多晶粉末的粒度，图 5 给出了胶体前驱物经过 D 干燥工艺所得纯净的单相 CaMnO_3 粉末的粒度体积分布曲线。由图可以看出，实验所得纯净的单相 CaMnO_3 粉末粒度较小，主要集中在 2 μm 至 7 μm 之间。而粉末的 SEM 图显示粉末的粒径为 700 nm 左右，这表明了 D 干燥工艺条件下得到的 CaMnO_3 粉末已经产生明显的团聚。

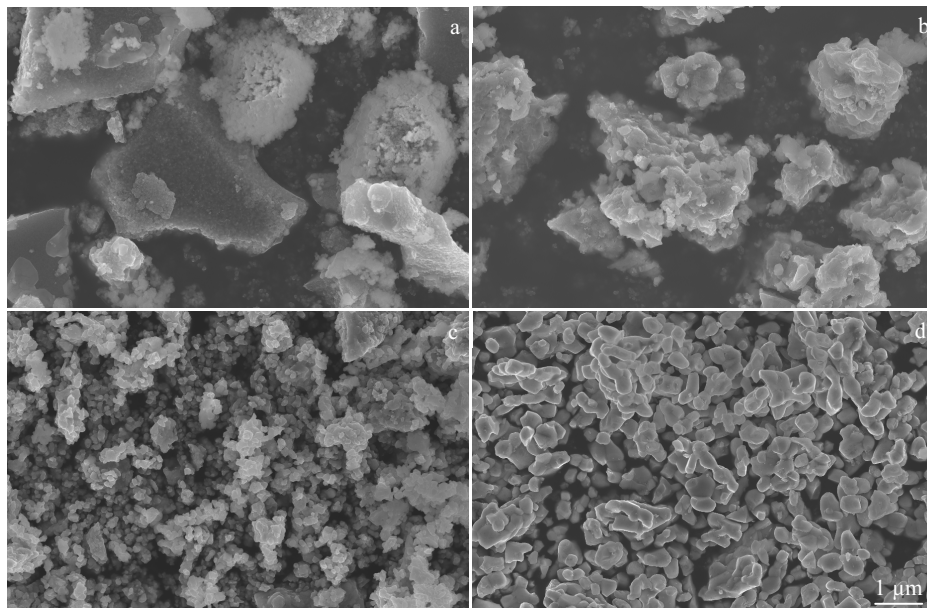


图 4 不同干燥工艺下所得 CaMnO_3 粉末的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of CaMnO_3 powder dried by different processes: (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D

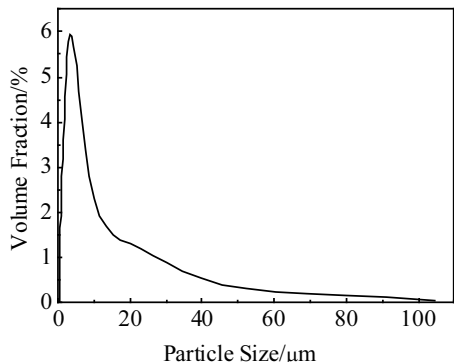


图 5 D 干燥工艺下制备的 CaMnO₃ 粉末的粒度分布曲线
Fig.5 Particle size distribution curve of CaMnO₃ powder dried by the process D

2.3 高分辨(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)分析

图 6 分别给出了胶体前驱物经过 D 干燥工艺所得纯净的单相 CaMnO₃ 粉末的高分辨晶格条纹像(图 6a)和选区电子衍射花样(图 6b)。由明显清晰的晶格条纹线可以看出, D 干燥工艺下所得的 CaMnO₃ 粉末结晶性好。单晶区域内的晶格条纹线沿不同方向, 说明粉末颗粒是许多单晶组成的多晶体, 因此所得 CaMnO₃ 单个颗粒为多晶, 且多晶内部存在着多个单

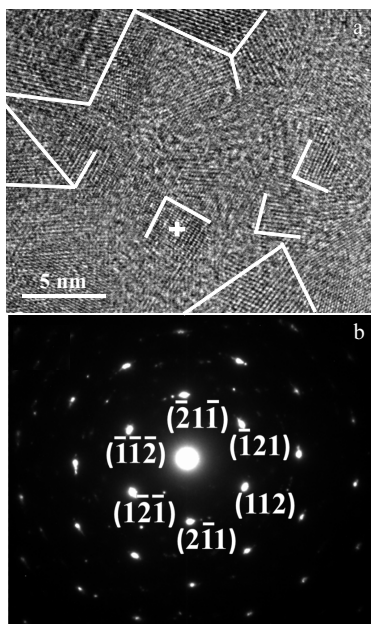


图 6 D 干燥工艺下制备的 CaMnO₃ 粉末的高分辨晶格条纹像和选区电子衍射花样
Fig.6 High-resolution TEM (HRTEM) image (a) and the selected area electron diffraction (SAED) pattern (b) of CaMnO₃ powder dried by the process D

晶区域, 单晶区域之间存在着取向较小的小角度晶界, 单晶大小为几个纳米。对晶粒进行选区电子衍射(SAED)分析后得到花样如图 6b 所示。结果表明, 选区电子衍射花样为规则的正六角形点状衍射花样, 呈现典型的单晶特征, 且属于 pnma 正交晶系, 分析结果也验证了颗粒是由各取向不同的单晶组成的多晶。图 6b 中同时标定了各电子衍射斑点的晶面指数(hkl), 计算得到其晶带轴为[$\bar{1}\bar{1}1$]。结果进一步验证了 D 干燥工艺下可得到晶化完全的单相 CaMnO₃ 粉末。

3 结 论

- 1) 单一 90 °C 恒温加热方式无法使湿凝胶完全脱离各种形式存在的水, 要得到完全脱水的干凝胶前驱物需要高温干燥工艺以去除胶体中的各种广义水。
- 2) 最高干燥温度达到 180 °C 的干燥工艺无法得到纯相的 CaMnO₃ 多晶粉末, 且形成的粉末粒径大, 分布不均匀, 形貌不规则。
- 3) 最高干燥温度为 160 °C 的干燥条件下所得前驱物经 950 °C 煅烧基本可得到纯相的 CaMnO₃ 多晶粉末, 具备中温区间温度梯度相等的均匀干燥工艺条件则可以得到物相完全纯净、粒度分布均匀、呈近球形、结晶度好的 CaMnO₃ 多晶粉末。
- 4) 最高干燥温度为 160 °C 的干燥工艺下所得前驱物经 950 °C 煅烧得到的 CaMnO₃ 粉末为多晶体, 多晶颗粒体由单晶区域组成, 各单晶区域取向不同, 存在着小角度晶界, 单晶为正交晶系, 空间群为 pnma。

参考文献 References

[1] Bell Lon E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457
 [2] Zhang F P, Lu Q M, Zhag X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 542
 [3] Ren Zhifeng(任志锋), Liu Weishu(刘玮书). *Journal of Xihua University, Natural Science*(西华大学学报, 自然科学版)[J], 2013, 32(3): 1
 [4] Yan Xiao(严 潇), Yuan Bo(袁 波). *Journal of Xihua University, Natural Science*(西华大学学报, 自然科学版)[J], 2016, 35(1): 29
 [5] Lan J, Lin Y H, Fang H et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(8): 2121
 [6] Terasaki T, Sasago Y, Uchinokura K. *Physical Review B*[J], 1997, 56(20): 12 685
 [7] Bošković S, Dukić J, Matović B et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 463(1-2): 282
 [8] Kabir R, Zhang T, Wang D et al. *Journal of Materials Science* [J], 2014, 49(21): 7522

- [9] Zhan Bin(詹斌), Lan Jinle(兰金叻), Liu Yaochun(刘耀春) *et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2014, 29(3): 237
- [10] Wang Xinyu(王欣宇), Han Yingchao(韩颖超), Li Shipu(李世普) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2002, 30(5): 564
- [11] Zhang Feipeng(张飞鹏), Zhang Jiuxing(张久兴), Lu Qingmei(路清梅) *et al. High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束)*[J], 2009, 21(8): 1235
- [12] Zhang Feipeng(张飞鹏), Zhang Xin(张忻), Lu Qingmei(路清梅) *et al. Acta Physica Sinica(物理学报)*[J], 2011, 60(8): 614
- [13] Zhang Bingxin(张冰心), Lu Qingmei(路清梅), Zhang Xin(张忻) *et al. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis(中国体视学与图像分析)*[J], 2008, 13(4): 238
- [14] Zhan Bin(詹斌), Lan Jinle(兰金叻), Lin Yuanhua(林元华). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(S1): 54
- [15] Zhang Feipeng(张飞鹏), Lu Qingmei(路清梅), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2009, 40(6): 930
- [16] Tokunaga M, Miura N, Moritomo Y *et al. Physical Review B*[J], 1999, 59(17): 151
- [17] Liu Z Y, Zhang F P, Zhang J X *et al. Results in Physics*[J], 2016(6): 203
- [18] Jiang Z N, Zhang F P, Zhang X *et al. Indian Journal of Pure & Applied Physics*[J], 2015, 53(8): 530

Effect of Colloid Drying Process on Preparation of CaMnO_3 Powder

Zhang Jingwen¹, Zhang Feipeng², Yang Xinyu¹, Wang Pan¹, Wang Xiang¹, Zhang Jiuxing^{1,3}

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices,
Hefei University of Technology, Hefei 230000, China)

(2. Henan Provincial Engineering Laboratory of Building-Photovoltaics,
Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China)

(3. Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education of China,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The gel of precursor of CaMnO_3 was prepared by sol-gel method using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ as raw materials. All kinds of dry gel precursors were obtained under different drying conditions, and then the CaMnO_3 polycrystalline powders were obtained by calcining the dry gel. The effects of different drying processes on the preparation of CaMnO_3 powder were studied, and the obtained powders were characterized by XRD, SEM, TEM and laser particle size analyzer. The results show that the continuous heating step at various drying temperatures is beneficial to obtaining a dry gel precursor with complete dehydration. The drying process of $90\text{ }^\circ\text{C} + 120\text{ }^\circ\text{C} + 140\text{ }^\circ\text{C} + 160\text{ }^\circ\text{C}$ is the best among the four processes. The CaMnO_3 polycrystalline powder with good crystallinity, uniform particles and regular morphology is obtained after calcining the dry gel at $950\text{ }^\circ\text{C}$, and the CaMnO_3 polycrystalline particles are composed of single-crystals with different orientations.

Key words: CaMnO_3 powder; sol-gel method; characterization

Corresponding author: Zhang Jiuxing, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, P. R. China, E-mail: zjiuxing@hfut.edu.cn