

电解质与 燃料电池

DIANJIEZHI YU
RANLIAO DIANCHI

王洪涛
王永忠 © 编著



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

电解质与燃料电池

王洪涛 王永忠 编著



合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

电解质与燃料电池/王洪涛,王永忠编著. —合肥:合肥工业大学出版社,
2019.1
ISBN 978-7-5650-4374-1

I. ①电… II. ①王…②王… III. ①电解质②燃料电池 IV. ①0646.1
②TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 303247 号

电解质与燃料电池

王洪涛 王永忠 编著

责任编辑 吴毅明 汪 铎

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2019 年 1 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2019 年 2 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	数字出版部:0551-62903086	印 张	10.75
	市场营销部:0551-62903198	字 数	266 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	安徽联众印刷有限公司
E-mail	hfutpress@163.com	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-4374-1

定价: 39.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

前 言

由于污染物的排放等问题而引起的全球气候变化使得人类的生存发展面临着前所未有的严峻挑战,能源危机和环境污染迫在眉睫,要解决能源安全和可持续发展的问題,我们不仅要大力提高现有能源高效、清洁的开发技术和使用效率,而且必须开发绿色环保、高效便捷的新型持续的能源技术。作为新能源之一的燃料电池引起了人们的研究兴趣,燃料电池(FC)可以直接高效地将碳氢燃料的化学能转化为电能,它是一种重要的洁净能源转化技术。

现阶段主要将燃料电池分为五类:碱性燃料电池(AFC)、质子交换膜型燃料电池(PEMFC)、磷酸盐型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐型燃料电池(MCFC)和固体氧化物型燃料电池(SOFC)。有关燃料电池系统中各种电解质、阴极、阳极、密封材料和连接体材料等制备、性能及应用的研究报道,世界范围内均做出了大量的研究,并取得了重大进展。

本书共分为十二个部分:第一至第六部分分别为 LaAlO_3 基电解质材料、电解质 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 基电解质、 CeO_2 基电解质材料、 ZrO_2 基电解质材料及钙钛矿结构锆酸钙电解质。主要包括它们的基本要求、分类、制备方法、性能及在燃料电池中的应用。第七、八部分为质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)。第九至第十二部分分别为电解质 BaZrO_3 、 BaCeO_3 基电解质材料、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 基电解质材料及磷灰石型氧离子导体材料。两位作者,著作量相当。

本书作者王洪涛自 2002 年至今从事固体电解质材料研究已 16 年,积累了不少关于固体电解质材料的合成、导电性能及燃料电池性能的测试与研究经验。曾深入研究系列质子导电性 $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 电解质、新型中温氧离子导体钼酸铟及中温离子导体焦磷酸锡,也参与过 BaCeO_3 基材料、镓酸铟基陶瓷及薄膜燃料电池

的研究。本书是作者根据多年从事固体电解质、燃料电池的研究经验,并参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。本书可作为高等学校无机非金属材料专业研究生的参考用书,也可供科研部门有关专业的科技人员的参考。

本书得到了国家自然科学基金青年基金项目(51402052);安徽省教育厅自然科学重点项目(KJ2018A0337,2015KJ005);安徽省高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2018046);阜阳市政府-阜阳师范学院横向合作科研一般项目(XDHX2016019);阜阳市政府-阜阳师范学院合作科研创新团队项目(XDHXTD201704)经费的资助,特此表示感谢。

在本书的编写过程中,参考和借鉴了大量的文献资料。在此,向参考过的文献的作者表示诚挚的谢意。由于作者水平有限,书中错误及不妥之处在所难免,敬请读者不吝指正。

王洪涛 王永忠

2019年1月

目 录

前 言	(001)
第 1 章 LaAlO_3 基电解质材料	(001)
1.1 LaAlO_3 的背景	(001)
1.2 LaAlO_3 的结构	(002)
1.3 LaAlO_3 的性能	(002)
1.4 LaAlO_3 的合成方法	(006)
1.5 LaAlO_3 的应用	(009)
经典实例 1	(012)
第 2 章 电解质 Al_2O_3	(014)
2.1 SOFC 概述	(014)
2.2 Al_2O_3 的使用背景	(014)
2.3 Al_2O_3 固体电解质的合成方法	(015)
2.4 Al_2O_3 的性能	(017)
第 3 章 Bi_2O_3 基电解质	(025)
3.1 Bi_2O_3 基电解质的概述	(025)
3.2 Bi_2O_3 的结构	(026)
3.3 Bi_2O_3 基电解质材料的合成	(026)

3.4	Bi_2O_3 的性能	(029)
3.5	Bi_2O_3 的应用	(030)
第 4 章 CeO_2 基电解质材料		(033)
4.1	CeO_2 固体电解质材料概述	(033)
4.2	CeO_2 基电解质的制备方法	(034)
4.3	CeO_2 基电解质的结构研究	(036)
4.4	交流阻抗和电导率	(039)
经典实例 1		(044)
经典实例 2		(046)
经典实例 3		(049)
第 5 章 ZrO_2 基电解质材料		(052)
5.1	ZrO_2 简介	(052)
5.2	ZrO_2 的分子结构	(052)
5.3	纳米氧化锆的制备方法	(053)
5.4	纳米二氧化锆的应用	(056)
经典实例 1		(063)
经典实例 2		(066)
第 6 章 钙钛矿结构锆酸钙电解质		(069)
6.1	CaZrO_3 概述	(069)
6.2	合成 CaZrO_3 的影响因素	(069)
6.3	CaZrO_3 的合成方法	(073)
6.4	CaZrO_3 的应用	(076)
经典实例 1		(077)
第 7 章 质子交换膜燃料电池 (PEMFC)		(080)
7.1	PEMFC 简介	(080)
7.2	PEMF 的结构和导电机理	(080)
7.3	电催化剂的合成方法	(081)

7.4	膜电极(MEA)的合成	(083)
7.5	PEMFC 的性能	(084)
第 8 章	熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)	(091)
8.1	MCFC 简介	(091)
8.2	MCFC 的结构和工作原理	(092)
8.3	MCFC 的制备方法	(094)
8.4	MCFC 的性能	(096)
8.5	MCFC 的应用	(099)
第 9 章	电解质 BaZrO ₃	(105)
9.1	BaZrO ₃ 的背景	(105)
9.2	BaZrO ₃ 的结构	(107)
9.3	BaZrO ₃ 的制备方法	(109)
9.4	BaZrO ₃ 的性能及应用	(112)
第 10 章	BaCeO ₃ 基电解质材料	(116)
10.1	BaCeO ₃ 的背景	(116)
10.2	BaCeO ₃ 的结构	(117)
10.3	BaCeO ₃ 的性能	(118)
10.4	BaCeO ₃ 的合成方法	(120)
10.5	BaCeO ₃ 的应用	(122)
第 11 章	La ₂ Ce ₂ O ₇ 基电解质材料	(130)
11.1	La ₂ Ce ₂ O ₇ 电解质的研究概况	(130)
11.2	La ₂ Ce ₂ O ₇ 的制备方法	(131)
11.3	结构的影响因素	(135)
11.4	La ₂ Ce ₂ O ₇ 电解质的性能	(136)
第 12 章	磷灰石型氧离子导体材料	(141)
12.1	背景简介	(141)

12.2	合成方法	(141)
12.3	磷灰石型电解质性能	(145)
12.4	前景与展望	(148)
附 录		(151)
附录 1	饱和水蒸气压力表	(151)
附录 2	各种气体的安全使用方法	(155)
附录 3	各种仪器的规范使用	(156)
附录 4	电化学工作站相关测试说明	(157)

第 1 章 LaAlO_3 基电解质材料

1.1 LaAlO_3 的背景

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)属于第三代燃料电池,是一种可以在中高温条件下把燃料和氧化剂里的化学能高效率地转化为电能的对环境很友好的固态电化学发电装置。由于能量转化效率高、污染小以及燃料应用范围很广等特点,所以它被人们认为会在将来受到广泛应用和全面普及的一种燃料电池,有着非常可观的发展前景^[1-2]。

LaAlO_3 纳米纤维是由纳米颗粒构成,属于多晶结构。由稀土金属及其他的氧化物合成的纳米物质在各个领域都有着广泛的应用。由于纳米具有很好的性能,使纳米级 LaAlO_3 比一般的 LaAlO_3 更具有研究和使用的价值。 LaAlO_3 纳米材料主要研究的是处于纳米尺度,且具有各种优良性系的 LaAlO_3 材料。秦菲等^[3]运用了静电纺丝技术,经过热处理后成功制备了大量的 LaAlO_3 纳米纤维。崔雪娇等^[4]运用水溶液燃烧法制备了性能及表征较好的纳米 LaAlO_3 粉末。李蔚等^[5]运用共沉淀法也成功地制备出了烧结性能很好的纳米 LaAlO_3 。

LaAlO_3 的 A 位和 B 位的离子半径变化有很强的容忍性,将低价金属阳离子分别掺杂在 A、B 位,结构中就会产生氧空位,能为氧离子的迁移提供传导通道,以此来提高材料的离子导电性能^[6]。例如,在 LaAlO_3 中掺杂 Sr 和 Mg,可以很好地对材料的电性能进行改善,因为 Sr 和 Mg 分别可以进入到 La 和 Al 的亚点阵中^[7]。覃国恒^[1,7]的两个实验都表明掺杂 Sr 和 Mg 的 LaAlO_3 材料性能更好。向军^[6]的实验结果也表明了这一点, Sr 和 Mg 掺杂的 LaAlO_3 在高温和低氧分压环境下是一种性能很好的氧离子导电材料。郝兰众等^[8]采用了激光分子束外延成膜技术,制

备了具有不同种结构的 $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$ (LAO/BTO) 超晶格薄膜, 其有更加好的电学性能, 介电损耗比也很小。

近十几年, 一种新型介质陶瓷 $\text{MTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$ 被很广泛地运用在微波器件里, 在这么多品种中, $\text{SrTiO}_3 - \text{LaAlO}_3$ 陶瓷某些性质相对较好, LaAlO_3 和 SrTiO_3 生成了结构为立方钙钛矿的 SrTiO_3 基固溶体。黄春娥等^[9] 的实验正是对其结构和性能做出了分析, 对 $\text{LaAlO}_3 - \text{SrTiO}_3$ 系陶瓷的介电性能成功实行系列化可调做出了巨大努力。

由于 Bi_2O 在高温条件下结构为立方萤石, 氧离子的导电性非常高。将其掺杂在 LaAlO_3 里生成 $\text{La} - \text{Bi} - \text{Al} - \text{O}$ 系列材料可以有较高氧离子导电率的优点, 还可以适当增强 $\text{Bi} - \text{O}$ 键, 有抗还原性^[2]。 Ca^{2+} 将 LaCrO_3 中的 La^{3+} 离子代替时, 根据电荷守恒原理, 一些 Cr^{3+} 转化成 Cr^{4+} , 会产生杂质能级, 使材料红外波段的吸收和辐射有了较大的提高。所以 $\text{Ca}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$ 共同掺杂在 LaAlO_3 里, 则红外辐射有更好的效果^[10]。研究发现将低价态的碱土金属和过渡金属掺杂在 LaAlO_3 里可以大幅度提高电导率, 例如将 Sr 、 Zn 进行掺杂, 电导率会进一步得到提高^[11]。

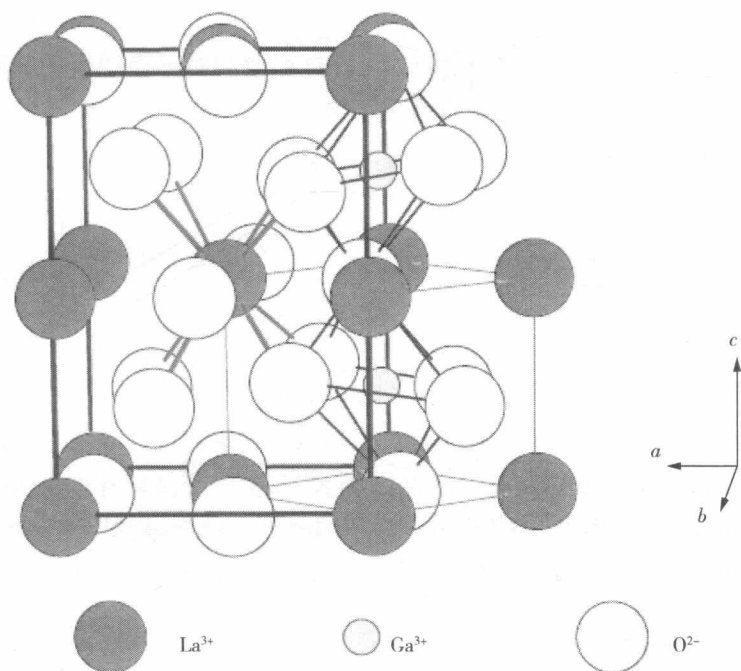
1.2 LaAlO_3 的结构

化合物 LaAlO_3 为钙钛矿结构 ABO_3 型, 有许多特点, 包括比表面积大、热稳定性好、晶体的颗粒小等^[4]。 LaAlO_3 单晶属于立方结构, 熔点很大, 大概为 2000°C , 但在室温条件下, 结构就变为假立方体^[12], 如图 1-1 所示。钙钛矿型氧化物具有比较稳定的晶体结构, 因而被广泛应用^[6]。

1.3 LaAlO_3 的性能

1.3.1 电导率

电导率是表示物质传输电流能力强弱的一种测量值。当在导体的两端施加电压时, 其电荷载子流会朝着某方向流动而产生电流。材料电性能的不同与显微结构有很大的关系, 固体电解质的电导率是根据晶粒电阻和晶界电阻一起来决定的, 晶粒电阻根据晶体自身的结构决定, 与材料的组成成分有关系; 而晶界电阻是根据晶界的组分、结构、含量及分布情况来决定的, 不仅和组成成分有关, 与制作技术也有很大的关系^[7]。

图 1-1 LaAlO_3 的结构示意图

覃国恒等^[7]在实验中, $400^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 时, 采用乙二胺四乙酸(EDTA)-甘氨酸联合法(EGCP)合成的 Sr 和 Mg 掺杂的 LaAlO_3 (LSAM) 电解质的总电导率比固相法(Solid state synthesis route)的高 47.1%, 电导率有很大的提高, 这表明 EDTA-甘氨酸联合法对晶界的优化有着很大的作用, 如图 1-2 所示。覃国恒^[1]等还利用交流阻抗技术在空气气氛下测定 LSAM 基电解质材料的电导率, 在 800°C 下晶粒电阻起主导作用, 得出了高温下晶粒电阻是材料的电导率的主要影响因素等结论。 LaAlO_3 基电解质材料因其组成不同, 材料加工工艺不同, 所表现的电化学性能有很大的差异。

向军^[6]对实验得出的样品利用直流四极法对其电导率与温度($600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$)和氧分压的关系进行了测量, 并做出了关系图, 可以看出其电导率满足 Arrhenius 关系: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, 且在同一温度下, 比未掺杂的 LaAlO_3 的电导率高了大约一个数量级。并且样品的总电导率与氧分压的关系为成正比关系。

刘江等^[2]用 ZLS 型智能 LCR 测量仪来测量样品的高温电阻。实验表明在 Bi 含量一样时, 加入 Zn 可以增加样品(La-Bi-Al-O)的导电率。向军^[11]采用交流

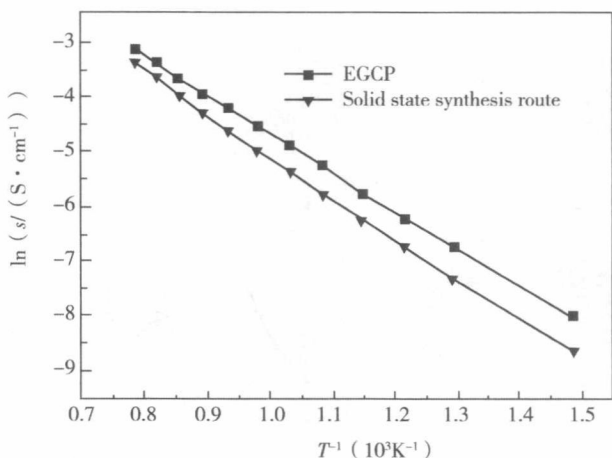


图 1-2 不同合成方法的电导率图

复阻技术来测量样品的电阻,从而计算总的电导率。结果也表明掺杂离子时,电导率大大提高。同时也表明了电导率与氧空位的浓度有很大的关系。

1.3.2 烧结性能

覃国恒等^[7]采用排水法来对烧结体的密度进行测量,计算得其相对密度为 96%。结果表明样品具有良好的烧结性能,主要是因为其粉体的颗粒又细又均匀,烧结力被提高,进而促进了其致密程度。田中青等^[13]对烧结样品的表观密度用阿基米德法即排水法测试,结果表明在 1500℃ 烧制 12h 可以得到相对密度达到 95.1% 的 LaAlO_3 陶瓷,具有很好的烧结性能,在 700℃ 烧制 2h 后粉体粒径分布如图 1-3 所示。

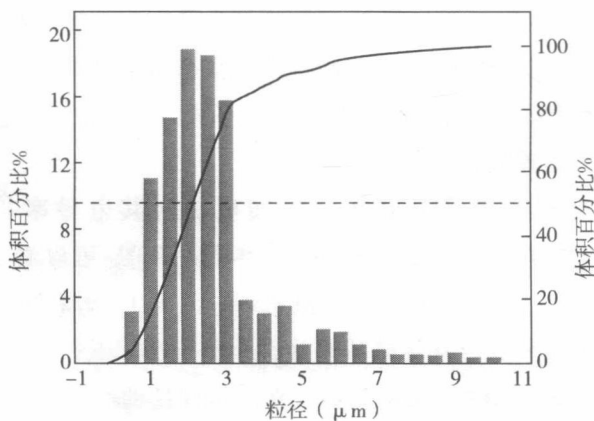
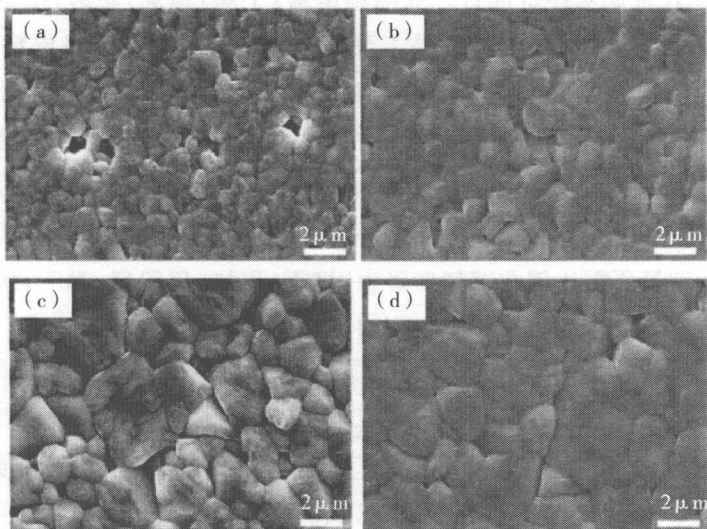


图 1-3 LaAlO_3 陶瓷在 700℃ 烧制 2h 后粉体粒径分布图

崔雪娇等^[4]的实验在 750°C 时出现产物 LaAlO_3 结晶不完全的现象,可能是温度太高对目标粉体产物的烧结性能产生了影响,产物的应用价值也受到了影响。李蔚等^[5]实验制得的样品烧结性能也很好,选择合适的条件,在 1500°C 下烧结可以得到密度达 $6.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的 LaAlO_3 材料。并且也研究了不同压力下压制的样品在不同温度下烧结后的密度,从中可以发现,随着压力的提高,材料的致密程度也会提高。

1.3.3 介电性能

田中青等^[13]用网络分析仪在频率为 $7\sim 10\text{GHz}$ 下测试样品的微波介电性能,从而研究温度的不同对样品的介电常数和品质因数的影响情况,证明了此样品有很好的微波介电性能。黄春娥等^[9]用网络分析仪测试样品的介电常数与品质因数来研究组分对介电性能的影响情况,表明 $\text{LaAlO}_3\text{--SrTiO}_3$ 系陶瓷的介电性能随着 SrTiO_3 含量的增多出现规律性的变化,随意调节合适的 SrTiO_3 含量,都能得到有很好介电性能的陶瓷,图 1-4 为 $\text{LaAlO}_3\text{--SrTiO}_3$ 系陶瓷在 $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结后的扫描电镜图,其中 (a) 1500°C (b) 1525°C (c) 1550°C (d) 1575°C (e) 1600°C 。图 1-4 结果表明样品的平均晶粒尺寸随着温度的升高而增大。对图 1-4(e) 中 A、B、C 三点进行了 EDS 分析,结果可以看出, A、B、C 点均含 La、Al、Sr、Ti 4 种元素,进一步证实了 LaAlO_3 和 SrTiO_3 形成了固溶体。



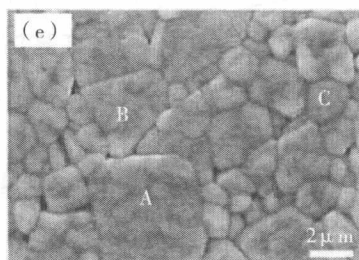


图 1-4 $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ 系陶瓷在 $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 烧结后的扫描电镜图

(a) 1500°C (b) 1525°C (c) 1550°C (d) 1575°C (e) 1600°C

殷明志等^[12]利用 HP4274A 和 4275 型自动电桥对在室温下样品薄膜的介电性能进行了测量,结果显示 LaAlO_3 薄膜的介电常数相对较低为 23~26,同时阐述了其介电性能与薄膜的化学组成成分、结构有关。

1.4 LaAlO_3 的合成方法

1.4.1 固相反应法

向军^[6]运用传统的固相反应法以纯的 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 SrCO_3 和 MgO 为原料,按所需的化学计量比来称量混合。经酒精湿磨,干燥,预烧,研磨,压制成圆柱体,最后在高温下烧结 5h 制得所需样品。黄春娥等^[9]按所需比例将原料为纯的 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 在蒸馏水介质下混合球磨,烘干后保温,进行二次球磨,经烘干、过筛后加黏结剂,压制成紧密结实的坯体,再进行排胶、保温、降温。

刘江等^[2]按不同比例将原料为 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 混合研磨,压片。在空气中不同温度下烧结,降至室温。向军等^[11]以原料为高纯度的 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 SrCO_3 、 ZnO ,称量所需比例在酒精中研磨,烘干,预烧,再湿磨,烘干,压片,在空气气氛下烧结,在烧结过程中再研磨,压片。

1.4.2 甘氨酸-硝酸盐法

覃国恒等^[1]用原料为分析纯的 TiO_2 、 SrCO_3 、 Y_2O_3 ,用固相法合成粉体,在还原气氛下煅烧。将碱式碳酸镍直接煅烧得到 NiO 粉末。将各粉体在无水乙醇中分别球磨,烘干,过筛。制得的各粉体按所需进行混合。田中青等^[13]以分析纯硝

酸镧、硝酸铝、甘氨酸作为反应原料,按所需的化学计量对各硝酸盐进行称量,蒸馏水溶解加甘氨酸,加热搅拌得混合溶胶,再加热搅拌黏稠状,干燥得到白色干凝胶,灼烧得到蓬松粉料,在不同温度下分别煅烧压片,烧结,制成 LaAlO_3 陶瓷。

1.4.3 燃烧法

崔雪娇等^[4]以分析纯六水硝酸镧、九水硝酸铝、甘氨酸为原料,按理论摩尔比称取质量,加蒸馏水,搅拌,焙烧。达到点燃温度时,有烟雾生成,继续升温焙烧,使大量微晶体继续结晶完善,得到蓬松白色粉体的产物,700℃煅烧 4h 后的 X 射线衍射(XRD)图如图 1-5 所示。方东等^[14]用六水硝酸镧、九水硝酸铝试剂为氧化剂,甘露醇为燃烧剂,按不同摩尔配比,称取质量,溶解,搅拌均匀,调节 pH 值,加热,当温度足够高时,溶液中溶剂逐渐蒸发,当达到点燃温度时,燃烧反应,大量烟雾生成,继续焙烧,得到蓬松状纳米铝酸镧粉体,其中,六水硝酸镧、九水硝酸铝不同配比下凝胶燃烧的现象和产物状态如表 1-1 所示。

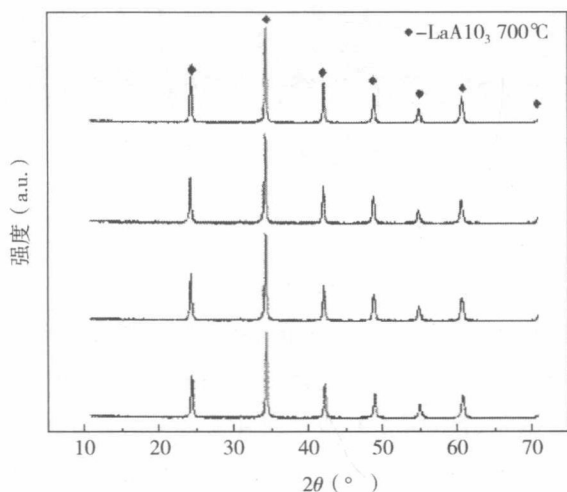


图 1-5 700℃煅烧 4h 后的 XRD 图

表 1-1 六水硝酸镧、九水硝酸铝不同配比下凝胶燃烧的现象和产物状态

样品	原料摩尔配比	凝胶燃烧状态	产物形态
1	13 : 9	不剧烈,燃烧不完全	浅黄色,蓬松,局部灰色
2	13 : 12	剧烈,燃烧不完全	橘黄色,蓬松
3	13 : 15	剧烈,燃烧完全	白色,蓬松

(续表)

样品	原料摩尔配比	凝胶燃烧状态	产物形态
4	13 : 18	剧烈, 燃烧不完全	橘黄色, 蓬松
4	13 : 21	不剧烈, 燃烧不完全	橘黄色, 蓬松, 局部黑色

1.4.4 溶胶-凝胶法

肖军等^[15]用试剂 La_2O_3 , $\text{HNO}_3(\text{AR})$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{AR})$ 和柠檬酸按所需摩尔比加入, 搅拌溶解, 缓慢蒸发, 得到淡黄色溶胶。继续蒸发, 干燥, 灼烧, 得 LaAlO_3 超微粉末。殷明志等^[12]将 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于冰醋酸中, 除杂质, 加乙酰丙酮。溶解 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于冰醋酸中, 方法同上。混合两溶液, 加 $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, 0.5% MCL(甲基纤维素)的水溶液, 水解反应, 过滤得 LaAlO_3 溶液, 用其制作所需的薄膜。

1.4.5 湿化学法

李建等^[16]将 La_2O_3 放入浓 HNO_3 中, 加蒸馏水加热溶解, 调节 pH 值为 2.5, 加 Al_2O_3 超微颗粒。搅拌, 加热, 蒸干, 在不同温度下焙烧, 冷却到室温得白色粉末产物。

1.4.6 其他

覃国恒等^[7]采用 EDTA 联合甘氨酸的方法以 EDTA 为主要的络合剂, 甘氨酸为主要燃料及辅助络合剂, 合成 LaAlO_3 基材料粉体。徐朝芬等^[17]采用 EDTA 凝胶法将原料 EDTA、氨水、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解, 加热, 调 pH 值。加热, 得棕色树脂, 焦化得到疏松、多孔的前驱体, 捣碎, 预烧得到 LaAlO_3 。李蔚等^[5]用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 控制 pH 值, 在室温下完成共沉淀, 经煅烧后得纳米 LaAlO_3 粉体。

王晓丽等^[18]采用水热合成法将 $\text{La}(\text{OH})_3$, Eu_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 充分研磨, 加 NaOH 溶液, 密封反应, 随炉冷却至室温。将产物用 NaOH 和蒸馏水洗净后烘干。布丛郝等^[10]以 La_2O_3 和 Al_2O_3 为原料, 采用火焰喷涂合成技术喷雾以造粒工艺, 再经干燥, 受热, 急速冷却, 制备 Ca^{2+} - Cr^{3+} 金属离子掺杂的 LaAlO_3 微球陶瓷粉体, 其扫描电子显微镜(SEM)图和能谱仪(EDS)图如图 1-6 所示。