

溶胶-凝胶法低温自燃合成 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体

宿新泰, 燕青芝, 葛昌纯

(北京科技大学 特种陶瓷与粉末冶金研究室, 北京 100083)

摘要:采用低温燃烧合成工艺合成了 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 固体电解质。研究发现,初始溶液中柠檬酸和硝酸铵的比率对自燃反应的燃烧焓以及凝胶的分解温度有着重要影响。利用TG-DSC, XRD, TEM和BET对制备的粉体表征。实验结果表明,在800℃得到的粉体平均粒径为40~50nm左右。在900℃基本形成钙钛矿相,比传统固相反应法要低700℃以上。

关键词:低温燃烧合成;溶胶-凝胶法;高温质子导体

中图分类号:O614.23 文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2004)06-0024-04

Preparation of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Powder by Low-temperature Combustion Synthesis Technique

SU Xin-tai, YAN Qing-zhi, GE Chang-chun

(Laboratory of Special Ceramics and Powder Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Neodymium-doped barium cerate powder is synthesized by a low-temperature combustion synthesis technique. It is found that the ratio of citrate and NH_4NO_3 present in the initial solutions plays an important role in controlling the enthalpy of the spontaneous combustion reaction as well as the gel decomposition temperature. The obtained gels are characterized by TG-DSC. The following characterization procedures include XRD, TEM and BET. The experimental results indicate that the heating temperature is 800℃ for obtaining the powder and the average particle size is about 40~50 nm. It is also founded that a pure $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ phase with perovskite structure formed at 900℃, and it is about 700℃ lower than the traditional solid-reaction method. So it is more practical and more ascendant than the traditional method.

Key words: low-temperature combustion synthesis; sol-gel method; high temperature proton conductors

自从1988年, Iwahara等^[3]发现经过稀土掺杂的 BaCeO_3 在含氧或水蒸气的气氛中具有质子传导性以来,人们对于其在固态离子传导方面,如氢气传感器、固体氧化物燃料电池(SOFC)、水蒸气电解

器和电化学反应器等方面做了大量研究^[2-5]。就SOFC方面的应用而言,人们对 BaCeO_3 基材料寄予厚望,因为 BaCeO_3 基化合物在800℃的电导率与1000℃时YSZ(钇稳定化的二氧化锆,目前最常用的SOFC电解质)的电导率相当。其中,掺杂10%的 BaCeO_3 是具有最高的电导率的化合物之一。

为了制备掺杂的 BaCeO_3 粉体,人们普遍以碳酸盐或氧化物为原料,采用传统的高温固相反应法。然而,使用该方法需要很高的合成温度。例如,完全成相的煅烧温度高达1450℃,而最后的烧结温度更高达1500~1650℃,才能获得95%以上的相对密度^[1-5]。并且这种方法得到的陶瓷,电性能和机械性能往往不能满足实际需要。为了解决这些问题,采用柠檬酸盐湿化学法,成功合成了 SrCeO_3 基纳米陶瓷粉体^[6-7]。由于自燃烧在很短时间内借助外界是初始能量进行具有自蔓延性质的燃烧,大量的有机成分在短时间内迅速发生氧化-还原反应燃烧并以气体形式溢出。这些热量一方面促进各反应物之间的质量传输和扩散,有利于反应的进行,同时促进反应过程中生成的碳化物的分解;另一方面迅速地传递给与反应物临近的未反应物,使其温度升高从而使得反应得以自维持。用这种方法获得的固态产物必然具有大量孔洞,因此低温燃烧合成(LCS)原始产物特有的多孔微结构的形貌特征,可形成比表面积高的超细氧化物粉。

在本实验中,我们采用该方法合成了 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 固体电解质,并研究了硝酸铵对低温燃烧反应的影响,在800℃获得了40~50nm的大比表面积的纳米粉体。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铈铵、硝酸钡、氧化钪、柠檬酸、氨水,均为分析纯,水为去离子水。

收稿日期:2004-04-05

第一作者简介:宿新泰(1973-),男,博士研究生。

24 中国粉体技术 2004年第6期

1.2 BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} 陶瓷样品的制备

将硝酸铈铵、硝酸钡、氧化钕以化学计量比称量,氧化钕用浓硝酸溶解,硝酸钡、硝酸铈铵用去离子水溶解,将各溶液混合。称取柠檬酸:金属离子=1.25:1(摩尔比),然后边搅拌边加入到金属离子溶液中。分别将加和不加硝酸铵的样品标记为 S₁ 和 S₂。用浓氨水调节 pH=8.0,水浴加热至 70℃,恒温蒸发至胶状,然后在 120℃脱水得到干凝胶,将干凝胶研磨后得到前驱体。将前驱体置于马弗炉中在不同温度恒温 2 h,即得超细的 BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} 粉体。

1.3 反应物配比的理论计算

在低温燃烧合成工艺中,通过添加燃烧助剂——硝酸铵,作过量的氧化剂,提高燃烧放热量。硝酸铵在混合物内部点燃还可催化整个燃烧反应,有助于体系克服高的反应活化能势垒,特别是在合成多组分氧化物的化合物粉末时,这点尤为重要^[8-9]。

有研究者^[10]利用推进剂热化学概念,用一种简单的方法计算混合体系的氧化还原剂比例,即分别计算两者的总还原价和总氧化价,以此来确定它们的比例。理论计算中假设硝酸盐分解为 N₂(氧化价为 0),例如 C 为 +4 价, H 为 +1 价, O 为 -2 价,在硝酸盐中金属元素 Ba 和 Ce 分别为 +2 价和 +4 价。各反应物的总价可以根据上述规则计算。以 Ba(NO₃)₂ 为例,氧化价=(+2)+[0+(-2)×3]×2=(-10),因此 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 和硝酸铵的氧化价分别为 -24 和 -2,柠檬酸 C₆H₈O₇·H₂O 的还原价为 +18。钡铈的物质的量假定为 1 mol,通过调整柠檬酸和硝酸铵的比例,使得总氧化价和总还原价之和为零。得到 18y-34-2x=0,推出一关系式 9y-x=17。在一般的柠檬酸盐溶胶凝胶法合成粉体的报道^[11-12]中,金属离子和柠檬酸的比例一般取 1:(1~2),即柠檬酸要过量以保证 Ba²⁺ 和 Ce⁴⁺ 有足够的络合剂,同时要考虑避免地量有机物燃烧不完全。由此可见式可以大致确定柠檬酸和所需补充的 NH₄NO₃ 的量。当取恰好络合所有金属离子的柠檬酸时,y=2 时,x=1。实验中,我们取了 1.25 倍全部金属离子的量的柠檬酸,即 y=2.5,则 x=4,标记为 S₁,作为对比,我们另外制取了只加同样量的柠檬酸,不加硝酸铵的前驱体溶液,标记为 S₂。

1.4 性能表征

采用 NETZSCH 公司 STA-409c 型热系统分析仪对制得的前驱体升温扫描。测试条件:静态空气

气氛;升温速度:10℃/min;范围:30~800℃。日本日立公司生产的 H-600 透射电镜对粉体进行透射电镜分析,放大倍数:10 万倍。用美国 CULTER 公司的 SA3100 型物理吸附仪进行比表面积测量,使用氩气为载气,氮气为吸附物。用日本理学(Rigaku)公司生产的 Dmax-RB 型旋转阳极 X 射线衍射仪对不同温度焙烧的样品分别进行物相分析。测试条件:电压:40 kV;Cu 靶(λ=0.154 06 nm);扫描速率:10°/min;范围(2θ):10~80°。

2 结果与讨论

2.1 热重差热分析(TG-DSC)

分别将 S₁ 和 S₂ 样品干凝胶焙烧,S₁ 和 S₂ 样品均得到蓬松物质,而 S₂ 蓬松程度较低。实验表明:在此燃烧反应中,NH₄NO₃ 与柠檬酸的摩尔比直接影响到胶体的生成以及产物的分解。

将前驱体放入小瓷坩埚中进行升温测试,参比物为 Al₂O₃。图 1 为前驱体的热重-差热图,由热重分的图可见,50~210℃均约有 10%的失重,是少量残余水所致,同时有部分氧化,实验过程中,在此温度区前驱体已经变黑,并有大量气泡。未加硝酸铵的前驱体 S₁ 在 272.2℃出现最大的放热峰并伴随大量失重,而加硝酸铵 S₂ 在 262.1℃就出现最大的放热峰,且峰形窄,意味着反应更迅速,在更低温度即可

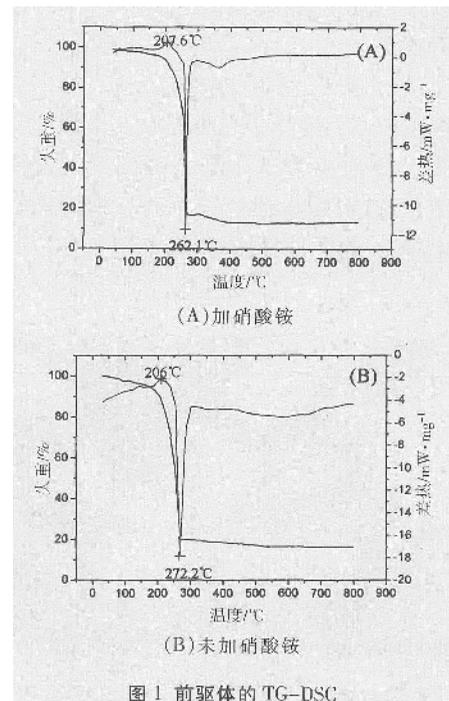


图 1 前驱体的 TG-DSC

达到着火点。这一过程中柠檬酸盐氧化燃烧,同时放出大量 CO_2 和 H_2O 。在 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体制备实验中可在此温度段观察到马弗炉热电偶处有浓烟冒出, S_2 反应要比 S_1 更剧烈一些。500 °C 之前有微弱的锯齿状吸放热峰, 伴随少量的失重, 但没有明显的相转变吸热或放热峰。此外 S_1 样品在 430 °C 左右, 质量基本不再变化, 而 S_2 样品则在 520 °C 附近, 质量基本恒定。这表明, 硝酸铵的引入, 有效地降低了前驱体的分解温度, 可以使反应放热更加迅速。

2.2 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的 TEM 图

将 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 前驱体 S_1 和 S_2 分别在 800 °C 焙烧 2 h, 然后将粉体样品置于无水乙醇中用超声波仪进行分散, 然后将样品分散在铜网上进行测试, 透射电镜照片, 见图 2。由图 2 可知, S_1 和 S_2 粉体团粒粒径分布均很均匀, S_1 范围大约为 40~50 nm, [根据公式: 粒径(nm)=(照片上量得的厘米数)× 10^7 /放大倍数], S_2 样品为 60~70 nm。这可能是由于在 LCS 体系中加入适量硝酸铵后, 氧化还原反应充分, 提高了燃烧放热量, 更重要的是产生过量的燃烧气体, 从而获得更加疏松的泡沫结构氧化物粉体, 提高粉末的比表面积。这一点在下面的 BET 测试中也得到同样的结果。

2.3 BET 比表面积分析

用氮气作为载气, 测量粉体的比表面积, 通常假定粉体微粒是球形的, 可以根据比表面积公式来计算其直径(式中, D 为直径; S 为比表面积; ρ 为粉体理论密度^[10])

$$D=6/(S \cdot \rho)$$

测量在 800 °C 焙烧 2 h 的 S_1 和 S_2 粉体的表面积, 比表面积 S 分别为 20.5、14.5 m^2/g , ρ 为 6.355 g/cm^3 , 计算可知 S_1 和 S_2 粉体的粒径大约分别为 46、65 nm。这是与前驱体的燃烧情况密切相关的, S_1 由于硝酸

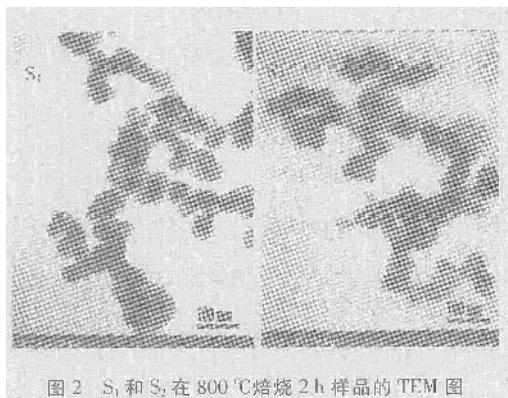


图 2 S_1 和 S_2 在 800 °C 焙烧 2 h 样品的 TEM 图

铵的适量引入, 使得反应在较低温度放热更加迅速, 形成产物更加蓬松, 所以获得了更大的比表面积。

2.4 烧结样品的 XRD 分析

图 3 为样品 S_1 在不同温度经过 2 h 焙烧的 XRD 谱图。从图中要以看出, 700 °C 以下焙烧的样品均有较多的杂峰, 表明在 700 °C 以下焙烧阶段 BaCeO_3 物相尚未形成。随着温度升高, 钙钛矿固溶体逐渐形成, 800 °C 烧结样品的 XRD 谱图表明, 经过 2 h 焙烧后, 已经初步形成的 BaCeO_3 钙钛矿相, 900 °C 烧结样品的 XRD 与检索到的 JCPDS 22-0074 BaCeO_3 谱图相已基本一致。而文献报道^[2-4]固相反应法需在 1650 °C 煅烧 24 h 以上, 才能彻底形成钙钛矿相。峰的强度随着焙烧温度的升高而逐渐增强, 表明晶粒尺寸在逐渐增大, 尺寸大小可以根据 Scherrer 公式^[13]计算

$$D=k\lambda/(B\cos\theta)$$

其中, D 是晶粒尺寸; k 代表晶粒的形状因子, 通常取 0.9; λ 代表 X 射线波长; θ 代表半衍射角度, ($^\circ$); B 是代表垂直于 $[hkl]$ 晶面族方向衍射峰的半高宽, 根据上式计算的结果见表 1。可以看出, 晶粒尺寸随温度升高而增大。

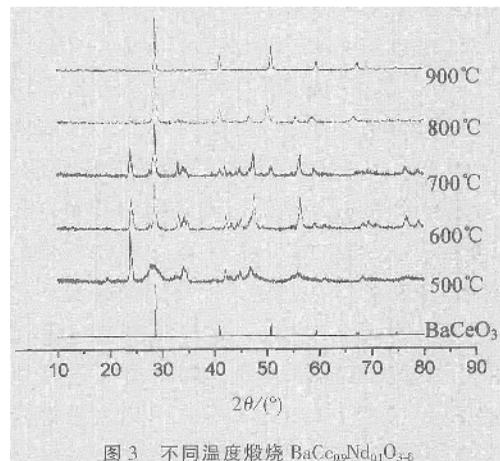


图 3 不同温度煅烧 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

表 1 不同温度焙烧 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的晶粒尺寸

焙烧温度/°C	时间/h	晶粒度/Å
500	2	80
600	2	101
700	2	124
800	2	144
900	2	256

3 结 论

以柠檬酸盐 sol-gel 法合成了粒径分布在 40~50 nm 范围的 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 超细粉体, 硝酸铵的适量加入可以在较低温度下更加迅速燃烧, 获得的产物比表面积更大。焙烧产物晶粒尺寸随温度升高而增大, 900 °C 焙烧 2 h 可彻底形成钙钛矿相, 比传统固相反应法要低 700 °C 以上。

参考文献:

- [1] Iwahara H, Uchida H, Ono K, et al. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 [J]. J Electrochem Soc, 1988, 135(2): 529-534.
- [2] Kunstler K, Lang H J, Maiwald A, et al. Synthesis, structure and electrochemical properties of In-doped BaCeO_3 [J]. Solid State Ionics, 1998, 107: 221-229.
- [3] Sara D Flint, Robert C T Slade. Comparison of calcium-doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes [J]. Solid State Ionics, 1995, 77: 215-221.
- [4] Iwahara H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics [J]. Solid State Ionics, 1995, 77: 289-298.
- [5] Fanglin Chen, O Toft Sorensen, Guangyao Meng, et al. Preparation of Nd-doped barium cerate through different routes [J]. Solid State Ionics, 1997, 100: 63-72.
- [6] 张建敏, 王吉德, 王疆英. 柠檬酸盐法制备纳米晶 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ [J]. 中国粉体技术, 2000, 6(3): 19-21.
- [7] 宿新泰, 刘瑞泉, 王吉德. $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 在中温区的电学性质及其在常压合成氨中的应用 [J]. 化学学报, 2003, 61(4): 505-509.
- [8] 李文霞, 殷 声. 低温燃烧合成陶瓷微粉 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 71-78.
- [9] Luo Shao-hua, Tang Zi-long, Yao Wei-hua, et al. Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders [J]. Microelectronic Engineering, 2003, 66: 147-152.
- [10] Ringuede A, Labrincha J A, Frade J R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes [J]. Solid State Ionics, 2001, 141-142: 549-557.
- [11] Wu She-huang, Chen Hui-long. The effects of heat-treatment temperature on the retention capacities of spinels prepared by the Pechini process [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 134-138.
- [12] Liu Shao-min, Tan Xiao-yao, Li K, et al. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes [J]. Ceramics International, 2002, 28: 327-335.
- [13] 李惠堂. X 射线衍射基础 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992.

信息之窗

2005 中国 (青岛) 国际粉体工业及散装技术展览会 China International Powder & Bulk Exhibition

时间: 2005 年 7 月 20 日-22 日

地点: 青岛国际会展中心

主办单位: 中国机械工程学会 青岛市人民政府

协办单位: 山东省科学技术厅

山东省经济贸易委员会

青岛市科学技术局

青岛市发展和改革委员会

中国粉体工业协会

国家新材料行业生产力促进中心

山东颗粒学会

支持单位: 中华人民共和国发展和改革委员会

中华人民共和国科学技术部

中国科学院

中国工程院

中国科学技术协会

中国机械工业联合会

中国材料研究学会

承办单位: 中国机械工程学会

青岛市经济贸易委员会

青岛海翰会展有限公司

参展范围: 粉体设备 (包括: 粉碎、筛分、分级、固液分离、混合、选料、包覆、干燥、成型、烧结、送料、输送、仓储、除尘、

包装、环保、称量、化学合成纳米粉体等装置)、检测仪器 (包括: 测试、控制、化验、分析、计量以及实验室、化验室设备)、粉体材料 (包括: 各种工业原料粉体、非矿产品、磨料、无机粉体化工原料、纳米微米级功能性粉体材料以及各种粉体新产品)、辅助材料 (包括: 过滤材料、筛网、包装材料、耐磨材料、研磨介质、易损部件、粉体加工助剂等)、粉体工程 (包括: 工程设计、技术咨询、过程控制)、情报信息 (包括: 相关专业图书、杂志、网站、信息情报交流机构等)

展会期间万商云集, 组织机构将为参展企业举办有针对性的信息发布会和技术交流会。申请截止日期: 2005 年 6 月 20 日。

联系方式:

青岛海翰会展有限公司

地址: 青岛市延安三路 206 号城基中心五楼

电话: 86-532-3864006 6685911

传真: 86-532-3871200

联系人: 胡美玲 电子邮件: haihan@qd-haihan.com

中国机械工程学会

地址: 北京市三里河路 46 号

电话: 010-68595320 传真: 010-68533613

联系人: 张伟光 电子邮件: zhangwg@cmes.org