

SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} 固体电解质纳米陶瓷粉的低温燃烧合成和表征

Synthesis and Characterization of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} Nano Powders by the Low Temperature Combustion

孟 波^{1,2}, 谭小耀², 杨乃涛², 张宝砚¹

(1 东北大学 理学院, 沈阳 110004;

2 山东理工大学 化工学院, 山东 淄博 255049)

MENG Bo^{1,2}, TAN Xiao-yao², YANG Nai-tao², ZHANG Bao-yan¹

(1 College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2 College of Chemical Engineering and Technology,

Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

摘要: 用柠檬酸及乙二醇作络合剂和燃料, 硝酸作氧化剂, 氨水作 pH 值调节剂和燃烧助剂, 通过低温燃烧法合成了固体电解质 SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} (SCY) 纳米陶瓷粉。用 X-ray 衍射 (XRD), 热分析 (TA), 扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等分析方法对合成的粉体进行了表征。并初步考察了粉体的烧结性能。结果表明, 低温燃烧法可以在短时间内, 通过溶胶燃烧一步合成粒度小于 25 nm, 分布均匀的 SCY 纳米粉, 粉体具有良好的烧结性能。

关键词: 固体电解质; SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}; 纳米陶瓷粉; 低温燃烧

中图分类号: TQ 174.758; O 614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 06-0031-05

Abstract: Nanosized SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} powders with homogeneous composition were synthesized *via* the low temperature combustion process based on the Pechini method. A polymeric precursor sol was formed by using of nitric acid and ethylene glycol as chelating agents of metal ions. The perovskite-type SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} powders, smaller than 25 nm in size and uniform in shape, were obtained through the combustion of the polymeric precursor sol at the existence of nitric acid and ammonium hydroxide. Sample characterization was performed by means of thermal analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). The powder, when pressed and sintered in air at 1300 °C for 10 h, attained the sintered density 96% of its theoretical density.

Key words: solid electrolyte; SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}; nanosized ceramic powder; low temperature combustion

氧化钇稳定的二氧化锆 (YSZ) 固体电解质要在 1000 °C 以上的高温才能保持良好的离子电导, 因此用 YSZ 作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 材料, 严重影响着电池其它组件材料的选择。因而需要开发可以在较低的温度范围内 (600 ~ 800 °C) 使用的固体氧化物燃料电池材料。钙钛矿结构的材料如 BaCeO₃ 和 SrCeO₃, 由于它们具有高的质子导电性, 被认为是能够满足这种需要的最好的选择^[1,2]。特别是掺杂稀土元素的钙钛矿结构材料, 在高温、含氢气气氛中显示极好的质子传导性^[3,4], 故它们被用于氢气或湿度传感器、固体氧化物燃料电池材料、加氢或脱氢反应器、从含氢混合气中分离氢气以及水蒸汽电解生产氢气

等^[5-8]。

众所周知, 陶瓷粉体的大多数性能依赖于粉体的合成方法。到目前为止, BaCeO₃ 和 SrCeO₃ 基陶瓷粉体大多应用传统的固相反应煅烧法制备。固相反应法是将原材料混合后经过简单烧结而得到产物, 所以适合于大批量、低成本粉体的生产, 这也使它成为陶瓷粉体生产中最为广泛使用的一种方法。然而, 由于机械混合的不均匀性, 使这种方法很难制备具有单一组成、粒度分布均匀的粉体, 因而更难以制备致密、具有精细粒度的烧结体^[9,10]。通常, 湿化学法如溶胶-凝胶、共沉淀、Pechini 和低温燃烧等可以制备具有化学计量组成的、分布均匀的和高纯的纳米陶瓷粉体。然

而,溶胶-凝胶法很难控制金属醇盐的水解程度并且原料价格较高。共沉淀法由于金属离子溶解度的差异,往往会得到非单一组成分布的粉体。Pechini法及改进的Pechini法利用有机官能团的络合作用和分子网络的分散隔离作用,可以制备组成均匀、粒度和形状分布窄的粉体,因而制得高密度、组成均匀和精细粒度的烧结体。使得这种工艺适合于制备具有优良质子电导率的SOFC材料,但其缺点是工艺时间比较长^[11,12]。低温燃烧法利用强放热的氧化还原反应制得超细粉体^[13]。该方法简单、快捷,又可针对不同的体系采用不同的燃料控制产物粒度的大小。但见诸报道的SOFC材料的制备中多采用甘氨酸作燃料^[14],成本较高。本工作将低温燃烧法和Pechini法结合起来,在低温下合成具有化学计量组成、均匀单相的 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 固体电解质粉末。研究了合成机理、工艺参数和粉体的烧结性能。

1 实验过程

1.1 试剂

实验过程中所用试剂均为分析纯。主要试剂如下:硝酸锶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,硝酸亚铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,硝酸钇 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$,乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$,硝酸 HNO_3 ,氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 粉体的制备和性能检测

采用基于Pechini法的硝酸-氨水低温燃烧合成 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 纳米粉。首先将化学计量的各种金属硝酸盐依次溶于最小量的蒸馏水中,完全溶解后,加入计量的柠檬酸和乙二醇,柠檬酸的加入量参照Pechini法为金属离子总摩尔量的1.5倍,乙二醇的用量是柠檬酸摩尔量的1.2倍;经搅拌,加热形成透明的溶液;加入计量的硝酸,硝酸的加入量根据有机物总量来确定;最后滴加氨水,氨水的加入量由硝酸的量决定。继续搅拌加热,在80℃左右保温进行酯化和络合反应形成金属和分子网络的复合物,并除去多余的水形成溶胶。当溶胶内有气泡产生时,迅速将温度升高到230℃左右,这时溶胶内有大量气体产生,体积迅速膨胀,并发生燃烧得到毛绒状疏松的固体粉末。将燃烧粉末进行热处理即得所需粉体。

用综合热分析仪(德国,奈茨,STA 409 EP)对燃烧产物进行热分析,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测量范围为室温~1100℃。用X-ray衍射仪(日本,理光,D/max 2200)检测燃烧粉末及热处理产物的物相组成,铜靶($\lambda = 0.154178\text{nm}$);电压为35kV;扫描速率为 $0.1^\circ/\text{s}$;范围(2θ) $10 \sim 80^\circ$ 。用扫描电子显微镜(SEM,荷兰,Philips,XL30 & DX-4i)和透射电子显微镜(TEM,日本,H-800)分析粉体形貌和

粒度大小。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸和乙二醇用量的影响

对于溶胶的制备,柠檬酸与乙二醇发生酯化反应形成高分子网络结构,部分没有反应的羧基和羟基与金属离子络合形成金属与聚合物网络复合结构,保证金属离子均匀分散在溶液中。所以柠檬酸与乙二醇的用量以能保证金属离子在溶胶的形成过程中不发生沉淀为前提,加入最小量。一方面有机物最终都是要分解除掉后才能形成 ABO_3 型钙钛矿结构,有机物用量越多,成本越高。另一方面加入的有机物同时也作燃烧反应的还原剂,其加入量越大,燃烧需要的氧化剂的量也越大,造成成本的提高。实验表明,对于 SrCeO_3 体系,柠檬酸的用量应不低于金属离子总摩尔量的1.5倍,乙二醇的用量应不低于柠檬酸摩尔量的1.2倍。只有在这种条件下,在溶胶形成过程中才不会发生沉淀。如果有有机物用量太少,没有足够的官能团与金属离子络合,随着溶剂的蒸发,溶解性不同的金属离子便会发生沉淀。

2.2 硝酸和氨水用量的影响

低温燃烧反应法制备纳米陶瓷粉体,主要是利用强放热的氧化还原反应放出大量的热和气体促进纳米粉体的形成。这里加入的硝酸和氨水分别作为氧化剂和氧化助剂。硝酸的用量决定氧化反应的完全程度,其用量应由有机物的总摩尔量决定,硝酸与有机物总摩尔量的比定义为 HNO_3/Org 比例。当 HNO_3/Org 比例在4~6范围内时,随着硝酸用量的增加,燃烧产物的颜色由灰黑变成淡黄色,燃烧产物的体积增大,且由树枝状变成毛绒状,说明燃烧反应随硝酸加入量的增加进行得更完全。黑灰色产物说明有没完全燃烧的碳生成。淡黄色说明有机物充分燃烧转化为二氧化碳,没有残留碳。氨水的加入量影响燃烧反应的状态和程度。实验发现,不加入氨水也可以形成均匀的溶胶,但溶胶燃烧比较困难,表现在燃烧温度高,要在500℃以上才能燃烧,并且得到的燃烧产物为较硬的黑色物。只有在氨水与硝酸的摩尔比在0.8~1.0范围内,才能得到毛绒状淡黄色的燃烧粉末。氨水和硝酸的用量太高,燃烧反应过于激烈,放出的热和大量的气体使燃烧近爆炸状,产物难以收集。实验过程中还发现,燃烧时溶胶的粘度不能太大,否则会因溶胶上层形成密实的胶层而阻止了与空气的接触,燃烧不充分而使燃烧产物呈灰黑色。表1是在各种 HNO_3/Org 比例和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 比例时的实验现象和结果。由表1可以看出,只有当 HNO_3/Org 比例在4~6之间,同时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 比例在0.8~1.0

之间，燃烧粉末呈淡黄色毛绒状，并且团聚粒子的平均尺寸随硝酸和氨水的用量增加而减小。也就是说可以

以通过调节硝酸和氨水的加入量控制粒子大小。但如果二者用量太高，燃烧反应过于激烈，粉末难以收集。

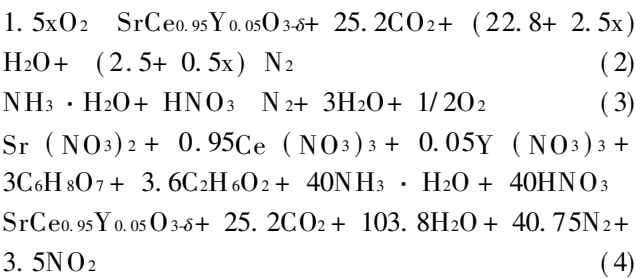
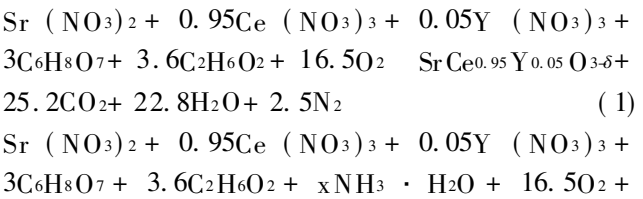
表 1 硝酸和氨水用量对产品的影响

Table 1 The effects of the addition quantities of HNO₃ and NH₃ · H₂O on the production

Ratio of HNO ₃ /Org	Ratio of NH ₃ · H ₂ O/ HNO ₃	Combustion phenom ena	Observations of as-combustion powders	Average particle size of as-combustion powders/ μm
1 ~ 3	0.5 ~ 0.8	Volume of fog	Grayish black and fluffy	< 14.7
4	0.8 ~ 1.0	Burst into flame	Light yellow and fluffy	< 14.3
5	0.8 ~ 1.0	Burst into flame	Light yellow and fluffy	< 13.3
6	0.8 ~ 1.0	Burst into flame	Light yellow and fluffy	< 13
7	> 1.5	Explosive process	Light yellow and snowflake	< 11.5

2.3 合成机理分析

金属离子与柠檬酸和乙二醇在水溶液中反应形成高分子络合物溶胶的过程参见文献[15]。硝酸和氨水对产品纯度和粒度的影响可以用化学反应式说明如下。反应式中，有机物和金属离子的摩尔比是实验过程中的实际投料比。由反应式 (1) 可见，在不加硝酸和氨水的情况下，要使反应前驱物充分燃烧得到产物，需要充足的氧气，否则燃烧不完全产生较多的碳酸盐和焦炭等杂质。实验过程中也发现，在不加硝酸和氨水的情况下，燃烧过程中产生大量的黑烟而没有火苗，最初溶胶体积长大后又逐渐缩小，最终得到黑色块状的燃烧产物。由于柠檬酸的络合能力较弱，经常加氨水调节溶液的 pH 值，增强柠檬酸的电离以促进其与金属离子的络合。但是由反应式 (2) 可见，如果只加入氨水，充分燃烧所需的氧气量增加，因而在空气中很难保证反应前驱物充分燃烧得到较纯的产品。实验现象与不加氨水时相似，最后得到的也是黑色的燃烧产物。硝酸的加入，为体系引进了氧化剂，由反应式 (3) 可见，当硝酸和氨水以等摩尔量加入时，硝酸将氨水氧化为氮气的同时，会释放出氧气。这样也就可以为前驱物燃烧提供所需的氧气。综合反应式 (1) 和反应式 (3)，不考虑空气提供的氧气，要使前驱物充分燃烧，硝酸和有机物的摩尔比应为 5 : 1。实验发现硝酸和有机物的摩尔比大于 4 时，都能发生充分燃烧。因为空气可以提供所需的部分氧气。当硝酸和氨水的加入量较大时，燃烧过程中会产生二氧化氮气体如反应式 (4)，实验中观察到了有棕红色的气体放出。



2.4 粉体的测试结果

柠檬酸摩尔数与金属离子的摩尔总数比为 1.5，乙二醇与柠檬酸的摩尔比为 1.2，HNO₃/ Org 比例为 5 及 NH₃ · H₂O/ HNO₃ 比例为 1.0 时，燃烧产物的综合热分析结果如图 1 所示，DTA 分析曲线显示，燃烧产物在低于 205 时有缓慢的放热；对应的 DTG 分析曲线上有一很小的热失重峰。这应归因于没有完全燃烧的有机物的热分解。另外 DTA 曲线上，在 1000 附近有一较明显的吸热峰；相应的 DTG 曲线上有 12.7% 的热失重。应归因于非晶结构的结晶化和燃烧过程中产生的碳酸盐分解转化为钙钛矿结构 SCY 以及吸附在非晶结构中的二氧化碳的释放。XRD 分析中也得到证实。

图 2 是燃烧产物和热处理产物的 XRD 图。由图 2 可见，燃烧后已基本形成了 SCY 斜方钙钛矿结构，仅

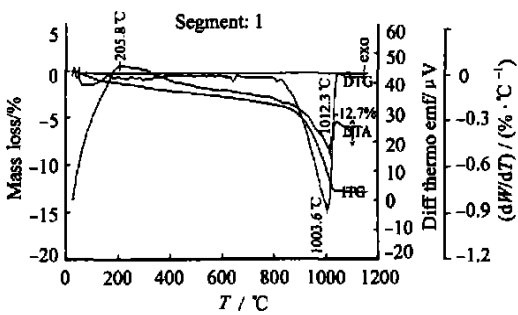


图 1 燃烧所得粉体的热分析曲线

Fig.1 TA curves of as-combusted powders

有少量的碳酸盐存在。经过 900 °C, 0.5h 的热处理后转化为纯的 SCY 斜方钙钛矿结构。XRD 所有衍射峰的 2θ 值分别为 ~20.62, ~28.98, ~29.32, ~29.66, ~42.00, ~47.28, ~51.68, ~52.02, ~52.54, ~60.98 和 ~69.12 ° 这与 SrCeO₃ JCPDS-ICDD 标准卡片 (23-1412, XRD, CuKα, Ni 滤波, 1969 年) 中的特征峰值基本符合, 考虑到 Y 取代了 Ce 导致 2θ 值的变化, 同时结合反应式 (4), 认为是 SCY 钙钛矿结构。

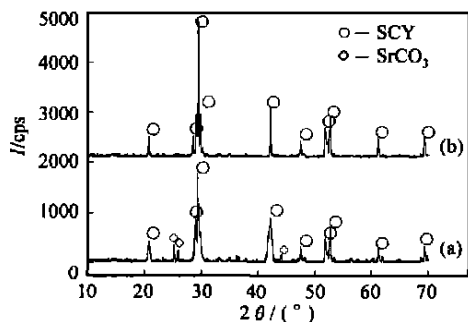


图2 粉末的 XRD 谱图

(a) 燃烧粉末; (b) 900 °C / 0.5h 粉末

Fig. 2 XRD patterns of the as-combusted and calcined powders

(a) as-combusted powders; (b) calcined at 900 °C for 0.5h

热处理后没有经过研磨的粉末的 SEM 分析结果如图 3 所示。产物以多孔的椭球状的团聚体形式存在。团聚体粒度均在 1 μm 以下, 且分布均匀。图 4 是研磨后的粉末的 TEM 图, 由图 4 可见, 粉末基本为球形且粒度在 7~25 nm 之间。说明燃烧及热处理后的粉末为软团聚, 经过研磨很容易分散为纳米粉末。将此粉末在 18 MPa 下压成厚度约为 3 mm、直径为 15 mm 的圆柱, 在不同的温度下烧结 10h, 采用阿基米德法测量烧结体的密度, 结果表明温度达到 1300 °C 以上的烧结体密度趋于恒定, 为 5.48 g/cm³, 达到理论密度的 96%。表明粉末具有良好的烧结性能。

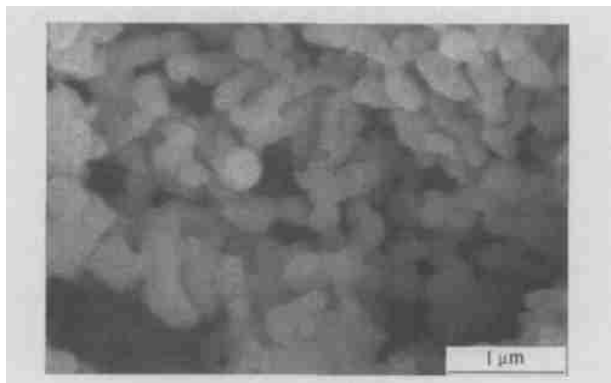


图3 热处理后研磨前 SCY 粉末的 SEM 显微照片

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the SCY powders calcined at 900 °C for 0.5h before milling

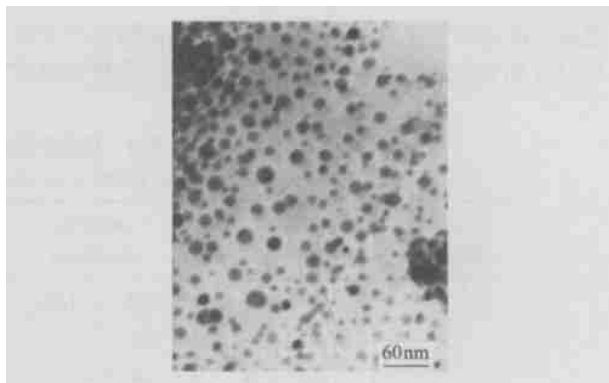


图4 研磨后的 SCY 粉末的 TEM 像

Fig. 4 TEM photograph of the SCY after milling

3 结论

(1) 采用基于 Pechini 法改进的低温燃烧法制备了 SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} 纳米陶瓷粉。柠檬酸和乙二醇可以有效地防止金属离子的沉淀析出。实验发现氨水不仅起到调节溶液 pH 值的作用, 更主要的是它能够改进燃烧反应的状态和程度, 进而影响产物的质量和性能。

(2) 用此方法制备的粉末为多孔疏松的软团聚体, 经过研磨便可获得分散的球形纳米粉末。粉末具有很好的烧结性能, 在 1300 °C 烧结 10h 即可得到致密的陶瓷烧结体。关于粉末烧结性能和陶瓷烧结体的性能还有待进一步详细研究。

参考文献

- [1] IWAHARA H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics [J]. Solid State Ionics, 1995, 77: 289-298.
- [2] IWAHARA H. Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications [J]. Solid State Ionics, 1992, 52: 99-104.
- [3] REICHEL U, ARONS R R, SCHILLING W. Investigation of n-type electronic defects in the protonic conductor SrCe_{1-x}Y_xO_{3-x} [J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 639-654.
- [4] HE T, EHRHART P. An optical *in-situ* study of BaCeO₃ at high temperatures [J]. Solid State Ionics, 1996, 86-88: 633-638.
- [5] MARNELLOS G, SANOPOULOU O, RIZOU A, et al. The use of proton conducting solid electrolytes for improved performance of hydro- and dehydrogenation reactors [J]. Solid State Ionics, 1997, 97: 375-383.
- [6] HAMAKAWA S, HIBINO T, IWAHARA H. Electrochemical hydrogen permeation in a proton-hole mixed conductor and its application to a membrane reactor [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141 (7): 1720-1725.
- [7] GUAN J, DORRIS S E, BALACHANDRAN U, et al. Transport properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O₃ mixed conductors for hydrogen separation [J]. Solid State Ionics, 1997, 100: 45-52.
- [8] IWAHARA H, UCHIDA H, MORIMOTO S, et al. High-tem-

perature Cl-gas fuel cells using proton-conducting solid electrolytes [J]. J Applied Electrochemistry, 1989, 19: 448-452.

- [9] TAKATORI K, TANI T, WATANABE N, et al. Preparation and characterization of nano-structured ceramic powders synthesized by emulsion combustion method [J]. J Nanoparticle Research, 1999, 1: 197-204.
- [10] MAJEWSKI P, ROZUMEK M. Processing of LaSrGaMgO₃ solid electrolyte [J]. J Electroceramics, 2002, 8: 65-73.
- [11] LIU S M, TAN X Y, LI K. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes [J]. Ceramics International, 2002, 28: 327-335.
- [12] 余家国, 赵修建, 韩建军, 等. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米薄膜的晶粒长大机理研究 [J]. 材料工程, 2000, (12): 19-25.
- [13] 李汶霞, 殷声. 低温燃烧合成陶瓷微粉 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27 (1): 71-78.
- [14] 纪媛, 刘江. 甘氨酸-硝酸盐法制备中温 SOFC 电解质及电极材料 [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (7): 1227-1230.
- [15] LIU M L, WANG D S. Preparation of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates [J]. J Mater Res, 1995, 10 (12): 3210-3221.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20076025)

收稿日期: 2004-08-30; 修订日期: 2004-11-17

作者简介: 孟波 (1963-), 女, 博士研究生, 副教授, 从事材料化学和陶瓷材料的研究, 联系地址: 山东淄博山东理工大学化工学院 (255049)。

* * * * *

(上接第 12 页)

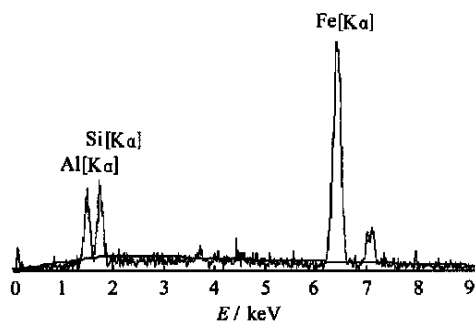


图 4 沉积 Fe 后空心微珠表面能谱图

Fig. 4 The EDS photo of Fe coating cenospheres

发挥两种材料的优势。空心微珠表面附着一定厚度的金属铁, 将会改变其表面特性, 使得空心微珠粒子成为导电导磁的小球, 当这些小球在涂料中的填充量达到较高的比例时, 与颗粒接触的几率增大, 有利于材料微观导电网络的形成, 使材料在宏观上电导率增加, 在吸波材料中形成传导电流。传导电流引起的电磁场能量的损耗就是材料所吸收的电磁波能量, 材料的吸波性能随着传导电流的增加而提高。另一方面, 在 8~18GHz 范围内, 电磁波波长为 $3.75 \times 10^{-2} \sim 1.67 \times 10^{-2}$ m, 远远大于空心微珠颗粒的尺寸。由于改

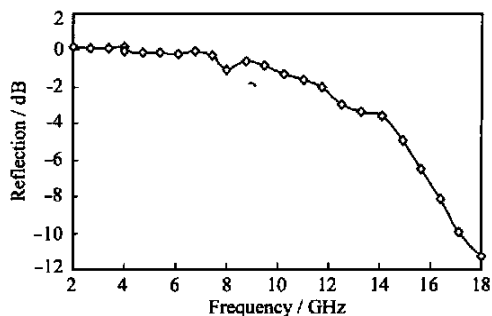


图 5 吸波涂层反射率曲线

Fig. 5 The reflection coefficient of cenospheres-epoxy resin composites

性的空心微珠颗粒与电磁波的波长相比很小, 电磁波与颗粒作用会产生瑞利散射, 因此电磁波在空心微珠表面的散射作用也会损耗掉部分电磁波能量。上述综合效应使得改性后的空心微珠对电磁波具有较好的吸收特性。利用此种方法对空心微珠表面进行改性, 能够使其成为一种性能较好的吸波材料, 从而为粉煤灰资源的有效利用找到一条切实可行的途径。

3 结论

(1) 采用 CVD 法, 可以在空心微珠表面沉积较均匀的铁涂层, 工艺方法简便, 易于控制。

(2) 吸波涂层的反射率测试结果表明, 在 17.2~18GHz 频段范围内反射率小于 -10dB, 最小反射率为 -11.27dB, 对应频率为 18GHz。

参考文献

- [1] 苑金生. 粉煤灰空心微珠的开发和应用 [J]. 保温材料与节能技术, 2000, (6): 5-8.
- [2] 黄世群. 多功能的非金属新材料-空心微珠 [J]. 粉煤灰的综合利用, 1997, (4): 54-57.
- [3] 阎洪. 化学气相沉积层的技术和应用 [J]. 稀有金属与硬质合金, 1999, 3 (136): 45-48.
- [4] 邓龙江. 磁性材料在 RAM 的应用及其进展 [J]. 功能材料, 1998, 30 (2): 118-121.
- [5] 杜玉成, 黄坤良. 空心微珠为基核的纳米隐形材料的制备研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2001, (6): 19-27.
- [6] 葛凯勇, 王群. 空心微珠表面改性及其吸波特性 [J]. 功能材料与器件学报, 2003, 3 (9): 67-71.
- [7] 毛倩瑾, 于彩霞. 空心微珠表面金属化及其电磁防护性能研究 [J]. 北京工业大学学报, 2003, 3 (29): 108-112.
- [8] 许永平. 多晶纤维吸收剂制备及其吸波机理研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2005-01-24

作者简介: 唐耿平 (1971-), 男, 博士, 主要从事结构与功能材料方面的研究, 联系地址: 国防科技大学重点实验室 (410073)。