$Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-}$ 钙钛矿结构材料的制备与表征

陈永红^{1,2*}, 童 悦¹, 魏亦军¹, 刘杏芹², 孟广耀²

(1. 淮南师范学院实验信息中心,安徽淮南 232001; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程系,安徽 合肥 230026)

摘要:用甘氨酸·硝酸盐(CNP),Pechini,柠檬酸·硝酸盐(CNP)以及尿素·硝酸盐法(UNP)制备了 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3.}$ 复合氧化物粉体,通过电感耦 合等离子发射光谱(ICP),比表面积测试(BET),粒度分布、热重-差热分析(TGDTA),傅立叶变换红外光谱(FFik)和 X 射线衍射(XRD)等手 段对产物进行了分析和表征。结果表明:4种方法合成的粉体组成与 $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3.}$ 化学计量比一致;比表面积在 $9 \sim 27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}之间,粒度范$ 围 35 ~ 110 nm, CNP 法所得粉体的比表面积最大,UNP 法最小; XRD 结果证实,Pechini 法制备的干凝胶粉在 600 下焙烧即可形成立方结构的钙钛矿相产物; FFIR 结果表明, GNP, CNP 及 UNP 工艺合成的初级粉体中产物物相已基本形成;热分析结果预示,初级产物在1000 下煅烧,均形成钙钛矿结构的单相固溶体。

关键词: Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃; 钙钛矿; 湿化学法; 表征 中图分类号: TQ174 **文献标识码**: A **文章编号**:0258 - 7076(2007)01 - 0057 - 06

具有氧离子电导和电子电导的掺杂钙钛矿型 混合导体材料,在燃料电池、膜反应器等高温电化 学器件及催化领域有着广泛的应用前景,这方面 的工作已成为国内外学者的研究热点^[1~3]。粉体 制备多为材料研究工作的起点,尤其对陶瓷材料, 制备方法与粉体的粒径及粒径分布有着密切的关 系,并进而影响了材料的显微结构、烧结活性及其 他应用性能^[4]。使用颗粒小、粒径分布均匀、无硬 团聚体的超细粉体作原料,是保证陶瓷材料具备 理想微结构的基本途径之一。目前, 文献报道的粉 体制备方法主要有固相反应法^[5,6]、化学共沉淀 法^[7,8]、Pechini法^[9]等,前两种方法的共同缺点是 反应时间长、掺杂准确度较差、产物组成难以控 制、烧结温度高; Pechini 法作为水基溶胶-凝胶工 艺的一种,由于其前体具有所谓"分子级混合"的 特点,制备出的粉体具有纯度高、均匀性好的优 点, 合成温度也显著低于传统方法所要求的温度。 在 Pechini 法原理的基础上, 人们对其进行了多方 面的改进,提出了多种湿化学合成方法^[10~14]。

掺杂稀土铁酸盐作为中温固体氧化物燃料电 池(IT-SOFC)有前景的阴极材料,近年来受到了广 泛的关注^[15~17]。本文用甘氨酸-硝酸盐法、Pechini 法、柠檬酸-硝酸盐法以及尿素-硝酸盐法等 4 种不 同的制备工艺,合成钙钛矿型 Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃.复合 氧化物粉体,并对产物的物性和微结构进行表征。

- 1 实 验
- 1.1 **主要试剂**

硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$]、硝酸铁[$Fe(NO_3)_3 9H_2O$]、 甘氨酸、柠檬酸、尿素、乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)、乙二醇,均为分析纯,中国医药(集团)上 海化学试剂公司产,硝酸镨[$Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$],分 析纯,上海精科试剂研究所产,水为石英亚沸蒸馏 水。各硝酸盐均配成~1 mol L^{-1} 溶液,使用前用 EDTA 二钠标定其浓度。

1.2 粉体合成

根据所合成 Pro.6Sro.4FeO3. 化学计量比,准确 移取各硝酸盐溶液,混合。按文献[17]的比例加入 计量甘氨酸;加热蒸发混合液,直至黏稠的溶液体 系发生自助燃烧,生成初级粉体,记为(CNP) PSF。 将 Pr, Sr, Fe 的硝酸盐按物质的量 6 4 10 混合,按 总金属离子与柠檬酸 1 1.2(物质的量比)加入柠檬

基金项目:安徽省教育厅自然科学基金资助项目 (2006kj132B)

作者简介 : 陈永红 (1962 -),男,安徽舒城人,硕士,教授 ; 研究方向 : 稀土无机化合物

* 通讯联系人 (E-mail: chenyh @hnnu.edu.cn)

收稿日期: 2006 - 04 - 25; 修订日期: 2006 - 07 - 17

酸,再按总金属离子与乙二醇12.5的比例加入乙 二醇。恒速搅拌下,于80 的恒温水浴中加热浓 缩混合液,直至体系的体积不变,呈现半固体状态 时停止加热、冷却至室温后得亮黄色凝胶。将湿凝 胶在 110 下干燥 12 h 后得干凝胶粉, 再将干凝 胶粉在 600 下焙烧 2 h, 研磨得陶瓷粉体, 记为 (Pechini) PSF。将 Pr, Sr, Fe 的硝酸盐按 Pr0.6 Sr0.4 FeO3_的化学计量比混合,再按总金属离子与柠檬 酸1 1.2(物质的量比)加入所需的柠檬酸,搅拌至 完全溶解,用氨水调溶液的 pH 值在 7 左右;将蒸 发皿置于调温电炉上加热,浓缩溶液,体系经过黏 稠、鼓泡、闷燃、直至自助燃烧,得到黑褐色初级 粉体,记为(CNP) PSF。按 Pro.6Sro.4FeO3. 的化学计 量比混合 Pr, Sr, Fe 的硝酸盐溶液, 按总金属离子 与尿素物质的量比13加入尿素,搅拌至完全溶 解,保持溶液的 pH 在 1 左右, 加热浓缩混合液,体系逐渐变黏稠、鼓泡、直至燃烧,生成黑褐色初 级粉体, 记为(UNP) PSF。将以上4种方法合成的初 级产物在 800 保温 2 h,降至室温后研磨得陶瓷 粉料。

1.3 分析与表征

用 Shimadzu 公司顺序扫描型电感耦合等离子 发射光谱(ICPS-8100)对合成样品的化学成分进行 测定。测试条件为: RF1.2 kW, 观测方向纵向, 冷 却气 14.0 L min⁻¹, 等离子气 1.20 L min⁻¹, 载气 0.70 L ·min⁻¹; 分析波长: Fe 259.940 nm, Sr 407.771 nm, Pr 414.314 nm。用国产全自动氮吸附 比表面积测定仪(JW-004)测量粉体的比表面积。测 试条件为: 电压 12 V, 电流 100 mA, He, N2 混合气 流量 80 ml min⁻¹, 其中 He 与 N₂ 的体积比1 4。用 微纳公司粒度分析仪(Winner 2000)湿法测量粉体 的粒径及粒径分布。用 Nicolet 5700 型傅立叶变换 红外光谱仪(FT-IR)测定产物的化学结构。测定条 件为: OMNIC 采样器, 分束器 KBr, 采样间隔 2. 0000,动镜速度 0.6329,样品增益 4.0。用 Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA 851e 型综合热分析仪对初 级粉体进行 TGDTA 表征。测试条件为: N2 流量 40 ml·min⁻¹, 升温速率 10 ·min⁻¹。用 Philips 公司 X Pert Pro Super 型 X 射线衍射仪对样品进行物相

分析。测试条件为: Cu K 辐射, =0.15418 nm, 电压 40.0 kV,电流 50 mA,扫描速度 10.00(9 · nin⁻¹,扫描范围 2 : 10 ~ 80 ° 取各种粉料适量, 在 200 MPa 的单轴压力下,压成直径13 mm,厚 2 mm 的圆片形素坯,在设定温度下烧成,用本原公 司 CSPM 3400 扫描探针显微镜(AFM) 对烧结陶瓷体 的表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 产物的化学组成

准确称取 0.1 g 样品,加适量盐酸,在电热板 上加热溶解后,转移到 200 ml 容量瓶中,定容。 Fe,Sr 测定为 4 万倍稀释液,Pr 测定为 10 万倍稀 释液。表 1 是 4 种方法合成产物化学组成的测试结 果。可见,各产物 Sr 含量与理论值接近,Fe,Pr 含 量普遍较理论值稍低。产生偏差的主要原因是样 品稀释倍数过大。同时,因没有高含量的 Pr 标准 溶液,实际测定时使用的是 1.0 ×10⁻²%的标样, 使得 Pr 的测定不得不使用 10 万倍稀释液,降低了 分析结果的准确度。

2.2 比表面积测试

初级粉体(Pechini 法为干凝胶粉)经真空吹扫 后,用BET法测定其比表面积(*s*),并根据比表面 积、理论密度()与粒径(*d*)之间的以下关系式计 算粉体的平均尺寸,结果见表 2。

 $d = \frac{6000}{S}$

(1)

结果表明,除 Pechini 法外,3 种通过燃烧反应 直接形成的粉体产物,以 CNP 法比表面积最大、平 均粒径最小, UNP 法产物比表面积最小、平均粒径 最大,这可能是因为尿素的配比过大,燃烧成粉时 火焰温度高,导致粉体局部烧结所致。

表1 4种方法合成产物的化学组成(%)

Table 1 Chemical composition of samples for different methrods(%)

Element	Wave length/ nm	GNP	Pechini	CNP	UNP	Theoretic value
Fe	259.940	23.76	24.76	24.20	24.08	25.36
Sr	407.771	15.96	15.88	15.08	15.92	15.91
Pr	414.314	36.57	36.34	37.17	36.34	38.38



表 2 4 种方法合成产物的比表面积及平均粒径

Table 2
 Specific area and mean size of Pr_{0.6} Sr_{0.4} FeO₃.
 for

 different methods
 for

			$\overline{\gamma} \rightarrow \phi$	
Method	GNP	Pechini	CNP	UNP
Specific area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	17.68	0.35	26.86	8.94
Mean size/ nm	53.87	2721.09	35.46	106.53

2.3 粒度分布图

1期

图1是合成粉体的粒径及粒径分布的测量结 果。其中,除 Pechini 法为干凝胶粉外,其他3种方 法测量样品均为初级粉体。与表2结果对照可以看 出,使用粒度分布仪测得粉体的平均粒径与由比 表面积测试结果计算的粉料平均尺寸是基本吻合 的,但不同方法所得粉体的粒径分布特征不同。 GNP 法与 UNP 法粒径分布图特征十分相似,绝大 多数粉料的粒径小于平均值,但 UNP 法产物的粒 度分布较 GNP 产物宽, 这是该法粉体生成过程中 发生了硬团聚所致。CNP 法产物的粒径最小, 粒径 分布曲线呈现良好的正态分布特征,平均粒径约 在 15~40 nm 之间, 且 95 % 的粒度小于 40 nm。由 于 Pechini 法测量的是干凝胶粉,不仅颗粒直径大, 而且粒径分布范围宽。将此干凝胶粉分别在 600, 下焙烧2h,研磨后测定其比表面积, 800 和 1000 其值分别为 18.83, 12.28 和 4.63 m² g⁻¹, 利用(1) 式计算出粒子的直径依次为 50.98,78.18,207.34 以上粉体的比表面积随热处理温 nm。可见,800 度的升高显著降低, 粒径快速增大, 这是粉体在高 温下部分烧结所致。

图 2 是 Pechini 法所得干凝胶粉在 3 个设定温度下焙烧 2 h 后产物的 XRD 图谱。可以看出,干凝胶粉在 600 下焙烧,即形成钙钛矿结构的单相产物。提高煅烧温度,峰形、峰位未发生变化,只是

衍射峰越来越尖锐,半峰宽逐渐减小,意味着样品的结晶度在提高,并伴随着晶粒的长大,与比表面积的测试结果一致。

2.4 TGDTA 分析

图 3(a~d) 是初级粉体(Pechini 法为干凝胶粉) 在 N₂ 气氛下的热分析结果。比较 TG 曲线可以看 出, CNP 法(a) 样品在 400~550 及 800~980 两 个温度区间出现明显的失重台阶,分别对应残留 硝酸盐和杂质碳酸盐的热分解过程,这是由于 GNP 燃烧合成法产物的形成时间极短,易造成微量硝 酸盐来不及反应而被包裹在面包屑状的产物中, 碳酸盐则是燃烧过程生成的 CO₂ 与金属离子作用 的结果。CNP 法(c) 产物的 TG, DTA 曲线均与 GNP 法十分相似,但未出现硝酸盐的失重台阶,碳酸锶 完全分解时对应的温度提前到约 950 。与 GNP, CNP 法相比, UNP 法(d) 样品的 TG 曲线上 没有出现陡峭的失重,粉体在实验温度范围内的



图 2 Pechini 法干凝胶粉经不同温度煅烧的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $Pr_{0.6}$ Sr_{0.4} FeO₃. dry-gel for Pechini method annealed at different temperatures



(a) GNP; (b) Pechini; (c) CNP; (d) UNP processes

总失重也较 GNP 和 CNP 法产物小一些,600 以 前的质量损失是残留尿素的分解,600~950 间 的失重,可能是产物里的碱式碳酸盐热分解所为。 Pechini 法得到的干凝胶粉总失重约 70%。其中, 200 以前因样品中的水分挥发失重约8%,200~ 之间失重约 50 %, 认为是残留有机物的分解 450 所为, DTA 曲线上对应显著放热峰, 700~1000 间因杂质碳酸盐的热分解失重约 12%。从热分析 以上,4条TG曲线均不再显示有 结果看,1000 明显的失重,意味着不同工艺所得产物完全钙钛 矿物相的形成温度基本一致。

2.5 产物的红外光谱

60

图 4 是初级粉体 (Pechini 法为干凝胶粉) 的红 外光谱图。可见, GNP法(1) 与 CNP法(3) 产物的红 外吸收特征十分接近, 558 cm⁻¹波数处出现 ABO₃ 型钙钛矿结构中 B - O 键伸缩振动的特征峰^[18], 1450 cm⁻¹波数处出现杂质碳酸盐碳酸根 (CO₃²⁻) 的 振动吸收峰, 858 cm⁻¹波数处的尖峰对应 SrCO₃ 中 Sr - O 键的伸缩振动。GNP 产物在 1384 cm⁻¹波数 处有残留硝酸盐硝酸根 (NO₃⁻) 红外吸收的特征峰, 与样品热分析结果吻合。UNP(4) 产物钙钛矿结构 B - O 键的特征峰蓝移 10 到 568 cm⁻¹波数处,意味 着产物化学键强度的提高,同样是因为尿素用量 大,粉体形成时火焰温度高所致;此外,858及 1450 cm⁻¹波数附近的吸收明显减弱,表明样品中 杂质碳酸盐的含量低,这与 TG曲线上无明显失重 台阶的热分析结果吻合。Pechini (2)法所得干凝胶 中未出现明显的钙钛矿结构特征峰,与 XRD 结果 一致。将粉体压片后在 1000 下煅烧 2 h 测其红 外光谱,结果如图 5 所示。4 种样品在 590~595 cm⁻¹及 370~420 cm⁻¹范围内分别出现钙钛矿结构 Fe - O键伸缩振动及弯曲振动的特征峰。CNP 产物





图 5 1000 煅烧 2 h 样品的红外光谱图

Fig. 5FT-IR spectra of calcined samples at 1000for 2 h(1)CNP; (2)Pechini; (3)CNP; (4)UNP processes

在 647 cm⁻¹处出现左肩峰, 与晶格对称性有关。与 图 4 相比, 样品经高温焙烧后吸收峰显著蓝移, 表 明产物中 Fe - O键共价姓显著增大。

2.6 烧结体的显微结构

图 6(a~d)分别是 4 种方法合成的粉体压片烧 结后所得陶瓷体的表面 AFM 照片。比较可见, GNP 法(a)和 CNP 法(c)烧结陶瓷体的表面较为平整, 晶界十分清晰。其中, GNP 法晶粒呈球形,大 小基本一致,粒径在100nm左右; CNP法表面最 为致密, 晶粒尺寸约 500 nm。Pechini 法(b) 样品表 面平整度及均匀度都比较差, 晶粒大小也不一致, 呈现明显的沟槽或凹陷, 这可能是因为该法粉体 里含有未反应掉的有机物, 素坯在烧结过程中夹 杂的有机物分解而引起的。UNP 法(d) 坯体表面起 伏十分明显, 但晶粒大小分布均匀, 粒径约在 400~600 nm 之间。

3 结 论

1. 由金属窝子的硝酸盐为原料,分别以甘氨酸、柠檬酸、尿素等为络合剂及还原剂,用4种工艺合成了 Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃。复合氧化物粉体,产物的 实际组成与标题物基本一致。粉体比表面积在9~ 27 m² g⁻¹之间,粒度分布范围 35~110 nm;其中, CNP 法产物比表面积最大,UNP 法最小。

2. GNP, CNP及 UNP 工艺制备的初级粉体中, 产物物相已基本形成,1000 煅烧 2 h 后,即形成 完全单一的钙钛矿结构固溶体; Pechini 工艺得到 的干凝胶粉 600 灼烧 2 h 产物钙钛矿物相已趋完 美。AFM 观察显示, GNP 法及 CNP 法粉体的烧结 活性高,陶瓷体表面晶界清晰, Pechini 法及 UNP 法坯体表面起伏较大。



Fig. 6 AFM photographs for surface of ceramics sintered at 1200 for 2 h(a) GNP; (b) Pechini; (c) CNP; (d) UNP processes

参考文献:

62

- Yu H C, Fung K Z. La_{1-x}Sr_xGuO_{2.5}. as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Materials Research Bulletin , 2003 , 38: 231.
- [2] 孙明涛,孙俊才,季世军. 固体氧化物燃料电池的中低温 化研究 [J]. 稀有金属,2004,28 (6):1065.
- [3] Cong L G, He T M, Ji Y, et al. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O₃. by glycine-nitrate combustion method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 348: 325.
- [5] Mogi M, Inoue Y, Arao M, et al. Features of structural phase transition in La_{1-x}SrFeO₃[J]. Physica C, 2003, 385 (3): 392.
- [6] Jnnings AJ, Shaw C KM, Sinner SJ. Electrical conductivity of La_xSr_{2-x}Fe_{1-y}Ru_yO_{4 ±} [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89: 354.
- [7] Gaikwad S P, Potdar H S, Samueli V, et al. Co-precipitation method for the preparation of fine ferroelectric BaBi₂Nb₂O₉[J]. Ceramics International, 2005, 31 (3): 379.
- [8] 顾大明, 史鹏飞, 顾 健, 等. Synthesis and characterization of LiNi_{0.8-x} Zn_xCo_{0.2} O₂ as cathode materials for lithium battery
 [J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(6): 586.
- [9] Tas A C, Majewski P J, Aldinger F. Preparation of strontium and zinc doped LaGaO₃ powders via precipitation in the presence of urea and/or enzyme urease [J]. J. Am. Cream. Soc. , 2002, 85 (6) :

1414.

- [10] Prabhakaran K, Joseph J, Gokhale N M, et al. Sucrose combustion synthesis of La_xSr_{1-x}MnO₃(x 0.2) powders [J]. Ceramics International, 2005, 31(3): 327.
- [11] 尧巍华,张中太,唐子龙,等. 低温燃烧工艺制备超细La_{0.9}
 Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}粉体 [J]. 稀有金属材料与工程,2004,33
 (4):421.
- [13] Bontempi E, Carzelle C, Valetti S, et al. Structural study of LaNi xFe₁. xO₃ prepared from precursor salts [J]. J. European Ceramic Society, 2003, 23: 2135.
- [14] Mo ZL, Chen H, Wang KJ, et al. The preparation of perovskite nano powder by sol-gel from DTPA and the mechanism of thermal decomposition [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(6): 721.
- [15] Simner S P, Shelton J P, Anderson M D, et al. Interaction between La (Sr) FeO₃ SOFC cathode and YSZ electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2003, 161: 11.
- [16] Anderson M D, Stevenson J W, Simner S P. Reactivity of lanthanide ferrite SOFC cathodes with YSZ electrolyte [J]. J. Power Sources, 2004, 129: 188.
- [17] 陈永红,魏亦军,刘杏芹,等. La_{1-x}CaxFeO₃. 系阴极材料
 的 GNP 法合成及电性能研究 [J]. 无机化学学报,2005,21
 (5):673.
- [18] Tarte P, Rulmont A, Li égeois-Duyckaerts M, et al. Vibrational spectroscopy and solid state chemistry [J]. Solid State Ionics, 1990, 42: 177.

Synthesis and Characterization of Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃. with Perovskite Phases

Chen Yonghong^{1,2*}, Tong Yue¹, Wei Yijun¹, Liu Xingqin², Meng Guangyao²(1. Center of Experiment and Communication, Huainan Normal University, Huainan 232001, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract : $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$. composite-oxide powders with perovskite-type structure were successfully synthesized using watery-chemical method such as glycine-nitrate process (GNP), Pechini process, citric acid-nitrate process (CNP) and urea-nitrate process (UNP). Metal nitrates were dissolved in de-ionized water with concentration of each solution 1 mol L⁻¹ to prepare starting precursor solution. The chemical component, specific area, thermal stability and formation of the product were analyzed using ICP-AES, BET, TGDTA and FF-IR, respectively, the crystalline phases of the $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$. were studied by XRD, the microstructure of the ceramics was also investigated by AFM. The experimental results show that the stoichiometry of the samples for different methods accords with the $Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3.}$. The specific area distributes in the range of $9 \sim 27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and the particle size of the powders disperses in a range of $35 \sim 110 \text{ nm}$. The perovskite-type phases with cubic symmetry can be obtained after calcined the primary powder prepared by Pechini method at 600 for 2 h. The TG DTA reveals that the single phase solid solutions with perovskite-type phases are formed after calcined the primary powders obtained from the four processes at 1000 for 2 h.

Key words: Pr_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃; perovskite; watery chemical method; characterization