

尿素均相沉淀法制备纳米粉体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的烧结性能

燕 萍^{1,2}, 胡筱敏¹, 孙旭东³

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004;

2. 沈阳化工大学 应用化学学院, 沈阳 110142;

3. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要: 以尿素为沉淀剂, Sm_2O_3 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料, 采用均相沉淀法制备 Sm^{3+} 掺杂 CeO_2 基纳米固溶体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)。利用 TG-DTA、XRD、SEM 和 BET 等手段对前驱体的热分解行为和 SDC 粉体的性能进行表征, 研究焙烧温度对 SDC 粉体粒径和烧结性能的影响。结果表明: 随焙烧温度的升高, 晶粒尺寸逐渐增大; 700 °C 焙烧的前驱体是具有良好结晶性能的类型萤石型结构固溶体, 晶粒尺寸为 15 nm, 粒子间仅有较弱的软团聚; 该粉体具有较好的成型和烧结性能, 将素坯在 1400 °C 保温 2 h, 得到相对密度高于 95%、平均粒径约为 0.6 μm 的固体电解质陶瓷体。

关键词: 纳米级固溶体; 稀土; 均相沉淀; 掺杂氧化铈; 尿素

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Sinterability of nanopowder $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ prepared by urea homogeneous precipitation

YAN Ping^{1,2}, HU Xiao-min¹, SUN Xu-dong³

(1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

3. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: Sm^{3+} doped CeO_2 powders (SDC) were prepared by homogeneous precipitation method using Sm_2O_3 and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the raw materials and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as the precipitant. The evolution behavior of the precursor in the heating process and the properties of the SDC powders were characterized by TG-DTA, XRD, SEM and BET method, respectively. The effects of calcination temperature on the grain size and sinterability of the SDC powders were studied. The results show that the average grain size increases with increasing temperature. The precursor calcined at 700 °C is a single cubic fluorite-type structure with nearly spherical shape and weakly aggregated. The grain size of the powder is 15 nm. In addition, the SDC powders have good sinterability in the experiment and the sintered specimens with relative density up to over 95% and average grain size of 0.6 μm can be manufactured at 1400 °C for 2 h under simply processing conditions.

Key words: nano-scale solid solution; rare earths; homogeneous precipitation; doped ceria; urea

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFCs) 作为一种新型高效的绿色能源装置, 被认为是 21 世纪

最具开发潜力的能源技术之一, 掺杂 CeO_2 基稀土氧化物作为中温 SOFCs 的电解质材料必将受到人们的

关注^[1-2]。电解质材料的性能除了受到掺杂离子的浓度和焙烧温度等制备工艺参数的影响外,还与材料的微观结构如粒度及粒度分布有关^[3-4]。因此,研究具有晶粒细小、形貌理想及粒度分布窄的纳米粉体材料的低成本制备方法,成为发展高性能陶瓷的热点。

CeO₂基粉体的显著特点是致密化温度高,传统固相法制备的粉体颗粒尺寸较大,成分分布不均匀,在1600℃烧结时也仅获得95%的烧结密度^[5]。为此,研究人员做了大量工作以提高粉体的性能,先后采用了共沉淀法^[6-7]、溶胶-凝胶法^[8]和燃烧合成法^[9-10]等制备掺杂CeO₂基粉体。溶胶-凝胶法虽具有制备产物纯度高、成分容易控制等优点,却耗时过长^[11]。共沉淀法由于反应过程中难以控制的沉淀剂浓度不均匀现象,使得到的粉体形貌和颗粒尺寸不很均匀,严重地影响粉体的烧结性能^[6]。

本文作者采用均相沉淀法利用尿素的水解作用均匀释放出沉淀剂,避免了共沉淀法存在的沉淀剂浓度不均匀、反应速率不可控制等缺点,可有效地控制沉淀颗粒的大小和形貌。然而,由于沉淀过程中生成Ce(OH)₃和Sm(OH)₃的粒子及溶解度均很小,如操作条件控制不当,极易形成胶溶区,致使过滤操作困难,故该法虽已用于单一金属氧化物的合成^[12],但用于掺杂金属氧化物的制备研究却鲜见报道。本文作者通过优化制粉工艺条件成功制备出粒径可控、分散性良好的纳米Sm³⁺掺杂CeO₂基固溶体,该粉体具有良好的烧结性能,从而探索出一条低温制备高性能CeO₂基SOFC₅电解质材料的新途径。

1 实验

1.1 材料制备

采用均相沉淀法合成掺杂氧化铈前驱体时,按目标产物Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}的化学组成计量比称取Ce(NO₃)₃·6H₂O和Sm₂O₃,用稀硝酸溶解Sm₂O₃并与Ce(NO₃)₃·6H₂O混合溶于适量去离子水中,配制成Ce³⁺与Sm³⁺摩尔比为4:1的混合金属离子溶液,将上述溶液放入80~85℃的恒温水浴中,在搅拌下用氨水调节溶液pH值在6.7~7.0之间,此时加入计量的CO(NH₂)₂溶液,持续搅拌4h后趁热将沉淀物溶液用0.22 μm的微孔滤膜减压抽滤,滤饼分别用去离子水和无水乙醇充分洗涤后置于80℃真空干燥箱内干燥数小时,取出后研磨得到前驱体,将前驱体分别在300、500、700和900℃的温度下焙烧4h,得到Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}固溶体(SDC)。最后将焙烧后的粉体填充到不锈钢模具中,

在200 MPa下压制成直径为13 mm、厚度为1 mm的圆片状素坯,在1400℃等温烧结2h,制成陶瓷烧结体。

1.2 性能表征

采用Panalytical B.V X'Pert Pro MPD PW 3040/60 X射线衍射仪(Cu K_{α1}, λ=0.154 056 nm)分析粉体的物相结构和纯度,管电压40 kV,管电流40 A。利用Scherrer公式 $d_{XRD}=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 计算粉体颗粒的平均晶粒度。采用NETZSCH STA 449C综合热分析仪在空气气氛下对前驱体进行TG-DTA分析,测试温度范围为30~800℃,升温速率为10℃/min,得到前驱体的热分解行为与样品质量随温度的变化规律,并与采用化学分析法测定前驱体的烧失率相对比。采用Builder SSA-4300空隙比表面分析仪测定粉体的BET比表面积 S_{BET} ,并计算其平均等效直径 d_{BET} ,实验所用吸附气体为N₂。采用JEOL JSM-7001F场发射扫描电子显微镜观察粉体的形态和陶瓷烧结体的显微结构。采用Archimedes法测定烧结体的密度,并计算其相对密度。

2 结果与分析

2.1 前驱体的热稳定性及物相结构分析

图1所示为前驱体的热重与差热分析(TG-DTA)曲线。由图1可以看出,质量损失主要发生在700℃以下。在室温至100℃之间,对应于TG曲线上出现1.3%的质量损失,这主要由前驱体中少量物理吸附水的脱附引起;在298.3℃附近,DTA曲线有一强烈的放热峰,同时伴随着TG曲线在200~400℃之间迅速下降,期间有一个连续约20.9%的质量损失,说明前

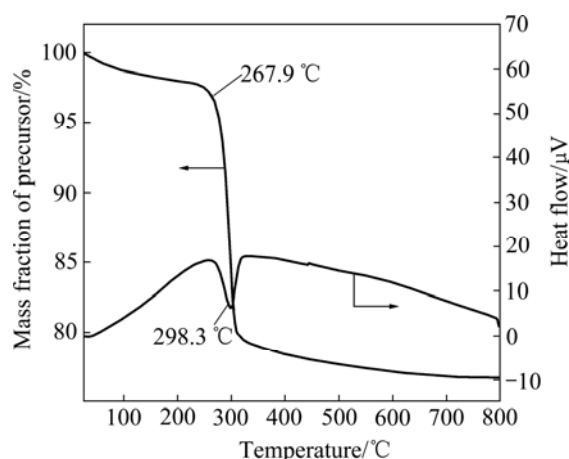


图1 前驱体的TG-DTA曲线

Fig.1 TG-DTA curves of precursor

驱体氢氧化物在这一温度下分解, 无定形相开始向萤石相的 CeO_2 转变; 当焙烧温度达到 500 以后, 质量损失仅 1%, 这期间伴随着 CeO_2 晶体结构的不断完善。随着温度继续升高, TG 曲线上产物的质量趋于恒定, 表明样品基本分解完全。在整个加热过程中, 样品总烧失率为 23.2%, 这可以从前驱体采用化学分析法测定的烧失率得到佐证(见表 1)。

为进一步确定样品的焙烧温度, 将干燥后的前驱体在不同温度下进行热处理, 然后进行 X 射线衍射分析, 其结果如图 2 所示。由图 2 可以观察到焙烧温度对前驱体结晶转化的影响。经过 300 焙烧的前驱体虽已出现对应于 CeO_2 萤石相结构的特征峰, 但 XRD 谱峰宽而弱, 高角度晶面衍射峰不清晰, 未形成晶化完全的 CeO_2 , 这与图 1 中 DTA 曲线上 298.3 左右出现的前驱体的分解峰相吻合。且随着热处理温度的提高, X 射线的特征峰越来越明显, 强度增大, 基线清晰, 各个晶面均产生衍射峰, 表明样品分解越来越完全, 晶态化程度也越来越高, 到 700 时, 产物已形成单一完整的立方萤石相结构。对照标准谱图 JCPDS(65-2975), 谱线中无其它杂质相存在, 说明 Sm_2O_3 已完全固溶到 CeO_2 晶格中, 掺杂过程只是 Sm^{3+} 替代了 CeO_2 晶格中 Ce^{4+} 的位置, 产物最终形成了 CeO_2 基置换式固溶体。

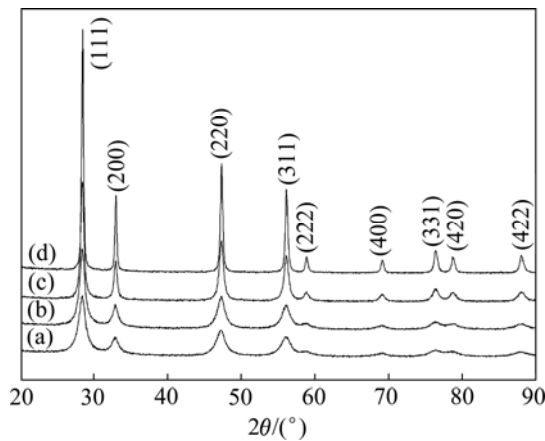


图 2 不同温度焙烧的 SDC 粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of SDC powders after being calcined at different temperatures: (a) 300 ; (b) 500 ; (c) 700 ; (d) 900

利用 Scherrer 公式和 Bragg 方程计算得出的平均晶粒度 d_{XRD} 和晶胞参数 a 见表 1。由表 1 可以看到, SDC 粉体的晶胞参数与纯 CeO_2 ($a=0.541\ 1\ \text{nm}$)的相比略有增大, 这是由于掺杂离子 Sm^{3+} 的半径($r_{\text{Sm}^{3+}}=0.108\ \text{nm}$)大于主体离子 Ce^{4+} 的半径($r_{\text{Ce}^{4+}}=0.097\ \text{nm}$), Sm^{3+} 掺杂进入 CeO_2 晶格中必将引起晶格畸变, 使晶胞参数 a

增大。 Sm^{3+} 均匀进入 CeO_2 晶格中形成 SDC 固溶体的理论密度可通过 $\rho_{\text{th}}=[4/(N_{\text{A}}a^3)][(1-x)M_{\text{Ce}}+xM_{\text{Sm}}+(2-0.5x)M_{\text{O}}]$ 进行计算, 式中 a 是室温下固溶体的晶胞参数, N_{A} 是 Avogadro 常数, M 是元素的相对原子质量。对于 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固溶体, $x=0.2$, 计算得出的理论密度 ρ_{th} 为 $7.16\ \text{g/cm}^3$ 。

表 1 焙烧温度对 SDC 粉体性能的影响

Table 1 Effect of different calcined temperature on characteristics of SDC powders

	Calcining Sample temperature/	Calcining loss/%	a/nm	d_{XRD}/nm	d_{BET}/nm	$d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$
a	300	13.6	0.542 4	7.77	13.43	1.72
b	500	21.6	0.542 9	9.99	16.04	1.63
c	700	22.9	0.542 9	15.96	23.31	1.46
d	900	23.5	0.542 9	27.60	66.27	2.40

2.2 粉体的形貌及粒度分析

图 3 所示是 700 焙烧 SDC 粉体的 SEM 像, 可以看到粉体颗粒基本呈类球形。颗粒大小平均在 50 nm 左右, 比通过 Scherrer 公式计算得到的平均晶粒度 d_{XRD} 要大(见表 1), 表明粉体是以团聚体的形式存在。由于干燥前前驱体使用乙醇进行了彻底的脱水, 减少颗粒间由于羟基架桥作用而形成的硬团聚; 同时, 由于乙醇具有较低的表面张力, 也将减小脱水过程中产生的毛细管力, 使颗粒之间的结合强度降低, 可以判断上述团聚应以软团聚为主, 而软团聚在成型过程中以较低压力即可消除, 或采用超声分散方式也可部分地破坏此类团聚^[13], 因而粉末易于重新分散, 对粉末的烧结性能和材料的显微组织不会造成大的不利影响, 也不会影响到粉体的烧结活性^[14]。

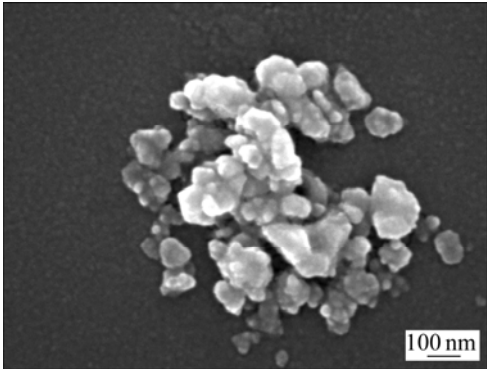


图 3 在 700 焙烧 4 h 后 SDC 粉体的 SEM 像

Fig.3 SEM image of SDC powders after being calcined at 700 for 4 h

采用 BET 法测定不同焙烧温度 SDC 粉体的比表面积 S_{BET} , 根据球形颗粒比表面积与其等效直径的关系式 $d_{\text{BET}}=6\,000/(\rho_{\text{th}}S_{\text{BET}})$, 得出粉体颗粒的平均等效直径 d_{BET} , 并计算 $d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$ 的比值(见表 1)。粉体的平均晶粒度 d_{XRD} 和比表面积 S_{BET} 与焙烧温度的关系见图 4。

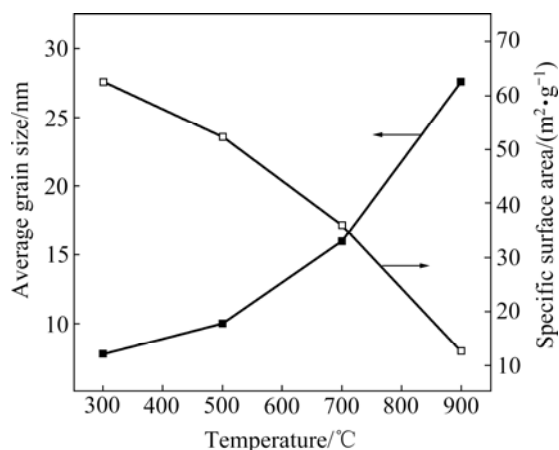


图 4 焙烧温度对 SDC 粉体晶粒度及比表面积的影响

Fig.4 Effect of calcined temperature on average grain sizes and specific surface area of SDC powders

由图 4 可见,随焙烧温度的提高,SDC 粉体的晶粒度不断长大,比表面积逐渐减小。如果把 $d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$ 的数值看作反映初始粉体团聚程度的一个参数^[15], 700 °C 焙烧粉体的 $d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$ 为 1.46(见表 1),表明粉体团聚程度较轻,分散性良好。虽然前驱体在较低温度下焙烧有利于降低掺杂粉体的晶粒度及烧结温度^[16], 但低温焙烧的 SDC 粉体晶化并不完全,考虑到焙烧温度由 700 °C 上升到 900 °C 时,粉体的烧失率变化较小,晶粒度增长较快,团聚程度严重,900 °C 焙烧粉体的 $d_{\text{BET}}/d_{\text{XRD}}$ 为 2.40。综合 TG-DTA 曲线和 XRD 分析等,可以得出结论,前驱体的最佳焙烧温度为 700 °C。

2.3 粉体的烧结性能

将 700 °C 焙烧的 SDC 粉体干压成型,在 1 400 °C 的温度下等温烧结 2 h 制成陶瓷烧结体。图 5 所示为 SDC 陶瓷烧结体的 FESEM 像。由图 5 可见,SDC 样品经烧结后晶界已经清晰可见,表面很致密,晶粒大小不一,平均晶粒尺寸在 0.6 μm 左右。采用 Archimedes 法测定烧结体的密度,并根据粉体的理论密度 ρ_{th} 求出 SDC 陶瓷烧结体的相对密度为 95%。可见,采用均相沉淀法制备的 SDC 电解质粉体具有较高的烧结活性,能够在 1 400 °C 的温度下烧结致密。该温度比传统固相法制备 CeO₂ 基粉体的烧结温度下降了 200 °C^[5]。这

得益于尿素均相沉淀法制备的粉体具有粒径小、粒度分布范围窄以及分散性较好等特点。同时,球形颗粒的粉体有利于电解质片的成型和烧结活性的提高,从而使 SDC 粉体具有较高的烧结密度,能够满足 SOFCs 固体电解质的要求。

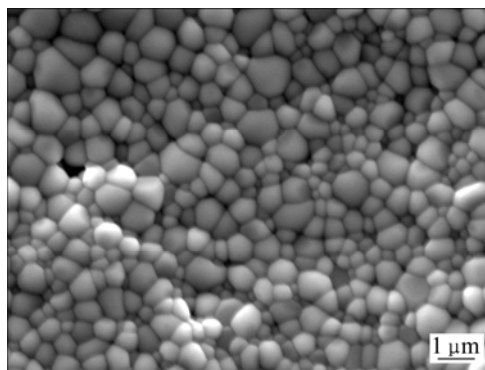


图 5 经 1 400 °C 烧结 2 h 后 SDC 粉体的 FESEM 像

Fig.5 FESEM image of SDC powders after being calcined at 1 400 °C for 2 h

3 结论

1) 采用均相沉淀法通过控制金属离子和尿素的浓度合成了 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} 前驱体粉末,其热分解温度在 298 °C 左右,该前驱体在 700 °C 焙烧 4 h 得到结晶性能完善、纯度高、粒度分布均匀、粒径为 15 nm 左右的球形单相立方萤石型 CeO₂ 基固溶体。

2) 前驱体焙烧温度越高,粉体结晶性能越趋完善,晶粒粒径越大,比表面积越小。研究表明,前驱体的最佳焙烧温度为 700 °C,这时粉体团聚程度较小,分散性能较好。

3) 均相沉淀法是一种制备高活性 SDC 粉体的有效途径。制备的粉体颗粒均匀细小、烧结活性高,经过 700 °C 焙烧的粉体在 1 400 °C 烧结即可获得 95% 以上的相对密度。比传统固相法制备粉体的烧结温度下降了 200 °C。

REFERENCES

- [1] CHINARRO E, JURADO J R, COLOMER M T. Synthesis of ceria-based electrolyte nanometric powders by urea-combustion technique[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 3619-3623.
- [2] GUAN X F, ZHOU H P, LIU Z H, WANG Y N, ZHANG J. High performance Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped electrolytes for intermediate

- temperature solid oxide fuel cells[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 1046–1054.
- [3] XIN X S, LU Z, DING Z H, HUANG X Q, LIU Z G, SHA X Q, ZHANG Y H, SU W H. Synthesis and characteristics of nanocrystalline YSZ by homogeneous precipitation and its electrical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 425: 69–75.
- [4] PUROHIT R D, SAHA S, TYAGI A K. Powder characteristics and sinterability of ceria powders prepared through different routes[J]. *Ceramics International*, 2006, 32: 143–146.
- [5] GODICKEMEIER M, GAUCKLER L J. Engineer of solid oxide fuel cells with ceria-based electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(2): 414–420.
- [6] LI H B, XIA C R, ZHU M H, ZHOU Z X, WEI X L, MENG G Y. Increasing the sinterability of tape cast oxalate-derived doped ceria powder by ball milling[J]. *Ceramics International*, 2007, 33: 201–205.
- [7] ZAJAC W, MOLEND A J. Electrical conductivity of doubly doped ceria[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 154–158.
- [8] WANG F Y, CHEN S Y, CHENG S F. Gd^{3+} and Sm^{3+} co-doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6: 743–746.
- [9] MAHATA T, DAS G, MISHRA R K, SHARMA B P. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria powder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 391: 129–135.
- [10] 徐红梅, 严红革, 陈振华. $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固体电解质的高温燃烧合成及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(5): 909–913.
- XU Hong-mei, YAN Hong-ge, CHEN Zhen-hua. Low-temperature synthesis and properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(5): 909–913.
- [11] KIM S G, YOON S P, NAM S W, HYUN S H, HONG S A. Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method[J]. *Journal of Powder Sources*, 2002, 110: 222–228.
- [12] 肖劲, 万焱, 周峰, 秦琪, 陈燕彬. 尿素均匀沉淀法制备超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 783–788.
- XIAO Jin, WAN Ye, ZHOU Feng, QIN Qi, CHEN Yan-bin. Preparation of ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder by homogeneous precipitation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 783–788.
- [13] ZHU Q S, FAN B A. Low temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 889–894.
- [14] 李继光, 孙旭东, 茹红强, 郝士明. 湿化学法合成单分散陶瓷超微粉体的基本原理[J]. *功能材料*, 1997, 28(4): 333–336.
- LI Ji-guang, SUN Xu-dong, RU Hong-qiang, HAO Shi-ming. Wet chemical principles of monodisperse ultrafine ceramic powders[J]. *Journal of Functional Materials*, 1997, 28(4): 333–336.
- [15] BANERJEE S, DEVI P S. Understanding the effect of calcium on the properties of ceria prepared by a mixed fuel process[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 661–669.
- [16] 霍地, 孙旭东, 修稚萌, 李晓东. 制备工艺对超细氧化钇粉体形态与烧结性的影响[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(5): 566–572.
- HUO Di, SUN Xu-dong, XIU Zhi-meng, LI Xiao-dong. Influence of processing conditions on morphologies and sinterability of ultrafine Y_2O_3 powders[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(5): 566–572.

(编辑 龙怀中)