

不同碳酸铵试剂对共沉淀法制备的 GDC 粉性状的影响

谢朝晖* 朱庆山 姚生永 黄文来
(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

关键词: 钆掺杂氧化铈; 碳酸铵; 共沉淀

中图分类号: O613.71; O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)05-0935-06

Effects of the Forms of Ammonium Carbonate on Characteristics of GDC Nanopowders Synthesized via Coprecipitation Route

XIE Zhao-Hui* ZHU Qing-Shan YAO Sheng-Yong HUANG Wen-Lai
(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: Coprecipitation with carbonates is an effective method for synthesis of the doped ceria nanopowder. This study compared the compositions and properties of the Gd_2O_3 -doped CeO_2 (GDC) nanopowders resulted by two ammonium carbonates, including a carbonate mixture from China and a pure carbonate reagent from abroad. It was found that the precursors from the two precipitants were same to each other in composition, with a formula $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. However, the GDC nanopowder resulted by the carbonate mixture had smaller particle sizes and thus better sinterability than that resulted by the pure ammonium carbonate reagent.

Key words: gadolinium doped-ceria; ammonium carbonate; coprecipitation

近年来工作温度在 500~700 °C 的中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)受到广泛关注。稀土掺杂氧化铈尤其是钆、钆掺杂氧化铈在中温下的离子电导率远高于钇掺杂氧化锆(YSZ),是较为理想的 IT-SOFC 电解质材料。

由于掺杂氧化铈难于烧结,不便于制备致密的电解质膜,通过提高掺杂氧化铈粉体细度来降低其烧结温度,是近年来该材料应用领域的一个研究热点。已有各种合成掺杂氧化铈纳米粉的报告,如采用共沉淀法、固态反应法、水热处理法、燃烧法、溶胶-凝胶法等等。其中碳酸盐共沉淀法由于具有成本低、设备简单以及合成粉体细度高等优点而倍受青睐。通常所使用的碳酸盐沉淀剂有碳酸铵、碳酸氢铵、尿

素等^[1-6]。从已有的研究来看,对于同种稀土元素掺杂的氧化铈,碳酸铵作沉淀剂的结果好于碳酸氢铵或尿素的结果,例如由碳酸铵沉淀制取的钆掺杂氧化铈粉(SDC)可在 1 000 °C 下烧结^[5],而由碳酸氢铵制取的 SDC 需要 1 200 °C 才能烧结^[6]。国产碳酸铵并非纯的碳酸铵,而是碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物,但价格不到进口纯碳酸铵的 1/10。尚不清楚使用这种碳酸铵通过共沉淀法合成掺杂氧化铈纳米粉,与采用纯碳酸铵的效果有何不同。本研究以国产碳酸铵试剂为沉淀剂,运用均匀试验优化技术^[7]比较了合成条件对合成产物钆掺杂氧化铈(GDC)细度的影响,同时对沉淀产物组成进行了分析,并与进口纯碳酸铵试剂在同等条件下所得的 GDC 粉体的粒

收稿日期:2005-11-28。收修改稿日期:2006-02-13。

国家“863”计划(No.2003AA323010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhxie@home.ipe.ac.cn; Tel:010-62558393

第一作者:谢朝晖,男,42岁,双硕士学位,副研究员;研究方向:无机非金属材料。

度及烧结活性进行了比较。

1 实验部分

1.1 实验材料

所采用的试剂为:六水合硝酸铈,广东惠州瑞尔化学科技公司,纯度>99.99%;氧化钆,北京益利精细化学品有限公司,纯度>99.999%;分析纯碳酸铵(NH_4HCO_3 与 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的等物质的量比混合物,记为 SAC),北京益利精细化学品有限公司;进口纯碳酸铵(记为 AC),比利时 Acros Organics 公司;以及分析纯无水乙醇和浓硝酸。

1.2 粉体合成

称取 1.813 g 氧化钆粉末放于一烧杯中,按化学计量比加入稀硝酸并加热搅拌使之完全溶解,再将 17.36 g 硝酸铈加入上述溶液中溶解。过滤后滤液移至一容量瓶中,加入蒸馏水配成硝酸盐母液。再称取一定量的碳酸铵,配成沉淀剂溶液。然后加热,在恒温搅拌的条件下将硝酸盐母液以不同的滴定速度滴入该沉淀剂溶液中,滴加完毕后老化 2 h。将所得的前驱体悬浮液进行真空抽滤,用蒸馏水和无水乙醇各洗 3 次。然后将滤饼置于 80 °C 下干燥 10 h。干滤饼用玛瑙研钵轻轻碾碎,然后在 600 °C 下煅烧 2 h 即得 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体。通过均匀设计优化试验,获得使粉体颗粒最小的反应条件,包括硝酸盐母液浓度、碳酸盐与硝酸盐物质的量之比、滴定速度和反应温度。

1.3 产物表征

用 ASIMP 型比表面积测定仪 (QUANTACHROM/USA) 测定粉体的 BET 比表面积。假设一次颗粒为立方体,则纳米粉体的一次粒径可由下式计算:

$$D_{\text{BET}} = 6 \times 10^3 / (\rho_{\text{th}} S_{\text{BET}}) \quad (1)$$

其中 D_{BET} (nm) 为比表面当量粒径; S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 为比表面积; ρ_{th} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 为 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 粉体理论密度,按 7.2327 计算。

用 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪 (PANalytical / Netherland) 进行相分析,工作条件为单色 Cu K α 射线、40 kV/30 mA、扫描速率 30°·min⁻¹。

用 L75/1550 型高温膨胀仪 (Linseis / Germany) 测定粉体的烧结收缩曲线,并用下式计算坯体的相对密度变化:

$$\rho = \rho_0 / [\rho_{\text{th}} (1 - \Delta L / L_0)^3] \quad (2)$$

其中, ρ 为烧结体相对密度 (%), ρ_0 为生坯密度 ($\text{g} \cdot$

cm^{-3}), ΔL 为生坯长度变化 (cm), L_0 为生坯原始长度 (cm), ρ_{th} 为理论密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

此外,还对样品进行了 SEM (JSM-6700F, FES-EM/Japan)、红外光谱 (RFS100-Vector22, Bruker/Germany)、激光粒度 (90Plus, Brookhaven/USA)、DSC-TG (STA 449, Netzsch/Germany) 分析。

2 结果与讨论

2.1 均匀试验优化

为了获得纳米粉合成优化的实验条件,进行了均匀设计优化试验^[7]。在同一合成方法条件下,粉体颗粒的细度与比表面积存在一定对应关系。因此,本优化实验以响应值比表面积最大为目标,寻找获得粉体颗粒最小的条件。所比较的 4 个实验因素及其取值范围如下:母液中硝酸铈的浓度 (X_1): 0.1~0.5 mol·L⁻¹;碳酸盐与硝酸盐的物质的量之比 (X_2): 2:1~6:1;滴定速度 (X_3): 1, 2, 3 (1 代表 3 mL·min⁻¹; 2 代表 6 mL·min⁻¹; 3 代表迅速混合);反应温度 (X_4): 40~70 °C。

运用均匀试验设计技术进行 $3^5 \times 1^3$ 因素试验,即 4 因素不同水平的试验。样品数共 15 个。选取均匀设计表 $U_{15}(15^8)$,并运用拟水平法来安排试验。对于每个合成样品进行比表面积分析。

将上述条件及相应的比表面积分析结果输入计算机,经均匀设计多元回归软件 (Ude) 拟合,得到关于比表面积的回归方程。回归方程中的标准回归系数的绝对值越大,意味着该因素的影响就越大^[7],据此得出,滴定速度 (X_3) 对产物的细度影响最大,其次是碳酸铵与硝酸盐的物质的量之比 (X_2)、再次是反应温度 (X_4) 和母液中硝酸铈的浓度 (X_1)。

所得到的最优化反应条件为:母液中硝酸铈的浓度 0.5 mol·L⁻¹,碳酸盐与硝酸盐的物质的量之比 2.84:1,滴定速度 1 (即 3 mL·min⁻¹),反应温度 70 °C。此条件下产物的比表面积当量粒径 $D_{\text{BET}} = 10.63$ nm。图 1 是该样品前驱体和 600 °C 下煅烧 2 h 后的形貌,可见粉体处于较松散的团聚状态,团聚颗粒小于 100 nm,并且这些颗粒又由更小的晶粒构成。

2.2 沉淀产物物相分析

根据 Li^[1,2] 等人的研究,以纯碳酸铵或碳酸氢铵为沉淀剂时 GDC 前驱体组成为 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CeGd}_{0.25}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot (2\sim 3)\text{H}_2\text{O}$ 。为了比较 SAC 与 AC 2 种沉淀剂的产物,对产物组成进行了鉴定分析。

两种沉淀剂所得前驱体及 600 °C 煅烧后的产物

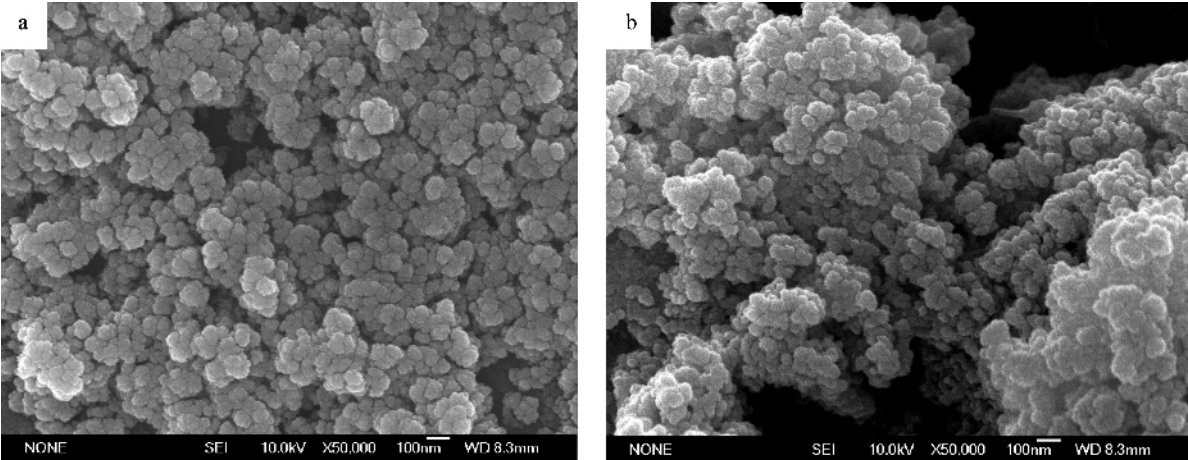


图 1 合成样品 600 °C煅烧前(a)、后(b)的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of the precursor (a) and calcined powder (b)

XRD图如图 2 所示。无论是前驱体还是煅烧产物,2 种沉淀剂所对应产物的 XRD, 均表现出高度一致性。前驱体图中基本没有出现物相衍射峰,说明处于无定型状态,并且无法由此判断它们的相组成。煅烧后的物相可确定为立方相钪掺杂氧化铈 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (JCPDS 卡片号:75-0162)。

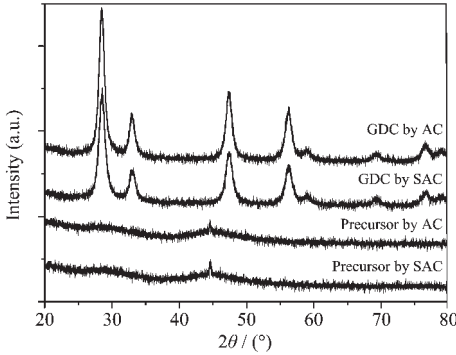


图 2 2 种碳酸铵所得沉淀产物的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of the precursors and the calcined powders

对 SAC 和 AC 在同等反应条件下得到的前驱体进行了 DSC-TG 测定,所得特性曲线如图 3 所示。可见 2 个前驱体表现出非常相似的吸热和热失重特征。

在 DSC 及 TG 曲线上可观察到 3 个速率不同的吸热反应阶段,大体上 200 °C 以前对应着前驱体结晶水脱除,325 °C 以前形成氧合碳酸盐中间体 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}(\text{CO}_3)_2$),450 °C 之前氧合碳酸盐中间体完成分解、氧化,Ce 从 +3 价变为 +4 价,形成 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固溶体。为便于比较,将热失重测量结果列于表 1。

根据 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子式计算,变

为氧合碳酸盐中间体后将失重 25.45%,完全分解后则失重达到 36.3%。这 2 个值与表 1 中 AC 前驱体

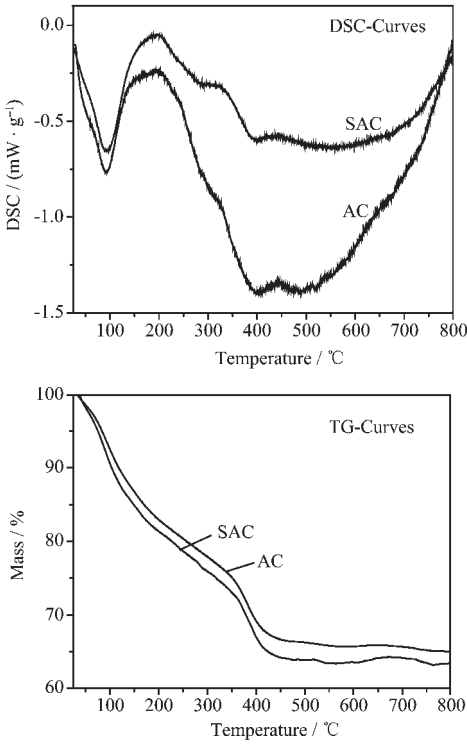


图 3 2 种沉淀产物的 DSC-TG 特性曲线
Fig.3 DSC-TG curves of the two precursors

表 1 前驱体在各温度段内的失重情况

Table 1 Mass losses of the precursors at different temperature stages by TG

	25~200 °C	25~325 °C	25~800 °C
SAC precursor / %	17.03	23.37	35.00
AC precursor / %	18.62	25.40	36.58

相应阶段的失重非常接近,并且表 1 中 AC 前驱体的数据与文献^[2]的图 2 所列的实验结果完全一致,因此可以确定 AC 前驱体组成为 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; SAC 前驱体各阶段失重量与 AC 前驱体的失重量相一致,并且 DSC 曲线有良好对应性,说明产物组成是一样的。为了考察前驱体中是否含有 $\text{CeGd}_{0.25}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot (2\sim 3)\text{H}_2\text{O}$,又对 2 种前驱体进行了红外光谱的测定,结果如图 4 所示。红外光谱图上没有出现羟基 OH 在 $3\,700\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的尖锐特征谱带,基本上可说明前驱体中并没有 $\text{CeGd}_{0.25}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot (2\sim 3)\text{H}_2\text{O}$ 生成或者很少。综上所述,在本实验条件下,采用 SAC 与 AC 获得的前驱体组成是相同的,成分均为 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

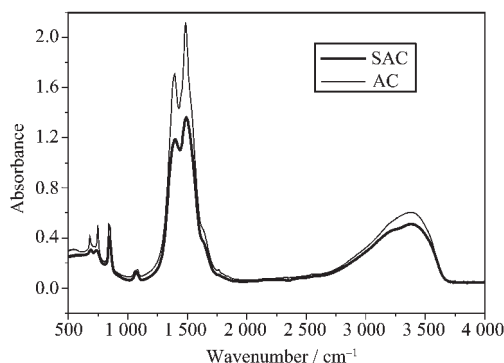


图 4 2 种前驱体的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of the two precursors

根据 Li^[8]等人的研究,在碳酸铵作沉淀剂时,沉淀产物是碳酸盐还是碱式盐,与碳酸铵与稀土金属物质的量比有关,这个比值高时产物是正盐,低则产生碱式盐。这可能是因为该比值高时, NH_4^+ 离子浓度足够高,它们迅速与 Ce^{3+} 离子发生配位,有效地阻止了有弱水解性的 Ce^{3+} 的水解,直接生成了 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 复盐。反之,在 Ce^{3+} 离子水解程度高的溶液中,就会有较多的碱式盐 $\text{CeGd}_{0.25}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot (2\sim 3)\text{H}_2\text{O}$ 形成。在本研究中,无论 SAC 还是 AC,都满足了生成 $(\text{NH}_4)_{0.25}\text{CeGd}_{0.25}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 复盐的条件,因此沉淀产物成分上是相同的。

2.3 沉淀产物粒度比较

在同种合成条件下(优化条件)分别用 SAC 和 AC 作沉淀剂合成了 GDC 粉体。采用 3 种不同技术比较了它们的颗粒大小,结果见表 2。据 X 射线在 (111) 晶面衍射峰半高宽及 Scherer 公式计算, SAC 和 AC 两种沉淀剂所对应粉体的一次粒径,分别是 7.32 nm 和 8.06 nm,结果非常接近;而基于激光粒

度仪和 BET 比表面积测定技术,所得出的 SAC 与 AC 粉体粒径之间显示较大差别。这说明,2 种沉淀剂所生成的单晶体粒径是相近的,但是 SAC 与 AC 产物聚集状态不同。SAC 产物疏松多孔、暴露的晶体表面多,所以比表面积高;由于 SAC 产物团聚体容易打碎,聚团颗粒较小,从而用激光粒度仪测出粒径较小。对于同一产物, $D_{\text{eff}} > D_{\text{BET}} > D_{\text{XRD}}$ 的关系,恰好反映出颗粒的聚集状态。

表 2 GDC 粉体粒度比较

Table 2 Particle sizes of GDC powders by different measurement techniques

	SAC	AC
$D_{\text{eff}} / \text{nm}$ (by particle size analyzer)	192.5	282.5
$D_{\text{BET}} / \text{nm}$ (by BET)	10.63	17.30
$D_{\text{XRD}} / \text{nm}$ (by XRD and Scherer formula)	7.32	8.06

由 SAC 制得的粉体团聚较弱,其原因有待深入研究,总体说来与两种碳酸盐溶液碱度和 NH_4^+ 浓度的细微差别以及 SAC 独特的水解过程有关。碳酸氢铵和氨基甲酸铵的混合物进入水溶液后经历了以下反应过程:

混合物中氨基甲酸铵水解后变为碳酸铵:



碳酸铵存在的溶液碱度比较高,使溶液中另一成分碳酸氢铵溶解后产生的碳酸氢根进一步解离为碳酸根:



这样就使溶液中阴离子主要以碳酸根、而不是碳酸氢根的形式存在。也就是说, SAC 溶液中的阴、阳离子形态与 AC 溶液是一致的。所不同的是,前者需要多一步水解过程才变为碳酸铵。另一个不同之处在于,对于同样的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液, CO_3^{2-} 离子浓度都是 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,但是 SAC 溶液水解后的 NH_4^+ 浓度为 $0.75\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (据方程式 5),而 AC 中 NH_4^+ 浓度则是 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (据方程式 3、4)。也就是这两种试剂所配溶液中实际的 $\text{NH}_4^+/\text{CO}_3^{2-}$ 比例是不同的,因此碱度上会有不同。正是溶液中的这些细微差别,引起沉淀产物聚集状态以及团聚体粒度的差别。

2.4 粉体烧结性

将 2 种粉体在单轴方向 150 MPa 的压力下成型,用热膨胀仪测量烧结收缩性能,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到烧结特性曲线如图 5 所示。尽管 SAC 制

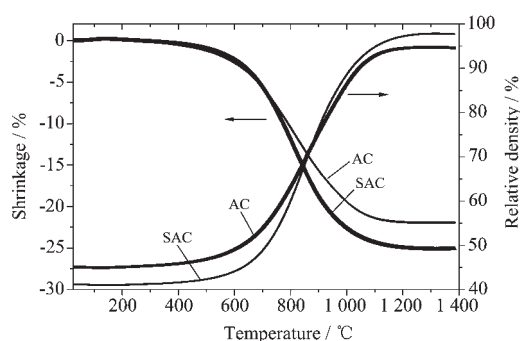


图 5 2 种粉体的烧结收缩曲线

Fig.5 Densification behaviors of the two GDC powders calcined at 600 °C and pressed at 150 MPa

备粉体在同样成型压力下生坯密度较低,但是烧结后却得到了较高的密实度。1100 °C 时 SAC 粉和 AC

粉的相对密度分别达到 94.6% 和 92.6%,此后继续升高温度相对密度增加缓慢。

对 2 种粉体(单轴压力 150 MPa 成型)分别进行了 1100 °C 及 1300 °C 恒温煅烧。SEM 结果显示(见图 6),1100 °C 下煅烧 4 h 后,SAC 粉的坯体已非常密实,尽管样品没有经过热蚀处理晶界已清晰可见,晶粒大小在 100~500 nm 左右;AC 粉烧结程度低,颗粒之间还缺乏清晰的晶界,坯体局部还有许多小孔。用排水法测得两种坯体的相对密度:SAC 粉为 98.8%,AC 粉为 95.2%。1300 °C 保温烧结 4 h 后,SAC 粉样品更加密实,晶粒长大到 0.5~1 μm 左右;AC 粉坯体仍有一些小孔,但晶界也显露出来,显示晶粒较小,在 200~500 nm 之间。

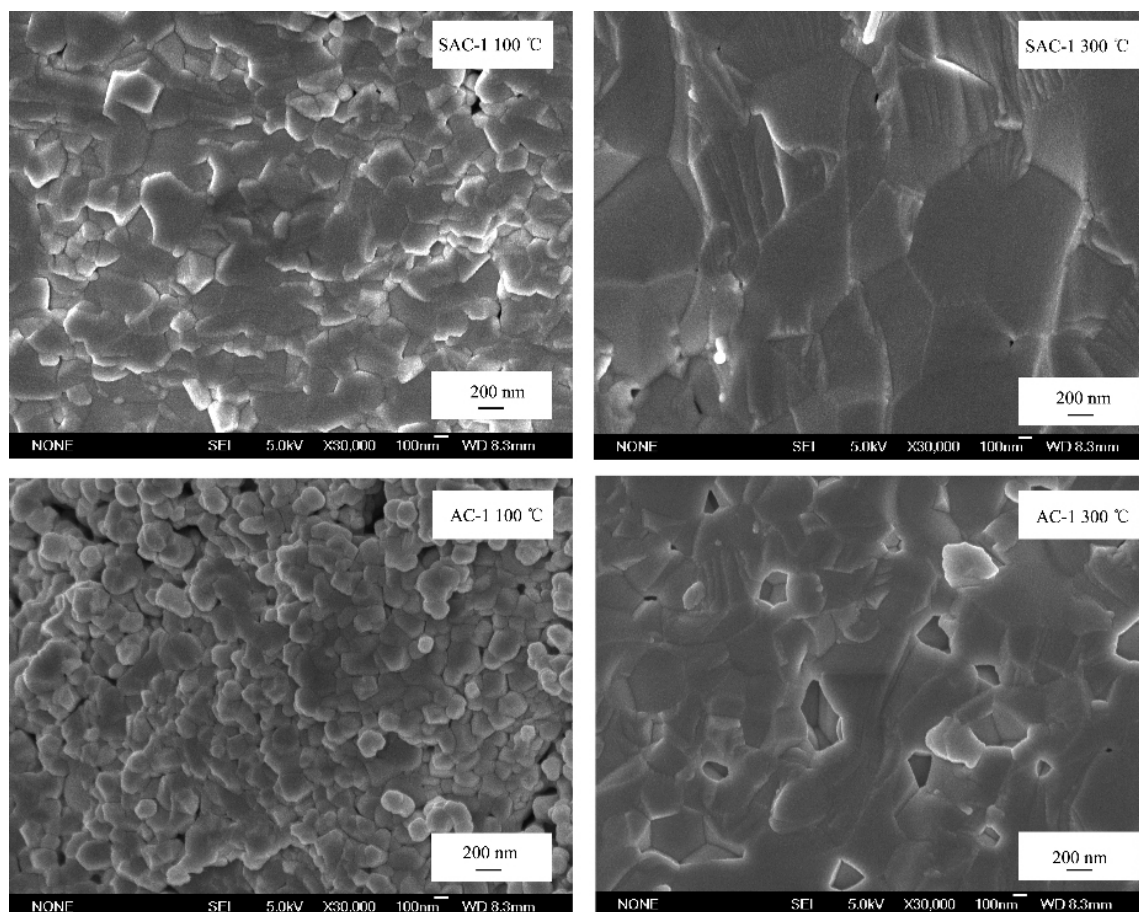


图 6 SAC、AC 粉体烧结后的 SEM 图

Fig.6 Microstructures of the two GDC specimens after isothermally sintered

3 结 论

本文以国产碳酸铵作沉淀剂,采用碳酸盐共沉淀法来合成 GDC 纳米粉体。运用均匀设计试验技术

进行了工艺条件的优化。通过试验得到最优化的反应条件为:母液中硝酸铈的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,碳酸铵与硝酸盐物质的量之比为 2.84,滴定速度为 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度为 70 °C。试验表明,滴定速度对

产物的比表面积影响最大,其次分别为碳酸盐与硝酸盐的物质的量之比、反应温度和母液中硝酸铈的浓度。

对采用国产、进口两种碳酸铵试剂所得产物组成和烧结活性进行的研究表明,两种沉淀剂在同一条件下合成的沉淀产物成分相同,但是采用国产碳酸铵试剂合成的粉体比较细,其烧结温度也明显低于用纯碳酸铵合成的粉体。合成产物特性的不同,与两种碳酸铵溶液 NH_4^+ 浓度的差别以及水解过程不同有关。

参考文献:

- [1] Li Ji-Guang, Ikegami T, Wang Yarong, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**(6):915~921
- [2] Li Ji-Guang, Ikegami T, Mori T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:2913~2920
- [3] Wang Yarong, Mori T, Li Ji-Guang, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2005**,**25**:949~956
- [4] Tok A I Y, Luo L H, Boey F Y C. *Mat. Sci. Eng. A*, **2004**,**383**:229~234
- [5] Li Ji-Guang, Ikegami T, Mori T. *Acta Mater.*, **2004**,**52**:2221~2228
- [6] Wang Yarong, Mori T, Li Ji-Guang, et al. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2003**,**4**:229~238
- [7] FANG Kai-Tai(方开泰). *Yingyong Shuxue Xuebao(Math. Appl.)*, **1980**,**3**(4):229~234
- [8] Li Ji-Guang, Ikegami T, Wang Yarong, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**,**85**(9):2376~2378