

文章编号: 1673- 9620 (2008) 02- 0001- 05

均相沉淀法制备 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 氧化物固溶体的研究^{*}

杨春娟, 董如林, 陈智栋

(江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用草酸二乙酯、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为出发原料, 以尿素为 pH 调节剂达到了 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 的均相共沉淀。重点考察尿素对溶液 pH 以及形成的粒子形貌的影响。实验表明: 体系的 pH 随温度的升高由于草酸二乙酯、金属离子的水解作用加强而下降。尿素的水解一方面促进了草酸二乙酯的水解, 另一方面提高了沉淀形成的环境 pH。在尿素添加量 $x = 0 \sim 35.5$ (x : 尿素与草酸二乙酯的摩尔分数) 的情况下, 体系升温前及发生沉淀时的 pH 均随 x 的增大而上升。经扫描电子显微镜观察, 发现生成的草酸盐及相应的氧化物颗粒大小均随 x 的增大而减小, 由 $x = 0$ 时约 $10 \mu\text{m}$ 下降到 $x = 35.5$ 时约 $0.5 \mu\text{m}$ 。沉淀物经 500°C 、1 h 热处理后, 得到的氧化物经 X- 射线衍射仪的结晶相分析表明为 Y 固溶 CeO_2 , 其结晶粒径为 9.2 nm 。

关键词: 草酸二乙酯; 均相沉淀法; $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 固溶体

中图分类号: O 614.32

文献标识码: A

Study of Preparing $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Solid Solution by Homogenous Precipitation

YANG Chun-juan, DONG Ru-lin, CHEN Zhi-dong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Oxalate solid solution was obtained in a mixed aqueous solution system of diethyl oxalate, cerium nitrate and yttrium nitrate with urea as pH adjuster by homogenous precipitation. It was found that the pH of the mixed solution system decreased with increasing temperature because of increased hydrolysis of the diethyl oxalate and Ce^{3+} , Y^{3+} ion. The hydrolysis of the urea not only promoted the hydrolysis of the diethyl oxalate but also increased the pH of the mixed solution. Both the pH values before heating and at the precipitation increased with increasing x (x : mole ratio of urea to diethyl oxalate) when the x is in the range of $0 \sim 35.5$. The SEM observation indicated that the precipitate and its corresponding average oxide particle size decreased from about $10 \mu\text{m}$ to $0.5 \mu\text{m}$ with x increasing from 0 to 35.5. The XRD analysis of the oxide from the precipitate by heating at 500°C for 1h indicated that the oxide was Y doped CeO_2 with crystal size 9.2 nm .

Key words: diethyl oxalate; homogenous precipitation; $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid solution

掺杂铈基电解质由于在中低温下具有高导电率, 被认为是一种很有前途的中温固体氧化物燃料

电池 (IT-SOFC) 电解质材料^[1~3]。纯的 CeO_2 的离子电导率非常小, 约为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,

* 收稿日期: 2007- 03- 22

基金项目: 留学回国人员科研启动基金 ([2006] 331); 江苏工业学院科研启动基金 (ZMF04020106)

作者简介: 杨春娟 (1982-), 女, 山东烟台人, 硕士研究生。

二价和三价元素掺杂 CeO_2 基电解质在中温 (600 ~ 800 °C) 的电导率为 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比传统的 Y 稳定 ZrO_2 (YSZ) 电解质高一个数量级。稀土元素掺杂 CeO_2 材料的离子电导率受掺杂离子半径和掺杂浓度的影响, 一般说来, 当掺杂离子半径与主晶格离子半径接近时离子电导率较高^[4], Y^{3+} 半径 (0.093 nm) 和 Ce^{4+} 半径 (0.092 nm) 非常接近, 故 Y 掺杂 CeO_2 (YDC) 具有较高的离子电导率。合成 YDC 的常用方法即是利用草酸作为沉淀剂先制备草酸盐固溶体, 再经热处理而得到相应的氧化物固溶体^[5~8], 因此制备性能指标优良的草酸盐沉淀是获得优异相应氧化物的前提。该方法在直接将 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 的混合溶液滴加到草酸溶液中的情况下, 生成的草酸盐沉淀粒径较大且分布较宽 (10% 累积粒径: 1 μm ; 50% 累积粒径: 3 μm 和 90% 累积粒径: 8 μm)^[5]。要获得粒径较小、分布均一的沉淀颗粒就必须尽可能使成核和生长两个过程分开, 以使形成的晶核能同时生长, 形成单分散颗粒^[9]。本实验采用均相沉淀法来制备 YDC 的前驱体。采用草酸二乙酯、硝酸铈和硝酸钇为出发原料, 通过控制体系的温度和尿素的加入量, 使沉淀剂在体系中均匀地产生, 从而实现沉淀在整个溶液中的均匀析出。避免了直接用草酸沉淀时溶质浓度的不均匀现象, 同时使过饱和度控制在适当范围, 达到成核与生长两个阶段的尽可能分离。本实验的目的是探索均相沉淀法进行 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 共沉淀的可行性; 考察尿素的用量对溶液体系 pH 和最后形成颗粒的大小及外观形貌等的影响。

1 实验部分

1.1 混合溶液的配制

定量称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用蒸馏水分别配制成所需浓度的溶液并进行标定, 然后按 $n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{Y}^{3+}) = 4 : 1$ 的比例将两种溶液进行混合, 得所需浓度的混合溶液。

1.2 沉淀的生成及其后处理

在一定量的硝酸盐混合溶液中加入相应量的草酸二乙酯, 然后加入尿素, 尿素的加入量标记为 x , 将该混合溶液置于磁力搅拌器上搅拌加热至约 90 °C (升温速率约为 5 °C/min), 然后恒温于 90 °C 附近, 充分反应至 pH 基本稳定。实验分别

考察了 $x = 0, 1.5, 17.0, 30.0, 35.5, 46.1, 80.7$ 时体系的 pH 温度变化及生成沉淀物的特征。

将得到的沉淀物体系于水浴 (室温) 超声波分散器中冷却后利用减压过滤进行分离, 滤液利用标准草酸溶液进行标定, 以确定金属离子是否完全沉淀, 沉淀物经室温干燥 3 d。然后将沉淀物经 500 °C, 1 h (温度的确定依据 TG-DTA 实验结果) 热处理, 得到 CeO_2 固溶体。

1.3 样品的表征

用 SETQ 600 型热重分析仪对均相沉淀法制备的沉淀物的组成及热性能进行了定性分析, 分析条件: 空气流 150 mL/min, 升温速率 10 °C/min。用 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜观察不同尿素量的样品形貌及大小尺寸。热分解后的氧化物用 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 并对其进行了比表面积测定。

2 结果与讨论

2.1 尿素用量对体系 pH 的影响

室温下草酸二乙酯不溶于水, 在酸性较低条件下水解非常缓慢, 随着 pH 上升水解速率加快。因此在体系加温的初始阶段, 沉淀剂被“屏蔽”起来, 与被沉淀的金属离子溶液在搅拌作用下形成乳浊液而共存, 然而这种共存状态属于“亚稳定”状态, 一旦体系的 pH 或温度发生变化, 草酸二乙酯即发生水解释放出足够的沉淀剂草酸。实验采用水解速率受温度控制的尿素来调节体系的 pH, 因此在这样一个体系中, 沉淀的生成于整个体系中是均匀的, 沉淀何时生成是受体系 pH 及温度的控制。尿素在水中的水解机理^[10]如下:

电离:



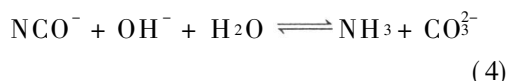
在酸性条件下:



在中性条件下:



在碱性条件下:



如前所述, 由于草酸二乙酯在水中的溶解度很小, 因此升温后的一段时间内, 整个混合溶液体系在搅拌的条件下实际上是油相分散于水相中而形成

的乳浊液, 但混合溶液体系随着温度的上升, 分散的油相消失, 形成均一体系。在温度上升的过程中, 体系的 pH 逐渐发生变化, 图 1 表示了不同 x 的体系 pH 随温度的变化关系。从图中可以看出: 当 $x = 0$, 体系的 pH 也是随着温度的上升而降低, 有两个因素可以使体系的 $[\text{H}^+]$ 升高, 一方面 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 的水解可以提高体系中的 H^+ 浓度, 另一方面草酸二乙酯的部分水解形成草酸同样也促进了 H^+ 浓度的上升, 经实验表明随着温度的升高, 两者皆表现有使 pH 下降的能力。

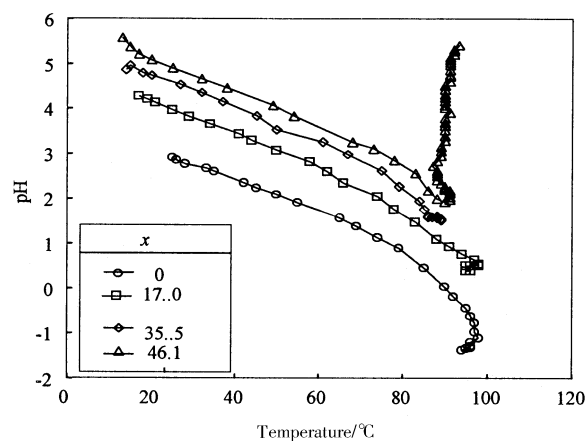


图 1 尿素的添加量及温度对混合溶液 pH 的影响

Fig 1 Influence of the urea amount and temperature on the pH of the mixed aqueous solution

在添加尿素后, 体系的初始 pH (升温前) 上升并随添加量的增加而上升幅度增大, 表明尿素在室温下有中和酸性溶液中的 H^+ 的作用。在 $x = 0 \sim 80.7$ 实验范围内, 体系的 pH 均随温度的升高 (室温 $\sim 85^\circ\text{C}$) 而下降。换句话说, 即尿素对 pH 的调节能力弱于草酸二乙酯的水解而引起的对体系 pH 的影响。但是在尿素添加量为 $x = 46.1$ 以上时, 体系的 pH 随温度的上升而下降后出现上升现象, 也就是说此时 (90°C 、 $x = 46.1$) 尿素对 pH 的影响作用超过了草酸二乙酯。在 x 较小 ($x = 1.5$) 时, pH 随温度的变化曲线与 $x = 0$ 时几乎一致, 这是由于尿素的水解反应首先经历电离 (反应式 (1)), 而该反应电离常数较小, 实验表明^[10]: 100°C 时, $1\text{ mol/L } (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 水溶液中仅有 1.3% 的 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 转化为 NH_4^+ 和 NCO^- , 因此要使沉淀生成时的 pH 有明显的升高, 须要有大量的 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 。

体系的初始 pH (pH_i), 沉淀生成时的 pH (pH^*) 以及温度 (t^*) 随尿素的增加量的变化关系如图 2。图中各黑色实心数据点代表了体系形成

沉淀时的温度和 pH, 如前所述, 起始 pH 随 x 增大而上升, 是由于尿素量的增加而引起的 pH 调节能力的加强。并且由于起始 pH 的升高引起发生沉淀时 pH 几乎相同程度的上升 ($x = 0$ 时, $\text{pH}^* = -0.78$; $x = 35.5$ 时, $\text{pH}^* = 1.52$), 沉淀环境 pH 的上升, 有利于稳定较小的晶核, 从而形成尺寸较小, 分布较窄的草酸盐粒子, 这是本实验中采用尿素的另一创新点, 即尿素对 pH 的调节作用不仅促进尿素的水解, 同时能控制生成沉淀粒子的大小, 这一点将在扫描电子显微镜观察结果中进一步阐述。但是由于尿素的加入提高了体系的 pH, 因此形成沉淀时的温度应随 x 值增大而有所降低, 从图 2 中可以看出, 沉淀时温度确实是随 x 增大而降低了, 但是下降的幅度不是很大。另外在尿素添加量为 $x = 46.1$ 以上时, 反应出现沉淀后, 体系的 pH 表现了较大幅度的上升, 在该 pH 条件下, 尿素水解可能出现 CO_3^{2-} , 因此沉淀物会有碳酸盐或碱式碳酸盐出现的可能性。

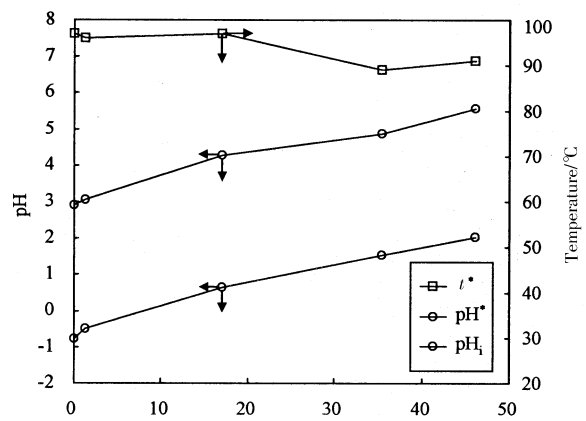


图 2 x 对 pH_i 、 pH^* 及 t^* 的影响

Fig 2 Influence of x on the pH_i , pH^* and t^*

2.2 热重分析

图 3 是不同 x 条件下制得的沉淀物的 DTA 曲线。对于 $x = 0 \sim 35.5$ 的样品, 其 DTA 曲线主要包含两部分, 即 200°C 以下的吸热峰与 380°C 附近的放热峰。其中 200°C 以下的吸热峰为结晶水的释放所引起, 380°C 附近的放热峰对应于草酸盐的热分解反应, 这一实验结果与草酸盐作为沉淀剂制备的样品相比一致。但是文献 [11] 放热峰处的温度为 320°C 附近, 而本实验为 380°C 附近, 升高约 60°C 。 $x = 80.7$ 时的 DTA 曲线在 380°C 附近没有放热峰, 相反在 360°C 附近和 460°C 附近分别出现了放热峰, 说明了该条件下生成的沉淀物与 $x \leq 35.5$ 条件下生成的沉淀物组成不一致, 有待于进

一步考察。

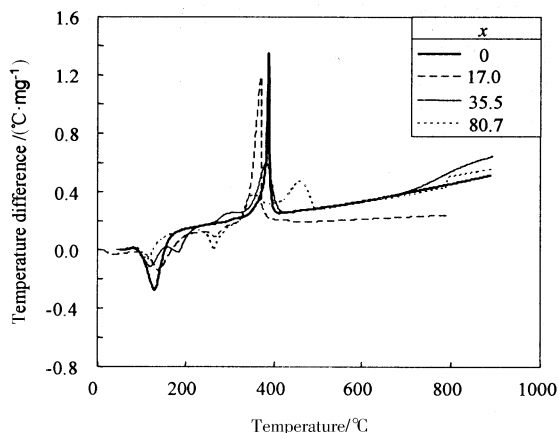


图3 沉淀物的 DTA 图

Fig 3 DTA curves of the precipitates

2.3 沉淀物样品的扫描电子显微镜观察

图4比较了尿素加入量对形成的沉淀物及相应氧化物粒子的大小、形貌的影响,其中(a)、(b)、

(c) 分别是 $x = 0, 17.0, 35.5$ 情况下所制得的沉淀物的电子显微镜照片, (a')、(b')、(c') 是相应氧化物粉体的照片。可以发现沉淀物的颗粒直径随尿素的添加量 ($x = 0 \sim 35.5$) 的增加而减小。这是由于随着尿素用量的增加,生成沉淀时的溶液 pH 上升(图2),较高的 pH 有利于稳定尺寸较小的晶粒,从而能够生成数量更多且直径更小的颗粒。颗粒平均直径从 $x = 0$ 时约 $10 \mu\text{m}$,下降到 $x = 17.0$ 时约 $2.5 \mu\text{m}$ 及 $x = 35.5$ 时约 $0.5 \mu\text{m}$,大多数颗粒呈两端直径较小的柱状。 $x = 0$ 情况下,柱状颗粒较大,粗细较均匀,而 $x = 17.0$ 及 $x = 35.5$ 情况下,颗粒尺寸变小,其形貌更接近于橄榄形。氧化物由相应的草酸盐热分解而得到,所以粒子大小也显示了相同的变化趋势。同时,不同 x 条件下得到的氧化物粒子与相应的草酸盐颗粒相比,其粒径较小。

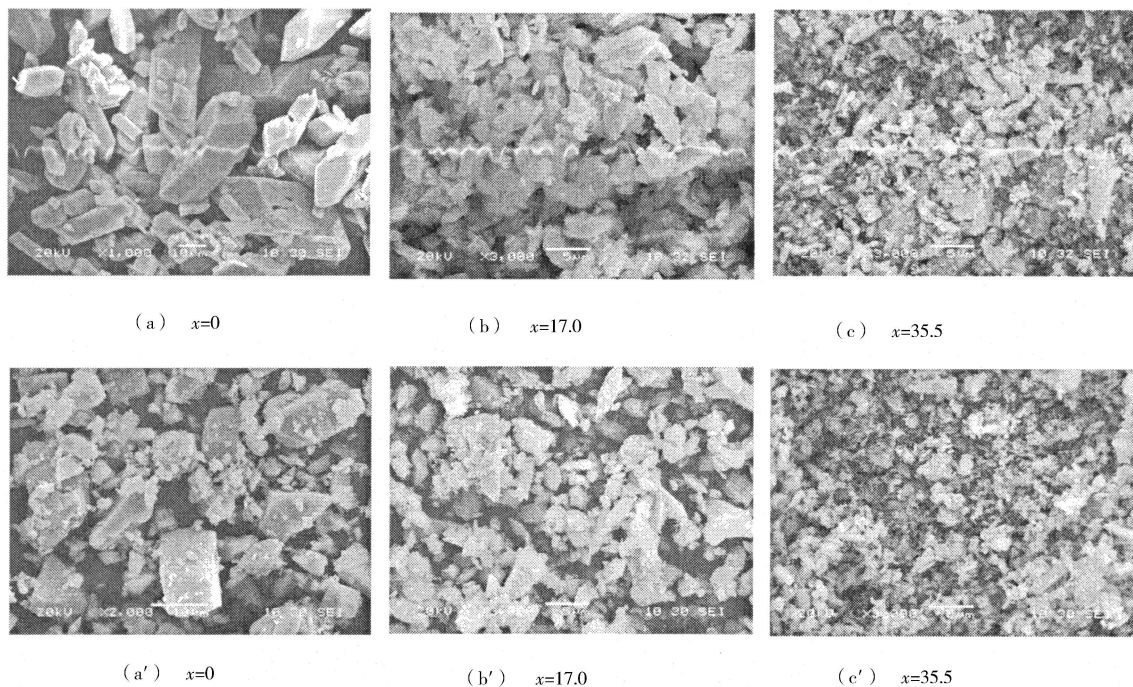


图4 草酸盐固溶体颗粒及相应氧化物颗粒的电子显微镜照片

Fig 4 Scanning electron micrographs of the oxalate powders and the corresponding oxide powders

2.4 XRD 结晶相分析与比表面积测定

由均相沉淀法生成的沉淀物经 500°C , 1 h 热处理,其 X 射线衍射图谱如图5(a)、(b)、(c)所示,(d)、(e)分别是 CeO_2 、 Y_2O_3 的 XRD 图谱,可以发现由均相沉淀法制得的氧化物(a)、(b)、(c)与 CeO_2 有着几乎相同的图谱,包括峰

的个数和位置以及峰的强度比例等,并且在其中没有发现 Y_2O_3 的谱图峰的存在,假如制得的氧化物是 CeO_2 和 Y_2O_3 的混合物,则在该谱图上会有 CeO_2 、 Y_2O_3 的两组谱图峰的重叠^[5],另外经过草酸溶液标定表明滤液中无金属粒子存在,因此实验结果表明了由均相沉淀法制得的氧化物为 Y 固溶 CeO_2 ,且固溶体中 $n(\text{Ce}^{3+}) : n(\text{Y}^{3+})$ 为 4:1,

这也说明相应的草酸盐沉淀也是固溶体。由 Scherrer 晶粒度测定公式

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (5)$$

可以估算晶粒的平均尺寸 $D = 9.2 \text{ nm}$, 式中 K 是常数 0.89, β 是衍射峰半峰高处的宽度。

由比表面积测试表明其比表面积 $S = 48 \text{ m}^2/\text{g}$, 由公式 $D = 6/(\rho S)$ 可以近似计算其等球直径为 16.9 nm 。这一计算结果更接近于 XRD 的结晶粒径。

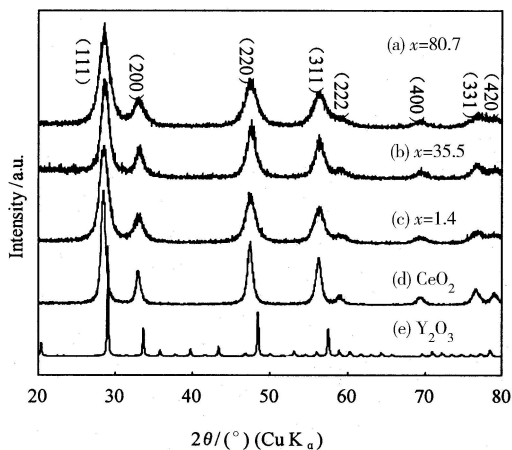


图5 由相应草酸盐产生的 XRD 图谱

Fig 5 X-ray powder diffraction patterns formed from the corresponding oxalate

3 结 论

由草酸二乙酯与 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 的混合溶液为出发原料, 尿素为 pH 调节剂, 成功地实现了草酸盐固溶体的均相沉淀, 从而合成了 Y 固溶 CeO_2 ($\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$), 考察了尿素的添加量对体系 pH 及最终生成的沉淀颗粒大小的影响。①由于水解作用, Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、草酸二乙酯混合溶液体系 pH 随温度的上升而下降, 尿素的添加有效地调节了体系的 pH, 一方面促进草酸二乙酯水解, 另一方面使得沉淀形成时的环境 pH 相对提高, 有利于稳定较小尺寸的晶粒, 合成粒径较小, 粒度分布均匀的粒子。②在尿素添加量为 $x = 0 \sim 35.5$ 范围内, 由 SEM 观察结果表明, 颗粒直径随 x 的增大而减小, 由 $x = 0$ 时约 $10 \mu\text{m}$ 下降到 $x = 35.5$ 时约 $0.5 \mu\text{m}$ 。在 $x = 46.1$ 以上时, 沉淀开始后, pH 持续上升,

生成的沉淀物中有碳酸盐或碱式碳酸盐存在的可能, 因此, 要生成颗粒直径较小的草酸盐沉淀, 较佳的尿素添加量为 35.5 左右。③均相沉淀法制备的草酸盐经热处理后获得的氧化物经 XRD 检测分析为 Y 固溶 CeO_2 , 其结晶粒径为 9.2 nm 。

参考文献:

- [1] Kudo T, Obayashi H. Mixed electrical conduction in the fluorite-type $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ [J]. J Electrochem Soc, 1976, 123: 415-419
- [2] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, et al. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cell [J]. Solid State Ionics, 1992, 52: 165-172
- [3] Patil B B, Pawar S H. Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) films for solid oxide fuel cell applications [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4994-5002
- [4] Kim D J. Lattice parameters, Ionic conductivities and solubility limits in fluorite-structure MO_2 oxide solid solutions ($M = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{V}^{4+}$) [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 1415-1421
- [5] Higashi K, Sonoda K, Ono H. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate co precipitation method [J]. J Mater Res, 1999, 14: 957-968
- [6] Van herle J, Horita T, Kawada T, et al. Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm) - doped ceria electrolyte [J]. Solid State Ionics, 1996, (86-88): 1255-1258
- [7] Ma J, Zhang T S, Kong L B, et al. Preparation and characterization of dense $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-5}$ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 2641-2648
- [8] Ishida T, Iguchi F, Sato K, et al. Fracture properties of $(\text{CeO}_2)_{1-x} - (\text{RO}_{1.5})_x$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}$, and Sm ; $x = 0.02 - 0.20$) ceramics [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 2417-2421
- [9] Tadokoro S K, Muccillo E N S. Influence of the precursor purity and the precipitating agent on impedance spectroscopy of $\text{CeO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 374: 190-193.
- [10] 张昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005 137-139
- [11] Higashi K, Sonoda K, Ono H. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate co precipitation method [J]. J Mater Res, 1999, 14: 957-968