

丙烯酸法制备 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 纳米粉体

王 琴¹, 陈 燕², 诸跃进^{1*}, 张 京¹

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用丙烯酸法合成了 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSM) 纳米粉体, 探讨了合成过程中丙烯酸与交联剂用量、热处理温度等合成条件对合成粉末的物相与形貌的影响, 对合成的粉末进行了 XRD、SEM、TG-DTA、FTIR 分析. 结果显示: 在丙烯酸:交联剂:LSM 粉末质量比为 0.3:0.03:1, 热处理温度为 950 °C 的条件下, 可得到单相、高纯、均匀、少团聚的 LSM 纳米粉末; 电性能测试表明, LSM 烧结体在 700 °C 附近电导率达到较高值(约 $180 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). 可见, 这种新颖的丙烯酸法较其他化学法更绿色环保, 制备的粉体电学性能优异, 适合用于 SOFC 单电池阴极.

关键词: 丙烯酸法; 纳米粉体; $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$; 微观结构

中图分类号: TM910

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 02-0078-05

镧锶锰氧($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, 简称为 LSM)纳米粉体因具有较高的电导率和良好的氧化-还原反应活性等优点而成为当前广泛应用的固体氧化物燃料电池(SOFC)阴极材料. 因此, 创新和改进 LSM 纳米粉体的制备技术和方法对提高 SOFC 的性能意义重大, 尤其在人们对资源和环境问题日益关注的今天, 迫切需要发展一种更为绿色的 SOFC 用的 LSM 纳米粉体的合成方法.

迄今为止, LSM 纳米粉体已经有多种较普遍的合成方法, 主要有固相反应法^[1]、共沉淀法^[2-3]、甘氨酸-硝酸盐法^[4]、液滴热解法^[5]、溶胶-凝胶法^[6-7]、自蔓延高温合成法^[8]和微波合成法^[9]等. 固相反应法简便易行, 但是合成的粉体活性低、粒度分布广、形貌难以控制, 粉体自身吸附、团聚使得多种氧化物混合粉体很难有效地混合均匀^[1], 因此较难制得理想的 LSM 纳米粉体. 湿化学法的共同点是通过液相来合成粉体, 各组分在液相中可实现分子级的均匀混合, 可以精确控制化学成分, 容易添加微量有效成分, 制成多种成分均匀的粒度小而活性好的超细粉体, 但大多数湿化学方法也存在成本较高、工艺过程复杂、对环境不友好以及不易于规模化生产等缺点^[7].

笔者采用了一种新颖的丙烯酸聚合法合成了 LSM 纳米粉体, 探讨了合成过程中丙烯酸与交联剂用量等合成条件对合成粉末的物相与形貌的影响. 对合成的粉末进行了 XRD、SEM、TG-DTA、FTIR 分析. 对合成粉体制备的烧结体样品进行了电导率测试. 研究表明, 该方法可以单次合成粉体千克级以上, 并能保证粉体产率在 95% 以上.

1 实验步骤

按分子式 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的化学配比称取 La_2O_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 各试剂均为分析纯. La_2O_3 用去离子水润湿后加适量 65% 浓硝酸溶解成澄清的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 之后加入 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 固体和 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 溶解成透明溶液, 调节溶液的 pH 值为 1. 往透明溶液中加入丙烯酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$), 使丙烯酸与 LSM 质量比(AA:LSM)分别为 0.30, 0.50, 0.75, 1.00, 80 °C 水浴加热搅拌. 一段时间后加入适量的交联剂(N,N'-亚甲基双丙烯酰胺), 溶解后混合均匀. 保持 80 °C 水浴加热搅拌, 直到凝胶形成, 将湿凝胶放置在 110 °C 的烘箱内干燥 12 h, 得到蓬松的干凝胶, 然后在 250 °C 下烘烤 12 h, 将其放入煅烧炉中于 950 °C 下煅烧 2 h, 得到 LSM 纳米粉体.

收稿日期: 2013-08-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省钱江人才计划(QJD1302008).

第一作者: 王 琴(1978-), 女, 湖北天门人, 硕士/工程师, 主要研究方向: 无机非金属材料. E-mail: wangqin@nbu.edu.cn

*通信作者: 诸跃进(1958-), 男, 浙江临安人, 博士/教授, 主要研究方向: 凝聚态物理及纳米材料. E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn

LSM 粉体的制备流程如图 1 所示.

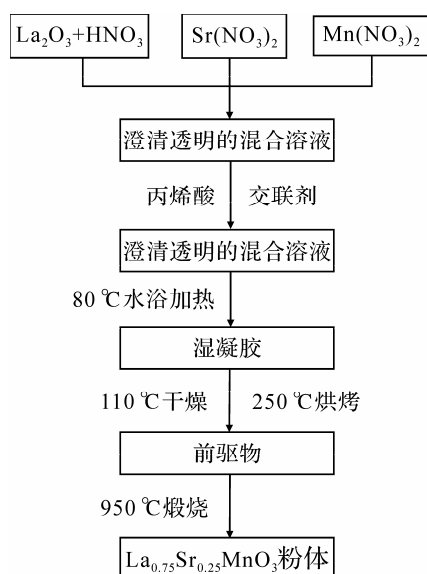


图 1 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的制备流程

采用美国 Perkin Elmer 公司的 Diamond TG/DTA 型热重/同步差热分析仪对所得样品进行 TG/DTA 分析, 在空气气氛下, 温度按 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率从室温升到 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. 采用德国布鲁克(Bruker AXS)公司的 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)对

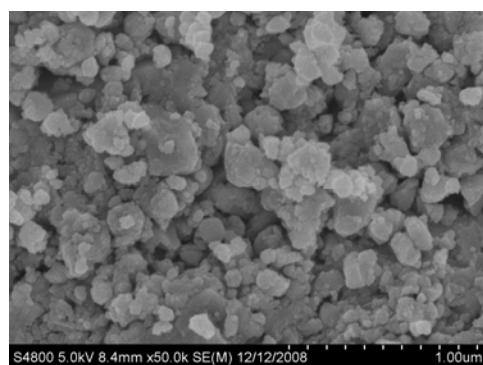
样品进行组成和物相分析. 采用日立(Hitachi)S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察不同生产工艺下生产的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体形貌. 采用美国热电(Thermo)公司的 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪分析 $250, 800, 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的组成和结构.

采用直流四电极的方式对 LSM 烧结体的高温电导率进行了测定. 具体实验为: 将合成的 LSM 纳米粉体在约 $200\ \text{MPa}$ 压强下压制成 $25\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ 的长条状坯体, 之后坯体于电炉中 $1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 $5\ \text{h}$ 得到待测试样. 在待测样品上粘贴铂电极, 置于普通可开启式电炉中, 测试温度为 $25\sim 1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 环境为空气气氛.

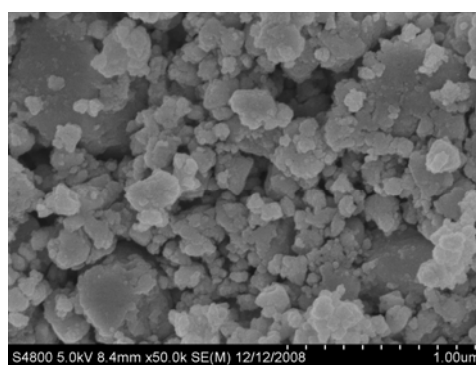
2 结果与讨论

2.1 丙烯酸单体用量对合成粉体形貌的影响

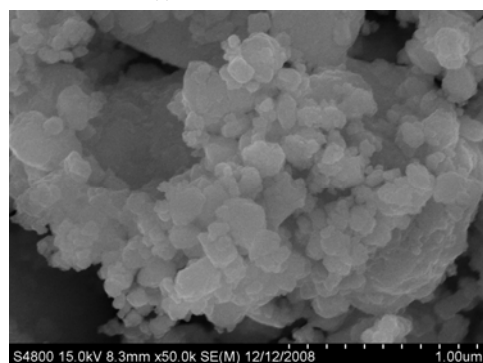
对不同丙烯酸用量所制得的粉体进行了扫描电镜观察(图 2). 从图 2 可以看出, AA:LSM=0.30 和 0.50 对应图 2(a)和(b), 显示合成的粉体形貌相差无几, 颗粒与颗粒之间是分散的, 并且部分颗粒大小在 $50\ \text{nm}$ 以内, 但还是存在少量团聚, 颗粒不够均



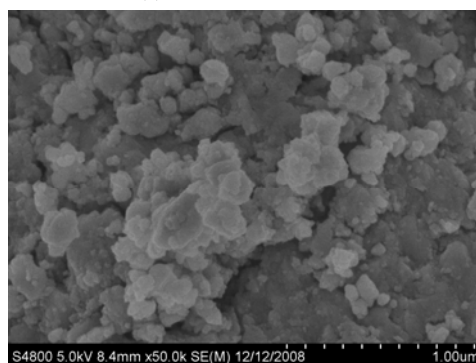
(a) AA:LSM=0.30



(b) AA:LSM=0.50



(c) AA:LSM=0.75



(d) AA:LSM=1.00

图 2 丙烯酸用量不同所制 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的 SEM 图

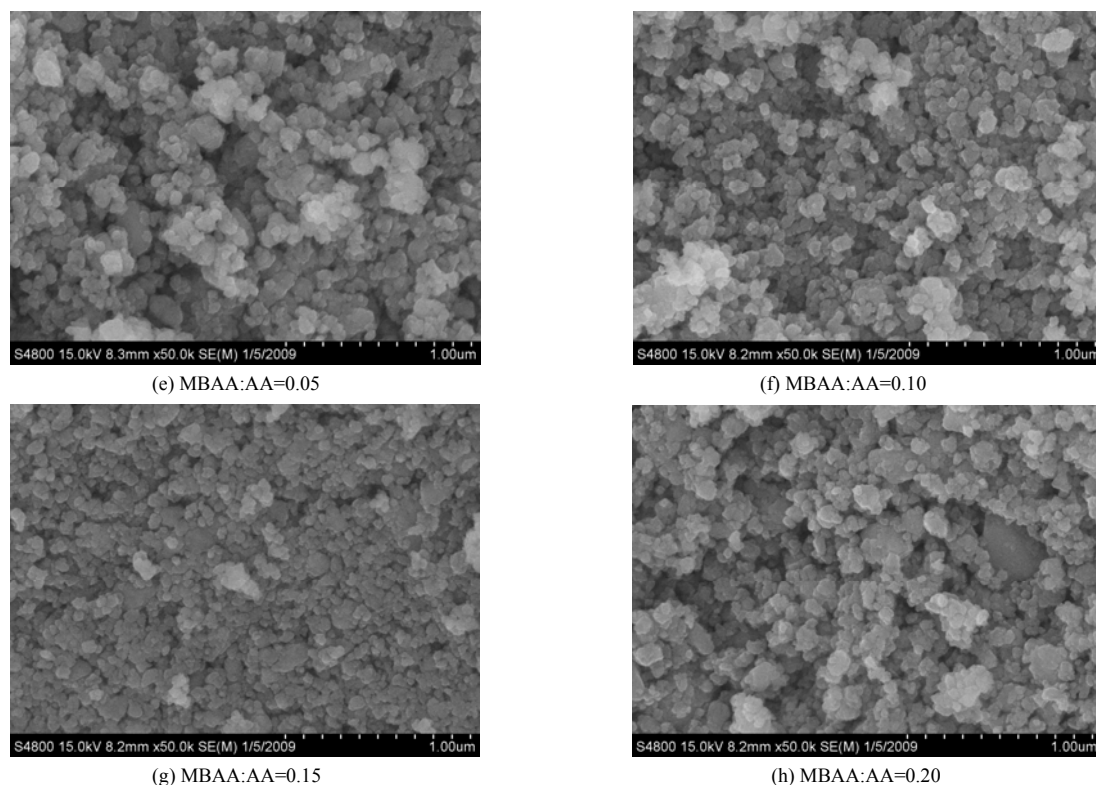


图3 交联剂用量不同所制 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的 SEM 图

匀, $\text{AA}:\text{LSM}=0.50$ 对应的图 2(b)中团聚更明显. 而 $\text{AA}:\text{LSM}=0.75$ 和 1.00 对应图 2(c)和(d), 显示合成的粉体部分烧结, 形成硬团聚. 可见, 丙烯酸用量并非越多越好. 另外, 这也实现了镧锶锰氧纳米粉体的绿色合成. 我们选定 $\text{AA}:\text{LSM}=0.30$ 为最佳丙烯酸用量.

2.2 交联剂对合成粉体形貌的影响

实验中固定丙烯酸的质量为 $\text{AA}:\text{LSM}=0.30$ (质量比), 加入的交联剂 $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺与丙烯酸的质量比 ($\text{MBAA}:\text{AA}$) 分别为 $0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20 , 对这 4 种条件下制得的最终产物进行 SEM 测试, 结果如图 3 所示. 图 3 中(e), (f), (g)和(h)分别对应 $\text{MBAA}:\text{AA}=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. 从图 3 可以看出, 在这 4 种情况下, 粉体的形貌相差无几, 但以 $\text{MBAA}:\text{AA}=0.10$ 的粉体最为分散. 与图 2(a)相比, 添加了交联剂 $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺后得到的粉体颗粒粒径较小, 均匀性和分散性均较好, 基本不存在团聚现象. 可见, 交联剂 $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺改善粉体形貌的作用非常明显, 基于形貌的最佳化, 我们选择丙烯酸:交联剂:LSM 粉末质量比为 $0.3:0.03:1$ 作为合成比例.

2.3 粉体的热重/同步差热分析(DTA-TG)

对最佳合成工艺下所得到的聚丙烯酸酯盐凝胶进行的 DTA-TG 测试, 结果如图 4 所示.

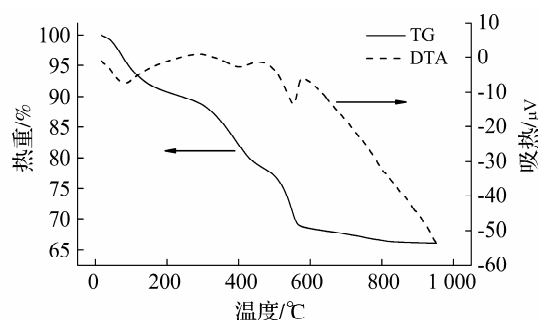


图4 聚丙烯酸酯盐凝胶的差热(DTA)和热重(TG)曲线

从图 4 中 TG 曲线可以看出, 20°C 到 900°C 是样品持续失重的过程. 在这个温度范围内, 有失重比较明显的 3 个阶段: 第 1 阶段是 300°C 之前, 失重 11.39% . 第 2 阶段是 $300\sim 525^\circ\text{C}$, 失重 13.65% . 第 3 阶段是 $525\sim 900^\circ\text{C}$, 失重 6.47% . 从 DTA 曲线可以看出, 在失重第 1 阶段有一个吸热峰和一个放热峰, 其中在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 之间的一个吸热峰是表示凝胶中水的蒸发, 即脱水反应. 约在 275°C 时的一一个小放热峰可能是由于聚丙烯酸酯盐分解成氧化

物而形成的. 在失重的第2阶段的 475°C 时也有一个微小的放热峰, 可能是由于有机物的进一步分解导致的. 然而在失重的第3阶段出现一个明显的放热峰可能是氧化物的结晶化导致. TG 曲线上, 900°C 之后, 重量基本不变了, 说明在该温度之后, 纳米粉体已趋于稳定状态. 但总的来说, 该曲线表明前驱物煅烧过程中, 放热峰并不明显, 失重在 35% 以内, 而一般以柠檬酸为原料的溶胶凝胶法失重均在 70% 以上, 这也体现了用丙烯酸聚合法合成 LSM 纳米粉体所用的有机物用量之少, 从而也说明了该方法更接近规模化生产, 也更绿色环保.

2.4 粉体的傅立叶红外光谱分析(FTIR)

对 250°C 干燥, 800°C 煅烧和 950°C 煅烧后的 3 种样品进行了傅立叶红外光谱分析, 图谱如图 5 所示. 从图 5 可以看到 250°C , 800°C , 950°C 的红外光谱上分别在 567 , 600 和 608 cm^{-1} 处有特征吸收峰, 在 250°C 时该峰相对较弱, 此峰为金属—氧键(M-O)的伸缩振动. 表明在 250°C 时已有部分金属氧化物生成, 而在 800°C 和 950°C 时金属氧化物完全生成. 250°C 红外光谱的 1376 cm^{-1} 处和 3406 cm^{-1} 处分别有一个明显的特征吸收峰, 而在 800°C , 950°C 的红外光谱上没有, 1376 cm^{-1} 处的吸收带对应于 NO_3^- 的伸缩振动, 3406 cm^{-1} 处的吸收带对应于丙烯酸中羟基(-OH)的伸缩振动峰. 这表明 800°C 以上 NO_3^- 和有机物已经完全除去. 但是在 250°C 红外光谱的 813 , 1451 cm^{-1} 处有吸收峰, 该峰表示碳酸盐. 即使在 800°C , 950°C 的红外光谱的 854 , 1460 cm^{-1} 处该峰非常弱, 但还是存在, 这是由于傅立叶红外光谱对碳酸盐的敏感所致.

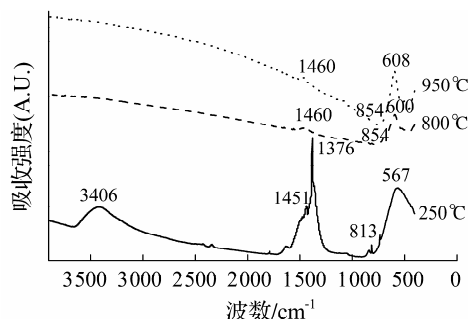


图5 不同处理阶段($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$)粉体的红外光谱图

2.5 粉体的X射线衍射分析(XRD)

图6给出了 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 纳米粉体的 XRD 谱. 测试所得 XRD 谱与 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 萤石相标

准谱比对, 各峰均能与标准谱的峰一一对应, 没有发现任何杂峰. 同时对主峰半峰宽进行谢乐公式计算, 估算得到粉体的粒径为 26 nm . 说明该粉体为 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 均相, 粉体粒尺寸为 26 nm .

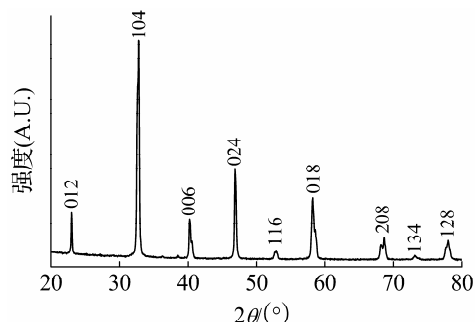


图6 最佳工艺制得的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 粉体的 XRD 图谱

2.6 LSM 粉体的电性能测试

从室温至约 100°C 区间内, LSM 块体的电导率随温度的升高而下降(图7), 表现为金属性. 从图7可知, 100°C 以上随着温度的升高, 电导率也迅速升高, 在 700°C 附近达到一较高值约 $180\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 之后随温度的升高电导率上升不明显. 而固相反应法制备的试样电导率在 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 的最大电导率为 $100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Godoi 等^[10]报道的改进的柠檬酸法制备的样品电导率在 800°C 达到最大, 也仅为 $110\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

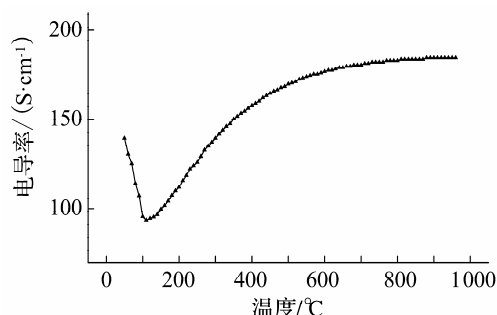


图7 丙烯酸法制备的 LSM 烧结体的电导率与温度的关系

以上结果表明: 丙烯酸法制备的 LSM 纳米粉体具备优异的高温导电性能, 更适合用于 SOFC 单电池的阴极. 分析认为, LSM 导电性能的改善归因于丙烯酸法制备的 LSM 纳米粉体良好的单相性、微观结构的均一性和分散性.

3 结论

通过研究丙烯酸单体用量对 LSM 粉体形貌的影响, 确定丙烯酸用量为合成粉体质量的 0.30 时

最佳,但还是存在一些团聚现象.加入的交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺在丙烯酸用量的5%~20%时,形貌均得到改善,用量在10%时形貌最好.同时采用TG-DTA与FTIR对粉体合成过程中的热分解进行了细致分析,表明用该方法合成的粉体使用的有机溶剂少,更加绿色环保.采用XRD,SEM对粉体的微观结构进行表征,结果显示合成的LSM纳米粉体呈单一的萤石相,粉体颗粒为球形,大小均匀,粒径为20~30 nm,基本无团聚.电性能测试表明,LSM烧结体的电导率在700 °C附近达到较高值约180 S·cm⁻¹,该性能优于普通的固相反应法和柠檬酸法所制得的样品性能.以上结果表明,丙烯酸法制备的LSM纳米粉体高温导电性能优异,适用于SOFC单电池的阴极.

参考文献:

- [1] 韩敏芳,李伯涛,彭苏萍,等.固相反应合成La_{1-x}Sr_xMnO₃的机理[J].北京科技大学学报,2002,24(6):619-623.
- [2] Jiang S P. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124:390-402.
- [3] 钱小良.固体氧化物阴极材料的制作[J].华中理工大学学报,1995,23(12):51-55.
- [4] 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.
- [5] Hammouche A, Siebert E, Hammou A. Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system La_{1-x}Sr_xMnO₃ for high temperature solid electrolyte fuel cells[J]. Materials Research Bulletin, 1989, 24(3):367-380.
- [6] 刘晓梅,李坤.La_{1-x}Sr_xMnO₃阴极材料的制备及性能[J].吉林大学自然科学学报,1999,4:41-44.
- [7] Wang J X, Tao Y K, Shao J, et al. Synthesis and properties of (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3-δ} nano-powder prepared via Pechini route[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186:344-348.
- [8] 龚涛,祝宝军,陶颖,等.自蔓延高温合成La_{0.7}Sr_{0.2}MnO₃热处理工艺研究[J].热加工工艺,2007,36(8):9-11.
- [9] 翟秀静,符岩,韩庆,等.微波合成固体氧化物燃料电池阴极材料[J].材料研究学报,2008,22(5):540-544.
- [10] Godoi G S, de Souza D P F. Electrical and microstructural characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM), Ce_{0.8}Y_{0.2}O₂ (CY) and LSM-CY composites[J]. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2007, 140(1/2):90-97.

Synthesis of La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ Nano-powder Prepared via Route of Acrylic Acid as Complexing Agent

WANG Qin¹, CHEN Yan², ZHU Yue-jin^{1*}, ZHANG Jing¹

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃(LSM) nanocrystalline powders are prepared by a modified sol-gel process using acrylic acid as complexing agent. The influence of the amount of acrylic acid and cross-linker, the calcination temperature on the structure and morphology of the LSM powders is studied. The resultant powders are characterized by conducting XRD, SEM, TG-DTA and FTIR analysis. It is shown that the morphology and structure of the oxide particles are significantly dependent on the preparation conditions. High purity, single phase, homogenous, nanocrystalline LSM powders with slight aggregation are obtained after sintering at 950 °C under the optimized ratio of acrylic acid:cross-linker:resultant powder weight being 0.3:0.03:1. The conductivity of the sintered LSM sample prepared from the nanocrystalline powders is measured for about 180 S·cm⁻¹ in air at 700 °C. The results indicate that the proposed acrylic acid method is environmentally greener and has better electrical properties than other chemical methods. Thus, it is suitable for mass synthesis of LSM powders for the cathode of single battery in SOFC.

Key words: acrylic method; nanocrystalline powders; La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃; microstructure

(责任编辑 史小丽)