

Characterization and Preparation of NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} Powders by a Citric Acid-Nitrate Combustion Method

Hai-yan Fang, Ji-gui Cheng*, Jun-fang Yang, Qiu-mei Jiang, Jian Li

School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, 230009 Hefei, China

E-mail*: jgcheng63@sina.com

Abstract: NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (NiO/SDC) powders were prepared by a citric acid-nitrate combustion method with different mole ratios of citric acid to metal ions (MRCM) in the precursor solutions. Phase composition and morphology of the powders were investigated by XRD, TEM and laser diffraction analysis, et al. Specific surface area and average particle size of the NiO/SDC powders with different dispersants in the precursor solutions were also measured by a BET method. The results show that the MRCM has a significant effect on the particle size of the obtained NiO/SDC powders. The average crystallite size of NiO and SDC are 10.42 nm and 6.91 nm, respectively, in the NiO/SDC powders for a MRCM of 1.5. The powders show good dispersion with a high surface area and small particle size. The adding of dispersants into the precursor solutions can effectively reduce the aggregation of the NiO/SDC powders. Especially, PEG6000 shows best dispersion effect for the NiO/SDC powders.

Keywords: solid oxide fuel cells; citric acid-nitrate combustion method; MRCM; particle size; dispersant

柠檬酸燃烧法制备 NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} 粉体及其性能表征

方海燕, 程继贵*, 杨俊芳, 蒋秋妹, 李健

材料科学与工程学院, 合肥工业大学, 合肥, 中国, 230009

E-mail*: jgcheng63@sina.com

摘 要: 本文采用不同的柠檬酸与金属离子摩尔比 (MRCM=1.0, 1.5, 2.0), 通过柠檬酸燃烧法制备了 NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (简称 NiO/SDC) 粉体。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、激光衍射粒度仪等对所得粉体的相组成和形貌等进行了测试, 考察了在溶液中添加不同分散剂对所制备 NiO/SDC 粉体的比表面积和粒径的影响。实验结果表明, 前驱体溶液中柠檬酸与金属离子摩尔比 (MRCM) 对燃烧后 NiO/SDC 粉体的粒度、比表面积等都有明显的影响。其中, MRCM=1.5 时, NiO/SDC 粉体中 NiO 与 SDC 晶体的粒度最大, 分别为 10.42 nm、6.91 nm, 而对应粉体的分散性好, 比表面积大, 表面积平均径最小。此外, 通过在前驱体溶液中添加不同的分散剂可改善燃烧后 NiO/SDC 粉体的粒度和粒度分布, 其中以聚乙二醇 6000 对 NiO/SDC 粉体的分散效果最好。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 柠檬酸燃烧法; 摩尔比; 粉体粒度; 分散剂

1 引言

固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cells, 简称 SOFC) 由于具有能量转换效率高、燃料可选范围广、不需贵金属催化剂, 以及全固态结构带来的操作方便等优点而被认为是二十一世纪的绿色能源装置之一^[1]。为了促进 SOFC 的实用化, 国内外都在研制可在中低温 (500~800℃) 下运行的中温固体氧化物燃料

电池 (IT-SOFC)^[2-4]。由于掺杂氧化铈材料 (DCO) 在中低温范围内氧离子电导率比 YSZ 高一个数量级, 以其作为 IT-SOFC 的电解质材料受到了国内外广泛重视^[5, 6]。随着掺杂氧化铈电解质的使用, 与之相匹配的 Ni/DCO 金属陶瓷阳极材料的研究也受到重视^[7-9]。SOFC 阳极材料的性能主要取决于其组成和微结构, 而阳极的微结构又与其制备方法密切相关。传统的通过 NiO、DCO 粉体机械混合所获得的 NiO/SDC 阳极常存在组织不均匀、孔隙结构不合理等不足, 而通过共沉淀、溶胶-凝胶等湿化学方法来制备 Ni/DCO 阳极可以改善上

基金项目: 安徽省自然科学基金项目 (070414186)、安徽省科技攻关项目 (2008AKG0332)、低维材料及其应用技术教育部重点实验室开放基金项目 (DWKF0802) 资助

述不足^[10-12]。因此,近年来对湿化学方法制备阳极材料进行了较为广泛的研究。其中,将溶胶-凝胶法与自蔓延燃烧法结合于一体的柠檬酸燃烧法制备的粉体具有粒径小、活性高、成分均匀等优点,在 SOFC 材料合成制备中受到了重视,但这种方法所制备的粉体常易团聚,而且粉体特性与工艺条件密切相关^[13,14]。因此,本文以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用柠檬酸燃烧法合成 $\text{NiO}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (NiO/SDC) 粉体,研究前驱体溶液中柠檬酸与金属阳离子摩尔比 (MRCM) 变化对所得 NiO/SDC 粉体形貌、粒度的影响,同时,尝试在前驱体溶液中添加不同分散剂来改善粉体粒度和团聚状态,从而探索获得高性能 NiO/SDC 粉体的新途径。

2 实验

2.1 NiO/SDC 粉体的制备

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,按 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 的化学计量,以及柠檬酸与金属阳离子 (Ni^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Sm^{3+}) 摩尔比 (MRCM) 分别为 1.0、1.5 和 2.0 的比例,称量相应原料,溶解于去离子水中并混合均匀后,加入适量氨水,调整溶液的 pH 值至 6-7,然后在 75°C 水浴中蒸发水分逐渐得到透明溶胶和凝胶,再在 110°C 烘干得到干凝胶,继续加热,发生自蔓延燃烧,形成泡沫状粉体。图 1 是制备 NiO/SDC 粉体的流程图。

实验中,还分别将 0.5% 的聚乙二醇 (6000)、磷

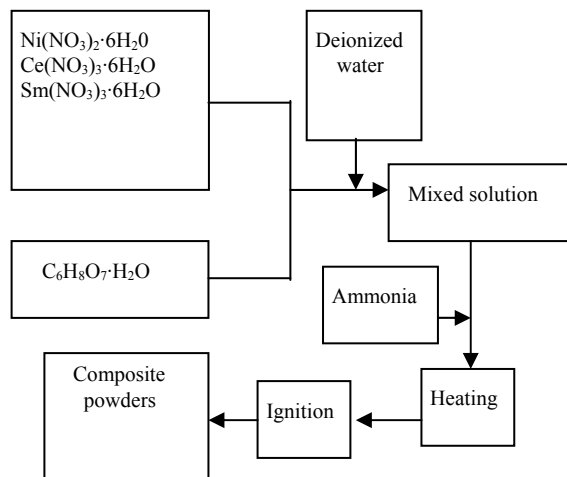


Figure1.Flow chart for preparing the NiO/SDC powders

图1. NiO/SDC 粉体制备流程图

酸三乙酯、聚乙烯醇等分散剂与原料一起溶于去离子水中,制备出前驱体溶液,再加入氨水调整pH,经过蒸发、加热、燃烧后得到 NiO/SDC 粉体。

2.2 NiO/SDC 粉体的表征

采用 X 射线衍射仪 (D / MAX- γ A, CuK α , 日本理学) 对柠檬酸燃烧法制备的不同柠檬酸与金属阳离子摩尔比 (MRCM=1.0, 1.5, 2.0) 的 NiO/SDC 粉体的相组成进行了分析,并根据 Scherrer 公式分别计算了其中 NiO 与 SDC 的晶粒尺寸;采用透射电子显微镜 (TEM, H-800, 日本日立) 对所得 NiO/SDC 粉体的形貌进行了观测;采用 Mastersizer-2000 型激光衍射粒度仪 (英国 Malvern 公司) 对 NiO/SDC 粉体的粒径进行了测试。此外,还采用 SA-3100 型比表面测试仪 (美国 Bechman 公司) 对所得粉体的比表面和比表面平均径进行了测定。

3 结果与讨论

3.1 X-射线衍射分析

图 2 为柠檬酸与金属阳离子 (Ni^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Sm^{3+}) 摩尔比 (MRCM) 分别为 1.0、1.5 和 2.0 时所获得 NiO/SDC 粉体的 XRD 谱图。从图中可以看出,燃烧后产物粉体中仅有 NiO 和 SDC 两相的衍射峰,没有出现 Sm_2O_3 的衍射峰,说明 Sm^{3+} 已进入 CeO_2 晶格,形成固溶体。从图中还可以看出,随着 MRCM 值增大,衍射峰

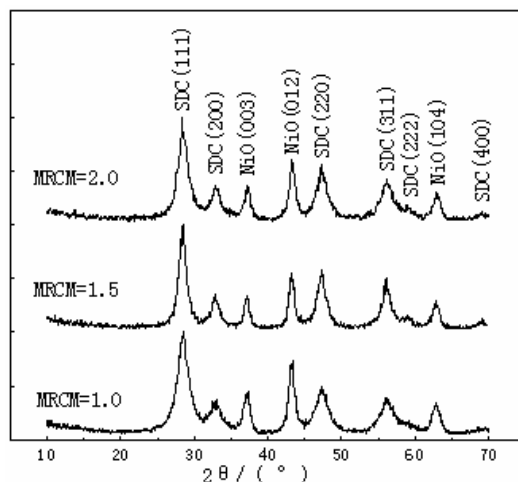


Figure 2.XRD patterns of NiO/SDC powders with different MRCM

图 2.不同 MRCM 的 NiO/SDC 粉体 XRD 谱图

的位置没有变化,但半峰宽和衍射强度发生改变,说明粉体的晶粒尺寸有所变化。

表 1 列出了根据 Scherrer 公式 ($D_{hkl} = k\lambda / (\beta \cos \theta)$), 其中 $k=0.89$, β 为半峰宽(弧度), θ 为衍射角) 计算出的不同 MRCM 下 NiO/SDC 粉体中 NiO 和 SDC 的晶粒尺寸。由表 1 可以看出, NiO 和 SDC 平均晶粒尺寸均随 MRCM 值上升先增大后减小, 当 MRCM=1.5 时, NiO 和 SDC 的晶粒最大, 分别为 10.42nm 和 6.91nm。而 MRCM=1.0 时, NiO 和 SDC 晶粒尺寸分别为 7.10nm 和 5.04nm, 平均晶粒尺寸最小。

Table 1. Average crystallite size of the NiO and SDC grains in the NiO/SDC powders with different MRCM

表 1. 不同 MRCM 时 NiO/SDC 粉体中 NiO 和 SDC 的晶粒尺寸

MRCM	NiO grains size (nm)	SDC grains size (nm)
1.0	7.10	5.04
1.5	10.42	6.91
2.0	9.26	5.27

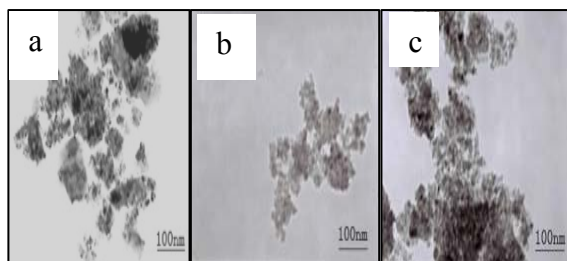


Figure 3. TEM photographs of the NiO/SDC powders with different MRCM: a. MRCM=1.0; b. MRCM=1.5; c. MRCM=2.0

图 3. 不同 MRCM 时的 NiO/SDC 粉体的透射电镜照片:

a. MRCM=1.0; b. MRCM=1.5; c. MRCM=2.0

3. 2 粉体的形貌和粒度测试

图 3 是不同柠檬酸与金属阳离子(Ni^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Sm^{3+}) 摩尔比 (MRCM) 下, 燃烧所得 NiO/SDC 粉体的透射电镜 (TEM) 照片, 由图 3 可以看出, 采用柠檬酸法制备出的 NiO/SDC 粉体粒度细小, 尺寸在 100nm 以内, 同时粉体团聚现象明显, 这可能是由于燃烧后粉体粒度

极细, 活性高, 易于产生团聚所致。

图 4 所示为通过激光衍射粒度仪测得的 MRCM 分别为 1.0、1.5 和 2.0 时, 凝胶燃烧后所得 NiO/SDC 粉体的粒度分布结果。三个 MRCM 对应的粉体平均粒径(D_{50}) 分别为 53.53 μm 、33.85 μm 和 71.23 μm , 均高于透射电镜观察得到的粒度, 可能是粉体团聚所致。从图中还可以看出, 各 MRCM 比例下, 所得粉体的粒度都呈双峰型分布, 进一步说明了颗粒的团聚。MRCM=1.5 时, NiO/SDC 粉体平均粒径最小, 这可能是由于其燃烧温度高, 导致晶粒表面活性降低, 从而使二次团聚状况减轻, 同时, 由于随着柠檬酸量的增加, 在蒸发阶段, 起到抑制水解的作用, 形成粒度较小的溶胶颗粒, 空间位阻较大, 减小了颗粒团聚的可能性^[15]。

图 4 中, MRCM=2.0 时, NiO/SDC 粉体平均粒径增加, 可能是因为随柠檬酸加入量增加, 氨水量相对减少^[16]。而氨水的作用不仅在于可以调节 pH, 更重要的是可以形成助燃剂硝酸铵, 在燃烧中分解产生 NO 、 NO_2 、 O_2 等气体, 热量是导致粒子生长的重要原因, 而这些气体的产生, 可以吸收一些热量, 一定程度上有利于抑制粒子的生长^[17]。因此, 当氨水量减少时, 有利于晶粒的生长。

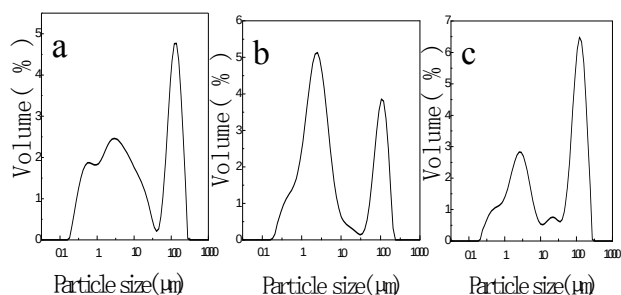


Figure 4. Particle size distribution of the NiO/SDC powders with different MRCM: a. MRCM=1.0; b. MRCM=1.5; c. MRCM=2.0

图 4. 不同 MRCM 下的 NiO/SDC 粉体的粒度分布:

a. MRCM=1.0; b. MRCM=1.5; c. MRCM=2.0

表 2 列出了不同 MRCM 下所获得的 NiO/SDC 粉体的比表面积和比表面平均径的测试结果。从表中可以看出, MRCM=1.5 时 NiO/SDC 粉体的比表面积最大, 表面积平均径最小, 这与图 4 的测试结果相一致。

3. 3 分散剂对 NiO/SDC 粉体特性的影响

表 3 列出了在 MRCM 为 1.0 的前驱体溶液中添加不同

Table 2 .Specific surface area and average particle size of the NiO/SDC powders with different MRCM

表 2 不同 MRCM 时 NiO/SDC 粉体的比表面积和表面积平均径

MRCM	Specific surface area (m ² /g)	Average particle size (μm)
1.0	29.25	0.20
1.5	30.14	0.19
2.0	19.52	0.33

分散剂后, 燃烧所得 NiO/SDC 粉体的比表面积和比表面平均径的测试结果。比较表 2 和表 3 可以看出, 添加分散剂后所得 NiO/SDC 粉体的比表面积较未添加分散剂所得的粉体均有不同程度的提高, 其中添加聚乙二醇分散剂所得粉体比表面积最大, 达 64.41m²/g, 其表面积平均径最小, 为 0.093 μm。表 3 表明, 聚乙烯醇和聚乙二醇虽同属于非离子型分散剂, 但其分散效果存在差异。这可能是由于不同种类分散剂作用基团不同, 对于不同的溶液, 其溶质不同导致基团作用效果不同^[18]。

Table 3.Specific surface area and average particle size of the NiO/SDC powders with different dispersants

表 3.不同分散剂对 NiO/SDC 粉体比表面积和表面积平均径的影响

Dispersants	Specific surface area (m ² /g)	Average particle size (μm)
No dispersant	29.25	0.20
Polyethylene glycol 6000	64.41	0.093
Phosphoric ether	65.62	0.097
Polyvinyl alcohol 124	57.40	0.10

4 结论

(1) 以 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Sm(NO₃)₃ · 6H₂O 为原料, 通过控制前驱体溶液中柠檬酸和金属离子摩尔比 (MRCM) 以及 pH 值等, 可以成功合成出具有纳米

粒度的 NiO/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (简称 NiO/SDC) 粉体。

(2) 前驱体溶液中 MRCM 值的不同对产物 NiO/SDC 粉体的粒度有明显的影响, 其中, MRCM 为 1.5 时所得 NiO/SDC 粉体中 NiO 和 SDC 的晶粒最大, 而 NiO/SDC 复合粉体的分散性较好, 团聚程度较轻。

(3) 通过在前驱体溶液中添加分散剂可以有效减轻燃烧产物 NiO/SDC 粉体的团聚程度, 其中以聚乙二醇 6000 的分散效果最好。

References (参考文献)

- [1] Guangyao Meng. Ceramic membrane fuel cells research progress and prospect[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2008, 38(6): 576-593.
孟广耀. 陶瓷膜燃料电池研究进展与展望[J]. 中国科学技术大学学报, 2008, 38(6): 576-593.
- [2] Dong Ding, Lei Li, Changrong Xia, et al. High performance Ni-Sm₂O₃ cermet anodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(2): 400-402.
- [3] R.T. Leah, N.P. Brandon, P. Aguiar. Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600°C [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 336-352.
- [4] Xingyan Xu, Changrong Xia, Dingkun Peng, et al. Development of low-to-intermediate temperature solid state oxide fuel cells [J]. Battery Bimonthly, 2004, 34(3): 222-223.
许兴燕, 夏长荣, 彭定坤, 等. 中低温固体氧化物燃料电池研制[J]. 电池, 2004, 34(3): 222-223.
- [5] Na Ai, Kongfa Chen, Wenhui Su, et al. Preparation of Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} membranes on porous substrates by a slurry spin coating method and its application in IT-SOFC [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 286(1-2): 255-259.
- [6] Young Jin Kang, Gyeong Man Choi. The effect of alumina and Cu addition on the electrical properties and the SOFC performance of Gd-doped CeO₂ electrolyte [J]. Solid State Ionics, 2009, 180 (11-13): 886-890.
- [7] Min Chen, Bok Hee Kim, Qing Xu, et al. Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(15): 2947-2953.
- [8] Sylvia Baron, Nigel Brandon, Alan Atkinson, et al. The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2004, 126(1-2): 58-66.
- [9] Jigui Cheng, Liping Deng, Guangyao Meng, et al. Preparation and characterization of Ni/SDC for SOFC anodes by buffer-solution method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1324-1328.
程继贵, 邓莉萍, 孟广耀, 等. 固体氧化物燃料电池 Ni/SDC 阳极材料的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1324-1328.
- [10] Jiao Ding, Jing Liu, Weimin Guo, et al. Research on the Performance of Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} (SDC) Prepared by Different Methods [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(1): 152-156.
丁姣, 刘江, 郭为民, 等. 用于制备 SOFC 电解质膜 Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} 的合成及性能研究[J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 152-156.
- [11] Xiaohong Fang, Guangyan Zhu, Guangyao Meng, et al. Synthesis and properties of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode by co-precipitation [J]. Solid State Ionics, 2004, 168(1-2): 31-36.
- [12] Yanhong Yin, Wei Zhu, Changrong Xia, et al. Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1-2): 36-41.
- [13] Jian Li, Jigui Cheng, Cui Yang, et al. Preparation of Ni/SDC Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cell by Nitrate-citric Acid Method

- [J].Journal of synthetic crystals, 2009,38(5):1093-1097.
李健,程继贵,杨鑫,等.柠檬酸法制备固体氧化物燃料电池阳极材料Ni/SDC [J].人工晶体学报,2009,38(5):1093-1097.
- [14] Hongmei Xu, Hongge Yan, Zhenhua Chen, et al. Sintering and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders prepared by citric acid-nitrate low-temperature combustion process [J]. Journal of Power Sources, 2006,163(1,7):409-414
- [15] A.Mali., A.Ataie. Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the Combustion process and phase constitution of barium hexaferrite Particles prepared by sol-gel combustion method [J].Ceramics International,2004,30(7):1979-1983
- [16] Zhaohui Li,Jianshe Lian,Guangyu Li.Effect of MRCM on sol-gel synthesis of nano-grade $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ compound powders[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition) ,2006,36(3):79-83.
- 李朝辉,连建设,李光玉.柠檬酸与金属离子的摩尔比对溶胶-凝胶法合成 $\text{NiO/Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{0.9}$ 复合纳米粉的影响[J].吉林大学学报(工学版),2006,36(3):79-83.
- [17] Zhenxing Yue, Wenyu Guo, Ji Zhou, et al. Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol-gel combustion process: the influence of pH value of solution [J].Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2004,270(1-2):216-223
- [18] Yumian Wang , Cunzeng LI , Sheng Wang et al.The Application of Surfactants in Sol-gel Synthesis of Zinc Oxide Nanopowder[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy) ,2007,(4):50-52.
- 王玉棉,李存增,王胜,等.表面改性剂在溶胶-凝胶法制备纳米氧化锌中的应用.[J].有色金属 (冶炼部分),2007,(4):50-52.