

# EDTA 溶胶凝胶法制备 $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}$ ) 稀土复合氧化物

杨智宁<sup>1</sup> 黄小文<sup>1</sup> 刘秀波<sup>2</sup> 张军<sup>1</sup> 王延敏<sup>1</sup>  
王翠玲<sup>1</sup> 柳宏<sup>1</sup> 郭小钢<sup>3</sup> 谷亦杰<sup>1\*</sup>

(1. 山东科技大学材料学院 青岛 266510; 2. 中国科学院力学所 北京 100080;  
3. 杭州机械科学研究院 杭州 310001)

**摘要:** 本文以 EDTA 溶胶凝胶法合成  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型稀土复合氧化物  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}$ ), 并对反应生成粉体分别进行 SEM 表征与 XRD 测试。结果表明, 选取合适的制备工艺, 可以形成  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}$ ) 稀土复合氧化物材料; 随着掺杂离子半径增大, 生成材料晶格常数  $a$  增大同时,  $c$  减少, 粉体颗粒粒径较大, 同时少量杂相存在。

**关键词:** EDTA  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  XRD

## 0 引言

电子离子混合导体材料以其在氧陶瓷隔膜、氧传感器以及固体氧化物燃料电池电极中潜在应用价值, 近些年在新材料开发方面得到高度重视<sup>[1-2]</sup>。其中  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型稀土复合氧化物  $\text{ABO}_4$  是由钙钛矿结构层 ( $\text{ABO}_3$ ) 与岩盐层 ( $\text{AO}$ ) 沿  $c$  轴方向以 1:1 的比例相互交叠而成的层状化合物<sup>[3]</sup>, 这类化合物具有良好的晶体结构, 过化学计量比氧原子在该化合物结构中的位置有很多文献论述, 并且许多研究已经证明, 在空气气氛、650K 的温度下,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  复合氧化物仍然具有可逆的氧吸附与脱附能力<sup>[4]</sup>, 与钙钛矿结构复合氧化物氧空位传导氧离子相比,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  传氧方式也完全不同, 它是以层间的间隙氧原子来实现传输, 因此可以获得较高离子电导率。

目前, 合成该种复合材料的方法据文献有多种, 例如固相法、硝酸盐-柠檬酸盐法等, 但是以 EDTA 为络合剂合成该种材料尚未见诸报道, 本文以 EDTA 溶胶凝胶法合成  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}$ ) 型稀土复合氧化物, 并对合成工艺过程、前驱体形貌及生成粉体晶体结构进行分析。

## 1 试验部分

### 1.1 样品合成

样品合成采用 EDTA 络合法。分别按照  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}$ ) 化学计量比, 准确地量取  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 经恒温干燥后, 在去离子水中配成一定摩尔浓度溶液, 同时按照用量为 3.6 倍总金属离子物质的量分别量取 EDTA, 并溶入适量氨水溶液, 在磁力加热搅拌器进行搅拌直至 EDTA 完全溶解, 混合液完全透明。然后分别将以上配好的两种溶液完全混合搅拌, 并同时加入一定量的乙二醇, 在磁力加热搅拌器以 70℃ 恒温加热连续搅拌, 水分蒸发过程中以一定浓度氨水溶液控制混合溶液的 pH 值 9-10, 直至形成溶胶。将溶胶在 200℃ 恒温干燥 8h, 形成泥土色凝胶前驱体, 对大块凝胶进行研磨细化后, 放入电阻炉中进行加热, 温度控制在 900℃<sup>[4]</sup>, 加热时间 10h, 炉冷至室温得到生成粉体。

### 1.2 材料表征

粉体的粒度和形貌用电子显微镜 (SEM) 表征, 粉体晶体结构通过 X 射线衍射仪确定, 以  $\text{Cu K}\alpha$  作为射线源, 通过连续扫描方式测取 10°~90° 数据, 扫描速率一定, 记录步长为 0.02°。X 射线管的电压和电流分别为 40kV 和 30mA。

## 2 结果与讨论

\*谷亦杰, 男, 1972 年生, 博士, 教授, 山东科技大学材料学院, guyijie@sdust.edu.cn, 青岛自然科学基金 04-2-JZ-102

## 2.1 晶相结构分析

图 1 为 EDTA 溶胶凝胶法制备的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  的 X 射线图。从图中可以看出，凝胶前驱体经高温烧结后直接生成  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构晶相，图谱基线较平整，特征峰强度较大，峰形较尖锐，这是粉体晶化与晶粒长大的表现，但同时伴有少量杂相存在。经与标准图谱检测，生成的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构晶相与  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (JCPDS 72-1241) 类似，空间群为  $I4/mmm$ ，杂相主要为  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS 74-1144)。图 2 为 EDTA 溶胶凝胶法制备的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  的 X 射线图。与图 1 类似， $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构晶相特征峰较强，峰形较尖锐，但是 XRD 图谱基线不平整，杂相残留明显。

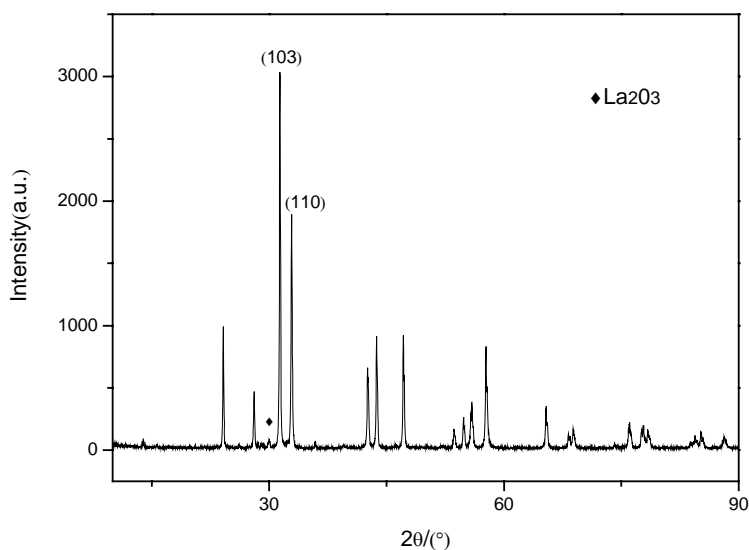


图 1  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  粉体 XRD 图

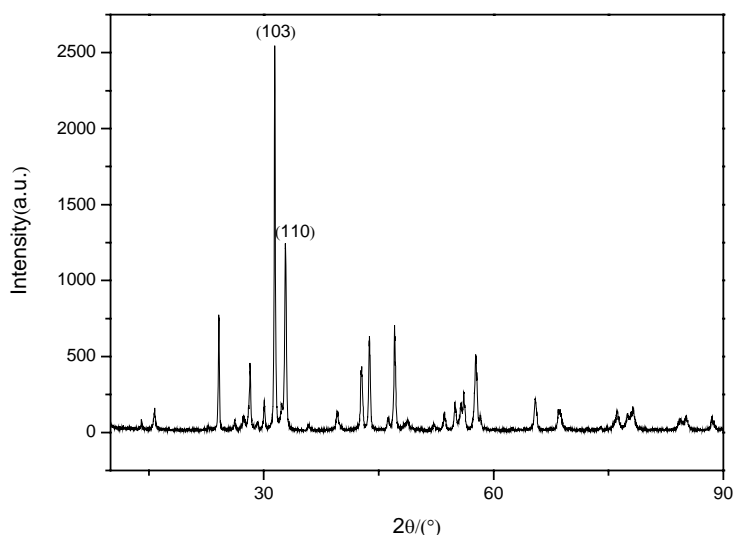


图 2  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  粉体 XRD 图

根据 Scherrer 方程，通过测量 XRD 图谱中特征峰半峰宽，可以计算出晶粒大小。对两种不同成分粉体进行计算，(103)、(110) 晶面对应晶粒尺寸均大于 100nm。

对  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  与  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  晶格常数  $a$  与  $c$  进行计算，如图 3 所示。发现  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (JCPDS 72-1241) 与  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  三者晶格常数  $a$  依次增大，但是晶格常数  $c$  依次变小。由于  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径、 $\text{Ni}^{2+}$  离子半径、

$\text{Fe}^{2+}$ 离子半径依次减小, 同时在  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构中, Ni 原子与周围氧原子形成八面体结构, 当  $\text{Cu}^{2+}$ 离子、  $\text{Fe}^{2+}$ 离子在  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构中部分取代  $\text{Ni}^{2+}$ 离子位时, 分别引起八面体结构沿 a、b 减小和增大; 但是在 a、b 变化的同时, c 轴方向也会发生相应变化, 这种变化有可能主要来自钙钛矿结构层( $\text{ABO}_3$ ), 而岩盐层(AO)沿 c 轴方向变化不大, 为了保持结构的稳定性,  $\text{Cu}^{2+}$ 离子、  $\text{Fe}^{2+}$ 离子部分取代  $\text{Ni}^{2+}$ 离子位同时, 引起 c 轴方向分别增大和减少。

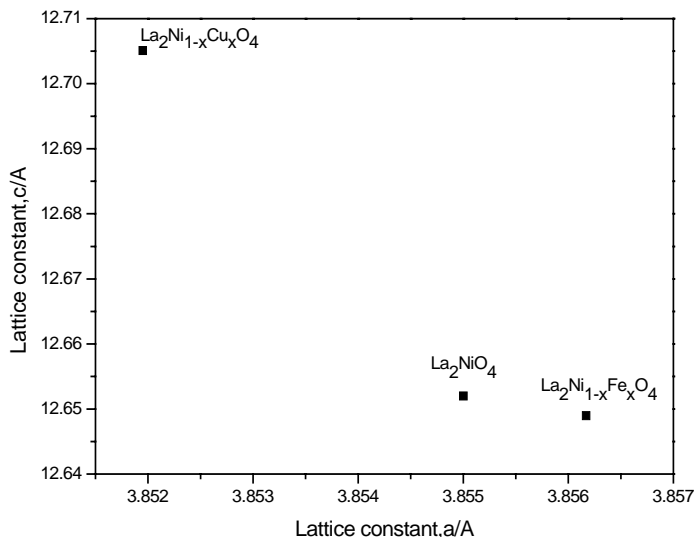


图3 合成粉体晶格常数 a 与晶格常数 c 关系

## 2.2 粉体形貌

图 4a、4b 为扫描电镜显示的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  微观形貌。从中可以看出, 经干燥处理后得到的凝胶前驱体, 在显微镜下是片状或小块状, 同时存在一定的絮状形貌, 如图 4a, 可能是由于粒子粒度较小、在干燥过程中, 随着部分有机溶剂的迅速分解, 经膨胀气流冲击, 使得粒子之间未发生大规模团聚; 但是同时, 由于粒子表面能较大, 在范德华力作用下容易部分相互吸附, 产生小规模团聚, 表现为片状或者絮状。经 900 度高温烧结后, 材料的形貌发生明显变化, 如图 4b, 片状及絮状结构不见, 颗粒比较规则均匀, 粒子长大并产生一定程度团聚, 产物便是大颗粒  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_4$  结构晶体。

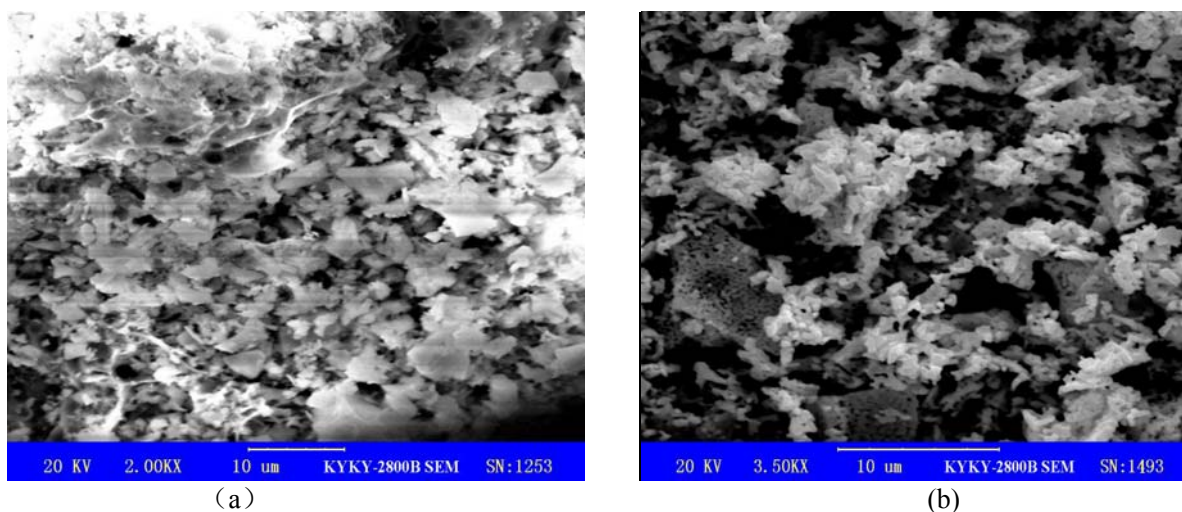


图4 合成粉体  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  SEM 形貌

### 3 结论

(1) 以 EDTA 为络合剂采取一定制备工艺合成  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu,Fe}$ ) 结构复合氧化物粉体材料, 经过高温处理后, 可以直接形成  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构晶相, 并且晶粒有所长大, 晶体形貌更加完整。

(2) 当  $\text{Cu}^{2+}$  离子、 $\text{Fe}^{2+}$  离子取代  $\text{Ni}^{2+}$  离子, 反应生成晶相的晶格常数  $a$  与取代离子半径变化趋势相同, 而晶格常数  $c$  变化趋势则与取代离子半径变化相反。

(3) 所合成的  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  粉体一定程度发生团聚, 生成颗粒规则均匀, 但有极少量  $\text{La}_2\text{O}_3$  相残留。

### 参 考 文 献

- 1 B.C.H. Steele, U. Bossel (Ed.). Proceedings of 1st Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, 1994, 1: 375.
- 2 R.A. DeSouza, J.A. Kilner. Solid State Ionics. 1998 (106): 175.
- 3 E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil. Solid State Sciences. 2003 (5): 973.
- 4 J.M. Bassat, P. Odier, J.P. Loup, J. Solid State Chem. 1994(110): 124.

### THE PREPARING OF $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ( $\text{M}=\text{Cu,Fe}$ ) BY EDTA SOL-GEL METHOD

YANG Zhining<sup>1</sup> HUANG Xiaowen<sup>1</sup> LIU Xiubo<sup>2</sup> ZHANG Jun<sup>1</sup> WANG Yanmin<sup>1</sup> WANG Cuiling<sup>1</sup>  
LIU Hong<sup>1</sup> GUO Xiaogang<sup>3</sup> GU Yijie<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

3. Hangzhou Academy of Machinery Science and Technology, Hangzhou 310001)

**Abstract:** Materials formulated  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Cu,Fe}$ ) with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type-structure have been prepared by EDTA sol-gel method and characterized using SEM and XRD. It is found that these oxides can be synthesized in suitable ways. With the radius of substitute ion rising, lattice constant  $a$  of the production increases and  $c$  decreases. And the large particles coexist with a little other phases.

**Key words:** EDTA  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  XRD