Published Online November 2016 in Hans. http://dx.doi.org/10.12677/ojns.2016.44046

Preparation of LaFe_xCo_{1-x}O₃ Perovskite by Coprecipitation

Yuqing Yang¹, Kai Shi²

¹Zhengzhou Foreign Language School, Zhengzhou Henan

²School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan Email: yuqingyang 1999@163.com

Received: Oct. 14th, 2016; accepted: Oct. 31st, 2016; published: Nov. 3rd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



Open Access

Abstract

Preparation of LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x = 0.2, 0.5, 0.8) perovskite by coprecipitation using La(NO₃)₃·6H₂O, Co(NO₃)₃·6H₂O and Fe(NO₃)₃·9H₂O as raw materials was researched. The phenomena observed were characterized using Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimetric (TG-DSC) and X-ray diffraction (XRD). Results showed that process of preparing LaFe_xCo_{1-x}O₃ perovskite appeared four period of weight loss at less than 110°C, 150°C - 220°C, 300°C - 500°C and 700°C - 780°C, respectively. The sample calcined at 700°C - 800°C has already formed perovskite, then amount of forming perovskite and the grain size of perovskite increase gradually with the calcination temperature. When calcination temperature is at 1000°C, the most amount of perovskite is gained, but the grain size increases more than that of perovskite calcined at 800°C and 900°C. With the increase of substitute Fe for Co, perovskite particle size is gradually reduced.

Keywords

Coprecipitation, LaFe_xCo_{1-x}O₃ Perovskite, TG-DSC, XRD

共沉淀法制备 $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿的研究

杨雨晴¹,石 凯²

¹郑州外国语学校,河南 郑州 ²河南工业大学材料科学与工程学院,河南 郑州 Email: yuqingyang 1999@163.com

文章引用: 杨雨晴, 石凯. 共沉淀法制备 $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿的研究[J]. 自然科学, 2016, 4(4): 378-383. http://dx.doi.org/10.12677/ojns.2016.44046 收稿日期: 2016年10月14日: 录用日期: 2016年10月31日: 发布日期: 2016年11月3日

摘要

以La(NO₃)₃·6H₂O、Co(NO₃)₃·6H₂O和Fe(NO₃)₃·9H₂O为原料,用共沉淀法对制备LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x=0.2,0.5,0.8) 钙钛矿进行研究。热重 - 差示量热分析(TG-DSC)和X射线衍射(XRD)分析表明,合成LaFe_xCo_{1-x}O₃ 钙钛矿过程有四段失重,分别在110 $\mathbb C$ 之前、150 $\mathbb C$ ~220 $\mathbb C$ 、300 $\mathbb C$ ~500 $\mathbb C$ 和700 $\mathbb C$ ~780 $\mathbb C$; 经过700 $\mathbb C$ ~800 $\mathbb C$ 煅烧后有钙钛矿形成,之后随煅烧温度提高,钙钛矿生成量逐渐增加,晶粒尺寸也缓慢增加,煅烧温度为1000 $\mathbb C$ 时获得钙钛矿的量最多,但是与800 $\mathbb C$ 和900 $\mathbb C$ 煅烧后形成钙钛矿相比,其晶粒尺寸增加较多;随着Fe取代Co的量增加,形成钙钛矿尺寸晶粒尺寸逐渐降低。

关键词

共沉淀法,LaFexCo_{1-x}O₃钙钛矿,TG-DSC,XRD

1. 引言

钙钛矿的通式是 ABO₃,其中 A 位是半径较大的金属阳离子,通常为碱金属、碱土金属或稀土金属; B 位是离子半径较小的金属阳离子,通常为过渡金属离子[1] [2]。多数情况下钙钛矿 ABO₃型氧化物中的 A、B 位离子的价态不是固定的,只要价态之和等于 6,并且离子半径符合容限因子的计算公式,均有可能形成钙钛矿化合物[2] [3]。钙钛矿型复合氧化物的 A、B 位可以同时容纳多种不同的金属离子,形成 A³⁺_{1-x}C²⁺_xB³⁺_xB⁴⁺_xO₃ 或 A³⁺_{1-x}C²⁺_xB³⁺_xB²⁺_xO₃ 复合氧化物。从热力学平衡角度来看,这些元素的混合价态往往不够稳定,有时只需在较小的能量驱动下即可发生电子结构匹配上的转变,从而获得优良的磁学、光学、电学、表面和催化性能,使其在高温超导、离子导电、催化剂等领域得到较好的应用[2] [3]。目前,研究者已经采用采用氧化物高温烧结法、盐分解法、溶胶 - 凝胶法和共沉淀法等成功制备出钙钛矿。其中,氧化物高温烧结法具有烧结温度高,煅烧时间长,且形成的复合氧化物往往含有杂质相、颗粒比较大、容易烧结、比表面积小、催化性能差[4] [5];盐分解法具有设备简单、操作简便、混合比较均勾、煅烧温度低于固相法的优点,但是产品需要的锻烧时间长、比表面积小、催化性能不理想[6] [7];溶胶 - 凝胶法具有颗粒细、比较面积大、合成温度低等优点,但是所需原材料价格较贵、颗粒比较容易出现团聚、凝胶过程比较耗时耗能[8] [9] [10] [11]。而共沉淀法则是制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法,反应物之间的混合是离子级别的,沉淀后各组分达到分子级的均匀混合,烧结后得到氧化物晶型比较单一,但是与溶胶凝胶法相比,制备的产品颗粒尺寸稍微偏大[12] [13] [14]。

本文采用 TG-DSC 和 XRD 分析研究了共沉淀法制备钙钛矿 $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿加热过程的变化,并探讨了不同 Fe 含量(x=0.2,0.5,0.8)对制备钙钛矿的影响。

2. 试验

2.1. 样品的制备

首先称取一定量的 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99\%$,广州苏喏化工有限公司)、 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 98.5\%$,上海展云化工有限公司)和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($\geq 98.5\%$,上海展云化工有限公司)分别加入蒸馏水溶解配置 成浓度都为 0.1 mol/L 的水溶液,然后按照 $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ (其中 x 取 0.2, 0.5 和 0.8)化学计量比将相应金属硝酸盐溶液混合,然后在微波振荡混匀的过程中逐滴加入 0.2 mol/L 的 Na_2CO_3 ($\geq 99\%$,上海展云化工

有限公司)和 0.2 mol/L 的 NaOH (≥ 99.7%,广州市才允多化工贸易有限公司)混合溶液,控制溶液的 pH 值为 10~11,1 h 后将混合液经过离心分离得到沉淀和清液,倒出清液后的沉淀加入蒸馏水经过微波分散后再采用离心分离,如此反复 5~7 次直至离心后的上清液为中性,将所得沉淀放入烘箱中于 100℃下干燥 4 h,将干燥产物研磨成粉(即钙钛矿前驱体)后放入电炉中于 400℃预烧 2 h,最后在试验的温度下锻烧。

2.2. 热重 - 差示量热分析

采用德国的 Netzsch STA409PC 热分析仪对钙钛矿前驱体进行热重 - 差示量热分析, 然后根据热重 - 差示量热分析结果确定锻烧的工艺条件。测试条件:升温速率为 10° C·min⁻¹,升温范围为室温~1200 $^{\circ}$ C。

2.3. X 射线衍射(XRD)分析

煅烧后的样品磨细后采用型号帕纳科 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)进行分析,分析选用 Cu 靶,其中管电压为 40 kV,管电流为 30 mA。

3. 结果与讨论

3.1. 前驱体的 TG-DSC 分析

为了研究制备钙钛矿前驱体的质量、温度和分解情况,以 LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 为例,进行了 TG-DSC 测试。 图 1 给出了 LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 前驱体的 TG-DSC 曲线。如图可以看出,热重(TG)曲线主要包括四段失重:第一次失重发生在温度 110° C之前,这主要是洗涤过程中吸附在前驱体上的水分蒸发所致;第二次失重从 150° C开始,一直延续到 220° C,且在相应温度范围可观察到 DSC 曲线上的吸热峰,主要是前驱体中的结晶水脱出导致;第三次失重发生在 300° C~ 500° C,相应温度范围内 DSC 曲线上出现吸热峰,这主要是前驱体脱出结构水和分解形成相应的氧化物导致;最后一次失重发生在 700° C~ 780° C之间,相应温度范围 DSC 曲线上呈现吸热峰,归结于部分残余的前驱体分解为金属氧化物和分解产生的金属氧化物相互反应形成钙钛矿的转变过程导致; 780° C之后质量不再减少,也没有吸热和放热现象,说明钙钛矿已经形成。综上所述,形成钙钛矿的过程是个吸热过程,可以推知,升高温度有利于钙钛矿的形成。

3.2. 钙钛矿的 XRD 表征和分析

LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.2、0.5、0.8)前驱体经不同温度煅烧 4h 后所制备样品的 XRD 图谱示于图 2。由图 2(a)可以看出,LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.2)前驱体经过 700℃煅烧后,已经有钙钛矿的形成,这与 TG-DSC 分析结果相一致,但是形成钛矿相的衍射峰强度较低且峰形弥散,而且有其他晶相存在,说明晶体的晶化还不完全,有一定的非晶成分和杂质存在;经过 800℃煅烧后,晶相全为钙钛矿;之后,随煅烧温度升高,特征峰分布在 23.0°、32.6°、33.0°、47.1°和 58.4°位置,与 LaFe_{0.25}Ni_{0.75}O₃(卡片 PDF 01-088-0636) 的特征峰一致,说明所得产品都形成钙钛矿。同时,从图还可以看出,煅烧温度超过 800℃后,随煅烧温度升高,最强特征峰的位置(33.0°)保持不变,而强度逐渐增强,说明钙钛矿的量随温度的升高而增加;超过 1000℃煅烧后,尽管最强特征峰的位置仍保持不变,但是强度又下降,说明经过 1000℃煅烧后,钙钛矿部分开始转变和分解。根据谢乐公式($D=0.89\lambda$ /Bcos θ ,其中 D 为样品晶粒尺寸, θ 为衍射半角, λ 为衍射波长,B 为半高宽)可得在煅烧温度分别为 800℃、900℃和 1000℃时,制备出钙钛矿的晶粒尺寸分别约为 40 nm、42 nm 和 64 nm。从而可知,随着煅烧温度的提高,钙钛矿形成量逐渐增加,晶粒尺寸也缓慢增加,煅烧温度为 1000℃时获得的钙钛矿量最多,但是与 800℃和 900℃煅烧后形成的晶粒尺寸相比增加较多。

从图 2(b)可以看出,LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x = 0.5)前驱体经过 800℃煅烧后,已经有钙钛矿的形成,但是钙钛矿特征峰衍射强度较低且峰形弥散,说明晶体的晶化还不完全,有一定的非晶成分:温度超过 800℃

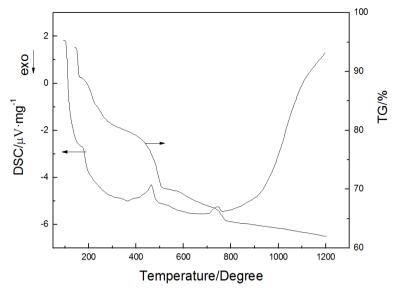


Figure 1. TG-DSC curves of LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ precursor
■ 1. LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 前驱体的 TG-DSC 曲线

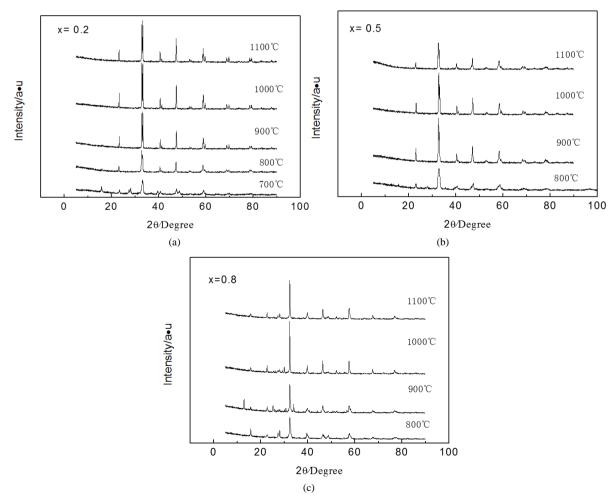


Figure 2. XRD patterns of the LaFe_xCo_{1-x}O₃ precursor with x = 0.2, 0.5 and 0.8 calcined at 700°C - 1100°C **图 2.** LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x = 0.2、0.5、0.8)前驱体经过 700°C~1100°C 煅烧后的 XRD 图谱

煅烧后,其变化趋势与 LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x=0.2)相一致,即煅烧温度为 1000℃,特征峰 (33.0°) 的强度最高,超过 1000℃后特征峰强度又下降。同样根据谢乐公式得出在煅烧温度分别为 800℃、900℃和 1000℃时,制备出钙钛矿的晶粒尺寸分别约为 35 nm、35 nm 和 46 nm。结果表明,随着煅烧温度的提高,钙钛矿形成量逐渐增加,晶粒尺寸也缓慢增加,煅烧温度为 1000℃时获得的钙钛矿量最多,但是与 800℃和 900℃ 煅烧后形成的晶粒尺寸相比增加较多。

从图 2(c)可以看出,LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.8)前驱体经过 800℃煅烧后,已经有钙钛矿的形成,同时存在大量杂质晶体,重要的特征峰强度与 LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.2)和 LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.5)相比较弱,说明形成的钙钛矿量相对较少;温度超过 800℃煅烧后,其特征峰的变化趋势与 LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.2)和 LaFe_xCo_{1-x}O₃(x=0.5)相一致,但有相当量的杂质相存在,说明 x=0.8 时,难以获得纯净的 LaFe_xCo_{1-x}O₃ 钙钛矿相。根据 Goldschmdt 研究 ABO₃ 型钙钛矿中引入的 "容限因子(t)" $t=(r_A+r_O)/2^{0.5}(r_B+r_O)$ 其中, r_A 、 r_B 、 r_O 分别表示 A 位离子、B 位离子、O 位离子的半径)可知,只要满足 $0.8 \le t \le 1$ 则有可能形成钙钛矿。由于 La³⁺、Co³⁺、Fe³⁺和 O²⁻的半径分别为 103.2、74.5、64.5 和 140 pm,可知当 B 位为 Fe³⁺和 Co³⁺时,容限因子分别为 0.84 和 0.80,满足离子半径形成钙钛矿的必要条件。但是,由于 Fe 和 Co 的晶体构型分别为立方和六方,不能满足其形成无限置换固溶体的条件,从而导致 x=0.8 时,超过了固溶体的极限,使得形成的钙钛矿不纯净。在煅烧温度分别为 900℃、1000℃和 1100℃时,根据谢乐公式得出钙钛矿的晶粒尺寸分别约为 30 nm、32 nm 和 46 nm。

上述结果表明,当 x=0.2 和 0.5 时,LaFe $_x$ Co $_{1-x}$ O $_3$ 钙钛矿前驱体经过 700 $^{\circ}$ 和 800 $^{\circ}$ 煅烧后已经形成 钙钛矿,之后随煅烧温度提高,钙钛矿生成量逐渐增加,晶粒尺寸也缓慢增加,煅烧温度为 1000 $^{\circ}$ 获得 的钙钛矿量最多,而当 x=0.8 时,煅烧得到钙钛矿含有杂质;随着 Fe 取代 Co 的量增加,形成钙钛矿尺寸晶粒尺寸逐渐降低,这可能与 Fe $^{3+}$ 半径小于 Co $^{3+}$ 半径有关。

4. 结论

采用沉淀法可以制备出 $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿,合成钙钛矿过程有四段失重,分别在 110℃之前、150℃ ~220℃、300℃~500℃和 700℃~780℃。当 x=0.2 和 0.5 时, $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿前驱体经过 700℃和 800℃ 煅烧后已经开始形成钙钛矿,之后随煅烧温度提高,钙钛矿生成量逐渐增加,晶粒尺寸也缓慢增加,煅烧温度为 1000℃获得的钙钛矿量最多,此时晶粒尺寸为 64 nm (x=0.2)和 46 nm (x=0.5),但是与 800℃和 900℃煅烧后形成的晶粒尺寸相比增加较多。当 x=0.8 时, $LaFe_xCo_{1-x}O_3$ 钙钛矿前驱体经过煅烧得到钙钛矿含有杂质,这与 Fe 和 Co 的晶体构型分别为立方和六方,不能满足其形成无限置换固溶体的条件有关。

致 谢

感谢试验中、论文写作过程中给予分析指导和理论分析的石风俊教授,是您无限的耐心和渊博的知识促成试验的顺利完成。

参考文献 (References)

- [1] Yang, Z.Z., Zhao, S.B., Wong, C.P. and Yan, L. (2015) Synthesis and Properties of Nano-Perovskite Mg_{0.5}Nd_{0.5}CoO₃ by Co-Precipitation Technique. *Asian Journal of Chemistry*, **27**, 1865-1867. http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2015.18336
- [2] 孙立辉. LaFeO₃基氧化物对还原性气体的气敏性与机制研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [3] 周克斌. 含 Pd 钙钛矿型复合氧化物催化剂结构与催化性能的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2003.
- [4] Singh, R.N. and Lai, B. (2002) High Surface Area Lanthanum Cobaltate and It's A and B Sites Substituted Derivatives for Electrocatalysis of O₂ Evolution in Alkaline Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 45-55.

http://dx.doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00078-7

- [5] Hollingworth, J., Flavell, W.R., Thomas, A.G., et al. (1999) Electronic Structure and Reactivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cu_yO₃ and La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Cu_yO₄. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 101-103, 765-769. http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00364-8
- [6] Lamminen, J. and Kivisaari, J. (1991) Preparation of Air Electrodes and Long Run Tests. *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, 905-908. http://dx.doi.org/10.1149/1.2085745
- [7] Karlsson, G. (1983) Reduction of Oxygen of LaNiO₃ in Alkaline Solution. *Journal of Power Sources*, **10**, 319-331. http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(83)80014-7
- [8] 张喜梅, 李琳, 郭祀远, 等. 用溶胶 凝胶法制备纳米粉体时聚集现象的探讨[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(3): 155-159.
- [9] 林纪每, 赵孟科, 陈康宁. 含镧复合氧化物的合成及其电催化性能[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(1): 78-80.
- [10] 康振晋, 孙尚梅, 王轶, 等. La_{1-x}Sr_xCoO₃快速溶胶 凝胶法合成[J]. 延边大学学报, 2000, 26(1): 38-40.
- [11] 王秉济, 李梅君. 溶胶 凝胶法合成 LaCri.xFexCb 超细粉末[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 74-76.
- [12] 梁新义,秦永宁,齐晓周,等. 超声共沉淀法制备 LaCoO₃ 纳米微晶的研究[J]. 化学物理学报, 1998, 1(4): 375-378.
- [13] 方书农, 印洪元, 马福泰. 稀土钙钛矿型复合氧化物 $SmCo_xFe_{1-x}O_3$ 体系结构研究[J]. 杭州大学学报, 1999, 17(4): 493-494.
- [14] 姚根有,李延斌,逯宝娣,等. 共沉淀法制备超细 LaCoO₃ 中聚乙二醇的作用研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(2): 192-196.



期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: http://www.hanspub.org/Submission.aspx

期刊邮箱: ojns@hanspub.org