

# Effect of Iron Contents and Synthetic Methods on the Microstructure and Properties of Sr-Fe-Co Oxides

Xianping Dong<sup>1</sup>, Qing Li<sup>1</sup>, Xianghong Huang<sup>2</sup>, Lizhai Pei<sup>1</sup>, Qun Chen<sup>3</sup>, Qianfeng Zhang<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecular Engineering and Applied Chemistry, Anhui University of Technology, Ma'anshan

<sup>2</sup>College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou

<sup>3</sup>School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou

Email: zhangqf@ahut.edu.cn

Received: Jul. 31st, 2011; revised: Aug. 21st, 2011; accepted: Aug. 26th, 2011.

**Abstract:** The  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (SFC) oxides synthesized by the citrate method (CM) and solid state reaction (SSR) are analyzed in the paper. XRD results reveal that the phases of the SFC powders are dependent on the content of Fe. With the increase of iron content, the structure of SFC changed from perovskite to brownmillerite. SEM images show that the obtained powders have similar morphology with particle structure and uniform size distribution. The composition loss and phase transition of the powders are related to the synthetic methods by the thermal gravity-gravimetric analysis and differential scanning calorimeters (TGA/DSC) analysis of the SFC powders. The SFC powders synthesized by CM method show a more weight loss of various compositions than that synthesized by SSR method. And the synthetic method plays an important role on the oxygen absorption capacity of the SFC powders.

**Keywords:**  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  Oxides; Citrate Method; Solid State Reaction; Iron Contents

## 铁含量及合成方法对 Sr-Fe-Co 氧化物微结构和性能的影响

董贤平<sup>1</sup>, 李青<sup>1</sup>, 黄向红<sup>2</sup>, 裴立宅<sup>1</sup>, 陈群<sup>3</sup>, 张千峰<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>安徽工业大学分子工程与应用化学研究所, 马鞍山

<sup>2</sup>浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州

<sup>3</sup>常州大学石油化工学院, 常州

Email: zhangqf@ahut.edu.cn

收稿日期: 2011 年 7 月 31 日; 修回日期: 2011 年 8 月 21 日; 录用日期: 2011 年 8 月 26 日

**摘要:** 本文采用柠檬酸盐法(CM)和固态反应法(SSR)合成  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SFC), XRD 结果表明, 粉末的相态与铁含量有关, 随着铁含量增加, SFC 由钙钛矿型结构为主转为钙铁矿型结构为主。SEM 分析显示, 所得粉体颗粒形态结构相似, 大小均匀。热重-差热(TGA/DSC)分析表明, 粉末组成的损失和相变与合成方法密切相关, CM 法合成的粉体相对于 SSR 法合成的粉体各组分的质量损失更多, 同时, 合成方法的不同也对 SFC 粉末吸收氧气的的能力有很大影响。

**关键词:**  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  氧化物; 柠檬酸法; 固态反应法; 铁含量

### 1. 前言

自首次发现在混合氧化物中铁原子可以取代部分钴原子使钙钛矿型结构变得更加稳定以来<sup>[1]</sup>, 对

Sr-Fe-Co 钙钛矿型氧化物结构特性的研究开始成为非常热门的课题之一<sup>[2-4]</sup>。最近, 人们发现 Sr-Fe-Co 氧化物具有较高的氧离子电导率<sup>[5]</sup>, 并研究出采用钙钛矿

型金属氧化物吸着剂分离空气的分离方法<sup>[4]</sup>。根据钙钛矿型金属氧化物独特的性质, 即在高温缺氧条件下可以吸附大量高质量的氧气, 使其在高温条件下作为氧分离材料极具应用前景<sup>[6]</sup>, 如生产出富氧二氧化碳气流<sup>[7]</sup>、膜反应器催化甲烷部分氧化制合成气<sup>[8]</sup>、甲烷偶联氧化<sup>[9]</sup>、氧还原制备固体氧化物燃料电池(SOFC)和新阴极材料<sup>[10]</sup>等等。

氧渗透膜的性能受到如膜材料、膜厚度、膜微观结构等多因素的影响, 具有相同的组成部分的复合氧化物导电膜也可能具有不同的氧渗透量<sup>[11]</sup>, 主要是因为它们基于不同的合成方法得到的膜结构全有差异。而膜结构是影响其导电率和氧渗透量的一个关键的因素, 并且膜的微观结构对活化氧离子传输也有一定影响<sup>[12]</sup>。

钙钛矿型铁基氧化物是很好的氧渗透膜材料和减容材料<sup>[13]</sup>, SFC 是一种新型的钙钛矿材料, 在 800℃ 比其它氧化物具有更好的氧气吸附能力<sup>[4]</sup>, 同时 SFC 的稳定结构会表现出很高的电子和氧离子导电性<sup>[2]</sup>, 因此制备高品质钙钛矿型 SFC 具有十分重大的意义。本文分别通过 CM 和 SSR 法合成 SFC, 进一步探讨铁含量的差异和合成方法的不同对钙钛矿型 SFC 材料的显微结构和性能的影响。

## 2. 实验

试剂分别从相应公司购买: Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99.0%, Alfa Aesar), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99.4%, Fisher), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (98.4%, Fisher)。

CM 法: 将三种弱碱性硝酸盐和大于 50% 的柠檬酸混合并溶于大量去离子水中, 90℃~100℃ 聚合 3~4 小时, 后加热蒸发至出现棕色胶状物。将此棕色胶状物放入盒式炉(VALCAN 3-550)中, 120℃ 干燥 20 小时, 在 400℃ 维持 2 小时后去除有机物。冷却, 将所得粉体研磨 30 分钟, 将此产物 850℃ 烧结 8 小时, 其加热和冷却速率均为 5℃/min。

SSR 法: 将三种弱碱性硝酸盐与一定量的乙醇混合, 放入球磨机中碾压 16~20 小时。随后, 用乙醇清洗混合物, 再将乙醇蒸发, 得到红色产物。将此产物放入盒式炉(VALCAN 3-550)中在约 100℃ 条件下干燥。冷却后, 研磨 15~20 分钟, 将此产物 850℃ 煅烧 8 小时, 重复进行研磨和煅烧, 直至得到黑色粉末,

其加热和冷却速率均为 5℃/min。

高温处理产物: 将 CM 法和 SSR 法制备的部分 SFC 放入坩埚中, 通氦气 30 分钟, 然后加热到 895℃, 再退火处理 2 小时, 空气中冷却产物。最后, 将试样磨成细粉。

粉末的表征: X-射线衍射(XRD, Cu-Kα, λ = 1.5418, 2θ = 20°~80°) 表征产物, 扫描电镜(SEM, XL30 EFSEM, 加速电压为 30 kV)表征产物的形态和大小。SDTQ600 对产物做热重-差热(TGA/DSC)分析, 气氛分别为氦气(w<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.01%)和空气(w<sub>O<sub>2</sub></sub> = 21%), 气体流量为 100 mL/min, 加热范围为 200℃~900℃, 加热梯度为 10℃/min。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. SFC 粉末的晶体结构分析

#### 3.1.1. 铁含量对 SFC 粉末结构的影响

图 1 为 CM 法在不同含铁量条件下合成 SFC 的 XRD 衍射图。对比钙钛矿结构 SrFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 和钙铁矿结构 CaFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 XRD 数据可知, SFC 粉末的主要位相与 SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 相似<sup>[14]</sup>, 这表明合成的 SFC 粉末主要由钙钛矿结构组成。但是, 随着 SrFe<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 中 x 值的增大, 在图 1(b~d)中, 其钙钛矿结构衍射峰强度逐渐减弱, 而其钙铁矿结构衍射峰的强度却逐渐增强, 这表明, 随着铁含量增加, 部分 SFC 粉末的相位由钙

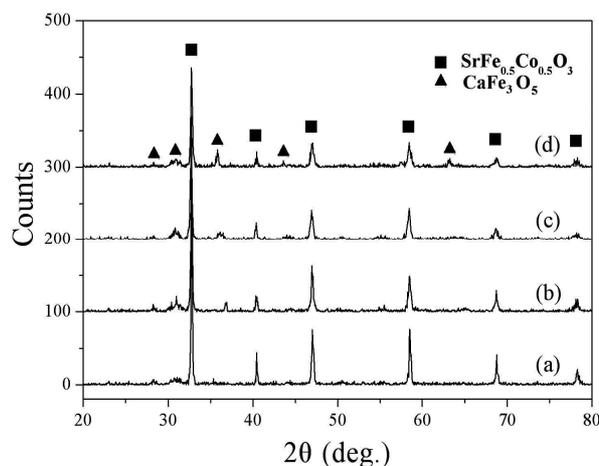


Figure 1. XRD patterns of the SrFe<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> samples synthesized by citrate method with different iron contents: (a) x = 0.5; (b) x = 0.75; (c) x = 1.0; (d) x = 1.25

图 1. CM 法在不同含铁量条件下合成 SrFe<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 粉的 XRD 衍射图: (a) x = 0.5; (b) x = 0.75; (c) x = 1.0; (d) x = 1.25

钛矿相变为钙钛矿相。XRD 结果表明, SFC 粉末的晶相取决于分子中铁的含量, 随着铁含量的增加, SFC 由以钙钛矿型结构为主转变为以钙铁矿型结构为主。

### 3.1.2. 合成方法对 SFC 粉末结构的影响

图 2 为室温条件下, 氦气气氛, CM 法和 SSR 法合成的 SFC 粉末的 XRD 衍射图, 结果表明, 不同方法合成的 SFC 具有不同的结构。

对比钙钛矿结构  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  和钙铁矿结构  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$  的 XRD 数据可知, 两组 SFC 粉末产物的主要结晶相是钙钛矿相。将图 2(a)和(b)的钙钛矿结构衍射峰作比较可发现, 图 2(a)的钙钛矿衍射峰强度比图 2(b)的钙钛矿衍射峰强度强, 同时, 在图 2(b)中亦出现较为明显的钙铁矿衍射峰, 而图 2(a)中钙铁矿衍射峰极不明显。图 3 为 895°C、氦气流条件下, 用不同的方法合成的 SFC 的 XRD 衍射峰, 由图可知, 图 3(b)相对于图 3(a), 其钙铁矿结构衍射峰较为明显。这表明, 相对于 SSR 方法而言, CM 法能得到更纯净的钙钛矿结构产物。

在材料的结构中, 通常反应条件起着重要的作用。对比两种方法和不同温度制得不同的 SFC 的 XRD 衍射图, 在图 4 中, 与室温条件下的 XRD 图相比, 895°C 条件下的钙铁矿结构衍射峰较为明显, 表明 SFC(SSR)试样高温处理后会分解产生更多的相。图 5 为氦气气氛, 室温和 895°C 条件下 SFC(CM)试样的 XRD 衍射图, 由图可知, 图 5(b)相对于图 5(a), 其钙铁矿结构衍射峰

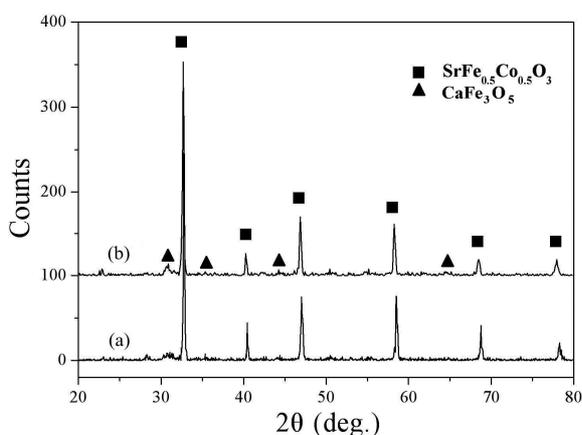


Figure 2. XRD patterns of the SFC samples at room temperature with helium flow synthesized by different methods: (a) Citrate method; (b) Solid state reaction  
图 2. 室温条件下不同方法合成的 SFC 粉末 XRD 衍射图: (a) CM 法; (b) SSR 法

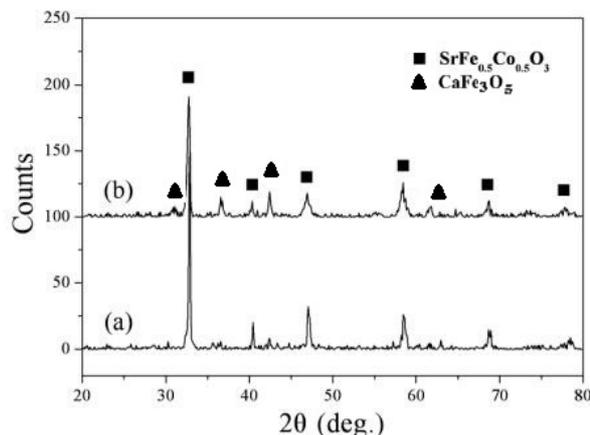


Figure 3. XRD patterns of the SFC samples at 895°C with helium flow synthesized by different methods: (a) Citrate method; (b) Solid state reaction  
图 3. 895°C 条件下不同方法合成的 SFC 粉末 XRD 衍射图: (a) CM 法; (b) SSR 法

的强度和峰数变化并没有如图 4 那样的明显。对于钙钛矿型氧化物, 当其氧含量偏离化学计量数较大时, 高温处理后, 氧含量增加, 钙钛矿型氧化物可能出现相变, 其结构由氧空缺有序的钙铁矿结构相变为无序的钙钛矿结构<sup>[15]</sup>, 因此几种钙钛矿型氧化物在温度变化时发生钙铁矿结构和钙钛矿结构间相变<sup>[16]</sup>。

综上所述, 合成方法和反应条件对 SFC 粉末的结构起着至关重要的作用。CM 法能够合成纯度更高的钙钛矿型 SFC, 且合成的精细粉末在 895°C 和室温条件下均展示出良好的化学稳定性, 能较好的保持原始的结构。采用 SSR 法合成的试样纯度不高, 其 XRD 衍射峰在温度升高时亦出现了明显的变化。

## 3.2. 铁含量及合成方法对 SFC 粉末质量损失的影响

### 3.2.1. 铁含量对 SFC 粉末质量损失的影响

图 6 为氦气流保护下, CM 法合成 SFC 试样的 TGA 曲线。由 TGA 曲线可知, 四组试样重量的降低主要趋势几乎相同, 在 300°C 之前试样的质量变化大约是 0.5%。从 300°C 到 550°C 四个试样的质量迅速减少, 尤其是  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  试样(图 6(a)), 要比其他三个试样质量下降趋势更明显, 同时  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{SrFe}_{1.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  的质量变化十分相似。当温度缓慢升到 900°C, 四组试样的质量减少都趋于缓慢。最后, 四组试样重量保持约为原先的 97.25%到 97.75%。

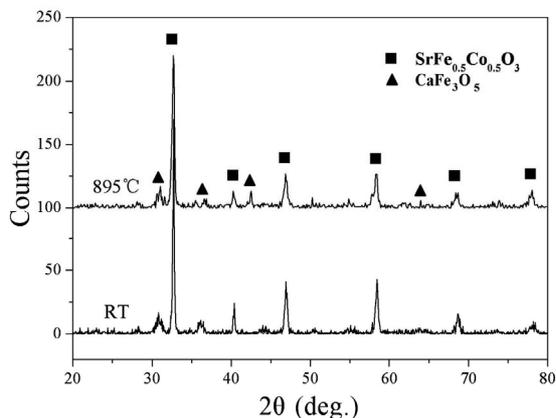


Figure 4. XRD patterns of the SFC samples at room temperature and 895°C with helium flow synthesized by solid state reaction

图 4. 氦气流条件下, 室温和 895°C 的 SFC(SSR) 试样的 XRD 衍射图

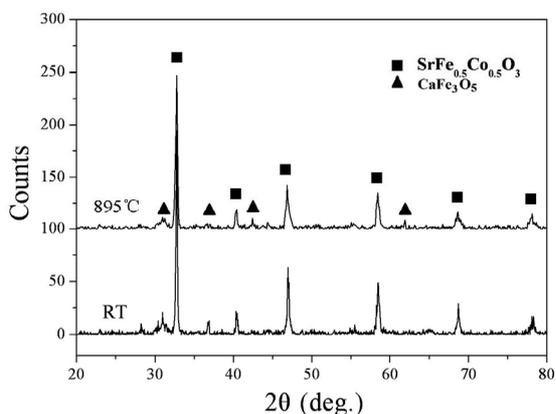


Figure 5. XRD patterns of the SFC samples at room temperature and 895°C with helium flow synthesized by citrate method

图 5. 氦气流条件下, 室温和 895°C 的 SFC(CM) 试样的 XRD 衍射图

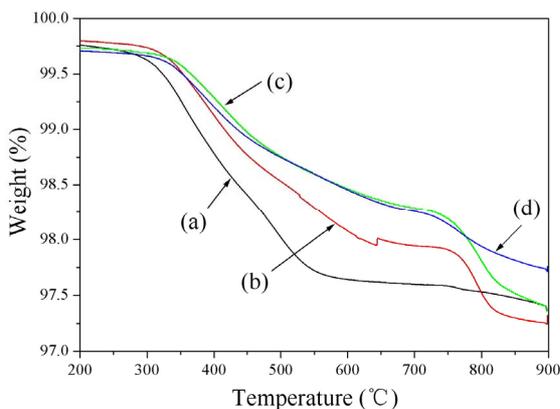


Figure 6. Temperature dependence of the weight loss of the  $SrFe_xCo_{0.5}O_{3-\delta}$  samples synthesized by citrate method in helium: (a)  $x = 0.5$ ; (b)  $x = 0.75$ ; (c)  $x = 1.0$ ; (d)  $x = 1.25$

图 6. 氦气流保护下, CM 法合成  $SrFe_xCo_{0.5}O_{3-\delta}$  试样的 TGA 曲线: (a)  $x = 0.5$ ; (b)  $x = 0.75$ ; (c)  $x = 1.0$ ; (d)  $x = 1.25$

加热过程中, 质量的减轻可以分为四个阶段: 失水, 失去表面的氧气和二氧化碳, 失去  $\alpha$  相-氧和  $\beta$  相-氧, 氧的相位变化。  $\alpha$  相-氧和  $\beta$  相-氧归于晶格氧, 晶格氧的损失极少量, 可以忽略。对四组 SFC 试样的 TGA 结果进行总结,  $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ 、 $SrFe_{0.75}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ 、 $SrFeCo_{0.5}O_{3-\delta}$  和  $SrFe_{1.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  总质量损失分别为 2.64%、2.74%、2.61%和 2.25%。高温处理使铁原子氧化, 从而增加试样的氧含量, 因此  $SrFe_{1.25}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  试样中含铁量较多, 其总质量的变化要小于其它三个试样。

### 3.2.2. 合成方法对 SFC 粉末质量损失的影响

图 7 为 CM 法和 SSR 法制备的  $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  试样在氦气条件下加热的 TGA 曲线, 显示其质量损失的趋势。由图 7 可知, 两组试样的质量变化趋势基本相似, 从 200°C 到 770°C, 两组试样的质量降低幅度都较小, 从 770°C 到 850°C, 两组试样的质量迅速减少, 850°C 后都基本趋于稳定。同前所述, 质量的减轻亦分为四个阶段,  $\alpha$  相-氧和  $\beta$  相-氧归于晶格氧, 亦忽略晶格氧的极少量损失。

表 1 为氦气保护下不同方法制备的  $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  试样组份质量减少的变化情况, 由表 1 可知, SFC(CM) 试样组份质量减少的情况比 SFC(SSR) 试样组份更明显。根据柠檬酸方法的聚合反应过程, 普遍认为, 金属离子螯合物和柠檬酸是通过 -OH, -COOH 基团和中间桥联的柠檬酸分子形成了高分子。诚然, 柠檬酸分

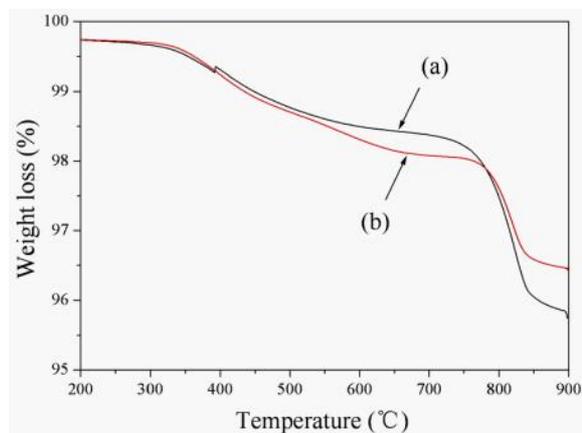


Figure 7. Temperature dependence of the weight loss of the  $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  samples in helium. (a) Citrate method; (b) Solid state reaction

图 7. 在氦气条件下不同方法合成的  $SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  试样的 TGA 曲线: (a) CM 法; (b) SSR 法

**Table 1. Weight loss of the SrFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> samples with helium flow synthesized by different methods: (a) Citrate method; (b) Solid state reaction**  
**表 1. 氦气流条件下不同合成方法制备的 SrFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 的试样组份质量减少情况: (a) CM 法; (b) SSR 法**

	The loss of moisture water etc.		The loss of α-oxygen		The loss of β-oxygen		The loss of p-oxygen	
	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)
(a)	30.3~323.3	0.39	323.3~726.7	1.30	726.7~847.1	2.20	847.1~897.6	0.27
(b)	30.9~327.9	0.35	327.9~760.1	1.64	760.1~848.5	1.42	848.5.2~898.2	0.13

子也可以直接聚合,使得溶液越来越粘,最后成了一种高分子的状态。最终,水分被蒸发完全导致混合的粘性凝胶物膨胀,产生了棕色气泡,形成多孔结构<sup>[17]</sup>。在 SSR 法中,使用球磨机研磨物料后再进行化学反应,得到结构致密的 SFC 试样。因而 CM 法所合成的试样中比 SSR 法有更多的空缺。

表 2 比较了两种合成方法制备的 SrFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 试样在空气条件下的质量损失情况,SFC(CM)试样在 101 °C~332.2°C 质量损失是-0.1%,其原因是多孔粉末导致更多的氧被吸收。在 101 °C~332.2°C 环境下,SFC 试样中水量、二氧化碳释放量要小于氧的吸收量。相反,由于 SFC(SSR)试样结构致密,可以有效地阻止吸收氧气,所以 SSR 法试样在空气中水分的减少和在氦气保护下较相似。在空气中 SFC(CM)试样的 α 相-氧的损失也要小于 SFC(SSR),随着温度的增加,氧解吸率的速度比氧气吸收速率快,在 SFC(CM)试样中,解吸氧远远多于吸附氧。由表 2 可知,SFC(SSR)试样中大量的 β 相-氧和氧的相变保持不变。此外,在氦气中各种成分质量的减少明显超过在空气中的情况,主要是因为多孔结构的 SFC(CM)试样可以从空气中吸收更多的氧进入其空缺位置,同时多孔结构可使其组分更易挥发,因此,SFC(CM)试样的质量减少也多于 SFC(SSR)试样。

### 3.3. SFC 粉末的吸氧能力

氧的吸附能力是与非化学计量氧钙钛矿型复合氧化物值 δ 相关联的。在任何给定的温度和氧分压,通过下列公式计算 δ<sup>[18]</sup>:

$$\delta_{He} = \delta_0 + \left[ \frac{w - w_{He}}{w_0} \right] \frac{M_w}{M_0} \quad (1)$$

**Table 2. Weight loss of the SFC samples with air flow synthesized by different methods: (a) Citrate method; (b) Solid state reaction**  
**表 2. 空气流条件下不同合成方法制备的 SFC 的试样组份质量减少情况: (a) CM 法; (b) SSR 法**

	The loss of moisture water etc.		The loss of α-oxygen		The loss of β-oxygen		The loss of p-oxygen	
	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)	T(°C)	W(%)
(a)	101.0~332.2	-0.10	332.2~760.6	0.84	760.6~875.9	1.48	875.9~897.5	4.75 × 10 <sup>-4</sup>
(b)	100.0~325.8	0.34	325.8~898.4	1.13				

$$\delta_{air} = \delta_0 + \left[ \frac{w_0 - w_{air}}{w_0} \right] \frac{M_w}{M_0} \quad (2)$$

式中, δ<sub>He</sub> 和 δ<sub>air</sub> 分别表示金属氧化物在氦气和空气中的非化学计量氧, δ<sub>0</sub> 和 w<sub>0</sub> 分别是室温和 1 个大气压条件下的初始非化学计量氧和试样的质量。M<sub>w</sub> 和 M<sub>0</sub> 分别是试样的平均摩尔质量和氧原子的分子量。钙钛矿型复合氧化物的氧吸附能力是由试样的非化学计量氧通过下列公式计算<sup>[18]</sup>:

$$q = \frac{\delta_{He} - \delta_{air}}{2M_w} = \frac{1}{2M_0} \left[ \frac{w_{air}}{w_{(0)air}} - \frac{w_{He}}{w_{(0)He}} \right] \quad (3)$$

$$q = \frac{1}{2M_0} [\Delta w_{air} - \Delta w_{He}] = \frac{\Delta w_{air}}{2M_0} - \frac{\Delta w_{He}}{2M_0} \quad (4)$$

式中, q 是氧气吸附量(mmol/g), w<sub>(0)air</sub> 和 w<sub>(0)He</sub> 分别是试样在空气和氦气中的初始质量。Δw<sub>air</sub> 和 Δw<sub>He</sub> 分别是试样在空气和氦气中质量变化率。

#### 3.3.1. 铁的含量对 SFC 粉末氧气吸收能力的影响

图 8 为氦气条件下铁的含量对 SrFe<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 试样中氧气的损失量的关系图,在四个试样中 α 相-氧的损失比其它种类的氧明显多。α 相-氧与氧平衡位置的空缺,导致引入一个(a)点的替代点,由于(b)阳离子低化合价的减少导致 β 相-氧解吸<sup>[19]</sup>。改变试样中的铁含量会导致三种氧损失的明显变化, α 相-氧的数量在铁含量从 0.5 增加到 0.75 时略有减小,但在铁含量从 0.75 增加到 1.0 时迅速增长,铁含量超过 1.0 后 α 相-氧的数量从几乎没有出现变化。然而, β 相-氧的数量在铁含量从 0.5 增加到 1.0 时持续减少,当试样中的铁含量改变,与 α 相-氧和 β 相-氧的损失相比之,相变后损失的氧气少得多。铁含量对 SrFe<sub>x</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> 试样的氧气

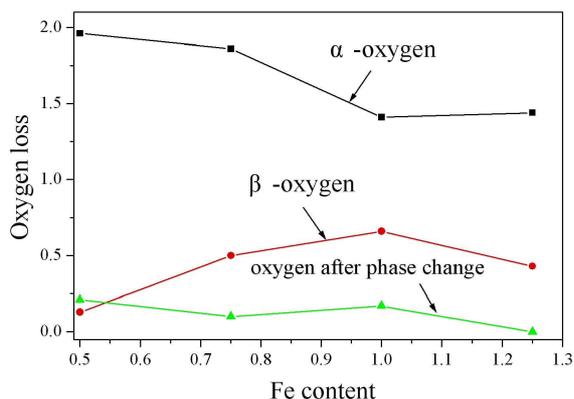


Figure 8. Fe content dependence of the oxygen loss of the  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  samples in helium

图 8. 氦气流条件下铁含量对  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  试样中氧气损失的影响

损失起重要的作用, 铁含量的增加导致  $\alpha$  相-氧和  $\beta$  相-氧的损失。

### 3.3.2. 合成方法对 SFC 粉末氧气吸收能力的影响

图 9 为两种合成方法的温度与氧气吸附容量关系图, 由图可知, CM、SSR 两种方法合成的  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  试样氧气吸附曲线相似。当温度低于  $850^\circ\text{C}$  时, SFC(CM) 试样的氧气吸附容量高于 SFC(SSR) 试样, 主要是因为 SFC(CM) 试样的多孔结构。温度从  $320^\circ\text{C}$  增加到  $600^\circ\text{C}$  时, SFC 试样的氧气吸附容量( $q$ )增加缓慢。从  $320^\circ\text{C}$ ~ $580^\circ\text{C}$ (CM)和  $320^\circ\text{C}$ ~ $650^\circ\text{C}$ (SSR), SFC 试样氧气吸收能力迅速增长; 从  $580^\circ\text{C}$ ~ $740^\circ\text{C}$ (CM)和  $650^\circ\text{C}$ ~ $860^\circ\text{C}$ , (SSR)SFC 试样的氧气吸附容量缓慢降低。在  $580^\circ\text{C}$ ~ $860^\circ\text{C}$  温度范围氧气吸附容量的最小值分别为  $760^\circ\text{C}$ (CM)  $3.1 \times 10^{-3}$  mmol/g 和  $740^\circ\text{C}$ (SSR) 0.002 mmol/g。从  $740^\circ\text{C}$ ~ $840^\circ\text{C}$ (CM)和  $760^\circ\text{C}$ ~ $850^\circ\text{C}$ (SSR), 试样的氧气吸附快速地增加, 在  $840^\circ\text{C}$  时, SFC(CM)的氧气吸附值达到最大值为  $7.1 \times 10^{-3}$  mmol/g, 之后又迅速降低。对于 SFC(SSR)试样, 在温度高于  $850^\circ\text{C}$  后, SFC(SSR) 试样的氧气吸附容量值几乎保持不变。

将两种合成方法制得的  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  试样的氧气吸附容量值相比较可知, SFC(CM) 试样比 SFC(SSR) 试样具有更好的氧气吸附能力。一般认为氧气吸附能力与 SFC 试样的结构有关, 类似于  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ <sup>[2,4]</sup>, SFC 试样的结构是钙钛矿和岩盐层两种结构交替的共生相, 温度低于  $800^\circ\text{C}$  时主要是 SFC 试样的空缺促进了氧气的吸附。

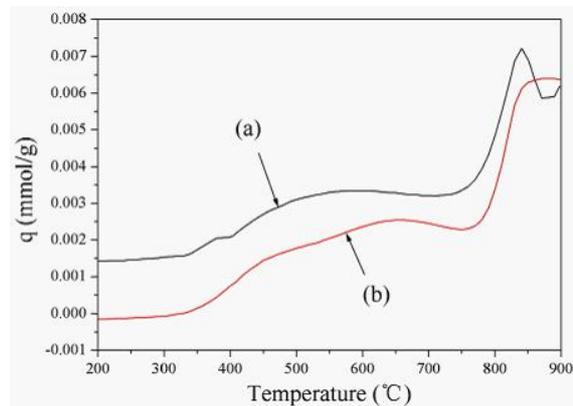


Figure 9. Temperature dependence of the oxygen sorption capacity of the  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  samples synthesized by different methods: (a) Citrate method; (b) Solid state reaction

图 9. 温度变化下不同合成方法制备的  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  试样的氧气吸附容量: (a) CM 法; (b) SSR 法

### 3.4. 合成方法对 SFC 粉末试样形态的影响

图 10 为 SFC 不同倍率的 SEM 照片,  $\text{SrFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (图 10(a)和(b))、 $\text{SrFe}_{0.75}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (图 10(c)和(d))、 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (图 10(e)和(f))和  $\text{SrFe}_{1.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (图 10(g)和(h))粒径的平均大小分别约为  $0.6 \mu\text{m}$ 、 $0.3 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m}$  和  $0.4 \mu\text{m}$ 。该  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  样品的晶粒尺寸小的原因可能是由于球磨细化的时间相对长。因此, 铁含量对晶粒尺寸和所得粉体形态无明显的影响。由  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  样品的 SEM 照片可知, SFC 样品呈聚集状态。 $\text{SrFe}_{1.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  样品呈致密、均匀、细小的多孔结构, 而其它三种样品表现为有点疏松和开放的多孔结构。

合成方法对 SFC 试样的微观结构也起着重要作用, 图 11 显示 CM 和 SSR 法合成的 SFC 试样的形貌。对于由 CM 方法合成的 SFC 试样, 图 11(a)中可以看到明显的针形结构。而由 SSR 法合成的样品显示了从  $0.3 \mu\text{m}$ ~ $0.7 \mu\text{m}$ (图 11(b))的球形结构, 粒度分布均匀。球形颗粒的形成可能是由于很长一段时间球磨过程使得颗粒较小, 并在固相反应过程中变得更加均匀, 所以, 柠檬酸方法是聚合反应中出现了柠檬酸过程<sup>[20]</sup>, SFC 试样的针状形貌形成于去除有机化合物之后。

## 4. 结论

本文对铁含量及合成方法对 SFC 粉末形貌和性质的影响进行了研究, 并通过 XRD、SEM 和 TGA/DSC 进行了分析, 结论如下:

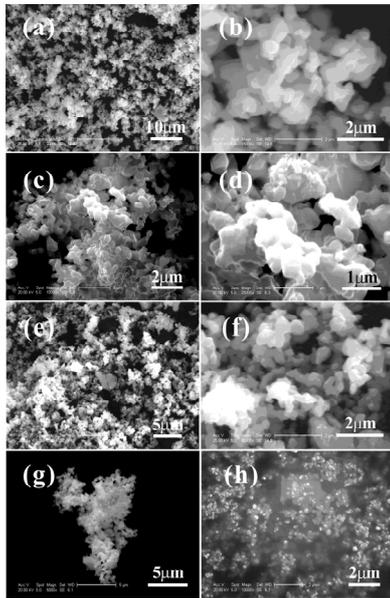


Figure 10. SEM images of the  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  samples with different magnifications: (a) and (b)  $x = 0.5$ ; (c) and (d)  $x = 0.75$ ; (e) and (f)  $x = 1.0$ ; (g) and (h)  $x = 1.25$

图 10.  $\text{SrFe}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_\delta$  样品的不同倍率的 SEM 照片: (a)和(b)  $x = 0.5$ ; (c)和(d)  $x = 0.75$ ; (e)和(f)  $x = 1.0$ ; (g)和(h)  $x = 1.25$

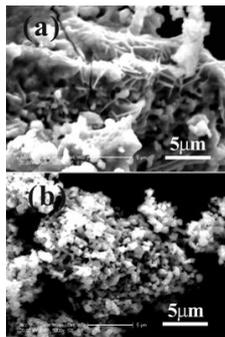


Figure 11. SEM images of the SFC samples synthesized by different methods. (a) Citrate method; (b) Solid state reaction

图 11. CM 和 SSR 法合成的 SFC 试样的形貌: (a) CM 法; (b) SSR 法

1) SFC 粉末的显微结构和性能取决于 SFC 中的铁含量和合成方法, 随着铁含量的增加, SFC 由钙钛矿型结构为主转变为钙铁矿型结构为主。XRD 结果表明, 随着铁含量的增加 SFC 粉末的相对稳定性变差。

2) TGA 结果表明, SFC(CM)试样的多孔结构, 使得 SFC(CM)试样比 SFC(SSR)试样质量损失的多。SFC 粉末的氧气吸附容量结果表明, 在  $840^\circ\text{C}$ , SFC(CM)试样比 SFC(SSR)试样具有更好的氧气吸附能力, 其值为  $7.1 \times 10^{-3}$  mmol/g。SEM 结果表明, 通过不同的方法合成的粉可以产生针状(CM)和球状结构(SSR)不同

的颗粒形貌和结构。

## 5. 致谢

感谢科技部 863 计划新材料研究专题(2009 AA03Z5 29)和教育部“新世纪优秀人才”支持计划(NCET-08-06 18)。

## 参考文献 (References)

- [1] Y. Teraoka, H. M. Zhang and N. Yamazoe. Oxygen-sorptive properties of defect perovskite-type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Chemistry Letters, 1985, 12(9): 1367.
- [2] B. Ma, U. Balachandra. Oxygen nonstoichiometry in mixed conducting  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ . Solid State Ionics, 1997, 100(1-2): 53-62.
- [3] J. Hu, H. S. Hao, C. P. Chen, et al. Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1-2): 809-814.
- [4] Q. H. Yin, J. Kniep and Y. S. Lin. Oxygen sorption and desorption properties of Sr-Co-Fe oxide. Chemical Engineering Science, 2008, 63(8): 2211-2218.
- [5] W. Liu, G. G. Zhang, S. Xie, C. S. Chen, et al. Electrical conduction and oxygen transport in  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  oxide membranes. Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): 727-730.
- [6] Z. H. Yang, Y. S. Lin and Y. Zeng. High-temperature sorption process for air separation and oxygen removal. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, 41(11): 2775-2784.
- [7] Q. Yang, Y. S. Lin. Fixed-bed performance for production of oxygen enriched carbon dioxide stream by perovskite-type ceramic sorbent. Separation and Purification Technology, 2006, 49(1): 27-35.
- [8] U. Balachandran, J. T. Duse, R. L. Mieville, et al. Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas. Applied Catalysis A: General, 1995, 133(7): 19-29.
- [9] Y. Zeng, Y. S. Lin and S. L. Swartz. Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. Journal of Membrane Science, 1998, 150(1): 87-98.
- [10] J. Liu, A. C. Co, V. I. Birss and S. Paulson. Oxygen reduction at sol-gel derived  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  cathodes. Solid State Ionics, 2006, 177(3-4): 377-387.
- [11] X. Qi, Y. S. Lin and S. L. Swartz. Electrical transport and oxygen permeation properties of lanthanum cobaltite membranes synthesized by different methods. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(3): 646-653.
- [12] K. Zhang, Y. L. Yang, D. Ponnusamy, et al. Effect of microstructure on oxygen permeation in  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Journal of Materials Science, 1999, 34(6): 1367-1372.
- [13] Y. Teraoka, H. Shimokawa, C. Y. Kang, et al. Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials. Solid State Ionics, 2006, 177(32): 2245-2248.
- [14] C. Y. Tsai, A. G. Dixon, W. R. Moser, et al. Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1997, 43(11A): 2741-2750.
- [15] Y. Teraoka, M. Yashimatsu, N. Yamazoe, et al. Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides. Chemistry Letters, 1984, 13(6): 893-896.
- [16] Z. H. Yang, L. S. Lin. Synergetic thermal effects for oxygen sorption and order-disorder transition on perovskite-type oxides. Solid State Ionics, 2005, 176(1-2): 89-96.
- [17] Y. Zeng, Y. S. Lin. Synthesis and properties of copper and samarium doped yttria-bismuth oxide powders and membranes.

- Journal of Materials Science, 2001, 36(5): 1271-1276.
- [18] Q. H. Yin, Y. S. Lin. Beneficial effect of order-disorder phase transition on oxygen sorption properties of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 2007, 178(1-2): 83-89.
- [19] B. Ma, U. Balachandran, J. H. Park, et al. Electrical transport properties and defect structure of  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(5): 1736-1744.
- [20] W. Q. Jin, S. G. Li, P. Huang, et al. Tubular lanthanum cobaltite perovskite-type membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. *Journal of Membrane Science*, 2000, 166(14): 13-22.