

文章编号: 1000-324X(2006)02-0357-06

SrO-CeO₂ 体系化合物的固相反应机理研究

符史流, 戴 军, 丁球科
(汕头大学物理系, 汕头 515063)

摘 要: 以 SrCO₃ 和 CeO₂ 为原料, 采用 XRD 和 TG/DTA 分析技术研究了 SrO-CeO₂ 体系化合物的物相形成过程. 结果发现, 当灼烧温度低于 950°C 时, 原始粉料只反应生成 Sr₂CeO₄; 而当灼烧温度高于 950°C 时, 在反应的初始阶段, 原始粉料中同时出现 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相, 在 950°C 附近, 主要产物为 Sr₂CeO₄, 在 1000°C 以上, 主要产物为 SrCeO₃. SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相分别存在着两种形成机制, 当温度高于 1000°C 时, SrCeO₃ 由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成, 而 Sr₂CeO₄ 则由 SrCeO₃ 和 SrO 反应生成; 当温度低于 950°C 时, Sr₂CeO₄ 由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成, 而在 950°C 附近 SrCeO₃ 则由 Sr₂CeO₄ 和 CeO₂ 反应生成. 依据这些实验结果, 给出了 SrO-CeO₂ 体系固相反应规律, 并对 SrCeO₃ 衍射数据 JCPDS36-980 的错误结果进行了分析. 荧光光谱测试结果表明, Sr₂CeO₄ 物相的形成机制对其激发光谱产生明显的影响.

关键词: 形成机制; SrCeO₃; Sr₂CeO₄; SrO-CeO₂ 体系

中图分类号: O 614, TQ 13 **文献标识码:** A

1 引言

在 SrO-CeO₂ 体系中, 复合氧化物 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 由于具有重要的理论研究和实际应用价值而引起人们的普遍关注. 1981 年 Iwahara 等人^[1]关于 SrCeO₃ 的研究工作开创了高温质子导体的研究领域. 以 SrCeO₃ 为母体材料, 通过掺杂和离子置换可以得到一系列质子导电材料^[2~5], 并可用于氢能的转化、高温燃料电池和气体传感器等. 1998 年 Danielson 等人^[6,7]在 SrO-CeO₂ 体系中发现了一种重要的发光材料 Sr₂CeO₄, 这是迄今为止所发现的唯一四价稀土发光材料. 它吸收紫外线产生电荷迁移跃迁而发出明亮的蓝色光, 是一种极具潜力的光致发光和场致发光材料^[8]. 目前人们已分别利用高温固相法^[1,6]、溶胶-凝胶法^[9,10]、微波合成法^[4,11]和化学共沉淀法^[8]合成了这两种化合物, 并对各自的性质进行了大量的研究. 作者使用机械球磨和反应烧结相结合的方法制备了 Sr₂CeO₄ 发光粉^[12], 并对其物相的形成过程进行了研究. 本文采用 XRD 和 TG/DTA 分析技术研究了 SrO-CeO₂ 体系化合物的固相反应规律. 在以前报道的一些相关文献中, 由于对 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相的形成过程缺乏认识, 导致了一些典型的错误结果, 如 SrCeO₃ 衍射数据 JCPDS36-980^[13]. 因而研究 SrO-CeO₂ 体系化合物的固相反应机理具有重要的意义.

2 实验方法

实验所用原料 SrCO₃ 为分析纯, CeO₂ 的纯度为 99.99%. 按所需配比称取相应量的

收稿日期: 2005-01-21, 收到修改稿日期: 2005-04-05

基金项目: 汕头大学基金会基金 (934064)

作者简介: 符史流 (1966-), 男, 副教授. E-mail: slfu@stu.edu.cn

SrCO_3 和 CeO_2 原料, 在玛瑙研钵中充分研磨后装入陶瓷坩埚, 置于马弗炉在空气气氛中进行灼烧, 烧结温度为 $850\sim 1200^\circ\text{C}$. 样品的晶体结构用日本 SHIMADZU 公司的 XD-610 型 X 射线粉末衍射仪测定, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ 线 ($\lambda=0.15405\text{nm}$). 差热和热重分析用北京光学仪器厂生产的 LCT-1 型分析仪测量, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间为室温至 1200°C . 激发和发射光谱采用 Perkin Elmer 公司的 LS55 型荧光光谱仪测定, 用 Xe 灯作激发光源.

3 结果和讨论

3.1 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 的形成机制

图 1 分别给出了 SrCO_3 粉料和 $\text{SrCO}_3/\text{CeO}_2$ 混合粉料的 TG/DTA 分析曲线. 对于 SrCO_3 粉料 (图 1(a)), TG 曲线上 $835\sim 1010^\circ\text{C}$ 内的失重是由于 SrCO_3 在分解过程中 CO_2 的释放所致; 在该温区内, DTA 曲线上出现明显的吸热峰, 其间位于 930°C 附近的窄吸热峰对应于 SrCO_3 的固态相变. 对于摩尔比分别为 2:1 (图 1(b)) 和 1:1 (图 1(c)) 的 $\text{SrCO}_3/\text{CeO}_2$ 混合粉料, 实验时保持混合粉料中 SrCO_3 的质量与上述纯 SrCO_3 粉料质量相等. 由图可见, 两种混合粉料的热失重温区和 DTA

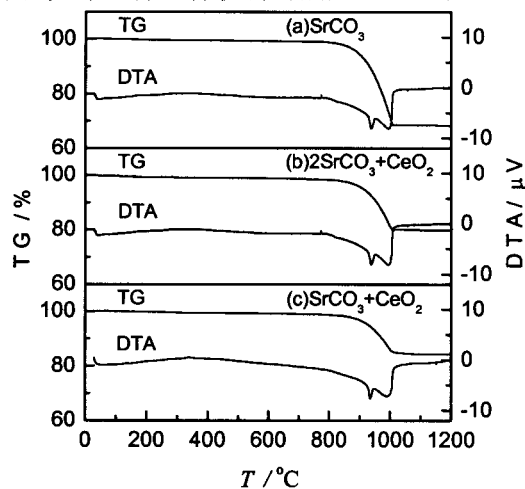


图 1 SrCO_3 和 CeO_2 混合粉料的 TG/DTA 分析曲线

Fig. 1 TG/DTA curves of the mixture of SrCO_3 and CeO_2 powders

曲线与 SrCO_3 粉料的测量结果基本一致, 在 $835\sim 1010^\circ\text{C}$ 失重温区内, 图 1(b)、(c) 样品分别失重约 18% 和 13%, 这与混合粉料中 CO_2 的释放所导致的失重基本吻合. 选取升温至 1010°C 后的混合粉料进行物相分析, 结果显示样品中除了含有原始粉料相外, 还反应生成了 Sr_2CeO_4 和 SrCeO_3 目标相. 上述实验结果说明 SrCO_3 和 CeO_2 混合粉料在升温时的失重和吸热来源于 SrCO_3 的分解, 而目标相的生成来源于 SrO 和 CeO_2 的固相反应. 由图 1(b)、(c) 可见, 当 SrCO_3 在 1010°C 附近分解完毕后, 随着温度继续上升至 1200°C , SrO 和 CeO_2 仍将继续反应, 但 DTA 曲线比较平滑, 反应过程中的差热表现不明显.

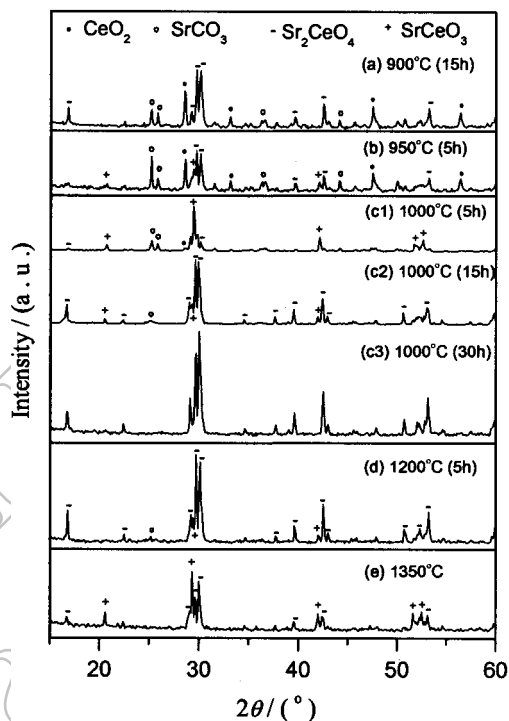


图 2 SrCO_3 和 $\text{CeO}_2(2:1)$ 混合粉料经不同温度灼烧后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the mixture of SrCO_3 and $\text{CeO}_2(2:1)$ powders calcined at different temperatures

图 2、3 分别给出了摩尔比为 2:1 和 1:1 的 SrCO₃/CeO₂ 混合粉料经不同温度灼烧后的 XRD 图谱. 由图 2(a)、图 3(a) 可见, 在 900°C 灼烧时, 两种混合粉料中均只出现 Sr₂CeO₄(JCPDS22-1422) 新生物相, 在该温度下, SrCO₃ 和 CeO₂(2:1) 粉料的最终反应产物为纯相的 Sr₂CeO₄, 而 SrCO₃ 和 CeO₂(1:1) 粉料的最终反应产物是 Sr₂CeO₄ 和 CeO₂ 的混合物. 实验时以 10°C 的温度间隔确定了上述固相反应现象的温度区间为 870~940°C. 当灼烧温度上升至 950°C 时 (图 2(b) 和图 3(b1)), 在反应的初始阶段, 样品中同时出现 Sr₂CeO₄ 和 SrCeO₃(JCPDS23-1412) 新生物相, 主要产物为 Sr₂CeO₄; 但随着灼烧温度上升至 1000°C (图 2

表 1 Sr₂CeO₄ 和 SrCeO₃ 物相在不同灼烧温度下的生成反应式

Table 1 Reaction formulas leading to the formation of Sr₂CeO₄ and SrCeO₃ at different temperatures

Compounds	Firing temperature	Reaction formulas
Sr ₂ CeO ₄	$T < 950^\circ\text{C}$	(1) $2\text{SrO} + \text{CeO}_2 \rightarrow \text{Sr}_2\text{CeO}_4$
	$T > 1000^\circ\text{C}$	(2) $\text{SrCeO}_3 + \text{SrO} \rightarrow \text{Sr}_2\text{CeO}_4$
SrCeO ₃	$T \sim 950^\circ\text{C}$	(3) $\text{Sr}_2\text{CeO}_4 + \text{CeO}_2 \rightarrow 2\text{SrCeO}_3$
	$T > 1000^\circ\text{C}$	(4) $\text{SrO} + \text{CeO}_2 \rightarrow \text{SrCeO}_3$

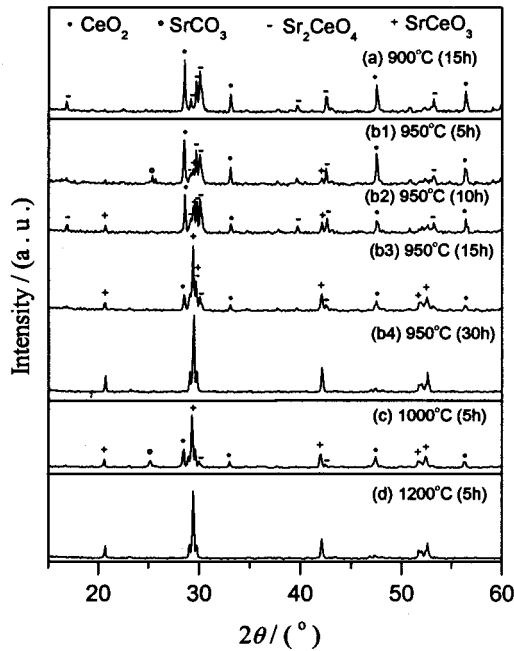


图 3 SrCO₃ 和 CeO₂(1:1) 混合粉料经不同温度灼烧后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the mixture of SrCO₃ and CeO₂ (1:1) powders calcined at different temperatures

见表 1 中的式 (1); 而对于 SrCO₃ 和 CeO₂(1:1) 混合粉料, 由图 3(b1)、(b2)、(b3)、(b4) 可看出, 在 950°C 进行固相反应时, 反应初始阶段的主要产物为 Sr₂CeO₄, 随着灼烧时间的增加, 其含量是一个先增加而后逐渐减少直至消失的过程, 当 SrCO₃ 相提前消失后, Sr₂CeO₄ 和 CeO₂ 继续反应生成最后稳定的 SrCeO₃ 相. 因而 SrCeO₃ 物相的形成过程是先按反应式

(c1) 和图 3(c), 反应初始阶段的主要产物变为 SrCeO₃. 在 950~1200°C 的温度范围内, 两种粉料最终均可获得各自的目标相, 但在不同的灼烧温度下, Sr₂CeO₄ 和 SrCeO₃ 物相的形成过程均存在着明显的差别, 表 1 分别列出了两种物相的生成反应式. 当灼烧温度低于 950°C 时, Sr₂CeO₄ 是由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成的, 反应式

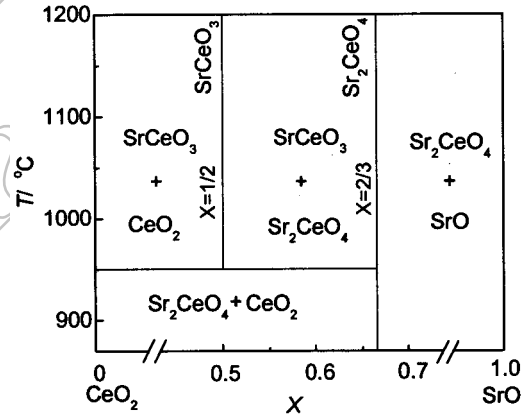


图 4 SrO-CeO₂ 体系的相关系

Fig. 4 Phase composition of SrO-CeO₂ system

(1) 反应生成 Sr_2CeO_4 , Sr_2CeO_4 再与 CeO_2 进行反应生成 SrCeO_3 , 反应式见表 1 中的式 (3). 当灼烧温度高于 1000°C 时, SrCO_3 和 CeO_2 混合粉料将优先反应生成 SrCeO_3 , 在 1200°C 灼烧 5h 即可获得纯相的 SrCeO_3 样品 (图 3(d)), 它是由 SrO 和 CeO_2 直接反应生成的, 反应式见表 1 中的式 (4); 而对于 SrCO_3 和 $\text{CeO}_2(2:1)$ 混合粉料, 由图 2(c1)、(c2)、(c3) 可看出, 在 1000°C 进行固相反应时, 由于 SrCeO_3 物相的优先生成, CeO_2 原料相提前消失, 尔后随着灼烧时间的继续增加, SrCeO_3 和 SrO 继续反应生成 Sr_2CeO_4 . 当灼烧温度为 1200°C 时 (图 2(d)), Sr_2CeO_4 的形成过程与 1000°C 时的情形类似. 因此, 当灼烧温度高于 1000°C 时, Sr_2CeO_4 物相的形成过程是先形成中间相 SrCeO_3 , SrCeO_3 再与 SrO 反应生成 Sr_2CeO_4 , 反应式见表 1 中的式 (2). 图 2(e) 为纯相 Sr_2CeO_4 样品经 1350°C 灼烧后的 XRD 图谱, 由图可见, Sr_2CeO_4 在 1350°C 明显产生分解, 变成 SrCeO_3 . 对于在不同灼烧温度下合成的纯相 Sr_2CeO_4 或 SrCeO_3 样品, 其 XRD 谱没有明显差别, 说明形成机制的差别对晶体结构没有明显影响.

3.2 SrO-CeO_2 体系的固相反应规律

SrCeO_3 和 Sr_2CeO_4 均属于正交晶系, 但其结构差别较大. 在 Sr_2CeO_4 中, Ce 离子与 6 个氧离子形成八面体配位, 其中一个 CeO_6 平面上的 4 个氧离子分别被另外两个 CeO_6 八面体共用, 形成八面体共边的一维链状结构, 而剩下的两个反式终端氧离子与 Sr^{2+} 配位. 而对于 SrCeO_3 , 每个 CeO_6 八面体通过共角的方式互相连接, 形成 CeO_6 八面体网络结构. 在以 SrCO_3 和 CeO_2 为原料制备这两种化合物时, 当灼烧温度低于 950°C 时只反应生成 Sr_2CeO_4 ; 当灼烧温度高于 950°C 时, 在反应过程中将同时出现 SrCeO_3 和 Sr_2CeO_4 物相, SrCeO_3 和

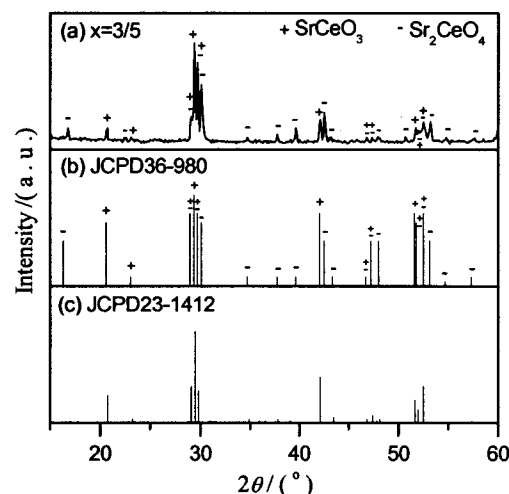


图 5 JCPDS36-980 和 JCPDS23-1412 的 XRD 谱数据对比

Fig. 5 XRD data of JCPDS36-980 and JCPDS23-1412

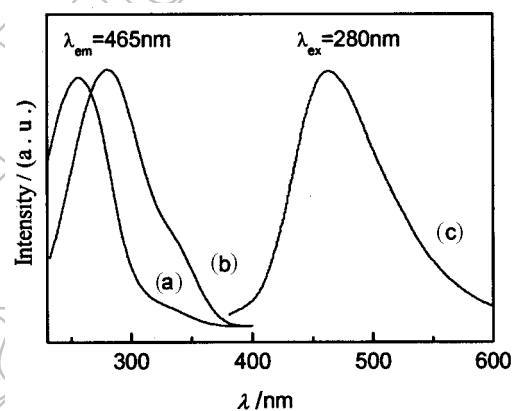


图 6 不同形成机制合成的 Sr_2CeO_4 样品的激发光谱 (a) ($T < 950^\circ\text{C}$) 与 (b) ($T > 1000^\circ\text{C}$) 和发射光谱 (c)

Fig. 6 Excitation spectra (a) ($T < 950^\circ\text{C}$) and (b) ($T > 1000^\circ\text{C}$) and emission spectra (c) of Sr_2CeO_4 formed by different formation mechanism

Sr_2CeO_4 分别通过反应式 (2) 和 (3) 实现互相转化, 从而最终获得各自配比的化合物. 当 SrCO_3 和 CeO_2 混合粉料中 SrCO_3 的摩尔分数 $x < 1/2$ 时, 反应中出现的 Sr_2CeO_4 总将与过剩的 CeO_2 按反应式 (3) 转化成 SrCeO_3 , 直至 Sr_2CeO_4 消失为止, 因而其最终反应产物将是 SrCeO_3 和 CeO_2 的混合物; 当 $x > 2/3$ 时, 反应中出现的 SrCeO_3 将与过剩的 SrO 按反应式 (2) 转化成 Sr_2CeO_4 , 因而其最终反应产物将是 Sr_2CeO_4 和 SrO 的混合物; 当 $1/2 < x < 2/3$ 时,

反应总将由反应式 (2) 或 (3) 耗尽原始粉料相, 而最终得到稳定共存的 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相 (如图 5(a) 所示). 根据上述实验结果及分析, 图 4 给出了 SrO-CeO₂ 体系在 870~1200°C 范围内的相关关系.

在以前报道的一些相关文献中, 由于对 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相的形成过程缺乏认识, 导致了一些错误的分析结果. 在 JCPDS 标准卡片上, SrCeO₃ 有 JCPDS23-1412 和 JCPDS36-980 两种数据 (如图 5 所示). JCPDS23-1412 是 Mastromonaco 等人在 1969 年报道的, 而 JCPDS36-980 是 Longo 在 1981 年报道的. 实验样品均是采用摩尔比为 1: 1 的 SrCO₃ 和 CeO₂ 混合粉料经高温固相反应获得. 在 JCPDS23-1412 上, SrCeO₃ 属正交晶系, 晶胞各参数为 $a=8.584\text{\AA}$, $b=6.011\text{\AA}$, $c=6.155\text{\AA}$; 而在 JCPDS36-980 上, SrCeO₃ 属正交晶系, 晶胞各参数为 $a=5.997\text{\AA}$, $b=12.308\text{\AA}$, $c=8.615\text{\AA}$. 我们实验得到的 SrCeO₃ 的 XRD 谱与 JCPDS23-1412 吻合, 而 JCPDS36-980 实际上是错误的结果. 在 JCPDS36-980 中, 作者只给出了相对衍射强度大于 5% 的衍射数据, 由图 5(b)、(c) 可见, 与 JCPDS23-1412 相比, 在 JCPDS36-980 中多出来的晶面衍射峰均分别属于 Sr₂CeO₄ 的晶面衍射峰, 其衍射数据类似于 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 两相共存时的衍射结果 (图 5(a)). 因而 SrCeO₃ 不存在 JCPDS36-980 的晶体结构. 此外, 在文献 [4] 上, 作者认为是纯相的 SrCeO₃ 样品, 同样明显含有 Sr₂CeO₄ 物相; 文献 [10] 和 [11] 上给出的 Sr₂CeO₄ 样品的 XRD 谱也明显含有 SrCeO₃ 物相. 在制备 SrCeO₃ 质子导电材料时, 常采用掺杂或非化学计量比原料, 若处理不当, 样品中就有可能出现 Sr₂CeO₄ 物相.

3.3 光谱特性

在紫外光激发下, Sr₂CeO₄ 产生电荷迁移跃迁而发出明亮的蓝色光, 但 SrCeO₃ 不发光. 图 6 给出了 Sr₂CeO₄ 样品的激发和发射光谱. 对于低于 950°C 不同温度下由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成的 Sr₂CeO₄ 样品, 激发光谱没有明显差别 (见图 6 曲线 (a)), 其激发光谱主峰位于 255nm 左右. 而对于 1000°C 以上的不同温度下由中间相 SrCeO₃ 和 SrO 合成的 Sr₂CeO₄ 样品, 激发光谱也保持一致 (见图 6 曲线 (b)), 但与上述结果相比, 其激发光谱主峰红移至 280nm 左右, 而且 340nm 附近的弱激发峰强度也明显增强. 形成机制对发射光谱没有产生明显影响 (见图 6 曲线 (c)), Sr₂CeO₄ 的发射光谱是一个宽带, 最大峰位于 465nm 左右. Sr₂CeO₄ 的激发光谱为宽带双峰结构, 它属于 Ce⁴⁺=O²⁻ 键的电荷迁移带 [6], 但目前对其电荷迁移发光机理仍然不清楚 [14]. 对于两种形成机制合成的 Sr₂CeO₄ 样品, 晶体结构没有明显差别, 其光谱特性的差异可能是发光中心 Ce⁴⁺ 的化学环境不同所致. 物相形成机制对 SrO-CeO₂ 体系化合物材料特性的影响值得研究.

4 结论

1. 以 SrCO₃ 和 CeO₂ 为原料的固相反应, 当灼烧温度低于 950°C 时, 原始粉料只反应生成 Sr₂CeO₄, 它的生成来源于 SrO 和 CeO₂ 的固相反应; 而当灼烧温度高于 950°C 时, 在反应的初始阶段, 原始粉料中同时出现 SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相, 在 950°C 附近, 主要产物为 Sr₂CeO₄, 在 1000°C 以上, 主要产物为 SrCeO₃.

2. SrCeO₃ 和 Sr₂CeO₄ 物相分别存在着两种形成机制. 当灼烧温度高于 1000°C 时, SrCeO₃ 由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成, 而 Sr₂CeO₄ 则由 SrCeO₃ 和 SrO 反应生成; 当温度低于 950°C 时, Sr₂CeO₄ 由 SrO 和 CeO₂ 直接反应生成, 而在 950°C 附近 SrCeO₃ 则由 Sr₂CeO₄ 和 CeO₂ 反应生成.

3. 总结出 SrO-CeO₂ 体系在 870~1200°C 温度范围内的相关关系. SrCeO₃ 的衍射数据 JCPDS36-980 明显含有 Sr₂CeO₄ 的晶面衍射峰, SrCeO₃ 不存在 JCPDS36-980 上的晶体结

构。

4. Sr_2CeO_4 物相的形成机制对其激发光谱产生明显的影响。物相形成机制对 SrO-CeO_2 体系化合物材料特性的影响值得研究。

参考文献

- [1] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, *et al.* *Solid State Ionics*, 1981, **3/4**: 359-363.
- [2] Yajima T, Iwahara H. *Solid State Ionics*, 1992, **50**: 281-286.
- [3] Uchida H, Maeda N, Iwahara H. *Solid State Ionics*, 1983, **11**: 117-124.
- [4] 徐秀廷, 崔德良, 冯守华, 等 (XU Xiu-Ting, *et al.*). 高等学校化学学报 (Chem. J. Chinese Universities), 1996, **17 (10)**: 1519-1521.
- [5] 许志弘, 温廷琏 (XU Zhi-Hong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9 (1)**: 122-128.
- [6] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, *et al.* *Science*, 1998, **279 (6)**: 837-839.
- [7] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M, *et al.* *J. Mol. Struct.*, 1998, **470**: 229-235.
- [8] Jiang Y D, Zhang F, Summers C J, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74 (12)**: 1677-1679.
- [9] Serra O A, Severino V P, Galefi P S, *et al.* *J. Alloys. Comp.*, 2001, **323**: 667-669.
- [10] 娄天军, 陈森林, 陈立妙, 等 (LOU Tian-Jun, *et al.*). 无机化学学报 (Chin. J. Inorg. Chem.), 2005, **21 (2)**: 298-300.
- [11] Tang Y X, Guo H P, Qin Q Z. *Solid State Commun.*, 2002, **121**: 351-356.
- [12] 符史流, 戴 军, 周甫方 (FU Shi-Liu, *et al.*). 无机化学学报 (Chin. J. Inorg. Chem.), 2004, **20 (6)**: 698-702.
- [13] Longo V, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1981, **16 (3)**: 503-507.
- [14] Park C H, Kim C H, Pyun C H, *et al.* *J. Luminescence*, 2000, **87-89**: 1062-1064.

Solid State Reaction Mechanism of SrO-CeO_2 System

FU Shi-Liu, DAI Jun, DING Qiu-Ke

(Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: The solid state reaction process of the mixture of SrCO_3 and CeO_2 powders with different Sr/Ce ratios was studied by using XRD and TG/DTA methods. The results show that only Sr_2CeO_4 phase is formed for a firing temperature lower than 950°C while Sr_2CeO_4 and SrCeO_3 phases are simultaneously developed in the initial stages of the reaction for a firing temperature above 950°C . In the initial stages of the reaction above 950°C , the major product is Sr_2CeO_4 for close to 950°C and it becomes SrCeO_3 above 1000°C . There are two types of formation mechanism for SrCeO_3 and Sr_2CeO_4 , respectively. When the firing temperature is above 1000°C , SrCeO_3 is formed directly by SrO and CeO_2 while Sr_2CeO_4 is created by SrCeO_3 and SrO . However, SrO and CeO_2 convert directly to Sr_2CeO_4 below 950°C and SrCeO_3 is produced by the reaction of Sr_2CeO_4 and CeO_2 for close to 950°C . Based on these results, the reaction mechanism of SrO-CeO_2 system is derived and the wrong results in the XRD data of SrCeO_3 (JCPDS36-980) have been clarified. The fluorescence spectra of Sr_2CeO_4 show that the formation mechanism has effect on its excitation spectra.

Key words formation mechanism; SrCeO_3 ; Sr_2CeO_4 ; SrO-CeO_2 system