

氧-水蒸汽中 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 纯相的合成及固相反应机理*

陈祖耀^{a, b, **}, 李明德^{a, b}, 王忠兵^b, 余旻^{a, c}, 杨宏顺^{a, c}, 阮可青^{a, c}, 曹烈兆^{a, c}

(中国科学技术大学, a. 结构研究开放实验室, b. 化学系, c. 物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用氧(或空气)-水蒸汽混合气氛下的固相反应,可合成无任何 SrRuO_3 杂相的纯相化合物 $\text{Sr}_2\text{-GdRuO}_6$. 当由 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 作先驱物,类似的固相反应体系,可成功合成无任何 SrRuO_3 杂相的纯相 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 化合物. 此外,还讨论了有水蒸汽参与的固相反应合成 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的反应机理. 结果表明,水蒸气的作用是抑制 SrRuO_3 的形成,而不是有利于把 SrRuO_3 杂相转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 相.

关键词: $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 纯相;水蒸汽参与的固相反应;反应机理

中图分类号: O61 文献标识码: A

1 引言

目前共发现有四个 Ru-1212 相超导化合物 $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$)^[1-3]. 近来,在这些超导化合物中发现有超导与铁磁性共存的现象^[3,4],引起人们的极大兴趣. 但是,在它们的合成过程中,总是伴有少量具有铁磁性 SrRuO_3 杂相的形成,不易得到纯单相样品. 因此,获得高质量的纯相样品对其物性的研究非常重要.

上述四种超导铜氧化物中,只有 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 有对应的先驱物 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$. 即当把 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 置于 N_2 气中高温煅烧时,前者就会变成 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 和 Cu_2O . 因此,为合成 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 纯相超导化合物,通常的做法^[2]就是先合成含有 SrRuO_3 杂相的 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 化合物,然后交替地在 N_2 和 O_2 气氛中处理,通过 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 之间的转换关系以除去 SrRuO_3 杂相,但这样得到的 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 样品,仍然免不了含有少量的 SrRuO_3 杂相.

最近我们发现,无 SrRuO_3 杂相的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 纯相化合物能在 O_2 (或空气)-水蒸汽混合气氛中被成功合成,显然,如以此 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 纯相为先驱物,则 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 纯相的化合物也自然被合成. 应该指出,在超导化合物合成的所有固相反应中,本工作的 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 合成是目前唯一的水蒸汽对成相产生有利作用的实验报道,显然其固相反应机理还有待于

深入. 本文报道了 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 纯相的 O_2 (或空气)-水蒸汽混合气氛中的合成方法,并对水蒸汽参与固相反应有利于成相的反应机理作了初步研究.

2 实验

2.1 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的合成

为详细比较起见,采用有或没有水蒸汽参与的两类固相反应法制备 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 化合物,具体如以下四种实验.

2.1.1 实验 1: 起始原料为分析纯的 RuO_2 、 Gd_2O_3 和 SrCO_3 . 因为 RuO_2 通常含有较多的结晶水(一般大于 10%),因此称量前需在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 下烘烤 6 h 以上,自炉子中取出后快速称量,按化学计量比配成混合物粉末. 以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至 950°C ,保温 24 h,然后缓慢冷却至室温. 烧成时的气氛分别为空气或氧气氛.

2.1.2 实验 2: 起始原料采用分析纯的 RuO_2 、 Gd_2O_3 和 SrCO_3 . 称量前在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 下烘烤 6 h 以上. 自炉子中取出后快速称量,按化学计量比配成混合物粉末. 首先,将粉末充分研磨混合后,在 O_2 气氛中加热到 600°C ,通入水蒸汽,并升温到 950°C ,恒温 24 h,然后,停止通水蒸汽,缓慢冷却至室温.

2.1.3 实验 3: 起始原料采用高纯度的 SrRuO_3 、 Gd_2O_3 和 SrCO_3 ,后者事先通过 RuO_2 和 SrCO_3 用固相反应合成并经过鉴定. 按化学计量比配成混合物

* 国家科学技术部 (IVKBRFS - G 19990646) 基金支持. ** 通讯联系人, Tel: 0551-3601607, E-mail: czy@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-11-15; 修回日期: 2002-10-11.

粉末,充分研磨混合后,以 150℃/h 升温至 950℃,保温 24 h,缓慢冷却至室温。

2.1.4 实验 4: 起始原料采用高纯度的 SrRuO₃、Gd₂O₃和 SrCO₃,按化学计量比配成混合物粉末,充分研磨混合后,在 O₂ 气氛中加热到 600℃,通入水蒸汽,升温到 950℃,恒温 24 h,停止通水蒸汽,缓慢冷却至室温。

2.2 物相鉴定

X 射线粉末衍射分析是在 MXP18AHF 型 X 射线衍射仪上进行的,Cu 靶,Kα 辐射,λ = 1.54056 Å。

3 结果与讨论

实验 1 的结果如图 1 的 X 射线粉末衍射谱(XRD)所示,在空气或氧气中合成的 Sr₂GdRuO₆ 总是含有少量的铁磁性的 SrRuO₃ 杂相。

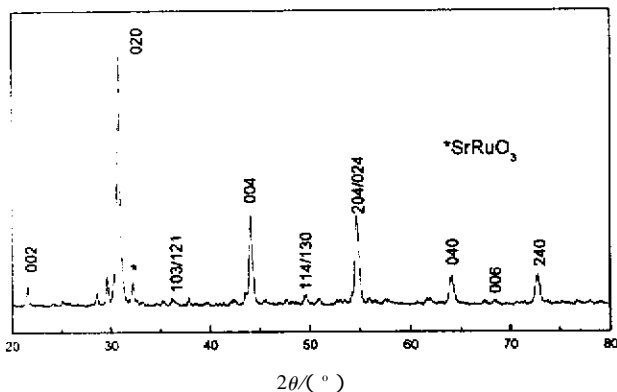


图 1 RuO₂作原料在空气下固相反应合成 Sr₂GdRuO₆ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD of Sr₂GdRuO₆ synthesized from starting of RuO₂ in air atmosphere by solid state reaction

实验 2 表明,在氧气-水蒸汽的混合气氛中,无 SrRuO₃ 杂相的纯相 Sr₂GdRuO₆ 化合物得以成功合成。此时,当把纯氧改成空气时结果类似。正如图 2 XRD 谱指出的。所合成的纯相 Sr₂GdRuO₆ 化合物系正交相,晶胞参数为 a = 5.814 Å, b = 5.802 Å, c = 8.206 Å。具有相似式量的双钙钛矿型化合物 A₂BRuO₆ 已经被合成^[5-8],其中 B 阳离子和 Ru⁵⁺ 交替占据八面体的中心位置。

通过实验 1 和实验 2 的有或没有水蒸汽参与的两类固相反应的 XRD 对比结果表明,水蒸汽对固相反应中 Sr₂GdRuO₆ 的成相产生有利作用确凿无疑。进一步的实验还显示出,当由此 Sr₂GdRuO₆ 纯相作先驱物时,类似的固相反应体系,可成功合成无任何 SrRuO₃ 杂相的纯相 RuSr₂GdCu₂O₈ 化合物。

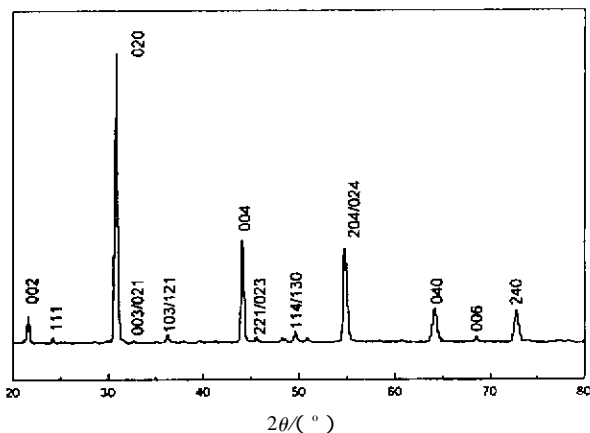


图 2 由 RuO₂作原料在氧-水蒸汽混合气氛下固相反应合成 Sr₂GdRuO₆ 的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD of Sr₂GdRuO₆ synthesized from RuO₂ in O₂ and water vapor atmospheres

众所周知,常温常压下 RuO₂ 可与水结合,形成水合物 RuO₂ · nH₂O,热重分析表明,市售商用的 RuO₂ 含有高达 14% 的结晶水。我们曾考虑,在高温和水蒸汽气氛下,所形成的水合物 RuO₂ · nH₂O 会使上述固相反应的杂相 SrRuO₃ 分解,从而转化为 Sr₂GdRuO₆。所以,我们又设计了实验 3 和实验 4,结果清楚地表明,从起始原料 SrRuO₃、Gd₂O₃和 SrCO₃ 在空气或氧气中合成 Sr₂GdRuO₆ 来说,大部分 SrRuO₃ 已经转化为 Sr₂GdRuO₆ 相(实验 3),但在有水

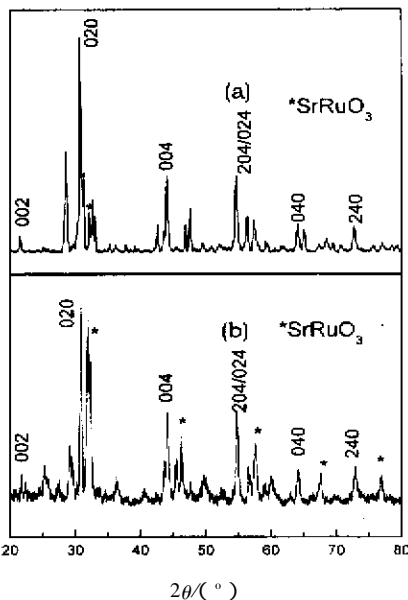
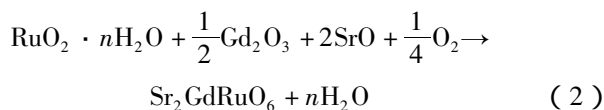


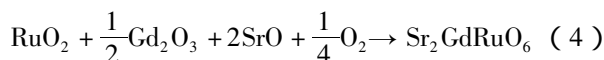
图 3 由 SrRuO₃ 作原料分别在空气 (a) 和氧气-水蒸汽混合气氛 (b) 下固相反应合成 Sr₂GdRuO₆ 的 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD of Sr₂GdRuO₆ synthesized from SrRuO₃ (a) in air, (b) in O₂ and water vapor atmospheres

蒸汽参与的固相反应中,正如实验 4 的图 3 所示,产物 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 中仍含有大量的杂相 SrRuO_3 没有转化。显然,水蒸汽的作用,并不如我们初期所设想的那种分解结果,而恰恰是不利于把该类固相反应中杂相 SrRuO_3 转化为 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 相。

因此,有理由认为,在实验 2 的纯相 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的合成过程中,水蒸汽的作用应该是抑制 SrRuO_3 的形成。即在氧(或空气)-水蒸汽混合气氛中, SrRuO_3 和 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 的固相反应成相过程,可以用如下反应式表示:



相比于在纯氧(或空气)中的固相反应则为:



事实上,在氧气(或空气)-水蒸汽的混合气氛中,水蒸汽与 RuO_2 之间的结合能同时降低 SrRuO_3 和 $\text{Sr}_2\text{-}$

GdRuO_6 的成相反应的自由能,但四元化合物 $\text{Sr}_2\text{-GdRuO}_6$ 的成相反应自由能下降总是比相应的三元化合物 SrRuO_3 大得多,因此,从能量角度来看,相对而言水蒸汽不利于 SrRuO_3 而有利于 $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ 。

参 考 文 献

- [1] Bauerfeind L, Widder W, Braun H F. *Phys. C*, 1995, **254**:151
- [2] Bauerfeind L, Widder W, Braun H F. *J. Low Temp. Phys.*, 1996, **105**:1605
- [3] Takagiwa H, Akimitsu J, Kawano-Furukawa H, Yoshizawa H. *J. Phys. Soc. Jap.*, 2001, **70**:333
- [4] Bernhard C, et al. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**:14099
- [5] Battle P D, Goodenough J B, Price R. *J. Solid State Chem.*, 1983, **46**:234
- [6] Battle P D, Macklin W J. *J. Solid State Chem.*, 1984, **52**:138
- [7] Battle P D, Macklin W J. *J. Solid State Chem.*, 1984, **54**:245
- [8] Battle P D, Jones C W. *J. Solid State Chem.*, 1989, **78**:108

Preparation of $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ in Oxygen-water Vapor Mixed Atmosphere and Its Mechanism of Solid State Reaction*

Chen Zuyao^{a,b***}, Li Mingde^{a,b}, Wang Zhongbing^b, Yu Min^{a,c}

Yang Hongshun^{a,c}, Yuan Keqing^{a,c}, Cao Liezhao^{a,c}

(a. Structure Research Laboratory, b. Department of Chemistry, c. Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

Abstract $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$ which is always used as a precursor in synthesizing superconducting cuprate $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$, prepared by common solid state reaction in air or in O_2 is always accompanied by the formation of small amounts of ferromagnetic SrRuO_3 impurities phase. It is reported in this paper that the pure phase compound $\text{Sr}_2\text{-GdRuO}_6$ without any ferromagnetic SrRuO_3 impurity phase is successfully prepared via solid state reaction in O_2 (or air)-water vapor mixed atmosphere. The pure phase compound $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ without any ferromagnetic SrRuO_3 impurities phase is also obtained via analogous solid state reaction system using the pure phase compound $\text{Sr}_2\text{-GdRuO}_6$ as a precursor. In addition, the mechanism of the solid state reaction in the presence of water vapor is also discussed. It suggests that the vapor is not beneficial to transformation of SrRuO_3 to $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, and the effect of water vapor on the solid state reaction is to suppress the formation of SrRuO_3 due to the formation of $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the water vapor atmosphere.

Key words Pure phase $\text{Sr}_2\text{GdRuO}_6$, Solid state reaction in presence of water vapor, Reactive mechanism

* Project supported by the Ministry of Science & Technology of China (IVKBRFSF-G 19990646).

** To whom correspondence should be addressed, Tel:0551-3601607, E-mail:czy@ustc.edu.cn