文章编号: 1004-0609(2007)04-0636-06

钇掺杂镨酸钡超细粉体的合成与性能

孟 波, 谭小耀, 庞兆宝

(山东理工大学 化工学院, 淄博 255049)

摘 要:采用溶胶低温燃烧法和硝酸盐水溶液超声喷雾热解法制备钇掺杂的镨酸钡(BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ})超细陶瓷粉体。 应用 XRD、SEM、TEM 和激光粒度分析仪对陶瓷粉体的结构和组成进行表征。研究结果表明:采用溶胶低温燃 烧法制备的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BPY)为近似球形、粒径小于 200 nm 以及粒度分布范围窄的超细粉体;用硝酸盐水溶 液经喷雾热解法制备的 BPY 为空心球形、粒径为1 μm 左右以及窄分布的超细粉体; BPY 粉体可以在1250 和1 300 ℃烧结致密; C₂的选择性和收率较低。

关键词: BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}; 固体电解质; 超细陶瓷粉; 热解
 中图分类号: TQ 174.758; O 614.3
 文献标识码: A

Synthesis and characteristics of Y-dope BaPrO₃ ultrafine powders

MENG Bo, TAN Xiao-yao, PANG Zhao-bao

(College of Chemical Engineering and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ} ultrafine powders with homogeneous composition were synthesized via low temperature combustion process and ultrasonic spray pyrolysis method. The BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ} powders, obtained by combustion and spray pyrolysis, were characterized using X-ray diffractometer, scanning electron microscope, transmission electron microscope and laser particle size analyzer. The results show that the powders obtained by combustion are nano-particles with size less than 200 nm, showing almost-spherical morphology. The powders obtained by spray pyrolysis are uniform hollow spherical particles with about 1 µm in diameter and agglomerate free with a narrow size distribution. When pressed and sintered in air at 1 250 °C and 1 300 °C for 8 h, dense sintered samples can be obtained. C₂ yield and selectivity are low.

Key words: BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ}; solid electrolyte; ultrafine ceramic powder; pyrolysis

Iwahara 等^[1]研究发现呈 ABO₃ 型钙钛矿结构的化 合物具有高温质子导电性。这类质子导体在氢气或湿 度传感器、固体氧化物燃料电池、核反应堆等方面具 有重大的应用价值^[2-7],但存在质子导电率偏低和稳定 性不高等问题,所以,必须寻找稳定性强、离子导电 率高的体系以及对现有体系开发操作方便、成本低的 材料制备工艺和薄膜化组件制备新工艺。Fukui 等^[8] 发现 BaPrO₃ 基钙钛矿型氧化物在湿氢气气氛下具有 比 BaCeO₃ 基钙钛矿型氧化物更高的电导率。Gorelov 等^[9]认为钇掺杂的 BaPrO₃ 电导率是同等掺杂水平的 BaCeO₃基电解质电导率的数倍。含 Pr 的 ABO₃型氧 化物是迄今报道的钙钛矿型氧化物质子导体中电导率 最高的^[10]。但是,这类电解质的制备方法主要以传统 的固相反应法为主^[8-10]。固相反应法是最简单、最通 用的制备多组分复合陶瓷粉体的方法,但是,采用该 法需要很高的煅烧和烧结温度。此外,采用该法很难 得到组成均一的粉体,因而难以得到具有良好性能的 陶瓷烧结体。因此,湿化学法如溶胶-凝胶法^[11]、柠

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676073); 山东省自然科学基金资助项目(2003ZX09); 山东理工大学基金资助项目(2005KJM02)

收稿日期: 2006-10-10; 修订日期: 2007-01-10

通讯作者: 谭小耀, 博士; 电话: 0533-2786292; E-mail: cestanxy@yahoo.com.cn

樣酸法^[12]、Pechini法^[13]、甘氨酸燃烧法^[14]、共沉淀法 ^[13]以及低温燃烧法^[16]等得到广泛关注。其中,低温燃 烧法利用强放热的氧化还原反应制得超细粉体,方法 简单、快捷,又可针对不同体系采用不同的燃料控制 粉体粒度^[17]。近年来,由于采用喷雾热解制备技术所 得超细粉体具有产物纯度高、粒度和组成均匀、粒度 小和粒度分布窄、粉体不团聚、过程简单连续、颇具 工业化潜力等优点而受到广泛关注^[17]。在此,本文作 者以金属硝酸盐为原料,采用溶胶低温燃烧法和喷雾 热解法制备 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O₃超细陶瓷粉体,同时考察粉 体的烧结性能和甲烷氧化偶联反应的催化性能。

1 实验

1.1 试剂

实验过程中所用试剂均为分析纯。主要试剂为: 硝酸钡 Ba(NO₃)₂,硝酸亚镨 Pr(NO₃)₃·6H₂O,硝酸钇 Y(NO₃)₃·6H₂O,柠檬酸 C₆H₈O₇·H₂O,乙二醇 C₂H₆O₂, 硝酸 HNO₃,氨水 NH₃·H₂O。使用前用化学法标定硝 酸盐中金属离子含量。

1.2 粉体的制备和性能检测

1.2.1 采用溶胶低温燃烧法制备 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}粉体

采用基于 Pechini 法的硝酸-氨水溶胶低温燃烧合成 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BPY)纳米晶,具体操作方法见文献[18]。

1.2.2 采用喷雾热解法制备 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BPY)粉体 喷雾热解装置由 3 部分即雾化发生器以及载气部 分、热解部分(含低温和高温 2 个电阻炉和石英反应 管)、粉体收集部分(自制的高压静电收集器)组成。雾 化器的出气口与热解反应器连接,反应器的末端与高 压静电收集器相连。将计量的金属硝酸盐溶解在去离 子水中,配成浓度为 0.5 mol·L⁻¹溶液。取适量溶液置 于医用雾化器杯中,开启雾化器溶液雾化,雾滴随着 载气(空气)一起进入热解反应器。首先在低温电炉中 于 300 ℃进行浓缩和凝胶化,然后进入高温电炉中于 900 ℃进行浓缩和凝胶化,然后进入高温电炉中于 900 ℃进行热解反应生成固体粉末。固体粉末以及热 解后产生的气体在载气带动下进入高压静电收集器,热解粉末在高压电场作用下沉积在收集器的器壁。
1.2.3 粉体表征

用 X 射线衍射仪(德国, BRUKER, Discover 8 advance)检测燃烧法和喷雾热解法制备的粉体物相组成,采用铜靶(λ=0.154 178 nm),电压为 35 kV,扫描 速率为 0.1(°)/s, 2θ 范围为 10°~80°。用扫描电子显微

镜(SEM, 荷兰, FEI, Sirion 200)和透射电子显微镜 (TEM, 日本, Hitachi H-800)考察粉体和烧结体形貌和 粒度。用激光粒度分析仪(美国, Coulter, LS230)测定 粉体的粒度分布;用X射线能谱仪(EDS, 英国, Oxford, Inca energy; EDAX, 荷兰, Philips PV-9900) 对粉体微区组成进行定性和定量分析。粉体和烧结体 密度用阿基米德法测定。

BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 对甲烷氧化偶联反应的催化性 能

用自制石英微固定床反应器考察 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} 催化活性。将 0.50 g BPY 填充到长为 25 cm、内径为 6 mm 的石英管状反应器的中间段;连接好气路并将 反应器密封;反应器加热电炉的恒温段长度为 5 cm。 反应前通入氧气在 600 ℃活化 1 h;通氩气并以 5 ℃ ·min⁻¹ 的升温速度将炉温升高到预定温度(分别为 700,750,800 和 850 ℃);将氧气、甲烷和氩气(纯 度>99.95%)的混合气通入反应器中,气体流量通过 气体质量流量计(D08-8B/ZM)控制,并用皂泡流量计 进行校正。反应 1 h 后取样分析。反应前后的气体组 成均用配置有热导检测器、色谱柱为长 3 m 的碳分子 筛 Carbosieve S-II 填充柱的气相色谱仪(Agilent 6890N)进行在线检测。甲烷的转化率、C₂烃的选择性 和收率根据以下公式进行计算。

$$x_{\mathrm{CH}_4} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i x_i + x_{\mathrm{CH}_4}} \tag{1}$$

$$S_i = \frac{n_i x_i}{\sum n_i x_i} \tag{2}$$

$$Y_i = x_{\rm CH_4} \times x_i \tag{3}$$

式中 *S_i*为组分*i*的选择性,%;*Y_i*为组分*i*的收率,%;*n_i*为组分*i*中碳原子个数;*x_i*为产物中含碳产物组分*i*的量,mol;*x_{CH_a}*为没有反应的甲烷的量,mol。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相组成

图1所示为溶胶低温燃烧粉末经过850℃煅烧3h 得到的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BPY)粉体的 XRD 谱。由图 1 可见,所有衍射峰都为 BaPrO₃的峰,根据反应认为是 BPY。对照 JCPDS-ICDD 标准卡片(24-0117)发现稍有 偏差,应是 Y 部分取代 BaPrO₃中的 Pr 或粉体粒度的 不同引起的,表明燃烧后需要进行一步热处理才可以 得到纯的具有正交钙钛矿结构的 BPY。但是,采用此



图 1 溶胶低温燃烧粉末于 850 ℃煅烧 3 h 得到的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}(BPY)粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern for $BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ calcined at 850 °C for 3 h

制备方法所需的煅烧温度比文献[9]中的煅炼温度低 250 ℃。

图 2 所示为经 900 ℃喷雾热解粉末以及热解后经 过 950 ℃热处理 2 h 得到的 BPY 粉体的 XRD 谱。由 图 2(a)可以看到,热解后的粉末由钙钛矿结构 BPY、 BaO 以及 PrO₂组成,表明热解过程还不能得到纯的具 有钙钛矿结构的 BPY 粉体。由图 2(b)可以看到,热解 粉末经过 950 ℃处理 2 h 后,XRD 谱中只存在具有正 交钙钛矿结构的 BPY 相,同时谱峰也变得比较尖锐, 表明粉体结晶良好。





Fig.2 XRD patterns for BPY powders obtained by spray pyrolysis synthesis from precursor solution calcined at 950 $^\circ \!\! C$ for 2 h

采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对溶胶燃 烧法和喷雾热解法制备的粉体表面形貌和微结构进行 检测。图 3(a)所示为溶胶燃烧粉末经过 850 ℃煅烧 3 h 的 BPY 粉体 SEM 像。可以看到粉体呈现近似球形或 块状的形态,粒径小于 200 nm。



图 3 喷雾热解粉末于 850 和 950 ℃煅烧 2 h 后 BPY 粉体的 SEM 像

Fig.3 SEM images of BPY powders obtained by spray pyrolysis synthesis from precursor solution calcined at 850 $^{\circ}C(a)$ and 950 $^{\circ}C(b)$ for 2 h

图 3(b)所示为采用喷雾热解法制备的经过 950 ℃ 煅烧 2 h 得到的 BPY 粉体 SEM 像。可以看到,粉体 粒径为 1 µm 左右,分布均匀,形状呈现较规则的球 形,并且粉体为空心球结构。这与文献[20]中用喷雾 热解制备粉体的机理一致。对比采用喷雾热解法和溶 胶燃烧法这 2 种制备方法得到的粉体可知,采用喷雾 热解法制备的粉体分散性好,无团聚,具有空心球结构。

粉体的空心结构也可以从粉体的密度上得以证明。用阿基米德法测得热处理后的粉末密度为 3.92 g·cm⁻¹,仅为理论密度的 62%。将粉体研磨后,测得密度显著增大,研磨得越充分,密度越大,可以达到理论密度的 95%以上。这表明采用喷雾热解法制备的粉体呈空心结构。

图 4 和图 5 所示分别为溶胶燃烧粉末经过 900 ℃ 煅烧处理 3 h 以及喷雾热解粉末经过 1 000 ℃煅烧处 理 3 h 的粉体 TEM 图像。可见,粉体不仅发生团聚现 象,而且发生了明显的烧结,表明粉体具有较好的烧 结性能。



图 4 溶胶燃烧粉末于 900 ℃煅烧 3 h 后 BPY 的 TEM 像 Fig.4 TEM image of BPY powders obtained by combustion synthesis calcined at 900 ℃ for 3 h



图5 喷雾热解粉末于1000 ℃煅烧3h 的BPY粉体的TEM 像

Fig.5 TEM image of BPY powders obtained by spray pyrolysis synthesis from precursor solution calcined at 1 000 $^\circ C$ for 3 h

EDS 和 EDAX 分析处理结果如表 1 所示。表 1 中 所有经过分析的元素已归一化,并重复 3 次。可见, 采用喷雾热解法制备的粉体元素 Ba 与 Pr 的摩尔比为 1.07:1.00;采用溶胶燃烧法制备的粉体元素 Ba, Pr 和 Y 的摩尔比为 1.10:1.00:0.11。这与投料比的组成一致, 表明制备过程中没有金属组分损失。

2.3 激光粒度分析

图6所示为采用2种制备方法所得粉末经过900 ℃ 煅烧3h后,用蒸馏水作分散剂在激光粒度仪上所得 的粉体粒度分布图。可见,采用2种方法制备的粉体 粒度分布都很窄。采用溶胶燃烧法制备的粉体粒度 *D*₅₀=1.78 µm,*D*₉₀=2.67 µm,平均粒径为1.88 µm,这 比 SEM 检测的粉体粒度要大得多,表明粉体以团聚 体形式存在。团聚体比表面积为363.63 m²·cm⁻³。采用 喷雾热解法制备的粉体粒度 *D*₅₀=1.97 µm,*D*₉₀=4.11 µm,平均粒径为2.68 µm,比表面积为321.59 m²·cm⁻³。

2.4 粉体的烧结性能

采用溶胶燃烧法制备的粉体经过 900,1 100 和 1 250 ℃烧结 8 h 的样品 SEM 显微结构如图 7 所示。 由图 7(a)可见,于 900 ℃烧结 8 h 的样品内存在分布 比较均匀的开口孔。随着温度的升高,孔的直径和数 目都下降。当温度达到 1 250 ℃时,所有的孔都被消 除,形成致密的烧结体。烧结体内颗粒直径小于 2 µm, 表明用低温燃烧法制备的 BPY 纳米粉体能够在 1 250 ℃烧结致密。此时烧结体密度为 6.14 g·cm⁻¹,约 为理论密度的 97%。采用喷雾热解法制备的粉体的烧 结性能与采用溶胶燃烧法制备的粉体的烧结性能相 近,在 1 300 ℃也能够烧结致密(如图 8 所示),烧结 体相对密度也可以达到 97%以上。采用这种方法制备 的 BPY 超细粉体都具有良好的烧结性能,是因为合成 的粉体具有形状规则、粒度小以及粒度分布窄等优点。

2.5 粉体对甲烷氧化偶联反应的催化性能

表1 BPY	粉体微区元素组成

Tabl	e 1	Regional	elemental	composition	of BPY	powders
------	-----	----------	-----------	-------------	--------	---------

	Free Free Free Free Free Free Free Free	1				
Spray pyrolysis EDS element	Mass fraction%	Mole fraction%	Low temperature combustion EDAX element	Mass fraction/%	Mole fraction/%	
0	16.44	63.19	Ва	50.15	49.87	
Ba	42.48	19.02	Pr	46.58	45.11	
Pr	41.08	17.79	Y	3.26	5.01	
Total	100.00		Total	100.00		



图 6 于 900 ℃煅烧 3 h 的 BPY 粉体的粒度分布曲线

Fig.6 Particle size distribution of BPY powders calcined at 900 $^\circ\!\mathrm{C}$ for 3 h

表 2 所示为采用溶胶燃烧法和喷雾热解法制备的 粉体对甲烷氧化偶联反应的催化性能。可见,采用溶 胶燃烧法制备的 BPY 粉体的甲烷转化率、C₂选择性 和 C₂收率都比采用喷雾热解法制备的 BPY 粉体略有 增加。这是因为采用溶胶低温燃烧法制备的粉体粒度 小而比表面积要比采用喷雾热解制备的粉体大。此外, 采用这 2 种方法制备的 BPY 粉体均在 800 ℃具有较 好的催化性能。在此温度下,甲烷的转化率、C₂选择 性和 C₂收率都达到最大。但是,总体来看, BPY 粉 体对甲烷氧化偶联反应的催化性能较小。BPY 对甲烷 氧化偶联反应的影响还有待更一步研究。

3 结论

1) 溶胶燃烧粉末经过850 ℃煅烧3h即可得到近 似球形或块状、粒径小于200 nm、分布范围窄、具有 正交钙钛矿结构的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}超细粉体。喷雾热解 粉末经过950 ℃热处理2h即可得到纯的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}以及粒度为1μm、分布窄的空心球形 超细陶瓷粉。

2) 采用溶胶低温燃烧法和喷雾热解法这 2 种方



图 7 于 900, 1100 和 1250 ℃空气中烧结 8 h 得到的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-∂}陶瓷烧结体的显微结构

表2 BPY 对甲烷氧化偶联反应的催化性能

Table 2	Catalytic	properties fo	r oxidative	coupling	of methane	of BPY
---------	-----------	---------------	-------------	----------	------------	--------

Prepared method	Reaction temperature/ °C	CH ₄ Conversion ¹⁾ /%	C ₂ H ₄ selectivity/ %	C ₂ H ₆ selectivity/ %	$\begin{array}{c} C_2H_4\\ \text{Yield}^{1)}\!/\\ \%\end{array}$	$\begin{array}{c} C_2H_6\\ \text{Yield}^{1)}\!/\\ \%\end{array}$	C_2H_4 yield/ C_2H_6 yield	C ₂ selectivity/ %	C ₂ Yield ¹⁾ / %
Spray	700	50.58	3.27	5.86	1.65	2.96	0.56	9.13	4.61
Pyrolysis	750	52.40	4.33	4.63	2.27	2.43	0.93	8.96	4.70
	800	52.38	4.84	4.99	2.54	2.61	0.97	9.83	5.15
	850	51.44	5.92	2.3	3.05	1.18	2.58	8.22	4.23
Low	700	53.64	3.58	7.12	1.92	3.82	0.50	10.70	5.74
temperature	750	56.26	5.23	5.09	2.94	2.86	1.03	10.32	5.80
Combustion	800	57.62	5.81	5.56	3.35	3.20	1.05	11.37	6.55
	850	54.58	6.78	3.94	3.70	2.15	1.72	10.72	5.85

1) Mole fraction.

Fig.7 Microstructures of BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3- δ} ceramics calcined at 900 °C(a), 1 100 °C(b) and 1 250 °C (c) for 8 h in air



图8 于1300 ℃空气中烧结8h 得到BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}陶瓷烧 结体的显微结构

Fig.8 Microstructure of $BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ceramics calcined at 1 300 °C for 8 h in air

法制备的粉体均具有良好的烧结性能。采用溶胶低温 燃烧法制备的 BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}粉体在 1 250 ℃即可烧 结致密;采用喷雾热解法制备的粉体在 1300℃也可烧 结致密。烧结体相对密度均可达 97%以上。

3) 纯的 $BaPr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ 对甲烷氧化偶联的催化活 性较弱, C_2 的选择性、收率以及乙烯与乙烷的摩尔比 都较低。

REFERENCES

- Iwahara H, Esaka T, Uchida H, Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production[J]. Solid State Ionics, 1981, 3/4: 359–366.
- [2] Marnellos G, Sanopoulou O, Rizou A, Stoukides M. The use of proton conducting solid electrolytes for improved performance of hydro-and dehydrogenation reactors[J]. Solid State Ionics, 1997, 97(1/2): 375–383.
- [3] Schneller T, Schober T. Chemical solution deposition prepared dense proton conducting Y-doped BaZrO₃ thin films for SOFC and sensor devices[J]. Solid State Ionics, 2003, 164(3/4): 131–136.
- [4] Song S J, Wachsman E D, Rhodes J, Dorris S E, Balachandran U. Hydrogen permeability of SrCe_{1-x}M_xO_{3-δ} [J]. Solid State Ionics, 2004, 167(1/2): 99–105.
- [5] Alberti G, Casciola M. Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects[J]. Solid State Ionics, 2001, 145(1/4): 3–16.
- [6] Grover C W. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane[J]. J Power Sources, 2003, 118(1/2): 150–156.
- [7] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, Tanaka M. Prospect of

hydrogen technology using proton-conducting ceramics[J]. Solid State Ionics, 2004, 168(3/4): 299–310.

- [8] Fukui T, Ohara S, Kawatsu S, Kawatsu S. Conductivity of BaPrO₃ based perovskite oxides[J]. J Power Sources, 1998, 71(1/2): 164–168.
- [9] Gorelov V P, Kuzin B L, Balakireva V B, Sharova N V, Vdovin G K, Beresnev S M, Kleshckev Y N, Brusentsov V P. Electroconductivity, Nature of conduction, thermodynamic stability of the BaPr_{1-x}Y_xO_{3-δ} ceramics[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2001, 37(5): 505–511.
- [10] Magrasá A, Calleja A, Capdevila X G, Espiell F. Synthesis of Gd-doped BaPrO₃ nanopowders[J]. Solid State Ionics, 2004, 166: 359–364.
- [11] 耿树江,邵忠宝,牛 盾,李义尧,顾玉涛. 溶胶-凝胶法合成La_{1-x}Sr_xCoO₃粉末[J]. 中国有色金属学报,1998,8(2):61-63. GENG Shu-jiang, SHAO Zhong-bao, NIU Dun, LI Yi-yao, GU Yu-tao. Synthesizing La_{1-x}Sr_xCoO₃ powders by sol-gel process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 61-63.
- [12] 张建敏,王吉德,王疆英,岳 凡. 致密 SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}在 含氢气氛下的电化学性质研究[J]. 无机材料学报,2001,16(3): 559-562.
 ZHANG Jian-min, WANG Ji-de, WANG Jiang-ying, YUE Fan. Electrochemical research of dense SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} under atmosphere contained hydrogen[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(3): 559-562.
- [13] Liu S M, Tan X Y, Li K, Hughes R. Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes[J]. Ceramics International, 2002, 28(3): 327–335.
- [14] Liu M L, Wang D S. Preparation of La_{1-z}Sr_zCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates[J]. J Mater Res, 1995, 10(12): 3210–3221.
- [15] Purohit R D, Tyagi A K, Mathews M D, Saha S. Combustion synthesis and bulk thermal expansion studies of Ba and Sr thorates[J]. J Nuclear Materials, 2000, 280(1): 51–55.
- [16] 李汶霞,殷 声. 低温燃烧合成陶瓷微粉[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 71-78.
 LI Wen-xia, YIN Sheng. Low temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder[J]. J Chin Ceram Soc, 1999, 27(1): 71-78.
- [17] Hong S K, Ju S H, Koo H Y, Jung D S, Kang Y C. Fine size Sr2CeO4 phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursor solution[J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 334–338.
- [18] MENG Bo, TANG Xiao-yao, ZHANG Bao-yan, YANG Nai-tao. New combustion process for nanosized BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} powders[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(5): 658–662.
- [19] Tsal S C, Song Y L, Tsal C S, Yang C C, Chiu W Y, Lin H M. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis[J]. J Materials Science, 2004, 39: 3647–3657.

(编辑 陈灿华)