

复合金属氧化物 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 氧非化学计量研究*

嵇世山 李增喜¹ 谭瑞琴 陈志华 曹立礼

(清华大学化学系 100084; ¹ 天津大学化工系 300072)

摘要 通过 NH_4NO_3 共熔法合成了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, 利用 XRD 和差热分析对其进行了结构表征, 采用精密气体测量方法研究了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 在温度 672–918K 区间, 氧气分压 0.7–59.3kPa 区间内氧的非化学计量及其与外界氧分压、温度的定量关系, 在提出氧缺陷形成模型的基础之上, 首次给出了描写 $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ 体系相平衡的数学公式. 并以 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 为例评价了该缺陷模型的普适性. 测定了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ 体系溶氧过程的焓变和熵变分别为 $(75.3 \pm 1.2)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(96.7 \pm 1.5)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

关键词: 锶钴复合氧化物, 非化学计量, 氧缺陷模型, 焓变, 熵变

学科代码: B031100, B030801

过渡金属复合氧化物因为可以用作电极材料、氧传感器、催化剂、超导体等而越来越受到人们的重视. 但当阳离子组成被确定后, 这一类复杂金属氧化物的晶体结构及性质都取决于氧计量数. 所以研究氧非化学计量就成为了一个非常关键的问题. $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 由于其所具有的独特性质, 使之成为在包括电子材料、氧传感器材料、催化剂等众多领域有广泛应用前景的物质. 大量文献报导表明, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的导电性、氧扩散速度、磁学特征等均与氧计量数有关^[1,2]. 但到目前为止, 大量研究工作都还不足以解释 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的缺陷结构及所观察到的各种规律. 为弄清该物质理论及应用中所遇到的各种问题, 本文详细研究了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的氧非化学计量, 提出了氧缺陷形成模型, 并以 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 为例评价了该缺陷模型的普适性, 测定了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 体系溶氧过程的焓变和熵变.

1 实验部分

1.1 样品制备

以分析纯的 Co_3O_4 、 SrCO_3 、 NH_4NO_3 为原料, 采用 NH_4NO_3 共熔法制备 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, 第一阶段共熔温度为 523K, 时间为 2.5h, 第二阶段在空气中焙烧, 温度为 1173K, 时间为 10h.

1.2 结构表征

XRD 定性分析体系相组成采用日本理学 X 射线衍射仪 D/max-RB, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 (Ni 过滤), 2θ 为 $5.00 \sim 80.00^\circ$. 差热分析采用 Derivatograph Q-1500 分析仪, 升温速度 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间 420–1270K.

1998-10-13 收到初稿, 1999-01-18 收到修改稿. 联系人: 嵇世山.

* 留学回国人员科研资助费及日本丰田汽车公司研究助成金资助项目

1.3 SrCoO_{3-δ} 非化学计量测定

氧绝对计量指数 (3 - δ) 基准的测定采用标准碘滴定法, 滴定试剂选用 Na₂S₂O₃, 滴定温度为 298K, 滴定终点采用电位测量法, 溶剂采用 20% 的 HCl 溶液. SrCoO_{3-δ}-O₂ 系统的系列平衡压力采用精密气体测量装置测量 (自建), 其中测量部分体积为 20cm³, 氧气压力由汞柱压力计及精密读数仪 B-630 读出, 精度为 ±3Pa, 整套装置对于 O₂ 的灵敏度为 0.18 × 10⁻⁶mol, 氧计量指数 (3 - δ) 测定精度为 ±1 × 10⁻⁴.

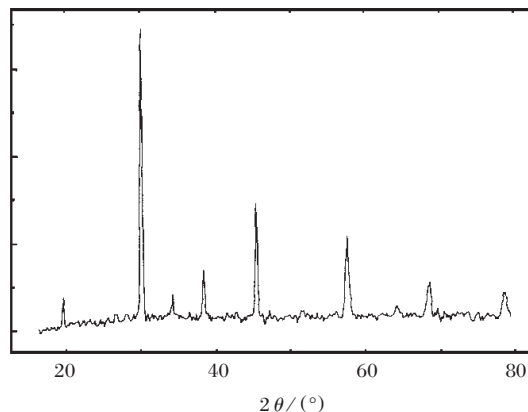


图 1 SrCoO_{3-δ} 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of SrCoO_{3-δ}

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析及差热分析

通过 X 射线衍射结果 (见图 1) 分析可知, 制得的样品具有六角晶型 SrCoO_{3-δ} 的全部特征峰^[4], 无其余杂峰. 由差热分析结果可以证明 (见图 2), 在样品的整个合成温度区间 (T < 1173K) 内没有任何明显的热效应产生, 即在该温度区间没有相变发生. 也就是说, 在本文对 SrCoO_{3-δ} 进行非化学计量研究的温度区间 (672 - 918K) 内无相变发生. 只有温度高于 1243K 后才发生了强吸热现象, 该现象所对应的是 SrCoO_{3-δ} 从六角晶形到钙钛矿型的转变.

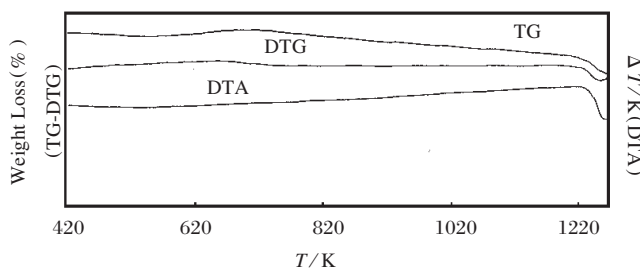


图 2 SrCoO_{3-δ} 的 DTA、TG-DTG 曲线

Fig. 2 DTA, TG-DTG curves of SrCoO_{3-δ}

2.2 SrCoO_{3-δ} 非化学计量实验结果

2.2.1 氧非化学计量测量

氧绝对计量指数 (3 - δ) 基准的测定采用标准碘滴定法, 在温度为 298K、压力为 1.013 × 10⁵Pa 的条件下, 由于样品 SrCoO_{3-δ} 中钴离子以三价及四价的方式同时存在, 所以 SrCoO_{3-δ} 在溶剂中的反应如下:



滴定系列反应方程如下:



如果滴定样品 SrCoO_{3-δ} 质量为 W, 所消耗的 Na₂S₂O₃ 为 Nmol, SrCoO_{3-δ} 的分子量为 M, 假设所滴定样品 SrCoO_{3-δ} 中含 Co³⁺ 的量为 X(mol), 含 Co⁴⁺ 的量为 Y(mol), 则由反应方程 (2)、(3)、(4) 可得:

$$\begin{cases} X + 2Y = N \\ X + Y = W/M \end{cases} \quad (5)$$

由于锶离子一直以 Sr^{2+} 方式存在, 由方程(5)求得 X 、 Y 后, 样品 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 中氧计量指数 $3-\delta$ 由下式给出:

$$3-\delta = \frac{1}{2} \left(2 + \frac{3X}{X+Y} + \frac{4Y}{X+Y} \right) \quad (6)$$

本文所研究样品 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 在温度为 298K、压力为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 的条件下, 做氧绝对计量指数($3-\delta$)的滴定, 通过方程(6)计算, 结果见表 1

表 1 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 氧绝对计量指数($3-\delta$)滴定结果

Table 1 The titration results of the absolute stoichiometric index ($3-\delta$) in $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

Number of titration, m	1	2	3	4	5	Average μ	Deviation F_1
$3-\delta$	2.627	2.628	2.629	2.627	2.626	2.627	0.001

Note: $F_1 = \frac{t \cdot \sigma}{\sqrt{m}}$, $m = 5$, σ (Standard deviation) = $[\sum(x_i - \mu)^2 / m]^{1/2} = 1.020 \times 10^{-3}$, $t = 2.78^{[5]}$.

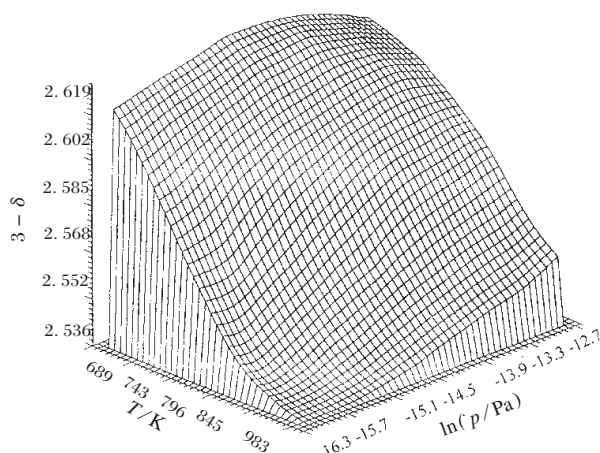


图 3 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的 $T-p-(3-\delta)$ 关系图

Fig. 3 The relationship diagram of the $T-p-(3-\delta)$ for $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

失去一个电子及两个电子的氧空穴、得到一个电子的钴离子及得到两个电子的双钴离子团簇。以 1 mol $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 为单位, 我们选择了三个氧缺陷形成模型, 模型中各准化学物质的浓度, 准化学方程平衡常数见表 2。

2.2.3 溶氧过程的焓变和熵变

将上述三个模型中的准化学方程平衡常数记为 $K = f(\delta)p_{\text{O}_2}^{\nu}$, 那么

$$\ln[f(\delta)p_{\text{O}_2}^{\nu}] = \frac{\Delta S^{\ominus}}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7)$$

方程中三个已知量为 δ 、 T 、 p_{O_2} (以 Pa 为单位计算), 通过对 43 组数据组成的方程组由计算机程

在温度 672~918K, 压力 0.7~59.3kPa 区间内, 研究了氧计量指数($3-\delta$)从 2.54 到 2.63 之间的变化, 共得到实验点 43 个, 为更精确地到达平衡位置, 在每个平衡点都测定了从升温 and 降温两个方向到达同一温度的平衡压力, 误差 $< \pm 0.5\%$, 实验测得的数据组 $T-p-(3-\delta)$ 如图 3 三维曲面所示。

2.2.2 模型选择

为了处理得到的大批数据, 我们采用了准化学分析方法, 即将带电粒子及其组成的团簇等都看成是一种参加化学反应的成分, 最终目的是给出一个精确描写所有数据的模型, 并阐述该模型中各物理量的意义, 在选择缺陷形成模型时, 曾假设出现

序求解三个未知量 $n, \Delta H, \Delta S^\ominus$, 结果见表 3.

表 2 氧缺陷形成的模型选择

Table 2 The model choice of the oxygen deficiency formation

Model	The chemical equation of the oxygen deficiency formation and the concentration of the different material	The equilibrium constants of the chemical dequation
1	$\text{Co}_{\text{Co}}^{4+} + \text{O}_0 \rightarrow \text{Co}_{\text{Co}}^{3+} + \text{V}_0^\cdot + 1/2\text{O}_2$ (1- δ) (3- δ) (δ) (δ)	$K_1 = \frac{\delta^2}{(3-\delta)(1-\delta)} p_{\text{O}_2}^{1/2}$
2	$2\text{Co}_{\text{Co}}^{4+} + \text{O}_0 \rightarrow 2\text{Co}_{\text{Co}}^{3+} + \text{V}_0^{\cdot\cdot} + 1/2\text{O}_2$ (1-2 δ) (3- δ) (2 δ) (δ)	$K_2 = \frac{4\delta^3}{(3-\delta)(1-\delta)^2} p_{\text{O}_2}^{1/2}$
3	$2\text{Co}_{\text{Co}}^{4+} + \text{O}_0 \rightarrow [\text{Co}_{\text{Co}} - \text{Co}_{\text{Co}}]^{6+} + \text{V}_0^{\cdot\cdot} + 1/2\text{O}_2$ (1-2 δ) (3- δ) (δ) (δ)	$K_3 = \frac{\delta^2}{(3-\delta)(1-\delta)^2} p_{\text{O}_2}^{1/2}$

Note: $\text{Co}_{\text{Co}}^{4+}, \text{Co}_{\text{Co}}^{3+}$ are three-valence and four-valence cobalt ions in the cobalt ion crystal lattice respectively.

$\text{O}_0, \text{V}_0^\cdot, \text{V}_0^{\cdot\cdot}$ are negative two-valence oxygen ion, oxygen deficiency lost one electron and oxygen deficiency lost two electrons respectively.

$[\text{Co}_{\text{Co}} - \text{Co}_{\text{Co}}]^{6+}$ is the cluster formed by two three-valence cobalt ions of the neighboring crystal lattice.

K_1, K_2, K_3 are the equilibrium constants of the quasi-chemical equation of each model.

表 3 $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ 体系氧分压指数及溶氧过程的焓变和熵变

Table 3 The oxygen pressure index in the $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ system, the enthalpy change and the entropy change in the process of dissolving oxygen

Model	The oxygen pressure index, n	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	The mean square deviation of n, F_2
1	0.09	14.3 ± 0.3	-1.8 ± 0.1	0.0030
2	0.51	75.3 ± 1.2	96.7 ± 1.5	0.0023
3	0.44	69.6 ± 1.1	87.0 ± 1.4	0.0028

Note: $F_2 = \sum_{i=1}^m (\delta_i^{\text{exp}} - \delta_i^{\text{cal}})^2/m$, m : number of the total data which is 43.

为衡量所选模型的正确与否, 我们利用了两个标准: 氧分压指数理论值 0.5; 所选模型缺陷形成方程的熵变值应接近 0.5mol, 氧气在温度为 775K(接近本文实验温度区间的中间值)时从晶格氧到气态氧的熵变值^[6]116.4 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 根据上述标准, 最符合实际的应为模型 2, 即 $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ 体系溶氧过程的焓变 $\Delta H = (75.3 \pm 1.2) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熵变 $\Delta S^\ominus = (96.7 \pm 1.5) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

为进一步验证模型 2 的准确性, 同时考虑到 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 与 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 性质相近, 本文利用模型 2 对文献[3] $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 非化学计量实验的 30 组 (T, p) 数据进行了 δ 的求解计算, 文献[3]的测量区间为 $T = 773 \sim 1273\text{K}, p = 101.3 \sim 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, 实测的 $\delta = 0.22 \sim 0.46$:

$$\ln \left[\frac{4\delta^3}{(3-\delta)(1-2\delta)^2} p_{\text{O}_2}^{1/2} \right] = \frac{96.7}{R} - \frac{75.3 \times 10^3}{RT} \quad (8)$$

通过方程(8)计算得到的 30 个 δ 值与实测的 δ 值之间的平均绝对误差为 0.004, 最大绝对误差为 0.007, 可见该氧缺陷形成模型的正确性及普适性.

3 结 论

$\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 在温度 672 ~ 918K 区间, 氧气分压 0.7 ~ 59.3kPa 区间内氧缺陷形成模型应为 $2\text{Co}_{\text{Co}}^{4+} + \text{O}_\text{O} \rightarrow 2\text{Co}_{\text{Co}}^{3+} + \text{V}_\text{O} + 1/2\text{O}_2$; 并以 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 为例评价了该缺陷模型的普适性. 测定了 $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ 体系溶氧过程的焓变和熵变分别为 $(75.3 \pm 1.2)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $(96.7 \pm 1.5)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

参 考 文 献

- 1 Rodriguez J, Gonzalez-Calbet J M, Grenier J. C. *Solid State Commun.*, **1987**, **62**(4): 231
- 2 Takeda Y, Kanno R, Taketa T Z. *anorg. Allg. Chem.*, **1986**, **540/541**: 259
- 3 Mizusaki J, Okayasu M, Yamauchi S. *J. Solid State Chem.*, **1992**, **99**: 166
- 4 Kirchnerova J, Hibbert D B J. *J. of Mater. Sci.*, **1993**, **28**: 5800
- 5 Лурье Ю Ю. “Справочник по аналитической химии”, Москва: Хим. Литература, 1962
- 6 Dean J A. “Lange’s handbook of chemistry”, McGraw-Hill Book Company, 1985

The Study of the Oxygen Nonstoichiometry in Oxide $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

Ji Shishan Li Zengxi¹ Tan Ruiqin Chen Zhihua Cao Lili

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084;

(¹ Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The sample of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ was prepared by ammonium nitrate (NH_4NO_3) co-melted method and the structure of which was characterized by XRD and thermal analysis. The relationship between the oxygen nonstoichiometry and the oxygen pressure and temperature was studied under the conditions of temperature 672 – 918 K and the oxygen pressure 0.7 – 59.3 kPa. The model of the oxygen deficiency formation was firstly suggested and the mathematic formula describing the phase equilibrium of the $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ system was given. The general applicability of the deficiency model was evaluated for the example of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. The enthalpy change and the entropy change of the $\text{SrCoO}_{3-\delta}\text{-O}_2$ system in the process of dissolving oxygen were measured to be $(75.3 \pm 1.2)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(96.7 \pm 1.5)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ respectively.

Keywords: Strontium cobaltate complex oxide, Nonstoichiometry, Oxygen deficiency model, Enthalpy change, Entropy change