

$\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系结构、相组成和电导研究

邓增强 刘 卫 张国光 金 鑫 陈初升*

(中国科学院内耗与固体缺陷开放研究实验室,
中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥 230026)

利用碘量法测定了 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 系列样品在不同温度下的金属平均价态, 结合 XRD 谱图研究了温度、钴含量对其结构、相组成的变化的影响规律。研究发现: 随钴含量增加, 体系由层状相过渡到钙钛矿相, 并伴随有尖晶石相的出现。此外, 由交流四端子法测量了 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 系列样品的总电导率随钴含量的变化关系, 总电导率随钴含量和温度的升高而增大, 但对于钴含量较多的样品, 电导率在 $\sim 900^\circ\text{C}$ 附近的较窄的温度范围内, 出现一最大值。本文探讨了出现这一现象的可能原因。

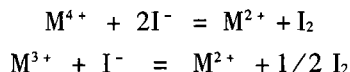
关键词: 平均价态 碘量法 电导率 层状相 钙钛矿
分类号: O611

$\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系是新近引起人们关注的优良混合导体^[1-3], 与其它一些钙钛矿型金属复合氧化物, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 等一些电子电导占绝对优势的混合导体相比较, 它具有较大的氧离子电导率, 例如 800°C 在空气气氛中, 其电子和离子电导率分别达 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 氧离子迁移数高达 $0.4^{[2]}$ 。由于 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系在较低的温度和还原气氛下有较高的氧渗透量及良好的化学和结构稳定性, 因而可作为一种优良的透氧材料, 在膜分离和膜催化领域具有良好的应用前景。

但是, 有关 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系的结构、相组成等方面的研究工作还很不够。 $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ 是人们较早发现的一种具有层状钙钛矿衍生结构的化合物^[4], 可以预见, 对于名义组成为 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系当钴含量较少时, 仍会具有和 $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ 体系相类似的单相夹层结构。当钴含量较大时, 该结构可能会发生分解。同时, 该体系的相组成与晶体结构也将受温度变化的影响。碘量法是一种研究复合金属氧化物中金属平均氧化态的一种有效的实验手段, 而平均价态可反映出结构和相组成的某些变化。本文采用碘量法测定了金属平均价态, 结合 X 射线粉末衍射研究了结构、相组成与其钴含量及温度的关系。进而对电导率的变化趋势给予了解释。

1 碘滴定原理

对于高价离子含量较少的 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系, 将常用的还原剂由浓盐酸改为氢碘酸, 这样就可以将体系中的 Co^{3+} 、 Co^{4+} 、 Fe^{4+} 和 Fe^{3+} 都还原成对应的二价离子^[5]。碘量法测定 Fe/Co 元素的平均价态基于如下原理:

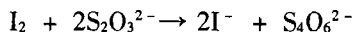


收稿日期: 1999-07-02。收修改稿日期: 1999-10-15。

国家自然科学基金资助项目(No. 59789201)和 863 新材料领域资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 邓增强, 男, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 材料化学。



根据反应时的定量关系并结合离子的质量关系,有下列的守恒关系式:

$$N_{\text{T}} = 2n_{\text{M}^{3+}} + n_{\text{M}^{2+}} \quad (1)$$

$$N_{\text{W}} = n_{\text{M}^{2+}} + n_{\text{M}^{3+}} + n_{\text{M}^{4+}} \quad (2)$$

其中 $n_{\text{M}^{3+}}$ 表示金属离子 M^{n+} 的摩尔数, N_{W} 表示过渡金属钴、铁离子的摩尔数, N_{T} 为所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的摩尔数, Fe/Co 的混合平均氧化态 $\bar{N}$ 可由下式得出:

$$\bar{N} = \frac{4n^{4+} + 3n^{3+} + 2n^{2+}}{n^{4+} + n^{3+} + n^{2+}} = 3 + \frac{n^{4+} - n^{2+}}{n^{4+} + n^{3+} + n^{2+}} = 3 + \frac{N_{\text{T}} - N_{\text{W}}}{N_{\text{W}}}$$

这里, $\bar{N}$ 可称为表观平均价态,可反映出体系中金属离子偏离正常价态(+3)的程度。

2 实验

2.1 样品制备

采用传统的固相反应法制备 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$, Co 掺杂量分别为 0、0.05、0.15、0.25、0.3、0.375、0.425、0.5 和 0.6。按配比准确称量分析纯试剂 SrCO_3 (> 99.0%)、 Fe_2O_3 (> 99.0%) 和 Co_2O_3 (> 99.0%), 混匀后研磨, 先在 800℃ 下预烧 10 小时, 研磨后再分别在 900℃ 和 1000℃ 下预烧 10 小时。将经过三次预烧后的粉料经充分研磨, 在 300MPa 的压力下压片(条)成型。样品的烧结程序为: 以 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升至 1200℃, 保温 5 小时, 以同样速率降温到 500℃, 然后随炉冷却。高温淬火时, 样品在所需温度下保温 12 小时后, 迅速从炉膛内取出, 置于厚铜板上, 再用另一铜板覆盖, 以加快散热速度。利用中国丹东 Y-4Q 型 X 射线衍射仪(铜靶)测定样品物相结构。

2.2 碘滴定反应

准确称量约 80~100 毫克的样品, 移至烧瓶中, 加入 10% 的 KI 溶液 15 毫升。反应前先通氮气以排除系统内的空气, 然后加入 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸 15 毫升。加热使其充分反应, 反应结束时, 将附着在冷凝管内壁上的碘冲洗回烧瓶中。以标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 。为检验该实验装置的可靠性, 我们以分析纯的 Fe_2O_3 进行了标定, 系统误差小于 4‰。

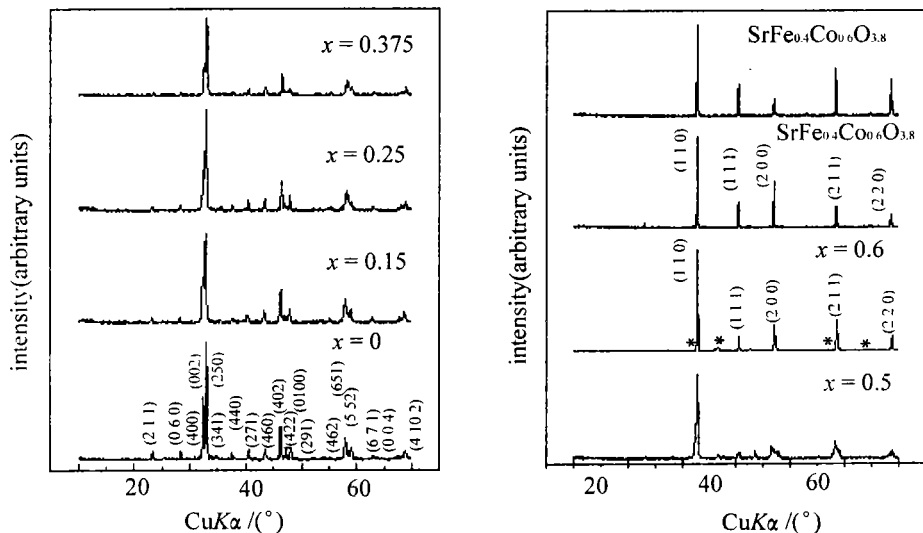
2.3 电导率测量

用上海仪器仪表研究所生产的 ZL5 型智能 LCR 测量仪, 采用四端子法测量样品的电阻。将致密的条状样品打磨抛光后, 接四根铂丝作为四端子, 连接处涂以铂浆, 在炉中缓慢升温, 分别在 300℃、600℃ 下恒温 1h, 900℃ 恒温 0.5h, 再自然降至室温, 可得到致密、光洁的铂电极。在空气气氛下, 测量样品的阻抗谱, 频率范围为 12Hz~10⁵Hz、温度范围为 25℃~1050℃, 解析阻抗谱得到不同组分样品在不同温度下的电阻值, 进而求解电导率。

3 结果与讨论

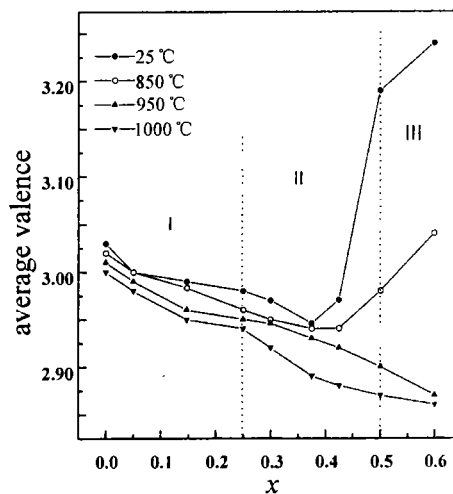
3.1 平均价态、结构和相组成

人们普遍认为 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系的结构是一种在 b 轴方向上钙钛矿层与氧化物组成的岩盐双层交替排布构成的层状结构^[3, 6]。按照正交晶系指标化, XRD 谱图变化明显, 如图 1 所示。当钴含量较少时($x \leq 0.25$)时, XRD 谱图无明显的变化, 但当钴含量增至 0.6 时, 主峰位置与纯相钙钛矿相结构的 $\text{SrFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{SrFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ 相一致, 这时的结构可认为是钙钛矿, 其余的一些杂峰与 Co_3O_4 相吻合。

图1 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 的 X-射线粉末衍射图 * : Co_3O_4 Fig. 1 X-ray power diffraction patterns of $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ * referred to Co_3O_4

在空气中,分别测定了 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系中 Fe/Co 平均价态,如图 2 所示,其中 25℃ 标记的曲线是样品从 1200℃ 以 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率缓慢降到室温 25℃ 左右的结果,850℃、950℃、1000℃ 曲线分别是指相应温度下淬火至室温的样品。对每一不同组分的样品,平均价态皆随温度的提高而有所减小,这是由于温度的提高利于氧的逸出,为保持电中性,金属平均价态必然降低。在图 2 中,平均价态随组成的变化可分成三个区域:在由 $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ 层状相组成的区域 I 内 ($x \leq 0.25$),在所有四个温度下,Co/Fe 平均价态都很接近于正常价态 3,这正与 $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-y}\text{Co}_y\text{O}_{13+\delta}$ ($y = 4x$) 的名义组成所要求的价态相符合。在区域 II ($0.25 < x \leq 0.5$) 内,Fe/Co 平均价态随组成的变化在不同温度下开始明显拉开,室温下 $x = 0.375$ 时 Fe/Co 平均价态达到最低。当 $x > 0.5$ 时,就进入了主要由缺氧的钙钛矿相构成的区域 III,此时,Fe/Co 平均价态开始随钴含量的增加而增加,而且,温度的提高使平均价态来得更小。对于 $x = 0.6$ 的样品,室温下平均价态为 3.24,1000℃ 时变为 2.86,这是由于钙钛矿结构中氧已较易逸出,导致其中的金属平均价态显著降低。我们对纯钙钛矿型金属复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的研究中,已注意到金属平均价态对于温度敏感的现象。

影响 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 中 Fe/Co 平均价态的发生变化的另一因素是体系中的相组成的变化。Bredesen 等人分别对钴含量为 0.05、0.25、0.5 的 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系作了电子微探

图2 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系在 25℃、850℃、950℃、1000℃ 下的平均价态Fig. 2 The average valence of Co and Fe in $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ at 25℃、850℃、950℃、1000℃

针分析 (EMPA) 实验^[7], 研究结果表明: 当 $x=0.05$ 时, 体系全部是单一的层状结构 $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_z$, 但随着 x 增加为 0.25 和 0.5 时, 会出现钙钛矿相 $\text{Sr}(\text{CoFe})\text{O}_3$ 和尖晶石相 $[(\text{CoFe})^{III}]\text{Co}^{II}\text{O}_4$, 而且钴离子会择优进入尖晶石相, 将会使得金属的平均价态略有降低, 此范围对应于图 2 中的 $x \leq 0.25$, 但当钴含量进一步增加时, 我们认为钴离子继续进入尖晶石相的同时转面会更多地进入钙钛矿相中, 从而导致金属平均价态随组成继续增加略有减小后开始变大, 对应于图 2 中的 $0.25 < x \leq 0.5$ 区域段。当 x 变化为 0.6 时, 钙钛矿相占主导, 钴离子主要进入到钙钛矿结构中, 金属平均价态得以明显升高。B. Ma 等根据 XRD 数据分析认为, $x=0.5$ 的 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3.25+\delta}$ 是单相样品^[8]。我们的上述价态分析结果表明, 此时样品应是多相, 与 Bredesen 等人的结果相符, 由此看出: X 光分析对杂相比较少而结构相近的样品在相组成分析时有时并不灵敏, 这时应结合其它手段, 如电镜、价态分析研究, 才能得到可靠的结果。

3.2 电导率

$\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系的电导率 - 温度关系如图 3 所示。可以看出, 同一组成样品的总电导率均随着温度的升高而增大, 具有半导体导电性质。而且, 在同一温度下, 钴含量越多, 总电导率越大, 这可能是由于体系中的岩盐双层结构可作为一种电子 (空穴) 库源, 钴含量的增多使 (Fe, Co) 3d 与 O2p 轨道的共价键合作用增强, 导致电子电导增加的缘故。另外, 由于 Co 对氧原子的束缚能力较 Fe 为弱, 高温下氧更易逸出形成氧空位, 掺钴样品高温氧离子电导应较大, 这种观点解释了 σ - T 图上高温区下不同 Co 含量的样品的电导率较在低温区差别较大的现象。可以认为, Co 含量不同的样品在低温区电导的差异主要来源于 d-p 耦合作用引起的电子电导变化, 而在高温区, 其差异是氧空位引起的氧离子电导在总电导中所占成分增加所致。

对于 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系, 与较少钴含量的样品相比较, 当钴含量较多时 ($x=0.375$ 、0.425、0.5 和 0.6), 总电导率随温度的提高有一极值出现, 即 σ 先是随 T 增加不断地增大, 在 $850^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 时, 经过一个最大值后, 在较窄的温度范围内又变小, 然后随温度升高又继续增加。利用 Arrhenius 公式 $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-Ea/kT)$, 作出 $\ln(\sigma T) \sim 1/T$ 关系曲线, 利用斜率可以求算出拐点前后的激活能, 如表 1 所示。在低温段, 电导活化能随钴含量略有增加, 对于高钴含量样品 ($x=2.0$ 和 1.5), 电导活化能在高温段明显减小。这种变化我们认为可能是在高温下由于不同相间的反

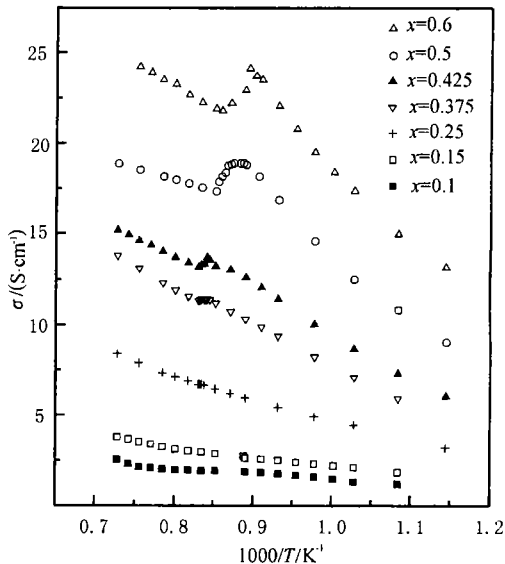


图 3 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系的电导率 - 温度曲线

Fig. 3 Conductivity of $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ as a function of $1/T$

表 1 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系的激活能

Table 1 Activation Energy of $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$

x	$x=0.5$		$x=0.375$		$x=0.25$	$x=0.15$	$x=0$
	$T > 900^\circ\text{C}$	$T < 850^\circ\text{C}$	$T > 928^\circ\text{C}$	$T < 910^\circ\text{C}$			
$Ea/\text{kJ} \cdot \text{mol}$	16.19	32.50	25.52	32.24	26.69	24.83	24.07

应,转化而导致的体系的相组成发生了变化,层状相部分分解,钙钛矿相和尖晶石相开始出。另外,可能与体系中缺氧钙钛矿结构形成的 Brownmillerite 相 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 中的氧空位的无序-有序-无序转变有关系^[9],此时,900℃温区总电导率的变化源自于氧离子电导率的变化。

4 结 论

碘滴定法是测定复合金属氧化物中金属平均价态和氧的非化学计量比的一种有效的方法。 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系当 $x \leq 0.25$ 时,是单一的层状相。随着钴含量的继续增加,该层状相部分分解为钙钛矿相和尖晶石相。 $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ 体系高钴含量的样品 ~ 900℃温区出现的电导率最大值现象可能源自于体系中的相结构或晶体结构的变化。

参 考 文 献

- [1] Teraoka Y., Zhang H. *Mater. Res. Bull.*, **1988**, **23**, 51.
- [2] Ma B., Balachandran U., Park J. H., Segre C. U. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 1736.
- [3] Guggilla S., Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 120.
- [4] Akira Yoshiasa, Kenki Ueno et al *Mat. Res. Bull.*, **1986**, **21**, 175.
- [5] Nadalin R. J., Brozda W. B. *Anal. Chim. Acta*, **1963**, **28**, 282.
- [6] Helmer Fjellvag, Bjorn C. Hauback, Rune Bredesen *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**(12), 2415.
- [7] Bredesen R., Raeder H., Simon C., Holt A. *Fifth International Conference on Inorganic Membrane*, Sakao. Ed., Nagoya, **1998**, 412.
- [8] Ma B., Balachandran U. *Solid State Ionics*, **1997**, **100**, 53.
- [9] Bowmeester H. J. M., Bruggaaf A. J. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Bruggaaf A. J. Ed., Elsevier, **1996**, p435.

Structure, Phase Composition and Conductivity Study of Mixed Conductor $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$

DENG Zeng-Qiang LIU Wei ZHANG Guo -Guang JIN Xin CHEN Chu-Sheng

(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

The average valence of Fe/Co in $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ systems was determined by iodometric titration. The structure of $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_{3.25+\delta}$ was determined by X-ray powder diffraction. When the Co ions content increase, $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ layered-phase transforms to perovskite phase, with the appearance of the spinel phase. The electrical conductivities of the samples increase with temperature and the cobalt content, while for the samples with higher cobalt content, a maximum appears around 900 °C, which can be attributed to the changes of phase composition.

Keywords: average valence iodometric titration conductivity
layeredphase perovskite