

1003 - 7713/2000/05 - 0599 - 06

La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 体系中 缺陷形成与输运过程研究*

刘 卫** , 邓增强 , 张 霄 , 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)

摘 要: 利用碘滴定法测定了钙钛矿型复合氧化物 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 系列样品中金属元素的平均价态及氧的非化学计量值。实验发现 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 样品中的 Co 元素的平均价态随 Sr 掺杂量 x 的增加先增后减, 室温下在 $x=0.5$ 时取最大值, 温度升高, 最大值移至 $x=0.4$ 处。实验还发现, 样品的电导率和 330 K 时的内耗峰随 Sr 掺杂量 x 的变化也有类似极值, 且极值点也分别出现在 0.4 和 0.5 左右, 表明复合氧化物 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 中的电子传导是通过极化子进行的。对于同一 Sr 掺杂量的样品, Co 元素平均价态随温度的增加而减小。

关键词: 平均价态; 非化学计量; 碘滴定; 电导; 内耗

中图分类号: O611 文献标识码: A

1 前 言

某些钙钛矿型金属复合氧化物, 如 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}、La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-δ} 等, 作为一种新型的透氧材料日益引起人们的重视。低价金属离子 Sr²⁺ 的掺杂, 导致空穴和氧空位的出现, 它们的协同作用可实现对氧的选择透过性。作为一种混合导体, 它们在高温下具有优良的电子(或空穴)导电性和离子导电性, 因而具有重要的应用价值^[1]。

研究表明, 在一定条件下, 这些材料的电子、空穴和氧离子导电性分别与其中 Co⁴⁺ 的含量及氧的非化学计量值 δ 直接相关。因此, 定量地测定其中的 Co⁴⁺ 含量和氧的非化学计量值, 对于了解钙钛矿型氧化物混合导体缺陷物种形成和输运以及对材料电学性能的影响都是很有意义的。利用氧化还原反应原理来测定高价金属离子含量的碘滴定法^[2], 作为一种简单有效的方法已用来在氧化物超导体体系中研究 Cu 元素的变价^[3], 由金属离子的平均价态, 利用缺陷平衡方程就得到体系中氧的非化学计量值 δ 。本工作借助于碘滴定法测定钙钛矿型复合氧化物 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 系列样品中 Co 元素的平均价态及氧的非化学计量值, 将样品的电导率、氧渗透量和内耗峰的弛豫强度等实验结果分别与电子载流子浓度(空穴浓度)、氧空位浓度和极化子浓度相比较, 以对 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 体系的缺陷物种的形成和输运过程进行研究。

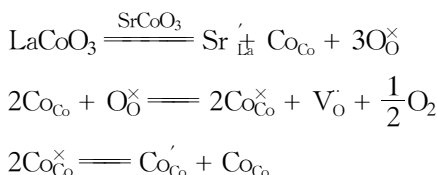
2 碘滴定法原理

对于掺杂的钴酸镧复合氧化物, 如 La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 体系, 其缺陷平衡方程为:

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

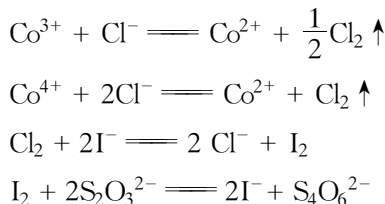
** 通讯联系人, E-mail: wliu@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999-06-30; 修回日期: 2000-03-03。



式中均采用 Kr⁹g-Vink 缺陷表示法,其中, V_0^\cdot 为氧空位; Sr'_{La} 为 Sr^{2+} 占据了 La^{3+} 的格位; CoCo' 、 CoCo^\times 和 CoCo 分别代表 Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 Co^{4+} 。

碘量法测定 Co 元素的平均价态及氧的非化学计量值的计算基于如下原理:



根据反应时的定量关系并结合钴离子的质量关系,有下列的守恒关系式:

$$n_{\text{Co}^{2+}} + n_{\text{Co}^{3+}} + n_{\text{Co}^{4+}} = Nw \tag{1}$$

$$n_{\text{Co}^{3+}} + 2n_{\text{Co}^{4+}} = Nt \tag{2}$$

式中, $n_{\text{Co}^{2+}}$ 和 Nw 分别为 $+n$ 价钴离子和所有钴离子的摩尔数; Nt 为消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的摩尔数。Co 元素的平均氧化态 \bar{N} 可由下式得出:

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{4n_{\text{Co}^{4+}} + 3n_{\text{Co}^{3+}} + 2n_{\text{Co}^{2+}}}{n_{\text{Co}^{4+}} + n_{\text{Co}^{3+}} + n_{\text{Co}^{2+}}} \\ &= 3 + \frac{Nt - Nw}{Nw} \end{aligned} \tag{3}$$

进而可以求出氧的非化学计量值为:

$$\delta = (3 - \bar{N} + x)/2 \tag{4}$$

再运用高温淬火的方法,可以测定样品在不同温度下的金属离子平均价态。

3 实验部分

3.1 样品制备

采用传统的固相反应法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, Sr 掺杂量 x 以 0.1 为间隔,从 0 变化到 0.9。按配比准确称量分析纯试剂 SrCO_3 (大于 99.0%)、 La_2O_3 (99.99%) 和 Co_2O_3 (大于 99.0%) 混匀后球磨 24 h,在 900℃ 下预烧 10 h,研磨后,再在 1000℃ 下预烧 10 h。将经过两次预烧后的粉料充分研磨,在 300 MPa 下压片成型。程序升温(60℃/h)到 1200℃,保温 10 h,以同样速率降温到 500℃,然后随炉冷却。XRD 衍射分析表明所有样品均为钙钛矿纯相。样品相对密度达到 90% 以上。高温淬火时,样品在所需温度下保温 12 h 后,淬火至室温。

3.2 碘滴定反应

准确称量约 0.203 g 的样品,移至三颈烧瓶中,反应前先通氮气以排除系统内的空气。由滴液漏斗中滴加 20 mL 左右的浓盐酸,加热使充分反应,以氮气作为吹扫气,将反应生成的 Cl_2 完全导入盛有含过量 KI 水溶液的锥形瓶中,然后以标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 $\text{I}_2^{[2]}$ 。为检验该实验装置的可靠性,我们以 KMnO_4 代替样品进行标定,系统相对误差小于 1%。

3.3 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,采用四探针法测量样品的总电导。将致密的条状样品打磨抛光后,四根铂丝作为四端子,涂以铂浆,缓慢升温,分别在 300、600℃ 下恒温 1 h,900℃ 恒温 0.5 h,再自然降至室温,直至得到致密、光洁的铂电极。在空气气氛下,测定频率在 1210^5 Hz、251050℃ 下的交流复阻抗谱,解析阻抗谱得到不同组分样品在不同温度下的电阻值,进而得到电导率。

3.4 内耗的测量

借助于本实验室的多功能内耗仪,采取强迫振动方式,工作频率为 0.1、0.266、0.707、1.88 和 5 Hz。温度范围 100600 K,升温速率 2℃/min。

4 结果与讨论

4.1 Co 的平均价态

在空气气氛下,分别测定了 25、500、800、1000℃ 下 Co 的平均价态,其中 25℃ 是指样品从 1200℃ 以 0.5℃ 的速率缓降到室温 25℃,500、800、1000℃ 分别是指淬火时对应的温度。如图 1 所示。可以看出,在四个不同温度下,Co 的平均价态 \bar{N} 都随 Sr 掺杂量 x 的增加先增加,在 $x = 0.4$ 或 0.5 附近达到最大,然后逐渐减小。且在 $x \leq 0.5$ 时,具有近似的线性关系。室温条件下最大值出现在 $x = 0.5$ 处,对应温度较高的 $N \sim x$ 曲线,Co 的平均价态最大值则出现在 $x = 0.4$ 处。

按照体系的电中性原则, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 掺杂样品必须满足以下平衡条件:

$$[Sr'_{La}] + [Co_{Co}^1] = [Co_{Co}^1 + 2[Vo^{\cdot\cdot}]] \quad (5)$$

其中 $[Sr'_{La}] = x$, $[Vo^{\cdot\cdot}] = \delta$ 。由图 1 可以看出,在空气气氛,较低温度时,Co 的平均价态明显高于 3。此时在 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 中,体系的金属平均价态 \bar{N} 实际上是由 Co^{4+} 含量决定的。如果忽略 Co_{Co} 的存在,式(5)可简化为:

$$x = [Co^{4+}] + 2\delta \quad (6)$$

由此可对曲线进行解释,在最大值前,Sr 的掺杂导致的正电荷的补偿主要依赖于 Co_{Co} 的

形成,对应着 Co 的平均价态曲线的上升段。注意 $[Co^{4+}]$ 的增量皆小于相应 x 值,这表明与此同时还有少量的氧空位 $Vo^{\cdot\cdot}$ 形成。在最大值之后,正电荷的补偿主要来自于氧空位的形成,导致样品中 Co 的平均价态减小,对应曲线的下降段。对未掺杂的 $LaCoO_3$ 样品,Co 元素平均氧化态在较高的温度下已小于 3,表明此时体系中还有 Co^{2+} 存在。另外,在较高温度下,Co 的平均价态最大值由室温下的 $x = 0.5$ 处移至 $x = 0.4$ 处,可能是由于在空气条件下,温度的提高,利于反应 $2Co_{Co}^{\times} \rightarrow Co_{Co} + Co_{Co}$ 的进行,较小的掺杂量即可使 $[Co^{4+}]$ 达到最大值,与 $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ 体系相类似^[4]。

对于以上电荷补偿竞争机制可从掺杂引起的局部静电能和弹性能的变化上解释。由于

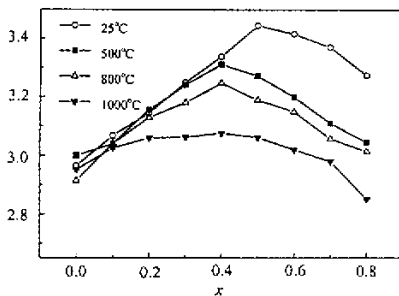


图 1 不同温度下 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ 中 Co 的平均价态

Fig.1 The cobalt mean valence as a function of x in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

Sr^{2+} 对 La^{3+} 的取代降低了晶格中局部的正电性, 故对周围的氧负离子的引力减小, 导致氧离子与 Sr^{2+} 的距离加大, 引起晶格畸变。在掺杂量小时, 晶格畸变并不严重, 电荷补偿主要由形成 Co^{4+} 来完成。因电子空穴的形成能小于氧空位的形成能。掺杂量增大时, 晶格畸变能变得很大, 同时 Co^{4+} 的形成又加重了畸变, 于能量上不利, 而氧空位的形成则有利于晶格畸变的下降, 故此时形成氧空位成了电荷补偿的主要机制。

4.2 氧的非化学计量和氧渗透量

氧的非化学计量值 δ 可由(4)式求出。图 2 给出了 δ 随 Sr 掺杂量 x 的变化曲线。可以看出, 非化学计量值 δ 一直在增加, 但开始增加较缓慢, 与图 1 中 N_x 曲线的上升段对应, 即电

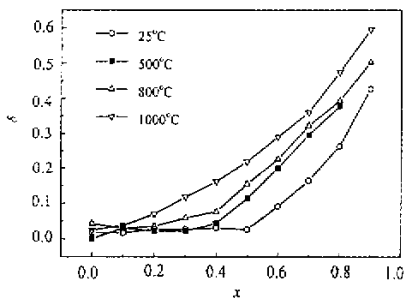


图 2 不同温度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的氧的非化学计量值

Fig. 2 Nonstoichiometry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ as a function of x

荷补偿主要由 CoCo 的形成提供; 在 $x = 0.4$ 附近有一拐点, 其后 δ 迅速增大, 反映此时电荷补偿主要由氧空位的形成提供。温度升高, 氧的逸出变得容易, 非化学计量值增加, x 增大时更为明显, 这也与 N_x 曲线相对应, 由图 1 还可见, 随着温度的升高, 对于同一掺杂量的样品, 当 $x \geq 0.3$ 时, Co^{4+} 的含量愈来愈少, 引起平均价态降低, 同时, 在较高温度下, 不同样品的非化学计量值 δ 随 Sr 掺杂量的增加而增大。Anthony 等人指出^[5]: 钙钛矿型电解质 ABO_3 中, 氧离子的迁移源于氧空位的存在, 氧离子实际上是沿着于能

4.3 电导率

空气气氛下, 分别在 25、500、800、1000 °C 下测定了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的总电导率随 Sr 掺杂量的变化, 如图 3 所示。可以看出, 电导率随 Sr 掺杂量变化曲线中 $x = 0.4$ 处也有一峰值。对比图 1 N_x 曲线和图 3 σx 曲线, 样品电导和 Co 的平均价态随 Sr 掺杂 x 的变化趋势如此一致, 有力证明了电导的极化子机制。Petrov 等人报道^[6], 当 $x \geq 0.3$ 时, 在大约 25-1000 °C 内, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 呈现金属导电性质。此时, 载流子主要是空穴。这一事实也可由图 1 中 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 样品对应不同温度下的 $\text{Co}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ 离子对(极化子)浓度的变化趋势得到解释。

4.4 内耗峰弛豫强度

由于极化子在应力作用下的弛豫运动可引起内耗^[7], 我们还对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 样品进行了内耗测量。实验发现内耗温度谱中 330 K

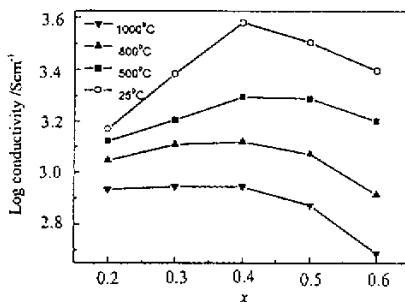


图 3 不同温度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 的电导率-组成关系

Fig. 3 The electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ in air as a function of x for values of $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6

处有一弛豫型内耗峰,其峰的弛豫强度随 Sr 掺杂量的变化也有极值现象,与体系中 Co 的平均价态(反映 Co^{4+} 含量)成正比。图 4 给出了内耗峰弛豫强度 Δm 随 A 位 Sr^{2+} 掺杂量的变化曲线,它同图 1 中 Co 元素的平均价态随 Sr 掺杂量变化的趋势相似,在 $x = 0.5$ 处有一极大值。这表明 330 K 的内耗峰与 Co 的平均价态($[\text{Co}^{4+}]$)有关联。我们认为 330 K 温区的内耗弛豫峰源于应力作用下 $\text{Co}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ 离子对(极化子)的取向运动。Sr 掺杂量的增加导致 Co^{4+} 含量先增后减(与氧空位形成竞争的结果),从而引起 330 K 内耗峰的峰强度也有类似的变化。变频测量求得此峰的激活能为 $E = 1.38 \text{ eV}$ ($x = 0.5$) ,大于电子(空穴)跳跃所需的激发能,表明此取向运动还涉及到原子的运动。

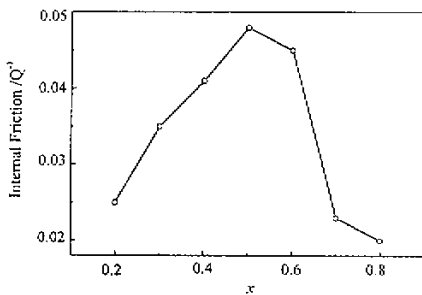


图 4 330K 时内耗峰弛豫强度-组成关系

Fig. 4 The internal friction peaks relaxation strength as a function x at 330K

5 结 论

1. 在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 样品中,测定得到 Co 元素的平均价态随 Sr 掺杂量的增加先是升高,经过一个最大值后复而下降,它与样品的电导率和 330 K 时内耗峰的弛豫强度随 Sr 掺杂量 x 的变化极为相似。表明它们之间存在着关联行为。

2. Co 元素的平均价态随 Sr 掺杂量的极值现象是由于形成 Co^{4+} 和 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 两个电荷补偿过程相互竞争的结果。晶体场的作用使较高掺杂量下氧空位 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 电荷补偿过程占主导作用。随着温度的增加,Co 元素的平均价态下降则是由于温度升高氧的逸出增加,氧空位越来越多的结果。

3. 实验表明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。

参 考 文 献

- [1] Burggraaf A J, Cot L. Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology, Elsevier, 1996
- [2] Nadalin R J, Brozda W B. *Anal. Chim. Acta*, 1963, **28**: 282
- [3] Chou F C, Chao J H, Johnston D C. *Physica C*, 1992, **197**: 303
- [4] Junichiro Mizusaki, Masafumi, Yoshihiro. *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, **58**: 257
- [5] Anthony F Sammells, Ronald L Cook. *Solid State Ionics*, 1992, **52**: 111
- [6] Petrov A N, Kononchuk L F *et al.*. *Solid State Ionics*, 1995, **80**: 189
- [7] Nowick A S, Berry B S. An Elastic Relaxation in Crystalline Solids, New York, Academic Press, 1972: 568

Defects Formation and Transportation Process Study of Mixed Conductor $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ *

Liu Wei ** , Deng Zengqiang , Zhang Xiao , Jin Xin , Chen Chusheng

(*Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids , Chinese Academy of Sciences ,*

Department of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract The average valence of Co ions and the oxygen nonstoichiometry of perovskite - type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ were studied by means of iodometric titration. It has been found that the cobalt valence increases with the strontium content , goes through a maximum at $x = 0.5$ and decreases with higher strontium content. At room temperature , the maximum appears at $x = 0.5$, and it shifts to $x = 0.4$ when the temperature increases. The electrical conductivity and relaxation strength of internal friction peak at 330K shows the similar variation pattern. For the same Sr dopant content , the average valence of Co decreases with the temperature.

Key words Iodometric titration , Average valence , Nonstoichiometry , Electric conductivity , Internal friction

* National Natural Science Foundation of China (No. 59789201).

** To whom correspondence should be addressed.