

$Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 复合氧化物热力学性质的研究

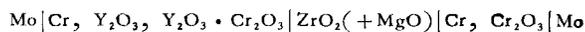
王常珍 叶树青 张鑫

(东北工学院)

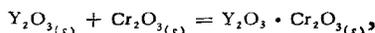
1984年6月26日收到

提 要

在 1182—1386 K 温度范围内,用固体电解质氧浓差电池:



测定了复合氧化物 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的热力学性质. 对于反应



得到

$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 - 34.97 T \text{ (实验误差} \pm 350 \text{ cal/mol)}$$

或

$$\Delta H_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 163900 - 146.3 T \text{ (实验误差} \pm 1450 \text{ cal/mol)}$$

因为 $\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ 与温度 T 的关系为直线关系,所以若将 $\Delta G^0 = a + bT$ 与 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 两式比较, a 和 $-b$ 的物理意义可认为分别相当于在公式适用温度范围内 ΔH^0 与 ΔS^0 的平均值. 因此

$$\Delta H_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 \text{ cal/mol 或 } 193900 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta S_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 34.97 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)} \text{ 或 } 146.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

如将化合物写作 $YCrO_3$ 的形式,各热力学数据为上述各值的一半.

一、引 言

很多稀土氧化物和其它元素氧化物所形成的复合化合物具有某些特殊性能,为了解作为材料的内在性质需要知道这些化合物的热力学性质. 目前,国外这方面的工作报道尚少,已见的只有 $La_2O_3 \cdot NiO^{[1,2]}$, $La_2O_3 \cdot Cu_2O^{[3]}$, 及 $LaCoO_3^{[4]}$, $LaFeO_3$, $YFeO_3^{[5]}$ 等物质的标准生成自由能测定,国内尚未见关于这方面研究工作的报道. 只知稀土可以改善含铬耐热合金的抗氧化性,为了确定生成稀土复合化合物 $RE_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的可能性,所以本工作选用 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 作为这方面研究的一个开始.

近些年来用固体电解质电池测定化合物热力学参数的研究日益得到重视. 因为电学测量仪表精确,只要电池设计合理,方法得当,就可以得到比其它方法更为准确的结果. 本工作即将用这种方法研究 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 复合化合物的热力学性质.

二、原 理

为保证电池的可逆性,电解质与电极界面上的氧分压应仅是温度的函数,即自由度

$F = 1$, 根据相律 $F = c - p + 2$, 因为 $F = 1$, 所以 $p = c + 1$, 即电极物质的相数应等于独立组分数加 1. 在本研究中, 待测的是 Y-Cr-O 体系, 独立组分数为 3, 所以待

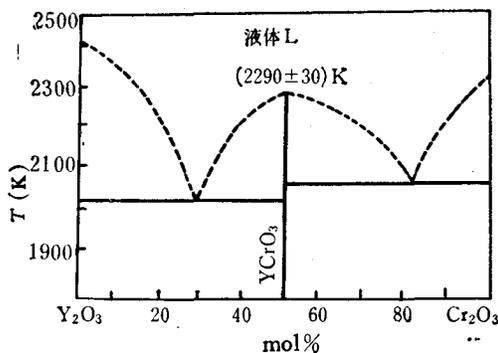
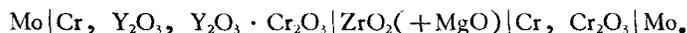


图 1 $Y_2O_3-Cr_2O_3$ 二元系相图

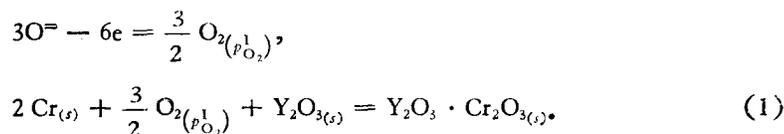
测电极, 为由简单氧化物生成复合氧化物的生成自由能, 且在一定温度下 Y_2O_3 要比 Cr_2O_3 稳定得多, 所以简单氧化物选择 Y_2O_3 , 最后一相应是 Cr. 故待测电极由 O_2 , Cr, Y_2O_3 和 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 四相组成.

在构成固体电解质氧浓差电池时, 为在一定温度下方便地提供一个恒定不变的已知氧分压, 常用金属及其氧化物的混合物作参

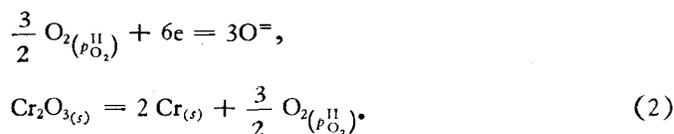
比电极, 为使两极的氧分压相近, 以增加测量的准确性, 本实验选用 $Cr + Cr_2O_3$ 作参比电极, 构成如下电池:



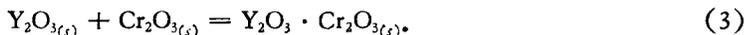
待测电极为负极, 电极反应为



参比电极为正极, 电极反应为



总的电池反应为



此反应恰为复合化合物 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的生成反应, 所以反应的自由能变化就是 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的标准生成自由能.

由于各物质均为纯物质, 活度为 1, 所以

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 = \Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = -n\mathcal{F}E. \quad (4)$$

在实验条件下, $ZrO_2(+MgO)$ 固体电解质是在较高温度和低氧分压下工作, 应该考虑电子导电的影响. 因此,

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{(p_{O_2}^{II})^{1/4} + p_c^{1/4}}{(p_{O_2}^I)^{1/4} + p_c^{1/4}}, \quad (5)$$

式中 E 为电池电动势; $p_{O_2}^{II}$ 为参比电极平衡氧分压; $p_{O_2}^I$ 为待测电极平衡氧分压; p_c 为电子导电特征氧分压(对一定固体电解质在一定温度下为一定值, 预先测得); R 为气体常数; \mathcal{F} 为法拉第常数; T 为绝对温度. $p_{O_2}^{II}$ 用已知的 Cr_2O_3 的标准生成自由能值可求

得. 测出电池电动势 E 值, 即可算出 $p_{O_2}^I$.

$$\text{反应式 (1) 的 } \Delta G_1^0 = -RT \ln \frac{1}{(p_{O_2}^I)^{3/2}} = -\frac{3}{2} RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^I},$$

$$\text{反应式 (2) 的 } \Delta G_2^0 = -RT \ln (p_{O_2}^{II})^{3/2} = -\frac{3}{2} RT \ln p_{O_2}^{II}.$$

因为反应式 (3) 的 $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = \Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$,

$$\text{所以, } \Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = -\frac{3}{2} RT \ln \frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I}. \quad (6)$$

已知反应 $Cr_2O_3(s) = 2Cr(s) + \frac{3}{2} O_2$ 的标准自由能 $\Delta G^0 = 277190 - 53.25T$ ($298 - 2100K$)^[7] $= -RT \ln (p_{O_2}^{II})^{3/2}$,

$$\text{得 } p_{O_2}^{II} = \exp \left(-\frac{93000}{T} + 17.87 \right). \quad (7)$$

由 (5) 式得

$$p_{O_2}^I = \left[\frac{p_{Cr}^{I/4} + (p_{O_2}^{II})^{1/4}}{\exp \left(\frac{E \mathcal{F}}{RT} \right)} - p_{Cr}^{I/4} \right]^4, \quad (8)$$

其中固体电解质电子导电特征氧分压经文献[8,9]测得为

$$p_{Cr} = \exp \left(57.8 - \frac{177000}{T} \right). \quad (9)$$

三、实验部分

1. 原料

Cr 粉: 纯度为 99.99%; Cr_2O_3 粉: 光谱纯, $300^\circ C$ 烘烤 3h; Y_2O_3 : 纯度为 99.999%, $900^\circ C$ 脱水 9h; $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的合成: 按图 1, 将 Y_2O_3 和 Cr_2O_3 按摩尔比 1:1 配合, 在玛瑙乳钵中充分混磨, 用压力机压制成块条, 置于刚玉坩埚中, 在 $MoSi_2$ 炉内 Ar 气氛下 $1400^\circ C$ 煅烧 52h 后, 在空气中淬火冷却. 除坩埚底部一片 (怕与坩埚作用作为垫片) 外,

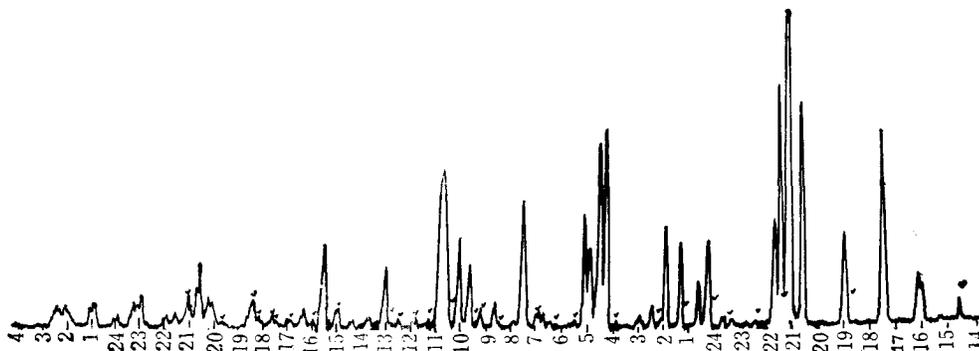


图 2 为 Y_2O_3 ; 其余为 $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$

其余的在玛瑙乳钵中研磨成粉。由于 Cr_2O_3 相的存在将会影响待测电极平衡的建立,所以在上面 1:1 的配料中,使 Y_2O_3 稍过量,以保证无 Cr_2O_3 相存在。经 X 射线衍射分析证明已合成 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 无过剩 Cr_2O_3 相存在。 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射谱见图 2。

固体电解质: $\text{ZrO}_2(+\text{MgO})$ 固体电解质管,外径为 4 mm,高为 20 mm,是北京钢铁研究总院生产的 12#。电子导电特征氧分压如前述。经与美国产 $\text{ZrO}_2(+\text{MgO} 3.5\%)$ 固体电解质管在同等条件下进行气相氧分压测定比较,所得结果相符。

2. 实验设备

工作炉为自制竖式 Fe-Cr-Al 电阻丝炉,为防止电磁感应对电动势测量的影响,采用了双绕缠法。为改善恒温带温场分布,在炉管内壁的恒温带处衬了一圈 Mo 片。用 PtRh_{10%}-Pt 热电偶测温 and 控温,温度控制用 WZK 自动控温仪,测温用 UJ 31 型电位差计,恒温带长度为 40—60 mm,恒温精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

测电池电动势用 0.02 级 UJ 24 型高阻电位差计与 PZ 22 式精密积分数字电压表(内阻大于 $10^8 \Omega$) 并联使用,两者所指示的数值在毫伏数量级上数字是相同的,前者用于正式测量,后者用于监测和预测及极化过程测定瞬间变化值。

由于电池电极引线 Mo 丝处于高温条件下,为防止其氧化,采用 Ar 气并掺有少量 H^2 气的混和气体作为保护气氛。

钢瓶 Ar 气(99.99%) 和 H_2 气分别经碱石棉脱 CO_2 , 硅胶和 P_2O_5 脱水,Ar 气经 Mg 屑炉脱氧, H_2 气经铂石棉炉脱氧,各自经过毛细管流量计。在混合瓶内混合后进入炉内。

工作炉剖面图见图 3。

3. 实验过程

文献[8]已证明固体电解质管,电池组装及实验方法的可靠性。所以本研究没有再进行已知热力学性质化合物的验证实验。

1) 电池组装 首先将各固体电解质管用钢瓶 Ar 气进行检漏实验,然后在红外箱干燥箱内烘干后备用。

将 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 , Cr 按重量比 10:10:80 混合,在玛瑙乳钵中充分研均;将表面擦去氧化膜的 $\phi 0.5$ mm 钼丝缠成与电解质管内径相同的螺旋状,紧压入固体电解质管内,并紧靠管底,然后把混合粉末放入管内并捣实,其高度约为全管长的 2/3,再在上面压一层 ZrO_2 粉(分析纯, 900°C 煅烧 9 h) 至近管口处,用高温水泥密封管口,在电解质管外壁紧缠 6—7 匝同样的 Mo 丝,尽量使其与电解质有良好的接触。将这样装好的待测半电池放入适当大小的高铝管(厚壁)内,填实经过充分研磨混匀的 Cr, Cr_2O_3 混合粉末(重量比 95:5),并用与前述相同的 ZrO_2 粉和高温水泥密封。将装好的电池阴干 3—4 天,然后在 80 — 120°C 的红外线干燥箱中烘烤 4—5 h,即可以使用。电池装置示意于图 4。

常在高铝管内放入几个待测半电池互相验证。

2) 测量 将电池装入炉内,密封炉口,抽空、充氩,再抽空,再充氩,如此 3—4 次,最后充入氩和氢混合气体(约 20:1),充到稍高于大气压即关闭气源,并开始缓慢升温。为

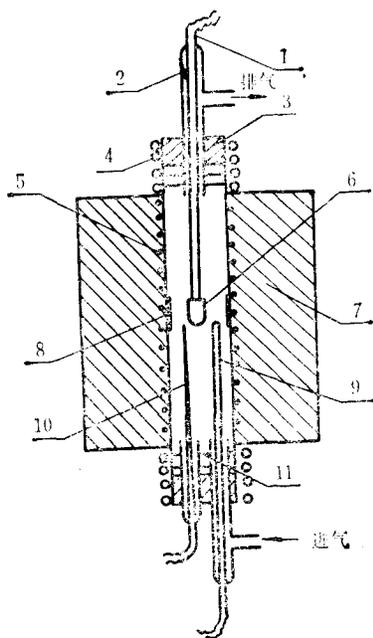


图 3

1 为电极引线; 2 为三通玻璃管; 3 为胶塞; 4 为冷却水管;
5 为 Fe-Cr-Al 丝; 6 为电池; 7 为泡沫氧化铝; 8 为 Mo

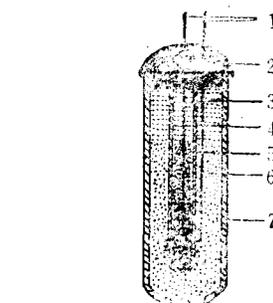


图 4

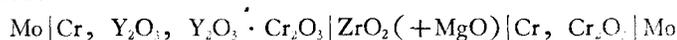
1 为 Mo 引线; 2 为高温水泥; 3 为 ZrO_2 粉;
4 为 $ZrO_2(+MgO)$ 固体电解质管; 5 为待测
电极; 6 为参比电极; 7 为高铝管

使平衡较易达到, 先从高温往低温测, 在 $900-1100^\circ\text{C}$ 温度范围内每隔约 50°C 测一个温度点. 待温度恒定后, 即开始测量电池电动势, 开始时每隔半小时测一次, 接近平衡时每隔 15 min 测一次, 分别记录升温 and 降温过程中的电动势值. 一般在一定温度下电池平衡需 $10-30\text{ h}$, 甚至更长, 测量的平衡持续时间为 $3-5\text{ h}$, 电动势波动为 $\pm 1.5\text{ mV}$, 高温下的几点波动小于 $\pm 1\text{ mV}$.

为判断电池是否真正达到平衡, 当电动势在误差范围内波动时, 进行极化的放电、充电试验, 即先将两极短路, 5 s 后分开, 用数字电压表每 5 s 记录一数值, 看能否恢复原值; 再将电池的正负极接在干电池 (1.5 V) 相应的正负极上, 5 s 后松开, 看电动势能否恢复原值. 如果极化的放电、充电试验后, 电动势能恢复原值, 则认为电池已达到平衡, 否则未达到平衡.

四、结果及讨论

实验测得电池:



的电动势 E 值, 根据不同温度下的 E 值和 (6)–(9) 式算得的 $P_{O_2}^I, P_{O_2}^{II}, P_{Cr}, \lg P_{O_2}^I$ 和 $\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ 一起列于表 1.

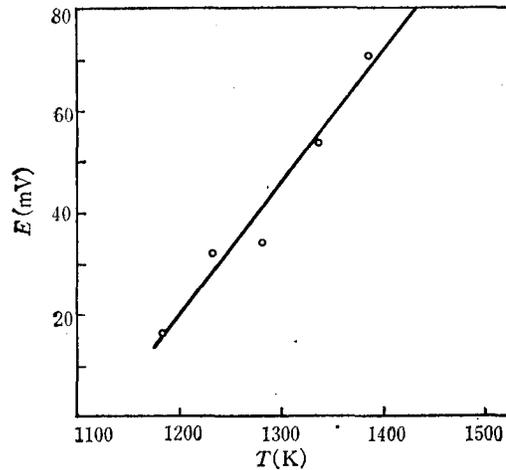
将表 1 所列数据用最小二乘法处理成与温度有关的直线, 得到电动势 (mV) 与温度 (K) 的关系为

表 1

$T(K)$	1182	1232	1283	1336	1386
$E(V)$	0.0165	0.0322	0.0344	0.0534	0.0708
$p_{O_2}^{II}(\text{atm})$	3.89×10^{-27}	9.49×10^{-26}	1.91×10^{-24}	3.38×10^{-23}	4.17×10^{-22}
$p_{O_2}^I(\text{atm})$	2.03×10^{-27}	2.82×10^{-26}	5.49×10^{-25}	5.25×10^{-24}	3.98×10^{-23}
$p_e(\text{atm})$	9.63×10^{-41}	4.23×10^{-38}	1.29×10^{-35}	3.09×10^{-33}	3.70×10^{-31}
$\lg p_{O_2}^I$	-26.7	-25.6	-24.3	-23.3	-22.4
$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-2290	-4460	-4770	-7340	-9800

$$E = -284 + 0.254T \pm 1.5 \quad (1182-1386K).$$

图 5 为电池电动势 E 与温度 T 的关系。其中各温度下电动势达到平衡值时极化的放电、充电情况见图 6 (a)–(c)。

图 5 $r = 0.98$

$Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 的标准生成自由能和温度的关系为

$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = (39160 - 34.97T) \text{ cal/mol}$$

或

$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = (163900 - 146.3T) \text{ J/mol.}$$

因为 $\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ 与温度成直线关系。所以若将直线方程 $\Delta G^0 = a + bT$ 与热力学关系式 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 比较, a 和 $-b$ 的物理意义可认为分别相当于在公式适用温度范围内 ΔH^0 与 ΔS^0 的平均值。因此

$$\Delta H_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 \text{ cal/mol 或 } 163900 \text{ J/mol};$$

$$\Delta S_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 34.97 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot K) \text{ 或 } 146.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot K).$$

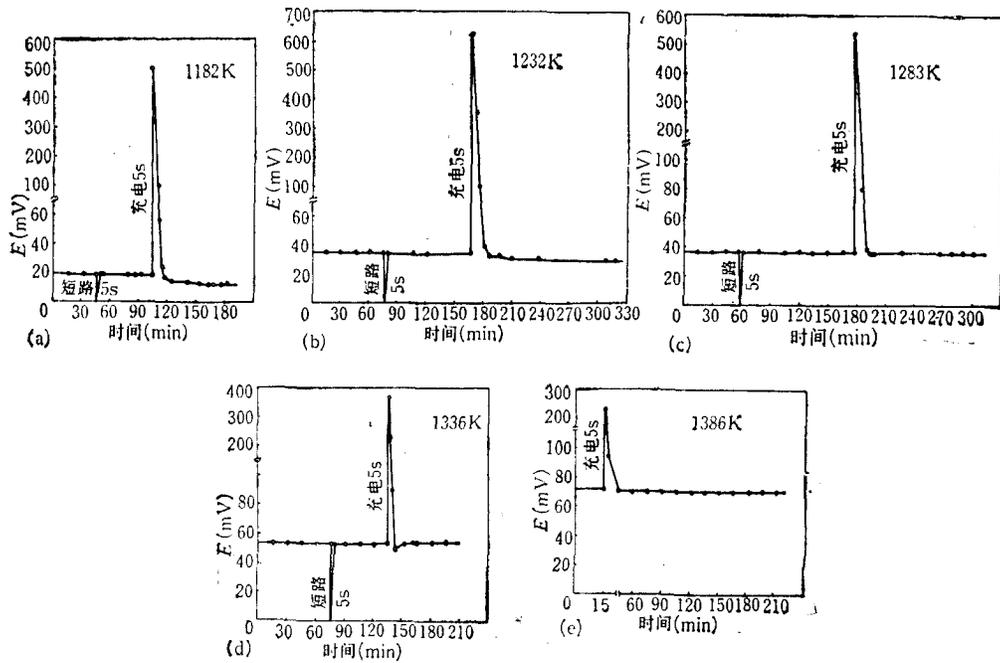


图6 极化情况

如将化合物写作 $YCrO_3$ 的形式,各热力学数据为上述各值的一半。

$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ 和温度的关系见图 7。

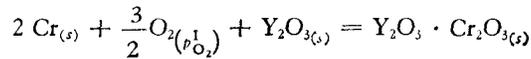
由数据得知 $\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0$ 负值不大,生成温度 $T = 39160/34.97 = 1120$ K,说明由简单氧化物合成复合氧化物较为困难。温度升高有利于此复合氧化物的合成。当没有相变发生时,此测得的热力学数据可外延使用,因反应为熵增反应,所以温度高时化合物稳定。

待测电极中, Cr , Y_2O_3 , $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ 与 O_2 平衡共存时,氧分压与温度的关系为

$$\lg p_{O_2}^I = -\frac{35160}{T} + 2.84,$$

并图示于图 8。

根据 $\lg p_{O_2}^I$ 与温度的关系,可得到待测电极半电池反应式 (1)



的标准自由能变化与温度的关系为

$$\Delta G_{(1)}^0 = (-241300 + 19.5 T) \text{ cal/mol}$$

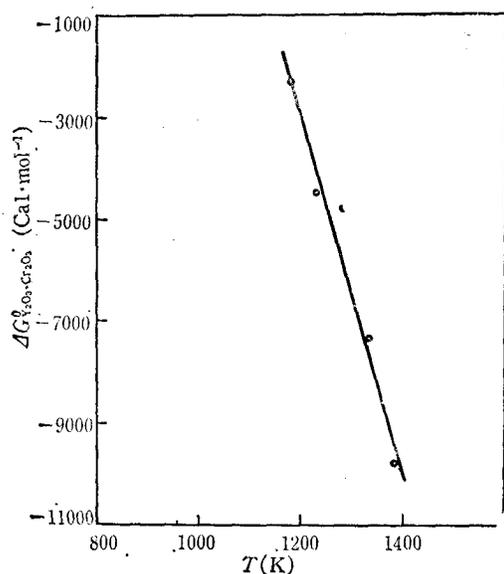
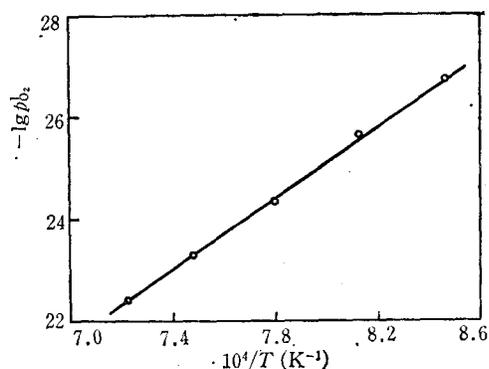
或

$$\Delta G_{(1)}^0 = (-1009600 + 81.59 T) \text{ J/mol.}$$

误差讨论:

实验误差主要由温度测量,电动势测量和测量仪器本身精度引起。 Cr_2O_3 的标准生成自由能是引用文献数据,不同作者所得结果不一,计算时未予考虑。

温度引起的误差首先按 $E-T$ 关系折合成电动势误差:

图7 $r = 0.98$ 图8 $r = 0.99$

$\Delta E = 0.254 \Delta T$, 再由 $\Delta(\Delta G^0) = -n\mathcal{F}\Delta E$ 算出自由能数值的误差, 其中 $n = 6$; 恒温时温度波动 $\pm 1^\circ\text{C}$, 相当 $\Delta E_1 = \pm 0.25 \text{ mV}$; 恒温带精度 $\pm 2^\circ\text{C}$, 相当 $\Delta E_2 = \pm 0.51 \text{ mV}$; 径向温场分布 $\pm 1^\circ\text{C}$, 相当 $\Delta E_3 = \pm 0.25 \text{ mV}$; 平衡电动势波动 $\Delta E_4 = \pm 1.5 \text{ mV}$; 相当的总电动势波动 $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 = \pm 2.5 \text{ mV}$. 所以自由能数值误差 $\Delta(\Delta G^0) = -n\mathcal{F}\Delta E = (\pm 346 \approx \pm 350) \text{ cal/mol}$ 或 $\pm 1450 \text{ J/mol}$.

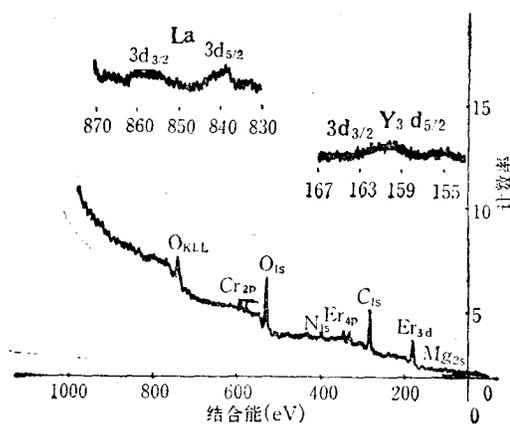


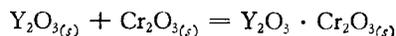
图 9

为了验证固体电解质是否与待测物质作用, 曾剖开几个固体电解质电池进行观察, 发现固体电解质管壁表面光滑, 用 X 射线电子能谱分析, 只在表面层发现极少量的 Y_2O_3 , 这些 Y 是由于表面粘附而出现的. 证明电极物质与电解质管不发生作用, 从而排除了这种作用可能对结果产生的影响. 实验证明 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 与电解质也不作用.

X 射线电子能谱见图 9.

五、结 论

用固体电解质氧浓差电池法测得了反应



的热力学性质变化,得到

$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 - 34.97T \quad (\text{实验误差} \pm 350 \text{ cal/mol})$$

或

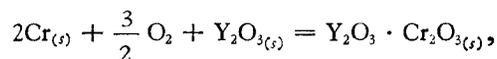
$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 163900 - 146.3 T \quad (\text{实验误差} \pm 1450 \text{ J/mol}).$$

在公式适用温度范围内 ΔH^0 和 ΔS^0 的平均值分别为

$$\Delta H_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 \text{ cal/mol} \quad \text{或} \quad 193900 \text{ J/mol},$$

$$\Delta S_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 34.97 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad \text{或} \quad 146.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

对于半电池反应:



标准自由能变化与温度的关系为

$$\Delta G^0 = (-241300 + 19.5T) \text{ cal/mol}$$

或

$$\Delta G^0 = (-1009600 + 81.59T) \text{ J/mol}.$$

实验得到于化龙、宋惠如同志的帮助,侯纯明同志参加了探索性试验,中国科学院金属研究所协助做了X射线衍射分析,中国科学院沈阳科学仪器厂任风山同志协助做了X射线电子能谱分析,在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] O. M. Sreedharan, and M. S. Chandrasekharaiah, *Mat. Res. Bull.*, 7(1972), 1135.
- [2] O. M. Sreedharan, M. S. Chandrasekharaiah and M. D. Karkhanavala, *High Temp. Science*, 8 (1976), 179.
- [3] Yu. D. Tretyakov, *Journal of Solid State Chemistry*, 17 (1976), 183.
- [4] M. Seppänen, M. Kytö and P. Taskinen, *Scandinavian J. Metallurgy*, 8(1979), 199.
- [5] E. C. Subbarao, *Solid Electrolytes and Their Applications*, Plenum Publishing Co., New York and London, (1980), p. 142.
- [6] Ernest M. Levin and Howard F. McMurdie; Margick, Reser, Editor, *Phase Diagrams for Ceramists*. 1975 Supplement. The American Ceramic Society Printed in U. S. A.
- [7] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Chemistry*, 5th edition, (1979), p. 379.
- [8] 王常珍、于化龙、王铭琪, *东北工学院学报*, (1)(1983).
- [9] 徐秀光、王常珍, *东北工学院学报*, (4)(1983).

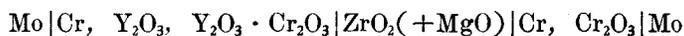
A STUDY ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ COMPOUND

WANG CHANG-ZHEN YE SHU-QING ZHONG XIN

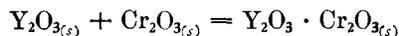
(Northeast University of Technology, Shenyang)

ABSTRACT

Thermodynamic properties of $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ were determined by means of electromotive force (emf) measurements using stabilized zirconia as a solid electrolyte at 1182—1386 K. The constructions of oxygen concentration cell was



Using the emf values and its temperature dependences of the above cell, the standard free energy of formation of $Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ according the reaction



was obtained as

$$\Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 - 34.97T \text{ (error in experiment is } \pm 350 \text{ cal/mol)}$$

$$\text{or } \Delta G_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 163900 - 146.3T \text{ (error in experiment is } \pm 1450 \text{ J/mol)}$$

According the linear equation $\Delta G^0 = a + bT$ and equation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, the average enthalpy and entropy in the temperature ranges of investigation may be assumed as

$$\Delta H_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 39160 \text{ cal/mol or } 163900 \text{ J/mol,}$$

$$\Delta S_{Y_2O_3 \cdot Cr_2O_3}^0 = 34.97 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K) or } 146.3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K).}$$