

复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能^①

翟玉春 佟树勋 王宝莲

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

摘 要 用 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 固体电解质构成电池: $\text{Pb}, \text{La}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO} | \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) | \text{Pb}, \text{PbO}$, 以铁丝做电极引线, 测定了复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 在 873~1153 K 温度区间的标准生成自由能 $\Delta G^\circ = -202\,000 + 114 T \text{ (J/mol)}$ 。

关键词 固体电解质 复合氧化物 标准生成自由能

稀土复合氧化物具有许多特殊性质, 应用越来越多。研究稀土复合氧化物的热力学性质对于其制备和应用具有重要意义。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 体系的相图已被测定^[1], 该体系存在一个稳定的复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$, 但至今未见测定其标准生成自由能的报道。本工作采用固体电解质构成原电池测定 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能, 这对于了解该体系的热力学性质具有重要意义。

1 实验

1.1 原理

图1给出了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 体系的相图^[1], 由图可见该体系仅存的一个复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 与 La_2O_3 和 PbO 平衡共存。 La_2O_3 比 PbO 稳定, 所以本实验采用 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 固体电解质构成如下电池:

$\text{Pb}, \text{La}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO} | \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) | \text{Pb}, \text{PbO}$
用铁丝做电极引线; 为避免 Fe 与 PbO 作用, 铁丝外面套上细 Al_2O_3 管。电极反应为:

正极 $4\text{PbO}_{(s)} + 8e = 4\text{Pb}_{(l)} + 4\text{O}^{2-}$

负极 $4\text{O}^{2-} + 4\text{Pb}_{(l)} + \text{La}_2\text{O}_{3(s)} = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_{(s)} + 8e$

电池反应为:

$\text{La}_2\text{O}_{3(s)} + 4\text{PbO}_{(s)} = \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_{(s)}$

此即复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的生成反应。由于各物质均为纯物质, 活度为1, 所以由能斯特方程可得 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能为:

$$\Delta G^\circ = -8FE \quad (1)$$

式中 F 为法拉第常数; E 为可逆电池电动势。测得 E 即可算得 ΔG° 。

1.2 原料

所用原料 PbO 的纯度大于99.9%, La_2O_3 的纯度大于99.9%。将 La_2O_3 和 PbO 粉末按化学配比称量, La_2O_3 稍过量, 混合并充分研磨

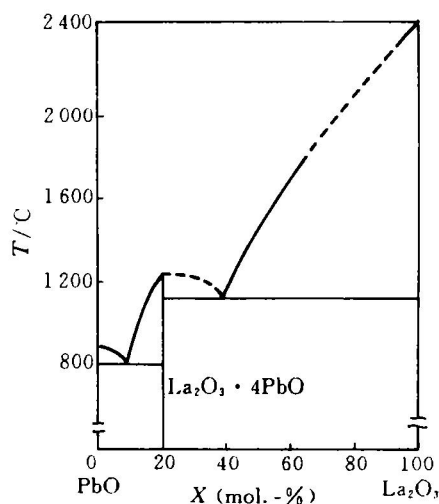


图1 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 体系相图

① 收稿日期: 1993-10-26; 修回日期: 1994-02-18

后压片。将压片置于炉内，空气中100℃烘24h脱水，650℃烧24h，最后升至825℃烧225h。经X射线衍射分析表明该产物确系 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 。

1.3 设备

实验用硅碳管发热体炉。炉管为高铝管，恒温带长60mm，区间内温度变化不大于 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，径向温场分布为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。炉温用PtRh-Pt热电偶配DWK-702型自动控温仪控温，控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。测温用PtRh-Pt热电偶配UJ-31型电位差计。电池电动势测量用PHS-2型酸度计，其输入阻抗大于 $10^{12}\Omega$ ，配XWT-264型台式平衡记录仪记录，精度为 $\pm 1\text{mV}$ 。电池结构如图2所示。

1.4 实验过程

组装好的电池置于炉内，为避免干扰实施了屏蔽。实验过程中从炉子底部向炉内通入净化的氩气保护电极引线。为使平衡易于达到，从高温开始测量，每隔一定的温度测一个点。达到设定温度后，恒温直到电动势平稳，波动在 $\pm 1\text{mV}$ 之内读数。每次读数前，电池都经两极短路和用1.5V干电池充电极化，确认电池电动势的可逆性。电池的短路和充电极化曲线如图3。经极化后，电池的电动势很快恢复原值，记录下此时的电动势值作为该温度下的平衡值。

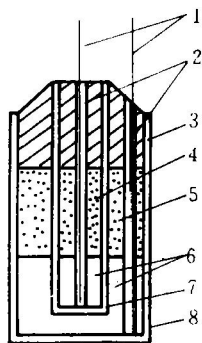


图2 电池结构

1—电极引线；2—细刚玉管；3—高温水泥；4— PbO ；5— La_2O_3 + $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ ；6— Pb ；7—固体电解质管；8—刚玉坩埚

实验结束后，剖开电池，电解质管尚无与电极物质作用的痕迹。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

实验测得的两个电池电动势值列于表1。

将实验数据进行回归，得回归方程：

$$E = 261 - 0.143T \text{ (mV)} \quad (2)$$

相关系数 $R = -0.996$ 。将式(2)代入式(1)即得 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能为：

$$\Delta G^\circ = -202\,000 + 114T \text{ (J/mol)}$$

电池电动势与温度的关系见图4。

2.2 误差讨论

实验误差主要由温度测定、电动势测量和测量仪器本身精度决定。

其中温度引起的误差按 $E \sim T$ 关系 $\Delta E = -0.254\Delta T$ 折合成电动势误差，再由 $\Delta G^\circ \sim E$ 关系 $\Delta(\Delta G^\circ) = -nF\Delta E$ 折算成自由能误差。电动势测量和测量仪器引起的自由能误差可以直接由 $\Delta(\Delta G^\circ) = -nF\Delta E$ 算出。计算结果为 $\pm 2\,030 \text{ J/mol}$ 。

表1 原电池电动势测定结果

T/K	873	923	973	1013	1053	1103	1153
E_1/mV	130	124	119	114	104	96	90
E_2/mV	132	125	118	112	106	98	91

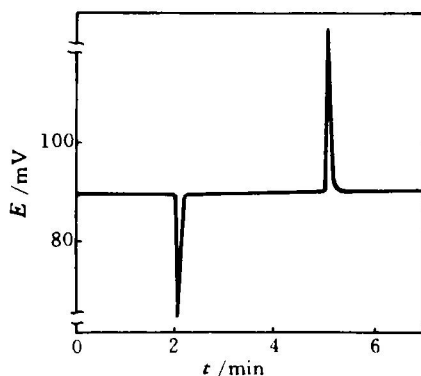


图3 极化曲线

3 结论

用 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 固体电解质构成原电池，在 $873\sim 1153\text{ K}$ 温度区间测定了反应 $\text{La}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 4\text{Pb}_{(\text{s})} = \text{La}_2\text{O}_3\cdot 4\text{PbO}_{(\text{s})}$ 的自由能变化，即复合氧化物 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 4\text{PbO}$ 的标准生成自由能，其值为：

$$\Delta G^0 = -202\,000 + 114T \text{ (J/mol)}$$

参考文献

1 Warzee M H *et al.* J Amer Ceramic Society, 1965, 48(1): 15-17.

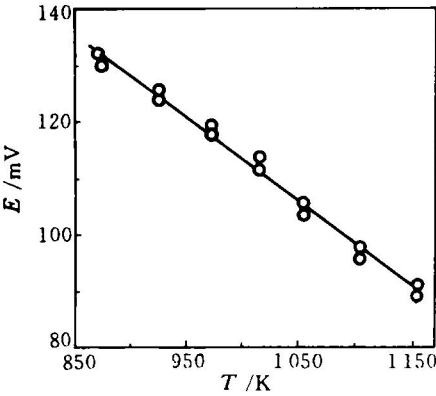


图4 电动势与温度的关系

(上接38页)

表3 不同搅拌转速下 APT 的成核特征参数

搅拌转速 /rad·s ⁻¹	η_{end} (wt.-%)	t_{max} /min	t_{end} /min	L_{max} /μm
2π	10.6	1.3	7.8	84
3π	10.2	1.2	12.3	57.5

搅拌转速 /rad·s ⁻¹	N_{max} (10 ⁷ 粒/dm ³ ·min)	$\sum_{L_{\text{end}}}^{L=\infty} N_L$ (10 ⁷ 粒/dm ³)	$T_0 \sim T_{\text{end}}$ /C
2π	4.38	7.32	91~92
3π	8.0	29.6	91~92

注：其他试验条件同图6。

表4 不搅拌条件下 APT 的成核速率

t/min	8.1	56.9	101.2	167
$\dot{N}$ (10 ⁷ 粒/dm ³ ·min)	0.24	1.56	4.54	7.42

注：其他试验条件同图6。

4 结论

- (1) 本文将最终产品粒度组成与晶体生长速率结合，定量地评定了 APT 的成核速率。
- (2) APT 成核速率呈现迅速上升、缓慢下降的现象是成核期过饱和生成与消失同时并存的固有特征，也与连生体形成和二次成核有关。
- (3) 试验条件范围内，APT 蒸发结晶成核期为6.8~12.3min，成核速率最大值出现时间为1.1~2.6min，最大成核速率为1.66~10.37×10⁷粒/dm³·min，生成晶核的总数在4.74~

- 36.02×10⁷粒/dm³，成核期结束时的固相析出率在7.6~20.4wt.-%左右。
- (4) 升高 NH_4Cl 和 WO_3 浓度，提高升温 and 搅拌速度，使成核期延长、成核速率最大值出现时间缩短，最大可能粒径减小，最大成核速率和成核总数增加。除强烈搅拌下稍有下降外，成核期结束时的固相析出率均增大。其中 NH_4Cl 浓度对成核期和成核期结束时的固相析出率影响较明显。而搅拌和 WO_3 浓度对成核总数和最大可能粒径的影响更显著。
- (5) NH_4Cl 掺入不仅导致多相平衡移动、APT 溶解度下降，也使成核期过饱和生成和消失速度加快。快速搅拌引起 APT 成核中后期二次晶核大量产生。

参考文献

1 Nielsen A E. Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, 1964. 350.
2 Ottens E G, Botsaris G D. J Cryst Growth, 1972, 13/14: 506-509.
3 Hanna J D, Hileman O E. Can J Chem, 1972, 50(17): 2859-2864.
4 Velazquez J A, Hileman O E. Can J Chem, 1970, 48 (18): 2896-2899.
5 万林生等. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 41-45.
6 Garabedian H, Srickland-Constable R F. J Cryst Growth, 1972, 13/14: 506-509.