

铝电解用掺杂 SnO_2 基惰性阳极导电模型^①

尹周澜 杨建红 王化章 赵秦生 刘业翔 高考恢

(中南工业大学)

摘 要

采用CNDO/2量子化学计算方法,计算了 SnO_2 基惰性阳极掺入不同掺杂剂后化学成键特征的变化,提出了一个新的掺杂 SnO_2 基惰性阳极的导电模型。采用改进的四探针法测定电极材料的导电率,表明所提出的导电模型能很好地解释和预测二元 SnO_2 基惰性阳极的导电性。

关键词: 掺杂 SnO_2 基阳极 量子化学 导电性

SnO_2 材料在冰晶石电解质中的溶解度较小,在高温下的导电性良好。自30年代由苏联学者将 SnO_2 基电极用作冰晶石-氧化铝熔盐体系电解炼铝的阳极后,研究工作主要集中在如何通过对 SnO_2 基惰性阳极掺杂或用其它材料进行复合来改善其导电性质,而且均取得了一定的效果。深入研究其导电机制进而改善其导电性能,对铝电解惰性阳极的开发有着重要意义,也对调整其它氧化物陶瓷材料的电特性有着借鉴作用。

在 SnO_2 基惰性阳极导电性的研究方面,薛济来等采用二探针法测定铝电解用 SnO_2 基惰性阳极的电阻率^[1],发现掺加 Sb_2O_3 、 CuO 和 ZnO ,可以通过控价和促进烧结作用来改善阳极导电性。王化章等^[2]采用多元逐步回归法分析了 Sb_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 MnO_2 以及 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 等六种掺杂剂对 SnO_2 基惰性阳极物理性质的影响,分别得到了掺杂剂与电极电阻率等一系列物理性质的关系。本文采用CNDO/2量子化学计算方法,计算 SnO_2 基体及其掺入不同掺杂剂后基体的化学成键特征的改变,一步研究掺杂剂对 SnO_2 基体导电性改变的作用机制,提出一个新的掺杂 SnO_2 基

惰性阳极的导电模型,不仅很好地解释了前人所发现的掺杂剂对 SnO_2 基惰性阳极导电性的影响,而且预测了新的掺杂剂对 SnO_2 基惰性阳极的导电性的作用,从而为选择合适的掺杂剂和有效地降低 SnO_2 基惰性阳极电阻提供了正确的方法。

1 量子化学计算

1.1 计算方法

采用CNDO/2量子化学计算方法,即完全忽略微分重叠的第二套参量化方法^[3]进行计算,该计算方法是在Hartree-Fock-Roothaan方程的基础上,忽略三中心及四中心积分,按Polpe等人提出的第二套参数进行参量化,重复叠代求解直至自洽,得到分子轨道的能量及组成等一系列体系的电性质和磁性信息,以说明体系的微观结构和化学成键特征。采用该法对同系物理化学性质进行比较,既能加快计算速度,又能使计算结果达到定性甚至定量准确程度。

所有量子化学计算均在Siemens7570 C计算机上进行,计算所需原子参数取自文献^[3]。

^①于1992年2月17日收到

1.2 计算模型

SnO₂ 基体的计算模型取电荷未饱和的 SnO₂ 完整晶胞, 其原子数为 15, 净电荷为 +24, SnO₂ 完整晶胞如图 1 所示, 图中数字为计算时的原子标号。

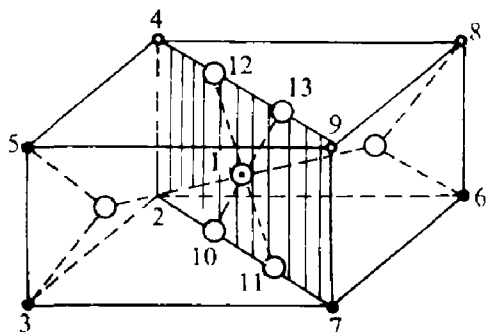


图 1 SnO₂ 完整晶胞

●—Sn⁴⁺; ○—O²⁻; ⊙—Sn⁴⁺或掺杂离子

为了考察不同氧化物掺杂剂对 SnO₂ 晶胞成键特征的影响, 分别用一个掺杂剂氧化物的阳离子取代一个 Sn⁴⁺。众所周知^[4], 许多与 Sn⁴⁺离子半径相近的金属离子, 如 Nb, Ta, Mn, Sc, Zr, Be, Li, Rb, Cs, W, In, Sb, Ag, Pb, Zn, Cu, Te 等元素的离子, 经常能以同价类质同象或异价类质同象方式置换锡石 (SnO₂) 中的 Sn⁴⁺, 形成类质同象混入物。因此上述模型中的离子取代具有一定的理论根据。为了使计算结果具有一定的对称性, 被掺杂阳离子取

代的 Sn⁴⁺取位于晶胞中心的 Sn⁴⁺, 其原子标号为 1。由于以类质同象方式进行置换要求离子半径相近, 根据不同的掺杂剂阳离子半径及 Sn⁴⁺半径^[5], 分别用与 Sn⁴⁺半径相近的 Sb³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺, Co³⁺, Y³⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Bi⁵⁺, Ir⁴⁺取代 Sn⁴⁺, 其对应掺杂剂氧化物分别为 Sb₂O₃, CuO, ZnO, MnO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, NiO, TiO₂, V₂O₅, Co₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, Bi₂O₅, IrO₂。设不同阳离子取代 Sn⁴⁺后整个 SnO₂ 晶胞骨架结构不变, 计算原子空间坐标所需的晶胞参数取自文献[6]。

1.3 计算结果

根据 CNDO/2 计算的 SnO₂ 完整晶胞及掺杂后晶胞的最高占据分子轨道 (HOMO) 组成^[7], 将 SnO₂ 及掺杂后整个晶胞中参与组成 HOMO 的原子轨道进行归类, 用原子标号表示, 参与组成 HOMO 的原子用 ✓ 表示, 结果见表 1 所示。

2 导电模型

由于 SnO₂ 或掺杂 SnO₂ 基惰性阳极属半导体, 参与导电的是受激发的 HOMO 上的电子, 即参与导电的原子是参与组成 HOMO 的原子。在 SnO₂ 基体中, 参与导电的原子为

表 1 SnO₂ 及掺杂 SnO₂ 晶胞中参与组成 HOMO 的原子

	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	CuO	ZnO	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	V ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₅	IrO ₂
1	✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓
2		✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓		
3			✓			✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓		
4		✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓		
5			✓			✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓		
6			✓			✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓		
7		✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓		
8			✓			✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓		
9		✓		✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓		
10	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓	✓	
11	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓	✓	
12	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓	✓	
13	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓	✓	
14	✓		✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓
15	✓		✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓

1、10、11、12、13、14、15, 这些原子分布在三维空间, 因此导电电子运动形成电流时阻力较大, 电极电阻较大, 导电率较小。而在 SnO_2 基体中掺入 Sb_2O_3 后, 参与导电的原子变为 2、4、7、9、10、11、12、13, 这些原子分布在一个平面内 (如图 1 所示的阴影面), 此时导电电子沿该平面运动形成电流, 运动阻力变小, 故该掺杂 SnO_2 基惰性阳极的电阻变小, 导电率提高。ZnO、 MnO_2 、 TiO_2 、 Co_2O_3 和 IrO_2 即属于这类掺杂氧化物。

若在 SnO_2 基体中掺入 Fe_2O_3 , 则参与导电的原子变为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15, 即所有原子参与组成 HOMO。这些原子分散在整个三维空间, 而非一个平面, 此时导电电子运动形成电流的阻力增大, 故掺杂氧化物 Fe_2O_3 的加入将降低 SnO_2 基惰性阳极的导电率。CuO、NiO、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_5 等掺杂氧化物也属于这种情况, 这些掺杂氧化物加入到 SnO_2 基惰性阳极后, 参与组成 HOMO 的原子分散在整个三维空间。

由于在选取计算模型时, 仅将一个掺杂氧化物阳离子取代 SnO_2 完整晶胞中心的 Sn^{4+} , 因此上述导电模型仅适用于常规情况下的掺杂氧化物浓度, 浓度过高或过低时, 可能会与该导电模型产生一定程度的偏差。另外, 由于量子化学计算的结果原则上是指绝对零度时的成键特征, 因此本文未考虑任何由高温引起的体系物理或化学性质的变化而使 SnO_2 基惰性阳

极导电率发生的改变。

3 模型验证

由上述导电模型, 我们预测 Sb_2O_3 、ZnO、 MnO_2 、 TiO_2 、 Co_2O_3 、 IrO_2 作为掺杂剂加入到 SnO_2 基电极材料, 参与组成 HOMO 的原子分布在一个平面上, 此时导电电子容易被激发并沿该平面运动形成电流, 运动阻力变小, 该掺杂 SnO_2 基惰性阳极材料的电阻变小, 导电率提高。 Fe_2O_3 、CuO、NiO 和 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_5 作为掺杂剂加入到 SnO_2 基电极材料, 参与组成 HOMO 的原子分布在三维空间, 由这些原子提供的导电电子形成电流时阻力较大, 电极电阻较大, 从而使该 SnO_2 基惰性阳极材料的导电率较小。下面通过实验及前人结论来验证上述理论预测结果。

3.1 实验条件

SnO_2 基电极采用粉末烧结法制备^[8], 各种掺杂氧化物和 SnO_2 均采用分析纯试剂, 经冷压成型后, 在 1350°C 空气气氛下保温 5 h 烧成。电极均为圆柱形, 长径比大于 3。为验证所提出的导电模型, 各电极试样采用完全相同的工艺同一批制备, 以保证各电极试样的可比性。

鉴于半导体材料的稳定性标准, 惰性阳极导电率测定采用四探针法进行^[8]。

3.2 实验结果

我们选择 TiO_2 、 V_2O_5 、 Co_2O_3 、 Y_2O_3 、

表 2 含掺杂氧化物的 SnO_2 基惰性阳极的导电率

样号	组分	表观密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	显气孔率 /%	导电率 / $\times 10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$				
				600 / $^\circ\text{C}$	700 / $^\circ\text{C}$	800 / $^\circ\text{C}$	900 / $^\circ\text{C}$	970 / $^\circ\text{C}$
028SA01	SnO_2	4.083	41.77			0.509	3.401	13.24
038SA01	$\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	4.252	39.10	16.6	127	590	1231	1536
036SA01	$\text{SnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$	5.286	22.96			1.822	3.081	6.027
025SA01	$\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$	5.266	24.96	531	2451	4161	5958	7181
032SA01	$\text{SnO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	4.539	37.34			0.483	2.857	8.14
039SA01	$\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_5$	6.822	0.052			6.812	20.07	37.49
030SA02	$\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$	5.120	26.04		7.474	29.50	93.43	

Bi₂O₅、Nb₂O₅ 作掺杂剂,制备不同 SnO₂ 基惰性阳极,并测定其导电率,实验结果如表 2 所示,该表中数据均为两次以上测量结果的平均值,SnO₂ 中掺杂剂量均为 1~3 wt-%。

由表 2 可见,掺 TiO₂、Co₂O₃ 的 SnO₂ 基电极材料的导电率较纯 SnO₂ 显著提高,而掺 V₂O₅、Y₂O₃ 的 SnO₂ 基电极材料的导电率则降低,与所提出的导电模型完全吻合。而掺 Bi₂O₅、Nb₂O₅ 的 SnO₂ 基电极材料的导电率略有增加,似乎与所提出的导电模型矛盾。然而由文献[9],Bi₂O₅、Nb₂O₅ 在高温下易失氧,成为非化学计量,从而增大了导电率。从导电率增大的幅度看,本文提出的导电模型正好说明,即使 Bi₂O₅、Nb₂O₅ 有缺陷和非化学计量存在,也不能显著提高 SnO₂ 基电极材料的导电率。

表 3 列出了由 CNDO/2 计算后按上述导电模型得到的不同掺杂氧化物对 SnO₂ 基惰性阳极的导电率的影响(增大或降低),以及我们或其它研究者由实验得到的 SnO₂ 基惰性阳极掺杂后导电率的变化。

表 3 不同掺杂氧化物对 SnO₂ 基惰性阳极导电率变化的预测及实验结果

掺杂剂	Sb ₂ O ₃	CuO	ZnO	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	
预测	↑	↓	↑	↑	↓	↓	↓	
实验	↑ [1,2]	↓ [1,2]*	↑ [1,2]	↑ [1]	↓ [1,2]	↓ [1]	↓ [2]	
	TiO ₂	V ₂ O ₅	Co ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₅	IrO ₂
	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑
	↑ [作者]	↓ [作者]	↑ [作者]	↓ [作者]	↓ [作者]	↓ [作者]	↓ [作者]	↑ [作者]

*——低温;↑——增加 ↓——减少;上角标——实验结果来源

由表 3 可知,从上述导电模型得到的导电率变化的预测,与由实验得到的结果及前人结论完全一致,表明该导电模型在上述掺杂成分范围内是正确的。另外,我们发现 CuO 在低温下降低了 SnO₂ 基惰性阳极的导电率,与理论预测吻合,但在高温下,CuO 会发生物理和化学性质的变化,生成 CuO-Cu₂O 液相,能很

好润湿 SnO₂ 晶粒,促进烧结,显著降低试样的显气孔率,加强 SnO₂ 晶粒间的接触,减小接触电阻,从而提高电极导电率。

由于试剂来源的限制,表 3 所列其它几种掺杂剂的掺杂效果有待进一步实验验证。

表 3 说明,通过 CNDO/2 量子化学计算并运用所得的导电模型可以正确预测任一二元掺杂 SnO₂ 基惰性阳极的导电性,可为选择合适的掺杂氧化物和提高 SnO₂ 基惰性阳极导电率提供正确的方法。

4 结论

通过对 SnO₂ 晶胞及掺杂 SnO₂ 晶胞进行量子化学计算,在分析前线轨道组成的基础上,采用新提出的掺杂 SnO₂ 基惰性阳极的导电模型,预测了 Sb₂O₃、ZnO、MnO₂、TiO₂、Co₂O₃ 及 IrO₂ 等能提高 SnO₂ 基惰性阳极的导电率,其中大部分模型预测已得到同行和本文作者的实验验证。

参考文献

- 薛济来,邱竹贤.东北工学院学报,1990,11(4):362.
- 王化章,刘业翔,肖海明.甘肃有色冶金,1989(3):63.
- Pople J A, Beveridge D L. Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill: 1970.
- 武汉地质学院矿物教研室编.结晶学及矿物学,下册,北京:地质出版社,1979:57.
- Plane R A, Sienko M J. (ed) Physical Inorganic Chemistry, Benjamin W A, Inc.: 1963, 68.
- Samsonov G V. The Oxide Handbook (Second edition) IFI / Plenum Data Company, 1982.
- 杨建红,尹周澜,王化章,刘业翔.功能材料,待发表
- 杨建红.博士学位论文,中南工业大学,1992.
- Rao C N R et al(著),刘新生(译).固态化学的新方向.长春:吉林大学出版社,1990.