

ZrOCl₂ 掺杂的磷硅酸盐凝胶的机械化学合成

胡琳娜¹ 何军花^{1,2} 彭会芬^{*3}

(¹ 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

(² 成都赛普瑞兴科技有限公司, 成都 610091)

(³ 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

摘要: 纯磷硅酸盐干凝胶在潮湿环境下存放会使磷酸从中析出, 导致其质子电导率显著下降。为此, 人们通常采用化学改性处理的方式以解决其化学耐久性差的问题。利用 ZrOCl₂·8H₂O 通过溶胶凝胶法对磷硅酸盐进行掺杂, 我们发现掺杂量为 0.97% 时, 所得凝胶的质子电导率最高。基于此, 本文利用高能球磨技术研究了磷硅酸盐凝胶的 ZrOCl₂ 掺杂。研究结果表明: 机械研磨能够提高原料混合物的质子电导率, 当研磨时间为 10 h 时, 所得材料的质子电导率最大, $\sigma_{130}=2.4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。这一数值与利用溶胶-凝胶法制备的同样化学成分的样品相同。但前者的质子传导激活能高于后者, 造成这一差别的主要原因是两者内部的组织结构存在一定差别。³¹P NMR(Nuclear Magnetic Resonance 核磁共振)谱测试结果表明: 机械研磨处理的样品(尤其 MM10 h)化学耐久性较好。

关键词: 磷硅酸盐凝胶; ZrOCl₂; 机械研磨; 掺杂

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)02-0348-05

Preparation of the ZrOCl₂-Doped Phosphosilicate Gels by Mechanical Milling

HU Lin-Na¹ HE Jun-Hua^{1,2} PENG Hui-Fen^{*3}

(¹School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(²Chengdu Sepmem Science & Technology Co., Ltd, Chengdu 610091, China)

(³School of Materials Science & Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Proton conductivity of phosphosilicate gels was greatly decreased due to precipitation of H₃PO₄ during holding under humid conditions. Therefore, modification to the gels by doping was frequently adopted for the purpose of increasing their chemical durability. Our researches revealed that doping of ZrOCl₂ could improve proton conductivity of the phosphosilicate gel by sol-gel process, and that maximum proton conductivity was reached at a ZrOCl₂·8H₂O content of 0.97%. Based on this, this paper reported preparation of the ZrOCl₂-doped phosphosilicate gel by mechanical milling. Our results proved that mechanical milling could increase proton conductivity of the mixture of starting materials, and that the maximum proton conductivity, $\sigma_{130}=2.4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, was obtained at the milling time of 10 h. This value was the same as that of the sol-gel-prepared one with same compositions. However, proton conduction activation energy of the former was higher than that of the latter, main reason for this was that there existed some difference in microstructure. ³¹P NMR measurements indicated that the ball-milled samples, especially the MM10 h one, showed good chemical durability.

Key words: phosphosilicate gel; ZrOCl₂; mechanical milling; doping

收稿日期: 2010-09-14。收修改稿日期: 2010-10-14。

河北省教育厅 2009 年科研计划项目(No.ZD200912)资助。

*通讯联系人。E-mail: peng@hebut.edu.cn, Tel: +86-22-60202458

磷硅酸盐凝胶因具有高的质子电导率而成为中低温、低湿条件下很有发展前景的固态质子导体^[1-3],然而,在潮湿环境下长期保存,磷酸会从中渗出,致使凝胶的质子导电性能显著下降。因此,提高磷硅酸盐凝胶的化学耐久性是其能否作为固态电解质真正投入中温质子交换膜燃料电池应用的关键。尽管添加适量 Al₂O₃ 能够改善磷硅酸盐凝胶的化学耐久性,但遗憾的是其质子导电率却显著下降^[4]。

ZrOCl₂ 是过渡元素氯酸盐的一种,通常以 ZrOCl₂·8H₂O 的形式存在。由于 ZrOCl₂ 中锆与水分子之间有较强的亲和力,只有在 150 ℃以上,这种化合物才逐渐失去其中的结晶水^[5]。另外,ZrOCl₂·8H₂O 很容易溶于水,并以[Zr₄(OH)₈·16H₂O]Cl₈ 配合物的形式存在,其中锆以正方形排列,并在正方形的每一边与 2 个羟基结合在一起,而每个锆离子又受到 4 个附加水分子的约束^[6]。由于 Cl⁻ 离子不直接与锆离子结合,所以使[Zr₄(OH)₈·16H₂O]⁸⁺ 基团很容易发生脱质子作用而释放出 H⁺ 质子。这些释放出来的质子可与磷硅酸盐凝胶中的某些基团结合形成复合离子,并希望这些复合离子能够参与材料的质子传输。笔者曾以 ZrOCl₂·8H₂O 为原料,采用溶胶凝胶法对磷硅酸盐凝胶进行掺杂改性处理,发现 ZrOCl₂·8H₂O 浓度为 0.97% 时所得材料的质子电导率达到最大值。

机械研磨是利用高能球磨机通过强制的机械力对原材料进行强烈的冲击、研磨、粉碎或粘合等,引起材料结构重新排列,从而制备新材料的一种有效方法。利用这种技术制备的固体电解质通常具有高的离子电导率^[7-8]。Matsuda 等^[9]发现利用机械研磨能够将固体酸中的无机结构打乱,提高其吸附水的能力,从而使材料的质子电导率提高 2~4 个数量级。为了更全面地了解在不同处理状态下,材料的结构与质子导电性能的关系,以满足不同用途需要。本文研究了磷硅酸盐凝胶-ZrOCl₂·8H₂O 的混合物在机械研磨过程中的组织结构和质子导电性能变化。

1 材料及方法

磷硅酸盐凝胶的制备方法基本同文献^[10]:先将 100 mL 蒸馏水倒入烧杯,将浓度为 37% 浓盐酸配成 pH=0.3 的水溶液。取 10 mL 硅酸乙酯倒入锥形瓶中,再加入 21 mL 的无水乙醇和适量已制得的稀盐酸,搅拌 10 min,形成均一溶液,然后加入适量浓度

为 85.0% 的磷酸,充分搅拌 3 h,制成溶胶。将溶胶移入坩埚,进行 50 ℃×7 d 陈化处理。然后,将陈化的溶胶进行 150 ℃×5 h 干燥处理,获得磷硅酸盐干凝胶。

以上述制备的磷硅酸盐凝胶和分析纯的 ZrOCl₂·8H₂O 为原料进行机械研磨,两者的质量比为 99.03:0.97。将原料按比例称量后混合,在玛瑙研钵内手工研磨 10 min,然后将其放入不锈钢研磨罐中,并加入 10 个 ϕ 10 mm 的 ZrO₂ 磨球,最后将研磨罐用 O 型环密封。样品的总量为 5 g。上述操作均在充有干燥氩气的手套箱内进行。将密封后的研磨罐放置在 QM-1SP4 球磨机上以 200 r·min⁻¹ 的速度进行机械研磨。

将研磨后的样品和聚乙烯醇按 10:1 的质量比在玛瑙研钵中充分混合均匀,压制成 ϕ 6 mm×3 mm 的圆片状试样,在试样两端涂抹银浆作为电极。然后,利用 Zahner Elektrik 公司的 IM6e 型电化学工作站测定材料的复阻抗谱,测试频率为 1 Hz~1 MHz,测试温度为室温(RT)~150 ℃。整个测试过程均在干燥氩气中进行。根据测定的复阻抗谱,采用 ZSimpWin 软件计算出样品在不同温度下的电导率。采用美国 Varian 公司的 Infinity Plus 300WB 型固体核磁共振谱仪测定所制备材料的 ³¹P NMR 谱,标样为浓度 80% H₃PO₄,共振频率为 121.377 MHz。其中,采用 H 通道去耦单脉冲程序,探头 4.0 mm,样品转速 10 kHz。

2 结果与讨论

图 1 是不同研磨条件下,样品的质子电导率随温度的变化曲线。为了便于比较,纯凝胶以及采用溶胶凝胶法制备的同样成份样品的电导率曲线也表示在其中。可以看出,这些样品的质子电导率均满足 Arrhenius 关系式

$$\sigma T = \sigma_0 \exp[-E_a/(RT)] \quad (1)$$

式中: T 为绝对温度, K; σ 为电导率, S·m⁻¹; σ_0 为常数; E_a 为质子传导激活能, kJ·mol⁻¹; R 为气体常数, J·mol⁻¹·K⁻¹。

研磨前期,随着机械研磨时间的延长,材料的质子电导率增加。当机械研磨时间为 10 h 时,材料的质子电导率达到最大值。这一最大值与利用溶胶凝胶法制备的相同成份样品的质子电导率十分接近,但机械研磨样品的曲线斜率较大。说明利用机械研磨技术同样也可制备掺杂的高性能质子导体,但质子传导过程中遇到的势垒较高、所需激活能较大。之后,机械研磨时间再延长,材料的质子电导率

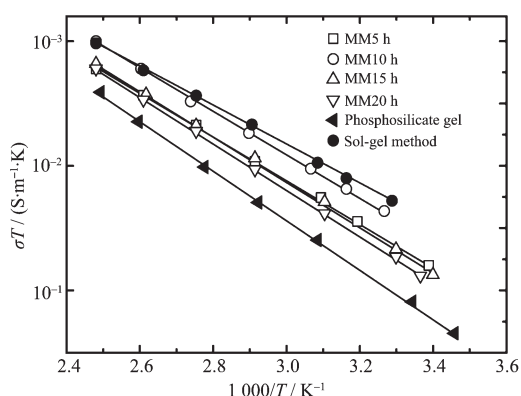
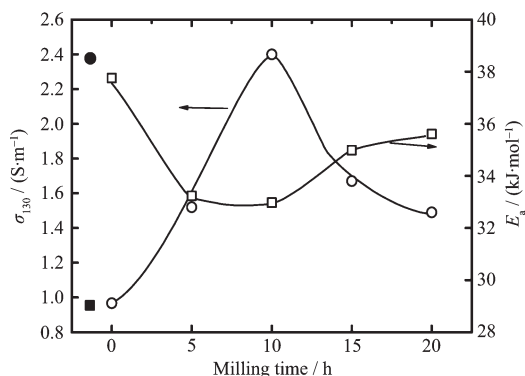


图 1 磷酸盐凝胶- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合物经 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 机械研磨不同时间质子电导率与温度的关系曲线

Fig.1 Temperature dependence of proton conductivity of the mixture of phosphosilicate gel and $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ after mechanical milling at $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ for different time

开始下降。尽管如此,经机械研磨处理的样品质子电导率均高于纯凝胶样品。

针对中温燃料电池应用的温度范围,利用公式(1)根据图 1 计算的每种样品在 130°C 的质子电导率以及质子传导激活能结果如图 2 所示。机械研磨尚未开始(0 h)时的数值用纯磷硅酸盐凝胶的数据近似表示。图 2 表明:随着机械研磨时间的延长,材料的质子电导率逐渐增加,并在研磨时间为 10 h 时达到极大值, $\sigma_{130} = 2.4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这一数值是纯凝胶的 2



“○”和“□”denote the proton conductivity and proton conduction activation energy, respectively, of the ball-milled samples, “●”和“■” the proton conductivity and proton conduction activation energy, respectively, of the sol-gel-prepared one

图 2 对应图 1 的样品在 130°C 质子电导率与质子传导激活能随研磨时间的变化曲线

Fig.2 Variation of proton conductivity at 130°C and proton conduction activation energy of the samples in Fig.1

倍之多,并与利用溶胶凝胶法制备的相同化学成分样品的相同。之后,再延长研磨时间,质子电导率又降低。与电导率的变化规律相反,材料的质子传导激活能则在研磨时间为 10 h 时达到最小值($E_a = 33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),但其变化幅度较小。

值得注意的是,虽然机械研磨 10 h 的样品质子电导率与利用溶胶凝胶法掺杂的样品基本相同,但是前者的质子传导激活能却比后者高 10% 以上。说明由于制备方式的不同会导致材料内部组织结构存在一定差异,从而影响到质子的传导过程。

图 3 是机械研磨不同时间样品以及利用溶胶凝胶法制备的相同化学成分样品和纯磷硅酸盐干凝胶的 ^{31}P NMR 谱。对于纯磷硅酸盐干凝胶,分别在以下位置观察到了 NMR 峰:一是 $\delta = 0.3 \text{ ppm}$ 不含桥氧且对应自由磷酸的 Q^0 结构单元(即游离的 PO_4^{3-});二是 $\delta = -10.9 \text{ ppm}$ 含有 1 个桥氧和 2 个羟基的 Q^1 结构单元。因为单纯靠 ^{31}P NMR 谱很难区别 $[\text{PO}_4]$ 四面体周围与之相结合的到底是 $[\text{PO}_4]$ 还是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,所以,笼统地将 Q^1 表示为 $\text{O}=\text{P}-(\text{OSi or P})(\text{OH})_2$ ^[11-12];三是在 $\delta = -30$ 和 -34.1 ppm 出现的 2 个叠加在一起的 NMR 峰,这种现象在 Krawietz 等^[13] 观察的磷硅酸盐 ^{31}P NMR 谱中也存在。它对应的是含有 3 个桥氧的 Q^3 结构单元,通常以 $\text{O}=\text{P}-(\text{OP})_N(\text{OSi})_{3-N}$ (N 为整数, $0 < N < 3$) 结构式表示。因为在 $[\text{PO}_4]$ 四面体周围存在不同数量的 $[\text{PO}_4]$ 或 $[\text{SiO}_4]$ 四面体会引起相应的 NMR 谱产生不同的化学位移。而 ^{29}Si NMR 谱恰恰能够分辨出这一变化,研究表明:凝胶中 Si-O-P 键数量增加使 ^{29}Si NMR 谱的化学位移向负值方向移动^[14-16]。根据笔者最近对 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 改性的磷硅酸盐凝胶 ^{29}Si NMR 谱的测试结果可推断,对应 $\delta = -30$ 和 -34.1 ppm 的 2 个 NMR 峰是 $[\text{PO}_4]$ 四面体与周围不同数量 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相结合的结果, $[\text{SiO}_4]$ 四面体数量增加,造成 ^{31}P NMR 谱化学位移也越负;最后,对应 $\delta = -44 \text{ ppm}$ 的信号峰是 $[\text{PO}_4]$ 四面体与 $[\text{SiO}_6]$ 八面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相结合的特征峰,也是 $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ 晶体所特有的 NMR 峰^[17]。尽管在其他几个位置单纯靠 ^{31}P NMR 谱有时很难区别 $[\text{PO}_4]$ 四面体到底是与 $[\text{PO}_4]$ 四面体还是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结合,但是这一位置 NMR 峰的出现足以证明笔者所制备的磷硅酸盐凝胶中含有大量 P-O-Si 键。说明加入的原料能够较为均匀地结合,这对提高材料的化学稳定性十分有利。但是,图 3 中纯磷硅酸盐凝胶的 Q^0 NMR 峰很强,说明其中存在较多自由的磷酸。它主

要存在于形成的硅酸盐网络孔洞中,在潮湿环境下存放,很容易从孔洞中析出,这是导致凝胶存放过程中化学耐久性差的主要原因。

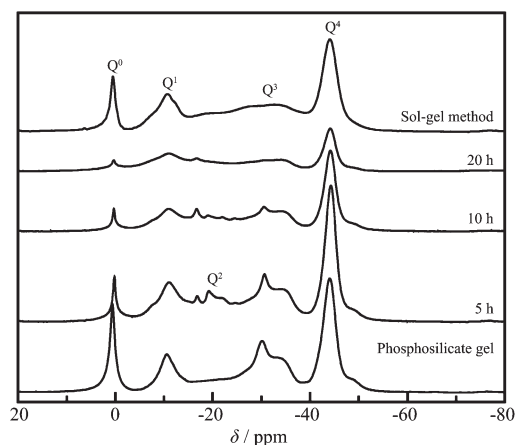


图3 所研究样品的 ^{31}P NMR 谱

Fig.3 ^{31}P NMR spectra of the studied samples

ZrOCl_2 的加入使凝胶中对应 Q^0 、 Q^1 和 Q^3 的信号峰变弱,而且,随着研磨时间的延长,这些峰的强度逐渐降低,但与 Q^4 相应的信号峰强度基本保持不变。另外,一个值得注意的变化就是机械研磨的样品分别在 $\delta = -16.8$ 、 -19.1 和 -21.9 ppm 出现了 3 个相对弱的信号峰,这是笔者以前在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 掺杂以及利用溶胶凝胶法制备的 ZrOCl_2 掺杂的磷硅酸盐凝胶中未曾发现的现象,也是 Matsuda 等^[18-20]制备的磷硅酸盐凝胶质子导电材料中没有观察到的结果。

磷硅酸盐凝胶在化学位移为 $\delta = -20 \sim -25$ ppm 出现的 NMR 峰应该对应材料中含有两个桥氧和一个羟基的 $\text{O}=\text{P}-(\text{OSi or P})_2(\text{OH})$ Q^2 结构单元,而且通常是将凝胶加热到 300°C 以上才产生的^[11-12,15-16]。但本文的样品在室温条件下制备,说明机械研磨过程中由于磨球对原料的强大冲击和挤压,可能会在局部造成温度升高,从而能够形成常规合成条件下难以获得的组织结构。根据以上分析,我们推断机械研磨样品在 $\delta = -19.1$ 和 -21.9 ppm 出现的信号峰应归属于上述的 Q^2 结构单元。由于 $[\text{PO}_4]$ 四面体周围与不同数量的 $[\text{SiO}_4]$ 或 $[\text{PO}_4]$ 四面体相结合,导致 NMR 谱产生一定的化学位移,从而产生多个信号峰。另外,由于没有发现相关的研究报道,在 $\delta = -16.8$ ppm 出现的信号峰可能是由于机械研磨造成的样品内部结构排列比较混乱而产生的一些干扰峰。图 3 还表明:随着机械研磨的逐渐进行,这几个位置的信号峰强度逐渐变弱。当研磨时间为 20 h 时,除了 Q^4 峰外,其他信号峰已变得很弱,说明机

械研磨有助于形成一比较均匀的结构。上述各信号峰相对强度的不断变化表明:所引入的 ZrOCl_2 在机械力的作用下参与了化学反应,它促使 Q^0 、 Q^1 、 Q^3 之间相互作用形成了一定数量带有羟基的 Q^2 结构单元。这也是溶胶凝胶法制备的相同化学成分样品所没有的特殊结构。

由于质子的尺寸很小,它不像其他金属离子那样可以独立地在材料中移动,通常与其他物质结合形成一些复合离子,如 OH^- 和 H_3O^+ ^[21]。对于本研究涉及的材料,笔者认为质子的传导主要在 OH^- 和以游离形式存在的 Q^0 结构单元(H_3PO_4)之间实现的。随着机械研磨的不断进行,由于 Q^0 和 Q^3 等结构单元之间发生的化学反应,生成了含有较多羟基的 Q^1 和 Q^2 结构单元,有利于质子传输,结果使材料的质子电导率提高。当研磨时间较长时,由于材料(如 MM 20 h 样品)之间的化学反应比较充分, Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 强度变弱,而且它们在材料中的分布也变得较为均匀,不利于质子的传导,结果使宏观测得的质子电导率又下降。并且,根据 NMR 谱可推断:机械研磨样品(尤其是 MM10 h)的质子传导主要是在 Q^1 、 Q^2 结构单元的羟基以及自由磷酸之间完成的,而利用溶胶凝胶法制备的具有相同化学成分样品则主要是在 Q^1 和 Q^0 结构单元中完成的。两者组织结构的差别可能是导致图 2 这两个样品质子电导率相同、但质子传导激活能存在差别的主要原因。

3 结 论

对磷硅酸盐干凝胶和 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 99.03:0.97 的混合物进行机械研磨,能够获得高质子电导率的材料。当研磨时间为 10 h 时,所得材料的质子电导率最大, $\sigma_{130} = 2.4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这一数值与利用溶胶凝胶法制备的相同化学成分的样品数值相同。但 ^{31}P NMR 谱表明两者的内部结构存在一定差异,这是导致前者质子传导激活能大于后者的主要原因。另外,机械研磨样品中 ^{31}P NMR 谱对应游离磷酸的信号峰很弱,而标志大量 Si-O-P 键形成的信号峰很强,这对提高材料的化学耐久性十分有利。

参考文献:

- [1] Nogami M, Miyamura K, Abe Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*:2175-2178
- [2] Norby T. *Nature*, **2001**, *410*:877-878

- [3] Alberti G, Cascila M. *Solids State Ionics*, **2001**,**145**:3-16
- [4] Matsuda A, Nono Y, Tadanaga K, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**162-163**:253-259
- [5] ZHOU Gong-Du(周公度). *Chemical Dictionary*(化学辞典). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [6] Muha G M, Vaughan P A. *J. Chem. Phys.*, **1960**,**33**:194-199
- [7] Peng H, Gu N, Machida N T. et al. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**:1893-1897
- [8] Peng H, Machida N, Shigematsu T. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:1094-1098
- [9] Matsuda A, Tezuda T, Nono Y, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:2899-2904
- [10] HU Lin-Na(胡琳娜), HE Jun-Hua(何军花), PENG Hui-Fen (彭会芬), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(6):1197-1200
- [11] Szu S P, Klein L C, Greenblatt M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **143**:21-30
- [12] Fernández-Lorenzo C, Esquivias L, Barbroux P, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**,**176**:189-199
- [13] Krawietz T R, Lin P, Lotterhos K E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:8502-8511
- [14] Wang L Q, Samuels W D, Exarhos G J, et al. *J. Mater. Chem.*, **1998**,**8**(1):165-169
- [15] Clayden N J, Aronne A, Esposito S, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**,**345-346**:601-604
- [16] Clayden N J, Esposito S, Pernice P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:936-943
- [17] Coelho C, Azais T, Bonhomme-Courty L, et al. *J. Magn. Reson.*, **2006**,**179**:114-119
- [18] Matsuda A, Kanzaki T, Tadanaga K, et al. *Solid State Ionics*, **2002**,**154-155**:687-692
- [19] Matsuda A, Kanzaki T, Tadanaga K, et al. *Electrochim. Acta*, **2001**,**47**:939-944
- [20] Matsuda A, Kanzaki T, Tatsumisago M, et al. *Solid State Ionics*, **2001**,**145**:161-166
- [21] Kreuer K D. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:610-641