

Elektrische geleiding in calciumaluminaat CaAl₂O₄

Citation for published version (APA):

Hoefsloot, A. M., Thijssen, P. H. F., & Metselaar, R. (1985). Elektrische geleiding in calciumaluminaat CaAl₂O₄. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 6(8), 202-204.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1985

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Elektrische geleiding in calciumaluminaat CaAl_2O_4

Samenvatting

Er worden resultaten gegeven van elektrische geleidingsmetingen en ionentransportgetalmetingen aan gesinterde CaAl_2O_4 preparaten, in het temperatuurgebied 1200-1450°C en voor partiële zuurstofdrukken tussen 1 en 10^{-15} bar. Voor zuurstofdrukken tussen 1 en 10^{-5} bar overheerst ionengeleiding, bij lagere zuurstofdrukken overheerst elektronengeleiding. Het waargenomen gedrag wordt beschreven in termen van een defektmodel.

Abstract

Electrical Conductivity in CaAl_2O_4

Measurements are presented of electrical conductivity and ionic transport numbers for sintered CaAl_2O_4 samples in the temperature region 1200-1450°C and for partial oxygen pressures between 1 and 10^{-15} bar. For oxygen pressures between 1 and 10^{-5} bar ionic conductivity dominates, while at lower oxygen pressures electronic conductivity is dominant. A defect model is proposed.

Voordracht gehouden op het symposium Elektrokeramiek, tijdens de gemeenschappelijke bijeenkomst van de DKG en NKV, op 3 oktober 1984 te Aken.

A.M. Hoefsloot, P.H.F. Thijssen en R. Metselaar.
Laboratorium voor Fysische Chemie, Technische Hogeschool Eindhoven.

1. Inleiding

Calciumaluminaten zijn belangrijke verbindingen in de cement technologie. In dit kader is er veel onderzoek verricht naar het hydratatiegedrag en aan het fasendiagram voor het systeem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (1). Daarnaast worden deze aluminaten gebruikt in smeltverbindingen die worden toegepast als metaal-keramische overgangen o.a. in gasontladingslampen. Voor deze toepassing is ook het elektrisch gedrag van interesse. Er zijn vijf calciumaluminaten bekend, aangeduid met de afkortingen C_3A , C_{12}A_7 , CA, CA_2 en CA_6 , waarbij C staat voor CaO en A voor Al_2O_3 . In deze voordracht zullen we ons beperken tot het elektrisch transportmechanisme in de verbinding CaAl_2O_4 (CA) (2).

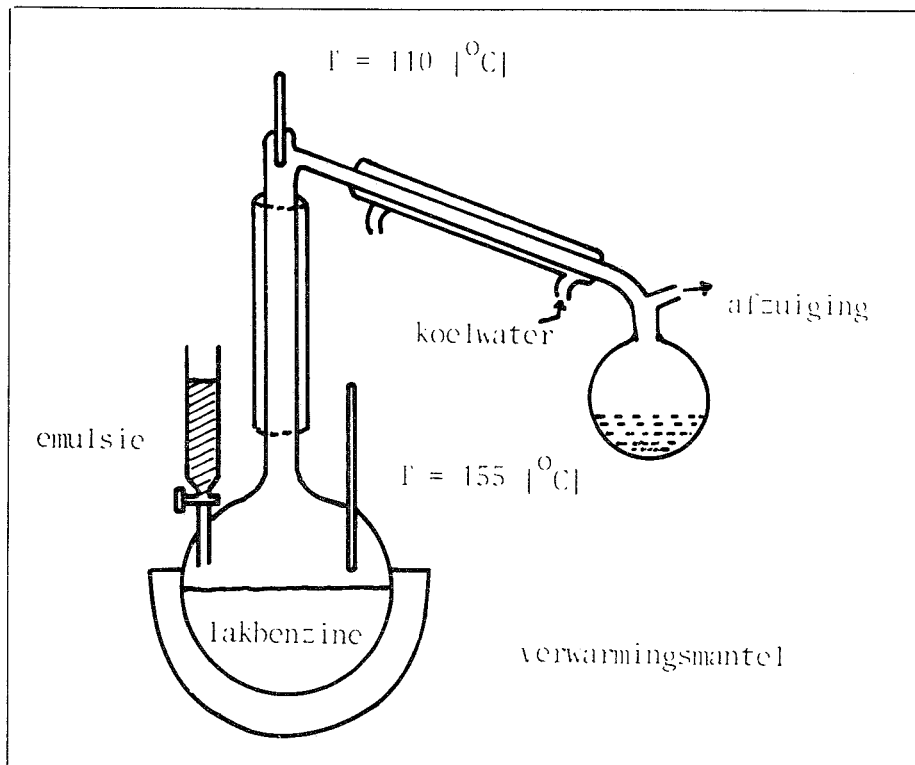
De kristalstructuur van CA kunnen we afgeleid denken uit tridymiet (3). In plaats van SiO_4 tetraeders vinden we nu AlO_4 tetraeders, die met de zuurstof hoekpunten aan elkaar zijn verbonden. De tetraeders vormen zesringen in het (010)-vlak. De calcium ionen bevinden zich in de grote holten binnen deze zesringen.

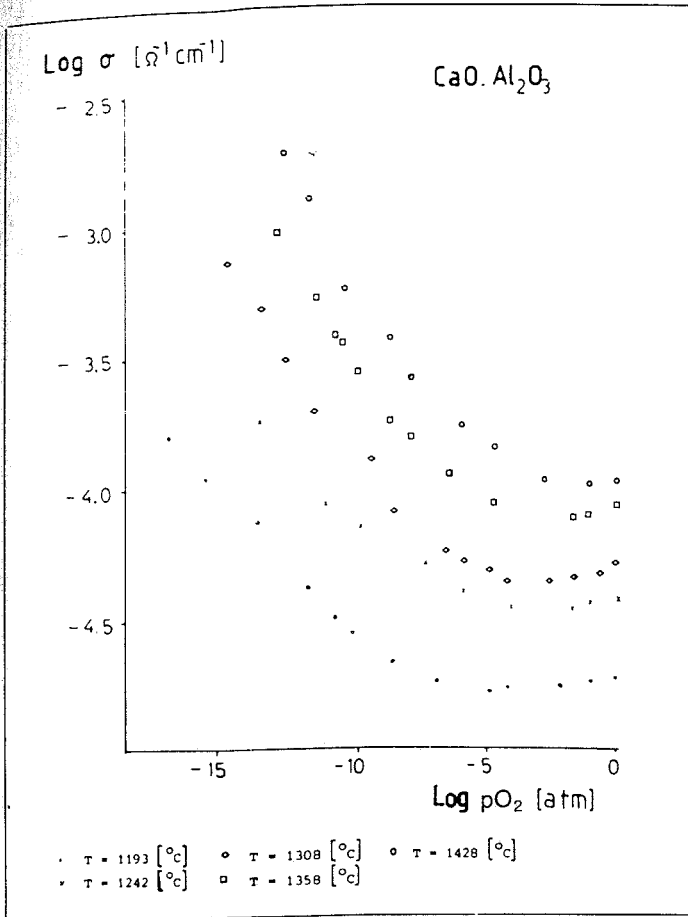
2. Experimenten

Poeders werden bereid via een natchemische methode, het zgn. heet-petro-

leum drogen (4). Hiertoe worden oplossingen van calciumnitraat en aluminiumnitraat in de juiste verhouding gemengd. Aan deze oplossing wordt lakbenzine toegevoegd, plus een kleine hoeveelheid emulgator (ca. 2 vol% Span 80). Na krachtig roeren (Ultra-turrax) ontstaat een stabiele emulsie, waarin de waterdruppeltjes met het opgeloste zout ca. $3 \mu\text{m}$ groot zijn. Deze emulsie wordt vervolgens druppelsgewijze in hete lakbenzine (temperatuur ca. 150°C) gebracht (fig. 1). De druppelsnelheid wordt zo gekozen dat de temperatuur constant blijft. Het water verdampmt nu zo snel dat er fijne zoutdeeltjes in de lakbenzine overblijven. Het water en de lichtere benzine fractie worden afgedistilleerd. Het overblijvende poeder, dat nog resten benzine bevat, wordt in lucht gestookt op 650°C. Na deze behandeling resteert er een röntgen amorf poeder met een specifiek oppervlak van 10-17 m^2/g . Ten behoeve van de elektrische metingen worden pilletjes geperst. Deze worden langzaam opgewarmd en 2 uur gesinterd bij 1500°C tot een dichtheid > 96% van de röntgendichtheid. Uit röntgendiffractiemetingen en rasterelektronenmicroscopie

Figuur 1: Opstelling voor het heet-petroleum drogen.





Figuur 2: Elektrische geleiding van CaAl_2O_4 als functie van de partiële zuurstofdruk bij verschillende temperaturen.

blijkt zuiver, éénfasig CaAl_2O_4 gevormd te zijn.

Voor de details van de elektrische metingen verwijzen we naar een publicatie elders (2). We hebben twee soorten metingen verricht t.w. een meting van de elektrische geleiding en thermospanning als functie van de partiële zuurstofdruk en temperatuur en een meting van het ionentransportgetal. Omdat de weerstand van de preparaten zeer hoog is werd speciale aandacht besteed aan de constructie van de meetcellen. Deze werden uitgevoerd in aluminiumoxide met platina afscherming. De geleiding werd bepaald via frequentieafhankelijke impedantiemetingen.

Het ionentransportgetal t_i is gedefinieerd als de bijdrage van de ionengeleiding σ_i tot de totale geleiding σ , d.w.z. $t_i = \sigma_i/\sigma$.

Voor deze meting werd een elektrochemische cel gebruikt met de configuratie $\text{Pt}, \text{pO}_2 \text{ (I)} \mid \text{CaAl}_2\text{O}_4 \mid \text{Pt}, \text{pO}_2 \text{ (II)}$.

Het preparaat bevindt zich tussen twee poreuze Pt-elektroden in een cel waarin links een partiële zuurstofdruk $\text{pO}_2 \text{ (I)}$ en rechts een druk $\text{pO}_2 \text{ (II)}$ heerst. Ten gevolge van het verschil in chemische potentiaal ontwikkelt zich een EMK:

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{I}^{II} t_i \ln p\text{O}_2 \quad (1)$$

waarin R de gasconstante, T de temperatuur in K en F de Faraday constante is. Uit de gemeten spanning E berekenen we t_i via de relatie

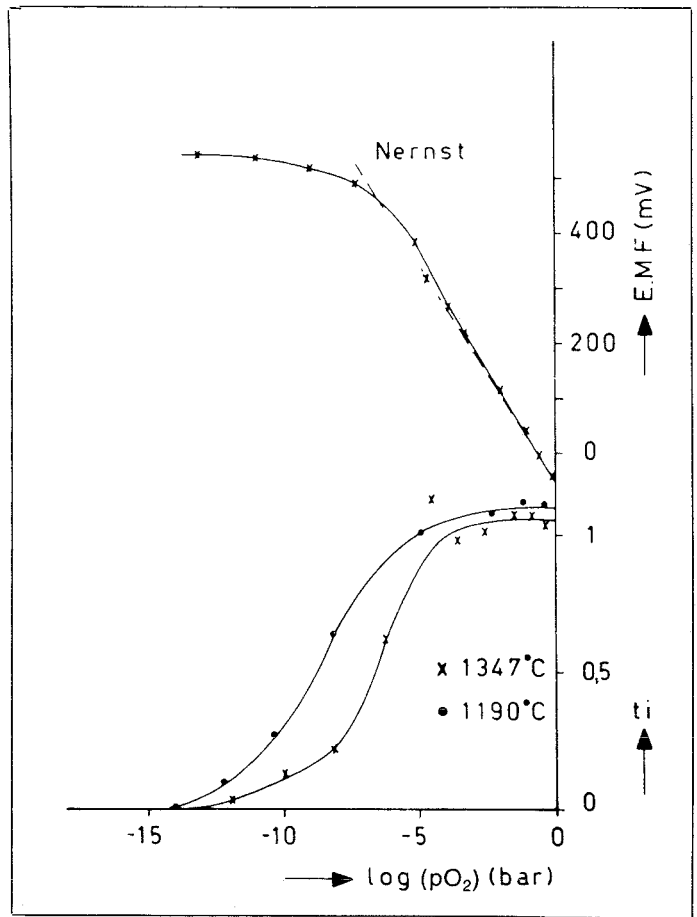
$$t_i (\text{pO}_2) = \frac{4F}{RT} \frac{dE}{\ln p\text{O}_2} \quad (2)$$

d.w.z. uit de helling van de EMK plot als functie van de partiële zuurstofdruk.

3. Resultaten en discussie

De resultaten van de elektrische geleidingsmetingen aan CaAl_2O_4 worden getoond in fig. 2, voor vijf verschillende temperaturen. In fig. 3 zijn de EMK waarden uitgezet als functie van de zuurstofdruk, bij 1247°C.

De stippellijn geeft de Nernst lijn d.w.z. de EMK waarden die we uit vgl. (1) berekenen als $t_i = 1$. De berekende waarden van het ionentransportgetal zijn ook uitgezet in deze figuur. We zien dat t_i ongeveer één is in het drukgebied tussen 1 en 10^{-5} bar. Bij lagere partiële zuurstofdrukken neemt de totale geleiding toe met afnemende pO_2 , terwijl het aandeel van de ionengeleiding afneemt. Bij $\text{pO}_2 = 2 \cdot 10^{-13}$ bar blijkt uit de thermospanningsmetingen dat de geleiding via elektronen plaats vindt. De totale geleiding σ is dus te schrijven als



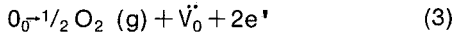
Figuur 3: Gemeten EMK bij 1347°C en het ionentransportgetal t_i bij 1347°C en 1190°C, als functie van de partiële zuurstofdruk.

som van een ionenbijdrage σ_i en een elektronenbijdrage σ_e . Uit de gemeten waarden van σ en t_i volgt dan $\sigma_e = (1-t_i)\sigma$. De uit fig. 2 en 3 berekende σ_e waarden voor 1358°C zijn uitgezet in fig. 4. Bij $\text{pO}_2 > 10^{-5}$ bar wordt de geleiding bepaald door een druk onafhankelijke ionengeleiding σ_i . Uit de Seebeckcoëfficiënt volgt dat de ladingsdragers een positief teken hebben.

Uit de transportgetalmeting valt niet direkt af te leiden welk ion voor het transport verantwoordelijk is. Uit vastestofreacties is bekend dat de aluminiumionen een zeer lage beweeglijkheid hebben. Het is daarom onwaarschijnlijk dat interstitiële aluminiumionen de ionengeleiding verzorgen. De kristalstructuur maakt het voorkomen van de grote calciumionen op interstitiële plaatsen evenmin waarschijnlijk. We zullen daarom aannemen dat geladen zuurstofvacatures V_o de overheersende defekten zijn. De drukonafhankelijkheid van σ_i is te verklaren als we de aanwezigheid van een effectief negatief geladen verontreiniging aannemen. De identiteit van deze acceptor is niet bekend, we duiden ze daarom aan met A; A' stelt dan de negatief geladen acceptor voor. Stel nu dat in het drukgebied $10^{-5} < \text{pO}_2 < 1$ bar

de concentratie V_0^{\cdot} bepaald wordt door de acceptorconcentratie m.a.w. $[A^{\cdot}] = 2 [V_0^{\cdot}]$ is de benaderde elektroneutraliteitsvoorwaarde. Als $[V_0^{\cdot}]$ constant is, is ook σ_i constant.

Bij lagere partiële zuurstofdrukken worden echter steeds meer zuurstofvakatures gevormd via de evenwichtsreactie



Uit een nadere beschouwing van dit defectevenwicht volgt dat de elektronenconcentratie $[e^{\cdot}] \propto pO_2^{-1/4}$ moet zijn (ref. 2). Aangezien de elektronengeleiding evenredig is met de elektronenconcentratie, zal ook $\sigma_e \propto pO_2^{-1/4}$ moeten zijn. Geheel in overeenstemming met onze onderstellingen vinden we inderdaad uit fig. 4 een helling -0,24 voor $\log \sigma_e$ vs. $\log pO_2$.

Geheel rechts in fig. 4 zien we de totale geleiding σ weer iets toenemen, terwijl ook σ_i weer iets afneemt. We schrijven dit toe aan een toenemende bijdrage van gaten h^0 aan de geleiding. Omdat het produkt van elektronen- en gatencon-

centratie constant is, zal $\sigma_h \propto pO_2^{1/4}$. Voor de ionengeleiding verwachten we een temperatuurafhankelijkheid van de vorm

$$\sigma_i = \sigma_{0,i} T \exp(-E_i/kT) \quad (4)$$

terwijl voor de elektronengeleiding geldt

$$\sigma_e = \sigma_{0,e} \exp(-E_e/kT) \quad (5)$$

Fig. 5 geeft de waarden van $\log \sigma_i T$ en $\log \sigma_e$ als functie van de reciproke temperatuur. Uit de helling van deze rechten vinden we de activeringsenergieën $E_i = 1,74$ eV en $E_e = 3,05$ eV. De bovengegeven interpretatie van de ionengeleiding houdt in dat de gevonden 1,74 eV de waarde is voor de migratieenergie van de zuurstofvakatures. Tevens volgt uit dit defectmodel dat 3,05 eV de helft is van de vormingsenergie van V_0^{\cdot} .

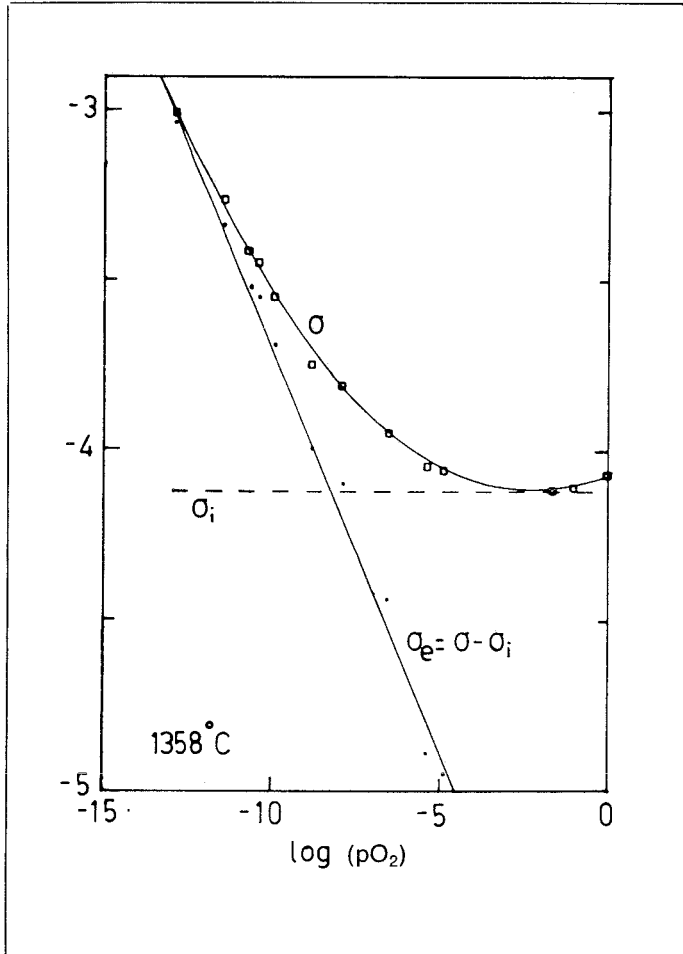
Het is tot nu toe niet duidelijk wat de overheersende acceptor is in onze preparaten. Een spectrochemische analyse heeft zowel verontreinigingen met acceptor- als met donorkarakter aangetoond.

4. Conclusies

Uit de metingen volgt dat $CaAl_2O_4$ een gemengde geleider is. Bij partiële zuurstofdrukken in het gebied $1 < pO_2 < 10^{-5}$ bar overheerst zuurstofionentransport. Bij lagere drukken wordt elektronengeleiding dominant. De concentratie van de zuurstofvakatures blijft constant door de aanwezigheid van een onbekende acceptor.

- (1) F.M. Lea, The chemistry of cement and concrete, 2nd ed. New York (1956).
- (2) A.M. Hoefsloot, P.H.F. Thijssen and R. Metselaar, Sil. Industr.
- (3) W. Hörkner and H.K. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem **38** (1976) 983.
- (4) P. Reijnen, H. Bastius, M. Faizullah and H. v. Kamptz. Ber. Dt. Keram. Ges. **54** (1977) 63.

Figuur 4: De geleiding bij 1358°C opgesplitst in de ionenbijdrage σ_i en de elektronenbijdrage σ_e .



Figuur 5: Ionen- en elektronengeleiding van $CaAl_2O_4$ als functie van $1/T$.

