



$\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的合成及其导电性能的研究

王贵领^{1,2} 张密林¹ 赵辉^{*2} 霍丽华² 孙丽萍² 高山²

(¹ 哈尔滨工程大学化工学院, 哈尔滨 150001)

(² 黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料省高校重点实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 溶胶凝胶法; 硅酸盐氧基磷灰石; 氧离子传导机理; 电化学阻抗谱

中图分类号: O611.62; O614.23*1; O613.72; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0881-04

Synthesis and Conducting Properties on $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

WANG Gui-Ling^{1,2} ZHANG Mi-Lin¹ ZHAO Hui^{*2} HUO Li-Hua² SUN Li-Ping² GAO Shan²

(¹ College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

(² Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: The silicate oxyapatites $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$) was synthesized via a sol-gel method at low temperature. The apatite phases have been characterised by X-ray diffraction (XRD), conducting properties was studied by electrical chemistry impedance spectroscopy (EIS). The conductivity of $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ is $1.58 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C, it is higher about 4 270 times than that of $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, the activation energy is decreasing from 1.37 eV to 0.84 eV. With cation vacancies increasing, the conducting mechanism is gradually translation from a direct linear pathway free oxygen ion conduction to a curve pathway interstitial oxygen ion conduction. The electrical conductivities is almost independent of the oxygen partial pressure, this suggests that the oxyapatites exhibited almost pure O^{2-} ion conduction over a wide range of oxygen partial pressure.

Key words: sol-gel method; silicate oxyapatite; oxide ionic conducting mechanism; electrical chemistry impedance spectroscopy (EIS)

氧离子导体是一种重要的电解质材料, 在氧传感器、氧泵和燃料电池等领域有着广阔的应用前景^[1,2]。目前人们研究的绝大多数氧离子导电材料, 如萤石结构的 YSZ 和 CGO, 钙钛矿结构的 LSGM 等, 均是通过氧空位机理产生氧离子传导的。近来 Nakayama 等人^[3,4]发现了一类具有磷灰石结构的新型氧离子导体材料。研究表明^[5-7], 这类材料的离子导电是通过自由氧和间隙氧两种传导机理进行的。Sansom 等人^[5]则对比研究了 $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 和 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的氧离子传导性质, 发现前者电导率低, 活

化能大, 导电机理为自由氧的直线传导; 后者的电导率高, 活化能小, 导电机理为间隙氧的曲线传导。Saiful 等人^[6,7]提出了自由氧和间隙氧传导的理论模型, 指出阳离子空位是导电机理发生变化的关键。目前为止, 系统地研究阳离子空位浓度变化对体系氧离子传导性能影响的研究还未见报道。本文以正硅酸乙酯为前驱物, 用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$) 系列化合物, 并研究了阳离子空位的逐渐变化对磷灰石电导率和活化能的影响, 证实了阳离子空位增加是体系活化

收稿日期: 2005-08-29。收修改稿日期: 2006-01-19。

黑龙江省自然科学基金重点项目(No.ZJG03-4)、黑龙江省科技攻关项目(No.GC04A207)和黑龙江省功能材料高校重点实验室基金项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

第一作者: 王贵领, 男, 38 岁, 研究员级高级工程师; 研究方向: 无机功能材料。

能降低和电导率升高的原因。

1 实验部分

取 $x=0, 0.17, 0.33, 0.50$ 和 0.67 , 按 $n_{\text{Ca}}:n_{\text{La}}=(2-3x):(8+2x)$ 的计量比加入镧和钙的硝酸盐水溶液, 加热蒸发至溶液呈粘稠状, 然后加入正硅酸乙酯 (TEOS) 和乙醇的混合液 [$n_{\text{Si}}:n_{\text{Ca}}=6:(2-3x)$], 再加入少量硝酸调节 pH 为 2 (所用药品均为优级纯试剂), 搅拌至清澈的溶胶溶液, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 15 h 形成凝胶, 于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h , $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 去除有机物, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再加热 12 h , 研磨后得到 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 粉末。

利用 D/MAX-rB 型 X-射线粉末衍射仪 (日本理学电机株式会社) 检测产品的物相, 其中 $\text{Cu K}\alpha$ 射线的波长为 0.15418 nm , 采用石墨单色器, 扫描速度 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 阶宽 $0.02^{\circ}(2\theta)$ 。

样品粉末以 200 MPa 压片, 依据镧含量不同, 分别在 $1350\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 24 h , 得到陶瓷片。由 CamScan Mx2600FE (英国) 扫描电子显微镜检测陶瓷片的微结构, 陶瓷片的横断面做喷金处理, 在 20 kV 下拍摄照片。以铂为电极, 采用 AUTOLAB-PG-STAT30 复阻抗测试仪 (荷兰), 在 $450\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内测试样品的电导率, 测试范围 $10^{-1}\sim 10^6\text{ Hz}$ 。铂电极的制做方法为: 陶瓷片两面涂抹铂浆, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧 3 h , $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 再烧 0.5 h 。氧分压采用 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合气体和 $5\%\text{ H}_2\text{-95}\%\text{ N}_2$ 调节。

以 Sartorius YDK 01 LP 密度测定仪 (德国赛多利斯股份公司) 利用在空气中与在蒸馏水的质量差测定陶瓷片的实际密度, 以 Rietveld 精修的晶胞参数计算理论密度, 实际密度与理论密度的比值为陶瓷片的致密度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

$\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$) 的 XRD 分析图见图 1。所有样品的 XRD 图均与

JCPDS(29-0337) 的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 显示的峰形一致, 但是不同样品的 XRD 图又略有细微的差别, 这可能与产生少量的杂相有关。为了进一步验证合成样品的纯度, 利用 Retica 程序以 $P6_3/m$ 空间群对样品的晶胞参数进行 Rietveld 精修^[8,9], 图 2 为 XRD 衍射的测量值 (十字线)、计算值 (实线) 和二者差值 (下线) 图, 测量值和计算值几乎重合, R_p 、 R_{wp} 和 χ^2 的值也较小, 拟合取得了较好的结果, 证明所得样品主要为磷灰石相。拟合计算得到的晶胞参数见表 1。由于 La^{3+} 的半径比 Ca^{2+} 大, 随着 La^{3+} 的增多, a 和 c 均逐渐增大。本文合成磷灰石的条件为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 12 h , 这与合成羟基磷灰石常用的固相法在 $1350\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

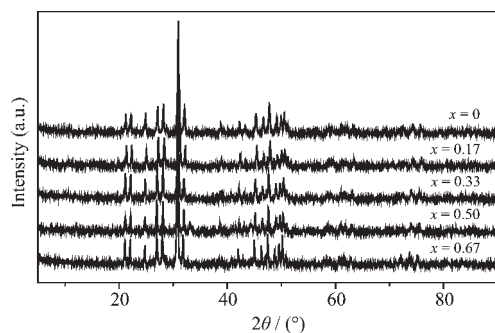


图 1 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

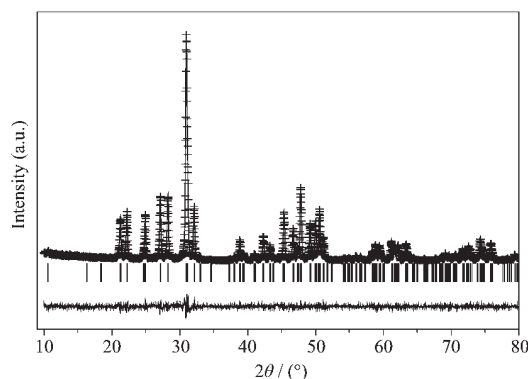


图 2 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 衍射的测量值 (十字线)、计算值 (实线) 和二者差值 (下线) 图

Fig.2 Observed (crosses), calculated (full line) and difference (bottom) XRD patterns for $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

表 1 精修的硅酸盐羟基磷灰石 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的晶胞参数

Table 1 Refined cell parameters of $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Compounds	a / nm	c / nm	V / nm^3	$R_p / \%$	$R_{wp} / \%$	$\chi^2 / \%$
$\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.971 86	0.718 72	0.587 89	8.778	9.316	7.395
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{9.00}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.970 23	0.717 78	0.585 16	9.321	9.867	7.485
$\text{CaLa}_{8.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.968 54	0.716 76	0.582 29	9.742	10.191	8.298
$\text{Ca}_{1.50}\text{La}_{8.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.966 71	0.715 69	0.579 23	8.917	9.997	7.548
$\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	0.964 98	0.714 67	0.576 33	8.685	9.775	6.319

反应 30 多个小时相比^[5],大大地降低了反应的温度和时间。

图 3 为 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 粉末的压片在 1500 °C 烧结 24 h 后,陶瓷片横断面的 SEM 图,所得其他样品的 SEM 图与图 3 类似。晶粒的平均尺寸在 1~4 μm 之间,陶瓷的平均致密度为 80%~85%。

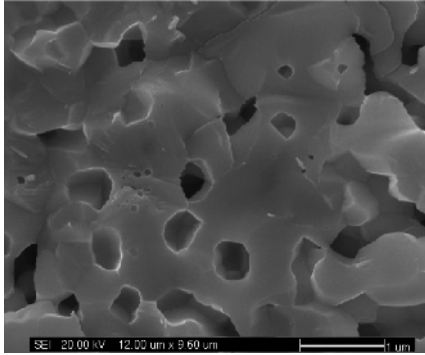


图 3 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 陶瓷的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ceramic

2.2 阳离子空位对电导率和活化能的影响

图 4 是 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在不同温度下的复阻抗谱图和等效电路。随着温度的升高,低频区小圆弧的特征频率逐渐变大,分别为 2.512 Hz、9.12 Hz 和 45.7 Hz,相应的特征电容($2\pi f^*RC^*=1$)变化不多,分别为 8.32×10^{-5} F、 9.49×10^{-5} F 和 6.87×10^{-5} F,依据其相应特征频率及电容值,可以判定低频区的圆弧为电极过程引起的。在测试温度范围内,晶界电阻和晶粒电阻没有完全分开,表现为高频区的一个被压扁大圆弧,总电阻的取值为大圆弧与实轴的低频端交叉点。晶粒和晶界的特征电容变化不大,分别为

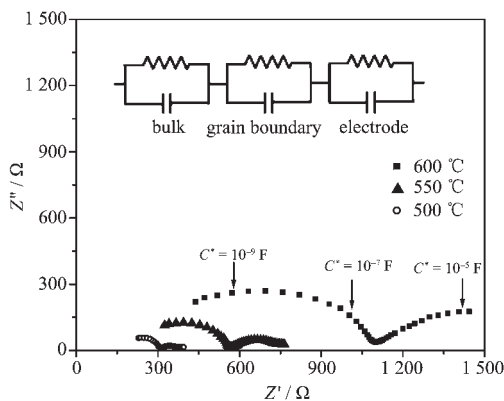


图 4 不同温度下 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的复阻抗谱图和等效电路

Fig.4 Complex impedance diagrams and equivalent circuit of $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ measured at various temperatures

1.54×10^{-9} F、 1.17×10^{-9} F、 1.62×10^{-9} F 和 7.73×10^{-7} F、 8.69×10^{-7} F、 9.17×10^{-7} F,这说明 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的导电机理没有改变。

$\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率与温度的关系曲线见图 5,在 450~700 °C 范围内所有样品电导率与温度的关系均符合 Arrhenius 关系式。在 700 °C 阳离子空位为 0 时, $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率为 $3.70 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,随着阳离子空位的增多,电导率也逐渐增加,当阳离子空位加大到 0.67 时, $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率为 $1.58 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,这比没有阳离子空位时提高了 4 270 倍,与 Sansom 等人^[5]以固相法合成的 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 在 700 °C 的电导率 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相比提高了 1 个数量级,而与 Tolchard^[10]和 Leon-Reina^[11]报道的电导率 $1.83 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.63 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相当。这可能与陶瓷片的烧结温度和时间有关。本文的测试样品在 1500 °C 烧结 24 h,致密度达到 85%(参见图 3),因而电导率得到提高。阳离子空位与活化能的关系曲线见图 6,随着阳

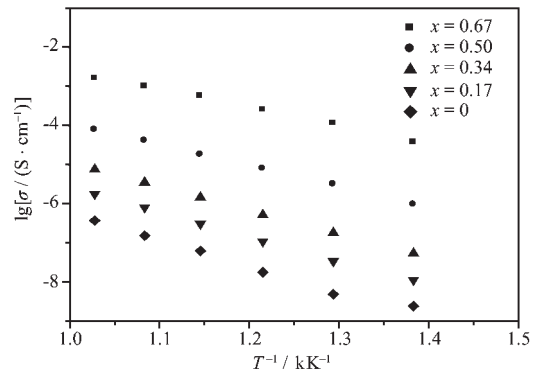


图 5 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的温度与电导率关系图

Fig.5 Temperature dependence of conductivity for the $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

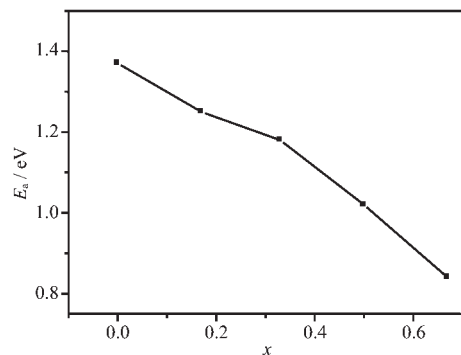


图 6 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的阳离子空位与活化能的关系曲线

Fig.6 Relation of cation vacancies and the activation energy in the $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

离子空位的增多,活化能反而逐步下降。

电导率和活化能的这种变化是导电机理的变化引起的,而这种机理的改变是由于结构变化造成的。从 Rietveld 精修的结果可知, $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 属于六方晶系,空间群为 $P6_3/m$ 。阳离子空位的逐步增多导致晶体结构逐步发生扭曲,越来越多的 O(4) 偏离 2a 位置,进入间隙位置成为 O(5)^[11-14],同时晶胞参数逐渐增大(参见表 1),同 O(4)相比 O(5)更容易在 c 轴孔道内移动。因此随着阳离子空位的增多,电导率逐步变大,活化能却在下降。

Sansom 等人研究表明^[5],在 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中存在的阳离子空位导致结构扭曲,约有 10% 的自由氧变为间隙氧。Saiful 和 Tolchard 等人^[6,7]以原子模拟方法进一步研究了 $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 和 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的导电机理,他们认为 $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 是自由氧导电机理,传导路线位于 c 轴的中心,是一条直线,而 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 为间隙氧导电机理,传导路线类似于正弦曲线。本文研究的 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$) 体系,得到了与 Sansom 和 Saiful 等人相似的结果,证实了间隙氧 O(5)浓度的增加是体系活化能降低和电导率升高的原因。可以认为随着阳离子空位浓度的增加, $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$) 体系中氧离子传导机理由高活化能低电导率的直线型自由氧 O(4)传导逐步转变为低活化能高电导率的曲线型间隙氧 O(5)传导。因此为了提高电导率,我们认为这类材料的研究方向应该为有阳离子空位和间隙氧的 $\text{A}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+y}$ 型磷灰石。

2.3 氧分压对电导率的影响

700 °C 时氧分压对 $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电导率的

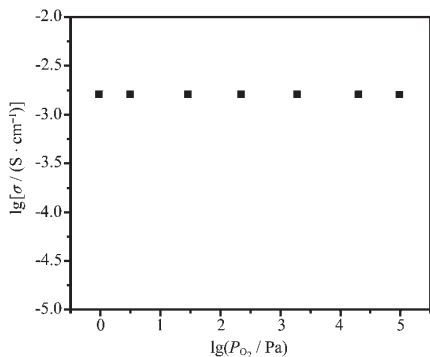


图 7 700 °C 时氧分压对 $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电导率的影响

Fig.7 Electrical conductivity of $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ at 700 °C as a function of oxygen partial pressure

影响见图 7, 氧分压从 $10^5 \sim 1$ Pa 变化时电导率没有变化。此外采用 5% H_2 -95% N_2 混合气体测试 $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率也没有变化,这说明电子和空穴等不参与导电,主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

3 结 论

(1) 以溶胶凝胶法合成了 $\text{Ca}_{2-3x}\text{La}_{8+2x}\square_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67$), 通过 XRD 表征, 所得产品为磷灰石相。

(2) 随着阳离子空位增加, 硅酸盐氧基磷灰石的导电机理由高活化能低电导率的直线型自由氧传导逐步转变位为低活化能高电导率的曲线型间隙氧传导。

(3) $\text{La}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率不随氧分压的变化而变化, 证明主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

参考文献:

- [1] Brune A, Lajavardi M, Fislser D. *Solid State Ionics*, **1998**, **106**: 89~101
- [2] Hong S J, Mehta K, Virkar A V. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 638~647
- [3] Nakayama S. *Chemistry Letter*, **1995**: 431~432
- [4] Nakayama S, Sakamoto M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **1998**, **18**: 1413~1418
- [5] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. *Solid State Ionics*, **2001**, **139**: 205~210
- [6] Saiful I M, Tolchard J R., Slater P R. *Chem. Commun.*, **2003**: 1486~1487
- [7] Tolchard J R, Saiful I M, Slater P R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**: 1956~1961
- [8] Howard C J. *J. Appl. Cryst.*, **1982**, **15**: 615~620
- [9] Bail A L, Duroy H, Fourquet J L. *Mat. Res. Bull.*, **1988**, **23**: 447~452
- [10] Sansom J E H, Tolchard J R, Slater P R, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **167**: 17~22
- [11] Leon-Reina L. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**: 1142~1149
- [12] Boyer L. *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, **311**: 143~152
- [13] Laghizil A. *Journal of Solid State Chemistry*, **2001**, **156**: 57~60
- [14] Tunisia R T, Boulon G, Guyot Y. *Optical Materials*, **2003**, **22**: 117~128