

$\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ 的合成及其电性能

王贵领¹ 赵 辉^{*2} 高 山² 霍丽华²

(¹ 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 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)

摘要: 利用溶胶-凝胶法在 850 °C 合成了硅酸盐氧基磷灰石 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr} \text{ 和 } \text{Ba})$, 经 XRD 表征所得产品为磷灰石相。以电化学阻抗谱研究了 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ 的导电性能, 发现 A 的原子半径越大, 体系的电导率越高, 活化能却减小。在 700 °C 时 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ 的电导率为 $5.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是 $\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ 的 8.5 倍。离子迁移数和氧分压研究表明, 主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

关键词: 硅酸盐磷灰石; 溶胶-凝胶法; 间隙氧传导; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614.23; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0576-05

Synthesis and Conducting Properties of Silicate Apatites $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ (A=Ca, Sr and Ba)

WANG Gui-Ling ZHAO Hui^{*2} GAO Shan² HUO Li-Hua²

(¹ College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

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

Abstract: Silicate apatites $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ (A=Ca, Sr and Ba) were synthesized via a sol-gel method at 850 °C, the apatite phases have been characterized by X-ray diffraction (XRD), and conducting properties was studied by electrochemical impedance spectroscopy(EIS). It is found that the electrical conductivities of $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ (A=Ca, Sr, Ba) increases with increasing radius of A^{2+} cations, whilst the activation energy decreases. At 700 °C, the conductivity of $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ is $5.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, it is about 8.5 times higher than that of $\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$. Transport number of oxygen ion and the dependence of electrical conductivity on oxygen partial pressure indicate that the charge carriers of the silicate oxyapatite are oxygen ions.

Key words: silicate apatites; sol-gel method; interstitial oxygen ionic conduction; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

0 引 言

做为新型的固体电解质材料,磷灰石类氧离子导体正越来越引起研究者的关注,因为它们在包括固体氧化物燃料电池(SOFCs)在内的许多领域有着广泛的应用前景^[1-4]。硅酸盐氧基磷灰石的通式为 $\text{M}_{10-n}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$ ^[3,4], 式中 M 为稀土金属和碱土金属,不同的 M 可以相互取代。与传统电解质的氧空位传

导不同,磷灰石结构的氧离子导体主要以间隙氧传导为主。阳离子 M 的空位数量和半径大小对体系的导电性能有着重要影响。阳离子空位数对导电性能的影响已有报道^[5-7],而系统地考察阳离子半径对氧传导的影响还未见报道。本文以正硅酸乙酯为前驱物,用溶胶-凝胶法合成了间隙氧硅酸盐磷灰石 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}(\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr} \text{ 和 } \text{Ba})$ 系列化合物,并研究了阳离子半径对磷灰石电导率和活化能的影响。

收稿日期:2007-10-22。收修改稿日期:2008-02-18。

教育部重点项目(No.206044,205050),黑龙江省杰出青年基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhaohui98@yahoo.com

第一作者:王贵领,男,40岁,教授;研究方向:化学电源、电化学。

1 实验部分

将正硅酸乙酯(TEOS)和乙醇充分混合,按 $n_{\text{A}}:n_{\text{Si}}:n_{\text{La}}=1:6:9$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 的物质的量比加入镧和碱土金属的硝酸盐(所用药品均为优级纯),再加入少量氨水调节 pH 值为 2(用精确 pH 试纸检测),搅拌至形成清澈的溶胶溶液(A 为 Sr 和 Ba 时,溶液中另外加入适量的柠檬酸,直至形成清澈的溶胶溶液),在 60 °C 水浴加热 15 h 形成凝胶,于 120 °C 干燥 24 h,500 °C 加热 2 h 去除有机物,850 °C 再烧结 12 h,研磨后得到 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 粉末。

利用 D/max-rB 型旋转阳极 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 Cu K α 射线的波长为 0.154 18 nm,采用石墨单色器,扫描速度 5°·min⁻¹,阶宽 0.02°(2 θ)。样品粉末以 200 MPa 压片,在 1 550 °C 烧结 24 h,得到陶瓷片。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重量差测定陶瓷片的实际密度,以 Rietveld 方法^[8,9]精修晶胞参数并计算理论密度,实际密度与精修的理论密度的比值为陶瓷片的致密度。由 CamScan Mx2600 FE(英国)扫描电镜仪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-PGSTAT30 复阻抗测试仪(荷兰 Eco Chemica),在 300~700 °C 范围内测试样品的电导率,测试范围 0.1 Hz~1 MHz。铂电极的制作方法为:陶瓷片两面涂抹铂浆,500 °C 焙烧 3 h,900 °C 再烧 0.5 h。氧分压分别采用 H₂-N₂ 和 N₂-O₂ 混合气体调节,以压缩空气通过蒸馏水(22 °C)控制水分压。离子迁移数采用 Wagner 极化法测定,测试电极的制备方法如下:8% 乙基纤维素(质量分数)与松油醇混合,调和玻璃粉成粘稠状,涂于铂电极的表面,然后放于高温炉中烧结,制备阻塞电极。控制烧结温度的程序为:以 4 °C·min⁻¹ 的速率从 20 °C 升至 140 °C,保温 30 min;以 2 °C·min⁻¹ 的速率从 140 °C 升至 200 °C,保温 2 h;以 2 °C·min⁻¹ 的速率从 200 °C 升至 800 °C(确保有机物挥发,形成致密电

极),保温 30 min;以 1 °C·min⁻¹ 的速率从 800 °C 降至 20 °C。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 的 XRD 图。所有样品的 XRD 均与 PDF 卡片(29-0337)的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相同,表明样品为磷灰石相化合物。为了进一步验证合成样品的晶体结构,利用 Retica 程序^[8,9]以 $P6_3/m$ 空间群对样品进行了 Rietveld 精修。图 2 为 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的 XRD 测量值(十字线)、计算值(实线)和二者的差值(下线),测量值和计算值几乎重合,图形因子 R_p 、权重图形因子 R_{wp} 和最优拟合值 χ^2 也较小,证明为六方晶系, $P6_3/m$ 空间群。所精修 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 的晶胞参数见表 1,按照 Ca、Sr 和 Ba 的顺序,晶胞参数 a 和 c 均逐渐增大,这与图 1 衍射峰按照 Ca、Sr 和 Ba 的顺序向小角度偏移相吻合。

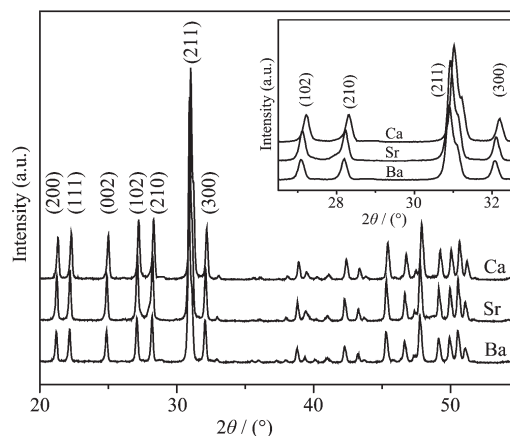


图 1 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr, Ba) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr, Ba)

图 3 为 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 粉末压片 1 550 °C 烧结 24 h 后,陶瓷片横断面的 SEM 图, $\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 和 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的 SEM 与图 3 相似。断面留下的孔洞大致呈六方形,这与 XRD 精修证明为六方晶系相符。晶粒的平均尺寸在 0.5~3 μm 之间,陶瓷的平均致密度为 80%~85%。

表 1 精修 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 的晶胞参数

Table 1 Refined cell parameters of $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr and Ba)

Compounds	a / nm	c / nm	V / nm ³	R_p / %	R_{wp} / %	χ^2 / %
$\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$	0.969 31	0.717 28	0.583 64	9.491	9.583	8.471
$\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$	0.971 20	0.722 43	0.590 12	8.873	9.662	6.532
$\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$	0.975 34	0.727 51	0.599 35	9.184	9.904	7.297

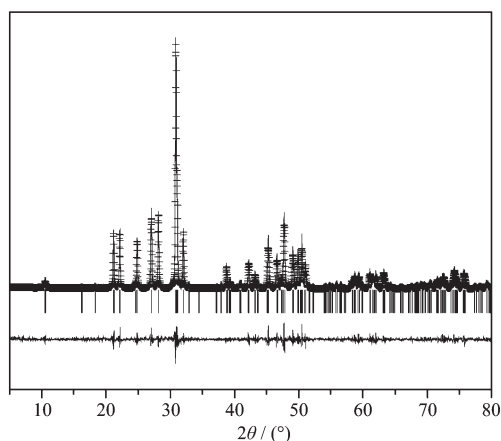


图 2 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 衍射的测量值(十字线)计算值(实线)和二者差值(下线)

Fig.2 Observed (crosses), calculated (full line) and difference (bottom) XRD patterns for $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$

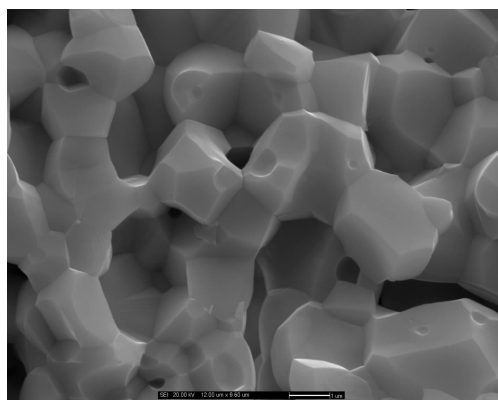


图 3 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 陶瓷的 SEM 图

Fig.3 SEM micrograph of $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ ceramic

2.2 碱土金属对电导率和活化能的影响

2.2.1 EIS 分析

图 4 是不同温度下 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的复阻抗谱图。300~450 °C 的高频区是晶粒和晶界复合在一起的 2 个圆弧,晶粒和晶界相应的特征电容分别约为 10^{-10} F 和 10^{-8} F;低频端是一条约 45° 的斜线,这是 Warburg 阻抗产生的。500~700 °C 阻抗谱的高频区是 1 个压扁的圆弧,相应的特征电容约为 10^{-9} ~ 10^{-8} F,这是晶界电阻和晶粒电阻共同作用的结果;低频区为半圆弧,相应的特征电容约为 10^{-4} F,这是由电极过程引起的。总电阻的取值为高频区圆弧与实轴的低频端交叉点。利用 Boukamp 的 EQUIVCRT 软件^[10]对 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的阻抗谱进行等效电路的模拟,300~450 °C 时等效电路见图 5 中的图 a,500~700 °C 时等效电路见图 5 中的图 b。在等效电路的

模拟过程中发现,电容并非为纯电容,而是常相角元件(Q)。目前常相角元件物理根源还不明朗,但电极表面粗糙度、界面处理等是影响常相角元件的重要因素^[10]。

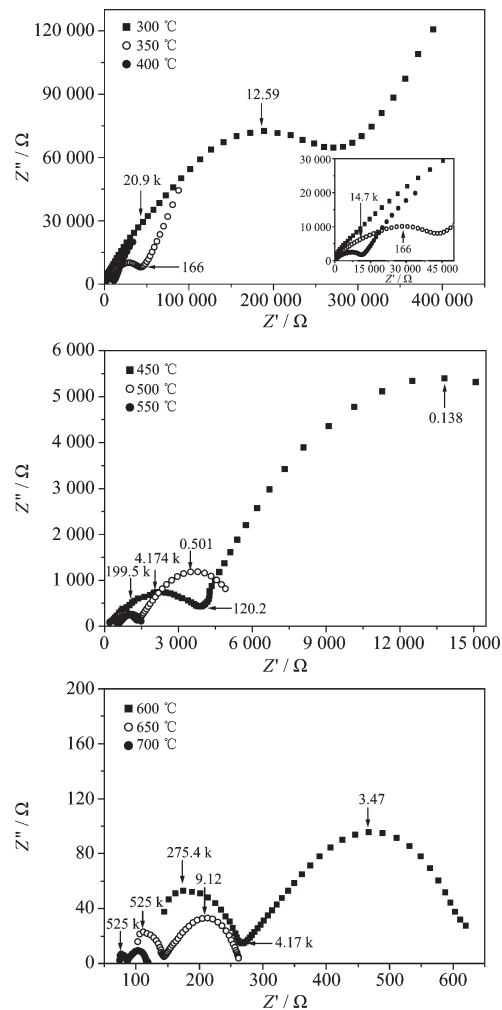


图 4 不同温度下 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的复阻抗谱

Fig.4 Complex impedance diagrams of $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ measured at various temperatures

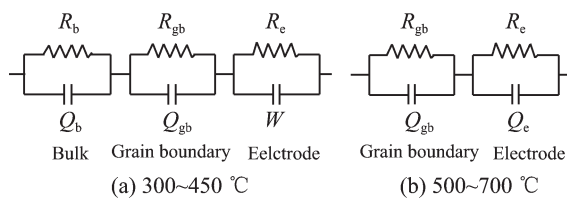


图 5 不同温度下 $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of $\text{SrLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ at various temperatures

2.2.2 碱土金属对电导率的影响

图 6 是 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca、Sr 和 Ba) 的温度与电导率的关系曲线。曲线基本符合 Arrhenius 关系

式(1):

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)中 σ 为电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; σ_0 为指前因子; E_a 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, 取值 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K。

从图6可见, 碱土金属的半径越大电导率也越大, 活化能却略有减小。700 °C时 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的电导率为 $5.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是 $\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ $6.55 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 8.5 倍, 活化能从 $102.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $100.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 类似的相关性也存在于钙钛矿型和 K_2NiF_4 型氧离子导体中^[11]。电导率和活化能的这种变化是由于其结构引起的, 从样品的 Rietveld 精修结果可知, $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr, Ba) 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/m$, 氧离子的跃迁要克服与阳离子间的静电引力, 显然晶胞参数越大, 静电引力就越小, 传导电荷就越易于移动, 由于按着 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的顺序, 晶胞常数 a 和 c 均逐渐变大 (参见表1), 因此电导率逐步变大, 活化能却略有减小。磷灰石的导电是通过低电导率的自由氧 O(4) 和高电导率的间隙氧 O(5) 两种机理进行的^[12,13], 按化学计量计算, $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 体系除了存在 2 个 O(4) 外, 还有 0.5 个 O(5), 而间隙氧 O(5) 的电导率要远远大于自由氧 O(4)^[12,13]。因此本文研究的 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 体系以间隙氧 O(5) 导电为主, 这比没有间隙氧 O(5), 按自由氧 O(4) 导电的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率提高了 15 000 多倍^[5]。

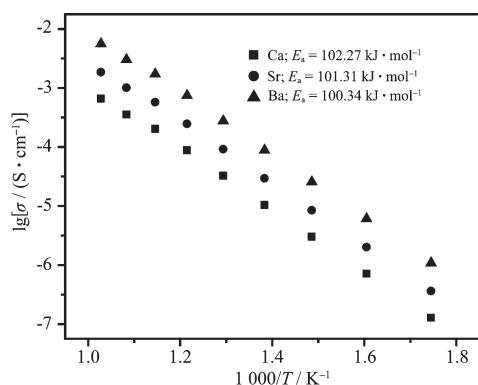


图6 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr 和 Ba) 的温度与电导率关系图

Fig.6 Temperature dependence of conductivity for the $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr and Ba)

2.2.3 传导电荷

700 °C时氧分压对 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 电导率的影响见图7。氧气分压力从 10^5 Pa 至 1 Pa 变化时电导

率没有变化, 采用 5% H_2 -95% N_2 混合气体测试氧分压对 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 电导率的影响, 其电导率也没有变化, 表明电子和空穴不参与导电。此外采用压缩空气通过蒸馏水 (22 °C) 测试水分压 (22 °C 饱和水蒸气压为 2644.7 Pa) 对 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 电导率的影响, 其电导率也没有变化, 表明没有游离的质子 (H^+) 与 O(4) 和 O(5) 结合, 质子也不参与导电。600 °C 时采用 Wagner 极化法得到的 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的离子迁移数为 0.992, 这说明主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

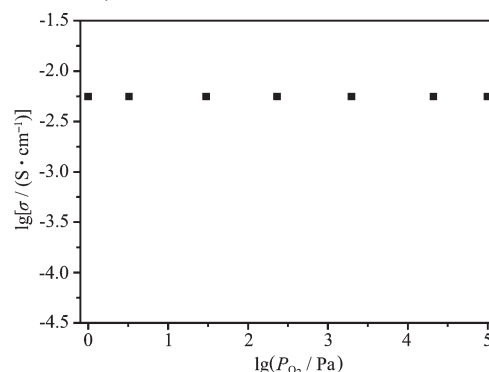


图7 700 °C时氧分压对 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 电导率的影响

Fig.7 Electrical conductivity of $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ at 700 °C as a function of oxygen partial pressure

3 结论

(1) 以溶胶-凝胶法在 850 °C 合成了 $\text{ALa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ (A=Ca, Sr 和 Ba), 通过 XRD 表征, 所得产品为磷灰石相。

(2) 随着碱土金属离子半径的增加, 电导率逐渐增大, 活化能却逐步减小。700 °C 时 $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的电导率为 $5.57 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是 $\text{CaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 相同温下电导率的 8.5 多倍。

(3) $\text{BaLa}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{25}$ 的离子迁移数为 0.992, 结合氧分压和水分压对电导率的影响, 说明电子、空穴和质子等不参与导电, 主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

参考文献:

- [1] Serret A. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(12):3836~3841
- [2] Calderin L, Stott M J, Calderin L, et al. *J. Physical Review B*, **2003**, **67**, 134106:1~7
- [3] Ternane R, Cohenadad M T, Boulon G, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **160**:183~195
- [4] Riadh T T, Georges B, Yannick G, et al. *Optical Materials*, **2003**, **22**:117~128
- [5] WANG Gui-Ling(王贵领), ZHANG Mi-Lin(张密林), ZHAO

- Hui(赵 辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):881~884
- [6] WANG Gui-Ling(王贵领), ZHANG Mi-Lin(张密林), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Journal of Inorganic Materials (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(5):1258~1262
- [7] WANG Gui-Ling(王贵领), ZHANG Mi-Lin(张密林), ZHAO Hui(赵 辉), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(4):413~416
- [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] Boukamp B A. *Solid State Ionics*, **1986**, **20**:31~44
- [11] Kharton V V, Viskup A P, Kovalevsky A V. *Solid State Ionics*, **2001**, **143**:337~353
- [12] Saiful I M, Tolchard J R, Slater P R. *Chem. Commun.*, **2003**:1486~1487
- [13] Tolchard J R, Saiful I M, Slater P R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:1956~1961