

Al 掺杂 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 的制备及其导电性能

王贵领^{1,3} 赵 辉^{*,1,2} 高 山² 霍丽华² 孙克宁³

(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, 哈尔滨 150080)

(³ 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以溶胶-凝胶法在 850 °C 制备了 Al 掺杂 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, 即 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0), 通过 TG-DTA、XRD、IR 和 SEM 表征, 所得产品为磷灰石相。以电化学阻抗谱研究了其导电性能, 发现决定电导率大小的因素有两种, 一是间隙氧的数量, 二是晶胞的大小, 两种因素的综合作用, 使得 Al 掺杂 0.5 时 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的电导率最大, 在 700 °C 时其电导率达到 $1.88 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。氧分压对电导率的研究表明, 其主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

关键词: 硅掺杂磷灰石; 溶胶-凝胶法; 自由氧传导; 间隙氧传导; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0026-05

Synthesis and Conducting Properties of Al-doped $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

WANG Gui-Ling^{1,3} ZHAO Hui^{*,1,2} GAO Shan² HUO Li-Hua² SUN Ke-Ning³

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

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

(³ School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: The Al-doped $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, namely $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ and 2), was synthesized via a sol-gel method at 850 °C. The apatite phases were characterized by TG-DTA, XRD, IR and SEM, and conducting properties were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It is found that the conductivity depends on both the interstitial oxygen concentration and the volume of the unit cell. The conductivity of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ $1.88 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C is the highest among all the synthesized oxyapatites due to the combined effect of the interstitial oxygen concentration and the volume of a unit cell. The dependence of electrical conductivity on oxygen partial pressure indicates that the charge carriers of the silicate oxyapatite are oxygen ions.

Key words: Si-doping apatites; sol-gel method; free oxygen ion conduction; interstitial oxygen ion conduction; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

传统的氧离子导体是以氧空位传导为主的, 近来一类以间隙氧传导为主的具有磷灰石结构的新氧离子导体引起了人们的关注^[1-6]。氧基磷灰石的通式为 $\text{M}_{10-d}(\text{TO}_4)_6\text{O}_{2+b}$, 式中 M 为稀土金属或碱土金

属, T 为 Si、Al、Mg 和 V 等, 不同的 M 和 T 可以相互取代^[3,4]。TO₄ 采取准密集堆积的方式构成磷灰石的骨架结构, 在形成的孔道中有自由氧 O(4) 和间隙氧 O(5) 两种传导电荷, O(4) 为低电导率的直线传导,

收稿日期: 2008-06-02。收修改稿日期: 2008-08-25。

教育部重点项目(No.206044, 205050), 黑龙江省杰出青年基金, 哈尔滨市青年创新人才基金(No.RC2006QN001021, 2007RFQXG023), 哈尔滨工程大学基础研究基金(No.HEUFT07051, HEUFT07030)资助。

*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。

$\text{O}(5)$ 为高电导率的曲线传导,其中间隙氧 $\text{O}(5)$ 的数量对体系导电性能有着重要的影响^[7,8]。目前研究最多的磷灰石是 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ^[5,6],研究 $\text{V}^{[6]}$ 、 $\text{Mg}^{[9]}$ 和 $\text{Al}^{[1,2]}$ 等掺杂 Si 对其导电性能的影响已有报道。Abram 等人^[1]以固相法制备了掺杂 Al 的 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$,研究了阳离子空位对电导率的影响,由于 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 比 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 有更多的间隙氧和更高的电导率,本文以溶胶-凝胶法合成了掺杂 Al 的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$,即 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 系列化合物,并研究了在没有阳离子空位的条件下间隙氧的数量和晶胞的大小对电导率的影响规律。

1 实验部分

将正硅酸乙酯(TEOS)和乙醇充分混合,按 $n_{\text{Si}}:n_{\text{Al}}=10:(6-x):x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 的比例加入铜和铝的硝酸盐,再加入少量氨水调节 pH 值为 2 (用精确 pH 试纸检测),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, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 再烧结 12 h,研磨后得到粒径为 100 nm 左右 (由 XRD 曲线,根据 Scherrer 公式估算)的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 粉末。

以 Pyris-Diamond 热重差热分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司)观察合成样品的热化学性质, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,测试温度范围为 $40\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空气气氛,流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。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 $\text{Cu K}\alpha$ 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 $0.02^\circ(2\theta)$ 。以 EQUINOS55 红外光谱仪(德国 BRUKER 公司)观察合成样品的主要组分和结构, KBr 压片法,分辨率为 0.5 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次。

样品粉末以 200 MPa 压片,在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h,得到陶瓷片。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 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^[10,11]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。

以铂为电极,采用 AUTOLAB-PGSTAT30 复阻

抗测试仪(荷兰 Eco Chemic),在 $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内测试样品的电导率,测试范围 $0.1\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 。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。氧分压分别采用 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 和 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合气体调节。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

按实验方法 $x=1.0$ 时得到的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 干凝胶粉的 TG-DTA 分析见图 1,在 $155\sim 604\text{ }^\circ\text{C}$ 内质量减少了 40.25%,差热曲线也相应地在 $178\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $299\text{ }^\circ\text{C}$ 有 2 个放热峰,这是凝胶中的有机物分解所致^[3],DTA 曲线 $702\sim 771\text{ }^\circ\text{C}$ 的热效应是生成磷灰石形成的。在降温过程中,没有热重变化,表明在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以下 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 是稳定存在的。图 2 为 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 凝胶的 TG 曲线,其 TG 的形状与失重量均与 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 凝胶接近,因此合成 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的工艺选为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧,这与固相法合成 $\text{La}_{10-x}(\text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{26+3x}$ 相比大大降低了合成温度^[1,2]。

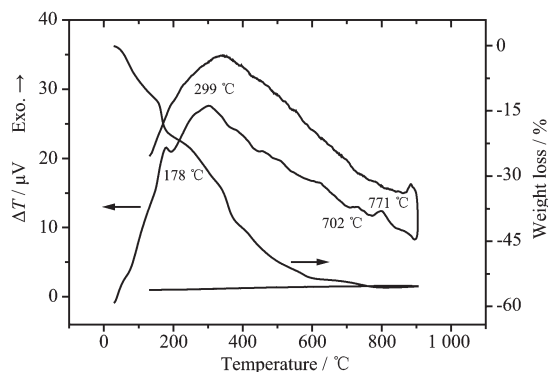


图1 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ gel

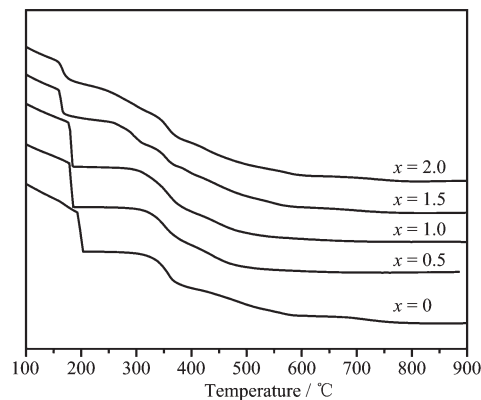


图2 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 凝胶的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ gel

图 3 为 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 的 XRD 图。由图 3 可见, 当 x 在 0.5 到 2.0 的掺杂范围内变化, 所有样品的 XRD 衍射图均与 PDF(29-0337) 的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 相似, 且没有明显的杂峰。利用 Rietica 程序^[10,11]以 $P6_3/m$ 空间群对样品进行 Rietveld 精修。图 4 为 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)_2\text{O}_{2.5}$ 的 XRD 衍射测量值(十字线)、计算值(实线)和二者差值(底部曲线)的图, 测量值和计算值几乎重合, 精修的图形因子 R_p 、权重图形因子 R_{wp} 和拟合优度因子 χ^2 也较小, 证明所得样品为六方晶系, $P6_3/m$ 空间群。所精修的晶胞参数见表 1。由于 Al^{3+} 的半径比 Si^{4+} 大, 随着 Al^{3+} 的增多, a 和 c 均逐渐增大。图 5 是 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 的 IR 光谱, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的红外吸收谱带见表 2。Al 的掺杂使骨架基团 SiO_4 的 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 振动发生红移, 并逐渐减弱, 这是由于 Al 的掺杂使晶胞

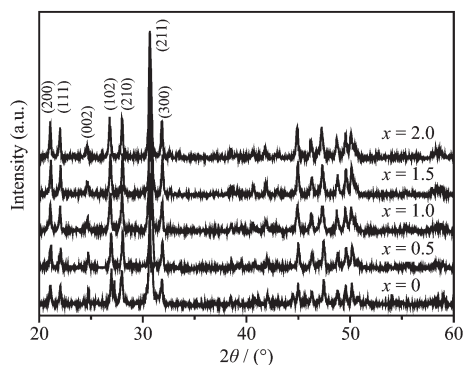


图 3 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$

表 1 精修 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的晶胞参数

Table 1 Refined cell parameters of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$

Compounds	a / nm	c / nm	V / nm ³	R_p / %	R_{wp} / %	χ^2 / %
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$	0.973 65	0.719 88	0.591 01	9.579	9.846	8.867
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$	0.975 17	0.720 83	0.593 64	9.384	9.165	7.907
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)_2\text{O}_{2.5}$	0.976 70	0.721 74	0.596 26	9.719	9.683	8.278
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{4.5}(\text{AlO}_4)_{1.5}\text{O}_{2.25}$	0.978 21	0.722 65	0.598 86	9.837	9.973	6.965
$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{AlO}_4)_2\text{O}_2$	0.979 69	0.723 51	0.601 38	9.283	9.211	7.794

表 2 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的红外吸收谱带

Table 2 IR absorption bands of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$

Mode	$x=0$	$x=0.5$	$x=1.0$	$x=1.5$	$x=2.0$
$\nu_3(\text{SiO}_4)$ / cm ⁻¹	996.6~910.2	993.0~913.0	992.1~911.2	992.1~909.4	992.1~909.4
$\nu_1(\text{SiO}_4)$ / cm ⁻¹	885.9	885.7	882.5	—	—
$\nu_4(\text{SiO}_4)$ / cm ⁻¹	542.0~492.4	541.0~492.4	540.1~492.0	538.3~491.8	538.3~491.8
$\nu_2(\text{SiO}_4)$ / cm ⁻¹	457.0~<400	451.9~<400	451.0~<400	441.0~<400	436.4~<400
$\nu_3(\text{AlO}_4)$ / cm ⁻¹	—	786.6~731.2	785.7~731.1	783.8~730.2	782.9~729.3

变大(参见表 1), 结构发生了扭曲, 减弱了 Si-O 振动的原因。此外与 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 相比, 有 Al 掺杂的磷灰

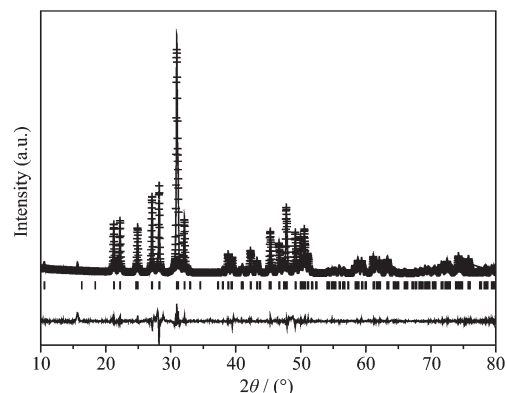


图 4 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)_2\text{O}_{2.5}$ XRD 衍射的测量值(十字线)计算值(实线)和二者差值(底部曲线)

Fig.4 Measured (cross line), calculated (solid line) and difference (bottom line) XRD patterns for $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)_2\text{O}_{2.5}$

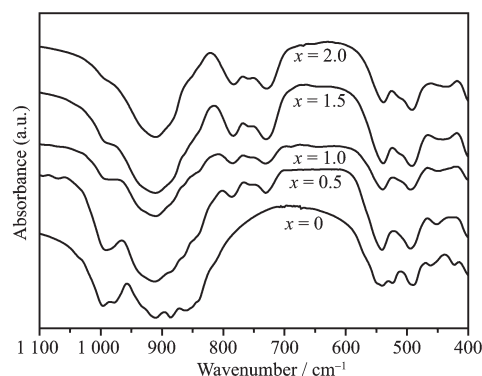


图 5 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的 IR 光谱

Fig.5 IR of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$

石还增加了 AlO_4 的 ν_3 振动带^[12]。图 6 为 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 粉末压片 1550 °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 6 类似, 断面留下的孔洞大致呈六方形, 晶粒的平均尺寸在 0.8~3.5 μm 之间, 按照试验方法可计算出陶瓷的密度为 4.53~4.81 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 平均致密度为 82%~87%。综合 TG-DTA、XRD、IR 和 SEM 分析, 证明 Al 已成功地掺杂进入 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, 所得产品为磷灰石相化合物。

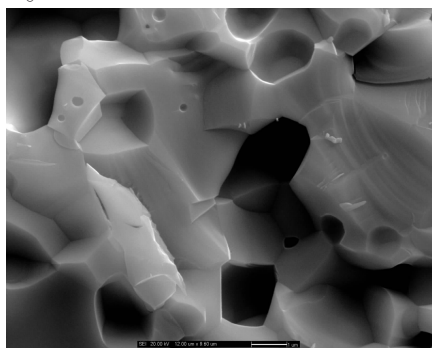


图 6 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ 陶瓷的 SEM 图

Fig.6 SEM image of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_5(\text{AlO}_4)\text{O}_{2.5}$ ceramics

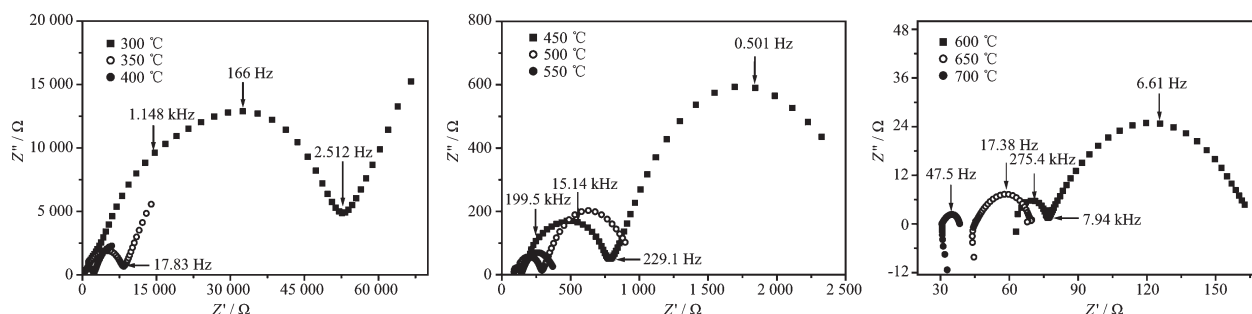


图 7 不同温度下 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的复阻抗谱图

Fig.7 Complex impedance diagrams of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ measured at various temperatures

2.2.2 电导率和活化能

在正常空气气氛条件下, 掺杂 Al 的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 系列化合物, 即 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 的电导率与温度的关系曲线见图 8, 在 700 °C 没有 Al 掺杂时, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 的电导率为 $7.98 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Al 的掺杂量为 0.5 时, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的电导率增加至 $1.88 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这比掺杂 V 的 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率提高了近 4 倍^[6]; 再加大 Al 的掺杂量时, 电导率迅速下降, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{AlO}_4)_2\text{O}_2$ 的电导率仅为 $3.70 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 这与 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 相比电导率下降了 5 倍。电导率的这种变化与间隙氧的数量以及晶胞的大小有关。从 XRD 的精修可知, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 属于六方晶系, 空间群为 $P6_3/m$, 导电方式主要是间隙氧

2.2 AI 的掺杂对导电性能的影响

2.2.1 EIS 分析

图 7 是不同温度下 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的复阻抗谱图, 其他样品的复阻抗谱图与图 7 类似。低温时 (300~500 °C) 阻抗谱主要由 3 个圆弧组成, 高频区和中频区的圆弧的特征频率随温度升高逐步增大, 相应的特征电容分别约为 10^{-9} F 和 10^{-8} F ; 低频区随温度升高由直线转变成半圆弧, 相应的特征电容约为 10^{-4} F , 依据特征频率和特征电容判定, 高频区的圆弧是晶粒的作用, 中频区的圆弧是晶界的作用, 低频区的直线或圆弧是电极的作用, 总电阻的取值为中频区圆弧与实轴的低频端交叉点。中温时 (550 °C 和 600 °C) 晶粒圆弧消失, 高频区和低频区圆弧的特征电容分别约为 10^{-8} F 和 10^{-4} F , 说明分别为晶界和电极的作用, 总电阻的取值为高频区圆弧与实轴的低频端交叉点。高温时 (650 °C 和 700 °C) 晶粒圆弧和晶界圆弧均消失, 阻抗谱坍塌为一个带尾的圆弧, 高温时阻抗的短尾是由于仪器和导线的干扰出现的电感响应。

$\text{O}(5)$ 的曲线型传导^[8,9], 当 Al 的掺杂在 0.5~2.0 范围内逐渐增多时, 间隙氧的数量在逐渐减少, 相应的电导率也逐渐减少, 从而验证了间隙氧导电的理论, 在 Mg 掺杂 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 体系^[9] 也有类似的报道。在未掺杂 Al 时, $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 的间隙氧最多为 1 个, 似乎应有最高的电导率, 实际上其电导率却比只有 0.75 个间隙氧的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 低了很多。从 XRD 和 IR 分析可知, Al 的掺杂使其结构发生扭曲, 晶胞参数增大, 这一方面使晶体结构更加松弛, 另一方面也使 O^{2-} 与 La^{3+} 之间的静电引力减弱, 有利于 O^{2-} 的传导, 致使 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的电导率大于 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 。当 Al 的掺杂为 2.0 时, 按化学计量磷灰石没有间隙氧, 但是由于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 所带电荷量不同, 其结构发生扭曲, 诱使部分自由氧

偏离 2a 位置进入 12i 位置^[13]成为间隙氧,结果使 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_4(\text{AlO}_4)_2\text{O}_2$ 的电导率比自由氧导电的 $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ^[14]提高了 69 000 多倍。因此决定 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 体系电导率大小的因素有两种,一是间隙氧的数量,二是晶胞的大小,两种因素的综合作用,使得 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的电导率最大。

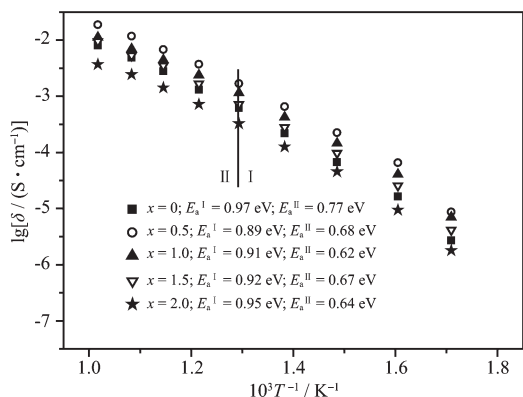


图 8 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的温度与电导率关系图
Fig.8 Temperature dependence of conductivity for the $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$

在图 8 中 Al 掺杂的电导率与温度的关系在 550 °C 出现了弯曲,这同 V 掺杂^[9]的磷灰石类似,但在 300~550 °C 和 550~700 °C 范围内所有产品电导率与温度的关系均符合 Arrhenius 关系式。曲线出现拐点还可能有以下 3 种原因^[15,16]:一是低温时晶界的作用较强,通常导致活化能偏高;从 EIS 分析可知,700 °C 的晶界电阻比 300 °C 时降低了 3~4 个数量级;二是高温时会产生少量的电子导电;三是高温时的阳离子传导不可忽视。

2.2.3 氧分压对电导率的影响

700 °C 时氧分压对 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 电导率的影响见图 9, 氧分压从 10^5 至 1 Pa 变化时电导

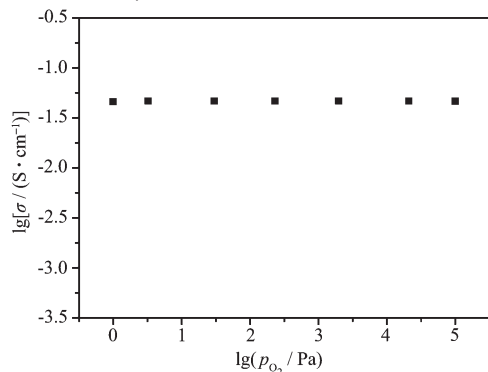


图 9 700 °C 时氧分压对 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 电导率的影响

Fig.9 Electrical conductivity of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ at 700 °C as a function of oxygen partial pressure

率没有变化,此外采用 5% H_2 -95% N_2 混合气体测试氧分压对 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 电导率的影响,其电导率也没有变化,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

以溶胶-凝胶法合成前驱体,在 850 °C 时烧结制得 Al 掺杂的 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, 即 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_{3-0.5x}$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 和 2.0) 陶瓷样品,通过 TG-DTA、XRD、IR 和 SEM 表征,所得产品为磷灰石相。决定体系电导率大小的因素有两种,一是间隙氧的数量,二是晶胞的大小,两种因素的综合作用,使得 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{AlO}_4)_{0.5}\text{O}_{2.75}$ 的电导率最大。结合氧分压对电导率的影响,证明其主要的电荷载体是 O^{2-} 离子。

参考文献:

- [1] Abram E J, Sinclair D C, West A R. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**:1978~1979
- [2] Kahlenberg V, Krüger H. *Solid State Sci.*, **2004**, **6**:553~560
- [3] Tao S, W, John T S. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, **36**:1245~1248
- [4] WANG Gui-Ling(王贵领), ZHAO Hui(赵 辉), GAO Shan(高山), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):576~580
- [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. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**:1258~1262
- [7] Saiful I M, Tolchard J R, Slater P R. *Chem. Commun.*, **2003**: 1486~1487
- [8] Tolchard J R, Saiful I M, Slater P R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:1956~1961
- [9] Yoshioka H. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**:392~393
- [10] Rietveld H M. *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, **2**:65~71
- [11] Howard C J. *J. Appl. Crystallogr.*, **1982**, **15**:615~620
- [12] Kazuo N. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th Ed.* New York: Wiley-Interscience, **1997**.124~132
- [13] Boyer L. *J. Alloys Compd.*, **2000**, **311**:143~152
- [14] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. *Solid State Ionics*, **2001**, **139**:205~210
- [15] Laura L R, Losilla E R, Martin Seden M C. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:596~600
- [16] WANG Gui-Ling(王贵领), ZHAO Hui(赵 辉), HUO Li-Hua(霍丽华), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2008**, **66**(12):1411~1416