

Ga 掺杂 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 的合成及导电性能研究

安永昕^{1,2} 王贵领³ 赵 辉^{*,1} 霍丽华¹ 尹鸽平²

(¹ 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)

(² 哈尔滨工业大学化工学院应用化学系, 哈尔滨 150080)

(³ 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 利用固相法合成系列 Ga 掺杂缺陷氧锗氧基磷灰石 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$)。X 射线粉末衍射结果表明: 反应物在 1350 °C 烧结 24 h 即可得到磷灰石结构的纯相产物。700 °C 时 $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的电导率达到 $3.162 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是同温度 $\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ ($1.259 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 电导率的 2.5 倍。氧分压测试结果表明: 材料的电导率在 $p_{\text{O}_2}=1 \sim 10^5 \text{ Pa}$ 保持不变, 证明材料在较宽的氧分压范围内为 O^{2-} 导电。

关键词: 缺陷氧基磷灰石; 固相反应法; 合成; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614.33+1; O614.37+1; O614.43+1; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0584-05

Synthesis and Conducting Properties of the Apatite-Type $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$

AN Yong-Xin^{1,2} WANG Gui-Ling³ ZHAO Hui HUO Li-Hua YIN Ge-Ping

(¹ College of Chemistry and Chemical Technology, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

(³ College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract: The Ga element doped oxygen-deficient oxyapatites $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) were successfully synthesized via solid-state reaction method. It was found by XRD experiment that apatite phases were successfully obtained with the reactants heated at 1350 °C for 24 h. The conductivity of $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ is $3.162 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700 °C, which is about 2.5 times as the compound $\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ ($1.259 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). The electrical conductivity of $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ is almost independent of the oxygen partial pressure from 1 to 10^5 Pa , indicating a pure oxygen ionic conductivity over a wide range of oxygen partial pressure.

Key words: oxygen-deficient oxyapatite; solid-state reaction; synthesis; electrical impedance spectroscopy(EIS)

固体氧化物燃料电池(SOFC)采用全固态电解质, 是一种将化学能转化为电能的装置, 由于其较高的转换效率, 低噪声等特点而引起了人们的广泛的关注^[1-4]。SOFC 阴阳两极分布在致密的固体电解质的两侧, 这就要求电解质要有较好的离子传导性和可忽略的电子导电性, 并且有较高的化学稳定性。目前商用的电解质主要是 YSZ, 但是其成本和操作温度都较高, 限制了其发展。近年来, 人们的研究重点

放在了一种类似 $\text{RE}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ 新型氧离子导体, 包括阳离子过量, 阳离子缺陷和化学计量比的氧基硅磷灰石体系电导率的研究^[5,6]。Sansom 等^[7-9]发现以锗替代硅形成的 $\text{La}_{10}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_3$ 在中低温表现出很高的电导率, 并且合成温度较硅系磷灰石低, 值得进行深入的研究。由于在阴阳离子双缺陷的锗系磷灰石中, $\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 表现出较高的电导率, 本文通过固相法合成了不同比例的 Ga 掺杂氧基磷灰石 $\text{La}_{9+x/3}$

收稿日期: 2008-09-09。收修改稿日期: 2008-12-29。

教育部新世纪优秀人才支持计划, 教育部科学技术研究重点项目(206044, 205050)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

第一作者: 安永昕, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 化学电源。

$(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$, 期待掺杂能提高样品的电导率。

1 实验部分

将分析纯的 La_2O_3 、 GeO_2 、 Ga_2O_3 分别在不同温度下进行预处理, 然后按物质的量之比 $n_{1/2\text{La}_2\text{O}_3}:n_{\text{GeO}_2}:n_{1/2\text{Ga}_2\text{O}_3}=(9+x/3):(6-x):x(x=0,0.5,1,1.5,2)$ 称取反应物, 混合研磨均匀, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 12 h , 取出继续研磨, 样品粉末以 200 MPa 压片, 分别在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h 制得陶瓷片。

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 $5\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 阶宽 $0.02^\circ(2\theta)$ 。陶瓷片的微结构由 CamScan Mx2600FE(英国)扫描电镜检测, 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), 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内测试样品的电导率, 测试频率范围 $0.1\text{ Hz}\sim 1\text{ MHz}$ 。铂电极的制作方法为: 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 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合气体调节。

采用阿基米德浮力法测定陶瓷的实际密度, 实测密度 ρ_r 按式(1)计算。理论密度 ρ_t 按式(2)由晶胞参数计算得出。致密度 ρ 为实际密度与理论密度的比值, 按式(3)计算。

$$\rho_r = \frac{W_a \cdot [\rho_n - \rho_a]}{0.99983[W_a - W_n]} + \rho_a \quad (1)$$

$$\rho_t = \frac{M}{V}, V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2)$$

$$\rho = \frac{\rho_r}{\rho_t} \quad (3)$$

式 1~3 中: W_a : 陶瓷在空气中的质量, g;

W_n : 陶瓷在液体中的质量, g;

ρ_a : 标准状态下空气的密度, 取值 $0.0012\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

ρ_n : 液体的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;

0.99983: 附属金属线修正因子;

M : 晶胞内各原子的总原子量;

V : 晶胞体积, nm^3 ;

a, c : 晶胞常数, nm^3 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}(x=0,0.5,1,1.5,2)$

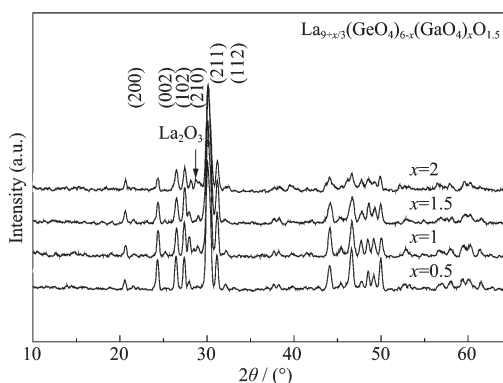


图 1 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$

的 XRD 图。由图可见当 Ga 的掺杂量 x 为 1.5 时, 所得样品的 XRD 图与 $\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 相似, 无明显杂峰出现, 表明合成的样品均为磷灰石相。当 Ga 的掺杂量大于 1.5 时, 合成的样品中出现杂相 La_2O_3 。

为了进一步验证合成样品的纯度, 利用 Retica 程序分别以 $P6_3/m$ 和 $P\bar{3}$ 空间群对样品的晶胞参数进行 Rietveld 精修^[10,11], 结果以 $P\bar{3}$ 空间群精修所得到的 R_p 、 R_{wp} 和 χ^2 的值更小一些, 因此 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}(x=0,0.5\text{ 和 }1)$ 的空间群应为 $P\bar{3}$, 这与 Sansom 等人报道的 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的空间群相同^[7]。图 2 为 $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 衍射 XRD 测量值(十字线)、计算值(实线)和二者差值图, 测量值和计算值几乎重合, 拟合取得了较好的结果, 未发现杂相。表 1 为计算得到的晶胞参数随 Ga 掺杂的变化值。可以看到随着 Ga 的掺杂量从 0.5 到 1 逐渐增多时, 晶胞参数也逐步增大, 这是由于 Ga^{3+} 的半径比 Ge^{4+} 大引起的。

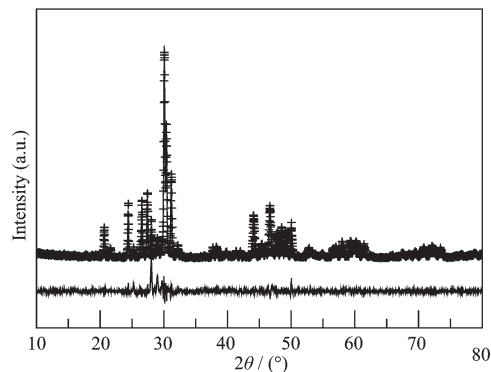


图 2 $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的 XRD 测量值(十字线)、计算值(实线)和二者差值图

Fig.2 Observed(crosses), calculated(full line) and difference(bottom) XRD patterns for $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$

表 1 Ga 掺杂体系的晶胞参数
Table 1 Parameters of unit cell with Ga doping

	a / nm	c / nm	V / nm^3
$\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$	0.991 2(6)	0.727 0(8)	0.609 5(5)
$\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$	0.991 5(8)	0.727 4(5)	0.612 7(9)
$\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$	0.991 9(0)	0.727 9(2)	0.619 5(5)

图 3 为固相法合成的 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 粉末压片后在 1350 °C 烧结 24 h 得到的陶瓷片横断面 SEM 图,左侧为未掺杂样品,右侧为 $x=1$ 的样品,掺杂前后表面形貌未发生明显变化,所制得其它样

品的形貌与该样品的 SEM 形貌图相似。发现晶粒的平均尺寸在 1~4 μm 之间,陶瓷的平均致密度达到 82%~85% 之间。

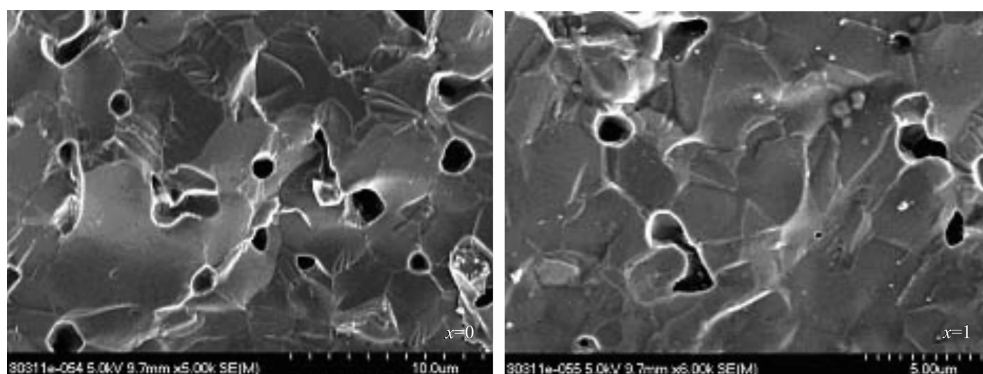


图 3 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 陶瓷的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ ceramic

2.2 Ga 的掺杂对电导率和活化能的影响

图 4 是不同温度下 $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的复阻抗谱图。400 °C 的阻抗谱由 2 个部分组成,低频区为一个 45° 的斜线,高频端为一个压扁圆弧,是晶界电阻和晶粒电阻共同作用的结果,其特征频率为 0.380 MHz,相应的电容为 2.660×10^{-11} F,氧离子传导电阻的取值为小圆弧的高频区与实轴的交叉点数值。随着温度的升高,氧离子传导电阻逐渐降低,550、600 和 650 °C 的阻抗谱只剩下一条带短尾的弧

线,温度升高低频区特征频率逐渐变大,特征频率分别为 3.74、12.59 和 63.1 Hz,相应的电容变化不大,分别为 2.164×10^{-5} 、 4.766×10^{-5} 和 3.656×10^{-5} F,弧线为电极过程引起的,550 °C 以上氧离子传导电阻的取值为弧线的低频端与实轴的交叉点数值。依据各圆弧的特征频率和特征电容判定, $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的导电在低温时由晶粒和晶界电阻控制,随着温度的升高,晶粒电阻和晶界电阻逐渐减小。

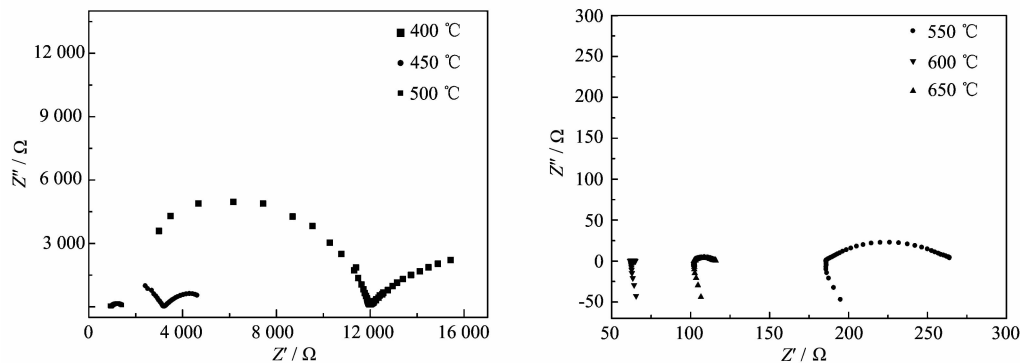


图 4 不同温度下 $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的复阻抗谱图

Fig.4 Complex impedance diagrams of $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ measured at various temperatures

$\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 的电导率与温度的关系曲线见图 5, 在 700 °C 没有掺杂 Ga 时, $\text{La}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率为 $1.259 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ga 的掺杂量为 1.5 时, $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的电导率为 $3.162 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 后者的电导率是前者电导率的 2.5 倍。活化能也由 0.815 6 eV 降到 0.785 6 eV。

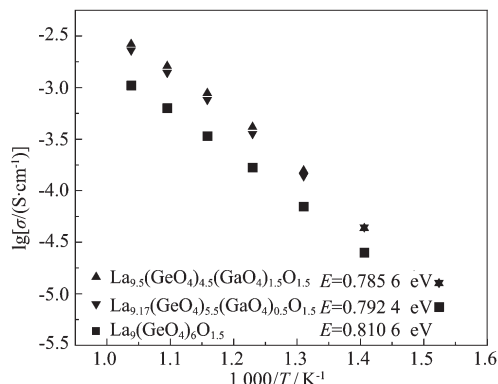


图 5 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 的温度与电导率关系图

Fig.5 Temperature dependence of conductivity for the $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$

Saiful 和 Julian 等人^[12,13]以原子模拟的方法提出了磷灰石的自由氧和间隙氧传导的理论模型, 认为氧离子导电是通过低电导率的自由氧传导和高电导率的间隙氧传导两种机理进行的。Nakayama^[14]研究表明, 在缺陷氧基磷灰石 $\text{La}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{1.5x-12}$ 中, T 位 Al 的掺杂使氧离子在磷灰石内 2a 位受到 AlO_4^{5-} 的静电排斥力要大于 AsO_4^{3-} , 这样导致 2a 位的自由氧更容易跃迁成为间隙氧, 从而提高磷灰石的电导率。同理低价态元素 Ga 对 T 位的掺杂, 使氧离子在 2a 位受 GaO_4^{5-} 的静电排斥力要大于 GeO_4^{4-} , 使氧离子更容易移动, 从而提高样品的电导率。另外从 Rietveld 精修的结果可知, 半径较大元素 Ga 掺杂使晶胞体积增大, 导致晶体结构变得松弛, O^{2-} 与 La^{3+} 之间的静电引力减弱, 有利于 O^{2-} 的传导, 进而提高电导率。因此我们认为氧离子的传递在 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ ($x=0, 1$ 和 1.5) 中是通过高电导率的间隙氧传导机理进行的。这种现象在 $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_2$ ^[15] 和 $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_2$ ^[16] 体系中也有类似的报道。

2.3 氧分压测试

650 °C 时氧分压对 $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ 电导率的影响见图 6, 氧分压从 1 至 10^5 Pa 变化时 $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ 的电导率没有变化, 这说明电子和空穴等不参与导电, $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ 的电荷载体是 O^{2-} 离子。

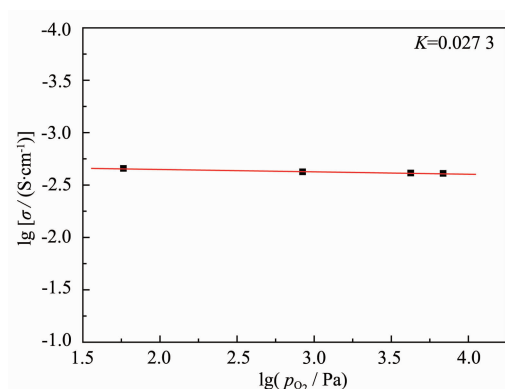


图 6 650 °C 时氧分压对 $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ 电导率的影响

Fig.6 Electrical conductivity of $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ at 650 °C as a function of oxygen partial pressure

3 结 论

(1) 以固相法在 1350 °C 合成了 $\text{La}_{9+x/3}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_{1.5}$ 系列磷灰石, 通过 XRD 表征, 所得产品为磷灰石相。

(2) 由于 Ga 的掺杂增加了氧离子在 2a 位置的静电排斥力, 使自由氧更容易跃迁成为间隙氧, 电导率随着 Ga 的掺杂量增加而增大, 700 °C $\text{La}_{9.5}(\text{GeO}_4)_{4.5}(\text{GaO}_4)_{1.5}\text{O}_{1.5}$ 的电导率为 $3.162 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(3) 氧分压从 1 至 10^5 Pa 变化时 $\text{La}_{9.33}(\text{GeO}_4)_5(\text{GaO}_4)\text{O}_{1.5}$ 的电导率在 700 °C 没有变化, 表明主要电荷载体是 O^{2-} 离子。

参考文献:

- [1] Hbino T, Hashimoto A, inoue T, et al. *Science*, **2000**, **288**: 2031~2033
- [2] Zhu B, Liu X R, Zhu Z G, et al. *J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**: 3385~3392
- [3] Lee Changbo, Baek Seung-Wook, Bae Joongmyeon, et al. *J. Solid State Ionics*, **2008**, **179**: 1465~1469
- [4] Sasaki K, Muranaka M, Suzuki A, et al. *J. Solid State Ionics*, **2008**, **179**: 1268~1272
- [5] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, et al. *J. Chem. Lett.*, **1995**, **5**: 1801~1805
- [6] Yuji M, Mikio H, Takashi T, et al. *J. Alloys and Compounds*, **2006**, **408**: 641~644
- [7] Sansom J E H, Najib A, Slater P R, et al. *J. Solid State Ionics*, **2004**, **175**: 353~355
- [8] Hiroshi A, Hiroyasu N, Tatsumi I, et al. *J. Solid State Ionics*, **2000**, **136~137**: 31~37
- [9] Nakayama S, Saskamoto M, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**,

- 20:1627~1629
- [10]Bail A L, Duroy H, Fourquet J L, et al. *J. Mat. Res. Bull.*, **1988**,**23**:447~449
- [11]Howard C J. *The Approximation of Asymmetric Neutron Powder Diffraction Peaks by Sums of Gaussians*. Amsterdam: Elsevier, **1982**,**15**:615~620
- [12]León-Reina L, Losilla E R, Martínez-Lara M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**,1142~1419
- [13]Saiful I M, Tolchard J R, Slater P R, et al. *J. Chem. Commun.*, **2003**:1486~1487
- [14]Nakayama S, Higuchi Y, Kondo, et al. *J. Solid State Ionics*, **2004**,**170**:219~223
- [15]Sansom J E H, Tolchard J R, Slater P R, et al. *J. Solid State Ionics*, **2004**,**167**:17~22
- [16]León-Reina L, Losilla E R, Martínez-Lara M, et al. *J. Chem. Mater.*, **2005**,**17**:596~600