

文章编号: 1000-324X(2006)05-1258-05

$\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ 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(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)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法低温合成了钒掺杂硅酸盐氧基磷灰石 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、0.5 和 1), 经 XRD 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, V 的掺杂使电导率大大提高, 700°C 时 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 电导率为 $5.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与未掺杂 V 的 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 相比提高了 5 倍。氧分压 $P_{\text{O}_2}=10^5 \sim 1 \text{ Pa}$ 时, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率不改变, 而 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率则随着氧分压的降低而稍有增加, 表明钒的掺杂在体系中引入 n 型电子导电。

关 键 词: 溶胶-凝胶法; 氧基磷灰石; 间隙氧传导; 电化学阻抗谱

中图分类号: O614; TM911 **文献标识码:** A

1 引言

做为新型的氧离子导体材料, 磷灰石类化合物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^[1~9]。磷灰石的通式为 $A_{10-a}(\text{TO}_4)_6\text{O}_{2\pm b}$, 式中 A 为稀土金属和碱土金属, T 为 Si、Ge、P 和 V 等, 不同的 A 和 T 可以相互取代。磷灰石属于六方晶系, 空间群多为 $P6_3/m$ 或 $P-3$ ^[4~6], 由孤立的 TO_4 四面体和 A 位阳离子组成的七配体和九配体构成晶体的骨架结构, 额外的自由氧离子位于骨架结构形成的孔道内。因为不属于任何 TO_4 , 所以这些自由氧离子易于在孔道内移动, 显示出较高的氧离子电导率。这类材料研究较多的是硅酸盐氧基磷灰石 $\text{La}_{10-a}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm b}$ ^[1,2], 而以 Ga^[7]、Ge^[8] 和 Al^[6] 等掺杂取代 Si 的磷灰石也有报道。这种掺杂使晶胞常数增大, 晶体结构松弛, 大大地提高了氧离子电导率。目前为止以 V 掺杂取代 Si 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 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、0.5 和 1) 化合物, 并研究了 V 的掺杂取代对电导率的影响。

2 实验部分

将正硅酸乙酯 (TEOS) 和乙醇充分混合, 按 $\text{La}:\text{Si}:\text{V}=9:(6-x):x$ ($x=0$ 、0.5、1、1.5、2 和 2.5) 的计量比加入镧和铝的硝酸盐, 再加入少量硝酸调节 pH(所用药品均为优级纯), 搅拌至清澈的溶胶溶液, 在 60°C 水浴加热 15h 形成凝胶, 于 120°C 干燥 24h, 500°C 加热 2h 去除有机物, 800°C 再烧结 12h, 研磨后得到 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ 粉末。

收稿日期: 2005-10-11, 收到修改稿日期: 2005-12-21

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (ZJG03-4); 黑龙江省海外学人基金 (1054HQ003); 黑龙江省功能材料高校重点实验室基金

作者简介: 王贵领 (1968-), 男, 博士研究生, 高级工程师。通讯联系人: 赵 辉。E-mail: zhaohui98@yahoo.com

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 $\text{CuK}\alpha$ 射线的波长为 0.15418nm , 采用石墨单色器, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 阶宽 $0.02^\circ/(2\theta)$.

样品粉末分别以 200MPa 压片, 在 1450°C 烧结 24h , 得到陶瓷片. 由 CamScan Mx2600FE (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 20kV 下拍摄照片. 以铂为电极, 采用 AUTOLAB-PGSTAT30 复阻抗测试仪 (荷兰), 在 $300\sim 700^\circ\text{C}$ 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°C 焙烧 3h , 900°C 再烧 0.5h . 氧分压采用 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合气体调节.

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重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.

3 结果和讨论

3.1 结构表征

图 1 为 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、 0.5 和 1) 的 XRD 谱图, 可见三种样品的衍

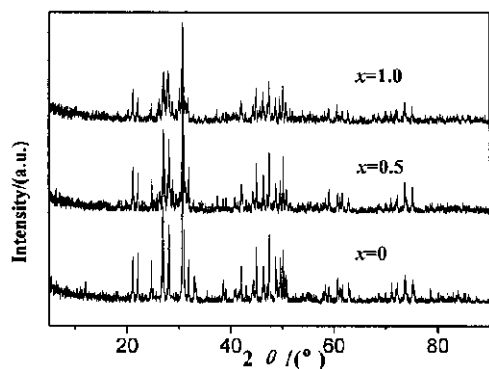


图 1 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$

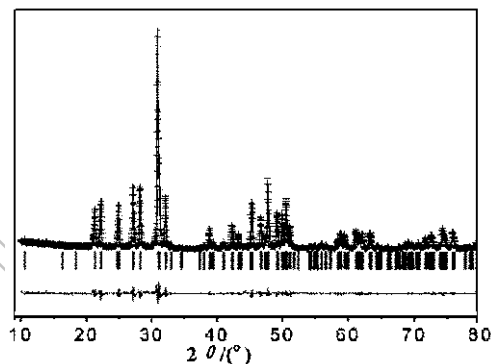


图 2 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 衍射的测量值 (十字线)、计算值 (实线) 和二者差值的谱图

Fig. 2 Observed (crosses), calculated (full line) and difference (bottom) XRD patterns for $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$

射谱均与 JCPDS(29-0337) 的 $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 显示的峰形一致, 没有明显的杂峰, 证明三种样品均为磷灰石相. 当 V 的掺杂量 >1 时, 合成的样品中出现杂相, 证明 V 的掺杂量只能到 1. 本文合成磷灰石的条件为 800°C 灼烧 12h , 这与合成羟基磷灰石常用的固相法在 $1350\sim 1400^\circ\text{C}$ 反应几十个小时相比, 降低了反应的温度和时间^[2,3]. 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 $P-3$ 空间群对样品的晶胞参数进行 Rietveld 精修^[10,11], 结果以 $P-3$ 空间群精修所得到的 R_p 、 R_{wp} 和 χ^2 的值更小一些, 因此 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、 0.5 和 1) 的空间群应为 $P-3$, 这与 Sansom 等报道的 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的空间群相同^[3]. 图 2 为 XRD 衍射的测量值 (十字线)、计算值 (实线) 和二者差值的谱图, 测量值和计算值几乎重合, 拟合取得了较好的结果, 未发现有杂相. 由于 V^{5+} 的半径比 Si^{4+} 大, V 的掺杂量从 0、 0.5 到 1 逐渐增多时, 晶胞参数也逐步增大, a 分别为 9.7026 、 9.7358 和 9.7517\AA , c 分别为 7.1780 、 7.1945 和 7.2032\AA .

图 3 为溶胶 - 凝胶法合成的 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 粉末压片后在 1450°C 烧结 24h 得到的陶

瓷片横断面 SEM 图. 发现晶粒的平均尺寸在 $1\sim 4\mu\text{m}$ 之间, 陶瓷的平均致密度达到 $80\%\sim 85\%$. 这与固相法 $1650\sim 1700^\circ\text{C}$ 烧结 10h 得到的致密度为 91% 的 $\text{La}_{10-x}\text{Si}_{6-y}\text{Al}_y\text{O}_{27-3x/2-y/2}$ 陶瓷相比降低了烧结温度.

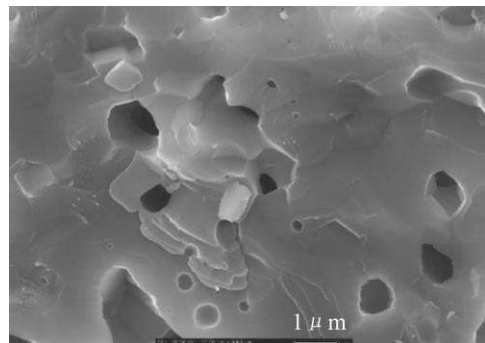


图 3 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 陶瓷的 SEM 图像
Fig. 3 SEM micrograph of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ ceramic

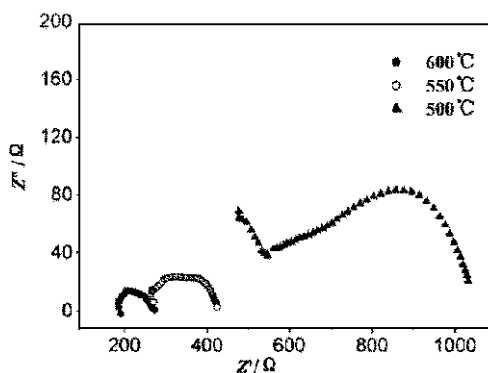


图 4 不同温度下 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的复阻抗谱图

Fig. 4 Complex impedance diagrams of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ measured at various temperatures

3.2 V 的掺杂对电导率的影响

图 4 是不同温度下 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的复阻抗谱图. 500°C 的阻抗谱由两个圆弧组成, 低频区大圆弧的特征频率为 12.59Hz , 相应的电容为 $3.25\times 10^{-5}\text{F}$, 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. 高频端为一个小圆弧, 是晶界电阻和晶粒电阻共同作用的结果, 其特征频率为 380kHz , 相应的电容为 $1.90\times 10^{-9}\text{F}$, 总电阻的取值为小圆弧的高频区与实轴的交叉点数值. 550 和 600°C 的阻抗谱只剩下一条带短尾的弧线, 特征频率分别为 120.2 和 603Hz , 相应的电容分别为 $3.94\times 10^{-6}\text{F}$ 和 $1.20\times 10^{-5}\text{F}$, 弧线为电极过程引起的, 总电阻的取值为弧线的高频端与实轴的交叉点数值.

$\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0, 0.5$ 和 1) 的电导率与温度关系见图 5, 在 700°C 没有掺杂 V 时, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率为 $9.82\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, V 掺杂量为 1.0 时, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率为 $5.23\times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 后者的电导率比前者增加 5 倍. 本文合成的 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 与 Sansom 等^[3] 报道的 $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率 $2.9\times 10^{-7}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相比提高了 5 个数量级, 与 Bouhaouss 等^[12] 报道 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率 $1.83\times 10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 相比也提高了 2 个数量级. 这主要是由于它们的结构差异, 从而具有不同的导电机理所致.

Saiful 和 Tolchard 等^[13,14] 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. 从 Rietveld 精修的结果可知, 本研究体系属于六方晶系, 空间群为 $P-3$. 由于阳离子 La^{3+} 还存有空位, 使其结构发生扭曲, 诱使部分自由氧进入间隙位而成为间隙氧^[3,4,6~8,13,14]. 这样 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0.5$ 和 1) 通过高电导率的间隙氧传导机理进行, 因此 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 比通过低电导率自由氧传导的 $\text{La}_8\text{Sr}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 和 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_2$ 的电导率, 提高了 $3\sim 5$ 个数量级^[3,12]. 这种现象在 $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{AlO}_4)_x\text{O}_2$ ^[9] 和 $\text{La}_{9.33+x/3}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{GaO}_4)_x\text{O}_2$ ^[7] 体系中也有类似的报道. V 的掺杂使体系自由氧数从 1.5 上升至 2 , 这样诱导产生的间隙氧数量也随之增多, 此外, V 的掺杂使晶胞参数加大, O^{2-} 与 La^{3+} 之间

的静电引力减弱, 也有利于 O^{2-} 的传导. 因此 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率比 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率增加了 5 倍. 这说明间隙氧的数量越多, 电导率就越大, 进一步验证了间隙氧导电的理论^[13,14]. 基于以上结论, 我们认为这类材料的研究方向应该为有间隙氧、阳离子空位和进行 Si 掺杂的 $\text{La}_{10-a}(\text{SiO}_4)_{6-b}(\text{TO}_4)_b\text{O}_{2+\delta}$ ($T=\text{Ge}$ 、 Ga 、 Al 和 V 等) 型磷灰石.

由图 5 还可见, 在 500°C 时 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、 0.5 和 1) 的电导率与温度的关系曲线出现了拐点, 这种现象也出现于萤石和钙钛矿等^[15,16] 离子导体中. 活化能 (E_a) 通常是移动焓 (ΔH_m) 和缔合焓 (ΔH_a) 之和, 低温 (I 区) 时 ΔH_m 和 ΔH_a 均起作用, 但是随着温度的升高, 热振动加剧, 正 (氧空位) 负 (钒空位) 缺陷间的库仑引力减弱, 导致在高温区 (II 区) 只剩下 ΔH_m . 利用低温和高温时 E_a 的变化, 可以估算出 ΔH_a , $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 、 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{VO}_4)_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 和 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的缔合焓 (ΔH_a) 分别为 0.34 、 0.31 和 0.35eV .

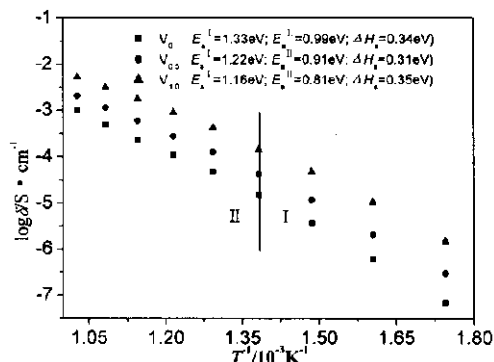


图 5 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ 的电导率与温度关系图

Fig. 5 Temperature dependence of conductivity for $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$

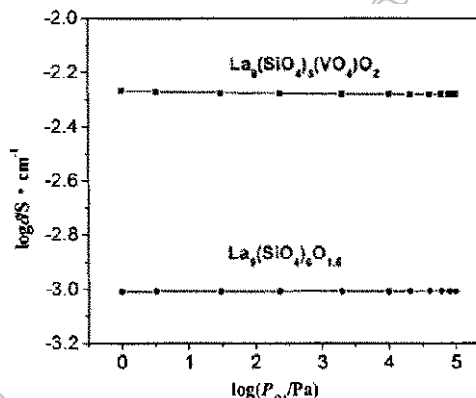


图 6 700°C 时氧分压对 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 和 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 电导率的影响

Fig. 6 Electrical conductivity of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ and $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ at 700°C as a function of oxygen partial pressure

3.3 氧分压对电导率的影响

700°C 时氧分压对 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 和 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 电导率的影响见图 6, 氧分压从 10^5 至 1Pa 变化时 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率没有变化, 这说明电子和空穴等不参与导电, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电荷载体是 O^{2-} 离子. 而 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率稍有增加, 表明 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 除 O^{2-} 离子外还有电子导电, 这可能是由于在较低的氧分压下, 部分 V^{5+} 转变为低价态钒, 从而产生 n 型电子导电, 详细机理有待于进一步的研究.

4 结论

1. 以溶胶-凝胶法低温合成了 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、 0.5 和 1), 通过 XRD 表征, 所得产品为磷灰石相.

2. 阳离子空位使部分自由氧成为间隙氧, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0$ 、 0.5 和 1) 是间隙氧传导. 700°C 时 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率为 $5.23 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 与未掺杂 V 的 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 相比提高了 5 倍.

3. 在 500°C 时电导率与温度的关系曲线出现了拐点, 利用低温和高温时活化能 (E_a)

的变化, 估算出 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 、 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{5.5}(\text{VO}_4)_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 和 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的缔合焓 (ΔH_a), 分别为 0.34、0.31 和 0.35 eV.

4. 700°C 时氧分压从 10^5 至 1 Pa 变化时 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的电导率没有变化, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ 的主要电荷载体是 O^{2-} 离子, $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 的电导率稍有增加, 表明 $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ 除 O^{2-} 离子外还有 n 型电子导电.

参考文献

- [1] Nakayama S. *Chemistry Letter*, 1995. 431–432.
- [2] Nakayama S, Sakamoto M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 1413–1418.
- [3] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. *Solid State Ionics*, 2001, **139**: 205–210.
- [4] Leon-Reina L. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**: 1142–1149.
- [5] Takahashi M. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, **139**: 304–309.
- [6] Shaula A L, Kharton V V, Marques F M B. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**: 2050–2061.
- [7] Sansom J E H. *Solid State Ionics*, 2004, **167**: 17–22.
- [8] Sansom J E H, Najib A, Slater P R. *Solid State Ionics*, 2004, **175**: 353–355.
- [9] Abram E J, Sinclair D C, West A R. *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**: 1978–1979.
- [10] Ball A L, Duroy H, Fourquet J L. *Mat. Res. Bull.*, 1988, **23**: 447–452.
- [11] Howard C J. *J. Appl. Cryst.*, 1982, **15**: 615–620.
- [12] Bouhaouss A, Laghizil A, Bensaoud A. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**: 743–747.
- [13] Saiful I M, Tolchard J R, Slater P R. *Chem. Commun.*, 2003. 1486–1487.
- [14] Tolchard J R, Saiful I M, Slater P R. *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**: 1956–1961.
- [15] Huang K, Tichy R S, Goodenough J B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 2565–2575.
- [16] Kilner J A, Brook R J. *Solid State Ionics*, 1982, **6**: 237–252.

Synthesis and Conducting Properties of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$

WANG Gui-Ling^{1,2}, ZHANG Mi-Lin¹, ZHAO Hui², HUO Li-Hua², SUN Li-Ping²

(1. College of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2. Laboratory Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The V-doped silicate oxyapatites $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{VO}_4)_x\text{O}_{1.5+0.5x}$ ($x=0, 0.5$ and 1) were synthesized successfully via a sol-gel method at 800°C. The apatite phases were characterized by X-ray diffraction (XRD). Conducting properties were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It is found that the conductivities are influenced by increasing vanadium content, the conductivity of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ is $5.23 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 700°C, it is about 5 times higher than $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$. The electrical conductivity of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1.5}$ is almost independent of the oxygen partial pressure from 10^5 to 1 Pa, but that of $\text{La}_9(\text{SiO}_4)_5(\text{VO}_4)\text{O}_2$ is minor increased. This result may indicate n-type electron conduction generated in the vanadium doped system.

Key words sol-gel method; oxyapatite; interstitial oxygen ion conduction; electrochemical impedance spectroscopy (EIS)