

文章编号: 1674-2869(2019)05-0453-04

# 锶锌双掺杂磷灰石型硅酸镧电解质的制备与表征

吴昌胜, 雷红, 黄江胜, 姚东辉, 程怡林, 黄志良\*  
武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘要:** 为了提升硅酸镧电解质在中低温时(500~800℃)的电导率,将氧化镧、正硅酸四乙酯与掺杂元素的氧化物做为主要原料,通过溶胶-凝胶法制备了锶、锌双掺杂的磷灰石型硅酸镧电解质材料  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$ ,采用X射线衍射、傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和变温介电测量系统对样品的物相、微观结构和电导率进行表征。结果表明锶和锌成功进入硅酸镧晶格中,且对晶体的结构与形貌影响较小,以掺量和烧结温度做为变量的研究显示,当Sr的掺量为0.2、Zn的掺量为1、烧结温度为1400℃时,所得到的电学性能最佳,其在800℃下的离子电导率达  $5.43 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,相较未掺杂的磷灰石型硅酸镧固体电解质的电导率  $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  有一定提高。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 固体电解质; 硅酸镧; 双位掺杂

中图分类号: O646 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.008

## Preparation and Characterization of Strontium and Zinc Doped Apatite Lanthanum Silicate Electrolyte

WU Changsheng, LEI Hong, HUANG Jiangsheng, YAO Donghui, CHENG Yilin, HUANG Zhiliang\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** To increase the conductivity of lanthanum electrolyte at the temperatures of 500–800℃, the electrolyte of Sr and Zn double doped  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$  was prepared by sol-gel method using  $\text{La}_2\text{O}_3$ , SrO, ZnO and tetraethoxysilane as raw materials. The phase, microstructure and conductivity of the samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and variable temperature dielectric measurement system. The results show that Sr and Zn successfully enter the lattice of lanthanum silicate, wielding little influence on the crystal structure and morphology. The maximum ionic conductivity of  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$  is  $5.43 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  in 0.2 mole ratio of Sr doping at 800℃, which is higher than un-doped  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ionic conductivity, and the best sintering temperature for  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{ZnO}_{25.2}$  electrolyte is 1400℃.

**Keywords:** sol-gel method; solid electrolyte; lanthanum silicate; double doped

近年来,固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cells, SOFCs)的研究方向主要是如何降低其运行温度。磷灰石型电解质材料硅酸镧,通式为  $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ,简称LSO,因其制备成本低、在中低温

范围有高的离子电导率与好的化学稳定性等优点,被认为是最有潜力的中低温电解质材料<sup>[1-5]</sup>。

研究表明LSO的导电机制为间隙氧导电<sup>[6-9]</sup>,引入其他离子来提高间隙氧的数量,可以有效地

收稿日期: 2019-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(51374155); 湖北省科技支撑计划(2014BCB034, 2015BAA105); 湖北省自然科学基金(2014CFB796)

作者简介: 吴昌胜, 硕士研究生。E-mail: 1044535788@qq.com

\*通讯作者: 黄志良, 教授, 博士。E-mail: hzl6455@126.com

引文格式: 吴昌胜, 雷红, 黄江胜, 等. 锶锌双掺杂磷灰石型硅酸镧电解质的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 453-456.

提高电解质的电学性能,因为间隙氧做为主要的电荷载流子,缺陷浓度越大,通道扩散效率就越高,其电导增强效应就越大。目前对于单掺杂已有一定的研究,雷红等<sup>[10]</sup>通过在Si位掺杂Zn的研究发现Zn在Si位的掺杂可有效提高电导率。李文昭等<sup>[11]</sup>进行了Cu和Ni的掺杂,发现Cu掺杂可有效提高LSO烧结体的电导率,而Ni在La位上掺杂则降低了烧结体的电导率。Gasparyan等<sup>[12]</sup>在Si位进行了Al和Fe混掺,所制备的 $\text{La}_{9.83}\text{Si}_5\text{Al}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_{26\pm\delta}$ 在700℃的电导率达到了 $2.04\times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 。Xiang等<sup>[13]</sup>对稀土元素掺杂进行了研究,其中 $\text{La}_9\text{YbSi}_6\text{O}_{27}$ 的电导率最好,在800℃时其电导率达到了 $1.03\times 10^{-2}\text{ S/cm}$ ,比 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 在800℃的电导率 $5.84\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 有很大的提升。Sansom等<sup>[14]</sup>用Ga在Si位掺杂,所制备的 $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{GaO}_{26.5}$ 在500℃下的电导率达到 $2.4\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。

由于目前对于双位掺杂的研究较少,本实验在课题组之前研究<sup>[10]</sup>的Zn掺杂LSO基础上进行双位掺杂,其结论中Zn为1时的掺杂效果最佳,若掺量小于1时,烧结过程中晶粒的生长不完全,烧结体的孔隙率会增大;若掺量大于1时,会出现过烧和晶界熔融。以上情况均会对电导率产生很大的影响,故本研究选用Zn在Si位掺杂其掺量为1,在La位则选用离子半径与La相近的Sr进行掺杂,这样易在La位成功掺杂,同时也可避免因离子半径相差较大在掺杂后破坏晶体结构。Sr与Zn双位掺杂的目的是为了引进更多的间隙氧离子,使 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 的电导率得到提高。采用溶胶-凝胶法进行掺杂前驱体的制备,并进行成型、烧结,成功制备了 $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$ 电解质,进行了电学性能的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与仪器

药品:氧化镧、氧化锌、氧化锶、无水乙醇、正硅酸四乙酯、尿素(分析纯,质量分数99.99%,国药集团化学试剂有限公司),氨水(分析纯,质量分数25%~28%,国药集团化学试剂有限公司),硝酸(分析纯,质量分数67%,国药集团化学试剂有限公司)。

仪器:分析天平(CPA1245,德国赛多利斯股份有限公司),恒温磁力搅拌机(85-2A,金坛市瑞华仪器有限公司),箱式节能电阻炉(GR.BF36/11,上海贵尔机械设备有限公司),鼓风式烘干箱(GSH101-0,上海广树机电有限公司),手动粉末压

片机(769YP-24B,北京新诺立华仪器有限公司),马弗炉(CQ-G43,洛阳纯青炉业有限公司),变温介电测量系统(GWM200,武汉普斯特仪器有限公司)。

### 1.2 实验方法

本实验采用溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>进行粉体合成。以正硅酸四乙酯为硅源、氧化镧为镧源、硝酸和无水乙醇为溶剂,氧化锶与氧化锌分别引入Sr和Zn。首先称取一定量的氧化镧、氧化锶和氧化锌,然后使其溶解于硝酸和无水乙醇的混合溶剂中,并在35℃进行水浴加热,调节PH至5~6,搅拌至溶液完全澄清再加入正硅酸四乙酯与尿素,持续搅拌待溶液澄清制得溶胶。将溶胶放入80℃的水浴锅中,经过2h形成前驱体凝胶。制得的前驱体凝胶在100℃下干燥除去凝胶中的水分,然后在600℃的马弗炉中进行点燃得到海绵状产物,研磨产物至细粉再在800℃下煅烧12h,得到目标粉体。取粉体0.8g,放入直径13mm的模具中,以300MPa的压力进行成型,然后在不同温度下进行烧结,最后将不同温度获得的成品进行表征。

### 1.3 测试与表征

采用转靶多晶粉末X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(Bruker D8 ADVANCE,德国)对不同掺杂含量的电解质进行分析。测试参数:铜靶,工作电压40kV,X射线波长0.15418nm,工作电流30mA,扫描速度 $4(^{\circ})/\text{min}$ ,扫描角度 $10\sim 80^{\circ}$ 。

采用智能型傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)仪(Thermo Nicolet Nexus, USA)对电解质分子结构及化学组成进行表征,扫描范围 $400\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 。

采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)(JEOLJSM5510LV,日本)对掺杂后的电解质烧结体的微观结构进行观察。

采用武汉普斯特仪器有限公司的变温介电测试系统(CHI 650C)对电解质在中温( $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ )进行电导率测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD与FT-IR表征

图1为不同含量的Sr、Zn掺杂的LSO电解质在800℃煅烧12h后的XRD图与FT-IR图,通式为 $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ),由图1(a)可以看出掺杂后的LSO与未掺杂的LSO的标准图谱(PDF#49-0443)基本一致,可观察到掺杂后的LSO的特征峰有向低角度偏移的趋势,这是由于掺杂元素Sr、Zn进入了LSO的晶格之中使晶格发

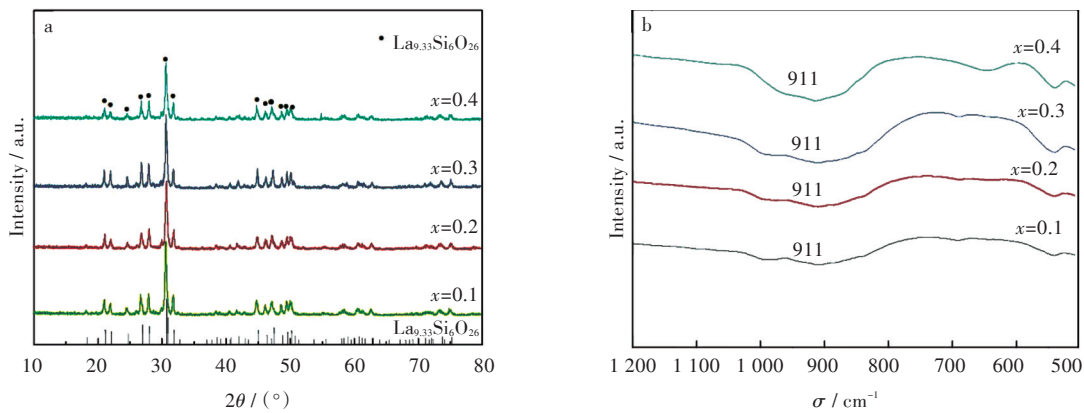


图1 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub>在800℃煅烧12 h:(a)XRD图,(b)FT-IR图

Fig. 1 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub> sintered at 800 °C for 12 h:(a) XRD patterns,(b)FT-IR spectra

生了膨胀,导致了特征峰向低角度偏移,表明掺杂已经成功,而且LSO的晶体结构也未被破坏。

由图1(b)中可看出在911 cm<sup>-1</sup>处均有吸收峰的出现,911 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为[ZnO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>的非对称伸缩振动特征峰,由此可判断Zn已经在Si位进行了掺杂,并可以证明Sr的掺入并未破坏硅氧四面体的结构,可得知Sr是在La位进行的掺杂。

2.2 SEM形貌分析

图2为在不同温度下烧结的La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.2</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25.2</sub>

的SEM图。图2(a)是在1 300℃烧结3 h后的形貌,可观察到烧结体的晶粒紧密的堆积在一起,晶界明显,但晶粒并不均匀,且孔隙较多,这可能是烧结温度过低,导致部分晶粒生长不完全。图2(b)是在1 400℃烧结3 h的形貌,烧结体的晶粒致密,孔隙较少,烧结效果好。图2(c)为1 500℃烧结的样品形貌,部分晶界发生了熔融,孔隙率高,效果较1 400℃差。

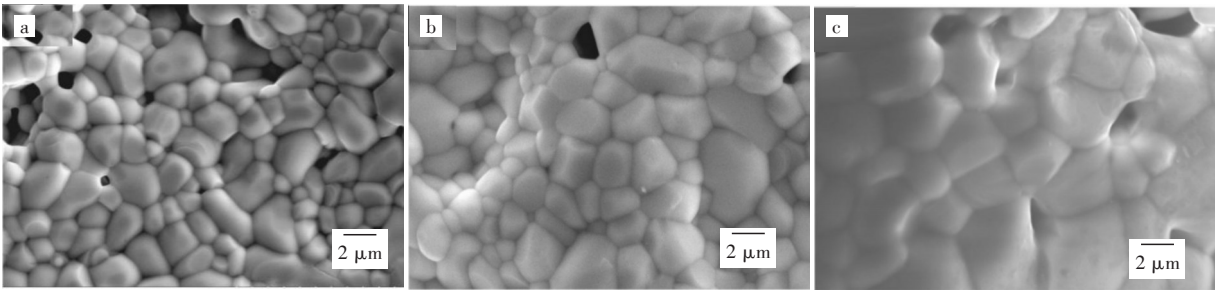


图2 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.2</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25.2</sub>在不同温度下烧结3 h后的SEM图:(a)1 300℃,(b)1 400℃,(c)1 500℃

Fig. 2 SEM images of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.2</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25.2</sub> sintered 3 h at different temperatures:(a)1 300 °C,(b)1 400 °C,(c)1 500 °C

图3(a)~图3(d)分别是La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub>掺杂量为0.1,0.2,0.3,0.4的SEM图。图3(a)中颗粒松散,孔隙多烧结效果较差;图3(b)中的颗粒堆积紧密,孔隙少烧结效果好;图3(c)中烧结体的颗粒堆积的较为紧密,但孔隙较大,整体的烧结效果一般;图3(d)的颗粒松散,孔隙多,整体烧结效果差。由烧结体的SEM图可以确定Sr的掺杂量为0.2时的烧结效果最佳。

2.3 电性能分析

图4为La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub>(x=0.1,0.2,0.3,0.4)在不同温度下的电导率,可看出Sr的掺入使整体的电导率较La<sub>0.33</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25</sub>在800℃的电导率(2.1×10<sup>-2</sup> S/cm)有所降低,较未掺杂的LSO在800℃的电导率(1.7×10<sup>-3</sup> S/cm)有所提高,但随着Sr的掺入

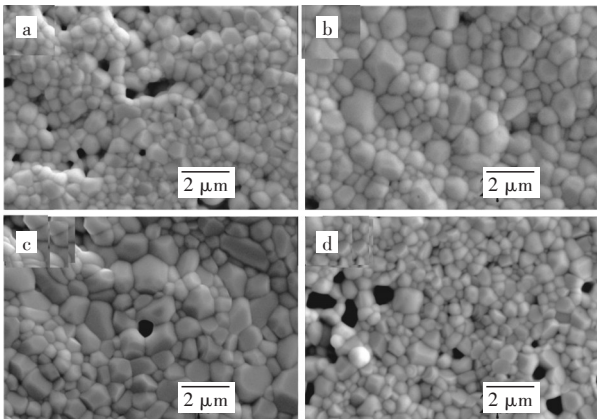


图3 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub>在1 400℃煅烧后的SEM图:  
(a)x=0.1,(b)x=0.2,(c)x=0.3,(d)x=0.4

Fig. 3 SEM images of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>ZnO<sub>25+x</sub> sintered at 1 400 °C:  
(a)x=0.1,(b)x=0.2,(c)x=0.3,(d)x=0.4



量的变化,电导率也随之改变,在 $x=0.2$ 时电导率达到这个体系的最大值,即在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电导率为 $5.43\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ ,当 $x>0.2$ 时电导率呈下降的趋势。产生这种现象的原因可能是在 $x=0.1$ 时烧结的致密度较低,孔隙率高使整体的电导率降低,当掺量为 $x=0.2$ 时由于致密度的提高,电导率也随之增加,Sr的掺入虽然引入了间隙氧离子但同时可能对间隙氧离子通道产生一定的阻碍,使得整体的电导率低于 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_5\text{ZnO}_{25}$ ,当Sr的掺量继续增加时,其烧结的致密度变低,而且随着Sr掺量的增加对间隙氧离子通道的阻碍也更明显,电导率也随之呈下降趋势。

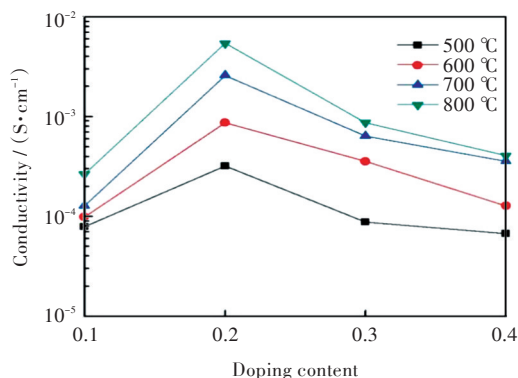


图4  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 在不同温度下的电导率

Fig. 4  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x\text{Si}_5\text{ZnO}_{25+x}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) conductivities at different temperatures

### 3 结 语

1)采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法对 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 进行Sr、Zn双掺杂,XRD表征表明Sr、Zn成功掺入 $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 中,并且未破坏LSO的晶体结构。

2)通过SEM分析了不同温度烧结的样品的形貌,确定了Sr、Zn双掺杂LSO的最佳烧结温度为 $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3)最佳掺量即Sr为0.2、Zn为1时所制备的 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.2}\text{Si}_5\text{ZnO}_{25.2}$ 在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电导率为 $5.43\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。

4)Sr、Zn的掺入可以提高LSO的电导率,但与单掺杂Zn相比,Sr的掺入虽然可以引入间隙氧离子但同时也会对间隙氧离子通道造成阻碍,从而降低电导率。

### 参考文献

[1] TIAN C, LIU J L, CAI J, et al. Direct synthesis of  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ultrafine powder via sol-gel self-combustion method [J]. Cheminform, 2010, 458(1/2): 378-382.  
[2] 左敏,黄依琴,柏佩文. 固体氧化物燃料电池材料研

究进展与产业化现状[J]. 新材料产业, 2015(10): 49-53.

- [3] 韩炳旭,王岭,戴磊,等. 磷灰石型硅酸镧基氧离子导体研究进展[J]. 功能材料, 2013, 44(增刊1): 21-27.  
[4] 田立朋,任志华. 磷灰石结构硅酸镧氧离子导体的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(20): 216-219.  
[5] LIU Y X, WANG S F, HSU Y F, et al. Solid oxide fuel cells with apatite-type lanthanum silicate-based electrolyte films deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. Journal of Power Sources, 2018, 381: 101-106.  
[6] SANSOM J E H, KENDRICK E, TOLCHARD J R, et al. A comparison of the effect of rare earth vs Si site doping on the conductivities of apatite-type rare earth silicates [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 10(8): 562-568.  
[7] MINESHIGE A, OHNISHI Y, SAKAMOTO R, et al. Effect of cation doping on ionic and electronic properties for lanthanum silicate-based solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 195-199.  
[8] LEÓN-REINAL, LOSILLA E R, MARTÍNEZ-LARA M, et al. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, 14(7): 1142-1149.  
[9] ZENG Y Z, MAO P L, JIANG S P, et al. Prediction of oxygen ion conduction from relative Coulomb electronic interactions in oxyapatites [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4524-4532.  
[10] 雷红,李文昭,马东,等. 锌掺杂 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质的制备与电导率研究[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 400-404.  
[11] 李文昭,黄志良,陈常连,等. 过渡元素掺杂固体电解质的制备及电性能[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(4): 350-356.  
[12] GASPARYAN H, NEOPHYTIDES S, NIAKOLAS D, et al. Synthesis and characterization of doped apatite-type lanthanum silicates for SOFC applications [J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 158-162.  
[13] XIANG J, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates [J]. Electrochimica Acta, 2012, 65: 251-256.  
[14] SANSOM J E H, TOLCHARD J R, SLATER P R, et al. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases  $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+x}$  doped with Ga[J]. Solid State Ionics, 2004, 167(1/2): 17-22.  
[15] 黄志良,鲁冕,石月,等. 碱土掺杂硅酸镧电解质材料的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(11): 44-49.