

文章编号:1674-2869(2011)09-0039-07

# Sr 和 Nd 掺杂对 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质性能的影响

陈亚男,喻俊,黄志良\*,胡威峰,鲁冕,田兴  
(武汉工程大学材料与科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用尿素-硝酸盐燃烧法对磷灰石型 LSO 电解质进行了三价稀土元素 Nd 和二价碱土元素 Sr 的 La 位掺杂,对合成样品进行 XRD、SEM 分析表征,并测试和分析了样品的电导率.结果表明:Sr、Nd 掺杂对 LSO 的晶体结构、物相和形貌产生的影响很小,而适量的掺杂可有效提高 LSO 的氧离子传输性能.当掺杂 $x=0.3$ 时, $\text{La}_{0.33}\text{Mx}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ( $\text{M}=\text{Sr}、\text{Nd}$ )具有最高离子电导率, $\text{La}_{0.33}\text{M}_{0.3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 在 500 ℃时的电导率分别为  $7.248\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $1.782\times10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nd 掺杂不仅可以提高电导率,还可以降低传导活化能,相比于 Sr 掺杂更有利于 LSO 在中低温 SOFCs 中的应用.实验认为,Sr、Nd 掺杂的 LSO 属于间隙氧传导机制,掺杂可以提高间隙氧的数量,间隙氧相比阳离子空位对 LSO 电导率的影响更大.

**关键词:**燃烧合成;硅酸镧;固体电解质;掺杂;离子电导率

**中图分类号:**Q611.4;Q653      **文献标识码:**A      **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.010

## 0 引 言

磷灰石型  $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (简写 LSO) 电解质在固体电解质(SOFCs)应用中比其它稀土硅酸盐固体电解质具有更高的中低温氧离子传输性能,通过掺杂改善其电性能是研究的热点<sup>[1-2]</sup>. 氧基磷灰石电解质材料的晶体结构为六方晶系( $\text{p}6_3/\text{m}$ 空间群)且由一  $\text{SiO}_4$  四面体阴离子基团和具有 7, 9 两种配位数的 La 位阳离子组成,氧离子因占据结构内的导电通道而使得这类材料具有较高的氧离子电导率<sup>[3-5]</sup>.

掺杂主要是为了提高 LSO 阳离子空位和间隙氧的数量,从而达到提高 LSO 电性能目的. 现今的研究表明间隙氧比阳离子空位更有利于改善电解质的电导率<sup>[6-11]</sup>. 因此,通过掺杂提高间隙氧的数量,从达到提高 LSO 电导率的目的,是可行性较高的掺杂思路.

在已知的掺杂工艺中,湿法掺杂更利于实现分子或原子级别的均匀混合. 本实验采用尿素-硝

酸盐燃烧法对 LSO 电解质进行了三价稀土元素 Nd 和二价碱土元素 Sr 的 La 位掺杂,对合成样品进行了各种分析表征. 研究了  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  掺杂对电解质电性能的影响,最后对掺杂电解质的导机理进行了初步探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用试剂与仪器如表 1、表 2 所示.

表 1 试剂  
Table 1 Reagent

名称	等级	纯度	厂家
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	分析纯	99.99%	国药集团
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	分析纯	99.99%	国药集团
$\text{La}_2\text{O}_3$	分析纯	99.99%	国药集团
TEOS	分析纯	98%	国药集团
$\text{HNO}_3$	分析纯	65%~68%	国药集团
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	分析纯	99%	国药集团
$\text{NH}_4\text{OH}$	分析纯	99%	国药集团

收稿日期:2011-05-22  
基金项目:湖北省教育厅重大项目(Z20091501);国家自然科学基金项目(50874081)  
作者简介:陈亚男(1987-),男,湖北荆州人,硕士研究生.研究方向:功能材料.  
指导老师:黄志良,男,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的功能与应用.\* 通信联系人

表 2 仪器  
Table 2 Instruments

仪器名称	仪器型号	仪器参数	生产厂家
分析天平	CPA1245	精度(0.1 mg)	德国赛多利斯股份有限公司
变频行星式球磨机	XQM-2L	公转(50~400 r/min); 自转(100~800 r/min)	南京科析实验仪器研究所
粉末压片机	769YP-24B	压力范围 (0~1 999.84 Pa)	天津市科器高新技术公司
箱式节能电阻炉	SX2-5-12	精度(±1 ℃)	湖北英山建力电炉制造有限公司
电化学工作站	CHI650C	频率范围 (1~100 kHz, 振幅 0.005 V)	上海辰华仪器有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体合成 实验以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TEOS 为基础原料,前驱体的制备在乙醇溶液体系中进行.具体步骤为:把 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于适量硝酸和无水乙醇的混合溶液中,待溶液澄清后,加入适量氨水调节溶液的 pH 值为 5~6,再加入适量尿素作为燃料.最后,按照化学计量比加入一定量的 TEOS 和含掺杂元素化合物([La]:[Si]:[M]=9.33:6:*x*;其中 M=Sr,Nd).确定元素的掺杂量分别为 *x*=0.1,0.2,0.3,0.4.前驱体溶液经水浴加热和干燥后,可形成用于燃烧反应的前驱体凝胶.

1.2.2 LSO 粉体的燃烧合成 由图 1 中 DSC-TGA 曲线得出如下前驱体热处理制度:把前驱体凝胶放入预热至 400 ℃ 的电炉中点燃.凝胶快速燃烧,发出明亮的火焰并伴随刺激性气味白色烟雾.燃烧反应持续约 5 min,产物为纯白色海绵状的 LSO 泡沫.易碎的电解质泡沫经研磨后,在 800 ℃ 下煅烧 12 h,以提高 LSO 粉末的结晶度.

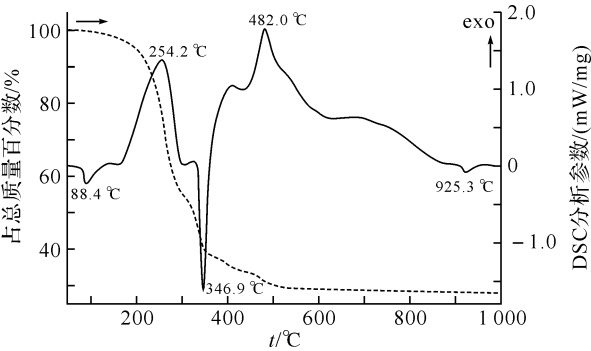


图 1 LSO 凝胶的 DSC-TGA 曲线

Fig. 1 DSC-TGA curves of the LSO gel

1.2.3 成型与烧结 分别称取 0.8 g 各组分

LSO 电解质粉体,放入压片机的磨具中,在 50 MPa 压力下预压,而后经过在 90~300 MPa 的压力下进行二次压片,得到的素坯在 120 ℃ 下干燥 2 h.素坯直径 13 mm,厚度范围在 1~2 mm.最后将各组分素坯在 1 400 ℃ 下进行烧结,升温速度 2 ℃/min,保温 3 h 后冷却,取出待用.

1.3 测试与分析方法

采用德国耐驰 STA 409 PC/PG 同步热分析仪对 LSO 前驱体凝胶进行差示扫描量热和热重分析(DSC-TGA),以确定前驱体燃烧时的物理化学变化(测试环境为空气气氛,温度范围 40~1 000 ℃,升温速率 5 ℃/min);采用日本理学 Vtima II,X 射线衍射仪(Cu K $\alpha$ , $\lambda$ =0.154 18 nm)对不同元素掺杂量的电解质行了物相分析;采用日本 JEOL JSM 5510LV 扫描电子显微镜(SEM)观察了不同元素掺杂量电解质烧结体的微观结构形貌;采用电化学工作站(CHI650C)测定了不同元素掺量电解质烧结体在不同温度下的交流阻抗谱,并运用 ZSimpWin 3.10 阻抗分析软件计算电解质的电导率.

2 结果与讨论

实验分别进行了 Sr 和 Nd 对 LSO 掺杂的研究,并对合成的电解质进行了 XRD、SEM、电性能分析.为了更好的研究不同元素的掺杂对 LSO 电解质性能的影响,下面对 Sr 和 Nd 的掺杂结果分开讨论,最后进行掺杂导电机理的综合分析.

2.1 掺杂 Sr 的 La<sub>9.33</sub>Sr<sub>*x*</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+ $\delta$</sub>  电解质性能研究

2.1.1 XRD 分析 如图 2 所示,为燃烧合成的 La<sub>9.33</sub>Sr<sub>*x*</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+ $\delta$</sub> (*x*=0.1,0.2,0.3,0.4)电解质粉体的 XRD 图谱,表 3 为其晶体学参数.从图表中可知,四个样品(*x*=0.1,0.2,0.3,0.4,*x* 为掺杂的化学计量数)的衍射图谱与没掺杂的 LSO (*x*=0)的衍射图谱形状基本相同,这说明 Sr 的掺杂没有破坏电解质的 p6<sub>3</sub>/m 磷灰石晶体结构.随着 *x* 值的增大,衍射图谱有逐渐向低衍射角移动的趋势,这是由于掺杂使得 LSO 的晶格膨胀,这也说明 Sr 融入了 LSO 的晶格里面.另外,通过对照 LSO 的标准衍射峰,可以发现掺杂并没有导致 La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 和 La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等杂质相的产生,这与 Zhang H 等人的研究结果类似<sup>[12]</sup>.尿素-硝酸盐燃烧法可以实现原料在原子或者分子水平的混合,保证了掺杂的顺利进行.

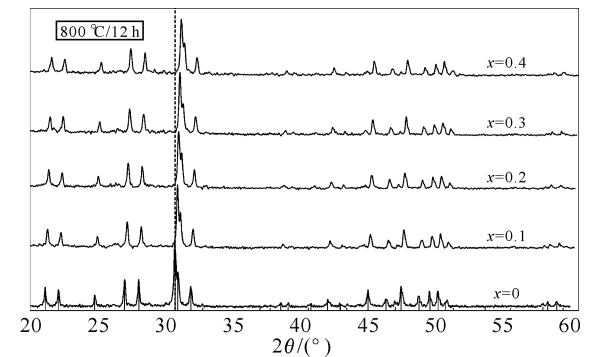


图 2 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> 在 800 °C 煅烧 12 h 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> powders calcined for 12 h at 800 °C

表 3 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 的晶体学参数

Table 3 The crystal parameters of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub>

x	0.4	0.3	0.2	0.1	0
a=b(nm)	0.978 00	0.975 1	0.974 4	0.973 7	0.972 3
c(nm)	0.719 4	0.718 1	0.717 5	0.716 3	0.718 8
V(nm <sup>3</sup> )	0.606 52	0.604 68	0.603 64	0.602 15	0.588 47
Space group	p6 <sub>3</sub> /m	p6 <sub>3</sub> /m	p6 <sub>3</sub> /m	p6 <sub>3</sub> /m	p6 <sub>3</sub> /m

2.1.2 SEM 分析 如图 3 所示,为 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> (x=0.2, 0.4) 素坯在 1 400 °C 烧结 3 h 后,烧结体表面的 SEM 图。从图中可知,烧结体的颗粒排列紧密且粒度比较均匀,颗粒间的界限明显。Sr 的掺杂对 LSO 烧结体微观形貌没有明显的影响,烧结体的结构并没有因为 x 值的变化而出现不同。同时也说明了,在该温度制度下,LSO 有着较高的致密度。

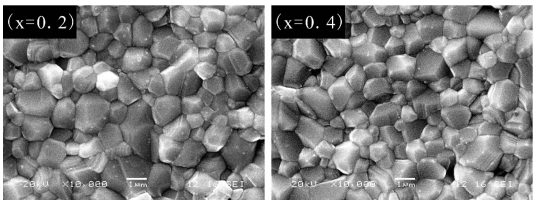


图 3 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> (x=0.2, x=0.4) 在 1 400 °C 下烧结后的 SEM 图(表面)

Fig. 3 SEM images of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> (x=0.2, x=0.4) sintered at 1 400 °C (surface)

2.1.3 电性能分析 如图 4 所示,为 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> 电解质在 1 400 °C 烧结 3 h 后烧结体的电导率与温度的关系图。从图中可知,烧结体电导率的 ln(σT) 与 1 000/T 呈良好的线性关系,满足 Arrhenius 经验公式。当 x=0.1 时,烧结体电导率比 LSO 有较大提高(4.837 × 10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup>, 500 °C)。随着 Sr 掺杂量的增加,烧结体的电导率

也随着增加,当 x=0.3 时电导率达到最大,在 500 °C 电导率为 7.248 × 10<sup>-3</sup> S · cm<sup>-1</sup>。这是因为, Sr 掺入到 LSO 的晶格中后,增加了晶体中结构中间隙氧的数量 δ。磷灰石型 LSO 晶体结构中的间隙氧是离子传输的载体,载流子数量 δ 的增加,提高了氧离子的传输浓度,从而最终表现为 LSO 的导电性的提高<sup>[13]</sup>。

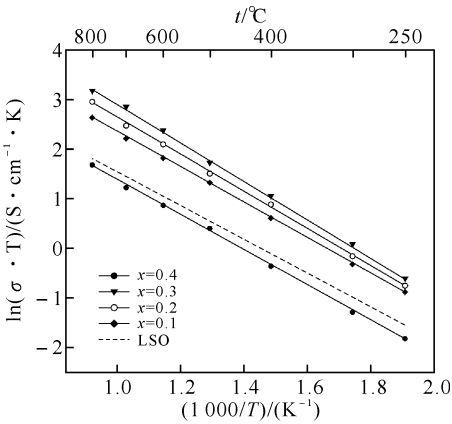


图 4 La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub> 的电导率与温度的关系曲线

Fig. 4 The relation curve between temperature variation and the conductivity of La<sub>0.33</sub>Sr<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+δ</sub>

值得注意的是,当 Sr 元素掺入量继续增加到 x=0.4 时,烧结体的电导率反而下降,甚至低于没有掺杂的 LSO。这是因为, Sr 掺入到 LSO 的晶格中时,增加了间隙氧的数量的同时也使得磷灰石晶格中的空隙率下降,当 Sr 的掺杂量过大会阻碍氧基通道中氧离子的传输,从而使得烧结体的电导率明显下降。另外,由于 Sr 的离子半径(r=0.112 nm)比 La 的离子半径(r=0.106 1 nm)大,过量的掺入 Sr 甚至有可能发生 La 位的取代而造成氧基通道的畸变,而且随着 Sr<sup>2+</sup> 含量的持续增加,会导致阳离子空位过少,使得间隙氧浓度相对变低,不利于肖特基缺陷的产生,这些都会直接导致 LSO 总的离子电导率的下降<sup>[14-16]</sup>。因此,合适的 Sr 掺入量会有效提高 LSO 的导电性能,过量的 Sr 掺入反而会损害 LSO 的导电性。

将 Arrhenius 经验公式进行变换后,可以根据电解质的 ln(σT) 与 1 000/T 曲线图计算出电解质的活化能。变换后的公式如下:

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - T \frac{\Delta E_a}{k}$$

Boltzmann 常数 k=1.380 65 × 10<sup>-3</sup> J · K<sup>-1</sup>。通过计算图 4 中 Arrhenius 曲线的斜率得到活化能 ΔE<sub>a</sub>,最后将活化能换算成以电子伏特来表示。

表 4  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  烧结体的电性能数据

Table 4 Electrical performance data of $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered body		
试样	电导率 $\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	活化能 $E_a/\text{eV}$
$x=0$	$2.28 \times 10^{-3}$	0.363
$x=0.1$	$4.837 \times 10^{-3}$	0.377
$x=0.2$	$5.819 \times 10^{-3}$	0.416
$x=0.3$	$7.248 \times 10^{-3}$	0.417
$x=0.4$	$1.921 \times 10^{-3}$	0.365

注:  $T=773\text{ K}$

如表 4 所示,为  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  固体电解质在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  测试的电性能数据. 从表中可知,随着 Sr 掺入量的增加,LSO 的活化能有增加的趋势. 这是由于大离子半径 Sr 的掺入,虽然增加了载流子的浓度,但是在一定程度上对传输氧离子的通道起到了一定的阻碍作用,因此导致了电解质活化能的增大,也验证了前面的分析结论.

2.2 掺杂 Nd 的  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  电解质材料性能研究

2.2.1 XRD 分析 如图 5 所示,为  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 电解质粉体  $800\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 12 h 后的 XRD 图谱,表 5 为其晶体学参数. 从图表可知,样品 ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 的衍射图谱与 LSO ( $x=0$ ) 的衍射图谱形状基本相同,这也说明 Nd 掺杂没有破坏 LSO 的  $\text{p6}_3/\text{m}$  磷灰石晶体结构. 随着  $x$  值的增大,  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  的衍射峰呈现与  $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  类似的左移趋势,这是由于 Nd 掺入到 LSO 的晶格中造成晶格的体积增大. 掺杂的电解质与 LSO 标准衍射峰对照,发现 Nd 的掺杂并没有导致  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  等杂质相的产生,而其也没有出现  $\text{Nd}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  的衍射峰的,说明掺杂后的 LSO 依然能够保持磷灰石结构单相.

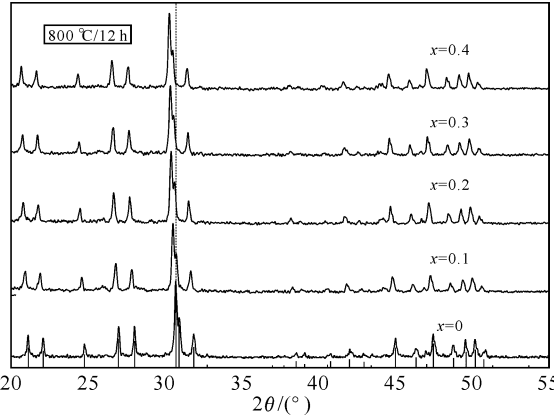


图 5  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 12 h 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  powders calcined for 12 h at  $800\text{ }^\circ\text{C}$

表 5  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 的晶体学参数

Table 5 The crystal parameters of $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )					
$x$	0.4	0.3	0.2	0.1	0
$a=b/\text{nm}$	0.970 7	0.970 9	0.971 4	0.972 0	0.972 3
$c/\text{nm}$	0.719 4	0.718 9	0.719 3	0.720 1	0.718 8
$V/\text{nm}^3$	0.606 35	0.604 29	0.602 76	0.600 33	0.588 47
Space group	$\text{p6}_3/\text{m}$	$\text{p6}_3/\text{m}$	$\text{p6}_3/\text{m}$	$\text{p6}_3/\text{m}$	$\text{p6}_3/\text{m}$

2.2.3 SEM 分析 Nd 掺杂制得  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 素坯在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 3 h 后,致密度均达到了 95% 以上. 这可能是由于 La 和 Nd 同属镧系元素,具有类似的物化性质和离子半径<sup>[17]</sup>.

如图 6 所示,为  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_{0.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.3$ ) 烧结体表面及断面的 SEM 图. 从图 6(a) 可知,烧结体的颗粒排列非常致密,颗粒粒度均匀而且界限清楚. Nd 的掺杂没有对 LSO 的微观形貌产生影响,这也得益于 La 和 Nd 性质的相似<sup>[17]</sup>. 从图 6(b) 可知烧结体断面呈良好的熔融状态,烧结体内部有分布均匀的孔道,孔径分布较窄,平均孔径约为  $0.2\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ . 这是由 LSO 的六方磷灰石晶体结构所决定的.

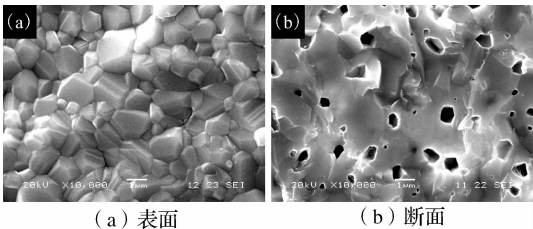


图 6  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.3$ ) 在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结后的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $x=0.3$ ) sintered at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$

2.3 电性能分析

如图 7 所示,为  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  电解质在  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 3 h 后烧结体的电导率与温度的关系图. 从图中可知,烧结体的  $\ln(\sigma T)$  与  $1000/T$  呈现良好的线性关系,满足 Arrhenius 经验公式. 随着 Nd 掺入量的逐渐增加,烧结体呈现出与 Sr 掺杂类似的变化,电导率在一定的范围内逐渐变大. 当  $x=0.3$  时,  $\text{La}_{9.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  的电导率在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时电导率达到了  $1.782 \times 10^{-2}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 这是因为 Nd 的掺入,使得 LSO 晶体中间隙氧的数量  $\delta$  增加,晶格中载流子数量的增加有利于固体电解质电导率的增大. 但是烧结体的电导率并不是随着  $x$  的变大而一直增大的,当掺入量  $x=0.4$  时,烧结体的电导率反而有所下降. 这是因为,

Nd 同 Sr 一样掺入到 LSO 的晶格中后,在增加氧基通道中载流子数量的同时使得 LSO 晶格中的空隙率下降,过量掺入 Nd 会最终导致  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  电解质导电性能的下降. 掺杂元素过量还有可能会发生 La 位的取代,而且  $\text{Nd}^{3+}$  与  $\text{La}^{3+}$  的等价取代不会引入间隙氧. 由于 Nd 的离子半径( $r=0.099\ 5\ \text{nm}$ )小于 La 的离子半径( $r=0.106\ 1\ \text{nm}$ ),因此发生 La 位的取代不会对磷灰石晶体结构产生太大的影响,因此对烧结体的电导率的降低没有 Sr 过量时那么明显. 另外,增加 LSO 晶体中间隙氧的数量有利于提高电导率,但是过量的阳离子掺杂不仅妨碍氧离子的传输,引入过多的间隙氧还需要晶格产生更多的畸变以容纳晶体中被排挤的氧原子,这些都不利于 LSO 电导率的提高<sup>[18-19]</sup>.

出较高的导电性. 而且随着温度的增加,电导率也逐渐增大. 如果 Nd 过量掺入,可能会因发生 La 位取代而使得活化能降低,但是这同样也会导致电导率的降低. 因此,适量 Nd 掺杂可以提高 LSO 的电导率和降低传导活化能,有利于 LSO 在中低温条件下的应用.

### 3 Sr 和 Nd 掺杂 LSO 电解质的导电机理

$\text{La}_{0.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$  ( $0\leq x\leq 0.34$ ) 电解质为非化学计量组成,属于阳离子空位以及氧过量的磷灰石型电解质. 根据 M. S. Islam 等人的研究结论可知,此类电解质的氧离子传导机制属于间隙氧传导<sup>[20]</sup>. 由于实验合成的 LSO 为非化学机理的阳离子空位型电解质,因此也属于间隙氧传导. 同时,由于控制 Nd、Sr 的掺杂量在  $0\sim 0.4$ ,可知在 LSO 基础上掺杂合成的  $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr}、\text{Nd}$ ) 的传导机制也应该属于间隙氧传导,上述的研究也表明适量增加间隙氧的数量可以有效提高磷灰石型硅酸镧电解质的离子电导率.

如图 8 所示,为 Sr、Nd 掺杂量与 LSO 烧结体电导率的关系曲线. 从图中可知,在相同的测试温度和掺杂量( $0\sim 0.3$ )下,Nd 掺杂比 Sr 掺杂更能提高 LSO 的氧离子电导率. 这可能是由于相同的掺杂量下,三价的  $\text{Nd}^{3+}$  比二价的  $\text{Sr}^{2+}$  能够引入更多的间隙氧. 尽管  $\text{Nd}^{3+}$  比  $\text{Sr}^{2+}$  对氧离子的电子束缚力更大,但是综合而言间隙氧的浓度对氧离子传输的影响仍然占主导. 因此,最终的结果是  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  电解质表现出比  $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  的电解质更高的氧离子传输性能. P. J. Panteix 和 L. L. Reina 等人的研究证明,氧离子空位和间隙氧的增加都有利于电导率的提高<sup>[13,17,21-22]</sup>. 可知,随着掺杂量的增加,在提高间隙氧离子数量的同时晶格中阳离子空位的数量正在逐步减少,但是电解质依然表现出电导率的上升,这也说明间隙氧离子比阳离子空位对电解质电导率的影响更大.

另外值得注意的是,当 Sr、Nd 的掺杂量过大(如  $x=0.4$ )时,电解质的电导率都表现出不同幅度的下降. 这是因为,间隙氧的传输是平行 C 轴的正弦曲线传导路径,过多的掺杂可能导致磷灰石晶格的空隙率过小,阻碍了氧离子的传输,最终表现为电导率的下降.

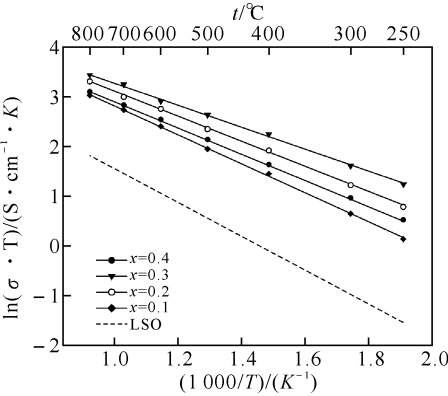


图 7  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  的电导率与温度的关系曲线  
Fig. 7 The relation curve between temperature variation and the conductivity of  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$

如表 6 所示,为  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  固体电解质在  $500\ ^\circ\text{C}$  测试的电性能数据. 从表中可知,随着 Nd 掺入量的增加,LSO 的活化能逐渐减小. 这是由于 Nd 的离子半径较小,掺入到 LSO 的晶格中虽然会对氧基通道中氧离子的传输起到阻碍作用,但是同时也会增加载流子的数量,在这个过程中  $\sigma$  值的增大对电导率的影响占据主导作用,因此  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  在较低温度下已经展现

表 6  $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$   
烧结体的电性能数据 ( $T=773\ \text{K}$ )

Table 6 Electrical performance data of $\text{La}_{0.33}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered body ( $T=773\ \text{K}$ )		
试样	电导率 $\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	活化能 $E_a/\text{eV}$
$x=0.1$	$8.970 \times 10^{-3}$	0.363
$x=0.2$	$1.342 \times 10^{-2}$	0.310
$x=0.3$	$1.782 \times 10^{-2}$	0.276
$x=0.4$	$1.089 \times 10^{-2}$	0.232

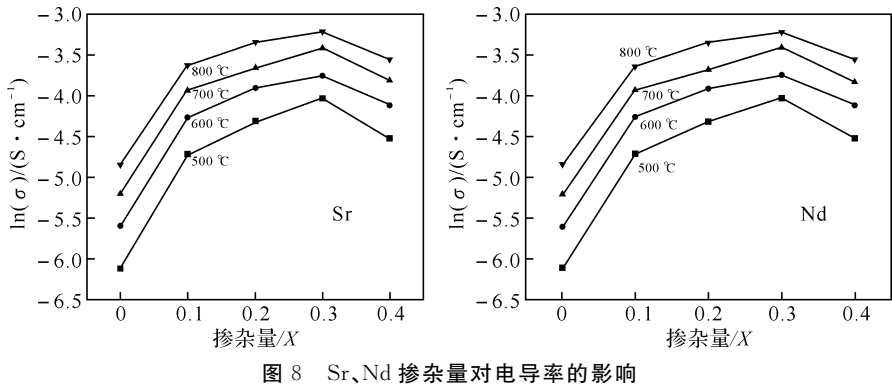


图 8 Sr、Nd 掺杂量对电导率的影响

Fig. 8 Influence of doping concentration of Sr and Nd on the conductivity

4 结 语

a. 采用尿素-硝酸盐燃烧法对磷灰石型 LSO 电解质进行了 Sr、Nd 的掺杂。通过对样品进行 XRD、SEM 分析发现,掺杂对 LSO 电解质的物相和烧结体的形貌的影响很小。

b. 研究了 Sr、Nd 掺杂对 LSO 电性能的影响。发现适量的掺杂会有效提高 LSO 的离子电导率,过量的掺杂反而会降低离子电导率。当掺杂量  $x=0.3$  时,  $La_{9.33}M_x(SiO_4)_6O_{2+\delta}$  ( $M=Sr, Nd$ ) 具有最高离子电导率, Sr、Nd 掺杂电解质 500 °C 电导率分别为  $7.248 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 、 $1.782 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ 。

c. 通过阿伦里乌斯曲线计算了  $La_{9.33}M_x(SiO_4)_6O_{2+\delta}$  电解质在 500 °C 的活化能。发现 Sr 掺杂提高了电解质活化能,而 Nd 掺杂对活化能的影响不是很明显,这可能与阳离子的半径有关系 ( $Sr^{2+} \geq La^{3+} \geq Nd^{3+}$ )。

d. 探讨了 Sr、Nd 掺杂 LSO 电解质的导电机理。实验认  $La_{9.33}M_x(SiO_4)_6O_{2+\delta}$  的传导机制属于间隙氧传导机制,适量的 Sr、Nd 掺杂增加了晶格中间隙氧的数量,有利于电导率的增大;间隙氧比阳离子空位对 LSO 电解质的电导率影响更大。

参考文献:

[1] 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.

[2] Zhang L, He H Q, Wu H, et al. Synthesis and characterization of doped  $La_9Asi_6O_{26.5}$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) oxyapatite electrolyte by a water-based gel-casting route[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(11):6862-6874.

[3] 张兰. 磷灰石结构电解质  $La_{10-x}Si_6O_{27-1.5x}$  的合成及电性质[J]. 电源技术研究与设计, 2009, 33(11):980-884.

[4] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, et al. Ionic conductivity of lanthanoid silicates,  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er$  and  $Yb$ ) [J]. J Mater Chem, 1995(5): 1801-1805.

[5] Nakayama S, Aono H, Sadaoka Y. Ionic conductivity of  $Ln_{10}(SiO_4)_6O_3$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Gd$  and  $Dy$ ) [J]. Chem Lett, 1995, 24: 431.

[6] Nakayama S, Higuchi Y, Kondo Y, et al. Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics [J]. Solid State Ionics, 2004, 170: 219 - 223.

[7] Nakayama S, Sakamoto M. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  ( $RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) [J]. J Eur Ceram Soc, 1998, 18: 1413-1418.

[8] McFarlane J, Barth S, Swaffer M, et al. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems,  $La_{9.33+x}Si_{6-y}MyO_{26+z}$  ( $M = Co, Fe, Mn$ ) and  $La_8Mn_2Si_6O_{26}$  [J]. Ionics, 2002 (8): 149-154.

[9] Sansom J E H, Tolchard J R, Slater P R, et al. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases  $La_{10-x}Si_6O_{26+z}$  doped with Ga[J]. Solid State Ionics, 2004, 167: 17-20.

[10] Najib A, Sansom J E H, Tolchard J R, et al. Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors [J]. Dalton Trans, 2004(19):3106-3109.

[11] Yoshioka H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates [J]. J Alloys Compd, 2006, 408-412: 649-652.

[12] Zhang H, Li F, Jin J. Synthesis and characterization of (Mg, Al)-doped apatite-type lanthanum germinate[J]. Solid State Ionics, 2008, 179: 1024-1028.

[13] León-Reina L, Porras-Vázquez J M, Losilla E R, et al. Interstitial oxide positions in oxygen-excess oxy-apatites [J]. Solid State Ionics, 2006, 177: 1307-1315.

[14] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. A powder

neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases,  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [J]. Solid State Ionics, 2001, 139(3/4): 205-210.

[15] Islam M S, Tolchard J R, Slater P R. An apatite for fast oxide ion conduction[J]. Chem Commun, 2003: 1486-1487.

[16] Tolchard J R, Islam M S, Slater P R. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials  $\text{La}_{0.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  [J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1956-1961.

[17] Tolchard J R, Slater P R, Islam M S. Insight into doping effects in apatite silicate ionic conductors [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17: 2564-2571.

[18] Slater P R, Sansom J E H, Tolchard J R. Development of apatite-type Oxide ion conductors [J]. The chemical record, 2004, 4: 373-384.

[19] Irvine J T S, Corcoran D J D, Cull P A. Structure and ionic conduction in solids[J]. Nordic Energy Workshop, 2000: 37-40.

[20] Islam M S, Tolchard J R, Slater P R. An apatite for fast oxide ion conduction[J]. Chem Commun, 2003:1486-1487.

[21] Panteix PJ, Julien I, Bernache-Assollant D, et al. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC [J]. Mater Chem Phys, 2006, 95: 313-320.

[22] Reina L L, Losilla E R, Lara M M, et al. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes[J]. J Mater Chem, 2004, 14: 1142-1149.

# Influence of Sr and Nd doping on performance of apatite $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ electrolyte

CHEN Ya - nan ,YU Jun , HUANG Zhi - liang ,HU Wei - feng ,LU Mian ,TIAN Xing

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The urea-nitrates combustion was introduced to prepare the LSO conductor doped three valence rare earth elements Nd and bivalent alkaline elements Sr at La bits. The synthetic samples were characterized by XRD, SEM etc, and while the conductivity of the samples was tested and analyzed. The results proclaimed that there were little effects of Sr and Nd doping on the crystal structure, phase and morphology of LSO. However, the transport properties of oxygen ion could be improved efficiently by proper amounts of Sr and Nd dopants. When the doping concentration x was 0.3,  $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sr},\text{Nd}$ ) showed the highest conductivity of  $7.248 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  and  $1.782 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 500 °C. It showed that Nd doping not only enhanced the ionic conductivity, but also reduced the conduction activation energy, which was more favorable for application of LSO in intermediate temperature SOFCs comparing with the Sr doping. It can be concluded that Sr and Nd doped LSO via interstitial oxygen ion conduction mechanism, which produced a more effect on the conductivity than cation vacancy. The oxygen ion conductivity was improved because Sr and Nd doping increased the amounts of interstitial oxygen.

**Key words:** combustion synthesis; lanthanum silicate; solid electrolyte; doping; ionic conductivity

本文编辑:张瑞