

碱土掺杂硅酸镧电解质材料的制备与性能

黄志良¹, 鲁 冕¹, 石 月¹, 詹 刚¹, 陈巧巧¹, 吴 博¹, 陈亚男¹, 池汝安²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:采用尿素-硝酸盐燃烧法在 600~800 ℃ 下制备了较高纯度无杂质相的碱土掺杂磷灰石型 $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ (M 为 Sr, Ca, Mg) 电解质. 通过 X 射线衍射、扫描电镜和交流阻抗测试, 对样品的晶体结构、表面微观形貌及电导性能进行了研究. 结果表明, 燃烧合成的电解质粉体 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (LSO) 具有 $\text{p}6_3/\text{m}$ 磷灰石型晶体结构; LSO 烧结体的微观形貌随 x 值的不同而出现了细微变化; LSO 烧结体具有良好的电阻可逆性和稳定性. 适当的掺杂量能有效提高 LSO 的离子电导率, 最佳掺杂浓度为 0.2. 相同掺杂量下, 三种碱土金属阳离子掺杂对电导性能也有一定的影响, 随着离子半径的增大, 掺杂效果越来越好.

关键词:磷灰石型固体电解质; 硅酸镧; 碱土掺杂; 燃烧法; 电导率

中图分类号: TM911; Q611.4

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.11.010

0 引 言

作为一种新型固体电解质材料, 磷灰石型 $\text{La}_{0.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (简称 LSO) 因其良好的中低温电导性能和稳定性受到了广泛的关注. 为了使其更好地应用到固体氧化物燃料电池中, 通过掺杂影响结构从而提高其电导率, 成为目前研究的重点.

LSO 具有典型的 $\text{p}6_3/\text{m}$ 磷灰石型晶体结构, O^{2-} 与 Si^{4+} 构成的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 孤立地分布在晶格中, 彼此之间没有共同的氧离子, 只能通过 La^{3+} 相连^[1]. 稀土金属 La 具有两种不同的配位数, 分别是具有 9 和 7 配位数的 La_I 和 La_II . $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 La_II 共同形成平行于 C 轴的六边形离子传输通道, 额外的 2a 位的自由氧 O^{2-} 处于六边形通道中, 决定了 LSO 具有较高的中低温氧离子传导性能^[2-3]. 而间隙氧离子位于 La_II 六边形通道的外侧, 具有比通道氧离子更高的迁移活性, 也可提高 LSO 的离子电导率^[4-6].

目前, 掺杂研究主要集中在提高 LSO 阳离子空位和间隙氧的数量上. 一系列研究指出, 较阳离子空位而言, 间隙氧对改善电解质的电导率更有效. 所以, 间隙氧数量的提高是可行性较高的掺杂思路. 就掺杂位置而言, 主要是 La 位和 Si 位的部分阳离子的单位掺杂, 其中 La 位取代以碱土金属

和稀土金属为主^[7].

现今有关磷灰石型 LSO 的合成工艺还不成熟, 主要有高温固相法和溶胶-凝胶法, 但各自的缺点限制了其进一步的发展^[8]. 本文采用的尿素-硝酸盐燃烧法, 不仅工艺简单, 反应速度快, 而且产物粒度细, 纯度高, 为 LSO 的碱土元素 (Sr, Ca, Mg) 掺杂研究提供了很好的前提条件. 本文还通过对产物的结构、形貌及电导率进行表征, 进一步研究了掺杂对其电导性能的影响, 最后对电导机理进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验所用的试剂如表 1 所示.

表 1 原料

Table 1 Raw materials

名称	等级	纯度/%	厂家
MgO	分析纯 AR	99.99	国药集团
CaO	分析纯 AR	99.99	国药集团
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	分析纯 AR	99.99	国药集团
La_2O_3	分析纯 AR	99.99	国药集团
TEOS	分析纯 AR	98	国药集团
HNO_3	分析纯 AR	65~68	国药集团
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	分析纯 AR	99	国药集团
NH_4OH	分析纯 AR	99	国药集团

收稿日期: 2012-07-26

基金项目: 湖北省自然科学基金 (No. 2011CDA050); 国家 973 预研项目 (No. 2011CB411901); 教育部长江学者与创新团队项目 (No. IRT974)

作者简介: 黄志良 (1964-), 男, 安徽望江人, 教授, 博士. 研究方向: 功能材料.

实验所需仪器:分析天平,CPA1245(精度 0.1 mg),德国赛多利斯股份有限公司;智能控温磁力搅拌器,SZCL-4;智能恒温水浴锅,HH-S;真空干燥箱,DZF-1B,上海跃进医疗器械厂;高温箱式电阻炉,SX₂-5-12(精度±1℃);粉末压片机,769YP-24B,天津市科器高新技术公司;游标卡尺;快速升温高温管式炉,SJG-16;智能箱式电炉;电化学工作站,CHI650C,上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验方法

燃烧法,即以正硅酸乙酯(TEOS)、硝酸镧为基质;以浓硝酸、乙醇和水为溶剂;首先生成溶胶—凝胶前驱体;再以尿素为燃烧引发剂在较低温度(600~800℃)下燃烧合成 LSO 固体电解质的方法^[9]。Nakayama 和 J. E. H. Sansom 等人的研究证明^[4,10],当 x 的取值在 0~0.34 时,制得的电解质在中低温下具有最高的氧离子电导率,且不含杂质相。因此,实验确定 $\text{La}_{9.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 的掺杂量分别为 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 。

1.2.1 LSO 粉体的燃烧合成

a. 依次称取 La_2O_3 和适量掺杂物融于硝酸和无水乙醇的混合溶液中,35℃加热搅拌;待溶液澄清后用氨水调节 pH 值至 5~6;再按照化学计量比($\text{La}:\text{Si}=9.33:6$)加入尿素和 TEOS;从而得到前驱体溶液。

b. 前驱体溶液经 80℃水浴加热 2 h 后形成前驱体凝胶;凝胶放入 600℃的电炉中点燃,尿素—硝酸盐燃烧反应约 5 min,产物为纯白色海绵状的泡沫;为了提高结晶度,研磨产物,并在 800℃下煅烧 12 h,最后得到粉体产物。

1.2.2 成型与烧结 分别称取 0.8 g 粉体,在 50 MPa 压力下先进行预压,然后再在 225 MPa 的压力下进行二次压片,得到素坯直径为 13.1 mm。最后在 1400℃下烧结所得素坯,升温速率 6℃/min,保温 3 h,随炉冷却后取出。

1.3 测试与表征

通过日本理学电机 D/MAX PC2200 自动 X 射线衍射仪对不同碱土金属掺杂的 LSO 电解质的物相与晶体结构进行了分析表征。其中,Cu 靶($K\alpha_1, \lambda=0.15406\text{ nm}$),扫描速度为 4(°)/min。

采用日本 JEOL JSM 5510LV 扫描电子显微镜(SEM)观察了碱土掺杂 LSO 的微观形貌。

实验还采用上海辰华电化学工作站(CHI650C)对产物进行了交流阻抗测试(400~800℃),并用 ZSimpWin 3.10 阻抗分析软件拟合图像,计算出了相应的电导率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

掺杂量 $x=0.1$ 的 $\text{La}_{9.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ (Sr, Ca, Mg) 电解质粉体在 800℃煅烧 12 h 后的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。从图中可以看到,制得的 3 种碱土金属掺杂的电解质粉体的 XRD 衍射图谱形状基本相同,衍射峰较为尖锐清晰,说明粉体结晶度较高。另外,与 H. Zhang 等人^[11]的研究结果类似,通过与 PDF 卡上 LSO 的标准衍射峰对比,可以看出 800℃煅烧后所得样品是典型的 $\text{p}6_3/\text{m}$ 磷灰石型结构,没有发现 La_2SiO_5 和 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等杂质相,这也表明掺杂元素进入晶格后并没有影响 LSO 的晶体结构。

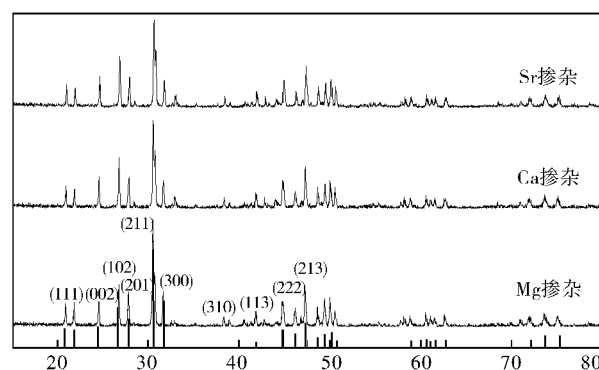


图 1 $\text{La}_{9.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ (M 为 Sr, Ca, Mg) 电解质粉体的 XRD 图谱 ($x=0.1$)

Fig. 1 XRD of $\text{La}_{9.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ powders doping Sr, Ca and Mg ($x=0.1$)

2.2 烧结体 SEM 分析

1400℃烧结体 $\text{La}_{9.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ($x=0.1, 0.4$) 的 SEM 图如图 2 所示。从图中可以看到,烧结体颗粒晶界明显,但有明显孔隙,这可能是由于实验前期粉体的预处理(球磨 1 h)不够好,还可能与烧结的温度和时间有关。通过不同掺杂量的对比发现,Sr 的掺杂对 LSO 烧结体微观形貌产生了细微的影响,随着 Sr 掺杂量 x 的增大,电解质的致密化程度逐渐提高,而孔隙率变小。

另外,还可以看到,烧结体中存在一些尺寸很大的晶粒。可能是在烧结过程中,过大的成型压力使得坯体中的某些颗粒受到挤压,接触面积增大,烧结被加速。而在烧结的后期,这部分颗粒受力不均匀,发生了二次再结晶,从而形成了尺寸异常增大的颗粒。

图 3 为 $\text{La}_{9.33}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 在 1400℃烧结 3 h 后的 SEM 图。图 3a 是烧结体的表面图,可以看到明显的磷灰石型六边形结构,而图 3b 是烧结

体的断面 SEM 图,可以看到烧结体内部有较多近四边形和六边形的孔道,这些通道直径约 $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$,孔洞分布比较均匀,这也是由 LSO 的磷灰石型结构所决定的.这与 D. B. Leeh 等人^[12]测得的磷灰石型硅酸镧微观形貌分析结果类似.

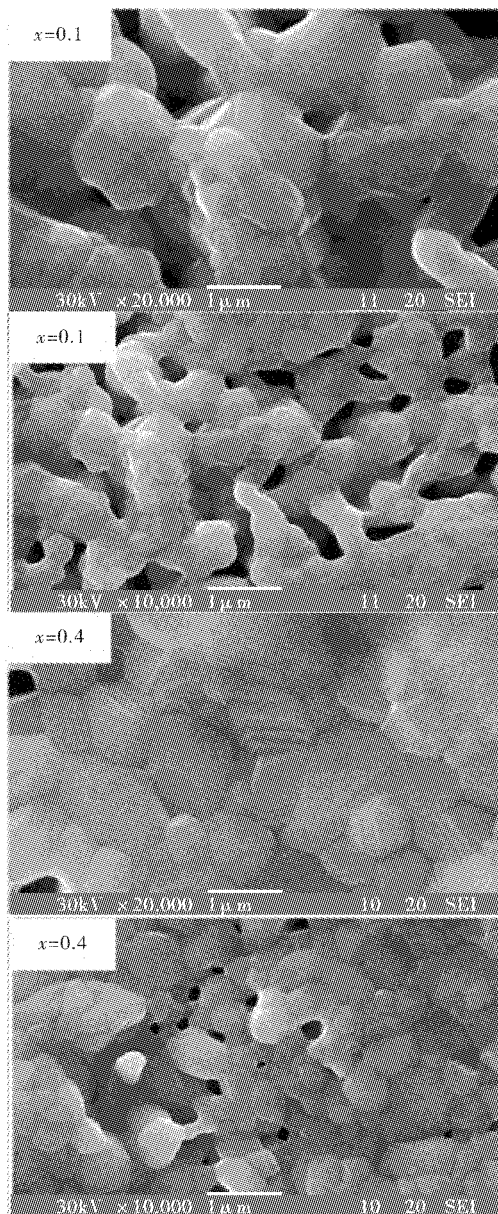


图 2 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的 SEM 图 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 2 SEM of $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered body: $x=0.1$, $x=0.4$ ($1400\text{ }^\circ\text{C}$)

图 4 是 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的 SEM 图. 图 4a 中,晶体颗粒排列紧密,分布均匀,但是颗粒比较圆滑,可能是烧结初期升温相对过快,导致颗粒重排键合时线性收缩较大,因而难以看到明显的六方晶界.从图 4b 可以看到,晶体表面有小颗粒,坯体表面也不平整,原因可能是成型压力过大,颗粒排列紧密,某些颗粒发生了脆性断裂.

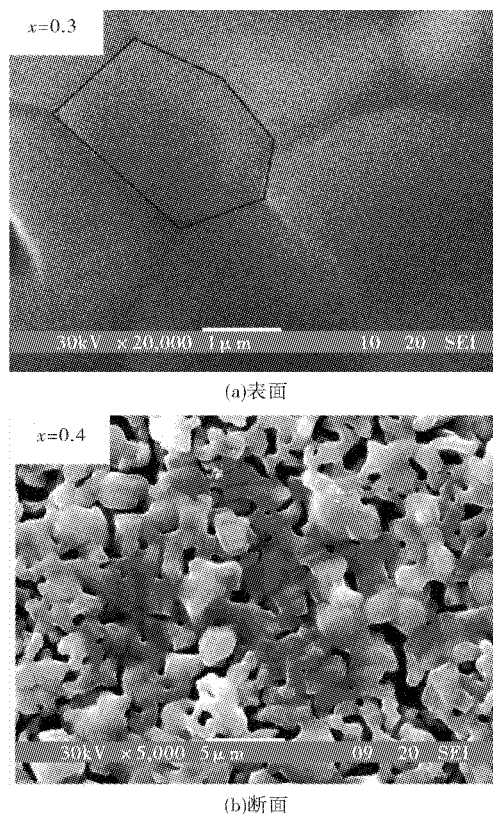


图 3 $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 3 h 的 SEM 图
Fig. 3 SEM of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ for 3h

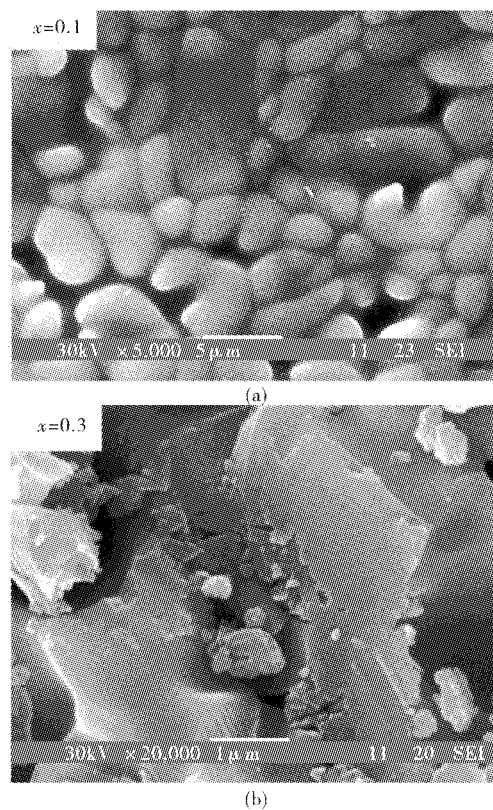


图 4 $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的 SEM 图 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 4 SEM of $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered body ($1400\text{ }^\circ\text{C}$)

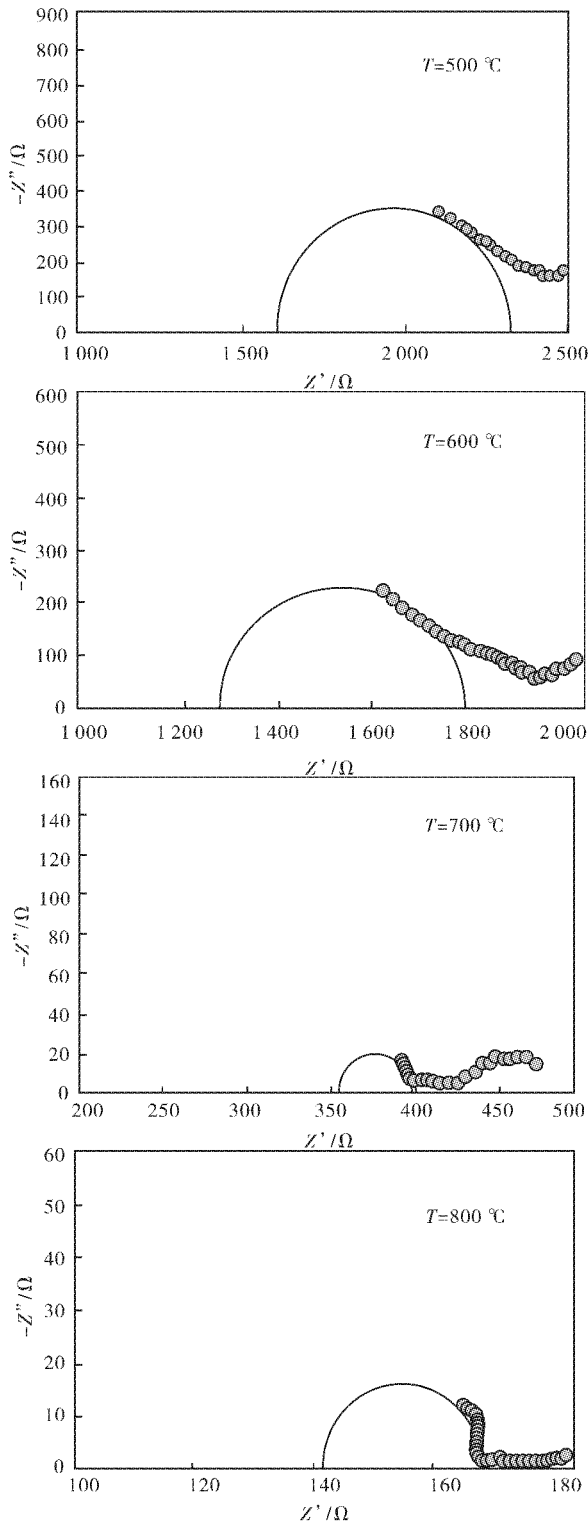


图 5 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体在 500~800 °C 下的交流阻抗谱图

Fig. 5 AC impedance spectra of $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ at 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C

2.3 电导性能分析

图 5 为 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 电解质在 500~800 °C 下的交流阻抗谱图。从图中可观察到,不同温度下,电解质的交流阻抗谱都是由两个半圆弧组成的,分别对应晶粒电阻和晶界电阻。使用

ZSimpWin 3.10 阻抗分析软件对其进行拟合,图中的实线半圆即拟合的结果图。

从拟合的结果来看,当测试温度 $T=500$ °C 时, $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 交流阻抗谱中的晶粒电阻和晶界电阻都比较大。温度升高时,晶粒和晶界半圆弧向高频端移动,晶界电阻相对于晶粒电阻有所减小, $T=800$ °C 时,晶界响应半圆弧几乎消失,晶粒响应半圆弧却有增大的趋势,这表明高温范围的电阻主要由晶粒电阻控制,这也说明 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的晶粒生长比较好。

结合以上拟合的交流阻抗谱图,利用公式计算相应的电导率(实际上是晶粒电导率和晶界电导率之和),进而得出了电导率与温度的关系图如图 6 所示。

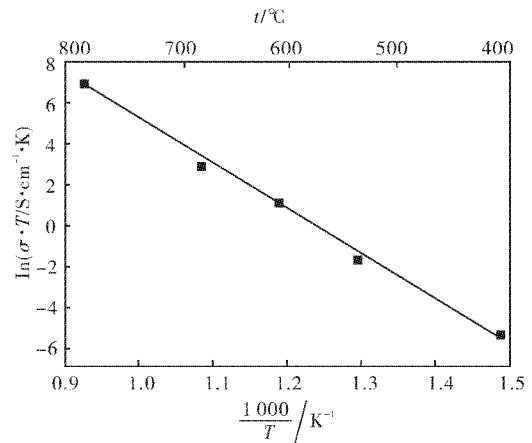


图 6 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ($x=0.2$) 的电导率与温度的关系曲线

Fig. 6 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ($x=0.2$) 的电导率与温度的关系曲线

图 6 中,LSO 电解质的电导率(晶粒和晶界)与温度呈线性关系,符合 Arrhenius 经验公式:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

其中, σ 、 σ_0 、 ΔE_a 、 k 和 T 分别为电导率、指前因子、活化能、Boltzmann 常数 $k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 和绝对温度。各掺杂量的电导率如表 2 所示。

表 2 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的电导率 ($t=800$ °C)
Table 2 Electrical conductivity of $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ sintered body ($t=800$ °C)

试样	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	试样	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
$x=0.1$	2.83×10^{-4}	$x=0.3$	1.63×10^{-3}
$x=0.2$	4.89×10^{-3}	$x=0.4$	8.41×10^{-5}

从表中可以看到,起初随着 Sr 掺杂量的增加,烧结体的电导率逐渐增加, $x=0.2$ 时电导率最大,800 °C 下达到 $4.89 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是由

于, Sr 进入 LSO 的晶格, 增加了间隙氧的数量 δ , 作为离子传输的载体, δ 的增加提高了氧离子的传输浓度, 从而增强了 LSO 的电导性能^[6].

值得注意的是, 当掺入量继续增加到 0.3 时, 烧结体的电导率反而下降, 分析原因可能是, Sr 掺入 LSO 晶格后, 间隙氧数量增加的同时空隙率下降, 阻碍了通道中氧离子的传输, 使得烧结体的电导率有所下降. 另外, 由于 Sr 的离子半径 ($r=0.121\text{ nm}$) 比 La 的离子半径 ($r=0.113\text{ nm}$) 大, 过量的掺入可能导致 La 位的取代而造成结构畸变, 还可能使阳离子空位过少, 间隙氧浓度相对变低, 这些都会降低 LSO 总的离子电导率^[13-15]. 因此, 综合间隙氧与阳离子空位的双重作用可知, 要有效提高 LSO 的电导性能, Sr 的掺入应适量.

Ca 和 Mg 的掺杂同样可以发现, 最佳掺杂浓度是 0.2. 不同的是由于 Ca 的离子半径 ($r=0.108\text{ nm}$) 和 Mg 的离子半径 ($r=0.066\text{ nm}$) 小于 La 的离子半径, 即使取代 La 位也不会对晶格产生太大的影响, 因此电导率的下降没有 Sr 过量时那么明显. 此外, 引入间隙氧还需要形成结构畸变, 同样不利于 LSO 电导率的提高^[16].

表 3 $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 和 $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 烧结体的电导率 ($t=800\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 3 Electrical conductivity of $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ and $\text{La}_{0.33}\text{Mg}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ($t=800\text{ }^\circ\text{C}$)

试样	Ca 掺杂	Mg 掺杂
	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
$x=0.1$	1.62×10^{-5}	1.06×10^{-5}
$x=0.2$	1.49×10^{-3}	4.03×10^{-4}
$x=0.3$	5.44×10^{-4}	4.17×10^{-5}
$x=0.4$	3.42×10^{-5}	2.80×10^{-5}

3 电导机理

根据 M. S. Islam 等人^[14]的研究可知, 阳离子空位及氧过量的磷灰石型电解质 $\text{La}_{0.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.34$) 属于间隙氧离子传导机制.

实验制得的碱土掺杂 $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$) 为非化学计量的阳离子空位型电解质, 且 Sr、Ca、Mg 的掺杂浓度控制在 $0 \sim 0.4$, 可知其传导机制也属于间隙氧传导.

综合以上电导率分析, 在相同的测试温度和掺杂浓度 ($0 \sim 0.4$) 下, Sr 掺杂比 Ca、Mg 掺杂更有利于间隙氧数量的提高, 更能提高 LSO 的氧离子电导率. 分析认为这可能是相同的掺杂浓度下, 阳

离子半径逐渐减小 ($\text{Sr}^{2+} > \text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$) 的缘故.

另外值得注意的是, 当掺杂浓度较小, 虽然间隙氧离子数量提高的同时阳离子空位数减少, 但电解质的电导率依然上升, 这说明间隙氧离子对电导性能影响更大. 而掺杂浓度过大时, 电导率反而表现出不同幅度的下降. 这可能是由于间隙氧是平行 C 轴的正弦曲线运动, 过多的掺杂阻碍了氧离子的传输, 使得电导率下降.

因此, 适量的碱土掺杂 (Sr、Ca、Mg) 才能增加结构中间隙氧的数量, 才能有效改善电导性能.

4 结 语

a. 采用尿素-硝酸盐燃烧法在较低温度下成功制得了碱土掺杂磷灰石型 $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ 电解质粉体, 反应时间约 $5 \sim 7\text{ min}$, 较以往方法有效缩短了制备时间.

b. 通过对样品进行 XRD、SEM 和交流阻抗分析发现, 无定形电解质粉体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 12 h 即可具有 $\text{p}6_3/\text{m}$ 磷灰石型晶体结构; 掺杂对 LSO 电解质的形貌产生了细微的影响; 同时, 样品具有良好的稳定性和较好的中低温电导性能.

c. 分析产物的电导率, 发现掺杂浓度为 0.2 时 LSO 的离子电导率最高, 过量的掺杂反而会使电导率降低. 对碱土金属离子而言, 阳离子半径越大, 掺杂效果越好.

d. 初步探讨了碱土掺杂 LSO 电解质的电导机理. 实验认为 $\text{La}_{0.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ (Sr、Ca、Mg) 属于间隙氧传导机制, 间隙氧离子比阳离子空位对电导率的贡献更大.

参考文献:

- [1] Baikie T, Mercier P H J, Elcombe M M, et al. Triclinic apatites [J]. Acta Cryst B, 2007, 63: 251-256.
- [2] Panteix P J, 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] León-Reina L, Porras-Vázquez J M. Low temperature crystal structures of apatite oxygen-conductors containing interstitial oxygen [J]. *Dalton Trans*, 2007, 20: 2058-2064.
- [7] 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]. *J Solid State Electrochem*, 2006, 10: 562-568.
- [8] 喻俊,赵旭,陈常连,等. 燃烧法制备磷灰石型硅酸镧电解质材料的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2009 (增刊), 32: 97-102.
- [9] Yu J, wang H, Li J Q, et al. Preparation of apatite-type $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ electrolyte by urea-nitrates combustion[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46(11): 1212-1219.
- [10] Sansom J E H, Tolchard J R, Slater P R, et al. Synthesis and structural characterisation of the apatite-type phases $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+z}$ doped with Ga [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 167: 17-20.
- [11] 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.
- [12] Lee D B, Kim D J. The oxidation of Ni3Al containing decomposed SiC-particles [J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 51-56.
- [13] Sansom J E H, Richings D, Slater P R. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139(3-4): 205-210.
- [14] Islam M S, Tolchard J R, Slater P R. An apatite for fast oxide ion conduction [J]. *Chem Commun*, 2003, 13: 1486-1487.
- [15] Tolchard J R, Islam M S. Defect chemistry and oxygen ion migration in the apatite-type materials $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ and $\text{La}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1956-1961.
- [16] Irvine J T S, Corcoran D J D, Cull P A. Structure and ionic conduction in solids [J]. *Nordic Energy Workshop*, 2000(7): 37-40.

Preparation and performance of Lanthanum silicate electrolyte materials doped alkali earth

HUANG Zhi-liang¹, LU Mian¹, SHI Yue¹, ZHAN Gang¹, CHEN Qiao-qiao¹,
WU Bo¹, CHEN Ya-nan¹, CHI Ru-an²

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The urea-nitrates combustion was introduced to prepare the high purity apatite type alkali earth doped $\text{La}_{9.33}\text{M}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+\delta}$ (M are Sr, Ca and Mg) conductor at 600—800 °C. The as-prepared samples were investigated by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results show that the powders transform into $\text{p}6_3/\text{m}$ apatite-type after burning. The microcosmic appearance of sintered LSO is altered with the different doping content x . LSO sintered body possesses excellent resistors reversibility and stability. The conductivity is improved efficiently with the doping amounts of the alkali earth metal ions, and the optimal doping content is 0.2. Under the same doping contents, three kinds of alkali earth metal ions also have effects on the conductivity performance. As the ionic radius increases, doping effect becomes better.

Key words: apatite type solid electrolyte; lanthanum silicate; alkali earth doping; combustion; conductivity

本文编辑: 龚晓宁