

文章编号:1674-2869(2018)04-0400-05

锌掺杂 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质的制备与电导率研究

雷红,李文昭,马东,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:为改善固体电解质在中低温(500℃~800℃)下的电导性能,通过尿素-硝酸盐燃烧法,以 La_2O_3 及 ZnO 等为原料,制备了Zn掺杂磷灰石型 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (LSO)电解质。采用X-射线衍射仪、扫描电子显微镜及傅里叶变换红外光谱仪对掺杂得到的样品进行表征。Zn取代Si掺杂进入到LSO的晶格中对晶体结构以及形貌影响很小,锌掺杂的LSO电解质粉体在煅烧12 h后,已经具有磷灰石型晶体结构。对烧结体进行交流阻抗测试分析,实验制备的 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ 具有良好的电导率。适量的掺杂可以有效提高电解质的电导率,当Zn掺杂量摩尔比 $x=1.0$ 时,在500℃下 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ 离子电导率最高为 $2.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,Zn掺杂 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ 电解质的最佳烧结温度为1 250℃。

关键词:燃烧合成;固体电解质;硅酸镧;离子电导率;掺杂

中图分类号:O646 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.010

Preparation of Zn Doped $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ Electrolyte and Its Conductivity

LEI Hong, LI Wenzhao, MA Dong, HUANG Zhiliang*

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

Abstract: To improve the conductivity of solid electrolyte at the temperatures of 500℃~800℃, the electrolyte of Zn doped $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ was prepared by urea nitrate combustion method using La_2O_3 and ZnO as raw materials. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Zn partially replaced Si from the lattice of apatite type $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (LSO), wielding little influence over on the crystal structure and morphology. Zn doped LSO appeared apatite crystal structure after the calcination for 12 h. The alternating current impedance tests showed that the $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ electrolyte had good conductivity. The moderate doping amount effectively improved the conductivity of the electrolyte. The $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ had the highest ionic conductivity of $2.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ in mole ratio 1.0 of Zn doping at 500℃, and the best sintering temperature for the Zn doped $\text{La}_{9.33}\text{Si}_{6-x}\text{Zn}_x\text{O}_{26-y}$ electrolyte was 1 250℃.

Keywords: combustion synthesis; solid electrolyte; lanthanum silicate; ionic conductivity; doping

固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)以其结构和转换效率上独特的优势,成为发展最快的燃料电池^[1-2]。磷灰石型 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (lanthanum silicate crystal, LSO)电解质具有良好

的电导性和化学稳定性,使得LSO在中低温下仍能保持较高的氧离子传导性能。因此,LSO作为一种性能优异的固体电解质材料,得到人们的广泛关注。

收稿日期:2017-04-19

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:雷红,硕士研究生。E-mail:1028229820@qq.com

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

引文格式:雷红,李文昭,马东,等. 锌掺杂 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 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.

通过掺杂其他离子来改变氧离子传输通道是提高LSO电导性能的主要途径^[3-6]。目前,对碱土金属La位进行掺杂的研究已经相当成熟^[7-8],Tian等^[9]通过相关实验制备了Pr掺杂在La位的硅酸镧,其中Pr的掺入可以增强电解质电导率,其总电导率的增强还取决于所得电解质的致密度。而对非金属Si位进行掺杂研究主要在于如何提高LSO电解质中的阳离子空位和间隙氧的数量^[10],Ding等^[11]研究发现加入少量的过渡金属Cu进行Si位掺杂,Cu的掺入可以增加电解质的氧离子传导,并与Cu的掺量有关。但是由于过渡金属离子的价态有多种,掺杂时也会引入电子电导。随着掺杂离子的含量增加,电子电导将占据主要导电方式,从而降低电解质的整体电导率,这对Si位掺杂元素的选择形成了一定的限制。Zn²⁺的半径相比于Si⁴⁺的半径要大,理论上,Zn的掺入可以使[XO₄]四面体体积增大15%^[12],进而增大间隙氧的迁移通道,从而提高电导率。

本实验选择在电解质Si位进行Zn掺杂,Zn的掺入能提高整个电解质的空间结构,可以有效改善电解质的电导率,通过燃烧法^[13]在LSO的Si位掺杂Zn²⁺,成功制备出了锌掺杂La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}固体电解质。实验过程中通过改变Zn的掺杂量得到Zn掺杂LSO粉体,在不同温度下对LSO粉体压制成型的样品进行烧结,经性能测试分析确定了最佳烧结温度和Zn最佳掺杂量,总结分析制备该电解质的最佳工艺。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:La₂O₃,ZnO,正硅酸四乙酯,乙醇,氨水,尿素,硝酸,均为分析纯。

主要实验仪器:磁力搅拌恒温水浴锅(HH-S,上海乔越电子公司);粉末压片机(769YP-24B,天津市科器高新技术公司);高温箱式炉(LHT08/17,德国Nabertherm公司);电化学工作站(CHI650C,上海辰华仪器公司)。

1.2 样品制备

称取一定量的La₂O₃与适量ZnO溶于乙醇与硝酸的混合溶液中,35℃下搅拌水浴加热至混合溶液中沉淀消失,实验过程中加入氨水少量多次,避免溶液中一次产生大量沉淀。50℃水浴至溶液澄清,调节溶液pH值至5~6,最后在混合溶液中加入适量尿素与正硅酸四乙酯。将澄清后的溶液在80℃下水浴2 h~8 h直至形成凝胶,将凝胶置于

100℃烘箱中干燥形成干凝胶,把充分干燥后的前驱体放入600℃的电炉进行点燃反应,用玛瑙研钵对煅烧后产物进行充分研磨,在800℃下煅烧12 h得到固体电解质粉体。将粉体装入压片机钢模中,模具直径为13 mm,成型压力25 MPa,得到的素坯厚度为1 mm~2 mm。将做好的素坯在不同温度制度下进行烧结备用。

1.3 测试与表征方法

采用多晶X-射线衍射仪(D/MAX PC2200,日本)对实验所得的电解质进行X-射线衍射(X-ray diffraction,XRD)物相分析,测试条件为:Cu靶,Kα射线,测试波长0.154 nm,工作电压40 kV,工作电流40 mA,步长0.02 (°)/min,测试角度范围10°~80°。

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

采用日本JEOLJSM5510LV扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)对前驱体粉末及掺杂电解质烧结体的微观结构形貌进行表征,测试条件为:电子束电压范围10 kV~20 kV、放大倍数0.1万倍~3万倍。

通过电化学工作站(CHI650C,上海辰华)测定电解质烧结体在低温下的电导率。

2 结果与讨论

2.1 XRD表征

图1(a)为La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}电解质粉体在800℃煅烧12 h的XRD图,图1(b)为800℃煅烧12 h的La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}(x=1.0)电解质粉体与其压片后所得素坯在1 250℃烧结3 h的XRD图。图1(a)中能看到不同掺杂量的样品测试得到的XRD衍射图谱形状基本相同,这表明Zn的掺杂并没有影响到LSO本身的P6₃/m磷灰石型结构,同时掺杂样品的衍射峰较未掺杂样品尖锐之外没有其他太大的变化,说明样品中没有其他的杂质相掺入。在图1(a)中衍射峰位有沿着低角度方向移动的趋势,这一现象是因为掺杂量x的增大,使晶胞体积增大,随之也能说明Zn融入到了LSO的晶格中^[14]。图1(b)中可以看到电解质的磷灰石型结构并没有发生改变,但它的结晶度却得到了显著的提高。并且通过化学相分析发现烧结体内无明显La₂SiO₅以及La₂SiO₇杂质相生成,表明产物是纯度较高且没有杂质相的La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}电解质。

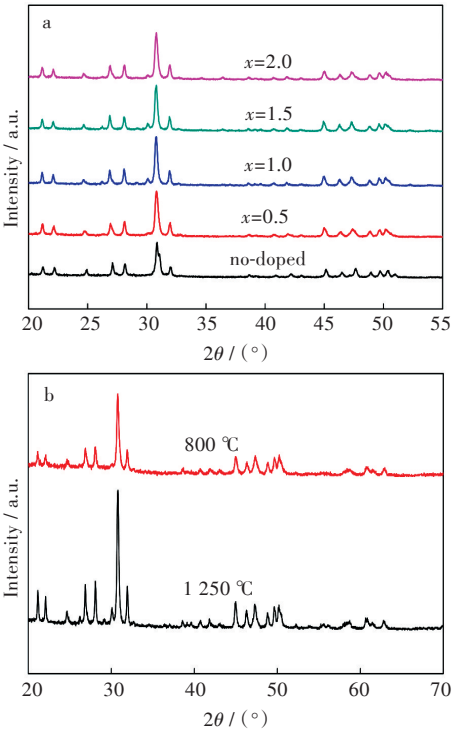


图 1 (a)La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 在 800 °C 煅烧 12 h 的 XRD 图, (b)La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 在 800 °C 煅烧 12 h 和素坯在 1 250 °C 烧结 3 h 的 XRD 图

Fig. 1 (a)XRD patterns of La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} sintered at 800 °C for 12 h, (b)XRD patterns of La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} sintered at 800 °C for 12 h and at 1 250 °C for 3 h

2.2 FT-IR 表征

图 2 为 La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 在 800 °C 煅烧 12 h 的 FT-IR 图谱。图 2 中出现了明显的新的吸收带,在 911 cm⁻¹处出现了 [ZnO₄]⁶⁻ 的非对称伸缩振动特征峰,表明 Zn 取代 Si 掺杂到了 LSO 的晶格中,实验进行了有效掺杂。掺杂后样品的吸收峰强度随掺杂含量的增加呈现先增大后减小的趋势。 $x=1.0$ 时红外图谱的吸收峰强度达到最大,表明 $x=1.0$ 是锌的最佳掺杂含量,掺杂含量超过 $x=1.0$ 后发生了锌的浓度淬灭现象,导致吸收峰强度降低。

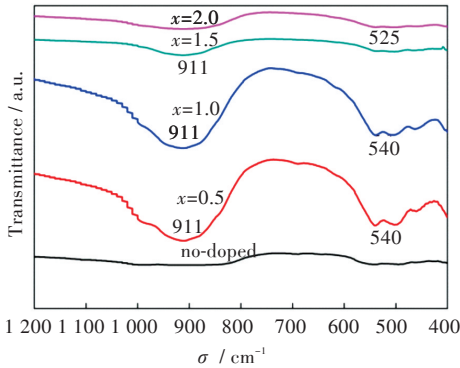


图 2 La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 在 800 °C 煅烧 12 h 的 FT-IR 图
Fig. 2 FT-IR spectra of La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} sintered at 800 °C for 12 h

2.3 SEM 形貌分析

图 3(a) ~ 图 3(c) 分别是 1 200 °C、1 250 °C、1 300 °C 烧结 3 h 得到的 La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} ($x=1.0$) 烧结体的 SEM 图。晶粒的生长成型与环境温度有关,因此,控制好素坯的烧结温度就能有效的提高烧结体的致密度。温度略低烧结体孔隙率较大,颗粒生长不完全;温度过高烧结体颗粒晶界会发生熔融,晶界模糊。1 250 °C 下的烧结体,表面颗粒排列紧密,颗粒形状规整、大小均匀,烧结体表面孔隙率基本很少,说明样品的烧结程度很好。

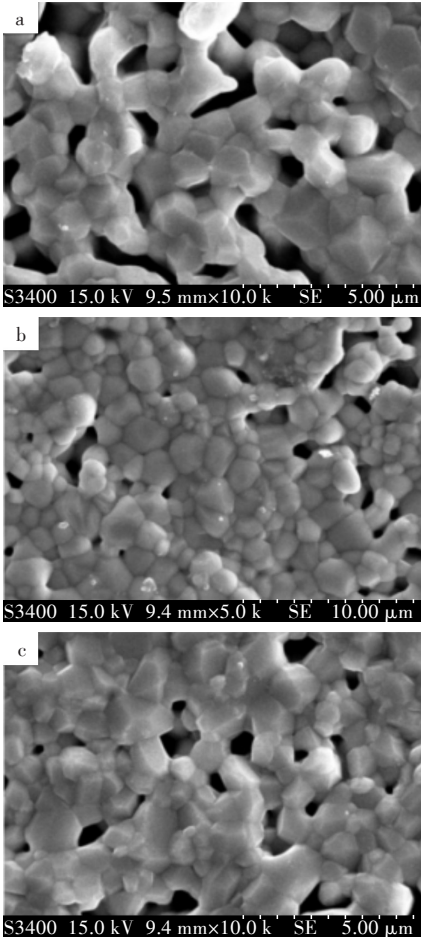


图 3 (a) 1 200 °C, (b) 1 250 °C, (c) 1 300 °C 烧结 3 h 的 La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} sintered 3 h at (a) 1 200 °C, (b) 1 250 °C, (c) 1 300 °C

图 4(a)~图 4(d) 分别是掺杂量 x 为 0.5、1.0、1.5、2.0 时在 1 250 °C 烧结 3 h 得到的 La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} 烧结体的 SEM 图。由图 4 可以看出:不同掺杂含量下得到的烧结体的表面形状是有区别的,掺杂量 x 为 1.0 时烧结的电解质表面颗粒排列紧凑,颗粒大小均匀且形状规整,孔隙率小,表明该掺杂含量下烧结程度好;其他掺杂含量下的烧结体出现了孔隙率较大、颗粒过烧、晶界熔融的现象,未达

到最好的烧结效果。这是因为ZnO作为一种掺杂原料,同时也可作为烧结助剂,ZnO的掺入提高了晶界间的扩散速度,加快了晶粒的生长。掺杂量小时,晶粒生长不完全,烧结体孔隙率较大;掺杂量大时,部分晶粒则会过度生长,表现为颗粒过烧和晶界熔融。

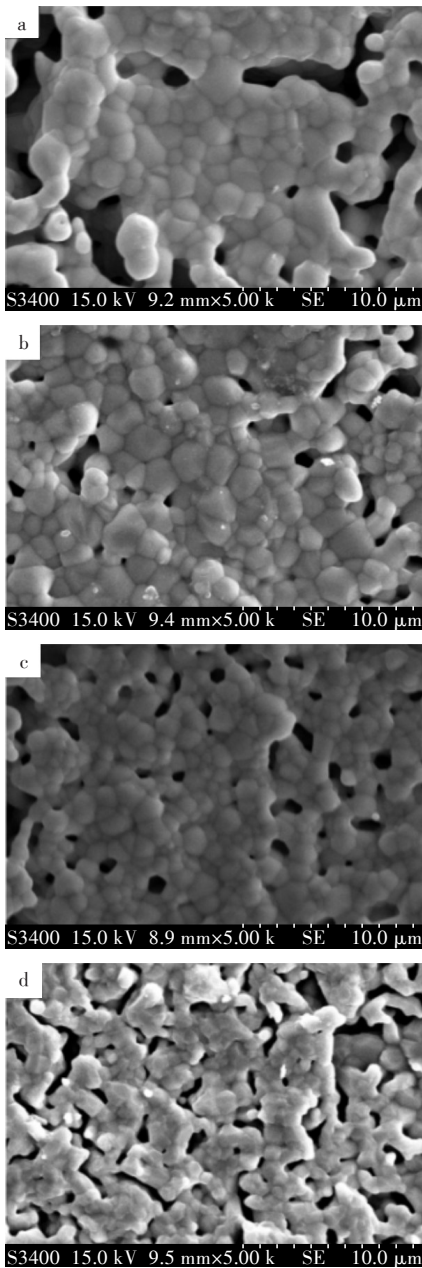


图4 锌掺杂量(摩尔比)为(a)0.5,(b)1.0,(c)1.5,(d)2.0的La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}在1 250 °C烧结3 h的SEM图

Fig. 4 SEM images of La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y} with Zn doping with mole ratios of (a)0.5, (b)1.0, (c)1.5 and (d) 2.0 sintered 3 h at 1 250 °C

2.4 电导性能分析

通过电化学工作站对样品进行交流阻抗分析,选取500 °C、600 °C、700 °C、800 °C的工作温度点进行测量^[15],由测量结果计算出电导率,如图5

所示。

由图5可知,Zn的掺入明显提高了LSO的电导率,因此,通过改变Zn的掺入量来研究其对LSO电导率的影响。当Zn的掺杂量为1.0时,固体电解质电导率最高;随着掺入量的增大,电导率并未随之升高。因为掺杂增加了间隙氧的数量同时使磷灰石晶格中的空隙率减小,导电性能降低。适量的掺入Zn可以提高电导率,过量的掺入不利于电导率的提高,在掺入量 $x=1.0$ 时,对LSO电导率的提升最好,在500 °C时,La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}的电导率高达 2.1×10^{-2} S/cm,较500 °C时La_{0.33}(SiO₄)₆O₂的电导率 1.7×10^{-3} S/cm有很大提高。

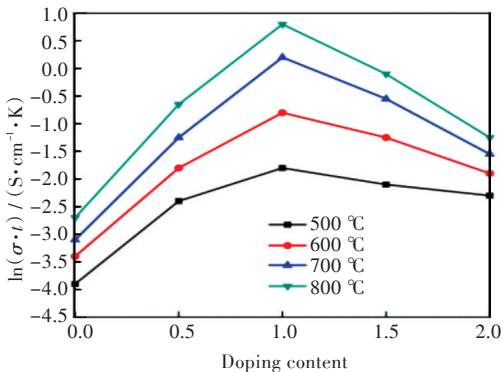


图5 Zn掺杂量对电导率的影响

Fig. 5 Influence of doping amount of Zn on conductivity

3 结 语

1)采用燃烧法在较低温度下制备得到Zn掺杂磷灰石型La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}固体电解质粉体,对样品进行XRD和SEM表征,无定形LSO电解质粉体煅烧12 h后呈p6₃/m磷灰石型晶体结构,并且物相单一;同时掺杂也会在一定程度上影响电解质的物相和烧结体的形貌。

2)分析样品在不同温度下的烧结情况,确定Zn掺杂La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}电解质的最佳烧结温度为1 250 °C。

3)适量掺杂Zn可以更加有效地提高LSO的离子电导率,最佳掺杂含量 $x=1.0$ 时,500 °C得到的La_{0.33}Si_{6-x}Zn_xO_{26-y}的电导率高达 2.1×10^{-2} S/cm,较500 °C下La_{0.33}(SiO₄)₆O₂的电导率 1.7×10^{-3} S/cm有很大提升。

参考文献:

[1] GOEBEL C, FEFEKOS A G, SVENSSON J E, et al. Does the conductivity of interconnect coatings matter for solid oxide fuel cell applications? [J]. Journal of Power Sources, 2018, 383: 110–114.

- [2] 韩敏芳. 固体氧化物燃料电池(SOFC)技术进展和产
业前景[J]. 民主与科学, 2017(5):25-26.
- [3] FUNAHASHI T, MINESHIGE A, YOSHIOKA H, et al.
Effect of cation doping on ionic conductivity and crystal
structure of oxyapatite-type lanthanum silicates [J].
Solid State Ionics, 2016, 289: 106-112.
- [4] YOSHIOKA H, TANASE S. Magnesium doped
lanthanum silicate with apatite-type structure as an
electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel
cells [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(31/32/33/34):
2395-2398.
- [5] DAI L, HAN W, LI Y H, et al. Synthesis and
characterization of Al^{3+} , and M ($\text{M}=\text{W}^{6+}, \text{In}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Mg}^{2+}$)
co-doped lanthanum silicate oxy-apatite electrolytes
[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41
(26):11340-11350.
- [6] ARUNKUMAR P, RAMASESHAN R, DASH S, et al.
Tunable transport property of oxygen ion in metal oxide
thin film: impact of electrolyte orientation on
conductivity [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 3450
(1)-3450(18).
- [7] ALI A, RAZA R, ULLAH M K, et al. Alkaline earth
metal and samarium co-doped ceria as efficient
electrolytes [J]. Applied Physics Letters, 2018, 112
(4):043902(1)-043902(22).
- [8] XIANG J, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Synthesis,
structure and electrical properties of rare-earth
dopedapatite-type lanthanum silicates [J]. Electrochimica
Acta, 2012, 65:251-256.
- [9] TIAN L P, REN Z H. Synthesis, structure and electrical
properties of Pr-doped apatite-type lanthanum silicates
[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1094:155-159.
- [10] LEON-REINA L, LOSILLA E R, MARTINEZ-LARA
M, et al. Interstitial oxygen conduction in lanthanum
oxy-apatite electrolytes [J]. Journal of Materials
Chemistry, 2004, 14(7):1142-1149.
- [11] DING X, HUA G, DING D, et al. Enhanced ionic
conductivity of apatite-type lanthanum silicate
electrolyte for IT-SOFCs through copper doping [J].
Journal of Power Sources, 2016, 306:630-635.
- [12] NOJIRI Y, TANASC S, IWASA M, et al. Ionic
conductivity of apatite-type solid electrolyte material,
 $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{20-x/2}$ ($x=0-1$), and its fuel cell performance
[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(13):
4059-4064.
- [13] 田长安, 刘俊亮, 蔡俊, 等. 溶胶凝胶-自燃烧法合成
 $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ 超细粉体 [J]. 无机材料学报, 2008, 23
(1):77-81.
- [14] 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.
- [15] 陈亚男, 喻俊, 黄志良, 等. Sr 和 Nd 掺杂对
 $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 电解质性能的影响 [J]. 武汉工程大
学学报, 2011, 33(9):39-45.

本文编辑: 苗 变