文章编号:1674-2869(2026)03-0302-07

# $Mg^{2+}$掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质的制备及其电化学性能研究

袁 洋,黄志良*,孙建强
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘 要**:为探究$Mg^{2+}$掺杂对磷灰石型硅酸镧($La_{9.33}Si_6O_{26}$,LSO)的物相结构、成分价态、微观形貌以及电化学性能的影响,采用尿素-硝酸盐燃烧法制备了不同$Mg^{2+}$掺量的$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$($x$=0.0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9)。X射线衍射(XRD)结果显示,$Mg^{2+}$掺杂后晶体晶胞体积增大,拓宽了间隙氧的传导通道。通过X射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)等表征确定了$Mg^{2+}$取代$Si^{4+}$位点,形成了[$Si(Mg)O_4$]四面体。扫描电子显微镜(SEM)结果显示:$Mg^{2+}$掺杂样品能够改善微观结构致密性,从而提高烧结的质量与致密度;电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明样品的电导性能随$Mg^{2+}$掺量的增加呈先增强后减弱的趋势,当掺量$x$=0.3时,电导率有着较大的提升(600 ℃下电导率达到$10.22\times10^{-4}$ S/cm),活化能则呈现先减小后增大的趋势。研究表明$Mg^{2+}$掺杂可诱导产生氧空位,为氧离子传导提供有效载体,氧空位缺陷提升是其电导增强的机理。

**关键词**:固体电解质;硅酸镧;磷灰石型结构;$Mg^{2+}$掺杂;电导率
**中图分类号**:O646 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202603011

# Preparation and electrochemical properties of $Mg^{2+}$-doped apatite-type lanthanum silicate solid electrolyte

*YUAN Yang, HUANG Zhiliang*, SUN Jianqiang*
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To investigate the effects of $Mg^{2+}$ doping on the phase structure, chemical valence, microstructure, and electrochemical properties of apatite-type lanthanum silicate ($La_{9.33}Si_6O_{26}$, LSO), $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ ($x$ = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) with various $Mg^{2+}$ doping contents were synthesized via the urea-nitrate combustion method. X-ray diffraction (XRD) results revealed that $Mg^{2+}$ doping enlarged the unit cell volume and widened the conduction channel of interstitial oxygen. Characterizations including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed that $Mg^{2+}$ occupied the $Si^{4+}$ sites, leading to the formation of [$Si(Mg)O_4$] tetrahedron. Scanning electron microscopy (SEM) observations indicated $Mg^{2+}$ doping could improve the microstructural densification and thus enhance sintering quality and compactness. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements demonstrated that the conductivity of the samples first increased and then decreased with rising $Mg^{2+}$ content. A remarkable enhancement in conductivity was achieved at $x$ = 0.3 ($10.22\times10^{-4}$ S/cm at 600 ℃), while the activation energy showed the opposite trend, i.e., decreasing first and then increasing. It is concluded that $Mg^{2+}$ doping can induce the formation of oxygen vacancies, which serve as efficient carriers for oxygen ion conduction, and the increased oxygen vacancy defects are responsible for the improved conductivity.

**Keywords**: solid electrolyte; lanthanum silicate; apatite-type structure; $Mg^{2+}$ doping; conductivity

**收稿日期**:2026-03-19
**基金项目**:国家自然科学基金(51374155,50774055)
**作者简介**:袁 洋,硕士研究生。Email:1196544072@qq.com
***通信作者**:黄志良,博士,教授。Email:hzl16455@126.com
**引文格式**:袁洋,黄志良,孙建强. $Mg^{2+}$掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质的制备及其电化学性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2026,48(3):302-308.

固体氧化物燃料电池（solid oxide fuel cell，SOFC）作为第三代燃料电池，因其发电效率高、燃料选择范围广、反应产物无污染、无贵金属催化剂等优势，成为各领域的关键新能源技术[1-2]。在SOFC的组件中，固体电解质是其核心组件，其性能决定了电池的效率、寿命和工作温度等[3]，是保障SOFC能够高效运行的基础。目前科研以及工业领域常见的固体电解质材料主要有萤石型电解质、钙钛矿型电解质和磷灰石型电解质[4]，三者因晶体结构不同，性能以及应用场景也均有所不同。萤石型电解质主要包括$ZrO_2$基、$CeO_2$基和$Bi_2O_3$基三大体系，其中最常见的为$ZrO_2$基电解质，其经掺杂改性后具有优异的电导性能，但需要在高温下才能保持较高的电导率[5-6]。钙钛矿型电解质最常见的为$LaGaO_3$，但是其制备工艺复杂且成本较高，不适合大规模应用[7]。磷灰石型最常见且研究最广泛的是以硅酸镧为基础的化合物及其掺杂改性体系。与其他电解质相比，硅酸镧凭借其独特的晶型在中低温区间（400~800 ℃）表现出较高的离子电导率，且制备成本低，具有巨大的发展潜力，成为近年来SOFC固体电解质相关领域的主要研究对象[8]。

深入研究硅酸镧固体电解质的导电机理是提升其性能的关键，目前硅酸镧固体电解质的导电机理主要有间隙氧离子导电和自由氧离子导电[9]，其中间隙氧离子导电占主导地位[10]。与其他固态电解质相比，硅酸镧的晶体结构具有良好的灵活性，其La位和Si位易于通过掺杂实现材料电导性能的调控。近年来，国内外的诸多研究集中在La位和Si位的单掺杂以及双位掺杂等，La位掺杂的主要元素有Gd、Nd、Sm、Ca、Sr、Ba、Bi等[11-16]，Si位掺杂的主要元素有Ni、B、Al、Zr等[17-20]，双位掺杂有Li、Cu分别掺杂La位和Si位[21]及Sr、Zn分别掺杂La位和Si位[22]等，均有效提高了硅酸镧固体电解质的电导性能。目前常见的制备硅酸镧的方法有高温固相法[23]、溶胶-凝胶法[24]和燃烧法[25]等。磷灰石型硅酸镧固体电解质（apatite-type lanthanum silicate solid electrolyte，$La_{9.33}Si_6O_{26}$，LSO）由于其优异的相纯度、稳定的结构、灵活的掺杂改性空间以及简单低耗的制备工艺成为了研究的主要对象。

本文使用工艺流程简单且制备成本低的尿素-硝酸盐燃烧法，用低价态的$Mg^{2+}$取代$Si^{4+}$，通过引入氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$缺陷的方式提升LSO的电导率，制备了$Mg^{2+}$掺杂LSO的$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）（LSMO）。研究了$Mg^{2+}$掺杂对LSO晶体结构、微观形貌、烧结性能以及电导性能的影响。确定了本研究条件下$Mg^{2+}$掺杂硅酸镧Si位的最佳掺量，为硅酸镧基固体电解质材料Si位掺杂改性提供了数据和实验支撑。

## 1　实验部分

### 1.1　原料与仪器

原料与试剂：氧化镧（$La_2O_3$）、正硅酸四乙酯（tetraethyl orthosilicate，TEOS）、六水合硝酸镁［$Mg(NO_3)_2·6H_2O$］、无水乙醇（$C_2H_5OH$）、硝酸（$HNO_3$）、氨水（$NH_3·H_2O$）、尿素［$CO(NH_2)_2$］。

仪器：水浴锅、鼓风干燥箱、马弗炉、粉末压片机、箱式高温炉。

### 1.2　LSMO固体电解质的制备

将一定化学计量比的$La_2O_3$和$Mg(NO_3)_2·6H_2O$加入至30 mL无水乙醇和5 mL浓硝酸的混合溶液中，35 ℃水浴加热并搅拌至澄清，滴加氨水调节pH值至3~5，升温至65 ℃后加入尿素和TESO，搅拌0.5 h后放入80 ℃干燥箱中干燥24 h获得干凝胶，将干凝胶放入600 ℃马弗炉中燃烧10 min，研磨后再放入箱式电阻炉中800 ℃煅烧12 h得到结晶度良好的固体粉末。称取适量粉末在270 MPa的压力下保压3 min压成圆片，将圆片放入1 500 ℃箱式炉中烧结3 h得到固体电解质陶瓷片。

### 1.3　测试及表征

采用X射线衍射仪（X-ray diffraction，XRD）研究材料的微观结构。测试参数：Cu靶，电压40 kV，电流30 mA，速度6（°）/min，扫描角度10°~80°。采用扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）观察样品烧结后晶体的形貌。采用傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）表征样品的化学组成及其分子结构，测试范围为1 200~400 $cm^{-1}$。采用X射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）分析样品的元素和价态，激发光源为Al K$\alpha$（1 361 eV），束斑为500 μm。采用电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy，EIS）测试其电导性能，测试频率为100 Hz~10 MHz，测试温度点为600 ℃，扫描点数200，将得到的数据通过Z-View进行拟合得到样品的晶界电阻$R_{gb}$和晶粒电阻$R_b$。通过式（1）计算电导率$\gamma$。

$$\gamma = \frac{\delta}{\left(R_b + R_{gb}\right)A} \tag{1}$$

式(1)中:$\delta$为固体电解质的厚度(cm)、$A$为表面积($cm^2$)、$R_b$为晶粒电阻(Ω)、$R_{gb}$为晶界电阻(Ω)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LSMO掺杂前后晶体结构分析

不同$Mg^{2+}$掺量的LSMO固体电解质粉末的XRD图谱如图1所示。由图1可知:LSMO的XRD图谱特征峰尖锐,无杂质峰,结晶性良好,且衍射峰与磷灰石型硅酸镧的标准卡片PDF 49-0443相匹配,说明$Mg^{2+}$掺杂并未破坏磷灰石型硅酸镧特殊的$P6_3/m$空间结构。

表1为运用XRD数据计算得到的$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$($x$=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)样品的晶胞参数,$Mg^{2+}$掺杂后的样品晶胞体积均大于LSO的晶胞体积,随着$Mg^{2+}$掺量的增加晶胞体积不断增大。分析原因为$Mg^{2+}$在配位数为4时的半径(0.057 nm)大于$Si^{4+}$的半径(0.026 nm),当$Mg^{2+}$取代$Si^{4+}$时会形成[$Si(Mg)O_4$]四面体,导致晶胞膨胀,进而拓宽了氧离子的传导通道。综合图1和表1的结果表明$Mg^{2+}$成功取代$Si^{4+}$。

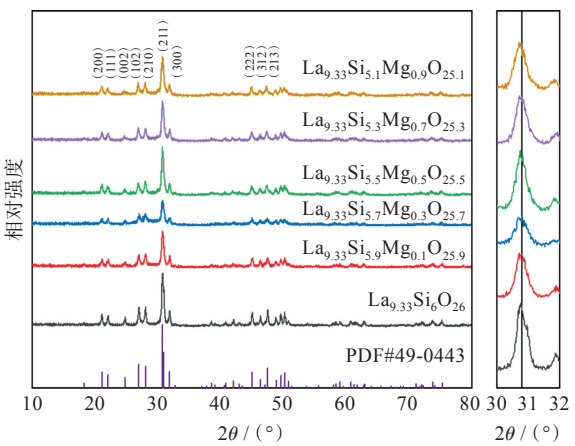


图1 $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$

表1 $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$

| 样品 | $a=b$ / nm | $c$ / nm | 晶胞体积 / $nm^3$ |
|---|---|---|---|
| $La_{9.33}Si_6O_{26}$ | 0.971 4 | 0.719 5 | 0.587 9 |
| $La_{9.33}Si_{5.9}Mg_{0.1}O_{25.9}$ | 0.972 6 | 0.722 5 | 0.591 8 |
| $La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$ | 0.973 1 | 0.723 3 | 0.593 1 |
| $La_{9.33}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{25.5}$ | 0.974 0 | 0.724 2 | 0.595 0 |
| $La_{9.33}Si_{5.3}Mg_{0.7}O_{25.3}$ | 0.975 2 | 0.725 3 | 0.597 3 |
| $La_{9.33}Si_{5.1}Mg_{0.9}O_{25.1}$ | 0.976 6 | 0.726 4 | 0.599 9 |

图2和图3为LSO和$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$的XPS全谱图和精细谱图,全谱图的扫描范围为0~1 300 eV。由图3可以清晰地观察到La、O、Si的电子结合能峰。以C 1s标准谱图进行校准后,LSO和$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$在800 eV附近区域均有2个明显分离的分裂峰,分别是855 eV附近对应的La $3d_{3/2}$轨道和851 eV对应的La $3d_{5/2}$轨道,表明样品中La元素均以+3价存在。O 1s轨道属于[$Si(Mg)O_4$]四面体结构,LSO和$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$的O 1s轨道的特征峰均位于530 eV附近,从图3可以看出,$Mg^{2+}$掺杂后,O 1s谱中氧缺陷特征峰的面积增加,表明其相对强度增强,掺杂后体系中氧空位和间隙氧浓度有所提升,为氧离子协同传导提供了载体。LSO的Si 2p轨道峰位于105.88 eV,而$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$的Si 2p轨道峰则位于105.62 eV,$Mg^{2+}$掺杂后样品的Si 2p结合能降低。分析其原因为:$Mg^{2+}$的电荷低于$Si^{4+}$,为了维持局部的电中性,Si原子周围的价电子密度上升,致使Si 2p电子结合能下降。结合图2和图3可以看出,在1 304.27 eV位置出现了新的特征峰,该特征峰为Mg 1s轨道,表明样品中Mg以+2的价态存在,进一步说明$Mg^{2+}$掺杂成功。

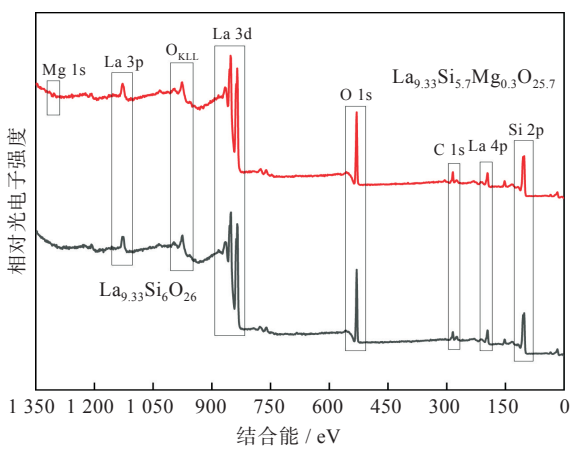


图2 LSO和$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$的XPS全谱图

Fig. 2 XPS full spectra of LSO and $La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$

图4为$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$固体电解质粉末在1 200~400 $cm^{-1}$的FTIR谱图。从图4中可以看出,$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$在540~500 $cm^{-1}$附近对应Si—O键的弯曲振动($\beta_{Si(Mg)-O}$),在900~990 $cm^{-1}$出现的红外波段属于Si—O键的伸缩振动($\nu_{Si(Mg)-O}$),随着$Mg^{2+}$的掺量增加,$\nu_{Si(Mg)-O}$伸缩振动峰及$\beta_{Si(Mg)-O}$弯曲振动峰均向高波数方向移动。

由于$Mg^{2+}$价态低于$Si^{4+}$,部分$Si^{4+}$被$Mg^{2+}$取代后会影响Si—O键的局部电子环境,键长$d_{Si-O}$减小,键力常数$K$增大,由式(2-4)可知,当键力常数$K$增大时,振动波数$\sigma$也会增大,因此在1 200~400 $cm^{-1}$范围中的红外吸收峰均有向高波数偏移的趋势,

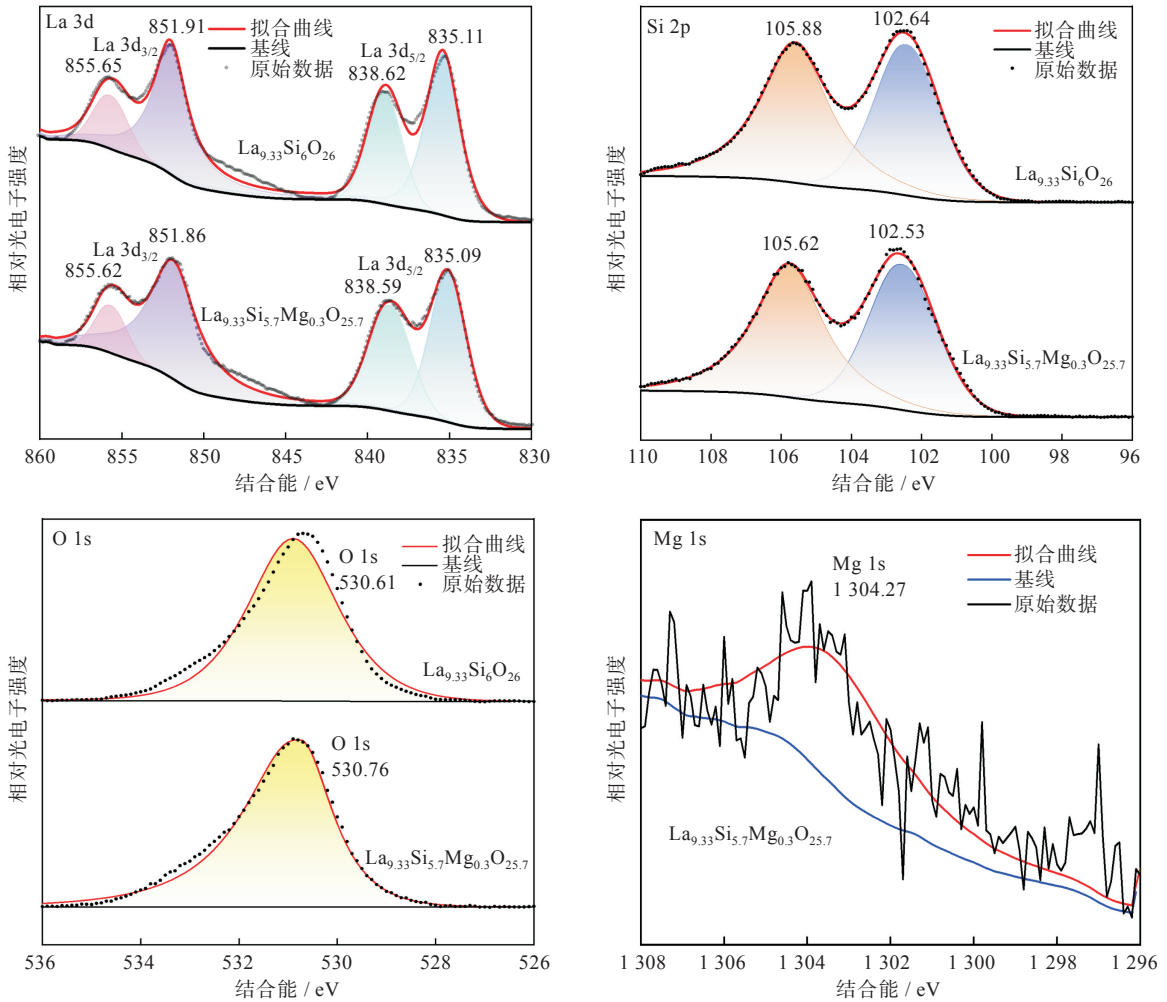


图 3　LSO 和 $La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$ 中 La、Si、O、Mg 的 XPS 精细谱图

Fig. 3　XPS high-resolution spectra of La, Si, O, and Mg in LSO and $La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$

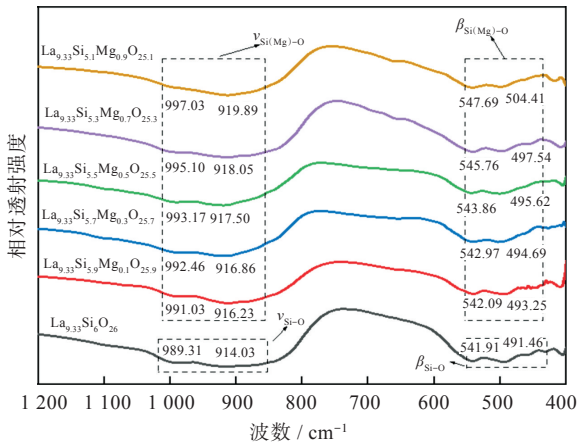


图 4　$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ 的红外光谱图

Fig. 4　Infrared spectra of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$

从而证明了 $Mg^{2+}$ 进入[$SiO_4$]四面体取代 $Si^{4+}$ 生成了[$Si(Mg)O_4$]四面体，进而表明 $Mg^{2+}$ 成功掺杂。

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{2}$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \tag{3}$$

$$K = aN\left(\frac{X_A X_B}{d^2}\right)^{\frac{3}{4}} + b \tag{4}$$

式中：$\sigma$ 为振动波数（$cm^{-1}$），$\mu$ 为约化质量（kg），$c$ 为光速（$2.998\times10^8$ m/s），$K$ 为键力常数（N/m），$m_1$ 和 $m_2$ 为两个原子的质量（kg），$X_A$ 和 $X_B$ 为成键原子的电负性，$d$ 为键长（nm），$a$ 和 $b$ 为经验常数，$N$ 为修正因子。

## 2.2　LSMO 的烧结特征分析

图 5 为 $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ 固体电解质粉末在 1 500 ℃烧结 3 h 后的 SEM 图。由图 5 可以看出样品的晶体表面光滑致密且没有杂质，晶粒生长完全，晶界清晰。随着 $Mg^{2+}$ 的掺量增加，晶粒的粒径变得不均匀。其中，当 $Mg^{2+}$ 掺量为 0.3 时，晶粒排列最紧密，粒径均匀，气孔率最小，而当 $Mg^{2+}$ 掺量继续增加时，致密度反而下降。由 XRD 和 SEM 结果可以得知，尿素-硝酸盐燃烧法成功制备了纯相

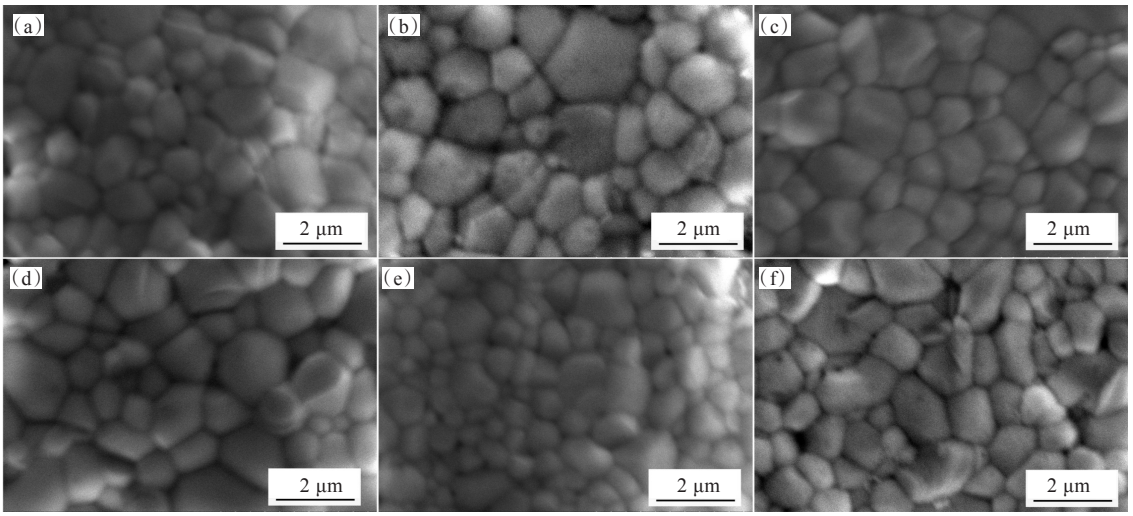


**图5** $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$在1 500 ℃烧结3 h的SEM图:(a) LSO,(b) $x$=0.1,(c) $x$=0.3,(d) $x$=0.5,(e) $x$=0.7,(f) $x$=0.9

Fig. 5 SEM images of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ sintered at 1 500 ℃ for 3 h: (a) LSO,(b) $x$=0.1,(c) $x$=0.3,(d) $x$=0.5,(e) $x$=0.7,(f) $x$=0.9

的磷灰石型硅酸镧固体电解质材料,且其结晶性能良好。结合图6得知,样品线收缩率未发生显著变化,当$Mg^{2+}$掺量为0.3时,$La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$的致密度达到最大值(76.7%),这是由于适量$Mg^{2+}$的掺入会产生少量的液相,可以有效促进样品的致密化进程。对于固体电解质材料,致密度的适当提升可以为氧离子提供更多的连续传导路径,进而显著提升材料的电导率。由此说明,适量$Mg^{2+}$的掺入有助于提升LSO固体电解质的致密度,从而提高其烧结的质量。

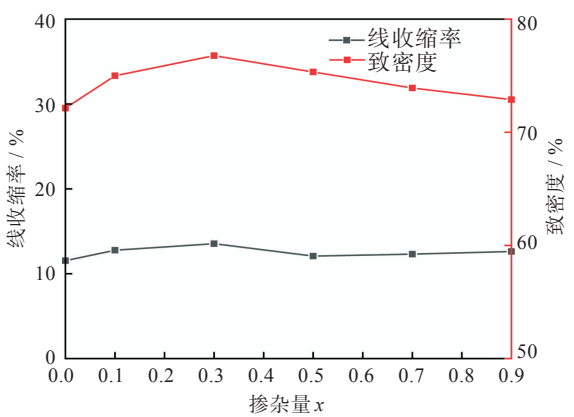


**图6** $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$在1 500 ℃烧结3 h后的线收缩率和致密度

Fig. 6 Linear shrinkage and relative density of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ sintered at 1 500 ℃ for 3 h

### 2.3 LSMO的电导性能及电导增强机理分析

2.3.1 LSMO的电导性能 图7为$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$固体电解质陶瓷在600 ℃时的EIS谱,测量的频率范围为100 Hz~10 MHz。当$Mg^{2+}$掺量为0.3时,样品的阻抗最小,表明在该掺杂量下LSMO具有最优的电导性能。根据式(1)可以计算出当$Mg^{2+}$掺量为0.3时的电导率为$10.22\times10^{-4}$ S/cm,而未掺杂的LSO电导率仅为$3.06\times10^{-4}$ S/cm。由图7可知,当$Mg^{2+}$掺量增加到0.9时,LSMO的阻抗逐渐上升,电导性能变差,证明在$Mg^{2+}$掺杂LSO时,适量掺杂可以显著提高硅酸镧固体电解质的电导性能。

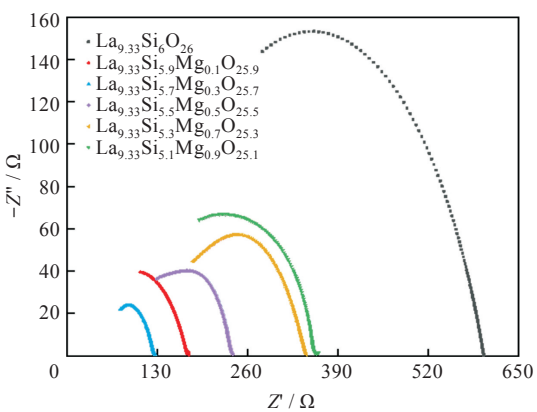


**图7** $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$在600 ℃的EIS谱

Fig. 7 EIS spectra of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ at 600 ℃

图8为1 500 ℃烧结后的LSMO的阿伦尼乌斯曲线图,根据阿伦尼乌斯方程[式(5)],对数据进行拟合得到对应直线,直线的斜率为样品的活化能。活化能的大小决定了氧离子迁移的难易程度,活化能越低,迁移速率越快。

$$\ln\gamma T = \ln\gamma_0 - \frac{\Delta E_a}{k}\cdot\frac{1}{T} \tag{5}$$

式(5)中:$T$为温度(K)、$\gamma$为电解质的电导率(S/cm)、$\gamma_0$为前因子($S\cdot cm^{-1}\cdot K$)、$k$为玻尔兹曼常数($1.38\times10^{-23}$ J/K)、$\Delta E_a$为电导活化能(eV)。

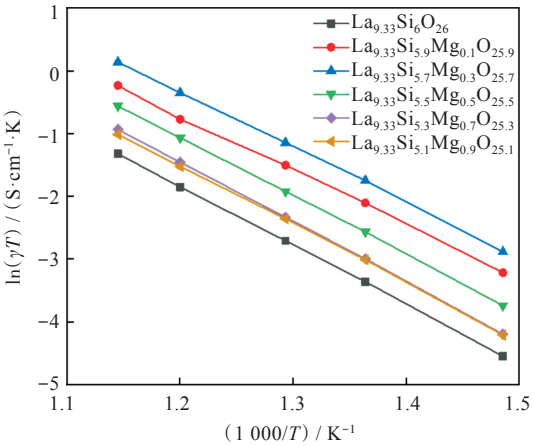


**图8　$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$的阿伦尼乌兹曲线图**

Fig. 8　Arrhenius plots of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$

根据图8计算的活化能以及电导率如表2所示。在600 ℃测试温度下，LSMO较未掺杂LSO相比，电导率均有所提升，活化能均有所降低。当掺量$x$=0.3时，电导率达到最大值$10.22\times10^{-4}$ S/cm，活化能最低为0.762 eV，而随着掺量的继续增加，电导率开始下降，活化能增加。由此确定LSO硅位掺杂$Mg^{2+}$时的最佳掺杂量为0.3。

**表2　$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$在600 ℃的电导率和活化能**

Table 2　Conductivity and activation energy of $La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$ at 600 ℃

| 样品 | 电导率 /（S/cm） | 活化能 / eV |
|---|---|---|
| $La_{9.33}Si_6O_{26}$ | $3.06\times10^{-4}$ | 0.814 |
| $La_{9.33}Si_{5.9}Mg_{0.1}O_{25.9}$ | $9.06\times10^{-4}$ | 0.770 |
| $La_{9.33}Si_{5.7}Mg_{0.3}O_{25.7}$ | $10.22\times10^{-4}$ | 0.762 |
| $La_{9.33}Si_{5.5}Mg_{0.5}O_{25.5}$ | $6.27\times10^{-4}$ | 0.803 |
| $La_{9.33}Si_{5.3}Mg_{0.7}O_{25.3}$ | $4.51\times10^{-4}$ | 0.807 |
| $La_{9.33}Si_{5.1}Mg_{0.9}O_{25.1}$ | $4.16\times10^{-4}$ | 0.810 |

2.3.2　电导机理分析　LSO为氧离子导体，以间隙氧$O_i''$传导为主、氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$传导为辅，沿$c$轴一维通道做非直线跳跃。而掺杂$Mg^{2+}$时，由于$Mg^{2+}$取代$Si^{4+}$后，导致晶胞膨胀从而扩大了氧离子传导通道，解除了对间隙氧的束缚，使更多的间隙氧参与导电。由缺陷方程[式(6)]可知，为了平衡电荷，会产生氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$，适量的氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$能够提升氧离子的迁移从而使电导率增加。而随着$Mg^{2+}$掺量的增加，氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$也越来越多，从而导致间隙氧数量减少，抑制了LSMO的电导性能。综上所述，LSMO电导性能提升的机理为氧空位和间隙氧协同传导机理。

$$2MgO \xrightarrow{SiO_2} 2Mg_{Si}'' + V_O^{\cdot\cdot} + 2O_O^{\times} \qquad (6)$$

## 3　结　论

(1)采用尿素-硝酸盐燃烧法成功制备了$La_{9.33}Si_{6-x}Mg_xO_{26-x}$($x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9)固体电解质材料。

(2)SEM结果显示，$Mg^{2+}$掺杂后的样品晶界清晰，晶粒发育完全且排列紧密，表明适量的$Mg^{2+}$掺杂提升了晶体表面结构的致密性，提高了烧结的质量。

(3)XRD图谱结果表明$Mg^{2+}$成功掺杂进入LSO晶体内部，且未破坏其独特的$P6_3/m$空间结构。

(4)XPS图谱显示$Mg^{2+}$成功取代了$Si^{4+}$，形成了[$Si(Mg)O_4$]四面体结构；FTIR图谱显示$\nu_{Si(Mg)-O}$伸缩振动峰及$\beta_{Si(Mg)-O}$弯曲振动峰均向高波数方向偏移，进一步证明了$Mg^{2+}$掺杂成功。

(5)$Mg^{2+}$掺杂对LSO的电导性能有明显提升，当$Mg^{2+}$掺量为0.3时电导率达到$10.22\times10^{-4}$ S/cm(600 ℃)，活化能为0.762 eV，当掺量大于0.3时电导率随掺量增加而降低。

(6)研究其电导机理发现，$Mg^{2+}$掺杂于Si位会导致晶胞膨胀，由缺陷方程可知，$Mg^{2+}$掺杂引发的电荷不平衡形成了氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$，适量氧空位$V_O^{\cdot\cdot}$的形成能够拓宽氧离子迁移的通道从而提升电导性能。氧空位缺陷提升是其电导增强的主要机理。

**参考文献**

[1] YANG G M, SU C, SHI H G, et al. Toward reducing the operation temperature of solid oxide fuel cells: our past 15 years of efforts in cathode development [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 15169-15194.

[2] 余剑峰，罗凌虹，程亮，等. 固体氧化物燃料电池材料的研究进展[J]. 陶瓷学报，2020，41(5)：613-626.

[3] GAO Z, MOGNI L V, MILLER E C, et al. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(5): 1602-1644.

[4] KUTERBEKOV K A, NIKONOV A V, BEKMYRZA K Z, et al. Classification of solid oxide fuel cells [J]. Nanomaterials, 2022, 12(7): 1059.

[5] JIA X B, LIU X Q, TONG S H, et al. A critical review on bismuth-based oxide ion electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells: structure-chemical composition-ionic conductivity relationship [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 155: 150322.

[6] LYU Y M, XIE J T, WANG D B, et al. Review of cell

performance in solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(17): 7184-7207.

[7] GORDEEV E V,OSINKIN D A. Step-by-step strategy to improve the performance of the (La,Sr)(Ga,Mg)$O_{3-\delta}$ electrolyte for symmetrical solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2024, 50(22): 47395-47401.

[8] 张纯,刘丽霞,彭军,等.中温固体氧化物燃料电池双层电解质及其制备技术的研究进展[J].稀土,2024,45(5):136-146.

[9] XIANG J, CHEN H Q, OUYANG J H, et al. Stability and compatibility of lanthanum silicates electrolyte with standard cathode materials [J]. Ceramics International, 2019, 45(5): 6183-6189.

[10] MASSON O, BERGHOUT A, BÉCHADE E, et al. Local structure and oxide-ion conduction mechanism in apatite-type lanthanum silicates [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 644-653.

[11] 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 Transactions, 2004(19): 3106-3109.

[12] PENG C, LÜ M, LI H, et al. Hydrothermal synthesis, sintering behavior and oxide ionic conductivity of Na-doped lanthanum silicate [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 80(1): 103-108.

[13] PERHAITA I, MURESAN L E, NICOARA A, et al. Morpho-structural and electrical characterization of Bi-doped apatite-type lanthanum silicates prepared by gel-combustion [J]. Applied Physics A, 2020, 126(8): 637.

[14] ZHANG L, HE H Q, WU H W, 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.

[15] 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.

[16] 孙建强,黄志良,商海鑫,等.锶掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质的电导性能[J].武汉工程大学学报,2025,47(6):621-628.

[17] CHEN S, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Analysis of the conduction mechanisms of the Ni doped apatite-type lanthanum silicate electrolyte ceramics synthesized by the combustion method [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(3): 1736-1745.

[18] 王棋昌,黄志良.锆掺杂磷灰石型硅酸镧制备及其电导增强机理[J].功能材料,2023,54(12):12183-12189.

[19] IDE S, TAKAHASHI H, YASHIMA I, et al. Effect of boron substitution on oxide-ion conduction in *c*-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(5): 2879-2885.

[20] 姜媛,黄志良,陈常连,等.铝掺杂磷灰石型硅酸镧电解质的电导机理[J].武汉工程大学学报,2022,44(1):48-54.

[21] WANG Q C, HUANG Z L, CHEN S. Enhancing conductivity of apatite-type lanthanum silicate by Li and Cu co-doping [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2351: 012010.

[22] 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.

[23] KUO Y L, LIANG Y Y. Assessment of thermochemically stable apatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ as electrolyte for solid oxide fuel cells [J]. Ceramics International, 2012, 38(5): 3955-3961.

[24] LOPATIN M Y, SADOVSKAYA E M, KSENZ A S, et al. A new approach to lanthanum silicates with apatite structure synthesis using β-cyclodextrin [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 708: 135979.

[25] WU C S, LEI H, HUANG J S, et al. Preparation and characterization of Gd and Zn doped apatite lanthanum silicate electrolyte [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 678: 012152.

本文编辑:苗 变