文章编号：1674－2869(2025)06－0621－08

锶掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质的电导性能

孙建强，黄志良*，商海鑫，田晓凤，王棋昌
武汉工程大学材料科学与工程学院，湖北 武汉 430205

摘 要：磷灰石型硅酸镧固体电解质（$La_{9.33}Si_6O_{26}$，LSO）因其离子电导率高、密度大而被广泛应用于固体氧化物燃料电池电解质领域。采用尿素-硝酸盐燃烧法在600 ℃成功制备出锶（Sr）掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）。在不同温度（600~900 ℃）下煅烧硅酸镧电解质12 h，通过X射线衍射（XRD）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）等表征方法确定最佳煅烧温度为800 ℃。通过XRD、扫描电子显微镜（SEM）和X射线光电子能谱（XPS）等表征方法研究Sr单掺对硅酸镧电解质晶体结构、致密度和电化学性能的影响。同时在640 ℃时，利用电化学阻抗（EIS）测试阻抗并分析其电导性能，结果显示，当x=0.3时，硅酸镧电导率最高，达到1.42×10^{-3} S/cm。本文揭示了氧离子空位-阳离子空位浓度协同增强电导机理。

关键词：尿素-硝酸盐燃烧法；氧离子导体；硅酸镧固体电解质；电导机理
中图分类号：O646 **文献标识码**：A **DOI**：10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202312030

Electrical conductivity of strontium-doped apatite-type lanthanum silicate solid electrolyte

SUN Jianqiang*, *HUANG Zhiliang*, ***SHANG Haixin***, ***TIAN Xiaofeng***, ***WANG Qichang***
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Apatite-type lanthanum silicate solid electrolyte ($La_{9.33}Si_6O_{26}$, LSO) is widely used as an electrolyte in solid oxide fuel cells due to its high ionic conductivity and excellent density. In this study, Sr-doped apatite-type lanthanum silicate solid electrolytes with the composition $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) were successfully synthesized at 600 ℃ via the urea-nitrate combustion method. The lanthanum silicate electrolytes were calcined at different temperatures (600−900 ℃) for 12 hours. Characterization by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) indicated that the optimal calcination temperature was 800 ℃. The influence of single Sr doping on the crystal structure, densification behavior and electrochemical performance of the electrolyte was systematically investigated using XRD, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements performed at 640 ℃ revealed that the composition with x=0.3 exhibited the highest ionic conductivity of 1.42×10^{-3} S/cm. Based on these results, a conduction mechanism involving the synergistic enhancement of conductivity through oxygen ion and cation vacancies was proposed.

Keywords: urea-nitrate combustion method; oxygen ion conductor; lanthanum silicate solid electrolyte; conduction mechanism

收稿日期：2023-12-29
基金项目：国家自然科学基金（51374155，51242010）；湖北省科技支撑计划（2014BCB034）；武汉工程大学研究生教育创新基金（CX2022228）
作者简介：孙建强，硕士研究生。Email：qiangsj@126.com
***通信作者**：黄志良，博士，教授。Email：hzl6455@126.com
引文格式：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.

能源与人们的生活息息相关，目前，地球化石能源严重不足，每个国家都在探索新的可再生能源。同时，化石能源的使用导致全球气温上升，冰川融化，温室气体的排放日益增加。为此，中国制定了“双碳”政策，旨在推动产业结构优化和能源体系绿色转型，以实现二氧化碳排放的大幅降低。在这一背景下，发展可再生能源不仅是落实节能减排目标的关键路径，也是缓解传统化石能源依赖、保障能源安全的战略选择，其紧迫性日益凸显[1-2]。固体氧化物燃料电池因其具有较高的能量转换效率、理论能量密度高和环境友好等优势而引起研究者的关注，而固体电解质是其中的关键[3]。传统的氧化钇稳定氧化锆固体电解质因其需要在高温（800~1 000 ℃）下工作，容易导致连接体材料的老化，且在中低温（400~700 ℃）下电导率偏低[4-5]。一种具有高离子电导率、相对密度大和低活化能的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）材料引起人们广泛研究[6-7]。

磷灰石型LSO沿c轴的晶体结构图如图1所示，硅酸镧属于六方晶系，空间群为$P6_3/m$，硅酸镧网状骨架结构由每个孤立的硅氧四面体紧密堆积形成[8-9]，其中孤立的硅氧四面体之间只能通过阳离子La^{3+}连接，La在晶胞结构中占据2个位置，$La_{Ⅰ}$占据4f位，$La_{Ⅱ}$占据6h位[10-12]。6h位的6个La形成六边形氧离子传输通道，磷灰石型硅酸镧主要导电的氧离子是位于六边形通道中间的$O(4)^{2-}$和因阳离子空位产生的缺陷$O(5)^{2-}$[13-15]。因此，可以通过掺杂不同半径和价态的离子改变$O(4)^{2-}$和$O(5)^{2-}$的数量，同时增大氧离子传输通道。Li等[16]研究了在Si位掺杂Mo和Mg提升硅酸镧固体电解质的电导率，在800 ℃时，最高电导率为7.82×10^{-4} S/cm。McFarlane等[17]研究了在Si位Mn掺杂$La_{9.5}Si_{5.5}Mn_{0.5}O_{26}$电解质，在800 ℃时，电导率达到最大值$1.3\times10^{-3}$ S/cm。

在众多掺杂策略中，在La位掺杂锶（Sr^{2+}）展现出独特优势：其较大的离子半径（0.118 nm）可有效拓宽氧离子传输通道，同时因电价不平衡（Sr^{2+}取代La^{3+}）引入额外氧空位，为氧离子迁移创造有利条件。然而，目前关于Sr掺杂如何协同调控氧离子空位与阳离子空位浓度以增强电导的机理尚不明确。

本文采用尿素-硝酸盐燃烧法合成系列Sr掺杂LSO材料，系统研究其结构性能关系，合理提出“氧离子空位-阳离子空位浓度协同增强”电导机理，为设计中低温高性能固体电解质提供了新的理论依据。通过X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）、X射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）和电化学阻抗等测试方法表征Sr^{2+}掺杂对硅酸镧晶体结构、烧结形貌以及电导率的影响。实验结果表明，Sr成功掺入硅酸镧电解质，并未破坏其特有的空间结构。同时在640 ℃对其进行电化学阻抗测试，当x=0.3时，$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$电导率达到最大值$1.42\times10^{-3}$ S/cm。这是因为适量Sr^{2+}离子的掺入会导致硅酸镧晶体

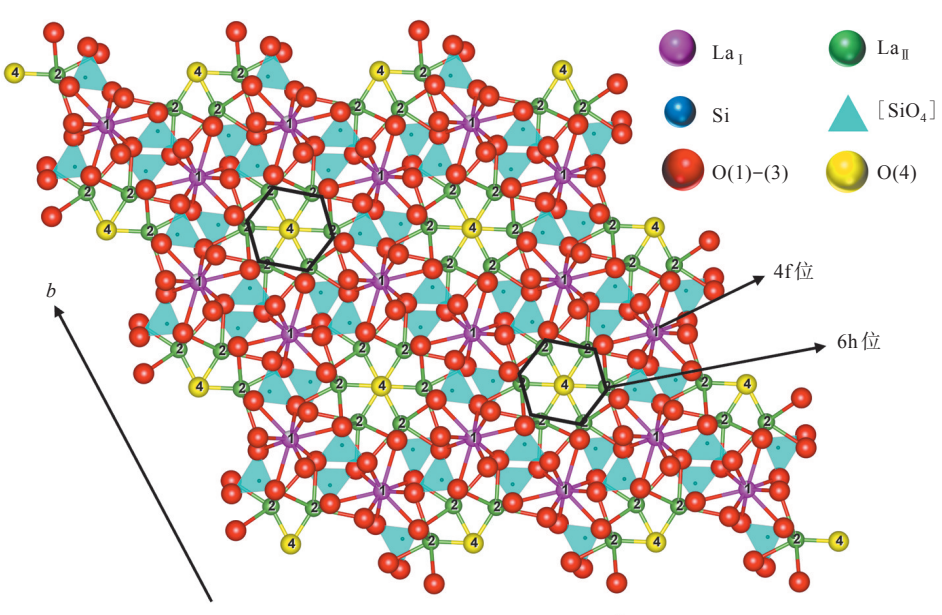

图1 沿c轴的$La_{9.33}Si_6O_{26}$晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of $La_{9.33}Si_6O_{26}$ viewed along the c-axis

结构中产生氧空位，同时增大氧离子传输通道，从而使氧离子传输速率变快，因此提高了硅酸镧电解质的电导率。

1　实验部分

1.1　化学试剂与材料

氧化镧（lanthanum oxide，La_2O_3）、硝酸锶（strontium nitrate，$Sr(NO_3)_2$）和正硅酸四乙酯（tetraethyl orthosilicate，TEOS）作为实验的主要原料。无水乙醇（C_2H_5OH）和硝酸（HNO_3）作为实验的溶剂，氨水（$NH_3·H_2O$）用以调节溶液pH值，尿素（$CO(NH_2)_2$）作为点燃反应的助燃剂。

1.2　实验方法

实验流程如图2所示，采用尿素-硝酸盐燃烧法在600 ℃制备锶掺杂磷灰石型硅酸镧固体电解质 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9，LSSO）。首先，将La_2O_3溶解在30 mL无水乙醇和5 mL硝酸混合溶液中，在35 ℃水浴加热直至La_2O_3完全溶解，用氨水调节混合溶液的pH值为5~6。再按照化学计量比加入TEOS、$Sr(NO_3)_2$（用5 mL蒸馏水溶解）和$CO(NH_2)_2$，50 ℃水浴加热直至溶液澄清透明。将水浴锅加热至80 ℃，用保鲜膜密封陈化2 h。随后，在80 ℃下干燥24 h制得LSSO前驱体溶胶。将LSSO前驱体溶胶置于600 ℃马弗炉中燃烧8~9 min，得到海绵状的LSSO粉末。将粉末研磨成细粉后在600~900 ℃空气气氛下煅烧12 h，得到LSSO粉末。称取0.6 g煅烧后的LSSO粉末放入直径13 mm的模具中，于270 MPa压制成型，保压3 min得到LSSO素坯。将LSSO素坯放在1 500 ℃空气气氛下烧结3 h，得到LSSO电解质陶瓷片。

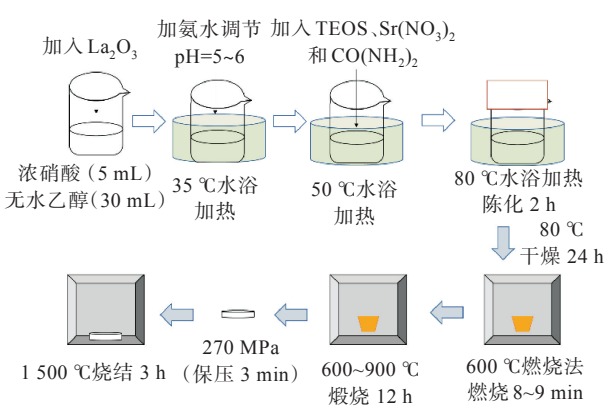

图2　燃烧法制备硅酸镧固体电解质实验流程图

Fig. 2　Flow chart of the experimental procedure for preparing lanthanum silicate solid electrolyte via combustion method

1.3　实验表征

采用X射线衍射仪（SHIMADZU XRD-6100，日本岛津）表征样品的物相结构，测试目标靶材为Cu，工作电压为40 kV，工作电流为30 mA，X射线波长为0.154 18 nm，扫描速度为6 (°)/min，扫描范围为10°~80°。

通过扫描电子显微镜（SU3500，日本日立公司）观察样品的晶粒尺寸、气孔大小及烧结形貌。通过测量硅酸镧电解质陶瓷片的尺寸与厚度，计算其烧结前后的线收缩率；同时采用阿基米德排水法测定该陶瓷片的致密度。

傅里叶变换红外光谱仪（Thermo Nicolet Nexus 6700，USA），测量范围为4 000~400 cm^{-1}。

X射线光电子能谱（Thermo ESCALAB XI+，USA），能量扫描范围0~5 000 eV，束斑范围：20~900 μm，能量分辨率0.45 eV，灵敏度1.0×10^6 s^{-1}@0.6 eV（650 μm束斑），成像空间分辨率3 μm。

通过变温介电测量系统（GWM200，武汉普斯特仪器有限公司）表征LSSO的介电性能。LSSO电解质片在测试前需经抛光、涂银处理，随后在80 ℃干燥20 min，并于600 ℃煅烧20 min，以去除银浆有机杂质并使其固化。阻抗测试的温度点为400、460、500、560、600、640 ℃，频率范围为100 Hz~10 MHz。

2　结果与讨论

2.1　不同温度煅烧下硅酸镧晶体结构分析

不同温度下煅烧12 h的LSO固体电解质材料的XRD图如图3(a)所示。从图3(a)中可以看出，未煅烧及中低温（600~700 ℃）样品衍射峰形宽散，并出现杂峰，说明产物结晶度低且含有杂相，未形成纯相的磷灰石结构。当煅烧温度升高至800 ℃时，XRD图谱中杂峰消失，衍射峰尖锐，证实该条件下成功获得了结晶度高、具有典型磷灰石型晶体结构的硅酸镧电解质。当温度继续升高至900 ℃时，XRD图谱中出现La_2SiO_5杂质相。

不同温度下煅烧12 h的LSO固体电解质材料的傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectroscopy，FTIR）图如图3(b)所示。从图3(b)中可以看出，未煅烧以及于600、700 ℃煅烧12 h的样品，在1 500 cm^{-1}附近出现了明显的[CO_3]四面体伸缩振动峰，并且在1 000 cm^{-1}附近的[SiO_4]四面体伸缩振动峰并不明显，这表明并未生成纯相的硅酸镧固体电解质。当煅烧温度达到800、900 ℃时，[CO_3]四面体伸缩振动峰几乎完全消失，同时

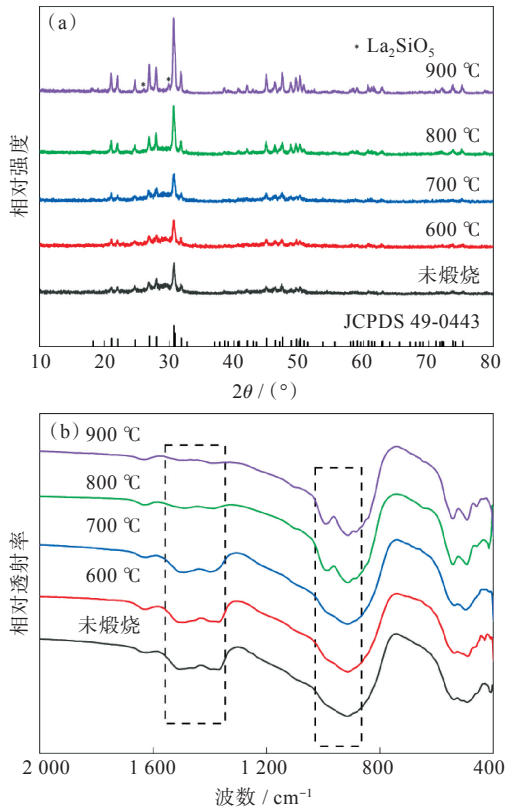

图3 不同温度下煅烧12 h的LSO固体电解质材料：(a)XRD图，(b)FTIR谱

Fig. 3 LSO solid electrolyte material calcined at different temperatures for 12 h: (a) XRD patterns, (b) FTIR spectra

在1 000 cm^{-1}附近出现了明显的[SiO_4]四面体伸缩振动峰。综上所述，硅酸镧固体电解质最佳煅烧温度为800 ℃。

图4是Sr掺杂硅酸镧固体电解质在1 500 ℃烧结3 h的XRD图。从图4中可以看出，不同Sr掺量LSSO的XRD图和标准卡片JCPDS 49-0443基本一致，无明显杂质峰，这表明Sr掺杂LSO并未破坏其特有的磷灰石型$P6_3/m$结构。同时，随着Sr掺量的增加，LSSO的XRD衍射峰有向低角度偏移的趋势，这是由于Sr^{2+}的离子半径(0.118 nm)大于La^{3+}的离子半径(0.103 nm)，Sr取代La进入晶格后，导致晶面间距(d)增大。根据布拉格方程($2d\sin\theta = n\lambda$)，当d值增大时，衍射角(2θ)相应减小，因此观测到衍射峰向低角度偏移。不同掺杂量样品的晶胞参数如表1所示。从表1中可以看出，晶胞参数的变化与XRD图谱展现的规律一致，随着Sr掺量的增加，晶胞体积V_{cell}不断增大。

2.2 SEM分析

图5展示了$La_{9.33}Si_6O_{26}$在不同温度下烧结3 h后的微观形貌。如图5所示，当烧结温度为1 400 ℃时，LSO晶粒已初步形成，但晶粒尺寸较小、发育不完全，同时晶界轮廓模糊，存在较多孔

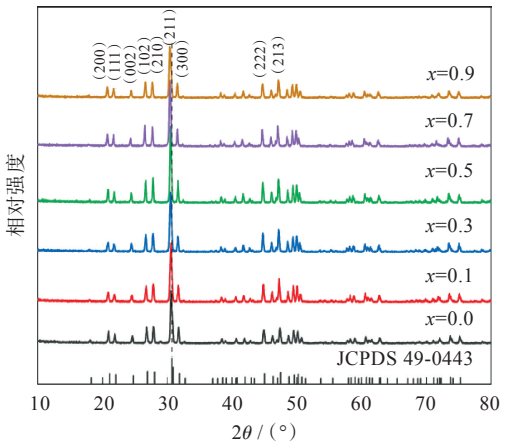

图4 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$($x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9)在1 500 ℃烧结3 h的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) sintered at 1 500 ℃ for 3 h

表1 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$($x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9)的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)

样品	a=b / nm	c / nm	V_{cell} / nm^3
$La_{9.33}Si_6O_{26}$	0.973 9	0.719 5	0.591 1
$La_{9.23}Sr_{0.1}Si_6O_{25.95}$	0.973 7	0.721 0	0.592 1
$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$	0.974 1	0.721 2	0.592 6
$La_{8.83}Sr_{0.5}Si_6O_{25.75}$	0.975 3	0.720 6	0.593 6
$La_{8.63}Sr_{0.7}Si_6O_{25.65}$	0.974 9	0.721 9	0.594 2
$La_{8.43}Sr_{0.9}Si_6O_{25.55}$	0.975 8	0.721 5	0.595 1

隙。烧结温度升至1 450 ℃时，部分LSO晶粒充分长大，晶界趋于清晰，孔隙数量有所减少，部分晶粒开始融合并形成较大晶粒。当温度进一步升高至1 500 ℃时，LSO晶粒生长得更完整，晶粒尺寸分布均匀，晶界清晰可见，组织结构致密，孔隙显著减少。然而，当烧结温度继续升高至1 550和1 600 ℃时，LSO出现晶粒尺寸分布不均及异常长大现象，此类过度生长的晶粒会对材料的烧结活性产生不利影响。通过SEM分析，可以确定LSO的最佳烧结温度为1 500 ℃。

图6是LSSO在1 500 ℃下烧结3 h的SEM图，从图6中可以看出，不同掺量的LSSO电解质晶粒尺寸适中，晶界清晰，排列紧密，孔隙率低。图7是不同Sr掺量硅酸镧电解质在1 500 ℃烧结3 h的线收缩率和致密度的关系图，随着Sr掺量的增加，LSSO的线收缩率从15.38%降低至11.38%。同时，当x=0.3时，LSSO的致密度达到最大值78.6%，但是当掺量过高时，硅酸镧电解质的致密度反而下降。这表明适量的Sr掺杂有助于硅酸镧固体电解质的烧结，提升致密度。

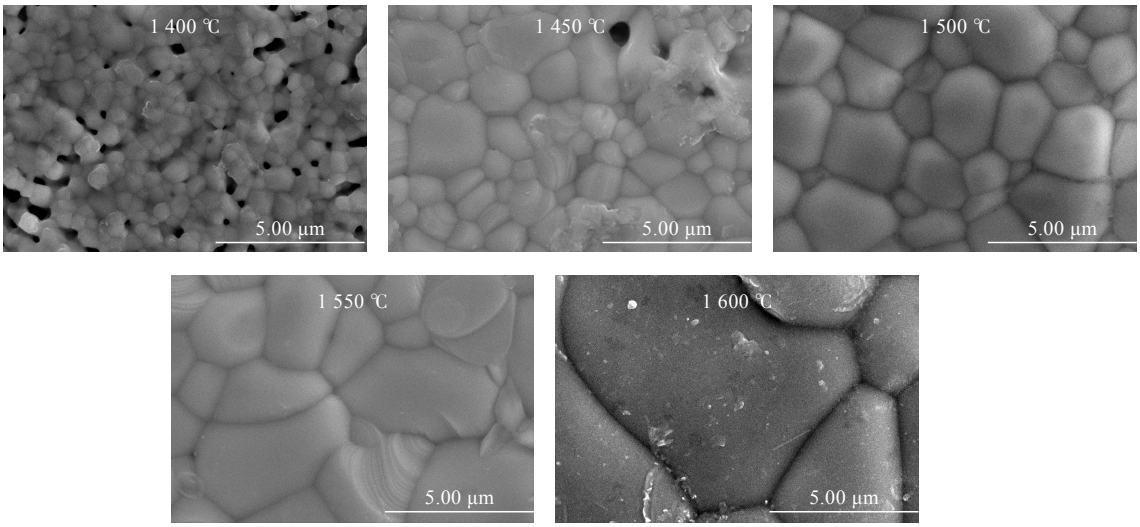

图 5　$La_{9.33}Si_6O_{26}$ 在不同温度下烧结 3 h 的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of $La_{9.33}Si_6O_{26}$ sintered at different temperatures for 3 h

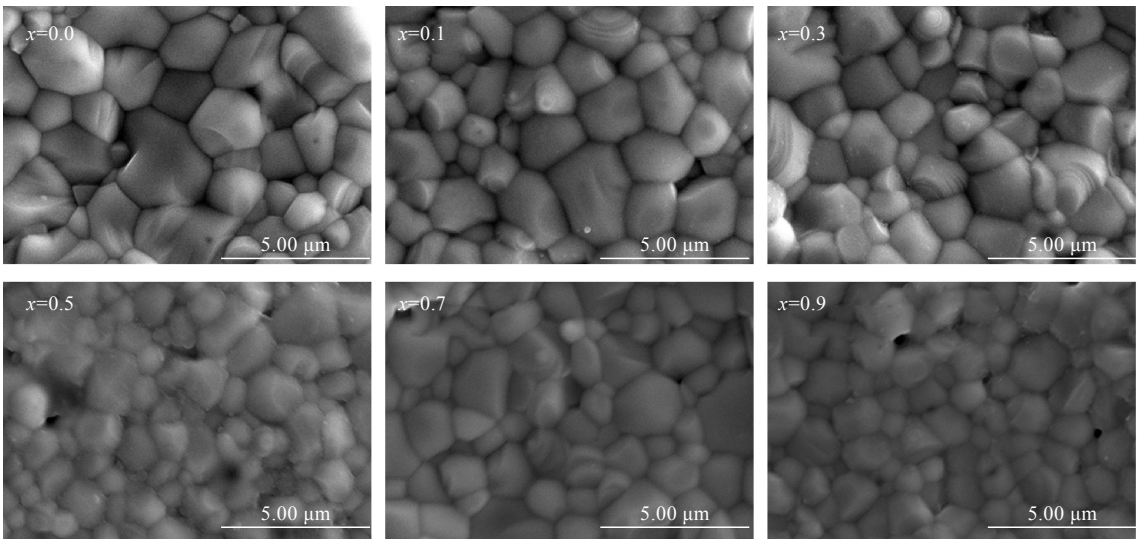

图 6　不同掺量 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）在 1 500 ℃烧结 3 h 的 SEM 图

Fig. 6　SEM images of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）sintered at 1 500 ℃ for 3 h

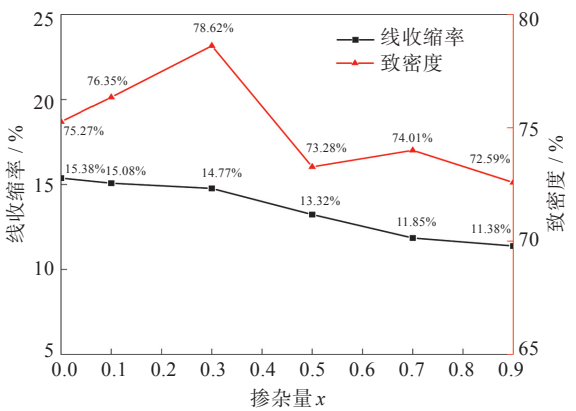

图 7　$La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）在 1 500 ℃烧结 3 h 的线收缩率和致密度

Fig. 7　Linear shrinkage and density of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）sintered at 1 500 ℃ for 3 h

2.3　XPS 分析

图 8 为 $La_{9.33}Si_6O_{26}$ 和 $La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$ 的 XPS 全谱图，Sr 掺杂后的曲线在 134 eV 附近出现了 1 个属于 Sr 3d 轨道的特征峰，证实了 Sr 元素的掺杂。为了更好地研究 Sr 掺杂对硅酸镧晶体结构的影响，对其所有元素进行高分辨扫描，结果如图 9 所示。$La_{9.33}Si_6O_{26}$ 与 $La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$ 关于 La 的高分辨扫描图中 La^{3+} 有 4 个特征峰，分别对应 La 的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 轨道。此外，Sr 掺杂后 La^{3+} 的特征峰向结合能低的方向偏移，这是因为 Sr 的电负性（X_{Sr}=0.95）小于 La 的电负性（X_{La}=1.10），对电子的吸附能力也小于 La，从而使 La^{3+} 的特征峰向结合能高的方向偏移。同时由于 Sr 对 O 的吸附能力小于 La，使得掺杂后 Si 对 O 的吸附能力增加，从而使

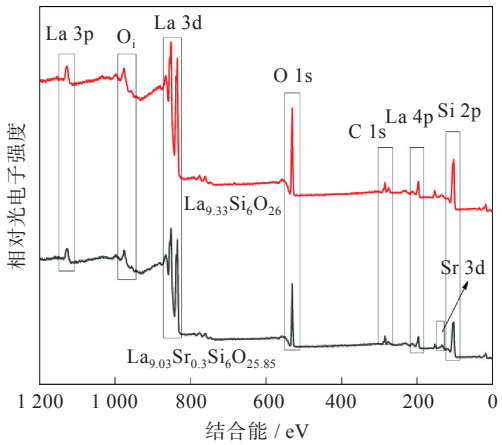

图8 $La_{9.33}Si_6O_{26}$和$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$的XPS全谱图

Fig. 8 XPS full spectra of $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$

Si^{4+}的特征峰向结合能高的方向偏移。当Sr掺入硅酸镧电解质后，其晶体结构中的氧空位会增多。由于氧空位带有效正电荷，会吸引周围O原子上的电子，导致O周围电子云密度降低，从而使其结合能增大。

2.4 电化学阻抗及电导增强机理分析

图10是$La_{9.33}Si_6O_{26}$间隙氧传输示意图。图11是LSSO的线性拟合阿伦尼乌斯曲线，由直线斜率可以计算不同掺量Sr的硅酸镧电解质间隙氧迁移所需的活化能。

640 ℃下LSSO陶瓷片的电化学阻抗测试结果如表2所示，随着Sr掺量的增加，LSSO的电导率先减小后增大，当x=0.3时，LSSO的阻抗最小，电导率达到最大值1.42×10^{-3} S/cm，同时活化能最低（0.735 eV）。

$La_{9.33}Si_6O_{26}$属于阳离子空位型硅酸镧，其4f位的La更容易形成空位，导致局部电价不平衡，削弱了6h位La^{3+}与2a位$O(4)^{2-}$之间的库仑力，从而提升了$O(4)^{2-}$的迁移活性。同时，为补偿电价，部分$O(4)^{2-}$会进入间隙位形成间隙氧O_i，有利于氧离子迁移。这属于阳离子空位缺陷增强电导机理。

当Sr^{2+}部分取代La^{3+}后，为维持体系电中性，会在晶体结构中引入额外的氧空位（$V_{\ddot{o}}$），其缺陷反应可表示为：

$$Sr^{2+}\xrightarrow{La^{3+}}Sr'_{La}+\frac{1}{2}V_{\ddot{o}}$$

氧空位的增加有利于间隙氧离子O_i通过空位机制沿c轴迁移（图10）。此外，由于Sr^{2+}的离子半径大于La^{3+}，掺入Sr后晶胞膨胀（表1），扩大了氧离子传输通道，进一步降低了氧离子迁移的能垒。这属于氧空位缺陷增强电导机理。

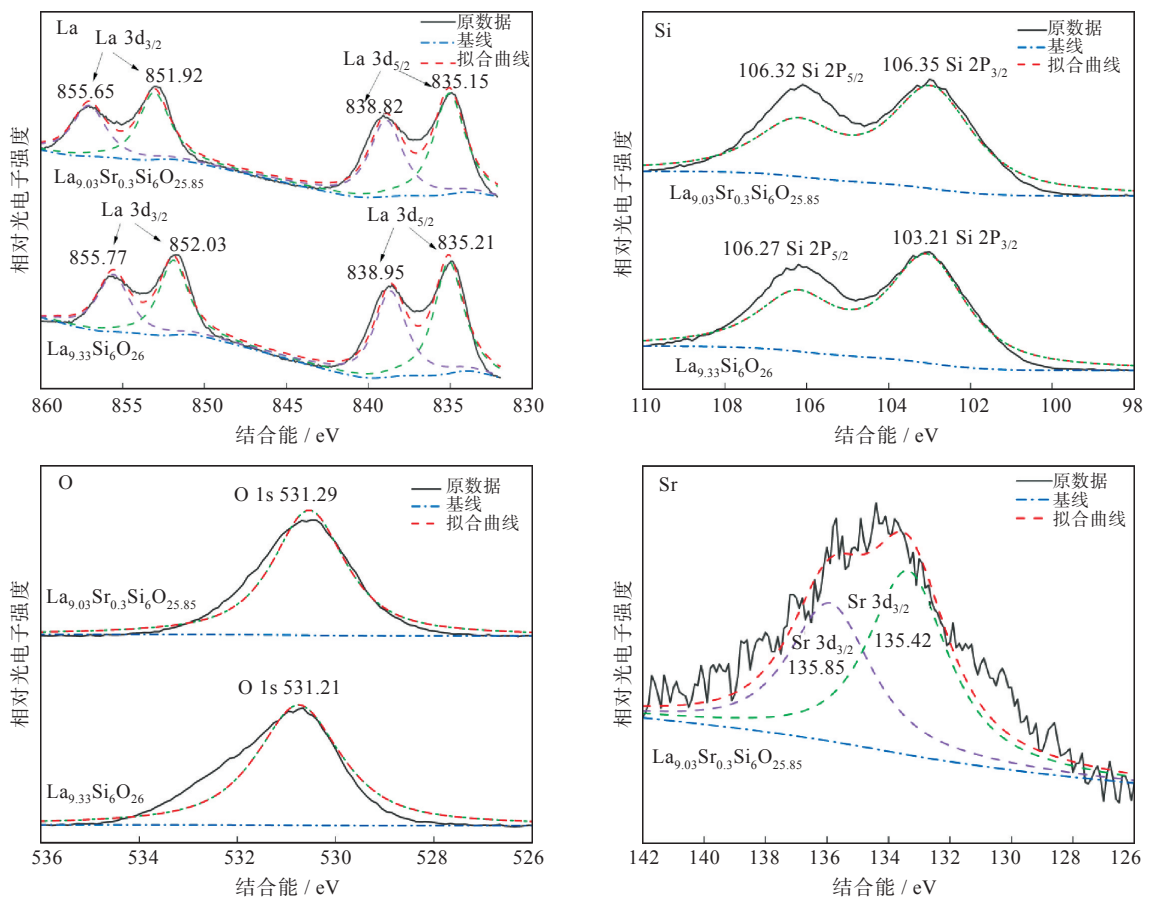

图9 $La_{9.33}Si_6O_{26}$和$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$中的各元素XPS高分辨扫描图

Fig. 9 High-resolution XPS spectra of each element in $La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$

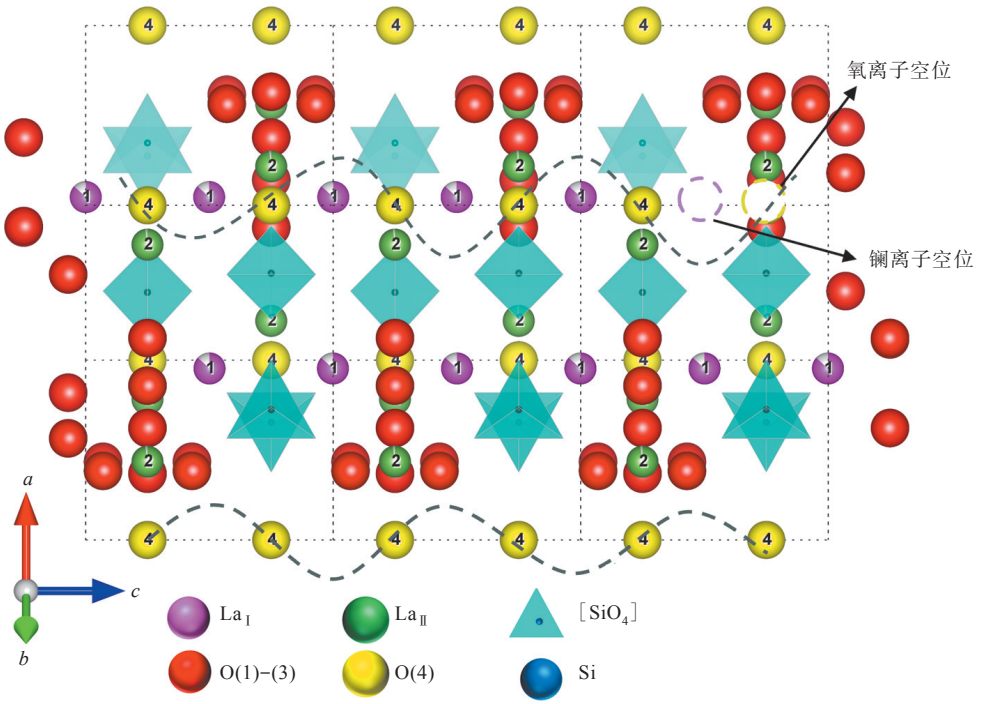

图 10　正交于 *b* 轴的间隙氧离子传导路径

Fig. 10　The conduction path of free oxygen ions perpendicular to the *b*-axis

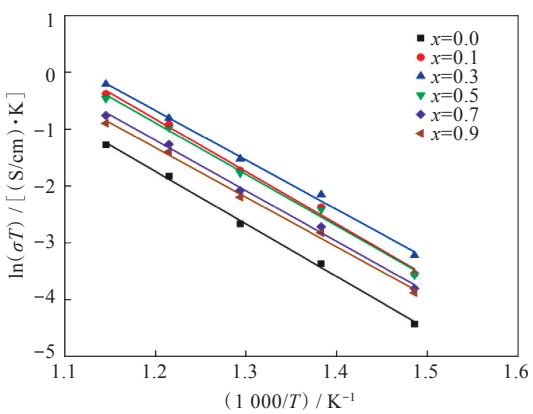

图 11　$La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）的线性拟合阿伦尼乌斯曲线图

Fig. 11　Linear fitting Arrhenius curves of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)

表 2　$La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）固体电解质陶瓷在 640 ℃下的电导率和活化能

Table 2　Conductivity and activation energy of $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$ (x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9) solid electrolyte ceramics at 640 ℃

样品	电导率 /（S/cm）	活化能 / eV
$La_{9.33}Si_6O_{26}$	4.88×10^{-4}	0.793
$La_{9.23}Sr_{0.1}Si_6O_{25.95}$	1.22×10^{-3}	0.756
$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$	1.42×10^{-3}	0.735
$La_{8.83}Sr_{0.5}Si_6O_{25.75}$	1.10×10^{-3}	0.758
$La_{8.63}Sr_{0.7}Si_6O_{25.65}$	8.20×10^{-4}	0.775
$La_{8.43}Sr_{0.9}Si_6O_{25.55}$	7.04×10^{-4}	0.784

当 Sr 掺杂量 $x\leqslant0.3$ 时，氧离子空位（Sr 引入）不断增加，扩大了氧离子传输通道，降低了氧离子迁移的能垒，加速了 O_i 传导速率；然而，当 Sr 掺杂量过高（$x>0.3$）时，过量的氧空位会导致间隙氧浓度显著降低，同时可能引起晶格畸变加剧，阻碍氧离子的连续迁移，致使电导率下降。这属于氧离子空位-阳离子空位浓度协同增强电导机理。

3　结　论

（1）采用尿素-硝酸盐燃烧法成功制备锶掺杂硅酸镧固体电解质粉末，经 800 ℃煅烧后，得到了结晶度良好、具有典型磷灰石型晶体结构的硅酸镧固体电解质。同时随着 Sr^{2+} 掺杂量的增加，硅酸镧固体电解质的 XRD 谱图有往低角度偏移的趋势，并且晶胞体积不断增大。

（2）SEM 结果表明最佳烧结温度为 1 500 ℃，且 Sr^{2+} 的掺杂对硅酸镧烧结形貌无显著影响，在 Sr 的掺杂量 x=0.3 时，致密度达到 78.6%。

（3）为验证合成的 $La_{9.33-x}Sr_xSi_6O_{26-0.5x}$（$x$=0.0，0.1，0.3，0.5，0.7，0.9）符合化学计量比，采用 XRD 与 XPS 进行表征。XRD 表征显示随着 x 的增大，衍射峰系统性低角度偏移，晶胞参数与体积单调增加，表明 Sr 进入晶格形成固溶体。XPS 检出 Sr 3d 峰，且 La、Si、O 结合能规律性位移，证实局域电子结构改变。结果表明，使用尿素-硝酸盐燃烧

法实现了Sr按计量比取代，成功生成目标磷灰石结构。

（4）电化学阻抗测试结果表明，随着Sr^{2+}掺杂量的增加，LSSO的电导率先增大后减小。在640 ℃、x=0.3时，$La_{9.03}Sr_{0.3}Si_6O_{25.85}$的电导率达到最大值$1.42\times10^{-3}$ S/cm，活化能最低为0.735 eV。因此，提出氧离子空位-阳离子空位浓度协同增强电导机理。

参考文献

[1] CACCIOLA G，ANTONUCCI V，FRENI S. Technology up date and new strategies on fuel cells [J]. Journal of Power Sources，2001，100(1/2)：67-79.

[2] STOLTEN D，EMONTS B. Fuel cell science and engineering：materials，processes，systems and technology [J]. Plantinum Metals Review，2013，57(1)：66-69.

[3] 孙公权，衣宝廉.21世纪最理想的发电技术之一——燃料电池 [J]. 中国科学：化学，2011，41(12)：1775-1776.

[4] MISSO A M，ELIAS D R，dos SANTOS F，et al. Low temperature synthesis of lanthanum silicate apatite type by modified sol gel process [J]. Advanced Materials Research，2014，975：143-148.

[5] SANSOM J E H，RICHINGS D，SLATER P R. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases，$La_{9.33}Si_6O_{26}$ and $La_8Sr_2Si_6O_{26}$ [J]. Solid State Ionics，2001，139(3/4)：205-210.

[6] ZHAO Y Q，DAI L，HE Z X，et al. Synthesis and characterization of Ba^{2+} and W^{6+} co-doped apatite-type lanthanum silicate electrolytes [J]. Ceramic International，2020，46(4)：5420-5429.

[7] CÉLÉRIER S，LABERTY C，ANSART F，et al. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite $La_{9.33}Si_6O_{26}$ [J]. Ceramic International，2006，32(3)：271-276.

[8] YADAV A，JHA P A，JHA P K，et al. Influence of ionic radii on the conduction mechanism in lanthanum silicate oxyapatite [J]. Materials Chemistry and Physics，2023，297：127444.

[9] 张密林，王贵领，赵辉，等.氧基磷灰石离子导体的研究进展[J].黑龙江大学自然科学学报，2005，22(5)：593-601.

[10] SHANG H X，HUANG Z L. Enhanced electrical conductivity of P-doped apatite-type lanthanum silicate solid electrolytes and analysis of the mechanism [J]. Ionics，2023，29(10)：4013-4024.

[11] NOVIYANTI A R，JULIANDRI J，AGUSTINA S U，et al. Influence of synthesis time on lanthanum silicate apatite ($La_{9.33}Si_6O_{26}$) properties [J]. Research Journal of Chemistry and Environment，2018，22(2)：120-123.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 赵艳琴，闫书山，王岭，等.Ba^{2+}和In^{3+}共掺杂硅酸镧固体电解质的制备及性能[J].无机盐工业，2020，52(1)：49-53.

[15] 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(增刊2)：216-219.

[16] LI J，CAI Q，HORRI B A. Synthesis and densification of Mo/Mg co-doped apatite-type lanthanum silicate electrolytes with enhanced ionic conductivity [J]. Chemistry：A European Journal，2023，29(25)：e202300021.

[17] McFARLANE J，BARTH S，SWAFFER M，et al. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems，$La_{9.33+x}Si_{6-y}M_yO_{26+z}$ (M=Co，Fe，Mn) and $La_8Mn_2Si_6O_{26}$ [J]. Ionics，2002，8(1/2)：149-154.

本文编辑：苗 变