

Sr²⁺ /Ni²⁺ 掺杂钼酸镧电解质制备 及性能表征

阳 杰^{1,2*}, 田长安¹, 程继海¹, 廖文浩¹, 蒙 雯¹, 吴 凡¹

(1. 合肥学院化学与材料工程系, 安徽 合肥 230601;
2. 中国科技大学中科院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了掺杂 Sr²⁺、Ni²⁺ 的 La₂Mo₂O₉ 基固体电解质材料,通过扫描电镜、热重-差示扫描量热分析、X 射线衍射、电化学阻抗谱等方法对样品进行测试表征。结果表明,所制备的电解质均已抑制了相变;在 800℃ 烧结后能得到致密度高于 95% 的陶瓷烧结体;随着 Sr²⁺、Ni²⁺ 掺杂量增加,氧离子导体电导率均呈现逐渐变小的趋势,σ(x=0.6) < σ(x=0.4) < σ(x=0.2);在温度 T=800℃、掺杂 Sr²⁺ 离子摩尔比为 0.2 时,电导率 σ[La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9}] = 0.028 S/cm、活化能 E_a = 1.32 eV、电导率 σ[La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6}] = 0.034 S/cm、活化能 E_a = 1.08 eV,其均有望应用于中低温固体氧化物燃料电池。

关键词:钼酸镧;燃料电池;电解质;电化学;掺杂

中图分类号:TQ15;TB3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)06-0121-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.06.025

Preparation and performance characterization of Sr²⁺/Ni²⁺ doping lanthanum molybdate electrolyte

YANG Jie^{1,2*}, TIAN Chang-an¹, CHENG Ji-hai¹, LIAO Wen-hao¹, MENG Wen¹, WU Fan¹

(1. Department of Chemical and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China;
2. CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Solid electrolytes La₂Mo_{2-x}Ni_xO_{9-δ}, La_{2-x}Sr_xMo₂O_{9-δ} (x = 0.2, 0.4, 0.6) are synthesized by sol-gel method, and are tested by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and TG-DTA. The results show that the prepared electrolyte samples have inhibited phase transformation; ceramic sintered bodies with densities higher than 95% can be obtained after sintering the samples at 800℃; the conductivity of oxygen ionic conductors decreases gradually as the doping amount of Sr²⁺ and Ni²⁺ increases, σ(x=0.6) < σ(x=0.4) < σ(x=0.2). At 800℃ and the molar ratio of Sr²⁺ is 0.2, the conductivity σ[La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9}] = 0.028 S/cm, E_a[La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9}] = 1.32 eV, the conductivity σ[La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6}] = 0.034 S/cm, E_a[La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6}] = 1.08 eV. La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} and La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6} are expected to show a broad application prospect in medium low temperature solid oxides fuel cell.

Key words: lanthanum molybdate; fuel cell; electrolyte; electrochemical; doping

近 10 几年来,以钼酸镧为基体的超离子导体是一种新型离子导体,吸引了诸多学者对其深入研究;由于氧离子导体钼酸镧在无任何离子掺杂的情况下,体系内部也会有大量的氧空位存在,而且氧离子的电导率在某些条件下相对较高和体系较稳定、工作温度低,引起了固体氧化物燃料电池(SOFC)能源化工研究学者的广泛关注^[1-4]。然而钼酸镧陶瓷材料在 580℃ 有 1 个相变点,使其在应用中受到很大限制,高温时钼酸镧呈立方相,而在低温时呈单斜相结构,由高温向低温转变时,其离子电导率会急剧下降,导致导电性能不稳定,甚至引起陶瓷体积改变而出现龟裂,造成钼酸镧在实际应用中的一些缺陷。

针对这些缺陷,研究人员试图在钼酸镧中掺杂一些元素来抑制相变的发生,以提高结构中的氧空位使导电性能进一步提高,因此钼酸镧基电解质材料在 SOFCs 范畴中拥有广泛地应用前景^[5-9]。目前,研究工作主要集中在利用固相法合成不同元素、不同摩尔比掺杂的钼酸镧基化合物,在中低工作温度范围内,稳定高温高电导相、抑制相变的发生,进一步提高其电导率;在 Mo 位掺杂 Mn⁴⁺、W⁶⁺、Al³⁺ 等离子,在 La 位掺杂较廉价的 K⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Bi³⁺ 等离子,关于这方面的研究报道较多,也获得很多掺杂的改性钼酸镧基电解质;然而,固相法制备温度较高,消耗能源较多,制备的产品往往不均一、有杂相,

收稿日期:2018-10-06;修回日期:2019-04-04

基金项目:安徽省高等学校自然科学基金项目(KJ2018A0549);合肥学院科技发展基金重大项目(17ZR02ZDA);安徽省自然科学基金项目(1708085ME112);国家自然科学基金项目(21702042);安徽省质量工程教学研究项目(2017jyxm0408)

作者简介:阳杰(1984-),男,博士在读,副教授/高级实验师,研究方向为新能源与环境化工材料,通讯联系人, yangjhfu@163.com。

从而降低电导率。因此,可以利用溶胶-凝胶、微波法合成改性的抑制相变、在中低温稳定工作的高品质钼酸镧基化合物^[10-18]。

阳杰课题组已经探究用廉价的铝、铜元素置换相对昂贵的钼元素,并分别获得 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{9.6}$ 较高的离子电导率(22 mS/cm)、 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{9.6}$ 的离子电导率(27.8 mS/cm)^[19-20]。首次报道相对于固相合成法,合成产品更均一的实验方法—溶胶凝胶-自燃烧法,在相对较低温度制备 Sr^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基电解质 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$ 、 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}$,并对材料的制备过程、粉体形貌微观结构及导电性能进行测试和表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

硝酸镧 [$\text{La}(\text{NO}_3)_3$]、浓硝酸、钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]、硝酸镍 [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$]、硝酸锶 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯醇 (PVA),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

DF-II 数显集热式磁力搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司生产;JA1203 电子天平,上海恒平科学仪器有限公司生产;MF-1400C 高温箱式炉试管架、101-3 电热鼓风干燥箱、SX2-4-13 中温电阻炉、玛瑙研钵 T69YP-60C 压片机,合肥科晶材料技术有限公司生产;CHI600E 系列电化学分析仪,上海辰华仪器有限公司生产;量筒;试管;烧杯。

1.2 钼酸镧基湿凝胶的制备(以 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为例)

按 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的化学计量比精确的称量原料。将称量好的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶于一定体积的 HNO_3 中,然后将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸锶 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 依次溶于去离子水中,将获得的 2 种溶液混合摇匀后,烧杯内的液体呈现出澄清透明水溶液;再称取一定量的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于上述水溶液中,得到浅黄色澄清水溶液,随后再将加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的透明溶液转移到集热式磁力搅拌器中进行加热搅拌,水浴温度控制在 80°C ,浅黄色逐渐变成黄色,将溶液浓缩 4 h 后即可得到 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料的先驱体湿凝胶。

1.3 钼酸镧基干凝胶的制备(以 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为例)

将得到的深黄色湿凝胶放进电热鼓风干燥箱中,设置温度在 120°C 左右的环境下进行干燥,干燥

时间 10 h 左右,目的是使去离子水完全蒸发,得到蓬松状的黄色干凝胶;将干凝胶放入研钵中研磨均匀并倒入坩埚中,再将其放入马弗炉中 600°C 保温 6 h,使多余的柠檬酸和杂质硝酸根完全燃烧,冷却后即可得锶掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体材料。

1.4 钼酸镧基陶瓷的制备(以 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为例)

将 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉体材料放入干净的玛瑙研钵中进行充分的研磨。待样品均匀后,滴加 PVA 溶液即液体胶水进行造粒,滴加的 PVA 需要磨干,装入干净的压片模具中,表压为 10 MPa 的压力进行压制,最后得到直径大约为 12 mm、厚度为 2 mm 左右的薄片,随后将样品放入烧片专用的中温电阻炉中,在空气氛围下将温度设置为 800°C 并保温 2 h,最后将温度降至室温,取出样品,即可得到致密的烧结样品陶瓷片。成型后的陶瓷片经 800°C 烧结及砂纸打磨后的圆片的外表呈现出光泽。

1.5 钼酸镧基粉体微结构、陶瓷电性能表征

利用热重分析、XRD、SEM、流阻抗谱等手段对样品进行表征并研究其导电行为。在样品一侧均匀涂覆银浆,置于干燥箱内干燥。取出后在另一面涂银,烘干并置于烧片专用高温箱式控温炉中 (700°C , 1 h),冷却后取出。对陶瓷片进行界面极化电阻测试,测试温度范围为 $400\sim 800^\circ\text{C}$,置于管式炉中加热至 400°C ,保温 15 min 后开始升温,进行界面极化电阻的测试,测试频率范围为 $0.01\sim 100\text{ kHz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 粉体 XRD 光谱分析

$\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9.6}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9.6}$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。

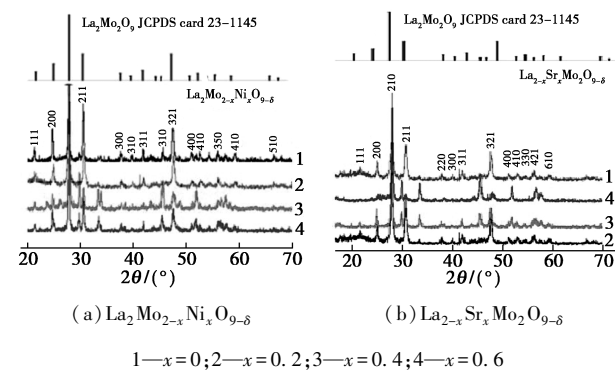


图 1 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9.6}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9.6}$ 的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,掺杂不同摩尔比的样品衍射峰在(210)、(211)、(220)、(320)、(321)、(330)、

(331)晶面的强度均与立方相 La₂Mo₂O₉ (标准 PDF card, 23-1145) 的衍射峰一致。由于 $r[\text{Sr}^{2+}] = 113 \text{ pm}$ 与 $r[\text{La}^{3+}] = 106 \text{ pm}$ 的半径相差较小, 故可以掺杂 La³⁺ 晶格形成 1/2 个氧空位; 而 $r[\text{Ni}^{2+}] = 72 \text{ pm}$ 与 $r[\text{Mo}^{6+}] = 64 \text{ pm}$ 的半径相差也较小, 可以掺杂 Mo⁶⁺ 晶格增加 2 个氧空位, 这与后续的电导率图结果一致, $\sigma[\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_{2}\text{O}_{8.6}]$ 高于 $\sigma[\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_{2}\text{O}_{8.9}]$ 。La₂Mo_{2-x}Ni_xO_{9-δ}、La_{2-x}Sr_xMo₂O_{9-δ} ($x = 0, 0.2$) 两衍射峰强一致, 较其他组分峰更尖锐, 且在衍射峰(210)晶面均很强, 表明此时 Sr²⁺ 完全进入晶格中 La³⁺ 的位置, Ni²⁺ 完全进入晶格中 Mo⁶⁺ 的位置, 并形成 La₂Mo₂O₉ 的置换型固溶体, 未见 SrO、NiO 及其他杂质衍射峰。由此可见, 掺杂的不同摩尔比的不同金属均与原物质完全掺杂, 形成固溶体。掺杂后的粉体对钼酸镧基体的晶格也没有造成体积变化, 此外, XRD 图谱的各衍射峰均明显宽化, 说明粉体晶粒细小, 这与后续的 SEM 图一致。

2.2 干凝胶的热重 TG 分析

La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} 干凝胶的热重曲线如图 2 所示。

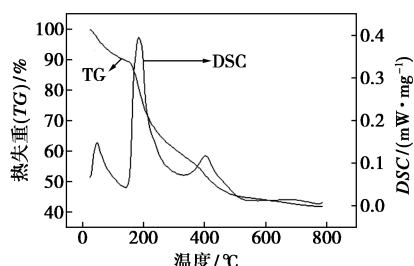


图 2 La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} 干凝胶的热重图

从图 2 中可以看出, La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} 干凝胶在 25~800°C 升温过程中质量有 3 段变化, 分别是 25~150、150~300、300~550°C。针对这 3 段的变化初步推断: 第 1 段是干凝胶中的水分快速散失; 第 2 段是制备过程中加入的过量柠檬酸在高温下分解, 产生 CO₂ 和 H₂O, 导致质量下降; 第 3 段为硝酸根离子分解, 产生氮氧化物等。通过热重图可以确定该样品的最佳焙烧温度为 600°C 左右, 因为在 550~800°C 温度范围内, 样品质量和热量基本无变化, 说明所含杂质已经基本去除, 而且无相变产生。因此, 实验过程中将预烧粉的温度确定为 600°C。以获得较为纯净的陶瓷粉体材料。

2.3 粉体微结构 SEM 谱图分析

La₂Mo_{2-x}Ni_xO_{9-δ}、La_{2-x}Sr_xMo₂O_{9-δ} ($x = 0.2$) 干凝胶在 600°C 煅烧后的粉末 SEM 图如图 3 所示。

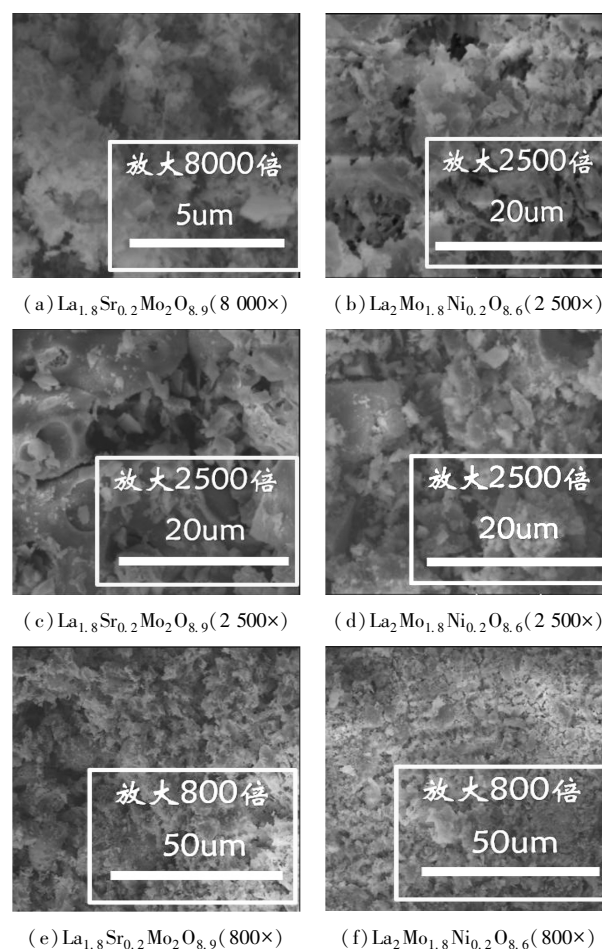


图 3 粉体 La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9}、La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6} 的 SEM 图

从图 3 中可以看出, 由于粉体没有研磨, 样品呈粉状, 除少量粉团聚外, 大部分颗粒分布非常地均匀, 几乎一致, 范围在 0.2~1 μm 之间, 这与获得高质量致密的陶瓷片以及 X 衍射峰、孔隙率的测试结果相吻合。干凝胶在 600°C 煅烧后, 结合 XRD 数据结果已经获得立方相产品, La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6} 颗粒相对于 La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} 更小。

2.4 陶瓷孔隙率、致密度分析

通过阿基米德排水法测得不同摩尔比样品的孔隙率和致密度如表 1 所示。

表 1 阿基米德排水法所测数据及孔隙率和致密度

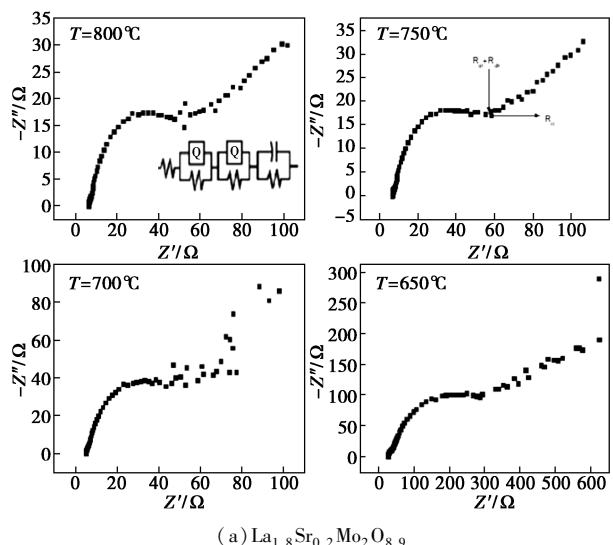
掺杂量	La _{2-x} Sr _x Mo ₂ O _{9-δ}		La ₂ Mo _{2-x} Ni _x O _{9-δ}	
	孔隙率/%	致密度/%	孔隙率/%	致密度/%
0.0	4.8	95.2	4.8	95.2
0.2	2.4	97.6	1.9	98.1
0.4	3.7	96.3	3.3	96.7
0.6	4.8	95.2	4.5	95.5

由表 1 可以看出, La₂Mo_{2-x}Ni_xO_{9-δ}、La_{2-x}Sr_xMo₂O_{9-δ}

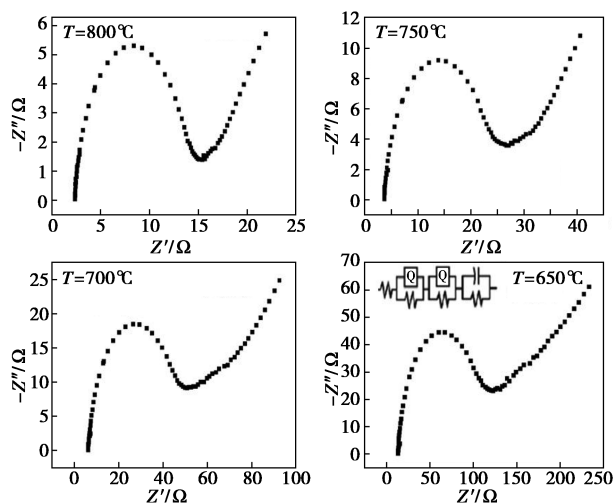
经 800℃ 烧结后,产品烧结较好,孔隙率均低于 5%,致密度均超过 95%,并没有出现很多气孔。随着掺杂摩尔比的提高,钼酸镧基电解质陶瓷样品的孔隙率不断减小,致密度快速的增大;当掺杂摩尔比 x 超过 0.2 后,孔隙率不断增加,致密度减小,但高于纯钼酸镧。总之,掺杂适量的金属离子 Sr^{2+} 、 Ni^{2+} 可提高 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 基陶瓷电解质的烧结性,可获得相对密度高的固体电解质。

2.5 电解质电性能分析

在掺杂摩尔比 $x=0.2$ 、600~800℃ 时,测得的阻抗谱如图 4 所示。



(a) $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$



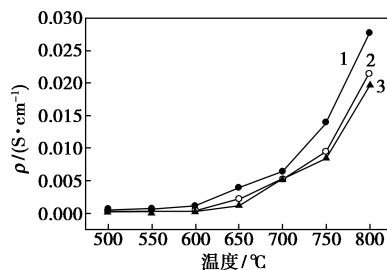
(b) $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}$

图 4 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$ 、 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}$ 阻抗谱图

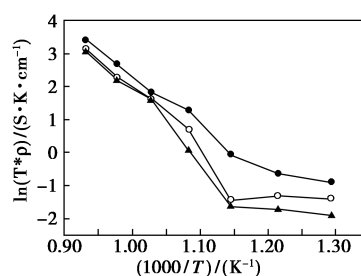
由图 4 可以看出,随着温度的升高, $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$ 、 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}$ 样品的电阻不断减小。在 600~800℃ 范围内, $\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}$ 电阻相对于 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$ 更小,在温度较低时,测定的阻抗图散点较多,而测试温度达 600℃ 以后,无太多散点,

整体呈现出一定的规律性。

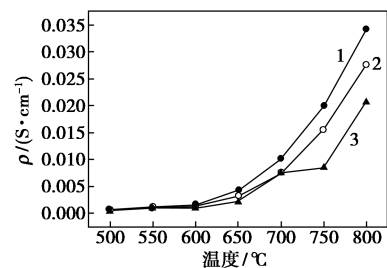
$\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9-\delta}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 电导率曲线及 Arrhenius 曲线见图 5。



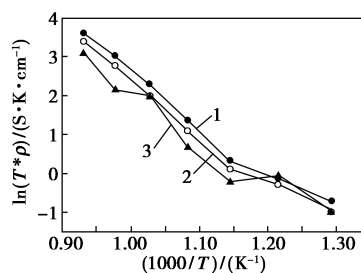
(a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 电导率曲线



(b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ Arrhenius 曲线



(c) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9-\delta}$ 电导率曲线



(c) $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9-\delta}$ Arrhenius 曲线

1— $x=0.2$; 2— $x=0.4$; 3— $x=0.6$

图 5 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9-\delta}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 电导率曲线及 Arrhenius 曲线

由图 5 可以看出, $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{9-\delta}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 样品的电导率与温度呈正相关,温度升高则电导率升高;当掺杂摩尔比 x 为 0.2 时,电导率却随着金属离子 Sr^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂摩尔比的增加而降低,在温度为 800℃、掺杂量 $x=0.2$ 时有相对最大电导率, $\sigma[\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}]=0.028 \text{ S/cm}$;当掺杂 Ni^{2+} 离子摩尔比

$x = 0.2$ 时, 电导率 $\sigma [\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}] = 0.034$ S/cm。温度较低时, 产生的热运动能很小, 离子之间的迁移较慢, 会导致空位缔合, 造成一定的阻隔, 从而使电导率较小; 温度升高后, 空位之间不会产生缔合现象, 离子运动速度加快, 顺利通过氧空位, 所以电导率增大。掺杂摩尔比增加电导率下降的原因是因为掺杂 Sr²⁺、Ni²⁺ 金属离子置换位 La³⁺ 位、Mo⁶⁺ 位后达到饱和, 继续掺杂 Sr²⁺、Ni²⁺ 离子后导致掺杂离子不能完全融入空位处, 从而导致部分离子形成阻隔层或晶界, 阻碍了氧离子迁移, 进而导致电导率降低。La₂Mo_{1.8}Ni_{0.2}O_{8.6} 电导率相对于 La_{1.8}Sr_{0.2}Mo₂O_{8.9} 较大, 主要源于 Ni²⁺ 掺杂 Mo⁶⁺ 晶格可以增加 2 个氧空位, 而 Sr²⁺ 掺杂 La³⁺ 晶格形成 1/2 个氧空位。

由图 5(b)、图 5(d) 可以看出, 根据 Arrhenius 方程:

$$\sigma = (A/T) \exp(-E/KT)$$

式中: E 为离子迁移活化能; K 为 Boltzman 常数; T 为绝对温度; A 为前指数因子。

计算出电化学性能最好的掺杂摩尔比 $x = 0.2$ 时, 2 种金属元素 Sr²⁺、Ni²⁺ 掺杂的活化能分别为: $E_a [\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}] = 1.32$ eV、 $E_a [\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}] = 1.08$ eV, 均有望应用于中低温固体氧化物燃料电池。

3 结论

采用溶胶凝胶-自燃法制备掺杂 Sr²⁺、Ni²⁺ 的 La₂Mo₂O₉ 基系列电解质材料 La₂Mo_{2-x}Ni_xO_{9-δ}、La_{2-x}Sr_xMo₂O_{9-δ} ($x = 0.2, 0.4, 0.6$), 通过系列表征方法对样品进行测试。所制备的电解质均已抑制了相变; 在 800℃ 烧结后能得到致密度高于 95% 的陶瓷烧结体; 随着掺杂 Sr²⁺、Ni²⁺ 摩尔比的增加, 氧离子导体电导率均呈现逐渐变小的趋势, $\sigma (x = 0.6) < \sigma (x = 0.4) < \sigma (x = 0.2)$; 在温度 $T = 800^\circ\text{C}$ 时, 当掺杂 Sr²⁺ 离子摩尔比 $x = 0.2$ 时, 电导率 $\sigma [\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}] = 0.028$ S/cm, 活化能 $E_a [\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}] = 1.32$ eV; 当掺杂 Ni²⁺ 离子摩尔比 $x = 0.2$ 时, 电导率 $\sigma [\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}] = 0.034$ S/cm, 活化能 $E_a [\text{La}_2\text{Mo}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{8.6}] = 1.08$ eV。

参考文献

[1] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O, *et al.* Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉ [J]. Nature, 2000, 404 (6780): 856-858.

[2] Fang Q F, Wang X P, Cheng Z J, *et al.* Research Status of the Novel La₂Mo₂O₉-based Oxide-ion Conductors [J]. J Inorg Mater, 2006, 21 (1): 1-11.

[3] Xiao L, Fan H, Jing S, *et al.* High oxide ion conducting solid electrolytes of bismuth and niobium co-substituted La₂Mo₂O₉ [J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39 (31): 17819-17827.

[4] Pandey R. Polyol-mediated synthesis of strontium and tungsten incorporated La₂Mo₂O₉ solid electrolyte for IT-SOFC [J]. J Am Ceram Soc, 2015, 10 (9-10): 311.

[5] Tian Changan, Yin Qiyi, Yang Jie, *et al.* Chemical synthesis and properties of La_{1.9}Ba_{0.1}Mo_{1.9}Mn_{0.1}O₉ as electrolyte for IT-SOFCs [J]. J Rare Earth, 2014, 32 (5): 423-428.

[6] Yang Jie, Ji Bifa, Si Jingyu, *et al.* Synthesis and properties of ceria based electrolyte for IT-SOFCs [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41 (36): 15979-15984.

[7] Zuo Niing, Zhang Milin, Mao Zongqiang, *et al.* Fabrication and characterization of composite electrolyte for intermediate-temperature SOFC [J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31 (16): 3103-3107.

[8] Chi Chieh Yao, D Shyang Tsai, J Chien Lo, *et al.* Upgrading the performance of La₂Mo₂O₉-based solid oxide fuel cell under single chamber conditions [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37: 9792-9800.

[9] Lorenzo Malavasi, Hyunjeong Kim, Simon J L B, *et al.* Nature of the monoclinic to cubic phase transition in the fast oxygen ion conductor La₂Mo₂O₉ (LAMO) [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 6903-6907.

[10] Meenal Goel, Elisabeth Djurado, Samuel Georges. Reducibility of La₂Mo₂O₉ based ceramics versus porosity [J]. Solid State Ionics, 2011, 204-205: 97-103.

[11] Li W, Guan B, Yan J, *et al.* Enhanced surface exchange activity and electrode performance of (La_{2-2x}Sr_{2x})(Ni_{1-x}Mn_x)O_{4+δ}, cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2016, 318: 178-183.

[12] Vegacastillo J, L Moggi, G Corbel, *et al.* On the thermodynamic stability of La₂Mo₂O_{9-δ} oxide-ion conductor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35 (11): 5890-5894.

[13] Vegacastillo J, Buvat G, Corbel G, *et al.* On the local order of amorphous La₂Mo₂O_{6.7} [J]. Dalton Transactions, 2017, 46: 7273-7283.

[14] Buvat G, Quarez E, Joubert O. Innovative solid oxide fuel cells based on BaIn_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}, electrolyte and La₂Mo₂O₉, amorphous reduced phase as anode material [J]. Journal of Power Sources, 2018, 302: 107-113.

[15] Yan Baijun, Li Ming, Zhang Jiayun, *et al.* Structural and electrical properties of La_{2-x}Ba_xMo₂O_{9-x/2} ($x = 0-0.18$) [J]. Mater Res Bull, 2010, 45: 382-387.

[16] Lopez D M, Coll D P, Ruiz M J C, *et al.* Synthesis and transport properties in La_{2-x}A_xMo₂O_{9-δ} (A = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, K⁺) series [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (16): 5219-5231.

[17] Paul T, Ghosh A. Ionic conductivity and dielectric relaxation in Y doped La₂Mo₂O₉ oxide-ion conductors [J]. J Appl Phys, 2014, 116 (116): 144102-144106.

[18] Li Y, Jiang X F, Tao F Q, *et al.* Detection of oxide-ion and oxygen vacancy swapping via upconversion luminescence in La₂Mo₂O₉: Yb³⁺, Er³⁺ [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 7286-7293.

[19] 阳杰, 朱三娥, 田长安, 等. 固体电解质 La₂Mo_{2-x}Al_xO_{9-δ} 的制备及性能 [J]. 电池, 2017, 47 (5): 257-260.

[20] 阳杰, 田长安, 朱三娥, 等. La₂Mo_(2-x)Cu_xO_(9-δ) 电解质材料制备及性能研究 [J]. 电源技术, 2018, 42 (12): 1853-1856. ■