

固体电解质 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的合成、表征及电性能

周德凤^{*,1,2} 葛志敏¹ 郭 微¹ 孟 健^{*,2}

(¹ 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012)

(² 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理重点实验室, 长春 130022)

摘要: 在氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 的基础上, 采用固相法合成了 La 位掺杂的 Ca 系列新型氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)。通过 XRD、Raman 和 XPS 等手段对化合物结构进行表征, 交流阻抗谱测试其电性能。结果表明: 掺杂离子 Ca^{2+} 的半径小于基质离子 La^{3+} 的半径导致晶格收缩; Ca 的掺杂在 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 自身内置氧空位的基础上增加了额外的氧空位, 提高了氧离子导体的电导率, 550 °C 电导率由 $0.79 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.0$) 增加到 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.16, 0.2$), 电导率增加 89.9%。

关键词: 氧离子导体; 固体电解质; 电导率; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

中图分类号: O614.33; O614.23*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)01-0081-05

Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Solid State Electrolyte Materials $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

ZHOU De-Feng^{*,1,2} GE Zhi-Min¹ GUO Wei¹ MENG Jian^{*,2}

(¹School of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

(²Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract: The new compounds $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) in which La^{3+} substituted with Ca^{2+} were synthesized by dry-chemistry techniques based on the oxygen ionic conductor $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$. The new series were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and the electrical conductivity of samples were investigated by AC impedance spectroscopy. The lattice parameters were reduced due to the smaller atomic radius of the Ca^{2+} compared with that of the La^{3+} . Furthermore, Additional oxygen vacancies were introduced into $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ lattice by substitution, and then the oxygen ionic conductivity was increased. At 550 °C, the conductivity increased 89.9%, that is, from $0.79 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0$) to $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.16, 0.2$).

Key words: oxygen ion conductor; solid electrolyte; conductivity; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

固体电解质具有离子选择透过性, 可用于制备各种器件, 如离子传感器、固体氧化物燃料电池(SOFC)、氧泵、气体传感器以及记忆元件等。最近 Lacorre 等^[1]利用同构化合物 SnWO_4 重新设计结构单元, 从耦合电子对的观点成功合成新型固体电解质 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 该电解质在 800 °C 时电导率达 $0.06 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。纯 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 580 °C 左右发生从高温立方相

到低温单斜相的相变, 导致离子电导率下降近 2 个数量级^[1]; 伴随相变的产生晶格常数突变、材料的热稳定性和力学稳定性降低。此外, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中的 Mo^{6+} 离子在还原气氛和低氧分压下易被还原, 导致电子电导率增加甚至晶体结构的解体。因此在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中通过离子掺杂来抑制其相变的发生和提高离子电导率成为近年来研究的热点问题。

收稿日期: 2006-08-22。收修改稿日期: 2006-11-05。

国家自然科学基金资助项目(No.20331030, 20671088)。

*通讯联系人。E-mail: defengzhou65@126.com; jmeng@ciac.jl.cn

第一作者: 周德凤, 女, 41 岁, 教授, 博士(后); 研究方向: 无机固体电解质材料。

研究发现:在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 La 位用 K、Ca、Sr、Ba、Bi 以及镧系其他元素进行部分掺杂取代^[2-8]、Mo 位用 W、V 等掺杂取代^[9]可有效抑制相变的发生,O 位掺杂 F 能够将相变温度降低,但不能完全抑制相变过程^[10]。其中 Yang 等^[6]研究发现: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 Mo 位用 15mol% 的 W 取代可抑制母体的相变,同时在 La 位掺杂一定量的 Bi 或 Sm 可使电导率进一步提高。

由此可见,对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 La、Mo 位的双掺杂可获得综合性能良好的固体电解质材料。目前对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 双掺杂体系的研究较少。本实验在 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 Mo 位掺杂 15mol% W 的基础上,选择廉价的碱土金属 Ca 作为 La 位掺杂原子,研究 Ca 的掺杂量对 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 结构与导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 合成

以 La_2O_3 (99.99%)、 MoO_3 (99.5%)、 WO_3 (99.99%)、 CaO (99.99%)为原料,其中 La_2O_3 使用前在 900 °C 预烧 2 h,以除去其中的水分和吸附的 CO_2 。分别按 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 化学计量比精确称量上述样品,加入适量的酒精在玛瑙研钵中研磨 30 min,烘干后于 50 MPa 压片放入马沸炉中 500 °C 预烧 12 h,以防止 MoO_3 在高温时发生部分升华现象,上述样片经再一次研磨、压片后于 900 °C 下烧 12 h,自然冷却至室温即得单相化合物。

1.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 结构表征

采用日本理学 D/Max-II B 型 X-射线衍射仪进行样品的 XRD 分析,Cu $K\alpha_1$ 为射线源($\lambda=0.15405$ nm),工作电压为 40 kV,工作电流为 20 mA,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;利用英国 VG 公司 ESCALAB-MK II 型电子能谱仪测定样品的 XPS 谱,以 $\text{C}1s$ (284.6 eV) 为标准, $\text{Al} K\alpha$ (1486.6 eV) 为射线源,真空度 5×10^{-6} Pa,工作电压 12 kV,电流 20 mA,步长 0.10 eV;拉

曼光谱在 SPEX1403 型激光拉曼光谱仪上测量,用 Ar 激光器的 514.5 nm 线激发,激光功率为 100 mW。

1.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 电性能测试

将上述制得样片两面涂上银胶经 550 °C 加热 20 min 制成银电极,利用 SI 1287 电化学接口和 SI 1255 频响分析仪,利用 Zplot 2.1 软件测定样品在不同温度下的阻抗谱,频率范围 $10^6 \sim 10^{-1}$ Hz,交流微扰电压 10 mV,温度由 UGB2805 型温度自动控制仪控制。利用 Zview 2.1 阻抗谱分析软件分析待测样品的电阻(R),然后根据样品厚度(D)和面积(S)计算电导率,公式为:

$$\sigma = \frac{D}{R \times S} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由 900 °C 烧结系列样品 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的 XRD 图(图 1)可知:所有样品的峰形基本一致,未出现任何杂相和原料的衍射峰,说明 Ca^{2+} 已经进入 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ 基质的 La^{3+} 晶格格位。经 Rietveld 拟合得晶格常数随 Ca 掺杂量(x)的变化关系如表 1 所示。

分析表 1 数据可知:随 Ca 掺杂量的增加,其晶格常数在开始阶段有所减小, $x=0.12$ 时达到极小值 0.7157 nm,然后晶格常数逐渐增加并达到饱和值 0.71575 nm($x=0.16$),这一数值比 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ 的晶格常数(0.71551 nm)大。晶格常数这一变化规律与 Ca^{2+} 单掺杂所得氧离子导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ 的晶体结构变化规律一致^[11],即在 Ca^{2+} 掺杂量较小时,晶体结构因掺杂离子半径 Ca^{2+} (0.114 nm) 小于基质离子 La^{3+} 半径(0.117 nm),导致的晶格收缩起主导作用, Ca^{2+} 掺杂量较大时,由电荷平衡额外氧空位的引入导致的晶格膨胀起主要作用。Subasri 等^[12]报导在

表 1 固溶体 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的晶胞参数和电导率

Table 1 Cell parameters and the electrical conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

Composition x	Lattice parameter a / nm	Conductivity σ ($\pm 5\%$) / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)			Activation energy E_a (± 0.05) / eV
		$\sigma_{300^\circ\text{C}} / 10^{-2}$	$\sigma_{700^\circ\text{C}} / 10^{-3}$	$\sigma_{550^\circ\text{C}} / 10^{-4}$	
0	0.715 51(2)	1.50	1.94	0.79	1.57
0.04	0.715 75(2)	1.51	1.94	0.81	1.58
0.08	0.715 72(2)	1.60	1.98	0.89	1.58
0.12	0.715 70(2)	1.76	2.4	0.95	1.59
0.16	0.715 75(2)	1.97	2.7	1.50	1.52
0.20	0.715 75(2)	1.95	2.6	1.50	1.52

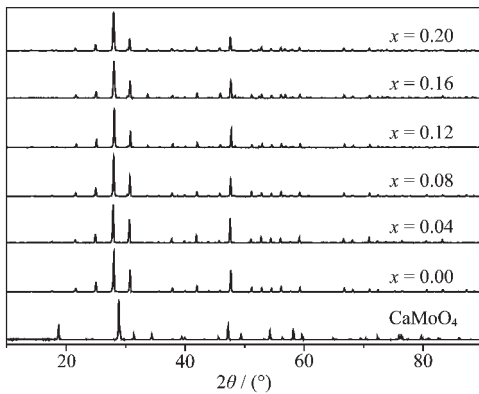


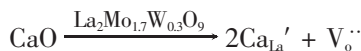
图 1 900 °C 烧结 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD diffraction patterns of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ceramic samples at 900 °C

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中, Ca 掺杂量超过 4mol% 时出现 CaMoO_4 杂相。本实验在 Ca 掺杂量 $x=0.04$ 时没有出现 CaMoO_4 杂相峰, Ca 掺杂量 $x=0.20$ 时也未出现 CaMoO_4 杂相峰。

2.2 Raman 光谱分析

图 2 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的室温 Raman 光谱。903 cm^{-1} 处为 MoO_4 中 $\text{Mo}=\text{O}$ 基团振动^[12], 767 cm^{-1} 处为 $\text{W}=\text{O}$ 基团振动^[13], 857 cm^{-1} 处可能是氧空位振动峰。La 位掺杂少量的 Ca^{2+} , 当 2 个 La^{3+} 离子被 2 个 Ca^{2+} 取代后, 因电荷补偿在晶胞中就产生了 1 个氧空穴。采用 Krger-Vink 形式表达其缺陷方程式为:



Ca_{La}' 表示 Ca 占据 La 格位, 带 1 个单位的有效负电荷, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ 表示氧空位。由上式可见: 因 Ca 的掺杂在 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 的晶格内部本身存在内置氧空位的基础上^[14], 又增加了额外的氧空位, 随 Ca 掺杂量

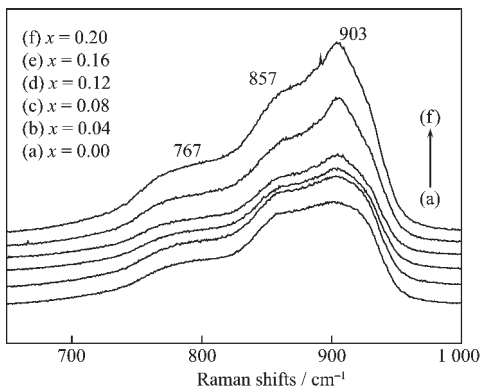


图 2 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的 Raman 光谱
Fig.2 Raman spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

的增加, 氧空位增多, 在 Raman 光谱 857 cm^{-1} 处振动峰略有不同。

2.3 光电子能谱(XPS)分析

图 3 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($x=0.16$) 中各元素的 XPS 谱图。从图 3a 可以看出: La 的 3d 能谱由 4 个峰组成, 其电子结合能分别是 857.3、852.7、839.6 和 835.7 eV。金属 La 的 3d 特征峰是双峰, 即当 La 的 4f 轨道未受到任何化学环境影响时, 在 852.7 eV ($3d_{3/2}$) 和 835.7 eV ($3d_{5/2}$) 处出现特征峰。当 La 与 O 形成氧化物时, $\text{La}3d_{3/2}$ 和 $\text{La}3d_{5/2}$ 均表现为双峰, 即伴峰现象。La3d 能谱伴峰出现的原因是由于 $\text{La}3d_{3/2}$ 和 $\text{La}3d_{5/2}$ 内壳层的电子电离后, 与 La 配位的氧 2p 价电子转移到 La 的 4f 空轨道上, 引起 La3d 特征峰劈裂, 从而导致 $\text{La}3d_{3/2}$ 和 $\text{La}3d_{5/2}$ 伴峰的产生^[15]。

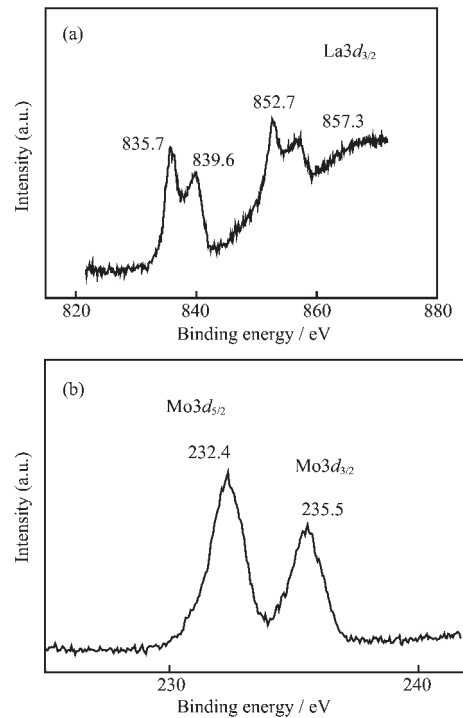


图 3 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($x=0.16$) 中 La 和 Mo 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of La and Mo element for $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($x=0.16$)

Mo 离子有两种氧化态 Mo(V) 和 Mo(VI), Mo(V) 偶合双峰 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能分别为 229.88 和 233.25 eV, Mo(VI) 偶合双峰 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能分别为 231.97 和 234.96 eV^[16]。实验测得 Mo 离子 2 个吸收峰的结合能分别为 232.36 和 235.53 eV, 由此推断样品中的 Mo 以 (VI) 价形式存在, 见图 3b。

由表 2 各元素的电子结合能数据可知: Ca 取代 La 后, $\text{La}3d$ 和 $\text{Mo}3d$ 电子结合能均有不同程度的增

表 2 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ 中各元素的光电子结合能
Table 2 Electron binding energy of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ element compound

Sample	La / eV		Mo / eV		O1s / eV	W4f _{7/2} / eV	Ca2p _{3/2} / eV
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}			
$\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$	835.07	851.97	232.33	235.48	530.44	35.27	
$\text{La}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$	835.69	852.65	232.36	235.53	531.12	34.56	347.14

加,说明 La 和 Mo 的电子云密度降低,La-O 和 Mo-O 键共价性减小。另外, $\text{La}_{1.84}\text{Ca}_{0.16}\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ 中 O1s 的电子结合能高于 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 中 O1s 的电子结合能。这是由于 Ca^{2+} 对 La^{3+} 的取代产生氧离子空位,导致氧离子周围的电子云密度减小的缘故。

2.4 交流阻抗谱分析

为研究 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的输运性质,测试了其阻抗谱。图 4 给出在不同温度下测量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($x=0.16$) 阻抗谱图。400 °C 时阻抗谱图(4a)中出现 2 个半圆 1,2 和 1 条射线 3,分别

对应于晶体中的体电过程、晶界过程和电解质/电极界面过程。随着温度的升高,对应于体电过程的半圆 1 消失,对应于晶界过程的半圆 2 逐渐变小,如 500 °C 时图 4b 和 600 °C 时图 4c; 当温度进一步升高,在半圆 2 进一步变小的同时,电解质/电极界面过程的射线 3 变成弯曲的半圆,如 700 °C 时图 4d 和 800 °C 时图 4e。由此可见:随着温度的升高,晶界过程变小,体系的导电过程逐渐由电解质/电极界面过程控制。

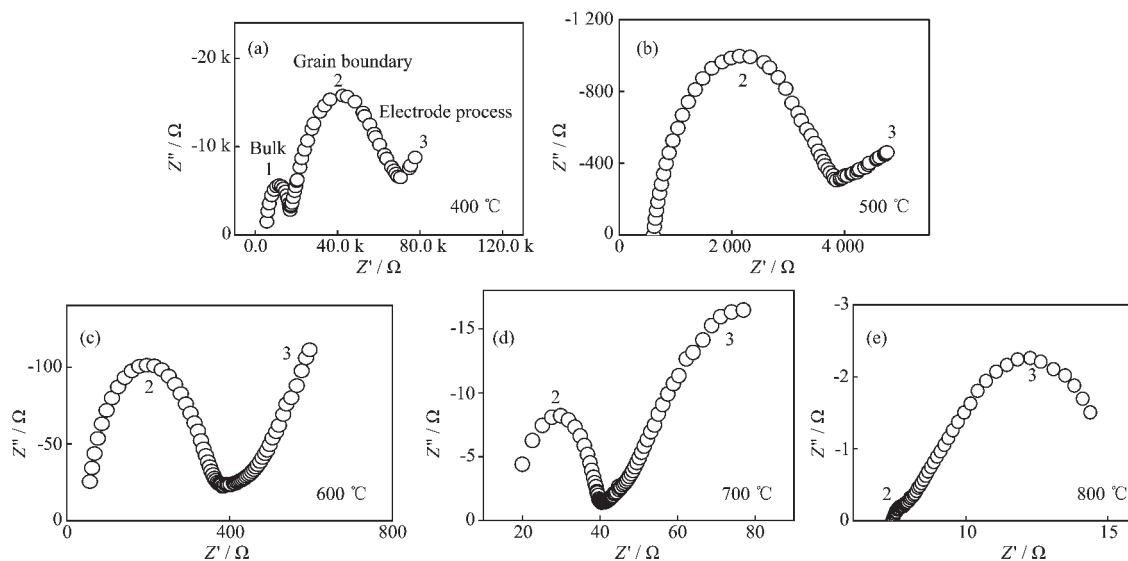


图 4 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($x=0.16$) 交流阻抗谱图

Fig.4 A.C. Impedance Spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($x=0.16$)

2.5 电性能分析

样品的电阻可从阻抗谱半圆的高频部分与实轴的截距而求得。通过测量样品的厚度和面积,由公式(1)即可求出样品的电导率。图 5 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 近似关系,即 $\ln(\sigma T) = \ln A - E_a/(kT)$ 的 Arrhenius 曲线,其中: σ 为电导率, A 是指数前因子,是一个与结构有关与温度无关的量, E_a 为电荷载体传输的激活能, T 为绝对温度, $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

从图中可见:所有样品的电导率均随着温度的升高而增加。不同温度下掺杂量与电导率的数值列

于表 1 中。结合图 5 及表 1 中数据可以看出:同一温度下,随着 Ca^{2+} 掺杂量的增加,电导率逐渐增加,在 800 °C 时电导率由 $1.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.0$) 增加到 $1.97 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.16$),电导率增加 31.3%; 550 °C 时电导率由 $0.79 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.0$) 增加到 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.16, 0.2$),电导率增加 89.9%。可见 Ca^{2+} 的掺杂显著提高了氧离子导体的电导率。

根据 $\ln(\sigma T)$ 与 $1/T$ 线性关系,由直线斜率计算求得 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 的电导激活能列于表 1。分析表 1 数据可知:Ca 掺杂量的增加对电导激活能的影响不大; $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9.5}$ 的缺陷浓

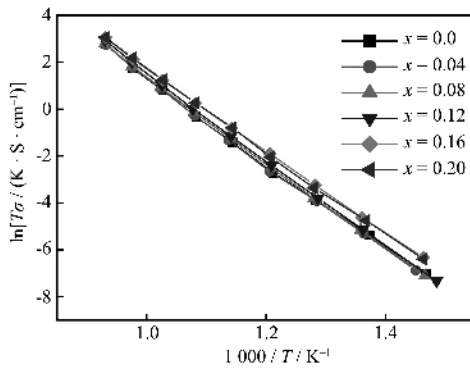


图 5 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 电导率与温度关系

Fig.5 Conductivity dependence of temperature for $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)

度主要由掺杂量 x 所决定。随 Ca^{2+} 掺杂量增大, 氧空位浓度 $\{\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}\}$ 增加, 电导率也随之增加, 电导率最大值出现在 $x=0.16, 0.20$ 。当掺杂量 x 再继续增加时, 增加的氧空位 $\{\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}\}$ 与掺杂离子 $\{\text{Ca}_{\text{La}}'\}$ 形成复合体 $\{\text{Ca}_{\text{La}}'\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}\}$ 和 $\{\text{Ca}_{\text{La}}'\text{V}_\text{o}^{\cdot\cdot}\text{Ca}_{\text{La}}'\}$ 的几率增大, 自由氧空位浓度降低, 电导率有下降的趋势。

3 结 论

在氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 的基础上, 采用固相法合成了碱土金属 Ca 掺杂的系列新型氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$)。结果表明: 随着 Ca 掺杂量的增加, 氧离子导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_{9-\delta}$ 的晶格常数发生变化, 掺杂量对电导激活能的变化影响不大; Ca 的掺杂在 $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$ 自身内置氧空位的基础上增加了额外的氧空位, 提高了氧离子导体的电导率, 550°C 电导率由 $0.79 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.0$) 增加到 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($x=0.16, 0.2$), 电导率增加 89.9%。内置氧空位和外置氧空位综合表现为

Raman 光谱 857 cm^{-1} 处振动峰。

参考文献:

- [1] Lacorre P, Goutenolre F, Bohnke O, et al. *Nature*, **2000**,**404**: 856~858
- [2] Wang X P, Cheng Z J, Fang Q F. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:761~765
- [3] Wang X P, Fang Q F. *Solid State Ionics*, **2002**,**146**:185~193
- [4] Subasri R, Matusch D, Aldinger F. *J. European Ceramic Society*, **2004**,**24**:129~137
- [5] Fang Q F, Wang X P, Li Z S, et al. *Materials Science and Engineering A*, **2004**,**370**:365~369
- [6] Yang J H, Gu Z H, Wen Z Y, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:523~530
- [7] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F, et al. *Solid State Ionics*, **2003**,**161**:231~241
- [8] Xia T, Li J Y, Luo X, et al. *Chinese Journal of Chemistry*, **2005**,**23**:703~708
- [9] Marozau I P, Marrero D L, Shaula A L, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:3517~3524
- [10] Arulraj A, Ourenoire F G, Tabellour M, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:2492~2498
- [11] Shannon R D. *Acta Cryst.*, **1976**,(A32):751~767
- [12] Poniatowski E H, Jouanne M, Morhange J F, et al. *Applied Surface Science, Volumes*, **1998**,**127~129**:674~678
- [13] Tompsett G A, Sammes N M, Zhang Y. et al. *Solid State Ionics*, **1998**,**113~115**:631~638
- [14] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, (12):2575~2580
- [15] Signorelli A J, Hayes R G. *Phys. Rev. B*, **1973**,**8**(1):81~86
- [16] Gueerfi A, Paynter R W, Le H D. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**:3457~3464