

新型固体电解质 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的制备及其性能*

黄应龙, 贺天民*, 纪媛, 王金霞, 王德涌

(吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023)

摘要: 用固相法制备了新型固体电解质 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 用热膨胀仪、X 射线衍射仪和 Raman 光谱分析了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相的形成过程。用交流阻抗谱和热膨胀仪对合成样品的电学和热学性能进行了研究, 分析了热处理温度对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相的形成过程和电学性能的影响, 确定了样品获得高电学性能的最佳条件。研究表明: 600 时样品中开始形成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相, 700 以上烧结的样品可获得具有完整氧空位的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相。900 烧结 10 h 可获得具有高密度和高电导率的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 氧离子导体。样品的电学性能随烧结温度的升高而增大, 900 时烧结的样品在 800 时的电导率为 0.067 S cm^{-1} , 远高于同温度下 YSZ 的电导率, 与晶粒电阻相比, 晶界电阻非常小。用热膨胀仪测得 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 555 时有一个一级相变, 对应 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 到 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变。

关键词: 能源材料; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; 固相反应; 固体电解质; 电导率; 相变; 稀土

中图分类号: TQ136.12; TQ133.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2004)01-0113-06

固体电解质亦称快离子导体, 是一种处于正常态与熔融态的中间相, 即固体的离子导电相。由于固体电解质中只有特定的离子迁移, 因此可以利用离子透过的选择性, 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, 因此可作为固体电解质的材料也具有一定的选择性。目前, 具有氧离子导体的材料主要有 4 种结构^[1~4]: 立方萤石结构、钙钛矿结构、钙钛矿层与 Bi_2O_2 层共生结构以及烧绿石结构。最近, Lacorre 等人^[5]报道了一种新型的固体电解质材料 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 其结构不同于上述 4 种结构。它的高温相与 $-\text{SnWO}_4$ 的结构有很大的相同之处, 即高温相 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 具有立方结构, 晶胞参数 $a = 0.72014(5) \text{ nm}$, 空间群为 $P2_13$ (No. 198), 而低温相结构则很复杂^[6~7]。尤其与以往的固体电解质不同的是: 其晶格内部本身就存在氧空位, 而不像其它的固体电解质, 需要掺杂其他离子才能出现氧空位。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 可以看成是用 La^{3+} 替代了 SnWO_4 中的 Sn^{2+} , Mo^{6+} 替代了 W^{6+} 。 Sn^{2+} 有一对 $5s^2$ 的孤对电子, 孤对电子用 E 表示, 一孤对电子占据了一个氧离子的体积^[8], SnWO_4 就可以写成 $\text{Sn}_2\text{W}_2\text{O}_8\text{E}_2$ 。 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的

La^{3+} 没有孤对电子, 用 La^{3+} 替代 Sn^{2+} , Mo^{6+} 替代 W^{6+} , 孤对电子消失, 取而代之的是一个氧离子和一个氧空位 (氧空位用 \square 表示)。所以 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 写成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+\square}$, 它的晶格内部本身就存在氧空位, 这是它区别于其他氧离子导体的根本原因。由 Lacorre^[9] 所提出的解释上面现象的理论称为 LPS 理论 (lone-pair substitution), 它对于指导寻找和设计新型氧离子导体具有重要意义。另外, 最新的研究结果还表明亚微米晶粒尺度的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 电导率远小于粗晶颗粒的电导率^[10]。由于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的特殊结构以及在中温范围 (600 ~ 800) 内所表现出的较高的离子电导率, 因此研究获得高电导率的制备条件对进一步研究 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的性质是十分有益的。为此, 本文用固相法合成了新型固体电解质 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 并对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的形成过程及其特性进行了研究与分析。

1 实验

1.1 样品的制备

以 La_2O_3 (99.99%) 和 MoO_3 (99.5%) 作原料, 其中 La_2O_3 使用前在 900 预烧 2 h, 以除去样品中的水分和吸附的 CO_2 。按摩尔比为 1:2 的 La_2O_3

* 收稿日期: 2003-07-20; 修订日期: 2003-09-30

基金项目: 吉林省科技厅 (20000322) 资助项目

作者简介: 黄应龙 (1978-), 男, 江西高安人, 硕士研究生

* 通讯联系人 (E-mail: hly@mail.jlu.edu.cn)

和 MoO_3 称取原料, 加入适量的酒精在玛瑙研钵中研磨 30 min, 烘干后, 在 200 MPa 压力下压成片状样品。压制成型的片状样品在 500 °C 煅烧 12 h, 再研磨, 在 200 MPa 压力下压成直径为 6 mm、厚度分别为 1~2 mm 和 5~6 mm 左右样品。然后在 600, 700, 800 和 900 °C 各烧结 10 h。

1.2 样品的性能测试

将 La_2O_3 和 MoO_3 混合粉末在 200 MPa 压力下压成 6 mm、厚度约 5~6 mm 圆柱状样品, 用德国 NETZSCH DIL 402C 型热膨胀仪测量样品的烧结收缩率曲线。热膨胀系数也用该仪器测量, 样品为烧结后制得的厚度约为 5 mm 柱状样品。热膨胀仪用 NETZSCH 产 Al_2O_3 标样标定, 空气为载气, 流量 $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。用日本 Rigaku-D-Max rA 12 kW 转靶 X 射线衍射仪对热处理后样品进行物相分析, X 射线为 Cu K 线, 波长为 0.15418 nm , 扫描范围 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。拉曼光谱测试则采用法国 J Y-HR800 型 Raman 谱仪, He-Ne 激光器的 632.8 nm 线为激发光源, 分辨率 1 cm^{-1} 。以 DAD-87 银膏为电极, 涂敷于样品的两面, 银丝为导线, 用英国 Solartron SI-1260 阻抗分析仪测量样品在空气气氛下的阻抗谱, 频率范围 $0.5 \text{ Hz} \sim 3.1 \text{ MHz}$, 温度范围 $300 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 。用 Z-View 2.0 软件的 EQUIVLENT CIRCUIT 分析阻抗谱数据, 并计算样品的电导率。样品的真密度测试是用阿基米德排水法, 相对密度是真密度与理论密度的比值。用国产 Ben Yuan CSPM-2000 型原子力扫描探针显微镜观察烧结样品的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 样品的烧结过程

图 1 是混合粉末压实样品在空气气氛下的烧结收缩率曲线。从图 1 中可以看出, 与通常的固体电解质烧结收缩率曲线不同的是, 混合后粉末的压实样品在 500 °C 左右时出现一个比较大的膨胀, 这是由于 La_2O_3 和 MoO_3 反应在形成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的过程中引入了氧空位, 使得晶胞体积增大, 因此表现出膨胀过程^[11]。结合下面的 XRD 分析也进一步表明, 500 °C 以上热处理温度所获得的样品中开始形成少量 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相。在 500~1000 °C 的温度范围内, 样品的烧结收缩率曲线一直处于膨胀

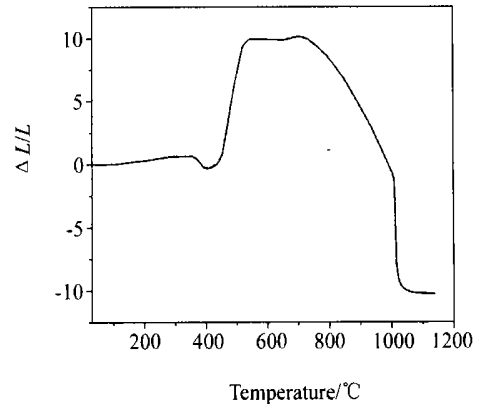


图 1 混合粉末压实样品在空气气氛下的烧结收缩率曲线

状态, 表明在这一温度范围内是 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相从形成到晶化的过程。1000 °C 以后, 样品的收缩率曲线垂直急剧直下, 表明 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 已达到烧成温度。

图 2 是 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的相对密度与温度的变化关系。虽然 700 和 900 °C 样品的真密度略高于理论值 (理论密度为 $5.564 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, JCPDS28-0509), 但从图 2 中仍可以看出, 从 600 到 700 °C 样品的密度增大, 800 °C 时样品的密度稍微有所降低, 900 °C 时样品的密度又有所增大。本实验中, 900 °C 烧结 10 h 的样品可获得最高的密度, 这从 900 °C 烧结样品的原子力显微镜照片中也可以得到进一步证实, 如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 晶粒相互融合长大, 晶界间结合非常紧密, 晶粒内部和晶界间均未观察到气孔, 表明 900 °C 烧结的样品已非常致密。从 800 到 900 °C 烧结样品的密度中可以看出, 密度一直在增大。除烧结致密化的因素外, 可能还与 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品开始熔化、体积缩小有关, 因为 950 °C 烧结 10 h 的样品已经观察到有明显的熔化现象。这与前言中所述的固体电解质的本质

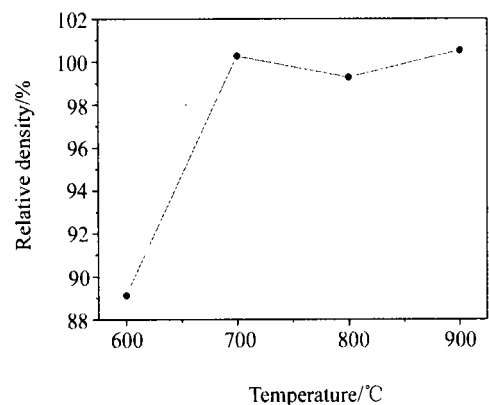


图 2 样品在不同温度下的相对密度

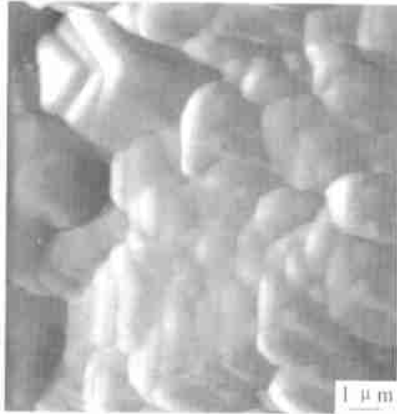


图3 900 烧结样品的原子力显微镜照片

是一致的,即固体电解质是一种处于正常态与熔融态的中间相,当烧结超过某一温度便会出现熔化现象。因此合理地确定固体电解质的烧结温度对获得最佳性能是至关重要的,在本实验中 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的烧结温度为 900 。

2.2 样品的 XRD 和 Raman 分析

图 4 是不同热处理温度下获得样品的 XRD 谱图,为便于比较,400 煅烧 10 h 样品的 XRD 谱也列入图 4 中。从图 4 中可以看出,400 煅烧的样品中 La_2O_3 和 MoO_3 仍独立存在,未发现 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,表明 400 时 La_2O_3 和 MoO_3 没有反应。500 煅烧 12 h 的样品中开始形成少量的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,表明 500 时 La_2O_3 和 MoO_3 已经开始反应生成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,这与上面烧结收缩率曲线的结果相符合。600 烧结 10 h 的样品中基本上已经形成 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,但仍有少许的杂质相,而 900 烧结样品中已经完全形成单相的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 。

XRD 的结果表明,600 烧结的样品中已经形成比较完整的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,虽然在烧结温度范围内 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的本体结构不会改变,但对于氧空位的形成,常规的 X 射线粉末衍射方法是很难观测到的,因此振动光谱对晶体结构会给出额外的信息^[12]。图 5 是不同温度下获得样品的 Raman 光谱,从图 5 中可以看出,400 和 500 的 Raman 光谱很相近,600 的 Raman 光谱和其它的都不一样,700 和 900 的 Raman 光谱是完全一样的。结合上面的 X 光分析可知,400 和 500 温度下获得的样品还没有成相,600 所获得的样品正在形成

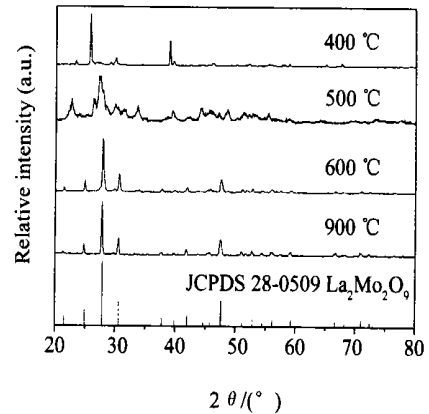


图4 不同温度下获得样品的 XRD 谱图

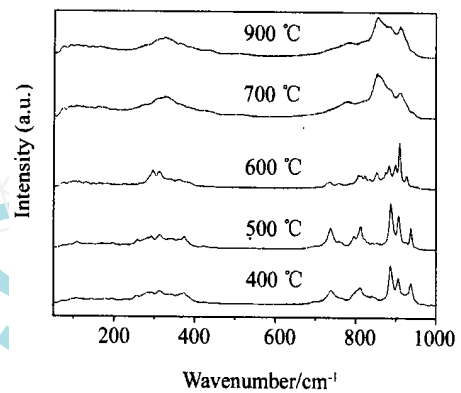


图5 不同温度下获得样品的 Raman 谱

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,但有杂相存在。随着温度的升高,在 700 的样品中 327, 855 和 910 cm^{-1} 处振动谱带宽化,对称性增强^[13],表明 700 以上获得的样品已经形成具有完整氧空位的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相。

2.3 样品电学性能

2.3.1 样品的阻抗谱 图 6 是 900 烧结 10 h 样品在不同温度下测得的阻抗谱。从图 6 中可以看出,当温度 500 时,阻抗谱图中只有一个半圆,每个半圆所对应的电容值分别为 2.0×10^{-12} , 1.8×10^{-12} 和 $1.1 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-1}$,表现出典型的晶粒阻抗^[14],没有观察到代表晶界阻抗的第二个半圆,可见与晶粒电阻相比,晶界电阻非常小,而且随着温度的升高,晶粒电阻逐渐减小。当温度 560 时阻抗谱中只剩下一条带尾的弧线,晶粒电阻则为与实轴交点的截距,剩下的一段弧线则对应着电极与电解质的界面阻抗。实轴之上的弧线所对应的电容值分别为 4.6×10^{-6} , 6.7×10^{-6} 和 $3.9 \times 10^{-5} \text{ F cm}^{-1}$,这是在阻塞电极处典型的离子极化现象^[15],表明样品的导电类型是纯离子或离子导电为主。

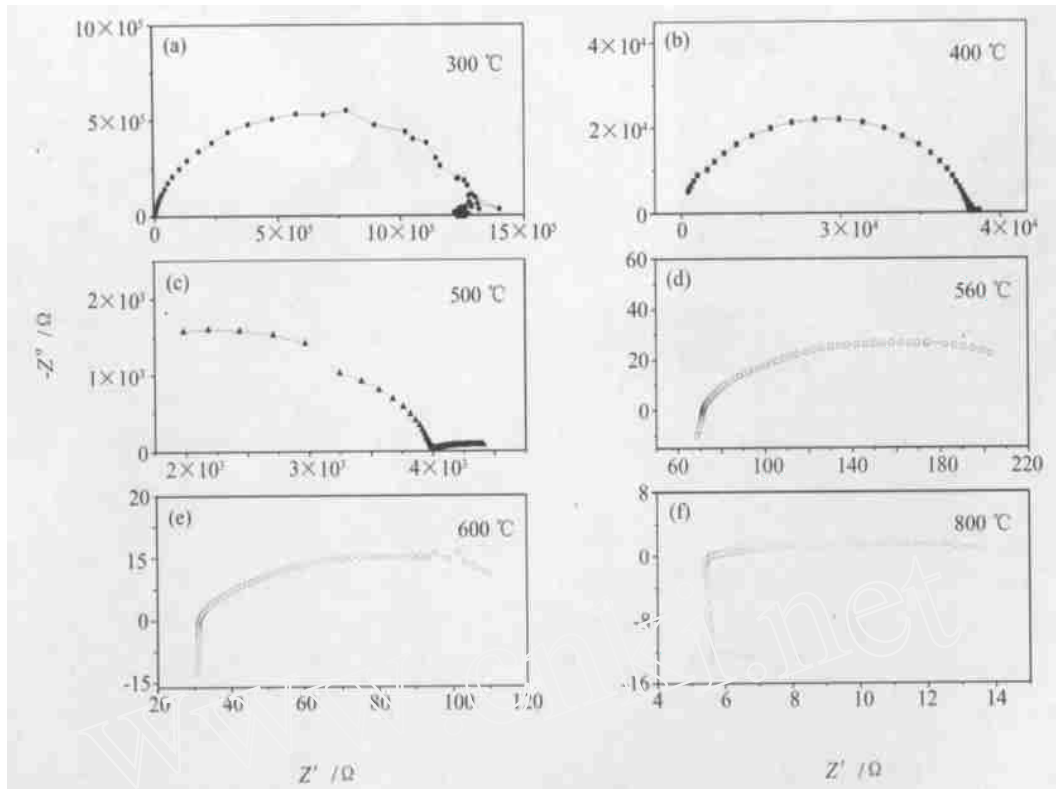


图 6 900 烧结样品在不同测量温度(a~f)下的阻抗谱

2.3.2 样品的电导率 图 7 是 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的 Arrhenius 关系曲线。从图 7 中可以看出,在 560 时样品的电导率出现一个大的跃迁,对应着从 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 到 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的结构相变^[6]。从图 7 中可以看出,随烧结温度的升高,样品的电导率也逐渐增大。正如所预料的那样,在较高温度下烧结的样品可获得较高的电导率。另外,在图 7 中还可以看出,不同温度下所获得的样品 Arrhenius 关系曲线在 500~560 范围内均出现折线,分别对应着 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 到 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变。图 7 中的插图是 900 烧结 10 h 样品的电导率随温度的变化关系,从该插图中可以看出,高温相 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 具有高的电导率,800 和 850 时样品的电导率分别为 0.067 和 0.078 S cm^{-1} ,不仅远远高于同温度下 YSZ 的电导率 0.026 和 0.045 S cm^{-1} ^[16],而且也高于 Lacorre 等人^[5]制备 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的电导率。因此适宜的制备条件对获得高电导率的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品是十分重要的。

2.4 样品的热学性质分析

图 8 是 900 获得 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的热膨胀系数及其微分曲线。从图 8 中可以看出,在 550~

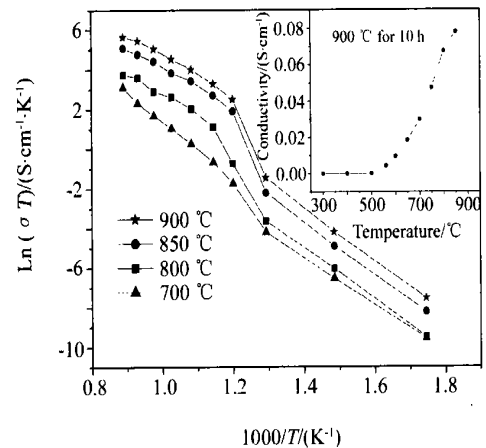


图 7 不同温度下获得样品的 Arrhenius 关系曲线

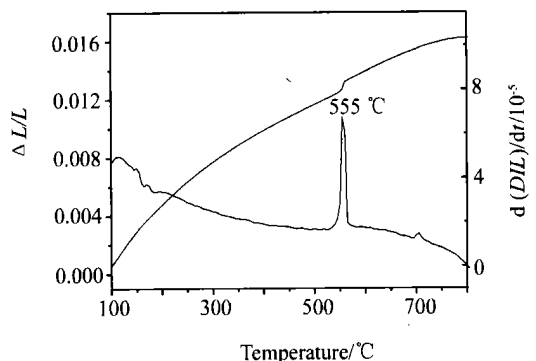


图 8 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的膨胀系数及其微分曲线

560 的温度范围内热膨胀系数曲线上出现一个明显的体积变化,从热膨胀系数的微分曲线上可以确定该点对应温度是 555,此时对应的膨胀曲线斜率变化最大,对应着 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的一级相变,即 555 以下为 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相,555 以上为 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相。Lacorre 等人^[5]用差热分析方法所测定的相变温度约为 580, Wang 等人^[17~18]用低频内摩擦和差示扫描量热方法测得的相变温度约为 560,这可能与测量仪器的具体实验条件有关。从上面的实验结果可以看出,正是由于这个相变,才使得 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的电导率有显著的增加。由于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 这种材料在 555 存在体积突变,所以单纯的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 很难作为 SOFC 的电解质材料使用,但利用其在 555 的相变可作为传感器材料。

3 结 论

本文用固相法制备了新型固体电解质 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, 研究结果表明,由于氧空位形成, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相的形成过程是一个膨胀过程。500 煅烧的样品中已开始形成少量 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相, 700 烧结的样品中已经形成具有氧空位 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相。在 900 烧结 10 h 可获得高密度和高电导率的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 氧离子导体, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 氧离子导体在 300~500 的温度范围内电导率很低,高于 560 时电导率显著增大,与晶粒电阻相比,晶界电阻非常小。900 烧结 10 h 获得的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 氧离子导体在 800 和 850 时电导率已达到 0.067 和 0.078 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 远远高于同温度下 YSZ 的电导率。用热膨胀仪测得 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 氧离子导体在 555 有一相变点,对应 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 到 $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变。

参考文献:

- [1] Minh N Q. Ceramic fuel cells [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(3): 563.
- [2] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor [J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 3801.
- [3] Abraham F, Boivin J C, Mairesse G, et al. The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors [J]. Solid State Ionics, 1990, 40-41: 934.
- [4] Tuller H L. Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides: impact and control [J]. Solid State Ionics, 1997, 94: 63.
- [5] Lacorre P, Goutenolre F, Bohnke O, et al. Designing fast oxide-ion conductors based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [J]. Nature, 2000, 404: 856.
- [6] Goutenolre F, Isnard O, Retoux R, et al. Crystal structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a new fast oxide-ion conductor [J]. Chem. Mater., 2000, 12: 2575.
- [7] Goutenolre F, Isnard O, Suard E, et al. Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [J]. J. Mater. Chem., 2001, 11: 119.
- [8] Wells A F. Structural Inorganic Chemistry [M]. 5th Ed, Oxford Univ. Press, New York, 1987, 1187.
- [9] Lacorre P. The LPS concept, a new way to look at anionic conductors [J]. Solid State Sciences, 2000, 2: 755.
- [10] Yi Z G, Fang Q F, Wang X P. Dielectric relaxation studies on the submicron crystalline $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ oxide-ion conductors [J]. Solid State Ionics, 2003, 160: 117.
- [11] Larsen P H, Hendriksen P V, Mogensen M. Dimensional stability and defect chemistry of doped lanthanum chromites [J]. J. Thermal Anal., 1997, 49: 1263.
- [12] Bode J H G, Ku H R, Lahey M A, et al. Vibrational spectra of compounds Ln_2MoO_6 and Ln_2WO_6 [J]. J. Solid State Chem., 1973, 8: 114.
- [13] Inagaki T, Miura K, Yoshida H, et al. Raman studies of LaGaO_3 and doped LaGaO_3 [J]. Solid State Ionics, 1999, 118: 265.
- [14] Fletcher J G, West A R, Irvine J T S. The AC impedance response of the physical interface between yttria-stabilized zirconia and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 2650.
- [15] Lee C K, Ong C S. Synthesis and characterisation of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes [J]. Solid State Ionics, 1999, 117: 301.
- [16] Cong L G, He T M, Ji Y, et al. Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_3$ by glycine-nitrate combustion method [J]. J. Alloys and Comp., 2003, 348: 325.
- [17] Wang X P, Fang Q F. Low-frequency internal friction study of oxide-ion conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [J]. J. Phys. Condens. Mater., 2001, 13: 1641.
- [18] Wang X P, Fang Q F. Effects of Ca doping on the oxide ion diffusion and phase transition in conductor oxide ion $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 146: 185.

Preparation and Properties of New Solid Electrolyte $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Huang Yinglong, He Tianmin*, Ji Yuan, Wang Jinxia, Wang Deyong (College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: A new solid electrolyte $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ was prepared by solid-state reaction method. The forming process of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phase was analyzed using thermal dilatometer, X-ray diffractometer and Raman spectra. The electrical and thermal properties of the synthesized samples were studied using a. c. impedance spectra and thermal dilatometer. The effects of thermal treatment temperature on the forming process of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phase and the electrical properties of sample were analyzed, and the optimal condition that high conductivity of the samples can be determined was observed. The results show that $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phase in samples is formed at thermal treatment tempera-

ture of 600 . The $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ phase with oxygen vacancy is formed completely above sintering temperature of 700 . The electrical properties of sample increase with increasing of the sintering temperatures. The conductivity of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ sample sintered at 900 for 10 h is 0.067 S cm^{-1} at 800 , which is higher than that of YSZ sample at the same measuring temperature. Compared to grain resistances, the grain boundary resistances of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ are much smaller. A first-order phase transition of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ was detected at 555 using thermal dilatometer, corresponding a structural transition from $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ to $-\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Key words: energy materials; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; solid state reaction; solid electrolyte; conductivity; phase transition; rare earths