

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510095632.1

[51] Int. Cl.

C01G 39/00 (2006.01)  
C01F 17/00 (2006.01)  
C04B 35/495 (2006.01)  
H01B 1/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1962460A

[22] 申请日 2005.11.10

[21] 申请号 200510095632.1

[71] 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院

地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

[72] 发明人 王建新 方前锋 王先平 梁付君  
李春 庄重 李丹 刘庆  
程帆军 张国光

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 4 页

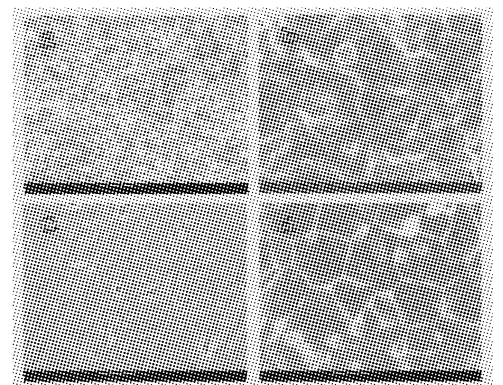
[54] 发明名称

钼酸镧( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )基中温离子导体材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种钼酸镧( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )基中温离子导体材料及其制备方法。材料化学式为( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x$ )( $\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y$ ) $\text{O}_{9-\delta}$ , 其中 A、B 为镧位和钼位掺杂物; 方法为 1) 先按照( $\text{La}_{2-x}\text{A}_x$ )( $\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y$ ) $\text{O}_{9-\delta}$  成分比, 称取相应量硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物、钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 和钼位掺杂物配成溶液, 后向其中添加柠檬酸、乙醇和水的混液后搅拌, 再用硝酸调节 pH 值为 0.5~4, 加热搅拌、过滤后, 加入乙二醇或聚乙二醇, 继续加热搅拌成凝胶后再干燥、煅烧得纳米晶粉体; 2) 将其模压成坯体; 3) 先将坯体干燥、排胶, 再将其于 550~600℃ 下 0~6 小时, 之后, 于 900~1100℃ 下 10~14 小时, 或者升至 780~1000℃, 再降至 600~780℃ 下

酸镧( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )基中温离子导体材料。它可于中、低温区进行实际的商业化应用。



1、一种钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 其特征在于具有以下化学式组成:  $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)(\text{Mo}_{7-y}\text{B}_y)\text{O}_{9-\delta}$ , 其中, A 为镧位掺杂物, X 为 0.03 ~ 0.3, B 为钼位掺杂物, Y 为 0.03 ~ 0.5。

2、根据权利要求 1 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 其特征是镧位掺杂物 A 为钾或钡或钆或铈或铋或钙或空位。

3、根据权利要求 1 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 其特征是钼位掺杂物 B 为铁或锰或钨或铼或铬或钒或空位。

4、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 其特征是晶粒尺度为 100nm ~ 15 $\mu\text{m}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法, 包括溶胶-凝胶法制粉、成形和烧结, 其特征在于是按以下步骤完成的:

5.1、按照  $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)(\text{Mo}_{7-y}\text{B}_y)\text{O}_{9-\delta}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、镧位掺杂物的氧化物或硝酸盐或乙酸盐、钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  和钼位掺杂物的氧化物或硝酸盐或乙酸盐, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入镧位掺杂物和钼位掺杂物溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为 0.1 ~ 0.5mol/L, 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:0.3 ~ 3.3, 乙醇与水的体积比为 1:1 ~ 8, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 0.5 ~ 4 后, 将其置于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 ~ 2 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000 ~ 20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.3 ~ 1.7, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:2 ~ 5, 最后, 先将凝胶于 60 ~ 120 $^\circ\text{C}$  下干燥 22 ~ 26 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 500 ~ 750 $^\circ\text{C}$  下煅烧 3 ~ 8 小时, 得到纳米晶粉体;

5.2、将用超声波分散、聚乙二醇或聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体模压成坯体;

5.3、将坯体分别于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下干燥 2 ~ 4 小时、350 ~ 450 $^\circ\text{C}$  下排胶 0.5 ~

3 小时后，

5.3.1、将其于 550~600℃下保温 0~6 小时，再于 900~1100℃下保温 10~14 小时，制得晶粒尺寸为 5~15 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料，或者，

5.3.2、将其于 550~600℃下保温 0~6 小时，再升温至 780~1000℃，然后降温至 600~780℃保温 20~50 小时，制得晶粒尺寸为 100nm~5 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

6、根据权利要求 5 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法，其特征是制粉过程中的于 60~100℃下搅拌为水浴加热至 60~100℃下搅拌。

7、根据权利要求 5 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法，其特征是成形过程中的模压为单轴压两次成形或等静压成形。

8、根据权利要求 7 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法，其特征是单轴压两次成形的压力为 150~600MPa。

9、根据权利要求 5 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法，其特征是升温至 550~600℃时的速率为 3~10K/min。

10、根据权利要求 5 所述的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法，其特征是升温至 900~1100℃或 780~1000℃时的速率为 1~10K/min。

## 钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料及其制备方法

**技术领域** 本发明涉及一种钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 材料及制法, 尤其是钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料及其制备方法。

**背景技术** 随着氧离子导体材料在能源、电化学器件等方面的广泛应用, 研发具有实用价值的中、低温氧离子导体材料已成为人们亟待解决的难题。钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 氧离子导体材料因其晶格中有着较高的内禀氧空位, 而具有较一般材料高的中温氧离子导电率 ( $800^\circ\text{C}$ ,  $0.06\text{S}/\text{cm}$ ); 然而, 纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  在  $580^\circ\text{C}$  附近存在着相变, 相变前后离子电导率相差约两个数量级, 且热膨胀系数差别也较大, 故而不适合中温区的实际应用。为解决这一问题, 人们试图通过掺杂来抑制其相变和提高氧空位浓度, 力求将 LAMOX 的中低温离子导电率提高到可用的范围。所做的尝试和努力有固相反应烧结法, 它采用粗颗粒的粉体为原料, 为得到高致密度试样, 制备中需进行机械球磨和高温烧结, 这极易引入杂质, 并因烧结温度过高而易在晶界处形成杂质偏析, 阻碍离子在晶界处的迁移, 最终导致材料的晶界电阻较大, 总电导率过低, 使所制试样的性能不能满足要求。也有使用溶胶凝胶法制粉后再结合热压烧结或放电等离子烧结技术方案的, 虽获得了较细的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  体系晶粉体, 但后续的热压或放电等离子烧结都既需要特殊的设备, 又各自存在着难以克服的缺陷, 热压烧结过程中易缺失氧, 造成烧结试样中钼元素变价, 使得单相性差; 放电等离子烧结试样的微观结构各相异性, 晶粒呈长条状生长等。也即, 至今尚未制备出能同时满足致密性及单相性良好要求的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  基氧离子导体材料, 不能使其于中温区进行实际的应用。

**发明内容** 本发明要解决的技术问题为克服上述各种方案的局限性, 提供一种于中温区具有实用价值, 制造便捷的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料及其制备方法。

钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料具有以下化学式组成:  
 $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)(\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y)\text{O}_{9-\delta}$ , 其中, A 为镧位掺杂物, X 为  $0.03 \sim 0.3$ , B 为钼位掺杂

物, Y 为 0.03 ~ 0.5。

作为钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的进一步改进, 所述的镧位掺杂物 A 为钾或钡或钆或铈或铋或钙或空位; 所述的钼位掺杂物 B 为铁或锰或钨或铼或铬或钒或空位; 所述的晶粒尺度为 100nm ~ 15 $\mu\text{m}$ 。

钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法包括溶胶-凝胶法制粉、成形和烧结, 特别是它是按以下步骤完成的: (1)、按照  $(\text{La}_{2-x}\text{A}_x)(\text{Mo}_{2-y}\text{B}_y)\text{O}_{9-s}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、镧位掺杂物的氧化物或硝酸盐或乙酸盐、钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  和钼位掺杂物的氧化物或硝酸盐或乙酸盐, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入镧位掺杂物和钼位掺杂物溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为 0.1 ~ 0.5mol/L, 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:0.3 ~ 3.3, 乙醇与水的体积比为 1:1 ~ 8, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 0.5 ~ 4 后, 将其置于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌 1 ~ 2 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000 ~ 20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.3 ~ 1.7, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:2 ~ 5, 最后, 先将凝胶于 60 ~ 120 $^\circ\text{C}$  下干燥 22 ~ 26 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 500 ~ 750 $^\circ\text{C}$  下煅烧 3 ~ 8 小时, 得到纳米晶粉体; (2)、将用超声波分散、聚乙二醇或聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体模压成坯体; (3)、将坯体分别于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下干燥 2 ~ 4 小时、350 ~ 450 $^\circ\text{C}$  下排胶 0.5 ~ 3 小时后, 将其于 550 ~ 600 $^\circ\text{C}$  下保温 0 ~ 6 小时, 再于 900 ~ 1100 $^\circ\text{C}$  下保温 10 ~ 14 小时, 制得晶粒尺寸为 5 ~ 15 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于 550 ~ 600 $^\circ\text{C}$  下保温 0 ~ 6 小时, 再升温至 780 ~ 1000 $^\circ\text{C}$ , 然后降温至 600 ~ 780 $^\circ\text{C}$  保温 20 ~ 50 小时, 制得晶粒尺寸为 100nm ~ 5 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

作为钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料的制备方法的进一步改进, 所述的制粉过程中的于 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌为水浴加热至 60 ~ 100 $^\circ\text{C}$  下搅拌; 所述的成形过程中的模压为单轴压两次成形或等静压成形; 所述的单轴压两次成形的压力为 150 ~ 600MPa; 所述的升温至 550 ~ 600 $^\circ\text{C}$  时的速率为 3 ~

10K/min;所述的升温至900~1100℃或780~1000℃时的速率为1~10K/min。

相对于现有技术的有益效果是,其一,对制得的导体材料分别使用场发射扫描电子显微镜和X-射线衍射仪进行表征,从得到的扫描电镜照片和X-射线衍射图谱可知,导体材料的致密度高、颗粒间结合紧密,无孔洞和裂纹,且其相态纯净,晶粒尺度为100nm~15μm之间,其中,镧位掺杂物A为钾或钡或钷或铈或铉或钙或空位,钼位掺杂物B为铁或锰或钨或铼或铬或钒或空位;其二,分别经直流法和交流阻抗法测定,导体材料在400~800℃的中温区具有较高的离子电导率,这是由于导体材料颗粒间结合的紧密和晶界处杂质偏析浓度低,几乎不能形成阻挡层所致,使总电导率得以有明显的整体提高;其三,导体材料制备方法中的制粉工艺科学合理,既能方便准确地控制La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>体系晶粉体的化学成分,又可获得纳米量级的粒径,还不会引入杂质,同时,热处理的温度也低,节能降耗;其四,成形工艺只需于常温下进行,且简便易行;其五,采用分段无压烧结的工艺,不仅使烧制温度大大降低,还使烧制的材料的粒径在纳米至微米级的范围内可控,它相对于固相反应烧结法,具有烧结温度低,不易引入杂质,烧成品显微结构可控,性能优异等特点,相对于热压烧结或放电等离子烧结法,具有无需特殊设备、成本低、简便易行,烧成品的相态纯净等优势;故整个制备方法具有所需的设备少、工艺简单,生产的周期短、成本低、安全性好,适于大规模工业化生产的优点。

附图说明 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

图1是对制得的导体材料用日本JEOL公司的场发射扫描电子显微镜观察表面形貌后拍摄的照片,其中,(a)图中导体材料的晶粒尺度为100~150nm,(b)图中导体材料的晶粒尺度为500nm~1μm,(c)图中导体材料的晶粒尺度为1~2μm,(d)图中导体材料的晶粒尺度为10~15μm;

图2是对导体材料用Phillips X'Pert型X-射线衍射仪测试后得到的X-射线衍射图谱(XRD),图中的横坐标为2θ角度,纵坐标为衍射强度,其中,(a)图为纯钼酸镧(La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)的XRD,(b)图为于钼酸镧(La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)中掺有镧位掺杂物钾的XRD,(c)图为于钼酸镧(La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)中掺有镧位掺杂物钡的XRD,(d)图为于钼酸镧(La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)中掺有镧位掺杂物钷的XRD,(e)图

为于钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 中掺有钼位掺杂物钨的 XRD, (f) 图为于钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 中掺有钼位掺杂物铁的 XRD, (g) 图为于钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 中掺有镧位和钼位掺杂物钾和铁的 XRD, (h) 图为于钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 中掺有镧位和钼位掺杂物钾和锰的 XRD;

图 3 是分别使用直流法和交流阻抗法测试导体材料的电导率与温度倒数的阿尔纽斯关系曲线图, 图中的横坐标均为温度的倒数, 纵坐标均为导电率的对数, 其中, (a) 图为直流法的测试结果, 图中的曲线 1 为对使用固相反应烧结法获得的纯钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 2 为对使用本发明方法制备的纯钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 3 为对使用固相反应烧结法获得的镧位掺杂钼酸镧 ( $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 4 为对使用本发明方法制备的镧位掺杂钼酸镧 ( $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 5 为对使用本发明方法制备的双位掺杂钼酸镧 ( $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{9-8}$ ) 进行测试所得的曲线。(b) 图为交流阻抗法的测试结果, 图中的曲线 6 为对使用固相反应烧结法获得的纯钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 7 为对使用固相反应烧结法获得的镧位掺杂钼酸镧 ( $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 8 为对使用本发明方法制备的纯钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 进行测试所得的曲线、曲线 9 为对使用本发明方法制备的镧位掺杂钼酸镧 ( $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_2\text{O}_{8.95}$ ) 进行测试所得的曲线。

具体实施方式 实施例 1: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.97}\text{K}_{0.03}\text{Mo}_2\text{O}_{8.97}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物硝酸钾和钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ], 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中, 再向其中加入硝酸钾溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为  $0.1\text{mol/L}$ , 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:0.3$ , 乙醇与水的体积比为  $1:1$ , 之后, 用硝酸调节 PH 值为  $0.5$  后, 将其水浴加热至  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 2 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至  $60^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:1.3$ , 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:2$ , 最后, 先将凝胶于  $60^\circ\text{C}$  下干燥 26 小时得干凝胶, 再将干凝胶于  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 8 小时,

得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 150MPa；3)、将坯体分别于 60℃下干燥 4 小时、350℃下排胶 3 小时后，将其于 550℃下保温 6 小时，其中，升温至 550℃时的速率为 3K/min，再于 900℃下保温 14 小时，其中，升温至 900℃时的速率为 1K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 8 $\mu$ m 的钼酸镧 (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 基中温离子导体材料，或者，将其于 550℃下保温 6 小时，其中，升温至 550℃时的速率为 3K/min，再升温至 780℃，其中，升温至 780℃时的速率为 1K/min，然后降温至 600℃保温 50 小时，制得近似于图 1 (a)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 100nm 的钼酸镧 (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 基中温离子导体材料。

实施例 2: 按以下步骤完成制备: 1)、按照 La<sub>1.95</sub>K<sub>0.05</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8.95</sub> 的成分比，称取相应量的硝酸镧 [La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、镧位掺杂物硝酸钾和钼酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]，并分别配制成水溶液后，先将硝酸镧 [La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] 溶液中，再向其中加入硝酸钾溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为 0.2mol/L，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:1.1，乙醇与水的体积比为 1:3，之后，用硝酸调节 PH 值为 1.5 后，将其水浴加热至 70℃下搅拌 1.8 小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至 70℃下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.4，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:3，最后，先将凝胶于 75℃下干燥 25 小时得干凝胶，再将干凝胶于 560℃下煅烧 7 小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 280MPa；3)、将坯体分别于 70℃下干燥 3.5 小时、375℃下排胶 2.5 小时后，将其于 560℃下保温 5 小时，其中，升温至 560℃时的速率为 4.5K/min，再于 950℃下保温 13 小时，其中，升温至 950℃时的速率为 4.5K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 10 $\mu$ m 的钼酸镧 (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 基中温离子导体材料，或者，将其于 560℃下保温 5 小



时, 其中, 升温至 560℃时的速率为 4.5K/min, 再升温至 850℃, 其中, 升温至 850℃时的速率为 4.5K/min, 然后降温至 650℃保温 44 小时, 制得近似于图 1 (b)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 1 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 3: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_{8.9}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物硝酸钾和钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ], 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中, 再向其中加入硝酸钾溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为 0.3mol/L, 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:1.7, 乙醇与水的体积比为 1:5, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 2.5 后, 将其水浴加热至 80℃下搅拌 1.5 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至 80℃下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.5, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:3.5, 最后, 先将凝胶于 90℃下干燥 24 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 620℃下煅烧 5.5 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为 375MPa; 3)、将坯体分别于 80℃下干燥 3 小时、400℃下排胶 2 小时后, 将其于 575℃下保温 3 小时, 其中, 升温至 575℃时的速率为 7K/min, 再于 980℃下保温 12 小时, 其中, 升温至 980℃时的速率为 7K/min, 制得近似于图 1 (d)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 10 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于 575℃下保温 3 小时, 其中, 升温至 575℃时的速率为 7K/min, 再升温至 900℃, 其中, 升温至 900℃时的速率为 7K/min, 然后降温至 690℃保温 35 小时, 制得近似于图 1 (c)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 3 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 4: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Mo}_2\text{O}_{8.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物硝酸钾和钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ], 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵

[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] 溶液中，再向其中加入硝酸钾溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为 0.4mol/L，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:2.5，乙醇与水的体积比为 1:7，之后，用硝酸调节 PH 值为 3.5 后，将其水浴加热至 90℃ 下搅拌 1.3 小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至 90℃ 下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.6，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:4，最后，先将凝胶于 105℃ 下干燥 23 小时得干凝胶，再将干凝胶于 680℃ 下煅烧 4 小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 500MPa；3)、将坯体分别于 90℃ 下干燥 2.5 小时、430℃ 下排胶 1 小时后，将其于 590℃ 下保温 1 小时，其中，升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min，再于 1000℃ 下保温 11 小时，其中，升温至 1000℃ 时的速率为 8.5K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 12μm 的钼酸镧 (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 基中温离子导体材料，或者，将其于 590℃ 下保温 1 小时，其中，升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min，再升温至 950℃，其中，升温至 950℃ 时的速率为 8.5K/min，然后降温至 730℃ 保温 28 小时，制得近似于图 1 (c)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 4μm 的钼酸镧 (La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 基中温离子导体材料。

实施例 5: 按以下步骤完成制备: 1)、按照 La<sub>1.7</sub>K<sub>0.3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8.7</sub> 的成分比，称取相应量的硝酸镧 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、镧位掺杂物硝酸钾和钼酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]，并分别配制成水溶液后，先将硝酸镧 [La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>] 溶液中，再向其中加入硝酸钾溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为 0.5mol/L，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:3.3，乙醇与水的体积比为 1:8，之后，用硝酸调节 PH 值为 4 后，将其水浴加热至 100℃ 下搅拌 1 小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至 100℃ 下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.7，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:5，最后，先将凝

胶于 120℃ 下干燥 22 小时得干凝胶，再将干凝胶于 750℃ 下煅烧 3 小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 600MPa；3)、将坯体分别于 100℃ 下干燥 2 小时、450℃ 下排胶 0.5 小时后，将其于 600℃ 下保温 0 小时，其中，升温至 600℃ 时的速率为 10K/min，再于 1100℃ 下保温 10 小时，其中，升温至 1100℃ 时的速率为 10K/min，制得如图 1 (d)、图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 15μm 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料，或者，将其于 600℃ 下保温 0 小时，其中，升温至 600℃ 时的速率为 10K/min，再升温至 1000℃，其中，升温至 1000℃ 时的速率为 10K/min，然后降温至 780℃ 保温 20 小时，制得近似于图 1 (c)、如图 2 (b)、图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 5μm 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 6: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{9.8}$  的成分比，称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、钼位掺杂物硝酸铁和钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ]，并分别配制成水溶液后，先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中，再向其中加入硝酸铁溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为 0.1mol/L，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:0.3，乙醇与水的体积比为 1:1，之后，用硝酸调节 PH 值为 0.5 后，将其水浴加热至 60℃ 下搅拌 2 小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至 60℃ 下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.3，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:2，最后，先将凝胶于 60℃ 下干燥 26 小时得干凝胶，再将干凝胶于 500℃ 下煅烧 8 小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 150MPa；3)、将坯体分别于 60℃ 下干燥 4 小时、350℃ 下排胶 3 小时后，将其于 550℃ 下保温 6 小时，其中，升温至 550℃ 时的速率为 3K/min，再于 900℃ 下保温 14 小时，其中，升温至 900℃ 时的速率为 1K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 8μm 的钼酸

钼 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于  $550^\circ\text{C}$  下保温 6 小时, 其中, 升温至  $550^\circ\text{C}$  时的速率为  $3\text{K}/\text{min}$ , 再升温至  $780^\circ\text{C}$ , 其中, 升温至  $780^\circ\text{C}$  时的速率为  $1\text{K}/\text{min}$ , 然后降温至  $600^\circ\text{C}$  保温 50 小时, 制得近似于图 1(a)、如图 2(f)、近似于图 3(a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $100\text{nm}$  的钼酸钪 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 7: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{9.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸钪  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、钼位掺杂物硝酸铁和钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ , 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸钪  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为  $0.2\text{mol}/\text{L}$ , 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:1.1$ , 乙醇与水的体积比为  $1:3$ , 之后, 用硝酸调节 PH 值为  $1.5$  后, 将其水浴加热至  $70^\circ\text{C}$  下搅拌 1.8 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至  $70^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:1.4$ , 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:3$ , 最后, 先将凝胶于  $75^\circ\text{C}$  下干燥 25 小时得干凝胶, 再将干凝胶于  $560^\circ\text{C}$  下煅烧 7 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为  $280\text{MPa}$ ; 3)、将坯体分别于  $70^\circ\text{C}$  下干燥 3.5 小时、 $375^\circ\text{C}$  下排胶 2.5 小时后, 将其于  $560^\circ\text{C}$  下保温 5 小时, 其中, 升温至  $560^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K}/\text{min}$ , 再于  $950^\circ\text{C}$  下保温 13 小时, 其中, 升温至  $950^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K}/\text{min}$ , 制得近似于图 1(d)、如图 2(f)、近似于图 3(a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $10\mu\text{m}$  的钼酸钪 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于  $560^\circ\text{C}$  下保温 5 小时, 其中, 升温至  $560^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K}/\text{min}$ , 再升温至  $850^\circ\text{C}$ , 其中, 升温至  $850^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K}/\text{min}$ , 然后降温至  $650^\circ\text{C}$  保温 44 小时, 制得近似于图 1(b)、如图 2(f)、近似于图 3(a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $1\mu\text{m}$  的钼酸钪 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 8: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{9.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸钪  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、钼位掺杂物硝酸铁和钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ , 并

分别配制成水溶液后，先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中，再向其中加入硝酸铁溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为  $0.3\text{mol/L}$ ，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:1.7$ ，乙醇与水的体积比为  $1:5$ ，之后，用硝酸调节 PH 值为  $2.5$  后，将其水浴加热至  $80^\circ\text{C}$  下搅拌  $1.5$  小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至  $80^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:1.5$ ，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:3.5$ ，最后，先将凝胶于  $90^\circ\text{C}$  下干燥  $24$  小时得干凝胶，再将干凝胶于  $620^\circ\text{C}$  下煅烧  $5.5$  小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为  $375\text{MPa}$ ；3)、将坯体分别于  $80^\circ\text{C}$  下干燥  $3$  小时、 $400^\circ\text{C}$  下排胶  $2$  小时后，将其于  $575^\circ\text{C}$  下保温  $3$  小时，其中，升温至  $575^\circ\text{C}$  时的速率为  $7\text{K/min}$ ，再于  $980^\circ\text{C}$  下保温  $12$  小时，其中，升温至  $980^\circ\text{C}$  时的速率为  $7\text{K/min}$ ，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $10\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料，或者，将其于  $575^\circ\text{C}$  下保温  $3$  小时，其中，升温至  $575^\circ\text{C}$  时的速率为  $7\text{K/min}$ ，再升温至  $900^\circ\text{C}$ ，其中，升温至  $900^\circ\text{C}$  时的速率为  $7\text{K/min}$ ，然后降温至  $690^\circ\text{C}$  保温  $35$  小时，制得近似于图 1 (c)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $3\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 9: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{9.8}$  的成分比，称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、钼位掺杂物硝酸铁和钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ ，并分别配制成水溶液后，先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中，再向其中加入硝酸铁溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为  $0.4\text{mol/L}$ ，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:2.5$ ，乙醇与水的体积比为  $1:7$ ，之后，用硝酸调节 PH 值为  $3.5$  后，将其水浴加热至  $90^\circ\text{C}$  下搅拌  $1.3$  小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至  $90^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与

柠檬酸的质量比为 1:1.6, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:4, 最后, 先将凝胶于 105℃ 下干燥 23 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 680℃ 下煅烧 4 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为 500MPa; 3)、将坯体分别于 90℃ 下干燥 2.5 小时、430℃ 下排胶 1 小时后, 将其于 590℃ 下保温 1 小时, 其中, 升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min, 再于 1000℃ 下保温 11 小时, 其中, 升温至 1000℃ 时的速率为 8.5K/min, 制得近似于图 1 (d)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 12 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于 590℃ 下保温 1 小时, 其中, 升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min, 再升温至 950℃, 其中, 升温至 950℃ 时的速率为 8.5K/min, 然后降温至 730℃ 保温 28 小时, 制得近似于图 1 (c)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 4 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 10: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{9.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、钼位掺杂物硝酸铁和钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ], 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中, 再向其中加入硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为 0.5mol/L, 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:3.3, 乙醇与水的体积比为 1:8, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 4 后, 将其水浴加热至 100℃ 下搅拌 1 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至 100℃ 下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.7, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:5, 最后, 先将凝胶于 120℃ 下干燥 22 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 750℃ 下煅烧 3 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为 600MPa; 3)、将坯体分别于 100℃ 下干燥 2 小时、450℃ 下排胶 0.5 小时后, 将其于 600℃ 下保温 0 小时, 其中, 升温至 600℃ 时的速率为 10K/min, 再于 1100℃ 下保温 10 小时, 其中, 升温至 1100℃ 时的速率为 10K/min, 制得近似于图 1 (d)、

如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $15\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于  $600^\circ\text{C}$  下保温 0 小时, 其中, 升温至  $600^\circ\text{C}$  时的速率为  $10\text{K}/\text{min}$ , 再升温至  $1000^\circ\text{C}$ , 其中, 升温至  $1000^\circ\text{C}$  时的速率为  $10\text{K}/\text{min}$ , 然后降温至  $780^\circ\text{C}$  保温 20 小时, 制得近似于图 1 (c)、如图 2 (f)、近似于图 3 (a) 和 (b) 中曲线 4 和曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $5\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 11: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.97}\text{K}_{0.03}\text{Mo}_{1.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{9.5}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、镧位掺杂物硝酸钾、钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  和钼位掺杂物硝酸铁, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入硝酸钾和硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为  $0.1\text{mol}/\text{L}$ , 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:0.3$ , 乙醇与水的体积比为  $1:1$ , 之后, 用硝酸调节 PH 值为  $0.5$  后, 将其水浴加热至  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 2 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至  $60^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:1.3$ , 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:2$ , 最后, 先将凝胶于  $60^\circ\text{C}$  下干燥 26 小时得干凝胶, 再将干凝胶于  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 8 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为  $150\text{MPa}$ ; 3)、将坯体分别于  $60^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时、 $350^\circ\text{C}$  下排胶 3 小时后, 将其于  $550^\circ\text{C}$  下保温 6 小时, 其中, 升温至  $550^\circ\text{C}$  时的速率为  $3\text{K}/\text{min}$ , 再于  $900^\circ\text{C}$  下保温 14 小时, 其中, 升温至  $900^\circ\text{C}$  时的速率为  $1\text{K}/\text{min}$ , 制得近似于图 1 (d)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $15\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于  $550^\circ\text{C}$  下保温 6 小时, 其中, 升温至  $550^\circ\text{C}$  时的速率为  $3\text{K}/\text{min}$ , 再升温至  $780^\circ\text{C}$ , 其中, 升温至  $780^\circ\text{C}$  时的速率为  $1\text{K}/\text{min}$ , 然后降温至  $600^\circ\text{C}$  保温 50 小时, 制得近似于图 1 (a)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $100\text{nm}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 12: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.95}\text{K}_{0.05}\text{Mo}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{9.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、镧位掺杂物硝酸钾、钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  和钼位掺杂物硝酸铁, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入硝酸钾和硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为  $0.2\text{mol/L}$ , 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:1.1$ , 乙醇与水的体积比为  $1:3$ , 之后, 用硝酸调节 PH 值为  $1.5$  后, 将其水浴加热至  $70^\circ\text{C}$  下搅拌  $1.8$  小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为  $4000\sim 20000$  的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至  $70^\circ\text{C}$  下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:1.4$ , 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为  $1:3$ , 最后, 先将凝胶于  $75^\circ\text{C}$  下干燥  $25$  小时得干凝胶, 再将干凝胶于  $560^\circ\text{C}$  下煅烧  $7$  小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为  $280\text{MPa}$ ; 3)、将坯体分别于  $70^\circ\text{C}$  下干燥  $3.5$  小时、 $375^\circ\text{C}$  下排胶  $2.5$  小时后, 将其于  $560^\circ\text{C}$  下保温  $5$  小时, 其中, 升温至  $560^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K/min}$ , 再于  $950^\circ\text{C}$  下保温  $13$  小时, 其中, 升温至  $950^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K/min}$ , 制得近似于图 1 (d)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $10\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于  $560^\circ\text{C}$  下保温  $5$  小时, 其中, 升温至  $560^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K/min}$ , 再升温至  $850^\circ\text{C}$ , 其中, 升温至  $850^\circ\text{C}$  时的速率为  $4.5\text{K/min}$ , 然后降温至  $650^\circ\text{C}$  保温  $44$  小时, 制得近似于图 1 (b)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为  $1\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 13: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.9}\text{K}_{0.1}\text{Mo}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{9.8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$ 、镧位掺杂物硝酸钾、钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  和钼位掺杂物硝酸铁, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3]$  溶液滴加入搅拌下的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$  溶液中, 再向其中加入硝酸钾和硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为  $0.3\text{mol/L}$ , 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为  $1:1.7$ , 乙醇与



水的体积比为 1:5, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 2.5 后, 将其水浴加热至 80℃ 下搅拌 1.5 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至 80℃ 下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.5, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:3.5, 最后, 先将凝胶于 90℃ 下干燥 24 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 620℃ 下煅烧 5.5 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体, 其中, 单轴压两次成形的压力均为 375MPa; 3)、将坯体分别于 80℃ 下干燥 3 小时、400℃ 下排胶 2 小时后, 将其于 575℃ 下保温 3 小时, 其中, 升温至 575℃ 时的速率为 7K/min, 再于 980℃ 下保温 12 小时, 其中, 升温至 980℃ 时的速率为 7K/min, 制得近似于图 1 (d)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 10 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料, 或者, 将其于 575℃ 下保温 3 小时, 其中, 升温至 575℃ 时的速率为 7K/min, 再升温至 900℃, 其中, 升温至 900℃ 时的速率为 7K/min, 然后降温至 690℃ 保温 35 小时, 制得近似于图 1 (c)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 2 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 14: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.8}\text{K}_{0.2}\text{Mo}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{9-8}$  的成分比, 称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物硝酸钾、钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 和钼位掺杂物硝酸铁, 并分别配制成水溶液后, 先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中, 再向其中加入硝酸钾和硝酸铁溶液, 接着, 向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌, 使金属离子总浓度为 0.4mol/L, 其中, 柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:2.5, 乙醇与水的体积比为 1:7, 之后, 用硝酸调节 PH 值为 3.5 后, 将其水浴加热至 90℃ 下搅拌 1.3 小时后形成清亮溶胶, 然后, 对溶胶先过滤, 再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物, 并继续水浴加热至 90℃ 下搅拌至形成凝胶, 其中, 乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.6, 聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:4, 最后, 先将凝胶于 105℃ 下干燥 23 小时得干凝胶, 再将干凝胶于 680℃ 下煅烧 4 小时, 得到纳米晶粉体; 2)、将用超声波分散、

聚乙烯醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 500MPa；3)、将坯体分别于 90℃ 下干燥 2.5 小时、430℃ 下排胶 1 小时后，将其于 590℃ 下保温 1 小时，其中，升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min，再于 1000℃ 下保温 11 小时，其中，升温至 1000℃ 时的速率为 8.5K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 12 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料，或者，将其于 590℃ 下保温 1 小时，其中，升温至 590℃ 时的速率为 8.5K/min，再升温至 950℃，其中，升温至 950℃ 时的速率为 8.5K/min，然后降温至 730℃ 保温 28 小时，制得近似于图 1 (c)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 3 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

实施例 15: 按以下步骤完成制备: 1)、按照  $\text{La}_{1.7}\text{K}_{0.3}\text{Mo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{9-8}$  的成分比，称取相应量的硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ]、镧位掺杂物硝酸钾、钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 和钼位掺杂物硝酸铁，并分别配制成水溶液后，先将硝酸镧 [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ] 溶液滴加入搅拌下的钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ] 溶液中，再向其中加入硝酸钾和硝酸铁溶液，接着，向溶液中添加柠檬酸、乙醇和水的混合液后搅拌，使金属离子总浓度为 0.5mol/L，其中，柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1:3.3，乙醇与水的体积比为 1:8，之后，用硝酸调节 PH 值为 4 后，将其水浴加热至 100℃ 下搅拌 1 小时后形成清亮溶胶，然后，对溶胶先过滤，再加入乙二醇或分子量为 4000~20000 的聚乙二醇或两者的混合物，并继续水浴加热至 100℃ 下搅拌至形成凝胶，其中，乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:1.7，聚乙二醇与柠檬酸的质量比为 1:5，最后，先将凝胶于 120℃ 下干燥 22 小时得干凝胶，再将干凝胶于 750℃ 下煅烧 3 小时，得到纳米晶粉体；2)、将用超声波分散、聚乙二醇造粒并干燥后的纳米晶粉体经单轴压两次成形成坯体，其中，单轴压两次成形的压力均为 600MPa；3)、将坯体分别于 100℃ 下干燥 2 小时、450℃ 下排胶 0.5 小时后，将其于 600℃ 下保温 0 小时，其中，升温至 600℃ 时的速率为 10K/min，再于 1100℃ 下保温 10 小时，其中，升温至 1100℃ 时的速率为 10K/min，制得近似于图 1 (d)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 15 $\mu\text{m}$  的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温

离子导体材料，或者，将其于 600℃ 下保温 0 小时，其中，升温至 600℃ 时的速率为 10K/min，再升温至 1000℃，其中，升温至 1000℃ 时的速率为 10K/min，然后降温至 780℃ 保温 20 小时，制得近似于图 1 (c)、如图 2 (g)、图 3 (a) 中曲线 5 和近似于图 3 (b) 中曲线 9 所示的晶粒尺寸约为 5 $\mu$ m 的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

再分别选用镧位掺杂物 A 为钡或钆或铈或铋或钙或空位、钼位掺杂物 B 为锰或钨或铼或铬或钒或空位来进行镧位掺杂、钼位掺杂和双位掺杂，同样制得近似于图 1 和图 2 中的相应图以及图 3 中的曲线 2、曲线 4、曲线 5、曲线 8 和曲线 9 所示的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料。

显然，本领域的技术人员可以对本发明的钼酸镧 ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 基中温离子导体材料及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样，倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内，则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

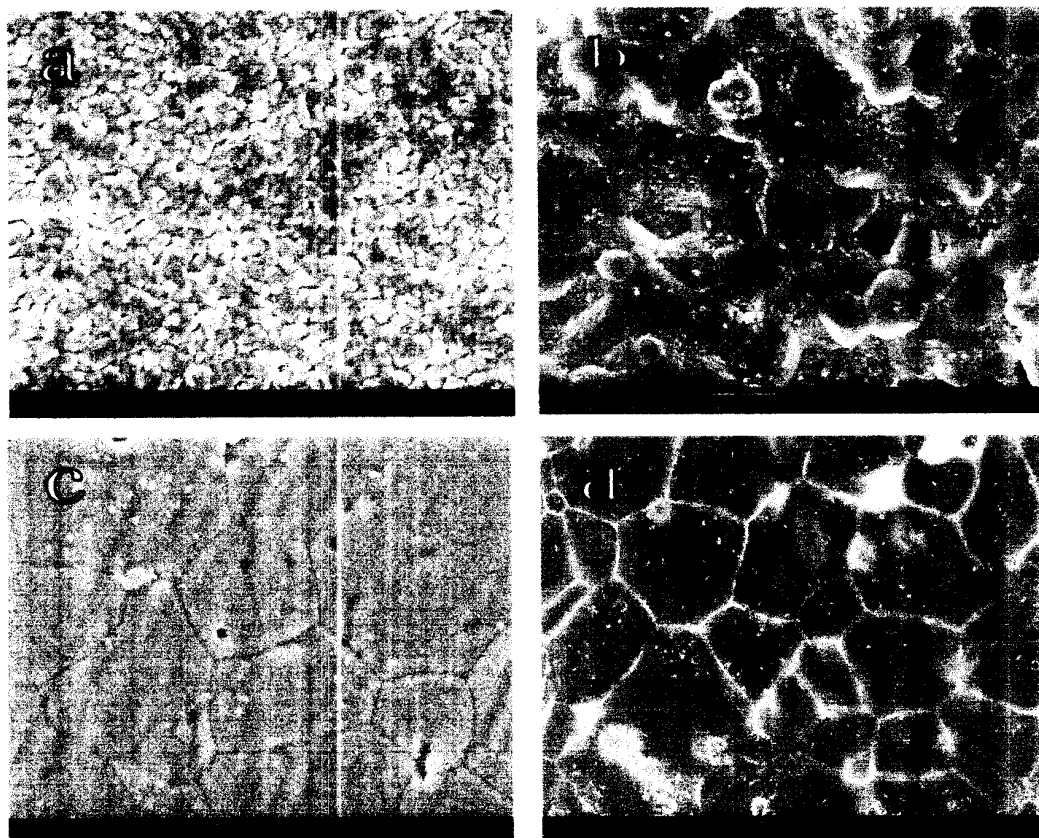
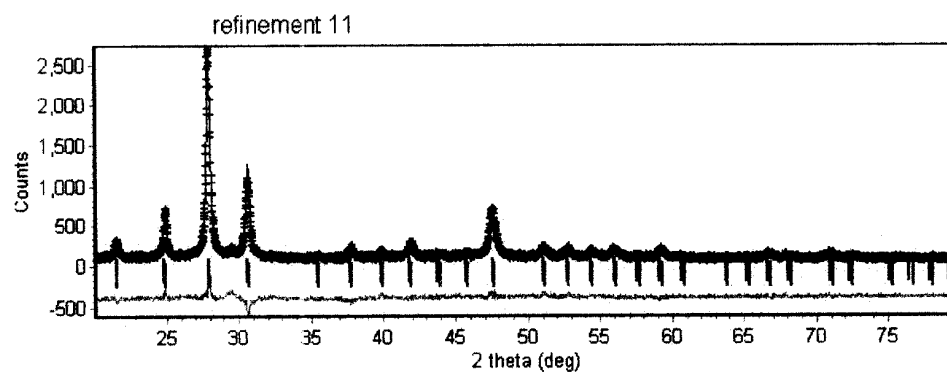
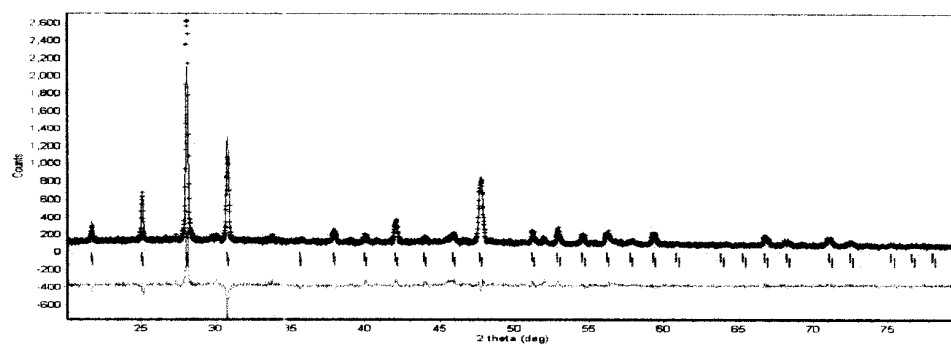


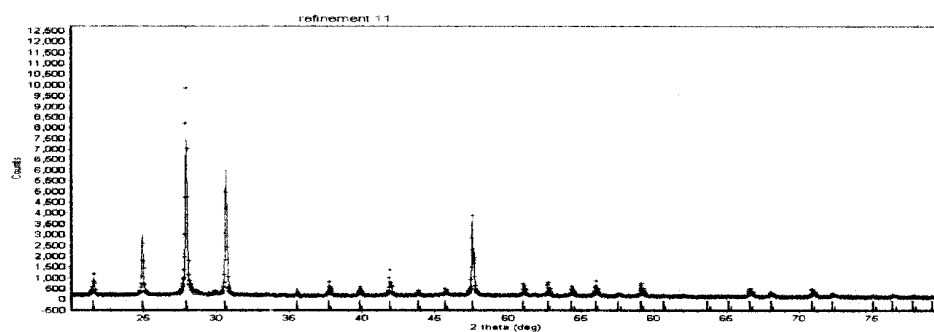
图 1



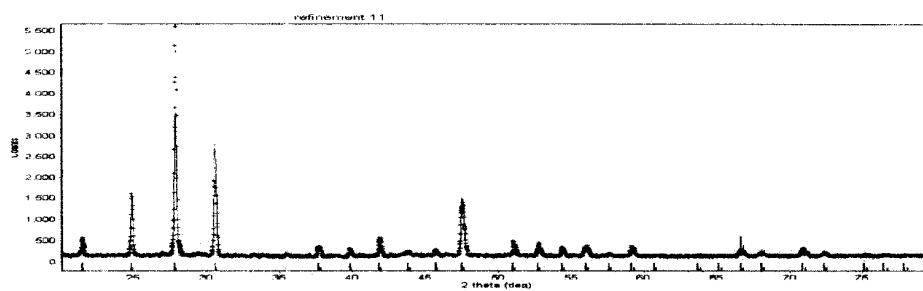
(a)



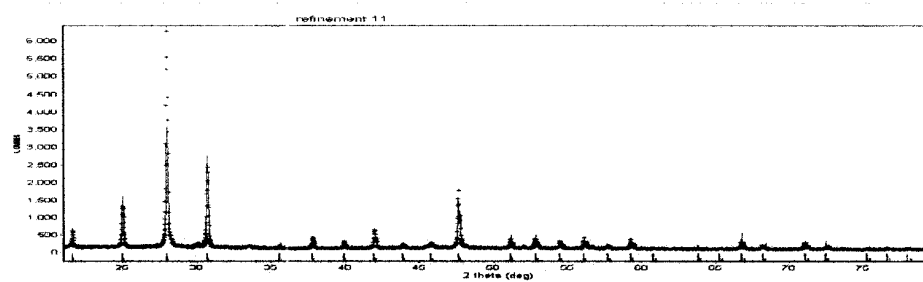
(b)



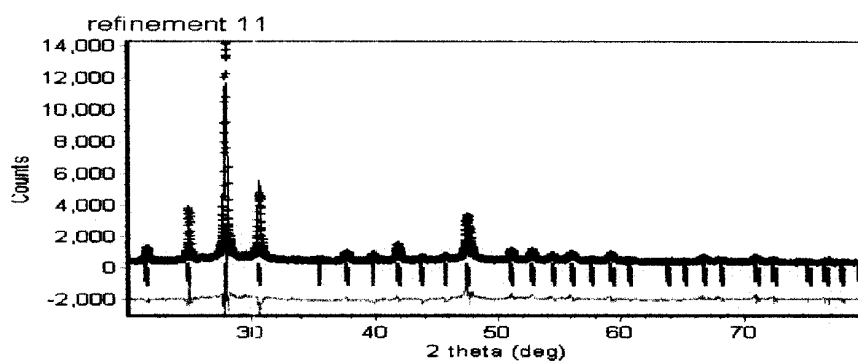
(c)



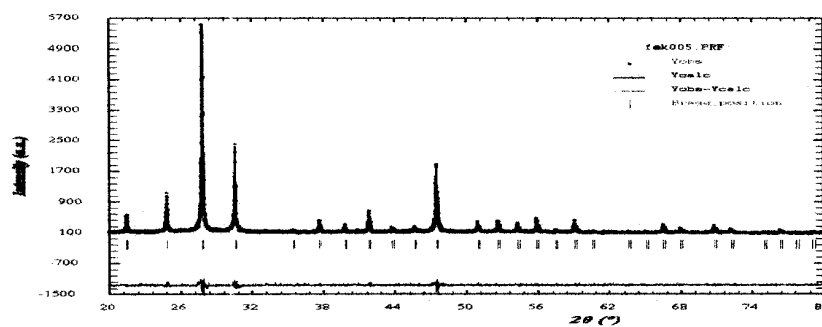
(d)



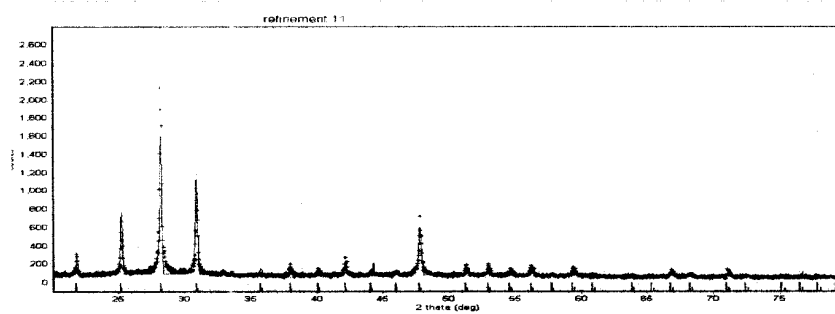
(e)



(f)

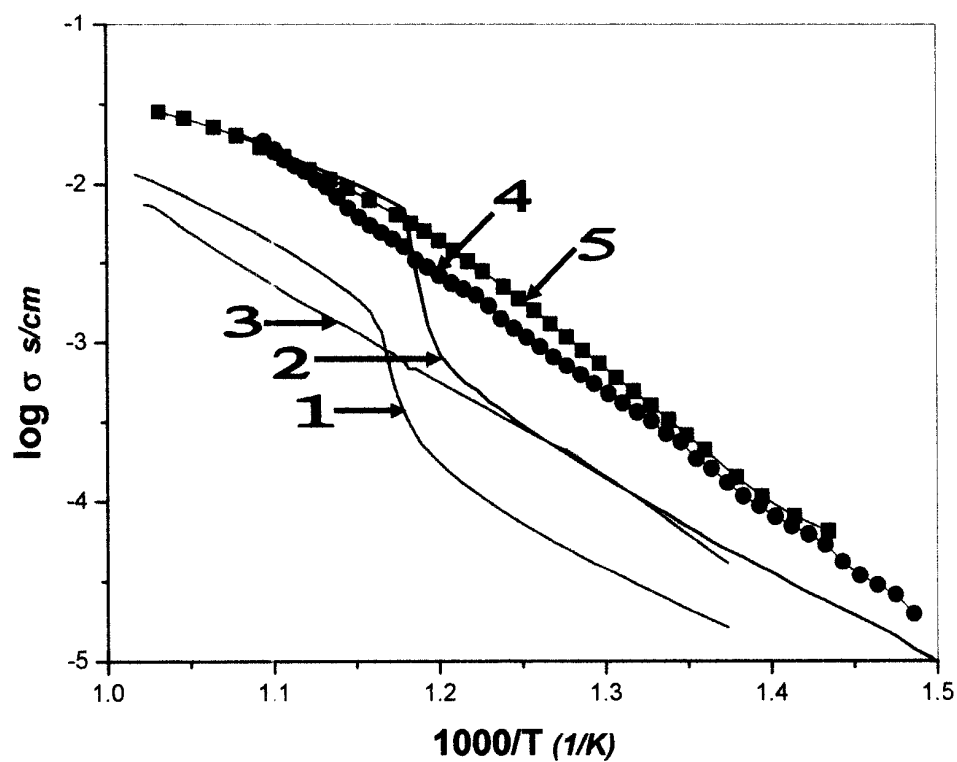


(g)

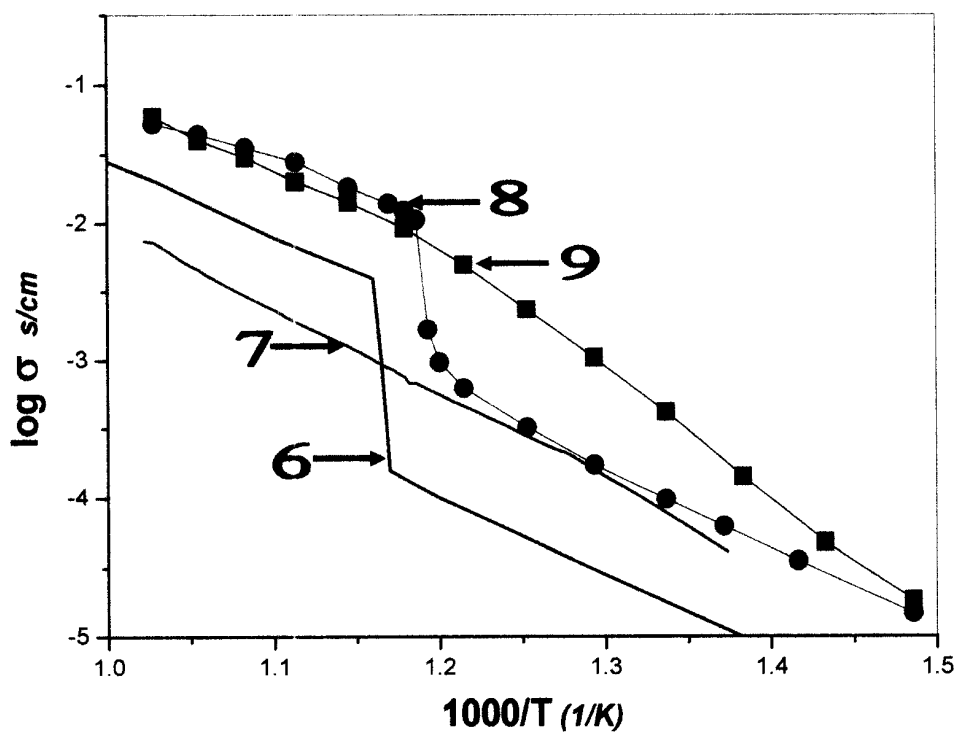


(h)

图 2



(a)



(b)

图 3