

钼酸盐基钙钛矿作为固体氧化物燃料电池阳极材料的研究进展

杨涓夫¹, 李江馨¹, 王鹏程¹, 滕元魁¹, 金芳军^{1,2}

(1. 长春理工大学物理学院, 吉林 长春 130022; 2. 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种能量转换装置,因其清洁高效的工作方式,受到了社会各界的广泛关注和重视。阳极是SOFC的重要组成部分,寻找具有良好燃料催化活性的阳极材料是SOFC领域材料研究的重点工作。近年来,钼酸盐基钙钛矿材料作为SOFC阳极,在中低温区显示了优异的电导率和电化学性能,受到了国内外众多课题组的广泛关注。综述了钼酸盐基钙钛矿作为SOFC阳极的研究进展,从理论和实验的角度总结了不同掺杂情况对材料性能的影响,为今后材料的相关研究提供指导性的意见。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阳极; 钼酸盐基钙钛矿; 电导率; 电化学性能; 热膨胀

中图分类号: TQ136.1; TB34

文献标志码: A

doi:10.12422/j.issn.1672-6952.2023.01.004

Progress of Molybdate-Based Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells

Yang Yufu¹, Li Jiangxin¹, Wang Pengcheng¹, Teng Yuankui¹, Jin Fangjun^{1,2}

(1. College of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin 130022, China;

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China)

Abstract: Solid oxide fuel cells (SOFC) as one of the energy conversion devices, have received widespread attention and importance from all walks of life because of its clean and efficient operation. Anode is an important part of SOFC. It is important to find anode materials with good fuel catalytic activity in SOFC field. In recent years, molybdate-based perovskite materials as SOFC anodes show excellent conductivity and electrochemical properties at low and medium temperatures, and have been extensively studied by many research groups. In this paper, the research progress of molybdate-base perovskite as SOFC anode is reviewed, and the effects of different doping conditions on the properties of materials are summarized from the theoretical and experimental results, so as to provide guidance for the future research of materials.

Keywords: Solid oxide fuel cell; Anode; Molybdate-based perovskite; Conductivity; Electrochemical performance; Thermal expansion

固体氧化物燃料电池(SOFC)因具有能量转换效率高、燃料选择性宽泛、环境友好等优点而吸引了社会各界的广泛关注^[1-2]。阳极作为SOFC的重要组成部分,其工作在还原气氛(如H₂)下,需要具备良好的电子电导率和一定的离子电导率、良好的稳定性、热膨胀系数(TEC)匹配性以及良好的燃料催化活性。早期的阳极材料通常采用贵金属(Pt、Au),但贵金属(Pt、Au)材料的成本过高,不

利于广泛应用^[3]。Ni基金属陶瓷具有良好的稳定性、催化活性和电导率,且与电解质进一步复合能拓展反应三相界面(TPB),但存在抗碳能力差的缺点^[4-6]。

近年来,具备离子-电子混合导电(MIECs)的钙钛矿材料受到了SOFC科研工作者的广泛关注。相比于传统的金属阳极材料,钙钛矿材料可以在A、B位通过掺杂金属离子灵活调控材料的物理、化学

收稿日期:2022-07-02 修回日期:2022-09-26

基金项目:吉林省科技发展计划项目(20200201060JC);长春市科技局“青年科技人才创新创业专项”(21QC02)。

作者简介:杨涓夫(1999-),男,硕士研究生,从事凝聚态物理方面的研究;E-mail:2697090485@qq.com。

通信联系人:金芳军(1987-),男,博士,副教授,从事固体氧化物燃料电池/电解池方面的研究;E-mail:jinfj@cust.edu.cn。

性质,因此钙钛矿作为阳极材料无疑具有最广阔的研究前景。研究证实,低阻抗、高催化活性及良好的电化学稳定性也是钙钛矿材料的几大优点^[7]。在众多的钙钛矿材料中,钼酸盐基钙钛矿因具有很高的离子-电子电导率受到了广泛关注,研究人员通过对其进行各种掺杂、修饰和改性,以适应在 SOFC 工况下运行。在诸多的钼酸盐基钙钛矿中,对以碱土金属组成的 A 位钼酸盐基钙钛矿材料作为 SOFC 阳极材料进行的研究最多。因此,本文通过总结前人的经验与成果,分析钼酸盐基钙钛矿具有高电导率等特性的成因,从材料的成相规律、晶胞参数、兼容性、电导率、热膨胀、阻抗、功率密度等不同角度入手,综述材料的特性,以期对材料的相关研究提供新的思路与见解。

1 钙钛矿型钼酸盐基钙钛矿阳极材料研究

1.1 AMoO_3 的性能

钼酸盐基钙钛矿由于其层状结构和 Mo 元素的特殊性质,具有优越的电导率和氧输运性质。在 AMoO_3 型钙钛矿系列材料中, AO 和 MoO_2 层沿着 c 轴按 $[\text{MoO}_2]-[\text{AO}]-[\text{MoO}_2]$ 有序排列,分别占据晶格中的 A、B 位^[8-10]。M.E.A.Dompadlo 等^[11]采用密度泛函理论(DFT)计算了 CaMoO_3 (CMO) 的稳定性和导电性。结果表明, CaMoO_3 具有最好的电子导电性和稳定性。 SrMoO_3 (SMO) 和 BaMoO_3 (BMO) 呈现出稳定的金属性立方相^[12]。 AMoO_3 钙钛矿同时存在电子空穴和氧空位,所以材料具有电子传导和离子传导能力。研究表明, Mo 元素中 d 能带含有的 5 个电子,使材料具有较低的功函数,提高了材料的电子导电能力^[13-15]。例如, 800 °C 时, SrMoO_3 的电导率达到 1 000.000 S/cm^[16], 能满足作为 SOFC 阳极对电导率的要求。电子是材料的多数载流子,对材料导电行为起决定性的作用^[17]。然而, AMoO_3 在空气气氛下容易被氧化成白钨矿型 AMoO_4 。与 AMoO_3 中的 MoO_6 八面体相比(见图 1), AMoO_4 中的 MoO_4 并不活跃, AMoO_4 的形成极大地影响表面氧空位的形成、催化活性和导电性^[18]。同时,随着温度升高, $\text{Mo}^{4+/6+}$ 的热还原也会使载流子浓度和 Mo—O 共价键键能降低,伴随着晶格中产生的大量氧空位阻碍电荷输运。

SOFC 在高温运行时各部件间的 TEC 不匹配,严重影响电池的稳定运行。研究表明,钼酸盐基钙钛矿的 TEC 会随着 A 位碱土金属离子半径增大而呈增大趋势, SrMoO_3 的 TEC 为 $7.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而

BaMoO_3 的 TEC 为 $9.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。这是由于离子半径的增大导致样品的晶胞体积膨胀, A—O 离子键键能也随着离子半径的增大而增大,共价性减弱^[19-21]。 AMoO_3 系列中 TEC 最大的 BaMoO_3 样品,也相比于此前大量研究的 Co 基钙钛矿的 TEC 大大降低^[22],且与常用电解质有更好的匹配性。

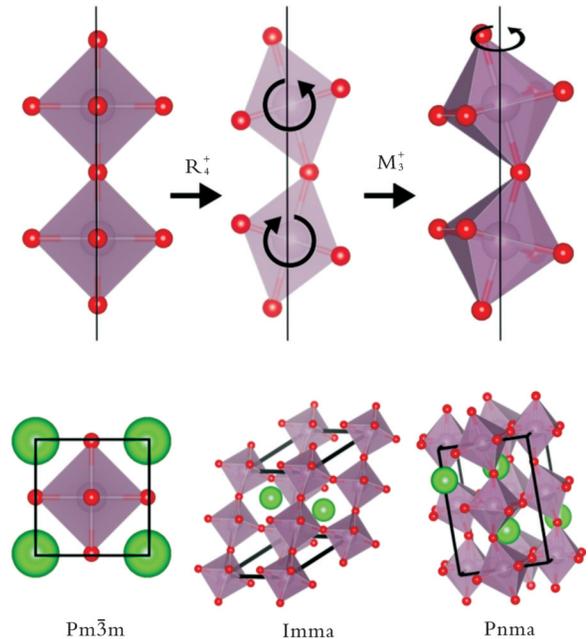


图 1 AMoO_3 型钙钛矿结构示意图^[23]

AMoO_3 钙钛矿阳极虽然在电导率、TEC 方面具有优异的性能,但由于 AMoO_3 在氧化气氛中不稳定,限制了材料的长期运行。因此,对钼酸盐基钙钛矿进行掺杂改性,增强材料的稳定性,在目前的研究中起到了非常重要的作用。

1.2 AMoO_3 的掺杂优化

钙钛矿 B 位过渡金属掺杂可以直接调节离子状态,改变晶体结构,促进氧离子扩散和材料的催化活性,也可以提高材料在高温和不同气氛下的化学稳定性。A. Aguadero 等^[24]研究了 V 掺杂的 $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿阳极电化学性能的变化。结果表明, V 的掺杂有助于提高材料的电导率,在工作温度为 25~800 °C 时,电导率超过 525.000 S/cm,发生氧化转变为白钨矿的温度也提高到了 400 °C。V 掺杂对电导率的贡献可以归纳为两个原因:在工作温度范围内, V 和 Mo 离子之间存在一定的热还原,促进电子传导;由于 V 部分取代 Mo 所驱动的氧空位迁移。S.A.Belyakov 等^[25-26]采用不同的掺杂比例研究了 $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的性能。研究发现,随着 V 掺杂量的减少,在 $x=0.4$ 、温度为 600 °C 时,材料的电导率增大到 1 400.000 S/cm。过渡金属(Cr、Fe、Co、Ni)掺杂 $\text{SrMoO}_{3-\delta}$ 阳极也已被广泛研究。结果表明,其具有优异的电化学性能,且在可逆固体氧

化物燃料电池(RSOFC)电极方面展现出了很大的潜力^[27-29]。表1为B位掺杂钙钛矿阳极的结构、电导

率、热膨胀系数、界面阻抗及最大功率密度。图2为白钨矿的还原机制。

表1 B位掺杂钙钛矿阳极的结构、电导率、热膨胀系数、界面阻抗及最大功率密度

样品	空间群	电导率/ (S·cm ⁻¹)	TEC×10 ⁶ / K ⁻¹	最大功率密度/ (mW·cm ⁻²)	界面阻抗/ (Ω·cm ²)	文献
CaV _{0.5} Mo _{0.5-x} Ti _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	1.800~2.600				[25]
CaV _{1-x} Mo _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	2.400~2.800				[26]
SrMo _{1-x} Cr _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	2.100~2.600	11.27~12.85	527~695		[28]
SrMo _{1-x} Fe _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	2.100~2.500	12.80~13.40	87~790		[29]
SrMo _x Ni _{1-x} O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$					[30]
SrMo _{1-x} Mg _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	2.800~3.200	10.64~13.94	832~887		[31]
SrMo _{1-x} Ga _x O _{3-δ}	Pm $\bar{3}m$	2.200~2.500	9.98~17.32	560~785	0.65~0.66	[32]

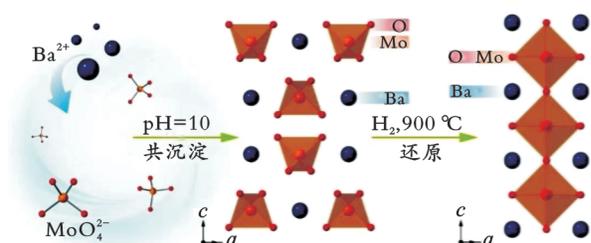


图2 白钨矿的还原机制^[18]

S.B.Zhang等^[30]对SrMo_{1-x}Ni_xO₃的研究表明,Ni的部分取代使Mo⁴⁺氧化为Mo⁵⁺,Mo离子的离域电子数减少,使费米能级态密度(DOS)降低。B位碱土金属Mg掺杂的SrMg_{0.1}Mo_{0.9}O_{3-δ}作为SOFC电极,在H₂气氛、50 °C的条件下,材料的电导率高达1485.600 S/cm,与常用电解质GDC进行不同比例的混合,两者具有良好的兼容性和优异的电化学性能^[33]。V.Cascos等^[31]研究发现,SrMo_{1-x}Mg_xO_{3-δ}(SMMO2)中x=0.2的单电池最大功率密度(MPD)达到887 mW/cm²。V.Cascos等^[32]还研究了SrMo_{1-x}Ga_xO_{3-δ}(SMGO)的性能,当x=0.2、温度为850 °C时,以CH₄为燃料的MPD也达到900 mW/cm²。

A位掺杂也在一定程度上有利于改善SrMoO_{3-δ}阳极的性能。例如,H.A.Hopper等^[33]采用A位掺杂研究了Sr_{1-x}Ba_xMoO₃(SBM)的能带性质。结果表明,随着Ba掺杂量的增加,Mo 4d的自旋态从t_{2g}转变为e_g,导致能带隙从2.20 eV降低至2.07 eV。S.B.Zhang等^[34]研究了Sr_{1-x}Pr_xMoO₃(SPM)的电导率。结果表明,随着Pr掺杂量的增加,电导率呈现先减小后增加的趋势,电阻率曲线显示与温度的依赖性,这归因于电子和声子之间的散射。S.Sydyknazar等^[35]采用甘氨酸-硝酸盐法制备Sr_{0.9}Ba_{0.1}Mo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ},A、B的共掺杂改善了氧离子

通过晶格的离子扩散,提高了电化学性能。例如,850 °C时,H₂气氛下MPD达到500 mW/cm²,此外样品的TEC(10.93×10⁻⁶ K⁻¹)与La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}(LSGM)具有化学兼容性。

2 双钙钛矿型钼酸盐基钙钛矿阳极材料研究

2.1 A₃MoO₆的性能

A₃MoO₆双钙钛矿系列材料的A和MoO₂层按c轴交替呈[MoO₂]-[A₂O]-[MoO₂]-[AO]-[MoO₂]有序排列(见图3),这种结构降低了材料的平均金属-氧键能,提高了氧空位浓度,促进了氧离子的快速扩散^[36]。

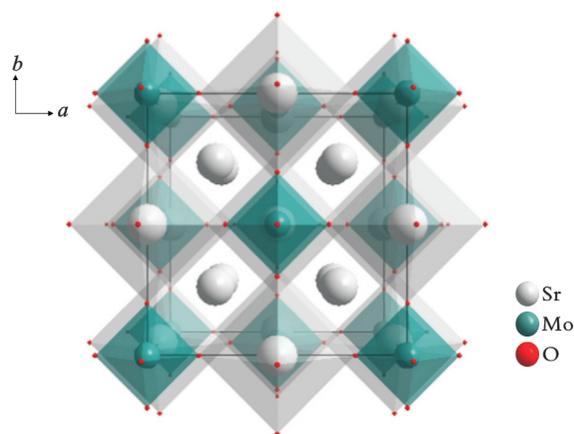


图3 A₃MoO₆的结构图^[37]

A₃MoO₆材料中的Mo处于+6的最高化合价,也使材料在氧化气氛中可以保持更高的稳定性。D.V.M.Paiva等^[38]测试了Sr₃MoO₆(SMO6)的性能,证明其电导率随温度升高而增加。然而,相比于AMoO₃,A₃MoO₆的电导率性能较差。

2.2 A₃MoO₆的掺杂优化

A位掺杂碱土金属可以调节A位离子半径的差

异,进而影响B位金属的电荷补偿,优化材料的结构和电化学性能。研究发现,A位Sr掺杂的 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 与常用电解质LSGM、YSZ($\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_2$)和LDC($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$)具有良好的化学兼容性,这一特征对电池长期稳定运行非常重要^[39]。此外,还测试了 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 作为阳极的单电池在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 气氛下的功率密度,800℃时材料的功率密度为829 mW/cm^2 ;在 H_2/CH_4 气氛下,800℃时材料的电导率为10.000 S/cm ^[40]。在空气气氛下,800℃时材料的电导率为0.003 S/cm ;在 H_2/Ar 气氛下,电导率增大到0.800 S/cm 。Y.Ji等^[41]对 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 进行掺杂改性,以 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ (SLMMO6)为阳极,分别以 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 为燃料测试了材料的功率密度。结果表明,以800、750、700℃氢气为燃料时, $\text{Sr}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 的MPD最高,分别为646、492、215 mW/cm^2 ;在以甲烷为燃料时,在相同的工作温度下,MPD分别为614、472、206 mW/cm^2 ;以800℃的 C_2H_6 和 C_3H_8 为燃料时,MPD分别为178、185 mW/cm^2 。此外,Sm掺杂的 $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 作为SOFC阳极在含 H_2S 的燃料中也表现出了良好的性能^[42]。例如,在800℃含 H_2S 气氛下, $\text{Sr}_{2-x}\text{Sm}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 的功率密度为435 mW/cm^2 。Al掺杂和构建阳离子在改善 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 性能方面也被广泛研究。例如,A.K.Azad等^[43]研究发现,Al掺杂的 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MoO}_{6-\delta}$ 的电导率比未掺杂的 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 的电导率提高了312%,然而该材料易与 $\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_{1.96}$ 电解质发生化学反应,在使用过程中需要加阻隔层,防止相互之间接触。姚桂彬等^[44]研究了具有阳离子缺陷的 $\text{Sr}_{1.85}\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 阳极材料的电化学性能。结果表明,Sr的缺陷可以有效提高材料在 H_2 氛围的电子电导率,并增大晶格中的氧空位浓度,有利于电子和氧离子在阳极区的快速运输。将绝缘相的 SrMoO_4 与 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 复合,也可改善样品的性能^[45],在复合电极中绝缘相的 SrMoO_4 明显还原为高电导率的 SrMoO_3 ,复合材料的电导率显著增加。A位掺杂过渡金属可以改变A

位金属离子的平均离子半径,使双钙钛矿结构更加对称,增大材料的稳定性。大量研究表明,含过渡金属的钼基双钙钛矿作为SOFC阳极材料具有良好的电化学性能、对碳沉积和硫中毒的高度耐受性,且与常用电解质具有良好的兼容性^[46-47]。例如, $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_{6-\delta}$ 阳极在850℃、以 H_2 为燃料时MPD为505 mW/cm^2 ,Pd浸渍后的MPD可以提高到1 009 mW/cm^2 。共掺杂的 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ 阳极材料由于Fe—Mo的相关轨道重叠和Fe—O—Fe的相互作用,电导率维持在100.000~1 000.000 S/cm ,且具有优异的氧化还原稳定性^[48]。上述研究结果表明, $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ 及其掺杂改性后的电极材料在碳氢化合物作为燃料时具有良好的电化学性能,且表现出了优异的抗碳沉积和耐硫中毒能力。

3 结 论

综述了 AMoO_3 、 A_3MoO_6 及其相关掺杂修饰阳极材料的研究进展,总结了A位金属掺杂、B位过渡金属掺杂以及A位和B位共掺杂对钼基钙钛矿作为SOFC的各项性能的影响。讨论了这些修饰方式在结构优化、催化活性和电化学性能方面的潜力,分析了不同掺杂手段对材料性能的影响。随着相关研究成果的出现和累计,各种掺杂方式和掺杂元素层出不穷,但对钼基钙钛矿材料的改性研究仍有许多方向值得研究人员探究。对金属阳离子掺杂的大量案例,探究它们的共同特点,进而选取合适的掺杂元素,是一种可行的方案。但是,掺杂作为改性的方法并不是唯一的,在今后的相关材料研究中,也可以考虑复合电解质或氧化物,制造阳离子原位出溶,通过化学手段制造纳米结构晶体等方法改善性能。应开发新的材料制备方法和电池组装工艺,改善燃料传质和电极活性。通过机器学习加深对样品物理性质的认识,对理解材料性能至关重要。寻求各优化方式的平衡点(如性能、稳定性、成本等),有利于满足电池材料的商业化发展。

参 考 文 献

- [1] Shao Z P, Haile S M. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells[J]. Nature, 2004, 431: 170-173.
- [2] Singhal S C. Advances in solid oxide fuel cell technology[J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 305-313.
- [3] Majumdar S, Claar T, Flandermeyer B. Stress and fracture behavior of monolithic fuel cell tapes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1986, 69(8): 628-633.
- [4] Toebes L, Bitter H, Dillen V, et al. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers[J]. Catalysis Today, 2002, 76(1): 33-42.
- [5] Lay E, Gauthier G, Rosini S, et al. Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane[J].

- Solid State Ionics, 2008, 179(27):1562-1566.
- [6] Skarmoutsos D, Nikolopoulos P, Tietz F, et al. Physical characterization of $Y_{0.25}Zr_{0.60}Ti_{0.15}O_{2-x}$ and its performance as a $Ni/Y_{0.25}Zr_{0.60}Ti_{0.15}O_{2-x}$ anode cermet in an SOFC[J]. Solid State Ionics, 2004, 170(3): 153-158.
- [7] Yano M, Tomita A, Sano M, et al. Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review[J]. Solid State Ionics, 2007, 177(39-40): 3351-3359.
- [8] Kamata K, Nakamura T, Sata T. Synthesis and properties of the metallic(IV) $CaMoO_3$ [J]. Chemistry Letters, 1975, 21: 81-86.
- [9] McCarthy G J, Gooden C E. Compound formation in the system $SrMoO_3$ [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1973, 35(8):2669-2672.
- [10] Brixner L H. X-ray study and electrical properties of system $Ba_xSr_{1-x}MoO_3$ [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1960, 14: 225-230.
- [11] Dompablo M E A, Krich C, Nava Avedano J, et al. In quest of cathode materials for Ca ion batteries: The $CaMO_3$ perovskites (M=Mo, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(29): 19966-19972.
- [12] Tariq S, Mubarak A, Saher S, et al. Quantum density functional theory studies of structural, elastic, and opto-electronic properties of $ZMoO_3$ ($Z = Ba$ and Sr) under pressure[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(6): 066101.
- [13] Xiao M G, Siew H C, Qing L L, et al. Solid oxide fuel cell anode materials for direct hydrocarbon utilization[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(10): 1156-1181.
- [14] Peter I C, Christophe P, Rong L, et al. Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(3): 314-332.
- [15] Manasa P, Ki T L. Characterization of novel Ba_2LnMoO_6 ($Ln=Pr$ and Nd) double perovskite as the anode material for hydrocarbon-fueled solid oxide fuel cells[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 737: 152-159.
- [16] Brandon S, Michael D G. SOFC anodes prepared by infiltration of strontium molybdate into porous YSZ [J]. Pharmacotherapy, 2014, 34(5):506-520.
- [17] Kurosaki K, Oyama T, Muta H, et al. Thermoelectric properties of perovskite type barium molybdate [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 372(1-2): 65-69.
- [18] Xiao M X, Yang L P, Yi Y Z, et al. From scheelite $BaMoO_4$ to perovskite $BaMoO_3$: Enhanced electrocatalysis toward the hydrogen evolution in alkaline media[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 198: 108214.
- [19] Yamanaka S, Kurosaki K, Maekawa T, et al. Thermochemical and thermophysical properties of alkaline-earth perovskites [J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 344(1-3): 61-66.
- [20] Lee K T, Manthiram A. Characterization of $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Cathode materials for intermediate temperature SOFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(1): 197-204.
- [21] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.
- [22] Kun Z, Lei G, Ran R, et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs[J]. Acta Materialia, 2008, 56(17): 4876-4889.
- [23] Lee H J, Hampel A, Dreyer C E. First-principles study of the electronic, magnetic, and crystal structure of perovskite molybdates[J]. Physical Review Materials, 2021, 5: 085001.
- [24] Aguadero A, Calle C, Alonso J A, et al. Structure, thermal stability and electrical properties of $Ca(V_{0.5}Mo_{0.5})O_3$ as solid oxide fuel cell anode[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192(1):78-83.
- [25] Belyakov S A, Shkerin S N, Kellerman D G, et al. The effect of Mo concentration on the electrical properties of $CaV_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.6$) anode materials for solid oxide fuel cells [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 129: 110904.
- [26] Belyakov S A, Evgeny Y G, Anton V K. The Influence of oxygen activity on phase composition, crystal structure, and electrical conductivity of $CaV_{1-x}Mo_xO_{3\pm\delta}$ [J]. Crystals, 2022, 12(3): 419.
- [27] Martinez C R, Alonso J A, Alonso A, et al. New $SrMo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ perovskites as anodes in solid-oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 4067-4073.
- [28] Martinez C R, Alonso J A, Aguadero A, et al. Optimized energy conversion efficiency in solid-oxide fuel cells implementing $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ perovskites as anodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 153-158.
- [29] Martinez C R, Alonso J A, Diaz F M T. $SrMo_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$: A potential anode for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC)[J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 76-82.
- [30] Zhang S B, Sun Y P, Zhao B C, et al. Influence of Ni doping on the properties of perovskite molybdates $SrMo_{1-x}Ni_xO_3$

- ($0.02 \leq x \leq 0.08$)[J]. *Solid State Communications*, 2007, 142: 671-675.
- [31] Cascos V, José A A, Díaz F M T. Novel Mg-doped SrMoO₃ perovskites designed as anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Materials*, 2016, 9: 588.
- [32] Cascos V, Tronscoso L, Alonso J A, et al. Design of new Ga-doped SrMoO₃ perovskites performing as anode materials in SOFC[J]. *Renewable Energy*, 2017, 111: 476-483.
- [33] Hopper H A, Le J, Cheng J, et al. An investigation of the optical properties and water splitting potential of the colored metallic perovskites Sr_{1-x}Ba_xMoO₃[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 234: 87-92.
- [34] Zhang S B, Sun Y P, Zhao B C, et al. Influence of Pr-doping on structural, electronic transport, magnetic properties of perovskite molybdates Sr_{1-x}Pr_xMoO₃($0 \leq x \leq 0.15$)[J]. *Solid State Communications*, 2006, 138: 123-128.
- [35] Sydyknazar S, Cascos V, Díaz F M T, et al. Design, synthesis and performance of Ba-doped derivatives of SrMo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} perovskite as anode materials in SOFCs[J]. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(2): 280-285.
- [36] Chavez E, Mueller M, Moggi L, et al. Study of LnBaCo₂O_{6-δ} (Ln=Pr, Nd, Sm and Gd) double perovskites as new cathode material for IT-SOFC[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 167: 12043.
- [37] Jing L D, Liu X H, Li Y T. Synthesis and optical properties of novel red phosphors Sr₃MoO₆: Eu³⁺ with highly enhanced emission by W⁶⁺ doping[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 158: 351-355.
- [38] Paiva D V M, Silva M A S, Sombra A S B, et al. Properties of the Sr₃MoO₆ electroceramic for RF/microwave devices[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 766-773.
- [39] José Juan A F, Reginaldo M S, María Liliana Á R, et al. Synthesis, characterization and kinetic study of the Sr₂FeMoO_{6-δ} double perovskite: New findings on the calcination of one of its precursors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(51): 26185-26196.
- [40] Marrero D, Peña J, Ruiz J, et al. Phase stability and electrical conductivity of Sr₂MgMoO_{6-δ} anode[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 2441-2450.
- [41] Ji Y, Huang Y, Ying J, et al. Electrochemical performance of La-doped Sr₂MgMoO_{6-δ} in natural gas[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 1881-1885.
- [42] Azad A K, Eriksson S. Formation of a cubic Sr₂MnWO₆ phase at elevated temperature; a neutron powder diffraction study [J]. *Solid State Commun*, 2003, 126: 503-508.
- [43] Azad A K, Eriksson S, Ivanov S, et al. structural and magnetic characterisation of the double perovskite A₂MnMoO₆ (A = Ba, Sr)[J]. *Journal of Alloys Compound*, 2004, 364: 77-82.
- [44] 姚桂彬,蔡洪东,张磊磊,等. A位缺位双钙钛矿 Sr_{1.85}MgMoO_{6-δ}阳极的电化学性能[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2019, 39(4): 28-33.
- [45] Vasala S, Yamauchi H, Karppinen M. Role of SrMoO₄ in Sr₂MgMoO₆ synthesis[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184: 1312-1317.
- [46] Lubov S, Elena F, Dmitry M, et al. Undoped Sr₂MMoO₆ double perovskite molybdates (M=Ni, Mg, Fe) as promising anode materials for solid oxide fuel cells[J]. *Materials*, 2021, 14: 1715.
- [47] Niu B B, Jin F J, Li J C, et al. Highly carbone and sulfuretolerant Sr₂TiMoO_{6-δ} double perovskite anode for solid oxide fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 20404-20415.
- [48] Kun Z, Konrad S. A- and B-site doping effect on physicochemical properties of Sr_{2-x}Ba_xMMoO₆ (M=Mg, Mn, Fe) double perovskites candidate anode materials for SOFCs[J]. *Functional Materials Letters*, 2016, 9(4): 1641002.

(编辑 宋官龙)