

氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中与相变有关的内耗*

王先平, 方前锋, 水嘉鹏

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

摘 要: 用低频内耗的方法研究了多晶氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的高温内耗-温度谱, 实验中在 840 K 附近观察到一尖锐内耗峰的出现. 分别用 0.1、0.5、1.0、2.0 和 3.0 Hz 的频率以及 3、5、7 和 9 K/min 升温速率对试样进行了变频和变温测量, 结果表明, 随着频率的增加, 峰温基本保持不变, 而峰高降低; 随升温速率的增加, 峰温移向高温, 且峰高增加. DSC 测量结果显示, 在同一温区范围内有一吸热峰出现, 与内耗测量结果相对应. 进一步分析表明: DSC 和内耗测量的峰温与升温速率的关系均满足 Kissinger 方程, 对应的表观激活能为 (5.6 ± 0.1) eV. 分析表明 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的高温内耗峰起因于高温晶格畸变, 为一级相变内耗峰, 并发现 La 位用 $w = 5\%$ 、10% 和 15% 的 Ca 掺杂能够有效地抑制这一结构相变.

关键词: 氧离子导体; 钨钼氧; 内耗

中图分类号: TG111.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0242-03

陶瓷氧化物 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 是最近报道的一种新型氧离子导体材料, 其晶体结构、固有的空位形成机制与传统的氧离子导体全然不同, 具有导电温度低、电导率高等特点, 潜在应用前景广阔, 对其微观缺陷结构、导电机理等方面的研究能够为设计新型氧离子导体提供一种全新的思路和方法^[1,2]. 由于内耗对于物体的微观结构信息十分敏感, 因此用内耗技术来研究陶瓷氧化物 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的微结构信息、导电机理将是一种十分有效的方法. 实验中我们用低频内耗的方法研究了 600 K 到 900 K 的温区范围内的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶试样的内耗-温度谱, 发现在 840 K 附近有一尖锐内耗峰出现. 分析表明这个 840 K 附近的内耗峰起源于晶体中的一级结构相变, 并发现 La 位的 $w = 5\% \sim 15\%$ 的 Ca 掺杂能够有效的抑制这一结构相变.

1 实验方法

实验中所用的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶试样是由 La_2O_3 ($w = 99.5\%$) 和 MoO_3 ($w = 99.9\%$) 按一定的化学配比、采用传统的陶瓷烧结工艺在 950 K 的温度下烧结而成, 其中, 内耗测量所用的试样大小为 $60 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$, 内耗-温度谱在本实验室多功能内耗仪上采用强迫振动模式进行测量, 其振幅大小均为 2.5×10^{-5} .

DSC 测量是在 Perkin-Elmer 的 DSC-IIIC 型示差

扫描量热计上进行的, 实验中所用试样的环境、温度等制备条件同内耗试样完全相同, 试样质量约为 20 mg, 采用铜块作为参比试样.

2 实验结果及分析

图 1 (a) 给出的是氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 700 ~ 900 K 的温区范围内的内耗和模量与温度的关系曲线, 测量中使用的振动频率为 0.5 Hz, 控制的升温速率为 5 K/min. 从内耗-温度曲线上可以看出: 在 840 K 附近有一尖锐内耗峰, 对应的模量有一极小值, 出现明显的软化现象. 图 1 (b) 显示的是同样的升温速率条件下 DSC 的测量结果, 相应地, 在 840 K 附近出现一吸热峰, 与内耗的测量结果相对应.

为进一步研究该内耗峰的特点, 我们对该峰进行了变频和变升温速率测量. 图 2 (a) 给出的是 0.1、0.5、1.0、2.0 和 3.0 Hz 5 个不同频率下在升温过程中的内耗-温度谱的测量结果, 实验中控制的升温速率为 5 K/min. 从图 2 (a) 可以看出: 内耗峰的峰温基本不随频率的改变而变化; 而峰高随频率的增加明显降低. 在 $Q_p^{-1} \sim 1/f$ 的关系曲线上进一步讨论内耗峰峰值 Q_p^{-1} 与 f 之间的关系, 如图 2 (b) 所示, 结果显示内耗峰的峰高 Q_p^{-1} 与 $1/f$ 呈良好的线性关系. 从以上的实验结果及分析可以看出: 内耗峰的峰高与峰温同频率的关系和一级相变的普遍特征相符.

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 王先平 (1972-). 男, 博士研究生; E-mail: qffang@mail.issp.sc.cn.

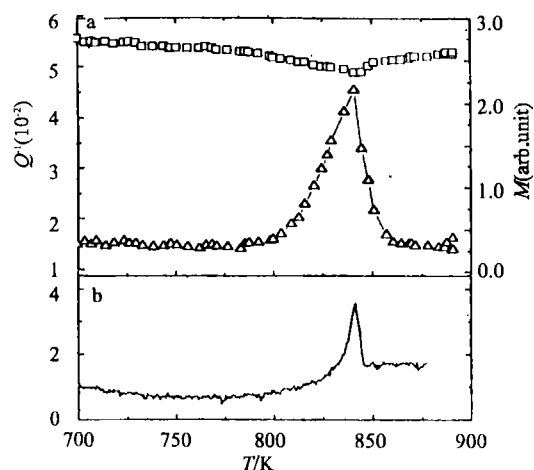


图1 (a) 内耗、模量与温度的关系曲线
(b) DSC 测量结果

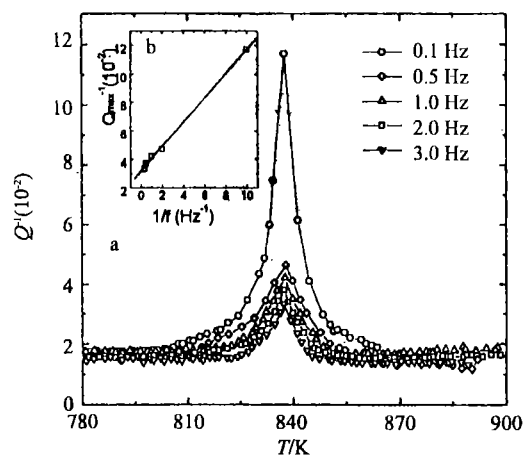


图2 (a) 不同频率的内耗 - 温度谱
(b) Q''^{-1} 与 $1/f$ 的关系曲线

在 0.5 Hz 的振动频率下, 分别以 3、5、7 和 9 K/min 的不同升温速率对氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶试样进行升温测量, 其结果如图 3, 从图中可以看出: 内耗峰的峰高与峰温随升温速率的增加明显增大, 同样相符一级相变的普遍特征. 分别以 5、10、20 和 40 K/min 的不同升温速率进行 DSC 测量, 其结果具有与内耗测量相类似的规律. 采用非线性拟合的方法, 拟合出确定的内耗峰的峰温值, 结合 DSC 的测量结果, 进行定量的分析, 结果表明: DSC 测量和内耗峰的峰温值与升温速率的关系均满足 Kissinger 方程^[3]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{T}\right) = A + \frac{E}{KT_p}$$

其中, T_p 为内耗峰或 DSC 的峰温, T 为二者的升温速率, E 为表观激活能, k 为玻耳兹曼常

数, A 为一常量. 在 $\ln(T_p^2/T) - 1/T_p$ 为坐标的图 4 中, DSC 和内耗的数据点都基本落在同一条直线上, 由此直线的斜率可求出其表观激活能为 (5.6 ± 0.1) eV. 根据内耗峰的表观激活能与 DSC 吸热峰的表观激活能在实验误差范围内相等这一实验结果, 进一步证实了在升温测量过程中位于 840 K 附近的内耗峰为一级相变内耗峰.

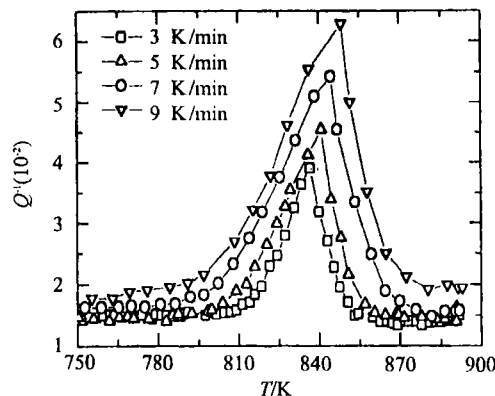


图3 不同升温速率的内耗 - 温度谱

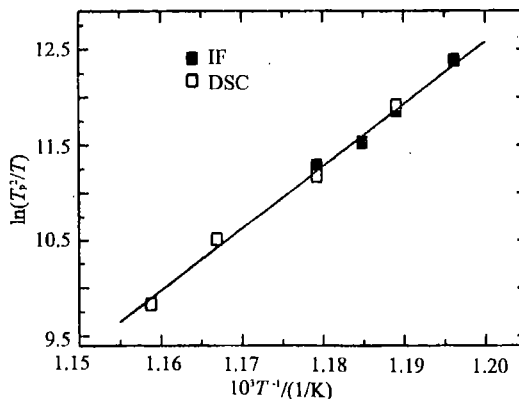


图4 内耗峰和 DSC 吸热峰的 Kissinger 关系曲线

Iacorre 等^[1,2]用高精度变温 X 射线衍射仪研究 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 多晶试样的结构随温度的变化关系时, 发现在 580 °C 附近 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 有一微小晶格畸变, 电导率研究表明: 这一晶格变化对氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的导电性能起着非常关键的作用, 使其电导率在相变前后变化约两个数量级, 其本质原因是氧元素的分布由有序态转变为无序态, 有利于氧扩散, 这一特征类似于其他氧离子导体, 如 $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5$ 等^[4]. 在内耗和 DSC 测量中, 其峰温与 Iacorre 所测的结构相变温度大体一致, 因此, 我们认为在升温测量过程中位于 840 K 附近所观察到的相变内耗峰是起因于这一结构相变.

从提高低温电导率的角度考虑、尝试消除这

—氧元素的有序/无序转变, 把其高温具有高导电性的无序态稳定到低温有着非常重要的实用价值, 实验中我们在 La^{3+} 位用低价的 Ca^{2+} 离子进行掺杂, 掺杂含量 w 分别为 5%、10% 和 15%. 用同样的烧结工艺制备出内耗测量试样, 进行内耗测量, 图 5 给出的是频率为 1 Hz、升温速率为 5 K/min 的内耗测量结果: 发现 $w = 5\%$ 的 Ca 掺杂后, 内耗峰峰高降低, 但模量也相应地出现了极小值现象, 而其余含量的 Ca 掺杂后, 相变内耗峰不再出现, 且在相对模量—温度曲线上, 840 K 附近没有出现模量极小值现象, 但 $w = 10\%$ 的 Ca 掺杂模量出现了一台阶状的非均匀变化, 表明仍有一些小的结构变化发生, 而 $w = 15\%$ 的 Ca 掺杂含量其模量无此变化, 说明这一相变过程被完全抑止, 即 Ca^{2+} 掺杂含量达到 $w = 15\%$ 后, 氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的高温相保持到了低温.

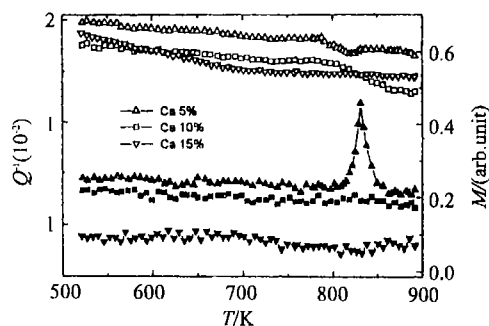


图 5 $w = 5\%$ 、10% 和 15% 的 Ca 掺杂的内耗、模量与温度的关系曲线

另外, 同未掺杂相比, 掺杂后背底内耗值大幅度降低, 同时, 背底内耗值也与 Ca 掺杂的多少有关系, 掺杂含量越大, 背底内耗反而变小.

参考文献:

- [1] LACORRE P, et al. Nature, 2000, 404: 856.
- [2] GOUTENOIRE F, et al. Chem Mater, 2000, 12: 2575.
- [3] KISSINGER H E. Analyt Chem, 1957, 29: 1702.
- [4] KENDALL K R, et al. Solid State Ionics, 1995, 82: 215.