

氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 的理论研究*

陈跃云¹⁾ 侯春菊¹⁾²⁾ 孔祥山¹⁾ 刘长松^{1)†} 王先平¹⁾ 方前锋¹⁾

1) (中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

2) (江西理工大学理学院, 赣州 341000)

(2009年9月2日收到; 2010年7月6日收到修改稿)

采用第一性原理方法研究了高温 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 Mo 被 Cr 或 W 取代后晶体的结构性质和高温相稳定性. 研究发现 Cr 和 W 分别倾向于占据具有 4 配位数和 5 配位数的 Mo 位. W 取代体系晶胞参数相对取代浓度非线性变化. 该非线性变化与 W 离子取代位置配位数降低以及体系内 La—O 和 Mo(W)—O 平均键长非线性变化有关. 内聚能计算表明 W 取代 Mo 后能够有效稳定高温相结构, 降低相变温度. $\text{La}_4\text{Mo}_3\text{W}_1\text{O}_{18}$ 体系中氧离子扩散研究表明 W 取代体系中氧离子扩散激活能的增大主要是因为取代体系内形成了较强的 W—O 键.

关键词: 氧离子导体, 第一性原理, 晶体结构, 相稳定性

PACS: 66.30.hd, 61.50.Ah, 61.72.U-, 66.30.Dn

1. 引言

具有高离子电导率的氧离子导体, 因其在固体氧化物燃料电池、氧传感器以及固态离子器件等方面的广阔应用前景而备受关注^[1-4]. Lacorre 与其合作者^[5]报道了一种新型氧离子导体材料 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. 该材料在 580°C 左右发生从高温氧离子无序相 ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 到低温氧离子有序相 ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 的结构相变, 并伴随着电导率的显著降低. 该相变严重限制了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在固态离子器件等方面的应用. 目前, 提高电导率的同时抑制相变成了研究界的一个焦点. 研究表明, 在 La 位和 Mo 位进行掺杂或取代能够有效地抑制相变, 降低相变温度. 比如, 用 Gd, Sm, Sr 或 Y 等元素取代 La 后, 能有效降低相变温度, 在低温下得到稳定的高温相结构^[6-8]. W 取代 Mo 后, 较小的取代浓度就可以有效抑制相变, 在室温下得到稳定的高温相结构^[9]. 此外, W 取代 Mo 还能够提高氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在还原性气氛中的稳定性^[10]. Goutenoire 等人^[11]在研究 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ 体系时首先发现其晶胞参数与取代浓度间的非线性变化关系. 此后, 该非线性变化关系又被

Collado 等人^[12]证实. 最近, Corbel 等人^[13]利用 X 射线和中子粉末衍射实验详细研究了该非线性变化, 提出如下解释: 在低浓度时, 晶胞参数的增加来源于 W 离子半径大于 Mo 离子半径; 在高浓度时, 晶胞参数的减小是由于 W 离子配位数的降低. 但是在高温 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中氧离子的是无序的, 无法从实验上直接得到 Mo(W) 离子近邻氧离子的个数和排列方式. 因此, 产生该非线性变化的物理机理有待于进一步研究.

目前, 对于 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的研究主要集中在实验上, 理论计算方面的工作很少. 我们利用第一性原理方法详细研究了高温 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中氧离子的排列方式和氧离子扩散机理^[14-16]. 在 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中氧离子排列方式为局域静态有序. 理论模拟得到 12 种 $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 局域结构. 所有的结构组态中, Mo 原子有 4 和 5 两种配位数, 即 MoO_4 四面体和 MoO_5 六面体, 且二者的比率为 1:1. 高温相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中氧离子扩散机理为多原子协同扩散, 发现了三条微观扩散通道, 从理论上解释了内耗实验结果. 本文将在上述研究基础上, 采用第一性原理计算机模拟方法系统研究 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ 体系的晶体结构性质以及氧离子扩散性质. 此外, 我们也对 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}$

* 国家自然科学基金(批准号: 10674135, 50672100)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cslu@issp.ac.cn

Cr_xO_9 体系的结构性质进行了研究.

2. 计算方法

本文在密度泛函理论框架下,采用 VASP 软件包^[17]研究了 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系的结构性质和高温相稳定性. 计算包括两大步骤:首先是确定 M 离子取代位置,其次是在最优取代位置上进行结构优化得到不同浓度下的稳定结构. 解薛定谔方程过程中,采用广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE^[18] 形式处理电子与电子间的相互作用,利用投影缀加波法 (PAW) 赝势^[19]来描述离子和电子之间的相互作用,价电子波函数采用平面波 (PW) 基组展开. 不可约布里渊区采样采用 Monkhorst-Pack 方法^[20]来划分 K 点网格. 经过检测后,选用的波函数截断能为 700 eV, K 点网格为 $2 \times 2 \times 2$. 基态原子构型采用 Hellman-Feynman (H-F) 力场进行优化,算法为共轭梯度法. 弛豫过程中,在电子波函数自洽后,计算各原子所受的 H-F 力,利用该力的大小和方向来调整各原子的位置,如此重复,最后使原胞中每个原子所受的 H-F 力都小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$. 在以前工作中得到的 12 种局域结构(参考文献[14]图 2),这些局域结构都可以按照 $P2_13$ 空间群对称操作进行相互转化,因此可以从这 12 种局域结构中随机选取一个作为取代计算的初始结构. 且经过测试表明局域结构的选取对取代体系中取代原子的占据位置和体系的能量没有影响. 为了得到较低取代浓度下的晶体结构,我们按照 $A = a(i+j); B = a(i-j); C = ai$ 扩展选定的局域结构,构造一个 52 原子的超单胞(图 1 (b)),其中 a 为扩展前局域结构的晶胞参数.

在上述结构计算的基础上,对 W 取代后的 12 种固有结构进行结构弛豫,然后,利用 Nudged Elastic Band (NEB) 方法^[21,22]和 Dimer 方法^[23]研究了 $\text{La}_4\text{Mo}_3\text{W}_1\text{O}_{18}$ 取代体系中氧离子扩散性质. NEB 方法是在给定初态和末态的情况下求出系统在这两个状态之间转变的最小能量路径的有效方法. Dimer 方法是从一个给定初态出发寻找其邻近的鞍点的方法. 因此,在寻找过渡态时常常将两种方法结合使用. 内耗实验研究表明纯的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中至少存在两种氧离子的微观弛豫机理,并推测了氧离子长距离扩散路径. 对纯体系的理论研究中得到了两种微观弛豫机理. 在这些研究基础上,本文只考虑这样的扩散路径:一个氧离子从 MoO_5 六面体

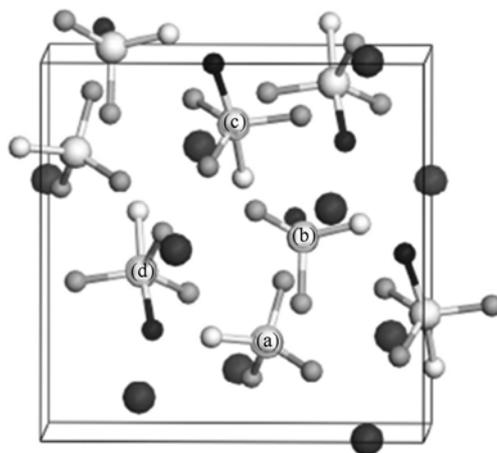


图 1 52 原子超单胞示意图 O(1), O(2), O(3), Mo 和 La 原子分别用白色小球、灰色小球、黑色小球、白色大球和黑色大球表示 (a), (b), (c) 和 (d) 分别表示四种不同 Mo 位

扩散到 MoO_4 四面体,同时伴随着其他 MoO_5 或 MoO_4 多面体内氧离子的移动. 我们选取能满足该条件的氧离子扩散路径的局域结构对作为 NEB 计算的初末状态. 通过 NEB 计算我们可以得到一个近似的鞍点,然后将该近似鞍点作为 Dimer 计算的初始结构,进一步精确计算鞍点位置和能垒.

3. 结果和讨论

3.1. 结构性质

高温 β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 具有 $P2_13$ 空间群的对称性, Mo, La 和 O(1) 位于单胞的三重轴上的四重特殊等效点系位置,具体分别为 $4a(0.167, 0.167, 0.167)$, $4a(0.8488, 0.8488, 0.8488)$ 和 $4a(0.314, 0.314, 0.314)$; O(2) 和 O(3) 位于一般等效点系位置,分别为 $12b(0.983, 0.168, 0.33)$ 和 $12b(0.911, 0.612, 0.554)$. O 离子在 O(1), O(2) 和 O(3) 位置上的占据率分别为 100%, 91.7% 和 25%. 在高温 β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 体系中,由于每个 Mo 原子近邻氧离子的排列方式不同,体系中存在四种不同的 Mo 位(图 1),因此首先要确定 Cr 或 W 离子的最优取代位置. 为表征高温相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中四种不同的 Mo 位,给出了各个 Mo 离子近邻氧空位的占据情况和配位数. 此外,我们还计算了各个位置上的 Mo—O 平均键长和 Mulliken 布居分析^[24]. 计算结果均在表 1 中列出. 依次用 Cr 或 W 取代超晶胞 $\text{La}_8\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ 中四个不同的 Mo 位,然后进行结构优化得到体系的总能

(表 1). 通过对比各取代位置上体系 $\text{La}_8\text{Mo}_7\text{M}_1\text{O}_{36}$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 的总能, 我们可以看出离子半径相对较小的 Cr 倾向于占据 4 配位数的 Mo 位, 而离子半径相对较大的 W 倾向于占据 5 配位数的 Mo 位. 该取代位置选择从本质上是为了满足晶体学要求^[25]. 从表 1 中可知, 配位数为 4 的 Mo 与氧离子形成的 Mo—O 键的平均键长较小, 离子半径相对较小 Cr 离子进入后引起的晶格畸变较小. 如果离子半径较

大的 W 离子占据配位数为 4 的 Mo 位则会增加局部应力, 导致较大的晶格畸变, 不利于结构稳定. 因此, 离子半径较大的 Mo 离子倾向与占据具有较大键长的 Mo 位. 此外, MoO_5 多面体中 Mo—O 键的 Mulliken 成键布居 (MBP) 值分别为 0.69 和 0.692, 均小于 MoO_4 多面体中 Mo—O 键的 MBP 值 (0.828 和 0.808). MoO_5 多面体中的 Mo 与氧离子形成较弱的共价键, 有利于较大离子半径的 W 离子的进入.

表 1 $\text{La}_8\text{Mo}_8\text{O}_{36}$ 中四种不同 Mo 位的配位数 CN, Mo—O 平均键长 $\langle r \rangle$, Mo 原子的 Mulliken 电荷, Mo—O 键的 Mulliken 成键布居 (MBP) 和 $\text{La}_8\text{Mo}_7\text{M}_1\text{O}_{36}$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 总能 $E(M)$

	CN	$\langle r \rangle / \text{\AA}$	Mulliken 电荷/ $ e $	MBP	$E(\text{Cr})/\text{eV}$	$E(\text{W})/\text{eV}$
(a)	4(10(1) + 30(2))	1.776	0.97	0.828	-438.22	-442.87
(b)	4(10(1) + 20(2) + 10(3))	1.774	1.00	0.808	-438.24	-442.88
(c)	5(10(1) + 30(2) + 10(3))	1.866	0.99	0.69	-436.90	-443.21
(d)	5(10(1) + 30(2) + 10(3))	1.872	1.00	0.692	-436.84	-443.18

图 2 是 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系的晶胞参数与取代浓度的关系. 从图中可以看出 Cr 取代体系的晶胞参数相对取代浓度线性变化, 遵循 Vegard 定律^[26]. 而 W 取代体系, 晶胞参数相对取代浓度非线性变化: 当取代浓度低于 50% 时晶胞参数相对取代浓度线性增加; 当取代浓度高于 50% 时, 晶胞参数相对取代浓度线性减小. 需要指出的是, 由于计算中采用了广义梯度近似 (GGA), 计算所得的晶胞参数略大于实验观测值, 但是这并不影响晶胞参数相对取代浓度的变化趋势^[27]. 计算所得的晶胞参数相对取代浓度的变化趋势与实验结果一致^[13]. W 取代体系的晶胞参数相对取代浓度演化趋势转变点浓度为 50%, 这表明在取代浓度为 50% 时, 取代体系中应该存在异常变化. 从上面取代位置分析中, 我们知道 W 倾向与占据 5 配位数的 Mo 位. 高温相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶体中 Mo 有 4, 5 两种配位体, 二者的比例为 1:1. 当取代浓度达到 50% 时, 即达到晶胞参数演化趋势转变点浓度时, 体系中 5 配位数的 Mo 位恰好完全占据. 如果继续增大取代量, W 将开始占据 4 配位的 Mo 位. 该变化可能会引起体系中微观结构的变化. 为此我们计算了 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系中 La—O 平均键长 $\langle \text{La—O} \rangle$ 和 Mo(M)—O 平均键长 $\langle \text{Mo}(M)\text{—O} \rangle$ 相对取代浓度的变化趋势 (图 3). 从图 3 可以看出, 对于 Cr 取代体系, $\langle \text{La—O} \rangle$ 和 $\langle \text{Mo}(\text{Cr})\text{—O} \rangle$ 相对取代浓度呈线性减小的趋势. 其中 $\langle \text{Mo}(\text{Cr})\text{—O} \rangle$ 的计算结果与实验结果一致^[13]. 对于 W 取代体系, $\langle \text{Mo}$

(W)—O) 相对取代浓度变化不大, 但也有一个非线性变化的趋势, 该结果与实验结果^[13] 略有不同, 可能是因为实验中无法精确测出其 Mo 周围的氧离子分布且 W 离子与 Mo 离子的半径十分相近有关 (配位数相同的 W 和 Mo 离子半径仅相差 0.01 \AA ^[28]). $\langle \text{La—O} \rangle$ 相对取代浓度的先增加后减小, 其变化趋势与晶胞参数的变化趋势基本一致. 由此我们推测, 取代浓度超过 50% 时, W 原子的取代位置的改变导致了 $\langle \text{La—O} \rangle$ 和 $\langle \text{Mo}(\text{W})\text{—O} \rangle$ 平均键长的非线性变化, 从而使 W 取代体系中晶胞参数相对取代浓度非线性变化.

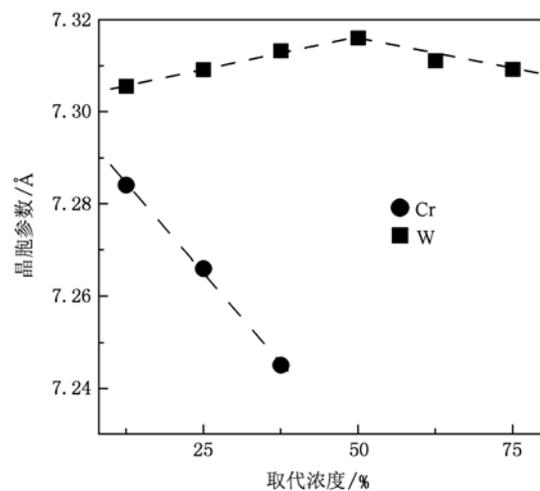


图 2 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系的晶胞参数与取代浓度的关系

在掺杂体系的理论模拟中, 内聚能是判断结构

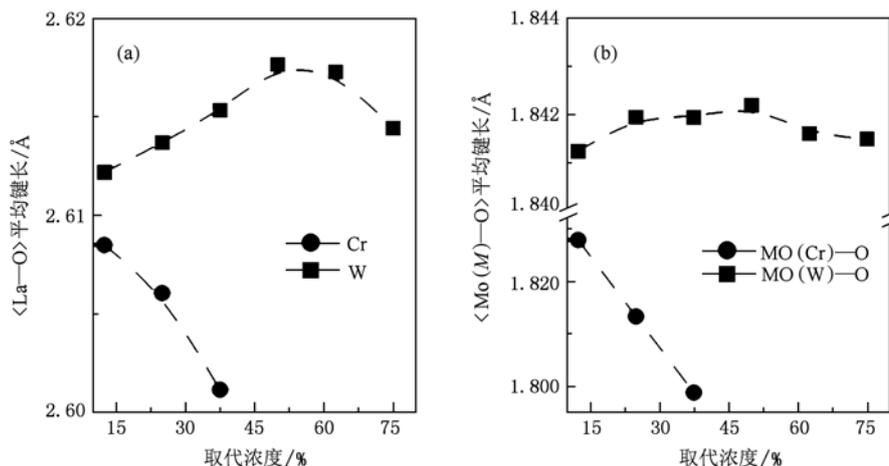


图3 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系的平均键长与取代浓度的关系

稳定性的有效判据,如果结构具有较小的内聚能则该结构就相对稳定.因此,我们利用下面的公式计算了不同取代浓度下取代体系 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 的内聚能

$$E_{\text{cohesive}} = (E_{\text{total}} - N_{\text{La}}E_{\text{La}} - N_{\text{Mo}}E_{\text{Mo}} - N_{\text{M}}E_{\text{M}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}}) / N, \quad (1)$$

其中 E_{cohesive} 为取代体系的内聚能, E_{total} 为取代体系的总能, $E_{\text{La}}, E_{\text{Mo}}, E_{\text{M}}$ 和 E_{O} 分别为单个 La, Mo, M ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 和 O 原子的能量, $N_{\text{La}}, N_{\text{Mo}}, N_{\text{M}}$ 和 N_{O} 分别为取代体系中所包含的 La, Mo, M 和 O 离子的个数, N 为取代体系中总的原子数. 计算结果如图 4 所示. 从图 4 中我们可以清楚地看到, Cr 取代体系的内聚能随取代浓度的增加而增大, 这表明 Cr 取代 Mo 离子不利于高温相得稳定, 因此当取代浓度超过

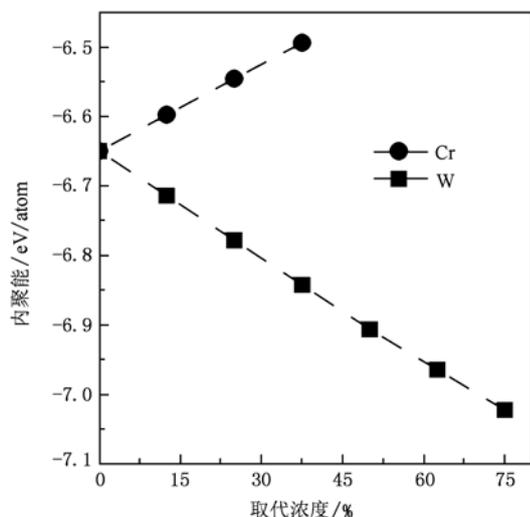


图4 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Cr}, \text{W}$) 取代体系内聚能与取代浓度的关系

25% 时, Cr 取代体系中出现杂相 (LaCrO_3)^[13]. 对于 W 取代体系, 内聚能随着 W 取代浓度的增加而减小, 这表明 W 取代 Mo 离子能够有效地稳定高温相结构, 抑制结构相变. 因此, 高温相结构能够在较低的温度下稳定存在. 该结果与实验结果一致^[8,12].

3.2. $\text{La}_4\text{Mo}_3\text{W}_1\text{O}_{18}$ 中氧离子扩散性质

在以前的研究中, 我们已经得到三条氧离子耦合弛豫扩散路径(图 5)^[16]. 扩散路径 A(图 5(a)) 是 MoO_5 多面体中位于 O(2) 上的氧离子扩散到邻近 MoO_4 多面体中未被占据的 O(3) 位置上(为描述方便使用 O(2) anotherO(3) 表示), 同时该 MoO_4 多面体中位于 O(3) 位置的氧离子扩散到该多面体中未被占据的 O(2) 位置(O(3) sameO(2)). 因此, 扩散路径 A 可以用 O(2) anotherO(3), O(3) sameO(2) 来描述. 类似的, 扩散路径 B(图 5(b)) 和扩散路径 C(图 5(c)) 可分别描述为 O(2) anotherO(1), O(1) sameO(2) 和 O(3) anotherO(1), O(1) sameO(1), O(2) sameO(3). 上述两条扩散路径中两次提到的 O(1) 为相应扩散路径中的同一位置但初末状态时被不同的氧离子占据. 扩散路径 B 和扩散路径 C 分别对应着内耗实验中两个氧离子弛豫内耗峰. 这里, 为了进一步研究 W 离子的引入对 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ 体系中氧离子扩散性质的影响, 我们系统研究了 $\text{La}_4\text{Mo}_3\text{W}_1\text{O}_{18}$ 取代体系中氧离子扩散性质. 浓度为 25% 时, 体系中氧离子扩散存在两种情况: 一种是 Mo 周围的氧离子扩散, 即氧离子从 MoO_5 多面体扩散到 MoO_4 多面体, 此时图 5 中灰色小球均为 Mo 原子, 称为 CASE1; 另一种是 W 周围的氧离子的

扩散,即氧离子从 WO_5 多面体扩散到 MoO_4 多面体,此时图 5 中标号为(1),(2),(3)的灰色小球为

W,其他灰色小球为 Mo,称为 CASE2.

我们利用NEB方法和Dimer方法计算得到在

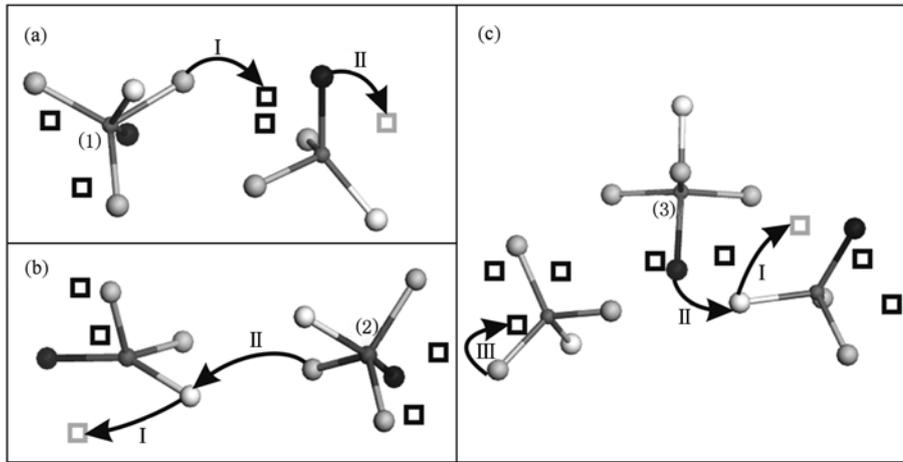


图5 扩散路径示意图 O(1),O(2),O(3)和 Mo(W)分别用白色大球、灰色大球、黑色大球和灰色小球表示,未被占据的 O(2)和 O(3)位置分别用黑色和灰色方框表示.箭头 I, II 和 III 分别表示扩散过程的子扩散过程.箭头从初态指向末态.(a),(b)和(c)分别为三条扩散路径 A,扩散路径 B 和扩散路径 C 的示意图

表2 在未掺杂体系(Undoped)和 $La_4Mo_3W_1O_{18}$ 取代体系(CASE1 和 CASE2 两种情况)中三条扩散路径的初态能量 E_i ,末态能量 E_f ,过渡态能量 E_t 和激活能 E_b (单位均为 eV)

	扩散路径 A				扩散路径 B				扩散路径 C			
	E_i	E_f	E_t	E_b	E_i	E_f	E_t	E_b	E_i	E_f	E_t	E_b
未掺杂体系	-220.22	-220.22	-219.72	0.50	-220.22	-220.22	-219.16	1.05	-220.22	-220.22	-218.98	1.24
CASE1	-223.51	-223.48	-222.79	0.72	-223.51	-223.51	-222.43	1.08	-223.51	-223.51	-222.24	1.27
CASE2	-223.48	-223.17	-222.59	0.89	-223.48	-223.16	-222.13	1.35	-223.51	-223.16	-222.06	1.45

CASE1 和 CASE2 两种情况下三条扩散路径的激活能和相应子扩散路径中氧离子的扩散距离.计算结果分别列于表 2 和表 3 中.此外,在表 2 和表 3 中还分别列出了未掺杂体系中三条扩散路径的激活能和相应子扩散路径中氧离子的扩散距离.如表 2 所示,在取代体系 $La_4Mo_3W_1O_{18}$ 中两种情况下扩散路径 B 和 C 的激活能在 1.08—1.45 eV 之间,与内耗实验所得激活能一致^[29,30].取代体系的激活能大于未掺杂体系的激活能,这表明 W 离子的引入是氧离子扩散更加困难,因此 W 取代体系的电导率低于未掺杂体系^[11].在 CASE1 情况下各扩散路径中氧离子围绕着 Mo 离子移动,没有 W—O 键的断裂,受到 W 离子的影响很小,其激活能与未掺杂体系中的激活能相差不大.与 CASE1 情况不同,在 CASE2 情况下各扩散路径中氧离子围绕着 W 离子移动,有 W—O 键的断裂,受 W 离子影响较大. $La_4Mo_3W_1O_{18}$ 体系中 WO_5 周围 W—O 键的 Mulliken 成键布居值

表3 在未掺杂体系(Undoped)和 $La_4Mo_3W_1O_{18}$ 取代体系(CASE1 和 CASE2 两种情况)中三条扩散路径的相应子扩散路径氧离子扩散距离(单位:Å)

	扩散路径 A		扩散路径 B		扩散路径 C		
	I	II	I	II	I	II	III
未掺杂体系	1.82	1.18	2.07	2.67	2.37	2.73	1.08
CASE1	1.90	1.11	2.07	2.67	2.41	3.16	1.01
CASE2	1.90	1.11	2.08	2.69	2.40	3.15	1.03

(0.862)大于 MoO_5 周围 Mo—O 键的 Mulliken 成键布居值(0.678),因此 W—O 键断裂需要的能量大于 Mo—O 键断裂需要的能量.所以 CASE2 中各扩散路径的激活能大于 CASE1 中的各扩散路径的激活能.从表 3 中可以看出,不同情况下,各扩散路径中氧离子扩散距离变化不大,说明由 W 离子引入引起的体积变化对氧离子的扩散影响较小.因此, W 取代体系中氧离子扩散激活能的增加主要是因为形成了较强的 W—O 键.此外,需要注意的是在

CASE2 中,各扩散路径的末态能量(- 223. 16 eV)均高于初态能量(- 223. 48 eV),末态为亚稳态. 这是因为末态中含有能量较高的不稳定的 WO_4 多面体结构.

4. 结 论

本文采用第一性原理方法研究了高温 β - $La_2Mo_2O_9$ 中 Mo 被 Cr 和 W 取代后晶体的结构性质和高温相稳定性. 研究发现 Cr 倾向于占据具有 4 配位数的 Mo 位, W 倾向于占据 5 配位数的 Mo 位. Cr

取代体系晶胞参数相对取代浓度线性变换, 遵循 Vegard 定律. W 取代体系晶胞参数相对取代浓度非线性变化. 该变化趋势可能与 W 离子取代位置配位数降低以及体系内 La—O 和 Mo(W)—O 平均键长非线性变化有关. 内聚能计算表明 Cr 取代 Mo 后不利于高温相结构的稳定, W 取代 Mo 后能够有效稳定高温相结构, 降低相变温度. $La_4Mo_3W_1O_{18}$ 体系中氧离子扩散研究表明 W 取代体系中氧离子扩散激活能的增加主要是因为取代体系中形成了较强的 W—O 键.

- [1] Goodenough J B 1997 *Solid State Ionics* **94** 17
- [2] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U 2001 *Fuel Cells* **1** 5
- [3] Dietz H 1982 *Solid State Ionics* **6** 175
- [4] Xiang J, Li L P, Su W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1474 (in Chinese) [向 军, 李莉萍, 苏文辉 2003 物理学报 **52** 1474]
- [5] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O 2000 *Nature* **404** 856
- [6] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F, Sheptyakov D, Fauth F, Suard E, Lacorre P 2003 *Solid State Ionics* **161** 231
- [7] Yang J H, Gu Z H, Wen Z Y, Yan D S 2005 *Solid State Ionics* **176** 523
- [8] Gao X M, He T M, Shen Y 2008 *J. Alloy Compd.* **464** 461
- [9] Marrero-López D, Canales-Vázquez J, Zhou W Z, Irvine J T S, Núñez P 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 278
- [10] Georges S, Goutenoire F, Lalignant Y, Lacorre P 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 2317
- [11] Goutenoire F, Isnard O, Suard E, Bohnke O, Lalignant Y, Retoux R, Lacorre P 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 119
- [12] Collado J A, Aranda M A G, Cabeza A, Olivera-Pastor P, Bruque S 2002 *J. Solid State Chem.* **167** 80
- [13] Corbel G, Lalignant Y, Goutenoire F, Suard E, Lacorre P 2005 *Chem. Mater.* **17** 4678
- [14] Hou C J, Li Y D, Wang P J, Liu C S, Wang X P, Fang Q F, Sun D Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 014104
- [15] Hou C J, Zhang X, Liu C S, Wang P J, Wang X P, Fang Q F 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3342
- [16] Kong X S, Hou C J, Hao Q H, Liu C S, Wang X P, Fang Q F 2009 *Solid State Ionics* **180** 946
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [21] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [22] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [23] Henkelman G, Jónsson H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7010
- [24] Segall M D, Shah R, Pickard C J, Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [25] Stanek C R, McClellan K J, Uberuaga B P, Sickafus K E, Levy M R, Grimes R W 2007 *Phys. Rev. B* **75** 134101
- [26] Denton A R, Ashcroft N W 1991 *Phys. Rev. A* **43** 3161
- [27] Stampfl C, Van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [28] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **32** 751
- [29] Wang X P, Li D, Fang Q F, Cheng Z J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 021904
- [30] Li D, Wang X P, Fang Q F, Wang J X, Li C, Zhuang Z 2007 *Phys. Stat. Sol. (a)* **204** 2270

Theoretical study of the oxide-ion conductor



Chen Yue-Yun¹⁾ Hou Chun-Ju¹⁾²⁾ Kong Xiang-Shan¹⁾ Liu Chang-Song^{1)†} Wang Xian-Ping¹⁾ Fang Qian-Feng¹⁾

1) (Institute of Solid State Physics Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (School of Science Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(Received 2 September 2009; revised manuscript received 6 July 2010)

Abstract

We perform the first-principles study of the structural properties and the high temperature phase stabilization of Cr, W-doped $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. We find that Cr prefers the site with four coordination numbers and W atom preferentially occupies the site with five coordination numbers. The nonlinear dependence of cell parameter on W content in W-doped systems results from the nonlinear change in Mo(W)-O and La-O bond lengths with W content and the decrease of coordination number around W occupied site. The decrease of cohesive energy with the W-doped concentration is conducive to the understanding of the stabilization of the $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_9$ at lower temperature. The appearance of stronger W-O bond leads to the increase of the energy barrier of oxygen-ion concerted motion in W-doped $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Keywords: oxygen-ion conductor, first-principle, crystal structure, phase stabilization

PACS: 66.30.hd, 61.50.Ah, 61.72.U-, 66.30.Dn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674135, 50672100).

† Corresponding author. E-mail: csliu@issp.ac.cn