

# 氧离子导体 $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 细晶粒陶瓷的 制备和电学性质研究

张德明<sup>1)</sup> 庄重<sup>2)</sup> 王先平<sup>2)</sup> 方前锋<sup>2)†</sup>

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所光子器件与材料安徽省重点实验室, 合肥 230031)

2) (中国科学院固体物理研究所, 材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2012年9月7日收到; 2012年12月6日收到修改稿)

采用溶胶凝胶法合成的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米晶粉体, 结合微波烧结技术制备出不同晶粒度的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  块体样品. 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、高分辨透射显微镜 (HRTEM)、场扫描显微镜 (SEM) 对粉体及陶瓷块体的物相、形貌进行了表征, 利用交流阻抗谱仪测试了样品不同温度下的电导率. 实验结果表明, 掺 Y 的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  能将高温立方  $\beta$  相稳定到室温; 块体样品致密均匀, 平均晶粒度范围在 60 nm—4  $\mu\text{m}$  之间; 致密度高的样品表现出高的电导率, 其中 900 °C 烧结样品的电导率 600 °C 时高达 0.026 S/cm, 比固相反应法制备的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  样品高出约 1 倍. 总结认为样品的致密性对电导率影响较大, 是通过影响晶界电导率来影响总电导率的, 样品的晶粒度 (在 60 nm—4  $\mu\text{m}$  范围内) 对电导率的影响还不能确定.

**关键词:** 氧离子导体,  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , 细晶粒陶瓷, 微波烧结

**PACS:** 66.10.Ed, 66.30.Dn

**DOI:** 10.7498/aps.62.076601

## 1 引言

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  作为一种氧离子导体最早由 Philippe Lacorre 等在 2000 年报道, 其氧离子电导率在 800 °C 高达 0.06 S/cm, 远高于同温度下 Y 稳定的  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) 的电导率, 又由于制备工艺简单以及原材料价格便宜, 使钼酸镧基氧离子导体作为中温固体氧化物燃料电池的电解质具有较大的竞争优势<sup>[1]</sup>. 纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料在 580 °C 左右会发生从高温立方相 ( $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 到低温单斜相 ( $\alpha$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) 的相转变过程, 导致离子电导率下降近 2 个数量级<sup>[1,2]</sup>, 伴随相变产生的晶格常数突变也对材料的热稳定性和力学稳定性不利.

为了抑制相变带来的不利影响, 人们在  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料的掺杂改性研究方面做了大量的工作, 已经完成的工作主要是在 La 位和/或 Mo 位掺杂低价或同价的离子. 在 La 位掺杂的

有: K<sup>[1,3-5]</sup>, Ca<sup>[4,6]</sup>, Sr<sup>[1,5,7]</sup>, Ba<sup>[1,5,7,8]</sup>, Pb<sup>[9]</sup>, Nd<sup>[10,11]</sup>, Y<sup>[10,12]</sup>, Gd<sup>[10-12]</sup>, Bi<sup>[1,35,13-16]</sup> 以及其他镧系元素. 在 Mo 位掺杂的有: V<sup>[1,5,13]</sup>, Nb, Ta<sup>[17]</sup>, S, Cr<sup>[1,5,18]</sup>, W<sup>[1,5,11-13,18]</sup> 等元素. 其中也有大量 La 位和 Mo 位同时掺杂的报道. 这些研究结果表明, La 位和/或 Mo 位掺杂大多数可以有效地抑制相变过程, 提高低温区电导率, 但一般情况下高温区电导率会有所下降.

众所周知, 固体电解质的电学性质与样品的微观结构有着密切关系, 其中提高样品致密度是改善其离子电导率的一种有效手段. 由于纳米粉体具有纯度高、烧结活性好的特点, 利用纳米粉体烧结的陶瓷样品致密度比较高. 为此人们分别采用湿化学法<sup>[19-23]</sup>、冷冻干燥法<sup>[24,25]</sup> 以及微波加热法<sup>[26]</sup> 成功制备了  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米粉体. 再结合常规等温烧结、三段烧结<sup>[19]</sup>、相变辅助烧结<sup>[27]</sup>、放电等离子烧结<sup>[28]</sup>、热压烧结<sup>[29]</sup> 等烧结模式制备出各种微结构的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  烧结体. 其中采用冷

† 通讯作者. E-mail: qffang@issp.ac.cn

冻干燥方法得到超细粉料<sup>[30,31]</sup>, 可烧结合成相对密度高达 98% 的纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  样品, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  电导率可以达到  $0.14\text{ S/cm}$ <sup>[32]</sup>, 而用同样粉料在较低温度烧结合成的相对密度为 90% 的样品, 电导率仅为  $0.02\text{ S/cm}$ , 可见样品的致密性对电导率的影响非常大.

提高固体电解质电导率的另一种方法是制备致密的纳米晶样品, 但该方法的有效性 & 导电机理还存在争议. 张亚文等发现  $\text{ZrO}_2$  基纳米晶薄膜的电导率比相应粗晶高 1—2 个数量级<sup>[33,34]</sup>, 并将电导率的提高归因于纳米晶中大量的晶界对偏析杂质的稀释作用. García-Barriocanal 等也发现在  $\text{SrTiO}_3$  单晶基片上生长的 YSZ 纳米晶薄膜具有极高的电导率, 但他们认为是由于薄膜和基片之间的界面中存在大量的氧空位导致薄膜电导率提高的<sup>[35]</sup>. 但姜雪宁等在蓝宝石衬底上生长的 Gd 掺杂  $\text{CeO}_2$  纳米晶电解质薄膜中发现随着晶粒度的减小薄膜的电导率变小, 他们认为是薄膜的晶界电阻率远大于晶粒电阻率造成的<sup>[36]</sup>.  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  薄膜由于制备的困难, 目前这方面的报道不多. Laffez 等<sup>[37]</sup> 利用磁控溅射法制备的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  薄膜, 很难精确控制局部区域的 La 和 Mo 的化学计量比, 制备的膜很薄, 无法测量电学性质. 我们<sup>[38–40]</sup> 曾采用溶胶凝胶法制备出了致密的纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  及掺杂的纳米晶薄膜, 其中纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  薄膜在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时的电导率高达  $0.06\text{ S/cm}$ , 比溶胶凝胶法制备的粗晶块体样品高 5 倍以上, 但薄膜电导率提高的机理还没有确切的依据, 不能排除基片是否有影响.

为了探索  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  材料晶粒度和电导率的关系, 避开基片的影响很重要, 采用  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米晶块体作为研究对象是一种较好的方法. 然而, 真正致密性较高的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米晶块体材料的报道更少, 主要原因是样品的制备困难. 一方面要保证样品具有较高的致密性, 另一方面又要求晶粒不能充分地长大, 采用常规烧结工艺很难制备出高致密的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米晶块体材料. 我们最近采用溶胶凝胶法结合微波烧结技术制备的  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米晶复合陶瓷, 其离子电导率比粗晶有较大的提高, 但加入的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一部分进入晶格, 一部分偏析在晶界, 对样品的晶粒和晶界电导率都有影响<sup>[41]</sup>.

微波烧结是 20 世纪 80 年代中后期发展起来的一种快速烧结技术, 利用微波中材料的介电损耗使材料整体加热至烧结温度, 并最终实现材料的致

密化<sup>[42]</sup>. 微波烧结在原理上与目前的常规烧结工艺有着根本的区别. 传统的加热是依靠发热体将热量通过对流、传导或辐射方式传递至被加热物, 使其达到某一温度, 热量从外向内传输. 在微波加热过程中, 热量的产生直接起源于材料自身内部 (由于偶极子的转动及电导损耗等所致) 而不是来自其他发热体, 正是由于材料内部整体地吸收微波能并被加热, 因而微波可以快速均匀地加热材料而较少引起开裂或在样品内形成热应力, 使得材料内部形成均匀结构和高的致密性, 改善材料的性能. 值得一提的是, 微波烧结的快速均匀加热在提高烧结体致密性的同时, 也能控制晶粒的尺寸, 烧结出致密度较高的细晶粒块体样品.

本文选择掺 Y 的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  作为研究对象, 意在将高温立方  $\beta$  相稳定到室温; 采用溶胶凝胶方法合成纳米粉体, 结合微波烧结技术制备一系列细晶粒的高致密块体材料; 对样品的微观结构与电学性质进行了表征, 并分析了两者之间的关系.

## 2 实验部分

按分子式  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  的化学配比称取适量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ , 沪试),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ , 沃凯),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$ , 沪试) 及柠檬酸 (分析纯, 沪试),  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  用去离子水润湿后加适量硝酸溶解成澄清的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  与柠檬酸分别在搅拌加热的条件下溶于去离子水, 配制成澄清溶液, 其中柠檬酸的量按柠檬酸和总金属离子的摩尔比为 2/1 添加. 将柠檬酸溶液与钼酸铵溶液混合搅匀, 再将  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  的混合溶液滴加到上述搅拌着的溶液中, 接着加入适量硝酸调节溶液的 pH 值到 1—2 左右, 然后称取适量的聚乙二醇 (PEG, 20000, 沪试) 加入到混合溶液中. 将混合溶液置于  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的水浴中加热同时搅拌, 几小时后随着水逐渐被蒸发, 混合溶液变成透明的溶胶, 最终形成粘度很大的湿凝胶. 将得到的湿凝胶放置在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱内干燥 12 h, 湿凝胶变成蓬松的干凝胶, 再将干凝胶放入电阻炉中于  $550\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 5 h, 得到白色的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉体. 一部分粉体用来做 XRD 和 HRTEM 表征, 另一部分粉体放入研钵中经过研磨后, 单轴压成型, 压力约为 500 MPa. 将压制的胚体放入微波烧结炉 (HAMiLab-V3000, 长沙隆泰微波热工有限公司) 中, 升温速率设定为

10 °C/min, 在烧结温度处保温 30 min, 整个烧结过程在空气中进行, 最后关闭电源快速降至室温. 经过大量的微波烧结实验的探索, 我们制备出了一系列致密性较高的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品, 样品编号、烧结温度及相对密度见表 1. 其中相对密度是样品实际密度和理论密度的比值, 实际密度采用阿基米德原理测量, 理论密度通过拟合的晶格常数计算得到.

物相结构分析所用设备为 Philips 公司的全自动 X 射线衍射仪 (PW-1700), X 射线源采用的是

Cu 的  $K\alpha$  射线, 波长为 0.154 nm,  $2\theta$  扫描范围为  $20^\circ$ — $60^\circ$ , 步长为  $0.0167^\circ$ . 利用 Fullprof 程序对样品的 XRD 衍射谱进行全谱拟合, 得到样品晶格常数, 粉体形貌的表征采用 JEM-2010 型高分辨透射电镜, 块体形貌的表征采用美国 FEI 公司的场发射扫描电子显微镜 (FEI Sirion 200). 样品的电导率测量采用 Hioki-3531 型交流阻抗谱仪, 频率范围为 42 Hz—5 MHz, 交流振幅为 0.1 V, 样品升温至测量温度处保温 30 min, 待温度波动平稳后开始测量.

表 1 不同温度烧结  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  块体样品的编号, 晶粒度, 晶格常数 ( $a$ ) 相对密度, 600 °C 时的总电导率 ( $\sigma_{600}$ )、晶粒电导率 ( $\sigma_{g600}$ )、晶界电导率 ( $\sigma_{gb600}$ ) 以及晶界激活能 ( $E_{gb}$ )

样品编号	$T/^\circ\text{C}$	晶粒度 / $\mu\text{m}$	$a/\text{\AA}$	相对密度/%	$\sigma_{600}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{g600}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_{gb600}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$E_{gb}/\text{eV}$
T750	750	0.06	7.158	88	0.011	0.041	0.015	1.61
T800	800	0.11	7.156	92	0.017	0.044	0.026	1.56
T850	850	0.23	7.154	96	0.021	0.042	0.044	1.60
T900	900	0.63	7.151	99	0.026	0.048	0.056	1.59
T950	950	4.36	7.150	95	0.019	0.036	0.039	1.64

### 3 结果与分析

#### 3.1 结构及形貌的表征分析

图 1 所示的是  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉体 XRD 粉末衍射谱及衍射峰的标定. 分析可知粉体呈现  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纯相结构, 没有其它的杂峰出现. 根据谢乐公式估算粉体的晶粒度约为 20 nm. 图 2 为  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉体的 HRTEM 图片, 从图 2(a) 中可以看出粉体分散性较好, 存在少量的团聚, 颗粒度在 20—50 nm 之间. 从图 2(b) 中可以看出一个颗粒里面还包含一些更小的晶粒, 晶粒度比颗粒度还要小, 估计晶粒度在 5—30 nm 之间, 这与 XRD 衍射谱估算的结果基本一致.

图 3 所示的是不同温度下烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品的 XRD 衍射谱. 分析可知各个样品均呈现纯相结构. 随着烧结温度的升高, 衍射峰更加尖锐, 说明晶粒随着烧结温度升高而变大, 由谢乐公式估算的各样品的晶粒尺寸 (见表 1) 证实了这一点. 图 4 显示的是样品 T900 的 XRD 的 Rietveld 拟合图, 该衍射谱可以被立方结构的  $P2_13$  空间群很好的拟合, 误差很小. 采用该

方法通过拟合得到的样品晶格常数见表 1, 范围在 7.149—7.158 Å 之间. 样品 T900 和 T950 的晶格常数分别为 7.151 Å 和 7.150 Å, 与 Georges 等用固相反应法制备的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粗晶样品的晶格常数 7.1491 Å 基本一致 [10]. 而样品 T750 的晶格常数为 7.158 Å, 比其他样品及文献报道的高一些, 在我们原来的工作中也发现纯  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  纳米晶粉体的晶格常数大于粗晶粉体的现象, 具体原因尚不十分清楚 [19].

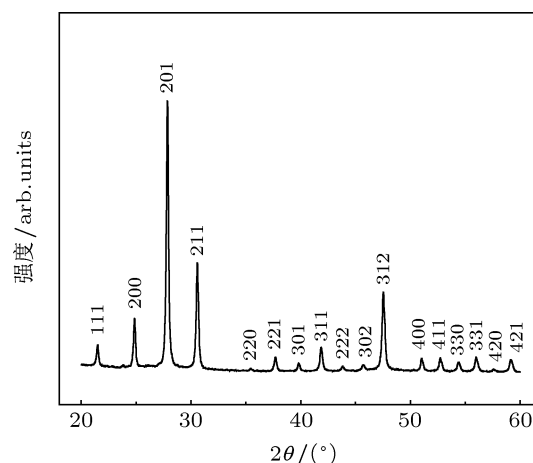


图 1  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉体 XRD 粉末衍射谱及衍射峰的标定

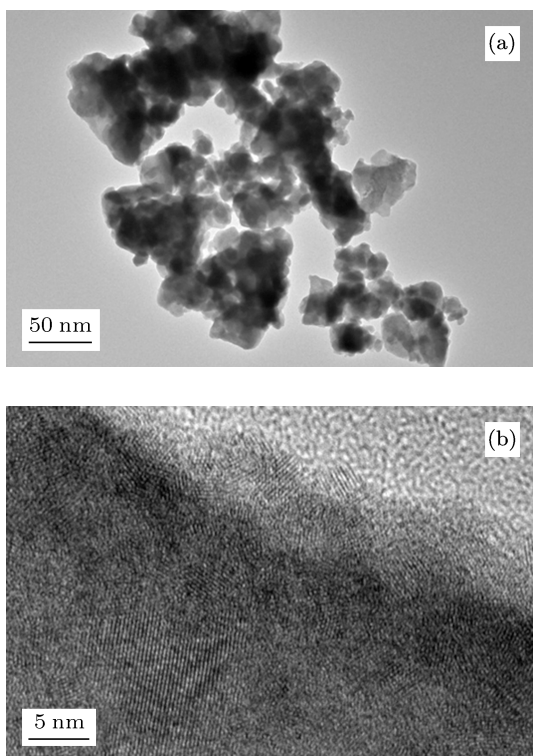


图2  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  粉体的 HRTEM 图片

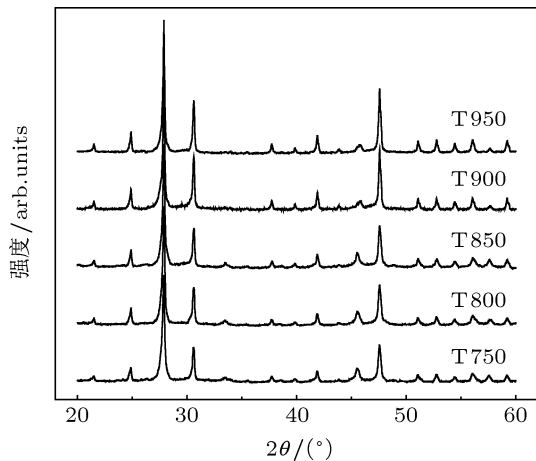


图3 不同温度下烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品的 XRD 衍射谱

为了更准确地表征陶瓷样品的晶粒度大小,表1中陶瓷样品的晶粒度采用了不同方法来确定.对晶粒较小的陶瓷样品 T750 和 T800,采用谢乐公式计算了它们的晶粒度,分别约为 60 nm 和 110 nm.对晶粒较大的陶瓷样品 T850, T900 和 T950,由于文献报道谢乐公式计算晶粒的适用范围在 100 nm 以下<sup>[43]</sup>,按照此方法计算晶粒度误差会很大,所以我们借助图5的 SEM 图片,采用“直线截点法”来确定 T850, T900 及 T950 等样品的晶粒度.

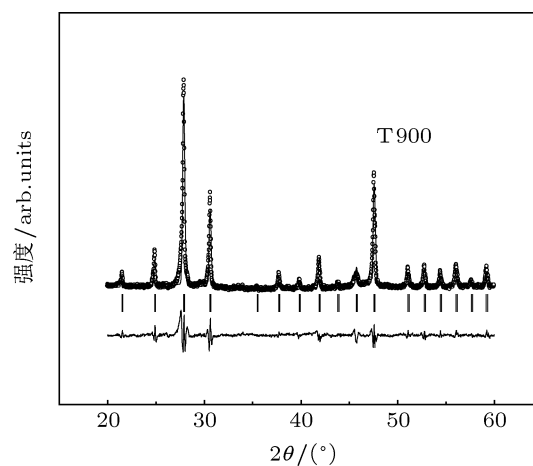


图4 900 °C 烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  样品 XRD 的 Rietveld 拟合谱

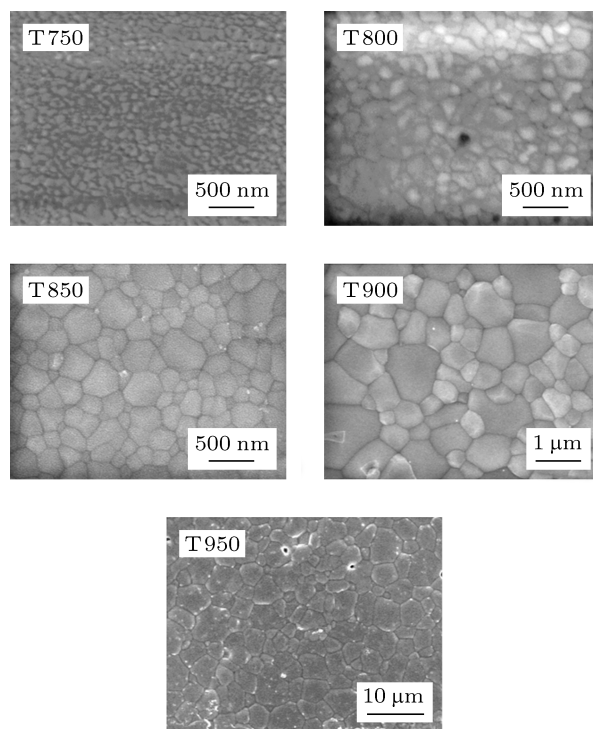


图5 不同温度烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品的表面 SEM 图片

然而, SEM 图片反映的是颗粒度大小,晶粒度和颗粒度不一定相同,如果颗粒中存在晶粒团聚,颗粒度则要大于晶粒度,没有团聚,颗粒度才等于晶粒度.为了确定样品颗粒中是否存在晶粒团聚,我们又对 T850, T900 和 T950 等样品进行了 HRTEM 测试.例如图6为 T850 陶瓷样品的 HRTEM 图片,图片中颗粒度在 200—300 nm 之间,颗粒中方向一致的晶格条纹表明该颗粒中不存在晶粒团聚,因此样品的晶粒度也应该在 200—

300 nm 之间. 在样品 T900 和 T950 的 HRTEM 图片中也没发现颗粒中有晶粒团聚的现象, 所以我们认为在 T850, T900 和 T950 等晶粒较大的陶瓷样品中, 颗粒中晶粒团聚很少, 颗粒度与晶粒度大小相当.

图 5 是不同温度烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品的表面 SEM 图片, 可以看出, 晶粒尺寸随着烧结温度的升高而变大, 同时晶粒间也变得更加紧密, 尤其是 T850 和 T900 样品, 几乎接近完全致密. 样品 T950 晶界处开始有少量的小气孔出现, 可能是存在过烧结的现象, 即在过高的温度下有少量 Mo 元素挥发导致样品致密性降低. 值得一提的是, 样品 T750 和 T800 的晶粒尺寸分别为 60 nm 和 110 nm, 基本达到纳米晶的要求, 相对密度分别为 88% 和 92%, 表明该方法制备的样品也只能在一定程度上控制晶粒尺寸, 同时提高样品的致密度.

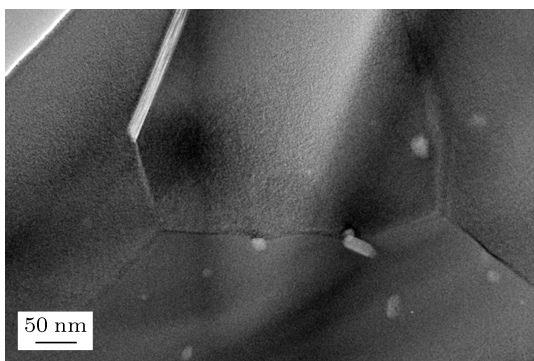


图 6 850 °C 烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品 T850 的 HRTEM 图片

### 3.2 交流阻抗谱测试与分析

对不同温度烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品进行交流阻抗测试, 通过交流阻抗谱解析出样品的晶粒电阻和晶界电阻. 图 7 是样品 T900 在 600 °C 的交流阻抗谱测试结果. 通常块体的阻抗谱是由从高频到低频的三个圆弧或者两个圆弧加一条斜线组成, 对应着样品的晶粒电阻 ( $R_g$ )、晶界电阻 ( $R_{gb}$ ) 和电极极化电阻. 这里的阻抗谱只有一个圆弧和一条斜线, 对应的是晶界电阻和电极极化电阻. 这是由于要测量出样品高频圆弧所需要的频率超过了仪器的最大测量频率, 高频部分的圆弧不能完整的测量出来. 但是这并不影响晶粒晶界电阻的测量, 从图中能看出高频圆弧与横轴的交点非常明确, 交点横坐标对应的数值就是样品的晶粒电阻, 晶界电阻采用软件拟合的方式来确定. 然后根据公式

$\sigma_g = L/(R_g A)$ ,  $\sigma_{gb} = L/(R_{gb} A)$  和  $\sigma = L/[(R_g + R_{gb}) A]$ , 分别确定晶粒电导率  $\sigma_g$ 、晶界电导率  $\sigma_{gb}$  和总电导率  $\sigma$ , 其中  $L$  为两电极间样品的厚度,  $A$  为电极的面积. 特别说明的是此处的晶界电导率  $\sigma_{gb}$  只是根据公式计算出来的表观电导率, 而不是真实的晶界电导率, 真实的晶界电导率由于晶界厚度难以确定没有计算, 晶界的表观电导率只是用来比较不同晶界的阻碍作用, 具体的数值和晶粒电导率相比没有实际意义.

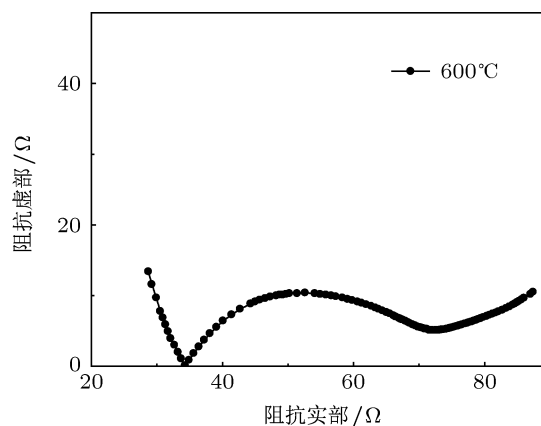


图 7 900 °C 烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  样品在 600 °C 的交流阻抗谱

图 8(a) 显示的是不同温度下烧结  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  陶瓷样品的总电导率与温度的关系. 首先各样品的电导率随温度 (500—650 °C) 的变化是一平滑曲线, 与  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  相比, 相变点处的电导率突变消失, 说明掺入的 Y 很好的抑制了  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  的  $\alpha/\beta$  相变, 将高温  $\beta$  相稳定到了室温, 这与 Georges 等报道的结果相一致 [10,12]. 其次, 微波烧结的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  块体样品表现出很高的电导率, 样品 T900 在 600 °C 处的电导率高达 0.026 S/cm (见表 1), 高出固相反应法制备的  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  块体电导率 (0.14 S/cm) 约 1 倍 [10], 这得益于微波烧结技术的独特优势. 再次, 从样品 T750 至 T900, 随着烧结温度的升高, 样品的总电导率增大, 到 T900 达到最大, 然后到样品 T950, 电导率开始降低, 表 1 给出的各样品在 600 °C 时总电导率值也呈现出这种变化. 为了弄清楚不同温度烧结的样品的总电导率变化的原因, 我们进一步分析了各样品的晶界电导率和晶粒电导率.

图 8(b) 所示不同温度烧结的样品的晶界电导率、晶粒电导率和温度的关系. 通过比较发现, 晶粒电导率随烧结温度的变化相对较小; 而晶界电导

率与总电导率随烧结温度的变化较大且变化趋势是一样的,即随着烧结温度的升高样品的晶界电导率增大,样品 T900 达到最大,到样品 T950 的电导率开始降低.这表明样品的总电导率的变化主要是由晶界电导率的变化引起的.

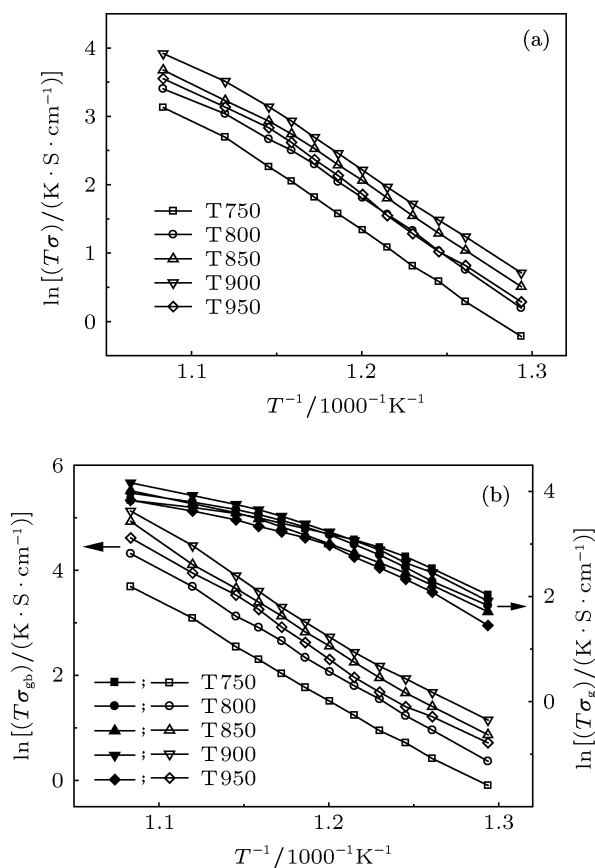


图 8 不同温度烧结的 La<sub>1.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷样品的电导率与温度的关系 (a) 为总电导率与温度的关系; (b) 为晶粒和晶界电导率与温度的关系

一般来说,样品的微观结构和电学性质有着密切的关系,因此我们分别分析了致密性和晶粒尺寸对样品的电导激活能和电导率的影响.根据晶界电导率曲线的斜率计算得到其激活能范围在 1.56—1.64 eV 之间,变化很小,说明晶粒尺寸和致密性对晶界电导激活能的影响不大.晶粒电导率随温度的变化不完全符合 Arrhenius 关系,晶粒电导的激活能难以计算,这是因为 La<sub>1.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 在该温区内存在着氧离子的静态无序向动态无序的相转变,电导率和温度的关系在氧离子静态无序区域符合 Arrhenius 关系,而在氧离子动态无序区域则要符合 VTF 关系,Georges 等已经对此有报道 [12].

图 9 所示的是不同温度烧结样品的相对密度、600 °C 时的总电导率、晶界电导率和晶粒电导率

随烧结温度的变化关系.可以看出,随着烧结温度的升高,样品的相对密度、600 °C 处的总电导率、晶界电导率的变化趋势是一样的,晶粒电导率变化不明显.这说明样品的相对密度对晶界电导乃至总电导都具有较大的影响,相对密度越大,晶界电导率越高,总电导率也就越高.相对密度对晶界电导率的影响可以这样理解,样品的相对密度主要是由样品中气孔的多少决定的,而气孔大都偏析在晶界处,晶界处的气孔越多,导致氧离子通过晶界的通道变窄,使得晶界电导率降低.晶界电导率占主导作用的另一个可能的原因是晶界的实际电阻率比晶粒大很多,随着晶粒尺寸的增大,晶界数量减少导致晶界表观电导率增加从而影响到总电导率.向军等在钙钛矿型氧离子导体 KNb<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 中发现晶界效应较强,样品电导主要由晶界决定 [44].胡永刚等也在 ZrO<sub>2</sub> 基电解质中报道过类似的研究结果 [45].

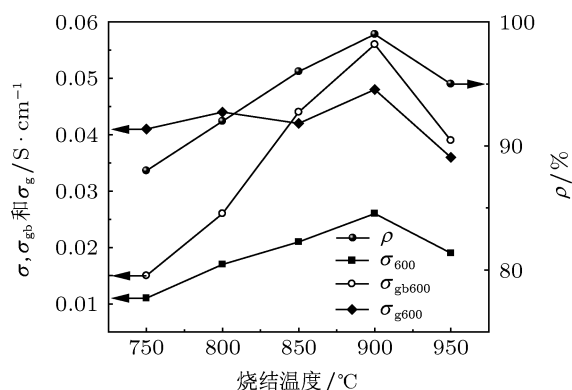


图 9 不同温度烧结的样品的相对密度、600 °C 时的总电导率  $\sigma$ 、晶界电导率  $\sigma_{gb}$  和晶粒电导  $\sigma_g$  率随烧结温度的变化关系

La<sub>1.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 材料的晶粒尺寸对电导率的影响在本工作中仍然不能确定,一方面,样品的致密性对电导率的影响较大,还无法制备出致密性都同样高的从纳米晶到微米晶的块体样品.另一方面,可能是晶粒尺寸在 60 nm—4 μm 范围内 La<sub>1.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 材料的电学性质变化不大,需要在晶粒尺寸更小的范围内才能探索到两者的关系.

### 4 结论

本文利用溶胶凝胶法制备的 La<sub>1.9</sub>Y<sub>0.1</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 纳米晶粉体,结合微波烧结技术烧结出高致密细晶粒的块体样品,样品的平均晶粒尺寸最小的约 60 nm,晶粒尺寸接近 100 nm 的样品相对密度达

92%. 电学性质测试表明, 致密度高的样品电导率较高, 其中相对密度为 99% 的样品在 600 °C 处电导率高达 0.026 S/cm, 约为固相反应法制备样品的两倍. 样品的致密性对电导率影响较大, 是通过影

响晶界电导率来影响总电导率的, 样品的晶粒尺寸 (在 60 nm—4 μm 范围内) 对其电学性能影响不能确定.

- [1] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O, Retoux R, Laligant Y 2000 *Nature* **404** 856
- [2] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, Lacorre P 2000 *Chem. Mater.* **12** 2575
- [3] Fang Q F, Wang X P, Zhang G G, Yi Z G 2003 *J. Alloys Compd* **355** 177
- [4] Wang X P, Cheng Z J, Fang Q F 2005 *Solid State Ionics* **176** 761
- [5] Goutenoire F, Isnard O, Suard E, Bohnke O, Laligant Y, Retoux R, Lacorre P 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 119
- [6] Wang X P, Fang Q F 2002 *Solid State Ionics* **146** 185
- [7] Subasri R, Matusch D, Nafe H, Aldinger F 2004 *J. Eur. Ceram Soc.* **24** 129
- [8] Basu S, Devi P S, Maiti H S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3486
- [9] Zhang G G, Fang Q F, Wang X P, Yi Z G 2003 *Phys. Stat. Sol. A* **199** 329
- [10] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F, Sheptyakov D, Fauth F, Suard E, Lacorre P 2003 *Solid State Ionics* **161** 231
- [11] Georges S, Goutenoire F, Laligant Y, Lacorre P 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 2317
- [12] Georges S, Goutenoire F, Bohnke O, Steil M C, Skinner S J, Wiemhofer H D, Lacorre P 2004 *J. New Mater Electrochem Syst* **7** 51
- [13] Marozau I P, Marrero-Lopez D, Shaula A L, Kharton V V, Tsipis E V, Nunez P, Frade J R 2004 *Electrochim Acta* **49** 3517
- [14] Yang J H, Gu Z H, Wen Z Y, Yan D S 2005 *Solid State Ionics* **176** 523
- [15] Wang X P, Fang Q F, Li Z S, Zhang G G, Yi Z G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3434
- [16] Fang Q F, Wang X P, Li Z S, Zhang G G, Yi Z G 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **370** 365
- [17] Khadasheva Z S, Venskorskii N U, Safronenko M G, Mosunov A V, Politova E D, Stefanovich S Y 2002 *Inorg Mater* **38** 1168
- [18] Chen Y Y, Hou C J, Kong X S, Liu C S, Wang X P, Fang Q F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046603 (in Chinese) [陈跃云, 侯春菊, 孔祥山, 刘长松, 王先平, 方前锋 2011 物理学报 **60** 046603]
- [19] Wang J X, Wang X P, Liang F J, Cheng Z J, Fang Q F 2006 *Solid State Ionics* **177** 1437
- [20] Subramania A, Saradha T, Muzhunathi S 2008 *J. Alloys Comp.* **456** 234
- [21] Subramania A, Saradha T, Muzhunathi S 2008 *Mater. Res. Bull.* **43** 1153
- [22] Basu S, Maiti H S 2010 *Ionics* **16** 111
- [23] Tealdi C, Malavasi L, Ritter C, Flor G, Costa G 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 603
- [24] Marrero-Lopez D, Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales J C, Rodriguez A, Irvine J T S, Nunez P 2005 *Solid State Ionics* **176** 1807
- [25] Marrero-Lopez D, Ruiz-Morales J C, Nunez P, Abrantes J C C, Frade J R 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 2378
- [26] Saradha T, Muzhumathi S, Subramania A 2008 *J. Solid State Electrochem* **12** 143
- [27] Yi Z G, Fang Q F, Wang X P, Zhang G G 2003 *Solid State Ionics* **160** 117
- [28] Yang J H, Wen Z Y, Gu Z H, Yan D S 2005 *J. Eur. Ceram Soc.* **25** 3315
- [29] Li Q, Xia T, Li J Y, Liu X D, Ma X F, Meng J, Cao X Q 2004 *J. Rare Earth* **22** 102
- [30] Subramania A, Saradha T, Muzhumathi S 2007 *J. Power Sources* **167** 319
- [31] Georges S, Skinner S J, Lacorre P, Steil M C 2004 *Dalton T.* **19** 3101
- [32] Goutenoire F, Retoux R, Suard E, Lacorre P 1999 *J. Solid State Chem.* **142** 228
- [33] Zhang Y W, Yang Y, Jin S, Tian S T, Li G B, Jia J T, Liao C S, Yan C H 2001 *Chem. Mater.* **13** 372
- [34] Zhang Y W, Jin S, Yang Y, Li G B, Tian S J, Liao C S, Yan C H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3409
- [35] Garcia-Barriocanal J, Rivera-Calzada A, Varela M, Sefrioui Z, Iborra E, Leon C, Pennycook S J, Santamaria J, 2008 *Science* **321** 676
- [36] Jiang X N, Wang H, Ma X Y, Meng X Q, Zhang Q Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1851 (in Chinese) [姜雪宁, 王昊, 马小叶, 孟宪芹, 张庆瑜 2008 物理学报 **57** 1851]
- [37] Laffez P, Chen X Y, Banerjee G, Pezeril T, Rossell M D, Van Tendeloo G, Lacorre P, Liu J M, Liu Z G 2006 *Thin Solid Films* **500** 27
- [38] Zhuang Z, Wang X P, Sun A H, Li Y, Fang Q F 2008 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **48** 315
- [39] Zhuang Z, Wang X P, Li D, Zhang T, Fang Q F 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 839
- [40] Zhang D M, Zhuang Z, Gao Y X, Wang X P, Fang Q F 2010 *Solid State Ionics* **181** 1510
- [41] Zhang D M, Zhuang Z, Wang X P, Gao Y X, Fang Q F 2012 *J. Eur. Ceram Soc.* **32** 3239
- [42] Das S, Mukhopadhyay A K, Datta S, Basu D 2009 *Bull Mater Sci.* **32** 1
- [43] Luo J, Zhu H T, Liang J K 2009 *Physics* **38** 267 (in Chinese) [骆军, 朱航天, 梁敬魁 2009 物理 **38** 267]
- [44] 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]
- [45] Hu Y G, Xiao J Z, Xia F, Wu X W, Yan S Z 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7447 (in Chinese) [胡永刚, 肖建中, 夏凤, 武玺旺, 闫双志 2010 物理学报 **59** 7447]

# Synthesis and electrical property of oxide ionic conductor $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ fine grain ceramic

Zhang De-Ming<sup>1)</sup> Zhuang Zhong<sup>2)</sup> Wang Xian-Ping<sup>2)</sup> Fang Qian-Feng<sup>2)</sup>†

1) (The Key Lab of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (The Key Lab of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

( Received 7 September 2012; revised manuscript received 6 December 2012 )

## Abstract

A series of  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$  bulk samples of different grain sizes were made by microwave sintering the nanocrystalline powders prepared by sol-gel methods. Phases, microstructure, grain size of the powders and bulk samples were examined by using X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and scanning electron microscope (SEM); and the electrical properties of the bulk samples were studied by AC impedance spectroscopy. Experimental results show that the substituent Y can stabilize the cubic  $\beta$  phase to room temperature; the bulk samples are dense and uniform with an average grain size from 60 nm to 4  $\mu\text{m}$ ; the highly dense bulk samples show enhanced ionic conduction, e.g. the conductivity of the sample with relative density 99% is 0.026 S/cm at 600 °C, which is two times higher than that of bulk samples prepared by solid-state reaction. It can be concluded that the effect of sample density on the electrical conductivity is mainly due to the grain boundary conductivity; and the effect of sample grain size (from 60 nm to 4  $\mu\text{m}$ ) on the electrical properties is not so significant.

**Keywords:** oxide-ion conductors,  $\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , fine-grain ceramic, microwave sintering method

**PACS:** 66.10.Ed, 66.30.Dn

**DOI:** 10.7498/aps.62.076601

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