

Gd³⁺掺杂 La₂Mo₂O₉ 的相稳定性及热导率

孙 远, 瞿志学, 冯航航, 刘钊岑

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: La₂Mo₂O₉ 具有极低的热导率, 但其在 580 °C 左右会发生 α - β 相变, 严重影响其性能和应用。本实验以 Gd₂O₃ 掺杂 La₂Mo₂O₉ 制备了一系列 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ ($x=0.0\sim 0.5$) 固溶体, 研究了掺杂 Gd³⁺ 对 La₂Mo₂O₉ 相稳定性和热导率的影响。结果表明, 随着 Gd³⁺ 掺杂量的增加, 相变得到有效抑制, 当 $x\geq 0.2$ 时样品以 β 相存在。样品的热导率随 Gd³⁺ 掺杂量的增加先减小后增加, 室温下在 $x=0.2$ 时达到最低, 此后缓慢上升, 但所有样品的热导率均小于 1 W/(m·K)。

关键词: La_{2-x}Gd_xMo₂O₉; 相稳定性; 热导率

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0545-05

近年来, La₂Mo₂O₉ 材料以其极高的离子导电性而备受关注^[1-6]。通常认为, La₂Mo₂O₉ 的高离子导电性来源于其晶体结构内部的本征氧空位^[1,3], 而本征氧空位又被认为是低声子热导率的重要来源, 因此, 理论上 La₂Mo₂O₉ 应该具有极低的中低温热导率。部分研究证实了这一点, 如 Winter 等人测定了致密度为 90.2% 的 La₂Mo₂O₉ 样品的热导率, 发现其热导率在 100 °C 时为 0.82 W/(m·K), 在 1000 °C 时为 0.95 W/(m·K)^[7,8]。这一数据低于目前已知的所有致密结晶块体材料^[8]。不过, 此后关于该化合物热导率的报道相对较少, 可能与制备致密块体较为困难有关。

除此之外, 影响 La₂Mo₂O₉ 应用的因素还有其相变过程。研究表明, La₂Mo₂O₉ 会在 580 °C 左右发生 α - β 相变, 由低温单斜相转变为高温立方相^[4,5,9,10]。虽然该相变过程对材料的体积变化影响很小 ($\sim 0.46\%$ ^[10]), 但却对材料的力学和电学等诸多性能有很大影响, 例如, 高温 β 相 La₂Mo₂O₉ 的电导率比 α 相 La₂Mo₂O₉ 高 2 个数量级^[1,5]。同时, 对于热防护领域的应用来说, 微小的体积变化也会造成材料内部的应力集中, 进而产生裂纹而导致材料失效, 这将严重限制材料的应用。因此, 抑制 La₂Mo₂O₉ 的 α - β 相变对于材料的应用来说是必要的。研究发现, 通过 A 位或 B 位掺杂的方法可以有效抑制相变的发生, 将高温立方相保留到低温^[9-15]。然而, 杂质离子的引入, 又会散射声子, 从而对材料的热学性能产生一定的影响。

因此, 本实验通过 Gd³⁺ 掺杂制备了不同掺杂比的 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 固

溶体, 研究了该系列材料的相稳定性变化, 并分析了掺杂对材料的热导率的影响。

1 实 验

陶瓷样品通过传统固相反应法制备, 原料采用化学纯 La₂O₃、Gd₂O₃ 以及 MoO₃ 粉体。称量前, 将 La₂O₃ 和 Gd₂O₃ 粉体在空气气氛下 1000 °C 煅烧 10 h, 以除去其中所含的碳酸盐和结晶水。煅烧后, 按照相应比例称取 La₂O₃、Gd₂O₃ 和 MoO₃, 加入适量无水乙醇, 充分研磨混匀后烘干。将混合好的原料压制成块, 在空气气氛下 500 °C 煅烧 12 h, 防止 MoO₃ 挥发。煅烧后的块状样品经过机械破碎、研磨、混合, 再次压制成块, 在空气气氛下 900 °C 煅烧 12 h, 并重复该过程。900 °C 煅烧 2 次后破碎的粉料, 加入无水乙醇, 球磨 45 min。最后的粉末产物以 200 MPa 压制成形, 在空气气氛下 1150 °C 烧结 10 h 得到测试样品。

制备得到的陶瓷样品的物相检测采用 X 射线衍射仪分析完成。仪器型号为 Bruker D8 Advance (Germany), Cu K α 靶, 管电压为 40 kV, 管电流 30 mA, 波长为 0.154 06 nm。扫描范围为 20°~80°, 扫描速度为 4°/min, 步长为 0.02°。

样品的拉曼光谱采用高分辨激光共焦拉曼光谱仪进行测试。仪器型号为 HORIBA Jobin Yvon, LabRAM HR Evolution (法国)。采用氩离子激光器, 波长为 532 nm, 光谱分辨率小于 0.65 μm^{-1} , 扫描波数范围选择 100~1000 cm^{-1} 。为保证材料各部分的均匀性, 每个样品选择 2 个不同的点进行对比测试。每个测试点扫描

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: 北京市自然科学基金 (2182007); 北京市属高校高水平教师队伍支持计划青年拔尖人才培养计划 (CIT&TCD201704031)

作者简介: 孙 远, 男, 1992 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392755, E-mail: sunyuan@emails.bjut.edu.cn

20 s, 扫描 2 次累加。测试得到的拉曼光谱采用 Lorentzian 函数进行多峰拟合, 以获取不同样品光谱的峰位、强度等信息。

样品的热导率由其热扩散系数、比热以及密度数据, 采用如下公式计算得到:

$$\kappa_{\text{exp}} = C_p \lambda \rho \quad (1)$$

其中, κ_{exp} 为测量样品的热导率 (W/(m·K)), λ 为测试热扩散系数 (mm^2/s), C_p 为材料的比热 (J/(g·K)), ρ 为样品的测试密度 (g/cm^3)。

上述参数中, 比热数据根据纽曼-柯普定律计算拟合得到, 相关数据来源于无机物热力学手册^[16]。试验证明, 该方法误差小于 $\pm 3\%$ ^[17,18]。热扩散系数采用激光闪射法测定, 所用仪器为 Netzsch LFA427 热导仪。测试样品为圆片状, 直径为 10.0 mm, 厚度为 1.00 mm, 且上下表面平行度高。测试前, 样品表面喷涂一层石墨, 以此减小能量的损失; 整个测量过程在高纯氦气保护下进行。测试数据采用 Cape-Lehman 模型拟合得到热扩散数据。测试温度范围为室温~600 °C, 每隔 200 °C 为 1 个温度点, 每个温度点测 3 次, 取其平均值。样品的密度采用阿基米德排水法测得。

制备得到的陶瓷样品中除 $x=0.5$ 样品致密度略低 (~90.7%) 外, 其余样品致密度大致在 93%~96% 之间。由于气孔率会显著影响样品热导率, 而各样品致密度不尽相同, 故采用下列公式^[17,18]外推得到完全致密样品的热导率, 以进行对比:

$$\kappa = \kappa_{\text{exp}} / (1 - 1.5\phi) \quad (2)$$

其中, κ 为完全致密体的热导率, ϕ 为样品气孔率。

2 结果与讨论

2.1 掺杂样品的相稳定性分析

图 1 为 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 掺杂及未掺杂样品的 XRD 图谱。与 β 相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 标准卡片 (28-0509) 对比, 可以看出, 所有样品的谱线在 PDF 卡片角度范围内 ($< 67^\circ$) 基本与卡片一致, 仅在 44° 、 46° 、 58° 附近有 3 个微弱的峰在卡片中未标识。不过, 进一步与相关报道^[2,9,14,19] 相对比发现, 其他研究者得到的 XRD 图谱中也存在这 3 个峰。此外, 通过与 Goutenoire 等人报道的中子衍射谱^[2] 进行对比计算, 可以认定 44° 、 46° 附近的 2 个峰应该分别对应于 (222) 和 (320) 晶面, 而 58° 附近的衍射峰在中子谱中虽然未标注对应晶面, 但也存在相应的微弱凸起。因此, 可以认为这 3 个峰均为 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的特征峰, 而非杂质相的峰。由此可以推断, 本研究中不同掺杂含量的 Gd^{3+} 离子均已进入 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶格, 形成了 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 固溶体, 而未产生任何明显的析出相。

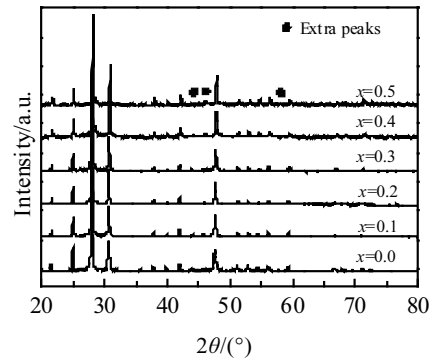


图 1 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ 掺杂及未掺杂样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of doped and undoped $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ samples

然而, 由图 1 还可以看出, 未掺杂的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 样品的图谱与掺杂样品并无显著区别。虽然未掺杂的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 理论上为 α 相, 但与 β 相标准卡片基本一致, 未发现与 Goutenoire 等人研究的 α 相中子衍射谱相对应的超晶格特征峰。这是因为, 虽然 α 相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 为低温单斜相, 对称性较低, 而 β 相为高温立方相, 对称性较高, 但二者晶体结构非常接近, 仅存在非常微小的晶格畸变, 其相变属于位移型相变。这一晶体结构上的高度相似性使得两相的 XRD 图谱中各衍射峰的峰位及峰形都很接近。

不过, 即便如此, 二者的 XRD 图谱还是有些细微的差异, 例如, α 相的某些特征峰会出现多重劈裂。但这一细微差异只有在高分辨率的情况下, 才能观察到。为了更好地研究 Gd^{3+} 掺杂对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的抑制作用, 选取 $47^\circ\sim 48^\circ$ 范围内的劈裂比较明显的代表性特征峰(321)进行放大对比, 如图 2 所示。

由图 2 中可以看出, 未掺杂样品的(321)峰发生了明显的劈裂, 如图中箭头所指, 在排除 $K\alpha_2$ 峰影响之后, 该峰至少劈裂为 2 个衍射峰, 甚至更多。这种劈裂可能是由于晶格畸变引起的结构对称性降低造成的, 这说明其对应的物相应是单斜 α 相。而随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加, 该峰峰形发生劈裂的趋势逐渐减弱。当 $x=0.1$ 时, 劈裂峰峰强降低, 但在峰形左肩仍有明显凸起, 说明此时仍存在 α 相 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; 当 $x \geq 0.2$ 时, 峰形显示, 除存在相应的 $K\alpha_2$ 峰外, 并无其他明显劈裂峰, 由此推断, 其物相已基本转变为高对称性的立方 β 相。这表明, Gd^{3+} 离子的引入可以有效抑制 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 α - β 相变, 将高温立方相稳定到室温, 从而避免了相变对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 应用的不良影响。

另一方面, 从图 2 中还可以发现, 随着 Gd^{3+} 掺杂量的增加, (321) 峰发生了明显的连续右偏。这一

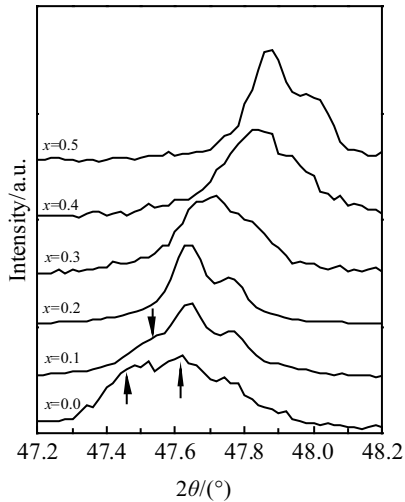


图 2 图 1 中 XRD 图谱(321)峰放大图

Fig.2 Enlarged image of (321) peaks from XRD patterns in Fig.1

现象是由离子半径较小的 Gd^{3+} 离子替代离子半径较大的 La^{3+} 离子引起的晶格收缩造成的。这也从侧面说明, Gd^{3+} 离子已很好地固溶进 $La_2Mo_2O_9$ 晶格。

为了更好地表征掺杂对相稳定性的影响, 进一步测定了代表性样品的拉曼光谱, 如图 3 所示。由图中可以看出, 所有测试样品均存在 4 个主要的振动峰, 分别标识为 N1~N4。除此之外, 未掺杂样品的谱图中在 190 cm^{-1} 以及 290 cm^{-1} 附近还有 2 个比较微弱的峰, 而掺杂样品并不存在这 2 个峰。Liu 等人^[9]报道的 α 相 $La_2Mo_2O_9$ 拉曼谱中也存在相同的谱线, 而相变之后的 β 相谱图中却不存在此谱线。由此推断, 这 2 个峰可能是 α 相 $La_2Mo_2O_9$ 的特征振动谱线。值得注意的是, 掺杂量为 $x = 0.1$ 的样品谱线中也不存在这 2 个峰。

通常认为, N1 峰对应于 $Mo=O$ 键的振动模式, 而 N2 峰则可能是氧空位振动峰^[9]。研究表明^[9], α - β

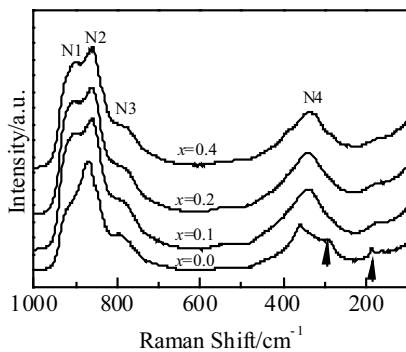


图 3 $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$ 掺杂及未掺杂样品的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of doped and undoped $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$ samples

相变过程中 N1、N2 峰强度比值会发生较大的变化, α 相 $La_2Mo_2O_9$ 谱图中 N2 峰强度明显高于 N1 峰强度, 而 β 相谱图中二者强度比较接近。为此, 采用 Lorentzian 函数对图 3 中的谱图进行了分峰处理, 获取了不同样品 N1、N2 峰的拉曼位移、强度及其比值等信息, 如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 未掺杂样品的 N2 峰与 N1 峰的强度比值 $I_{(N2)}/I_{(N1)}$ 明显高于其他掺杂样品, 而掺杂样品的比值则比较接近于 1。这意味着, 未掺杂样品为 α 相 $La_2Mo_2O_9$, 而掺杂样品可能被稳定为 β 相。此外, N1、N2 峰的拉曼位移变化似乎也进一步证实了这一推论。未掺杂样品 N1、N2 峰的拉曼位移明显高于所有掺杂样品, 而所有掺杂样品 N1、N2 峰的拉曼位移非常接近, 虽然随掺杂量的增加有非常轻微的向低波数移动的趋势。这说明, 未掺杂样品与所有掺杂样品的晶体结构存在明显差异。

不过, 有意思的是, 在拉曼光谱的分析中, 掺杂量为 $x=0.1$ 的样品并未表现出任何 α 相存在的迹象, 所有证据均显示为 β 相, 这似乎与 XRD 图谱的结果相违背。这种现象在其他材料体系的有序无序转变中也出现过^[20]。可能的原因是 XRD 与 Raman 2 种测试手段对材料晶体结构细微变化的敏感因素不同, 而 $x=0.1$ 的样品处于一个相变的过渡区, 其晶体结构也呈现出一个畸变状态, 因此, 在 2 种不同的表征手段下表现出 2 种不同的结构特征。

2.2 掺杂样品的热导率

图 4 为经公式 (2) 校正后的 $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$ 掺杂及未掺杂样品的热导率随温度的变化曲线。由图中可以看出, 所有样品的热导率均非常低, 其中未掺杂样品热导率与 Winter 等人报道数据一致^[8]; 而掺杂样品与未掺杂样品相比, 热导率变化不大, 在测试温度范围内, 均小于 $1\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。另一方面, 所有样品热导率随温度的升高, 先呈现轻微的上升趋势, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 之后又轻微下降, 总体上样品的热导率随温度变化幅度不大, 与通常陶瓷材料的热导率变化趋势有所不同。这可能是由于, 该材料内部存在大量的本征氧空位, 其对声子的散射非常剧烈, 使得声子平均自由程

表 1 图 3 拉曼光谱中 N1、N2 峰的强度 I 及拉曼位移 RS
Table 1 Intensities I and Raman shifts RS of N1 and N2 peaks in Fig.3

Compositions, x	0.0	0.1	0.2	0.4
$I_{(N1)}$	6 227	17 470	16 228	13 740
$RS_{(N1)}$	917.0	914.4	914.5	914.0
$I_{(N2)}$	16 009	18 866	18 131	17 061
$RS_{(N2)}$	869.9	861.1	861.0	860.6
$I_{(N2)}/I_{(N1)}$	2.571	1.080	1.117	1.242

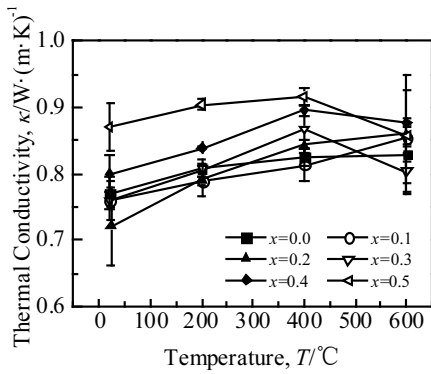


图 4 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ 掺杂未掺杂样品的热导率随温度变化曲线

Fig.4 Thermal conductivities of doped and undoped La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ samples as a function of temperature

非常接近原子间距的极限值，随温度下降空间不大。这一点可以从材料极低的热导率以及热扩散系数随温度变化不大的规律中得到侧面证实。基于此，根据式(3):

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v \bar{v} l \quad (3)$$

其中， \bar{v} 为声子运动的平均速度， l 为声子平均自由程。在材料的平均声速变化不大的情况下，其热导率主要受其比热和声子平均自由程耦合影响。在较低温度下，比热随温度升高而大幅升高，这造成了其热导率随温度升高而升高的现象。而温度超过 400 °C 后，比热随温度升高的增加幅度变小，声子平均自由程的小幅减小导致热导率的轻微下降。

由于各样品热导率比较接近，且测试数据误差又相对较大，为更好地分辨不同掺杂量样品的热导率变化规律，绘制了热导率随 Gd³⁺ 掺杂量的变化曲线，如图 5 所示。由图中可知，样品的热导率随 Gd³⁺ 掺杂量

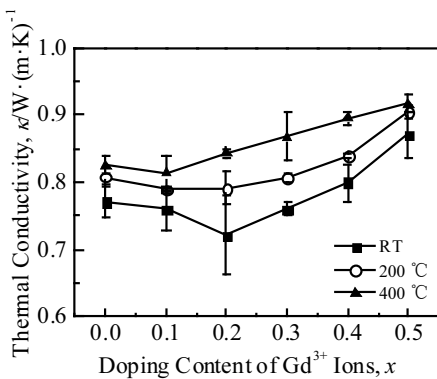


图 5 掺杂 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ 的热导率随 Gd³⁺ 掺杂量的变化曲线

Fig.5 Thermal conductivity of doped La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ as a function of the doping content of Gd³⁺ ions

的增加，先减小后增大，室温下在 $x=0.2$ 时达到最低值，而随着温度的升高，最低值逐渐向 $x=0.1$ 偏移。这一变化趋势可能是因为 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ 体系的热导率受两种因素共同影响造成的。一方面，Gd³⁺ 离子掺杂带来的点缺陷会加剧声子散射，使得材料的热导率有减小的趋势；另一方面，Gd³⁺ 离子掺杂又起到了稳定晶格的作用，将样品的晶体结构由对称性较低的 α 相稳定为对称性高的 β 相，使得体系的混乱程度减小，使材料热导率又有增加的趋势。两种效应共同作用，相互竞争，相互耦合，造成了热导率先减小后增加的变化趋势。而这一变化的极值点与相稳定性转变的成分点基本一致，也侧面佐证了这一热导率影响机制。

3 结 论

- 1) Gd³⁺ 掺杂可以有效地抑制 La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ 的 α - β 相变，当 $x \geq 0.2$ 时样品以 β 相存在。
- 2) La_{2-x}Gd_xMo₂O₉ 掺杂及未掺杂样品的热导率均小于 1 W/(m·K)，而样品的热导率随 Gd³⁺ 掺杂量的增加先减小后增大，室温下在 $x=0.2$ 时达到最低值。

参考文献 References

[1] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O *et al. Nature*[J], 2000, 404(6780): 856

[2] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R *et al. Chemistry of Materials* [J], 2000, 12(9): 2575

[3] Lacorre P. *Solid State Sciences*[J], 2000, 2: 755

[4] Li Tianjun(李天君), Zhang Mengfei(张梦霏), Yuan Yajie(苑亚杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 344

[5] Guo Zhongyi(郭中一), Gong Jianghong(龚江宏). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 712

[6] Zhu Meian(朱美安), Wang Hongtao(王洪涛), Hanyan(韩燕) *et al. New Chemical Materials*(新化学材料)[J], 2017(3): 25

[7] Pan Wei, Phillpot S R, Wan Chunlei *et al. MRS Bulletin*[J], 2012, 37(10): 917

[8] Winter M R, Clarke D R. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(2): 533

[9] Liu Wei, Pan Wei, Luo Jian *et al. Nature Communications*[J], 2015, 6: 8354

[10] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F *et al. Solid State Ionics* [J], 2003, 161(3): 231

[11] Tsai D S, Hsieh M J, Tseng J C *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(4): 481

[12] Wang X P, Cheng Z J, Fang Q F *et al. Solid State Ionics*[J],

- 2005, 176: 761
- [13] Gao Ximei(高喜梅), Zhou Qingjun(周青军). *Journal of Sichuan Normal University, Natural Science*(四川师范大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 38(1): 95
- [14] David M L, Jesús C V, Zhou W Z *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179(1): 278
- [15] Zhuang Zhong, Wang Xianping, Li Dan *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92(4): 839
- [16] Ye Dalun(叶大伦). *Thermodynamic Data Handbook of Inorganic Substances*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002
- [17] Qu Zhixue, Wan Chunlei, Pan Wei. *Acta Materialia*[J], 2012, 6(6-7): 2939
- [18] Qu Zhixue(瞿志学), Wan Chunlei(万春磊), Pan Wei(潘伟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 795
- [19] Gao Ximei, He Tianmin, Yu Shen. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 464(1-2): 461
- [20] Shi Jinglin, Qu Zhixue, Wang Qun. *Key Engineering Materials*[J], 2016, 697: 386

Phase Stability and Thermal Conductivity of Gd^{3+} Doped $La_2Mo_2O_9$

Sun Yuan, Qu Zhixue, Feng Hanghang, Liu Zhaocen

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: $La_2Mo_2O_9$ is expected to have an extremely low thermal conductivity. However, the α - β phase transition at 580 °C seriously affects its performance and applications. In this work, a series of $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$ ($x=0.0\sim 0.5$) solid solution was prepared by doping $La_2Mo_2O_9$ with Gd_2O_3 , and the effect of Gd^{3+} doping on the phase stability and thermal conductivity was investigated. The results show that the phase transition of $La_2Mo_2O_9$ is effectively suppressed with the doping of Gd^{3+} ions. The samples show a β -phase when $x \geq 0.2$. Moreover, the thermal conductivity decreases firstly and then increases with the increase of doping content of Gd^{3+} ions, reaching a minimum value at $x=0.2$ at room temperature. The thermal conductivities of all samples are below 1 W/(m·K).

Key words: $La_{2-x}Gd_xMo_2O_9$; phase stability; thermal conductivity

Corresponding author: Qu Zhixue, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392755, E-mail: quzhixue@bjut.edu.cn