

文章编号: 1004 - 0609(2006)09 - 1608 - 07

# CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的导电性能<sup>①</sup>

赖延清<sup>1, 2</sup>, 张 刚<sup>1</sup>, 张 勇<sup>1</sup>, 李 劫<sup>1</sup>, 贺跃辉<sup>2</sup>, 黄伯云<sup>2</sup>, 刘业翔<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要:** 研究添加剂 CaO 含量和烧结温度对 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的物相组成和电导率的影响。结果表明: CaO 含量在 0~ 4% 范围内, 烧结试样的 X 射线衍射谱仅有 NiO 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰; 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷在空气中升温过程存在明显的吸氧和失氧行为; CaO 含量对 1 473 K 烧结的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的电导率影响显著; 当 CaO 含量为 0~ 1% 时, 随测试温度的升高, 材料电导率逐渐增大, 随后在 773~ 923 K 出现 1~ 2 个数量级的突降, 然后重新缓慢增大; 当 CaO 含量为 2% 和 4% (质量分数, 下同) 时, 材料电导率在 298~ 1 233 K 范围内随着测试温度的升高而增大; 2% CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷在不同测试温度下均具备最高电导率, 1 233 K 下达到 16.29 S/cm, 远高于未掺杂试样的 1.03 S/cm; 烧结温度由 1 473 K 提高到 1 573 K 时, 未掺杂试样在 1 233 K 时电导率提高近 15 倍, 2% CaO 掺杂试样 1 233 K 时电导率略有提高。

**关键词:** 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; CaO; 导电性能; 惰性阳极; 铝电解

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

## Electrical conductivity of CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics

LAI Yan-qing<sup>1, 2</sup>, ZHANG Gang<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1</sup>, LI Jie<sup>1</sup>,  
HE Yue-hui<sup>2</sup>, HUANG Bai-yun<sup>2</sup>, LIU Ye-xiang<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,  
Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University,  
Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effects of CaO content, in the range from 0% to 4%, and sintering temperature on the phase composition and electrical conductivity of CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics were studied. The results show that the composites consist of NiO phase and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase. There is an apparent oxygen absorbing and releasing behavior during the heating process in air for 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites. The electrical conductivity of composites sintered at 1 473 K markedly depends on the CaO content. As the CaO content is in the range from 0% to 1%, the conductivity increases firstly with the temperature increasing from room temperature to 773 K, then abruptly decreases with one or two orders of magnitude at the temperature between 773 K and 923 K, and finally increases gently with the temperature increasing from 923 K to 1 233 K. As the CaO content is in the range from 2% to 4%, the conductivity increases with the temperature increasing without a decreasing phenomenon. The maximum conductivity of 16.29 S/cm at 1 233 K is obtained for composites doped with 2% CaO, compared to the 1.03 S/cm of the undoped composites. As the sintered temperature increases from 1 473 K to 1 573 K, the electrical conductivity at 1 233 K increases about 15 times for the undoped composites, compared to a slight increase for the 2% CaO doped composites.

**Key words:** 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; CaO; electrical conductivity; inert anode; aluminum electrolysis

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623703); 国家自然科学基金资助项目(50474051); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3080)

收稿日期: 2006-06-22; 修订日期: 2006-07-21

通讯作者: 赖延清, 副教授; 电话: 0731-8876454; E-mail: 13975808172@126.com

铝电解工业能耗巨大, 节能降耗是重要课题。研究开发惰性阳极和可润湿性阴极材料取代目前所用的炭素阳极和炭素阴极, 是实现铝电解工业节能、降耗与增效的重要途径。铝电解过程发生于 940~960 °C 的强腐蚀氟化盐熔盐中, 作为惰性阳极材料应具备以下基本性能: 能耐受电解质的腐蚀, 能耐受新生态氧的氧化作用, 良好的导电性, 机械强度高, 抗热震性强和不易脆裂等<sup>[7]</sup>。

近年来, 由于金属陶瓷有望兼备陶瓷相的强抗腐蚀性和金属相的良好导电性, 成为了研究最多且最具应用前景的惰性阳极材料。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有高熔点、良好的抗熔融氟化盐腐蚀性能、热稳定性和化学稳定性, 是金属陶瓷惰性阳极的首选陶瓷基体材料<sup>[2, 3]</sup>。

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基惰性阳极材料的表现与材料的致密化有着密切的关系。提高材料致密化的方法很多, 其中, 添加剂往往能够在一定程度上改变材料的理化和工艺性能, 得到性能良好的材料, 所以常常为广大研究者所采用。Ghosh 等<sup>[4]</sup> 研究表明: 添加 0.5%~1% ZnO 可有效加速 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的致密化过程。Ritwik 等<sup>[5]</sup> 采用反应烧结制备 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料时发现, 添加 1% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可将 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的烧结温度降低 100 K。焦万丽等<sup>[6]</sup> 通过添加 1% TiO<sub>2</sub> 粉末可显著改善 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的烧结性能。席锦会等<sup>[7]</sup> 发现添加 MnO<sub>2</sub> 不仅可以提高 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的致密度, 而且可以细化晶粒, 从而提高材料的抗弯强度和抗热震性能。由此可见, 添加剂的存在对材料的烧结过程和显微组织有很大影响, 因此在材料研究中受到人们广泛的关注。

评价 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基惰性阳极材料优劣的指标主要包括材料的耐腐蚀性能、导电性能和力学性能等。本文作者在前期研究发现添加 CaO 能有效改善 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料烧结性能的基础上, 重点研究了 CaO 添加量和烧结温度对材料导电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的制备

原料粉末分别为中国医药(集团)上海化学试剂公司生产的纯度为 99% 以上的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 金川镍钴研究设计院生产的纯度为 99% 以上的 NiO 粉末, 天津市斜密欧化学试剂开发中心生产的分析纯 CaO 粉末。按摩尔比为 1.35:1 分别称取 NiO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 经过球磨混合、干燥后, 装入刚玉坩埚, 置于电阻炉中在空气中于 1473 K 煅烧 6h, 经

固相合成反应得到黑色的 NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末。然后以预先制备的 NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末为陶瓷相基料, 按配比分别加入 0, 0.5%, 1%, 2% 和 4% 的 CaO 粉末, 5 种不同成分的材料相应以试样 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 表示。在含分散剂和粘结剂的球磨介质中进行球磨混合 150 min, 混合粉末干燥后在 200 MPa 压力下采用双向压制成型为  $d20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  生坯, 最后将生坯置于电炉中, 在含有一定氧分压的 N<sub>2</sub> 气氛中<sup>[8, 9]</sup>, 按一定升温制度在 1473~1673 K 烧结 4 h, 得到具有规则形状的电极试样。

### 1.2 性能检测

采用日本理学 Rigaku3014 型 X 射线衍射仪对所合成的 NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末以及所制备的复合陶瓷试样进行物相分析测定。采用石蜡法 (ASTM C373-88 (1999) 测定复合陶瓷的孔隙率和致密度。利用 SDT-Q600 型热分析仪对陶瓷粉体进行 TG 分析, 升温速率为 5 K/min。根据四端电极法原理<sup>[10]</sup>, 采用自制的高温电阻测试炉(其结构如图 1 所示), 在空气和 Ar 气氛下分别对复合陶瓷试样进行高温电阻率测试, 测试温度范围为 298~1233 K, 电阻测试范围为 10<sup>-4</sup>~10<sup>5</sup> Ω。

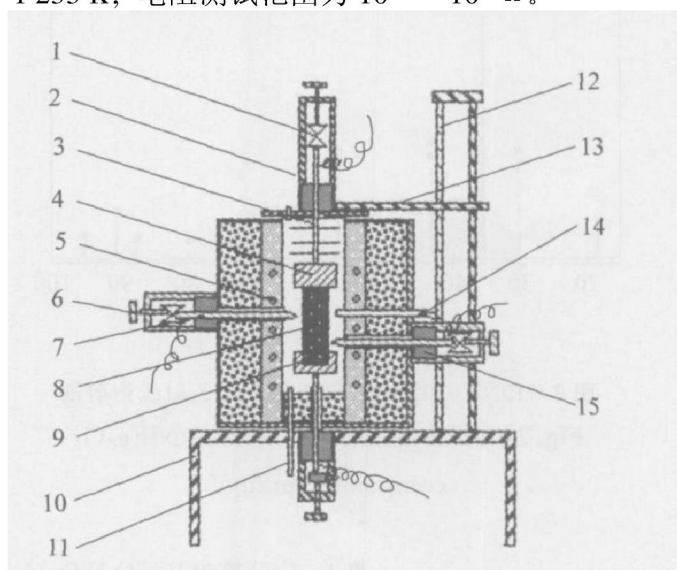


图 1 高温电导率测试炉结构图

Fig. 1 Drawing of experimental furnace for high-temperature electrical conductivity test

- 1—Press sensor; 2—Super cover; 3—Sintered alumina plate;
- 4—Super electrode for current conduction; 5—Furnace;
- 6—Pressing handle; 7—Voltage measuring side electrode;
- 8—Specimen; 9—Bottom electrode for current conduction;
- 10—Steel pedestal; 11—Gas inlet;
- 12—Steel tram road for the super cover to move;
- 13—Steel crossbeam for the super cover to move;
- 14—Pt/Pt-10% Rh thermocouple, with sintered alumina sheath;
- 15—Insulating tram road for electrode to move

## 2 结果与讨论

### 2.1 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的物相组成

图2所示为在1473 K下煅烧合成的10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>陶瓷粉末的X射线衍射谱。从图中可以看出,粉末中仅出现NiO和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰,未出现杂质相衍射峰。图3所示为添加不同含量CaO的10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合陶瓷试样的X射线衍射谱。可以看出,X射线衍射谱中只有NiO和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰,并没有发现CaO或其他含Ca化合物的衍射峰。虽然CaO在烧结过程中可能固溶进入NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>中形成Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[11]</sup>,但由于CaO添加量接近X射线衍射仪的检测下限(≤4%),难以检测出来。此外,随着CaO添加量的增加,NiO和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的衍射峰峰位基本未发生漂移,这说明CaO的加入没有明显改变NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或NiO的晶体结构。

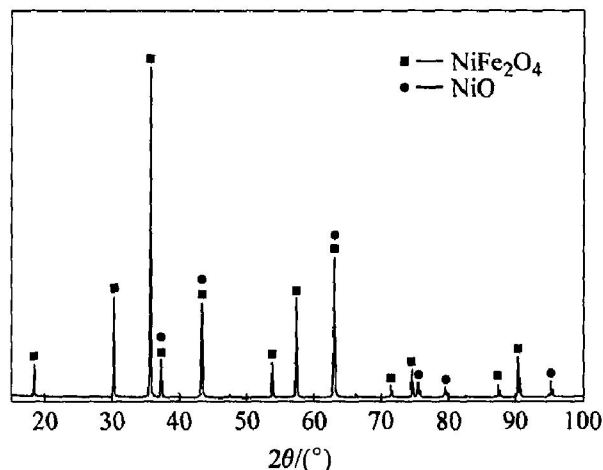


图2 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>陶瓷粉末的X射线衍射谱  
Fig.2 XRD pattern of 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramic

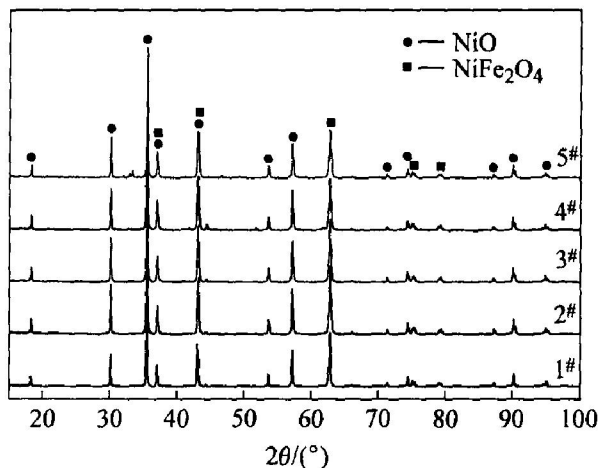


图3 CaO掺杂(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)复合陶瓷的X射线衍射谱  
Fig.3 XRD patterns of CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics

### 2.2 CaO 掺杂对 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷电导率的影响

表1和图4给出1473 K下烧结所得10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合陶瓷在不同温度下的电导率。以试样1#为例,随着温度的升高,材料的电导率首先逐渐增加,至773 K时达到1.54 S/cm,随后在773~923 K附近出现1~2个数量级的陡降,最后重新缓慢上升,至1233 K时达到1.03 S/cm。试样2#和3#电导率随温度的变化趋势与试样1#类似,但随着CaO含量的增加,材料的电导率相应增加,含1% CaO的试样3#在773 K和1233 K下的电导率分别达到3.71 S/cm和1.36 S/cm。试样4#和5#的电导率随温度的变化趋势与前3种试样存在明显区别,其电导率在整个测试温度区间内随着温度的升高而增加。其中,添加2% CaO试样的电导率高于添加4% CaO的试样。其电导率在1233 K下可达到16.29 S/cm。此外,试样4#和5#的电导率明显高于试样1#~3#的。

表1 CaO掺杂10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>复合陶瓷在空气中不同温度下的电导率

Table 1 Electrical conductivities of CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics at various temperatures in air

Sample No.	w(CaO)/%	Relative density/%	Electrical conductivity/(S·cm <sup>-1</sup> )											
			303 K	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	923 K	973 K	1073 K	1173 K	1233 K
1#	0	74.81	0.14	0.24	0.56	0.97	1.50	1.54	0.03	0.04	0.43	0.77	0.84	1.03
2#	0.5	74.70	0.34	0.58	1.10	1.89	2.55	2.55	0.04	0.04	0.12	0.40	0.83	1.22
3#	1.0	77.42	0.31	0.54	1.14	1.96	2.74	3.71	0.48	0.07	0.14	0.63	1.03	1.36
4#	2.0	98.53	0.85	1.22	2.41	3.55	4.56	6.71	8.66	9.55	10.58	12.31	14.63	16.29
5#	4.0	96.43	0.93	1.21	2.21	3.21	4.32	5.75	7.54	8.33	8.87	10.11	11.74	13.57

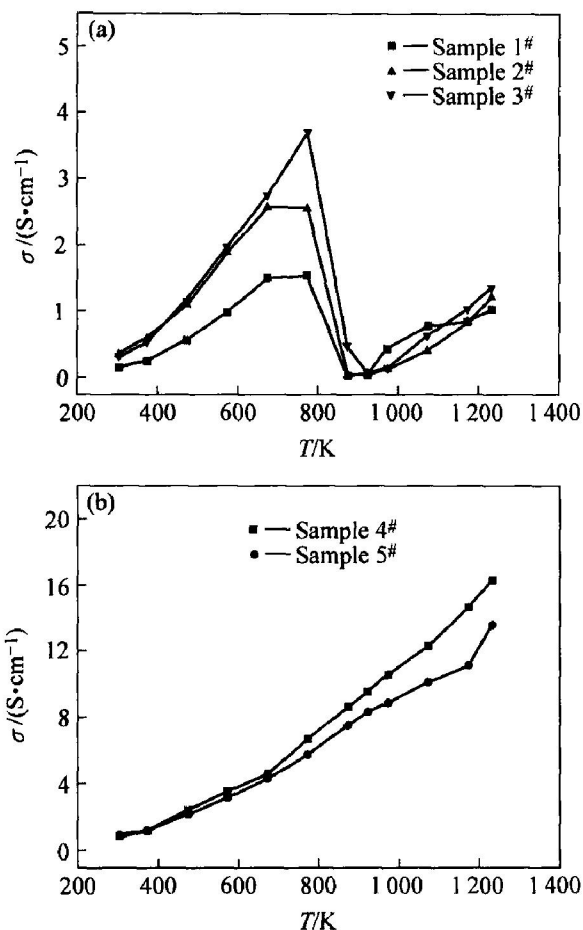


图 4 空气中 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的  
电导率-温度关系曲线

Fig. 4  $\sigma$ - $T$  plots of CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
composite ceramics in air

在本实验的制备工艺下所获得的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷是一种含氧空位的 n 型半导体材料<sup>[12]</sup>。因此, 其电导率  $\sigma$  随温度  $T$  的变化关系一般可由下式描述<sup>[10]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/2kT) \quad (1)$$

式中  $E$  为电导活化能, 包括缺陷的形成能和迁移能两部分;  $k$  为波尔兹曼常数;  $\sigma_0$  在一定范围内近似为一常数, 由材料结构中载流子的浓度  $N$ 、荷电量  $q$ 、跃迁频率  $\nu_0$ 、平均跃迁距离  $\delta$  以及环境温度  $T$  等因素决定:

$$\sigma_0 = Nq^2 \delta \nu_0 / kT \quad (2)$$

从式(1)可以看出, 材料的电导率随着温度的增加而升高。这就不难解释本实验中的材料(试样 1# ~ 5#)在 303K~ 773 K 区间的导电行为。对于图 4 中试样 1# ~ 3# 电导率在 773~ 923 K 区间附近发生突降的现象, 可能的原因是: 试样 1# ~ 3# 的致密度较低, 气孔较多, 环境中的自由态氧容易进入 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 内部占据晶格中原有的氧空位位置, 导致

材料的氧空位浓度降低, 从而造成材料的导电特性由带有氧空位的杂质电导逐渐转向本征电导。由于陶瓷材料的本征电导率比杂质电导率要小得多<sup>[10]</sup>, 因此, 试样 1# ~ 3# 的电导率在 773~ 923 K 区间附近存在一个突降过程。继续升温, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 又重新开始失氧, 材料内部晶格的氧空位浓度增加, 带有氧空位的杂质电导重新占据主导地位, 导致材料的电导率迅速增加。对于图 5 中的试样 4# 和 5#, 由于材料的致密度较高, 环境中的自由氧除可能占据试样表层的氧空位位置外, 很难扩散进入材料内部, 因此, 在整个升温过程中, 材料的氧空位杂质电导始终处于主导地位, 材料的电导率随温度的升高而增加。

为证明这种推测, 实验中还对 1 473 K 下制备的试样 1# 和 2# 在 Ar 气氛下进行了电导率测试, 其与空气条件下测试的电导率测试结果对比如图 5 所示。不难发现, 当试样在惰性气氛下测试时, 其

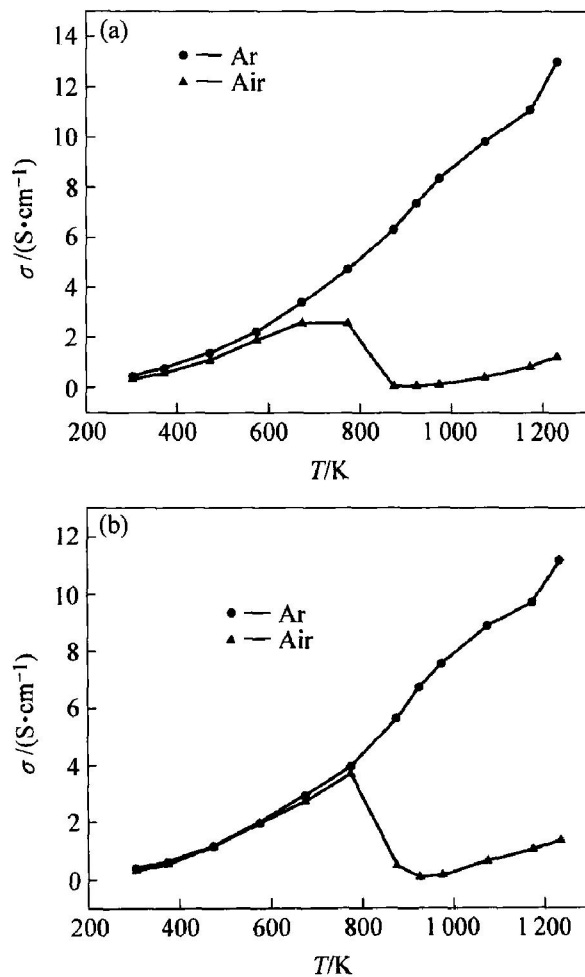


图 5 不同测试气氛下 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
复合陶瓷的电导率-温度曲线

Fig. 5  $\sigma$ - $T$  plots for CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
composite ceramics tested in various atmosphere  
(a) —10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) —0.5CaO/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

电导率普遍优于在空气气氛下的测试结果。而且, 试样的电导率在整个升温过程中一直随温度的增加而上升, 并没有出现突变现象, 1 233 K下测得的数值较空气条件下测得的高 10 倍以上。这主要是因为, 在惰性气氛下, 材料内部的氧空位没有或者只有少量被环境氧所占据, 在整个升温过程中带有氧空位的杂质电导始终处于主导地位, 因此材料的电导率一直随温度的升高而增加。

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷在空气气氛下的加热过程中存在吸氧/失氧行为<sup>[13]</sup>。本实验对在空气下烧结后的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷粉末进行 TG 分析, 以确定其氧损失量。实验结果如图 6 所示。

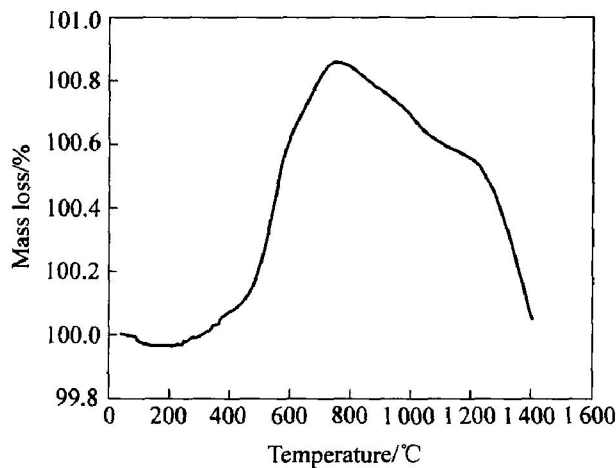
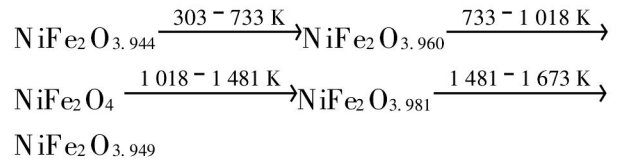


图 6 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末在空气中的 TG 曲线

Fig. 6 TG curve of 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder in air

从图 6 可以看出, 试样在室温至 491 K 之间存在质量损失行为, 其质量损失率约为 0.036%, 这主要与材料中水分的蒸发有关。试样在升温过程中首次质量增加始于 491 K, 结束于 733 K, 质量增加率约为 0.246%; 第二次质量增加始于 733 K, 结束于 1 018 K, 质量增加率约为 0.644%; 在 1 018~1 673 K 之间, 连续出现两次质量损失现象。第一次质量损失始于 1 018 K, 结束于 1 481 K, 质量损失率为 0.306%; 第二次质量损失始于 1 481 K, 结束于 1 673 K, 质量损失率约为 0.503%。升温阶段净质量增加率达到 0.081%。如果假设 491 K 以后, 整个升温过程 NiO 不参与质量增加、损失反应, 而且 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的质量增加、损失仅限于氧的得失, 则第一和第二次质量增加过程中氧的增加量分别为 0.015% 和 0.040%, 第一次和第二次降温过程中氧的减少量分别为 0.019% 和 0.032%。如果认为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 1 018 K 附近氧含量达到饱和, 则在空气中升温, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 体系内的质量增加、损失过程所引起的结构式的变化可表示为



因此, 可认为本实验条件下制备的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷是一种含有大量氧空位的非正常化学剂量配比化合物。其中, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在室温下的分子式应为 NiFe<sub>2</sub>O<sub>3.944</sub>。此外, 从图 6 中可得出, 在 303~1 233 K 电导率测试温度范围内, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷在空气气氛中存在先吸氧后失氧的过程。这也是低致密 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷材料电导率在某一温度区间内发生突变的重要原因。

将表 1 中 873~1 233 K 之间的电导率数据取对数后对温度的倒数作图, 由最小二乘法拟合得到的各试样的电导活化能  $E$ 、常数  $\sigma_0$  以及各组数据的线性线性相关系数和电导率列于表 2。

表 2 CaO/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 试样  $\ln\sigma-T^{-1}$  直线关系拟合结果

Table 2 Fitting results of  $\ln\sigma-T^{-1}$  linear relations for CaO/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) samples

Sample No.	$w(\text{CaO})/\%$	$\sigma_0/(S \cdot \text{cm}^{-1})$	$E/\text{eV}$	Correlation factor	Electrical conductivity at 1 233 K / ( $S \cdot \text{cm}^{-1}$ )
1#	0	8.54	0.22	0.993 3	1.03
2#	0.5	11.31	0.21	0.993 8	1.21
3#	1	17.29	0.20	0.995 7	1.35
4#	2	21.93	0.16	0.989 9	16.29
5#	4	16.81	0.18	0.986 1	13.57

从表 2 可以看出, 相同烧结工艺的试样, 随着 CaO 含量的增加, 材料的电导活化能明显减小,  $\sigma_0$  逐渐增大。添加 2% CaO 的试样, 其电导活化能达到最小为 0.16 eV,  $\sigma_0$  达到最大为 21.93 S/cm。由式(1)可知, 活化能的减小导致材料电导率的增加, 这与本实验结果是完全吻合的。由式(2)可知,  $\sigma_0$  是由描述材料晶体结构和晶格缺陷的多种材料参数共同决定的, 它近似反映了这些材料参数随温度的变化程度; 此外,  $\sigma_0$  也可看成是温度  $T$  趋于无穷大时材料的电导率, 随着温度的降低, 异性离子对载流子的束缚逐渐增强, 电导率从极限值  $\sigma_0$  开始逐渐降低, 因而  $\sigma_0$  较大的材料在高温下就有可能具有较高的电导率<sup>[14]</sup>。

### 2.3 烧结温度对 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷电导率的影响

图 7 所示为 1 473 和 1 573 K 下烧结试样 1# 和

4<sup>#</sup> 的电导率测试结果。其中图 7(a) 和 (b) 分别对应于试样 1<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 的电导率随温度变化曲线。实验发现, 提高烧结温度能够有效提高材料的电导率。其中试样 1<sup>#</sup> 的电导率增幅最大。1 573 K 下烧结所得试样在 1 233 K 下的电导率达到 15.30 S/cm, 较 1 473 K 烧结所得试样提高了近 15 倍, 后者仅为 1.03 S/cm。而试样 4<sup>#</sup> 在提高烧结温度后, 1 233 K 下的电导率也增加了 2.67 S/cm。对于试样 1<sup>#</sup>, 其在 1 573 K 下烧结获得的致密度达到 90.11%, 这说明该材料电导率的提高主要源自于材料致密度的增加。而对于试样 4<sup>#</sup>, 其在 1 573 K 下烧结获得的致密度为 97.33%, 低于 1 473 K 下获得的 98.53% 的致密度, 但是, 提高烧结温度将导致材料晶粒尺寸增大, 晶界电阻减小, 从而提高材料的电导率<sup>[15]</sup>。

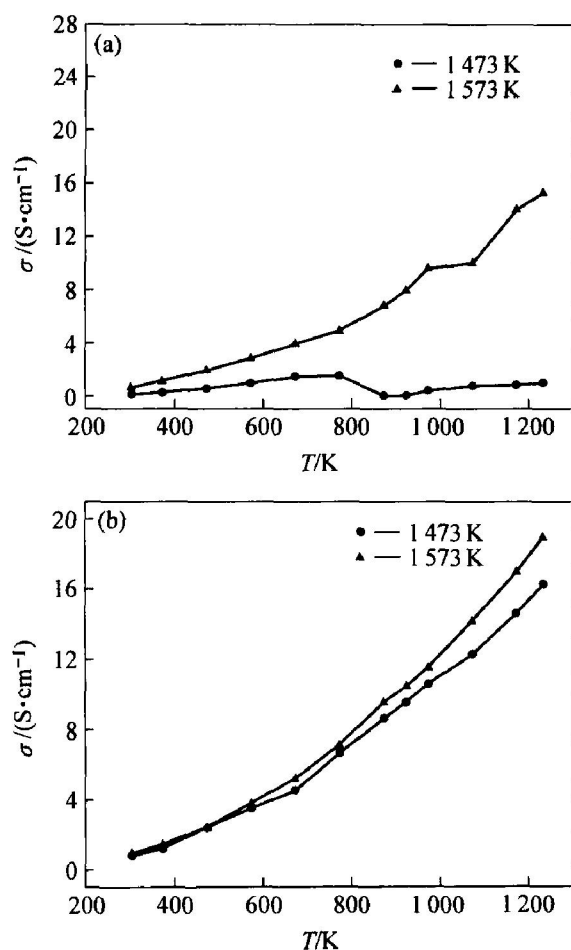


图 7 不同温度下烧结所得 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的电导率-温度曲线

**Fig. 7**  $\sigma$ - $T$  plots for CaO doped 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite ceramics sintered at various temperature (a) -10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (b) -2% CaO/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

### 3 结论

1) 在 CaO 含量为 0~ 4% 的范围内, CaO 掺杂

的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的 X 射线衍射谱仅有 NiO 和 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的衍射峰, 且 CaO 的添加没有明显改变 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 或 NiO 的晶体结构。

2) 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷试样在空气中, 从室温至 1 018 K 出现明显的质量增加现象, 质量增加率约为 0.890%; 从 1 018 K 至 1 673 K 出现明显的质量损失现象, 质量损失率约为 0.809%; 整个升温阶段净质量增加率达到 0.081%。

3) 1 473 K 下烧结的 CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷的电导率随温度的变化特征与 CaO 含量有关。当 CaO 含量为 0~ 1% 时, 电导率随温度的升高而逐渐增加, 随后在 773~ 923 K 出现 1~ 2 个数量级的突降, 然后重新随温度的升高而缓慢上升。造成上述这种现象的主要原因与 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在高温下发生得氧和失氧反应有关。CaO 含量为 2% 和 4% 时, 电导率在 298~ 1 233 K 内随着温度的升高而增加。0~ 4% CaO 含量范围内, 2% CaO 掺杂 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合陶瓷在不同测试温度下均具备最高电导率, 1 233 K 下达到 16.29 S/cm, 远高于未掺杂试样的 1.03 S/cm。

4) 烧结温度由 1 473 K 提高到 1 573 K 时, 未掺杂试样致密度提高 15.3%, 1 233 K 下的电导率提高近 15 倍; 2% CaO 掺杂试样的致密度降低 1.2%, 1 233 K 下的电导率略有提高。

### REFERENCES

- [1] Gray P T. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes [A]. Miller R E. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1986: 309 - 320.
- [2] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展 [J]. 轻金属, 2001(5): 26 - 29.  
LIU Ye-xiang. Advance on the research and development of inert anode and wettable cathode in the aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2001(5): 26 - 29.
- [3] Pawlek R P. Inert anodes: an update [A]. Schneider W. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 2002: 449 - 456.
- [4] Ghosh A, Das S K, Biswas J R, et al. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminum spinel [J]. Ceramics International, 2000, 26(6): 605 - 608.
- [5] Ritwik S, Kumar D S, Goutam B. Effect of addition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of reaction sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinels [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1243 - 1250.

- [6] 焦万丽, 张磊, 姚广春, 等.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  及添加  $\text{TiO}_2$  的尖晶石的烧结过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1150 - 1153.  
JIAO Wan-li, ZHANG Lei, YAO Guang-chun, et al. Sintering process of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel with and without  $\text{TiO}_2$  adding[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1150 - 1153.
- [7] 席锦会, 刘宜汉, 姚广春.  $\text{MnO}_2$  对镍铁尖晶石型惰性阳极材料性能的影响[J]. 功能材料, 2005, 36(3): 374 - 376.  
XI Jin-hui, LIU Yi-han, YAO Guang-chun. Effect of  $\text{MnO}_2$  on properties of inert anode of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  spinel [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(3): 374 - 376.
- [8] 赖延清, 张刚, 刘业翔, 等. 金属含量对  $\text{Cu-Ni-NiFe}_2\text{O}_4$  金属陶瓷导电性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(6): 880 - 884.  
LAI Yan-qing, ZHANG Gang, LIU Ye-xiang, et al. Effect of adding Cu-Ni on mechanical capacity and electrical conductivity of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermets [J]. Journal of Central South University (Natural Science), 2004, 35(6): 880 - 884.
- [9] 张雷, 周科朝, 李志友, 等. 气氛对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷烧结致密化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1002 - 1006.  
ZHANG Lei, ZHOU Ke-cao, LI Zhi-you, et al. Effect of atmosphere on densification in sintering nickel ferrite ceramic for aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1002 - 1006.
- [10] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002. 212 - 213.  
GUAN Zhen-duo, ZHANG Zhong-tai, JIAO Jin-sheng. Physical Capability of Inorganic Materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002. 212 - 213.
- [11] Junzo T, Toyohiko I. Effect of additives on magnetization of ferrites[A]. Hiroshi W. Ferrite: Proceedings of International conference[C]. Tokyo: D Reidel Publishing Company, 1980: 178 - 181.
- [12] 张刚, 李劫, 赖延清, 等. 烧结气氛对  $\text{Ni-Fe}$  尖晶石陶瓷致密化和导电性能的研究[J]. 功能材料, 2005, 36(11): 1709 - 1711.  
ZHANG Gang, LI Jie, LAI Yan-qing, et al. Effect of sintering atmosphere on the relative density and conductive properties of  $\text{Ni-Fe}$  spinel ceramics[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(11): 1709 - 1711.
- [13] Stephanie C, Philippe T, Isabelle P, et al. Preparation conditions of pure and stoichiometric  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  bulk ceramics[J]. Solid State Sciences, 2004, 6(8): 791 - 798.
- [14] 李英, 龚江宏, 唐子龙, 等. 添加剂对  $\text{ZrO}_2$  材料高温电导率的影响[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(6): 705 - 710.  
LI Ying, GONG Jiang-hong, TANG Zi-long, et al. Effect of additive on the high-temperature conductivity of  $\text{ZrO}_2$  materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(6): 705 - 710.
- [15] 吴楨, 曾照强, 胡晓清, 等. 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  陶瓷的制备及其电导率[J]. 电源技术, 2003, 27(S1): 210 - 212.  
WU Zhen, ZENG Zhao-qiang, HU Xiao-qing, et al. Preparation and conductivity of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ceramic[J]. Chinese Journal of Power Source, 2003, 27(S1): 210 - 212.

(编辑 龙怀中)