

# La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导电陶瓷高温电阻率的测试和研究<sup>①</sup>

李友芬 孙根生 武世民 黄芝英 顾学范

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

**摘要** 研究了不同组成的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导电陶瓷的高温电阻率, 结果表明: (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-a</sub>·(X<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>a</sub>·CuO 及 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-2a</sub>·(X<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2a</sub>·CuO 具有较低的高温电阻率。由于兼有金属导电机制和半导体导电机制, 且两种导电机制随温度变化的作用相反, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导电陶瓷在室温到 1000 °C 的温度范围内电阻率变化不大。

**关键词** La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导电陶瓷 惰性阳极 高温电阻率

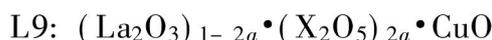
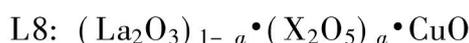
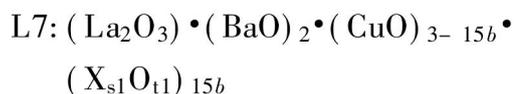
根据文献[1]中的热力学分析及讨论, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以作为惰性阳极的候选材料, 实验研究<sup>[2]</sup>表明电极的最低室温电阻率的组成为 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-a</sub>·(X<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>a</sub>·CuO。但是, 熔盐电解法制取铝是在 1273K 下进行的。在电解中, 阳极大部分浸入高温电解质溶液中, 又有部分露在电解质溶液之上并与导电排相接, 这就要求阳极高温导电性不仅要好, 并且随温度的变化也不宜太大。为此, 我们测定了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导电陶瓷的高温电阻率。

## 1 测试方法

样品按文献[2]所用的方法烧结后, 置于碳硅棒炉内, 用四引线法由恒电位仪改装成的恒电流仪对其高温电阻率进行测量。

## 2 实验结果及讨论

根据文献[2]的实验结果, 选择烧结性能良好的 L7 及室温电阻率较低(10<sup>-2</sup> Ω·cm 数量级)的 L8、L9 两成分进行高温电阻率测量, 其组成分别如下:



其中 X<sub>s1</sub>O<sub>t1</sub> 为某一氧化物, 用作部分替代 CuO; X<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为部分替代 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的某五价氧化物; a 是 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被部分替代的某一化学计量值; b 是 CuO 被部分替代的某一化学计量值。

### 2.1 L7 的高温导电性能

在文献[2]中, 成分为 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·(BaO)<sub>2</sub>·(CuO)<sub>3-15b</sub>·(X<sub>s1</sub>O<sub>t1</sub>)<sub>15b</sub> 的试样的室温电阻率很大, 为 1.28 × 10<sup>4</sup> Ω·cm, 但仍属于半导体范围, 而且烧结性能较好, 易于成型。因此, 值得对其高温电阻率性能进行考察。

L7 电阻率随温度变化的关系曲线见图 1。由图 1 可见, 样品的电阻率随温度的升高而降低。这种变化符合半导体的导电规律, 可以认为: 当温度升高时, 载流子的平均速度加快, 可以很快地掠过杂质离子, 散射较少, 平均自由时间增加, 因此载流子的迁移率随温度上升而上升<sup>[3]</sup>。样品的电阻率在温度不太高的范围内随温度升高下降很快, 400 °C 以后电阻率变化则比较缓慢, 在 1000 °C 时电阻率降到了 6.6 Ω·cm, 与室温测量值相比, 电阻率降低了 4 个数量级。

半导体的电阻率与温度存在如下关系<sup>[4]</sup>:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{U}{2.303 K} \cdot \frac{1}{T}$$

① 收稿日期: 1995-10-17; 修回日期: 1996-02-14 李友芬, 女, 32 岁, 讲师, 博士研究生

式中  $U$  为电导活化能, eV;  $K$  为波尔兹曼常数。

从式中可以看出, 半导体的电阻率一般都随温度升高而有所下降, 电阻率的对数值  $\ln \rho$  与  $1/T$  成直线关系。由测量数据作出  $\ln \rho$  与  $1/T$  的关系曲线, 见图 2。在图 2 中, 直线的相关系数达到 0.98, 说明各点还比较符合式中所确定的直线关系。从图 1、图 2 中可见, 样品非常符合半导体的导电规律。因此, 可以认为  $(\text{La}_2\text{O}_3) \cdot (\text{BaO})_2 \cdot (\text{CuO})_{3-15b} \cdot (\text{X}_{s1}\text{O}_{t1})_{15b}$  为典型的半导体型导电机理。

### 2.2 L8 和 L9 的高温导电性能

对 L8 及 L9 二个样品作高温导电性能测量, 结果见表 1。由所测数据作出电阻率随温

度变化的曲线, 如图 3 所示。由图中曲线可知, 在低于 600 °C 时, 随温度的上升电阻率增加, 呈现正的温度系数。根据金属导体的导电机理, 由于温度的增加, 晶格散射加强, 载流子迁移率下降, 从而导致电阻率的增加<sup>[5]</sup>。因此, 试样在低于 600 °C 时电阻率随温度的变化以金属导电机理的电阻率随温度变化的特征为主。在 600 °C 以后, 样品电阻率的变化呈下降趋势, 呈现负温度系数, 符合半导体导电机理。所以, 在高于 600 °C 时, 试样电阻率随温度的变化以半导体导电机理的电阻率随温度变化的特征为主。高温电阻率测定的结果表明, L8 及 L9 兼有金属导电特征和半导体导电特征。但是, 温度对电阻率的影响与这两种导电特征恰好相反, 正是由于这两种对电阻率影响相反的作用机制存在, 电阻率虽然随温度变化有所起伏, 但变化的绝对值是很小的。L9 的电阻率比 L8 要大一些, L8 的高温电阻率基本上处在  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  级水平。

表 1 L8、L9 在不同温度下的电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

温度 / °C	L8				L9			
	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\rho$	$\rho_1$	$\rho_2$	$\rho_3$	$\rho$
100	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.09	0.09	0.09
200	0.06	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09
300	0.06	0.06	0.06	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09
400	0.06	0.07	0.07	0.07	0.11	0.11	0.11	0.11
600	0.07	0.07	0.07	0.07	0.13	0.13	0.13	0.13
800	0.07	0.07	0.06	0.07	0.12	0.12	0.12	0.12
1000	0.03	0.03	0.04	0.03	0.10	0.09	0.09	0.10

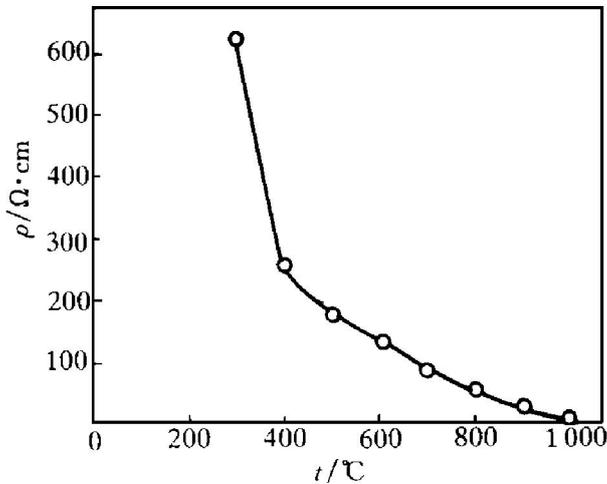


图 1 L7 电阻率随温度变化曲线

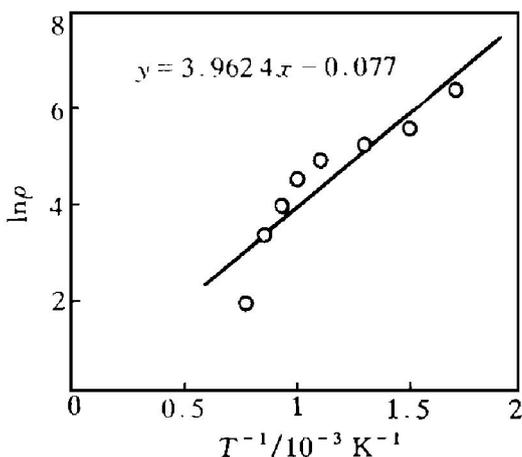


图 2 L7 电阻率的对数  $\ln \rho$  与  $1/T$  关系曲线

在 L8 的温度曲线中, 100~ 600 °C 之间的平均温度系数为  $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$ , 而在 600~ 1000 °C 之间平均温度系数则为  $-10^{-5} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$ , 故 L8 的电阻率在整个温度范围内变化很小。但是, 国内外研究得比较成熟的  $\text{SnO}_2$  基惰性阳极的电阻率随温度变化却非常大, 其平均温度系数近似于  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^{-1}$ ; 而且温度越低, 其温度系数也越大。因此, 尽管  $\text{SnO}_2$  在 1000 °C 时电阻率较低, 但作为惰性阳极, 为减少槽电压的升高, 不仅要求与熔盐相接触部分的电阻率要低, 而且在电解液上部温度较低区域的电阻率也要低, 即随温度变化

不宜太大。故  $\text{SnO}_2$  基陶瓷的电阻率随温度变化的特征不如 L8 样品好。

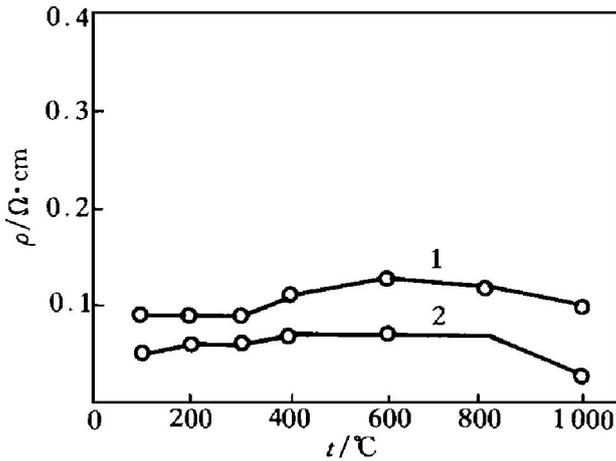


图3 L8及L9电阻率随温度变化的曲线  
1—L9(1150 °C); 2—L8(1150 °C)

### 3 结论

(1) 样品  $(\text{La}_2\text{O}_3) \cdot (\text{BaO})_2 \cdot (\text{CuO})_{3-15b} \cdot (\text{X}_{s1}\text{O}_{t1})_{15b}$  的电阻率随温度变化呈负的温度系

数,其导电机制为典型的半导体型导电。

(2)  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-a} \cdot (\text{X}_2\text{O}_5)_a \cdot \text{CuO}$  和  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-2a} \cdot (\text{X}_2\text{O}_5)_{2a} \cdot \text{CuO}$  在温度低于 600 °C 时呈现以金属导电机制为主的特征,在温度高于 600 °C 时则呈现以半导体导电机制为主的特征。样品在室温下电阻率很小<sup>[2]</sup>,仅为  $10^{-2}$  数量级水平,表明样品既有半导体导电性又有金属导电性,但它们的电阻率随温度变化的趋势恰好相反。正是由于这两种相反的作用,电极材料在整个升温过程中电阻率变化不大,是一种比较理想的电极材料。

### 参考文献

- 1 李友芬,武世民,黄芝英,顾学范. 轻金属, 1994, (12): 17-20.
- 2 李友芬,黄芝英等. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 135-137.
- 3 李标荣,莫以豪,王筱珍编. 无机介电材料. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 174-177.
- 4 薛济来,邱竹贤. 东北工学院, 1990, (67): 362-365.
- 5 王云珍编著. 半导体. 北京: 科学出版社, 1986: 33-38.

## MEASUREMENT AND STUDY OF RESISTIVITY OF CONDUCTIVE CERAMICS BASED ON $\text{La}_2\text{O}_3$ AT HIGH TEMPERATURE

Li Youfen, Sun Gensheng, Wu Shimin, Huang Zhiying, Gu Xuefan  
*Department of Physicochemistry,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*

**ABSTRACT** The resistivities at high temperature were studied of conductive ceramics based on  $\text{La}_2\text{O}_3$  with different compositions. The results showed that those of  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-a} \cdot (\text{X}_2\text{O}_5)_a \cdot \text{CuO}$  and  $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-2a} \cdot (\text{X}_2\text{O}_5)_{2a} \cdot \text{CuO}$  are relatively low. The resistivity change is very small between room temperature and 1000 °C because the samples possess conductive mechanisms of both metal and semiconductor, and these two kinds of mechanisms act contrary with the change of temperature.

**Key words** conductive ceramics based on  $\text{La}_2\text{O}_3$  inert anode resistivity at high temperature

(编辑 李 军)