

La₂O₃ 基导电陶瓷室温电阻率的测试与研究^①

李友芬 黄芝英 孙根生 武世民 顾学范
(北京科技大学理化系, 北京 100083)

摘 要 主要研究 La₂O₃ 基导电陶瓷的组成对其烧结性能及室温电阻率的影响。结果表明, 组成为 (La₂O₃)_{1-a}•(X₂O₅)_a•CuO 的陶瓷具有良好的烧结性能以及最佳的室温电阻率。
关键词 La₂O₃ 导电陶瓷 惰性阳极 室温电阻率

根据热力学数据的全面分析和比较^[1], La₂O₃ 适合于作惰性阳极的候选材料, 但纯粹的 La₂O₃ 不导电, 而且粉末质地松软, 难以成形和烧结, 故选择了 CuO 和其它化合价高于或低于 La³⁺ 的氧化物作为添加剂。成分的选择根据是: 有利于提高样品的导电能力, 改善样品的烧结性能, 同时在烧结过程中形成复杂的化合物以提高样品在电解液中的抗腐蚀性。

1 样品的制备和测试方法

将选配的原料烘干研磨, 过 200 目筛, 配料并充分搅匀, 添加适量粘结剂, 在一定的压力下冷压成形。在碳化硅电阻炉中缓慢升温, 在指定的烧结温度下恒温烧结 6 h, 缓慢降温至室温。将烧结后的试样经砂纸打磨, 采用传统的四探针法测试样品的室温电阻率。

2 成分选择实验与结果

2.1 成分的选择

选择 La₂O₃ 为主要成分, CuO 为添加成分, 在此基础上加入四种高价氧化物部分代替 CuO, 具体组成如表 1 所示。
表 1 中 X_{S1}O_{t1}、X_{S2}O_{t2}、X_{S3}O_{t3} 和 X_{S4}O_{t4} 为部分替代 CuO 的某些高价氧化物, *b* 是 CuO

表 1 氧化物陶瓷成分配比表	
名称	成分
L1	La ₂ O ₃ •CuO
L2	(La ₂ O ₃)•(CuO) _{1-5b} •(X _{S1} O _{t1}) _{5b}
L3	(La ₂ O ₃)•(CuO) _{1-5b} •(X _{S2} O _{t2}) _{5b}
L4	(La ₂ O ₃)•(CuO) _{1-5b} •(X _{S3} O _{t3}) _{5b}
L5	(La ₂ O ₃)•(CuO) _{1-5b} •(X _{S4} O _{t4}) _{5b}
L6	(La ₂ O ₃) ₂ •(BaO)•(CuO) _{1-5b} •(X _{S5} O _{t5}) _{5b}
L7	(La ₂ O ₃)•(BaO) ₂ •(CuO) _{3-15b} •(X _{S1} O _{t1}) _{15b}

被部分替代的某一化学计量值。其中, L1 的结构较为简单, 只有 La₂O₃ 和 CuO, 主要考察这两者组成的氧化物陶瓷的导电性能如何。L6 和 L7 是参照超导成分 La₂BaCuO 的结构, 研究其室温的导电性能。考虑到 Cu²⁺ 的电极电位较正, 如果进入电解液中就会优先于 Al³⁺ 在阴极上析出, 这样会对铝产品造成污染, 所以对样品中的 CuO 进行部分替代。在 L2、L3、L4 和 L5 中分别用四种不同的高价氧化物部分代替 L1 中的 CuO, 替代量相同。所选用替代氧化物中的金属离子的电极电位较 Cu²⁺ 负, 使它们较 Cu²⁺ 不易在阴极析出。另外, 替代物可能与 La₂O₃ 和 CuO 形成复杂化合物, 以改善样品的抗腐蚀性能。现对七种烧结样品的室温电阻率进行测试。
2.2 室温电阻率测量结果及讨论
将已经配制成的样品分别在 1 100, 1 150, 1 200, 1 250 及 1 300 °C 不同的烧结温度下烧成

① 收稿日期: 1995- 04- 19; 修回日期: 1995- 07- 25 李友芬, 女, 33 岁, 讲师, 博士

后, 进行室温电阻率的测量, 结果见表 2。

表 2 不同烧结温度下的室温电阻率(Ω·cm)

烧结温度 /℃	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300
L1	0. 75	1. 85	1. 75	0. 63	熔
L2	6. 25	10. 63	10. 88	$9. 98 \times 10^3$	$5. 04 \times 10^2$
L3	$2. 44 \times 10^2$	$1. 45 \times 10^2$	$1. 10 \times 10^2$	16. 80	14. 00
L4	$> 10^7$	$> 10^7$	$> 10^7$	$> 10^7$	$> 10^7$
L5	24. 72	21. 88	16. 20	7. 38	6. 38
L6	粉	粉	粉	粉	粉
L7	$4. 97 \times 10^6$	$1. 28 \times 10^4$	$> 10^7$	$3. 96 \times 10^4$	$5. 98 \times 10^4$

每个样品的数据为在每个样品上 10 多个点测量结果的平均值。从中可知, L1 的室温电阻率最低, 说明 CuO 的加入对 La₂O₃ 的导电性能有着决定性的影响, 样品在试验烧结温度范围内对电阻率影响不很大。

从 L2、L3、L4 及 L5 的电阻率来看, 其中 L4 已超出半导体的范围成为绝缘体。L2 和 L5 的电阻率略有增加, 但 L3 增加得比较多, 说明用这些氧化物替代氧化铜是不适宜的。从 L6 和 L7 来看, 其室温下的电阻率非常大, 不再作进一步研究。因此, La₂O₃·CuO 为最佳组成。

3 La₂O₃·CuO 的晶体结构分析

选取 L1 烧结后的样品作 X 射线衍射分析, 测试条件为 CuK_α, 50kV, 80mA, 狭缝宽度为 0.09°, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围 5~80°, 所得衍射图见附图。根据衍射线数据, 得知 L1 样品中存在正交晶系, 为钙钛矿型和 K₂NiF₄ 型混合相^[2, 3], 在钙钛矿结构中存在 CuO₆ 八面体, 且在 K₂NiF₄ 型结构中存在 CuO₄ 平面^[4], 这样的结构在样品的导电性能中起着重要作用。

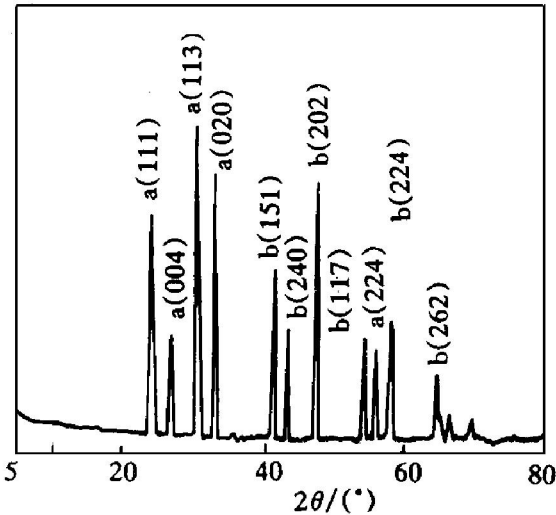
4 烧结性能的改进

4.1 电极组成

根据 L1 的实验结果, 虽然其电阻率较低,

但有微弱的掉粉现象, 长期放置可能会引起粉化。

为解决这一问题, 设法对其组成进行适当的调整。在 La₂O₃·CuO 的基础上, 参考第一批实验结果, 用某一五价氧化物代替 La₂O₃·CuO 中部分 La₂O₃, 替代量逐渐增加, 如表 3 所示。表中, X₂O₅ 为部分代替 La₂O₃ 的某一五价氧化物, *a* 是 La₂O₃ 被部分代替的某一化学计量值, *b* 为 CuO 被部分替代的某一化学计量值。



附图 La₂O₃·CuO 的 X 射线衍射图谱
a—钙钛矿型结构; b—K₂NiF₄ 型结构

表 3 样品的成分配比

名称	成分
L8	(La ₂ O ₃) _{1-<i>a</i>} ·(X ₂ O ₅) _{<i>a</i>} ·CuO
L9	(La ₂ O ₃) _{1-2<i>a</i>} ·(X ₂ O ₅) _{2<i>a</i>} ·CuO
L10	(La ₂ O ₃) _{1-3<i>a</i>} ·(X ₂ O ₅) _{3<i>a</i>} ·CuO
L11	(La ₂ O ₃) _{1-3<i>a</i>} ·(X ₂ O ₅) _{3<i>a</i>} ·(CuO) _{1-3<i>b</i>} ·(X ₂ O ₅) _{3<i>b</i>}

4.2 实验结果与讨论

样品的制备及烧结过程同前所述, 实验结果见表 4。由表可见, X₂O₅ 部分代替 La₂O₃ 后, 样品的电阻率进一步降低, 达 0.05 Ω·cm; 但随替代量的增加, 电阻率有所增加。替代量最少的 L8 样品, 其电阻率最低。我们选择结果较好的 L8 和 L9 样品送到中国计量科学院进行室温电阻率测量, 测量的结果为: L8 样品的电阻率为 0.0441 Ω·cm, L9 样品的电阻率为 0.0888 Ω·cm, 室温电阻率已达到 10⁻² Ω·cm

级。从这个数据来看, 试样可能已不仅仅是半导体导电性质, 还有一定程度的金属导电性。而目前国内外研究比较多的 SnO_2 基惰性阳极材料, 其室温电阻率为 $720\ \Omega\cdot\text{cm}^{[5]}$ 。因此, 我们研究的 La_2O_3 基惰性阳极材料的室温电阻率大大低于 SnO_2 基惰性阳极。

在表 4 的四个样品中, 很明显, L8、L9 和 L10 试样完全克服了 L1 试样中出现的掉粉现象, 具有很好的烧结外观。而 L11 试样在部分替代 La_2O_3 后进一步替代 CuO , 样品发生了粉化现象, 说明替代 CuO 对改善烧结性能效果不好。在 $1150\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品成型最好, 电阻率相对较小, 因此, 根据烧结现象和室温电阻率, 我们认为样品的最佳烧结温度为 $1150\ ^\circ\text{C}$ 。重新调整样品的组成后, 不仅样品的电阻率有所下降, 而且烧结性能也得到了改善。

表 4 不同烧结温度下的电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)

烧结温度/ $^\circ\text{C}$	L8	L9	L10	L11
1100	0.05	0.13	1.00	—
1150	0.05	0.19	1.13	—
1200	0.18	0.11	1.88	—
1250	0.08	0.06	0.50	—
1300	0.08	0.42	熔	—

5 结论

(1) 通过对 La_2O_3 基导电陶瓷的研究, 用 X_2O_5 部分替代 La_2O_3 后, $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-a}\cdot(\text{X}_2\text{O}_5)_a\cdot\text{CuO}$ 样品的室温电阻率最低, 并且完全克服了掉粉现象, 改善了烧结性能。

(2) 试样的 X 射线衍射分析表明, 样品的晶体结构以正交的钙钛矿和 K_2NiF_4 型为主。

(3) 试样最佳组成为 $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-a}\cdot(\text{X}_2\text{O}_5)_a\cdot\text{CuO}$, 最佳烧结温度为 $1150\ ^\circ\text{C}$, 最小的室温电阻率为 $0.0441\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

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 Tsuyoshi K, Takashi O *et al.* Jpn J Appl Phys, 1987, 26 (11): L1877–1880.

3 Lehuede, Darire. Compt Rend, 1973, 270C: 1011–1013.

4 张涛, 孙式方, 张民健等. 低温物理学报, 1987, 9(3): 177–179.

5 刘业翔. 熔盐化学——原理和应用. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 342.

MEASUREMENT AND STUDY OF RESISTIVITY
AT ROOM TEMPERATURE FOR La_2O_3 -BASED
CONDUCTIVE CERAMICS

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

ABSTRACT The influence of composition of La_2O_3 -based conductive ceramics on its sintering property and resistivity at room temperature was studied. It was found that the ceramics with composition of $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-a}\cdot(\text{X}_2\text{O}_5)_a\cdot\text{CuO}$ has the best sintering property and the lowest resistivity at room temperature.

Key words La_2O_3 -based conductive ceramics inert anode resistivity room temperature

(编辑 李军)