

Nb₂O₅ 掺杂 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的显微结构和导电性能

王 昊, 周科朝, 李志友

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以 NiO、Fe₂O₃ 和 Nb₂O₅ 为原料, 采用固相烧结法合成陶瓷粉体, 通过等静压—气氛烧结法制备 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20$) 陶瓷试样, 并对其导电性能测试。通过 XRD、SEM、EDX、FTIR 和 XPS 等分析手段对材料的物相组成、显微结构和微区成分进行表征, 研究 Nb₂O₅ 掺杂对陶瓷材料显微结构和导电性能的影响。结果表明: Nb₂O₅ 掺杂抑制 NiFe₂O₄ 基体中 NiO 相的出现, 过量时生成 FeNbO₄ 相; 适量掺杂($x=0.05$)有利于消除晶界孔隙, 提高陶瓷的烧结密度; 与未掺杂试样相比, 掺杂 Nb₂O₅ 的 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的导电性均得到很大改善, 其中掺杂量 $x=0.05$ 的 Ni_{0.95}Nb_{0.05}Fe₂O₄ 陶瓷试样在 1 233 K 的电导率较纯 NiFe₂O₄ 的提高 60%。

关键词: NiFe₂O₄; 导电性能; 物相组成; Nb₂O₅ 掺杂

中图分类号: TF821

文献标志码: A

Microstructure and electrical properties of Nb₂O₅-doping NiFe₂O₄ ceramic

WANG Hao, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you

(State Key Laboratory of Power Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The ceramic powders were synthesized by solid-state reaction method using nickel oxide, ferric oxide and niobium oxide as raw materials, and the Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10$ and 0.20) ceramic were prepared by isostatic pressing-atmosphere sintering method. The electronic conductivity of ceramics was tested. The phase composition, microstructure and microarea composition of ceramics were analyzed by XRD, SEM, EDX, FTIR and XPS. The effects of Nb₂O₅-doping on the microstructure and electrical properties of ceramics were investigated. The results show that the appearance of NiO phase in NiFe₂O₄ matrix is restrained during Nb₂O₅-doping. And an impurity phase of FeNbO₄ appears while excessive Nb₂O₅ is added. The right amount of doping ($x=0.05$) helps to eliminate the pores in grain boundaries and improves the sintering density of ceramics. Compared with the undoped samples, the conductivity performances of doped sample have been greatly improved. The conductivity of Ni_{0.95}Nb_{0.05}Fe₂O₄ sample increases by 60% compared with that of the undoped samples at 1 233 K.

Key words: NiFe₂O₄; electrical properties; phase composition; Nb₂O₅-doping

NiFe₂O₄ 尖晶石功能陶瓷已被广泛地应用于电极材料、磁性材料、催化材料和耐高温材料等诸多领域^[1-3]。近年来, NiFe₂O₄ 陶瓷作为半导体导电材料, 在耐高温电极和各类电子元件的应用也日趋增多, 其导电性能的提高和导电机理的探索也受到越来越多研

究者的重视。考虑陶瓷的烧结密度与其导电性能密切相关, 通过改善烧结工艺和添加氧化物烧结助剂来加强 NiFe₂O₄ 陶瓷相的烧结, 众多研究证实这是一种行之有效的方法。LIU 等^[4-5]研究了烧结气氛对 NiFe₂O₄ 陶瓷综合性能的影响, 发现与空气气氛相比, 氮气下

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030501); 国家自然科学基金创新团队资助项目(51021063)

收稿日期: 2012-01-09; **修订日期:** 2012-06-07

通信作者: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-88836264; E-mail: zhoke2@csu.edu.cn

烧结材料的烧结密度和导电性得到很大的改善; 高温下电导率的提升归因于陶瓷基体中 Fe²⁺浓度的增大。陶玉强等^[6]研究 Yb₂O₃ 和 Y₂O₃ 掺杂 NiFe₂O₄ 基陶瓷材料的导电性能, 发现适当稀土掺杂有利于消除陶瓷晶界孔隙, 提高材料的致密度, 但导电性却因晶界低电导率相 YbFeO₃ 和 YFeO₃ 的存在而呈下降趋势。BALAJI 等^[7]采用燃烧合成法研究了 Sn⁴⁺掺杂 NiFe₂O₄ 陶瓷, 材料的烧结密度和导电性得到提高, 其中 Ni_{0.4}Sn_{0.6}Fe₂O₄ 试样的性能最佳。本文作者认为低温下导电主要依赖电子在 Fe²⁺-Fe³⁺之间的跳跃, 高温下则依赖电子和空穴的共同作用, 导电性能的改善归结为掺杂引起复合物能带结构的改变, 导致导电活化能的降低。

高价态金属阳离子 Nb⁵⁺有利于改善 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的烧结性能和导电性能。MISHRA 等^[8]通过掺杂 Nb₂O₅ 制备出纳米晶铁酸镍, 发现适量掺杂改善了材料的导电性能, 界面处纳米非晶相的出现成为提高导电性的关键因素。SUN 等^[9]采用固相合成法, 研究了 (NiZn)Fe₂O₄ 陶瓷中掺杂 Nb₂O₅ 后材料的晶粒长大行为和磁滞特性, 发现晶粒尺寸随掺杂量的增加先减小后增大, 烧结密度也得到提高, 但对导电性能没有进行讨论。综上所述, 尽管掺杂 Nb⁵⁺有助于改善 NiFe₂O₄ 材料的烧结性能和导电性能, 但未见文献对其作用机制进行深入系统的分析。为此, 本文作者尝试采用固相合成法在 NiFe₂O₄ 陶瓷中添加不同含量的 Nb₂O₅, 重点研究材料的显微结构和导电性能, 并探讨其微结构和导电的内在联系, 以期为 NiFe₂O₄ 陶瓷导电材料的开发提供借鉴。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相烧结法合成 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ (x=0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20) 陶瓷粉末, 通过等静压-气氛烧结法制备陶瓷试样。将粉末原料 NiO (99.6%)、Fe₂O₃ (99.6%) 和 Nb₂O₅ (99.5%) 按设计比例配料, 装入载有 ZrO₂ 球、容量为 1 000 mL 的聚氨酯罐中, 以去离子水作分散剂, 于滚筒球磨机中球磨 8 h。混匀后取出放入干燥箱中 90 °C 干燥 12 h, 随后于空气中 1 200 °C 时煅烧 6 h, 得到 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ 陶瓷粉体。对合成粉体进行球磨破碎, 添加 1%PVA(质量分数)作为粘结剂, 采用冷等静压机压制成柱状(d 20 mm×40 mm), 压制

压力为 200 MPa, 压坯经脱脂后在 1 300 °C 氮气氛下烧结 4 h, 随炉冷却后得到陶瓷试样。

1.2 样品检测

采用阿基米德排水法(ASTM C373—88 (1999))测定烧结试样的体积密度, 测量前用细砂纸对样品进行表面打磨, 并经超声波清洗; 采用日本理学 Rigaku2550 型 X 射线衍射仪对样品进行物相组成分析; 采用 Hitachi S-4800 型扫描电镜和 EDX-GENESIS 型能谱仪对样品进行显微组织和微区成分分析; 采用 Nexus470 型傅里叶变换红外光谱仪对合成陶瓷粉末进行内部结构特征分析; 采用 VG Multilab-2000 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面元素成分和价态进行标定。

采用直流四端电极法测试材料在空气中的高温导电性能, 利用恒流源提供电流, 测量通过样品的电流强度和侧部两探针间的欧姆电压降, 试样电导率 σ 由式(1)计算, 每组样品电导率由两个以上试样的平均值求得。

$$\sigma = \frac{l}{\pi r^2} \times \frac{I}{U} \quad (1)$$

式中: r 为圆柱形试样的半径, cm; l 为侧部两探针间的距离, cm; U 为侧部两探针间的电压降, V; I 为通过试样的电流, A。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 所示为 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ (x=0, 0.05, 0.10, 0.20) 陶瓷样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 各样品以 NiFe₂O₄ 相为主, 峰型明显而尖锐。放大 NiFe₂O₄ 相主峰位(311)晶面发现, 掺杂后衍射峰轻微地左移, 且偏移量随着掺杂量的增加而增大。由于 Nb⁵⁺(0.70 Å)半径较 Fe³⁺半径(0.64 Å)和 Ni²⁺半径(0.69 Å)稍大, Nb⁵⁺固溶于陶瓷基体晶格中, 易导致晶格畸变, 使晶格常数增大, NiFe₂O₄(311)晶面晶格常数数据见表 1。当掺杂量 x 低于 0.10 时, XRD 谱中主要为 NiO 和 NiFe₂O₄ 的衍射峰, 且 NiO 相衍射峰随掺杂量增加而逐渐减弱, 说明掺杂可能抑制陶瓷基体中 NiO 相的生成; 当掺杂量 x 为 0.20 时, XRD 谱主要为 NiFe₂O₄ 和 FeNbO₄ 的衍射峰, NiO 衍射峰已趋于消失。

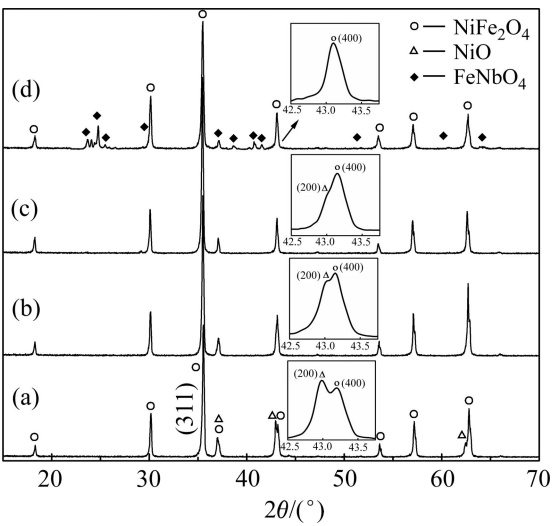


图 1 1 300 °C 氮气下烧结的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics sintered at 1 300 °C in N_2 : (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$

表 1 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的相应物理参数

Table 1 Physical parameters of $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics				
x	Lattice constant of NiFe_2O_4 , $a_{311}/\text{\AA}$	NiO volume fraction/%	Relative density/%	Average grain size/ μm
0	8.346	12.19	96.62	24.17
0.02	8.371	11.89	97.46	22.73
0.05	8.370	9.68	99.35	19.53
0.07	8.378	7.29	97.25	30.25
0.10	8.382	4.39	96.92	35.35
0.20	8.397	0	96.80	50.48

2.2 显微结构分析

图 2 所示为 1 300 °C 氮气气氛下烧结的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷抛光后表面的 SEM 像。从图 2 可以看出, 未掺杂试样陶瓷基体中出现 NiO 相。CORSO 等^[10]和 RHAMDHANI 等^[11]研究发现, NiFe_2O_4 陶瓷在

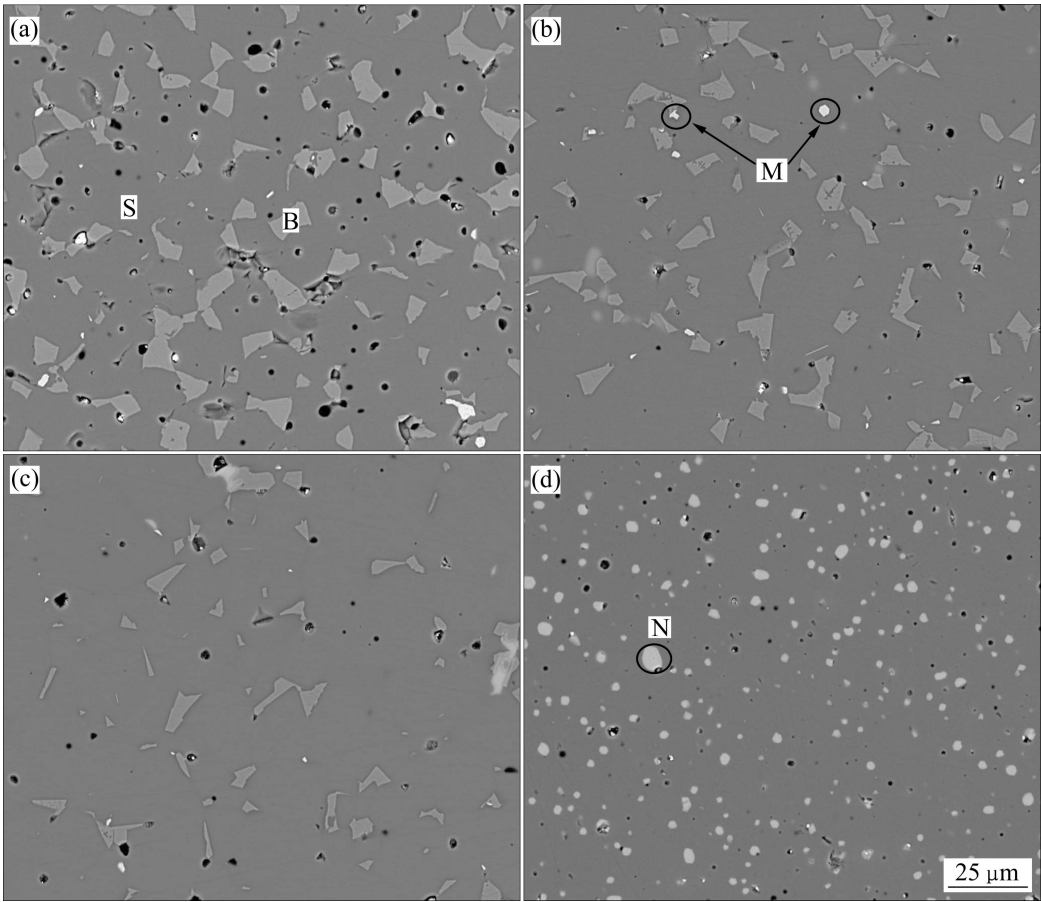


图 2 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品抛光后表面的 SEM 像

Fig.2 SEM images of polished $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics (S: spinel, B: bunsenite, M: metal, N: FeNbO_4 , black area: pore): (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$

低氧分压氮气下, 晶格中的部分氧离子容易脱离出来, 导致 NiFe_2O_4 陶瓷发生离解生成 NiO 相, 而 NiO 进一步离解生成 Ni 相。图 2 中孔隙处依附由 Ni 组成的金属相也证明了这一结论。另外, 基体中不规则多边形 NiO 相的含量随 Nb_2O_5 掺杂增加明显减少, 具体体积含量见表 1。当掺杂量 x 为 0.20 时, NiO 相消失, 取而代之的是近球状 FeNbO_4 相, 这与 XRD 分析结果一致。掺杂 Nb_2O_5 后, 陶瓷中原来聚集于相界处的气孔数目大幅减少, 气孔尺寸形状也趋于细小球化, 陶瓷的烧结致密化得到改善。

图 3 所示为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的断口形貌。由图 3 可知, 掺杂 Nb_2O_5 后陶瓷晶界整体变得清晰、平直, 断裂面平均晶粒尺寸也发生了明显的变化。通过 NanoMeasurer 软件统计计算出其平均晶粒尺寸, 具体数值见表 1。当掺杂量 x 为 0.05 时, 大部分气孔处于晶界和相界处, 陶瓷颗粒明显趋于细小均匀化, 晶粒尺寸由未掺杂试样的 $24.17\ \mu\text{m}$ 减小到 $19.53\ \mu\text{m}$; 当掺杂量 x 为 0.10 和 0.20 时, 孔隙多分布于陶瓷晶粒内部, 陶瓷颗粒出现非均匀长大, 晶粒尺寸快速增加, 最高时为 $50.48\ \mu\text{m}$ 。此外, 表 1 还给出了各样品的相对密度数据。从表 1 可以看出, 相对密度与晶粒尺寸呈现相反的变化趋势, 当掺杂量 x 为 0.05 时达到最高

值 99.35%。根据经典粉末烧结理论^[13], 粉体材料烧结驱动力是系统自由能的降低, 主要包括表面能和晶格畸变能, 前者指同气氛接触的颗粒和孔隙的表面自由能, 后者指颗粒内由于存在过剩空位、位错及内应力所造成的能量增高。 NiFe_2O_4 为 n-型半导体, 常态下氧离子数相对缺乏, 基体中存在一定的氧离子空位, Nb_2O_5 掺杂降低了其氧空位浓度, 同时 Nb^{5+} 取代 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 也伴随阳离子空位浓度的增加。少量掺杂阶段, 空位浓度相对减少, 离子扩散速率变缓, 晶粒长大受到抑制并趋于均匀; 过量掺杂阶段, 阳离子空位浓度起主导作用, 陶瓷晶格畸变程度加大, 离子扩散速率增大, 且大幅减少的第二相粒子 NiO 对烧结过程中的晶界迁移和晶粒长大的阻碍作用也明显减弱^[13], 导致晶粒尺寸异常长大, 原来晶界处的孔隙没有通过界面传质进一步球化就被颗粒掩盖成为晶内孔隙, 使得陶瓷相对密度有所下降。另外, 从断口形貌上看, 陶瓷相主要以穿晶断裂为主, 伴随少量的沿晶断裂, 说明陶瓷烧结致密化完全, 晶界界面结合紧密。

图 4 所示为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的 FTIR 谱。从图 4 可以看出, 未掺杂和掺杂 Nb_2O_5 试样谱峰整体变化不大, 两处明显的吸收峰分别位于 $603\ \text{cm}^{-1}(\nu_1)$ 和 $410\ \text{cm}^{-1}(\nu_2)$ 处, 分别对应铁氧体中四面体和八面体

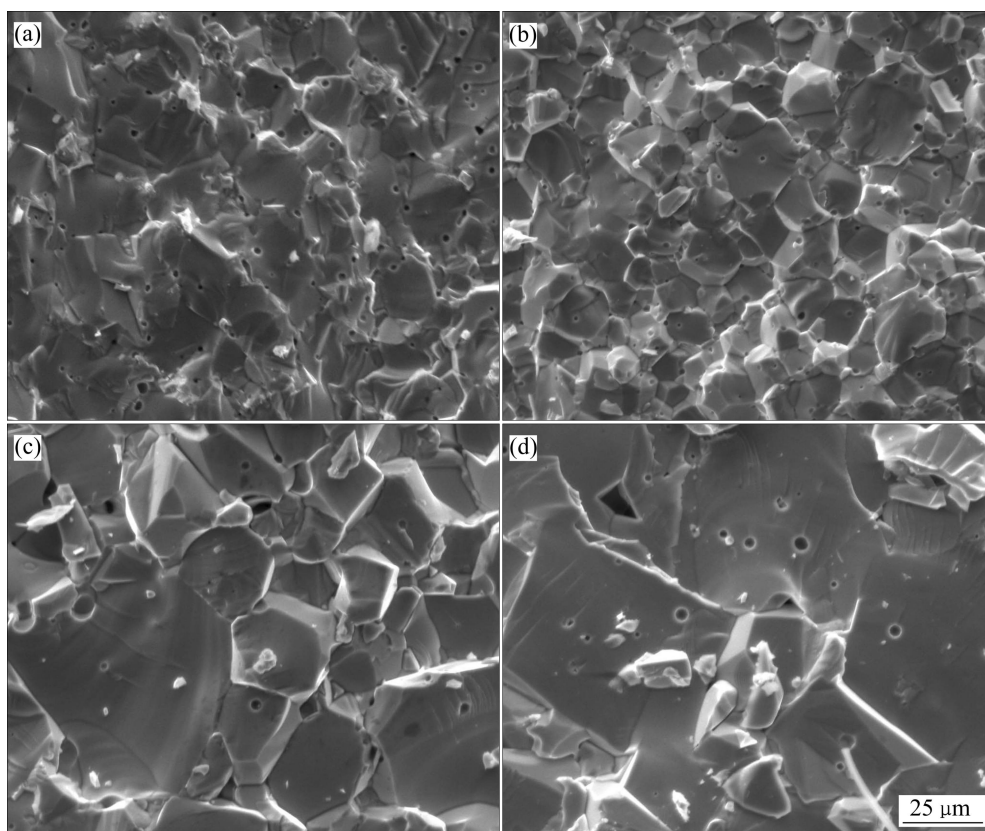


图 3 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的断口形貌

Fig. 3 Cross-section morphologies of $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.10$; (d) $x=0.20$

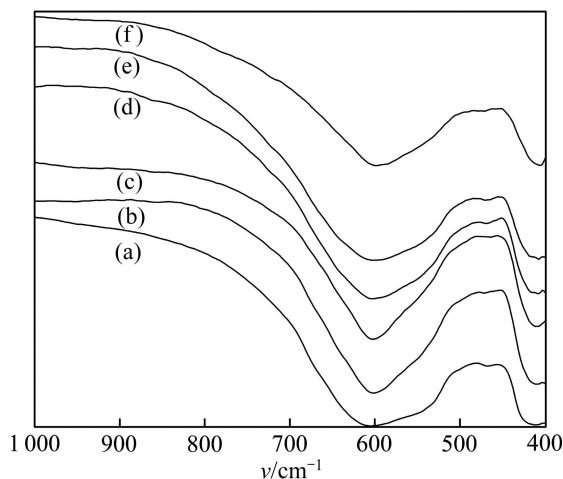
图 4 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics: (a) $x=0$; (b) $x=0.02$; (c) $x=0.05$; (d) $x=0.07$; (e) $x=0.10$; (f) $x=0.20$

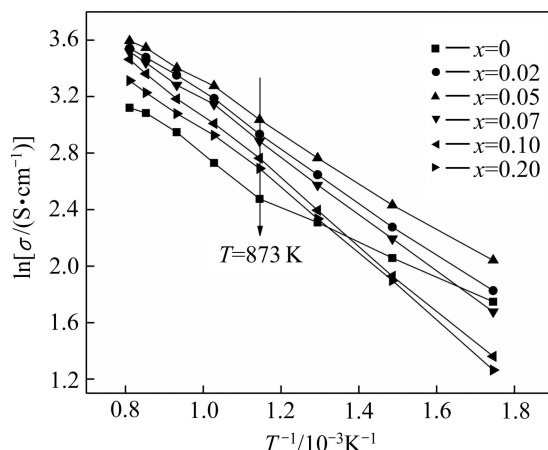
表 2 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的红外和导电活化能参数Table 2 Data on FTIR and activation energy (E) of $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics

x	FTIR data		Activation energy, E/eV
	ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	
0	603.6	412.7	0.178 9
0.02	601.7	410.8	0.157 2
0.05	601.7	408.9	0.144 0
0.07	603.6	408.9	0.163 5
0.10	601.7	406.9	0.170 0
0.20	597.9	405.0	0.160 6

$\text{Me}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[14-15], 谱带的移动方向与键长变化趋势相反^[16], 具体谱峰数据见表 2。 Nb_2O_5 掺杂使陶瓷样品的四面体和八面体特征谱带均发生了位移, 八面体位变化趋势尤为明显, 偏移量随掺杂量的增加而增大。烧结过程中, Nb^{5+} 进入铁氧体晶格后, 易固溶取代八面体 Fe^{3+} 或 Ni^{2+} ^[8], 改变了 $(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})$ 和 $(\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-})$ 的偶极距, 影响了原来键位的长程作用, 导致 B 位晶格体积膨胀, 造成 ν_2 向低波数方向移动 (412.7 cm^{-1} 移动到 405.0 cm^{-1})。

2.3 导电性能分析

图 5 所示为 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的 $\ln \sigma - T^{-1}$ 关系曲线。试样的电导率 σ 均随温度 T 的升高而增大, 呈现半导体导电特性, 符合 Arrhenius 公式的变化规律, 即

图 5 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷样品的 $\ln \sigma - T^{-1}$ 关系曲线Fig. 5 Plots of $\ln \sigma$ vs T^{-1} for $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics

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

式中: E 为导电活化能, 包括缺陷的形成能和迁移能两部分; k 为波尔兹曼常数; T 为热力学温度, K; σ_0 为温度无限高时的电导率, 在一定范围内近似为一常数。

从图 5 可以看出, 掺杂 Nb_2O_5 陶瓷试样的导电性能较未掺杂试样的改善很大。如 1 233 K 下, $\text{Ni}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷试样的电导率相比未掺杂试样的 22.65 S/cm 提高到 36.37 S/cm, $\ln \sigma - T^{-1}$ 曲线因为陶瓷在居里点附近(860 K)由亚铁磁性向顺铁磁性发生转变而出现转折。随着 Nb_2O_5 掺杂量的增加, 试样的电导率呈现先增大后减小的趋势。 NiFe_2O_4 为过渡金属氧化物尖晶石结构, 多数研究者认为其导电主要依赖于八面体 Fe 存在不同价态, d 电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间跃迁而产生电荷转移^[4, 17], 过程如式(3)所示。 NiFe_2O_4 陶瓷的电导率随温度升高而增加主要依赖于热激活载流子迁移率的加快。 Nb^{5+} 离子掺杂引起晶格畸变, 可能为载流子的迁移提供易扩散通道, 在一定程度上降低其迁移能。由式(2)可知, 采用最小二乘法不难计算出各试样在 873~1 233 K 间的导电活化能, 数值见表 2, 掺杂 Nb_2O_5 后陶瓷的导电活化能均有所降低。另一方面, Nb^{5+} 离子掺杂提高了八面体 B 位 Fe^{2+} 离子浓度, 同时陶瓷相对密度提高, 孔洞(尤其较大的孔洞)减少, 减小了不利于陶瓷导电的空间位阻^[18], 改善了陶瓷的导电性能。



对相同条件下制备的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.05$) 试样表面进行 XPS 分析发现, 陶瓷中 Fe 元素主要存在两个特征峰: $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$, 结合能分别在 710 和

表 3 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ 陶瓷 Fe 2p 轨道分峰数据

Table 3 Relative data of Fe 2p peaks for Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ ceramics

<i>x</i>	Peak position/eV			Peak area/(eV·s)			<i>n</i> (Fe ²⁺ _B)/ <i>n</i> (Fe _B)
	Fe ²⁺ _B	Fe ³⁺ _B	Fe ³⁺ _A	Fe ²⁺ _B	Fe ³⁺ _B	Fe ³⁺ _A	
0	708.9	710.6	713.4	46 770	59 302	59 525	0.441
0.05	709.1	710.6	713.4	54 941	59 637	106 210	0.480

723 eV 左右,并伴随对应的卫星峰。分峰拟合处理后,Fe 2p_{3/2} 谱峰中 Fe 元素主要以 Fe²⁺_B、Fe³⁺_B 和 Fe³⁺_A 3 种状态存在^[19],各谱峰面积代表其相对含量,不同键态的 Fe 离子参数见表 3。从表 3 可以看出,当 Nb₂O₅ 掺杂量 *x* 为 0.05 时,少量 Nb⁵⁺ 易取代了八面体 B 位的 Fe³⁺ 和 Ni²⁺,为平衡电荷,B 位 Fe³⁺ 向 Fe²⁺ 发生转变,导致 Fe²⁺ 浓度提高(从 44.1% 提高到 48%)。另外,Nb3d 的 XPS 谱以及含 Nb 物质结合能数据^[20] 显示,Ni_{0.95}Nb_{0.05}Fe₂O₄ 与 PrNbO₄ 中 Nb 的化学状态接近,Nb 的价态均为 +5(见表 4),两者具有相似的结构特征,这也证实了 FeNbO₄ 相的存在。

表 4 几种含 Nb 物质的 Nb3d 峰位参数

Table 4 Nb3d peaks parameters of several substances containing Nb

Sample	<i>E</i> (Nb 3d _{5/2})/eV	Δ <i>E</i> (O—Nb)/eV	Valence
Ni _{0.95} Nb _{0.05} Fe ₂ O ₄	206.48	323.38	+5
KNbO ₃	208.1	322.9	+5
Nb ₂ O ₅	207.8	323.1	+5
PrNbO ₄	206.9	323.4	+5
NbO ₂	206.0	325.0	+4

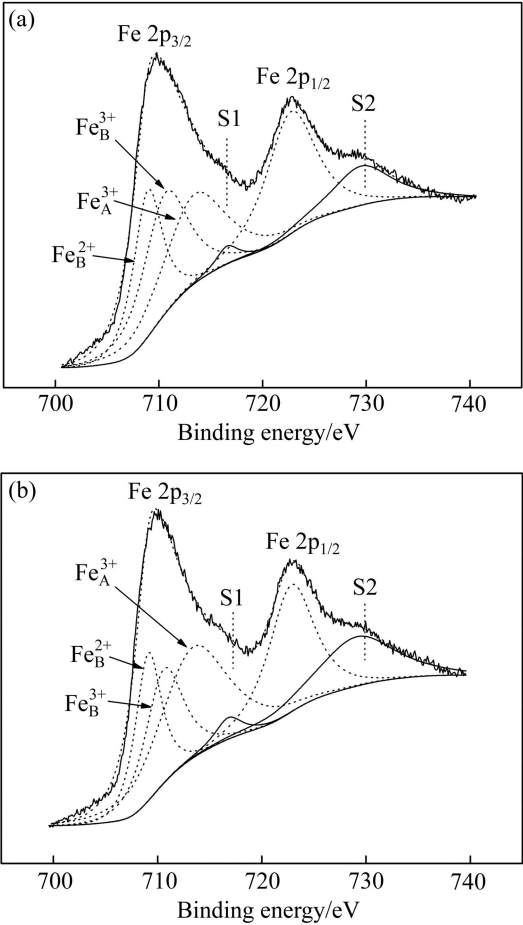


图 6 Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ 陶瓷 Fe2p 轨道 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of Fe2p peaks for Ni_{1-x}Nb_xFe₂O₄ ceramics: (a) *x*=0; (b) *x*=0.05

3 结论

- 1) Nb₂O₅ 掺杂抑制了 NiFe₂O₄ 陶瓷基体中 NiO 相的出现,过量掺杂时生成近球状 FeNbO₄ 相。
- 2) 掺杂 Nb₂O₅ 促进 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的烧结致密化。掺杂量 *x* 为 0.05 时,试样相对密度最高,断裂面晶粒细小均匀;掺杂量过多则易引起晶粒快速长大,相对密度的降低。
- 3) Nb₂O₅ 掺杂降低了 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的导电活化能,提高了八面体 B 位 Fe²⁺ 浓度,使其导电性能得到改善。与未掺杂试样相比,Ni_{0.95}Nb_{0.05}Fe₂O₄ 试样在 1 233 K 时的电导率较纯 NiFe₂O₄ 的提高 60.6%。

REFERENCES

[1] 周科朝, 陶玉强. 铁酸镍基金属陶瓷惰性阳极材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2418–2429.
ZHOU Ke-chao, TAO Yu-qiang. Research development of nickel ferrite based cermet inert anode materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2418–2429.

[2] GHARAGOZLOU M. Study on the influence of annealing temperature and ferrite content on the structural and magnetic properties of *x*(NiFe₂O₄)/(100–*x*)SiO₂ nanocomposites[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2010, 495(1): 217–223.

[3] SANTOS P T A, COSTA A C F M, KIMINAMI R H G A, ANDRADE H M C, LIRA H L, GAMA L. Synthesis of a

- NiFe₂O₄ catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide (PROX)[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2009, 483(1/2): 399–401.
- [4] LIU Bao-gang, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Dou, ZHANG Lei. Microstructure and DC electrical conductivity of spinel nickel ferrite sintered in air and nitrogen atmospheres[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(11): 1668–1671.
- [5] LIU Bao-gang, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, WANG Hao. Electrical conductivity and molten salt corrosion behavior of spinel nickel ferrite[J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(8): 1483–1487.
- [6] 陶玉强, 刘建元, 李志友, 周科朝, 谭占秋. Yb₂O₃ 或 Y₂O₃ 掺杂 Cu-(NiFe₂O₄-10NiO)惰性阳极的导电性和耐蚀性[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(5): 1137–1144.
- TAO Yu-qiang, LIU Jian-yuan, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao, TAN Zhan-qi. Conductivity and corrosion resistance of 10Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) inert anode doped Yb₂O₃ or Y₂O₃[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5): 1137–1144.
- [7] BALAJI S, KALAI SELVAN R, JOHN BERCHMANS L, ANGAPPAN S, SUBRAMANIAN K, AUGUSTIN C O. Combustion synthesis and characterization of Sn⁴⁺ substituted nanocrystalline NiFe₂O₄[J]. *Materials Science Engineering B*, 2005, 119 (2): 119–124.
- [8] MISHRA S, KARAK N, KUNDU T K, DAS D, MAITY N, CHAKRAVORTY D. Nanocrystalline nickel ferrites prepared by doping with niobium ions[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(9/10): 1111–1115.
- [9] SUN Ke, LAN Zhong-wei, YU Zhong, LI Le-zhong, HUANG Jiao-ming. Grain growth and magnetic properties of Nb₂O₅-doped NiZn ferrites[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(10): 7871–7875.
- [10] CORSO S, TAILHADES P, PASQUET I, ROUSSET A, LAURENT V, GABRIEL A, CONDOLF C. Preparation conditions of pure and stoichiometric Ni_xFe_{3-x}O₄ bulk ceramics[J]. *Solid State Sciences*, 2004, 6(8): 791–798.
- [11] RHAMDHANI M A, HAYES P C, JAK E. Subsolidus phase equilibria of the Fe-Ni-O system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2008, 39(5): 690–701.
- [12] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 268–269, 292.
- HUANG Pei-yun. *Powder metallurgy principle*[M]. 2nd ed. Beijing: The metallurgical industry press, 1997: 268–269, 292.
- [13] WALDRON R D. Infrared spectra of ferrites[J]. *Physical Review*, 1955, 99(6): 1727–1735.
- [14] MORE R M, SHINDE T J, CHOUDHARI N D, VASAMBEKAR P N. Effect of temperature on X-ray, IR and magnetic properties of nickel ferrite prepared by oxalate co-precipitation method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, 16(11/12): 721–724.
- [15] CHANDRASEKARAN G, SELVANANDAN S, MANIVANNANE K. Electrical and FTIR studies on Al substituted Mn-Zn mixed ferrites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2004, 15(1): 15–18.
- [16] BACO-CARLES V, PASQUET I, LAURENT V, GABRIEL A, TAILHADES P. Preparation and electrical properties of dense micro-cermets made of nickel ferrite and metallic copper[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(8): 1503–1506.
- [17] CHANG Xian-feng, ZHANG Chun, DONG Xue-liang, ZHOU Wei, JIN Wan-qin, SHAO Zong-ping, XU Nan-Ping. Effects of sintering atmospheres on sintering behavior, electrical conductivity and oxygen permeability of mixed-conducting membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 316(1/2): 128–136.
- [18] MICHELLE D, THOMAS B S, RICHARD A C, OLGA R, ROBERT J B, GARETH M H. The effects of vacuum annealing on the structure and surface chemistry of iron: Nickel alloy nanoparticles[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(6): 2081–2092.
- [19] ATUCHINA V V, KALABINA I E, KESLERB V G, PERVUKHINAC N V. Nb 3d and O 1s core levels and chemical bonding in niobates[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 142(2): 129–134.

(编辑 龙怀中)