June, 1989

Journal of Inorganic Materials

三、结果和讨论

章。思虑化学法制备的ZrOz+CaO 固体电解质的高温老化*图

> Temperature (°C) 1000 800 600-500 400

摘 要

在1300℃的温度下,对湿化学法制备的 ZrO₂-CaO 固体电解质进行了 150 h 的高温老化试验。研究了 材料的相组成、电导率和显微结构等的变化。结果表明在所研究的稳定剂含量(8.4~14.5 mol%CaO) 范围内,添加量低于 13.6 mol% 的试样,单斜相和四方相的体积百分数增加,同时需界处有较多的无定形物质形成,从而导致电导率的降低。稳定剂高于该值时, 老化后的电导率有所升高。 所有组成的样品在老化后晶粒尺寸和密度没有明显变化。文章对实验结果进行了讨论。

关键词: 氧化锆; 固体电解质; 老化

R,R,+R, R, Z'(Q) 6KR,+R,

「ラ、一図 2 电导率的阿仑尼乌斯图 Fig. 2. Arrhenius plots for the 图 1 典型的 ZrO₂-CaO 复数 **言**点谱图 Fig. 1. Typical complex impedance

ZrO₂ 固体电解质已广泛用于氧敏传感器,有些需在高温等恶劣条件下长期使用,因此材料必须具有相组成和电化学等的高温稳定性。所以研究 **ZrO**₂ 固体电解质的高温老化行为对于它的高温应用具有重要意义。对于固相反应制备的 **ZrO**₂ 材料的老化已有报 道^[1~3]。本文对湿化学法制备的 **ZrO**₂—**CaO** 固体电解质的高温老化行为作了初步研究。比较了稳定剂含量不同的材料在高温老化前后的相组成、电导率和显微结构的变化规律,讨论了引起这些性能变化的因素,分析了材料的结构和电化学性能退化的可能原因。

(1 12 13 14 (caO(mol%)) (caO(

 ZrO_2 —CaO 的初始粉料用湿化学共沉淀法制备^[4]。CaO 的添加范围为 8.4~14.5 mol%。粉料经等静压成型后,在 MoSi₂ 炉內空气气氛中烧成。烧成温度和时间分别 为 1600℃ 和 4h。烧结后的试片(ϕ 1.0 mm×2.0 mm)在1300℃下进行 150 h 的老化。用排水称重法测量试样老化前后的密度,用 X 光 衍射分析测定老化前后试样的相组成,其中单斜相含量 V_m 按文献[5]所述的方法计算,由扫描电子显微镜观察显微结构和晶粒形貌,并用透射电子显微镜(TEM)和能谱分析(EDS)分析其晶界和晶粒内的异相物质。试样的两端面涂以多孔铂层,并构成空气、Pt ZrO_2 (CaO) Pt 、空气型对称电池,用复数阻抗谱法测定其电导率^[6],测量频率范围为 10 Hz—100 kHz;测量温度为 300~1200 ℃。

三、结果和讨论

图 1 为测得的典型的复数阻抗谱图。第一个半圆为晶粒电阻的贡献。 R_1 晶粒电阻。第二个半圆为晶界电阻的贡献, R_2 为晶界电阻。 R_1+R_2 即样品的直流电阻。典型的总电导率的对数与绝对温度的倒数的关系示于图 2。在650℃附近有一转折,在此温度上下是 分别符合 Arrhenius 方程式的斜率不同的二条直线。参照复数阻抗谱图,高温部分主要来自晶粒,低温部分主要是晶界的贡献。

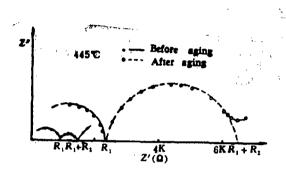


图 1 典型的 ZrO₂-CaO 复数阻抗谱图 Fig. 1. Typical complex impedance plots for ZrO₂-CaO system

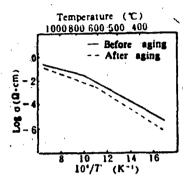
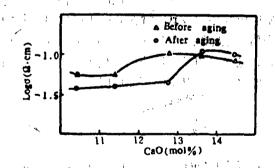


图 2 电导率的阿仑尼乌斯图 Fig. 2. Arrhenius plots for the conductivity of **ZrO**,-**CaO**



CaO 含量的变化 Fig. 3. Dependence of conductivity of ZrO₂ on CaO concentration

氧化锆电导率随

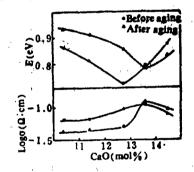


图 4 晶粒电导率及其活化能 随 CaO 掺入浓度的变化

Fig. 4. Dependence of electrical conductivity and activation energy for ZrO₂ samples on CaO doping concentration

ZrO₂-CaO 试样在老化前后总电导率随 CaO 含量的变化示于图 3 。 老化前试样的电导率随 CaO 浓度增加而升高,在 13 mol% CaO 处,电导率达到最大,随后又随 CaO 含量进一步增加而降低。老化后电导率随 CaO 浓度 的变化趋势与老化前相同,但电导率的极大值移至 13.5 浓度 CaO 的组成处。而且在低于这组成前的电导率比老化前降低,高于该组成时,电导率略有增加。

晶粒电导率及其活化能在老化前后随 CaO 添加量的变化示于图 4 。 与图 3 比较, 晶粒

电导率在老化前后的变化与总电导率的变化相当接近。由此可见在1000℃的高温下,总电导率主要由晶粒控制。在电导率最高的 CaO 含量处,具有最小的活化能。这可归因于低 CaO 含量时,立方相和氫缺位浓度随 CaO 浓度增加而增高。当 CaO 浓度增至约 13.6 mol % 时,已达 ZrO₂的全稳定范围。再增加 CaO 的浓度就会增大氧缺位与添加剂离子复合的几率[7],导致有效氧缺位浓度的降低,因而降低了氧离子电导率。

图 5 显示了晶界电导活化能随组成的变化曲线。显然在老化后,低 CaO 掺杂的 ZrO₂ 试样,晶界活化能有明显的增加,而 CaO 浓度高于 13.6 mol%时,老化后的变化不大。

图 6 为试样老化前后的密度与 CaO 掺杂浓度的关系,随着 CaO 掺杂浓度的增加,试 样的烧成密度逐渐提高,在 CaO 浓度增加到 12.8 mol%以上时,试样的相对密度已接近 理论密度。虽然密度的高低对电导率有所影响,但老化前后密度的变化不甚明显,因此老 化后的电导率的变化不会由密度的变化而引起。

典型试样的显微结构示于图 7。老化前后的晶粒大小均在 10μm左右,并没有发生明显的变化。因此扫描电镜并未揭示晶粒形貌和尺寸在老化后的变化。但透射电镜的观察发现,

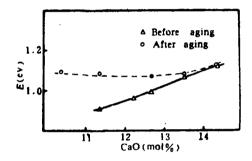


图 5 晶界电导活化能随 **CaO** 掺杂浓度的变化

Fig. 5. Dependence of activation energy for grain boundary of ZrO_2 on CaO doping concentration

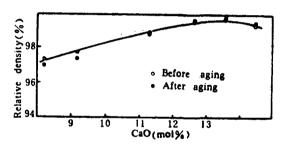


图 6 不同 CaO 掺杂量的试样 在老化前后密度的变化

Fig. 6. Influence of aging on the density of samples with various CaO doping concentration

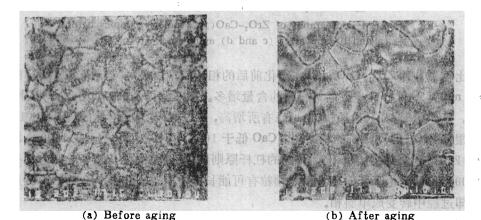


图 7 ZrO₂-CaO(13.6 mol%)试片的自然表面的扫描电镜照相

Fig. 7. Typical SEM micrographs of the natural surfaces of ZrO₂-CaO (13.6mol%) samples

当 CaO 浓度 < 13.0 mol % 时,试样老化后在其晶界处存在无定形物,同时能谱分析显示该处有条质 Si 等的富集。但在老化前辈体和晶界处基本是立方相,只有在含 8.4 mol % CaO 的试样中发现单斜相。图 8是 ZrO ,—CaO (12.8 mol %) 试样的透射电镜照相。其中 a 和 b 是 老化前晶界部位的形貌象和对应区域的电子衍射图像, Ca和 d 分别是老化后晶界处的 TEM 照相。电子衍射像 b 中清楚的衍射斑点表明是完全的立方相或四方相。而 d 中模糊的光环表明无定形物质的存在。显然它们不利于氧离子的迁移扩散,因此引起晶界电阻和电导率活化能的增高,从而也导致总电导率的下降。水 Oso 而 ,而常为是用声的 光光器 。并为

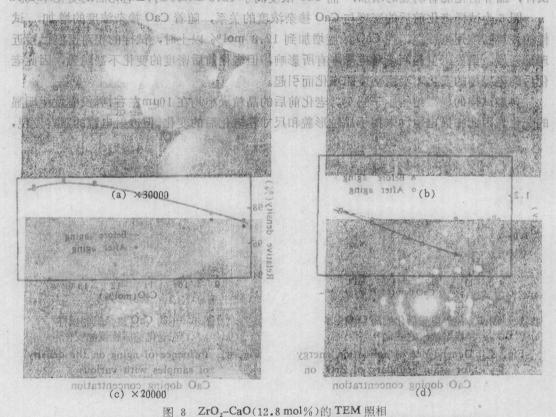


Fig. 8. TEM micrographs of ZrO₂-CaO(12.8 mol%) samples before
(a and b) and after (c and d) aging

表 1 比较了各种 ZrO_2 -CaO 试样在老化前后的相组成。由表可见,稳定剂 CaO 的浓度低于 10.4 mol% 的试样,老化后单斜相的含量增多。图 9 为添加8.4 mol% CaO 试样的X-光衍射图。显然单斜相的(11I)和(111)峰有所增高,四方和立方固溶体的混合峰(111)有所降低。根据 ZrO_2 -CaO 系统的相图^[8],CaO 低于 10.3 mol% 的试样,在 1600 C 温度下烧结,应由四方和立方相组成。按照相图的杠杆原则,在烧结体中已有较多的四方相存在。因此在 1300 C 长期老化,介稳四方相的颗粒有可能长大,有些已超过其介稳的临界尺寸,所以在冷却过程中转变成单斜相。

稳定剂含量在10.4~12.8 mol%之间的试样,由于烧结体中原有的四方相较少,并且CaO含量的增多,单斜相与四方相之间化学自由能差降低,这样亚稳四方相转变成单斜相的临界尺寸增大[3],结果在老化后还不足以使四方相长太到超过转变成单斜相的临界尺寸,

茭	1	Zru ₂ -Ca	v	试样:	世化 i	剪后相	組成的比较	交

Table 1. Comparison of phase composition of ZrO2-CaO sample before and after aging

CaO mol%	8.4	9.3	10.4	11.4	12.8	13.6	14.5
Vol.% of monoclinic phase					:	ļ	2
Before aging	25.6	trace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
After aging	35.1	7.5	n.d.	n.d.	n,d.	,n.d.	n.d.

n.d.:not detected

故未观察到单斜相。但根据 ZrO_2 -CaO 的相图^[8], 老化后 试样的四方相含量应已增加。

因为单斜、四方和立方 ZrO_2 的氧离子电导率有依 次 增大的顺序。 $\sigma_m < \sigma_t < \sigma_o$,而同时电导活化能三相却依次降低 I^{101} ,这是因为立方 ZrO_2 的晶格有较大的空隙,可让氧离子较容易地经形成的氧缺位迁移传导。所以 CaO 掺杂浓度低的样品,相对具有低的电导率。老化后单斜相和四方相的增多也会导致电导率的降低,同时电导活化能增大。

对于 CaO 稳定剂含量>13.6 mol%的试样,根据相图^[8],它们是在接近四方相区的纯立方相区烧结,但用湿化学法制备的 ZrO₂-CaO 原料烧结温度低,到达保温温度的升温时间也短,所以在较短的烧结时间内,有可能还没有达到其平衡的纯立方相组成。也就是在烧结体内还可能存在一定的四方相。当在1300℃(接近立方相区)长期保温后,原来试样中的四方相有足够的时间达到热力学平衡而转变成立方相,因此上述试样在老化后,其由导率略有升高。

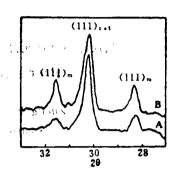


图 9 ZrO₂-CaO(8.4 mol%)在老 化前(A)和老化后(B)的X光衍射 图 Fig. 9. X-ray diffraction patterns of 'ZrO₂-CaO (8.4 mol%) samples before (A) and affer (B)aging

四、结论

湿化学制备的 ZrO₂-CaO(8.4~14.5 mol%) 固体电解质在1300℃老化 150 h 后其密度和晶粒大小及形貌无明显的变化。添加量<10.4 mol%的试样,老化后单斜相的含量增多。添加量在10.4~12.8 mol%之间的试样,老化后四方相含量增多,但无单斜相析出。这些试样在老化后晶界处出现无定形物质,它和单斜相、四方相的增多同样能导致电导率的下降和活化能的增加。对于添加量>13.6 mol% CaO的试样,可能由于四方相向立方相的平衡转变,所以老化导致电导率的略微升高。

多考 文献

- [1] Carter, R. E. and Roth, L. W.: G. E. Res. Rept., No. 63-RL-3479 M(1963),
- [2] Moghadam, F. K., et al: «Advances in Ceramics», Vol. 3, Ed. by Heuer, A. H., Am. Ceram. Soc. Inc., 1981: 364
- [3] Badwal, S. P. S.: J. Aust. Ceram. Soc., 18, 1982; 35-37
- [4] 温廷琏、李晓飞: 硅酸盐通报, 5, [1] 1986: 11
- [5] Garrie, R. C. and Nicholson, P. S.: J. Am. Ceram. Soc., 55, 1972: 303

[6] Wen, T. L. (温廷達) et al.: Solid state lonics, 18/19, 1986. 715

[7 3 Buller, E. Ps et and Advances in Ceramics No Volume, Educity Clauseng N. Am. Ceram.

Soc. Inc 1983: 572

Ceram. Soc., 1981: 24

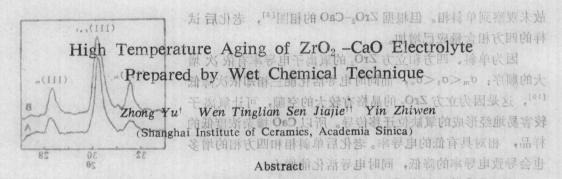
Ceram. Soc., 1981: 24

[9] Lange, F. F. and Green, P. J.: «Advances in Ceramics», Vol. 3, Ed. by Heuer, A. H.,

Amer. Cer. Soc., 1981: 217

[10] Moghadam, F. K. and Stevenson, D. A.: J. Am. Ceram Soc., 65, 1982. 213-16

betseted ton: b.n



Aging was carried out at 1300°C for 150 h on ZrO₂-CaO solid electrolytes containing stabilizer ranging from 8.4 to 14.5 mol% CaO, which were prepared by wet chemical technique. The variations of phase composition and the electrical conductivity as well as the microstructure of the material were studied. The results showed that after aging for the samples with CaO below 13.6 mol%, the volume fractions of the monoclinic and the tetragonal phases increased and some amorphous material was formed at the grain boundary, both resulted in decrease in electrical conductivity and increase in activation energy. As to those samples with CaO higher than 13.6 mol% the conductivity increased slightly. The aging had no obvious effect on the crystallite size and the density.

Keywords: ZrO,; Solid electrolyte; Aging

试样在老化后晶界处出现无定形物质,它和单斜相、四方相的增多同样能导致电导率的下降和活化能的增加。对于添加量>13.6 mol% CaO的试样,可能由于四方相向立方相的平衡转变。所以老化导致电导率的暗微升高。

馆 女 崇 鑫

- [1] Carter, R. E. and Roth, L. W.: G. E. Res. Rept., No. 63-RL-3479 M(1963),
- [2] Moghadam, F. K., et al: «Advances in Ceramics», Vol. 3, Ed. by Heuer, A. H., Am. Ceram. Soc. Inc., 1981; 364
 - [3] Badwal, S. P. S.: J. Aust. Ceram. Soc., 18, 1982: 35-37
 - [4] 温廷瑶、李锐飞, 桂酸盐運报, 5, [1] 1986; 11
 - [5] Garrie, R. C. and Nicholson, P. S.: J. Am. Ceram. Soc., 55, 1972: 303