

文章编号: 1000-324X(2003)05-1147-05

纳米 ZnO 对纳米 ZrO₂(8Y) 致密特性及电导率影响研究

刘毅¹, 劳令耳¹, 袁望治², 黄英才¹

(1. 贵州工业大学基础部, 贵阳 550003; 2. 华东师范大学物理系, 上海 200065)

摘要: 采用纳米 ZrO₂(8Y) 粉和纳米 ZnO 粉为原料, 对掺少量 ZnO 的 ZrO₂(8Y) 进行无压烧结研究. 实验结果表明, 掺少量的 ZnO 能促进 ZrO₂ 与 Y₂O₃ 的反应, 加快四方相向立方相的转变, 样品致密度和电导率显著提高. 掺 0.5wt% ZnO 样品在 1200°C 煅烧 2h 的陶瓷致密度为 94%, 700°C 时的电导率为 $9.02 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

关键词: 纳米 ZrO₂(8Y); 纳米 ZnO; 致密度; 电导率

中图分类号: TQ174; TM911 **文献标识码:** A

1 引言

Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 是一种重要的结构陶瓷材料, 又是未来重要新能源—固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中应用最普遍的固体电解质材料. 应用于 SOFC 的 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 材料要求具有较高的致密度和离子电导率. 在材料中掺杂第二相组元以期提高 ZrO₂ 基固体电解质的致密度和电导率是 SOFC 应用研究的重要方向. 以纳米 ZnO 作为掺杂第二相的研究工作少有文献报道. 本工作以纳米微晶 8mol% Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ (文中以 ZrO₂(8Y) 表示) 粉末为主体, 掺纳米 ZnO 第二相, 在 1200°C 煅烧 2h, 得到表面平整无细裂纹的陶瓷体, 研究其致密烧结性能和电性能. 选择 ZnO 为掺杂第二相, 其主要原因是 Zn²⁺ 离子半径与 Zr⁴⁺ 离子半径相差不大, 且电负性相当, 则掺杂第二相倾向于固溶结合, 使体系表面能和化学势下降, 增强了烧结驱动力, 能促进烧结致密化^[1]. 同时, 一部分 ZnO 在晶界内形成非晶玻璃相, 玻璃相粘结、强化了晶粒接触^[2], 扩散系数增大, 使烧结速度加快. 另外, 纳米微粒与纳米微粒复合方式增加了晶体晶界体积分数, 能降低晶界应力, 使材料强度增大, 同时也可能产生一些独特性能^[3].

2 实验

2.1 原料

实验用纳米 ZrO₂(8Y) 和纳米 ZnO 粉料均由液相沉淀法制备.

2.2 烧结

掺纳米 ZnO 第二相样品粉末先由超声波分散 30min (pH~10), 然后加入无水乙醇球磨 24h, 烘干. 用压片机把粉末样品在钢模中单轴加压, 两次成型 (约 400MPa)^[3]. 把素坯圆片 ($\phi 13\text{mm} \times 2\text{mm}$) 置入箱式电阻炉中升至 1200°C, 保温 2h, 在空气中进行无压烧结, 随炉冷却.

收稿日期: 2002-08-05, 收到修改稿日期: 2002-09-16

作者简介: 刘毅 (1973-), 男, 硕士研究生, 讲师. E-mail: liuyi73619@163.com

烧结体表面平整且无细裂纹。

2.3 测试

X 射线衍射分析在 D/max-2200 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。用 JEM-2000FX II 高分辨率扫描透射电子显微镜观察样品的晶体形貌。采用 Archimedes 法测定烧结样品的密度。烧结片状样品由氯铂酸分解在两面镀铂, 用带铂片样品架压紧固定后, 铂丝引出, 用 ZL5 型智能 LCR 测试仪和 CD6 型导纳电桥测量交流阻抗谱和电导率, 测试频率 $12\text{Hz}\sim 1.7\text{MHz}$ 。

3 结果和讨论

3.1 掺 ZnO 第二相对样品相结构的影响

$\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 纳米粉的 XRD 图谱如图 1 所示。纳米 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 粉末以四方相为主, 有少量单斜相, Y_2O_3 未反应完全。由单斜相的 (111) 和 (11 $\bar{1}$) 及四方相的 (111) 衍射峰强度计算, 单斜相约占 $32.3\% = [(I_m(111) + I_m(11\bar{1})) / (I_t(111) + I_m(111) + I_m(11\bar{1}))]\%$ 。 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 粉体粒子形貌如图 2 所示, 一次粒子平均粒径约为 20nm, 由 XRD 谱用 Scherrer 公式计算与此大体相当。 ZnO 粉末为六方相, 平均粒度为 30nm。

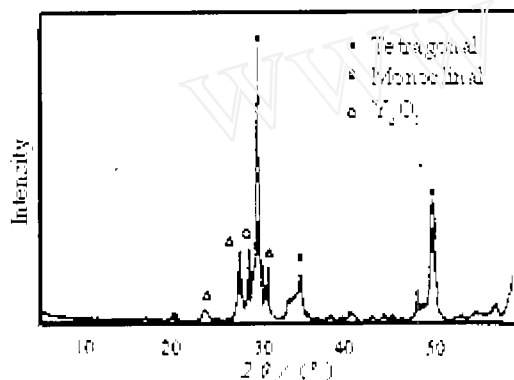


图 1 纳米 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ powder

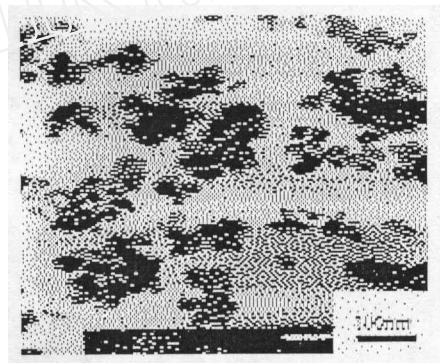


图 2 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 粉末的 TEM 照片
Fig. 2 TEM photomicrograph of the $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ powder

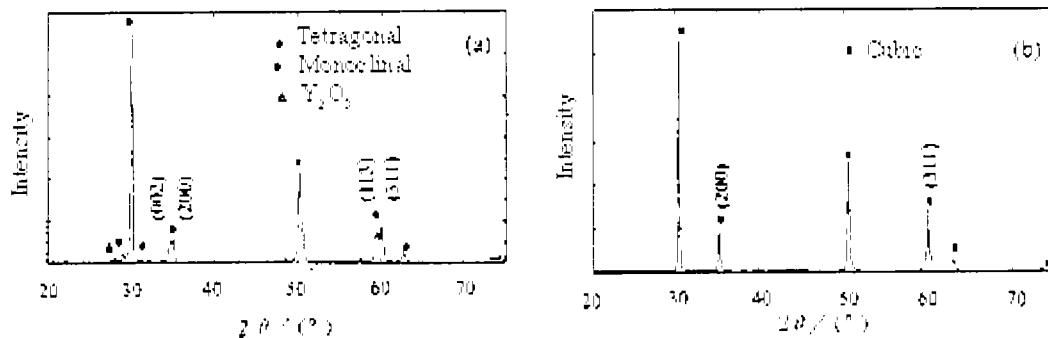


图 3 烧结样品 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of sintered body

(a) Without nano-ZnO; (b) Doped with 0.5% nano-ZnO

图 3(a) 是 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 烧结样品的 XRD 图谱. $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 烧结体以四方相为主, 有少量单斜相 ($<10\%$). 经 1200°C 热处理, 原粉末中 32.3% 单斜相大部分转变成四方相, 降温冷却后, 仍以四方相保存下来, 热处理过程促进了 Y_2O_3 与 ZrO_2 的固溶反应, 但仍然存在未反应完全的 Y_2O_3 , 如图 3(a) 谱图中有 Y_2O_3 谱峰. 所有掺 ZnO 第二相的烧结样品的 XRD 图谱在 (200) 和 (311) 位置谱线不再分裂, 为典型的立方相, Y_2O_3 谱峰均消失或减弱, 其中掺 $0.5\%\sim 2.0\%\text{ZnO}$ 样品为完全的立方相, 而掺 $5.0\%\text{ZnO}$ 样品有少量的单斜相 (5.66%) 析出, 其析出原因还有待于进一步研究. 所有图谱均无单独的 ZnO 谱峰, 说明 ZnO 以非晶玻璃相存在. 图 3(b) 是掺 $0.5\%\text{ZnO}$ 烧结样品的 XRD 谱图. 可见少量的 ZnO 第二相掺入, 能促使 Y_2O_3 与 ZrO_2 反应完全, 加快样品从四方相向立方相转变. 当晶体发育完全, $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 应为立方相. 添加 ZnO 能促进晶体发育的原因在于: 一部分 ZnO 第二相在晶界处形成玻璃相, 玻璃相强化了晶粒接触, 使得传质过程加快, 从而加快了反应速度, 促进晶体发育.

3.2 掺 ZnO 第二相对样品致密度的影响

表 1 烧结样品的致密度

Table 1 Densification of nano-ZnO- $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ body sintered at 1200°C for 2h

Nano-ZnO content/wt%	0.0	0.5	1.0	2.0	5.0
Relative density/%	72	94	87	93	88

采用 Archimedes 法测定各试样的实际密度, 同时根据 XRD 图谱分析得到的各试样的晶格常数计算其理论密度, 由二者比值得到其致密度于表 1. 1200°C 煅烧后, $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 样品的致密度只能达到 72% , 气孔率很大, 远达不到 SOFC 应用的要求. 当掺入 $0.5\%\text{ZnO}$ 后, 致密度急剧提高, 达 94% , 随着 ZnO 掺入量的增加, 致密度有所下降, 但都保持在 85% 以上, 远远高于 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 的致密度. 可见, ZnO 的掺入对样品的致密度影响是非常显著的. 其影响致密化烧结的原因可归结为: (1) 部分 ZnO 第二相在晶界位置形成低熔点非晶玻璃相, 使烧结变为以液相烧结为主, 扩散速度增大, 致密化烧结温度降低. 玻璃相的流动和粘结使得气孔充分排出、消失, 提高了烧结体的致密度. (2) Zn^{2+} 离子半径与 Zr^{4+} 离子半径相差不大, 且电负性相当, 易形成固溶体, 导致体系化学势下降, 烧结驱动力加大, 促进烧结. (3) 四方相向立方相结构的转变, 使得晶体结构更加紧凑致密.

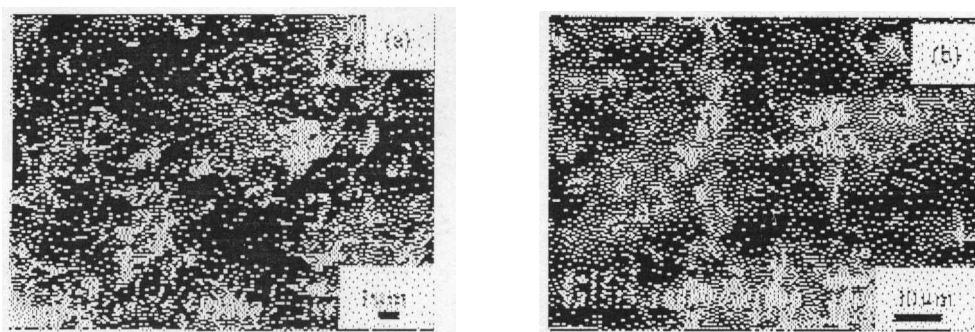


图 4 $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 烧结体断面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of the fracture surface of $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ sintered body

(a) Without nano-ZnO; (b) Doped with 2.0% nano-ZnO

图 4(a)、(b) 为未掺和掺 2.0% 纳米 ZnO 的 1200°C 烧结样品断面的 SEM 照片. 未掺

ZnO 样品的颗粒清晰, 沿晶断裂^[4], 由于坯体成型过程中大量存在的残余气孔, 样品呈现较高的气孔率, 因而致密度较低; 掺 ZnO 样品出现晶界相熔融, $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 晶粒被玻璃相非均匀地粘结在一起, 在颗粒之间形成“搭桥”结构, 断裂发生在晶粒与玻璃相“搭桥”结构的结合处. 在高温下, 由于玻璃相流动, 从而封闭了气孔网络, 使得样品致密度显著提高. 由于玻璃相的作用, 掺杂样品的晶粒有明显的长大.

3.3 掺 ZnO 第二相对样品电导率的影响

图 5 为未掺及掺 0.5% 质量分数纳米 ZnO 的烧结样品在 200°C 时的阻抗谱. 图中左边较小的圆弧对应晶粒电阻, 而右边较大圆弧对应晶界电阻, 晶粒与晶界电阻总贡献为晶体的总电阻^[5]. 从阻抗谱图可知, 中低温下烧结体电阻以晶界电阻为主. 根据不同温度下阻抗谱图测出的电阻值, 由下式计算出不同温度下的电导率:

$$\sigma = \frac{h}{RS}$$

其中 R 为电阻, h 为样品圆片厚度, S 为样品片电极面积.

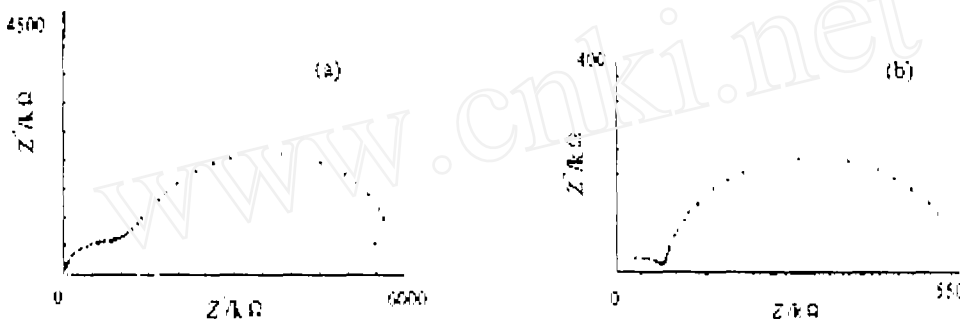


图 5 烧结样品在 200°C 时的阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectra of $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ sintered body at 200°C

(a) Without nano-ZnO; (b) Doped with 0.5% nano-ZnO

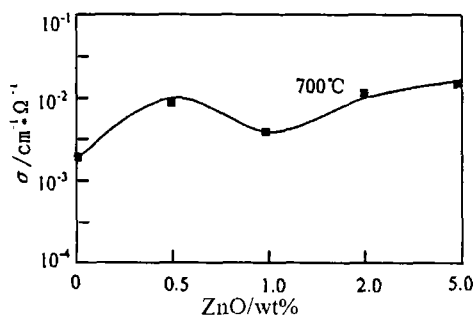
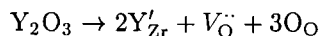


图 6 电导率随 ZnO 掺入量的变化关系

Fig. 6 Relation of ZnO content and conductivity

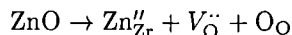
图 6 给出了在 700°C 时样品电导率随 ZnO 掺入量的变化曲线. 掺杂样品的电导率有较为明显的提高. 在 700°C 时, $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$ 的电导率为 $3.44 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$, 掺 0.5% ZnO 样品的电导率为 $9.02 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. 电导率的增加归结于样品致密度的提高和导电氧空位浓度的提高. 样品致密度对稳定化 ZrO_2 的电导率起着非常重要的作用, 存在于晶粒或晶界处的气孔削弱了晶粒间的导电通道, 氧离子的迁移受到气孔的阻塞作用^[6]. 随着致密度的增加, 气孔率下降, 氧离子的迁移通道加大, 电导率上升.

Y_2O_3 的引入使 ZrO_2 晶格内产生大量的氧空位来保持整体电中性, 可以表示为:



在这个过程中, Y³⁺ 替代了 Zr⁴⁺ 的晶格位置, 同时每加入两个三价离子就引入一个氧空位, 氧离子通过这些氧空位来实现离子导电.

一部分 Zn²⁺ 置换式地溶入 ZrO₂(Y₂O₃) 中, 也会产生氧空穴:



由于氧空位浓度的增加, 则电导率会上升.

4 结论

1. 纳米 ZrO₂(8Y) 中掺入少量的纳米 ZnO, 能促进 Y₂O₃ 和 ZrO₂ 的固溶反应, 加快晶体由四方向立方相的转变, 促进晶体发育完全.

2. 纳米 ZnO 的少量掺入能显著提高 ZrO₂(8Y) 样品的致密度和电导率.

致谢: 感谢中国科学院贵阳地球化学研究所龚国洪、刘世荣同志在 X 射线衍射和电镜观测方面给予的帮助.

参考文献

- [1] 潘晓光, 汤清华. 功能材料, 2000, **31** (2): 138-139.
- [2] Badwal SPS. *Solid State Ionics*, 1995, **76**: 67-80.
- [3] 袁望治, 劳令耳, 田 卫, 等. 材料科学与工程, 2000, **18** (3): 57-60.
- [4] 劳令耳, 袁望治, 田 卫, 等 (LAO Ling-Er, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (1): 14-19.
- [5] 王常珍: 固体电解质和化学传感器, 北京: 冶金工业出版社, 2000. 47-48.
- [6] 贺天明, 吕 喆, 裴 力, 等. 功能材料, 2002, **33** (1): 79-81.

Effect of Nano-ZnO Particles on the Densification Properties and Conductivity of Nano-ZrO₂(8Y)

LIU Yi¹, LAO Ling-Er¹, YUAN Wang-Zhi², HUANG Ying-Cai¹

(1. Department of Basic Curriculum, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China; 2. Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: With adding of nano-ZnO, nano ZrO₂(8Y) powder was used as raw materials for pressureless sintering at 1200°C. The results show that a small addition of nano-ZnO accelerates the reaction between Y₂O₃ and ZrO₂ in ZrO₂(8Y). The ZrO₂(8Y)ceramic without nano-ZnO exhibits predominant tetragonal phase with a small percentage of monoclinic, but the samples doped with nano-ZnO(0.5%~2.0% in mass)show a purely cubic phase. The densification and the conductivity of the ceramic doped with nano-ZnO increase significantly. The densification of 94% and the conductivity of $9.02 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ at 700°C were observed for the sintered body doped with 0.5wt% nano-ZnO.

Key words nano-ZrO₂(8Y); nano-ZnO; densification; conductivity