

摘 要

YSZ 固体电解质材料具有较高的氧离子导电性、良好的机械性能、优秀的耐氧化和耐腐蚀性以及不与电极材料反应等优点而成为制作氧传感器以及高温固体燃料电池电解质等的主要材料,因此该材料的成型研究以及掺杂改性研究已成为材料研究领域的热点。该课题主要通过对不同含量组成氧化铋掺杂 YSZ 固体电解质电学性能以及微观组成以及结构的分析,找到一种氧离子导电性能较高且工作温度较低的材料,为进一步深入研究 Bi-Y-Zr 系材料的制备以及材料的掺杂改性提出具有应用价值的实验依据,促进气敏陶瓷的应用研究发展。

本文以 3mol% Y_2O_3 掺杂 ZrO_2 粉体材料 (3YSZ) 为基体,添加不同含量的 Bi_2O_3 ,利用凝胶注模技术制备料浆和湿坯,并探讨了 Zeta 电位、pH 值、分散剂含量以及固相含量等对制备高浓度低粘度陶瓷料浆的影响关系,以期制备出高固相含量低粘度的适宜于凝胶注模成型的料浆。试验发现,分散剂的加入和 pH 值的变化都会明显的改变浆料的 Zeta 电位,其通过静电稳定机理实现粉体的稳定分散;同时分散剂的引入使颗粒表面附着上高分子聚合物,起到了空间位阻稳定作用。实验发现,当调节预混液 pH 值在 10 附近,且加入的分散剂 DA 含量(与粉体质量百分比)为 1.6wt%时,可以制备出固相含量为 53%的符合凝胶注模成型工艺的料浆。由于凝胶注模成型中的有机物含量较少,排胶过程可与烧结过程同时进行,但是考虑到 Bi_2O_3 的相变以及其在高温下的挥发,升温速率仍需要严格控制,且烧结温度应控制在 1000℃ 以内。

Bi_2O_3 由于其熔点低,不仅可以作为一种烧结助剂,使 YSZ 在较低温度下烧成,同时由于其低温下的高氧离子导电性, Bi_2O_3 的掺杂也可以大幅的提高 YSZ 材料的氧离子导电性。本文通过掺杂不同量的 Bi_2O_3 研究了其对材料整体的电导性的影响以及对材料的相组成和微观结构的影响。试验发现, Bi_2O_3 可与 ZrO_2 固溶,产生氧空位,从而提高电导率;过量的 Bi_2O_3 掺杂可以形成高导电率相 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,亦可以提高材料的电导率; Bi_2O_3 的掺杂,使得 m- ZrO_2 相析出,分析认为是 Y_2O_3 部分固溶到 Bi_2O_3 中去形成 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,使得 ZrO_2 转变为单斜相,但是其确切的形成机理还正在研究当中,而这种单斜相的析出对材料的力学性能和抗热震性能起到了负面的影响。

烧结制度的选择也影响 Bi_2O_3 -3YSZ 的电学性能以及材料的成分相和微观结构。试验发现, 在 Bi_2O_3 添加量为 3mol% 时, 采用随炉冷却方式得不到 Bi_2O_3 相, 仅当采用空气骤冷冷却方式时, 有少量的 Bi_2O_3 相存在; 而当添加量大于 5mol% 时, 无论采用何种冷却方式均可得到 Bi_2O_3 相, 因此推断 Bi_2O_3 在 3YSZ 中的固溶度为 3mol%-5mol% 之间; 随着烧结时间的增长, 晶粒长大也较为明显。

关键词: YSZ; Bi_2O_3 ; 凝胶注模成型; 烧结制度; 电学性能

ABSTRACT

The YSZ solid electrolyte has been the preferred material of oxygen sensors and fuel battery because of its virtues, such as excellent oxygen ion conduction, mechanical property, oxidation-resistance, corrosion-resistance, no reacting with electrode materials and so on. So, more and more researches focus on the study on molding and dopant research of this material. We focused on the electrical properties and the microstructure composition of YSZ with different amount of Bi_2O_3 , so through the study on the fabrication and the dopant research of Bi-Y-Zr materials, we can support valuable data for application of oxygen sensed ceramic material.

In this work, Bi_2O_3 as additives was added into 3mol%YSZ, made the slurry and the green-body through the Gel-casting technique. Discussed the impact of Zeta-potential, pH, the amount of dispersant, and solid loading of the slurry on preparing the ceramic slurry with low viscosity and high solid loading. During the experiment, we found some results as following: the introduce of the dispersant and the changing of pH not only have much affect on the zeta-potential which is the main factor of static stabilization, but also make the polymer adsorbed on the surface of the ceramic particals, therefore operate the steric effect. We fixed the suitable amount of dispersant as 1.6wt% and the pH as 10, made out the solid content as 53vol% slurries suitable for Gel-Casting. Because of the low amount of organic compounds, the degreasing and sintering process can proceed at the same time. However, consider the phase transition and volatilization of Bi_2O_3 , the heating rate should be controlled strictly, and the sintering temperature should be under 1000°C.

Bi_2O_3 as a sintering assistant, can decrease the sintering temperature of YSZ because of its low melting point; meanwhile, Bi_2O_3 exhibits high oxygen ion conductivity at low temperature, which improves the oxygen ion conductivity of YSZ largely. This experiment adopts different doping of Bi_2O_3 and studies conductivity, composed phases and microstructure of the materials. We found: the solution between

Bi_2O_3 and ZrO_2 produces oxygen vacancy, resulting in a higher conductivity; the doping of excessive Bi_2O_3 forms $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, which exhibit high conductivity, can also improves the conductivity of YSZ; the doping of Bi_2O_3 causes the precipitation of m-ZrO_2 , mainly because of the Y_2O_3 doping into the Bi_2O_3 , so the $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ appeared, and also that's why the precipitation of m-ZrO_2 , but the certain mechanism is still in studying. While, the precipitation of m-ZrO_2 also deteriorated the mechanical properties and the thermal resistance performances.

The choice of sintering schedule also affected electrical performances, composed phases and microstructure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-3YSZ}$. The experiment exhibits that when the doping of Bi_2O_3 is 3mol%, we have no Bi_2O_3 by furnace cooling; only adopt cooling in air, can we find a little amount of Bi_2O_3 ; when the doping of Bi_2O_3 is 5mol%, we can find Bi_2O_3 phase by any cooling modes. This means the solubility limit of Bi_2O_3 in 3YSZ is between 3mol% and 5mol%; the grain size grows apparently with the increasing of sintering time.

Key Words: YSZ; Bi_2O_3 ; Gel-Casting; Sintering Schedule; Electrical Property

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：徐延鸿 日期：2009年5月27日

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

（保密论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名：徐延鸿 导师签名：张 日期：2009年5月27日

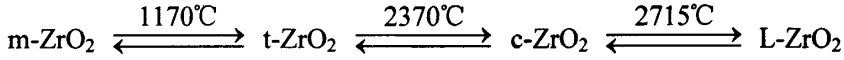
第一章 绪论

1.1 研究背景

随着现代科学技术的进步,人们所使用和接触的气体越来越多,因此要求对这些气体的成分进行分析,检测及报警的领域也日益扩大,尤其是易燃,易爆,有毒气体,不仅直接与人们的生命财产有关,而且正危及到人类所生存的大气环境,所以必须对这些气体进行严格监测,避免火灾,爆炸及大气污染等事故的发生^[1]。大气污染现在越来越严重,造成大气污染的原因有很多,其中包括汽车的排气污染。汽车发动机排入大气中的有害成分主要有:氮氧化合物 NO_x (为 NO 和 NO_2 的统称),各种碳氢化合物 HC , 一氧化碳 CO 以及二氧化硫、甲醛、铅化合物。其中 HC 和 NO_x 一排入大气中,在阳光的照射下就会发生光化学反应,生成 NO_2 (二氧化氮)、 O_3 (臭氧)、醛类和 PAN 类等的氧化剂。这些物质进一步分解和聚合,形成光化学烟雾。由于光化学烟雾会刺激动物的粘膜,使植物枯死,故作为诱发光化学烟雾的 HC 和 NO_x ,受到排气法规的严格限制。随着人类社会的发展,汽车的数量不断增加,发动机的有害排放物也将继续增加。因此重视研究发动机污染的控制方法和装置,对于改善整个世界的大气环境有着重要的现实意义^[2,3]。电子控制燃油喷射装置的最大特点是,既可获得最大功率,又可最大限度地节油和净化排气,是节约能源,降低排污的有效措施之一。电力、化工、冶金等行业中对锅炉燃烧状况的控制,也是通过测量烟道中排放气的氧含量来调整各种控制参数以保持最佳的空燃比,目前,氧含量测量的主要手段也是采用氧传感器。该类气敏陶瓷材料对氧气具有敏感性,因此可以用作测量汽车尾气、烟道气体中含氧量的气敏材料。气敏陶瓷材料的发展及其导电机理逐渐成为人们关心的热点。正是由于 ZrO_2 固体电解质陶瓷具有较高的氧离子导电性,良好的机械性能,优秀的抗氧化性和耐腐蚀性^[4]以及不与电极材料反应^[5]等优点,使其成为制作氧传感器,固体燃料电池等的主要材料。

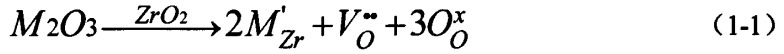
1.2 氧化锆的结构及其导电机理

纯氧化锆粉体为白色粉末,密度在 5.68g/cm^3 - 6.27g/cm^3 之间,熔点为 2715°C ,在不同温度下存在三种晶型,分别为单斜相 (m)、四方相 (t) 以及立方相 (c),它们之间的转变关系如下:



ZrO_2 四方相与单斜相之间的转变是马氏体相变,在相变过程中伴随有体积效应和剪切应变,因此纯 ZrO_2 制品在生产冷却过程中会发生四方相转变为单斜相的体积膨胀,从而产生裂纹,甚至碎裂。但是,当加入适当的稳定剂如 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 CeO_2 等时,可以形成固溶体,使高温稳定的 t-ZrO_2 和 c-ZrO_2 能够以亚稳态保持到室温状态下。

氧化锆陶瓷的导电机理是由于 Zr^{4+} 与添加元素 (如 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ce^{4+} 等) 的离子半径和原子价数的差异,产生过剩负电荷,为了保持材料整体的电中性,在晶体点阵中引入带正电的氧离子空位,其氧空位间隙补偿公式如式 1-1 所示:



分布在锆离子周围的空位降低了局部氧氧之间的排斥力,使配位层产生较大的畸变,从而促进室温四方或立方相的稳定^[6]。同时,掺杂使氧化锆晶格中产生大量的氧空位,这些氧空位作为载流子在不同氧分压或外电场作用下发生定向移动,产生电势或电流。

稳定的 ZrO_2 的缺陷结构和缺陷浓度主要是由添加剂的量决定的,而与温度无关,由于稳定剂的加入, ZrO_2 固溶体的缺陷浓度 C_i 会大大增加,此时,由于热激发,所产生的电子电导在 1200°C 以下可以忽略不计,因此,在 ZrO_2 固溶体中,总的电导率 σ_T 主要是由氧离子的电导率 σ_i 组成,即可表示为:

$$\sigma_T = \sigma_i = C_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (1-2)$$

其中, q_i 为氧离子电量, μ_i 为氧离子迁移率。若 ZrO_2 中氧空位的迁移运动可由一个激活过程来描述,那么迁移率为:

$$\mu_i = \gamma(q/KT)a_0^2\gamma_0 \exp(-\Delta G_m/KT) \quad (1-3)$$

其中, γ 是几何因子, γ_0 是氧空位的尝试频率, ΔG_m 是跃迁的 Gibbs 自由能, a_0 是跃迁距离。

又: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ 代入式 (1-2) (1-3) 中, 得:

$$\sigma_T = B^*[V_O^{\bullet}] \exp(-\Delta H_m/KT) \quad (1-4)$$

其中, B^* 是一个与材料有关的常数, $[V_O^{\bullet}]$ 为氧空位浓度。由此可以看出, 缺陷浓度决定了电导率的大小。

1.3 氧化铋的结构及其导电机理

Bi_2O_3 材料具有优越的光、电、磁性能, 在高科技领域中已经得到广泛应用。纯的 Bi_2O_3 材料有四种晶型: α 、 β 、 γ 和 δ 相, 其中单斜相 ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) 在室温下稳定, 升温到 730°C 转变为面心立方相 ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), 在冷却过程中有四方相 (β) 和底心立方 (γ) 两种亚稳相。纯 Bi_2O_3 相转变如图 1.1 所示。

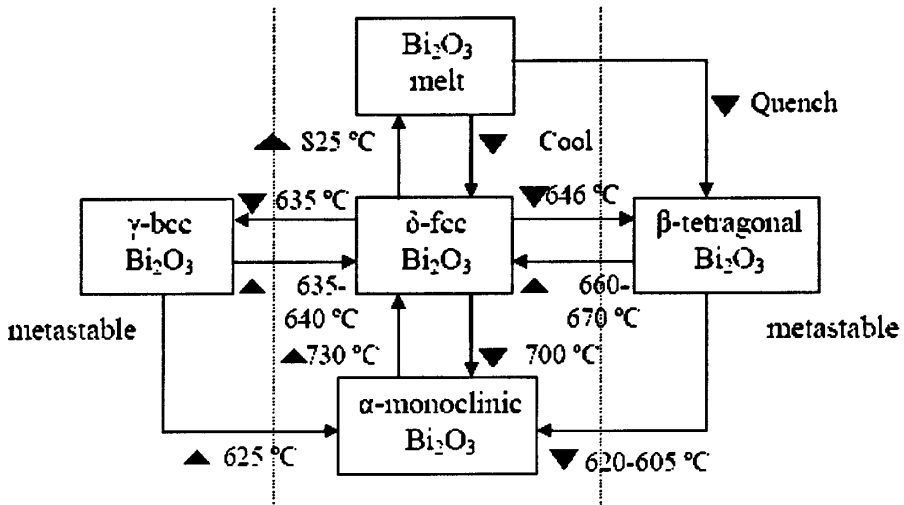


图 1.1 纯氧化铋的相变^[7]
Fig.1.1 Phase transition of bismuth oxide

Harwig 等^[8]系统研究了 Bi_2O_3 的相变、结构参数及其导电性, 研究表明: α 相以 P 型空穴导电为主; γ 相和 β 相以氧离子导电为主; δ 相以氧离子导电为主, 其结

构为面心立方阴离子缺陷萤石结构，具有高度无序性(α - δ 相变所产生的热效应几乎是熔化热的3倍)，且具有25%的本征氧缺陷。氧缺陷是无序的，氧离子统计地分布于氧亚晶格上，同时， Bi^{3+} 结构中 $6s^2$ 孤对电子的存在导致了阳离子网络的强极化能力，使氧离子通道瓶颈增大，因此离子电导率非常高，是目前所有氧离子导体中在可比较的温度下电导率最高的。

不同相的氧化铋电导率参数如表 1.1 所示^[9]，其中 δ - Bi_2O_3 具有立方萤石矿型结构，其晶格中有 1/4 的氧离子位置是空缺的，因此具有非常高的氧离子导电性能，在 700℃时，氧离子的电导率就高达 $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，这在目前所有纯氧离子导体中是最高的，其在相同温度下的导电率比现有的锆系电解质材料高 1-2 个数量级^[10]。然而， δ - Bi_2O_3 这种高导电率相只能在较窄的温度范围内存在(730℃-825℃)，并且在 α 和 δ 晶型的相互转变中伴随着较大的体积变化，易引起材料内部产生微裂纹，从而使材料的各方面性能恶化。另一方面，有研究结果表明^[11-15]，在 Bi_2O_3 中掺杂部分二价、三价、五价的金属氧化物可使 δ - Bi_2O_3 稳定到室温，但这也同时降低了材料的氧离子电导率^[16]。

表 1.1 Bi_2O_3 相的电导率参数^[9]
Table 1.1 The conductivity of Bi_2O_3

Phase	Existence domain (℃)	Conductivity at 600℃ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Conductivity at 700℃ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
α - Bi_2O_3	0-730	10^{-4}	3×10^{-4}
β - Bi_2O_3	648-500	10^{-3}	2×10^{-4}
	500-663		
γ - Bi_2O_3	650-600	3×10^{-3}	5×10^{-3}
δ - Bi_2O_3	>730		1

1.4 国内外研究现状

1.4.1 氧化锆固体电解质的研究现状

为了稳定氧化锆的结构与性能，人们进行了广泛的探讨和研究。研究普遍认为：掺杂 CaO 、 Y_2O_3 等低价氧化物，可以将氧化锆的高温结构相保留到室温。对氧化锆和各种氧化物稳定剂(CaO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2)

形成的二元固溶体进行了许多的研究^[17,18], 研究发现, $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 系统的电导率在所有研究过的二元系 ZrO_2 基固体电解质中最高^[19], 其掺杂量为10mol%, 在1000℃时的电导率为0.25S/cm, 但是, 其机械强度差, 价格昂贵, 且其电导率随使用时间的延长而降低。因此, 基于价格和稳定性等因素的考虑, 氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是氧化锆固体电解质中研究的最多, 应用最广最成功的体系。 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 , 不仅具有较强的导电性, 而且立方相存在的范围较宽, 国内外通常采用 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 在添加 Y_2O_3 的过程中 Y^{3+} 替代了 Zr^{4+} , 并且每两个 Y^{3+} 的引入将产生一个氧空位^[20]。但是, Y_2O_3 掺杂全稳定 ZrO_2 材料其机械性能差, 容易在制备及工作过程中产生裂纹^[21]。部分稳定 ZrO_2 材料机械性能较好, 四方相 ZrO_2 的引入却会严重降低 ZrO_2 材料的电导率。并且, Sato等人^[22]在1985年还发现用 Y_2O_3 稳定的PSZ和TZP中存在严重的时效现象, 他们认为原因是四方相向单斜相转变中存在着等温扩展过程。

CaO 和 MgO 作为稳定剂研究得较早, 并且其价格低, 占了很大的优势。但 CaO 稳定的 ZrO_2 在1200℃热力学不稳定, 且它的导电性低^[23]。用 MgO 稳定的 ZrO_2 , 当它冷却至1400℃以下时, 会重新分解为四方相 ZrO_2 和 MgO , 继续冷却至900℃时, 分解出来的 ZrO_2 会进一步向单斜相 ZrO_2 转变, 所以用 MgO 稳定的 ZrO_2 , 不能在900℃-1400℃之间长时间加热, 否则会失去稳定作用。

Al_2O_3 作为一种烧结助剂, 很早就被用到 ZrO_2 的掺杂中, 但是 Al_2O_3 在 ZrO_2 的溶解度很低, 只有不超过0.5mol%的 Al_2O_3 能溶入 ZrO_2 基体晶格中, 其余的 Al_2O_3 则偏析于晶界。Guo Xin^[24]通过交流复阻抗技术、TEM及EPMA等手段, 分析了偏析于 ZrO_2 晶界的 Al_2O_3 对 ZrO_2 导电性的影响。实验表明: 当 Al_2O_3 的掺杂量低于固溶极限时, 随掺杂量的增加, 晶粒电导率略微下降, 而晶界快速下降; 当超过了固溶极限后, 晶粒电导率继续下降, 晶界反而有相当的提高; 当 Al_2O_3 的掺杂量大于5wt%时, 晶粒和晶界电导率都降低。 Al_2O_3 对晶界的电导率起着两种相反的作用: Al_2O_3 固溶进入晶界时, 增加了晶界的势垒, 降低了电导率; Al_2O_3 对杂质相的清除作用又提高了晶界的电导率。另外, 谢涛和黄英才等^[25,26]对 Al_2O_3 和 ZnO 掺杂8YSZ材料性能的研究表明: 一方面它能清除晶界上的 SiO_2 等杂质, 提高晶界电导, 另一方面Al和Zn的偏析使晶界空间电荷层的自由氧离子空穴浓度下降, 对晶界电导不利; 掺杂剂 Al_2O_3 为2wt%和 ZnO 为0.5wt%时电导率最高。

1.4.2 氧化铋固体电解质的研究现状

在目前研究的几种电解质材料中, Bi_2O_3 基电解质材料是电导率最高的氧离子导体。在 500°C 时离子电导可达到 $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 且它合成温度低, 易于烧结成致密陶瓷, 对减小电池内阻和制作燃料电池十分有利。虽然 Bi_2O_3 基电解质材料具有很高的氧离子电导率, 但是萤石结构的 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 只能在很窄的温度范围内存在 (730°C - 850°C) 且低温时由 α 相 $\rightarrow\delta$ 相的相变会产生巨大的体积变化, 导致材料的断裂和性能的严重恶化。同时 Bi_2O_3 基电解质在低氧分压下极易还原成金属 Bi, 从而限制了 Bi_2O_3 基材料在 SOFC 中的应用^[27]。

为了拓宽 Bi_2O_3 基材料的使用温度, 采用对其掺杂的方法来获得稳定的 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Takahashi 及其合作者对 Bi_2O_3 材料的稳定性、缺陷结构以及导电性作了全面的研究。结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ 体系中, 稳定了 δ 相, 但是降低了其电导率。Yerkerk 等研究结果表明, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.2}$ 的电导率在 500°C 时为 $2.3\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 1700°C 时达到 $37\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 是报道过的具有最高电导的 Bi_2O_3 基材料的 3-4 倍, 比 YSZ 高 50-100 倍。鉴于 Bi_2O_3 基材料极易还原的缺点, 可以在 Bi_2O_3 电解质薄膜外包覆其它材料。何岚鹰等^[28]制备了带有 YSZ 保护膜的 Bi_2O_3 基稀土固体电解质, 用其组装成 SOFC, 实验表明在 500°C - 800°C 范围内既具有高的离子电导率, 又有较好的稳定性。但是此种方法复杂, 很难使包覆的材料包覆均匀, 实现工业化规模很难。从目前研究情况来看, 对于 Bi_2O_3 基电解质材料的研究还很不充分, 为了充分发挥该材料高离子电导率的特性, 还有必要进行大量的研究工作, 预计今后的研究仍是集中在掺杂体系的研究上。

1.4.3 成型工艺的改进

氧化锆氧传感器作为三元催化系统的核心部件之一, 形状较为复杂, 其成型质量与性能密切相关。每种成型方式各有其优缺点, 而在 20 世纪 90 年代初由美国橡树岭(Oak Ridge)国家重点实验室的 Janney M. A. 和 Omatete. O. O. 等^[29,30,31]最早提出了利用凝胶注模方法制备陶瓷部件。它将有机高分子化学单体聚合技术引入到陶瓷成型工艺中, 即将有机单体及胶联剂引入到低粘度 ($<1\text{Pa}\cdot\text{s}$) 高浓度 ($>50\text{vol}\%$) 悬浮浆料中, 在一定温度条件下浇注至非多孔模具中, 经催化和引发使浆料中的有机单体发生聚合反应形成三维网络结构, 从而导致浓悬浮体凝胶

化，最终产生原位凝固并达到成型目的。该成型方法的主要优点在于有机物含量低，排胶工艺简单，坯体结构均匀，强度高，适合成型形状复杂^[32]，以及精密陶瓷近静成型^[33]制品。它的这些优点非常适合于成型氧传感器的坯体，有利于大规模的生产。表1.2是几种常见复杂形状成型方法的工艺特性对比。

表 1.2 常见复杂形状成型方法的工艺特性对比
Table1.2 The craft characteristic contrast of common complex shape forming methods

成型方法	有机物含量 (vol%)	成型条件	成型时间	生坯强度	排胶时间 (h)
注浆成型	1-2	常温常压	1-10h	低	2-3
热压铸成型	40-50	加温加压	10-30s	较高	30-200
压滤成型	1-2	常温常压	0.5-5h	低	2-3
直接凝固注模	0.5-3	常温常压	5-60min	较低	2-3
凝胶注模	5-10	常温常压	5-60min	高	5-10
注射成型	40-50	加温加压	10-90s	高	30-200

1.4.3.1 空间分散机理

浆料稳定分散的基本理论主要有以下三种解释：静电稳定机制（又称双电层稳定机制）、空间位阻稳定机制和静电位阻稳定机制。

(1)静电稳定理论—DLVO理论^[34,35]

在1940—1948年,前苏联的Derjaguim, Landan与荷兰的Verwey, Overbeek分别提出了憎液胶体稳定性的定量理论（DLVO），这一理论认为带电胶粒之间存在着两种相互作用力：双电层重叠时的静电斥力和粒子之间的长程范德华力。该理论主要是讨论颗粒表面电荷与稳定性关系，在陶瓷料浆分散体系中所用的高分子物质，一般是聚电解质，它们吸附在固体颗粒表面，在水介质中电离形成双电层，并调节pH值，使颗粒表面电荷增加，通过Zeta电位增加，使颗粒间产生静电斥力，实现体系稳定。静电稳定机理的示意图如图1.2(a)所示。

(2)空间位阻稳定理论^[36]

但是，一个被DLVO理论忽略的因素是吸附聚合物层的作用：在有聚合物存在的水溶液中，起稳定作用的主要是颗粒所吸附的聚合物层，而不是扩散层。空

间位阻理论对此的解释是：聚合物的锚固基团吸附在固体颗粒表面，其溶剂化链在介质中充分伸展，形成位阻层，充当稳定部分，阻碍颗粒的碰撞聚集和重力沉降。空间位阻稳定机理的示意图如图1.2(b)所示。

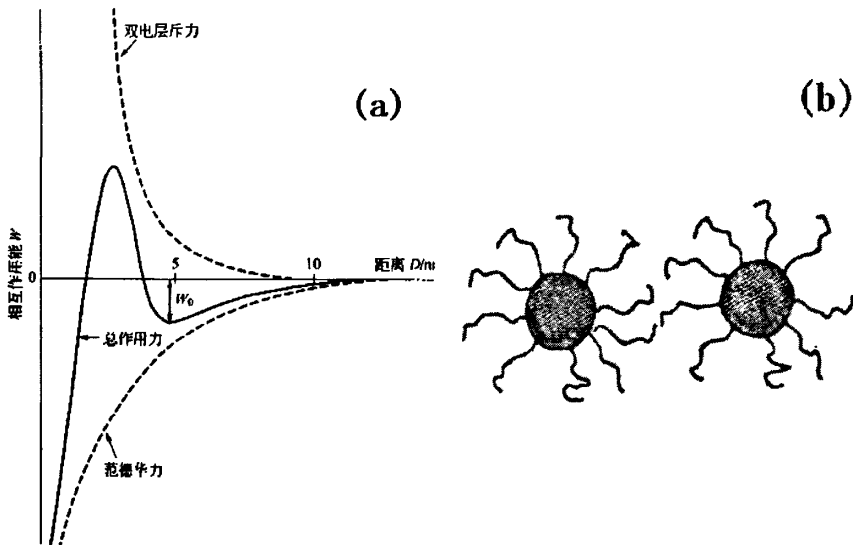


图 1.2 稳定机理示意图^[36]

(a)DLVO 理论 (b)空间稳定机理

Fig1.2 Schematic of Dlvo(a) and Space stable mechanism(b)

(3)静电位阻理论^[37]

这一理论是指固体颗粒表面吸附一层带电荷的聚合物分子层，带电的聚合物分子层既通过本身的电荷排斥周围粒子，又通过位阻效应来防止布朗运动的粒子之间的碰撞，产生复合稳定作用。颗粒之间距离较大时，双电层产生斥力，以静电稳定机制为主；距离较小时，空间位阻阻碍粒子运动靠近，以空间位阻稳定机制为主。

1.4.3.2 凝胶机理

制备好的陶瓷料浆在添加适量的引发剂及催化剂后，会发生凝胶反应。丙稀酰胺的聚合反应属于自由基聚合^[38]，包括链引发、链增长和链终止，其中还伴随着链转移。自由基是指带有未配对电子的基团，性质非常活泼，容易获得或失去一个电子而成键。

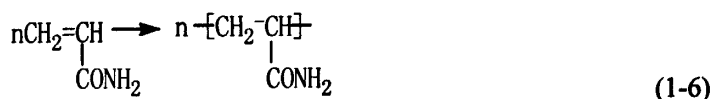
丙稀酰胺的聚合反应过程可概括如下^[39]：引发剂过硫酸铵在水中分解成过

硫酸根自由基，自由基碰到烯类单体，像本文的有机单体丙烯酰胺，可以打开 π 键，进行加成反应，形成新的自由基，这是自由基聚合中增长反应的基础。自由基与烯类单体发生加成反应生成单体自由基，单体自由基又可以与单体发生加成，生成链自由基，这一反应循环往复，不断与单体发生加成反应，链也就随之增长生成聚丙烯酰胺长链聚合物。增长的活性链带有独电子，当两个链自由基相遇时，独电子消失而使链终止。这样就完成了单体的聚合反应，形成网络结构，使陶瓷颗粒固定在三维网络骨架之中，形成具有一定强度和柔韧性的坯体。反应过程如式(1-5)、(1-6)以及(1-7)所示^[38]：

1. 过硫酸铵在TEMED催化下分解成过硫酸根自由基：

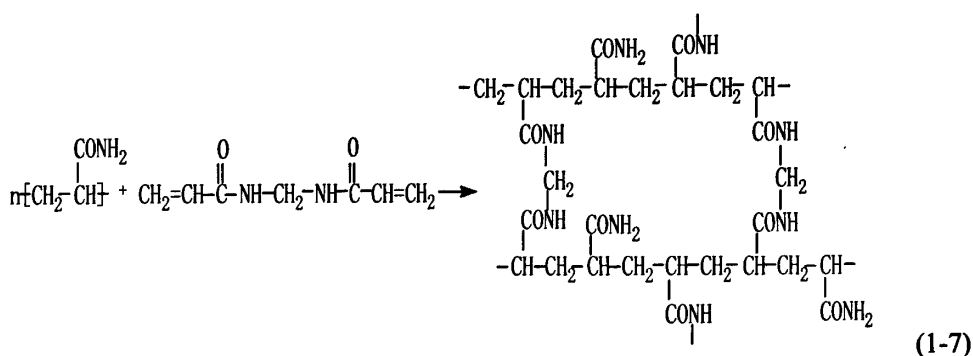


2. 过硫酸自由基氧原子激活AM单体并形成长链：



3. 交联剂使单体长链间连成三维网状结构：

增长的活性链带有单独电子，当链自由基与交联剂双键相遇时，独电子消失而使链终止，形成网络结构，从而使陶瓷颗粒固定在三维网络骨架之中，形成具有一定强度和柔韧性的坯体。



1.4.4 电极材料的选择

随着氧传感器的老化，固体电解质材质电阻的变化并不明显，仅呈现出微弱的增大趋势，但是电荷传递电阻却呈现出非常显著的增大趋势^[40]。因此，寻找新的电极材料，使氧传感器具有更好的选择性、灵敏性和抗中毒性能，并能

够降低传感器的使用温度和扩大监测空燃比范围，这也是研究方向之一^[41]。目前的研究主要集中在以下三个方面：

1.4.4.1 金属电极的研究

通常选用多孔铂膜作为 ZrO_2 气体氧传感器的电极材料，但是铂的成本相对较高，在含磷、硫、铅蒸气和低温下的含CO气体中使用，形成电极中毒，铂与有机蒸气反应，在铂表面形成有机膜导致导电性能下降，或吸附含碳气体，使机械性能降低。而通常认为性能较低的银电极，经过在 Ag/ZrO_2 电极系统中通较大的直流电压，使电解质表层发生了部分还原，就可使银电极活性大大提高，其电化学过电位甚至可能小于铂电极^[42]。

1.4.4.2 金属氧化物电极的研究

目前流行的阴极材料是具有电子、氧离子的混合导体特性的钙钛固体氧化物 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M: Co, Mn, Fe) 系列材料,其电极反应位是气体/电极二相界面,大大拓宽了电极反应区域从而降低电化学极化趋势,实验证明^[43], $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_3$ 阴极可成功应用于工作温度低于 800°C 下的 ZrO_2 电压型氧传感器。 RuO_2 ^[44]、 IrO_2 、 In_2O_3 及 WO_3 ^[45]等氧化物电极近年来也研究较多。

1.4.4.3 金属-金属氧化物电极的研究

该类电解质已经在高温用氧传感器中普遍应用，其中的 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ， $\text{Mo}-\text{MoO}_3$ 参比电极应用最为广泛， $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 适用于高温下氧含量较少的情况，而 $\text{Mo}-\text{MoO}_3$ 在氧含量较高的情况下测量误差比 $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 参比电极更小。

1.5 主要研究内容

1. 研究 Bi-Y-Zr 系统凝胶注模成型工艺，探讨 pH 值、分散剂含量、固相含量以及球磨时间等不同工艺参数对成型料浆流变性的影响。

2. 研究掺杂含量不同的氧化铋在不同的烧结制度下的成分相以及形貌相的不同，通过对电导率的测量数据的分析，探讨在不同的条件下所生成的 Bi-Y-Zr 三元系统材料的电学性能与组织结构之间的关系，以及掺杂对抗热震性能的影响。

1.6 本文主要创新点

1. 采用 3mol%Y₂O₃ 不完全稳定 ZrO₂ 为原料, 有利于掺杂改性的研究, 有利于增强材料的机械性能。
2. 掺杂 Bi₂O₃ 一方面可以作为烧结助剂降低烧结温度, 另一方面作为高电导率的氧离子电解质可以大幅提高 YSZ 的电学性能; 同时 YSZ 又能提供 Y 来稳定 Bi₂O₃, 并且 YSZ 包裹住 Bi₂O₃ 可以抑制其相变所产生体积变化。
3. 研究不同烧结制度对于材料性能、相组成以及微观结构的影响。

第二章 试验内容与方法

2.1 技术路线

采用凝胶注模成型方法制备高固相含量 (>50vol%)，低粘度 (<1000mPa·s) 的复合粉体料浆，然后将料浆注入模具中成型干燥，将干坯烧结成致密样品后，采用 Pt 浆法涂抹电极，最后对材料进行电学性能测试以及微观结构成分等的分析，其具体技术路线如图 2.1 所示：

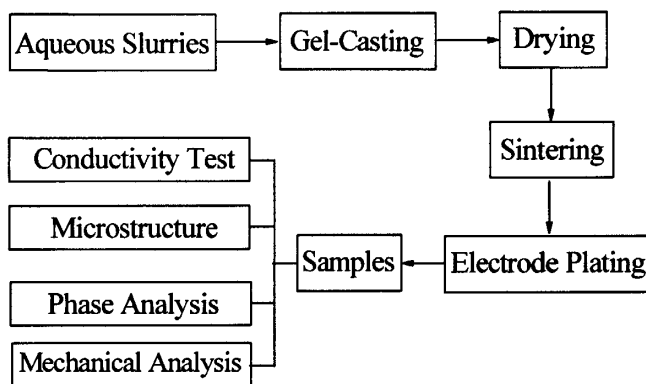


图 2.1 技术路线示意图

Fig.2.1 Schematic diagram of study route

2.2 试验材料及仪器设备

2.2.1 实验材料

1. 粉体：ZrO₂(3Y)粉体（平均粒径 D₅₀: 0.07μm-0.1μm，比表面积 8m²/g，宜兴市三赛超细粉体有限公司，如图 2.2、图 2.3）；Bi₂O₃ 粉体（分析纯，国药集团化学试剂有限公司，如图 2.4、图 2.5）；
2. 分散剂：DA（连云港五联化工厂）；
3. 铂电极浆料(细度<10μm，固体含量 83.5%，贵研铂业股份有限公司)；
4. 辅助原料：丙烯酰胺（AM）；N.N'-亚甲基双丙烯酰胺（MBAM）；过硫酸胺；N.N.N'.N'-四甲基乙二胺；氨水；蒸馏水；

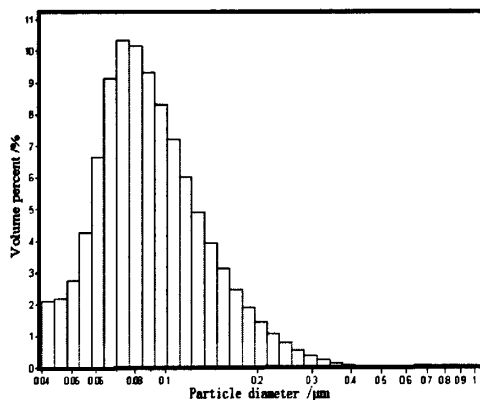


图 2.2 3YSZ 粉体的粒径分布

Fig.2.2 Particle size distribution of the as-received 3YSZ powders

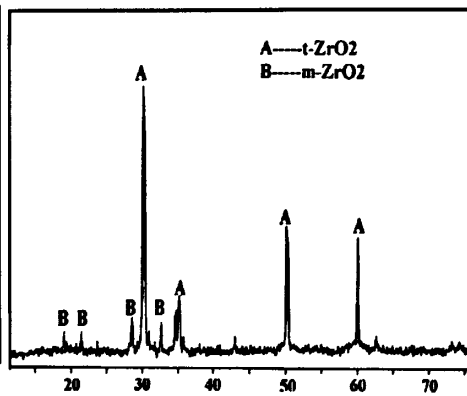


图 2.3 3YSZ 粉体的 XRD 图谱

Fig.2.3 XRD pattern of the as-received 3YSZ powders

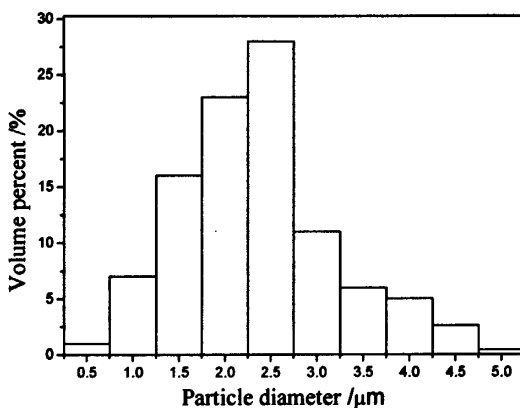


图 2.4 Bi₂O₃ 粉体的粒径分布

Fig.2.4 Particle size distribution of the as-received Bi₂O₃ powders

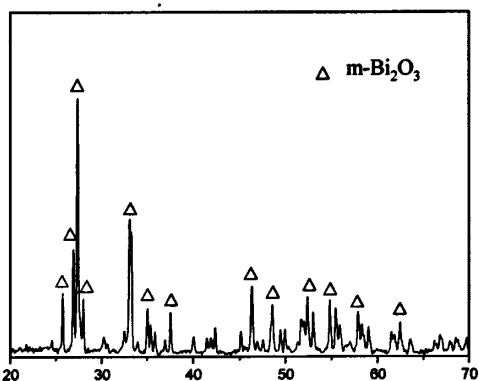


图 2.5 Bi₂O₃ 粉体的 XRD 图谱

Fig.2.5 XRD pattern of the as-received Bi₂O₃ powders

如图 2.2-2.5 所示，试验所用 3YSZ 粉体的粒径在 70nm-100nm 之间，主要的成分相为 m-ZrO₂ 和 t-ZrO₂；而 Bi₂O₃ 的粉体粒径则主要在 2.0μm-2.5μm 之间，成分相全部为 m-Bi₂O₃。

2. 2. 2 实验仪器和设备

1. Malvern zetasizer 3000HAS 型电位计

2. 超声清洗器：CX-500 型，北京医疗设备二厂

3. 行星式高能球磨机：QM-ISP 型，南京大学仪器厂

4. 高温箱形电阻炉：SRJX-8-13 型，沈阳市和平区实验电炉厂

5. 数字式温度表及热电偶: MS-902C 型, 深圳明电子有限公司
6. 粘度测定仪: NDJ-1A 型
7. 上海雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计
8. 万能试验机: CMT5015 型, 深圳三思技术公司
9. 热重分析仪: TGA-50 型
10. 差示扫描量热计: 高温 DSC404 型

2.3 模具的制作

凝胶注模成型方法适宜用于制备形状复杂、尺寸精度高、外形规整度高等成型工艺困难的陶瓷零件成型。凝胶注模成型对模具无特殊要求, 可使用金属、塑料、玻璃以及石蜡等制作模具^[46], 考虑试验成本以及电性能测试试验的需要, 我们制作了以平板玻璃为主要材料的模具, 以及为涂抹 Pt 电极浆料而制作的不锈钢简易模具。

制备扁平板状坯体, 便于电性能测试试验, 为此选择平板玻璃粘贴法作为成型模具的制作方法, 此法方便简易, 成本低, 易于重复使用, 且由于是玻璃模具, 凝胶注模成型后的湿坯非常容易起模, 坯体表面光滑。坯体尺寸为 50mm*20mm*1mm。为方便涂出面积一定的 Pt 电极面, 简易制作了一个中空不锈钢模具, 中空内孔截面积为 10mm*15mm。玻璃成型模具, 电极涂覆模具分别如图 2.6 和图 2.7 所示:

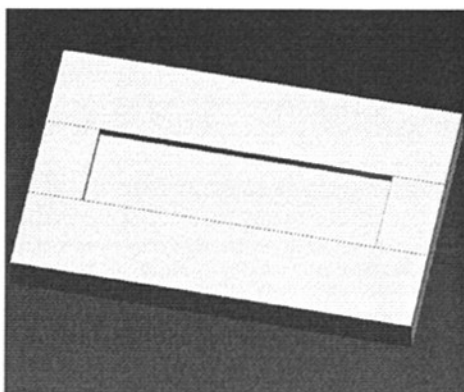


图 2.6 成型模具示意图
Fig.2.6 Mold drawing for casting

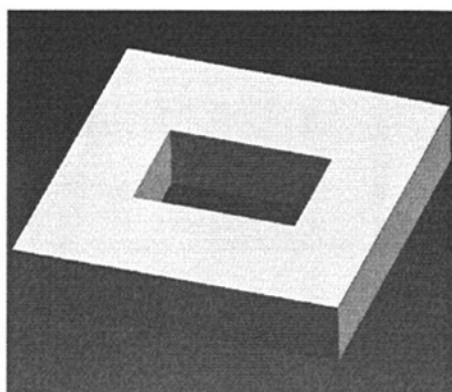


图 2.7 电极涂覆模具示意图
Fig.2.7 Mold drawing for coating electrode

2.4 凝胶注模成型

凝胶注模成型工艺使用的主要原料有粉体、有机单体、交联剂、引发剂、催化剂、分散剂和溶剂。该工艺包括几个过程：首先将粉体分散在含有有机单体和交联剂的水溶液或非水溶液中，注模前加入引发剂和催化剂，充分搅拌均匀并脱气后，将浆料注入模具中；然后在一定的温度条件下引发有机单体聚合，使浆料粘度骤增，从而导致浆料原位凝固，形成湿坯，湿坯脱模后，在一定的温度和湿度条件下干燥，得到高强度坯体，最后将干坯排胶并烧结，得到致密部件。凝胶注模成型的工艺流程如图2.8所示。

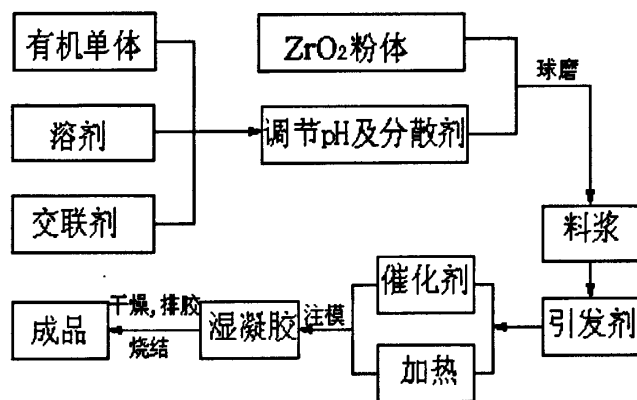


图2.8 凝胶注模成型工艺流程图

Fig2.8 Schematic diagram of Gel-casting

2.5 烧结制度的制定

干燥后的干坯仍含有少量的水分以及一定量的有机物，因此需要进行排胶工艺。刘晓光等^[47]根据坯体的热失重分析（TG）和差热分析曲线（DSC）确定出，在 100℃内主要是残留水分的挥发，100℃-360℃是聚合物发生分解阶段，高分子内部羧基脱掉分子间和分子内部的水，温度继续升高，高分子网络发生分解蒸发，排出坯体外，当温度达到 500℃时，失重基本完成。因此在排胶阶段要严格控制升温速率，以免坯体开裂和变形。

由于添加剂 Bi_2O_3 的热力学特殊性，不能采用传统的 YSZ 烧结制度，但是，根据 Bi-Y-Zr 系材料的 DSC 和 TG 曲线，可以分析得知该系统在升温过程中出现

的相转变以及热失重情况，由此可以确定在升温过程中的温度制度。

2.6 样品的测试与表征

2.6.1 浆料流变性稳定性测试

(1) Zeta 电位测试

利用 Malvern zetasizer 3000HAS 型电位计测试不同 pH 值下的粉体颗粒的 Zeta 电位。粉体的化学成分、PH 值、表面缺陷、溶剂和粒度分布^[48]等都能影响 Zeta 电位值，因此不同方法制备的粉体其 Zeta 值也不同，但是通过大量文献^[49-51]可发现加入阴离子型分散剂，氧化锆粉体的等电点均会发生左移，且在酸性条件下 Zeta 电位变化不如碱性条件下明显，但碱性太强对模具又极为不利；徐静等^[52]也发现氧化锆浆料在 pH<6 时，沉降量很大，分散效果较差。

根据胶体化学，液相中颗粒的相互作用力包括范德华力和双电层排斥力，其中范德华力使颗粒相互吸引而沉聚，而双电层排斥力则阻碍其团聚。DLVO 理论认为，颗粒在液相中的稳定性取决于两者的总位能，在等电位点附近位能势垒小，易于沉降，调节 pH 使其远离等电点，Zeta 电位的绝对值就大，排斥能增大，颗粒之间的静电排斥力就越大，有利于颗粒在液相中的分散，因此可以通过 Zeta 电位分析来考察粉体在溶液中的电动性能。

(2) 粘度测定试验

使用 NDJ-1A 型粘度测定仪测试料浆粘度。悬浮液流动时，为克服内摩擦需要消耗一定的能量，对于粉体颗粒小于 0.1 μm 的悬浮液，其作用力可分为胶体力、布朗随机力和颗粒上的粘性力三种，而所测粘度是上述流体内部作用力的宏观表现，因此粘度可作为悬浮液流变性的评价指标。通常，在相同情况下体系的分散程度越好，流动时所克服的阻力越小，粘度越低；反之，粘度越高，则体系中颗粒彼此聚集使体系流动阻力增大，分散程度越差。

(3) 沉降试验

固体颗粒表面吸附一层带电荷的聚合物分子层，带电的聚合物分子层既通过本身的电荷排斥周围粒子，又通过位阻效应来防止布朗运动的粒子之间的碰撞，这两方面原因共同作用从而阻碍颗粒的碰撞聚集和重力沉降，因此悬浮液静置相应时间的沉积物高度可评价分散体系的稳定性。

实验步骤如下：

1. 配制固相含量为5vol%并含单体和交联剂的悬浮液150ml于烧杯中；
2. 分别定量加入分散剂，超声分散5分钟；
3. 取5个小烧杯，每份20ml，使用分析纯盐酸和氨水分别调节pH值
4. 超声分散5分钟后分别倒入10ml量筒中，静置观察悬浮液高度并记录。

2.6.2 差热分析

差热分析是在程序控温下测量样品和参比物的温度差与温度（或时间）相互关系的一种技术。

采用差示扫描量热计，测量 Bi_2O_3 掺杂 YSZ 后制得的坯体的升温热变化，从而决定烧成所采用的温度制度。

2.6.3 热重分析

由质量-温度关系图可以获悉热稳定性、反应速率、反应过程和试样组成等信息，还可以分析物质在分解、氧化和脱水中的重量增减情况。

采用热重分析仪，对 Bi_2O_3 掺杂 YSZ 坯体样品，在升温过程中的重量变化有比较详尽的了解，推定出了在烧结过程中的各反应阶段。

2.6.4 相分析

将不同 Bi_2O_3 掺入量的 Bi-Y-Zr 系统在不同烧结制度下烧成的样品放入 X 射线衍射仪中，用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射，40kV 加速电压，100mA 电流强度，扫描范围为 10° - 70° 下，进行衍射分析，得出在不同情况下的相组成。

2.6.5 形貌分析

采用 JSM-6380LA 扫描电子显微镜和 su-70 热场发射扫描电镜分析试样断口表面不同晶粒大小和分布情况。

试样制备的主要步骤：

1. 将试样用内圆切割机切割；
2. 利用碳化硼进行粗磨，直至表面无划痕；
3. 利用金刚砂在抛光机将试样的表面抛成镜面，然后用乙醇进行超声清

洗；

4. 将清洗后试样在 900℃下热蚀 2h，然后再用乙醇进行超声清洗。

2.6.6 电性能测试

将涂覆了铂电极的薄片样品接上导线，放入烧结炉中升温，炉外用万能电表在 600℃-800℃范围内每隔 50℃测量一次电阻，并根据铂电极涂覆面积以及样品厚度，由公式 2-1 算出电导率：

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (2-1)$$

其中，L 是电解质薄片厚度(m)，R 是电解质电阻(Ω)，S 是涂覆铂电极面积(m²)。

2.6.7 热稳定性能

根据相应国家标准测试其热震性，将升温后的烧结体直接置于水中冷却。具体实验步骤如下：

1. 将试样放入温度为 950℃的电阻炉中，保温 15 分钟后取出于水中冷却。
2. 待试样温度降至室温时，在显微镜下观察有无裂纹产生。
3. 如无裂纹，则重复步骤 1 和 2，直至有裂纹产生，并记录其热循环次数。

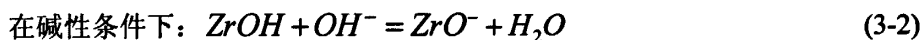
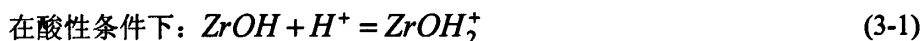
第三章 氧化锆基气敏部件的凝胶注模成型

凝胶注模成型工艺简单, 制品的结构与密度均匀, 性能可靠, 适合批量生产以及特殊制件的一次成型, 由于凝胶注模成型的优越性, 成为近年来的研究热点, 然而, 制备高固相含量的稳定料浆是凝胶注模成型工艺的关键所在。本章主要探讨了 pH 值、分散剂含量、固相含量以及球磨时间对制备高固相含量、低粘度料浆的影响。

3.1 pH 值对料浆性能的影响

pH 值在凝胶注模中是一个非常重要的工艺参数, 它直接影响了料浆的稳定性和流变性, pH 的选择是否合适关系到能否制备出高固相含量低粘度的料浆。pH 值通过两方面来影响料浆的粘度: 一是通过静电稳定机理影响, 二是通过位阻稳定机理影响。

pH 通过静电稳定机理对料浆的影响主要是通过改变 Zeta 电位来实现的。一方面氧化锆的等电点位于 pH 酸性部分, pH 值越偏离等电点, 其带电量越多, 这是由于 ZrO_2 颗粒在水中表面水化发生如下反应^[53]:



式中, $ZrOH_2^+$ 和 ZrO^- 分别代表粉体表面的正负电位, 即在酸性条件下带正电, 碱性条件下带负电, 当 pH 值越小或越大时, H^+ 或 OH^- 含量就越多, 这样粉体表面的电量就越多。另一方面, 分散剂的主成分为 $PMAA-NH_4$, 为负离子型聚合电解质, 其功能基是羧酸基, 离解反应为:



因此 pH 值可使分散剂的离解度发生变化^[42]: 当 pH 值很小时, 分散剂的离解度 α 趋近于 0, 功能基的离解很小, 料浆中的聚合物的电性为中性, 这样料浆很容易沉降。当 pH 值逐渐增大时, α 也逐渐增大, 聚合物的电性逐渐变为负电

性。当聚合物吸附在颗粒表面时,使得颗粒表面电位更负,静电稳定作用更加明显,这样料浆颗粒就不容易团聚沉降,提高浆料的稳定性。但是当 pH 值超过分散剂所适用的值时,会使颗粒对分散剂的饱和吸附量减少^[54],这样就会剩余出大量的非吸附的高聚物,致使高聚物间互相桥联、搭桥,而使颗粒絮凝,料浆的稳定性、流变性遭到破坏。

另外,聚合物的构型与 pH 值有直接的关系^[55],高 pH 值下分子链较为伸展,位阻效应强,即悬浮液的稳定性和流变性较好。

3.1.1 pH 对粉体 Zeta 电位的影响

如图 3.1 所示,本实验所采用的 Bi_2O_3 -YSZ 粉体的等电点在 $\text{pH}=2.5$ 附近,加入适量分散剂 DA 后,粉体颗粒 Zeta 电位曲线左移至 2.3 附近,在碱性区电位绝对值增大明显,并且在当 $\text{pH}=10$ 时 Zeta 电位最高为 -52mV ,此时颗粒之间的排斥力最强。这就说明分散剂电离出带负电的功能基附着在颗粒表面,使颗粒表面电位变得更负,增大了静电斥力,颗粒不容易聚沉,这样悬浮液的稳定性、流变性较好。

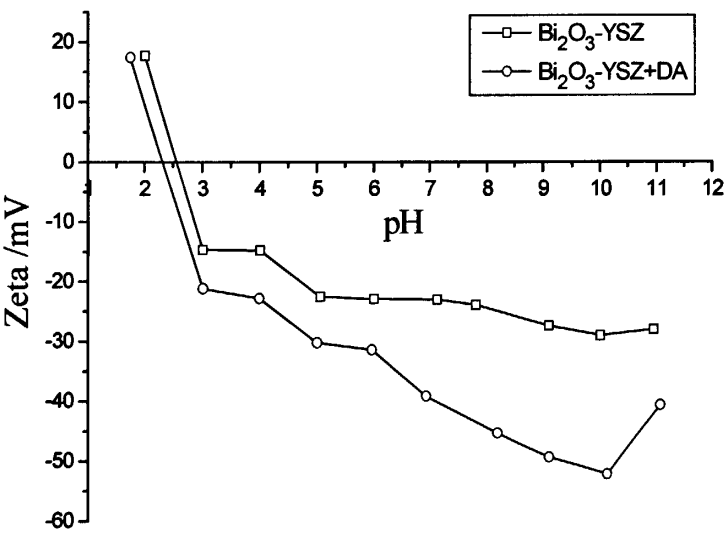


图 3.1 Bi_2O_3 掺杂 YSZ 粉体 Zeta 电位曲线
Fig.3.1 Relationship between pH and Zeta potential of Bi_2O_3 -YSZ

3.1.2 pH 对料浆稳定性的影响

浆料的稳定性可用沉降量来表征，沉降量越多，稳定性越差，由图 3.2 所示为 Bi_2O_3 掺杂 YSZ 在 DA 分散剂作用下静置 45h 后的沉降情况，可以看出，在 pH 值为 10 附近时沉降量最小，此时分散剂在多种分散机理的作用下表现出最好的分散效果，料浆的稳定性也最佳。

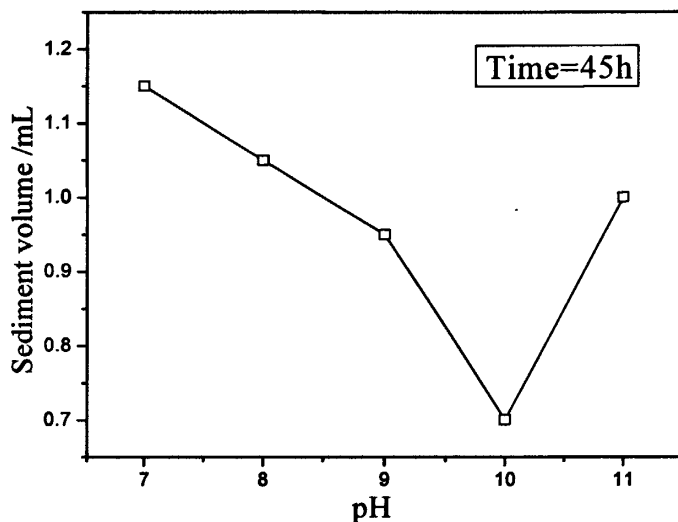


图 3.2 Bi_2O_3 -YSZ 沉降量与 pH 关系曲线
Fig.3.2 Relation curve of pH and sediment volume

3.1.3 pH 对料浆流变性的影响

随着 pH 值的升高，聚合物的电离程度变大，这样吸附在颗粒表面上的高聚物增多，链节间的静电斥力使其逐渐伸展开来^[55]，同时起到静电稳定效应和位阻稳定效应；但是随着 pH 值的进一步增大，会影响吸附在颗粒表面的高聚物的空间构型，颗粒对电解质的饱和吸附量下降^[53]，过剩的高聚物长链互相缠绕^[54]，粘度又随之上升。如图 3.3 所示为 Bi_2O_3 掺杂 YSZ 在 DA 分散剂作用下 pH 值与料浆粘度的变化曲线关系，可以看出，随着料浆中的碱性不断增大，料浆的粘度也在不断的变小，且当 pH 值在 10.5 附近时，料浆粘度达到最低的 100mPa·s，此时料浆的流变性能最佳。

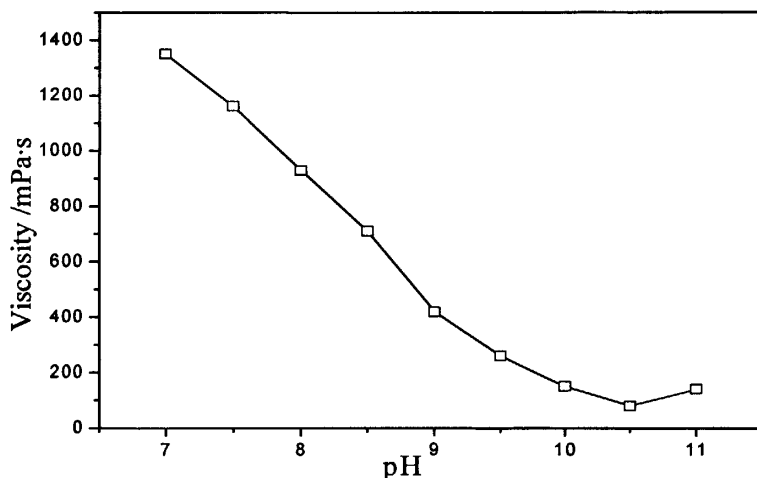


图 3.3 pH 对 Bi_2O_3 -YSZ 料浆粘度的影响
Fig.3.3 Effect of pH on viscosity of Bi_2O_3 -YSZ slurry

3.2 分散剂含量对料浆流变性的影响

分散剂的主要成分均为聚甲基丙烯酸胺 (PMAA-NH_4), 但是各种不同的分散剂的主要不同就是含有不同成分和量的小分子羧酸。 PMAA-NH_4 在碱性条件下电离出 A-COO^- , 吸附在颗粒表面, 使颗粒的表面电位变得更负, 起到静电稳定作用; 同时高分子聚合物吸附在粉体颗粒表面, 阻碍了颗粒相互靠近, 又起到了空间位阻稳定作用。图 3.4 所示是在 $\text{pH}=10$ 时, 分散固相含量为 53vol% 的 Bi_2O_3 -YSZ 粉体时的分散剂含量与粘度的关系曲线。

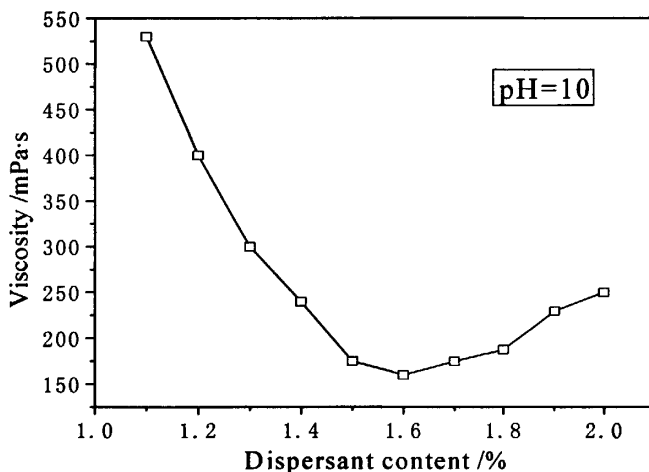


图 3.4 分散剂添加量与料浆粘度的关系曲线
Fig.3.4 Relationship between dispersant content and viscosity

可以看出,随着分散剂 DA 加入量的增多,料浆粘度先降低后升高,并在添加量为 1.6wt%时降为最低,这是因为初始阶段高聚物越来越多的吸附到颗粒表面,使静电稳定机理和位阻稳定机理逐渐发挥作用而使料浆粘度不断下降;而当分散剂的含量继续增加时,粘度又会出现一个升高的趋势,这是由于随着高聚物的含量逐渐增多,使得高聚物之间互相缠绕,发生桥联作用,粉体便沉降团聚在一起,料浆的流动性遭到破坏。

3.3 固相含量对料浆流变性的影响

凝胶注模成型需要的料浆是固相含量高且粘度低的浆料,而固相含量与料浆的粘度又是两个相互矛盾的因素。固相含量高可以减少烧成收缩,但是提高了固相含量,料浆的粘度却会明显上升,料浆的粘度偏高则不利于注模,并且,如果料浆粘度高,料浆中的气泡也将难以排除,影响力学性能以及氧化锆气敏陶瓷的导电性能。因此需要找到一个固相含量和粘度都符合凝胶注模成型工艺的配合点,以充分满足这两个方面的要求。如图 3.5 所示,反映了应用 DA 分散剂在 pH=10 时,固相含量与料浆粘度之间的关系。可以看出,随着固相含量的升高,料浆粘度不断变大,固相含量在超过 53vol%后,粘度迅速增加,固相含量在超过 55%后粘度超过 1000mPa·s,不符合凝胶注模成型的粘度要求。

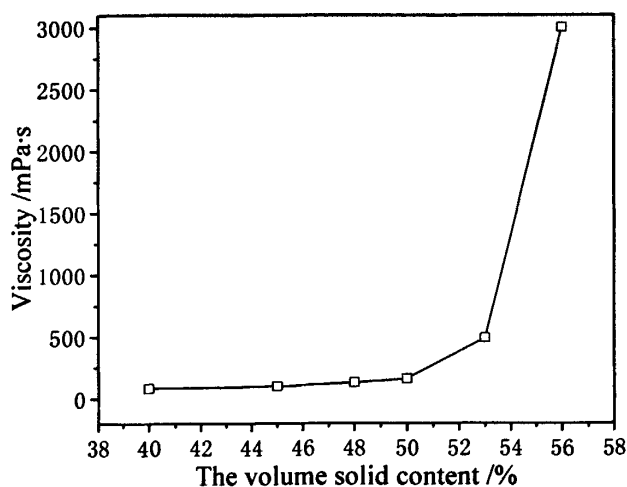


图 3.5 固相含量与料浆粘度的关系曲线

Fig.3.5 Relation curve of solid content volume and viscosity

料浆粘度随固含量的升高而增高，其主要原因为^[56]：第一，固含量增加使料浆中的结合水和孔隙水增加，从而自由水的含量下降，由于自由水减少对料浆的流动性影响较大，因此料浆粘度增大；第二，固含量增加使颗粒间距缩小，范德华力作用加强，致使料浆粘度增加。

3.4 球磨时间对料浆流变性的影响

球磨时间对料浆的粘度也有着很大的影响。球磨过程可以打破粉体的软团聚，使料浆中的分散剂能够更加充分和均匀的吸附在粉体颗粒表面，从而改善料浆的流变性。如图 3.6 所示，该图为采用 DA 分散剂制备的 Bi_2O_3 -YSZ 固相含量为 53vol% 时的料浆粘度随球磨时间的变化关系曲线。

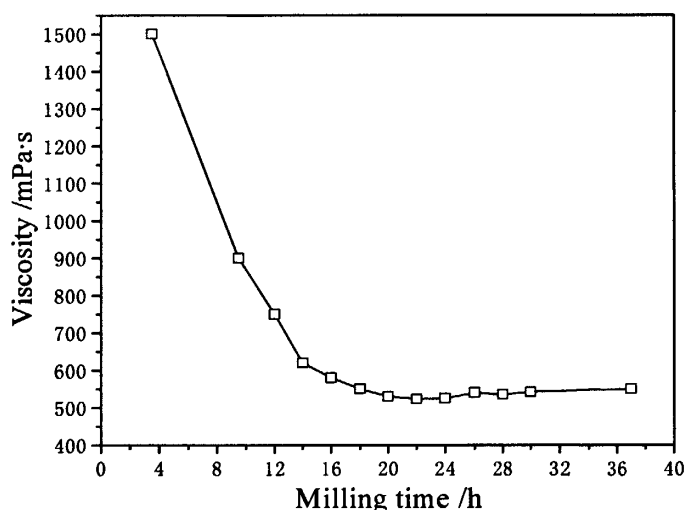


图 3.6 球磨时间与料浆粘度的关系曲线

Fig.3.6 Relation curve of milling time and viscosity

可以看出，随着球磨时间的增长，料浆的流变性有很明显的改善，但是随着时间的推移，粘度的变化由一开始的下降明显到变化越来越趋于平缓，最终趋近于一常数，即在球磨 20h 后，粘度基本保持为一定值。因此球磨时间十分重要，时间太短，部分团聚体存在，且聚合物在粉体表面的覆盖不均匀^[57]；在有些区域过量，有些区域过少，容易引起局部桥连或空缺絮凝^[58]，料浆稳定性差，粘度大；而时间太长，球磨料浆发热会引起单体部分交联，以及粉料细度变化，表面积增大，需要更多的自由水，同时也可能引起粉料溶解度增大，也不利于缩短

生产周期和节约能源。

3.5 料浆的注模成型

将制备好的料浆加入适量引发剂和催化剂后注入自制玻璃模具中成型。随料浆中单体和交联剂含量的增加,坯体干燥后的弯曲强度以及坯体中的有机物也都随之增加,有机物含量过高将会出现注射成型和热压铸成型中脱脂困难等问题,需要单独的排胶过程,因此,选取单体和交联剂占预混液的 15%,两者比例为 24:1。

3.6 坯体的干燥

湿坯在干燥过程中,若坯体表面水分蒸发迅速或者上下表面蒸发速度差异过大,坯体都存在开裂以及变形等问题,因此应控制好环境的温度,保证恒定的、较高的湿度,以缓解水分的散失速度。由于有机物含量较低,因此不需要单独排胶,可以在烧结过程中进行,但是,在低温阶段也要注意升温速率,防止由于残留水份以及有机物的挥发而带来的样品开裂。同时,采取将薄片纵向埋入氧化铝粉末中的方式进行烧结,以保证坯体两侧表面受热均匀。

干燥以及烧结往往带来样品的收缩,收缩率对制备尺寸精确的部件有着重要的意义,它分为干燥收缩率和烧结收缩率,干燥和烧结的总收缩又称为总收缩率,我们以线收缩率作为测量干燥收缩率以及总收缩率的依据,将刚成型的湿坯切成条状,每隔 1h 测量一次总长度,直至本次测量与上次测量的长度不在发生变化为止,计算干燥收缩率;测量烧结后的样品,计算总收缩率,公式如下:

$$S_{\text{干}} = (L_0 - L_{\text{干}}) / L_0 \quad (3-4)$$

$$S_{\text{总}} = (L_0 - L_{\text{烧}}) / L_0 \quad (3-5)$$

式中, $S_{\text{干}}$ 为干燥收缩率, $S_{\text{总}}$ 为总收缩率, $L_{\text{干}}$ 为干燥后长度, $L_{\text{烧}}$ 为烧结后长度, L_0 是湿坯长度。图 3.7 是不同固相含量所对应的干燥收缩率和总收缩率。

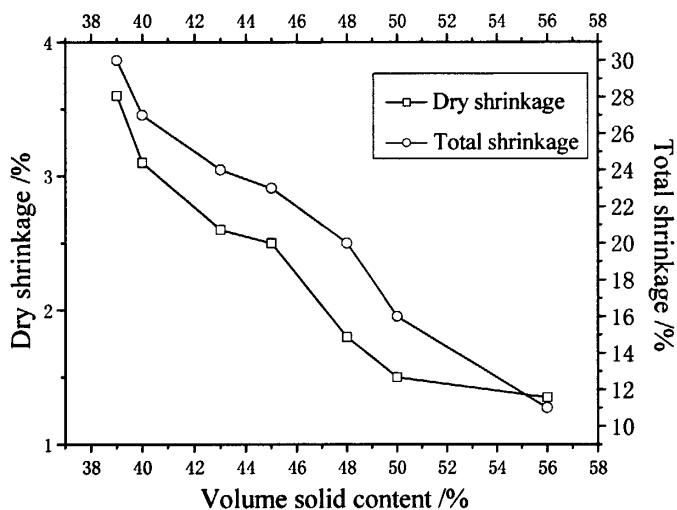


图 3.7 固相含量对干燥收缩率和总收缩率的影响

Fig.3.7 Effect of solid content volume on shrinkage and dry shrinkage

由图可以看出,随着固相含量的增大,干燥收缩率和总收缩率都会变小。固相含量高,则湿坯中的水分少,烧结后的制品也就越致密。可见,固相含量对制造尺寸精确的复杂部件有着相当重要的影响,应该在保证粘度符合凝胶注模成型工艺的条件下,使固相含量尽可能的高。

本章小结

1. 分散剂 DA 的加入对料浆的分散有非常显著的作用,使 Bi_2O_3 -YSZ 粉体的 Zeta 电位曲线较未加分散剂时明显左移,在碱性区域 $\text{pH}=10$ 附近时, Zeta 电位达到最大值 -52mV ,此时颗粒之间的静电排斥力最大,料浆有最佳的稳定性和流变性。
2. 随着分散剂加入量的增多,浆料的粘度先减小后增大,且在加入量为 $1.6\text{wt}\%$ 时,达到最低值 $160\text{mPa}\cdot\text{s}$,能够较好的起到静电稳定作用和空间位阻稳定作用。
3. 凝胶注模成型要求尽可能高的固相含量以及尽可能低的粘度,但是这两方面却是矛盾的,在固相含量超过 $53\text{vol}\%$ 后,粘度急剧升高,不利于注模成型。综合考虑各项工艺参数,制备固相含量为 $53\text{vol}\%$ 的料浆, DA 加入量为 $1.6\text{wt}\%$,调节 pH 值在 10 附近,在球磨 20h 后,将会得到粘度低于 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的适宜于凝胶注模成型的料浆。
4. 固相含量升高,坯体以及制品的收缩率减小,这对提高坯体的密度以及最终制品的密度有利。

第四章 氧化锆基气敏部件的烧成制度选择以及电极的制备

烧结工艺是生产陶瓷制品的最关键的环节之一，对陶瓷材料的微观结构和性能起着重要作用。陶瓷坯体经过烧结后，其物理和化学性质均发生改变，决定了最终制品的性能，而烧结过程中最重要的工艺参数是烧结温度的制定^[59]。

传统的 8YSZ (8mol% yttria stabilized zirconia) 全稳定氧化锆陶瓷具有较高离子电导率、较低电子迁移数、良好的化学稳定性以及与其他 SOFC 组件在热膨胀系数上的匹配等性能，因此是目前研究和数用最多的 SOFC 电解质材料^[60-63]，但材料目前尚存在烧结温度高的不足^[64]。由于 Bi_2O_3 具有很高的离子电导率，且其熔点较低，因此能够在保证材料电导率保持较高的水平下，实现低温下的液相烧结，降低烧结温度。

4.1 烧结制度的选择

Bi_2O_3 掺杂 YSZ 的干坯试样的 TG 和 DSC 曲线如图 4.1 和图 4.2 所示。

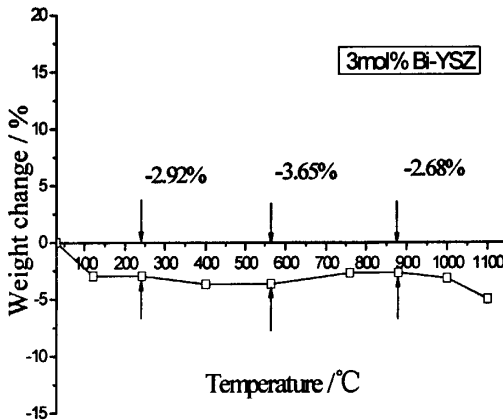


图 4.1 3mol%Bi-YSZ 热失重
Fig.4.1 TG curve of 3mol%Bi-YSZ

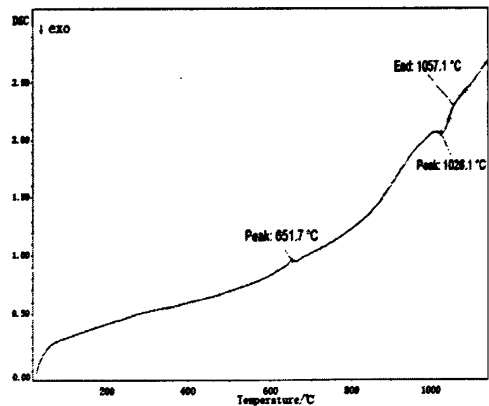


图 4.2 3mol%Bi-YSZ 差热分析
Fig.4.2 DSC analysis of 3mol%Bi-YSZ

通过对干坯试样的 TG 和 DSC 曲线可以看出，在室温到 100°C 之间主要是残留水分的挥发，220°C-400°C 是聚合物发生分解阶段，高分子内部羧基脱掉分子间和分子内部的水，温度继续升高，高分子网络发生分解蒸发，排除坯体外，当

温度达到 400℃时，失重基本完成，因此在排胶阶段要严格控制升温速率，以免坯体开裂和变形。同时由于 Bi_2O_3 在 1000℃以上会严重挥发，因此烧结温度要控制在 1000℃以下。

与之前没有掺杂 Bi_2O_3 的 YSZ 试样的烧结制度相比，未掺杂 Bi_2O_3 的 YSZ 烧结最高温度是 1550℃，并且经过排胶阶段后的升温速率较快，而掺杂氧化铋以后所确定的烧结温度仅为 1000℃，这是由于 Bi_2O_3 的熔点仅为 825℃，在升温过程中，会逐渐出现 Bi 的液相，通过液相传质促进氧化锆颗粒的生长，有效降低 YSZ 材料的烧结温度。同时在图 4.2 的差热分析曲线上可以看出，由于 Bi_2O_3 在 600℃-700℃区间会依次发生 α 相到 γ 相再到 δ 相的相转变，因此在烧结制度中要严格控制 600℃-700℃温度区间的升温速率，以防止 Bi_2O_3 相变所带来的巨大体积变化致使试样的碎裂。

由于凝胶注模成型所使用的有机物含量较少，因此不需要单独的进行排胶，而是可以在烧结过程中进行。考虑到前述的排胶工艺的阶段性，以及 ZrO_2 陶瓷一般的烧结制度，实验所确定的烧结工艺是：在高温箱式电阻炉从室温 0.5h 升至 200℃，再以 100℃/h 升至 600℃，以 50℃/h 升至 700℃，最后以 100℃/h 升至 1000℃。为探讨烧结工艺对样品性能的影响，分别采用最高烧结温度保温一小时与不保温以及随炉冷却和空气骤冷两种冷却方式对试样的电性能以及微观结构和相组成的影响来进行研究。烧成温度制度如图 4.3 所示。

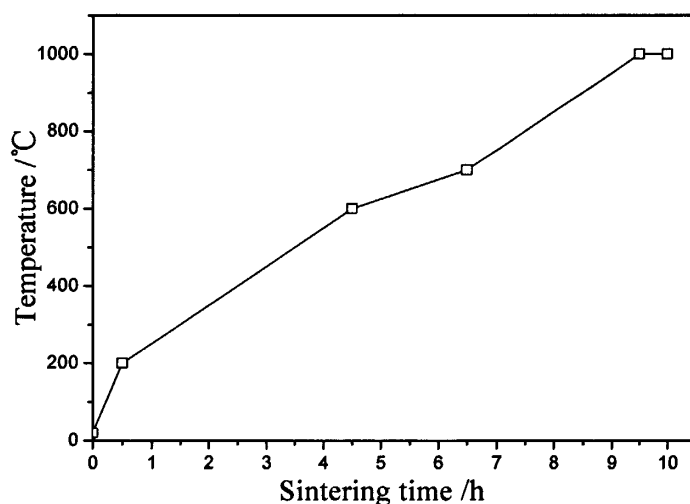
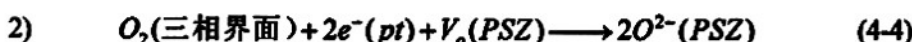
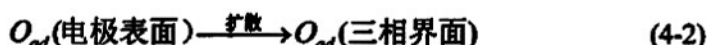
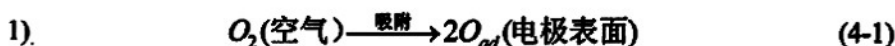


图 4.3 烧结温度制度曲线

Fig.4.3 Sintering curve

4.2 电极的制备

除了电解质材料外,电极也是氧传感器的重要组成部分,氧传感器是通过电极催化与氧气发生反应达到电化学平衡而产生Nernst电动势而工作,因此电极是氧传感器具有优良性能的关键之一^[65,66]。通过诸多文献发现^[67-69]:多孔贵金属(Pt, Pd, Ag等)化学稳定性好,并且具有良好的氧吸附性能和电化学催化性能,常被用作氧传感器的电极材料,试验中选择催化性能较好的Pt作为研究的电极材料。对于Pt/PSZ体系,氧的电化学反应过程主要发生在Pt/空气/YSZ三相界面处^[70-72],其电极电化学反应过程主要表现在以下两种形式:



这两种形式电极反应活性区均为Pt/空气/PSZ三相界面处,如图4.4所示。该三相界面的长度会显著影响Pt/YSZ电极结构中电极反应有关的电荷传递电阻,进而影响材料的电阻和响应速度等特性。因此为保证良好的气体扩散和导电性能,Pt/YSZ结构电极必须是一个连续的多孔膜。

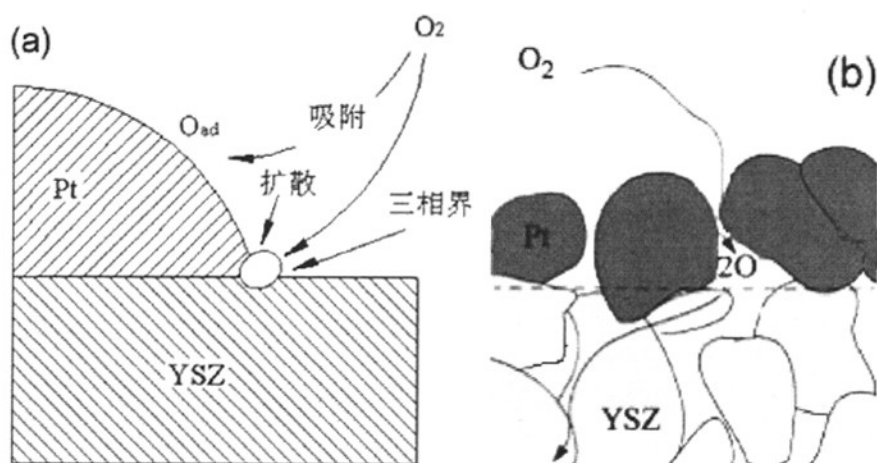


图 4.4 电极反应机理示意图

(a) 三相界面^[73], (b) 气体扩散过程^[74]

Fig.4.4 Schematic representation of the electrode reaction

由三相界面的定义^[75]，可以认为电极三相界面长度（L）可近似用下式表示：

$$L = fNd\pi \quad (4-5)$$

其中，f 为形貌系数，N 为电极单位表面积微孔的数量，d 为电极表面微孔平均表观直径。罗志安等人^[76]发现，电极烧结温度升高可以使电极颗粒长大、空隙率降低，虽然电极表面孔径变大，但是单位电极表面积的 N 迅速减少，金属电极也逐渐变得密实，其二者的乘积迅速变低，降低了 Pt 电极的催化能力，并发现在 950℃ 烧结的样品，呈现出较长的 L。

采用贵研铂业股份有限公司生产的 Pt 浆，利用自制模具手工涂覆电极，110℃ 下干燥，然后在 200℃ 保温 10 分钟，升至 900℃ 保温 1 小时，随炉冷却，电极焙烧曲线如图 4.5 所示。

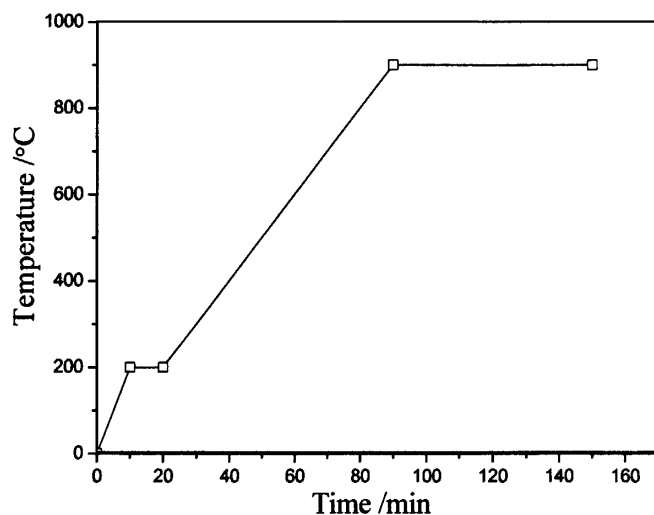


图 4.5 电极的焙烧曲线

Fig.4.5 Baking curve of electrode

图 4.6 是 Pt 浆涂覆到样品经过热处理后的电极表面形貌，该图显示了 Pt 浆法的优点，即多孔的电极结构且 Pt/空气/PSZ 三相边界长度（L）较长，同时在试样表面上未发现 Pt 电极的“孤岛”结构；该结构能有效的提高 Pt 电极的比表面，有利于提高反应效率，有利于气体反应物或产物在活性位与周边气氛之间传输，形成更多的活性位，因而活性比较高^[77]。

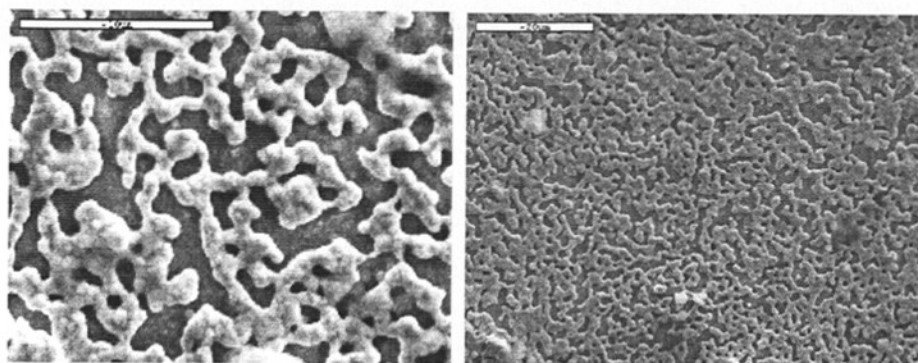


图 4.6 铂电极的表面形貌图

Fig.4.6 The microphotograph of electrode

本章小结

1. 烧结温度控制在 1000°C 以内并在 600°C – 700°C 之间严格控制升温速率，通过采用不同的保温时间与冷却方式，研究其对材料性质的影响。
2. 利用 Pt 浆法涂覆试样，可以制备比表面积较大，无孤岛的疏松电极。

第五章 氧化锆基气敏陶瓷的电学性能

电学性能是氧化锆气敏陶瓷的重要性能， Bi_2O_3 的掺入量的差异以及烧结方式的不同对制品最后的电学性能有着重要的影响。本章主要讨论 Bi_2O_3 的掺杂量以及烧结方式与电学性能的联系。

5.1 电导率测试结果

表 5.1、表 5.2 和表 5.3 分别是掺杂氧化铋含量为 3mol%、5mol%和 7mol% 时的试样在 1000℃ 分别保温 0.5 小时和 1 小时，并各自采用随炉冷却以及在空气中骤冷方式完成烧结后在不同温度下测得的电导率。

表 5.1 3mol% Bi_2O_3 -YSZ 试样电导率 ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
Table 5.1 The conductivity of 3mol% Bi_2O_3 -YSZ samples

温度/℃	0.5h 炉冷	0.5h 空冷	1h 炉冷	1h 空冷
600	7.65E-03	2.20E-02	1.28E-02	8.74E-03
650	2.09E-02	7.44E-02	4.68E-02	2.28E-02
700	5.08E-02	1.69E-01	1.25E-01	5.14E-02
750	1.05E-01	3.10E-01	2.88E-01	1.11E-01
800	2.06E-01	3.76E-01	3.06E-01	1.70E-01
850	2.96E-01	3.91E-01	3.28E-01	2.56E-01

表 5.2 5mol% Bi_2O_3 -YSZ 试样电导率 ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
Table 5.2 The conductivity of 5mol% Bi_2O_3 -YSZ samples

温度/℃	0.5h 炉冷	0.5h 空冷	1h 炉冷	1h 空冷
600	1.56E-02	3.14E-02	4.77E-02	3.06E-02
650	5.19E-02	8.88E-02	1.26E-01	8.96E-02
700	1.46E-01	2.86E-01	3.23E-01	2.02E-01
750	2.54E-01	5.03E-01	5.56E-01	3.33E-01
800	3.62E-01	5.24E-01	5.89E-01	3.64E-01
850	3.82E-01	5.24E-01	5.51E-01	3.70E-01

表 5.3 7mol%Bi₂O₃-YSZ 试样电导率 (S·m⁻¹)
Table 5.3 The conductivity of 7mol%Bi₂O₃-YSZ samples

温度/℃	0.5h 炉冷	0.5h 空冷	1h 炉冷	1h 空冷
600	4.70E-02	3.46E-02	1.78E-02	4.79E-02
650	8.15E-02	1.27E-01	2.69E-02	1.54E-01
700	2.22E-01	3.84E-01	8.57E-02	4.01E-01
750	4.17E-01	6.57E-01	2.09E-01	6.49E-01
800	4.50E-01	8.00E-01	2.96E-01	7.82E-01
850	4.41E-01	8.12E-01	3.18E-01	7.95E-01

5.2 氧化铋含量对电导率的影响

Bi₂O₃-YSZ 材料的电导率和氧化铋的含量有关。图 5.1 是不同含量的氧化铋在烧结温度为 1000℃, 保温 0.5 小时后分别采用空气骤冷和随炉冷却的试样的电导率温度关系曲线。

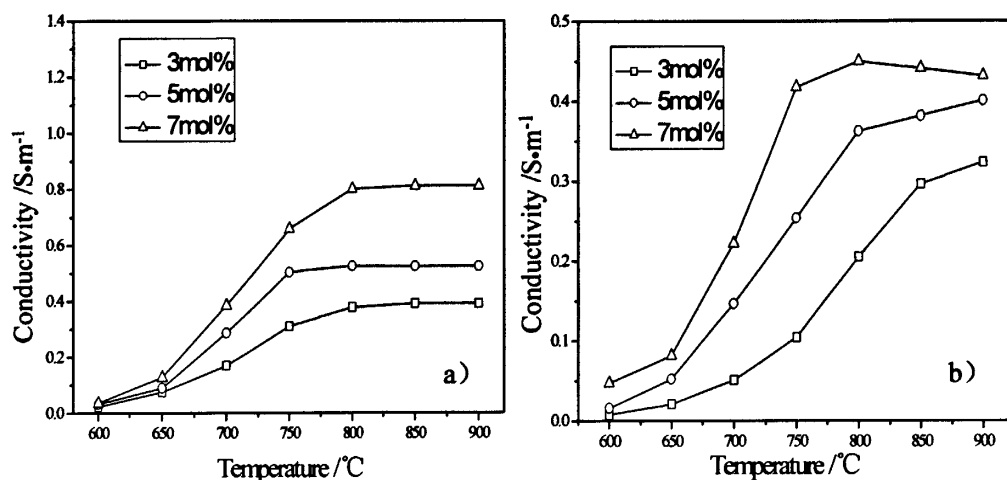


图 5.1 Bi-YSZ 试样在 a) 空气骤冷和 b) 随炉冷却方式下的电导率温度曲线

Fig.5.1 The conductivity of Bi-YSZ by a) air cooling and b) furnace cooling

由图可以看出在相同的烧结制度下, 氧化铋含量为 3mol% 的试样在不同温度下的电导率均最低, 氧化铋含量为 7mol% 的试样电导率最高, 即试样的电导率随氧化铋含量的增加而升高。这是因为, Bi₂O₃ 在 ZrO₂ 中的固溶度是有限的, 当 Bi₂O₃ 掺杂量较低时, Bi₂O₃ 完全溶入 YSZ 产生氧空位, 直至达到溶解极限之

前试样的电导率不断升高；超过溶解极限后，剩余的 Bi_2O_3 不能溶入 YSZ，而是在材料当中出现富氧化铋相，而 Bi_2O_3 本身有着大量的氧离子空位，具有很高的氧离子导电性，故电导率继续升高。

5.3 冷却方式对电导率的影响

Bi_2O_3 -YSZ 系的电导率与冷却速率也有密切的关系。图 5.2 所示分别为 Bi_2O_3 掺杂量为 3mol%、5mol% 和 7mol% 时 1000℃ 保温 0.5h 后分别采用随炉冷却和空气骤冷两种冷却方式后试样的电导率与温度曲线关系。

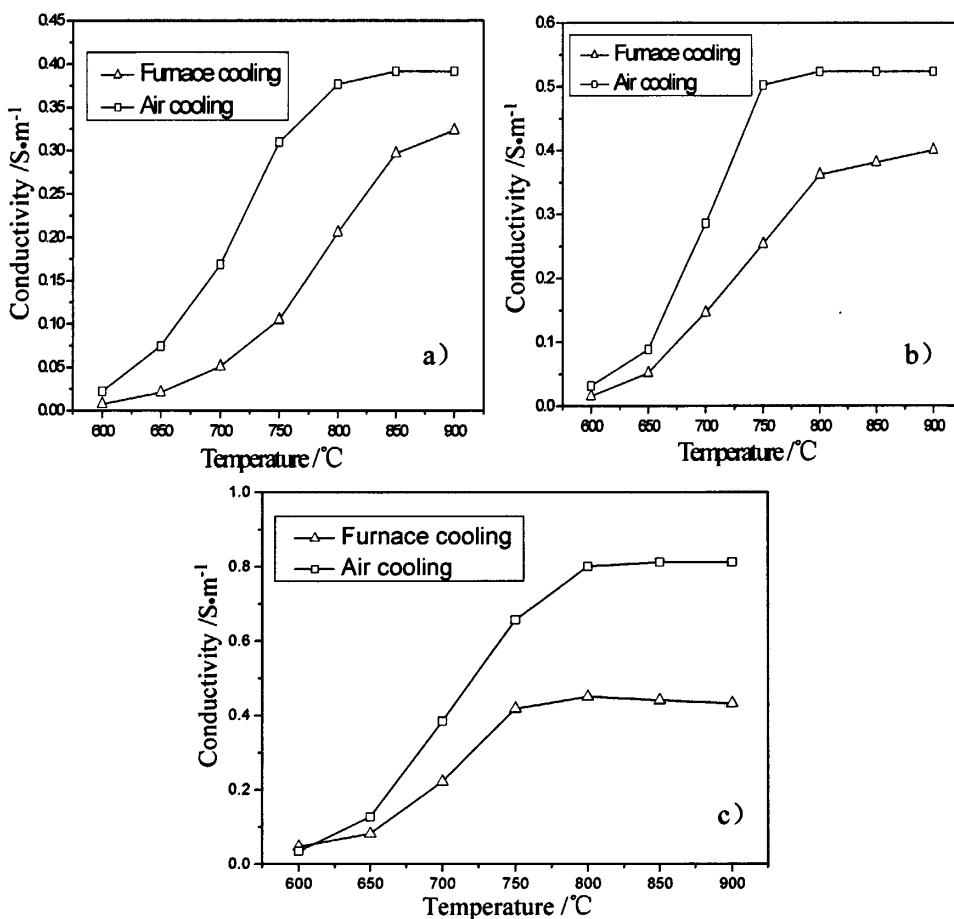


图 5.2 Bi_2O_3 掺杂量分别为 a) 3mol%、b) 5mol% 和 c) 7mol% 时的试样在不同冷却方式下温度与电导率关系曲线

Fig.5.2 The conductivity-temperature curve of a) 3mol%, b) 5mol% and c) 7mol% Bi_2O_3 doped YSZ in different cooling way

由图 5.2 可以看出空冷的电导率大于炉冷的电导率, 分析其原因如下: 空气骤冷与随炉冷却的主要区别在于空气骤冷的降温速度更快, 可以保留更多的高温相。这是因为在快速骤冷过程中, 液相的 Bi_2O_3 不能充分的固溶到 ZrO_2 中, 从而在冷却后的试样中残留有更多的 Bi_2O_3 相, 因而显著提高了样品的电导率。

5.4 保温时间对电导率的影响

YSZ- Bi_2O_3 系的电导率与烧结时的保温时间有关。图 5.3 所示分别是掺杂 a) 3mol%、b) 5mol% 和 c) 7mol% Bi_2O_3 的试样烧结时分别保温 0.5h 和 1h 后采用空气骤冷冷却方式下的电导率与温度的曲线关系图。

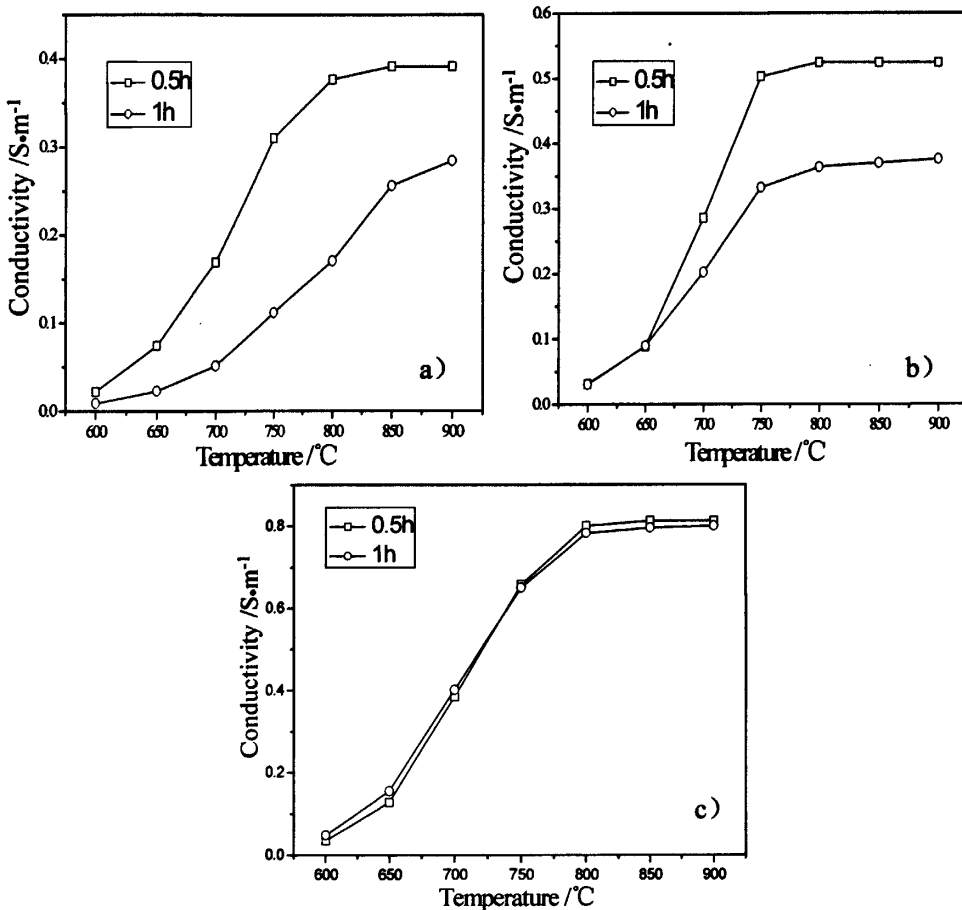


图 5.3 a) 3mol%、b) 5mol% 和 c) 7mol% Bi_2O_3 掺杂 YSZ 试样在不同保温时间下温度与电导率关系曲线

Fig.5.3 The conductivity of a) 3mol%、b) 5mol% and c) 7mol% Bi_2O_3 doped YSZ after different sintering time

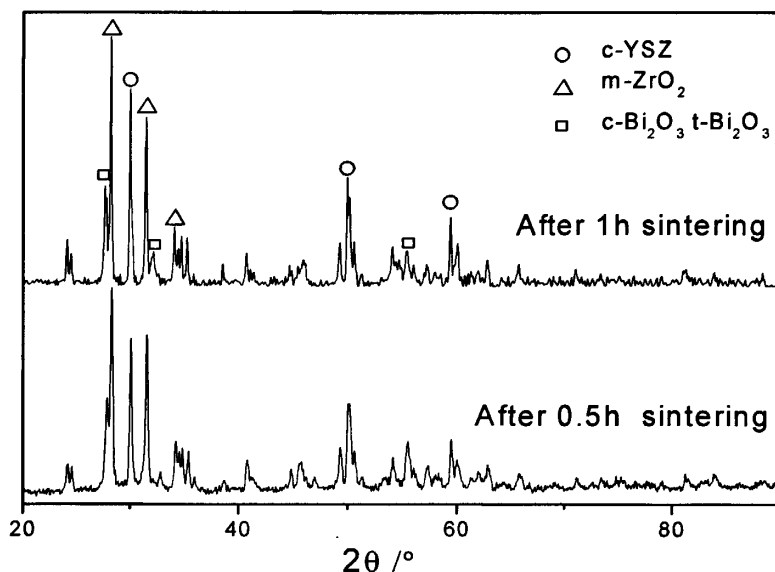

 图 5.4 5mol%Bi₂O₃-YSZ 不同保温时间的 XRD 图谱

Fig.5.4 The XRD pattern of 5mol%Bi-YSZ after different sintering time

图 5.4 所示为掺杂 5mol%Bi₂O₃ 的 ZrO₂ 在不同的保温时间 (0.5h 和 1h) 下的 XRD 图谱, 可以看出成分相组成没有明显的差别, 但是, 依据衍射峰的强度相对大小, 可以推断出: 升温至 1000℃ 保温 1h 的烧结制度所得到的晶粒要比升温至 1000℃ 保温 0.5h 所得到的晶粒粗大, 而烧结时间的延长会增大晶粒尺寸, 可能会降低氧离子在晶粒中的迁移活化能, 使电导率降低^[78]。

5.5 中等掺杂量下试样的电导率与成分相

当氧化铋的掺杂量继续增加, 试样电导率也随之增加, 如图 5.5 所示, 是氧化铋掺杂量分别为 10mol%、13mol% 和 17mol% 时, 在 950℃ 未保温情况下, 采用空气骤冷冷却后的试样的电导率与温度关系曲线。

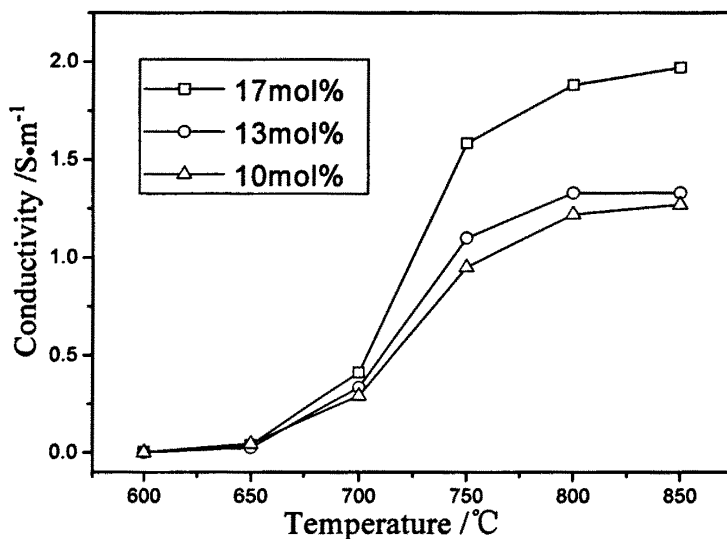


图 5.5 中等掺杂量下空气骤冷方式的电导率温度曲线

 Fig.5.5 The conductivity of middle amount of Bi_2O_3 doped YSZ in the condition of air cooling

从图中可以看出,随着 Bi_2O_3 掺杂量的增多,电导率进一步升高,在掺杂量为 17mol% 时,电导率最高到 2.0 S/m。这也是高导电相 Bi_2O_3 增多的原因,我们可以预测随着掺杂量的进一步增多,电导率也将继续增大,但是这也势必以牺牲材料的机械性能为代价。图 5.6 是掺杂量为 10mol% 时,烧结温度为 950°C 的试样的 XRD 衍射图谱。

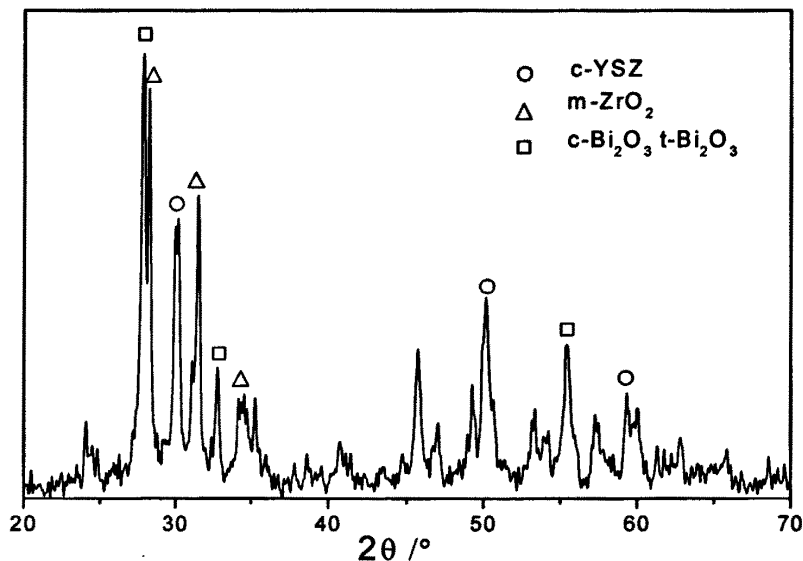

 图 5.6 10mol% Bi_2O_3 -YSZ 的 XRD 图谱

Fig.5.6 The XRD pattern of 10mol%Bi-YSZ

从图中可以看出,在添加了更多的 Bi_2O_3 之后,试样的成分相组成没有明显的变化,只是氧化铋相的相对含量有了明显的提升,这也是电导率升高的主要原因,同时,液相烧结氛围更加明显,烧结温度降低为 950°C 。

5.6 温度对电导率的影响

从图 5.1 到图 5.3 可以看出,电导率随温度的升高而升高,且电导率与温度的关系是非线性的,在 650°C - 750°C 电导率随温度的升高较快,而在 750°C - 800°C 电导率缓慢升高,甚至出现下降。

这是因为,电解质部分氧离子在基体中的传输是依赖于氧空位与氧离子间的换位跃迁来实现的,由于静电的相互作用,这种跃迁必须克服一定的势垒^[79],也就是说,氧离子必须获得一定的能量才能实现这种氧空位的跃迁,温度的升高可以使氧离子获得所需的这种能量,从而随温度升高电阻降低:在 436°C - 624°C 氧离子的激活能为 1.25eV ; 628°C - 871°C 时,氧离子的激活能约为 0.90eV 。因而在温度较低约 600°C 时,由于氧离子跃迁激活能较高,且氧离子本身的能量较低,发生跃迁几率较小,因而电阻随温的变化较小。在温度较高约 600°C 以上时,氧离子跃迁所需的激活能降低到 0.90eV ,随着温度的升高氧离子本身的能量而增加,因而引起跃迁几率增加,同时还有一些本征空位也参与氧离子的传输,从而随着温度的增加使得通过 ZrO_2 固体电解质中的氧离子数目增加,电阻较低温情况迅速下降,而 750°C - 800°C 以后,系统的电导率达到了材料的最大限值,故此以后随温度升高缓慢,而温度的进一步升高也会导致氧化铋进一步转变为液态,从而电导率下降。

另外,在 650°C 时电导率都在 $0.01\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上,达到传感器对电导率的要求,使得传感器在较低温度下也能很好的工作。

5.7 其他影响电导率的因素

四方氧化锆中可能存在的杂质 SiO_2 等在晶界的偏析,偏析能改变晶界空间电荷层中的载流子浓度^[80],从而造成较大的晶界电阻。氧化锆粉体中 SiO_2 杂质主要有两个来源:一是前驱体中的 ZrSiO_4 ;二是氧化锆粉研磨时由研磨介质所带来的。因此,提高四方氧化锆的电导性能,需改善其晶界结构,保证氧离子通道

畅通。其改善方法包括：(1)通过添加 Al_2O_3 ^[81]等来驱除晶界相的 SiO_2 杂质；(2) 烧结前在低于烧结温度下热处理一定时间，杂质 SiO_2 与体内 ZrO_2 形成大量的夹杂物 ZrSiO_4 晶核，而没有晶粒的生长，使晶界的玻璃相形成了分散的 ZrSiO_4 晶核，保持了氧离子传输通道的畅通，从而“清除”了晶界的杂质，即先驱体“清除”法^[82]。

本章小结

1. 在较低掺杂量下，随着掺杂 Bi_2O_3 含量的升高， Bi_2O_3 -YSZ 系电解质的电导率逐步升高，一部分 Bi_2O_3 固溶到 YSZ 中，形成氧空位；另一部分形成富 Bi_2O_3 相，形成复合电解质，大大提升了材料电导率。在当添加量增加到 17mol% 时，电解质材料的电导率达到最高为 2.0 S/m，并且，烧结温度进一步降低到 950℃，节约了能源，降低成本。
2. 由于采用在空气中急速冷却的方式，可以更多的保留材料的高温相，氧化铋也不能充分固溶到 YSZ 中去，因而保留了较多的富 Bi_2O_3 相，对于提高材料的导电性有利。
3. 延长烧结保温时间，会促使晶粒长大，影响氧离子在晶粒中的迁移活化能，对材料的电导性不利。
4. 在低温情况下，随着温度的升高，材料的电导率逐步提高，750℃以后逐步达到最高值，并不在随温度升高而升高，氧离子本身能量已经超过跃迁能，电导率仅受氧离子空位浓度控制，而与温度无关。因此氧传感器可以在 750℃下达到最高的电导率，较传统的 YSZ 固体电解质工作温度可以降低 50℃。

第六章 Bi₂O₃-YSZ 系材料的组织结构分析

6.1 冷却方式对成分相的影响

不同的烧结制度，特别是冷却方式的选择，对掺杂 Bi₂O₃ 量较少的试样烧结后的成分相与组成相有着较大的影响。图 6.1 所示为掺杂 Bi₂O₃ 含量为 3mol% 的试样采用不同烧结制度后的 XRD 衍射峰图谱。

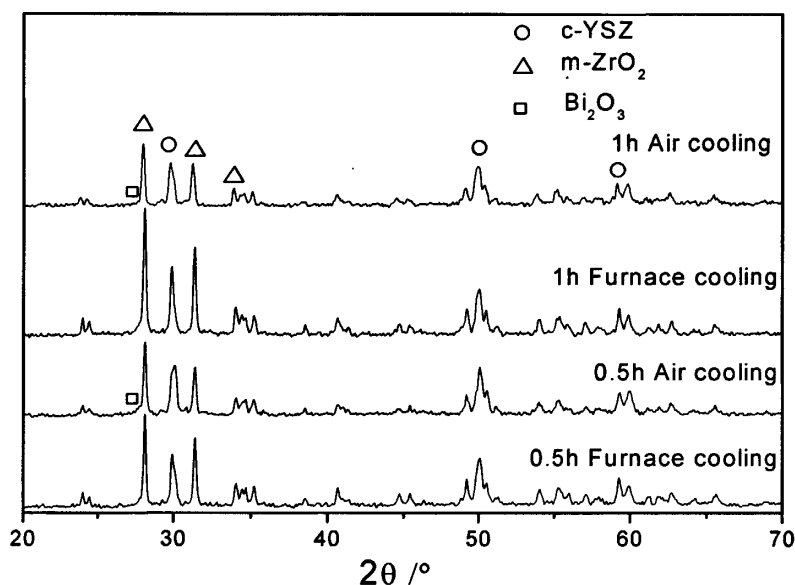


图 6.1 3mol%Bi₂O₃-YSZ 在不同烧成制度下的 XRD 图谱

Fig.6.1 The XRD pattern of 3mol%Bi-YSZ in different sintering schedule

在四种不同的烧结制度下烧结的试样，其主要成分相是 c-YSZ 和 m-ZrO₂，但是经过快速骤冷的试样会留有一小部分的 Bi₂O₃ 相，这是因为在快速骤冷过程中，液相的 Bi₂O₃ 不能充分的固溶到 ZrO₂ 中，从而在冷却后的试样中残留部分富 Bi₂O₃ 相，说明当掺杂量为 3mol% 时，Bi₂O₃ 可以完全固溶到 YSZ 中，形成 Bi₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 的固溶体。这也与前一章所述在空气骤冷条件下制备的 Bi₂O₃-YSZ 的电导率较随炉冷却的样品电导率要稍高是相吻合的。

6.2 掺杂量对成分相的影响

掺杂含量的不同影响烧结后试样的成分相组成,进而影响试样的各项性能,图 6.2 所示为 ZrO_2 中掺杂不同含量的 Bi_2O_3 试样在 1000°C 下保温 0.5h 后采用空气骤冷方式获得样品的 XRD 图谱。

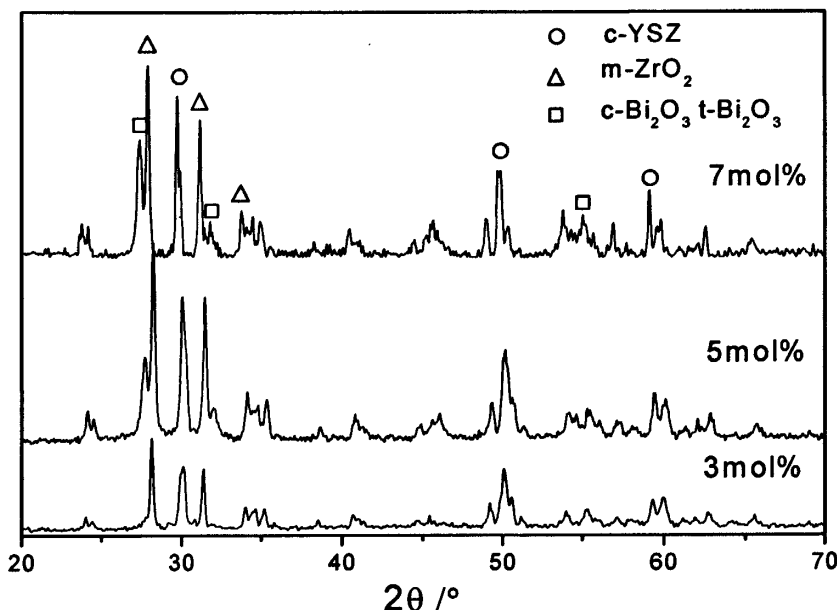


图 6.2 掺杂不同 Bi_2O_3 含量的 YSZ 试样的 XRD 图谱曲线
Fig.6.2 The XRD spectra of different amounts of dopant in YSZ

由图 6.2 所示,在 5mol%和 7mol% Bi_2O_3 掺杂 ZrO_2 时,均出现了明显的立方相 (δ 相) 和四方相 (β 相) 的 Bi_2O_3 ,而 3mol% Bi_2O_3 掺杂 ZrO_2 时仅在采用急冷的烧结制度下才会出现少部分的 Bi_2O_3 相特征峰(如图 6.1 所示),由此可以推断, Bi_2O_3 在 ZrO_2 中的固溶度在 3mol%-5mol%之间。由于 Bi_2O_3 的熔点只有 825°C ,因此当烧结过程中的温度大于 Bi_2O_3 的熔点时,就会有 Bi_2O_3 液相的参与,使得试样可以在较短的时间内达到较高的致密度,同时烧结温度也比没有 Bi_2O_3 液相参与的烧结体系中低很多。由图 6.2 也可看出随着 Bi_2O_3 掺杂量的增多,衍射峰的强度也在逐渐变大,说明晶粒逐渐变大,在相同烧结制度下这也是液相烧结的结果。

XRD 图谱分析证明了制备的试样中含有部分 δ 相,原因如下:一方面是由

于采用了骤冷的冷却方式,可以使 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 在冷却过程中不能充分进行相变,在室温下保留了高温相 δ 相和亚稳相 β 相;另一方面,氧化物对氧化铈的掺杂也可以使 δ 相稳定到室温下,在此三元系统中也会发生 Y_2O_3 固溶到 Bi_2O_3 中,在 XRD 分析中发现的 Bi_2O_3 的特征峰即为 Y 掺杂的四方相和立方相 Bi_2O_3 ,此种结构可以有效的消除相变过程中所发生的体积变化。

同时,可以看到 Bi_2O_3 的掺入使得无论采取何种冷却方式,都会引起 m-ZrO_2 相的析出,这也间接说明 m-ZrO_2 并不是在冷却过程当中形成的。分析认为可能是由于三元系统中的 Y_2O_3 固溶到 Bi_2O_3 中,促使单斜相氧化锆析出;另一方面烧结的温度过低,没有达到 m-ZrO_2 向 t-ZrO_2 的相转变温度,以至于出现了 m-ZrO_2 的析出。其他很多研究者^[83-85]也发现类似的情况,但是 m-ZrO_2 的确切的形成机理还没有研究透彻。

6.3 微观结构分析

Bi_2O_3 掺杂量的不同以及烧结制度的不同,同样对试样微观形貌有影响。如图 6.3 所示是 Bi_2O_3 掺杂含量为 3mol%、采用随炉冷却方式的 ZrO_2 试样 SEM 图,图 6.4 所示为 Bi_2O_3 掺杂含量为 3mol%、采用快速骤冷的冷却方式的试样 SEM 图,以及其部分区域的能谱分析图谱。

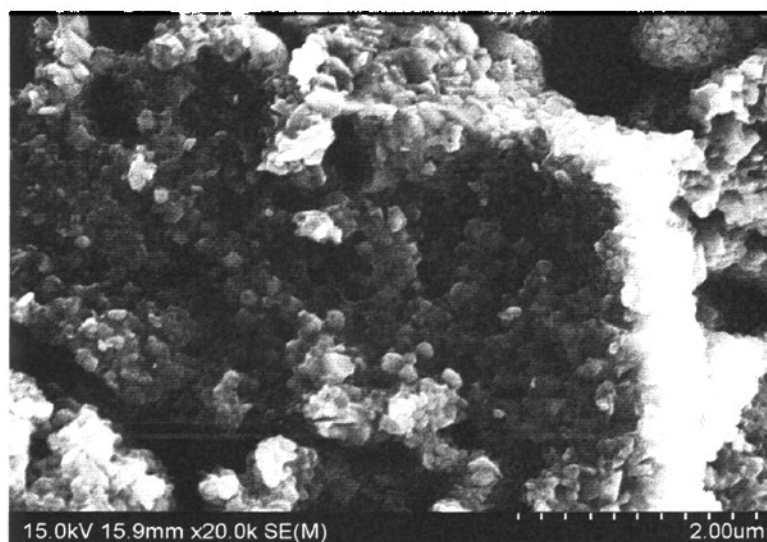


图 6.3 3mol%Bi-YSZ 试样采用随炉冷时的 SEM
Fig.6.3 SEM image of 3mol%Bi-YSZ in furnace cooling

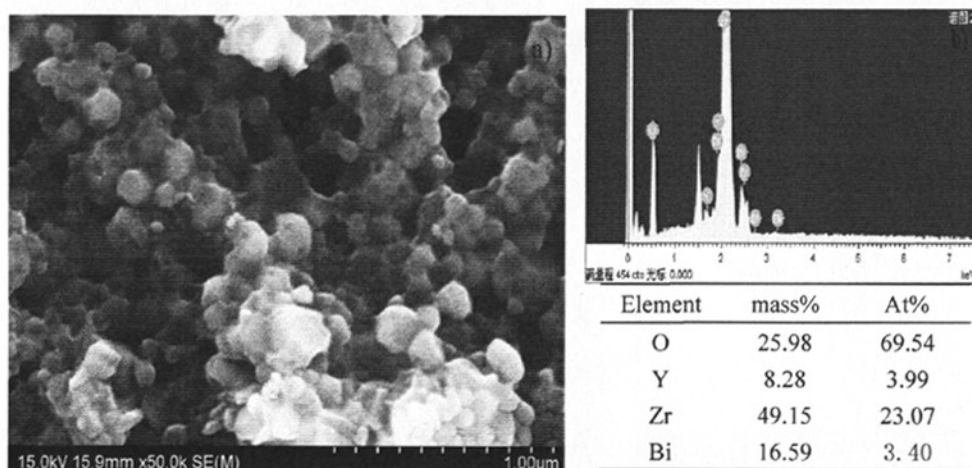
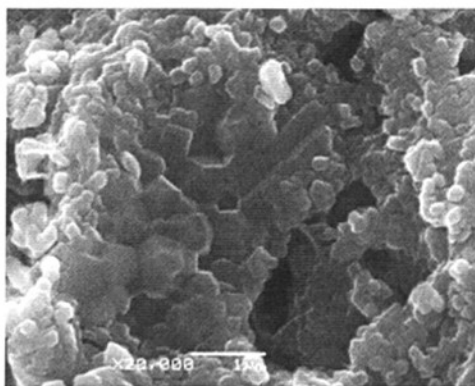
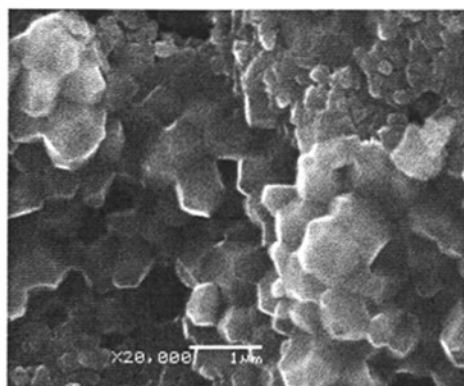


图 6.4 3mol%Bi-YSZ 试样的 a)SEM 和 b)EDS

Fig.6.4 a) SEM image and b) EDS analysis of 3mol%Bi-YSZ samples

如图 6.3、图 6.4(a)所示, 颗粒大小均匀, 没有明显的其他显微结构, 说明 Bi_2O_3 能够较好的固溶到 ZrO_2 中, 且烧结体颗粒基本均匀, 但是图 6.4(a)显示有小部分的颗粒极小的 Bi_2O_3 晶粒, 这表明在快速骤冷的冷却方式下, Bi_2O_3 并没有全部固溶到 ZrO_2 中, 与前述 XRD 分析基本一致。添加 3mol% 的 Bi_2O_3 试样烧结后, 晶粒分布均匀, c-YSZ 晶粒较小, 约 200nm-300nm 之间, 这主要是因为掺杂 Bi_2O_3 含量较少, 不能形成液相烧结氛围, 晶粒长大缓慢。从图 6.4 (b) 部分区域的能谱分析可以看出, Bi 与 Y 完全固溶在 ZrO_2 中, 分布均匀。

图 6.5、6.6 所示分别为 Bi_2O_3 掺杂含量为 5mol% 和 7mol% 时, 采用快速骤冷的冷却方式试样的 SEM 图, 图 6.7 所示为 7mol% Bi_2O_3 -YSZ 材料其中大晶粒的 SEM 和 EDS 图谱。


 图 6.5 5mol%Bi-YSZ 试样的 SEM 图像
Fig.6.5 SEM image of 5mol%Bi-YSZ

 图 6.6 7mol%Bi-YSZ 试样的 SEM 图像
Fig.6.6 SEM image of 7mol%Bi-YSZ

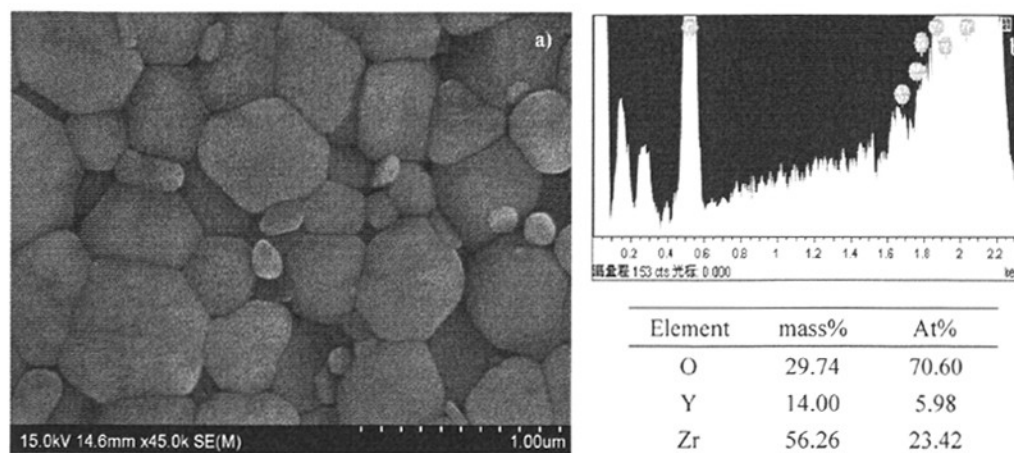


图 6.7 大晶粒 a) 扫描电镜图像及其 b) 能谱分析
Fig.6.7 a)SEM image and b)EDS analysis of large grains

从图中可以分析出大尺寸晶粒为立方和四方相的 ZrO_2 ，且 Bi_2O_3 析出已比较明显，晶粒较 Bi_2O_3 掺杂量为 3mol% 时的 ZrO_2 试样长大明显，而当 Bi_2O_3 掺杂含量增加为 7mol% 时，YSZ 晶粒的大小已达到 600nm-700nm，同时，从图中还可以看出，氧化锆与氧化铋各自成团，呈交叉分布形态，材料可看成是以 YSZ 为基的电解质与以 $\delta-Bi_2O_3$ 为基的电解质交叉组成的电解质。这种交叉存在的结构可以有效抑制束缚 Bi_2O_3 相变过程中的体积变化，保证 YSZ 材料的抗热震性能。

图 6.8 所示是在 10mol% Bi_2O_3 -YSZ 试样扫描照片中的板条状形貌较为集中的区域以及该区域的能谱分析图。

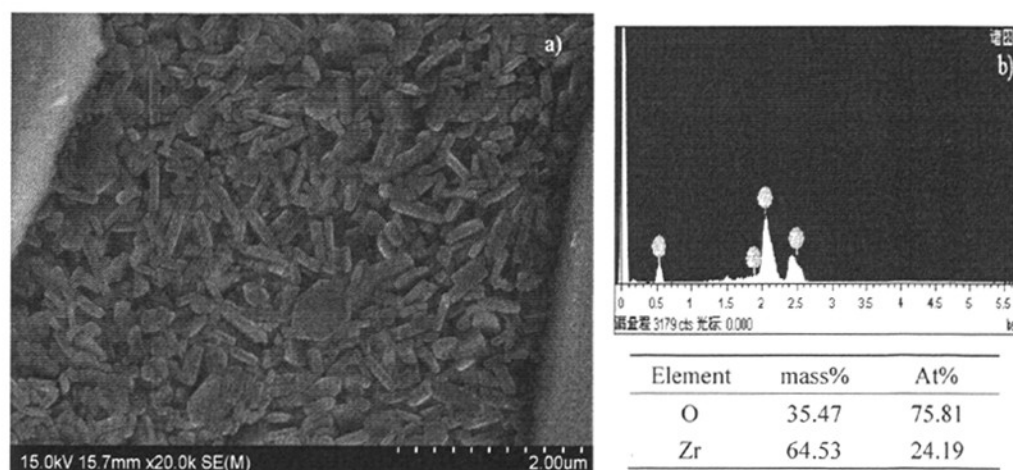


图 6.8 条状析出物的 a)SEM 和 b)EDS 图谱
Fig.6.8 a) SEM image and b) EDS analysis of strip precipitation

参考部分文献^[83-85]和前述 XRD 的分析并结合图 6.8 所示, 可以认为板条状析出物的主要成分为单斜相氧化锆, 此区域没有检测到明显的 Y 元素和 Bi 元素; 由于 Y 元素也较易固溶到 Bi_2O_3 中去^[12], 因此认为是 Y 原子脱离氧化锆晶格而进入氧化铋晶格, 从而导致 YSZ 中原有的立方相和四方相 ZrO_2 转变为单斜相 ZrO_2 。但是我们也发现掺杂量较小时, Y 元素并未脱离氧化锆晶格, 而是氧化铋固溶到氧化锆中去, 同样也出现了单斜相氧化锆的析出。单斜相氧化锆的析出机理目前正在研究当中。

本章小结

1. 随着 Bi_2O_3 掺杂含量的增多, 试样中逐渐出现富 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相, 在掺杂量为 3mol% 时, 仅当冷却方式为空气骤冷时制得的样品存在少量的 Bi_2O_3 , 而在随炉冷却时, 掺杂的 Bi_2O_3 完全固溶到 YSZ 中, 检测不出单独的 Bi_2O_3 相。当掺杂含量为 5mol% 时, 即使是随炉冷却方式, 也有 Bi_2O_3 相的出现, 可以推测, Bi_2O_3 在 3YSZ 中的固溶度为 3mol%-5mol% 之间, 且氧化锆与氧化铋晶粒交叉分布, 可以有效束缚氧化铋相变过程中的体积变化。
2. 无论采用何种冷却方式, Bi_2O_3 的掺杂使 m- ZrO_2 相析出, 说明 m- ZrO_2 在高温下已经存在, 并非在冷却过程当中形成。分析认为, Y_2O_3 部分固溶到 Bi_2O_3 中去形成 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 使得 ZrO_2 缺少足够的稳定剂维持其在低温下的亚稳态, 从而转变为单斜相, 但是其确切的形成机理还正在研究当中。
3. Bi_2O_3 的掺杂使得烧结过程中有液相的参与, 降低了烧结温度, 且随着掺杂量的增多, 晶粒长大明显。

第七章 Bi_2O_3 -YSZ 系材料的抗热震性研究

抗热震性是衡量材料高温使用效果的一类重要指标,传统的氧传感器的工作开关温度在 800°C 以上,而本文所研究的 Bi_2O_3 掺杂的 YSZ 材料的工作温度要比传统氧传感器温度低 50°C - 100°C ,尽管如此,传感器材料仍然需要承受从室温甚至低温下迅速升至工作温度的巨大热震,所以必须保证其在反复的升降温过程中能够正常工作,保证其工作年限。影响氧化锆抗热震性的因素有很多种,主要表现为氧化锆的热膨胀以及氧化锆的相变。

7.1 氧化锆的热膨胀

材料在加热和冷却过程中会发生膨胀和收缩,当这种膨胀或收缩受到约束时,就会在材料内产生热应力。通常情况下,存在温度梯度或不同物相之间的热膨胀系数的不匹配以及同种物相的热膨胀呈现各向异性时,就会在材料内产生热应力。热膨胀系数越大,在同一温度变化条件下产生的热应力也就越大。如图7.1和图7.2所示分别为纯单斜相、部分稳定以及立方氧化锆的热膨胀曲线,和纯单斜相氧化锆热膨胀的各向异性曲线^[86]。

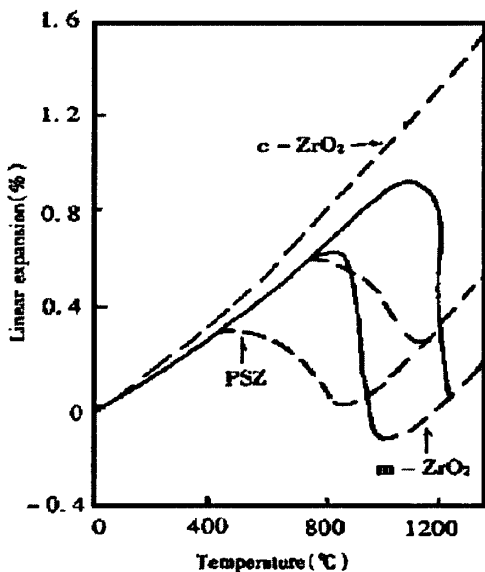


图7.1 不同类型氧化锆的热膨胀曲线
Fig.7.1 Thermal expansion curve
of different types of Zirconia

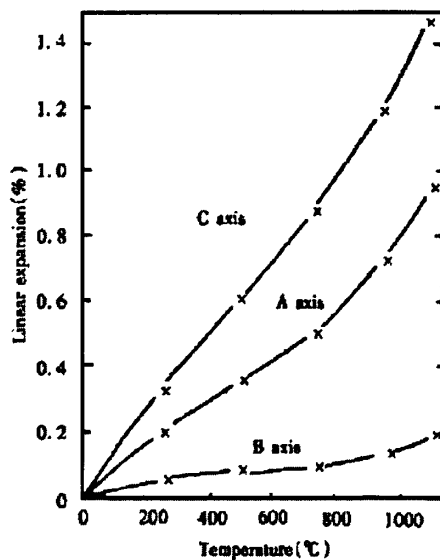


图7.2 单斜氧化锆的各向异性热膨胀
Fig.7.2 Anisotropic thermal expansion
of monoclinic Zirconia

从图中可以看出,立方氧化锆的热膨胀系数最大,并且随着温度的增加而增加,而纯单斜相的热膨胀系数较小,且其热膨胀系数存在较为明显的各向异性。有研究表明^[87],利用各向异性热膨胀有意引入微裂纹也是避免灾难性热震破坏的途径之一。

7.2 氧化锆的相变

氧化锆的相变是影响氧化锆材料力学性能和抗热震性能的关键因素,其四方相与单斜相的马氏体相变,对氧化锆陶瓷材料力学性能和抗热震性能的研究有着特别重要的意义。其相变有着比较重要的几个特征:第一,热滞现象,即单斜相转变为四方相的温度为 1170℃,而四方相向单斜相转变的温度在 850℃-1000℃,相变温度滞后约 200℃;第二,相变伴随有 3%-5%的体积变化,由 t-ZrO₂ 转变为 m-ZrO₂ 体积膨胀,反之体积收缩;第三,相变速度可以达到固体中的声速^[88],这就使利用相变来阻止裂纹扩展,从而提高陶瓷的抗热震性成为可能。

7.3 实验结果与分析

对未掺杂任何添加剂以及掺杂了氧化铋的 YSZ 材料进行了抗热震性测试,结果如下图 7.3 所示。

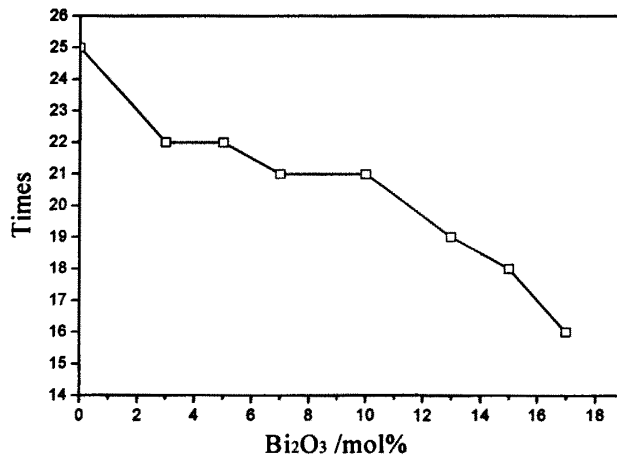


图 7.3 Bi₂O₃-YSZ 热震性能测试

Fig.7.3 The thermal shock resistance of Bi₂O₃-YSZ

可以看到,随着 Bi₂O₃ 掺杂含量的增多,材料的抗热震性能逐步降低。这是

因为, 氧化铋的引入使材料中析出了单斜相的氧化锆, 这虽然在一定程度上可以利用单斜相氧化锆的热膨胀系数的各向异性而产生热应力, 在基体中形成潜在的显微裂纹, 而改善材料的抗热震性, 但是总体来说是恶化了材料的抗热震性能: 首先, 降低了四方相的存在所能起到的改善抗热震性能的作用; 其次氧化铋在这一温度范围内也存在相变, 能够产生巨大的体积变化, 虽然其周围包覆了大量的氧化锆抑制其相变所发生的体积变化, 但是这对于整体材料的抗热震性也起到了破坏作用; 再次, 材料在每经过一次热震实验, 在高温下都会形成液相烧结氛围, 这促进了材料中显微气孔的不断排除, 而气孔的存在又是可以改善抗热震性的重要因素。随着氧化铋加入量的不断增大, 单斜相所占比重也将增大, 而力学性能和抗热震性能优良的四方氧化锆所起到的作用越来越小, 同时氧化铋的力学性能也较氧化锆差, 因此材料的力学性能和抗热震性能不断降低。

图 7.4 所示为氧化铋掺杂量为 10mol% 时的 SEM 图, 图 7.5 所示为氧化铋掺杂含量为 15mol% 时试样在热震前后的 XRD 衍射图谱对照。

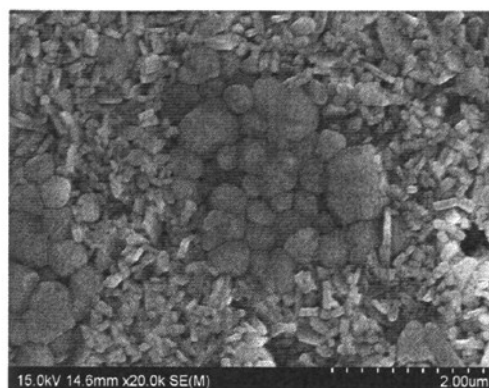


图 7.4 10mol%Bi₂O₃-YSZ 材料的 SEM 图

Fig.7.4 SEM image of 10mol%Bi₂O₃-YSZ

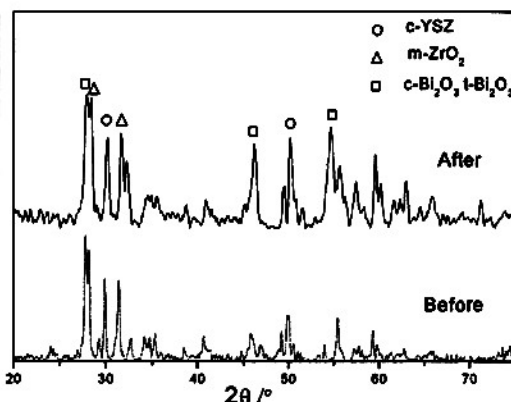


图 7.5 热震前后试样的 XRD 对照

Fig.7.5 XRD patterns before and after thermal shock

在 SEM 图中可以看出, 当氧化铋掺杂含量较多时, 析出的板条状 $m\text{-ZrO}_2$ 相也较多, 这对材料的力学性能有非常大的负面影响。通过 XRD 图谱对照发现, 经过反复的热震实验, 试样的成分相没有发生明显的变化, 只有部分衍射峰强度增大, 这是由于反复的液相烧结引起晶粒长大的结果, 这也可以推断试样在反复加热冷却的工作环境下可以较好的保持初始成分相, 保证气敏传感器的工作寿命。

本章小结

氧化铈的引入使得具有优良抗热震性能的四方相氧化锆减少,而力学性能较差的单斜相增多,因此氧化铈的掺杂对于材料的力学以及抗热震性能起到了负面的影响。同时,气敏陶瓷经过数个工作循环后仍可以较好的保持原有的成分相,保证了工作寿命。

第八章 结论与展望

8.1 研究结论

本文以 3mol%YSZ 为主要原料, 掺杂不同含量的 Bi_2O_3 做成混合粉体, 利用凝胶注模成型技术, 制备高固相含量的坯体, 通过不同的烧结制度烧成后, 探讨样品的电学性能、抗热震性能、相组成以及微观结构等。通过试验以及分析, 得出以下结论:

1. 分散剂 DA 的加入对料浆的分散有显著的作用, 使 Bi_2O_3 -YSZ 粉体的 Zeta 电位曲线较未加分散剂时明显左移, 在碱性区域 $\text{pH}=10$ 附近时, Zeta 电位达到最大, 此时料浆有最佳的稳定性和流变性。而分散剂 DA 在加入量为 1.6wt%时, 料浆粘度达到最低值, 能够较好的起到静电稳定作用和空间位阻稳定作用。通过 20h 的球磨, 制备了固相含量为 53vol%的符合凝胶注模成型工艺的料浆。
2. 烧结温度控制在 1000°C 以内并在 600°C - 700°C 之间严格控制升温速率, 通过采用不同的保温时间与冷却方式, 研究其对材料性质的影响。利用 Pt 浆法涂覆试样, 可以制备比表面积较大, 无孤岛的疏松电极。
3. 随着掺杂 Bi_2O_3 含量的升高, Bi_2O_3 -YSZ 系电解质的电导率逐步升高, 一部分 Bi_2O_3 固溶到 YSZ 中, 形成氧空位; 另一部分形成富 Bi_2O_3 相, 大大提升了材料电导率。采用在空气中急速冷却的方式, 氧化铋不能充分固溶到 YSZ 中去, 也可以较多的保留富 Bi_2O_3 相, 对于提高材料的导电性有利。延长烧结保温时间, 会促使晶粒长大, 影响氧离子在晶粒中的迁移活化能, 对材料的导电性不利。
4. 600°C - 800°C 区间, 随着温度的升高, 材料的电导率逐步提高, 750°C - 800°C 达到最高值, 氧离子本身能量已经超过跃迁能, 电导率仅受材料中氧离子空位浓度控制, 而与温度无关。较传统的 YSZ 固体电解质工作温度可以降低 50°C - 100°C 。
5. Bi_2O_3 在 YSZ 中的固溶度为 3mol%-5mol%之间, 过量的 Bi_2O_3 形成高电导率相 $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 且氧化锆与氧化铋呈交叉分布格局, 有效束缚了氧化铋相变所产生的巨大体积变化; 同时, Bi_2O_3 的掺杂使得烧结过程中有液相的参与, 降低了烧结温度, 且随着掺杂量的增多, 晶粒长大明显。
6. Bi_2O_3 的掺杂, 使得材料体系中 $m\text{-ZrO}_2$ 相析出, 同时使得具有优良抗热震性能

的四方相氧化锆减少,因此氧化铋的掺杂对于材料的力学以及抗热震性能起到了负面的影响。同时,经过反复的热震实验,发现试样的成分相没有发生明显的变化,只有部分衍射峰强度增大,这是由于反复的液相烧结引起晶粒长大的结果,这也可以推断试样在经过数个工作循环后仍可以较好的保持原有的成分相,以保证工作寿命。

8.2 展望

低温高电导率的电解质材料是氧气敏感陶瓷的发展趋势,为了使 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系电解质材料能够充分的发挥其性能,在今后的研究当中应该对以下几方面做更详细的探讨和研究:

1. SiO_2 等杂质在晶界的偏析,造成较大的晶界电阻,可以在以后的研究当中引入第四相物质如 Al_2O_3 等,改善晶界结构,保证氧离子通道畅通。
2. 继续深入研究讨论 Bi_2O_3 的引入对 m-ZrO_2 的析出作用以及机理。
3. 系统研究 Bi_2O_3 的引入对材料整体的机械性能和抗热震性能的影响。随着氧化铋加入量的增多,一方面,电导率随之上升;另一方面,力学性能和抗热震性能较弱的单斜相氧化锆以及氧化铋的出现势必影响电解质材料的力学及抗热震性能。如何找到电学性能和力学性能的最佳配合点将是以后研究的重点。

参考文献

- [1] 王同文, 梁永东. 气敏陶瓷与金属醇盐[J]. 低温与特气, 1997(3):1-5.
- [2] 简家文, 等. 汽车用氧传感器的工作原理及其应用[J]. 传感器技术, 2002, 21(3):55-57.
- [3] 李红卫, 言卫平, 李旭东. 氧化锆氧传感器在汽车电喷系统中的应用[J]. 陶瓷工程, 2000,34(2):16-18.
- [4] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, et al. Powder synthesis of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ via a polymerization route[J]. Mater. Res. Bull. 2001, 36(12):2083~2101.
- [5] Y. Sakaki, Y. Takeda, A. Kato, et al. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm and Gd}$) as the cathode material for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 1999, 118 (3-4): 187-194.
- [6] 尹衍升, 陈守刚, 刘英才, 等. 氧化锆陶瓷的掺杂稳定及生长动力学[M], 化学工业出版社:8-9.
- [7] J.W. Medernach, R.L. Snyder. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1978,61:494-497.
- [8] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1998,145(10):3647-3667.
- [9] 彭程, 张震等. Bi_2O_3 基固体电解质材料研究进展[J]. 材料导报, 2006,20(10):29-35.
- [10] Sammes, N.M. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity[J]. Journal of the European ceramic society, 1999,19:1801-1826.
- [11] Watanabe A, Kikuchi T. Cubic-Hexagonal Transformation of Ytria- Stabilized δ -Bismuth Sesquioxide $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_2\text{XO}_3$ ($x=0.215\text{-}0.235$)[J]. Solid State Ionics, 1986, 21:287-291.
- [12] Takahashi T, Iwahara H. Oxide ion conductors based on bismuth sesquioxide[J]. Materials Research Bulletin, 1987,13:1447-1453.

- [13] Conflant P., Boivin J.C., Thomas D. Le diagramme des phases solides du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1986,18:133-140.
- [14] Sillen, L.G., Aurivillius, B. Oxide phases with a defect oxygen lattice[J]. Zeitschrift für Kristallographie, 1939,101:483-495.
- [15] Takahashi T., Iwahara H., Nagai, Y. High oxide ion conduction in sintered bismuth oxide containing strontium oxide, calcium oxide, or lanthanum oxide[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1972,2:97-104.
- [16] Sammes, N.M. Bismuth based oxide electrolytes-structure and ionic conductivity[J]. Journal of the European ceramic society, 1999, 19:1801-1826.
- [17] Etsell T H, Flengas S N. The electrical properties of solid oxide electrolytes[J]. Chem Rev. 1970,70:339-376.
- [18] Pascual C, Jurado J R, Duran P. Electrical behaviour of doped-Yttria stabilized zirconia ceramic materials[J]. Material Science, 1983,18:1315-1322.
- [19] Masanori Hirano, Takayuki Oda, Kenji Ukai, et al. Effect of Bi_2O_3 Additives in Sc stabilized Zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties[J]. Solid State Ionics, 2003,158:215-223.
- [20] 潘小龙, 唐超群, 夏正才, 等. 钇掺杂 ZrO_2 中电导与氧空位跃迁的关系[J]. 华中理工大学学报, 1997,25(6):109-112.
- [21] 王金艳, 李立木, 等. 钇稳定的二氧化锆的结构及离子导电性[J]. 宝鸡文理学院学报, 2001,21(2):128-130.
- [22] Sato T, Ohtaki S, Shimada M. Transformation of yttria partially stabilized zirconia by temperature annealing in air[J]. J Mater Sci, 1985,20:1466.
- [23] 李英, 龚江宏, 唐子龙, 等. ZrO_2 基固体电解质研究进展[J]. 陶瓷学报, 1997,18(4):223-227.
- [24] Xin Guo, Rainer Waser. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped Zirconia and ceria. Progress in Materials Science[J], 2006,51:151-210.
- [25] 谢涛, 程金科, 劳令耳, 等. 掺纳米 Al_2O_3 的纳米 8YSZ 相变及电导率. 贵州工业大学学报 (自然科学版) [J], 2002,31(2):26-30.

- [26] 黄英才, 刘毅, 劳令耳, 等. 纳米 ZnO 掺杂对 ZrO_2 (8mol% Y_2O_3 稳定) 电性能的影响研究. 材料科学与工程学报[J], 2004,22(1):91-94.
- [27] 蒋凯, 张秀英, 郭崇峰. 固体氧化物燃料电池中的电解质[J]. 稀有金属, 2001, 25(2):121.
- [28] 何岚鹰, 陈广玉. 有保护膜的 Bi_2O_3 基稀土固体电解质[J]. 吉林大学自然科学学报, 1994,(4):63-66.
- [29] Janney M. A., Omatete O.O. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting process [P]. US.NO 528362,1991-7-2.
- [30] P. Omatete, M. Janney, R. Strehlow. Gelcasting-a new ceramic forming process[J]. Ceram. Bull,1991,70:1641-1649.
- [31] Young AC, Omatete OO, Janney MA, Menchhofer PA. Gelcasting of alumina[J]. J Am Ceram Soc,1991,74(3):612-618.
- [32] 施江澜. 复杂形状陶瓷件的凝胶注模成型[J]. 中国陶瓷工业, 2003,10(4):6-9.
- [33] 谢志鹏, 苗赫濯. 精密陶瓷部件近静成型技术的发展[J]. 真空电子技术,2002(3):10-14.
- [34] 郑树亮, 黑恩成. 应用胶体化学[M]. 上海:华东理工大学出版社,1996:71-75.
- [35] A.W. 亚当生著. 顾惕人译. 表面物理化学(上、下册)[M]. 北京: 北京高等出版社,1984.
- [36] 王瑞刚, 吴厚政, 陈玉如, 杨正方. 陶瓷料浆稳定分散进展[J]. 材料科学与工程,1999,17(2):66-70.
- [37] 王浩, 张丽鹏. 高聚物对陶瓷料浆性能的影响机理[J]. 山东陶瓷,2000,23(4):16-18.
- [38] 潘祖仁, 于石璋. 自由基聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [39] 吕锋. 高致密度熔融石英陶瓷研究[D]. 济南: 山东大学, 2005.
- [40] 简家文, 杨邦朝, 张益康. Pt/YSZ电极结构老化特性研究[J]. 无机材料学报, 2004,19:93-100.
- [41] Xiang Lan-xiang, Zhang zhong-sheng. A low-temperature zirconia oxygen gauge based on new oxide compoxite electrode[J]. Sensors and Actuators B, 1996,37:175-177.

- [42] 扬欣, 汪波, 夏风. 氧化锆氧传感器中的银电极研究[J]. 传感技术学报, 2004,3:36-38.
- [43] 夏风, 钱晓良, 杨欣, 等. 氧化物电极在氧化锆氧传感器上的应用[J]. 传感器技术, 2001,20:12-15.
- [44] 向蓝翔. 低温氧化锆氧传感器的研究[J]. 传感器技术, 1998,17:25-27.
- [45] Maria Luisa Grilli, Laure Chevallier, Maria Luisa Di Vona et al. Planar electrochemical sensors based on YSZ with WO_3 electrode prepared by different chemical routes[J]. Sensors and Actuators B, 2005,111-112 :91-95.
- [46] 张昂. 热压铸产品生成工艺特点[J]. 河北陶瓷, 1998,26(4):30-33.
- [47] 刘晓光, 杜林虎, 李斌太, 李国军, 陈大明. 水基凝胶注 YSZ 固体电解质薄膜干燥过程研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(4):434-437.
- [48] 刘晓光, 仝建峰, 李宝伟, 陈大明. 水基凝胶注模坯体的排胶工艺研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1):48-52.
- [49] 刘晓光, 李国军, 仝建峰, 陈大明. 氧化锆水系料浆稳定性研究[J]. 材料工程, 2003(9):30-32.
- [50] 刘旭俐, 马峻峰, 唐竹兴, 徐刚, 李海舰, 杨琳琳. 氧化锆陶瓷注凝成型研究[J]. 硅酸盐通报, 2000(3):32-35.
- [51] Dong Guo, Kai Cai, Longtu Li, Zhilun Gui. Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts[J]. Journal of the European Ceramic Society 2003, 23:1131-1137.
- [52] 徐静, 王昕, 谭训彦, 尹衍升. 纳米 ZrO_2 粉体的分散机理研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2003, 22(1):46-49.
- [53] Ha C.-G., Jung Y.-G., Kim J.-W., Jo C.-Y., Paik U. Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina[J]. Materials Science and Engineering: A 2002, 337(2):212-221.
- [54] 张立伟, 等. 精细氧化铝陶瓷水基凝胶注模成型工艺[J]. 电子元件与材料, 2005,24(4):44-47.
- [55] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [56] Horn R G. Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials[J]. Journal of

the American Ceramic Society, 1990,73(5):1117-1135.

[57] Liu Xiaolin , Huang Yong , Yang Jinlong. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites prepared by gelcasting[J], Ceram Int, 2002, 28:159-164.

[58] Hidiber P C, Graule T J. A chemical Route to Advanced Ceramics [J]. Science, 1997,(25):233-240.

[59] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.

[60] 胡玉燕, 黄晓巍. 液相烧结 8YSZ 陶瓷的性能[J]. 硅酸盐通报, 2007,26(6): 1178-1183.

[61] Stambouli A B, Traversa E. Solid oxide fuel cells(SOFCs):a review of an environmentally clean and efficient source of energy[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002,6:433-455.

[62] Singhal S C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications[J]. Solid State Ionics, 2002,152-153:405-410.

[63] Kharton V V, Marques F M B, Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review[J]. Solid State Ionics, 2004,174:135-149.

[64] Gibson I R, Dransfield G P, Irvine J T S. Sinterability of commercial 8mol% yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity[J]. Journal of Materials Science, 1998,33(17):4297-4305.

[65] Riegel J, Neumann H, Wiedemann H M. Exhaust gas sensors for automotive emission control[J]. Solid State Ionics, 2002,152-153:783-800.

[66] Wolfgang G, Gotz R, Martin R. Trends in the development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors[J]. Solid State Ionics, 2000,136:519-531.

[67] Sung P Y, Suk W N, Sang H H. Characteristics of cathodic polarization at Pt/YSZ interface with the effect of electrode microstructure[J]. J. Power Sources, 2003,115:27-34.

[68] Mallika C, Sreedharan O M, Subasrir. Use of air/platinum as the reference electrode in solid oxide electrolyte EMF measurements[J]. J Eur Ceram Soc,

2000,20:2297-2313.

[69] Hiroshi F, Manbu I, Keui S, et al. The relationship between overpotential and the three phase boundary length[J]. Solid State Ionics, 1996,86-88:1179-1185.

[70] Shigeru yamauchi, Junichiro, mizusaki, Koji amino, et al. Proceedings of the sensors symposium[J], 1984:167-172.

[71] 陶颖, 王零森, 陈振华. ZrO_2 陶瓷的离子导电性及其应用[J]. 中国陶瓷, 1999,35(5):12-14.

[72] 夏风, 钱晓良, 杨欣, 等. ZrO_2 氧传感器用铂电极制备工艺[J]. 传感器技术, 2000,19(6):7-8,10.

[73] 郭新. 电化学氧化锆氧传感器的多孔铂电极[J]. 传感器技术, 1994,(3):7-17.

[74] K.R. Sridhar, J.A. Blanchard. Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor[J]. Sensors and Actuators B, 1999,59:60-67.

[75] Manning P S, Sirman J D, Kikner J A. Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure[J]. Solid State Ionics, 1996,93:125-132.

[76] 罗志安, 肖建中. 氧化锆氧传感器铂电极的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2008,36(S1):38-42.

[77] 杨邦朝, 简家文, 张益康. Pt/YSZ 电极结构的表征[J]. 电子元件与材料, 2004,1(23):29-31.

[78] Lai Wei, Haile Sossina M. Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005,88(11):2979-2997.

[79] Fleighery A J, Irvine J T S. Effect of Impurities on Sintering and Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia[J]. Solid state Ionics, 1999,121:209-216.

[80] JI Y, LIU J, L Z, et al. Study on the properties of Al_2O_3 dopped $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ electrolyte[J]. Solid state Ionics, 1999,126:277-283.

[81] 刘继进, 何莉萍, 等. 氧化钇掺杂四方氧化锆电性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003,31(3):241-245.

- [82] 郭新. 稳定氧化锆的晶界导电模型[J]. 物理学报, 1998,47(8):1332-1338.
- [83] A. J. Winnubst, K. Keizer, A. J. Burggraaf. Mechanical properties and fracture behavior of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics[J]. J. Mat. Sci., 1983,18:1958-1966.
- [84] M. M. R. Boutz, et al. Effect of additives on densification and deformation of tetragonal zirconia[J]. Mat. Sci., 1994,29:5374-5382.
- [85] R. Chaim, G. Basat, Kats-Demyanets. Effect of oxide additives on grain growth during sintering of nanocrystalline zirconia alloys[J]. Mater. Lett., 1998,35:245-250.
- [86] 赵世柯, 黄校先, 施鹰, 郭景坤. 改善氧化锆陶瓷材料抗热震性的探讨[J]. 陶瓷学报, 2000,21(1):41-45.
- [87] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 清华大学出版社, 1992.
- [88] Maiti. H. S, Gokhale. K. V, Subbarao. E. C. Kinetics and Burst Phenomenon in ZrO_2 Transformation[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1972,55:317.

致 谢

本文是在导师张景德教授的悉心指导下完成的。导师知识渊博、治学严谨、平易近人，特别是对科学研究实事求是、精益求精的精神让我感动，更让我受益匪浅。我不但钦佩老师的学识，更敬重老师的人品，从他身上我不仅学到了专业知识，更学到了很多做人的道理，这将使我终生收益。特此向导师致以最崇高的敬意和最真挚的谢意。

实验过程中得到了李春胜老师，赵天平老师的热心帮助，得到了孙康宁教授，张玉军教授，李爱菊教授，范润华教授，毕见强副教授，龚红宇副教授等老师的热忱指导，使我受益良多。在此，对各位师长的扶植，提携之情，谨表衷心的感谢！

三年研究生生活得到了陶瓷实验室各位同学的大力帮助和支持，在此特别向王洪升、冷亮、左阳、古娜、邵磊、王君、王静、宋云娜致以最诚挚的敬意和最真诚的祝福。同时向大力协助过我的陈碧莺、王琳、郭慧琳、郭玉冰、陈正泽、陈智超等师弟师妹致以最真诚的感谢，曾经共同努力的时光和永远的团结友爱将永远是我心中一道别样的风景线。

感谢我的父母，他们多年来为我的成长付出了太多，他们的鼓励始终是鞭策我前进的巨大动力！感谢我的女友荣慧，她在生活上对我的关怀以及在学习科研上对我的鼓励与支持使我能够最终顺利完成硕士论文！同时，感谢所有关怀我、帮助我但在此无法一一提及的老师、同学和亲友！

徐廷鸿

2009 年 4 月于山东大学

攻读硕士期间发表的论文

1. 徐廷鸿, 张景德, 王洪升, 汪江艇. 氧化锆纳米粉体的湿化学法制备工艺进展. 山东陶瓷, 2008,31(6):30-33.
2. 王洪升, 张景德, 徐廷鸿, 王琳, 田宝艳. 水基凝胶注模法 YSZ 陶瓷浆料性能的研究. 现代技术陶瓷, 2006,27(3):3-6.
3. 王洪升, 王贵, 张景德, 徐廷鸿. 钇稳定氧化锆纳米粉体制备技术研究进展. 硅酸盐通报, 2006,25(6):117-122.
4. 田宝艳, 张景德, 毕见强, 古娜, 徐廷鸿. 化学镀法制备 Fe 包覆 Al 复合粉末. 人工晶体学报, 2008,37(4):825-828,848.
5. 徐廷鸿, 张景德, 王洪升, 汪江艇. Bi₂O₃ 掺杂及烧结制度对 Bi-Y-Zr 三元系成分相的影响研究. 人工晶体学报 (已投稿).