

摘要

密实的 SnO_2 基电极陶瓷材料具有良好的高温导电性能与抗玻璃液侵蚀能力, 在玻璃电熔炼工业中具有广泛的应用前景。虽然国外已经出现了 Stannex、Corhart 等牌号的电极产品, 但 SnO_2 基电极陶瓷材料的综合性能依然存在不足, 无法满足玻璃电熔制工业对其使用寿命的要求。并且, 关于 SnO_2 基电极陶瓷材料的致密化、导电性能和抗玻璃液侵蚀性能的相关报道很少, 机理方面还有争议。

论文选择 $\text{MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 为复合掺杂体系, 采用无压烧结方式制备复合掺杂的 SnO_2 基电极陶瓷材料。重点研究了添加剂体系、含量、烧结制度对 SnO_2 基电极陶瓷的烧结行为、导电性能以及抗玻璃液侵蚀性能的影响。深入分析 SnO_2 基电极陶瓷的烧结致密化机理、导电机理以及玻璃液侵蚀机理。研究后期热处理工艺和高温钠钙玻璃液对 SnO_2 基电极陶瓷的导电性能的影响。

烧结致密化的研究表明 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的相对密度随着 Sb_2O_3 含量的增加呈下降趋势。当 MnO_2 的含量为 1%, Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜超过 0.5%。低价态 Mn 离子的取代反应促进 SnO_2 的烧结, Sb 离子与 SnO_2 的取代反应抑制 SnO_2 的致密化。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中, Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 CuO 的含量。富铜液相的晶界扩散促进 SnO_2 的烧结, Sb 离子在 SnO_2 的取代反应抑制 SnO_2 的烧结致密化。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷综合了 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 良好的低温烧结特性与 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 良好的高温烧结特性。

导电性能的测量结果表明, $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷为负的温阻特性。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的升高先降低再升高。其导电活化能随着 Sb_2O_3 含量的增加先降低再增加, 随着烧结温度呈增加的趋势。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电机理与两个方面有关: 一为低价态 Mn 离子和 Sb^{3+} 对 SnO_2 晶格的受主掺杂; 二是 Sb^{5+} 对 SnO_2 晶格的施主掺杂。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的增加先降低后升高, 当 Sb_2O_3 的含量等于 CuO 时, 室温电阻率为极小值, 达到 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级。其电阻率由以下两个方面控制: 晶间的富 Cu 相阻碍导电载流子的迁移率; $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值决定载流子的种类和浓度。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和导

电活化能随着 Mn/Cu 比值的增加呈增加趋势。

SnO₂ 基电极陶瓷在 1200℃ 钠钙玻璃液腐蚀 100h 后玻璃液侵蚀速率的测试结果表明, SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率随着 Sb₂O₃ 含量的增加先降低再增加。在 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷中, Sb₂O₃ 的加入增加了 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率, 当 Sb₂O₃ 的含量不高于 CuO 的含量时, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率介于 $3\sim 4\times 10^{-4}$ mm/h 之间。致密的 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率介于 $3\sim 4.5\times 10^{-4}$ mm/h 之间。

SnO₂ 基电极陶瓷基体-SnO₂ 具有良好的抗玻璃液侵蚀的能力, SnO₂ 以扩散的方式被玻璃液侵蚀。SnO₂ 基电极陶瓷的烧结助剂容易被玻璃溶液侵蚀, 晶间富集相以溶解方式被玻璃溶液侵蚀掉。玻璃溶液易进入 SnO₂ 基电极陶瓷的晶间气孔并腐蚀较厚的晶界相层, 很难渗入晶内气孔和腐蚀薄的晶界相层。

至此, 论文获得了综合性能俱佳的 SnO₂ 基电极陶瓷材料的组成配方为: (1) 98.5SnO₂-1MnO₂-0.5Sb₂O₃; (2) 98SnO₂-0.5MnO₂-0.5CuO-1Sb₂O₃; (3) 98SnO₂-0.25MnO₂-0.75CuO-1Sb₂O₃; (4) 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃。其烧结致密度、室温电阻率、高温电阻率及玻璃液侵蚀速率均达到甚至超过国内外现有 SnO₂ 电极产品的性能。

725℃ 下空气热处理后, SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ 电极陶瓷的室温电阻率降低, 725℃ 时电阻率升高。样品的载流子浓度升高, 载流子的迁移率降低。随着 Sb₂O₃ 含量的增加, 1200℃ 钠钙玻璃液的侵蚀降低了密实 SnO₂ 基电极陶瓷样品的室温电阻率。98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ 和 98SnO₂-0.75MnO₂-0.25CuO-1Sb₂O₃ 电极陶瓷具有良好的电性能稳定性。

关键词: SnO₂, 电极陶瓷, 复合掺杂, 烧结致密化, 电阻率, 侵蚀速率。

Abstract

Dense SnO₂-based electrode ceramics with excellent electrically-conductive property in high temperature and good corrosion resistance to molten glass has extensive application prospect in glass electric-melting industry. SnO₂ electrode products, such as Stannex band and Corhart band, have already been used in the industry; however, combination property of SnO₂ based electrode ceramics still could not satisfy the demand of operating life to the glass melting industry. Furthermore, the references concerning the densification, electrically conductive property and corrosion resistance to molten glass are few, and the mechanisms of densification, electric conductivity and corrosion resistance to molten soda-lime glass are still in dispute.

In the present dissertation, SnO₂ based electrode ceramics doped with MnO₂, CuO and Sb₂O₃ were prepared by pressureless sintering. The effects of additives and sintering temperature on densification behavior, electrically conductive performance and corrosion resistance to molten soda-lime glass were studied. The mechanism of densification, electric conductivity and corrosion resistance to molten soda-lime glass were analyzed in detail. The influence of heat treatment in air at 725°C and corrosion by molten soda-lime glass at 1200°C for 100h on resistivity of SnO₂ based ceramics was investigated.

Relative density of SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ ceramics decreases with increasing of Sb₂O₃. Densification mechanism of SnO₂ ceramics doped with MnO₂ and Sb₂O₃ contains two points: one is the substitution reaction of Sn⁴⁺ for Mn ions, which promotes sintering; the other is the substitution reaction of Sn⁴⁺ for Sb⁵⁺ ions, which restrains densification of SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ ceramics. Densification mechanism of SnO₂-CuO-Sb₂O₃ ceramics depends on the substitution reaction of Sn⁴⁺ for Sb⁵⁺ ions, which restrains the densification and surface diffusion of rich-Cu liquid phase at grain boundary, which greatly promotes the sintering ability of SnO₂ based ceramics. SnO₂ electrode ceramics simultaneously doped with MnO₂, CuO and Sb₂O₃ integrate the good sintering property of SnO₂-CuO-Sb₂O₃ ceramics in low temperature and of

SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ ceramics in high temperature.

SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ ceramics shows the negative characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$. Electrically conductive property of SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ electrode ceramics relates closely with the carrier mobility restrained by diffusion of Cu ions on the surface of SnO₂ grains, rich-Cu liquid phase, rich Mn phase at grain boundary and the substitution of Mn ions of low valence in the lattice of SnO₂, and the type and concentration of current carrier determined by Sb⁵⁺/Sb³⁺ ratio.

Corrosion rates of SnO₂ based electrode ceramics doped with CuO, MnO₂ and Sb₂O₃ after corrosion in soda-lime glass at 1200°C for 100 hours arrive to 10⁻⁴mm/h. Matrix material-SnO₂ has excellent corrosion resistance to molten soda-lime glass, which is corroded by molten soda-lime glass by diffusion. Sintering aids, namely MnO₂ and CuO, are easily dissolved by molten glass. Molten glass easily enters intergranular pores and corrodes the thick phase layer at grain boundary, but it is very difficult to infiltrate into transgranular pores and to corrode the very thin layer at grain boundary.

Optimal compositions of SnO₂ based electrode ceramics with excellently comprehensive property have been obtained as following: (1) 98.5SnO₂-1MnO₂-0.5Sb₂O₃; (2)98SnO₂-0.5MnO₂-0.5CuO-1Sb₂O₃; (3)98SnO₂-0.25MnO₂-0.75CuO-1Sb₂O₃; (3)98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃. Their density, resistivity at room temperature and high temperature, and corrosion rate all arrive to or even exceed the present oversea SnO₂ based electrode products, such as Stannex band and Corhart band.

Heat treatment in air at 725°C increases current carrier concentrations and resistivity at 725°C of 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ ceramics, decreases resistivity at room temperature and carrier mobility. Corrosion in soda-lime glass at 1200°C for 100 hours reduces resistivity at room temperature of dense SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ electrode ceramics. 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ and 98SnO₂-0.75MnO₂-0.25CuO-1Sb₂O₃ electrode ceramics have excellent stability of resistivity at room temperature.

KEYWORDS: SnO₂; Electrode ceramics; Simultaneously doped; Densification; Resistivity; Corrosion rate

独创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 罗国平 日期： 2007.6.7

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签名： 罗国平 导师签名： 张程明 日期： 2007.6.7

第1章 绪论

中国是全球最大的玻璃生产国家，占全球玻璃产量超过 30%的份额。中国玻璃行业的规模很大，增长率很高，最近 5 年的平均增长率为 16.7%。在出口市场方面，中国玻璃近几年出口量的年增长率也以两位数的速度递增。玻璃工业在我国产业中是一个重要的行业，在国家的经济建设中起着非常重要的作用。随着国家向小康社会整体迈进，国民经济进入新的增长阶段，建筑业、汽车业以及信息技术等产业已成为我国经济增长的主导力量。这些产业的快速发展也为玻璃行业创造了广阔的发展空间。

众所周知，环境问题和能源问题是当代工业面临的两大主要问题。对于玻璃制造行业来说，也同样严峻。为了解决环境污染严重和能源利用效率低的问题，玻璃行业进行了一系列的改革^[1]，如对熔窑结构设计和耐火材料技术的改进，造就新一代的火焰窑。新的设计提高了窑炉寿命、燃料效率、玻璃熔化率和玻璃质量^[2]，但燃料的危机问题依然严峻，而且各种辅助设备的建立费用昂贵。玻璃熔窑的全氧燃烧或富氧燃烧，实现节能，节约生产过程成本^[3]，但建立富氧燃烧系统的成本十分昂贵。由于新的玻璃熔炼方法—玻璃电熔技术具有节省能源，无污染，无公害等突出优点，是目前解决玻璃熔制工业中的环境污染严重和能源利用效率低的最有效的途径之一^[4]。

1.1 研究背景

1.1.1 玻璃电熔技术的优点与发展状况

玻璃电熔技术(Glass electric-melting technique)是玻璃工业发展的一种新型的熔炼技术。其基本原理就是利用在高温时，熔融玻璃液含有碱金属钠、钾离子而具有导电性能。当电流通过时，玻璃自身会产生焦耳热，若热量足够大，则可以用来熔化玻璃。

玻璃电熔技术与传统的火焰加热熔融技术相比，主要具有以下优势^[8]：

首先，热量散失减少，能耗大大降低。玻璃电熔技术利用玻璃液直接作为焦耳热效应的导体，它是内热式的，由于是垂直熔化，玻璃液面被一层生料所覆盖，上部空间的温度只有 100℃~250℃左右。而传统的火焰炉是依靠火焰的

高温辐射从表面向内部传导对流来实现的，玻璃液上部空间温度高达 1600℃，窑顶散热很大，即使经过热交换设备，废气的温度依然很高，热效率只能达到 30%。所以玻璃的电熔化的热效率远高于火焰熔融炉。玻璃电熔窑热效率可达 78%左右，如日出料量在 60t 以上的玻璃电熔窑的热效率大于 80%。

其次，没有废气，无空气污染。由于没有火焰窑的燃烧气体，厂区外不存在有害烟尘弥散的问题(如有毒气体 SO_x，NO_x 等)，其次，由于垂直熔化，在熔化过程中易挥发组分被凝聚在生料层中，当生料熔化时又重新转移到玻璃液中。如表 1-1 所示，玻璃中挥发性配合料组分的挥发量可以有效地降低。其中氟化物的挥发量可降低到火焰加热窑的 40%左右，氧化铅的挥发量可降低到火焰加热熔窑的 10%~20%。唯一的挥发物是 CO₂，极大地改善环境被污染的现象。

表 1-1 火焰窑与电熔炉的玻璃挥发组分的损耗(%)^[8]

Tab. 1-1 Volatile component (%) of glass in flame furnace and electric-melting furnace

Content (%)	Fuel-oil furnace or gas furnace	Electric melting furnace
F	60~70	3
Pb	10	0.2
B	10~15	1

另外，利用玻璃电熔技术熔制出的玻璃液成分均匀，产品质量高。生产过程便于实现自动化操作，改善劳动条件。大力发展玻璃电熔技术对节约能源和改善环境污染有重要的积极意义。

玻璃电熔技术已经有很多年的历史^[4,5]。从 1902 年开始，Voelker 获准了一个基本专利，其内容是利用电流通过玻璃配合料产生的热来熔化玻璃。随着熔窑设计和电极的不断改进和发展，这种熔炼技术得到了广泛应用。1920 年~1925 年，挪威 Raeder 使用石墨电极，成功地实现了玻璃的全电熔。1925 年，瑞典 Cornelius 用这种电熔炉生产琥珀色玻璃和绿色玻璃。该电熔窑炉采用薄层加料法，配合料浮在玻璃液表面。在电熔窑炉投产时，配以临时性的炉盖，当玻璃液位盖过电极，便撤去炉盖。所用的电极为大铁块，由于铁电极使玻璃着色，所以这种熔窑只能用于熔化有色玻璃，效果颇好，一直运行到最近几年。二战

期间,瑞士 Borel 在电熔方面作了大量的研究发展工作,旨在解决燃料短缺的问题。其工作由法国 St. Gobain 公司加以推广,该公司对电助熔做了实际工作。玻璃电熔技术真正的快速发展是二战以后人们对钨电极产生兴趣才开始的。美国的 Penberthy 设计的电极系统使用钨棒(U. S. P3140334)^[6],1952 年玻璃工业开始广泛采用电助熔和全电熔。另一种是英国的 Gell 和 Hann 于 1956 年提出的板状钨电极。大约在 1964 年棒状氧化锡电极投入工业应用,在英国 Penelectro 公司设计了 3 对 SnO₂ 电极的铅玻璃电熔炉,并为这种电极发明了性能良好的电接触系统,为铅玻璃电熔建立了良好的基础。到 80 年代中期已有 60 座 SnO₂ 电极的电熔炉。

随着技术的发展和对环境控制控制的日益重视,近 20 年来玻璃电熔获得了迅速推广。目前世界至少有 100 座全电熔熔窑,其中 100t/d 以上的全电熔窑炉已建有 28 座,最大的 250t/d。每年都增加若干座,其规模在电助熔和全电熔两个方面扩展。美国的瓶罐玻璃熔窑大约一半配备有电助熔,而且依在不断增大,功率从早期的 300kW 增大到目前的 800~1500kW。发展趋势仍未停止,现已有超级电助熔。而且玻璃电熔技术的发展得到了全世界国家的重视,自 1967 年在捷克每隔 3 年召开一次的国际玻璃电熔会议说明了玻璃电熔工艺具有相当重要的意义^[6]。

1.1.2 熔制玻璃的电极材料^[7,8]

从玻璃电熔技术的发展历史可以看出,电熔技术的发展相当大的程度取决于电极材料的选择与质量。用于玻璃熔制技术的电极材料需要具有以下特性:1)在不考虑氧气分压和电流负载的情况下,能承受的温度为 1700℃。2)至少在 800℃时不会被空气氧化。3)具有与金属相当的电导率。4)在 1700℃以下具有足够的机械强度。5)具有足够的耐冷急热性。6)与玻璃液润湿性能好。7)不污染玻璃,在各种介质中结构稳定。8)耐玻璃液的冲刷、侵蚀作用强。9)本身含杂质很少,不与耐火材料起作用,使用寿命长。10)膨胀系数低。11)与玻璃接触电阻率低。12)价格便宜。目前还不能找到完全满足上述要求的电极材料。因而,只能降低要求,根据应用场合选择不同的电极材料,目前可供选择的电极材料有石墨、纯铁、铂、钨和 SnO₂。

上世纪四十年代前采用的是石墨电极,石墨电极的比重小,在高温下具有

较高的机械强度。但使用中接触电阻大，会使玻璃中某些金属氧化物还原而造成金属沉积，可能在石墨电极中产生金属碳化物，从而改变玻璃的颜色，发泡倾向强烈，而且使用寿命短，仅为 4~12 个月。因此石墨电极不能熔制硼硅酸盐玻璃、颜色玻璃和铅玻璃。1925 年利用金属纯铁做电极材料，由于铁电极易使玻璃着色，这种电极仅适用于熔制有色玻璃。铂电极由于造价过于昂贵，故除了尖端的玻璃制造行业使用外，民用玻璃很难使用这种电极材料。目前最普通的电极材料为钼电极，作为玻璃电熔电极材料的钼具有电导率大，与玻璃的接触电阻小，耐高温等优点，故钼电极的使用范围广，除了铅玻璃以外，能用于熔化大多数玻璃，如难熔玻璃、粘度大的玻璃、挥发组分高的玻璃等，钼对其他玻璃组分都是稳定的。但钼易在高温下氧化，钼在氧化气氛下 380℃开始氧化，600℃时加速氧化，700℃以后迅速氧化，生成挥发性氧化物 MoO_3 ，对钼没有保护作用。而且钼电极易还原玻璃中的某些氧化物，尤其是铅玻璃中的氧化铅，使电极迅速氧化，在玻璃中制品中形成灰泡、气泡、条纹等，甚至使玻璃着色。即使对钼电极进行改进，如装有水冷装置，复合电极等可以减缓氧化和腐蚀的速度，但钼电极的腐蚀和氧化问题无法得到根本的解决。为了解决氧化性玻璃的电熔化，必须寻找一种中性电极。20 世纪 60 年代初， SnO_2 电极应运而生。

表 1-2 SnO_2 电极与 Mo 电极的性能比较^[9]

Tab. 1-2 Performances of SnO_2 -based electrode and Mo electrode used in glass electric-melting industry

Electrode	SnO_2	Mo
对玻璃的着色	无	淡黄
Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 PbO 对电极的侵蚀	无	较严重
抗玻璃液侵蚀能力	好	好
化学稳定性	高(氧化性介质)	高(还原性介质)
限用电流密度($\text{A}\cdot\text{cm}^2$)	0.5~0.7	1~3
常用操作温度(℃)	1400~1500	1500
急冷急热性能	差	好
电极热耗(kW/h)	3~5	2~4

与钼电极相比较,如表 1-2 所示,SnO₂ 电极材料具有在氧化气氛下化学稳定性高、耐火温度高、对玻璃无着色作用,而且抗玻璃液中 Sb₂O₃、As₂O₃、PbO 等的侵蚀能力强,此外,SnO₂ 电极还具有热膨胀系数小,与玻璃溶液的浸润性好等优点,故而适合熔化铅玻璃、硼玻璃、氟玻璃、磷玻璃、含 As₂O₃、CoO、Fe₂O₃ 的玻璃以及含铜、铁、硫等玻璃。现在已有的 SnO₂ 电极产品国际牌号主要有: Corhart 电极、Penelectro 电极、Dyson 电极以及英国 KTG 公司生产的 FH-T 电极。

但是从表 1-2 中,我们也可以看出,SnO₂ 电极材料电阻率较大,存在电极表面温度较高和自身发热量大,限用 电流密度低和电极热耗大等缺点。因此,研究并制备出综合性能性能优异的 SnO₂ 基电极材料依然是玻璃电熔制工业的重要课题之一。

1.2 SnO₂ 基陶瓷材料的研究状况

1.2.1 SnO₂ 的基本性质与用途

SnO₂ 晶体属于四方晶系,正方形晶体,晶体呈双锥状、锥柱状,有时呈针状。SnO₂ 为金红石结构,晶格常数 $a=4.737\text{\AA}$, $c=3.185\text{\AA}$ ^[10],晶体结构如图 1-1 所示。SnO₂ 在高温下不熔化而是直接升华,其升华温度与大气压及本身致密度有关。一般认为,温度低于 1500℃ 时挥发率不大,在 1500~1550℃ 以上 SnO₂ 挥发明显较快^[11]。SnO₂ 是一种禁带很宽的半导体(0K 时禁带宽度约为 3.7eV 左右),价带为 O2p 能级,导带为 Sn5s 能级。纯化学计量的 SnO₂ 在常温下表现出绝缘状态^[26]。SnO₂ 在工业上有着广泛的应用,如多孔 SnO₂ 陶瓷作为一种功能材料在催化、气体化学传感、光学技术、半导体等方面有广泛的应用^[5]; SnO₂ 致密陶瓷作为变阻器^[30,31],以及在电解铝和熔制玻璃等应用领域中的高温电极材料^[26,35]。

SnO₂ 在玻璃搪瓷行业中的应用是最早的,是作为瓷釉和乳浊剂^[12],也可作为色料,如铬锡红和锡钒黄色料。作乳浊剂用途是利用它在硅酸盐熔体中溶解度特别小的特性。除此之外,也可被用作火花塞绝缘子的材质。

目前 SnO₂ 是作为玻璃的透明导电薄膜的最好选择,纯的 SnO₂ 薄膜强度高,具有优良的化学稳定性和光学各向异性^[13,14]。理论上纯的 SnO₂ 薄膜导电性很差,

但一般制备的 SnO_2 薄膜由于热处理过程中 SnO_2 产生氧空位, 导致化学计量不平衡, 导致电阻率远低于理论上的纯 SnO_2 薄膜, 其可见光透过率一般在 80%。掺杂后 SnO_2 透明薄膜(如 ATO, FTO)由于掺杂离子取代 SnO_2 晶格中的 Sn 原子或氧原子, 产生额外电子, 使得电阻率大幅度下降, 可见光的透过率在 80%以上^[15-23]。这些透明导电薄膜可以用为太阳电池, 液晶显示器的电极材料。 SnO_2 气敏陶瓷是最常见和研究最多的气敏材料之一^[28,29]。第一个气体传感器就是基于 SnO_2 的厚膜(或陶瓷层)制成的^[24]。其工作原理我们可以用晶粒界面的势垒来解释^[25], 即 SnO_2 薄膜晶粒接触界面存在肖特基势垒(Schottky barriers), 当 n 型 SnO_2 接触容易接受电子的气体时, 接触界面的势垒高度升高, 表现出电阻率增大; 如果接触容易供给电子的气体时, 势垒高度降低, 表现为电阻率减小。 SnO_2 对环境的相对湿度也十分敏感。其薄膜的交流阻抗随湿度的增大而减小。这可能是由于样品表面吸附水分子导致表面能级的瞬时涨落使表面栅电压降低引起的。国内有研究学者^[27]发现 SnO_2 薄膜从低湿度到高湿度响应比较快, 环境从 11.3%RH 变化到 93.58%RH, 样品响应时间不到 1 分钟。而且将该样品从高湿环境中取出后, 在低于湿度 11.3%RH 环境中放置 6h 即恢复到原来的阻值状态。

密实的 SnO_2 陶瓷由于具有非常好的非线性伏安特性, 是一种良好的压敏陶瓷材料。1995 年 S.A.Pianaro 等研究发现了一种新型材料 $\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 压敏材料^[33]。后续的研究表明, 以 SnO_2 为主要成分的压敏材料中未发现明显的第二相结构, 其材料的稳定性较好, 而且在非线性性能提高方面也表现出很大的潜力, 例如 $\text{SnO}_2\text{-ZnO-CoO-Ta}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 压敏材料^[32], 其电学非线性系数达到 21.5; $\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Pr}_2\text{O}_3$ 压敏材料, 其电学非线性系数可达 61^[34]。其次, 密实的 SnO_2 陶瓷还可以应用于 Hall-Heroult process 电解铝的生产中(霍尔-赫劳尔特电解炼铝法)。 SnO_2 基惰性正极材料是代替通常所用的碳正极材料的一种很好选择^[35]。添加 2wt% Sb_2O_3 和 2wt% CuO 的 SnO_2 惰性电极^[36-38]在冰晶石氧化铝浴器中的电流效率可以达到 92%。

密实的 SnO_2 陶瓷材料的最重要的应用之一就是用于熔制玻璃的传导电极^[26,35], 如用于制造光学元件及铅“晶质”餐具的电极材料。理想的熔制玻璃电极, 在熔化含铅玻璃的温度下要求电导率高, 同时对玻璃又具有强的抗腐蚀性。另外, 不能使玻璃变色。除了贵金属铂能满足含有氧化铅玻璃的这些要求以外, SnO_2 是唯一能满足熔制氧化铅玻璃要求的氧化物电极材料。

1.2.2 SnO₂基陶瓷材料

1.2.2.1 纯 SnO₂陶瓷的烧结特性

SnO₂基陶瓷材料在工业不同领域中有广泛的应用,关于 SnO₂的烧结与性能研究的报道非常多。但由于 SnO₂中的 Sn⁴⁺和 O²⁻离子自扩散系数很低,高烧结温度时 SnO₂的高蒸汽压导致蒸发-凝聚非致密化机制,使得纯 SnO₂陶瓷表现出非常差的烧结特性^[39]。

一般认为采用超细粉末(颗粒尺寸小于 100nm)可以大幅度提高烧结速率,可以用于制备晶粒尺寸小的致密材料。所以对于无添加助剂的 SnO₂陶瓷烧结来说,起初的研究采用超细 SnO₂粉末作为烧结原料制备 SnO₂陶瓷体。但根据赫令模型(Herring model)^[41],对于小颗粒来说,质量传输速率正比于 $1/G^n$ (G为晶粒尺寸, n为与质量传输机制相关的指数)。n=2表明是气相传输机制(即蒸发/凝聚), n=3表明晶格扩散, n=4表明晶界扩散和表面扩散。赫令模型表明颗粒降低可以增加导致致密(晶格和晶界扩散)的和非致密(蒸发/凝聚、表面扩散)两种质量传输速率。于是,超细粉末的使用不能保证得到致密材料。以前的研究也表明 SnO₂就是利用超细粉末无法得到致密陶瓷的典型例子^[40, 42, 43]。Varela *et al.*^[44]和 Kimura *et al.*^[45]提出蒸发-凝聚过程的机制来解释在 SnO₂烧结过程中 1000~1400℃之间的颗粒长大过程。他们也都没有发现宏观的收缩现象。Leite *et al.*对无掺杂的超细 SnO₂粉末的烧结研究^[47]表明,在低温下(500°<T<1000℃), SnO₂的质量传输机制主要为表面扩散,表面扩散对表面的污染物(如 H₂O, OH⁻和 CO₂)非常的敏感。在高温下(T>1300℃),质量传输机制主要为蒸发-凝聚机制。为了更好地研究 SnO₂的烧结过程, SnO₂的蒸发过程成为了首当其冲的研究对象。Hoening 和 Searcy^[46]的研究 SnO₂体系存在分解的包晶分解反应(见公式 1-1)。同时在 927~1427℃之间,氧分压与温度满足公式(1-2)。由此公式计算得出,当温度超过 1200℃,氧分压急剧上升,表明 SnO₂在 1200℃以上分解加剧。Martins 和 Sensato^[47]利用半经验公式与“从头算”方法对 SnO₂的计算表明 Sn-O 的键组成中有很强的共价性。共价化合物(如 SiC, Si₃N₄)的自扩散系数只有在高温下才能被激活。从上述文献研究看出, SnO₂陶瓷的烧结过程和 SnO₂的还原以及 SnO 的氧化密切相关的。SnO₂的还原和 SnO 的氧化导致 SnO 和 SnO₂的共存现象。这主要和 SnO 与 SnO₂的晶体结构有关,如图 1-1 所示^[48,49]。



$$\log P_{O_2} (atm) = -2.061 \times 10^{-4} / T + 8.656 \quad (1-2)$$

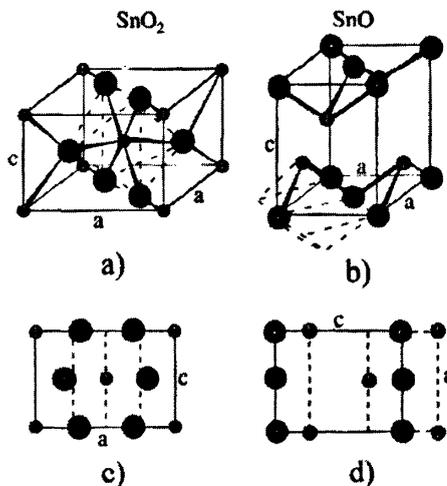


图 1-1 SnO₂ 和 SnO 晶体结构示意图。大球表示氧原子，小球表示锡原子；a 为 SnO₂ 晶体结构；b 为 SnO 结构；c 为 SnO₂ 晶胞在(100)面的投影图；d 为 SnO 晶胞在(010)面的投影^[48,49]

Fig.1-1 Atomic configurations of SnO₂ and SnO, the large spheres correspond to oxygen atoms and the smaller ones to tin atoms: (a) Structure of SnO₂: unit cell. The dashed lines link the O atoms forming an octahedron surrounding a tin atom. (b) Structure of SnO: unit cell. The dashed lines link the O atoms and the tin atom forming square-based pyramids.

1. 2. 2. 2 SnO₂基陶瓷的烧结致密化

为了改善 SnO₂ 基陶瓷的烧结特性。国内外已经有很多关于这方面的研究。如采用化学方法改善初始的混合粉体、利用特殊的制备工艺以及添加不同的添加剂体系等。

1. 2. 2. 2. 1 采用化学方法合成的含掺杂物的超细混合粉末

1993 年 Gouvea *et al.* ^[50] 发明了一种采用有机前聚体化学合成出含有氧化锰的 SnO₂ 超细粉末，即 Pechini's method。这种方法的优点就是可以合成出掺杂含量变化范围宽($0 \leq X_{Mn} = Mn / (Mn + Sn)_{atomic} \leq 0.15$)的混合粉体原料。Gouvea *et al.*

^[51] 研究了合成粉体的烧结特性。Mn 的含量非常少时(如 0.4%Mn), SnO₂ 陶瓷体的致密度可达到 95%。随着锰含量的增加, SnO₂ 陶瓷所需的烧结致密化温度显剧下降, 如 $X_{Mn} = 0.004$, 含有闭气孔的陶瓷体在 1300℃ 得到, 而 $X_{Mn} = 0.06$, 同样的结果在 900℃ 左右就能出现。

2003 年 Mazali *et al.* ^[112] 利用 Pechini's method 制备了含 Cu-Sb-O₂ 体系的 SnO₂ 混合粉, 并与传统的烧结方法相比较发现化学方法获得的粉末可以获得收缩率更大、晶粒更细 SnO₂ 基陶瓷。

2004 年陈德良和高濂^[52] 采用类似 Pechini's method 制备了含 Ce 和 Cu 的 SnO₂ 纳米粉末, 并研究了掺杂 SnO₂ 纳米粉末的无压烧结行为。结果表明, 乙二醇、柠檬酸与金属离子的摩尔比为 6:3:1 时, 可以获得成分均匀、化学配比准确、分散良好的球形(Ce, Cu)-SnO₂ 纳米粉体, 其大小为~15nm, 粒度分布范围窄。CuO 掺杂可显著提高 SnO₂ 的烧结性能, CeO₂-CuO 复合掺杂降低了 SnO₂ 陶瓷的致密化温度, 如 1.5%CuO-98.5%SnO₂ 可以在 1100℃ 烧结致密; 1.0%CeO₂- 1.5%CuO-97.5%SnO₂ 在 1050℃ 就可烧结致密, 相对密度达到 96% 以上。

通过化学方法合成含添加剂的 SnO₂ 混合粉体的方法可以降低 SnO₂ 致密化的温度, 获得晶粒较小的致密 SnO₂ 陶瓷体。但这些方法都需要添加烧结助剂。另外, 适合化学合成方法的混合粉体体系不多, 且化学合成方法普遍存在着合成产率不高等问题。

1.2.2.2.2 选择特殊的烧结制备工艺

Park *et al.* 报道^[53] 采用热等静压技术(HIP)在 150MPa-1200℃-12h 条件下获得很高致密度的无掺杂 SnO₂ 陶瓷体(相对密度达到 97% 以上)。Uematsu^[54] 在 50 MPa-1300℃-1h 的热压烧结条件下热分解草酸锡原位获得几乎完全致密的纯 SnO₂ 陶瓷体。Yoshinaka *et al.* ^[55] 采用金属锡(99.999%)和(NH₂)₂·H₂O 为起始原料制成 SnO₂ 粉体。将粉体冷等静压(343MPa)后放置 Pyrex 耐热玻璃管中, 以 Ar 气作为传压介质进行热等静压烧结。获得 SnO₂ 陶瓷体的平均晶粒尺寸在 0.9~1.7μm 之间, 致密度达到 99.8% 以上。Scarlat *et al.* ^[56, 57] 采用场活化烧结技术(Field activated sintering technique, 简称 FAST)烧结含 CuO+Sb₂O₃ 的 SnO₂ 陶瓷, 如 0.10Sb₂O₃-0.90SnO₂ 样品的致密度可以达到 92.4%。Sn_{0.75}Cu_{0.083}Sb_{0.167}O₂ 的样品的致密度达到 99%。

虽然以上的特殊方法能获得性能优异的密实 SnO₂ 基陶瓷材料,但这些方法成本昂贵,很难实现工业化生产和工业所需要的大体积块状陶瓷材料。加入添加剂的 SnO₂ 陶瓷最常用是采用无压烧结方法,这种方法具有满足批量生产以及改变烧结气氛等要求的特点,是目前制备致密的 SnO₂ 基陶瓷材料最常用的方法。

1.2.2.2.3 添加合适的烧结助剂体系改善 SnO₂ 的烧结特性

关于选择烧结助剂获得致密的 SnO₂ 基陶瓷体的研究比较多,主要的烧结助剂有 ZnO^[63,65,66]、MnO₂^[62,65-68]、Co₂O₃^[67,82]、Fe₂O₃^[65]、TiO₂^[65]、Li₂O^[69]和 CuO^[61,64,66,70-74]等。

Cerri *et al.*^[75]首次在 SnO₂ 中掺杂 CoO 获得致密的块状 SnO₂ 基陶瓷。当 CoO 的含量为 0.5mol%~2.0mol% 时, SnO₂ 陶瓷的致密度可以达到 99.4% 以上。Perazolli *et al.*^[78,79] 研究了气氛对 SnO₂-ZnO 陶瓷烧结过程的影响,认为 ZnO 通过与 SnO₂ 晶格发生取代反应生成氧空位促进 SnO₂ 陶瓷烧结致密化。Foschini *et al.*^[80] 通过无压烧结方法制备出含 ZnO 的 SnO₂ 陶瓷体,其致密度达到 98% 以上。Dolet *et al.*^[58] 研究了 0.99SnO₂-0.01CuO 混合物在空气气氛的致密化烧结,经 1150℃ 烧结陶瓷致密度达到 98.7%。Lalande *et al.*^[60] 对掺杂 CuO (掺杂浓度为 0.25 wt%~7.5 wt%) 的 SnO₂ 基陶瓷的烧结行为进行了详细研究,他们发现,当 CuO 的添加量为 0.5~0.75wt%, SnO₂ 陶瓷的致密度达到 98% 左右。Varela *et al.*^[76] 通过添加 MnO₂ (浓度大于 0.5mol%) 得到密实的 SnO₂ 陶瓷体(相对密度大于 95%)。

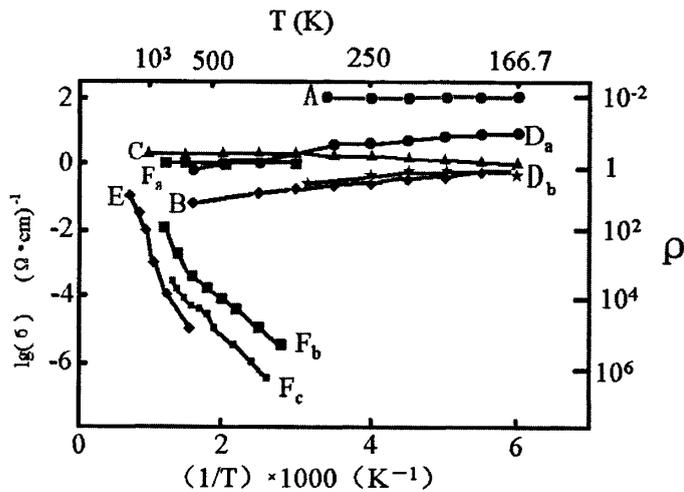
虽然以上添加剂可以很好地提高 SnO₂ 基陶瓷的致密度,但是依然存在局限性:一是添加剂降低 SnO₂ 基电极陶瓷的电导能力^[82];二是添加剂对 SnO₂ 电极陶瓷材料的抗侵蚀能力有不利的影响。

1.2.2.3 SnO₂ 基陶瓷的电学性能

1.2.2.3.1 纯 SnO₂ 的半导体特性

SnO₂ 的常温和高温电性能一直为人们所关心,图 1-2 为早期报道的纯的 SnO₂ 和微量 Sb 掺杂的 SnO₂ 单晶及多晶样品的电阻率随着温度变化的曲线。从图 1-2^[83]可以看出, SnO₂ 单晶材料和多晶陶瓷的电阻率存在很大的差别。1965 年 Marley *et al.* 报道的 SnO₂ 单晶的 -23℃ 电阻率为 10⁻²Ω·cm 左右。Van Daal *et al.*

在 1968 年报道的 SnO_2 单晶的 -23°C 电阻率为 $6.33\Omega\cdot\text{cm}$ 。1983 年 Yamazaki *et al.* 报道的 SnO_2 晶体的电阻率随着温度呈下降趋势。纯 SnO_2 多晶陶瓷室温电阻率比 SnO_2 晶体增加 4~6 个数量级。Yoshinaka *et al.* [55] 通过热等静压技术得到纯 SnO_2 多晶陶瓷的室温电阻率在 $1.11\sim 5\times 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 之间, 接近单晶材料的室温电阻率。Saadeddin *et al.* [88] 发现纯 SnO_2 陶瓷电阻率很高。多晶陶瓷与单晶在电阻率上的巨大差异说明纯 SnO_2 的导电特性与其显微结构以及内部缺陷形式有着密切的联系。



“Pure” crystal: A (Ref.1),B (Ref.3) and C(Ref.5);
 Sb-doped crystals: D_a and D_b (Ref.2);
 “pure” ceramics: E (Ref.6);
 Sb-doped ceramics: F_a([Sb]=0.092), F_b([Sb]=0.06, and F_c([Sb]=0.03),[Sb] cationic ratio (Ref.4)
 1 J. A. Marley and R. C. Dockerty, Phys. Rev. 140, A-304 (1965).
 2 C. G. Fonstad and R. H. Rediker, J. Appl. Phys. 42, 2911 (1971).
 3 H. J. Van Daal, Solid State Commun. 6, 5 (1968).
 4 T. Kikuchi and M. Umehara, J. Mater. Sci. L&t. 4, 1051, (1985).
 5 T. Yamazaki, U. Mizutani, and Y. Iwama, Jpn. J. Appl. Phys. 22,454(1983).
 6 J. Maier and W. Gopel, J. Solid State Chem. 72, 293 (1988).

图 1-2 SnO_2 基陶瓷和晶体的电学性能(DC)

Fig.1-2 Electrical behavior (DC) of SnO_2 -based crystals and ceramics

1. 2. 2. 3. 2 掺杂对 SnO_2 的半导体特性的影响

从 Fonstad *et al.* 的结果可以看出 (如图 1-2), 在掺杂的 SnO_2 单晶中, Sb 的加入并没有使材料的电导率有显著的提高。掺杂 Sb 的 SnO_2 基多晶陶瓷的室温

电阻率也十分高($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)。未掺杂或少量掺杂的 SnO_2 基多晶陶瓷与晶体在电阻率上如此大的差异, J. Maier *et al.*^[84]的早期研究认为主要是由于 SnO_2 基多晶陶瓷的致密度不高引起的, 因为 SnO_2 基多晶陶瓷的相对密度都低于 70%。但后来的研究表明, 在 227°C 以下, $\sigma_{\text{cryst}} / \sigma_{\text{ceram}}$ 超过 10^4 以上, 而密度改变没有电导率变化那么明显。于是不同厚度的 SnO_2 基涂层的高电阻值被认为是晶界效应所造成^[25,85]。此外, Kikuchi *et al.*发现 Sb 掺杂可以大幅度提高疏松 SnO_2 基陶瓷的电导率, 当 $[\text{Sb}]/[\text{Sn}]=0.092$, SnO_2 基陶瓷的电阻率基本与 SnO_2 单晶的电阻率相当, 如图 1-2 所示。分析认为, 在疏松 SnO_2 陶瓷中, Sb 的加入改变了与空气接触的颗粒表面或晶体界面的电行为。1990 年 J.H.Lee *et al.*^[86]对利用热等静压制备的致密 SnO_2 基陶瓷的两端电阻进行测量, 得到的电阻比多孔陶瓷样品的电阻高 10^3 倍。这表明了 SnO_2 和空气的相互作用对 SnO_2 的电性能有强烈的影响, 这也说明对 SnO_2 基陶瓷进行电性能描述只是对含有闭气孔的陶瓷体才有意义。

研究表明, 掺杂高价态的金属离子形成施主能级, 如 Sb^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Bi^{5+} 等, 这些离子与晶格中的 Sn^{4+} 离子发生取代反应生成额外电子, 大大地提高 SnO_2 基陶瓷的电导率。但这些离子抑制 SnO_2 晶粒的结合, 降低了 SnO_2 的烧结特性。掺杂低价态的金属离子, 通过产生氧空位或生成液相来促进 SnO_2 的致密化烧结, 但这些离子会对 SnO_2 陶瓷的导电性能有不好的影响。为了得到良好的电性能和致密的 SnO_2 基陶瓷, 必须采用添加多种添加剂的方式。因此, 以后大部分研究集中在同时掺杂多种添加剂的 SnO_2 基陶瓷的电性能以及其导电机理。

Las *et al.*^[83]研究了含 Sb、Ta、Nb 的 $0.99\text{SnO}_2\text{-}0.01\text{CuO}$ 密实陶瓷的电阻率(DC)与温度的关系。 $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ 陶瓷样品的室温电阻率超过 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。掺 Ta 和 Nb 的 $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ 样品的室温电阻率没有明显的提高。只有 Sb 的掺杂显著降低了 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 样品的室温电阻率(达到 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右)。所有样品的电阻率在空气气氛下随着温度呈下降的趋势。 Sb_2O_3 的加入可以有效地提高 SnO_2 基陶瓷的导电性能。因此, SnO_2 基陶瓷材料导电性能的研究工作集中于 Sb_2O_3 与烧结助剂复合掺杂 SnO_2 陶瓷中。

D. Nisiro *et al.*^[87]在 $4.0\text{mol}\%\text{CuO-SnO}_2$ 中添加不同含量的 Sb_2O_3 ($0\sim 2 \text{ mol}\%$), 室温电阻率最低达到 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在烧结温度为 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ 时, $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ 样品的室温电阻率降到 $0.5\sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$, 与 Las *et al.*^[83]报道的结果不符。复合掺杂的 SnO_2 基陶瓷的室温电阻率较高, 约为 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2006 年, Saadeddin *et al.*^[88]在 SnO_2 基陶瓷中同时添加 ZnO 和 Sb_2O_3 , 获得

了良好的电性能。掺杂 Sb_2O_3 后,致密度没有被提高,但室温电阻率大幅度的降低,如 $\text{SnO}_2:\text{Sb}_{0.06}$ 为 $3.38 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时添加 ZnO 和 Sb_2O_3 时,在保证样品的致密度很高的情况下,室温电阻率更大幅度的降低,如 $\text{SnO}_2:\text{Sb}_{0.06}:\text{Zn}_{0.06}$ 的室温电阻率为 $1.28 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。Scarlat *et al.* [57] 利用 FAST 技术与无压烧结技术制备含 Cu-Sb 的 SnO_2 陶瓷。利用传统方法得到的 $0.82 \text{ SnO}_2 + 0.09 \text{ Sb}_2\text{O}_3 + 0.09 \text{ CuO}$ 和 $0.9 \text{ SnO}_2 + 0.1 \text{ CuSb}_2\text{O}_6$ 陶瓷的室温电阻率非常高。而利用 FAST 技术得到的电阻率仅为 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。电导率随着温度没有表现出半导体特性,而是金属特性。

虽然通过添加 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ 体系或利用 FAST 技术获得 SnO_2 陶瓷具有很低的室温电阻率,但 ZnO 和 Sb_2O_3 、 CuO 和 Sb_2O_3 的添加含量都比较大。苏联玻璃研究所早期的研究表明[94], SnO_2 基电极陶瓷中除了基体 SnO_2 的抗腐蚀能力很强以外,其添加剂对玻璃的抗腐蚀能力并不强。所以 SnO_2 基陶瓷的添加剂的添加含量不能太高。

2006 年, Citti Olivier *et al.* [91] 研制的 SnO_2 基电极陶瓷材料。其添加组分为 $\text{CuO}(0.025\text{wt}\% \sim 0.35\text{wt}\%)$ 、 $\text{ZnO}(\text{约 } 0.50\text{wt}\%)$ 和 $\text{Sb}_2\text{O}_3(0.5\text{wt}\% \sim 1.5\text{wt}\%)$ 。电极的室温电阻率不高于 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, 1100°C 的电阻率降低到 $2.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这是至今报道的较为成功的 SnO_2 基电极材料。虽然此专利中没有报道 SnO_2 基电极材料的导电机理,但可以看出 SnO_2 基电极陶瓷的复合添加剂体系以及低的添加含量是保证电极材料优异综合性能的关键因素。

从以上的分析可以看出,通过添加两种或两种以上添加体系是获得高致密度和改善导电性能的最佳途径。但是在复合添加剂的含量很低的情况下, SnO_2 基陶瓷的致密度和导电性能能否同时保证需要进一步的研究。而且含复合添加体系的 SnO_2 基陶瓷的导电机理也需要更深入的研究。

1.2.2.4 SnO_2 基陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能

作为在高温条件下工作的陶瓷材料, SnO_2 基陶瓷材料除了要有良好的电导率以外,还要具有优良的抗玻璃液侵蚀能力。对 SnO_2 电极陶瓷材料的抗玻璃液侵蚀能力的研究已有报道。采用 ASTM C621-68 所规定的方法对英国的 Stannex-X 牌号电极陶瓷样品进行静态玻璃液侵蚀试验[92], 结果表明: 在含 36% PbO 的铅晶质玻璃熟料中的侵蚀速率为 $2.46 \times 10^{-3} \text{ mm/h}$, 在中碱拉丝玻璃液中的侵蚀速率为 $5.07 \times 10^{-3} \text{ mm/h}$ 。张世俭等制备的 SnO_2 基电极材料在含 36% PbO 的铅晶质玻璃熟料中的侵蚀速率为 $0.73 \times 10^{-3} \text{ mm/h}$, 在中碱拉丝玻璃中的侵蚀速

率为 3.13×10^{-3} mm/h。贾英全^[93]研制的含多种氧化物添加剂的 SnO_2 基玻璃溶液测温用热电偶保护套材料在 1350°C 的铅玻璃溶液中侵蚀 1000h 后, 侵蚀速率为 0.5×10^{-3} mm/h。孙承绪^[9]研究电熔时含铅玻璃液对 SnO_2 基电极材料的作用。结果表明, SnO_2 基电极材料在含 76.5%PbO 的铅玻璃溶液中的侵蚀速: 800°C 基本无腐蚀现象; 900°C 为 3.33×10^{-3} mm/h; 1050°C 为 8.33×10^{-2} mm/h。在含 79%PbO 的铅玻璃溶液中的侵蚀速率: 800°C 为 2.08×10^{-3} mm/h; 1000°C 为 2.08×10^{-1} mm/h。在含 85%PbO 的铅玻璃溶液中的侵蚀速率: 700°C 基本无腐蚀; 800°C 为 1.67×10^{-2} mm/h; 850°C 为 2.79×10^{-2} mm/h。2006 年在 Citti Olivier et al. 的专利中^[91] 的含 $\text{ZnO-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 体系的 SnO_2 基电极陶瓷材料与参考样品(T1186)相比较, 其抗玻璃液侵蚀性能要好于参考样品, 腐蚀指数为 106 左右。玻璃的组分对 SnO_2 基电极材料的侵蚀作用也不一样。但是由于测量方法的难度较大, 所以关于 SnO_2 基电极材料的抗玻璃侵蚀性能及其抗腐蚀的机理的研究存在较大的欠缺。

1.3 论文工作的提出与研究目的、意义

虽然国内外的 SnO_2 基电极陶瓷材料的应用取得了较大的进展, 国外已经出现了 Stannex、Corhart 等牌号的电极产品, 国内也有电极产品的报道, 但是 SnO_2 基电极陶瓷材料的综合性能依然存在问题, 无法满足玻璃电熔制工业对 SnO_2 基电极材料使用寿命的要求。而且, SnO_2 基电极陶瓷材料的致密化、导电性能、抗玻璃液侵蚀性能的相关报道较少, 机理还有争议。最后, SnO_2 电极陶瓷材料作为工业产品, 其工业化和制作成本的问题必须给予考虑。

针对以上存在的问题, 本论文工作拟采用无压烧结技术烧结高性能的 SnO_2 基电极材料, 选择合适的复合添加体系同时提高 SnO_2 基电极陶瓷材料的综合性能, 特别是导电性能和抗玻璃侵蚀能力。研究不同体系的添加剂的含量和烧结工艺制度对 SnO_2 基电极陶瓷的电性能和抗玻璃液侵蚀性能的影响, 探讨其中的变化规律, 为 SnO_2 基电极陶瓷材料的研究提供实验依据。使高性能的 SnO_2 基电极陶瓷材料在玻璃电熔技术的应用得到推广, 解决玻璃熔炼中亟待解决的环境污染严重及能源利用效率低等问题。

论文确定 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 为研究体系, 以制备综合性能优异的 SnO_2 基电极陶瓷材料为目标, 论文第 2 章主要介绍 SnO_2 基电极陶瓷的添加体系、实验方法以及测试方法。第 3 章中, 研究 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷材料的

烧结行为和致密化机理，确定添加剂的含量，制备出密实的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷材料。第 4 章中，着重研究 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷材料的室温电阻率与温阻特性，分析 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷材料导电机理。第 5 章对 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能进行研究，阐明其玻璃液侵蚀机理。

第 2 章 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的实 验设计及测试方法

2.1 引言

通过同时掺杂多种添加剂改善 SnO_2 基电极陶瓷的性能的研究已有报道, 如添加 $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3$ ^[83,87]、 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ ^[88]和 $\text{CuO-ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ ^[91]。含复合添加体系的 SnO_2 基陶瓷材料的致密度、电学性能以及抗玻璃侵蚀能力都有很大的改善, 由此得到提示, 复合掺杂是获得优异性能的 SnO_2 基电极陶瓷材料的行之有效的途径。

虽然 SnO_2 基陶瓷的烧结助剂种类很多, 如 ZnO 、 MnO_2 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Li_2O 和 CuO 等, 但是对于 SnO_2 基电极陶瓷材料而言, 选择烧结助剂时, 除了考虑其致密的效果, 还要考虑其对 SnO_2 基电极陶瓷性能的影响。 CuO 与 SnO_2 之间没有固溶体, MnO_2 在 SnO_2 中的固溶度很低^[77], 这两种烧结助剂对 SnO_2 基陶瓷的电性能的负面影响很小。与其他高价态阳离子的氧化物相比, Sb_2O_3 可以更有效地提高 SnO_2 基陶瓷的导电性能^[83]。

为了获得良好性能的 SnO_2 基电极陶瓷材料, 本文的添加剂体系确定为 MnO_2 、 CuO 和 Sb_2O_3 。研究 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的致密度、电学性能以及抗玻璃侵蚀性能及其机理。

2.2 实验方法与设计

2.2.1 实验原料

实验中使用的原料为市购的 SnO_2 、 MnO_2 、 Sb_2O_3 试剂粉末, 原料的有关参数与生产厂家见表 2-1, 基体所用的 SnO_2 原料粉末的 XRD 图片和分散后的 SEM 照片分别如图 2-1 和图 2-2。

表 2-1 实验原料的有关参数

Tab. 2-1 Relative parameters of raw materials

Oxide powders	Purity (%)	Theoretical density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Manufacturer
SnO_2	≥ 99.5	7.00	上海国药集团化学试剂有限公司
MnO_2	≥ 97.5	5.08	上海美兴化工有限公司
CuO	≥ 99.0	6.32	上海振欣试剂厂
Sb_2O_3	≥ 99.0	5.70	上海四赫维化工有限公司

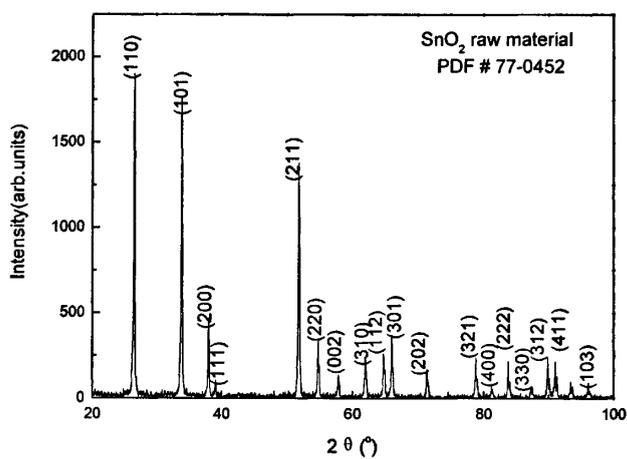


图 2-1 SnO_2 原料的 XRD 图谱

Fig.2-1 XRD diagram of SnO_2 initial powder

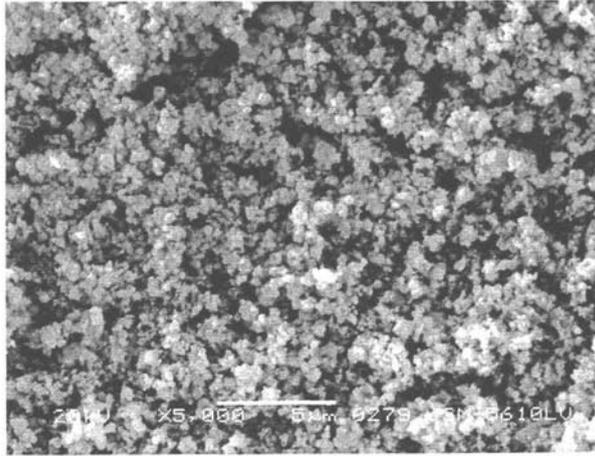


图 2-2 SnO₂ 原料的 SEM 照片

Fig.2-2 SEM image of SnO₂ initial powder

2. 2. 2 实验设计与工艺过程

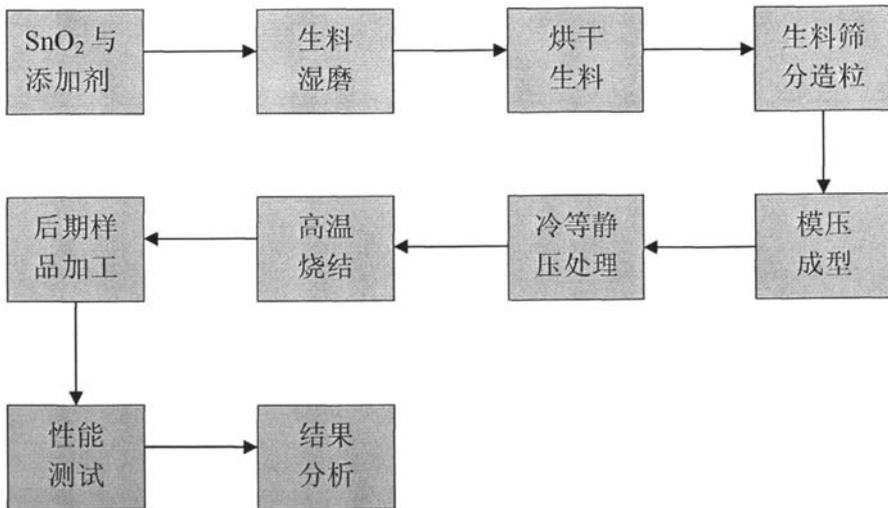


图 2-3 实验工艺流程图

Fig.2-3 Process flow diagram of experiment

含不同添加体系的 SnO₂ 基电极陶瓷材料的原料的实验配比及组成设计如表 2-2、表 2-3、表 2-4 所示。

实验工艺过程如下：按设计的配比称取各种原料粉末，同时放入尼龙球磨罐中，以无水乙醇为混料介质，玛瑙球为磨球，混料 4h 后，在 100℃ 中烘干干燥，筛分后成型，将成型后的坯体在 200MPa 的冷等静压（CIP）下保压 3min。然后在 400℃ 下保温 1h，除尽坯体中油等有机物，放入马弗炉中在指定温度下烧结，然后随炉自然冷却。工艺流程图如图 2-3 所示。

表 2-2 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的 MnO₂ 和 Sb₂O₃ 组成含量

Tab.2-2 Compositions of MnO₂, Sb₂O₃ and SnO₂ powders of SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃

Additive system	Sample	Composition (mol %)	Theoretical density (g•cm ⁻³)
SnO ₂ -MnO ₂ (SM system)	SM-1	99.9SnO ₂ -0.1MnO ₂	6.999
	SM-2	99.5SnO ₂ -0.5MnO ₂	6.992
	SM-3	99.0SnO ₂ -1.0MnO ₂	6.985
	SM-4	95.0SnO ₂ -5.0MnO ₂	6.923
SnO ₂ -MnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (SMS-1 system)	SMS-1-1	99.4SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.1Sb ₂ O ₃	6.989
	SMS -1-2	99.0SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.5Sb ₂ O ₃	6.977
	SMS -1-3	98.5SnO ₂ -0.5MnO ₂ -1.0Sb ₂ O ₃	6.962
SnO ₂ -MnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (SMS-2 system)	SMS-2-1	98.9SnO ₂ -1.0MnO ₂ -0.1Sb ₂ O ₃	6.982
	SMS-2-2	98.5SnO ₂ -1.0MnO ₂ -0.5Sb ₂ O ₃	6.969
	SMS-2-3	98.0SnO ₂ -1.0MnO ₂ -1.0Sb ₂ O ₃	6.954

表 2-3 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的 CuO 和 Sb₂O₃ 组成含量
 Tab.2-3 Compositions of CuO, Sb₂O₃ and SnO₂ powders of SnO₂-CuO-Sb₂O₃ electrode ceramics

Additive system	Sample	Composition (mol %)	Theoretical density(g·cm ⁻³)
SnO ₂ -CuO (SC system)	SC-1	99.9SnO ₂ -0.1CuO	6.9996
	SC-2	99.5SnO ₂ -0.5 CuO	6.998
	SC-3	99.0SnO ₂ -1.0 CuO	6.996
	SC-4	98.0SnO ₂ -2.0 CuO	6.992
	SC-5	95.0SnO ₂ -5.0 CuO	6.980
SnO ₂ -CuO-Sb ₂ O ₃ (SCS-1 system)	SCS-1-1	99.4SnO ₂ -0.5 CuO -0.1Sb ₂ O ₃	6.995
	SCS -1-2	99.25SnO ₂ -0.5 CuO -0.25Sb ₂ O ₃	6.990
	SCS -1-3	99.0SnO ₂ -0.5 CuO -0.5Sb ₂ O ₃	6.987
	SCS -1-4	98.75SnO ₂ -0.5 CuO -0.75Sb ₂ O ₃	6.975
	SCS -1-5	98.5SnO ₂ -0.5 CuO -1.0Sb ₂ O ₃	6.968
	SCS -1-6	97.5SnO ₂ .0.5 CuO -2.0Sb ₂ O ₃	6.938
	SCS -1-7	94.5SnO ₂ .0.5 CuO -5.0Sb ₂ O ₃	6.853
SnO ₂ -CuO-Sb ₂ O ₃ (SCS-2 system)	SCS-2-1	98.9SnO ₂ -1.0 CuO -0.1Sb ₂ O ₃	6.993
	SCS-2-2	98.75SnO ₂ -1.0 CuO -0.25Sb ₂ O ₃	6.988
	SCS-2-3	98.5SnO ₂ -1.0 CuO -0.5Sb ₂ O ₃	6.981
	SCS-2-4	98.25SnO ₂ -1.0 CuO -0.75Sb ₂ O ₃	6.973
	SCS-2-5	98.0SnO ₂ -1.0 CuO -1.0Sb ₂ O ₃	6.965
	SCS-2-6	97.0SnO ₂ -1.0 CuO -2.0Sb ₂ O ₃	6.936
	SCS-2-7	94.0SnO ₂ -1.0 CuO -5.0Sb ₂ O ₃	6.851

表 2-4 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的 MnO₂、CuO 和 Sb₂O₃ 组成含量

Tab.2-4 Compositions of MnO₂, CuO, Sb₂O₃ and SnO₂ powders of SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ electrode ceramics

Additive system	Sample	Composition (mol %)	Theoretical Density (g·cm ⁻³)
SnO ₂ -MnO ₂ - CuO-Sb ₂ O ₃ (Mn: Cu=1: 3) SMCS-1 system	SMCS-1-1	99.0SnO ₂ -0.25MnO ₂ -0.75CuO	6.993
	SMCS-1-2	98.5SnO ₂ -0.25MnO ₂ -0.75CuO- 0.5Sb ₂ O ₃	6.978
	SMCS-1-3	98.5SnO ₂ -0.25MnO ₂ -0.75CuO- 1.0Sb ₂ O ₃	6.963
SnO ₂ -MnO ₂ - CuO-Sb ₂ O ₃ (Mn: Cu=1: 1) SMCS-1 system	SMCS-2-1	99.0SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.5CuO	6.990
	SMCS-2-2	98.5SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.5CuO- 0.5Sb ₂ O ₃	6.975
	SMCS-2-3	98.5SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.5CuO- 1.0Sb ₂ O ₃	6.960
SnO ₂ -MnO ₂ -Cu O-Sb ₂ O ₃ (Mn: Cu=3: 1) SMCS-1 system	SMCS-3-1	99.0SnO ₂ -0.75MnO ₂ -0.25CuO	6.988
	SMCS-3-2	98.5SnO ₂ -0.75MnO ₂ -0.25CuO- 0.5Sb ₂ O ₃	6.972
	SMCS-3-3	98.5SnO ₂ -0.75MnO ₂ -0.25CuO- 1.0Sb ₂ O ₃	6.957

2.3 测试方法

经过烧结或各种处理以后的试样根据分析的需要进行以下的测试分析。

2.3.1 试样的显微结构与元素分析

物相分析：采用 X-射线衍射仪（RIGAKU RAD-C）分析试样的物相组成。

晶胞参数测量：采用 X-射线衍射仪（RIGAKU RAD-C）对试样进行慢扫描测量，扫描角度：25-55°，step: 0.01°, 0.2°/分；Cu靶 K_{α1} 辐射（λ=0.154060nm）。

得到试样的粉晶衍射数据及图样，对于四方晶系的 SnO_2 晶体，根据已指标化的面网指数 (hkl)，应用以下公式计算出试样的晶胞参数 a 和 c ^[95]。

$$\sin^2\theta = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2(h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2c}\right)^2 l^2 \quad (2-1)$$

结构观察：采用扫描电镜 (SEM, JSM-5600)、场发射扫描电镜 (FESEM, JSM 6700F NT) 和电子探针 (JEOL JXA-8800R) 观察试样的显微形貌。

元素组成分析：采用 X 射线能谱仪 (EDX, INCA OXFORD) 进行元素的面扫描和线扫描，并对局部区域进行元素成分的定量分析。

密度测定：采用排水法测定试样的密度。

2.3.2 材料电阻率的测量

室温电阻率通过霍尔效应测量系统 (型号: Accent, HL5500PC system, 英国) 测量。电阻率随温度的变化曲线采用比阻抗-Hall系数测定系统 (型号: 東陽 technique, Resitest 8200, 日本) 测量。

材料的电阻率 ρ 和电导率 σ 互为倒数关系，电导率 σ 的定义^[26]通常为：

$$J = \sigma E \quad (2-20)$$

式中电场强度 E 的系数 σ 即为电导率， J 为电流密度。电阻率和电导率是衡量材料电导特性的重要参数。电阻率是在恒温条件下 (即在材料的温度梯度 $\Delta T = 0$ 时) 和只存在恒定电场时测量的，其常用的有效测量方法是四探针法^[96]，本论文中试样室温电阻率和温阻特性的测量方法为范德堡方法 (Van der Pauw Method)。这种方法在测量非常小的样品时特别有用，因为这时样品的尺寸和接触点的距离不重要。

范德堡方法的测试原理如图2-4所示。采用在扁平的、任意形状的样品中放置四个隔离的接触点。先在样品的1、2两个电极上加上电流，测试3、4两个电极上的电压，然后在2、3两个电极上加上电流，测试1、4两个电极上的电压，再根据 (2-2) 式计算出电阻系数，即电阻率 ρ 。其中式中 d 为激活厚度 (一般为试样的厚度)， F 为对称因子， Q 为修正因子^[97,98]。

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{2 \cdot \ln 2} \left[\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] \cdot F \cdot Q \quad (2-2)$$

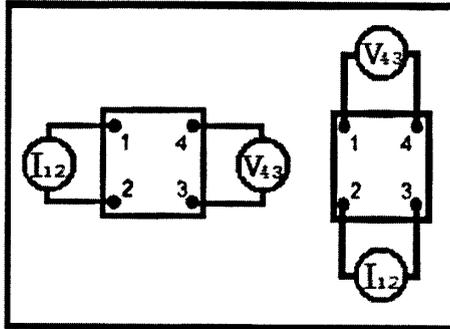


图 2-4 电阻率的测试原理示意图

Fig.2-4 Schematic diagram of resistivity measurement

2.3.3 载流子浓度和迁移率的测量

室温的载流子浓度与迁移率利用霍尔效应测量系统（型号：Accent，HL5500PC system，英国）测量。载流子浓度和迁移率随温度的变化曲线采用比阻抗-Hall系数测定系统（型号：東陽technique，Resitest 8200，日本）测量。

电流是电荷在空间的定向运动。任何一种物质，只要存在电荷的自由粒子就可以在电场作用下产生导电电流。而这种自由粒子称为载流子。无机材料中的载流子可以是电子（负电子，空穴）、离子（正、负离子，空位）。载流子为电子的电导称为电子电导^[26]。

电子电导的特征是具有霍尔效应，所以在介绍载流子浓度和迁移率的测量原理以前，有必要介绍电子霍尔效应的基本原理^[99,111]。

如图 2-5，对于 N 型矩形半导体，自由载流子主要为体密度为 n （即载流子浓度）的电子。假设在垂直向上的 z 方向加一磁场 B ，电流 I 沿 x 轴从左流向右。由于洛仑兹力的作用，电子将偏离电流方向，沿着负 y 方向运动，因而在样品的一端产生过量的表面电荷，这些表面电荷产生电场 E_H 。在稳态时，磁场力将和电场力相平衡即：

$$qE = qvB \quad (2-3)$$

式中的 v 为电子的漂移速度, E 也称为霍尔电场 E_H , 它与试样两端建立起来的反向电压即霍尔电压 V_H 的关系如下

$$V_H = E_H W \quad (2-4)$$

W 为样品宽度的乘积。

由 (2-3) 式和 (2-4) 式可得:

$$V_H = vWB \quad (2-5)$$

而电子漂移速度为:

$$v = \frac{J}{qn} = \frac{I}{(qn)(Wd)} \quad (2-6)$$

这里 J 为沿 x 轴流过样品的电流密度, q (1.602×10^{-19} C) 为基本电荷电量, d 为样品厚度。因而

$$V_H = R_H IB/d \quad (2-7)$$

这里 R_H 为霍尔系数, 对于载流子为电子时, $R_H = -\frac{1}{nq}$, 代入 (2-7) 中, 可以得出, 载流子浓度 n 为:

$$n = \frac{IB}{qd|V_H|} \quad (2-8)$$

载流子的迁移率物理意义为载流子在单位电场中的迁移速度^[95], 其可以表示为

$$\mu = v/E \quad (2-9)$$

又 $E = J\rho$, 根据 (2-6) 和 (2-9) 式可得:

$$\mu = 1/qn\rho \quad (2-10)$$

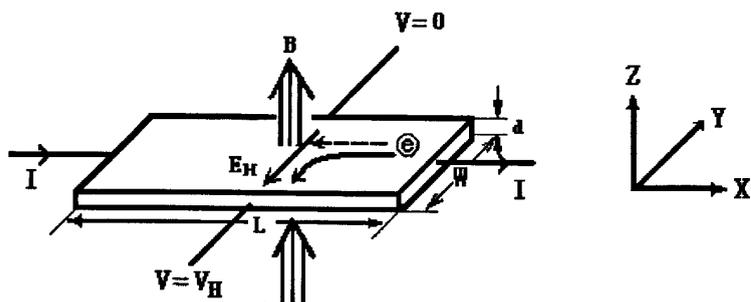


图 2-5 霍尔效应原理图

Fig.2-5 Schematic diagram of Hall Effect

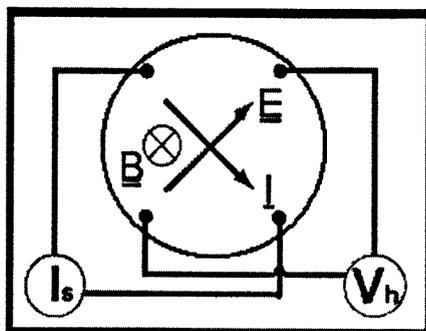


图 2-6 霍尔效应测试原理示意图

Fig.2-6 Schematic diagram of Hall coefficient measurement

根据霍尔效应的原理，为了得到材料的载流子浓度，必须知道霍尔电压 V_H 、所加电流 I 、所加磁场 B 、厚度 d 便可以计算出样品的载流子浓度，再根据载流子浓度和电阻率即可得出载流子迁移率。

本文采用范德堡方法测试载流子浓度和迁移率，其原理如图 2-6 所示。图中所加的电流 I 、所加磁场 B 均为已知值，只需测量出样品的厚度 d 和霍尔电压 V_H 即可得出 Hall 系数，利用 Hall 系数计算出试样的载流子浓度；由电阻率与 Hall 系数计算出试样的迁移率，由这种方法测出的迁移率又称为霍尔迁移率。当然，

对于 N 型的半导体，霍尔电压为负值， P 型半导体，霍尔电压为正值，通过霍尔电压的极性(正负)就可以判断半导体材料的导电类型。

2.3.4 SnO_2 基电极陶瓷材料玻璃液侵蚀速率的测量

以玻璃熔窑用耐火材料静态下抗玻璃液侵蚀试验方法为基础^[121]，测量试样在钠钙玻璃溶液中的侵蚀速率。本文采用的玻璃液侵蚀速率测量实验装置的示意图如图 2-7 所示。

表 2-5 玻璃侵蚀实验所用的玻璃的化学组分

Tab. 2-5 Components of simple soda-lime glass used in corroding tests

Components	SiO_2	CaO	Na_2O	Al_2O_3	MgO	Other
Concentration (wt %)	70.829	6.666	16.163	1.866	3.776	0.7

SnO_2 基电极陶瓷样品的玻璃溶液腐蚀实验中所用的玻璃组分如表 2-5 所示。样品的抗玻璃溶液侵蚀速率采用公式(2-11)计算。

$$C = (L_0 - L) / 2t \quad (2-11)$$

其中式 C 为侵蚀速率，单位为 mm/h ， L_0 和 L 分别为腐蚀前和腐蚀后样品的厚度，单位为 mm ， t 为加热到指定腐蚀温度后的保温时间，近似为腐蚀时间，单位为 h 。

本文中测量 SnO_2 基电极陶瓷样品的玻璃液侵蚀速率所用的腐蚀条件为 1200°C 保温 100h 。测试样品为 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

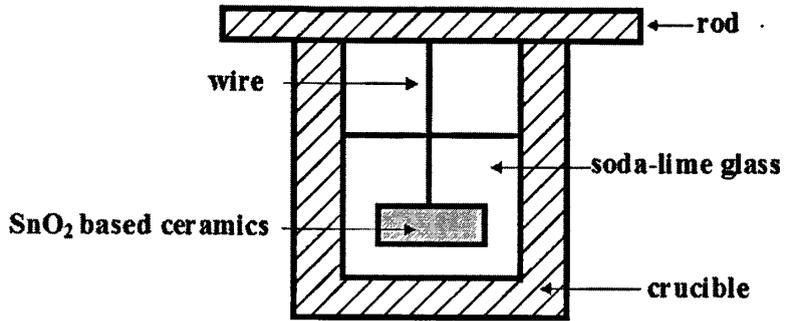


图 2-7 玻璃液侵蚀实验的测量装置示意图

Fig.2-7 Schematic diagram of corroding tests in simple soda-lime glass

第 3 章 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的制备 及其致密化机理

3.1 引言

本章首先测量了含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷与含 CuO 的 SnO_2 基陶瓷的相对密度,详细地分析了其致密化机理,确定 MnO_2 与 CuO 的最佳添加含量。在此基础上,测量并分析了 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的相对密度及致密化机理。获得了 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的相对密度随添加剂的含量、烧结温度的变化规律,为 SnO_2 基电极陶瓷的致密化提供了实验依据。

3.2 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化

3.2.1 含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的烧结致密化

3.2.1.1 含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的相对密度

图 3-1 为含不同含量 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的相对密度。可以看出,添加适量的 MnO_2 可以大幅度地提高 SnO_2 基陶瓷的致密度,这与文献报道的结果一致^[75,76]。当未掺杂 MnO_2 时,纯 SnO_2 难以烧结致密,其相对密度仅为 65%左右,且随着烧结温度的升高,其相对密度基本不变。这与文献报道的结果一致^[120]。

在较低的烧结温度时,如 1100°C , $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ 陶瓷的相对密度随着 MnO_2 的含量增加,相对密度的极大值出现在 $95\text{SnO}_2\text{-}5.0\text{MnO}_2$ 陶瓷,达到 99.7%。在较高的烧结温度下,如 1300°C 以后, $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ 陶瓷的相对密度随着 MnO_2 含量的增加先增加再降低, $99.5\text{SnO}_2\text{-}0.5\text{MnO}_2$ 陶瓷或 $99\text{SnO}_2\text{-}1\text{MnO}_2$ 陶瓷的相对密度达到极大值。

$\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ 陶瓷的相对密度随着烧结温度的变化规律不相同。当 MnO_2 的含量为 0.1%时,试样 SM-1 相对密度随着烧结温度的升高先升高再降低。在约 1430°C 时达到极大值, 79.42%, 进一步增加烧结温度, 相对密度急剧下降。

当 MnO_2 的含量为 0.5%时, 试样 SM-2 在 1100°C 时相对密度只有 70%左右,

随着烧结温度的提高，相对密度急剧增加，达到极大值（99.64%）后保持一个稳定状态，当温度超过 1400℃，相对密度呈下降趋势。

当 MnO_2 的含量为 1% 时，试样 SM-3 在 1100℃ 时具有较高的致密度，相对密度的极大值达到 98% 左右。随着烧结温度的提高，相对密度基本不变，当温度超过 1450℃，相对密度呈缓慢下降趋势。。

进一步增加 MnO_2 的含量到 5% 时，试样 SM-4 的相对密度随着烧结温度逐渐下降，在 1500℃ 时为极小值 90.31%。

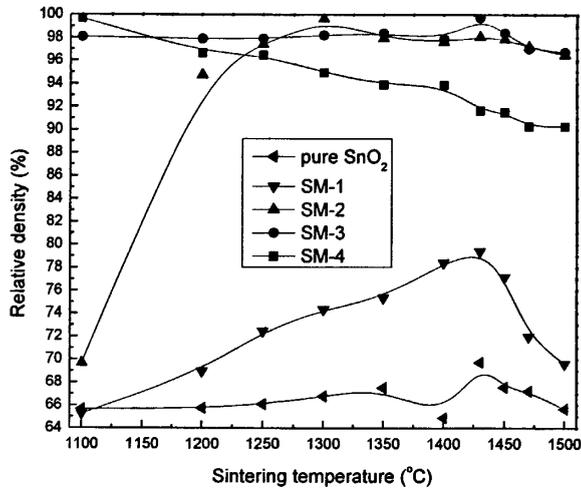


图 3-1 含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 3-1 Relative density of SnO_2 ceramics doped with MnO_2 of different concentrations sintering at different temperatures

3. 2. 1. 2 含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的显微结构

图 3-2 为在 1450℃ 下烧结成的纯 SnO_2 陶瓷的显微图片。可以看出， SnO_2 的颗粒明显长大，有些颗粒的表面圆滑，颗粒之间呈现瓶颈形状，大量的连通孔隙分布在 SnO_2 颗粒之间。

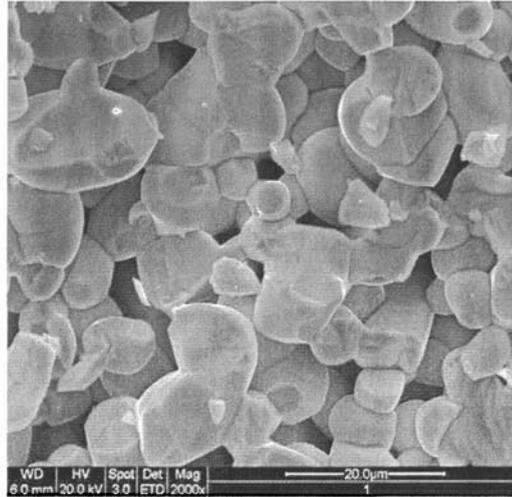
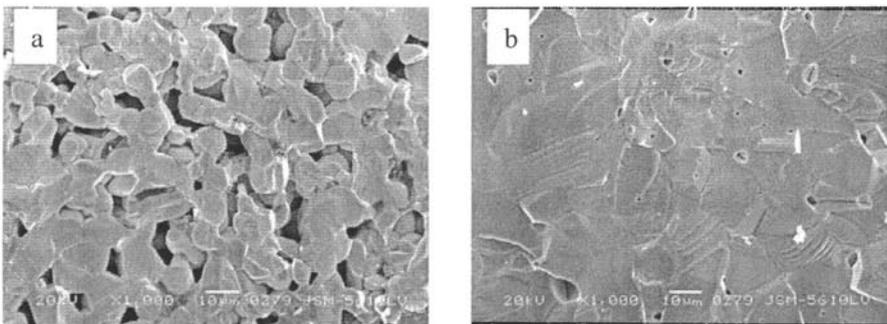


图 3-2 纯 SnO_2 的显微结构照片 (1450°C 保温 2h)

Fig. 3-2 SEM image of pure SnO_2 ceramics sintering at 1450°C for 2h

图 3-3 为在 1450°C 下获得含不同含量 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷断口的显微照片。可以看出, 含 0.1% MnO_2 的 SM-1 样品中存在大量的孔隙, 晶粒发育并不完全, 存在部分异常长大的晶粒 (见图 3-3a)。增加 MnO_2 的含量, 如 1%, 试样 SM-3 的气孔相对图 3-3a 大大地减少 (见图 3-3b)。说明颗粒与颗粒之间的结合程度大幅度地提高。进一步增加 MnO_2 , 如 5%, SM-4 试样的气孔数量明显增加, 颗粒与颗粒之间的结合程度下降 (见图 3-3c)。不同含量的 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的显微结构与前面相对密度的分析结果一致。



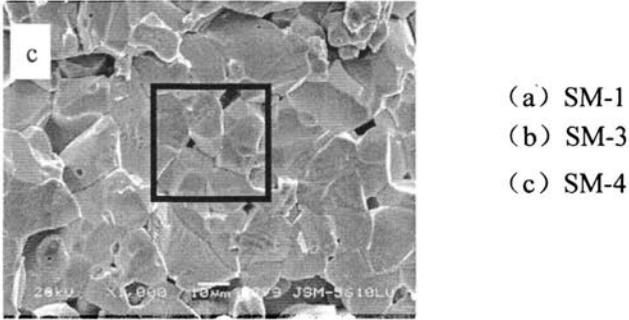


图 3-3 SM 系列 SnO_2 基陶瓷的显微照片 (烧结温度为 1450°C)

Fig. 3-3 SEM images of SnO_2 ceramics doped with MnO_2 of different concentrations sintering at 1450°C for 2h

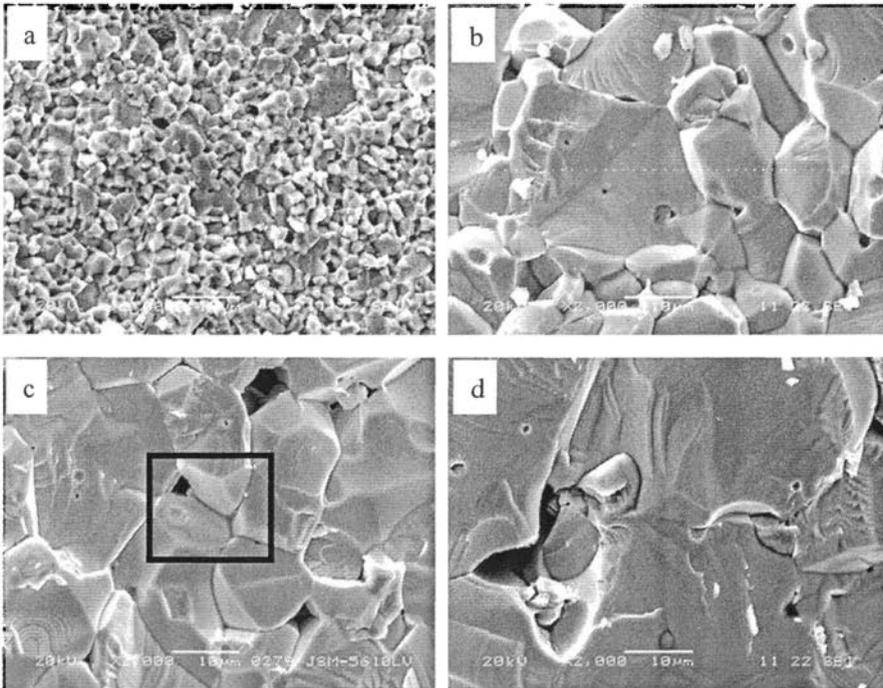


图 3-4 不同烧结温度获得 SM-4 样品的显微图片

Fig.3-4 SEM images of SnO_2 ceramics doped with 5% MnO_2 sintering at different temperatures (a: 1100°C , b: 1300°C , c: 1450°C , d: 1500°C)

图 3-4 为不同烧结温度下获得的含 5.0% MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷样品断口的显微照片。可以看出, SM-4 样品随着烧结温度的提高, 晶粒尺寸明显增大, 与此同时, 晶间的气孔明显变多, 与 SM-4 样品的相对密度随着烧结温度呈下降趋势一致。

3.2.1.3 含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的致密化机理

以上结果可以看出, MnO_2 与 SnO_2 的作用机制与 MnO_2 的浓度有很大的关联。在 1100°C 以下, MnO_2 失氧反应生成的低价态锰的氧化物, 如式 (3-2), (3-3) 所示^[75,105]。这些氧化锰化合物具有较强的活性, 使得 SnO_2 颗粒之间的表面扩散加快, 从而促进 SnO_2 基电极陶瓷在较低温度下烧结致密度大幅度地提高。 SnO_2 在这个温度下的分解反应不明显^[119]。这是含 1.0% MnO_2 和 5.0% MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷在 1100°C 时致密度很高的主要缘由。

由 MnO_2 失氧生成的 Mn_2O_3 、 MnO 与 SnO_2 晶格发生取代反应形成额外的氧空位, 如式 (3-4, 3-5); SnO_2 的高温分解反应造成 SnO_2 挥发, 如式 (3-1)^[102]; 残留在晶界区域的富锰相在冷却过程的氧化反应加剧 SnO_2 的高温分解^[77,106]。当 MnO_2 的含量不同时, 以上三者 in 烧结过程中所占的比例不同导致了含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷样品的相对密度随烧结温度变化规律不同。

当 MnO_2 的含量较低时 (不超过 2%)^[75], MnO_2 对 SnO_2 基陶瓷的致密化机制主要是低价态锰离子与 SnO_2 的 Sn^{4+} 发生取代反应形成额外的氧空位促进 SnO_2 的烧结致密。本文的测试结果表明这个含量应该比 2% 更低, 因为从图 3-5a 的含 1% MnO_2 的 SM-3 样品经过热腐蚀后的显微照片可以看出, SM-3 样品的晶界区域也存在少量的晶界相 (如图 3-5b 所示)。此时, MnO_2 对 SnO_2 基陶瓷的致密化机制主要是由低价态锰离子与 SnO_2 的 Sn^{4+} 发生取代反应形成额外的氧空位所决定, 残留晶界上的富锰相在冷却过程的氧化反应不起主要作用。随着烧结温度的升高, 不断进行的取代反应促进 SnO_2 颗粒长大和 SnO_2 的烧结致密化。正因为如此, 含 0.1% MnO_2 的 SM-1 样品相对密度随着烧结温度的提高呈增加趋势, 以及在 $1200^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ 之间含 0.5% MnO_2 的 SM-2 样品和含 1% MnO_2 的 SM-3 样品的相对密度基本不变化。

在更高烧结温度下 (1450°C 以后), SM-2 和 SM-3 样品的相对密度呈明显的下降趋势, 表明 SnO_2 基陶瓷样品的晶界富锰相对 SnO_2 基陶瓷的烧结起到不可忽视的影响, 即在冷却过程晶界区域的氧化锰发生氧化反应降低了 SnO_2 颗粒表

面的氧分压 (P_{O_2}), 使得 SnO_2 的分解加剧, 导致样品致密度的下降。当然随着烧结温度的升高, SnO_2 分解反应加剧也不可忽视。SM-1 样品的相对密度在 1430 °C 以后大幅度下降主要是由于 SnO_2 的高温分解造成的。

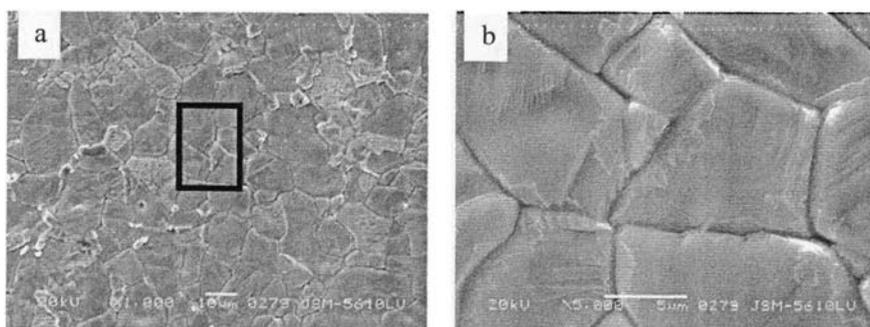
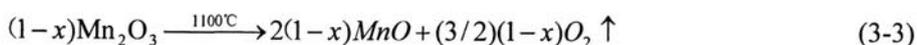
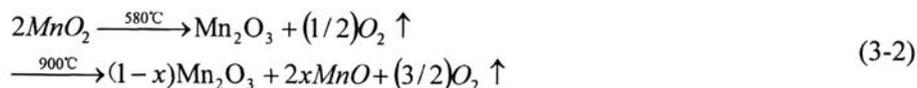


图 3-5 SM-3 样品的 SEM 照片

(烧结温度为 1300 °C, 热腐蚀条件为 1200 °C/1h, 图 b 为图 a 黑色方框的放大)

Fig.3-5 SEM images on the etching surface of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2

sintered at 1300 °C for 2h

(heat etching condition: 1200 °C for 1h. Fig.b shows the area of black block in Fig.a)

当 MnO_2 的含量进一步增加时 (如 5%), 绝大部分的 Mn 离子都残留在 SnO_2 颗粒之间 (如图 3-6 所示), 这部分氧化锰对 SnO_2 的烧结所起的作用不

容忽略。含 5% MnO_2 的 SM-4 样品晶粒之间区域的 EDS 分析结果（如表 3-1）可以看出，元素的比例不符合 MnSnO_3 、 MnSnO_4 ^[100,101] 以及锰的单一氧化物的物相组成。在不同烧结温度下获得的 SM-4 样品的 XRD 图谱（如图 3-7）表明氧化锰主要是以 Mn_2O_3 ($\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2$) 或 Mn_3O_4 ($2\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2$) 的形式存在于样品中，这说明低价态锰的氧化物在冷却过程会发生氧化反应。在高于 1200°C 时， MnO 的氧化反应使得 SnO_2 颗粒表面的氧分压 (P_{O_2}) 降低，加快了 SnO_2 在冷却过程的分解挥发，促进反应式 (3-1) 向右进行。这就是试样 SM-4 的相对密度随着烧结温度的增加反而下降的原因。

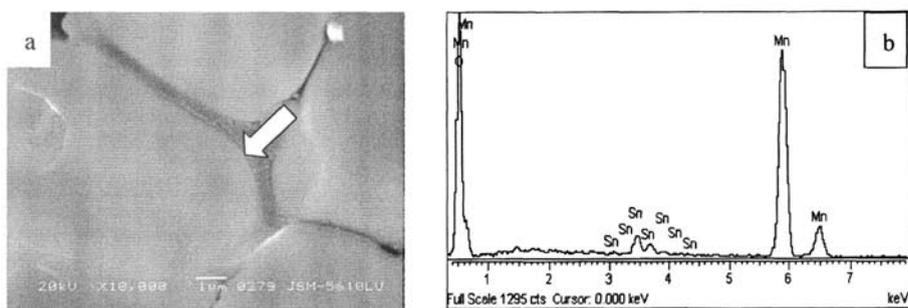


图 3-6 SM-4 样品晶界区域富集相与 EDS 分析结果

(a 为图 3-3 或图 3-4c 黑色方框区域的放大照片，b 为 a 的 EDS 图片)

Fig. 3-6 Enrichment phase at grain boundary of SnO_2 ceramics doped with 5% MnO_2 sintering at 1450°C (Fig.a shows the area of black block of Fig.3-3 or Fig.3-4c, Fig.b is EDS result of Fig.a)

表3-1 图3-6中箭头区域的EDS分析结果

Tab.3-1 Results of EDS analysis in Fig.3-6

Elements	Atomic percent (at %)
Mn	46.91
Sn	2.06
O	51.03

表 3-2 为在不同烧结温度下获得的含 5% MnO_2 的 SM-4 样品的晶胞参数与晶

胞体积。与纯 SnO_2 样品的实测晶胞参数和体积($a=4.737 \text{ \AA}$, $c=3.186 \text{ \AA}$, $V=71.471 \text{ \AA}^3$) 相比, SM-4 样品的晶胞参数和体积都要略小一些。在高温条件下, 锰离子主要以 Mn^{2+} (0.080nm) 和 Mn^{3+} (0.066nm)存在^[75]。XRD 的测量结果说明 Mn^{2+} 在冷却过程中被氧化为 Mn^{3+} (0.066nm)或 Mn^{4+} (0.060nm), Mn^{3+} 与 Sn^{4+} (0.071nm) 发生取代反应, 产生额外的氧空位促进晶粒的长大, SM-4 样品的晶粒尺寸随着烧结温度变大的结果相一致(如图 3-4)。很大程度上地减弱了由晶间氧化锰在冷却过程的得氧反应导致 SnO_2 分解反应的作用, 所以 SM-4 样品在高温下的相对密度不是很低, 如 1500°C 时相对密度最低, 为 90.3%。随着烧结温度的升高, 含 5.0% MnO_2 的 SM-4 样品的晶胞参数呈下降的趋势, 说明随着烧结温度的升高, 低价态 Mn 离子在 SnO_2 晶格中的固溶度增加, 在冷却过程中固溶在 SnO_2 晶格中的 Mn 离子发生氧化。

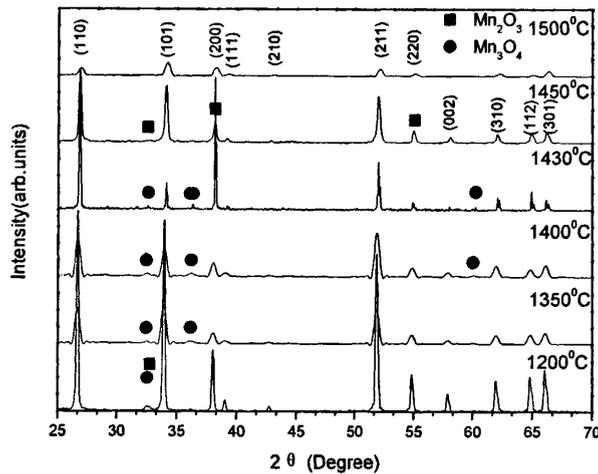


图 3-7 不同烧结温度下获得试样 SM-4 的 XRD 图谱

Fig.3-7 XRD diagrams of SnO_2 ceramics doped with 5% MnO_2 sintering at different temperatures

综上所述, 本实验中 MnO_2 的适宜添加量为 0.5~1.0% 之间。含 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷的烧结致密化机理与 MnO_2 的含量有着密切的关联, 低锰离子的取代反应形成额外氧空位促进 SnO_2 陶瓷的烧结致密化, 晶间富锰氧化物相冷却过程的得

氧反应以及高温下 SnO₂ 自身的分解反应抑制 SnO₂ 陶瓷的致密化。即当 MnO₂ 的含量低于 0.5%时，在烧结过程中以 SnO₂ 在高温下发生分解反应抑制了 SnO₂ 的致密化为主；当 MnO₂ 的含量为 0.5%~1%时，以 MnO₂ 的取代反应生成额外氧空位促进 SnO₂ 的致密化为主；当 MnO₂ 的含量超过 1%时，以晶界低价态锰的氧化物在冷却过程的得氧反应抑制陶瓷体的致密化为主。

表 3-2 不同温度下获得 SM-4 样品的晶胞参数及晶胞体积

Tab.3-2 Cell parameters and volumes of SnO₂ ceramics doped with 5.0% MnO₂ sintering at different temperatures

烧结温度 (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1200	4.734	3.185	71.379
1350	4.737	3.186	71.489
1400	4.735	3.187	71.445
1430	4.731	3.182	71.218
1450	4.728	3.180	71.080
1470	4.733	3.187	71.387
1500	4.716	3.175	70.632

3. 2. 2 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷材料的致密化

3. 2. 2. 1 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷材料的相对密度

根据 3.2.1 节的结果可知，MnO₂ 的适宜添加范围为 0.5~1.0%，所以本文 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的 MnO₂ 的添加含量确定为 0.5%和 1.0%。

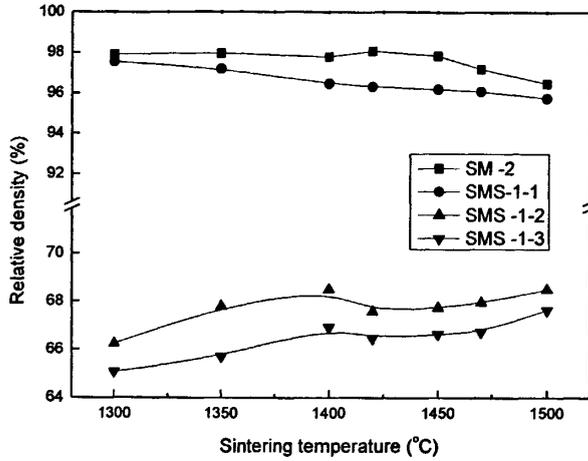


图 3-8 SMS-1 系列 SnO₂ 基电极陶瓷材料的相对密度

Fig.3-8 Relative density of SnO₂ electrode ceramics doped with 0.5% MnO₂ and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at different temperatures

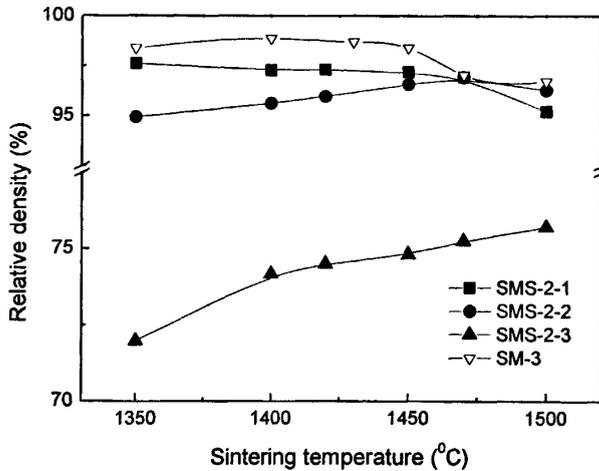


图 3-9 SMS-2 系列 SnO₂ 基电极陶瓷的相对密度

Fig.3-9 Relative density of SnO₂ electrode ceramics with 1% MnO₂ and Sb₂O₃ of

different concentrations sintering at different temperatures

图 3-8 显示的是 MnO_2 的含量为 0.5%， Sb_2O_3 的含量为 0、0.1%、0.5%、1% 的 SnO_2 基电极陶瓷样品的相对密度。从图中可以看出， SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷试样的相对密度随着 Sb_2O_3 的含量增加而降低。当 Sb_2O_3 的含量为 0.1% 时，试样 SMS-1-1 的相对密度都在 95% 以上，随着烧结温度的提高，样品的致密度变化不大，呈缓慢下降的趋势。进一步增加 Sb_2O_3 的含量，如 0.5% 和 1%，试样 SMS-1-2 和 SMS-1-3 样品难以烧结致密，均不超过 70%。随着烧结温度的升高，样品的相对密度呈上升趋势。当 MnO_2 的含量为 0.5%， Sb_2O_3 的致密度控制掺杂量非常低，不大于 0.1%。

图 3-9 显示的是 MnO_2 的含量为 1.0%， Sb_2O_3 的含量为 0、0.1%、0.5%、1% 的 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷样品的相对密度。可以看出， SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的相对密度随着 Sb_2O_3 含量的升高而降低。当 Sb_2O_3 的含量小于 0.5% 时，试样 SM-2、SMS-2-1、SMS-2-2 的相对密度都可以达到 95% 以上。 Sb_2O_3 增加至 1.0% 时，SMS-2-3 样品难以烧结致密，相对密度在 76% 以下。

SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷相对密度随着烧结温度的变化规律不相同。掺杂少量 Sb_2O_3 时，如 0.1%，样品 SMS-2-1 的相对密度与 SM-3 的变化规律相似，随着烧结温度的升高而降低。当 Sb_2O_3 的含量为 0.5%，样品 SMS-2-2 的相对密度先增加再降低。进一步增加 Sb_2O_3 的含量，如 1%，样品 SMS-2-3 的相对密度呈升高趋势。

图 3-8 与图 3-9 的实验结果表明过量 Sb_2O_3 阻碍 MnO_2 - Sb_2O_3 - SnO_2 电极陶瓷的致密化，这与文献报道的 Sb_2O_3 不利于 SnO_2 基陶瓷的致密化烧结的结果相一致^[107,108]。

3.2.2.2 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的显微结构

图 3-10 为在 1400℃ 保温 2h 获得的 MnO_2 的含量为 1%， Sb_2O_3 的含量为 0.1%、0.5%、1% 的 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 陶瓷的显微照片。可以看出，随着 Sb_2O_3 的加入， SnO_2 陶瓷的晶粒尺寸逐渐减少。当 Sb_2O_3 的含量为 0.1%，SMS-2-1 样品整体致密。当 Sb_2O_3 的含量为 0.5%，SMS-2-2 样品整体致密，晶粒被明显细化。当 Sb_2O_3 的含量为 1.0% 时，SMS-2-3 样品的晶间气孔增多，变大。与纯 SnO_2 的高孔隙结构不同的是，SMS-2-3 样品的晶粒表面并非光滑，且呈等轴状。

综上所述，在本论文中，为了保证 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷样品的致密

度，当 MnO_2 的含量为 1% 时， Sb_2O_3 的致密度控制含量不宜超过 0.5%。

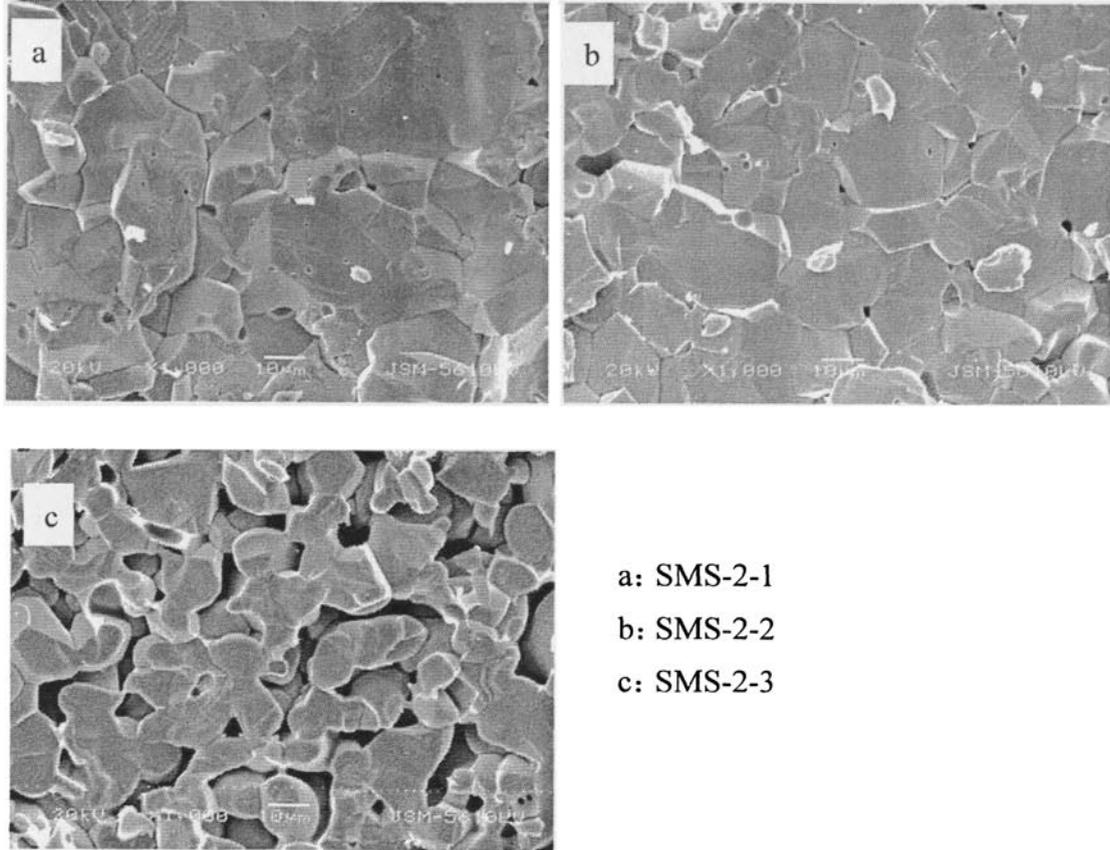


图 3-10 SMS-2 系列 SnO_2 陶瓷的显微图片（烧结温度 1400°C ）

Fig. 3-10 SEM images of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1400°C for 2h
(a: 0.1% Sb_2O_3 ; b: 0.5% Sb_2O_3 ; c: 1% Sb_2O_3)

3. 2. 2. 3 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化机理

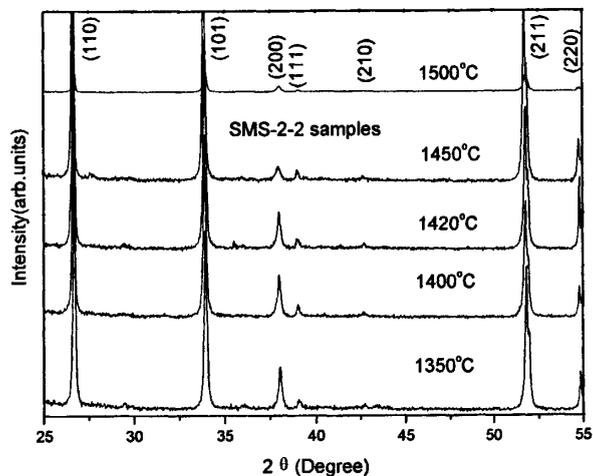


图 3-11 SMS-2-2 样品的 XRD 图谱

Fig. 3-11 XRD diagrams of SnO_2 ceramics doped with 1.0% MnO_2 and 0.5% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

表 3-3 不同烧结温度下的 SMS-2-2 样品的晶胞参数及晶胞体积

Tab.3-3 Cell parameters and volumes of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and 0.5% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

烧结温度 (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1350	4.729	3.182	71.153
1400	4.734	3.182	71.313
1420	4.733	3.182	71.313
1470	4.737	3.189	71.558
1500	4.733	3.182	71.275

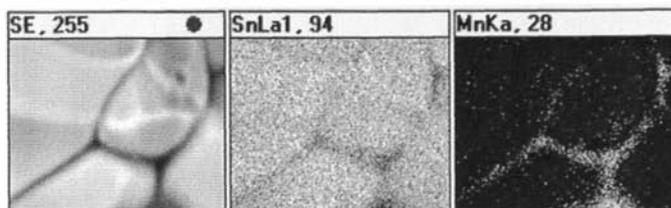


图 3-12 SMS-2-1 样品的元素面分布 (烧结温度为 1470℃)

Fig. 3-12 Area distributions of Sn and Mn of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and 0.1% Sb_2O_3 sintering at 1470℃ for 2h

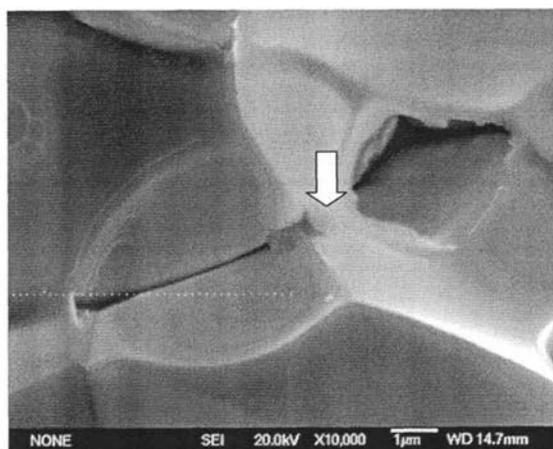


图 3-13 SMS-2-2 样品的晶界相 (烧结温度为 1400℃)

Fig.3-13 Grain boundary phase of SnO_2 ceramics doped with 1.0% MnO_2 and 0.5mol% Sb_2O_3 sintering at 1400℃ for 2h

图 3-11 为不同烧结温度得到的含 1% MnO_2 和 0.5% Sb_2O_3 的 SMS-2-2 样品的 XRD 图谱，可以看出 SMS-2-2 样品的主要物相为 SnO_2 四方相。从 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 样品的晶胞参数 (表 3-3) 可以看出 SMS-2-2 样品的晶格参数发生变化。说明杂质离子与 SnO_2 晶格发生固溶反应。

元素面分布结果(如图 3-12 所示)表明 SMS-2-1 样品的在 SnO_2 颗粒之间存在富 Mn 相。SMS-2-2 样品的显微结构 (如图 3-13) 和能谱结果 (表 3-4) 表明富锰的相分布于含 1.0% MnO_2 和 0.5% Sb_2O_3 的 SMS-2-2 的晶界区域。晶间富集相

不含 Sb 元素。

表 3-4 SMS-2-2 样品晶界区域的 EDS 元素分析 (如图 3-13 箭头处)

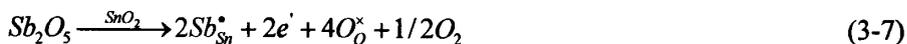
Tab.3-4 Composition of elements at grain boundary of SnO₂ ceramics doped with 1.0% MnO₂ and 0.5% Sb₂O₃ sintering at 1400°C for 2h (shown in Fig.3-13)

Elements	Composition (at%)
O	71.97
Mn	4.42
Sn	23.61

基于观测结果的分析认为, SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化过程主要以下两种机制共同作用的结果: 一是 MnO₂ 对 SnO₂ 致密化的促进作用。MnO₂ 在高温下失氧生成成为低价态锰的氧化物, Mn²⁺、Mn³⁺ 作为受主掺杂取代 Sn⁴⁺, 形成额外氧空位抑制 SnO₂ 的分解, 促进 SnO₂ 的致密化^[75]; 其次是富 Mn 晶界相抑制 SnO₂ 的分解来促进 SnO₂ 的致密化。二是 Sb₂O₃ 转变为 Sb₂O₄ (可以看成 Sb₂O₃·Sb₂O₅), 如式 (3-6), Sb⁵⁺ 作为施主掺杂取代 SnO₂ 中的 Sn⁴⁺, 如式 (3-7), 阻碍 SnO₂ 颗粒的结合与长大, 不利于 SnO₂ 的致密化^[107,108]。

当 Sb₂O₃ 的含量 0.1% 时, SMS-1-1 和 SMS-2-1 试样的致密化主要由第一种机制来控制, 第二种机制对 SnO₂ 基陶瓷烧结致密化的影响很小。在不同的烧结温度下, SMS-1-1 和 SMS-2-1 试样都具有很高的相对密度。随着烧结温度的提高, SMS-1-1 和 SMS-2-1 试样的相对密度与未掺杂 Sb₂O₃ 的 SM-2, SM-3 试样相对密度的变化规律相似, 呈下降的趋势。

当 Sb₂O₃ 的含量为 0.5%, SMS-2-2 试样的致密化则由这两种机制共同控制。在较低温度下, SMS-2-2 试样相对密度的降低是由于 Sb⁵⁺ 与 SnO₂ 晶格发生固溶反应抑制 SnO₂ 基陶瓷的致密化。在 1500°C 时, SMS-2-2 试样相对密度的下降可能是由于 SnO₂ 的分解加剧所造成的。当 Sb₂O₃ 的含量继续增加到 1%, Sb⁵⁺ 和 Mn²⁺ 与 Sn⁴⁺ 的取代反应发生缔合现象^[109], 导致 MnO₂ 对 SnO₂ 的致密化作用大幅度减弱, SnO₂ 的烧结过程主要由第二种机制所控制。随着烧结温度的升高, 第一种机制的作用越来越明显, 所以 SMS-1-2、SMS-1-3 以及 SMS-2-3 试样的相对密度随着烧结温度升高呈升高趋势。



3.3 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的烧结致密化

3.3.1 含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的烧结致密化

3.3.1.1 含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的相对密度

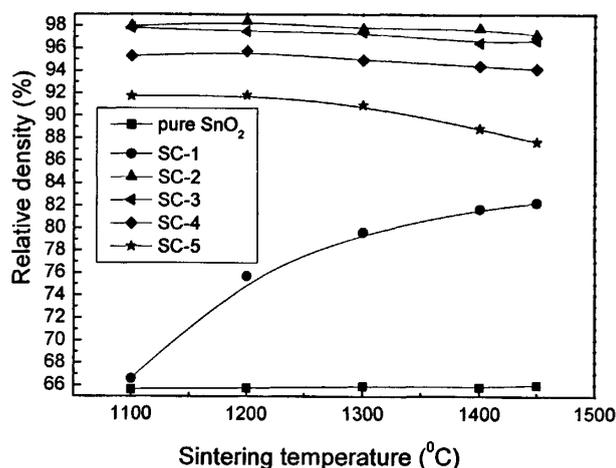


图 3-14 SC 系列样品的相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 3-14 Relative density of SnO₂ ceramics doped with CuO of different concentrations sintering at different temperatures

图 3-14 显示的是不同烧结温度下获得的 CuO 含量为 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5% 的 SnO₂ 基陶瓷的相对密度。可以看出, 随着 CuO 含量的增加, SnO₂ 基陶瓷材料的相对密度先增加再降低, 与含 MnO₂ 的 SnO₂ 陶瓷在较高烧结温度下呈现

相同的变化规律。即当 CuO 的含量为 0.5% 时，SC-2 样品的相对密度达到极大值，为 97.79% (烧结温度为 1400℃)。

SnO₂-CuO 样品的相对密度随着烧结温度的变化规律不相同。当 CuO 的含量为 0.1% 时，SC-1 样品的相对密度随烧结温度的增加呈升高趋势。当 CuO 的含量为 0.5~1% 时，SC-2、SC-3 样品的相对密度随着烧结温度基本不变。当 CuO 的含量超过 1.0% 时，为 2% 或 5%，SC-4 和 SC-5 样品的相对密度随烧结温度下降，随着 CuO 含量的增加，这种下降趋势愈加明显。

3.3.1.2 含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的显微结构

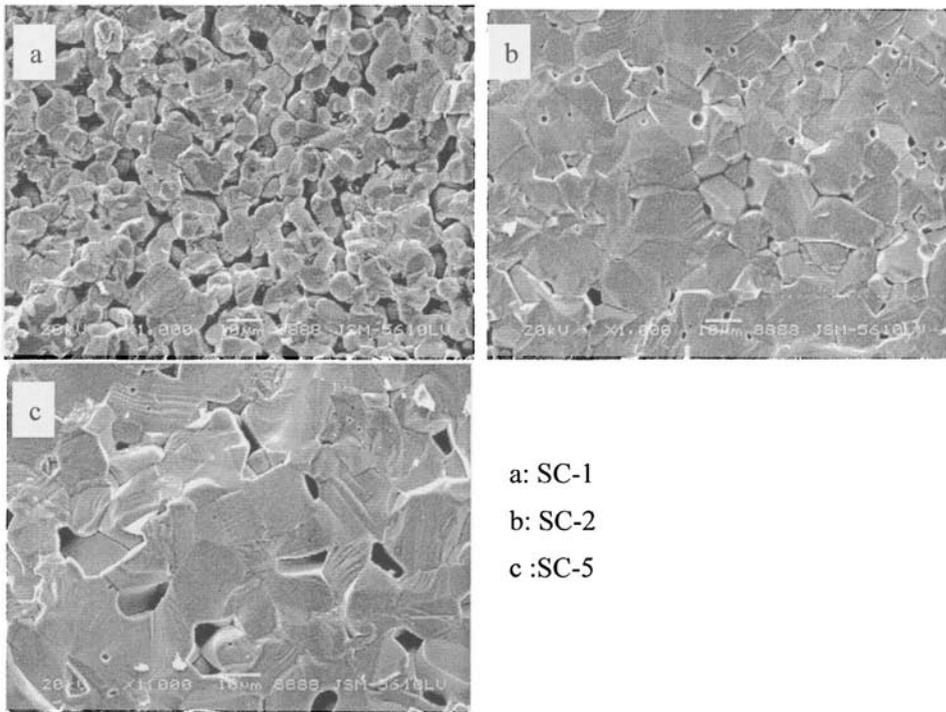


图 3-15 CS 系列 SnO₂ 陶瓷的显微结构(烧结温度为 1450℃)

Fig. 3-15 SEM images of SnO₂ ceramics doped with CuO of different concentrations sintering at 1450℃ for 2h (a: 0.1%CuO, b: 0.5%CuO, c: 5%CuO)

图 3-15 为烧结温度为 1450℃，掺杂不同含量 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的显微结

构。从图中可以看出，随着 CuO 含量的增加，SnO₂ 基陶瓷的气孔先减少再增加，SnO₂ 颗粒尺寸增加。与相对密度随着 CuO 含量的变化规律一致。

图 3-16 为不同烧结温度下含 0.5%CuO 的 SC-2 样品的显微图片。可以看出，随着烧结温度的提高，SC-2 样品的晶粒尺寸不断长大，气孔的大小没有明显的变化。这与 SC-2 样品的相对密度随烧结温度的变化规律一致。

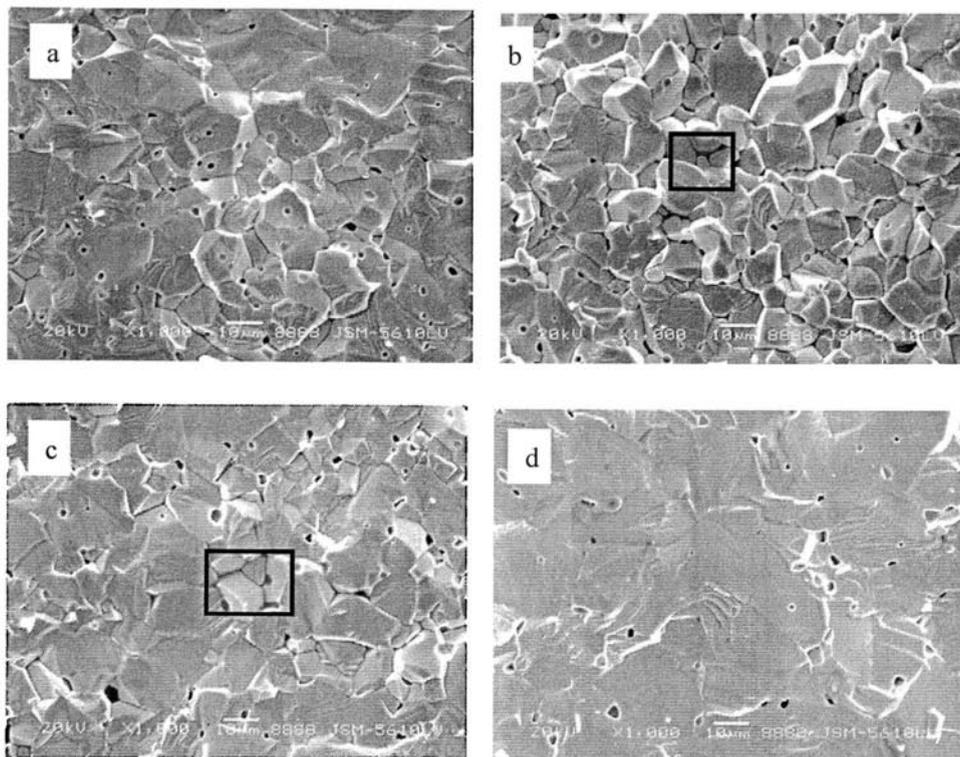


图 3-16 不同烧结温度下 SC-2 样品的显微照片

Fig. 3-16 SEM images of SnO₂ ceramics doped with 0.5%CuO sintering at different temperatures (a: 1350°C, b:1400°C, c:1450°C, d:1500°C)

从以上结果可以看出，CuO 的致密度控制添加量为 0.5~1%，这比文献报道的 CuO 的最佳掺杂量（0.5~0.75wt%，即 1~1.5mol%）^[60]低许多。

3.3.1.3 含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的致密化机理

含不同添加剂体系的 SnO₂ 基陶瓷材料的相对密度的变化规律可以反映出添加剂的致密化机理。含 CuO 的 SC 系列样品与含 MnO₂ 的 SM 系列样品在 1100°C 下的相对密度随着添加剂含量的变化规律不同，说明了两者的致密化机理。

图 3-17 为在不同烧结温度下获得含 5%CuO 的 SC-5 样品的 XRD 图谱。可以看出，SC-5 样品有三种物相，即 SnO₂ 四方相，CuO 单斜相和 Cu₄O₃ 四方相（可以看成 2CuO•Cu₂O）。说明 CuO 与 SnO₂ 没有生成化合物。CuO 在升温过程中被还原成 Cu₂O^[58,59] 形成低熔点共晶液相。虽然部分 Cu₂O 在高温下又会氧化为 CuO^[60]，但由于 Cu₂O 的熔点较低（约 1235°C），因此在含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的烧结过程中，富 Cu 相一直以液相形式存在。

图 3-18 为 1300°C 下获得的含 1%CuO 的 SC-3 样品经 1200°C 热腐蚀 1h 后的 SEM 图片。可以看出，SnO₂ 颗粒之间的晶界相被热腐蚀掉，进一步证实了含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的晶界相为液相。

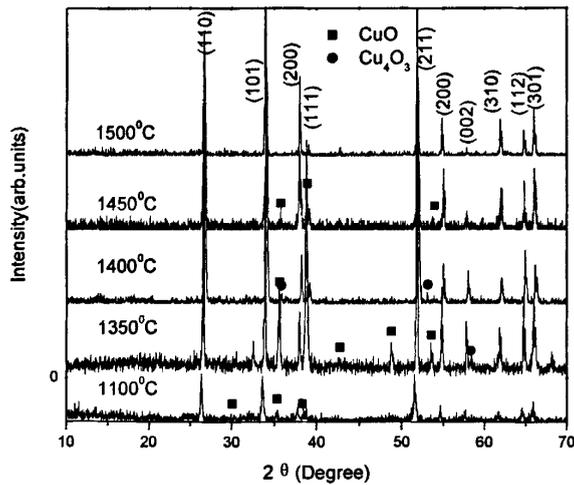


图 3-17 不同烧结温度下获得的 SC-5 样品的 XRD 图谱
Fig.3-17 XRD diagrams of SnO₂ ceramics doped with 5%CuO sintering at different temperatures

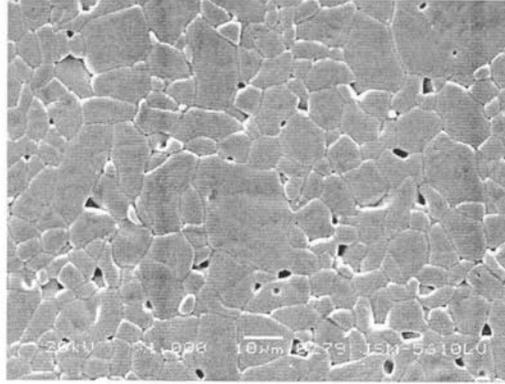


图 3-18 SC-3 样品的 SEM 图片 (1200°C/1h 热腐蚀)

Fig.3-18 SEM image on the polished surface of SnO₂ ceramics doped with 1.0% CuO sintering 1300°C for 2h (heat etching condition:1200°C for 1h)

从含 0.5%CuO 的 SC-2 样品的显微结构 (如图 3-16 的黑色方框所示) 可以看出, 试样 SC-2 的晶界区域存在第二相。图 3-19 显示的是在 1300°C 下含 5%CuO 的 SC-5 样品的 EDS 元素分析结果, 表明 Cu 元素主要在晶界区域。晶界区域的富 Cu 液相对 SnO₂-CuO 陶瓷致密化的影响不容忽视。

表 3-2 显示的是不同烧结温度下含 5%CuO 的 SC-5 样品的晶胞参数和体积。可以看出, SC-5 样品的晶胞参数均比纯 SnO₂ 样品小, 说明在烧结过程 Cu³⁺ (0.054nm) 与 SnO₂ 晶格中的 Sn⁴⁺ 发生取代反应 (0.071nm)^[87]。SC-5 样品的晶胞参数随着烧结温度增加呈升高趋势表明固溶在 SnO₂ 晶格中的 Cu 离子在降温过程中发生脱溶, 这是由于 Cu 离子不能进入 SnO₂ 的晶体结构内造成的。这也说明了 SnO₂-CuO 陶瓷样品中的 Cu 离子主要分布在 SnO₂ 晶粒之间的区域。由于 SnO₂ 基陶瓷的晶粒长大与晶界扩散密切相关^[103,104]。从含 0.5%CuO 的 SC-2 样品的晶粒尺寸随着烧结温度不断增大 (如图 3-16 所示) 可以看出分布 Cu 元素, 在晶界区域的富 Cu 相通过晶界扩散促进 SnO₂ 基陶瓷的烧结致密化^[60]。

当 CuO 的含量为 0.5~1% 时, SnO₂ 的分解反应受晶界富 Cu 液相的影响很小, 主要是受烧结温度的影响。当 CuO 的含量增加到 2% 和 5% 时, 晶界富铜相的得氧反应导致 SnO₂ 晶粒表面的氧分压降低, 导致 SnO₂ 分解反应加剧, 所以试样 SC-5 的相对密度随着烧结温度的升高呈下降趋势。

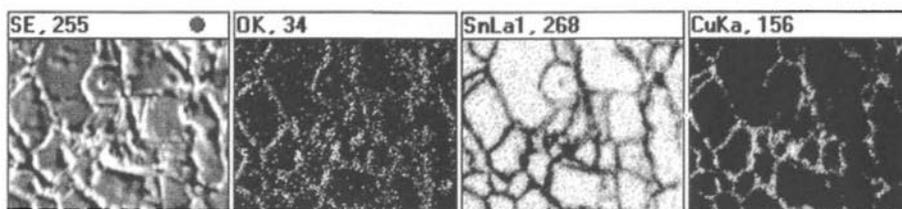


图 3-19 SC-5 样品的 EDS 分析（热腐蚀条件为 1200℃/30min）

Fig.3-19 Area distribution of elements of SnO₂ ceramics doped with 5.0% CuO sintering at 1300℃ for 2h(heat etching condition: 1200℃ for 1h)

表 3-5 SC-5 样品的不同温度下的晶胞参数及晶胞体积

Tab.3-5 Cell parameters and volumes of SnO₂ ceramics doped with 5.0% CuO sintering at different temperatures

烧结温度 (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1350	4.723	3.176	70.841
1400	4.723	3.177	70.890
1450	4.732	3.184	71.300
1500	4.736	3.185	71.433

综上所述，含 CuO 的 SnO₂ 陶瓷的致密化机理与以下三个方面有关，一是晶界富 Cu 相在 SnO₂ 晶粒表面的扩散促进了 SnO₂ 基陶瓷的烧结致密化；二是晶界富铜相的得氧反应抑制了 SnO₂ 的烧结致密化；三是 SnO₂ 的高温分解。当 CuO 的含量低于 0.5%，含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷以 SnO₂ 分解反应为主，颗粒之间的富 Cu 相的晶界扩散促进相对密度的提高。当 CuO 的含量在 0.5%~1% 之间，含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷以富 Cu 相在 SnO₂ 颗粒表面扩散促进烧结致密化为主，晶界区域的富铜相得氧反应抑制 SnO₂ 的烧结致密化的作用并不明显。进一步增加 CuO 的含量时，含 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷的烧结致密化是晶界富铜相的得氧反应加剧 SnO₂ 分解反应抑制陶瓷的烧结致密化和 Cu 在 SnO₂ 颗粒表面的扩散促进 SnO₂ 陶瓷的烧结共同作用的结果。

3.3.2 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的烧结致密化

3.3.2.1 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度

根据 3.3.1 节的结果可知, CuO 的致密度控制的添加范围为 0.5~1.0%, 所以 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的 CuO 的添加含量确定为 0.5% 和 1.0%。

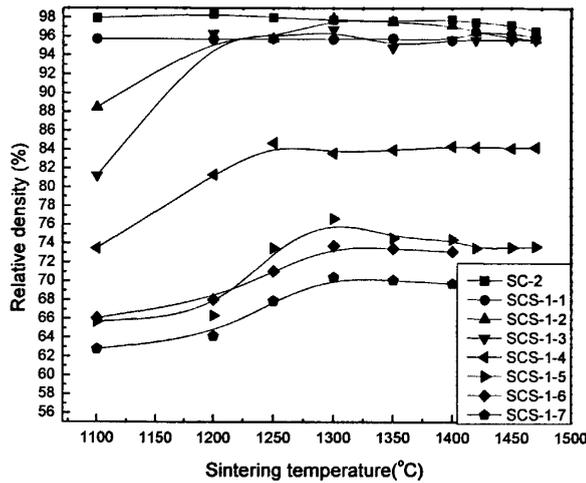


图 3-20 SCS-1 系列样品的相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig.3-20 Relative density of SnO₂ ceramics doped with 0.5% CuO and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at different temperatures

图 3-20 显示的是在不同烧结温度下得到的 CuO 含量为 0.5%, Sb₂O₃ 的含量分别为 0, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2%, 5% 的 SCS-1 系列样品的相对密度。从图中可以看出, 低温下, 如 1100°C, SCS-1 系列样品的相对密度随着 Sb₂O₃ 含量增加呈下降趋势。在较高的烧结温度下, SCS-1 系列样品的相对密度随着 Sb₂O₃ 含量增加先降低, 接着升高, 再降低。例如烧结温度为 1300°C 时, 未掺杂 Sb₂O₃ 的 SC-2 样品的相对密度为 97.75%, 含 0.1% Sb₂O₃ 的 SCS-1-1 样品的相对密度降为 95.68%, 含 0.25% Sb₂O₃ 的 SCS-1-2 样品的相对密度增加至 97.91%, 进一步增加 Sb₂O₃ 的含量, 陶瓷样品的相对密度又开始下降。当 Sb₂O₃ 的含量超过 CuO 的含量, 如 0.75%, 1%, 2%, 5% 时, 样品的相对密度很低。

说明过量的 Sb_2O_3 对 $\text{SnO}_2\text{-CuO-}\text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的致密化没有帮助。

Sb_2O_3 的含量不同时, SCS-1 系列样品的相对密度随着烧结温度呈不同的变化规律。当 Sb_2O_3 的掺杂量为 0.1% 时, SCS-1-1 样品的相对密度随着烧结温度基本不变。当 Sb_2O_3 的含量为 0.25% 时, SCS-1-2 样品随着烧结温度的升高, 样品的相对密度先增大, 极大值出现在 1300°C , 达到 97.90%, 与 SC-2 样品的相对密度相当, 进一步增加烧结温度, 相对密度呈缓慢下降趋势。当 Sb_2O_3 的含量为 0.5% 时, SCS-1-3 样品在 1100°C 下的相对密度很低, 仅 81.23%, 当烧结温度少高时, 相对密度急剧增加。 1200°C 以后, 相对密度升至 96% 左右, 进一步增加烧结温度, 相对密度基本不变化。当 Sb_2O_3 的含量分别为 0.75%, 1%, 2%, 5% 时, SCS-1-4、SCS-1-5、SCS-1-6、SCS-1-7 样品的相对密度随着烧结温度先增加后, 进一步增加烧结温度, 相对密度基本不变化。

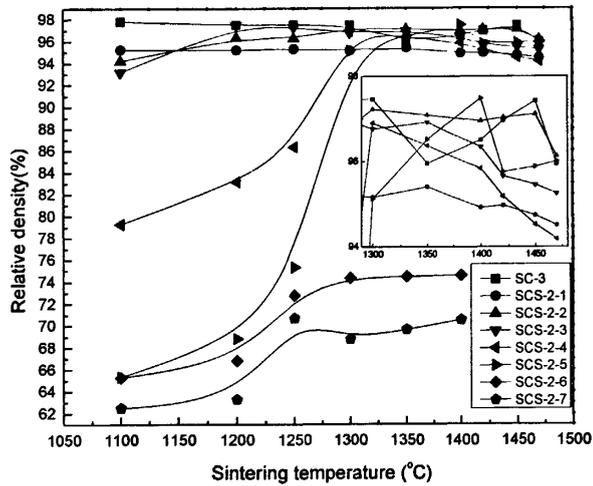


图 3-21 SCS-2 系列样品的相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig.3-21 Relative density of SnO_2 ceramics doped with 1.0%CuO and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at different temperatures

图 3-21 显示的是在不同烧结温度下获得的 CuO 含量为 1%, Sb_2O_3 的含量分别为 0, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2%, 5% 的 SCS-2 系列样品的相对密度。从图中可以看出, SCS-2 系列样品与 SCS-1 系列样品的相对密度随 Sb_2O_3

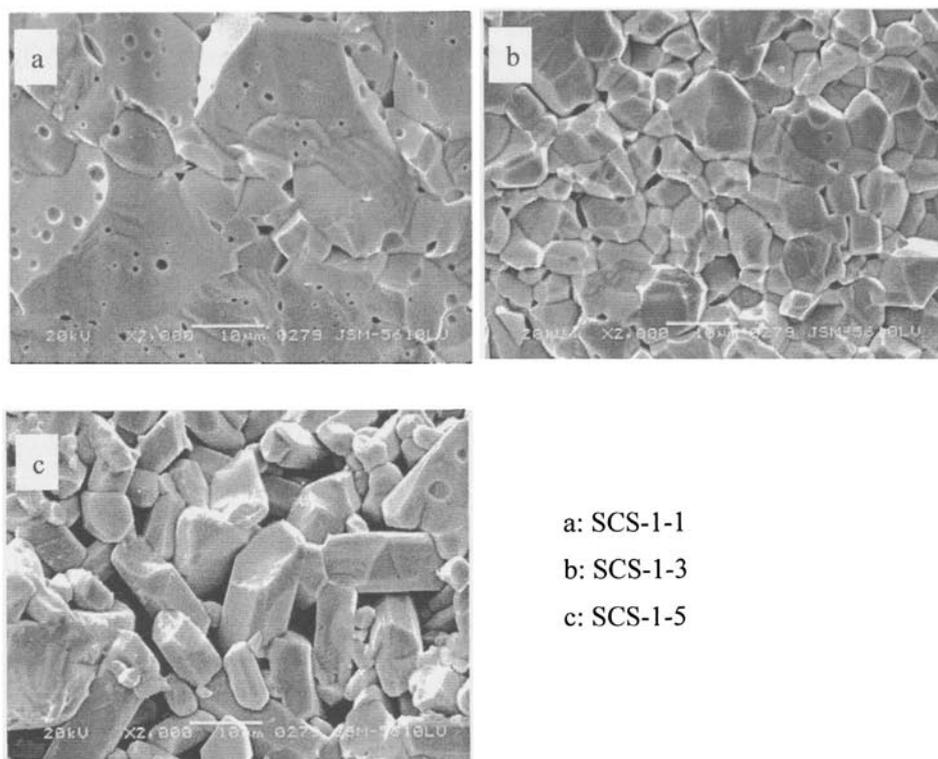
含量的变化规律相似。在 1100℃时, SCS-2 系列样品相对密度随着 Sb_2O_3 的含量的增加而下降。当烧结温度高于 1100℃时, SCS-2 系列样品相对密度随着 Sb_2O_3 的含量先下降, 接着升高, 再降低。当 Sb_2O_3 的含量大于 CuO 时, $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品难以烧结致密, 如 SCS-2-6, SCS-2-7。

不同含量 Sb_2O_3 的 SCS-2 系列样品表现出不同的变化规律。极少量 Sb_2O_3 加入导致 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品相对密度的下降, 当 Sb_2O_3 的含量为 0.1%时, SCS-2-1 样品的相对密度随着烧结温度的升高基本不变, 呈缓慢降低的趋势, 从 95.25%降到 94.51%。当 Sb_2O_3 的含量为 0.25%时, SCS-2-2 样品的相对密度随着烧结温度的升高先升高, 在 1300℃达到极大值 97.22%, 进一步升高烧结温度, 相对密度基本不变, 当烧结温度为 1470℃时, 相对密度降低到 96.12%。当 Sb_2O_3 的含量为 0, 5%, 0.75%, 1%时, $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的相对密度随着烧结温度的升高先急剧升高后降低。当 Sb_2O_3 的含量为 2%, 5%时, $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品难以烧结致密, 相对密度随着烧结温度的升高先升高, 进一步升高烧结温度, 相对密度基本不变。

3.3.2.2 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的显微结构

图 3-22 为烧结温度为 1420℃时, CuO 的含量为 0.5%, Sb_2O_3 的含量分别为 0.1%, 0.5%, 1% 的 SCS-1 系列样品的显微结构。可以看出, SCS-1 系列样品的显微结构随着 Sb_2O_3 的含量发生显剧的改变。

当 Sb_2O_3 的含量为 0.1%时, SCS-1-1 样品的晶粒结合紧密, 与 SC-2 样品的显微结构相比 (如图 3-15b), 晶粒尺寸没有明显改变, 陶瓷内部增加了许多细小气孔。这与 SCS-1-1 样品的相对密度低于 SC-2 样品的结果一致 (如图 3-20)。当 Sb_2O_3 的含量增加至 0.5%时, SCS-1-3 样品整体致密, 晶粒结合紧密, 晶粒尺寸明显变小^[87], 气孔主要分布于 SnO_2 颗粒之间。进一步增加 Sb_2O_3 的含量到 1%时, SCS-1-5 样品的结构松散, 晶粒长条状, 晶间气孔大且多, 样品不致密。



a: SCS-1-1
b: SCS-1-3
c: SCS-1-5

图 3-22 SCS-1 系列 SnO_2 样品的显微结构 (烧结温度 1420°C)

Fig.3-22 SEM images of SnO_2 ceramics doped with 0.5% CuO and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1420°C for 2h
(a: 0.1% Sb_2O_3 ,b: 0.5% Sb_2O_3 ,c: 1% Sb_2O_3)

综上所述,含 0.5% CuO 的 SCS-1 系列样品的 Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 0.5%。含 1% CuO 的 SCS-2 系列样品的 Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 1%。

3.3.2.3 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化机理

与含 0.5% CuO 的 SC-2 样品的显微结构相比 (如图 3-15),掺杂 0.1% Sb_2O_3 后,SCS-1-1 样品晶粒的尺寸并没有明显的改变,只是样品内部存在有较多小气孔,如图 3-22a 所示。这说明微量 Sb_2O_3 掺杂没有影响 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 样品的晶粒生长,只是产生了大量小气孔。结果表明 SCS-1-1 样品中 CuO 促进 SnO_2

基陶瓷的致密化占主导地位。

进一步增加 Sb_2O_3 的含量,含0.5%CuO和0.5% Sb_2O_3 的SCS-1-3样品的 SnO_2 颗粒变小,气孔主要分布在 SnO_2 颗粒之间的区域,如图3-22b所示。说明富Cu相的晶界扩散促进 SnO_2 的烧结致密化与 Sb^{5+} 在 SnO_2 晶粒的固溶反应抑制晶粒长大在SCS-1-3样品的烧结过程同时起作用。

图3-23为烧结温度为 1470°C ,含0.5%CuO和0.5% Sb_2O_3 的SCS-1-3样品的显微照片。与在 1420°C 时获得的SCS-1-3样品(如图3-23b)比较,可以看出,当烧结温度为 1470°C ,SCS-1-3样品的显微结构不均匀,这是由于 Sb_2O_3 在 SnO_2 中的分布不均匀造成。 Sb_2O_3 在高温下(超过 1426°C 左右)的挥发导致Sb含量减少^[107],富Cu相的晶界扩散促进局部区域 SnO_2 晶粒的长大,导致部分区域 SnO_2 晶粒的异常长大。这表明富Cu液相没有减少,只是存在于 SnO_2 晶粒之间的区域。

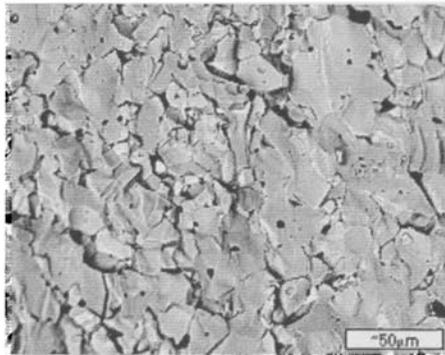


图 3-23 SCS-1-3 的断口的显微照片(烧结温度 1470°C)

Fig.3-23 Microstructure of SnO_2 ceramics doped with 0.5% CuO and 0.5% Sb_2O_3 sintering at 1470°C for 2h

与含1% MnO_2 和1% Sb_2O_3 的SMS-2-3陶瓷以及纯的 SnO_2 陶瓷的显微结构相比,含0.5%CuO和1% Sb_2O_3 的SCS-1-5的晶粒呈长条状。表明 SnO_2 晶粒在某晶面上择优生长^[49]。晶体择优生长除了需要要求生长方向的能量较低以外,一般需要满足液相和生长空间两个基本的条件^[113],SCS-1-5的晶粒呈长条状表明 SnO_2 -CuO- Sb_2O_3 陶瓷的颗粒之间可能存在液相。如此说来, Sb_2O_3 的加入可能没有减少 SnO_2 -CuO- Sb_2O_3 陶瓷晶界富Cu液相的含量,而是由于 Sb_2O_3 在较

低的温度下转变成 Sb_2O_3 ，与 SnO_2 发生固溶反应（如式 3-7），抑制 SnO_2 晶粒的长大。晶粒尺寸的减少导致晶界含量的增加，减少了单位面积晶界上的液相的含量，使得 SnO_2 陶瓷难以致密，这可能是 SCS-1-4、SCS-1-5、SCS-1-6、SCS-1-7 以及 SCS-2-6、SCS-2-7 样品难以致密的主要缘由。

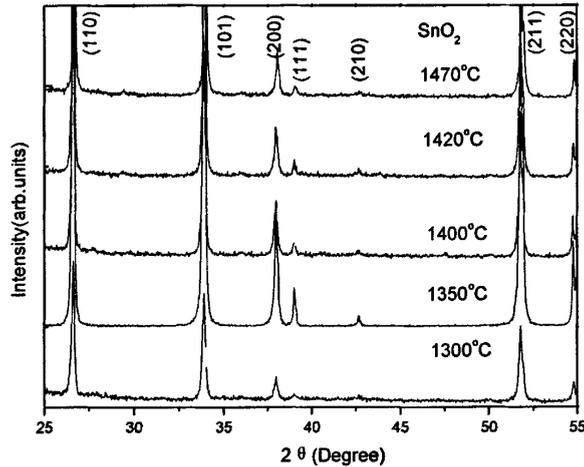


图 3-24 不同烧结温度下 SCS-2-5 样品的 XRD 图谱

Fig.3-24 XRD diagrams of SnO_2 ceramics doped with 1.0% CuO and 1% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

图 3-24 为不同烧结温度下含 1% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品的 XRD 图谱，SCS-2-5 样品的主要物相为 SnO_2 四方相。表 3-6 显示的是 SCS-2-5 样品的晶胞参数及体积测量结果。可以看出，SCS-2-5 样品晶胞参数随烧结温度的升高先增加后减小说明 Sb 离子与 SnO_2 发生固溶反应。 Sb 离子在高温下存在两种价态^[88,89]。在较低的烧结温度下， Sb^{5+} (0.062nm) 与 SnO_2 晶格中的 Sn^{4+} 发生取代反应。随着烧结温度的升高， Sb^{3+} (0.076nm) 的含量增多， Sb^{3+} 与 SnO_2 晶格中的 Sn^{4+} 发生取代反应使得晶胞参数增大。在 1400°C 下 SCS-2-5 样品的晶胞体积超过纯 SnO_2 晶胞体积 ($a=4.737\text{\AA}$, $c=3.186\text{\AA}$, $V=71.471\text{\AA}^3$)。进一步升高烧结温度，晶胞参数的降低是由于部分 Sb_2O_3 在高温下挥发造成的^[107]。

表 3-6 SCS-2-5 样品的晶胞参数与晶胞体积

Tab.3-6 Cell parameter and volume of SnO₂ ceramics doped with 1.0% CuO and 1% Sb₂O₃ sintering at different temperatures (shown in Fig.3-24)

烧结温度 (°C)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1300	4.721	3.187	71.038
1350	4.722	3.186	71.049
1400	4.737	3.189	71.558
1420	4.735	3.187	71.468
1470	4.731	3.182	71.214

基于测试结果的分析认为, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化主要由以下两个两种机制共同作用的结果, 一是富 Cu 液相的晶界扩散促进 SnO₂ 基陶瓷的烧结特性, 二是 Sb 离子在 SnO₂ 晶格中的取代反应抑制 SnO₂ 基陶瓷的烧结致密化。当 Sb₂O₃ 的少量掺杂时, 如 0.1% Sb₂O₃, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化以第一种机制的作用为主导地位; 进一步增加 Sb₂O₃ 的含量, 且不超过 CuO 的含量时, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化是第一种机制和第二种机制的共同作用的结果; 当 Sb₂O₃ 的含量超过 CuO 时, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化以第二种机制为主。

3.4 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的致密化

3.4.1 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷相对密度

图 3-25 显示的是未掺杂 Sb₂O₃, 含不同 Mn/Cu 比值的 SnO₂-MnO₂-CuO 陶瓷的相对密度。当未掺杂 Sb₂O₃ 时, SnO₂-MnO₂-CuO 陶瓷样品的相对密度随烧结温度的变化规律相同, 即在较低烧结温度下, 样品的相对密度基本不变 (在 96% 以上), 进一步升高烧结温度, 样品的相对密度开始下降。在 1500°C 时, 含 1%MnO₂ 的 SM-3 陶瓷样品的相对密度最大, 为 96.75%。含 1%CuO 的 SC-3 陶瓷样品的相对密度最小, 仅为 92.24%。当 Mn/Cu = 3:1, 1:1 和 1:3 时, SnO₂-MnO₂-CuO 陶瓷的相对密度在两者之间。可以看出, MnO₂ 的加入提高 SnO₂-MnO₂-CuO 陶瓷样品在高温下的烧结特性。

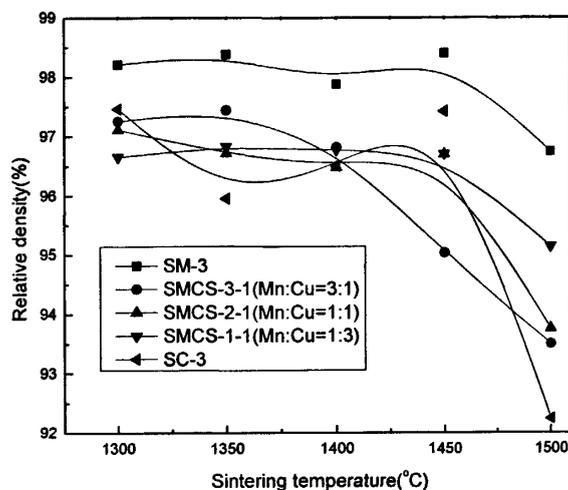


图 3-25 SnO₂-MnO₂-CuO 陶瓷的相对密度

Fig.3-25 Relative density of SnO₂ ceramics doped with MnO₂ and CuO of different Mn/Cu ratio sintering at different temperatures

图 3-26 显示的是 Sb₂O₃ 的含量为 0.5%，含不同 Mn/Cu 比值的 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度。可以看出，不同烧结温度下，SnO₂-MnO₂-CuO-0.5Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度都在 95% 以上。当 Mn/Cu 值不同时，SnO₂-MnO₂-CuO-0.5Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的相对密度随烧结温度的变化规律不相同。当未添加 MnO₂ 时，含 1%CuO 和 0.5%Sb₂O₃ 的 SCS-2-3 样品的相对密度随着烧结温度的升高而下降。SCS-2-3 样品的烧结特性在低温下较好，在高温下较差，其相对密度在 1300°C 下为极大值，96.92%，在 1470°C 下为极小值，95.24%。当未添加 CuO 时，含 1%MnO₂ 和 0.5%Sb₂O₃ 的 SMS-2-2 样品的相对密度随着烧结温度的升高先升高后略有下降。SMS-2-2 样品的烧结特性在低温下较差，在高温下较好。其相对密度在 1300°C 下为极小值，94.94%，在 1470°C 下为极大值，96.95%。当 CuO 的含量为 0.25%，即 Mn:Cu=3:1 时，SMCS-3-2 样品的相对密度随着烧结温度的升高基本不变，为 97% 左右。当 CuO 的含量为 0.5%，即 Mn:Cu=1:1 时，SMCS-2-2 样品的相对密度随着烧结温度的升高先下降至极小值再略有回升。其相对密度在 1300°C 下为极大值，为 98.05%，在 1400°C 下为极小值，

96.63%。当 CuO 的含量为 0.75%，即 Mn:Cu=1:3 时，SMCS-1-2 的相对密度随着烧结温度的升高呈下降趋势，在 1300℃ 下为极大值，97%，在 1500℃ 下为极小值，94.85%。以上结果表明，当 Sb₂O₃ 的含量为 0.5% 时，同时掺杂 MnO₂ 和 CuO 的 SnO₂ 基电极陶瓷样品具有较好的低温和高温的烧结特性。

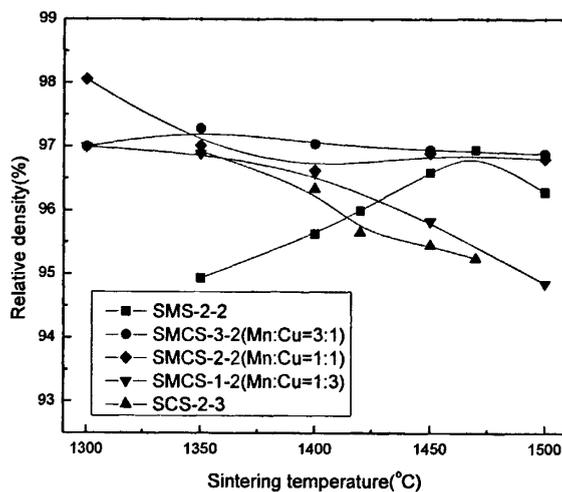


图 3-26 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度 (Sb₂O₃ 的含量为 0.5%)
 Fig.3-26 Relative density of SnO₂ ceramics doped with MnO₂ and CuO of different Mn/Cu ratio and 0.5% Sb₂O₃ sintering at different temperatures

图 3-27 显示的是 Sb₂O₃ 的含量为 1%，含不同 Mn/Cu 比值的 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度。当 Sb₂O₃ 的含量为 1.0% 时，SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的相对密度随着 CuO 的含量增加呈升高趋势。当 CuO 的含量为 0 和 0.25% 时，SMS-2-3 和 SMCS-3-3 样品难以烧结致密。当 CuO 的含量增加至 0.5% 时，SMCS-2-3 样品在低温下难以烧结致密，超过 1400℃，样品才能致密。CuO 的含量增加到 0.75% 和 1% 时，SMCS-1-3 样品和 SCS-2-5 样品的相对密度较高。

综上所述，当 Sb₂O₃ 的含量为 0 和 0.5% 时，SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷结合了 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 较好的低温烧结特性和 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 较好的高温烧结特性。当 Sb₂O₃ 的含量为 1%，Mn/Cu 值不超过 1 时，SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃

样品能够烧结致密。

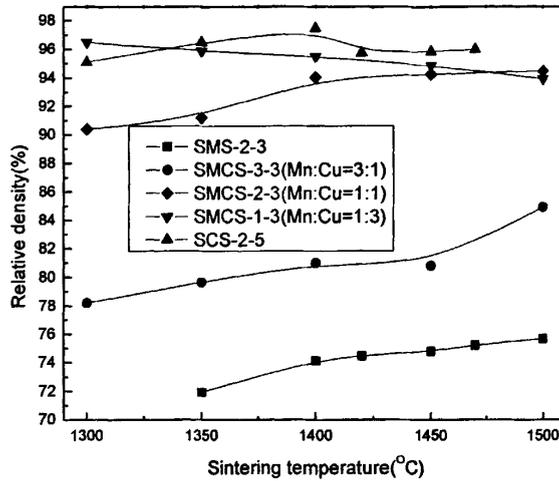


图 3-27 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的相对密度 (Sb_2O_3 的含量为 1%)

Fig.3-27 Relative density of SnO_2 ceramics doped with MnO_2 and CuO of different Mn/Cu ratio and 1.0% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

3. 4. 2 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的显微结构

图 3-28 为 Sb_2O_3 的含量为 1.0%，含不同 Mn/Cu 值的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的显微图片。从图中可以看出，当 Mn: Cu=1: 3 时，含 0.25% MnO_2 、0.75% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 样品晶粒细化，整体致密，与含 1% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品的显微结构（图 3-10b）相似。当 Mn: Cu=1: 1 时，含 0.5% MnO_2 、0.5% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-2-3 样品的晶粒尺寸变大，致密度比 SMCS-1-3 样品有所下降。当 Mn: Cu=3: 1 时，含 0.75% MnO_2 、0.25% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-3-3 样品的晶间气孔变多、变大。SMCS-3-3 样品的显微结构与 SMS-2-3 的显微结构（图 3-10c）相似。

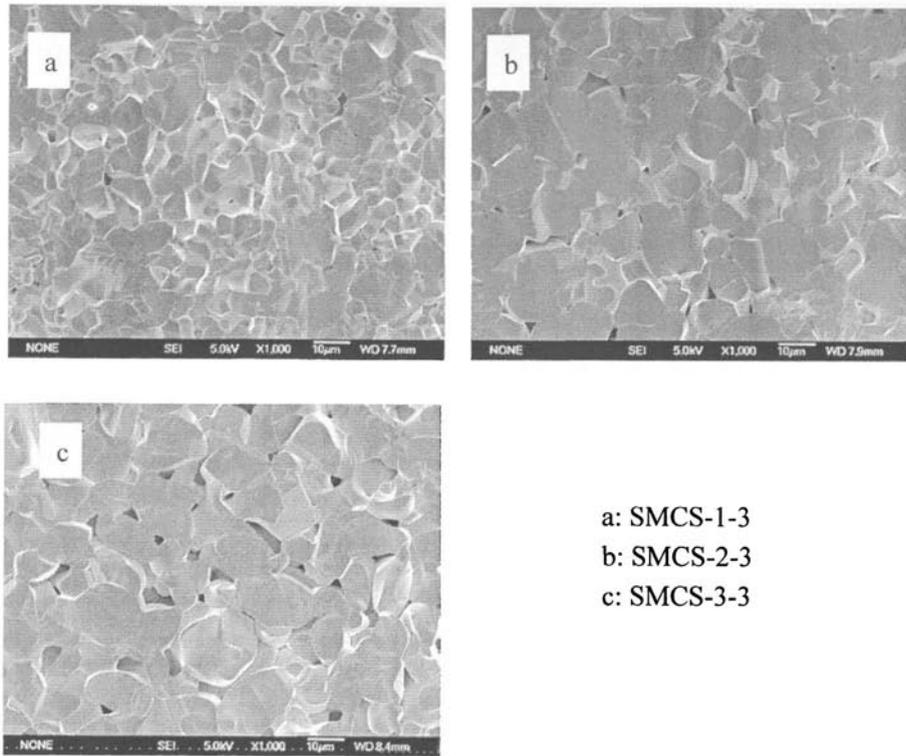


图 3-28 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷显微结构

Fig.3-28 SEM images of $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ ceramics doped with MnO_2 and CuO of different Mn/Cu ratio and 1% Sb_2O_3 sintering at 1400°C for 2h
(a: Mn/Cu=1: 3, b: Mn/Cu=1: 1, c: Mn/Cu=3: 1)

对前面结果的分析可知, MnO_2 是通过低价态锰离子与 SnO_2 发生取代反应形成氧空位促进 SnO_2 基陶瓷的烧结致密化的, 加入 Sb_2O_3 后, Sb^{5+} 对 SnO_2 的取代反应形成的施主能级, 与 Mn 离子形成的受主能级发生缔合作用明显^[109], 所以 Sb_2O_3 对含高 Mn/Cu 比值 (不小于 1) 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化的弱化影响十分明显。CuO 是通过晶界富 Cu 液相在 SnO_2 颗粒表面的扩散促进 SnO_2 基陶瓷的烧结致密化的, 所以 Sb_2O_3 对含的 Mn/Cu 比值 (小于 1) 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化的弱化影响要小很多。

3.4.3 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的烧结致密化机理

图 3-29 为 1300°C 下含 0.5% MnO_2 和 0.5% CuO 的 SMCS-2-1 样品的显微结构。可以看出，样品整体致密，部分区域存在异常长大颗粒，显微结构不均匀。图 3-30 为图 3-29 中不同区域的放大显微照片，可以看出，有的晶界区域存在较多的富集相，有的晶界区域几乎没有任何杂质相。SMCS-2-1 样品显微结构的不均匀说明含 MnO_2 和 CuO 的 SnO_2 基陶瓷中存在不同的致密化机制。

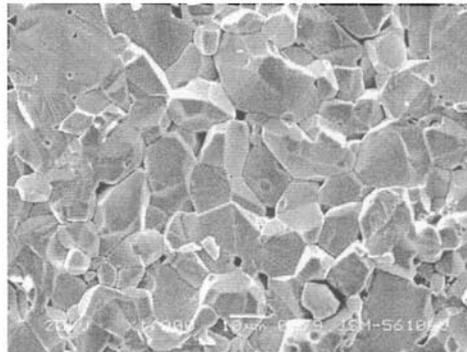


图 3-29 试样 SMCS-2-1 显微照片(烧结温度为 1300°C)

Fig.3-29 SEM image of SnO_2 ceramics doped with 0.5% MnO_2 and 0.5% CuO sintering at 1300°C for 2h

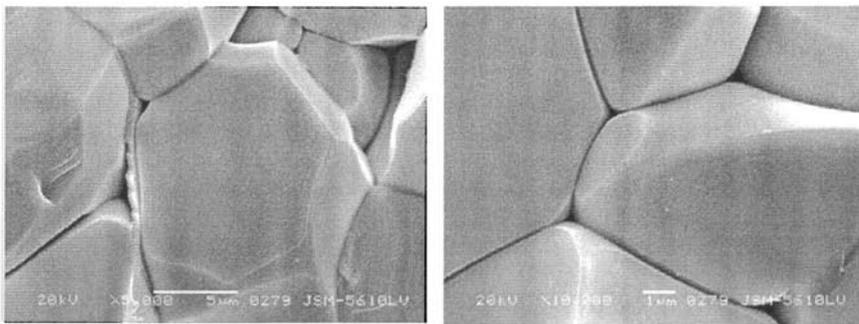


图 3-30 图 3-29 中试样 SMCS-2-1 的晶界区域

Fig.3-30 Grain boundary of SnO_2 ceramics doped with 0.5% MnO_2 and 0.5% CuO sintering at 1300°C for 2h (shown in Fig.3-29)

图 3-31 为含 0.25% MnO_2 、0.5% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 样品和含 0.75% MnO_2 、0.25% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-3-3 样品的晶界区域的显微形貌。可以看出，两者的晶界的相貌存在明显不同。当 Mn: Cu=1:3 时，含 0.25% MnO_2 、0.5% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 的晶界相与 SCS-2-5 样品相似。当 Mn: Cu=3:1 时，含 0.75% MnO_2 、0.25% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 的晶界相与 SMS-2-3 样品的形貌相似 (图 3-13)。这表明不同的 Mn/Cu 比值对 SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的致密化影响是不一样的。也就是说， SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的烧结致密化与 MnO_2 、 CuO 的含量 (或 Mn/Cu 的比值) 密切相关。

基于以上测试结果的分析， SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的烧结致密化与以下两种机制相关，一是低价态 Mn 离子与 SnO_2 发生取代反应形成氧空位促进 SnO_2 基陶瓷的致密化，二是富 Cu 相在 SnO_2 颗粒表面扩散促进 SnO_2 基陶瓷的致密化。当 Mn: Cu=1:3 时，以第二种机制为主导地位；当 Mn: Cu=1:1 时，两种机制共同起作用；当 Mn: Cu=3:1 时，以第一种机制为主导地位。加入 Sb_2O_3 后， Sb^{5+} 与 SnO_2 发生固溶反应抑制 SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的致密化。 Sb_2O_3 对 SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的致密化的影响程度与 Mn/Cu 的比值有关。

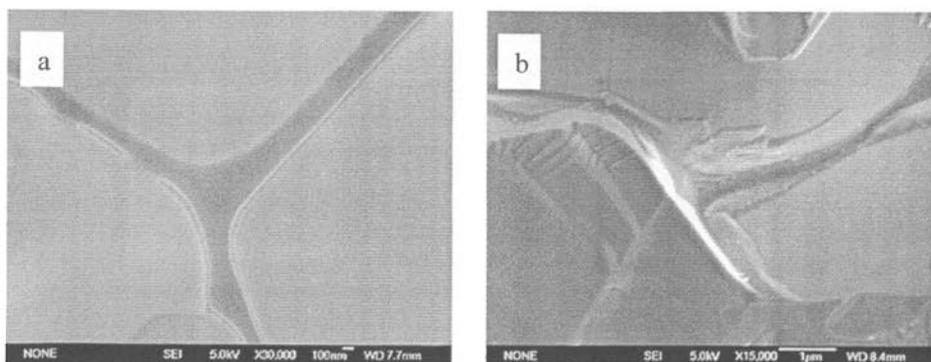


图 3-31 SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的晶界相

Fig.3-31 Grain boundary phases of SnO_2 ceramics doped with MnO_2 and CuO of different Mn/Cu ratio and 1.0% Sb_2O_3 sintering at 1400°C for 2h

a: SMCS-1-3 (Mn: Cu=1: 3) ; b:SMCS-3-3 (Mn: Cu=3: 1)

3.5 小结

1. SnO_2 基陶瓷的相对密度随着 MnO_2 含量的增加先增加后下降。 MnO_2 的致密度控制的添加量为 0.5~1.0%，相对密度可达到 99.6%。 MnO_2 的取代反应生成额外氧空位促进 SnO_2 的致密化，晶界的低价态锰的氧化物在冷却过程得氧反应以及 SnO_2 的分解反应抑制 SnO_2 的致密化。
2. SnO_2 基陶瓷的相对密度随着 CuO 的含量增加先增加后下降。 CuO 的致密度控制的添加量为 0.5~1%，降低了 CuO 的最低添加含量，相对密度可达到 98.43%。晶界 Cu 离子在 SnO_2 颗粒表面的扩散促进 SnO_2 的烧结特性。过量的富铜相不利于 SnO_2 的烧结致密化。
3. SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的相对密度随着 Sb_2O_3 含量的增加呈下降趋势。当 MnO_2 的含量为 1%， Sb_2O_3 的致密度控制的添加量不宜超过 0.5%。低价态 Mn 离子与 SnO_2 晶格发生取代反应形成氧空位促进 SnO_2 的烧结， Sb^{5+} 与 SnO_2 的固溶反应抑制 SnO_2 的致密化。
4. SnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷中，含 0.5% CuO 的 SCS-1 系列样品的 Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 0.5%。含 1% CuO 的 SCS-2 系列样品的 Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 1%。晶界区域富铜液相的晶界扩散促进 SnO_2 的烧结， Sb^{5+} 离子和 SnO_2 的取代反应抑制 SnO_2 的致密化。
5. 当 Sb_2O_3 的含量为 0 和 0.5% 时， SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷结合了 SnO_2 - CuO - Sb_2O_3 较好的低温烧结特性和 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 较好的高温烧结特性。当 Sb_2O_3 的含量为 1%， Mn/Cu 值不超过 1 时， SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 样品能够烧结致密。
6. SnO_2 - MnO_2 - CuO - Sb_2O_3 电极陶瓷的烧结致密化与低价态 Mn 离子与 SnO_2 发生取代反应形成氧空位和富 Cu 相在 SnO_2 颗粒表面扩散促进 SnO_2 基陶瓷的致密化。 Sb^{5+} 与 SnO_2 发生固溶反应抑制 SnO_2 陶瓷的致密化。

第4章 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的电学性能

4.1 引言

SnO₂ 基电极陶瓷材料作为高温传导电极材料, 其电阻率是最让人关注的性能之一。关于 SnO₂ 基陶瓷的电学性能的研究已有报道 [57,83,87, 90-92]。文献报道的电阻率结果存在以下几个问题: 一是 SnO₂ 样品的电阻率的测量结果相差很大。如 SnO₂-CuO 样品的室温电阻率相差很大, W. C. Las *et al.* [83] 测量的结果超过 10¹¹Ω·cm, 而 D. Nisiro *et al.* [87] 测量的结果却为 0.5~20Ω·cm。二是 SnO₂ 基陶瓷的电阻率不理想。如 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 陶瓷的室温电阻率为 10⁻¹~1Ω·cm [87]。三是文献报道 SnO₂ 基陶瓷的添加剂的含量均偏高。

本章采用范德堡方法测量 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的电阻率。着重研究添加剂体系、含量、烧结工艺对 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷材料的导电性能的影响。深入分析 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电机理。研究后期热处理工艺对 SnO₂ 基陶瓷样品的电学性能的影响。

4.2 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的电学性能

4.2.1 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的室温电阻率

在本研究中, 只掺杂 MnO₂ 与纯 SnO₂ 的块状陶瓷试样在室温下为绝缘状态, 室温电阻率超出现有仪器的测量范围值, 表明 MnO₂ 的加入对 SnO₂ 基陶瓷的致密化有很大帮助, 对其室温电阻率的改善无明显的促进作用。

图 4-1 显示的是在不同烧结温度下 MnO₂ 含量为 1.0%, Sb₂O₃ 的含量分别为 0, 0.1, 0.5, 1.0% 的 SMS-2 样品的室温电阻率。由于未掺杂 Sb₂O₃ 的 SM-3 和含 1%MnO₂ 和 1%Sb₂O₃ 的 SMS-2-3 试样的室温电阻率超出量程范围, 室温电阻率均在图 4-1 中的虚线以上。由此看出, SMS-2 系列 SnO₂ 基电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb₂O₃ 含量的增加先降低后增加。掺杂 0.1%Sb₂O₃ 时, SMS-2-1 的室温电阻率下降至 10⁴Ω·cm; 当 Sb₂O₃ 的含量增加至 0.5% 时, SMS-2-2 样品的室温电阻率达到极小值; 进一步增加 Sb₂O₃ 的含量到 1.0%, SMS-2-3 样品的室温电

阻率显著地增加，超出了仪器的测量范围值。

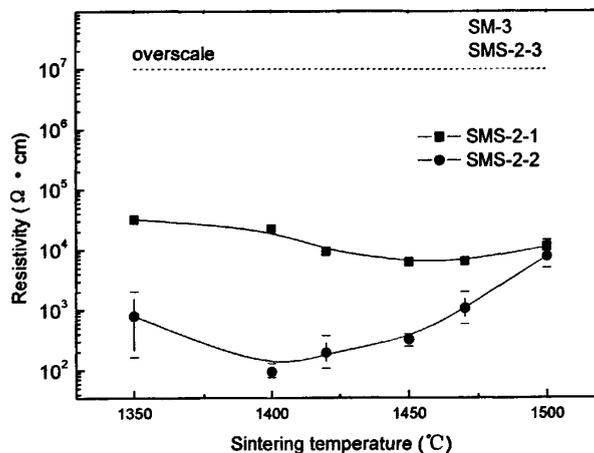


图 4-1 试样 SMS-2 系列样品的室温电阻率随烧结温度的变化曲线

Fig.4-1 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics with 1.0%MnO₂ and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at different temperatures

从图 4-1 可以看出, 含 1%MnO₂ 和 0.1%Sb₂O₃ 的 SMS-2-1 样品和含 0.5%MnO₂ 和 1%Sb₂O₃ 的 SMS-2-2 样品的室温电阻率都随着烧结温度增加先下降再升高。当 Sb₂O₃ 的含量为 0.1% 时, SMS-2-1 样品的室温电阻率随着烧结温度的增加先降低至极小值 6395Ω·cm (1450℃), 进一步升高烧结温度, 室温电阻率开始增大。当 Sb₂O₃ 的含量为 0.5% 时, 在 1400℃ 获得的 SMS-2-2 样品的室温电阻率为极小值 96.1Ω·cm。进一步增加烧结温度, SMS-2-2 样品的室温电阻率开始显剧增大。

4. 2. 2 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的温阻特性

4. 2. 2. 1 Sb₂O₃ 对 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的温阻特性的影响

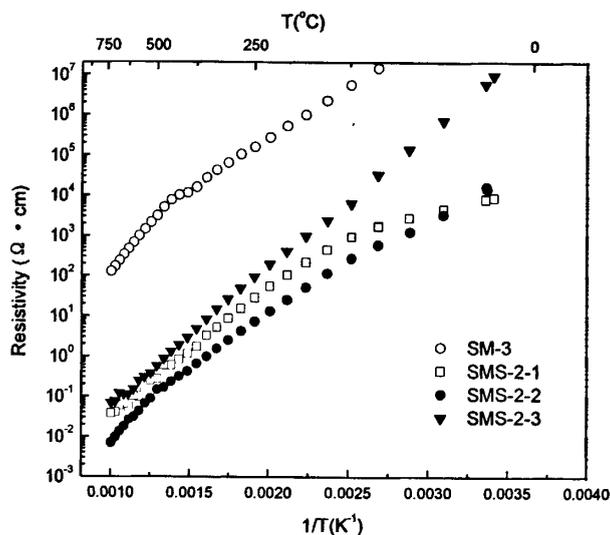


图 4-2 试样 SMS-2 系列样品的温阻特性（烧结温度为 1500℃）

Fig.4-2 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1500℃ for 2h

图 4-2 显示的是在 1500℃保温 2h, MnO_2 含量为 1.0%, Sb_2O_3 的含量分别为 0, 0.1, 0.5, 1.0% 的 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的温阻特性。从图中可以看出, 材料表现出半导体性质, 随着温度的升高, Sb_2O_3 对 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷样品的电阻率与温度呈指数关系下降。

半导体陶瓷的电阻率与温度满足以下关系式^[26]:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_A / kT) \quad (4-1)$$

式中的 ρ 为电阻率, k 为波尔兹曼常数, T 为环境温度, E_A 为导电活化能。导电活化能与温阻曲线 $\ln(\rho) - 1/T$ 的斜率呈正比, 反映电阻率随温度的下降幅度的大小^[81]。

从图 4-2 中可以看出, Sb_2O_3 的加入影响 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷温阻曲线的斜率。温阻曲线的斜率随着 Sb_2O_3 的含量先降低再逐渐增加。当掺杂 0.1% Sb_2O_3 时, SMS-2-1 电极陶瓷的导电活化能显著降低。进一步增加 Sb_2O_3 的

含量, $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能逐渐升高, 如 Sb_2O_3 的含量为 0.5%和 1.0%, SMS-2-2 样品和 SMS-2-3 样品。

4. 2. 2. 2 烧结温度对 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷温阻特性的影响

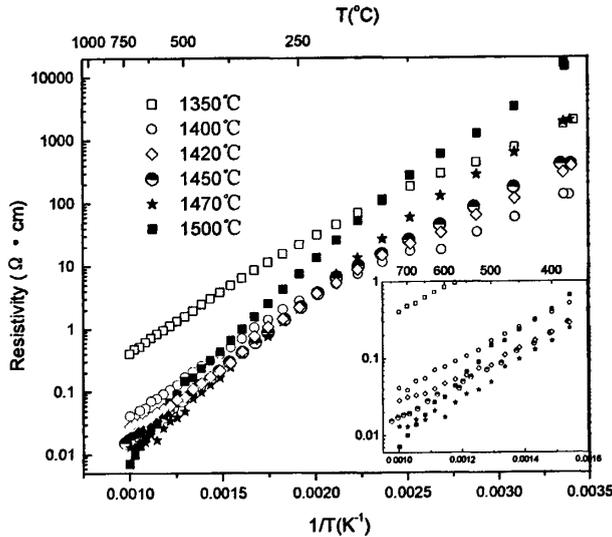


图 4-3 不同烧结温度下获得的 SMS-2-2 样品的温阻曲线

Fig.4-3 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ceramics doped with 1.0% MnO_2 and 0.5% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

图 4-3 显示的是在不同烧结温度下含 1.0% MnO_2 和 0.5% Sb_2O_3 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的温阻曲线。从图中可以看出, 在不同烧结温度下获得的 SMS-2-2 样品表现出半导体的性质, 电阻率随着温度呈指数关系下降。导电活化能随着烧结温度升高呈增加趋势。

4. 2. 3 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电机理

材料的电阻率与载流子浓度、迁移率存在以下关系式^[115]:

$$\rho = 1/(n\mu e) \tag{4-2}$$

式中 ρ 为电阻率, 单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$, n 为载流子浓度, 单位为 cm^{-3} , μ 为载流子迁移率, 单位为 cm^2/Vs , e 为电子电荷, 单位为 C 。

当温度升到约 500°C , Sb_2O_3 转变为 Sb_2O_4 (可以看成 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$) [89,107], 如式 (3-6), Sb^{5+} 取代 SnO_2 中的 Sn^{4+} 发生取代反应 (如式 3-7) 形成额外电子增加样品的载流子浓度, 降低 SnO_2 基电极陶瓷的室温电阻率, 如 SMS-2-1。当 Sb_2O_3 含量增加至 0.5% 时, Sb_2O_3 含量的增加使得载流子浓度增加, 导致 SMS-2-2 的室温电阻率进一步降低。进一步增加 Sb_2O_3 的含量, 当 Sb_2O_3 的含量为 1% 时, SMS-2-3 试样的相对密度的急剧下降 (如图 3-9), 引起载流子和杂质的相遇机会越来越多, 杂质离子对电子的散射加强, 载流子的迁移率降低 [108,109], 造成含 1% MnO_2 和 1% Sb_2O_3 的 SMS-2-3 试样的室温电阻率急剧升高。故 SnO_2 -1% MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的增加先减小后增加。这与前面图 4-1 中室温电阻率随 Sb_2O_3 含量的变化规律一致。

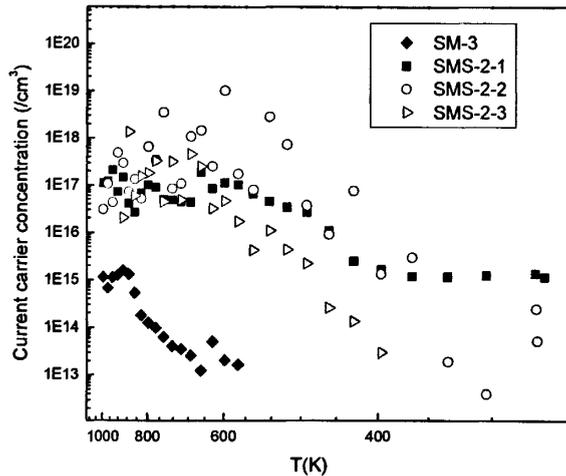


图 4-4 SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的载流子浓度 (烧结温度为 1500°C)

Fig. 4-4 Current carrier concentrations of SnO_2 ceramics doped with 1.0% MnO_2 and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1500°C for 2h

SnO_2 - MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷霍尔系数的测量值为负值 (文中没有给出), 说

明 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的主要导电载流子为额外电子。图 4-4 显示的是烧结温度为 1500°C ， MnO_2 的含量为 1%， Sb_2O_3 的含量分别为 0，0.1%，0.5%，1% 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的载流子浓度随温度的变化曲线。可以看出，0.1% Sb_2O_3 掺杂大幅度地增加了 SMS-2-1 样品载流子的浓度。当 Sb_2O_3 含量为 0.5% 时，虽 SMS-2-2 样品载流子浓度的增加不明显。当 Sb_2O_3 进一步增加到 1%，SMS-2-3 样品的载流子浓度没有升高反而降低。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中的 Sb_2O_3 在烧结过程中有两种价态，即 Sb^{5+} 离子和 Sb^{3+} 离子^[88,89,107]。随着 Sb_2O_3 含量的增加， Sb^{5+} 离子的施主掺杂形成的能级与 Sb^{3+} 离子的受主掺杂形成的能级发生缔合现象^[108,109]，此时可以看出 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的载流子浓度与 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值有关。

根据能带理论，掺杂会改变半导体的能带结构，如图 4-5 所示，对于掺杂的半导体材料而言，在理论上导电活化能反映的是掺杂的能级^[26]。当未掺杂 Sb_2O_3 时，低价态 Mn 离子的受主掺杂使得 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ 陶瓷的导电活化能较大。少量 Sb_2O_3 掺杂后， Sb^{5+} 离子的施主掺杂使得含 1% MnO_2 和 0.1% Sb_2O_3 的 SMS-2-1 样品的导电活化能大幅度下降。当进一步增加 Sb_2O_3 的含量， Sb^{3+} 的浓度不可忽略。 Sb^{3+} 和低价态的锰离子在 SnO_2 中的取代反应形成的受主能级和 Sb^{5+} 在 SnO_2 中的取代反应形成施主能级发生缔合，造成导电活化能未随着 Sb_2O_3 含量进一步下降，而是升高，这与图 4-2 显示的温阻曲线斜率的变化结果一致。

根据本文前面的研究结果表明，随着烧结温度的增加，低价态 Mn 离子在 SnO_2 晶格的固容量增加。低价态 Mn 离子在 SnO_2 的取代反应形成的受主能级与 Sb^{5+} 离子在 SnO_2 的取代反应形成的施主能带的缔合作用增加。所以随着烧结温度的升高，SMS-2-2 样品导电活化能逐渐增加，这与图 4-3 显示的 SMS-2-2 样品温阻曲线的斜率的变化规律一致。

综上所述， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电机制解释如下： $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的电阻率与 MnO_2 和 Sb_2O_3 的添加含量以及 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值有关。 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值影响载流子浓度， MnO_2 和 Sb_2O_3 的含量影响载流子的迁移率，在 Sb_2O_3 掺杂含量为 0.1% 和 0.5% 时， $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值的影响为主导因素。当 Sb_2O_3 掺杂含量为 1% 时，添加剂含量的影响为主导因素。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能与添加剂的阳离子价态变化密切相关，低价态 Mn 离子和 Sb^{3+} 在 SnO_2 晶格中的受主掺杂；二是 Sb^{5+} 在 SnO_2 晶格中的施主掺杂。

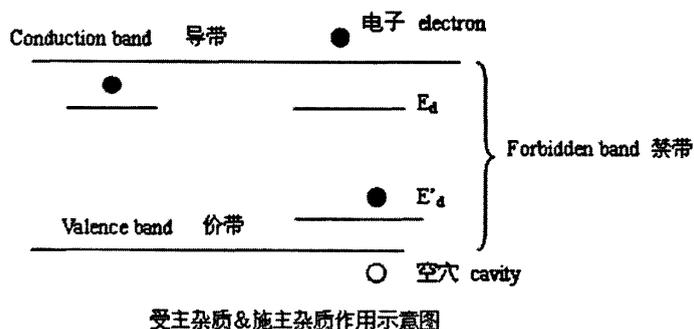


图 4-5 受主杂质与施主杂质作用示意图^[26]

Fig.4-5 Schematic diagram of acceptor band and donor band

4.3 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的电学性能

4.3.1 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的室温电阻率

在本研究中，只掺杂 CuO 的 SnO₂ 基陶瓷试样在室温下为绝缘电阻，其室温电阻率超出现有仪器的测量范围值。说明 CuO 的加入对 SnO₂ 基陶瓷的致密化有很大帮助，对其室温电阻率的改善没有明显的促进作用。

图 4-6 显示的是不同烧结温度下 CuO 的含量为 0.5%，Sb₂O₃ 的含量分别为 0.1，0.5，1% 的 SCS-2 系列 SnO₂ 基电极陶瓷的室温电阻率。从图中可以看出，随着 Sb₂O₃ 的加入，SnO₂-0.5CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的室温电阻率先降低后增加。当 Sb₂O₃ 的含量为 0.1% 时，SCS-1-1 样品的室温电阻率降低至 10³~10⁴Ω·cm 之间。当 Sb₂O₃ 的含量增加至 0.5% 时，SCS-1-3 样品的室温电阻率进一步降低至 10²~10¹Ω·cm 之间；进一步增加 Sb₂O₃ 的含量到 1%，SCS-1-5 样品的室温电阻率反而升高至 10¹~10²Ω·cm 之间。

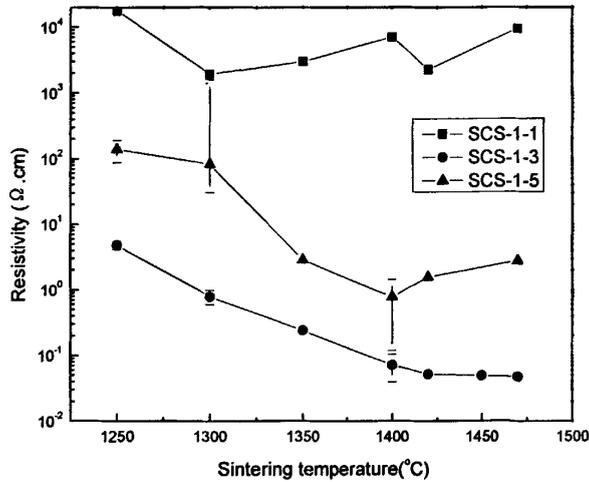


图 4-6 SnO₂-0.5CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的室温电阻率

Fig.4-6 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 0.5%CuO and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at different temperatures

SnO₂-0.5CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的室温电阻率随着烧结温度的升高表现出不同的规律，当 Sb₂O₃ 的含量为 0.1%时，SCS-1-1 样品的室温电阻率随烧结温度的规律性不明显。当 Sb₂O₃ 的含量为 0.5%时，SCS-1-3 样品在 1300℃时的室温电阻率为极大值 4.80Ω·cm，随着烧结温度升高呈明显的下降趋势，当烧结温度超过 1400℃，SCS-1-3 样品的室温电阻率随烧结温度变化不明显，在 1470℃时室温电阻率为极小值 4.72×10⁻²Ω·cm。当 Sb₂O₃ 的含量为 1%时，SCS-1-5 样品的室温电阻率随烧结温度先降低，再升高。在 1400℃时室温电阻率为极小值 0.78Ω·cm。

图 4-7 显示的是在不同烧结温度下的 CuO 的含量为 1%，Sb₂O₃ 的含量分别为 0.1%，0.5%，1%的 SCS-2 系列 SnO₂ 基电极陶瓷的室温电阻率。由于未掺杂 Sb₂O₃ 的 SC-3 样品的室温电阻率超出测量范围，结合图 4-8 中显示的室温电阻率结果可知，SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb₂O₃ 含量升高先降低再升高。当 Sb₂O₃ 的含量 0.1%时，SCS-2-1 电极陶瓷样品的室温电阻率随着烧结温度基本不变，当烧结温度超过 1400℃，SCS-2-1 电极陶瓷样品的室温电阻率随着烧结温度的升高呈增加趋势。当 Sb₂O₃ 的含量 0.5%时，SCS-2-2 样品的室温

电阻率随着烧结温度的升高呈下降趋势。在 1470℃时为极小值 $3.59 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 Sb_2O_3 的含量 1%时, SCS-2-5 样品的室温电阻率随着烧结温度的升高先降低, 在 1400℃时为极小值 $2.62 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 进一步增加烧结温度, 室温电阻率缓慢升高。

从图 4-7 可以看出, 当烧结温度为 1250℃时, $98.5\text{SnO}_2\text{-}1\text{CuO}\text{-}0.5\text{Sb}_2\text{O}_3$ 样品的室温电阻率 ($8.82 \Omega \cdot \text{cm}$) 比 $98\text{SnO}_2\text{-}1\text{CuO}\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的室温电阻率 ($98.1 \Omega \cdot \text{cm}$) 高, 而在更高烧结温度下, $98.5\text{SnO}_2\text{-}1\text{CuO}\text{-}0.5\text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的室温电阻率比 $98\text{SnO}_2\text{-}1\text{CuO}\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3$ 样品的室温电阻率要高, 这是由于在 1250℃下的 SCS-2-5 样品的低致密度 (只有 75.32%, 如图 3-21 所示) 造成的。表明 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的显微结构对电阻率的影响不容忽视。

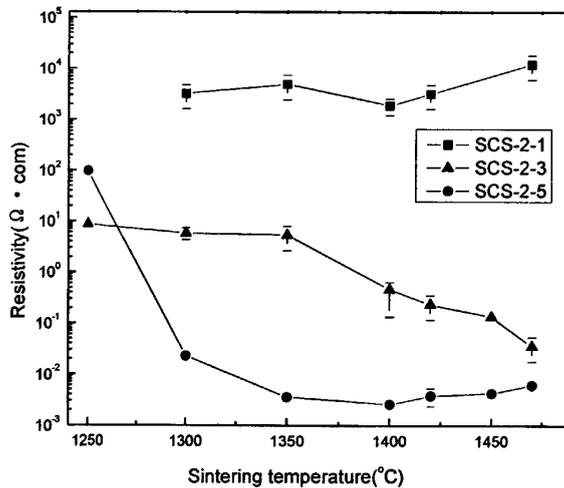


图 4-7 $\text{SnO}_2\text{-}1\text{CuO}\text{-}\text{Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率

Fig.4-7 Resistivity at room temperature of SnO_2 ceramics doped with 1.0%CuO and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at different temperatures

4.3.2 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的温阻特性

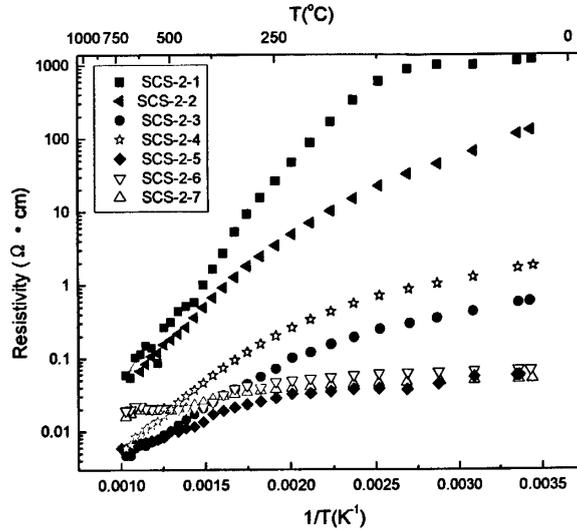


图 4-8 SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的温阻特性（烧结温度为 1400℃）

Fig.4-8 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO₂ ceramics doped with 1.0% CuO and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at 1400℃ for 2h

图 4-8 显示的是在 1400℃保温 2h，CuO 含量为 1.0%，Sb₂O₃ 的含量分别为 0.1%，0.25%，0.5%，0.75%，1.0%，2.0%，5.0%的 SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的温阻曲线。从图中可以看出，样品表现出半导体的特性，电阻率随着温度呈指数形式下降。SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的导电活化能随着 Sb₂O₃ 含量降低。少量的 Sb₂O₃ 掺杂时，如 0.1%，0.25%，SCS-2-1 与 SCS-2-2 样品的电阻率随温度下降趋势明显，如 SCS-2-1 样品的室温电阻率为 $1.21 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ，700℃时电阻率降至 $6.01 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，电阻率的下降幅度约为 4×10^5 。进一步增加 Sb₂O₃ 的含量，SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷电阻率的下降幅度明显降低。含 1.0%CuO 和 0.75%Sb₂O₃ 的 SCS-2-4 样品的室温电阻率为 $0.61 \Omega \cdot \text{cm}$ ，700℃的电阻率降低至 $5.95 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。含 1.0%CuO 和 1.0%Sb₂O₃ 的 SCS-2-5 样品的室温电阻率为 $5.87 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ，700℃时电阻率下降至 $5.96 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。含 1.0%CuO 和 2%Sb₂O₃

的 SCS-2-6 样品的室温电阻率为 $6.99 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ， 700°C 时电阻率降至 $1.94 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

$\text{SnO}_2\text{-1CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的室温电阻率和 700°C 时电阻率随着 Sb_2O_3 含量的增加先降低再升高。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷温阻曲线的导电活化能随着 Sb_2O_3 含量的增加而下降。

4.3.3 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电机理

4.3.3.1 Sb_2O_3 对 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电性能的影响

根据公式 (4-2) 可知，材料的电阻率与载流子浓度以及迁移率有关。其中载流子的种类以及浓度与晶格的掺杂离子的种类及其价态有关^[26]。在 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中，固溶在 SnO_2 晶格的离子主要为 Sb 离子^[88,107,109]。

表 4-1 SCS-1 系列与 SCS-2 系列样品的室温载流子浓度 (cm^{-3})

Tab.4-1 Current carrier concentrations at room temperature of SCS-1 and SCS-2 system samples sintering at different temperatures

Sintering temperature ($^\circ\text{C}$)	1350	1400	1420
SCS-1-3	1.11×10^{19}	-1.01×10^{20}	-1.37×10^{20}
SCS-2-3	-1.1×10^{20}	-6.35×10^{19}	-1.11×10^{20}
SCS-1-5	7.15×10^{18}	-1.98×10^{20}	-8.58×10^{19}
SCS-2-5	-2.49×10^{20}	-2.89×10^{20}	-1.97×10^{20}

表 4-1 显示的是 CuO 的含量为 0.5%， Sb_2O_3 的含量分别为 0.5%，1% 的 SCS-1 系列样品的室温载流子浓度和 CuO 的含量为 1%， Sb_2O_3 的含量分别为 0.5%，1% 的 SCS-2 系列样品的室温载流子浓度。可以看出，除在 1350°C 下获得的 SCS-1-3 以及 SCS-1-5 样品的载流子浓度为正值以外，其他烧结温度下获得的样品的载流子的浓度为负值表明导电载流子主要为额外电子。不同烧结温度下获得的 SCS-2-5 样品中的 Sb 离子存在两种价态，即 Sb^{5+} 和 Sb^{3+} ^[88,107,109]。从表 4-1 可以看出，不同烧结温度下获得含 1%CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品的载流子浓度

不同，是由于不同烧结温度下获得的 SCS-2-5 样品的 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值改变造成。

在 1470°C 下获得的 SCS-2-5 样品的载流子浓度为 $5.45 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，与 1350°C ， 1400°C 和 1420°C 获得的 SCS-2-5 样品的载流子浓度（表 4-1）相比，载流子浓度明显增加，这是由于 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值的增加造成的。在 1470°C 获得的 SCS-2-5 样品的晶胞参数变小（见表 3-7）也可以表明 1470°C 时 SCS-2-5 样品的 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值增加。所以 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值大小决定 SCS-2-5 样品的载流子浓度。

4.3.3.2 CuO 对 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电性能的影响

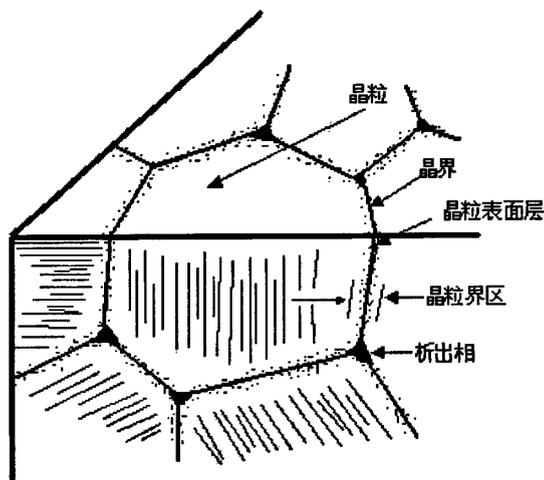


图 4-9 多晶电子陶瓷显微结构的示意图^[81]

Fig.4-9 Schematic diagram of microstructure of polycrystalline ceramics

分析以上的结果可以看出，虽然在 1470°C 下 SCS-2-5 样品的载流子浓度增加，但其室温电阻率比 1400°C 和 1420°C 获得的 SCS-2-5 样品的电阻率不是降低，而是增加。这是由于在 1470°C 获得的 SCS-2-5 样品的载流子迁移率 ($1.84 \text{cm}^2/\text{Vs}$) 降低造成的。说明 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的载流子迁移率对电阻率的影响不容忽视。

多晶陶瓷的低温电阻率主要是导电载流子在晶粒间的迁移速率受到阻碍造

成的(如图 4-9 所示)^[81,110]。由导电晶粒和晶界相组成的 SnO₂ 基电极陶瓷也存在在固固界面的相关特性^[108,114,116]。SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的界面区域富集的主要为富 Cu 相,所以 CuO 的含量对载流子的迁移率必然有影响。从表 4-2 可以看出,当 Sb₂O₃ 的含量为 0.5%时,含 0.5%CuO 的 SCS-1-3 样品和含 1%CuO 的 SCS-2-3 样品的迁移率随着 CuO 含量的增加而显著降低。表明了 SnO₂ 晶粒之间的富 Cu 相阻碍了导电载流子在晶粒间的迁移速率,降低了载流子的迁移率,提高了样品的室温电阻率。

当 Sb₂O₃ 的含量为 1%时,CuO 含量的增加使得 SCS-2-5 的迁移率比 SCS-1-5 的迁移率大很多,由于 SCS-1-5 的致密度太低,高的气孔率使得 SCS-1-5 样品颗粒之间的接触区域减小,在晶粒接触区域的富 Cu 相对导电载流子的迁移率起阻碍作用,降低了载流子的迁移率。

表 4-2 SCS-1 系列与 SCS-2 系列样品的室温迁移率 (cm²/Vs)

Tab.4-2 Carrier mobility at room temperature of SCS-1 and SCS-2 system samples sintering at different temperatures

Sintering temperature (°C)	1350	1400	1420
SCS-1-3	2.32	0.87	0.87
SCS-2-3	0.01	0.21	0.24
SCS-1-5	0.30	0.04	0.05
SCS-2-5	7.05	8.25	8.28

由以上的分析可, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的室温电阻率的变化规律与 Sb⁵⁺/Sb³⁺ 比值以及晶界富铜相的含量有关。Sb⁵⁺/Sb³⁺ 比值决定 SnO₂-CuO- Sb₂O₃ 电极陶瓷的载流子浓度, Sb⁵⁺/Sb³⁺ 比值增加,载流子浓度增加, Sb⁵⁺/Sb³⁺ 比值降低,载流子降低。晶界富铜相阻碍样品的载流子迁移速率。

4.4 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷温阻特性

4.4.1 Sb₂O₃ 对 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷温阻特性的影响

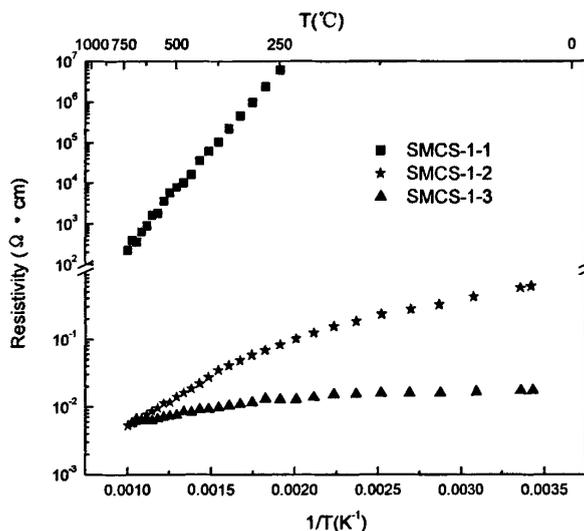


图 4-10 SMCS-1 系列样品的温阻特性（烧结温度为 1500℃）

Fig.4-10 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO₂ ceramics doped with 0.25%MnO₂, 0.75%CuO and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at 1500℃ for 2h

图 4-10 表示的是烧结温度为 1500℃，MnO₂ 的含量为 0.25%，CuO 的含量为 0.75%，Sb₂O₃ 的含量分别为 0，0.5%，1%的 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的温阻曲线。从图中可以看出，随着 Sb₂O₃ 的含量的增加，SnO₂-0.25MnO₂-0.75CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电活化能呈下降的趋势。与 SnO₂-1CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电活化能随 Sb₂O₃ 的含量的变化规律相似。说明少量 MnO₂ 未显著影响 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电活化能与 Sb₂O₃ 含量之间的关系。当 Mn: Cu=1: 3 时，SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电机制与 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的导电机制相似。

4.4.2 烧结温度对 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷温阻特性的影响

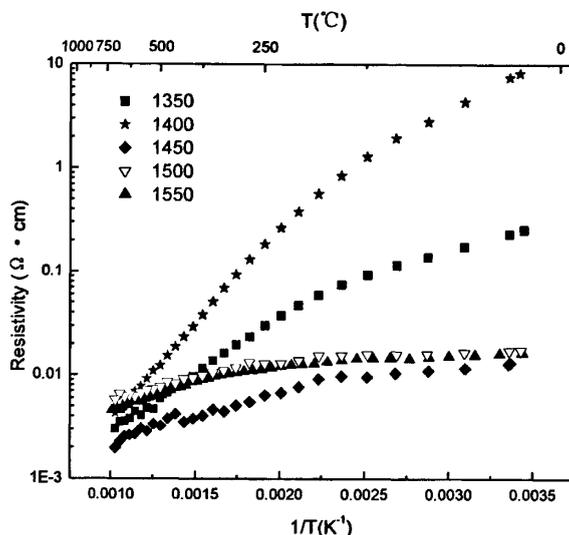


图 4-11 不同烧结温度下获得的 SMCS-1-3 样品的温阻曲线

Fig.4-11 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO_2 ceramics doped with 0.25% MnO_2 , 0.75% CuO and 1.0% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

图 4-11 显示的是在不同烧结温度下的含 0.25% MnO_2 , 0.75% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 样品的温阻曲线。从图中可以看出, 不同烧结温度得到的 SMCS-1-3 样品的导电活化能较低, 但比 98 $\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能略有提高。表明 MnO_2 加入提高了 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷导电活化能。

图 4-12 显示的是在不同烧结温度下 MnO_2 的含量为 0.5%, CuO 的含量为 0.5%, Sb_2O_3 的含量为 1% 的 SMCS-2-3 样品的温阻曲线。可以看到, 与含 0.5% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品和含 0.25% MnO_2 , 0.75% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SMCS-1-3 样品相比, SMCS-2-3 样品的室温电阻率和导电活化能大幅度提高。说明 MnO_2 加入提高了 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和导电活化能。随着 MnO_2 含量的增加, 低价态 Mn 离子与 SnO_2 的取代反应产生的受主能级的作用越来越明显。这也表明了 SMCS-2-3 样品的导电性能可能是低价态锰离子的掺杂、晶界富锰相和富铜相阻碍载流子的迁移率以及不同价态 Sb 离子的掺杂共同

作用的结果。

随着 MnO_2 含量的增加, $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和导电活化能同时增加。即 SCS-2-5、SMCS-1-3 具有很低的室温电阻率和导电活化能; SMS-2-2、SMCS-2-3 具有相对较高的室温电阻率和导电活化能。所以 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的 725°C 时电阻率均能达到 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 数量级。

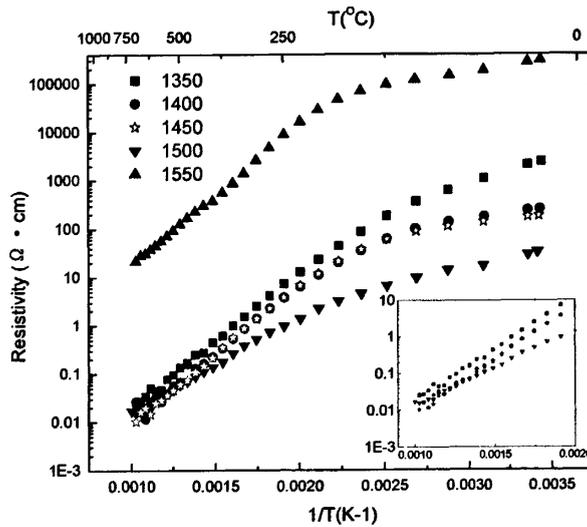


图 4-12 不同烧结温度下 SMCS-2-3 样品温阻曲线

Fig. 4-12 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO_2 ceramics doped with 0.5% MnO_2 , 0.5% CuO and 1.0% Sb_2O_3 sintering at different temperatures

4.5 热处理工艺对 SnO_2 基电极陶瓷电学性能的影响

图 4-13 和图 4-14 分别显示的是不同烧结温度下获得的含 1% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品在 725°C 下空气热处理前后的温阻曲线。可以看出, 处理前后的 SCS-2-5 样品的电阻率随着温度呈下降的趋势, 表现出半导体的导电特性。表 4-3 和表 4-4 为热处理前后 SCS-2-5 样品的室温电阻率和 725°C 电阻率。可以看出, 热处理后 SCS-2-5 样品的室温电阻率降低, 725°C 时电阻率升高。

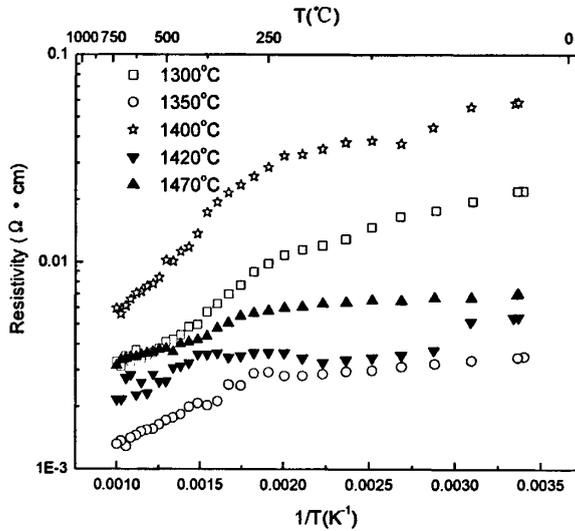


图 4-13 不同烧成温度下 SCS-2-5 样品的温阻曲线
(未经过 725°C 下热处理的样品)

Fig.4-13 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of $98\text{SnO}_2-1\text{CuO}-1\text{Sb}_2\text{O}_3$ ceramics sintering at different temperatures without heat treatment in air at 725°C

经过 725°C 下空气热处理后 SCS-2-5 样品的结构不会发生明显变化。电阻率的变化是由于部分 Sb 离子在空气气氛下热处理过程中发生了价态的变化所引起的。也就是说，在 725°C 空气气氛下做热处理时，SCS-2-5 样品中的部分 Sb^{3+} 会被空气中的 O_2 氧化成 Sb^{5+} 。导致经过热处理后的 SCS-2-5 样品中 $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值升高， Sb^{3+} 在 SnO_2 晶格中的取代反应形成的受主能级与 Sb^{5+} 在 SnO_2 晶格中的取代反应形成的施主能级的缔合现象减少^[107]， $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比值的增加提高了样品的载流子浓度和（如图 4-15 所示），经过热处理后样品晶界富 Cu 相析出降低载流子的迁移率（如图 4-16 所示）。载流子浓度和迁移率共同决定了 SCS-2-5 样品室温电阻率的降低和 725°C 时电阻率的升高。

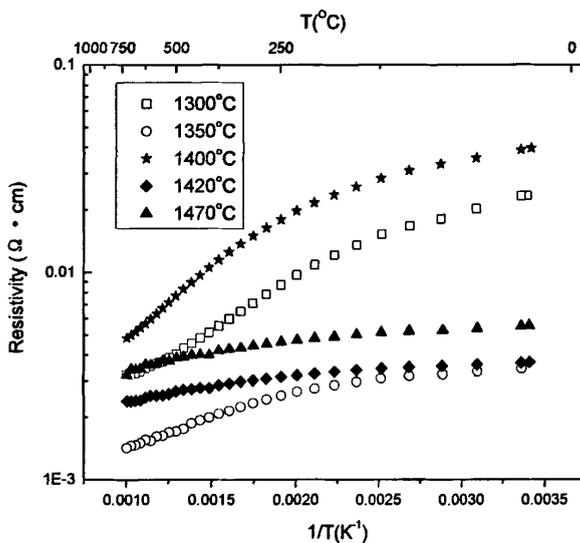


图 4-14 不同烧成温度下 SCS-2-5 样品的温阻特性
(经过 725°C 下热处理的样品)

Fig.4-14 Characteristic of $\ln(\rho) - 1/T$ of SnO_2 ceramics doped with 1.0%CuO and 1.0% Sb_2O_3 sintering at different temperatures after heat treatment in air at 725°C

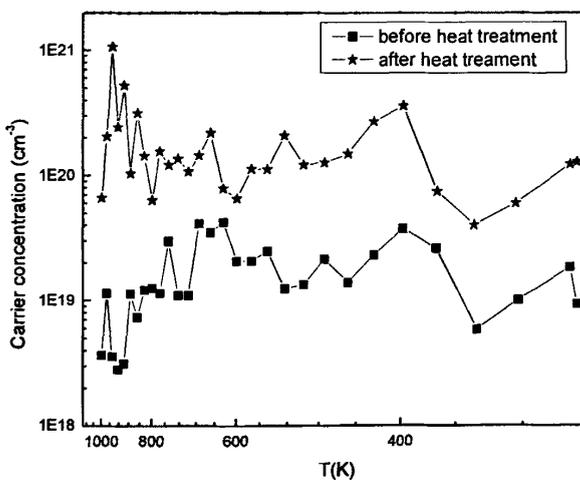


图 4-15 热处理前后 SCS-2-5 样品的载流子浓度 (烧结温度 1300°C)

Fig.4-15 Current carrier concentrations of SnO_2 ceramics doped with 1.0%CuO and 1.0% Sb_2O_3 sintering at 1300°C before and after heat treatment in air at 725°C

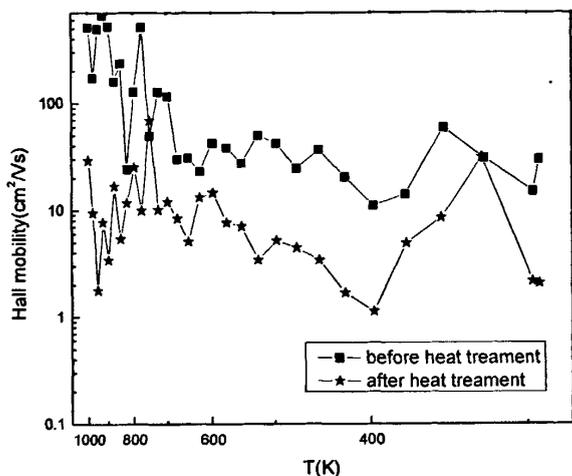


图 4-16 热处理前后 SCS-2-5 样品的霍尔迁移率 (烧结温度 1300℃)

Fig.4-16 Hall mobility of SnO₂ ceramics doped with 1.0%CuO and 1.0%Sb₂O₃ sintering at 1300℃ before and after heat treatment in air at 725℃

表 4-3 经过热处理前后的 SCS-2-5 样品的室温电阻率 (Ω·cm)

Tab.4-3 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 1.0%CuO and 1.0%Sb₂O₃ at different temperatures after and before heat treatment in air at 725℃

烧结温度 (℃)	1300	1350	1400	1420	1470
热处理前	2.21×10^{-2}	3.49×10^{-3}	5.87×10^{-2}	5.43×10^{-3}	6.93×10^{-3}
热处理后	2.35×10^{-2}	3.45×10^{-3}	3.96×10^{-2}	3.67×10^{-3}	5.51×10^{-3}

表 4-4 经过热处理前后的 SCS-2-5 样品的 725℃时电阻率 (Ω·cm)

Tab.4-4 Resistivity at 725℃ of SnO₂ ceramics doped with 1.0%CuO and 1.0%Sb₂O₃ after and before heat treatment in air at 725℃

烧结温度 (℃)	1300	1350	1400	1420	1470
热处理前	2.84×10^{-3}	1.32×10^{-3}	5.96×10^{-3}	2.17×10^{-3}	3.16×10^{-3}
热处理后	3.03×10^{-3}	1.43×10^{-3}	4.84×10^{-3}	2.40×10^{-3}	3.21×10^{-3}

4.6 小结

1. $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的升高先降低再升高， $98.5\text{SnO}_2\text{-1MnO}_2\text{-0.5Sb}_2\text{O}_3$ 室温电阻率为极小值 $96.13\Omega\cdot\text{cm}$ 。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷为负的温阻特性，导电活化能随着 Sb_2O_3 的含量先降低再增加，随着烧结温度呈增加的趋势。其导电机理与两个方面有关：一为低价态 Mn 离子和 Sb^{3+} 对 SnO_2 晶格的受主掺杂；二是 Sb^{5+} 对 SnO_2 晶格的施主掺杂。
2. $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和 700°C 时电阻率随着 Sb_2O_3 含量的升高先降低后升高，当 Sb_2O_3 的含量等于 CuO 时， $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 的室温电阻率为极小值。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷为负的温阻特性。 $\text{SnO}_2\text{-1CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能随着 Sb_2O_3 含量降低。 $98\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 陶瓷的 700°C 时的电阻率为极小值 $1.32\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 。电阻率由以下两个方面控制：晶粒间界的富 Cu 相阻碍导电载流子的迁移率； $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值决定载流子的浓度。
3. 随着 MnO_2 含量增加， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和导电活化能同时增加。随着 Sb_2O_3 含量增加， $\text{SnO}_2\text{-0.25MnO}_2\text{-0.75CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能呈下降的趋势。
4. 725°C 下空气热处理后， $\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率降低， 725°C 时电阻率升高。样品的载流子浓度升高，载流子迁移率降低。导电活化能下降。主要是由于 Sb^{3+} 在热处理过程被氧化成 Sb^{5+} 造成。

第5章 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能

5.1 引言

陶瓷材料腐蚀研究的主要内容包括：材料的腐蚀性能、材料的抗腐蚀机理以及腐蚀后材料性能的评估等方面^[118]。 SnO_2 基电极陶瓷的工作条件是直接与高温玻璃溶液接触，所以其抗玻璃液侵蚀性能的测量非常重要。含不同添加体系的 SnO_2 基电极陶瓷材料在不同的玻璃液中侵蚀速率已经被测量^[91-93]。但关于 SnO_2 基电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀的机理研究未见太多报道。

电极材料在高温玻璃溶液中经过长时间腐蚀后，其固有的导电特性也是值得关注的重要性能。经过高温热处理后的 SnO_2 基电极陶瓷样品的电性能稳定性已有报道^[91]，但经过高温玻璃溶液腐蚀后的 SnO_2 基电极陶瓷材料的电性能的研究未见报道。

本章首先测量 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷材料在钠钙玻璃溶液中的玻璃液侵蚀速率。重点分析 SnO_2 基电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀机理。最后研究 SnO_2 基电极陶瓷被高温玻璃液腐蚀后室温电阻率的变化，并对 SnO_2 基电极陶瓷的电性能稳定性进行实验评估。

5.2 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能

5.2.1 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率

图 5-1 表示的是在 1400°C 下的 MnO_2 含量为 1%， Sb_2O_3 的含量分别为 0，0.1%，0.5%，1% 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品在 1200°C 钠钙玻璃溶液中腐蚀 100h 后的玻璃液侵蚀速率。从图中可以看出， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率随着 Sb_2O_3 含量升高先降低再升高。未掺杂 Sb_2O_3 时，含 1% MnO_2 的 SM-3 样品的玻璃液侵蚀速率为 $6.59 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 。当掺杂 0.1% Sb_2O_3 时， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率大幅度降低，达到极小值

2.54×10^{-4} mm/h。当 Sb_2O_3 的含量增大为 0.5%，SMS-2-2 陶瓷样品的玻璃液侵蚀速率增大，为 4.67×10^{-4} mm/h。当 Sb_2O_3 的含量为 1% 时，SMS-2-3 样品的玻璃液侵蚀速率为 4.06×10^{-4} mm/h。SMS-2-3 样品的相对密度仅为 74.17%（如图 3-9），陶瓷样品存有大量的气孔，经玻璃液侵蚀后，SMS-2-3 晶间气孔充满玻璃液（如图 5-3d），所以 SMS-2-3 样品的玻璃液侵蚀速率不能真实地反映其抗玻璃液侵蚀能力。

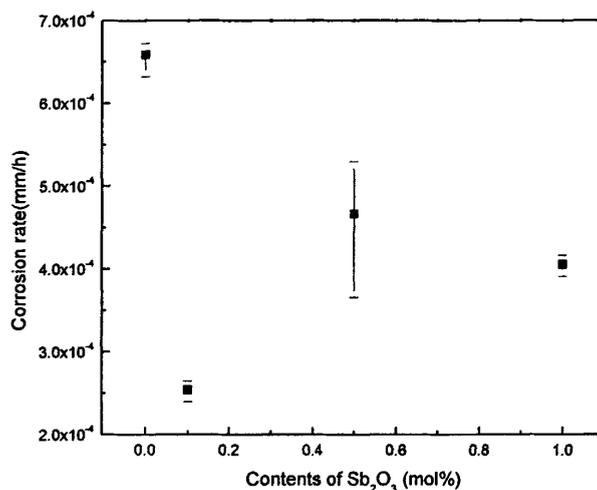


图 5-1 SnO_2 - 1MnO_2 - Sb_2O_3 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率
(烧结温度为 1400°C ，腐蚀条件为 $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$)

Fig.5-1 Corrosion rates of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1400°C after corrosion at 1200°C for 100h

图 5-2 显示的是在不同烧结温度下获得的含 1% MnO_2 和 0.5% Sb_2O_3 的 SMS-2-2 陶瓷样品经 1200°C 钠钙玻璃液腐蚀 100h 后的玻璃液侵蚀速率。从图中可以看出，当烧结温度为 1500°C 时，SMS-2-2 样品的侵蚀速率达到极大值 1.8×10^{-3} mm/h。当烧结温度低于 1470°C 时，SMS-2-2 样品的玻璃液侵蚀速率随着烧结温度的升高呈缓慢上升，为 $4.67 \sim 5.90 \times 10^{-4}$ mm/h。

从以上结果可以看出，当 MnO_2 的含量为 1% 时， Sb_2O_3 的含量为 0.1~0.5%

时， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品具有良好的抗玻璃液侵蚀能力。

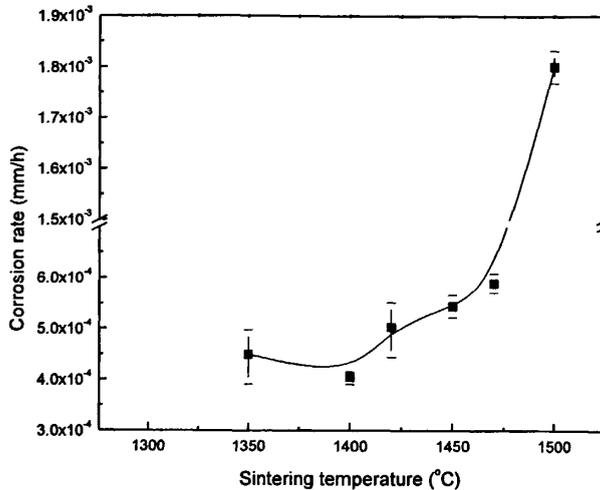


图 5-2 SMS-2-2 样品的玻璃液侵蚀速率

Fig.5-2 Corrosion rates of SnO_2 ceramics doped with 1% MnO_2 and 0.5% Sb_2O_3 sintering at different temperatures after corrosion at 1200°C for 100h

5. 2. 2 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷经玻璃溶液侵蚀后的显微结构

图 5-3 为烧结温度为 1400°C 保温 2h 时， MnO_2 含量为 1%， Sb_2O_3 的含量分别为 0，0.1%，0.5%，1% 的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷经 1200°C 的钠钙玻璃液腐蚀 100h 后的显微结构图片。图中浅色区域为 SnO_2 陶瓷颗粒，深色区域为玻璃溶液。从图中可以看出，玻璃液相主要分布在晶间区域。当未掺杂 Sb_2O_3 时，含 1% MnO_2 的 SM-3 的晶间区域存在大量富集相，EDS 的结果表明这些富集相含有 Mn 和 Si 等元素，说明原来晶间的富锰相被玻璃液腐蚀。当 Sb_2O_3 为 0.1% 时，SMS-2-1 样品颗粒之间的富集相的含量减少。当 Sb_2O_3 的含量为 0.5% 时，SMS-2-2 样品颗粒之间的玻璃相增多。当 Sb_2O_3 的含量为 1%，SMS-2-3 样品颗粒之间的玻璃相进一步增多，形成连贯相。

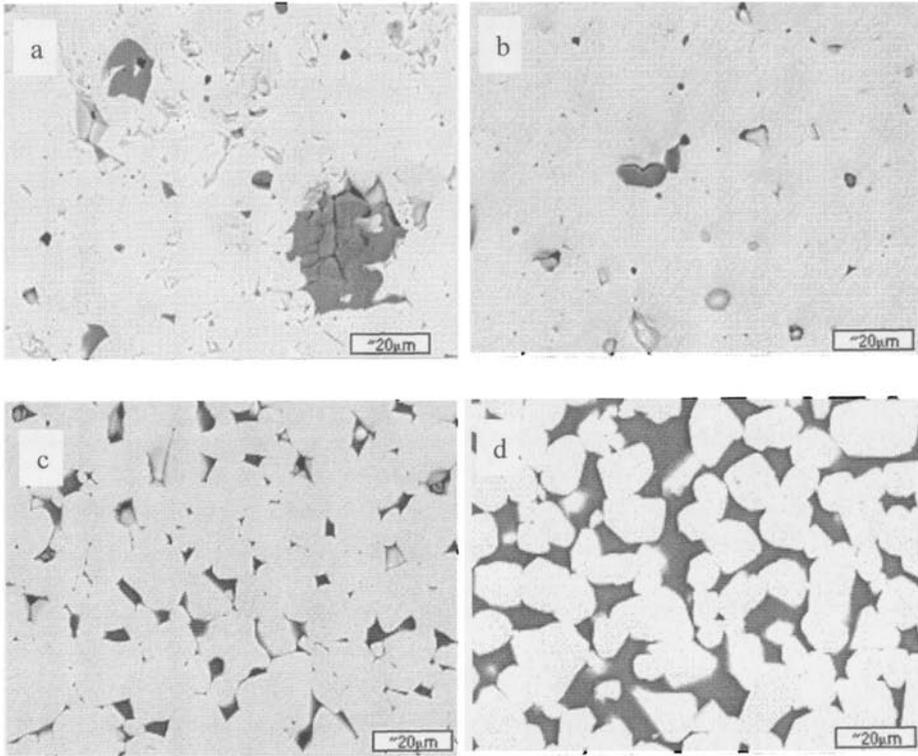


图 5-3 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷经玻璃液侵蚀后的背散射图片
(烧结温度为 1400°C , 腐蚀条件为 $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$)

Fig.5-3 Back scattering images of SnO_2 ceramics doped with 1.0% MnO_2 and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1400°C for 2h after corrosion in glass at 1200°C for 100h.(a: 0% Sb_2O_3 , b: 0.1% Sb_2O_3 , c: 0.5% Sb_2O_3 , d: 1% Sb_2O_3)

5.2.3 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀机理

图 5-4 是在 1450°C 下的含不同含量 MnO_2 的 SnO_2 基陶瓷在 1100°C 钠钙玻璃液侵蚀 10h 后的背散射图, 图中深色区域为玻璃溶液, 浅色区域为陶瓷样品。可以看出, 玻璃液沿着陶瓷中的连通气孔进入纯 SnO_2 和含 0.1% MnO_2 的 SM-1 样品的内部。 MnO_2 的含量增加到 0.5%~1%, SM-2 和 SM-3 陶瓷中通孔含量和尺寸减少, 玻璃液几乎无法渗入陶瓷中。随着 MnO_2 含量的进一步增加到 5.0%, 如图 5-4d 所示, SM-4 陶瓷晶界富集较厚的含 Mn 相层 (如图 3-6), 这些富集相

在高温下被玻璃液侵蚀。

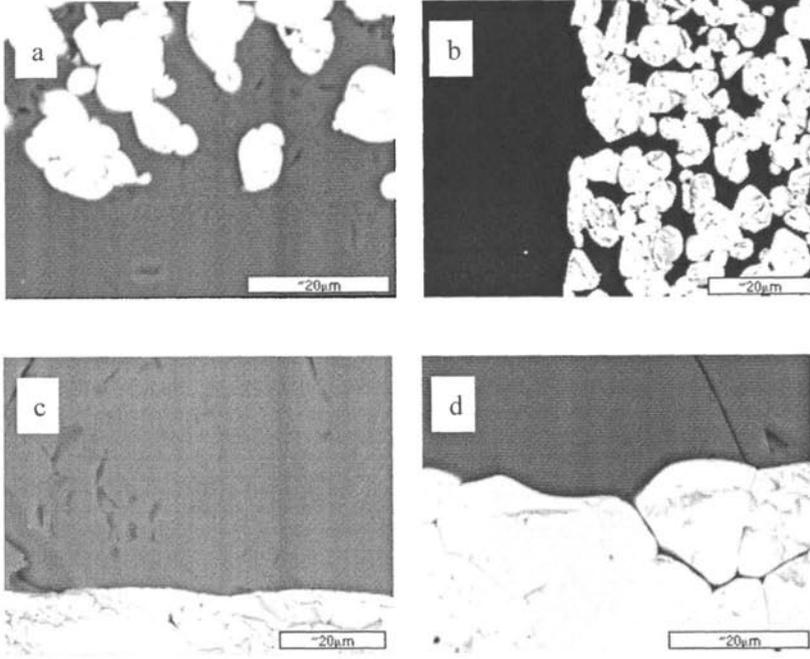


图 5-4 玻璃液与 SM 系列陶瓷玻璃接触区域的背散射图

Fig.5-4 Back scattering pictures in the contacting area between $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ ceramics and glass after corrosion at 1100°C for 10h

(a: SnO_2 , b: $0.1\%\text{MnO}_2$, c: $1\%\text{MnO}_2$, d: $5\%\text{MnO}_2$)

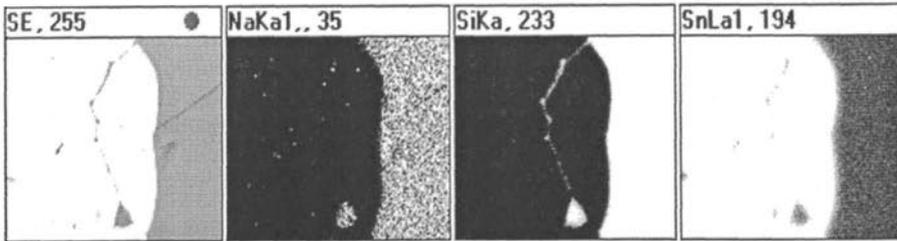


图 5-5 图 5-4d 中 SM-4 样品经玻璃液侵蚀后的元素面分布

Fig.5-5 Area distribution of elements in the contacting area between glass and SnO_2 ceramics doped with $5.0\%\text{MnO}_2$ after corrosion in glass at 1100°C for 10h

图 5-4d 为含 5.0%MnO₂ 的 SnO₂ 基陶瓷经 1100℃ 钠钙玻璃液侵蚀 10h 后的元素分布。可以看出，SM-4 样品的颗粒之间为玻璃液的组分 Si、Na 元素。分析认为，钠钙玻璃液沿晶间连通气孔进入陶瓷，腐蚀 SnO₂ 颗粒之间较厚富锰晶界层。当连接 SnO₂ 颗粒的较厚富锰相完全被侵蚀掉后，SnO₂ 颗粒会整体地脱落，这样 SnO₂ 颗粒不能最大地发挥其良好的抗玻璃侵蚀能力，导致 SnO₂ 基陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力降低。

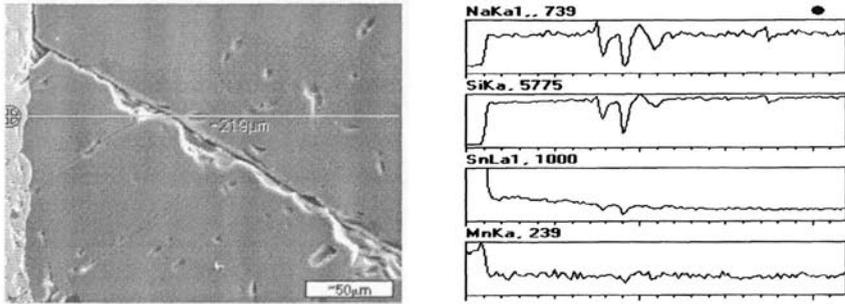


图 5-6 玻璃液与 SM-4 样品接触区域的元素线扫描结果（1100℃ 保温 10h）
 Fig.5-6 Line scanning of elements in glass contacting SnO₂ ceramics doped with 5%MnO₂ sintering at 1450℃ after corrosion at 1100℃ for 10h

图 5-6 为玻璃液与含 5.0%MnO₂ 的 SM-4 陶瓷接触区域的元素分布结果。可以看出，在玻璃液中存在 Sn 和 Mn 元素，两者的变化趋势不一样。Mn 元素的含量基本不变，Sn 元素的含量逐渐减少。图 5-7 为腐蚀含 1%MnO₂ 的 SM-3 陶瓷样品后的玻璃液的元素分析结果。可以看出，Mn 元素的含量基本不变，富锰相以溶解的方式被钠钙玻璃溶液腐蚀^[121]。Sn 元素从 6.06wt% 降至 0，Sn 元素在玻璃溶液形成浓度梯度层^[117]，表明 SnO₂ 以扩散的方式被玻璃溶液侵蚀。

从以上测试结果可以得出，含 MnO₂ 的 SnO₂ 基陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力与以下三个因素有关：一是 SnO₂ 和 MnO₂ 自身的抗玻璃液侵蚀能力；二是陶瓷相对致密度的高低；三是 SnO₂ 颗粒的之间富集相的含量。SnO₂ 颗粒具有良好的抗玻璃液侵蚀能力，晶间富 Mn 相的抗玻璃液侵蚀能力相对较差。当高孔隙率的样品中，玻璃溶液沿晶间连通气孔进入陶瓷，增加了玻璃液与 SnO₂ 颗粒的接触面积，降低了陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力。在密实的 SnO₂-MnO₂ 陶瓷中，玻璃液沿着晶间气孔进入陶瓷样品，当晶间富集相较少时，晶间富锰相不易被玻璃溶液

腐蚀掉；当晶间富集相层较厚时，晶间富锰相易被玻璃液腐蚀掉。

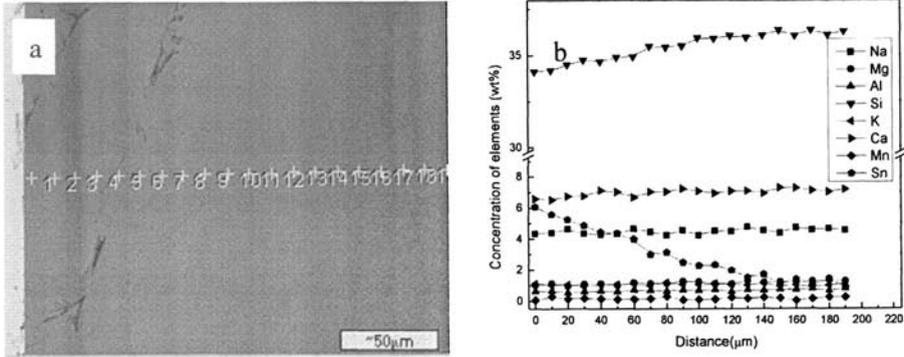


图 5-7 腐蚀 SM-3 样品后玻璃液的 EDS 分析结果
(烧结温度为 1350℃，腐蚀条件 1200℃/100h)

Fig.5-7 EDS analysis of glass contacting SnO₂ ceramics doped with 1.0% MnO₂ sintering at 1350℃ after corrosion in glass at 1200℃ for 100h

(a: SEM image, b: EDS analysis)

图 5-8 为在 1400℃ 的含 1%MnO₂ 和 0.5%Sb₂O₃ 的 SMS-2-2 样品经过 1200℃ 钠钙玻璃液腐蚀后的显微结构与元素分析结果。EDS 的结果表明玻璃液已进入 SMS-2-2 样品的晶间区域。由于在 SMS-2-2 样品的晶间区域存在约 1μm 的富 Mn 晶界相层和晶间孔隙（如图 5-9 所示）。玻璃液进入 SMS-2-2 样品的晶间孔隙并腐蚀较厚的富 Mn 相层。与 SMS-2-2 样品接触的玻璃溶液的元素定量分析结果（图 5-10）与图 5-7 的 SM-3 的结果相似，表明 SnO₂ 以扩散的方式被玻璃溶液所侵蚀。

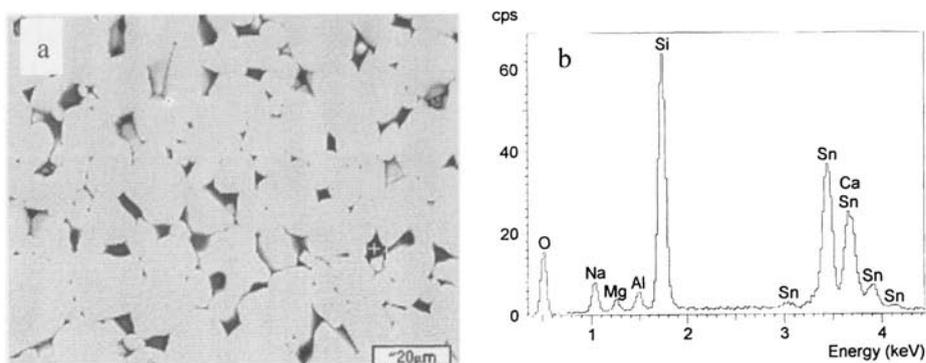


图 5-8 SMS-2-2 样品经玻璃液腐蚀后的 EDS 分析
(烧结条件 1400℃/2h, 腐蚀条件 1200℃/100h)

Fig.5-8 EDS analysis of SnO₂ ceramics doped with 1%MnO₂ and 0.5%Sb₂O₃
sintering at 1400℃ for 2h after corrosion in glass at 1200℃ for 100h
(Fig.b is point 1 in Fig.a)

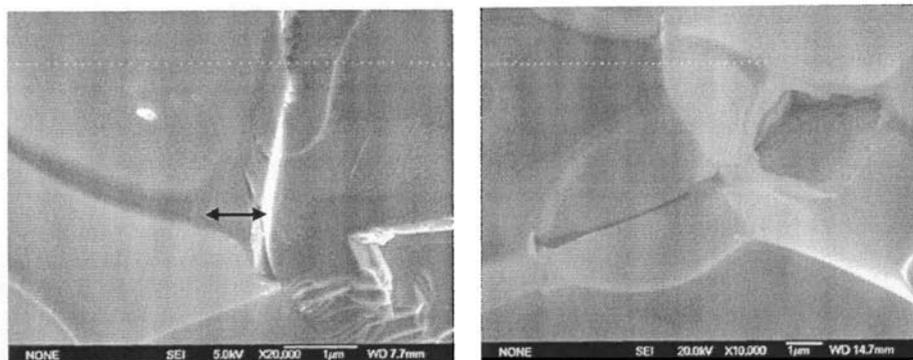


图 5-9 SMS-2-2 样品晶界区域的显微照片 (烧结温度为 1400℃)

Fig.5-9 SEM image of SnO₂ ceramics doped with 1%MnO₂ and 0.5%Sb₂O₃ sintering
at 1400℃ for 2h

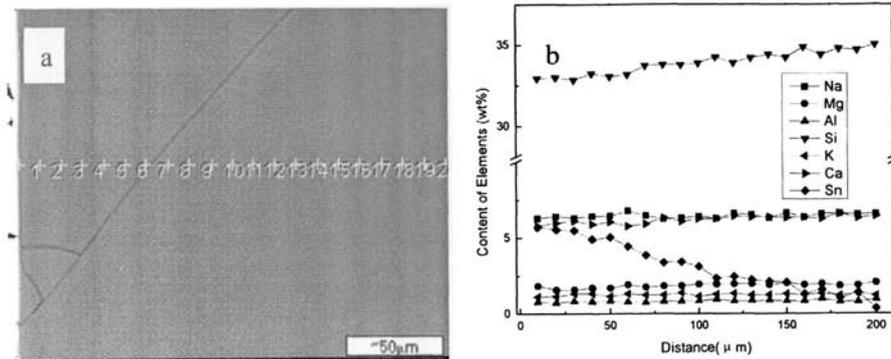


图 5-10 腐蚀 SMS-2-2 样品后玻璃液的 EDS 分析结果
(烧结温度为 1470℃，腐蚀条件 1200℃/100h)

Fig.5-10 EDS analysis of glass contacting SnO₂ ceramics doped with 1.0%MnO₂ and 0.5%Sb₂O₃ sintering at 1470℃ after corrosion in glass at 1200℃ for 100h (a: SEM image, b: EDS analysis)

研究表明, SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的玻璃液侵蚀过程与 SnO₂-MnO₂ 陶瓷相似。即低致密度(高气孔率)的样品中, 玻璃液沿晶间通孔进入陶瓷样品。在高致密度的样品中, 玻璃容易进入 SnO₂ 晶间通孔并腐蚀较厚的富 Mn 相层。

5.3 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能

5.3.1 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率

图 5-11 显示的是烧结温度为 1400℃, CuO 的含量为 1.0%, Sb₂O₃ 的含量分别为 0, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2% 的 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品在 1200℃ 钠钙玻璃溶液中腐蚀 100h 后的玻璃液侵蚀速率。从图中可以看出, 含 1.0%CuO 的 SC-3 样品的玻璃液侵蚀速率达到极小值, 为 2.21×10^{-4} mm/h。掺杂 Sb₂O₃ 后, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率有所提高。当 Sb₂O₃ 的含量不超过 CuO 的含量时, 即 Sb₂O₃ 为 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1% 时, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率无明显变化, 介于 $3 \sim 4 \times 10^{-4}$ mm/h

之间。当 Sb_2O_3 的含量超过 CuO ，为 2% 时，SCS-2-6 样品的玻璃液侵蚀速率大幅度升高，由于 SCS-2-6 样品相对密度低（如图 3-22），结构比较松散。玻璃液进入晶粒之间的孔洞，增加了玻璃液与 SnO_2 颗粒的腐蚀面积（如图 5-12 所示），导致样品抗玻璃液的侵蚀能力降低。由于结构松散，SCS-2-6 样品的侵蚀速率无法准确地反映其抗玻璃液侵蚀的能力。

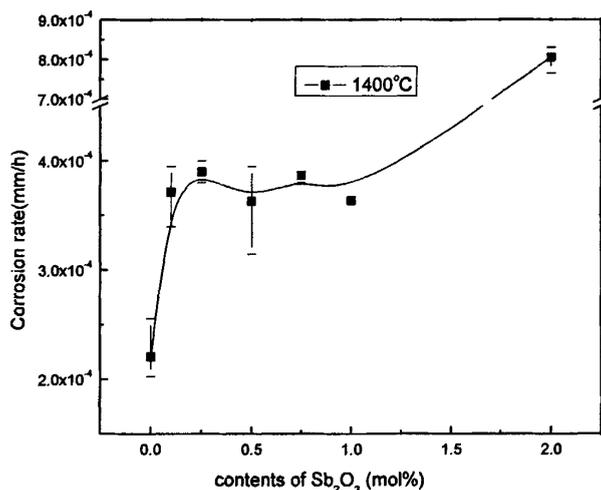


图 5-11 SCS-2 系列样品的玻璃液侵蚀速率(烧结温度 1400°C)

Fig.5-11 Corrosion rate of SnO_2 ceramics doped with 1.0% CuO and Sb_2O_3 of different concentrations sintering at 1400°C after corrosion in soda-lime glass at 1200°C for 100h

图 5-13 显示的是不同烧结温度下获得的含 1% CuO 和 1% Sb_2O_3 的 SCS-2-5 样品经 1200°C 钠钙玻璃溶液腐蚀 100h 后的玻璃液侵蚀速率。可以看出，不同烧结温度下获得的 SCS-2-5 样品的玻璃液侵蚀速率的变化不大。在 1300°C 为极大值 $4.52 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ ；在 1420°C 为极小值为 $3.25 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 。当致密度较高时，不同烧结温度下获得的 98 SnO_2 -1 CuO -1 Sb_2O_3 电极陶瓷材料具有很强的抗玻璃液侵蚀能力。

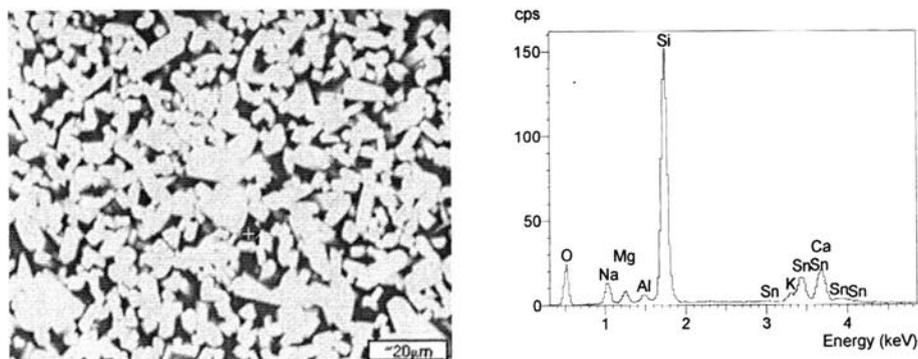


图 5-12 SCS-2-6 样品被玻璃液腐蚀后的显微结构与 EDS 分析结果
(烧结条件 1400℃/2h, 腐蚀条件 1200℃/100h)

Fig.5-12 Microstructure and EDS result of SnO_2 ceramics doped with 1.0%CuO and 2% Sb_2O_3 sintering at 1400℃ for 2h after corrosion in glass at 1200℃ for 100h

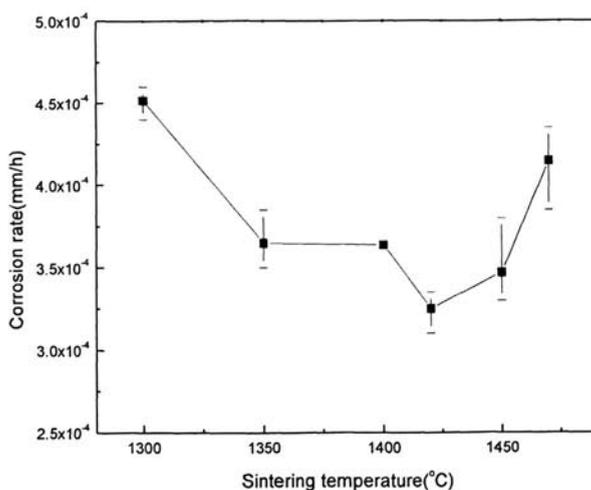


图 5-13 SCS-2-5 样品的玻璃溶液侵蚀速率(腐蚀条件 1200℃/100h)

Fig.5-13 Corrosion rates of SnO_2 ceramics doped with 1%CuO and 1% Sb_2O_3 sintering at different temperatures after corrosion in glass at 1200℃ for 100h

5.3.2 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀机理

图 5-14 表在 1100°C 下含 1%CuO 的 SC-3 样品经 1200°C 钠钙玻璃液腐蚀 100h 后的二次电子像与元素面分布结果。可以看出，SC-3 样品内部存在非常多的晶间和晶内气孔。Si 元素仅存于晶间的较大气孔中。分析认为晶间小气孔与晶内气孔不影响 SnO_2 基陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力。

图 5-15 为 1400°C 烧结的含 1%CuO 和 0.25% Sb_2O_3 的 SCS-2-2 样品经 1200°C 钠钙玻璃液腐蚀 100h 后的显微结构和 EDS 元素分析结果。可以看出，Si、Na、Mg、Al 等元素只存在晶间气孔中（图 5-15c, 5-15d）。分析认为，在玻璃液腐蚀样品的过程中，晶内气孔不会影响 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷抗玻璃液侵蚀能力。从表 5-1 的元素的定量分析结果可以看出， SnO_2 的含量非常高，表明进入陶瓷样品的晶间区域的玻璃溶液对 SnO_2 颗粒的腐蚀作用不容忽视。

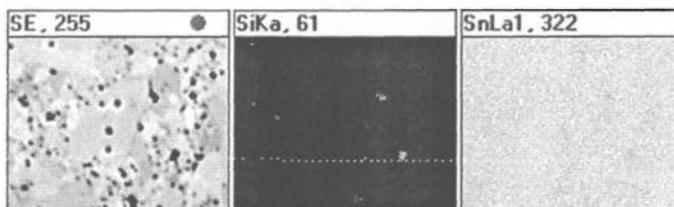


图 5-14 SC-3 样品经玻璃液侵蚀后的元素面分布
(烧结温度为 1100°C ，腐蚀条件过 $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$)

Fig.5-14 Area distribution of elements of SnO_2 ceramics with 1% CuO sintering at 1100°C for 2h after corrosion in glass at 1200°C for 100h

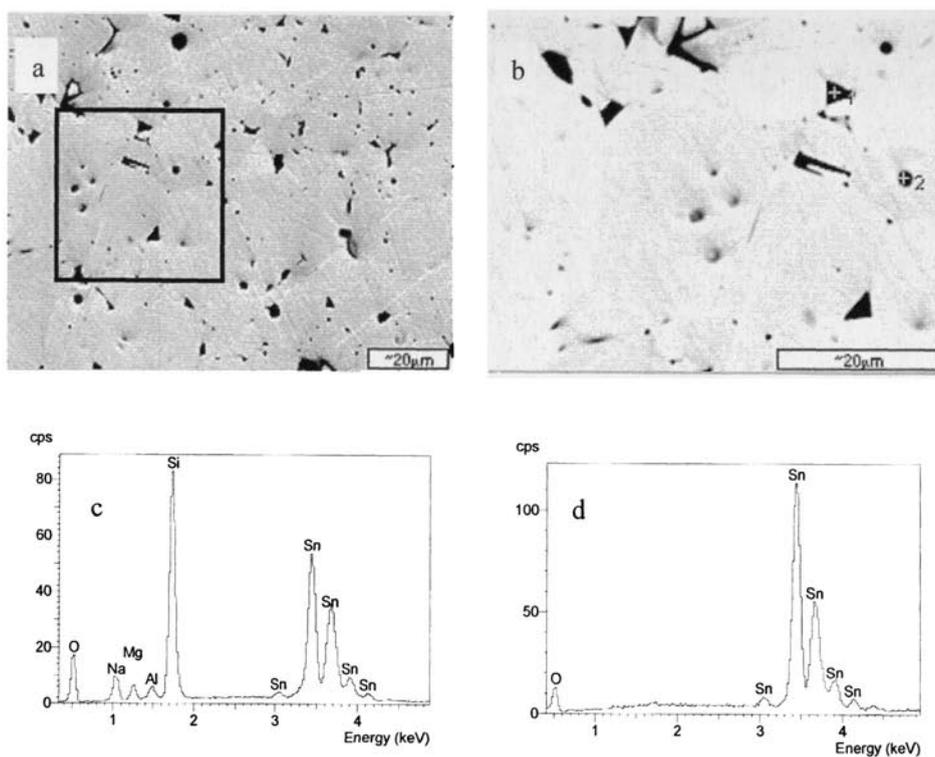


图 5-15 SCS-2-2 样品经玻璃液侵蚀后的显微结构与 EDS 分析结果
(烧结条件 1400°C/2h, 腐蚀条件 1200°C/100h)

Fig.5-15 Microstructures and EDS results of SnO₂ ceramics doped with 1% CuO and 0.25% Sb₂O₃ sintering at 1400°C for 2h after corrosion in glass at 1200°C for 100h (Fig.b shows the area in black block of Fig.a; Fig.c and Fig.d are EDS results of point 1 and 2 in Fig.b, respectively)

表 5-1 图 5-15b 中点 1 处的 EDS 元素定量分析结果

Tab. 5-1 Results of EDS analysis of point 1 in Fig.5-15b

Components	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SnO ₂
Concentrations (wt %)	34.3	3.98	4.71	1.83	2.18	0.67	52.34

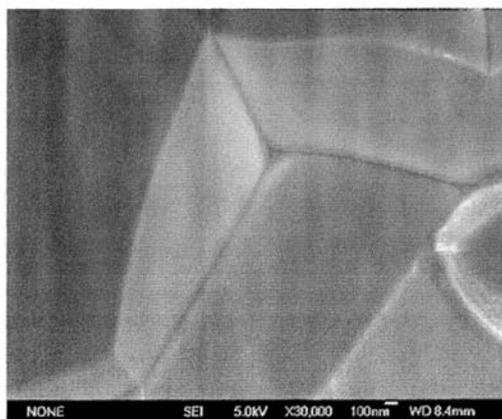


图 5-16 SCS-2-5 样品的晶界相 (烧结温度 1400°C)

Fig.5-16 SEM image of SnO₂ ceramics doped with 1%CuO and 1%Sb₂O₃ sintering at 1400°C for 2h

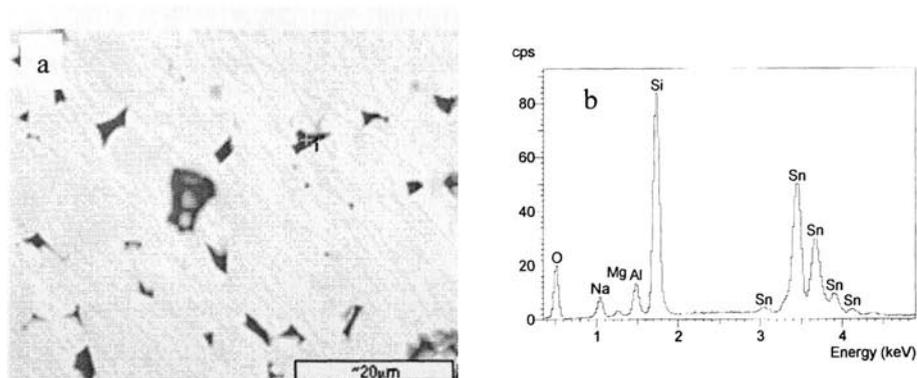


图 5-17 SCS-2-5 样品经玻璃腐蚀后的显微结构及其 EDS 分析结果 (烧结温度 1470°C, 腐蚀条件 1200°C/100h)

Fig. 5-17 Microstructure and EDS result of SnO₂ ceramics doped with 1%CuO and 1%Sb₂O₃ sintering at 1470°C for 2h after corrosion in glass at 1200°C for 100h (a: Black scattering picture, b: EDS result of point 1 in Fig.a)

图 5-16 为在 1400°C 下的含 1%CuO 和 1%Sb₂O₃ 的 SCS-2-5 样品的晶界相,

与 $98.5\text{SnO}_2\text{-}1\text{MnO}_2\text{-}0.5\text{Sb}_2\text{O}_3$ 样品 (图 5-9) 相比, 其晶界层厚度很薄。玻璃溶液仅从晶间气孔进入陶瓷, 难以侵蚀 SCS-2-5 陶瓷样品的薄晶界层 (如图 5-17a 所示), 玻璃溶液与 SCS-2-5 陶瓷的 SnO_2 颗粒接触面积没有明显增加, 因此不同烧结温度下获得的 SCS-2-5 样品的玻璃液侵蚀速率都处于非常低的数值。这与玻璃液侵蚀速率的测试结果一致。

图 5-18 显示的是玻璃溶液与 1400°C 下烧成的含 $1\%\text{CuO}$ 和 $0.25\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的 SCS-2-2 样品接触区域的背散射照片与元素分析结果。与 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 的结果相似, 在玻璃液中的 Sn 元素存在明显的浓度梯度层。表明 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品中的 SnO_2 在玻璃溶液中存在扩散行为。

综上所述, $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的晶间大气孔降低抗玻璃液侵蚀能力, 而晶内气孔、晶间小尺寸气孔与薄的晶界相不影响 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷样品的抗玻璃液侵蚀能力。 SnO_2 以扩散方式被玻璃液侵蚀。

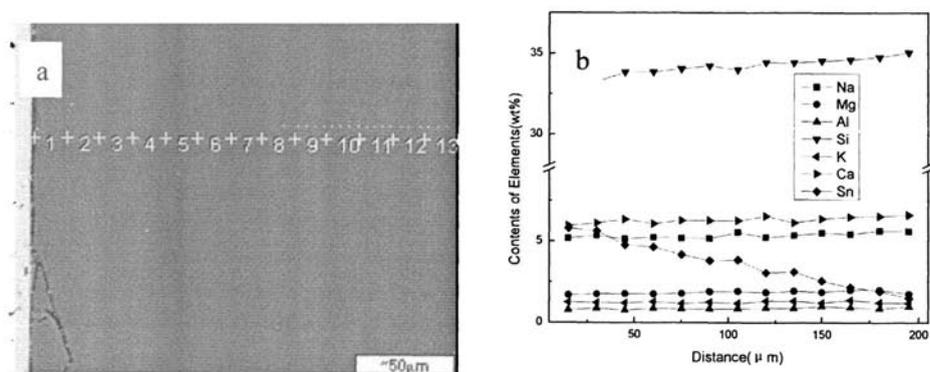


图 5-18 腐蚀 SCS-2-2 样品后玻璃液的 EDS 分析结果
(烧结温度 1400°C , 腐蚀条件 $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$)

Fig.5-18 Back scattering picture and EDS analysis of glass contacting with SnO_2 ceramics doped with $1\%\text{CuO}$ and $0.25\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ sintering at 1400°C after corrosion at 1200°C for 100h(a: back scattering picture; b:EDS results)

5.4 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能

5.4.1 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率

图 5-19 为不同烧结温度下获得的含 0.25%MnO₂、0.75%CuO 和 1%Sb₂O₃ 的 SMCS-1-3 样品和含 0.5%MnO₂、0.5%CuO 和 1%Sb₂O₃ 的 SMCS-2-3 样品经 1200℃ 钠钙玻璃液中腐蚀 100h 后的玻璃液侵蚀速率结果。可以看出, SMCS-1-3 样品和 SMCS-2-3 样品的玻璃液侵蚀速率低于 98.5SnO₂-1CuO-0.5Sb₂O₃ 的玻璃液侵蚀速率, 与 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ 的玻璃液侵蚀速率基本相同。在 1550℃ 下的 SMCS-1-3 样品的玻璃液侵蚀速率达到极大值 7.37×10⁻⁴mm/h, 其余均介于 3~4.5×10⁻⁴mm/h 之间。由于 SMCS-1-3 样品和 SMCS-2-3 样品的晶间相层非常薄 (如图 3-31), 因此致密的 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷具有良好的抗玻璃液侵蚀能力。

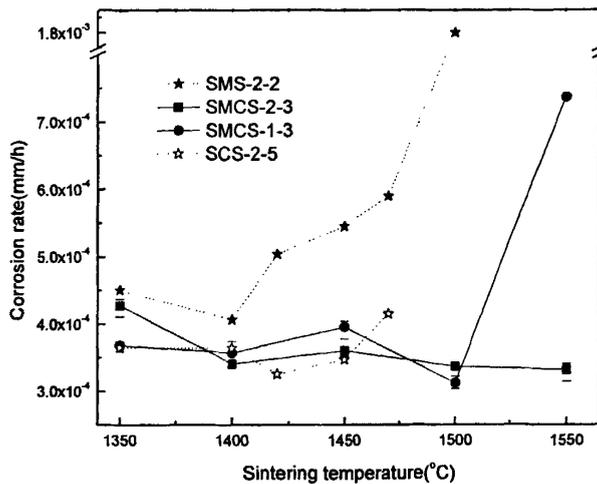


图 5-19 SMCS-1-3 和 SMCS-2-3 样品的玻璃液侵蚀速率

Fig.5-19 Corrosion rates of SMCS-1-3 and SMCS-2-3 samples sintering at different temperatures after corrosion in glass at 1200℃ for 100h

5.4.2 Sb_2O_3 对 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀性能的影响

在 1500°C 下含 $0.25\%\text{MnO}_2$ 、 $0.75\%\text{CuO}$ 和 $0.5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的SMCS-1-2样品经 1200°C 玻璃液腐蚀100h后的玻璃液侵蚀速率为 $1.48\times 10^{-5}\text{mm/h}$ ，比 1500°C 下烧成的含 $1\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的SMCS-1-3样品的侵蚀速率 $3.12\times 10^{-4}\text{mm/h}$ 要低很多，两者相差约21倍。

当烧结温度为 1500°C 时，SMCS-1-2样品相对密度为94.85%，SMCS-1-3样品相对密度为93.93%，（如图3-26和图3-27所示），两者的气孔主要分布于晶粒之间。以上的因素对SMCS-1-2样品和SMCS-1-3样品的玻璃液侵蚀速率的作用基本相同。那么引起 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率的如此大改变极可能是由于 Sb_2O_3 含量引起的。

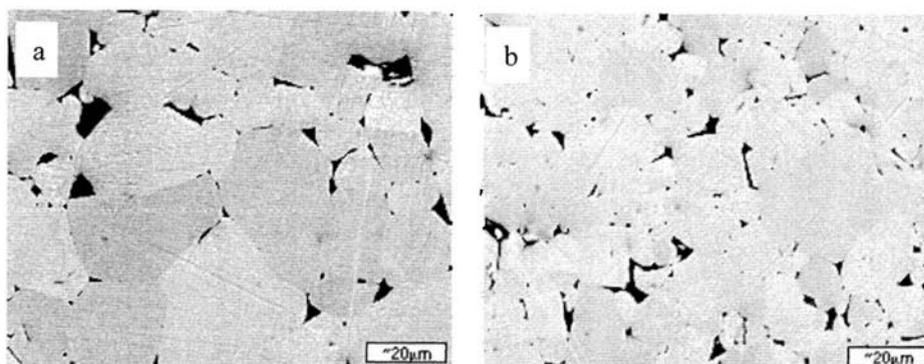


图 5-20 SMCS-1-2 和 SMCS-1-3 经玻璃液腐蚀后的显微照片
（烧结温度为 1500°C ，腐蚀条件为 $1200^\circ\text{C}/100\text{h}$ ）

Fig. 5-20 SEM images of SnO_2 ceramics doped with $0.25\%\text{MnO}_2$, $0.75\%\text{CuO}$ and Sb_2O_3 sintering at 1500°C for 2h after corrosion in glass at 1200°C for 100h
(a: SMCS-1-2, b: SMCS-1-3)

5.5 SnO_2 基电极陶瓷的玻璃液侵蚀性能的影响因素

陶瓷材料的抗玻璃溶液侵蚀能力与材料各组成本身的物性和内部的显微结构存在密切关联^[94]。基于以上的测试与分析可知， SnO_2 基电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀性能的影响因素可以简单地归纳为以下两个部分：

5.5.1 SnO₂基电极陶瓷各组成物性的影响

SnO₂基电极陶瓷样品的主要组成部分—SnO₂具有良好的抵抗玻璃液侵蚀的能力。SnO₂颗粒以扩散的方式被玻璃液侵蚀。烧结添加剂(MnO₂或CuO)抗玻璃溶液侵蚀的能力相对较弱。以溶解的方式被高温玻璃溶液侵蚀。

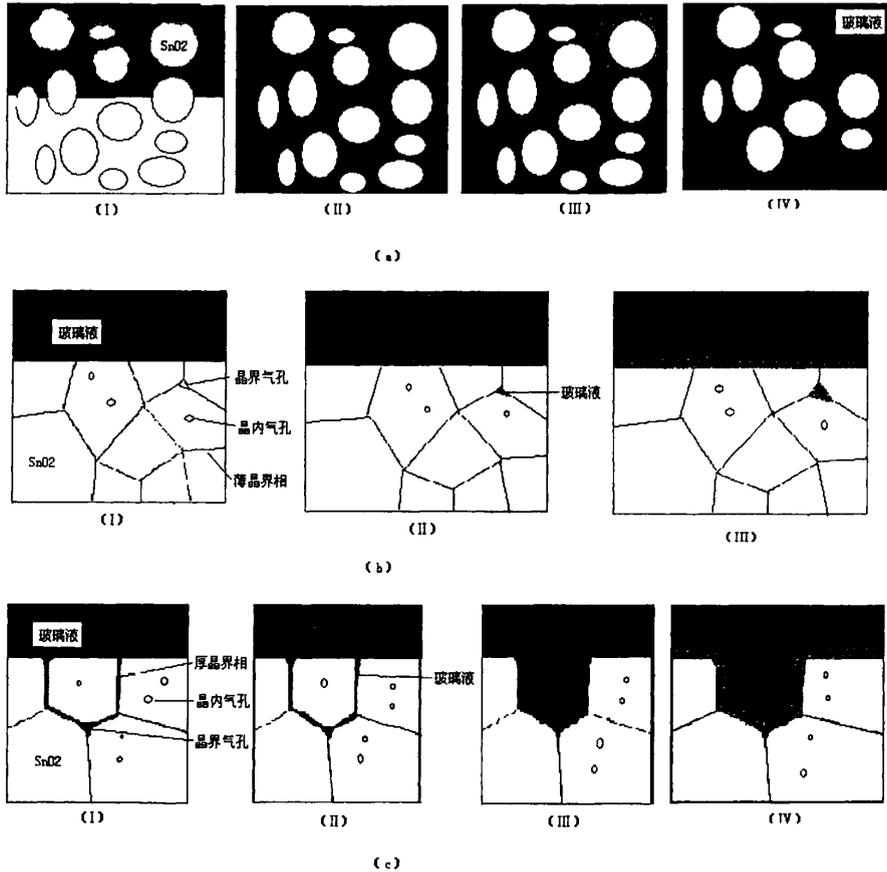


图 5-21 钠钙玻璃液对 SnO₂基电极陶瓷的侵蚀过程示意图

Fig.5-21 Schematic diagram of corrosion process of SnO₂ electrode ceramics corroded by molten glass (a: samples of low density, b: dense samples with appropriate sintering aid, c: dense samples with superfluous sintering aid)

5.5.2 SnO₂基电极陶瓷显微结构的影响

如图 5-21 所示, 当 SnO₂ 基电极陶瓷的致密度很低时, 即烧结助剂量太少或 Sb 的含量过高导致 SnO₂ 基电极陶瓷难以致密化时, 玻璃溶液通过晶间的通孔进入陶瓷样品中, 包裹 SnO₂ 颗粒, 增加玻璃液与 SnO₂ 颗粒之间的接触面积。引起 SnO₂ 颗粒的腐蚀加快或 SnO₂ 颗粒的整体脱落, 导致样品抗玻璃溶液侵蚀能力降低, 如图 5-21a 所示。SM-1, SC-1, SMS-2-3, SCS-2-6, SMCS-3-3 等样品属于此情形。

当 SnO₂ 陶瓷的致密度较高时, 有两种情形: 一种是添加剂含量适宜, 二是添加剂的含量偏高。当掺杂适量的添加剂时, SnO₂ 基电极陶瓷存在晶间气孔、晶内气孔、薄的晶界相层与 SnO₂ 颗粒。玻璃溶液无法渗入内部晶内气孔与薄的晶界, 仅沿着晶间气孔进入陶瓷样品中, 在晶间的玻璃液相很少, 对 SnO₂ 颗粒的侵蚀作用不明显, 此类型的 SnO₂ 基电极陶瓷具有良好的抗玻璃液侵蚀能力, 如图 5-21b 所示。SMS-2-2, SCS-2-5, SMCS-1-3 以及 SMCS-2-3 等样品属于此情形。当添加剂含量偏高时, 虽然 SnO₂ 基电极陶瓷样品具有较高致密度, 但与第一种情形相比较, 样品内部包含有较厚晶间富集相、晶间气孔、晶内气孔及 SnO₂ 颗粒。玻璃溶液沿着晶间气孔进入样品中, 腐蚀掉较厚的晶间富集相层, 当连接 SnO₂ 颗粒的晶间相被完全侵蚀后, SnO₂ 颗粒就会剥落, 降低了样品抗玻璃液侵蚀的能力。如图 5-21c 所示。SM-4, SMS-2-2 等样品属于此情形。

5.6 玻璃液的侵蚀对 SnO₂ 基电极陶瓷的室温电阻率的影响

5.6.1 玻璃液的侵蚀对 SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷室温电阻率的影响

表 5-2 为烧结温度为 1400℃, MnO₂ 的含量为 1%, Sb₂O₃ 的含量 0、0.1%、0.5%、1% 的 SMS-2 系列 SnO₂ 样品经过 1200℃ 钠钙玻璃溶液腐蚀 100h 后的室温电阻率。从表中可以看出, 经过玻璃液腐蚀后, SMS-2 系列样品的室温电阻率均呈下降趋势。未掺杂 Sb₂O₃ 时, 含 1.0% 的 SM-3 样品的室温电阻率降为 $1.57 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。掺杂 0.1% Sb₂O₃ 后, SMS-2-1 的室温电阻率从 $22460 \Omega \cdot \text{cm}$ 降为 $1724 \Omega \cdot \text{cm}$, 下降倍数为 13。进一步增加 Sb₂O₃ 的含量到 0.5%, SMS-2-2 样品的室温电阻率下降至 $2.60 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 Sb₂O₃ 的含量为 1% 时, SMS-2-3 样品的室温电阻率下降至 $7.91 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 5-2 高温玻璃液侵蚀前后 SMS-2 系列 SnO₂ 样品的室温电阻率

Tab. 5-2 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 1%MnO₂ and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at 1400°C before and after corrosion

样品编号	SM-3	SMS-2-1	SMS-2-2	SMS-2-3
室温电阻率 (Ω·cm)				
原始样品	overload	22460	96.13	overload
玻璃腐蚀后样品	1.57×10 ⁵	1724	2.60×10 ⁻²	7.91×10 ⁴

表 5-3 为在不同烧结温度下获得的含 1%MnO₂ 和 0.5%Sb₂O₃ 的 SMS-2-2 样品经 1200°C 钠钙玻璃液侵蚀 100h 后的室温电阻率。与未做任何处理的样品相比, 98.5SnO₂-1MnO₂-0.5Sb₂O₃ 样品被玻璃液侵蚀后的室温电阻率大幅度下降, 达到 10⁻²Ω·cm 数量级。

表 5-3 高温玻璃液侵蚀前后 SMS-2-2 样品的室温电阻率

Tab. 5-3 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 1%MnO₂ and 0.5%Sb₂O₃ sintering at different temperatures before and after corrosion

烧结温度 (°C)	1350	1400	1420	1470	1500
室温电阻率 (Ω·cm)					
原始样品	792.88	96.13	197.58	1075.84	7775.27
玻璃腐蚀后样品	5.76×10 ⁻²	2.60×10 ⁻²	3.40×10 ⁻²	2.20×10 ⁻²	3.94×10 ⁻²

5. 6. 2 玻璃液的侵蚀对 SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷室温电阻率的影响

表 5-4 为烧结温度为 1400°C, CuO 的含量为 1%, Sb₂O₃ 的含量分别为 0、0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1%、2% 的 SCS-2 系列 SnO₂ 样品经过 1200°C 钠钙玻璃液侵蚀 100h 后的室温电阻率。当 Sb₂O₃ 的含量不大于 CuO 的含量时, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷经过玻璃液侵蚀后的室温电阻率降低。随着 Sb₂O₃ 的增加, SnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷样品的室温电阻率下降幅度减少, 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ 电极陶瓷室温电阻率的下降倍数最低, 为 6。当 Sb₂O₃ 的含量大于 CuO 的含量时, 含 1%CuO 和 2%Sb₂O₃ 的 SCS-2-6 样品被玻璃液侵蚀后

的室温电阻率超出仪器测试范围值。

表 5-4 高温玻璃液侵蚀前后 SCS-2 系列 SnO₂ 样品的室温电阻率

Tab. 5-4 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 1%CuO and Sb₂O₃ of different concentrations sintering at 1400 °C. before and after corrosion

样品编号	SC-3	SCS-2-1	SCS-2-3	SCS-2-5	SCS-2-6
室温电阻率 (Ω·cm)					
原始样品	overload	1210	0.61	5.9×10 ⁻²	7×10 ⁻²
玻璃腐蚀后样品	9.51	0.13	6.1×10 ⁻³	1×10 ⁻²	overload

表 5-5 为在不同烧结温度下获得的含 1%CuO 和 1%Sb₂O₃ 的 SCS-2-5 样品经 1200 °C 钠钙玻璃液侵蚀 100h 后的室温电阻率。可以看出，经玻璃液侵蚀后的 SCS-2-5 样品的室温电阻率基本无变化。表明 98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃ 电极陶瓷具有良好的电性能稳定性。

表 5-5 高温玻璃液侵蚀前后 SCS-2-5 样品的室温电阻率

Tab. 5-5 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 1%CuO and 1%Sb₂O₃ sintering at different temperatures before and after corrosion

烧结温度(°C)	1300	1350	1400	1420	1470
室温电阻率 (Ω·cm)					
原始样品	2.21×10 ⁻²	3.49×10 ⁻³	5.87×10 ⁻²	5.43×10 ⁻³	6.93×10 ⁻³
玻璃腐蚀后样品	7.86×10 ⁻³	3.64×10 ⁻³	1.01×10 ⁻²	5.14×10 ⁻³	3.23×10 ⁻³

5. 6. 3 玻璃液的侵蚀对 SnO₂-MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 电极陶瓷室温电阻率的影响

表5-6为在1500 °C下的含0.25%MnO₂、0.75%CuO和0.5%Sb₂O₃的SMCS-1-2样品和含0.25%MnO₂、0.75%CuO和1%Sb₂O₃的SMCS-1-3样品在1200 °C钠钙玻璃液腐蚀100h后的室温电阻率。与未作任何处理的样品相比较，SMCS-1-2样品和SMCS-1-3样品经玻璃液侵蚀后的室温电阻率呈下降趋势。与SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃和SnO₂-CuO-Sb₂O₃电极陶瓷样品相似，随着Sb₂O₃的加入，含SMCS-1系列样品

的电阻率减少的倍数明显降低。

表 5-6 被玻璃侵蚀前后 SMCS-1-2 和 SMCS-1-3 样品的室温电阻率
Tab. 5-6 Resistivity at room temperature of SnO₂ ceramics with 0.25%MnO₂, 0.75%CuO and Sb₂O₃ sintering at 1500℃ before and after corrosion

样品编号 室温电阻率 (Ω·cm)	SMCS-1-2	SMCS-1-3
原始样品	0.603	1.75×10 ⁻²
玻璃液腐蚀后样品	4.60×10 ⁻³	7.31×10 ⁻³

表 5-7 不同烧结温度下获得的 SMCS-1-3 样品被玻璃侵蚀后的室温电阻率
Tab. 5-7 Resistivities at room temperature of SnO₂ ceramics doped with 0.25%MnO₂, 0.75% CuO and 1%Sb₂O₃ sintering at different temperatures before and after corrosion

烧结温度 (℃) 室温电阻率 (Ω·cm)	1350	1400	1450	1500	1550
原始样品	0.254	8.20	1.29×10 ⁻²	1.75×10 ⁻²	1.65×10 ⁻²
玻璃腐蚀后样品	8.05×10 ⁻³	1.06×10 ⁻²	1.1×10 ⁻²	7.31×10 ⁻³	1.26×10 ⁻²

表 5-7 为在不同烧结温度下的含 0.25%MnO₂, 0.75%CuO 和 1%Sb₂O₃ 的 SMCS-1-3 样品在 1200℃ 钠钙玻璃液腐蚀 100h 后的室温电阻率。可以看出, 经玻璃液侵蚀后的 SMCS-1-3 样品的室温电阻率基本无变化。98SnO₂-0.25MnO₂-0.75CuO-1Sb₂O₃ 电极陶瓷具有良好的电性能稳定性。

5.7 小结

1. SnO₂-MnO₂-Sb₂O₃ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率随着 Sb₂O₃ 的含量先降低再增加。含 1.0%MnO₂ 和 0.1%Sb₂O₃ 的 SMS-2-1 样品的侵蚀速率达到极小值 2.54×10⁻⁴mm/h。不同烧结温度下获得的含 1.0%MnO₂ 和 0.5%Sb₂O₃ 的 SMS-2-2 样品的玻璃液的侵蚀速率极小值为 4.67×10⁻⁴mm/h。在密实的

$\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中, 玻璃易进入晶间通气孔并腐蚀较厚的富集相层。

2. 在 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中, 含 1.0%CuO 的 SnO_2 基陶瓷的玻璃液侵蚀速率达到极小值 $2.21 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 。 Sb_2O_3 的加入增加了 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率, 当 Sb_2O_3 的含量不高于 CuO 的含量时, $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率介于 $3\sim 4 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 之间, 极小值为 $3.25 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的晶间大气孔降低抗玻璃液侵蚀能力, 晶内气孔、晶间小气孔与薄的晶界相层不影响 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力。
3. 致密的 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷在 1200°C 钠钙玻璃溶液中具有有良好的抗玻璃液侵蚀能力。玻璃液侵蚀速率介于 $3\sim 4.5 \times 10^{-4} \text{mm/h}$ 之间。
4. SnO_2 基电极陶瓷主要组成部分 SnO_2 具有良好的抵抗玻璃液侵蚀的能力, SnO_2 以扩散的方式被玻璃液侵蚀。烧结助剂容易被玻璃溶液所侵蚀, 晶间富集相以溶解方式被玻璃溶液侵蚀掉。玻璃溶液易进入 SnO_2 基电极陶瓷的晶间气孔并腐蚀厚晶界相层, 难以渗入晶内气孔和腐蚀薄的晶界相层。
5. 1200°C 钠钙玻璃液的侵蚀降低了密实 SnO_2 基电极陶瓷样品的室温电阻率。 $98\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 和 $98\text{SnO}_2\text{-0.75MnO}_2\text{-0.25CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷具有良好的电性能稳定性。

第 6 章 结论及展望

6.1 结论

本论文基于玻璃电熔制的 SnO₂ 基电极材料的研究背景，在调研国内外关于 SnO₂ 基陶瓷各种性能的研究文献的基础上，确定以改善 SnO₂ 基电极陶瓷材料的综合性能为研究目的，选择 MnO₂-CuO-Sb₂O₃ 为复合添加体系，采用无压烧结方式制备了综合性能良好的 SnO₂ 电极陶瓷材料。文中比较系统、全面地研究了添加剂和烧结工艺对 SnO₂ 基电极陶瓷材料性能的影响，进行了 SnO₂ 基电极陶瓷的致密化机理、电导机理以及抗玻璃液侵蚀机理的研究。并分析了后期热处理工艺和玻璃液的侵蚀对 SnO₂ 基电极陶瓷的电学性能的影响。取得的主要研究成果与创新点如下：

1. 获得的综合性能俱优的 SnO₂ 基电极陶瓷材料的配方为 98.5SnO₂-1MnO₂-0.5Sb₂O₃；98SnO₂-0.5MnO₂-0.5CuO-1Sb₂O₃；98SnO₂-0.25MnO₂-0.75CuO-1Sb₂O₃；98SnO₂-1CuO-1Sb₂O₃。其烧结致密度、室温电阻率、中温电阻率及玻璃液侵蚀速率均达到或超过目前国内外的 SnO₂ 电极产品所报道的性能。

添加体系 最优配比	烧结 温度 (°C)	相对 密度 (%)	室温 电阻率 (Ω·cm)	725°C 电阻率 (Ω·cm)	侵蚀 速率 (mm/h)
98.5SnO ₂ -1MnO ₂ - 0.5Sb ₂ O ₃ (SMS-2-2)	1400	95.63	96.1	4.11×10 ⁻²	4.67×10 ⁻⁴
98SnO ₂ -0.5MnO ₂ -0.5CuO -1Sb ₂ O ₃ (SMCS-2-3)	1500	94.49	32.72	1.71×10 ⁻²	3.37×10 ⁻⁴
98SnO ₂ -0.25MnO ₂ -0.75 CuO-1Sb ₂ O ₃ (SMCS-1-3)	1450	94.89	1.286×10 ⁻²	2.13×10 ⁻³	3.95×10 ⁻⁴
98SnO ₂ -1CuO-1Sb ₂ O ₃ (SCS-2-5)	1350	96.52	3.49×10 ⁻³	1.32×10 ⁻³	3.65×10 ⁻⁴
	1420	95.75	5.43×10 ⁻³	2.17×10 ⁻³	3.25×10 ⁻⁴

2. $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷烧结致密化的变化规律与作用机理：
 - a) $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的相对密度随着 Sb_2O_3 含量的增加呈下降趋势。当 MnO_2 的含量为 1%， Sb_2O_3 的致密度控制的添加量不宜超过 0.5%。低价态 Mn 离子的取代反应促进 SnO_2 的烧结， Sb^{5+} 与 SnO_2 的取代反应抑制 SnO_2 的致密化。
 - b) $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷中 Sb_2O_3 的致密度控制添加量不宜高于 CuO。富铜液相的晶界扩散促进 SnO_2 的烧结， Sb^{5+} 在 SnO_2 的取代反应抑制 SnO_2 的烧结致密化。
 - c) 当 Sb_2O_3 的含量为 0 和 0.5% 时， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷结合了 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 较好的低温烧结特性和 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 较好的高温烧结特性。当 Sb_2O_3 的含量为 1%，Mn/Cu 值不超过 1 时， $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷能够烧结致密。
3. $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的电阻率的变化规律与影响因素：
 - a) $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的升高先降低再升高。 $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷为负的温阻特性，导电活化能随着 Sb_2O_3 的含量先降低再增加，随着烧结温度呈增加的趋势。其导电机理与两个方面有关：一为低价态 Mn 离子和 Sb^{3+} 对 SnO_2 晶格的受主掺杂；二是 Sb^{5+} 对 SnO_2 晶格的施主掺杂。
 - b) $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率随着 Sb_2O_3 含量的升高先降低后升高，当 Sb_2O_3 的含量等于 CuO 时， $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 的室温电阻率为极小值。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷为负的温阻特性。其电阻率由以下两个方面控制：晶间富 Cu 相阻碍导电载流子的迁移速率； $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 的比值决定载流子的种类和浓度。
 - c) $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率和导电活化能同时随着 Mn/Cu 比值的增加呈增加趋势。随着 Sb_2O_3 含量增加， $\text{SnO}_2\text{-0.25MnO}_2\text{-0.75CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的导电活化能呈下降的趋势。
4. $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷玻璃液侵蚀速率的变化规律与影响因素：
 - a) $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的玻璃液侵蚀速率随着 Sb_2O_3 含量的增加先降低再增加。 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的晶间大气孔降低抗玻璃液侵蚀能力，晶内气孔、晶间小气孔与薄晶界相层不影响 $\text{SnO}_2\text{-CuO-Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的抗玻璃液侵蚀能力。

- b) SnO_2 基电极陶瓷主要组成部分 SnO_2 具有良好的抵抗玻璃液侵蚀的能力, SnO_2 以扩散的方式被玻璃液侵蚀。烧结助剂容易被玻璃溶液所侵蚀, 晶间富集相以溶解方式被玻璃溶液侵蚀掉。玻璃溶液易进入 SnO_2 基电极陶瓷的晶间气孔并腐蚀厚晶界相层, 难以渗入晶内气孔和腐蚀薄的晶界相层。
5. 725°C 下空气热处理后, $\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷的室温电阻率降低, 725°C 时电阻率升高。样品的载流子浓度升高, 载流子的迁移率降低, 导电活化能降低。 1200°C 钠钙玻璃液的侵蚀降低密实 SnO_2 基电极陶瓷样品的室温电阻率。 $98\text{SnO}_2\text{-1CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 和 $98\text{SnO}_2\text{-0.75MnO}_2\text{-0.25CuO-1Sb}_2\text{O}_3$ 电极陶瓷具有良好的电性能稳定性。

6.2 展望

本论文工作是在湖北省科技攻关项目(2005AA401D61)的资助下完成的。论文工作和取得的结论性成果同时是此项目研究的重要内容。本论文虽取得了一定成果, 但还有不少需要改进和完善的地方, 有关研究工作正在深入进行中。

SnO_2 基电极材料是一种结构功能一体化的材料, 其高温下的力学性能是本体系材料今后研究工作须关注的重要性能之一。其次, 虽然本文制备的 SnO_2 基电极材料的室温电阻率已降至 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$, 但相对玻璃电熔技术的要求而言, SnO_2 基电极材料的电阻率仍需要进一步降低。

相信通过进一步的研究, SnO_2 基电极陶瓷材料的综合性能会得到进一步的提高和改善, 使之在玻璃电熔技术的应用得到更广泛的推广, 解决玻璃熔炼中亟待解决的环境污染严重以及能源利用效率低等问题。

参考文献

- [1] 王为. 玻璃生产新技术. 玻璃, 1996, 23(2): 10~13
- [2] 叶鼎铨. 国外玻璃电熔的进展和前景. 玻璃, 2000, 27(1): 25~27
- [3] 唐福恒, 李保林. 玻璃熔窑富氧燃烧的经济效益分析. 玻璃, 1999, 26(5): 12~14
- [4] 陈金方. 我国玻璃电熔的现状与发展方向. 玻璃, 2003, 167(2): 15~19
- [5] 汪庆卫. 二氧化锡电极的研究及其强韧化: [东华大学硕士论文]. 上海: 东华大学, 2005
- [6] 王敬轩, 杜瑛. 玻璃电熔技术的研究与电熔炉运行实践. 玻璃与搪瓷, 1994, 22(1): 39~46
- [7] 孙承绪, 陈金方. 玻璃池窑用电极的发展. 玻璃与搪瓷, 1992, 20(6): 27~33
- [8] 陈金方. 玻璃的电熔化与电加热. 上海: 华东理工大学出版社, 2002
- [9] 孙承绪. 电熔时玻璃液对电极的作用. 玻璃与搪瓷, 2005, 33(5): 29~31
- [10] J.Lalande, R. Ollitrault-Fichet, P. Boch. Sintering behaviour of CuO-doped SnO₂. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20 (6): 2415~2420
- [11] 氧化锡陶瓷材料 (建材情报资料第 7502 号), 国家建委建筑材料科学研究院技术情报研究所, 沈阳陶瓷厂, 沈阳, 1975: 3~15
- [12] Paul Cusack, 二氧化锡陶瓷的多种用途, 国外锡工业, 1999
- [13] 徐慢, 袁启华, 徐建梅. 制备 SnO₂ 薄膜时原料中水对其成膜和光电性质的影响. 功能材料, 1995, 26(6): 502~504
- [14] 施卫, 李琦. 超声喷雾法制备 SnO₂. F 薄膜及其性能研究. 西安理工大学学报, 1998, 14(1): 56~60
- [15] K. H. Kim, S. W. Lee. Effect of antimony addition on electrical and optical properties of tin oxide film. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(4): 915~921
- [16] S.S. Park, J. D. Mackenzie. Sol-Gel-derived tin oxide thin films. Thin Solid Films, 1995, 258: 268~273
- [17] T. Tsuchiya, T. Emoto, T. Sei. Preparation and properties of transparent conductive thin films by Sol-Gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 178: 327~332
- [18] C. Terrier, J. P. Chatrlon, R. Bejoan, et al. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the Sol-Gel dip-coating technique. Thin Solid Films, 1995, 263: 37~41
- [19] J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, et al. Morphology of SnO₂ thin films obtained by the Sol-Gel technique. Thin Solid Films, 1994, 247: 162~168

- [20] K. Oomman, Varghese, L. K. Malhotra, G. L. Sharma. High ethanol sensitivity in sol-gel derived SnO₂ thin films. *Sensors and Actuators B*, 1999, 55: 161~165
- [21] H. Lida, T. Mishuku, Y. Hayashi. Optical confinement type a-Si H: solar cell using milky tin oxide on glass. *IEEE Transactions Electron Device*, 1984, ED-31: 718~719
- [22] R. Kalbskopf. Continuous chemical vapour deposition of tin oxide. *Thin Solid Films*, 1981,77: 65~70
- [23] D. A. Russo, G. H. Lindner. Liquid coating composition for producing high quality, high performance fluorine-doped tin oxide coating. U.S. Patent. 4601917, 1986-07-22
- [24] G. Heiland, D. Kohl, T. Seiyama. Physical and chemical aspects of oxide semiconductor in gas sensor. *Chemical Sensor Technology*, 1988, 1:15~38
- [25] V. Lantto, P. Romppainen, S. Leppavuori. Response studies of some semiconductor gas sensors under different experimental conditions. *Sensors and Actuators*, 1988, 15: 347~357
- [26] A. J. Moulson, J. M. Herbert (李世普等译). 电子陶瓷: 材料·性能·应用. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993
- [27] 张锦文, 武光明, 宋世庚. SnO₂ 薄膜的湿敏效应. *半导体技术*, 1992, 24 (6): 42~44
- [28] D. Pyke, R. Reid, R. J. D. Tilley. Structures of tin oxide-antimony oxide catalysts. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1980, 76: 1174~1182
- [29] K. Ihokura, K. Tanaka, N. Murakami. Use of tin oxide sensor to control a domestic gas heater. *Sensors Actuators* 1983, 4: 607~612
- [30] A. C. Antunes, S. R. M. Antunes, S. A. Pianaro, et al. Nonlinear electrical behavior of the SnO₂-CoO-Ta₂O₅ system. *Materials Science Letters*, 1988, 17: 577~579
- [31] P.R. Bueno, S.A. Pianaro, E.C. Pereira, E. Longo, et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. *Applied Physics*, 1998, 84: 3700~3705.
- [32] F.M. Filho, A.Z. Simoes, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, et al. Nonlinear electrical behaviour of the Cr₂O₃, ZnO, CoO and Ta₂O₅-doped SnO₂ varistors. *Ceramics International*, 2006, 32 (3): 283~289
- [33] S. A.Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, et al. A new SnO₂-based varistor system. *Materials Science Letters*, 1995, 14: 692~694
- [34] J.F. Wang, W. B. Su, H.C. Chen, et al. (Pr,Co,Nb)-doped SnO₂ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (2): 331~334
- [35] A.-M. Popescu, S. Mihaiu, S. Zuca. Microstructure and electrochemical behavior of some SnO₂-based inert electrodes in aluminum electrolysis. *Z. Naturforsch*, 2002, 27 (a): 71~75

- [36] S. Zuca, A.-M. Popescu, N. Ene. V. Constantin. *Revista de Chimie*, 1999, 50: 42
- [37] A.-M. Popescu. [PhD Thesis]. Romania: University of Bucharest, 1998
- [38] A.-M. Popescu and V. Constantin. *Romanian Journal of Chemistry*, 1998, 43: 793
- [39] H.D.Joss. Initial stage sintering of tin oxide: [MS Thesis]. USA: University of Washington, 1975
- [40] C.V.Santilli, S.H.Pulcinelli, A.F.Craievich. Porosity evolution in SnO₂ xerogel during sintering under isothermal condition. *Physical Review B*, 1995, 51: 8801~8809
- [41] C.Herring. Effect of change of scale on sintering phenomena. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21(4): 301~330
- [42] G.E.S.Brito, S.H.Pulcinelli, C.V.Satilli. Aisotropy of crystallite growth during sintering of SnO₂ xerogel. *Journal of Materials Science*, 1996, 31: 4087~4092
- [43] J.P.Ahn, J.K.Prk, M.Y.Huh. Effect of green density on the subsequent densification and grain growth of ultrafine SnO₂ powder during isochronal sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80: 2165~2167
- [44] J.A.Varela, O.J.Whittemore and E.Longo. Pore size evolution during sintering of ceramics oxides. *Ceramics International*, 1990, 16: 177~189
- [45] T. Kimura, S. Inada, T. Yamaguchi. Microstructure development in SnO₂ with and without additives. *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 220~226
- [46] C.L. Hoenig, A.W. Searcy. Knudsen and Langmuir evaporation studies of stannic oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, 49: 128~134
- [47] E.R.Leite, J.A.Cerri, E.Longo, et al. Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001, 21: 669~675
- [48] D.M. Adams, A.G. Christy, J. Haines. 2nd-order phase-transition in PbO and SnO at high-pressure-implications for the litharge-massicot phase-transformation *Physics Review B* 1992, 46: 11358~11368.
- [49] M. Meyer, G.Onida, A.Ponchel, et al. Electronic structure of stannous oxide. *Computational Materials Science*, 1998, 10: 319~324
- [50] D.Gouvea, J.A.Varela, E.Longo, et al. Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1993, 30: 915~927
- [51] D.Gouvea, A.Smith, J.P.Bonnet et al. Densification and coarsening of SnO₂-based materials containing manganese oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 345~351

- [52] 陈德良, 高濂. 聚合物前驱体法制备 (Ce, Cu)-SnO₂ 纳米粉体及其烧结行为. 无机材料学报, 2004, 19(1): 58~61
- [53] S. J. Park, K. Hirota, H. Yamamura. Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing. *Ceramics International*, 1984, 10(3): 115~116
- [54] K. Uematsu. Material design for ceramics using HIP-fabrication of dense pure SnO₂ ceramics. In: K. Tanaka, K. Ishizuka, Uchida Rokakuho, eds, *Sintering of Advanced Materials- Applications of Hot Isostatic Pressing*, Tokyo, Japan, 1987: 77~88
- [55] M. Yoshinaka, K. Hirota, M. Ito, et al. Hot isostatic pressing of reactive SnO₂ powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(1): 216~218
- [56] O. Scarlat, S. Mihaiu, Gh. Aldica, et al. Enhanced properties of tin oxide (IV) based materials by field activated sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(6): 93~97
- [57] O. Scarlat, S. Mihaiu, Gh. Aldica, J. Groza, M. Zaharescu. Semiconducting densified SnO₂-ceramics obtained by a novel sintering technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24 : 1049 ~1052
- [58] N. Dolet, J. M. Heintz, M. Onillon, J. P. Bonnet. Densification of 0.99SnO₂-0.01CuO mixture: Evidence for liquid phase sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 1992, 9: 9~25S
- [59] N. Dolet, J. M. Heintz, L. Rabardel, M. Onillon, J. P. Bonnet. Sintering mechanisms of 0.99SnO₂-0.01CuO mixtures. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(2): 365~368
- [60] J. Lalande, R. Ollitrault-Fichet, P. Boch. Sintering behaviour of CuO-doped SnO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 415~2420
- [61] P.H.Duvigaud, D.Reighrd. Activated sintering of tin oxide. In: P. Vincenzini, ed, *Science of Sintering*. Faenza, Italy: Ceramugia Rsl, 1980, 12: 287~292.
- [62] J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvea, et al. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(3): 799~804
- [63] K.Kimura, S .Inada, T.Yamaguchi, Microstructure development in SnO₂ with and without additives. *Journal of Materials Science*, 1989, 24:220~226
- [64] J. Lalande, R. Ollitrault-Fichet, P. Boch. Sintering behavior of CuO-doped SnO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 2415~2420
- [65] St. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, et al. Contribution to the study of SnO₂-based ceramics. Part II: Effect of various oxide additives on the sintering capacities and electrical conductivity of SnO₂. *Journal of Materials Science*, 1991, 26: 1673~1679

- [66] T.Matsushita, I .Yamai. Effects of oxide additives on sintering of Sb_2O_3 -doped SnO_2 ceramics. *Yogyo Kyokai Shi*, 1972, 80(8): 305~312
- [67] J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite, et al. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO_2 ceramics. *Ceramics International*, 1999, 25(3): 253~256
- [68] D. Gouvea, A. Smith, J. P. Bonnet, et al. Densification and coarsening of SnO_2 -based materials containing manganese oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998,18:345~351
- [69] D. W. Yuan, S. F. Wang, W. Huebner, et al. The effect of Li-salt additions on the densification of tin oxide. *Journal of Material Research*, 1993, 8 (7): 1675~1679
- [70] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, G. E. S. Brito, V. Briois. Sintering and crystallite growth of nanocrystalline copper doped tin oxide. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(4): 2660~2667
- [71] N. Dolet, J. M. Heintz, M. Onillon, J. P. Bonnet. Densification of 0.99 SnO_2 -0.01CuO mixture: evidence for liquid phase sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 1992, 9:19~25
- [72] N. Dolet, J . M. Heintz, L. RAbardel, et al. Sintering mechanisms of 0.99 SnO_2 -0.01CuO mixtures, *Journal of materials science*, 1995, 30: 365~368.
- [73] J. P. Bonnet, N. Dolet, J. M. Heintz. Low-temperature. sintering of 0.99 $\text{SnO}_2 \pm 0.01$ CuO: inuence of copper surface. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, 16: 1163~1169
- [74] S. Mihaiu, O. Scarlat, Gh. Aldica, et al. SnO_2 electroceramics with various additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21: 1801~1804
- [75] J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvea, et al. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(3): 799~804
- [76] J. A. Varela, D. Gouvea, E. Longo, et al. The effect of additives on the sintering of tin oxide. *Solid State Phenom*, 1992, 25(26): 259~268
- [77] D.Gouvea, J.A.Varela, A.Smith, et al. Morphological characteristics of SnO_2 based powders containing manganese. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1996, 33: 343~354
- [78] L. Perazolli, C. R. Foschini, T. R. Giralidi, et al. Improved densification of SnO_2 by doping with ZnO. *Sintering Science and Technology*. 2000, 12: 117~122
- [79] L. Perazolli, J.A Varela, E.R. Leite, et al. Effect of atmosphere on the sintering and grain growth of tin oxide. *Materials Science Forum*, 1999, 299: 134~140

- [80] C. R. Foschini, L. Perazolli, J. A. Varela. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(18): 5825~5830
- [81] 莫以豪, 李标荣, 周国良. 半导体陶瓷及其敏感元件. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- [82] A. Dibb, S. M. Tebcherani, W. Lacerda Jr, et al. Influence of simultaneous addition of MnO_2 and CoO on properties of SnO_2 -based ceramics. *Materials Letters*, 2000, 46: 39~43
- [83] W. C. Las, N. Dolet, P. Dordor, J. P. Bonnet. Influence of additives on the electrical properties of dense SnO_2 -based ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1993, 74(10): 6191~6196
- [84] J. Maier, W. Gopel. Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 72: 293~302
- [85] S. R. Morrison. Semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators*. 1982, 2: 329
- [86] J. H. Lee, S. J. Park, K. Hiiota, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(9): 2771~2774
- [87] D. Nisiro, G. Fabbri, G. C. Celotti, et al. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO_2 -based ceramics. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 2727~2742
- [88] I. Saadeddin, H. S. Hilal, B. Pecquenard, et al. Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO_2 ceramics: Enhancement of electrical conductivity. *Solid State Sciences*, 2006, 8: 7~13
- [89] 薄占满. 半导体导电陶瓷的研究. *电子学报*, 1995, 23(5): 118~119
- [90] 黄剑锋, 曹丽云. SnO_2 基导电陶瓷电温阻度特性及其导电机理的研究. *西北轻工业学院学报*, 2001, 19(1): 15~17
- [91] Citti, Olivier, Williams, et al. Tin oxide material with improved electrical properties for glass melting. U.S. Patent, WO/2006/012485. 2006-02-02
- [92] 张世俭, 涂淑进, 蒋守宏. 氧化锡电极材料的研制. *玻璃与搪瓷*, 1991, 20(6): 21~26
- [93] 贾英全. 玻璃熔液测温用热电偶保护管的研制. *中国陶瓷*, 2000, 36(1): 30~32
- [94] H. M. 加尔吉娜, Л.Л. 切尔尼娜著. 玻璃熔窑用电熔耐火材料, 皇甫烈魁, 王中未译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [95] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992. 287~335
- [96] Keithley Instrument. Four-Probe Resistivity and Hall Voltage Measurements with the Model 4200-SCS. *Plan Canada*. 2002, 41: 56-58
- [97] L. J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 1958, 13(1): 1~9
- [98] D. C. Look. Electrical characterization of GaAs materials and devices. New York: John

Wiley & sons Inc, 1989

- [99] A. Donald, Neamen. Semiconductor physics and devices: basic principles. Boston: Irwin, Inc, 1992.
- [100] Powder Diffraction File. Card No. 33-0913; Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Swarthmore. PA. 1992.
- [101] Powder Diffraction File. Card No. 33-0406; Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Swarthmore. PA. 1992.
- [102] H. D. Joss. Initial stage sintering of tin oxide: [M. Sc. Thesis]. USA: University of Washington, 1975.
- [103] W. Dazhi, W. Shnlin, C. Jun, et al, Microstructure of SnO₂, Physical Review B, 1994, 49(20): 14282~14285.
- [104] J.G. Fagan, V.R.W.Amarakoon. Reliability and reproducibility of ceramic sensors: Part III. Humidity Sensors. The American Ceramic Society Bulletin, 1993, 72(3): 119~130.
- [105] 袁明亮, 陈可, 邱冠周, NMD活化制备ANMD工艺研究(1) -二氧化锰的焙烧转化.矿产综合利用, 1999, 6: 16~19
- [106] W. K. Bacelar, M. M. Oliveira, V.C.Souza, et al. Influence of the oxygen adsorbed on tin varistors doped with Co, Mn and Cr oxides. Journal of Materials Science: Materials in electronics, 2002, 13: 409~414
- [107] 薄占满. 掺Sb二氧化锡半导体导电机理的实验探讨. 无机材料学报, 1990, 5(4): 324~329
- [108] 李长鹏, 王矜奉, 陈洪存, 等. 掺铋对二氧化锡压敏电阻性能的影响. 压电与声光, 2001, 23(4): 309~312
- [109] 杨建广, 唐谟唐, 张保平等. 铋掺杂二氧化锡导电机理及制备方法研究现状. 中国粉体技术, 2004, 1: 38~43
- [110] W. D. Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann (清华大学无机非金属材料教研组译). 陶瓷导论. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- [111] C. Kittel, Introduction to Solid-State Physics, 6th ed., New York:John Wiley & Sons Inc, 1986
- [112] I. O. Mazali, W. C. Las, M. Cilense. The effect of preparation method and Sb content on SnO₂-CuO sintering. Journal of Materials Science, 2003, 38(5): 3325~3330
- [113] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京: 科学出版社, 1999
- [114] C. M. Wang , J.F. Wang , C. L. Wang, et al. Nonlinear electrical characteristics of SnO₂ • CuO ceramics with different donors. Journal of Applied Physics, 2005, 97(12):

126103.1~3

- [115] 宁青菊, 谈国强, 史永胜. 无机材料物理性能. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [116] T. K. Gupta, W. G. Carlson. A grain-boundary defect model for instability of a ZnO varistor. *Journal of Materials Science*, 1980, 20: 3487~3500
- [117] S.K.Sundaram, J.Y. Hsu, R.F.Peyer. Molten glass corrosion resistance of immersed combustion-heating tube materials in soda-lime-silicate glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(6):1613~1623
- [118] F. L. Riley. The corrosion of Ceramics: Where do we go from here? *Key Engineering Materials*, 1996, 113, 1~14
- [119] J. P. Bonnet, N. Dolet, J. M. Heintz. Low-temperature sintering of 0.99SnO₂- 0.01CuO: Influence of copper surface diffusion. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, 16: 1163~1169
- [120] E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, et al, Sintering of ultrafine undoped SnO₂ powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(3): 669~675
- [121] R. A. McCauley. (高南等译). 陶瓷腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2003

攻读博士学位期间发表和待发表的学术论文目录

- 1, Guoqiang Luo, Jie Li, Qiang Shen, Dongming Zhang, Lianmeng Zhang. Corrosion Behaviors of Tin Dioxide Based Electrode Material at High Temperature by Molten Soda-Lime-Silicate Glass. *Corrosion Science*, 2007. (Accepted)
- 2, G. Q. Luo, J. Li, D. M. Zhang, Q. Shen, L. M. Zhang. Densification Mechanism of SnO₂ Ceramics Doped with 5.0 mol% MnO₂. *Key Engineering materials*.(Accepted)
- 3, L. M. Zhang, G. Q. Luo, J. Li, D. M. Zhang, Q. Shen. Preparation and Electrical-conductive Property of SnO₂- based ceramics with 0.5% CuO and Sb₂O₃. *the 3rd International Symposium on Advanced Ceramics*.(Accepted)
- 4, 罗国强, 李捷, 张东明, 沈强, 张联盟。含 MnO₂ 和 Sb₂O₃ 的 SnO₂ 基陶瓷烧结致密化和导电性能的研究。《耐火材料》, 2007, 41 (2) 108~112

致 谢

本文是在张联盟教授和张东明教授的精心指导下完成的。两位导师严谨的治学态度、朴素的工作作风、丰富的科研灼见都深深地影响着我，使我终身受益。在攻读博士学位的三年时间里，导师为我提供了很好的学习、工作环境，并在研究中给予鼎力支持、充分信任、热情鼓励和学术上的指导。可以说，我在学业上的每一点进步都凝聚着两位导师的心血。谨向两位导师献上最诚挚的谢意。

衷心地感谢梯度材料研究室沈强研究员对我研究工作的极大帮助，他的指点和帮助使得本论文的研究能够顺利进行。特别感谢他为本文的撰写与修改提出的宝贵意见和建议。

感谢梯度材料研究室王传彬副教授和李俊国副教授的直接帮助和讨论。感谢顾晓峰博士（中国人民解放军徐州空军学院）、李美娟博士、公衍生博士（地质大学）、员文杰博士、陈常连博士、陈斐博士、宋杰光博士、杨梅君博士在生活和学习方面给予的很多帮助和支持。感谢李捷、何慧敏、刘英虎、高明、苏晓鹏、刘晶、韩丽琴等硕士研究生的协助。感谢梯度材料研究室的其他老师和同学的帮助。

在材料制备、显微结构分析与测试中，得到了武汉理工大学测试中心、华中师范大学物理学院、武汉钢铁研究院电子探针室的相关实验测试人员以及唐新峰教授研究室的热情帮助，在此表达深深的谢意。

感谢所有在生活、学习与工作上支持和帮助过我的老师和朋友们。

特别感谢妻子方晓明对我研究工作的理解和支持。特别感谢家人在我攻读学位期间对我的大力支持和无微不至的关怀。

衷心地感谢在百忙中阅读本文的专家和老师。

论文工作呈湖北省科技攻关项目（2005AA401D61）的资助，特此致谢。

罗国强

2007年05月于武汉马房山