

高性能 β'' - Al_2O_3 陶瓷压型粉料的制备*

樊增钊 顾中华 陈昆刚 徐孝和

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本工作研究了 β'' - Al_2O_3 陶瓷压型粉料的化学组成, 制备方法对其密度、电导及显微结构的影响. 与水基料浆喷雾干燥相比, 酒精基料浆稳定性好, 易于调制, 其喷雾干燥粉料收获率高, 化学组成均匀, 耐大气湿气性好, 粉体颗粒可在较低压力下被压碎, 生坯压实密度较高. 采用 Li_2O - Al_2O_3 和 Na_2O - Al_2O_3 混合物的高温煅烧产物为组元, 配成化学组成为 0.69~0.75wt% Li_2O , 8.85~9.10wt% Na_2O , 其余为 Al_2O_3 的酒精基料浆喷雾干燥粉料, 可获得密度、电导和显微结构俱佳的高性能 β'' - Al_2O_3 陶瓷.

关键词 β'' - Al_2O_3 , 压型粉料, 喷雾干燥

分类号 TF 123

1 引言

目前通行的“钠硫”高能蓄电池设计, 采用一端封闭的薄壁 β'' - Al_2O_3 陶瓷管作为电池的固体电解质兼分隔正负两极物质的隔膜. 陶瓷管品质与性能的优劣, 直接关系到电池的性能与工作寿命, 并极大地依赖于其制备工艺. 优良的前驱粉料更是制备高性能 β'' - Al_2O_3 陶瓷管的基础.

这种陶瓷管的生坯成型, 可以采用等静压、电泳沉积、挤压或注浆等不同方法, 但最为普遍、最为成功也很适合于大规模生产的, 当属等静压成型. 等静压成型要求粉料具有良好的流动性. 能在极短的时间内 (例如 20~30s 内) 均匀地充满型腔并作紧密堆积. 这对于型腔和加料口都很小的薄壁管成型模具的装料尤为重要. 为满足这一成型要求, 已发展了几种喷雾干燥工艺来制备这种粉料^[1,2]. 依制备料浆所用的介质不同, 可分为水基料浆工艺和非水液体基料浆工艺两类. 其中水基料浆又可分为合成多铝酸盐水基料浆和 α - Al_2O_3 碱金属氢氧化物水溶液料浆两种 (已在文献 [1] 中作了叙述). 这里介绍高温合成多铝酸盐的水和酒精基料浆喷雾干燥工艺, 并比较他们的特点及与陶瓷材料性能的关系.

2 实验

实验粉料选用纯度达 0.9996, 平均粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 的 α - Al_2O_3 , 化学纯 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (或 Li_2CO_3) 和分析纯 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (或 Na_2CO_3) 为基本原料, 按设计的比例和方式混合后, 在 1250°C 高温下, 经 2h 处理. 高温处理的途径有三种: 其一是将三种原料直接混合煅烧, 叫作“一步合

* 1998-03-20 收到初稿, 1998-04-14 收到修改稿

成”法, 或直接合成法; 其二是先将混和均匀的 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 Al_2O_3 混合物煅烧, 合成为多铝酸锂 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) 作为 β'' - Al_2O_3 稳定剂 Li_2O 的来源, 再按比例与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 α - Al_2O_3 混合煅烧, 谓之“两步合成法”; 其三是以 α - Al_2O_3 分别与 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合, 经高温煅烧, 合成为以多铝酸锂 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) 或多铝酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) 为主要成份的两种多铝酸盐混合物, 然后再以此两种高温合成产物为组元, 按要求的化学计量配料、球磨制浆, 进行喷雾干燥, 被称之为“双组元”工艺。

合成粉料的相组成用 X 光衍射法测定, β'' 相对于 β 、 β'' 总含量的相对含量 $f(\beta'')$ 按以下公式计算, I_β 、 $I_{\beta''}$ 分别为 $2\theta=44.5^\circ$ 和 45.9° 处的衍射峰值。

$$f(\beta'')=100\%-f(\beta)=100\%-I_\beta/(I_\beta+0.85I_{\beta''})\times 100\%$$

以不等量的水或酒精为介质, 将经高温合成的粉料球磨一定时间, 加入不等量的分散剂和一定量的粘接剂制成系列料浆, 用恩格勒粘度计测定其相对于水的相对粘度, 以确定必要的液体介质和分散剂的用量, 用尼鲁小型移动式喷雾干燥器实施喷雾干燥, 驱动离心式雾化器的压缩空气的压力为 $3\sim 5\text{kPa}$ 。

粉料的松装密度 d_1 , 是根据自然充满 25cm^3 玻璃量筒粉料重量来计算的。振实密度 d_2 , 按一定重量的粉料在振幅为 0.2mm 、频率为 30Hz 的振动台上振动 3min 后的体积来计算。粉料的流动性, 可从粉料的自然充填紧密度 ($d_1/d_2\times 100\%$) 或者可振实性 $C=(d_2-d_1)/d_1\times 100\%$ 来判断。松装密度与振实密度越接近, 流动性越好。粉料的颗粒分布用筛分法测定。

粉料在振动台上装模后, 用 $2\sim 3\text{T/cm}^2$ 的压力等静压成型。根据型腔容积, 尺寸和生坯的重量、壁厚来确定实际装模密度和压缩率。生坯脱除粘接剂后, 以铂箔封包, 在 $1586\pm 1\sim 2^\circ\text{C}$ 下保温 $7\sim 8\text{min}$ 烧成, 按一般陶瓷性能测定方法测定烧成样品的各项性能。

3 结果和讨论

3.1 粉料合成工艺对陶瓷显微结构的影响

在同样的实验烧成条件下, 由于喷雾干燥粉料合成制备的途径不同, 可引起陶瓷样品

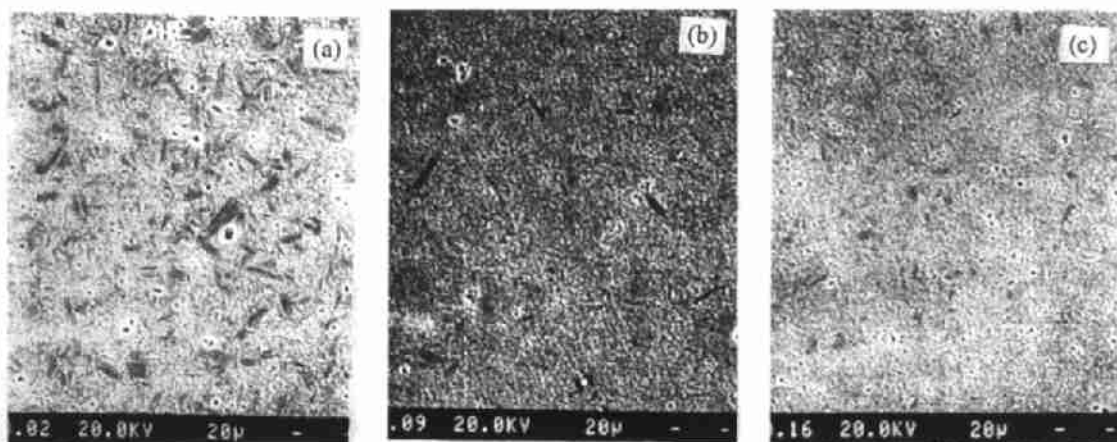


图 1 不同工艺合成粉料的陶瓷显微结构

Fig. 1 Microstructure of β'' - Al_2O_3 ceramics prepared from different powders

(a) Direct synthesis; (b) Two step synthesis; (c) Two component synthesis

显微结构上的明显差别. 一般来说, 由“一步”法直接合成的粉料, 其陶瓷样品出现双重结构倾向最大, “两步”法合成粉料次之, “双组元”法制备的粉料则比较容易获得均匀细晶结构的陶瓷样品 (图 1). 这个结果可归因于不同途径合成的粉料, 在相组成上有差别^[3], β'' 相被 Li_2O 稳定的程度也不同. X 射线衍射结果表明, $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 Al_2O_3 混合物经 1250°C , 2h 煅烧后的产物是 100% 的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 Al_2O_3 煅烧后的产物是以 β 、 β'' 为主相, 含少量其它多铝酸盐和 α 的混合物, 其中直接合成粉料中 $f(\beta'')$ 约占 40%, “两步”法合成的粉料中 $f(\beta'')$ 相约 70%, 而双组元粉料中 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 组元中 $f(\beta'')$ 相达 79%. 含 β'' 相较多的粉料, 在烧结过程中有较多的晶粒生长中心, 彼此竞相发育, 相互抑制的结果, 产生均匀的显微结构. 在 β'' 相较少的情况下, 这种相互竞争的抑制作用也较小, 部分晶粒生长中心 (特别是在合成过程中已得到稳定的) 有优先生长发育的机会, 以致造成双重结构.

3.2 粉料的化学组成与陶瓷性能

在粉料被充分混合均匀的条件下, 在实验的化学组成范围内, Li_2O 、 Na_2O 含量的增加可使陶瓷样品的烧结密度、电导率都获得不同程度的提高, 并在某一范围内有最佳值, 但增长的幅度不太大. 且当含量达到一定之后, 这种增长便越来越小, 甚至变负, 同时还可能不同程度地促使陶瓷样品中晶粒不均匀地长大 (Li_2O 尤为明显), 形成双重结构, 使样品的机械强度降低^[3]. 这主要是由于 $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体有沿钠离子传导面解理的习性, 导钠面内的钠含量增加, 也可加大这种解理倾向. 图 2、3 示出的是陶瓷样品中 Li_2O 、 Na_2O 含量的变化对陶瓷密度和 300°C 电阻率的影响.

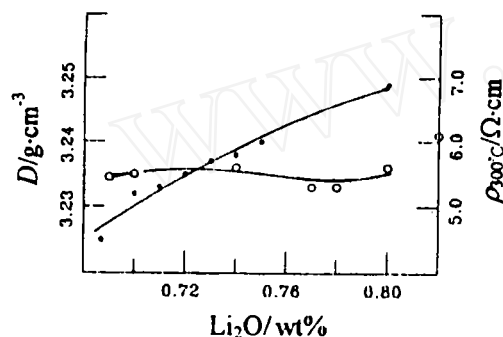


图 2 Li_2O 含量对 $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷密度与电阻率的影响

Fig. 2 Effect of Li_2O content on the density (●) and resistivity (○) of $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics

$\text{Na}_2\text{O} = (8.85 \pm 0.05)\text{wt}\%$, $1588^\circ\text{C} \times 7\text{min}$

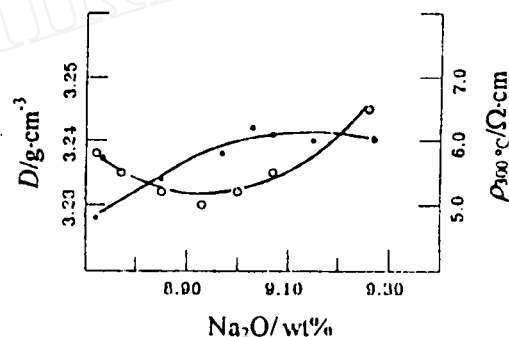


图 3 Na_2O 含量对 $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷密度与电阻率的影响

Fig. 3 Effect of Na_2O content on the density (●) and resistivity (○) of $\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics

$\text{Li}_2\text{O} = 0.70\text{wt}\%$, $1586^\circ\text{C} \times 7\text{min}$

3.3 料浆特性

如已公开的报告所述^[1,4], 制备水基喷雾干燥料浆的最大困难是由于固体组份中的碱及部分铝酸盐可被水不断地溶出而使料浆的碱性极强, 并且随时间而变化, 目前还很难用某种分散剂将固体含量高于 50wt% 的料浆的相对粘度稳定在适合于重力喂料的数值 2 以下. 制备水基料浆对水的纯度要求也十分严格, 否则便可引起陶瓷电导下降. 同时, 由于粉体有较强的吸湿倾向, 用水溶性粘结剂制备的粉料及生坯也不宜在空气中久存. 在这些困难

被完全克服之前, 用酒精作为制浆介质, 则较方便.

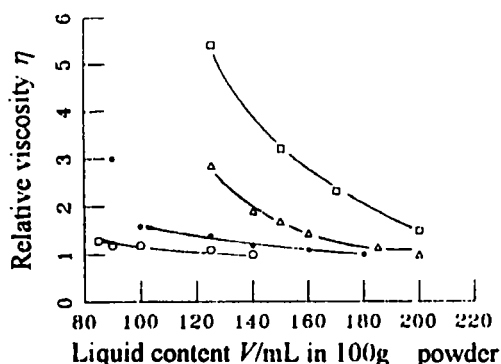


图 4 料浆的相对粘度与液体介质用量的关系
Fig. 4 Relationship between slurry viscosity and liquid content

2-Water-based slurry without dispersant; Δ -Water-based slurry with dispersant; \bullet -Ethanol-based slurry without dispersant; \circ -Ethanol-based slurry with dispersant

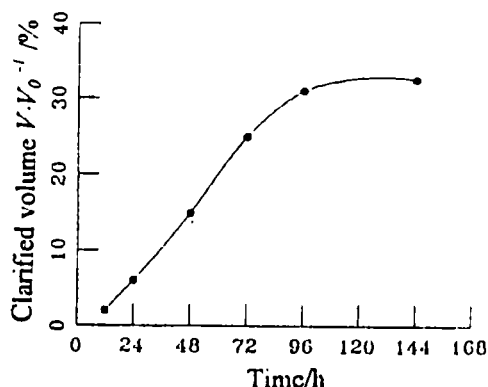


图 5 酒精料浆体积沉清率与时间的关系
Fig. 5 Relationship between clarified volume and time of ethanol-based slurry
 V -clarified volume; V_0 -volume of slurry; \bullet -Ethanol-based slurry without dispersant, ethanol content: 125mL / 100g powder

表 1 粉料的性能

Table 1 Characteristics of spray-dried powders prepared with "two components" slurry

Properties	Water-based slurry	Ethanol-based slurry
Collection efficiency /wt%	80~85	90~95
Loose density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.65~0.69	0.78~0.82
Tap density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.75~0.82	0.94~0.97
Compressibility/%	15~18	16~20
Packing density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.74~0.81	0.88~0.91
Compression ratio at $2.5\times 10^8\text{Pa}/\%$	50	52.1
Relative density of green body/%	48.4	57.6
Density after sintering/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.22~3.23	3.23~3.24
Resistivity at $300^\circ\text{C}/\Omega\cdot\text{cm}$	5.1~6.5	5.3~6

酒精基料浆呈微碱性, 即使不使用任何分散剂, 固体含量高达 55wt% 左右的料浆的相对粘度也可低于 2(图 4), 并且有相当好的悬浮性(图 5). 酒精料浆可添加溶于酒精的非水溶性粘结剂, 以赋予生坯更高的强度, 可耐受机械加工处理, 也能在一定程度上抵御大气中的水汽侵害, 生坯置于空气中一周, 也不会因吸湿而发生变形或开裂. 其缺点是费用略高. 图 4 示出的是水基和酒精基料浆的液体含量及其分散剂含量对其相对粘度的影响. 图 5 是静置时间与酒精料浆体积沉清率的关系.

3.4 喷雾干燥粉料的性能

水基料浆与酒精基料浆喷雾干燥粉料都由球状团聚体组成, 颗粒尺寸都在 $5\sim 65\mu\text{m}$ 之间 (图 6). 两种粉料的颗粒尺寸与粒度分布十分接近. 图 7 是酒精基泥浆喷雾干燥粉料颗粒尺寸的矩形分布图. $40\mu\text{m}$ 以下的约占 30wt%, $40\mu\text{m}$ 以上的颗粒约占 70wt%, 其中 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的约占 65wt%, $60\mu\text{m}$ 以上的约占 5wt%, 与对数正态分布特征相近.

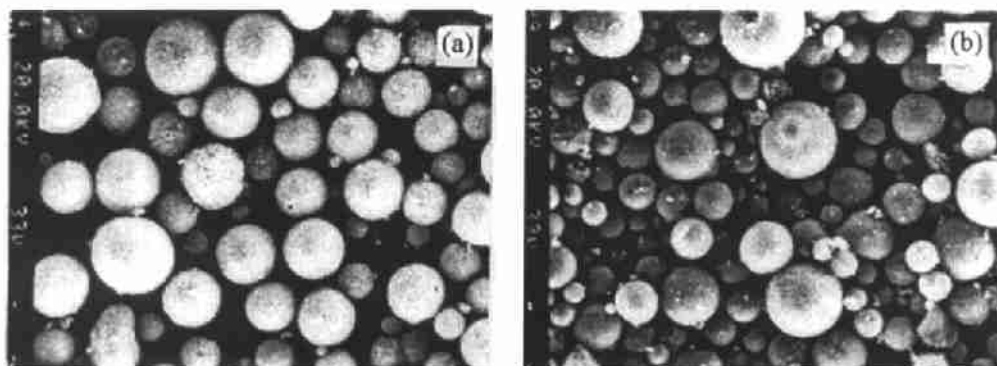


图 6 喷雾干燥粉料的颗粒形貌

Fig. 6 Morphology of spray-dried powders

(a) Water-based slurry; (b) Ethanol-based slurry

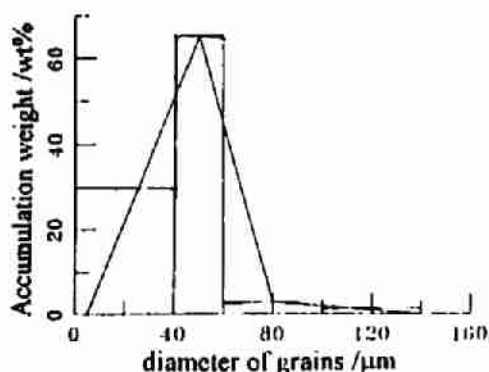


图 7 喷雾干燥粉料的粒度分布

Fig. 7 Grain size distribution of spray-dried powders

两种粉料有类似的颗粒形状与分布, 其堆积密度应当相近, 但表 1 示出的数据并不如此. 出现差别的原因, 主要是由于两种工艺中, 单位体积泥浆中的固体含量还有不小的差别 (图 5), 粘结剂的性质也不相同, 而造成两种粉料的球状颗粒的密度有差异.

拉宽粉料的粒度分布, 有利于颗粒按 Horsfield 方式充填, 可获得更密实的堆积, 但也会加剧装料时的粒度偏析, 而影响坯体表面均匀性. 因此, 适当增加 $60\mu\text{m}$ 以上颗粒的比例, 同时筛除在粉料中所占比例很少的粗颗粒部分, 使之接近于正态分布, 应有利于提高装模充填密度, 同时减少粒度偏析, 改善管表质量. 粉料的粒度分布主要取决于喷雾干燥器的雾化器设计. 干燥器

既定之后, 只能通过改变雾化强度, 料浆浓度或粘度、喂料速度等运行操作参数来作有限调整, 选择干燥器时, 应予以考虑.

从表 2 的化学分析数据可以发现, 不同颗粒组成的水基料浆喷雾干燥粉料, 化学组成不尽相同. 这样, 往往会在烧结温度偏低时出现陶瓷样品烧结不够均匀的现象. 生坯的 SEM

照片(图 8)还指出, 现行条件的水基料浆喷雾干燥粉料的团聚体较酒精料浆的难以压碎, 在其经 $2.5 \times 10^8 \text{ Pa}$ 等静压成型的生坯中, 仍可见球状颗粒存在. 造成这种差别的原因, 可能是高温合成的固体组份在两种介质中的溶解性不同, 水不仅能溶解出其中的碱金属离子, 还能溶解出某些铝酸盐, 雾化过程中, 固液两部分的某些分离便可能造成粗细颗粒间的化学组成的差异. 溶解的铝酸盐在干燥过程中, 在构成团聚体的固体真颗粒间将形成较硬的桥, 使颗粒强度增大而不易被压碎.

表 2 两种工艺、不同粒度粉料的化学组成

Table 2 Chemical Compositions of spray-dried powders with different grain sizes

Grain size	Powder composition					
	Water-based slurry/wt%			Ethanol-based slurry/wt%		
	Li_2O	Na_2O	Al_2O_3	Li_2O	Na_2O	Al_2O_3
<160 mesh	0.71	9.23	90.06	0.78	8.91	90.31
>160 mesh	0.68	9.11	90.21	0.82	8.91	90.27
Residual powders in drier	0.67	8.43	90.91	0.78	8.89	90.33

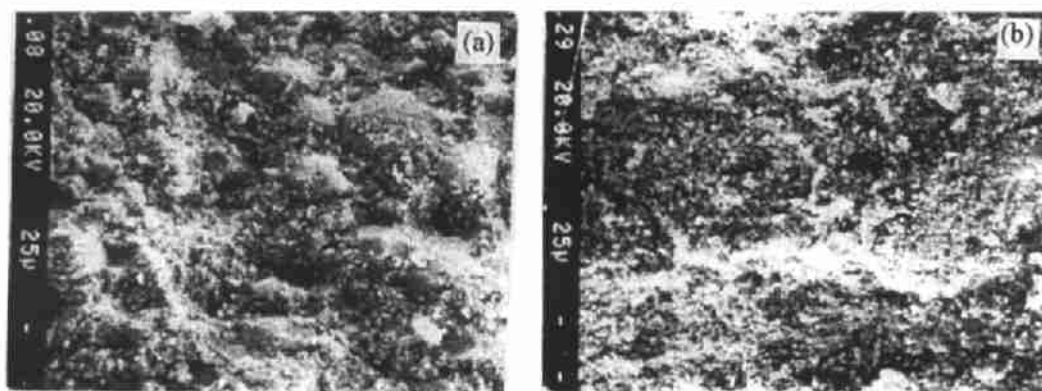


图 8 生坯断面的 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrographs of cross section of green bodies

(a) Water-based powder; (b) Ethanol-based powder

4 结论

1. 制备高性能 β'' - Al_2O_3 陶瓷的粉料化学组成允许在一定范围内波动. 化学组成在 Li_2O 为 0.69~0.75wt%、 Na_2O 为 8.85~9.10wt%、其余为 Al_2O_3 的范围内, 即可兼顾陶瓷密度、电导和显微结构三方面的要求.

2. 采用高温合成的“双组元”工艺粉料, 更容易获得均匀细晶显微结构的致密 β'' - Al_2O_3 陶瓷.

3. 酒精料浆喷雾干燥工艺, 具有料浆容易调制、粉料收得率高, 化学均匀性和耐大气湿气性好、颗粒较易压碎、压实密度高等特点.

4. 水基料浆喷雾干燥工艺, 成本低、粉料流动性好, 但颗粒较难压碎, 要求成型压力更高, 料浆性能也有待改善.

参 考 文 献

- 1 樊增钊, 陈昆刚, 徐孝和, 硅酸盐学报, 1989, 17(3): 278-282
- 2 陈昆刚, 樊增钊等, 第二十届全国化学与物理电源会议论文集, 成都, 1992. 11
- 3 樊增钊, 顾中华, 第七届全国固态离子学学术会议论文集, 成都, 1994. 9. 58
- 4 Daviel W Jhnson, Selie M. Granstaff, Warren W. Rhodes. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1979, 58 (9): 849-853

Preparation of Forming Powders of High Quality β'' - Al_2O_3 Ceramics

FAN Zeng-Zhao GU Zhong-Hua CHEN Kun-Gang XU Xiao-He
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The influences of chemical composition and fabrication technology of forming powders on sintering density, Na-ion conductivity and microstructure of β'' - Al_2O_3 ceramics were investigated. Compared with water-based slurry, ethanol-based slurry was more stable and could be prepared more easily. Moreover, the latter had better stability to moisture and chemical homogeneity, and the agglomerates could be crushed at a lower pressure. Thus, higher green densities could be obtained. High quality β'' - Al_2O_3 ceramics with densities $>3.23\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and resistivities of $5\sim6\Omega\cdot\text{cm}$ at 300°C and homogeneous microstructures were prepared with such powder spray dried from ethanol-based slurry which was composed of two components, namely $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinated at 1250°C for 2h. respectively. The contents of Li_2O and Na_2O in the resulting powders were variable in the ranges of $0.69\sim0.75\text{wt}\%$ and $8.85\sim9.10\text{wt}\%$.

Key words β'' - Al_2O_3 , forming powder, spray drying