

氧化锆粉末特性和有机添加剂对流延法制膜的影响*

贺连星 温廷珪 吕之奕

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和微结构开放实验室 上海 200050)

摘 要

用四种不同粒径的、全稳定的 ZrO_2 粉料进行了燃料电池电解质厚膜的流延实验. 结果表明, 流延成膜的最佳料浆组成随粉料粒径有很大变化, 随着粉料粒径的减少, 所需要的分散剂用量相应增加, 同时, 所需要的粘结剂与塑性剂用量也必须增加, 以确保素坯膜有足够的强度与韧性. 此外, 料浆粘度对成膜的影响也很大, 在所研究的料浆系统中, 为了得到好的素坯膜, 适中的料浆粘度应控制在 $400\sim 600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (剪切速率为 350 s^{-1}) 范围以内.

关 键 词 流延法制膜, 粉料, 添加剂

分 类 号 O 484

1 引言

流延法 (也称刮刀成型法) 是一种制备大面积、薄平陶瓷材料的重要的成型工艺方法^[1~3]. 通常, 它需要在陶瓷粉料中添加溶剂、分散剂、粘结剂与塑性剂等有机成分以制得分散均匀的稳定料浆, 然后在流延机上制成一定厚度的素坯膜, 素坯膜通过干燥烧结制得符合所需特性要求的烧结膜材. 流延法制备的全稳定 ZrO_2 电解质厚膜可以用于固体电解质燃料电池 (SOFC), 氧传感器和氧泵^[4,5]. 在流延工艺中, 素坯的制备是一个至关重要的环节, 决定素坯膜性能的主要因素有: (1) 陶瓷粉料的特性; (2) 流延料浆的组成及其制备工艺. 当然还有干燥过程等参数的影响. 流延法制膜对粉料的要求较严, 粉料太细, 成膜时所需的有机添加剂增多, 给干燥脱膜带来很大麻烦; 粉料太粗, 则使素坯烧结温度提高, 膜材很难烧结致密. 本工作通过对四种不同的全稳定 ZrO_2 的流延成膜实验, 旨在探讨粉体的颗粒特性与有机添加剂的相互关系及其对成膜的影响, 找出流延法制备氧化锆膜的有关规律.

2 实验工作

2.1 原始材料

本工作采用了四种不同粒径的全稳定 ZrO_2 粉料 YSZ (所含的 Y_2O_3 含量为 $8\text{ mol}\%$), 编号分别为 PA, PB, PC, PD. 用 BI-DCP-1000 粒度分析仪对各粉料的颗粒尺寸及分布进行了测定.

流延法制膜工艺常需加入一些有机添加剂, 常用的有: 溶剂、分散剂、塑性剂和粘结剂等. 溶剂对粉料起湿润作用, 并能溶解其他的添加剂; 分散剂确保粉料在料浆中分散均匀; 粘结剂在料浆中起桥联作用, 并使料浆干燥后素坯具有足够的强度, 以便于脱膜和搬运, 塑性剂可降低粘结剂的塑限温度, 并使素坯具有一定的柔韧性^[7]. 同种添加剂、相同的分散体系对不同的陶瓷粉料的分散作用机理及分散效果有所不同, 如三油酸甘油酯和鲑鱼油对

* 1996-11-28 收到初稿, 1997-01-09 收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59572028)

Al_2O_3 和 BaTiO_3 等有好的分散效果, 但对 ZrO_2 却很不理想^[5,1]. 根据 ZrO_2 的特点, 我们采用了如下的分散体系: 采用甲乙酮 / 乙醇 (MEK/EtOH) 的共沸混合物作溶剂, 三乙醇胺 (TEA) 作分散剂, 聚乙二醇 (PEG) 和邻苯二甲酸 (PHT) 作塑性剂, 聚乙烯酸缩丁醛 (PVB) 为粘结剂.

2.2 料浆流变性及分散稳定性实验

用测定料浆 (无塑性与粘结剂) 粘度的方法分析了分散剂的分散效果. 将分散剂加入 MEK/EtOH 组成的共沸混合物中预溶, 再加入 ZrO_2 球磨 5h, 再用超声波分散 1min. 用 NDJ - 79 旋转式粘度计测定料浆的粘度, 剪切速率为 350s^{-1} .

2.3 流延制膜

制膜工艺流程如图 1 所示: 先在粉料中加入溶剂与分散剂, 球磨混匀后再加入塑性剂与粘结剂. 因为粘结剂与分散剂对粉料的吸附有竞争性^[6], 先加入分散剂使其吸附在粉料颗粒表面后不易解吸, 可使料浆分散效果好, 料浆粘度低以利于成膜. 分散稳定的料浆在瑞士 ETH 制造的流延机上拉膜, 采用的流延速度为 1cm/s , 刮刀的高度控制在 $0.6\sim 0.8\text{mm}$. 料浆干后素坯厚度为 $0.2\sim 0.3\text{mm}$. 料浆干燥温度为 23°C , 环境相对湿度为 $40\%\sim 60\%$.

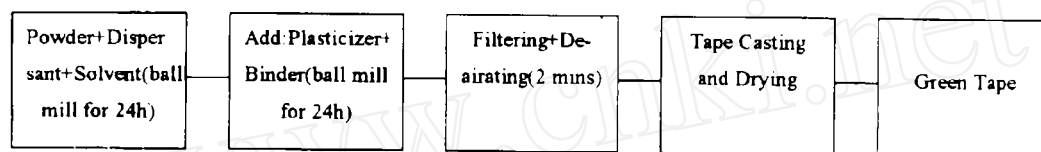


图 1 流延工艺流程示意图

Fig.1 Representation of flow chart of the tape casting process

3 实验结果及讨论

3.1 粉体表征

PA、PB、PC 和 PD 四种粉料的平均颗粒尺寸和粒度分布如表 1 及图 2 所示. 由图 2 可知, PC 和 PD 粉料颗粒较细, 且粒度均匀, 粒度分布很窄. PA 粉料颗粒较粗, 粒度分布较宽, PB 和 PC 的平均粒径很接近, 但 PB 粒径分布图上有双峰, 说明颗粒不均匀, 有少量大颗粒存在. 用 TEM 对各粉料的微观形貌进行观察的结果与用粒度分布仪测定的粒度结果是相吻合的. 关于 TEM 观察的详细结果将在另文报道.

表 1 ZrO_2 粉料的平均粒径

Table 1 Average particle size of ZrO_2 powders

Powder	PA	PB	PC	PD
Average particle size/ μm	0.882	0.343	0.369	0.157

3.2 料浆的分散稳定性及流变性

对四种不同粉料的粘度测定结果如图 3 所示: 在粉料和溶剂恒定时, 料浆粘度与分散剂浓度呈非线性关系, 分散剂过少时, 粉料颗粒分散效果不佳, 料浆粘度大, 分散剂过多时, 多余粘结剂在颗粒间起桥联作用, 也使料浆粘度增加, 故对每种粉料均存在一个分散效果最佳的粘度值, 即曲线上的最低点, 不同粉料的分散剂的最佳用量不一样, 颗粒越细, 颗粒单位比表面积越大, 所需的分散剂用量越多. 由图 3 知, PA、PB、PC 和 PD 四种粉料分散剂的最佳用量范围分为 2%、2.5%、2.5% 和 4%(对粉料的重量百分比).

3.3 不同添加剂组成的影响

对 PA、PB、PC 和 PD 四种粉料进行流延成膜实验所用的料浆组成及实验结果见表 2。

由流变性实验确定各粉料的最佳分散剂用量后, 可根据各粉料的成膜性能实验确定粘结剂、塑性剂和溶剂的用量。PA 粉料的实验结果表明: 料浆中粘结剂与塑性剂用量须适中。用量不够, 则素坯韧性差, 素坯开裂 (PA1 与 PA2 号配方), 用量太多, 素坯干燥后与衬垫材料不能分离, 亦不能成膜 (PA3 号配方)。而 PA4 配方料浆中塑性剂与粘结剂用量适中, 素坯强度与韧性均好, 与衬垫不相粘易分离。从 PB 和 PC 粉料的成膜实验结果看; 在粘结剂与塑性剂

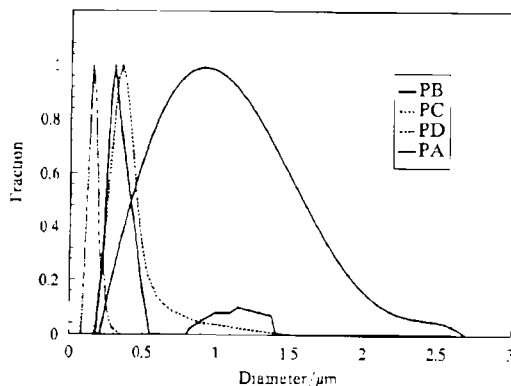


图 2 所用粉料 PA、PB、PC 和 PD 的粒径分布

Fig2. Particle size distribution for as received powder: PA, PB, PC and PD

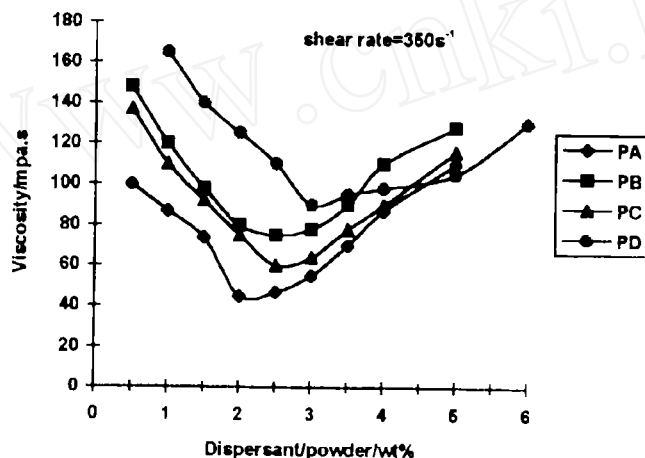


图 3 分散剂用量对料浆粘度的影响, 所用剪切速率为 350s^{-1}

Fig.3 Effects of dispersant concentration upon viscosity of ZrO_2 powders, which was measured at a shear rate of 350s^{-1}

用量满足素坯强度与韧性要求时, 溶剂及料浆粘度亦影响膜材的质量。溶剂太少, 则料浆粘度高, 粉料颗粒不能充分润湿, 粘结剂不能充分溶解, 会使料浆不均匀, 素坯表面出现小的硬点, 影响膜材的光洁性 (PB1 号配方); 溶剂太多, 则料浆粘度稀, 干燥时料浆向四周流动, 使素坯厚度不均匀, 并在干燥后素坯中留有环状的流痕 (PB2、PC1 与 PC2 号配方)。不同粉料成膜的最佳粘度范围很接近 (在剪切速率为 350s^{-1} 时, 约为 $400\sim 600\text{mPa}\cdot\text{s}$)。在确保素坯强度与韧性, 制膜成功的基础上, 对 PD 粉料进行了优化实验 (配方号为 PD1、PD2、PD3 和 PD4), 从表中可看出, 随着素坯中塑性剂与粘结剂用量的减少, 素坯密度提高, 膜材更为光洁致密。从对 PA、PB、PC 和 PD 的对比实验中可知随着粉料平均粒径的减少, 比表面积增大, 溶剂分散剂, 塑性剂与粘结剂的所需用量均增大, 在平均粒径相似时 (PB 与 PC 粉料), 颗粒分布越均匀, 所用的有机添加剂越少。PA 粉颗粒较粗, 素坯烧结温度高, 且难于烧结致密; PB 粉料颗粒分布不均, 所需有机添加剂多, 而且素坯亦

难烧结致密; PD 粉料过细, 所需有机添加剂多, 素坯烧结时收缩大; PC 粉料颗粒分布均匀, 且粒度适中, 最适用于流延法制膜. 表 3 列出了四种粉体的最佳的料浆配方.

表 2 流延料浆组成及实验结果

Table 2 Formulation of slurry for tape casting of ZrO_2 and experiment results

Formulation No.	Composition/wt%					Experiment results		
	Powder	MEK/EtOH	TEA	PEG/PHT	PVB	Tape property	Slurry viscosity /mpa·s	Density of organic components in green tape /g·cm ⁻³
PA1	60.50	30.26	1.21	4.99	3.03	Crisp and crack	760	—
PA2	54.94	35.71	1.29	5.49	2.75	Crisp and crack	185	—
PA3	57.04	32.74	1.14	5.71	3.34	Adhesion to substrate	340	—
PA4	57.97	31.88	1.16	5.80	3.19	Adequate strength and flexibility	430	2.485
PB1	47.92	38.34	1.28	7.02	5.43	Not glossy surface	570	2.107
PB2	52.08	34.71	1.39	6.94	4.86	Inhomogeneous thickness	420	2.507
PB3	50.67	35.47	1.35	7.09	5.40	Adequate strength and flexibility	490	2.489
PC1	48.15	39.32	1.36	6.50	5.65	Inhomogeneous thickness	160	2.653
PC2	49.46	37.92	1.15	6.68	4.78	Inhomogeneous thickness	250	2.658
PC3	51.46	36.01	1.20	6.51	4.80	Adequate strength and flexibility	460	2.890
PD1	42.25	44.37	1.69	6.67	4.93	Adequate strength and flexibility	350	2.803
PD2	42.73	42.73	1.71	7.69	5.13	Adequate strength and flexibility	400	2.597
PD3	43.70	42.24	1.67	7.28	5.10	Adequate strength and flexibility	440	2.732
PD4	43.92	42.62	1.75	6.58	5.12	Adequate strength and flexibility	510	2.995

表 3 最佳流延料浆组成

Table 3 Optimum formulation of the tape casting slurries

Component	PA/wt%	PB/wt%	PC/wt%	PD/wt%
YSZ powder	57.97	50.67	51.46	43.92
MEK/EtOH	31.88	35.47	36.01	42.62
TEA	1.16	1.35	1.20	1.75
PEG/PHT	5.80	7.09	6.51	6.58
PVB	3.19	5.40	4.80	5.12

4 结论

流延料浆是一个包含多种有机添加剂的复杂的分散体系, 各添加剂对成膜的作用各不相同, 而又相互影响, 应根据不同粉料的特性选用合适的添加剂及配比. 本工作通过对四种

不同 ZrO_2 粉末的流延成膜实验, 找到了有关 ZrO_2 成膜的规律: (1) 分散剂对粉末的分散效果与其用量是非线性变化的, 分散剂用量对每种粉末都存在一个最佳值, 粉末越细, 所需用量越多. (2) 塑性剂与粘结剂的用量随粉末的粒径、比表面积和颗粒均匀性而变化, 粉末越细, 比表面积越大, 所需要的粘结剂与塑性剂等有机添加剂越多. 在平均粒径相似的情况下, 颗粒越均匀, 所用的有机添加剂越少. 同种粉末素坯密度随有机添加剂用量的减少而增大. (3) 料浆粘度影响膜的性能, 不同粉末成膜的最佳粘度范围相接近, 料浆太稀与太稠均不利于成膜, 在确定塑性剂与粘结剂用量以保证素坯强度与韧性要求后, 可通过适当调节溶剂的用量, 使料浆粘度适中, 料浆分散均匀, 制得好的素坯膜.

参 考 文 献

- 1 Mistler R. E, Shanefield D. J, Runk R. B. In: Ceramic Processing before Firing. New York. 1978. 411-447
- 2 Mistler R. E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990, **69** (6): 1022-1026
- 3 Hyatt E. P. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, **65** (4): 637-638
- 4 Minh Nguyen Q. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (3): 563-588
- 5 Raeder H, Simon C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **13**: 485-491
- 6 Rodrigo Moreno. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71** (11): 1647-1656
- 7 贺连星, 温廷琰, 吕之奕. 化学通报, 1996 (11): 19-22

Effects of ZrO_2 Powder Characteristics and Organic Additives on Preparation of Tape Casting Film

HE Lian-Xing WEN Ting-Lian LU Zhi-Yi

(The Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Zirconia electrolyte membrane for ceramic fuel cell application was fabricated using tape-casting process. Four fully stabilized zirconia powders with different particle size were used. It comes out that the optimum formulation for tape casting is affected substantially by powder particle size. With the decrease in particle size, the amount of dispersant needed increases; furthermore, the amount of binder/plasticizer must be increased so as to devote sufficient strength and flexibility to the green tape for easy handling and storage. The slurry viscosity has an important effects on tape casting process in order to get a good green tape. The moderate viscosity values for tape casting slips are 400~600 mpa·s for shear rates up to 350s⁻¹.

Key words tape-casting, powder, additives