

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2016.03.004

球磨方式对8YSZ离子电导率的影响

王 洋¹, 陈 涵¹, 郭露村¹, 殷 波²

(1.南京工业大学材料与科学学院, 江苏 南京 210009; 2.宜兴摩根热陶瓷有限公司, 江苏 宜兴 214200)

摘 要: 实验采用机械球磨制备8YSZ(8mol%氧化钇稳定氧化锆)粉末, 球磨过程中使用了有3YSZ陶瓷内衬及无内衬的尼龙球磨罐(记为PMZ和PMN), 分别采用X-射线衍射研究了不同球磨过程下得到的8YSZ粉体, 离心沉降法测量了得到的不同8YSZ粉体的粒径, 阿基米德悬浮法以及电化学阻抗谱研究了不同球磨过程得到的8YSZ的气孔率以及离子电导率。结果表明: 8YSZ表观粒径在PMZ和PMN过程中分别达到饱和值0.42 μm 和0.89 μm ; 8YSZ的离子电导率随着8YSZ粉体的表观粒径(1.43–0.42 μm)减小而提高; 为了弥补球磨过程中由于3YSZ混入导致的氧化钇摩尔比偏离, PMZ球磨48 h的8YSZ在增补0.44 mol%的氧化钇后离子电导率提高了10%, 达到0.0283 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

关键词: 机械球磨; 8mol%氧化钇稳定氧化锆; 离子电导率

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)03-0241-04

Effect of Milling Processes on 8YSZ Ionic Conductivity

WANG Yang¹, CHEN Han¹, GUO Lucun¹, YIN Bo²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, Jiangsu, China;

2. YiXing Morgan Thermal Ceramics Co., Ltd., Yixing 214200, Jiangsu, China)

Abstract: Mechanical milling was conducted on 8YSZ (8mol% yttria stabilized zirconia) mixtures using planetary ball mill equipped with 3YSZ (3mol% yttria stabilized zirconia) ceramic liner and nylon vials (separately denoted as PMZ and PMN). The particle size analysis results showed that the saturation values for the final apparent particle sizes of 8YSZ mixtures were 0.42 μm and 0.89 μm , by means of PMZ and PMN, respectively. The ionic conductivities of 8YSZ via different milling processes were measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) within the temperature range of 500–800 $^{\circ}\text{C}$ and found to increase with the decreasing of the apparent particle sizes (0.42 to 1.43 μm). Furthermore, due to the inherent contamination of 3YSZ (3mol% yttria stabilized zirconia) powders introduced by the abrasion of 3YSZ balls against the chamber, the supplementing yttria (0.44mol%) led to an increase of ionic conductivity by 10% (0.0283 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) at 800 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: mechanical milling; 8mol% yttria stabilized zirconia; ionic conductivit

0 引 言

全稳定氧化锆在固态离子导体设备中有着广泛的应用, 比如固体氧化物燃料电池, 氧探测器以及氧分离装置^[1–4]。相比各类全稳定氧化锆材料(氧化铈稳定氧化锆、氧化钪稳定氧化锆、氧化铈稳定氧化锆等), 8mol%氧化钇稳定氧化锆(8YSZ)具有优良的高温稳定性而且成本相对低廉^[5]。因此, 8YSZ的应用最为广泛。

8YSZ在800 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧离子电导率一般在0.02 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ –0.04 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右^[3, 5, 6]。通常8YSZ粉体都会采用湿

化学法制备, 比如水热法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法和共沉淀法等^[7–16]。相应得到的致密8YSZ陶瓷具有较高的氧离子电导率, 有的报道中甚至超过0.04 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (800 $^{\circ}\text{C}$)^[8, 9]。与此同时, 机械球磨法作为制备8YSZ粉体的有效方法, 得到的8YSZ氧离子电导率值相对于湿化学法低, 因而关于机械球磨法制备8YSZ粉体的报道并不多见。

即便如此, 机械球磨法制备粉体相对于湿化学法具有操作方便以及成本低廉的明显优势, 适用于大批量的工业生产, 有重要的应用价值。

在机械球磨过程中, 球磨罐(如内衬)、磨球等

收稿日期: 2015-11-05。 修订日期: 2015-12-30。
基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)资助。
通信联系人: 郭露村(1957–), 男, 教授。

Received date: 2015-11-05. Revised date: 2015-12-30.
Correspondent author: GUO Lucun(1957–), male, Professor.
E-mail: wod77@njtech.edu.cn

球磨介质的选择非常关键。用于球磨介质的材料包括各式钢珠、碳化钨、氧化锆、玛瑙、氧化铝和氮化硅等^[17]。其中,氧化锆(特别是3mol%氧化钇稳定氧化锆)具有韧性好、硬度高以及耐磨性强的优点,在球磨过程中能有效提高球磨效率^[18]。

实验采用机械球磨法制备得到了不同粒径的8YSZ粉末,对比了有无3YSZ陶瓷内衬的两种球磨罐(PMZ和PMN)的球磨过程,并且研究了粉体粒径对8YSZ氧离子电导率的影响。在球磨过程中,由于有少量3YSZ因磨损混入8YSZ浆料而造成氧化钇与氧化锆摩尔比偏离,实验最后对增补不同量氧化钇后的8YSZ进行了研究。

1 实验

实验采用行星球磨机(QM-1SP4, 南京, 中国), 并使用分别具有贴3YSZ陶瓷内衬和无内衬的尼龙球磨罐。球磨过程中, 统一使用3YSZ磨球并保持球料比(4:1)和转速(300 r/min)恒定, 通过控制球磨的时间可以得到不同粒径的8YSZ粉体。将按化学计量比的氧化锆、氧化钇和0.75mol%的氧化铝(作为烧结助剂)加入蒸馏水中进行球磨。然后, 将得到的8YSZ粉体在10 MPa的压力下干压成型。再将成型的8YSZ薄片放入马弗炉(WN-17M, 南京, 中国)中使用传统烧结工艺烧结, 并在1500 °C保温2 h^[19]。

实验使用离心沉降粒度仪(NSKC-1, 南京, 中国)测试8YSZ的粒径。离心沉降法可以较为精准地测量0.01 μm到30 μm粒径范围的颗粒^[20]。但是, 由于混合物的粒径测量较为复杂, 使用离心沉降法测量其粒径通常采用混合物的平均密度^[21]。平均密度的计算方法如下:

$$\rho_{avg} = \rho_1 \times v_1 + \rho_2 \times v_2 + \rho_3 \times v_3 \quad (1)$$

其中, ρ_{avg} 为平均密度; ρ_i ($i=1, 2, 3$)为氧化锆、氧化钇和氧化铝的密度; v_i ($i=1, 2, 3$)为氧化锆、氧化钇和氧化铝的体积分数。

由于得到的8YSZ粉体是混合物, 实验中将得到的8YSZ粒径称为表观粒径。实验对8YSZ粉体进行了XRD分析, 并使用阿基米德悬浮法测量了烧成后8YSZ的显气孔率。

最后, 在8YSZ陶瓷薄片的两面分别涂上银浆后将其放入马弗炉内烘烤, 并在750 °C时保温10 min。实验使用电化学阻抗谱法(CHI660C, 南京, 中国)测量8YSZ陶瓷在500 °C-800 °C(测量步

数为50 °C)范围内的氧离子电导率^[22]。然后使用Zsimpwin软件拟合得到阻抗数据。

2 结果与讨论

经PMZ球磨不同时间后, 8YSZ粉体的XRD图谱如图1所示。图中分别用实心方块和空心方块标出了单斜相氧化锆和立方相氧化钇, 表明在整个球磨的过程中没有相的变化。

图2是8YSZ混合物的表观粒径随着球磨时间变化的趋势。图中可以看出, 8YSZ混合物的表观粒径在尼龙罐中球磨8 h后达到了饱和粒径值0.89 μm; 在贴有3YSZ陶瓷内衬的球磨罐中, 其表观粒径在24 h时达到饱和值0.42 μm。图中的虚线和点线分别是氧化锆和氧化钇的粒径随PMZ球磨时间的变化趋势。

图3给出了烧成后8YSZ显气孔率与球磨时间的关

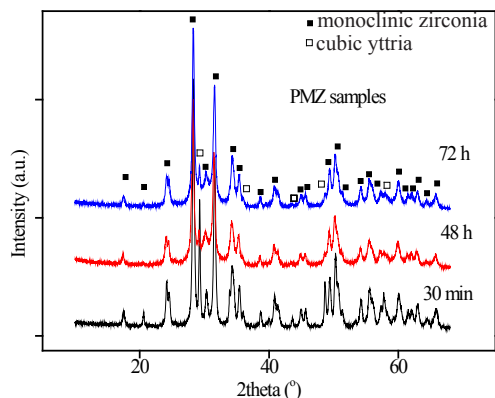


图1 PMZ 30 min, 48 h, 72 h得到的8YSZ粉体的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of received 8YSZ powders

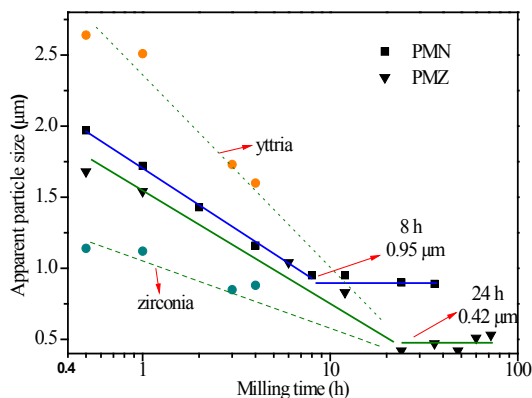


图2 8YSZ混合物表观粒径随球磨时间的变化。点线: PMZ过程中, 氧化钇粒径随球磨时间变化; 虚线: PMZ过程中, 氧化锆粒径随球磨时间变化

Fig.2 Particle size as a function of ball milling time. Dotted line: particle size of yttria in PMZ as a function of time. Dashed line: particle size of zirconia in PMZ as a function of time

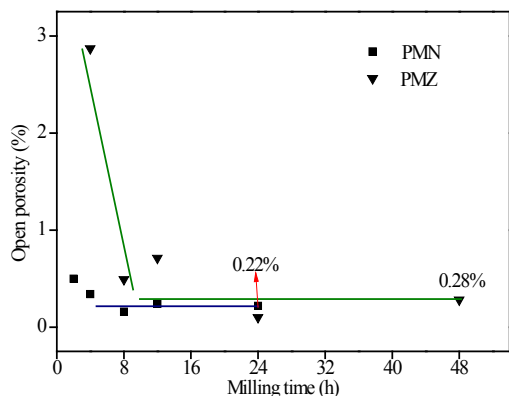


图3 8YSZ的显气孔率随球磨时间的变化

Fig.3 Open porosity as a function of ball milling time

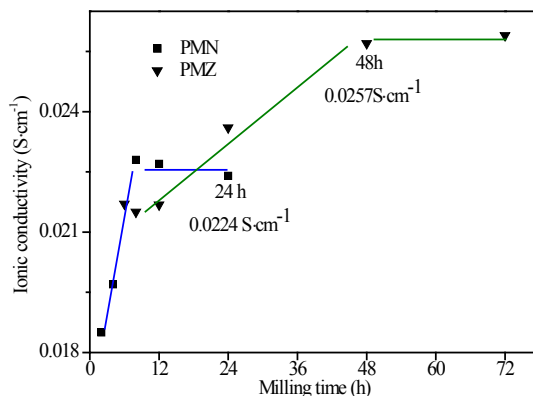


图4 8YSZ氧离子电导率(800 °C)随球磨时间的变化

Fig.4 Oxygen-ion conductivity at 800 °C as a function of ball milling time

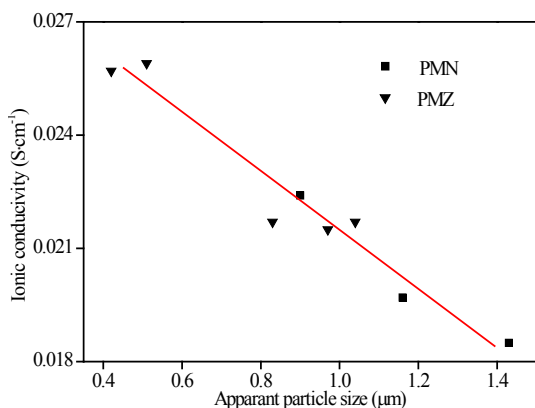


图5 8YSZ氧离子电导率(800 °C)随8YSZ粉体表观粒径的变化

Fig.5 Oxygen-ion conductivity at 800 °C as a function of apparent particle size

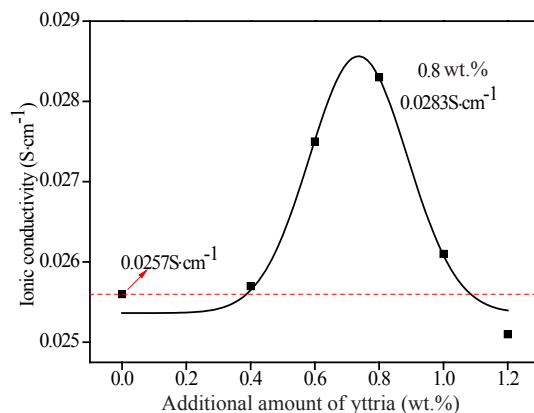


图6 8YSZ氧离子电导率(800 °C)随氧化钇增补量的变化 (PMZ 48 h)

Fig.6 Oxygen-ion conductivity at 800 °C as a function of varying additional yttria (PMZ 48 h)

系。图中可以看出, 经PMZ和PMN过程得到的8YSZ分别在球磨时间为8 h和4 h时显气孔率接近最低值, 并且继续延长球磨时间其显气孔率不会有所降低。

图4为烧成后8YSZ氧离子电导率(800 °C)与球磨时间的关系。经PMZ和PMN过程得到的8YSZ烧成后, 其氧离子电导率随球磨时间均是先快速地升高然后达到饱和值。两者分别在球磨时间为48 h和8 h时达到饱和离子电导率值 $0.0257 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $0.0224 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图5给出了8YSZ的氧离子电导率与8YSZ粉体的表观粒径的关系。图中可以看出8YSZ的离子电导率随着8YSZ粉体的表观粒径在 $1.43\text{--}0.42 \mu\text{m}$ 范围内的减小而增大。

实验在8YSZ混合物中增补了不同量氧化钇并在PMZ过程中球磨48h。图6为相应8YSZ的氧离子电导率与氧化钇的添加量的关系。氧化钇添加 $0.8 \text{ wt.}\%$ ($0.44 \text{ mol}\%$)时, 8YSZ的氧离子电导率(800 °C)最大值为 $0.0283 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 结 论

实验采用机械球磨制备8YSZ粉末, 分别采用X-射线衍射研究了不同球磨过程下得到的8YSZ粉体, 离心沉降法测量了得到的不同8YSZ粉体的粒径, 阿基米德悬浮法以及电化学阻抗谱研究了不同球磨过程得到的8YSZ的气孔率以及离子电导率, 并分析了不同球磨过程及球磨介质球磨对8YSZ离子电导率的影响。得到如下结论:

(1)烧成后8YSZ的氧离子电导率随着8YSZ混合物的表观粒径在 $1.43\text{--}0.42 \mu\text{m}$ 范围内的减小而增大。

(2)由于球磨过程中有3YSZ的“污染”, 通过增补 $0.44 \text{ mol}\%$ 氧化钇, 8YSZ氧离子电导率(800 °C)提高了10%, 达到 $0.0283 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

(3)制备出来的8YSZ具有较高氧离子电导率, 说明机械球磨可用于大批量的8YSZ生产。

参考文献:

- [1]FIGUEIREDO F M L, MARQUES F M B. Electrolytes for solid oxide fuel cellst [J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environmen, 2013, 2: 52–72.
- [2]RAMAMOORTHY R, DUTTA P K, AKBAR S A. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 4271–4282.
- [3]FERGUS J W. Electrolytes for solid oxide fuel cellst[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162: 30–40.
- [4]SUNARSO J, BAUMANN S, SERRA J M, et al. Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic–based membranes for oxygen separation [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 13–41.
- [5]ETSELL T H, FLENGAS S N. Electrical properties of solid oxide electrolytest [J]. Chemical Reviews, 1970, 70: 339–376.
- [6]GIBSON I R, DRANSFIELD G P, IRVINE J T S. Sinterability of commercial 8 mol% yttria–stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 4297–4305.
- [7]SOMIYA S, AKIBA T. Hydrothermal zirconia powders: A bibliography [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 81–87.
- [8]PATIL D S, PRABHAKARAN K, DAYAL R, et al. Eight mole percent yttria stabilized zirconia powders by organic precursor route [J]. Ceramics International, 2008, 34: 1195–1199.
- [9]PRABHAKARAN K, BEIGH M O, LAKRA J, et al. Characteristics of 8 mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 178–181.
- [10]YAO W, TANG Z, ZHANG Z, et al. Preparation of 8 mol% yttria–stabilized zirconia by an oil flotation–assisted chemical coprecipitation route [J]. Materials Letters, 2002, 57: 502–506.
- [11]GAUDON M, DJURADO E, MENZLER N H. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8–YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis [J]. Ceramics International, 2004, 30: 2295–2303.
- [12]KHOLLAM Y B, DESHPANDE A S, PATIL A J, et al. Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave–hydrothermal route [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71: 235–241.
- [13]VIAZZA C, DEBONI A, ZOPPAS FERREIRA J, et al. Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol–gel route: Influence of experimental parameters and large scale production [J]. Solid State Sciences, 2006, 8: 1023–1028.
- [14]SINGH K A, PATHAK L C, ROY S K. Effect of citric acid on the synthesis of nano–crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process [J]. Ceramics International, 2007, 33: 1463–1468.
- [15]WEN T L, HEBERT V, VILMINOT S, BERNIER J C. Preparation of nanosized yttria–stabilized zirconia powders and their characterization [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26: 3787–3791.
- [16]赵林, 谢志鹏, 汪长安. 溶胶–凝胶法8钇稳定氧化锆纤维的制备与表征(英文)[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(01): 144–148, 159. ZHAO L, XIE Z P, WANG C A. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(01): 144–148, 159
- [17]BALAZ P. High–Energy Milling: Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008: 103–132.
- [18]HANNINK R H J, KELLY P M, MUDDLE B C. Transformation toughening in zirconia–containing ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83: 461–487.
- [19]叶辉华, 罗凌虹, 程亮. 等. SOFC电解质8YSZ纳米粉体烧结行为的研究[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(3): 270–274. YE H H, LUO L H, CHENG L, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(3): 270–274.
- [20]JILLAVENKATESA A. Particle size characterization [microform] / Ajit Jillavenkatesa, Stanley J. Dapkinas, Lin–Sien H. Lum. [Gaithersburg, Md.] : Washington, D.C: U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology ; For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O; 2001.
- [21]CHADRASEKHAR B K. Particle–size distribution errors by sedimentation technique for mixtures of powders. A Collection of Papers Presented at the 95th Annual Meeting and the 1993 Fall Meeting of the Materials & Equipment/Whitewares Manufacturing: Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc., 2008: 39–52.
- [22]刘薇, 孙大志, 冯涛, 等. 交流阻抗技术在氧化锆固体电解质研究中的应用[J]. 陶瓷学报, 2013, 34(4): 555–560. LIU W, SUN D Z, FENG T, et al. Journal of Ceramics, 2013, 34(4): 555–560.