

纳米级钇稳定氧化锆的制备与电性能表征

彭冉冉, 夏长荣, 杨蔚光, 彭定坤, 孟广耀

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要:以共沸蒸馏过程辅助的化学方法制备了纳米级的钇稳定氧化锆(YSZ)粉体. 结果表明共沸蒸馏的方法有效地实现了沉淀的完全脱水, 从而阻止了颗粒间的硬团聚. X射线衍射研究指出共沉淀物转变为立方相的最低温度为 600 °C. X射线衍射谱和高分辨透射电镜照片均显示在 600 °C 下灼烧得到的粉体的粒径为 6nm, 而由 BET 比表面积测定计算所得到的粉体粒径则为 11nm, 从而确定团聚为软团聚. YSZ 样片在 1500 °C 下烧结 5h 得到了相对密度为 94.8% 的烧结体. 以交流阻抗谱技术研究在空气和氩气气氛中材料的电导率, 在 900 °C 空气气氛下测得的电导率为 $0.056 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而在氩气气氛下可达到 $0.067 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 显著高于用单纯共沉淀法制备的 YSZ 样片的电导率 ($0.009 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 及用 Plaster casting 法制备的电导率 ($0.028 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). 而电导活化能为 0.88 - 0.89eV, 较文献报导值低.

关键词:氧化钇稳定氧化锆; 共沸蒸馏; 固体电解质; 固体氧化物燃料电池(SOFC)

中图分类号: O612.4; O482.4 **文献标识码:** A

引言

陶瓷材料的烧结性能与粉体的性能有密切的关系. 为获得良好的烧结活性, 要求粉料的颗粒小、分布均匀、无团聚, 并希望粉体颗粒的形状规则. 另外由于陶瓷粉体的致密化速率与其颗粒尺寸的四次方成反比, 因此超细粉体可使烧结温度降低.

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是优良的氧离子导体, 并且在氧化气氛和还原气氛下都很稳定, 是最常用的固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质, 还被广泛用于氧探测器、氧分离膜等. 氧化钇稳定氧化锆的制备方法有很多种, 其中化学共沉淀法是制备 YSZ 的重要技术途径. 但是共沉淀法制备粉体经常遇到细粒硬团聚的问题, 严重影响到了粉体的应用性能, 导致烧结温度高, 烧结性能差. 通常认为共沉淀粉体直接干燥灼烧过程中所产生的硬团聚的强度, 取决于相邻颗粒表面上的吸附水分子和颗粒表面 OH 基团间形成桥连羟基的程度^[1, 2]. 有文献报道^[3]用乙醇或其他有机溶液洗涤, 可除去表面的配位水分子, 并以乙氧基团取代表面的 OH 基团, 避免硬团聚的发生, 但实践表明这并不能完全消除硬团聚.

收稿日期: 2000-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29801003)

作者简介: 彭冉冉, 女, 1975年生, 博士生.

本工作采用共沸蒸馏法可以更有效的对水合胶体进行脱水处理,从而防止硬团聚的形成.虽然也有相关报道对此制备方法进行了相关的介绍^[3],但是没有对粉体的性能进行进一步的表征.本文对用共沸蒸馏法制备 YSZ 超细粉进行了详细的观测,并研究了在不同烧结温度下和不同测试气氛下样片的烧结性能和电导率.结果表明共沸蒸馏法可制备出性能优异超细 YSZ 粉.

1 实验部分

1.1 YSZ 微粉的制备

从工业纯的水合氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$,上海跃龙金属有限公司)出发制备纳米级的超细 YSZ 粉体以降低生产成本.鉴于工业纯的水合氯化锆中含有 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 等的氯化物、硝酸盐或碳酸盐等杂质,所以需要进行纯化处理.由于水合氯化锆不溶于浓盐酸,而其它杂质元素的盐均可溶于浓盐酸,所以用浓盐酸反复洗涤以去除上述杂质,达到粉体的纯度要求.将纯化后的水合氯化锆和纯度为 99% 的 Y_2O_3 (上海跃龙金属有限公司)分别溶入水和硝酸中,标定 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 的浓度.按 $Zr^{4+} : Y^{3+} = 85 : 15$ 的摩尔比将两种溶液混合,以稀氨水调 pH 值至 7~8,使锆和钇离子完全沉淀.抽滤,洗涤,用硝酸银溶液测试滤液中无氯离子后,再用乙醇洗涤三至四次,以充分去除沉淀表面所吸附的水.洗涤后的沉淀,在搅拌下与正丁醇混合,形成悬浮液,并转移到三颈瓶中,进行共沸蒸馏.持续加热到粉体被蒸干,并在一定温度下灼烧即可得到 YSZ 粉体.

1.2 粉体观测和表征

用 D/max-A 型转靶 X 射线衍射仪分析在不同灼烧温度下所得粉体的物相.用高分辨透射电镜(JEOL-2010)观测粉体的颗粒尺寸和形貌.用 BET 法测定粉体的比表面积.

1.3 粉体的烧结性能和电性能测定

将 600 °C 下灼烧得到的粉体在 220MPa 的压力下干压成型($\phi 22mm$),分别在 900 °C、1100 °C 和 1500 °C 下烧结 5h,以阿基米德定律测定样片的相对密度.用 ZL5 智能 LCR 仪测定其阻抗谱,进而求得试样的电导率.

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相

图 1 是不同灼烧温度下的粉体的 X 射线衍射花样.可看出,在 350 °C 下灼烧后的粉体为无定型结构,当灼烧温度为 500 °C 时,粉体具有面心立方的结构,但从放大的 XRD 花样中可以看出,在(111)面上仍有小双峰存在,说明还有少量的粉体处于四方相的结构.而 600 °C 下得到的粉体的 X 射线衍射图样已为典型的 fcc 结构,所以 600 °C 是共沸蒸馏法制备立方相 YSZ 粉的最低烧结温度.

2.2 粉体粒径

由粉体的 X 射线衍射花样(图 1)还可看出,随着灼烧温度的升高,衍射峰的半峰宽减小,说明 YSZ 晶粒随着灼烧温度的升高而增大.利用谢乐公式 $L(hkl) = k / \cos \theta$ 可以求出垂直于(hkl)晶面族方向上的晶粒长度,其中 k 为衍射因子,其值为 0.9,波长 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$,

为半峰宽, θ 为衍射角. 以计算垂直于 (111) 面的晶粒长度为例, 计算结果见表 1.

表 1 中列出了粉体的 BET 比表面积数据, 可看出随着烧结温度的升高, 粉体的比表面积大大减小, 这也说明了烧结温度的增加, 使粒子的粒径有了很大的增长. 根据 BET 法测定在不同灼烧温度下的 YSZ 粉体的比表面积, 并由公式 $d = 6 / (S \cdot \rho_0)$ 也可计算出粉体的粒径, 其中 S 指粉体的比表面积, ρ_0 指 YSZ 的理论密度 (5.95 g/cm^3), 测得的比表面积和计算出的粒径值也汇于表 1.

比较表 1 中所列出的晶粒尺寸, 可知, 当灼烧温度小于 600 时, 由 BET 法测定的粉体粒径基本上是由 X 射线衍射花样计算得到的粒径的两倍. 这是因为由谢乐公式所求得的粒径为单晶的粒径, 而 BET 法是通过测定粉体所吸附的氮气量得到的, 对于团聚体, 氮气无法进入其内部, 所以用 BET 法测定的为团聚体的整体粒径. 设粉体为球形, 由于 BET 法测定的粒径为谢乐公式所得粒径的 2 倍, 所以可看出团聚体基本上是由 8 个单晶组成.

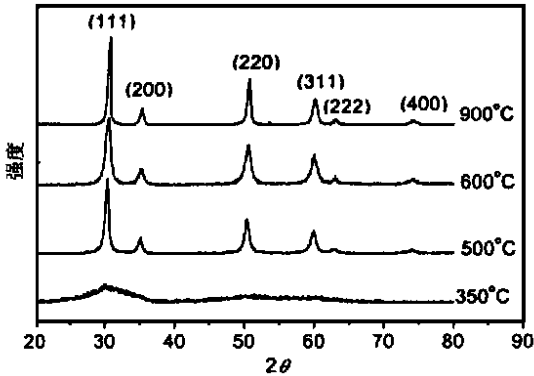


图 1 不同灼烧温度下共沸 YSZ 粉的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of YSZ powder sintered at different temperature

图 2 为 600 下灼烧得到的共沸 YSZ 粉的高分辨电镜照片. 由图 2 可以看出, 粉体大小比较均匀, 粒径 (r) 约为 6nm, 与由谢乐公式所求得的粒径基本一致, 从而说明团聚体的团聚可通过超声分散开, 为软团聚, 所以用共沸蒸馏法可以得到粒径小且无硬团聚的超细 YSZ 粉.

2.3 粉体烧结性能

表 2 为 YSZ 样片在不同温度下的烧结密度. 随着烧结温度的升高, 样片的密度大大增加, 这就意味着样片的气密性随着烧结温度的升高而大大增强. 但是 YSZ 样片的相对烧结密度并不是太高, 这一方面可能是由于灼烧后

表 1 由不同方法计算 YSZ 得到的晶粒尺寸

Tab. 1 The grain size of YSZ calculated from X-ray diffraction pattern and BET data

样 品	$L_{(111)} / \text{nm}$	r / nm	$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm
YSZ500	3.4	-	163.2	6.17
YSZ600	5.5	6	90.7	11.1
YSZ900	12.2	-	26.7	37.8

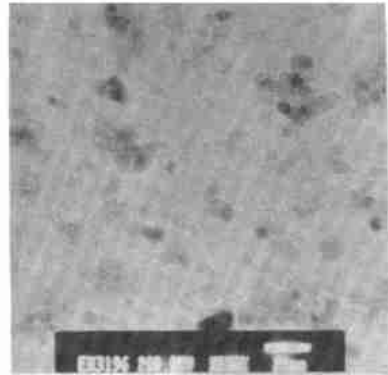


图 2 600 灼烧后 YSZ 粉体的高分辨电镜照片

Fig. 2 HRTEM images of YSZ grains sintered at 600

表 2 不同烧结温度下 YSZ 样片的密度

Tab. 2 Densities of YSZ discs sintered at different temperature

样 品	实测密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	相对密度 / %
YSZ900	3.07	58.6
YSZ1100	4.68	78.7
YSZ1500	5.64	94.8

的 YSZ 粉太细,压片时如果压力不是很高,粉体所吸附的大量气体阻碍了粉体间的结合,另一方面,也可能是由于烧结时间不够长。

2.4 电导性能

分别在空气和氩气中测定不同烧结温度下 YSZ 样片的阻抗谱,并计算其电导率,结果如图 3 所示。根据公式 $\sigma = (\sigma_0 / T) \exp(-E_a / kT)$ 可进而计算出其电导活化能,结果列入表 3。从图 3 可明显看出随着烧结温度的升高,YSZ 的电导活化能降低,电导率升高,这主要是因为样片的电阻主要是由体电阻和晶界电阻两部分组成,随着烧结温度的升高,样片的致密度大大增加,从而降低了晶界电阻;同一种材料在不同气氛下,电导活化能也不相同,在氩气气氛下,YSZ 的电导活化能要小于空气气氛下的电导活化能,而电导率则要大于空气中的电导率,这主要是因为钇稳定氧化锆是通过氧空位导电的,如公式所示:

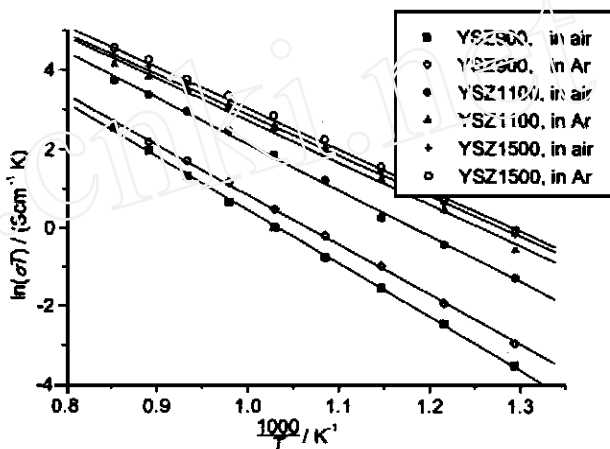
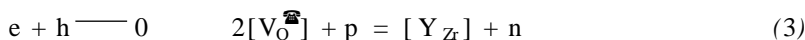
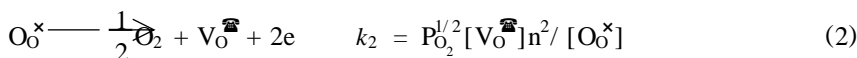
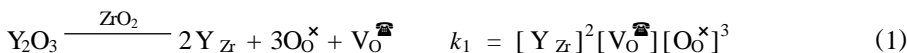


图 3 YSZ 电导率与温度的关系

Fig. 3 Relation between conductivity and temperature



当氧分压很低时,公式(3)可简化为

$$2[\text{V}_0^{\ominus}] = n \quad (4)$$

从而有 $[\text{V}_0^{\ominus}] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (5)$

在氩气气氛下,氧的分压大大减小,氧空位增加,从而有利于氧离子的输运。由图 3 还可看出,烧结温度和测量温度越高,不同气氛下测得的电导率越接近。

表 3 中 YSZC1700^[4]指用共沉淀法制备的 1700 °C 下烧结 1h 所得到的 YSZ 样片,它的电导率比用共沸蒸馏法制备的 YSZ1500 小一个数量级,而且用 Plaster casting

表 3 不同烧结温度下 YSZ 电导活化能与电导率

Tab. 3 Conductive energy and conductivity of YSZ pellets sintered at different temperature

样 品	空气 (in air)		氩气 (in Ar)	
	E / eV	σ / (S cm ⁻¹)	E / eV	σ / (S cm ⁻¹)
YSZ900	1.175	0.011	1.094	0.012
YSZ1100	1.006	0.035	0.915	0.054
YSZ1500	0.894	0.056	0.884	0.067
YSZC1700	—	0.009	—	—
YSZP1550	—	0.028	—	—

法制备的 YSZ 样片在 1550 °C 下烧结 12h (YSZP15500^[5]) 在 900 °C 下所测得的电导率也只有 YSZ1500 样片在同样温度下的一半,说明用共沸蒸馏法制备的 YSZ 粉无论在烧结活性还是在电导率方面都有很好的活性。

3 结论

本工作通过共沸蒸馏法制备了纳米级的超细 YSZ 粉体,并对其性能进行了表征. X 射线衍射图样、BET 比表面积测定以及高分辨透射电镜照片均显示得到的粉体只有软团聚,超声分散后的粒径约为 6nm. 在 1500 °C 下烧结 5h 得到的 YSZ 样片的相对密度为 94.8%. 以交流阻抗谱技术研究在空气和氩气气氛中材料的电导率,在 900 °C 空气气氛下测得的电导率为 $0.056 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而在氩气气氛下可达到 $0.067 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,显著高于用单纯共沉淀法制备的在 1700 °C 下烧结 1h 所得到的 YSZ 样片的电导率($0.009 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),和用 Plaster casting 法制备的在 1550 °C 下烧结 12h 的电导率($0.028 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

参 考 文 献

- [1] Read: y M J , Lee R R , Halloran J W , *et al.* Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO₂ and (MgO, Y₂O₃)-ZrO₂ powders[J]. J. Am. Ceram. Soc. ,1990 ,73(6) :1499.
- [2] Jones S J , Norman C J. Dehydration of hydrous zirconia with methanol[J]. J. Am. Ceram. Soc. , 1988 ,71(4) :C-191.
- [3] 仇海波,高濂等. 纳米氧化锆粉体的共沸蒸馏方法及研究[J]. 无机材料学报,1994,9(3) :365~370.
- [4] Brune A , Lajvardi M , Fislser D , *et al.* The electrical conductivity of yttria stabilized zirconia prepared by precipitation from inorganic aqueous solution[J]. Solid State Ionics , 1998 , 106 :89~101.
- [5] LIU Jiang , LIU Wei , LU Zhe , *et al.* Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics , 1999 , 118 :67~72.

Preparation and Electronic Properties of Nanometer YSZ

PENG Ran-ran , XIA Chang-rong , YANG Wei-guang , PENG Ding-kun , MENG Guang-yao

(Department of Materials Science and Engineering , USTC , Hefei 230036 , China)

Abstract : Nanoscale yttria doped zirconia powders are prepared by coprecipitation route aided by the azeotropic distillation process. As a result , hydrous zirconia are dehydrated effectively and the formation of hard agglomerates is prevented completely. Powder X-ray diffraction is carried out to testify the lowest calcination temperature for precipitate powders to turn into cubic phase with the value of 600 °C. Powder X-ray diffraction , BET method and transmission electron microscopy were performed to characterize the powder properties. After being calcined at 600 °C for 2h , the average powder size was about 6nm calculated from XRD spectra and HRTEM photo , while by BET method , the powder size is about 11nm , which indicates that the aggregates are just soft aggregates. The density of YSZ pellets sintered at 1500 °C for 5h reached 94.8% and the electrical conductivity of the sintered pellets is $0.056 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in air and $0.067 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Ar measured at 900 °C by a. c. impedance spectroscopy much higher than the reported value^[4,5].

Key words : YSZ; distillation; solid state electrolyte; SOFC