

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 水基料浆稳定性的研究*

李国军*, 刘晓光, 陈大明

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 通过调节 pH 值和添加分散剂的量来研究 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 水基料浆的悬浮性和稳定性。结果表明, pH 在碱性条件下 ($\text{pH} > 8$), 分散剂添加量为 0.2% 时, 锰酸镧水基料浆具有良好的稳定性。

关键词: 稀土; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; pH; 分散剂; 悬浮性; 稳定性

中图分类号: O614.33 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2002)-0126-03

钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{B} = \text{Sr}, \text{Ca}$ 等) 因具有良好的磁性能^[1]、电性能^[2]和催化活性^[3,4]等而近年来被广泛地研究。尤其是掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料 ($x = 0.2$), 由于具有优异的高温导电性能, 与 YSZ 有相近的热膨胀系数, 以及在高温氧化环境下相结构、化学性能和形状稳定而被认为最有可能作为固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的阴极材料。作为支撑体的阴极材料是多孔的, 常用的方法是将粉体和造孔剂混合、干压和烧结。

近年来发展起来的, 最初主要用于陶瓷近净尺寸成型的水系凝胶注模已在制粉和多孔材料领域得到应用^[5]。水系凝胶注模成型技术关键是获得适当固含量、低粘度、高分散性的稳定料浆。而悬浮体的稳定性与许多因素有关, 其中分散剂的选取是影响料浆稳定性的重要因素。人们可以通过研究粉体的表面特性、控制悬浮液的 pH 值、分散剂的种类和用量, 来获得一定固含量、低粘度、高分散性的稳定浆料。本文采用聚电解质分散剂 D3019, 研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 悬浮液在不同 pH 值及不同分散剂加入量条件下的稳定性, 力求获得适合浇注的、具有一定固含量料浆的最佳工艺条件。

1 实 验

1.1 锰酸镧料浆的制备

将称好的锰酸镧 ($x = 0.2$, 在 1200°C) 适量

的水, 分散剂 D3019, 固含量为 50%, 美国罗门哈斯生产) 和氧化锆球放入尼龙罐中, 料球比为 1:2, 用 HCl 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至适当值。在滚筒式球磨机上进行球磨混合 24 h, 将球磨后的料浆的 pH 值调至初始值后进行性能测试。

1.2 性能测试

采用上海雷磁仪器厂生产的 pH-25 型酸度计测量料浆及溶液的 pH 值, 采用两点法校准。粉体的 ζ 电位采用 Brookhaven 公司的 Zetaplus 电位仪测定。悬浮液的浓度为 0.01 vol%, 加入 NaCl 溶液调节溶液的离子强度, 通常保持 NaCl 的浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 NaOH 或 HCl 调节 pH 值, 测试前料浆超声 15 min。有分散剂存在时, 在分散剂加入 1 h 后测定, 以保证吸附完全。使用 NDJ-2 型粘度计 (上海) 测定料浆的粘度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体的表面电动性能

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 料浆的稳定性与其在水中的电动特性密切相关。而 ζ 电位与粉体颗粒水溶液双电层的状态有关, 测定胶态颗粒的 ζ 电位可以定量地了解颗粒间静电斥力的大小, 预测体系的稳定性情况。图 1 是新配制的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 悬浮液的 ζ 电位随 pH 的变化情况。由图可见, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体在 $\text{pH} < 2.5$ 时表面带正电; 在 $\text{pH} > 2.5$ 时 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体的表面带负电; 当 $\text{pH} = 2.5$

* 收稿日期: 2002-10-31; 修订日期: 2002-11-15

作者简介: 李国军 (1970-), 男, 博士, 工程师; 研究方向: 功能材料的研究与开发

* 通讯联系人 (E-mail: guo_junlee@yahoo.com.cn)

时粉体的表面的净电荷数为零,即 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体的等电点为 $\text{pH} \approx 2.5$ 。 $\text{pH} > 6.3$ 时粉体的 ζ 电位在 50 mV 左右,此时较高的 ζ 电位可保证浆料中颗粒间具有较强的静电斥力(双电层斥力)而阻止其团聚。由于锰酸镧是复合氧化物,所以出现的两个极大值点可能与此有关。

当酸性悬浮液过滤后的液体加入 NaOH 溶液后,会产生白色沉淀。这表明颗粒表面的 La^{3+} 发生了溶解,且其溶解量随 pH 的减小而增加。可见由于 La^{3+} 的溶解,导致锰酸镧颗粒表面的阳离子不足,在同样的 pH 值下,变得更加负电性,从而使等电点向酸性区移动,这与 BaTiO_3 的性质有些相似^[6]。这也是等电点位于很强的酸性条件下的原因。

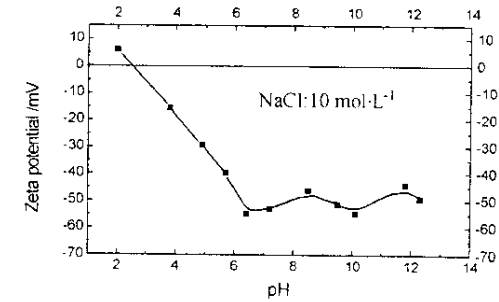


图1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉体的 ζ 电位随 pH 值的变化

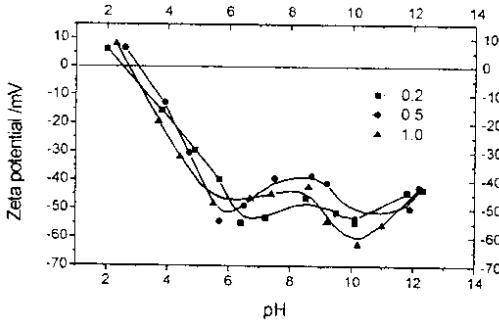


图2 不同分散剂量悬浮液的 ζ 电位随 pH 值的变化关系

2.2 分散剂对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ζ 电位的影响

在料浆制备过程中,为提高其分散性及稳定性,常加入一些分散剂。其中电解质类分散剂的加入通常对粉体的表面电动性质有显著影响。D3019 为阴离子分散剂,图 2 是加入不同浓度 D3019 分散剂时 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的 ζ 电位随 pH 的变化。由图可见,D3019 分散剂的加入并未使 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的 ζ 电位和等电点发生很大的改变。分散剂在 0 ~ 1.0 时其等电点在 2.4 ~ 3.1 之间,可以认为在误

差范围之内。

D3019 是聚合物有机酸铵盐,是阴离子分散剂,在水溶液中电离为有机酸阴离子,在液相中由于静电和氢键的作用吸附在胶粒的表面,从而使胶粒表面电荷更负,其等电点应该向酸性方向移动,但是实际测试的结果并非预测的那样。由于聚合有机酸阴离子在酸性条件下生成电离常数较小的聚合有机酸,有可能在 $\text{pH} < 3$ 时,有机酸的电离度为 0,此时聚合有机酸不带电,其构象成卷曲状,所以导致等电点的变化不明显,同时对 ζ 电位贡献也非常有限。

2.3 pH 值对料浆稳定性的影响

料浆的稳定性可以用料浆的沉降试验来表示。图 3 是在固含量为 15% 和分散剂为 0.5% 时,不同 pH 条件下悬浮液料浆的沉降曲线。料浆在 $\text{pH} > 8$ 的条件下沉降最小,而在酸性范围内,尤其 pH 在 2.5 左右,沉降严重。这完全与料浆的 ζ 电位随 pH 的变化规律相符。pH 在 2.5 左右时,颗粒的 ζ 电位低,双电层斥力小,颗粒间的范德华力的作用是颗粒呈团聚态,料浆的稳定性差,因而料浆沉降严重。 $\text{pH} > 8$ 时,颗粒间的双电层斥力达到最大,颗粒处于单分散状态,料浆的稳定性好,沉降小。

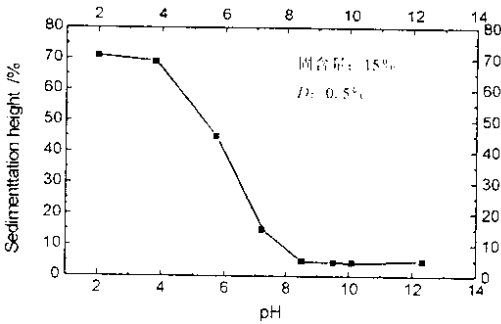


图3 固含量为 15% 的分散剂为 0.5% 时,不同 pH 条件下悬浮液料浆的沉降曲线

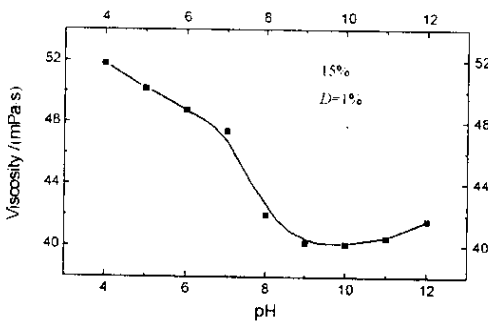


图4 固含量为 15% ,分散剂为 1% 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 浆料的粘度随 pH 的变化曲线

2.4 pH 值对料浆粘度的影响

固含量为 15%，分散剂为 1% 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 浆料的粘度随 pH 的变化的测试结果如图 4 所示。料浆的粘度在酸性范围内随 pH 的升高而降低，而在酸性过渡到碱性区域时粘度有很明显的降低。在碱性范围内粘度随 pH 的变化在 2 MPa 左右，相对很小。这与图 2 和图 3 中 ζ 电位和沉降随 pH 的变化规律是一致的，原因同样是颗粒间的作用力决定的。

2.5 分散剂对料浆粘度的影响

采用比表面积相同的粉体颗粒制备料浆的过程中，分散剂的用量有一个最佳值，低于或高于这个最佳值，料浆的粘度都会有所上升。图 5 为 pH (pH = 8) 和固含量(25%) 相同的情况下，分散剂 D3019 的加入量与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 悬浮液粘度的关系曲线。图中曲线可以分为 2 个部分，起初，料浆的粘度随分散剂加入量的增加而急剧减小，达到一最小值后又随加入量的增加而增大。显然，曲线的极小值，即分散剂的加入量为 0.2% 附近时，对应着料浆获得最佳流动性所需分散剂的最佳加入量。当分散剂量较少时，分散剂的空间位阻效应和静电斥力不能足够阻止颗粒在引力(范德华力)作用下的聚集，从而仍能够形成具有一定结构的、相互吸引的网络结构，使料浆仍有较高的粘度。分散剂在达到饱和吸附后，再增加分散剂的用量会导致料浆中自由的分散剂分子数量增加，从而发生分子链的架桥和缠绕，使料浆的粘度增加。

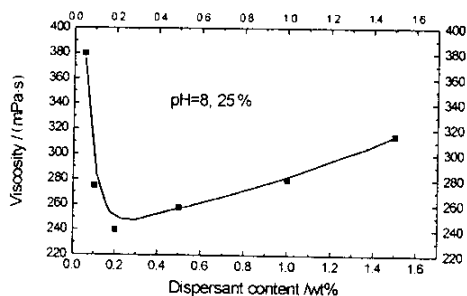


图 5 pH (pH = 8) 和固含量(25%) 相同的情况下，分散剂 D3019 的加入量与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 悬浮液粘度的关系曲线

3 结 论

1. pH 在碱性范围内 (pH > 8)， $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 具有较大的 ζ 电位，料浆具有较好的稳定性。
2. 分散剂为 0.2% 左右时，料浆的粘度最小，料浆的稳定性最好。

参考文献：

- [1] 祝向荣, 沈鸿烈, 李 铁, 等. 功能材料与器件学报, 1999, 5(3): 229.
- [2] 夏正才, 唐超群, 周东祥. 功能材料, 2000, 31(2): 155.
- [3] Tejuca L G, Fierro L G, Tascon J M D. Adv. Catal., 1989, 36: 237.
- [4] Banerjee S, Choudhary R. Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.), 2000, 112(5): 535.
- [5] Sepulveda P, Binner J G. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19: 2059.
- [6] 丁 湘, 杨正方, 袁启明. 硅酸盐通报, 2001, 5: 3.

Study on Stability of Water-Based $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Slurry

Li Guojun*, Liu Xiaoguang, Chen Daming (National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautic Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The stability of the water-based $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ slurry was studied through adjusting pH and adding the dispersant. The results show that the water-

Key words: rare earths; $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; pH; dispersant; stability

based $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ slurry appears the good stability when pH is more than 8 and the amount of dispersant is about 0.2%.