

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0579- 05

共沉法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料的研究^①

彭忠东¹, 杨建红¹, 邓朝阳¹, 刘业翔¹, 李自强²

(1. 中南工业大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 四川大学(西区) 化工系, 成都 610065)

[摘 要] 通过对两种共沉法制备掺杂氧化锌压敏电阻的研究, 证明包膜共沉法比混合离子共沉法更易恒定组成, 并且具有更好的压敏性能。通过对包膜共沉条件包括温度、分散剂、搅拌强度等的进一步研究, 确定了包膜共沉的最佳条件。用此法制得的压敏电阻, 其主要电性能指标达到: 泄漏电流 50 μA , 击穿电压 180 V/mm, 最大非线性系数 44。

[关键词] 共沉淀; 包膜共沉淀; 掺杂; 氧化锌压敏电阻

[中图分类号] TM282

[文献标识码] A

氧化锌压敏电阻自 1968 年被日本松下电气公司研制成功以来^[1, 2], 由于其造价低廉、制造方便, 并具有非线性系数大、响应时间快、残压低、电压温度系数小、泄漏电流小等独特的优良性能, 而被广泛应用于各个领域^[3, 4]。其中, 有作为稳压和脉冲抑制的压敏电阻器, 有保护半导体元件免受雷电浪涌损害的浪涌吸收器, 有抑制雷电浪涌的避雷器; 利用压敏电阻特有的指数非线性伏安特性, 还可以完成某些函数运算或实现自动补偿功能^[5]。随着 ZnO 压敏电阻陶瓷材料基础理论及制造工艺的研究, 氧化锌压敏陶瓷的性能将进一步提高, 应用范围也将进一步扩大, 氧化锌压敏陶瓷的性能取决于粉料的制备和材料加工工艺两个方面。粉料的制备是陶瓷材料的基础, 制备方法分为氧化物法(干法)和湿式化学合成法。

目前国内外工业生产上几乎都采用干法工艺^[6], 此工艺简单实用、成本较低, 但是因其为采用多种固态粉料经机械混合、烧结来合成制品, 这种工艺不易保证成份准确均匀, 而且机械球磨混合不能获得粒度分布均匀的粉料, 还带来研磨介质的污染问题, 因此该工艺无法从根本上提高材料性能。

为了获得匀质的电子陶瓷, 国外许多科学工作者在湿式化学合成粉料上作了大量工作^[7, 8]。目前常采用的合成陶瓷粉料的湿式化学法有沉淀煅烧法、水热法、胶体法及喷雾热分解法^[9]。

沉淀法是一种常用的液相合成粉料的方法, 已在其它的精细陶瓷粉生产中得到工业应用, 一些研

究者也正将其用于氧化锌压敏陶瓷粉的制备^[10]。用碳酸氢铵作沉淀剂时, 沉淀为晶形结构, 易过滤洗涤; 而且在其中加入一定量的氨水时, 形成的沉淀物组成为碳酸盐-氢氧化物混晶粉料, 可以通过控制沉淀中碳酸盐和氢氧化物含量的相对比率, 得到粒度小、分布均匀、容易洗涤过滤的沉淀物。同时粉料焙烧后不留下杂质污染产品。因此常用碳酸氢铵来作为沉淀剂^[11]。

1 实验方法

1.1 原料及试样的制备

所用原料包括三氧化二铋、三氧化二锑、三氯化铬(均为分析纯), 及金属钴、金属锰、锌锭。

1) 硫酸锌溶液的制备

将锌锭溶于稀硫酸, 控制 pH 为 3~4, 锌的质量浓度为 100~120 g/L, 得硫酸锌液。

2) 活性氧化锌的制备

制备 1 kg 氧化锌约需 2~3 kg NH_4HCO_3 , 先量取饱和碳酸氢铵溶液放到 3000 mL 烧杯中, 加热至 50 $^{\circ}\text{C}$, 以 20~50 mL/min 的速度加入 ZnSO_4 液, 进行中和反应, 搅速 100~120 r/min, 直到 pH 为 6.8~7.0, 继续反应 2 h, 过滤洗涤至无 SO_4^{2-} , 将沉淀在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥后再在 450~500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 0.5 h, 得活性氧化锌。

1.2 实验过程

实验采用国内某厂配方, 各种原料的组成的摩尔分数和质量分数见表 1。

① [收稿日期] 1999- 07- 08; [修订日期] 1999- 12- 08

[作者简介] 彭忠东(1969-), 男, 博士。

表 1 原料的摩尔分数和质量分数

Table 1 Mole fraction and mass fraction of raw materials

Constituents	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	MnO ₂
<i>x</i> / %	96.10	1.00	1.00	1.00	0.40	0.50
<i>w</i> / %	88.39	5.27	3.29	1.87	0.69	0.49

工艺流程见图 1, 图 2。

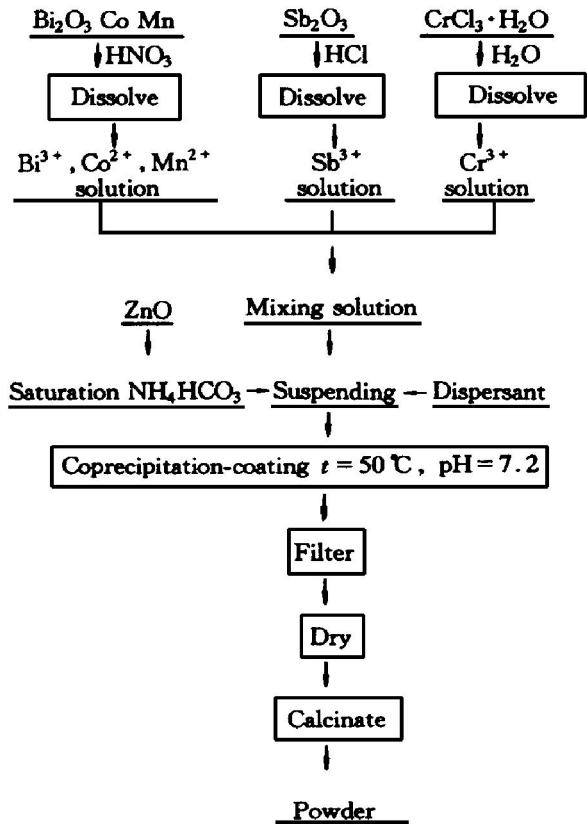


图 1 离子共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料工艺流程

Fig. 1 Flow chart of preparing doped zinc oxide varistor ceramic powders by ion coprecipitating process

2 实验结果及讨论

2.1 离子共沉淀法

1) 离子共沉淀法对主组分氧化锌的恒定情况如图 3 所示, 沉淀反应温度 50 °C, 搅拌速度 100~120 r/min。

由图 3 知, 当 $\text{pH} < 7.0$ 时, Zn^{2+} 沉淀不完全, 摩尔百分比偏低; $\text{pH} > 7.5$ 时, Zn^{2+} 形成络离子残留在溶液中, 也造成摩尔百分率偏低; pH 控制在 7.0~7.2 范围内, 共沉复合物中 ZnO 摩尔百分比组成恒定, 但 pH 范围狭窄, 不易控制。

2) 离子共沉淀法对粉料粒度分布的影响如图 4 所示。

由图 4 知离子共沉淀法制备的粉料粒度分布较均匀, 平均粒径 8.53 μm 。

3) 电性能测试对象是离子共沉淀法生产的压敏材料。主要电性能参数为泄漏电流 50 μA , 击穿电压 160 V/mm, 平均非线性系数 12.9, 最大非线性系数 21。

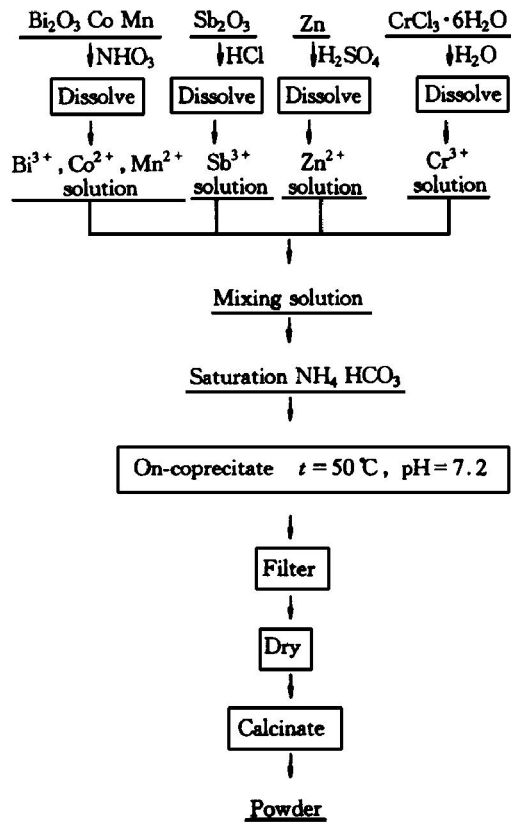


图 2 包膜共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料工艺流程

Fig. 2 Flow chart of preparing doped zinc oxide varistor ceramic powders by coprecipitation-coating process

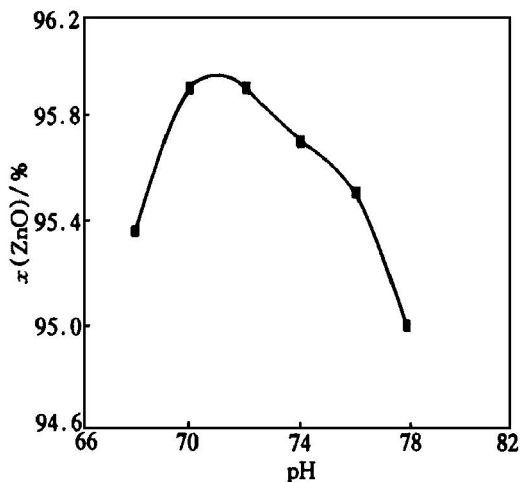


图 3 沉淀物中 ZnO 含量与 pH 关系

Fig. 3 Dependence of ZnO in precipitates on pH

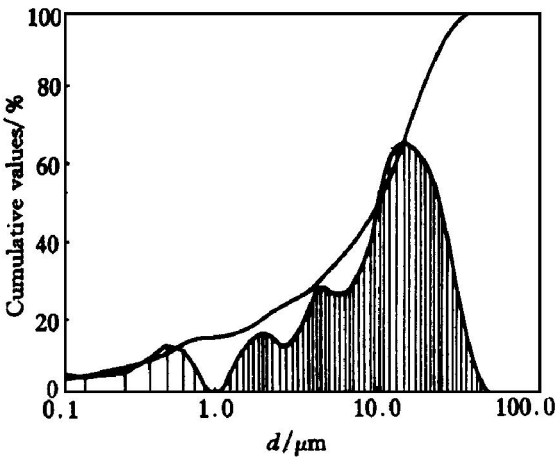


图 4 离子共沉法制备的共沉粉粒度分布图

Fig. 4 Granularity distribution of ion-coprecipitated powder

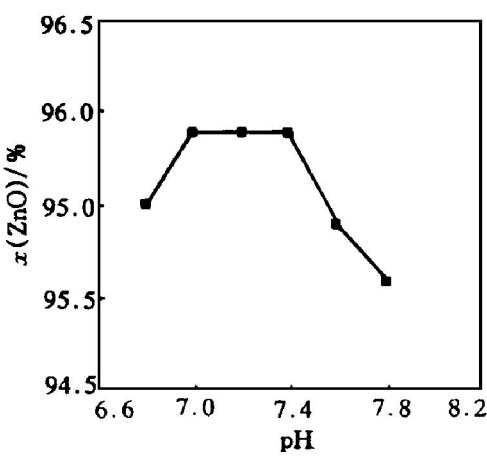


图 5 氧化锌共沉包膜法沉淀物中 ZnO% (mole fraction) 与 pH 关系

Fig. 5 Dependence of ZnO% in precipitates obtained by coprecipitation-coating on pH

2.2 包膜共沉法

1) 共沉包膜掺杂法制备的氧化锌粉体中成份分析数据见表 2。

表 2 包膜掺杂 ZnO 粉体中成分分析数据

Table 2 Analysis data of constituents in zinc oxide-coating doping powders

pH	Constituents(mole fraction) / %					
	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂
7.0	96.07	1.01	1.00	1.00	0.40	0.50
7.2	96.11	1.00	0.99	1.01	0.40	0.49
7.5	96.05	1.00	1.00	1.00	0.40	0.54

由表 2 知, 在 pH= 7.0~ 7.5 范围内共沉淀包膜, ZnO 误差范围在 0.1% 以内, 掺杂物质最大的误差范围在 0.04% 以内, 因此可得到组成恒定的掺杂粉体。

2) 共沉包膜法对主成分氧化锌的恒定情况如图 5 所示, 沉淀反应温度 50 ℃, 搅拌速度 100~ 120 r/min。

由图 5 可知, 在 pH= 7.0~ 7.5 条件下共沉包膜, 可恒定氧化锌摩尔百分比组成, 操作易控制, 沉淀剂用量少, 沉淀物中氯离子相对量少, 容易洗涤过滤。

3) 共沉包膜对粉料粒度分布及颗粒形状的影响见图 6 和图 7。

图 6 示为包膜共沉法制备的粉料粒度分布图, 由它可知, 共沉包膜法所得粉料粒度分布均匀。

图 7 所示为共沉包膜法制备的粉料的扫描电镜照片。由照片知, 共沉包膜法所得粉料颗粒近似呈球形, 平均粒径 5 μm。

4) 电性能测试中采用共沉包膜法制备的粉料

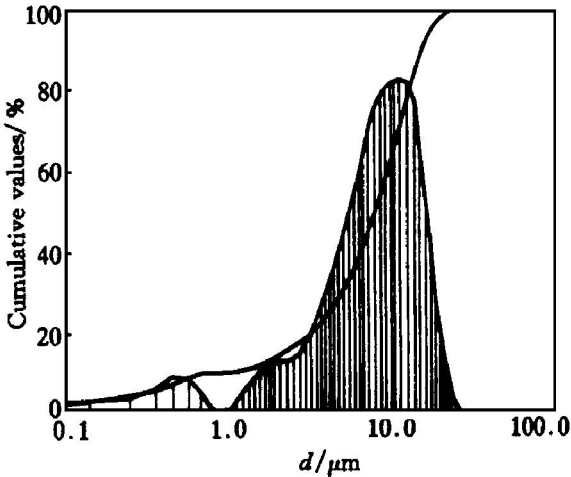


图 6 包膜共沉粉料粒度分布图

Fig. 6 Granularity distribution of coprecipitation-coating powder

压成压敏电阻试片; 所得主要电性能为: 泄漏电流 50 μA, 击穿电压 180 V/mm, 最大非线性系数 44。

2.3 共沉包膜掺杂法条件的进一步研究

在分散的氧化锌微粒表面上进行掺杂离子 (Bi³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Sb³⁺ 等) 以碳酸盐或氢氧化物的形式共同沉淀沉积在微粒表面上的反应属于多相化学反应类型。影响共沉包膜掺杂法的因素有很多: 如分散剂、包膜反应温度、搅拌强度、加料方式、加料速度等。为了获得粒度小, 膜结构掺杂物质分布均匀的沉淀, 除了采用新制备的活性氧化锌外, 本研究主要考查温度、分散剂, 搅拌强度对粉料质量的影响。

2.3.1 分散剂对共沉包膜粉料质量的影响

通过对不加分散剂与加有吐温、十六烷基三甲基溴化铵和聚乙二醇等分散剂所制得的试样进行考

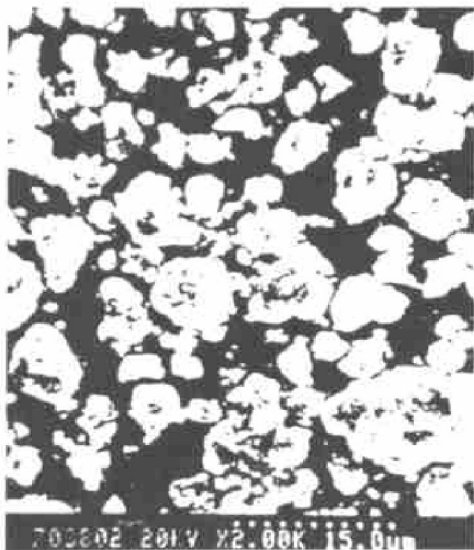


图 7 包膜共沉粉料扫描电镜照片

Fig. 7 SEM images of coprecipitation-coating powder

察,当选取十六烷基三甲基溴化铵或聚乙二醇作分散剂时,对组成恒定具有很大影响,使主成分氧化锌含量偏低。对不加分散剂与加有吐温分散剂的试样进行粒度测试,加有吐温分散剂所制得的试样,颗粒尺寸小,粒度分布均匀。

2.3.2 温度对共沉包膜掺杂粉料质量的影响

通过对不同沉淀反应温度 25, 40, 50, 60, 70 °C 时所制得的试样的考察,认为温度对组成恒定情况的影响不太明显;由粒度测试可知,沉淀反应温度越低,所得粉体颗粒尺寸越小,在 $t=50$ °C 时,可得到颗粒尺寸较小、粒度分布均匀的粉体。

2.3.3 搅拌强度对共沉包膜掺杂粉料质量的影响

通过考察搅拌速度分别为 100, 120, 140, 160 和 180 r/min 时制得的试样,认为提高搅拌强度,可减小颗粒尺寸,并使粒度分布更加均匀。

2.4 实验结果分析与讨论

氧化锌包膜共沉淀时,因为主组分为一种固相活性基体,在沉淀剂中溶解度小,因而在较宽的 pH 范围内可获得主成分 ZnO 组成恒定的粉末。又由于其它金属离子在沉淀体系中,以氧化锌固相活性基体为晶种,在其表面上吸附共沉,形成符合压敏性能的晶界层,因而使用包膜共沉法生产的粉料具有比由离子共沉法和氧化物法生产的粉料更好的压敏性能。通过考察对共沉温度、分散剂、搅拌强度等因素对包膜共沉粉料性能的影响,可知温度越低,粉料粒度越细;另外,加入分散剂,加强搅拌强度也可以降低共沉粉料粒度。

综合考虑各种因素,确定氧化锌包膜共沉时,

较适宜的温度为 50 °C,搅拌速度 120 r/min;用吐温作分散剂,在 pH=7.4 时,所制得的粉料组成较恒定,颗粒尺寸小,粒度分布均匀。其组成为 ZnO 88.39%, Bi₂O₃ 5.25%, Sb₂O₃ 3.27%, Cr₂O₃ 1.87%, Co₂O₃ 0.71%, MnO₂ 0.51%;平均粒径为 5 μm,粉料颗粒近似呈球形;由粉料压制成的压敏电阻电性能主要参数为泄漏电流 50 μA,击穿电压 180 V/mm,最大非线性系数 44。

3 结论

通过对两种共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料的研究,可知包膜共沉法所合成的粉料与混合离子共沉法所合成的粉料相比,不仅组成比较恒定,粒度分布均匀,而且具有更优良的压敏性能,工艺也比较简单,易于实行工业化生产。因此,包膜共沉掺杂法为一种生产氧化锌压敏电阻粉料的新方法。

[REFERENCES]

- [1] HAN Shu-bin(韩述宾), Fan Kun-tai(范坤泰) and WU De-xi(吴德喜). 低压电逆流氧化锌压敏陶瓷材料 [J]. Electron Compon Mater(电子元件与材料), 1997, 3: 27-30.
- [2] YU Cheng-jie(余承杰), CHEN Xiang-yu(陈相渝). 低压压敏电阻 [J]. Piezoelectrics and Acoustooptics(压电与声光), 1992, 1: 20-24.
- [3] ZHANG Chuang-zhong(张传忠). 压电材料的发展及应用 [J]. Piezoelectrics and Acoustooptics(压电与声光), 1993, 3: 64-70.
- [4] Tapar K Gupta. Application of zinc oxide varistors [J]. Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 1817-1840.
- [5] Lionel M L and Herbert K P. Zinc oxide varistors—a review [J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65(4): 639-646.
- [6] PENG Zhong-dong(彭忠东). 共沉包膜法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料的研究 [D]. Chengdu: Sichuan University, 1997.
- [7] Gary H W and Bowen H K. Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders produced using a urea process [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(10): 2004-2008.
- [8] Hohenberger G and Tomandal G. Sol-gel processing of powder [J]. J Mater Res, 1992, 7(3): 546-548.
- [9] LI Mao-qing(李懋强). 湿式化学法合成陶瓷粉料的原理和方法 [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1994, 22(1): 85-90.

- [10] Karaks Y and Lee W E. Processing and phase evolution in ZnO varistor prepared by oxide coprecipitation [J]. Brit Cerm Trans, 1994, 93(2): 65– 70.
- [11] PENG Zhong-dong(彭忠东), YANG Jian-hong(杨建

红), ZHOU Zhong(邹 忠), et al. 共沉淀法制备掺杂氧化锌掺杂压敏陶瓷粉料热力学分析 [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1999, 14(5): 733– 738.

Preparing doped zinc oxide varistor ceramic powders by coprecipitation-coating process

PENG Zhong-dong¹, YANG Jian-hong¹, DENG Zhao-yang¹, LIU Ye-xiang¹, LI Zi-qiang²

(1. Department of Metallurgy Science and Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China;

2. Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

[Abstract] The research results of preparing zinc oxide varistor ceramic powders by coprecipitation process show that the coprecipitation-coating process obtained constant components more easily than the ion-mixing coprecipitation process, and displayed excellent performances. By means of further investigating of coprecipitation conditions temperature, the surfactants and the degree of agitation, the optimal coprecipitation conditions were determined. Varistors prepared by coprecipitation chemical method display electrical properties leak current 50 μ A, strike out voltage 180 V/mm and the biggest non-linearity coefficient 44.

[Key words] coprecipitation; coprecipitation-coating; zinc oxide varistor

(编辑 朱忠国)