

溶液包裹法制备低压氧化锌压敏陶瓷

王琴¹, 秦勇¹, 段雷², 李志祥², 李亚丽², 李勇^{1,2}, 许高杰²

(1. 中科院固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽 合肥 230031)

(2. 中科院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315040)

摘要:报道了一种以掺杂物溶液包裹ZnO粉末制备高性能ZnO低压压敏陶瓷的新方法。采用该方法与常规固相反应法分别制备了低压ZnO压敏复合粉体。运用XRD、SEM手段对两种方法制备的粉体及烧结试样进行了表征,并对烧结试样密度及电学性质进行了测定。结果显示:与固相反应法所制试样相比,溶液包裹法制得的试样的ZnO晶粒显著变大,均匀性和致密性也得到明显改善;梯度电压明显降低,非线性系数提高,漏电流减小,实用性大幅度提高。可见,这种新颖的溶液包裹方法较常规固相反应法更适用于ZnO低压压敏陶瓷的制备。分析认为,溶液包裹法的这些优点归因于制备过程中掺杂物包裹层的纳米效应导致的ZnO陶瓷微观结构均一性的提高。

关键词: 低压压敏电阻; 氧化锌; 溶液包裹; 微结构; 电学性能

中图分类号: TN 379

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S2-181-03

1 引言

目前,国内外工业生产上几乎都采用传统的固相反应法,这种方法简便易行,但存在一些自身难以克服的缺点:粉体活性低、粒度分布广、形貌难以控制,同时粉体自身的性质—吸附、团聚使得多种氧化物混合粉体很难有效地混合均匀^[1-3]。为此,从20世纪80年代起,国内外就有通过不同制备方法来提高ZnO压敏陶瓷性能的报道,其中又以化学法合成制备粉体的研究较多。主要的方法有沉淀法、热分解法、溶胶—凝胶法、水热法等,上述这些方法的共同点是通过液相来合成粉体,各组分在液相中可实现分子级的均匀混合,可以精确控制化学成分,容易添加微量有效成分,制成多种成分均匀的粒度小而活性好的超细粉体。但也存在着成本较高,工艺过程复杂等缺点^[4]。

本研究采用一种新颖的溶液纳米包裹技术成功制备了粒度分布窄、混合均匀、团聚少的低压ZnO复合粉体,采用该粉体得到了一系列高性能的ZnO压敏陶瓷。对用此制备方法制得的复合粉体及烧结体进行了表征,并与传统固相反应法制得的样品进行了微观结构及宏观电性质的比较。

2 实验

2.1 样品制备与微结构表征

配方有效成分(摩尔分数)为:

97.99%ZnO+0.5%Bi₂O₃+0.5%MnO+0.5%CoO+0.5%TiO₂+0.01%Al₂O₃。

方案A:实验原料采用ZnO、Bi(NO₃)₃·5H₂O、Mn(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、C₁₆H₃₆O₄Ti。按所需化学配比称量添加物原料,配制成酒精混合溶液,搅拌数小时后将ZnO粉体加入混合搅拌,80℃水浴恒温加热,蒸发溶剂,干燥,预烧分解掉硝酸盐,再研磨混合均匀,750℃预烧,造粒,压片,然后分别于1150℃、1200℃、1250℃及1280℃空气气氛烧结2.5h,得氧化锌压敏陶瓷A系列试样,分别编号为:A1150、A1200、A1250及A1280。

方案B:用传统的固相反应法制备氧化锌压敏陶瓷样品,烧结制度与方案A相同。所得试样分别编号为:B1150、B1200、B1250及B1280。用X射线衍射仪(型号X'pert PRO)分析样品的物相组成。用场发射扫描电子显微镜(型号Sirion 200 FEG)观察样品的形貌和晶粒大小。烧结试样密度由质量/几何体积法测定。

2.2 电性能测试

采用I-V测试仪测量试样的电流-电压曲线,从曲线上找出电流为0.1mA和1mA时对应的电压,计算电压梯度和非线性系数,非线性系数 α 以如下公式计算:

$$\alpha = (\log I_2 - \log I_1) / (\log V_2 - \log V_1) \quad (3)$$

其中, V_2 和 V_1 分别是电流为 $I_2=1$ mA和 $I_1=0.1$ mA时对应的电压,漏电流 I_L 是 $0.75V_{1mA}$ 的电压对应的电流。

3 结果与讨论

收稿日期: 2007-02-28

作者简介: 王琴,女,1978年生,硕士,中科院固体物理研究所,安徽合肥230031,电话:0551-5591477

图 1 为溶液包裹法制备的氧化锌复合前驱粉体 P750 及 1280℃ 烧结体 A1280 的 XRD 图。从 P750 中可以看出, 750℃ 热处理的复合粉体焦绿石相 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和富铋相较多, 烧成温度为 1280℃ 时, 焦绿石相 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 完全消失, 富铋液相很少。已有文献报道^[2,5], 较低温度下, TiO_2 迅速溶解在富铋的液相中, 反应生成焦绿石相。

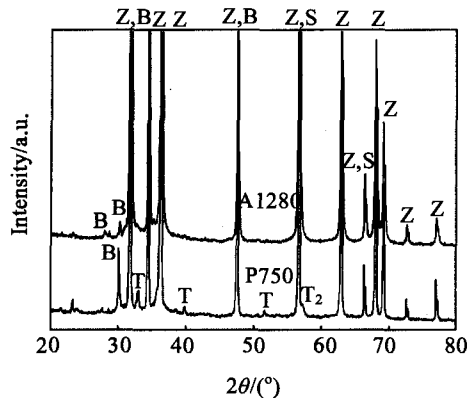


图 1 氧化锌复合前驱粉体 P750 及 1280℃ 烧结体 A1280 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of composites powder P750 and ceramics sintered at 1280℃,
(Z-- ZnO , S-- Zn_2TiO_4 , T-- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, T₂-- $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$, B-- Bi_2O_3)

当烧结温度在 1050℃ 左右时, 焦绿石相与 ZnO 晶粒反应生成尖晶石 Zn_2TiO_4 相, 导致焦绿石相减少, 尖晶石 Zn_2TiO_4 相增加。富铋相含量的减少是由高温下富铋液相的挥发所致。但由于尖晶石 Zn_2TiO_4 相的峰位与主相 ZnO 的某些峰位较为接近, 可能被掩盖而无法从 XRD 图上直接观察。

图 2 为溶液包裹法及固相反应法制备的 ZnO 压敏复合粉体单轴压成型坯体断面的 FESEM 图像。由图可看出: 使用溶液包裹法制备的坯体(图 2a), 粉体粒度均匀, 分布窄, 几乎无团聚体, 而固相混合法制备的坯体(图 2b), 团聚明显可见; 图 2c、2d 分别为溶液包裹法及固相反应法制备的烧结试样的 FESEM 图像, 对于烧成后的试样, 溶液包裹法所制的 ZnO 晶粒(图 2c) 明显大于固相反应法制备的 ZnO 颗粒(图 2d), 且图 2c 中的 ZnO 颗粒较图 2d 要均匀、致密。另外, 图 2c 的烧结试样中尖晶石相已大量的分布于晶界处, 这一结果验证了 1280℃ 烧结试样的 XRD 谱中尖晶石 Zn_2TiO_4 相的衍射峰被 ZnO 主相掩盖的推测。

对 A 和 B 方案分别所制的两个系列的试样进行了密度和直流 $I-V$ 曲线测试。测试结果见表 1。

从表中可见, 所得 A、B 系列试样相对密度(取理论密度为 5.6 g/cm^3) 分布在 95%~98% 之间, 且都

明显随着烧结温度的提高而降低; 这与 ZnO 压敏陶瓷的烧结属液相烧结有关, 类似的实验现象报道^[6-8]较多, 一般解释为烧结温度越高, 富铋相的蒸发越严重, 从而导致烧结体密度下降。另外, 在所选的 4 个温度点, A 系列试样密度均大于 B 系列试样密度, 这与图 2 的 FESEM 照片中观察到的结果一致, 进一步验证了方案 A 包裹法所制试样较方案 B 固相反应法制备试样致密的说法。

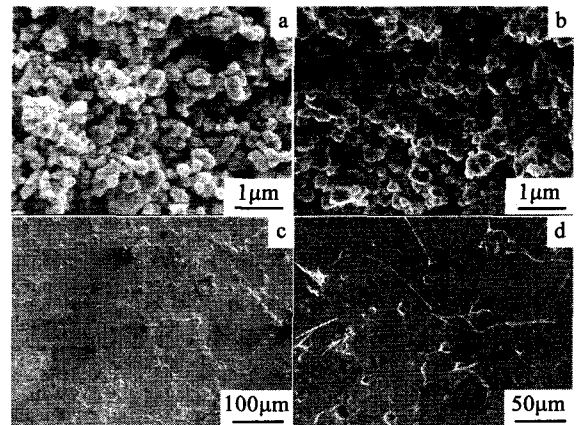


图 2 溶液包裹法(a)及氧化物混合法(b)制备的氧化锌复合压敏粉体单轴压成型坯体断面的 FESEM 图像。溶液包裹法(c)及氧化物混合法(d)制备烧结试样(1280℃, 2.5h)的 FESEM 图

Fig.2 FESEM micrographs of different ZnO samples: (a)(b) green sample by the solution coating route and the conventional oxide mixing route, respectively, (c)A1280, (d)B1280.

表 1 两个系列试样的性能参数

Parameter		1150℃	1200℃	1250℃	1280℃
Relative Density/%	A	97.1	96.7	95.5	95.4
	B	96.7	96.3	95.1	95.0
$V_b/V \cdot \text{mm}$	A	91.51	48.97	35.01	27.01
	B	113.30	98.22	48.45	35.37
α	A	24.71	23.10	24.77	26.81
	B	19.47	16.36	24.28	19.58
$I_L/\mu\text{A}$	A	28	17	12	12
	B	47.6	43.5	23	35.3

A、B 系列试样梯度电压分布在 $20 \text{ V/mm} \sim 120 \text{ V/mm}$ 的区间内, 且都明显的随着烧结温度的提高而降低; 这是由于烧结温度升高, ZnO 晶粒长大所致。另外, 在所选的 4 个温度点 A 系列试样梯度电压值均小于 B 系列试样梯度电压值, 这与图 2 的 FESEM 照片中观察到的相同烧结条件下 A 系列试样的 ZnO 晶粒明显大于 B 系列试样的结果较一致。同时比较表 1

中所列的另外 2 个电学参数非线性系数和漏电流, 可见, A 系列试样与 B 系列试样(有效成分及烧结条件一致)相比, 不仅梯度电压降低明显, 非线性及漏电流性能也明显改善。

以上结果很好的表明了方案 A 包裹法较方案 B 固相反应法更适合低压 ZnO 压敏陶瓷的制备。我们分析认为: 溶液包裹法对 ZnO 压敏电阻器宏观电性能的改善应归结为对 ZnO 陶瓷微观结构均一性的提高^[7-9]。在溶液包裹 ZnO 粉末之前, 各类掺杂物粒子以分子量级均匀混合, ZnO 粉末投入并搅拌蒸干溶剂之后, 掺杂物均匀包裹在 ZnO 颗粒周围, 使得影响晶粒生长的各种成分能够均匀分布在晶粒的周围, 保证 ZnO 晶粒的均匀生长。另一方面, 由于掺杂物粒子的纳米效应, 使得制得的前驱粉体的表面活性增大, 烧结过程中液相传质出现较早, 且起主导作用^[8], 使 ZnO 晶粒增长速度加快。另外, 由于掺杂物的均匀分布, 晶界势垒高度的空间分布窄, 分散性减小, 也是 A 系列试样相对于 B 系列试样性能改善的可能原因之一。故与试样 B 比较, 试样 A 在梯度电压降低的同时, 非线性系数及漏电流也得到了改善。

4 结 语

1) 溶液包裹法制得的粉料与固相反应法制得的粉料相比, 具有组分均匀分布, 比表面积大, 活性好

等优点。

2) 由溶液包裹法制得的低压 ZnO 压敏陶瓷微观结构较固相反应法所制试样具有大的晶粒尺寸, 且晶间相的分布更均匀, 因而具备较优良的电学性能, 大大提高了该类压敏陶瓷材料的实用性。

参考文献 References

- [1] Xing Xiaodong(邢晓东) *et al. Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2004, 23 (2): 21
- [2] Wang Maohua, Hu Keao, Zhao Binyuan *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2006: 1
- [3] Ma Jianjun(马建军) *et al. China Powder Science and Technology*(中国粉体技术)[J], 2004, 2: 29
- [4] Zhao Yonghong(赵永红) *et al. Insulators and Surge Arresters*(电瓷避雷器)[J], 2004, 3: 29
- [5] Suzuki H, Bradt R C. *J Am Ceram Soc*[J], 1995, 78(5): 1354
- [6] H Özkan Toplan, Yılmaz Karakas. *Ceramics International*[J], 2001, 27: 761
- [7] Arundhati Banerjee, Ramamohan T R, Patni M J. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36: 1259
- [8] Shi Jianzhang, Cao Quanxi, Wei Yunge *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2003, 99: 3 44
- [9] Fu Jing(傅 静) *et al. Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2004, 1: 31

Low Voltage ZnO Varistor Fabricated by Solution-Coating Method

Wang Qin¹, Qin Yong¹, Duan Lei², Li Zhixiang², Li Yali², Li Yong^{1,2}, Xu Gaojie²

(1. Key Laboratory of Materials Physics, ISSP, CAS, Hefei 230031, China)

(2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, CAS, Ningbo 315040, China)

Abstract: The solution coating route, by coating ZnO powder with a mixed solution of dopants, was developed for preparing a high performance low voltage ZnO varistor and compared with the conventional mixed-oxide route. The microstructure observations and electrical characteristics show that the specimens prepared by the solution coating route have bigger grain sizes, higher densities, more evenly distributed intergranular phases, lower threshold voltage, higher non-linearity coefficient and smaller leakage current than those by the conventional mixed-oxide route, indicating that the solution coating route is a better way of preparing low voltage ZnO varistor.

Key words: low voltage varistor; ZnO; solution-coating; microstructure; electrical properties

Biography: Wang Qin, Ph.D., Key Laboratory of Materials Physics, ISSP, CAS, Hefei 230031, P. R. China