

文章编号: CN31-1363(2000)02-0376-05

# Sol-Gel 法制备 ZnO 压敏陶瓷及其电性

刘素琴, 黄可龙, 宋志方, 彭 斌

(中南工业大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶(sol-gel)工艺制备 ZnO 电压敏陶瓷粉体, 探讨其制备的最佳工艺条件: 以  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  与 NaOH 为反应前驱物制取胶体,  $\text{Zn}^{2+}$  浓度控制在  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上, pH 值 7.5 左右, 预烧温度  $300^\circ\text{C}$ , 陶瓷烧结温度  $1200^\circ\text{C}$ ; 制得的压敏电阻的非线性系数  $\alpha=28$ ; 研究了稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对该陶瓷电性的影响: 低浓度掺杂时, 可提高压敏电压, 高浓度掺杂时, 不呈现压敏特性; 对粉体进行了 X 射线衍射和透射电镜分析, 预烧后得到五元掺杂的 ZnO 粉体粒形呈球状, 属六方晶系, 粒径分布窄, 约为  $40\sim 80\text{nm}$ .

**关 键 词:** ZnO 陶瓷; Sol-Gel 法; 压敏电阻

**中图分类号:** TF 123, TG 148 **文献标识码:** A

## 1 引言

ZnO 压敏陶瓷是以 ZnO 为基体并掺杂其他氧化物的一类新型功能材料, 它显示出优良的非线性伏安特性, 具有非线性系数大、耐大电流冲击、抗浪涌能力强等优点<sup>[1]</sup>, 能起到过压保护、抗雷击、抑制瞬间脉冲的作用, 成为应用最广泛的压敏变阻器材料.

压敏陶瓷的制备通常是在 ZnO 粉中直接添加微量的其它金属氧化物, 经过机械混合、球磨、预烧、粉碎、成型及烧结等工序加工而成<sup>[1]</sup>. 氧化锌压敏电阻的非线性伏安特性主要取决于其微观结构, 而其微结构则是依赖于氧化锌与其它氧化物添加剂反应所形成的晶界相组成. 在压敏陶瓷的制备过程中, 各种氧化物添加剂与氧化锌反应在烧结过程中形成晶界相并对其电性起着十分重要的作用<sup>[2]</sup>. Kim J 等已研究了含有掺杂 d 区元素的氧化锌在烧结时的微结构, 次晶相的生成以及各相间的反应<sup>[3]</sup>.

某些合成路线如共沉淀法<sup>[4]</sup>、sol-gel 法<sup>[5]</sup>、CVD 法<sup>[6]</sup>用于制备氧化锌压敏陶瓷; 并对所制粉体的粒度、结晶度、孔隙率等微观结构进行控制以期进一步提高压敏陶瓷的性能. 在前文<sup>[7]</sup>中已报道了采用共沉淀法制备掺过渡金属的氧化锌压敏陶瓷, 压敏电压为 70V, 非线性系数  $>50$ . 在本文中直接用 NaOH 和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为反应前驱体, 采用 sol-gel 法对稀土氧化物掺杂 ZnO 陶瓷的制备工艺条件进行了探索, 并考察了 f 区稀土元素  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂对 ZnO 压敏陶瓷电性能的影响.

## 2 实验

所用试剂均为分析纯或化学纯. 准确称量各种金属盐并配制成约  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合金属

收稿日期: 1999-05-12, 收到修改稿日期: 1999-07-09

基金项目: 国家有色工业局科研基金项目(96K-07-06)

作者简介: 刘素琴, 女, 1966 年生, 硕士, 讲师

离子溶液. 将 NaOH 与  $Zn^{2+}$  溶液先反应制成 pH 值及浓度一定的胶体, 再加入其他金属盐溶液, 并调节 pH 值至定量, 充分反应后成溶胶, 经陈化收缩为凝胶, 抽滤、蒸馏水洗涤、无水乙醇洗涤后, 于 120℃ 干燥 1h, 预烧后得到 ZnO 粉体. 烧结温度选择 900~1300℃, 烧结时间为 2h, 得到的样品为直径 10~12mm, 厚度 1~1.5mm 的圆片, 呈暗绿色, 被银后, 制成 ZnO 压敏陶瓷.

粘度采用 NDJ-79 型旋转粘度仪测定; 差热分析在 SCRKZ220-5 差热自动分析仪上测得; X 射线衍射在 D-500 型 X 射线衍射仪上摄取; 电镜分析于 H-800 型透射电镜上进行; 压敏陶瓷的电性用 MY-4C 型压敏测试仪测出, 非线性系数  $\alpha$  根据下式进行计算:  $\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln U} = (\ln I_2 - \ln I_1) / (\ln U_2 - \ln U_1)$ , 式中,  $U_1$  和  $U_2$  分别为对应于电流为  $I_1 = 0.1 \text{mA}$  和  $I_2 = 1 \text{mA}$  时的电压.

3 结果和讨论

3.1 工艺条件

3.1.1  $Zn^{2+}$  浓度对成胶稳定性的影响

在不同浓度  $Zn^{2+}$  溶液中加入 NaOH 制成胶体后, 再加过量电解质, 使胶体聚沉, 结果见表 1.

表 1  $Zn^{2+}$  浓度对胶体稳定性的影响  
Table 1 Effect of  $Zn^{2+}$  concentration on the stability of gel

| $*C_{Zn^{2+}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0.01 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 1 |
|---|------|-----|-----|-----|-----|---|
| $**t / \text{h}$                                | 6    | 0.1 | 0.5 | 1   | 3   | 6 |

\* $C_{Zn^{2+}}$ —Concentration of zinc ion; \*\* $t$ —Time of precipitation

由表中数据可知, 在反应物浓度较低或较高时, 溶胶呈稳定状态. 在低浓度时, 胶粒成核速度和生长速度都较低, 易成溶胶; 浓度较大时, 胶核生长速度大于成核速度, 易成大颗粒沉淀; 在浓度很大时, 胶核大量生成, 成核速度大于生长速度, 成为胶体. 因此, 应选择较高浓度 ( $\geq 0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $Zn^{2+}$  溶液参与反应.

3.1.2 pH 值的影响

溶液中 pH 值对产率的影响如图 1 所示.

由图 1 可见, 在 pH=7.5 时有最大产率 88%(以 ZnO 计). 由于  $Zn(\text{OH})_2$  为两性物质, pH 太高或太低都将使其溶解, 分别生成  $Zn\text{O}_2^{2-}$  或  $Zn^{2+}$ , 从而使 ZnO 的产率降低.

通过向 50mL  $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} Zn^{2+}$  溶液中在搅拌条件下滴入  $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ , 考察了碱加入量对胶体粘度的影响, 结果见图 2.

由图 2 可以看出粘度曲线存在一突跃, 对应碱量为 47mL, pH=6.5, 为胶体出现的凝胶点. 在该点, NaOH 与  $Zn(\text{NO}_3)_2$  反应所产生的微粒浓度达到胶体的饱和浓度. 原来分离的胶体粒子相互靠近, 胶粒间距离缩短, 粒子聚集成群, 进而在分子力作用下, 相互作用成为簇状或网状, 以至最后形成大的三维立体结构, 从而产生粘度的突跃, 呈现凝胶点. 之后, 随碱量的进一步加大, 单位体积内胶体粒子过多, 胶团开始更强烈的相互作用, 收缩融

合,使晶粒长大,不能维持三维立体结构,开始向沉淀方向转化,而使粘度突然减小.

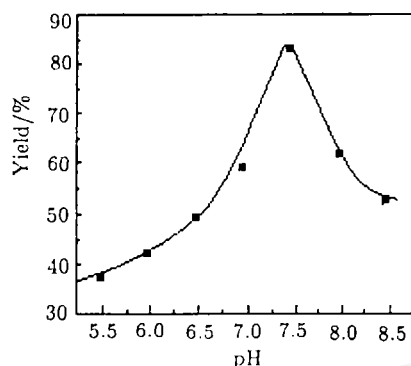


图 1 pH 对产率的影响

Fig. 1 Effect of pH in the solution on the yield of ZnO

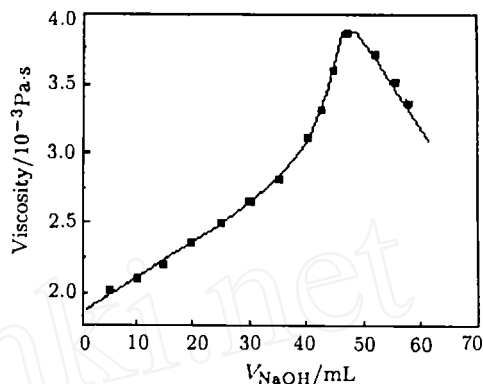


图 2 粘度与碱加入量的关系

Fig. 2 Relationship between viscosity and amount of NaOH

### 3.2 预烧温度和烧结温度

实验中得到的胶体经洗涤、干燥后,预烧分解成 ZnO 掺杂粉体.预烧温度通过差热分析确定.差热曲线如图 3.

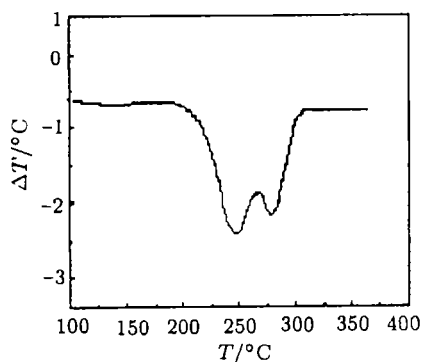


图 3  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  干凝胶的差热曲线

Fig. 3 DTA curve of  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  dried gel

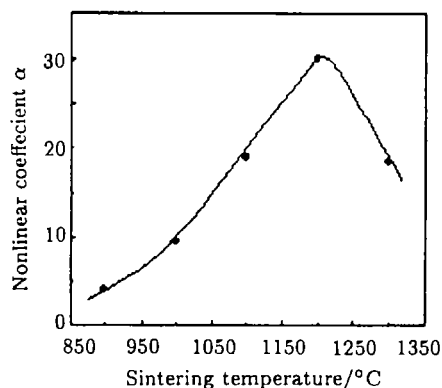


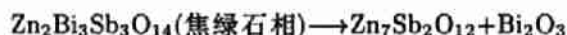
图 4 烧结温度对陶瓷非线性系数的影响

Fig. 4 Effect of sintering temperature on nonlinear coefficient  $\alpha$  of ZnO varistor

从差热曲线可知,该胶体在 205~295°C 间有两个吸热峰,可认为分别为干凝胶的脱去结晶水和氢氧化物分解除水生成氧化物所致. 300°C 后无明显的热量变化.故选择 300°C 为预烧温度.

烧结温度对配方为 97%ZnO+0.5%( $\text{Bi}_2\text{O}_3+2\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{Co}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 的陶瓷体的影响如图 4. 由图 4 可见,制得压敏陶瓷的非线性系数随烧结温度的升高而增加,当烧结温度达到 1200°C 时,非线性系数为 28,继续升温则其非线性系数下降,故最佳烧结温度应在 1200°C 附近. Ezhilvalanvan S 等研究了不同含量氧化铋对压敏陶瓷的非线性系数的影响<sup>[8]</sup>. 在低氧化铋浓度时,液相比比例少,降低  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量,在高于 830°C 时则形成液相,尖晶石的

$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  占主相, 副相为焦绿石  $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ , 在  $1200^\circ\text{C}$  左右则由焦绿石相转化为尖晶石相:



且高温下  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  挥发, 使得陶瓷非线性系数下降。

### 3.3 稀土元素掺杂对陶瓷电性能的影响

按配方  $97\%\text{ZnO} + 0.5\%(\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$  配制胶体, 以 0、0.1%、1%、5%、10% 掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  于其中, 在  $1200^\circ\text{C}$  烧结 2h 后, 测得其陶瓷的非线性压敏性能见图 5。

由图 5 可知,  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂后能显著提高压敏 ZnO 的压敏电压, 但掺杂  $\text{La}_2\text{O}_3$  量从 0.1% 变化到 10% 导致陶瓷非线性系数从 28 下降到 1, 即当掺杂量为 10% 时, 基本无压敏性质, 可见掺杂氧化镧的含量对电流-电压曲线有较大影响。

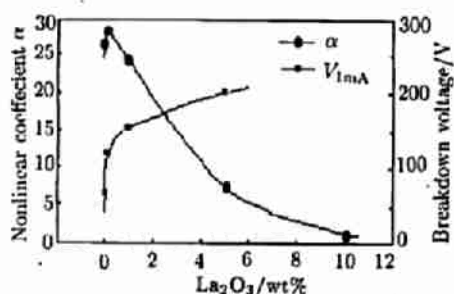


图 5  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺入量对陶瓷压敏性能的关系  
Fig. Relationship between amount of doped  $\text{La}_2\text{O}_3$  and voltage sensitivity properties of ZnO varistor

## 4 表征

### 4.1 X射线衍射

对预烧后的粉体进行了 X 射线衍射分析, 其衍射图见图 6。根据 X 射线衍射数据可以判断 ZnO 粉体为六方晶系, 并可观察到 ZnO 的特征峰及  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、尖晶石型  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  等相的存在, 表明在煅烧后, 尖晶石的重量分数将比焦绿石重量分数高。

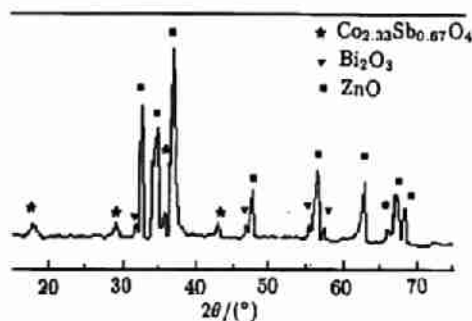


图 6 掺杂 ZnO 的 X 射线衍射图  
Fig. 6 XRD spectra of the doped ZnO powder

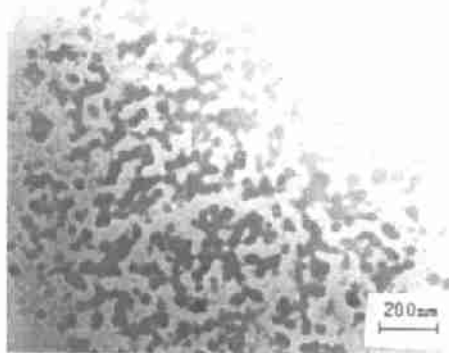


图 7 预烧后的 ZnO 粉体  
Fig. 7 SEM of the ZnO powder after calcined

### 4.2 透射电镜

预烧后的 ZnO 粉体透射电镜见图 7。

如图 7 所示, 经  $300^\circ\text{C}$ , 2h 预烧分解后为球状粒子, 粒径分布均一, 颗粒尺度为  $40\sim 80\text{nm}$ 、结晶完好的掺杂 ZnO 晶粒。

## 5 结论

1. 以 NaOH 和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为反应前驱体制取胶体,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  浓度大于  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  可以保证成胶稳定; pH 值应在 7.5 左右; 预烧温度为  $300^\circ\text{C}$ ; 烧结温度为  $1200^\circ\text{C}$ ; 陶瓷非线性系数  $\alpha$  可达 28.

2. 低浓度稀土元素掺杂可提高压敏电压值, 但对非线性系数影响不大; 高浓度掺杂时, 陶瓷不呈现压敏特性.

3. 由溶胶 - 凝胶法制得的粉体, 经预烧后呈六方晶系, 属纳米级粉体, 尺度约为  $40\sim 80\text{nm}$ , 粒径分布较窄, 颗粒大小均匀.

## 参考文献:

- [1] Lauf R J, Band W D. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 2733-2737.
- [2] Olsson E, Dunlop G, Osterlund R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**: 65-72.
- [3] Kim J, Kimura T, Yamaguchi. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 2581-2586.
- [4] Chiou B S, Tsai Y J, Duh J G. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988, **7**: 785-786.
- [5] Gert J, Gerjard T. *J. Mater. Res.*, 1992, **7** (3): 546-552.
- [6] Ambia M G, Islam M N, Hakim M O. *Thin Film*, 1994, **29**: 6575-6580.
- [7] 黄可龙, 彭斌, 潘春跃. 金属学报, 1998, **34** (7): 774-778.
- [8] Ezhilvalavan S, Kutty T R N. *Mater. Chem. & Phys.*, 1997, **49**: 258-269.

## Preparation of Rare Earth Oxide Doped ZnO Varistor and its Electrical Properties

LIU Su-Qin, HUANG Ke-Long, SHONG Zhi-Fang, PENG Bin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A new process of preparing non-linear ZnO varistor ceramics was reported. The optimum processing conditions were determined as follows:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  and NaOH as the raw material, the concentration of  $\text{Zn}^{2+}$  to be above  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH value of 7.5, calcining temperature of  $300^\circ\text{C}$ , sintering temperature of  $1200^\circ\text{C}$ ; the varistors with non-linear coefficient of 28 were obtained. The effect of rare earth element  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the electrical properties of the ceramics was discussed to be: doping at low concentration is helpful to enhance its breakdown voltage; at high concentration its voltage sensitive properties will disappear. The powder was characterized by XRD and TEM, showing the five-additive powder to be spherical and with a diameter about  $40\sim 80\text{ nm}$ .

**Key words** ZnO ceramic; sol-gel process; varistor