

化学共沉淀粉体制备 ZnO 压敏电阻*

袁方利 凌远兵 李晋林

(中国科学院化工冶金研究所 北京 100080)

季幼章

(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

摘 要

本文采用化学共沉淀法制备了颗粒细、活性好的 ZnO 压敏电阻粉体,表征了粉体的性能. 利用共沉淀粉体制备了 $\alpha=50$ 、压敏电压高、通流能力大的压敏电阻. 与传统氧化物机械混合粉体制得的压敏电阻比较,共沉淀粉体获得的压敏电阻微观结构均匀.

关键词 化学共沉淀, 粉体, ZnO 压敏电阻

分类号 TF 123

1 引言

ZnO 压敏电阻是由 ZnO 添加少量的 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Co_2O_3 、 MnO_2 和 Cr_2O_3 等添加剂烧结而成的电子陶瓷^[1]. 它的伏安特性表现出了优异的非线性, 其通常表达式为 $J = KE^\alpha$, 其中 J 和 E 分别为所通过的电流密度和所施加的电场强度, α 称为非线性系数. 一般说来, 在一定的几何形状下, 电流在 1mA 附近时, ZnO 压敏电阻的 α 值可达最大, 往往取与 1mA 电流相对应的电压作为 I 随 V 陡峻上升时电压大小的标志, 并把此电压称为压敏电压 V_b . α 在 5~50 范围, 甚至可能更高. 正是由于它这种优异的非线性, 在电力和电子系统的浪涌吸收和电压限制中得到了广泛的应用.

在压敏陶瓷电阻中, 每一晶粒间界大约产生 3V 左右的晶界势垒^[2], 这样, 压敏电压可表示为: $V_b = V_{gb} N_g = V_{gb} \frac{1000}{d}$, 其中 V_{gb} 是晶界势垒高度, N_g 为每 mm 厚度的晶粒数, d 为晶粒平均粒径 (μm). 因此随着输变电的高压化和器件体积小型化的要求, 为了获得高压敏电压的电阻, 而又不增大器件的体积, 就必须制备细小均匀晶粒的陶瓷体. 同时, 由于压敏电阻的非线性主要源于晶界效应, 因此微观结构的均匀性对于提高其性能十分必要. 但是传统的多种添加剂与 ZnO 粉的机械混合, 难以保证初始粉料的颗粒度和混合的均匀性. 正是基于这些考虑, 开展了湿化学法合成粉体制备 ZnO 压敏电阻的研究. Lauf 和 Bond^[3] 利用溶胶-凝胶粉体制得了压敏电压为 0.5~1kV/mm ($100\mu\text{A}/\text{cm}^2$), α 为 30~40 的压敏电阻, Sonder et al^[4] 和 Hishta et al^[5] 利用沉淀法, O. Milosevic^[6] 和 E.L.-Tiffe^[7] 利用喷雾热解制得了压敏电阻粉体, 获得了高压压敏电阻.

本文以较为廉价的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作沉淀剂, 采用化学共沉淀制备了压敏电阻多元复合粉

* 1997-04-11 收到初稿, 1997-07-02 收到修改稿

体,表征了粉体的特性.研究了用该粉体制得的压敏电阻性能,并与传统氧化物机械混合粉体制得的压敏电阻进行了比较.

2 实验

将分析纯 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量去离子水中.由于 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 易发生水解,因此先把它们分别溶于适量的硝酸和盐酸中.按照一定比例把上述几种溶液混合并搅拌均匀,通过控制 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的用量调节溶液的 pH 值,得到的沉淀经洗涤、烘干后在 800°C 焙解 2h.按同样比例把上述几种元素的氧化物采用机械方式混合,并在 800°C 焙烧 2h 得到压敏电阻粉体.把上述得到的粉体分别在 10MPa 压力下干压成 $\phi 17 \times 3\text{mm}$ 的坯片,在空气中 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 2h.烧结好的样品两面被银电极.

把上述共沉淀制得的粉体用 X-650 型扫描电子显微镜观察形貌.利用 PW-1700 型全自动粉末 X 射线衍射仪对粉体的相成份进行分析.用 ST-D3 比表面积及孔径分布测定仪测定粉体的比表面积.小电流区性能采用直流测试,大电流区电流-电压特性采用 $8/20\mu\text{s}$ 脉冲电流测试.

3 结果

3.1 粉体性能的特征

图 1 为共沉淀制得压敏电阻粉体的形貌.可以看出,粉体颗粒大小分布比较均匀,粒径 $< 0.5\mu\text{m}$.

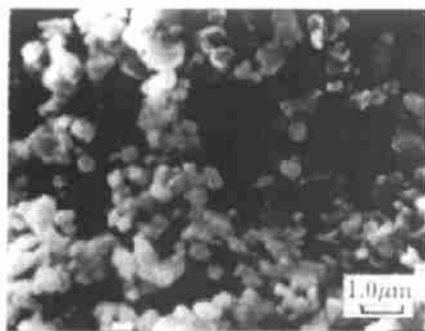


图 1 共沉淀粉的 SEM 照

Fig.1 Scanning electron micrograph of the coprecipitation powders

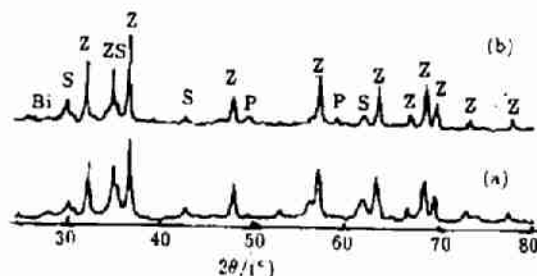


图 2 ZnO 压敏电阻粉体的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns for the powders calcined at 800°C for 2h

Z-ZnO; S-Spinel; P-Pyrochlore; Bi-Bi₂O₃; (a) chemical coprecipitation powders; (b) conventionally prepared powders

图 2 为粉体的 X 射线衍射谱.它表明共沉淀粉体除了 ZnO 主晶相、尖晶石相外,富 Bi 相也已明显出现.但是传统氧化物机械混合粉体没能观察到明显的富 Bi 相,却明显地观察到了焦绿石相.

比表面积测试表明,共沉淀获得的粉体比表面积为 $7.93\text{m}^2/\text{g}$.

表 1 ZnO 压敏电阻性能比较

Table 1 Characterization of ZnO Varistor

Powder	α	$V_b/V \cdot \text{mm}^{-1}$	$V_{40A}/V \cdot \text{mm}^{-1}$	β_{40A}	Surge capability
Coprecipitation powder	50	304.6	417.3	1.37	10A pass through
Conventional powder	18	252.3	391.8	1.55	10A breakdown

3.2 压敏电阻性能

表 1 为共沉淀粉体压敏电阻与氧化物机械混合粉体压敏电阻的性能比较,从中可以看出共沉淀粉体的压敏电阻非线性优于机械混合粉体的压敏电阻,前者 α 可达到 50,而后者 α 仅为 18. 大电流区时,前者 40A 的残比仅为 1.37,而后者已高达 1.55. 同时共沉淀粉体的压敏电压达到了 304.6V/mm,机械混合粉体的压敏电压为 252.3V/mm. 2ms 方波耐浪涌能力测试表明,共沉淀粉体的压敏电阻可以耐受 10A 通流能力,机械混合粉体的压敏电阻 2ms 方波 10A 电流时击穿.

图 3 为不同烧结温度时,两者收缩率的比较,可以看出共沉淀粉体压敏电阻达到同样收缩时的烧结温度,比传统氧化物机械混合粉体的低近 100°C.

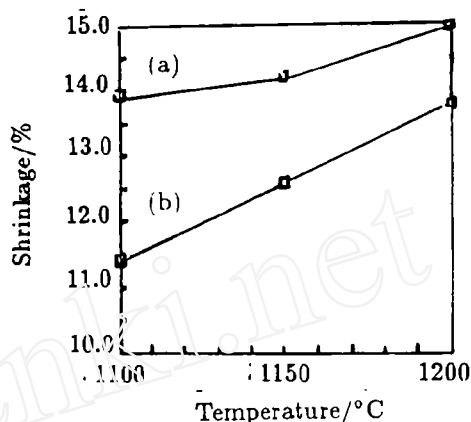


图 3 收缩率与烧结温度关系

Fig.3 The relation of shrinkage with calcining temperature

(a) coprecipitation powders; (b) conventional powders

3 结果与讨论

4.1 共沉淀粉能够制得晶粒细的陶瓷压敏电阻

共沉淀粉体能够使多种添加剂混合均匀,有利于得到颗粒细、活性高的粉体.图 1 的形貌表明,粉体颗粒 $<0.5\mu\text{m}$,图 2 的粉体组成份分析进一步说明,在 800°C 时已明显出现了富 Bi 液相,而在氧化物机械混合粉体中,出现富 Bi 液相温度要超过 850°C,同时焦绿石相的出现也表明了传统氧化物机械混合粉体的活性较低.因为焦绿石相按下式转化为尖晶石相:

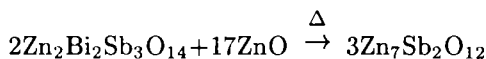


图 3 的收缩率比较也说明了共沉淀粉体具有较高的活性,能在比较低的烧结温度下得到致密的陶瓷烧结体.根据烧结温度与晶粒生长速率的关系,低的烧结温度可以使陶瓷晶粒生长速率减慢,有利于晶粒的细化,细化的晶粒能够得到高压敏电压的电阻.共沉淀粉体得到的压敏电压达到 304.6V/mm,比氧化物机械混合粉体的压敏电压高出 50V.图 4(a) 为共沉淀粉体压敏电阻的微观形貌,图 4(b) 为机械混合粉体压敏电阻的微观形貌.可以看出图 4(a) 的晶粒 $<7\mu\text{m}$,而图 4(b) 的晶粒大小约为 $10\mu\text{m}$.

4.2 共沉淀粉体有助于改善压敏电阻的非线性

表 1 的数据表明,共沉淀粉体得到的压敏电阻有优于机械混合粉体的非线性。 ZnO 压敏电阻的非线性与晶界势垒密切相关。晶界势垒的形成除了与所添加的 Bi 元素有直接关系

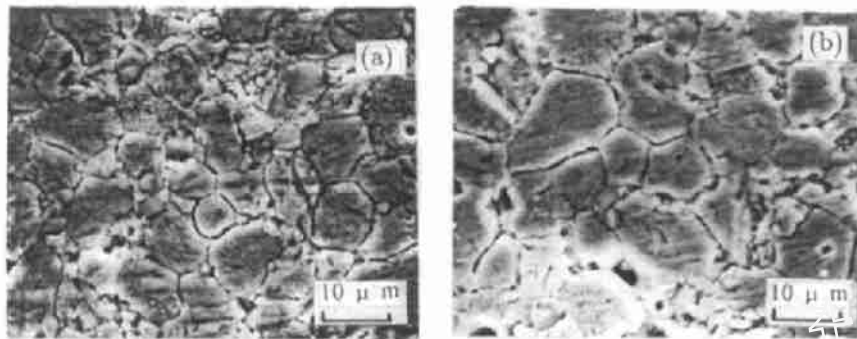


图 4 ZnO 压敏电阻微观结构

Fig.4 Microstructure of ZnO varistor

(a) Prepared by coprecipitation powders; (b) Prepared by conventional mixed powders

外, Co、Mn 的加入能够增加势垒高度^[8]。E.I.Tiffee^[7]在醋酸盐喷雾热解和传统氧化物球磨混合粉体的比较中,采用高分辨衍射技术证实了喷雾热解可以使 Co 充分固溶入 ZnO 晶粒中,而传统氧化物球磨混合粉体中,仍残留有 Co_2O_3 相。本文采用化学共沉淀制得的粉体,颗粒细,混合均匀,Co 也能有效地固溶入 ZnO 晶粒中。只是由于受到 X 射线衍射分辨率的限制,图 2(b) 中机械混粉体的 X 射线衍射谱中未能观察到明显的 Co_2O_3 相。因此采用化学共沉淀粉体制得的压敏电阻比机械混合粉体制得的压敏电阻具有较高的晶界势垒,表现出了优异的非线性。

4.3 共沉淀粉体制得的压敏电阻有利于提高耐受能量的能力

表 1 说明,采用共沉淀粉体制得的压敏电阻耐受能量的能力比机械混合粉体的大。图 3 的收缩率变化表明,在同样低的烧结温度下,化学共沉淀粉体的压敏电阻收缩率大大高于机械混合粉体的,因而化学共沉淀制得的压敏电阻致密性高。从图 4 的瓷片形貌中也可看出,化学共沉淀粉体得到的瓷片晶粒生长规则,而在机械混合粉体得到的陶瓷中大晶粒间夹杂着许多小晶粒。陶瓷微结构均匀性对压敏电阻性能的影响研究表明^[9],致密的均匀性好的 ZnO 压敏电阻片耐受浪涌能力是均匀性差的 1.5 倍。因而,化学共沉淀粉体的压敏电阻具有大的耐浪涌能量的能力。这个结果也说明,为了提高压敏电阻的通流能力,采用化学共沉淀制备粉体是比较有效的途径^[10]。

5 结论

化学共沉淀制得的压敏电阻粉体颗粒细,平均粒径约为 $0.5\mu\text{m}$,活性好,比表面积为 $7.93\text{m}^2/\text{g}$ 。用这种粉体制得的压敏电阻 $\alpha=50$ 、 $V_b=304.6\text{V}/\text{mm}$ 。性能远优于氧化物机械混合粉体制得的压敏电阻。这些优异性能源于共沉淀粉体混合均匀,能够制得微观结构均匀的压敏电阻。

参 考 文 献

- 1 Matsuoka M. *Jpn. J. of Appl. Phys.*, 1971, **10** (6): 736-746
- 2 Morris W G. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1976, **13** (4): 926-931
- 3 Lauf R J, Bond W D. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63** (2): 278-281
- 4 Sonder E, Quinby T, Kinser D L. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, **65** (4): 665-668
- 5 Hishite S, Yao Y, Shirasaki S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (2): 338-340
- 6 Milosevic O, Oskokovic D, Karanovic L J, et al. *J. Mat. Sci.*, 1993, **28** (19): 5211-5217
- 7 Tiffée E I, Seitz K. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, **66** (9): 1384-1388
- 8 Eda K. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49** (5): 2964-2972
- 9 Mizukoshi A, Oiawa J, Shirakana S, et al. *IEEE Trans. Power. Appar. Sys.*, 1983, **102** (5): 1384-1389
- 10 袁方利, 季幼章. 电瓷避雷器, 1996, **152** (4): 40-42

ZnO Varistors Prepared by Chemical Coprecipitation Powders

YUAN Fang-Li LING Yuan-Bing LI Jin-Lin

(*Institute of Chemical Metallurgy Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China*)

JI You-Zhang

(*Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences Hefei 230031 China*)

Abstract

Fine and active ZnO varistor powders were prepared by coprecipitation. Properties of the powders were demonstrated. Nonlinearity coefficients 50, high breakdown fields and large surge capability were achieved in varistor produced by these powders. The microstructure of varistors prepared by coprecipitation powders is uniformer than that of varistors prepared by conventionally prepared powders by mixed oxide technique.

Key words coprecipitation, powders, ZnO varistors