

# 共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料热力学分析\*

彭忠东 杨建红 邹 忠 刘业翔

(中南工业大学冶金系 长沙 410083)

李自强

(四川联合大学西区化工系 成都 610065)

## 摘 要

本文通过对  $Me^{n+}(Zn^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Co^{2+})-NH_3-CO_3^{2-}-H_2O$  体系进行热力学分析的基础上, 获得了  $Me-NH_3-CO_3^{2-}-H_2O$  体系中的  $\lg[M]_T-pH$  关系图, 得到了用  $NH_4HCO_3$  和  $NH_3 \cdot H_2O$  作沉淀剂, 用共沉淀法制备掺杂氧化锌压敏陶瓷粉料时, 最佳共沉淀 pH 为 7.0 左右。

关 键 词 热力学分析, 共沉淀, 氧化锌, 压敏陶瓷

分 类 号 TN 304

## 1 前言

自 1968 年日本松下公司研制成功氧化锌压敏电阻以来, 由于其造价低廉, 制造方便, 并具有独特的优良性能: 非线性系数大、响应时间快、残压低、泄漏电流小, 因而广泛运用于各个领域<sup>[1~3]</sup>。理论研究和实践表明, 以氧化锌为主体, 添加若干其它改性氧化物, 使掺杂物偏析在氧化锌晶界面, 构成多晶结构, 是保证和提高氧化锌压敏陶瓷性能的重要因素。

掺杂氧化锌压敏陶瓷常用的添加成份为  $Bi_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $MnO_2$  等。目前, 国内外普遍采用的是干式固相掺杂传统工艺<sup>[4]</sup>。为了获得性能优良、颗粒均匀的压敏陶瓷用粉, 国内外许多学者做了大量工作, 并提出了不少化学液相制备技术<sup>[5~7]</sup>。具有代表性的为 Marks. Thompson<sup>[8]</sup> 的共沉法, Shumichi Hishita<sup>[9]</sup> 等的胺法, Robert J. Lauf<sup>[10]</sup> 等的溶胶工艺等。

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上的应用。一些研究者也正将其用于氧化锌压敏陶瓷粉的制备。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。

将共沉淀组分呈离子或分子状态分散在溶液中, 往溶液中加入适当的沉淀剂来制备陶瓷前驱体沉淀物, 再用此沉淀物进行焙烧就成为陶瓷用微粉, 这是沉淀法的一般做法。共

\* 1998-11-02 收到初稿, 1998-12-14 收到修改稿

彭忠东, 男, 28 岁, 博士生

沉淀实质是多种金属离子在沉淀剂作用下发生的沉淀反应平衡. 对沉淀反应热力学平衡的分析与讨论, 可以揭示影响沉淀反应平衡的各种因素, 以寻求最适宜的共沉淀条件, 指导我们有目的进行实验研究, 影响共沉淀反应平衡的因素有温度、压力、浓度、沉淀颗粒大小以及晶体的结构等. 但一般都是在温度压力一定, 沉淀颗粒性质一定的条件下, 用溶解度图来分析讨论比较直观形象. 对于  $Me^{n+}-CO_3^{2-}-NH_3-H_2O$  体系而言, 常用活度 (浓度)-pH 图来进行分析讨论.

## 2 计算方法原理<sup>[11]</sup>

在  $Me^{n+}-CO_3^{2-}-NH_3-H_2O$  体系中, 不仅存在沉淀反应, 而且还存在各种络合反应.

对于  $Me^{2+}$ , 生成碳酸盐的沉淀反应为:  $Me^{2+} + CO_3^{2-} = MeCO_3(s)$

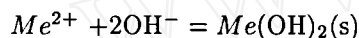
$$K_{sp} = [Me^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[CO_3^{2-}] = [C]_T / \{1 + 10^{10.30-pH} + 10^{16.65-pH}\}$$

$[C]_T$  表示溶液中碳酸根离子总浓度.

$$[Me^{2+}] = K_{sp} / [CO_3^{2-}]$$

$Me^{2+}$  形成氢氧化物沉淀反应为:

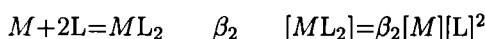
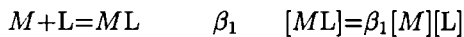


$$K_{sp} = [Me^{2+}][OH^-]^2$$

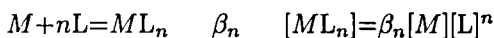
$$[Me^{2+}] = K_{sp} / [OH^-]^2 = K_{sp} \cdot 10^{28-2pH}$$

在溶液中,  $[Me^{2+}] = \{K_{sp} / [CO_3^{2-}], K_{sp} \cdot 10^{28-2pH}\}_{\min}$

由于络合剂的存在, 会对沉淀反应的平衡产生影响, 对于金属离子的络合反应



.....



由物料质量守恒

$$[M]_T = [M] + [ML] + \cdots + [ML_n]$$

$$= [M] \{1 + \sum \beta_n [L]^n\}$$

络合剂总浓度

$$[L]_T = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \cdots + n[ML_n]$$

$$= [L] \{1 + [M] \sum \beta_n [L]^{n-1}\}$$

由于上述各离子浓度均与 pH 有一定关系, 假定溶液中碳酸根离子总浓度  $[C]_T$  为一常数, 同时络合剂总浓度  $[L]_T$  也为一常数, 可得各金属离子总浓度与 pH 关系, 从而可绘制  $\lg[M]_T$ -pH 关系图.

## 3 计算过程

在  $Me-NH_3-CO_3^{2-}-H_2O$  体系中, 发生的反应及平衡常数<sup>[12~14]</sup>如表 1 所示, 近似以浓度代替活度进行计算. 以  $[Mn]_T$ 、 $[Zn]_T$ 、 $[Co]_T$ 、 $[Bi]_T$ 、 $[Sb]_T$ 、 $[Cr]_T$ 、 $[C]_T$ 、 $[N]_T$  分别

表示溶液中各种形式的锰、锌、钴、铋、锑、铬离子总浓度及溶液中碳酸根离子和铵离子总浓度。铋、锑由于在 pH 为 7.0 以上已完全沉淀, 因此只考虑其氢氧化物沉积形式。

表 1 平衡方程式及平衡常数

Table 1 Equilibrium equation and constant

No.	Equation	lgK( $\beta$ )	No.	Equation	lgK( $\beta$ )
1	$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.37	22	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$	16.2
2	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4.81	23	$\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{MnOH}^+$	3.40
3	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	7.31	24	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	9.70
4	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	9.46	25	$2\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Mn}_2(\text{OH})^{3+}$	3.40
5	$\text{Co}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$	2.11	26	$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$	18.1
6	$\text{Co}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	3.74	27	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$	12.8
7	$\text{Co}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	4.79	28	$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2(\text{s})$	14.9
8	$\text{Co}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	5.55	29	$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	-9.75
9	$\text{Co}^{2+} + 5\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	5.73	30	$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2^0$	9.20
10	$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.11	31	$\text{Co}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_3^-$	10.5
11	$\text{Mn}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Mn}(\text{NH}_3)^{2+}$	1.00	32	$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$	-5.10
12	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	1.54	33	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.0
13	$\text{Mn}^{2+} + 3\text{NH}_3 = \text{Mn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	1.70	34	$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10.4
14	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Mn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.30	35	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6.35
15	$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MnCO}_3(\text{s})$	9.30	36	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	9.27
16	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CoCO}_3(\text{s})$	12.8	37	$\text{NH}_3 + \text{HCO}_3^- = \text{H}_2\text{NCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.48
17	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{ZnCO}_3(\text{s})$	10.8	38	$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-3.95
18	$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})^+$	6.31	39	$\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-9.55
19	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_2^0$	11.2	40	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$	30.2
20	$\text{Zn}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_3^-$	14.4	41	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Bi}(\text{OH})_3(\text{s})$	30.4
21	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	17.7	42	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$	41.4

由上述平衡方程式及平衡常数, 可得体系中各种离子浓度与 pH 的关系, 如下:

$$[\text{C}]_{\text{T}} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot \{1 + 10^{10.30 - \text{pH}} + 10^{16.65 - 2\text{pH}} + 10^{-10.78 - \text{pH}} \cdot [\text{NH}_3]\} = \Phi [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 [\text{N}]_{\text{T}} = & [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_2\text{NCOO}^-] + [\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \\
 & + 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 5[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + 6[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \\
 & + 3[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Mn}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{Mn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \\
 & + 4[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \\
 = & [\text{NH}_3] \{1 + 10^{9.27 - \text{pH}} + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{-10.78 - \text{pH}}\} + [\text{Co}^{2+}] \{10^{2.11} [\text{NH}_3] + 2 \cdot 10^{3.74} [\text{NH}_3]^2\} \\
 & + 3 \cdot 10^{4.79} [\text{NH}_3]^3 + 4 \cdot 10^{5.55} [\text{NH}_3]^4 + 5 \cdot 10^{5.73} [\text{NH}_3]^5 + 6 \cdot 10^{5.11} [\text{NH}_3]^6\} + [\text{Zn}^{2+}] \{10^{2.37} \\
 & \cdot [\text{NH}_3] + 2 \cdot 10^{4.81} [\text{NH}_3]^2 + 3 \cdot 10^{7.31} [\text{NH}_3]^3 + 4 \cdot 10^{9.46} [\text{NH}_3]^4\} + [\text{Mn}^{2+}] \{10 \cdot [\text{NH}_3] \\
 & + 2 \cdot 10^{1.54} [\text{NH}_3]^2 + 3 \cdot 10^{1.70} [\text{NH}_3]^3 + 4 \cdot 10^{1.30} [\text{NH}_3]^4\}
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$[\text{Zn}]_{\text{T}} = [\text{Zn}^{2+}] \{1 + 10^{2.37}[\text{NH}_3] + 10^{4.81}[\text{NH}_3]^2 + 10^{7.31}[\text{NH}_3]^3 + 10^{9.46}[\text{NH}_3]^4 + 10^{\text{pH}-7.69} + 10^{2\text{pH}-16.81} + 10^{3\text{pH}-27.69} + 10^{4\text{pH}-38.3}\} \quad (3)$$

$$[\text{Mn}]_{\text{T}} = [\text{Mn}^{2+}] \{1 + 10[\text{NH}_3] + 10^{1.54}[\text{NH}_3]^2 + 10^{1.70}[\text{NH}_3]^3 + 10^{1.30}[\text{NH}_3]^4\} + 10^{\text{pH}-10.6} + 10^{4\text{pH}-48.3} + 2 \cdot 10^{4.8-\text{pH}} + 2 \cdot 10^{\text{pH}-8.5} \quad (4)$$

$$[\text{Co}]_{\text{T}} = [\text{Co}^{2+}] \{1 + 10^{2.11}[\text{NH}_3] + 10^{2.74}[\text{NH}_3]^2 + 10^{4.74}[\text{NH}_3]^3 + 10^{5.55}[\text{NH}_3]^4 + 10^{5.75}[\text{NH}_3]^5 + 10^{5.11}[\text{NH}_3]^6 + 10^{\text{pH}-8.9} + 10^{\text{pH}-9.75} + 10^{2\text{pH}-18.8} + 10^{3\text{pH}-31.5} + 10^{2\text{pH}-33.10}\} \quad (5)$$

$$[\text{Cr}]_{\text{T}} = [\text{Cr}^{3+}] \{1 + 10^{\text{pH}-3.95} + 10^{2\text{pH}-9.55}\} \quad (6)$$

$$[\text{Bi}]_{\text{T}} = 10^{11.6-3\text{pH}} \quad (7)$$

$$[\text{Sb}]_{\text{T}} = 10^{0.6-3\text{pH}} \quad (8)$$

其中:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \min\{10^{11.76-2\text{pH}}, \Phi_{\text{C}}/[\text{C}]_{\text{T}}^* 10^{-10.68}\}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \min\{10^{15.4-2\text{pH}}, \Phi_{\text{C}}/[\text{C}]_{\text{T}}^* 10^{-9.3}\}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \min\{10^{13.01-2\text{pH}}, \Phi_{\text{C}}/[\text{C}]_{\text{T}}^* 10^{-12.84}\}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{11.8-3\text{pH}}$$

假定体系中  $[\text{C}]_{\text{T}}$ 、 $[\text{N}]_{\text{T}}$  为某一定值时, 由方程 (1)~(8) 可求得此体系中  $\lg[M]_{\text{T}}-\text{pH}$  的关系. 设  $[\text{C}]_{\text{T}}=1.0\text{M}$ ,  $[\text{N}]_{\text{T}}=1.0\text{M}$ , 先由 (1)、(2) 式, 利用计算机解方程求得不同 pH 时的  $[\text{NH}_3]$  及  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , 如表 2 所示, 然后由 (3)~(8), 可求得不同 pH 时的  $[\text{M}]_{\text{T}}$  值, 从而可得  $\text{Me}-\text{NH}_3-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系中  $\lg[M]_{\text{T}}-\text{pH}$  关系图, 如图 1 所示:

表 2 不同 pH 时碳酸根离子及氨的浓度

Table 2 Concentrations of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NH}_3$  at different pH

pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{NH}_3]$	pH	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{NH}_3]$
4	2.0819e-09	3.9063e-05	10	3.7055e-01	4.6629e-01
5	2.0177e-07	3.9063e-05	11	8.5483e-01	8.7822e-01
6	1.5421e-05	5.0781e-04	12	9.8330e-01	9.9625e-01
7	4.5916e-04	5.3516e-03	13	9.9831e-01	9.9984e-01
8	5.6944e-03	5.0898e-02	14	9.9983e-01	1.0000
9	5.5462e-02	2.5324e-01			

#### 4 分析与讨论

由图 1, 在  $\text{Zn}^{2+}-\text{NH}_3-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系中, 当  $\text{pH}<7.0$  时, 由于 pH 较低, 溶液中  $\text{NH}_3$  浓度很低, 溶液中锌离子主要以  $\text{Zn}^{2+}$  形式存在. 随着 pH 升高, 溶液中  $[\text{CO}_3^{2-}]$  随之增大,  $\text{Zn}^{2+}$  浓度相应减少溶液中锌离子总浓度也就随着 pH 的升高而降低. 当  $7.0<\text{pH}<10.0$  时, 虽随 pH 升高,  $[\text{Zn}^{2+}]$  变小, 但溶液中  $[\text{NH}_3]$  随 pH 的升高而增加较快, 由于  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  形成锌氨络合离子的总浓度也相应增加, 导致溶液中锌离子的总浓度随 pH 升高而增加, 当  $\text{pH}>10.0$  时, 溶液  $[\text{CO}_3^{2-}]$  随 pH 升高而增大, 相应地溶液中  $[\text{Zn}^{2+}]$  随 pH 的升高而降低, 在  $[\text{NH}_3]$  浓度变化不大时,  $[\text{Zn}^{2+}]$  的降低必然导致溶液中锌氨络合离子  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的总浓度随 pH 的升高而降低. 通过计算可知, 当  $7.0<\text{pH}<12.0$  时,

在  $\text{Zn}^{2+}\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 锌离子主要以锌氨络合离子的形式存在, 当  $\text{pH}>12$  时, 溶液中锌离子主要以羟基络合离子的形式  $\text{ZnOH}^+$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{OH})^{3+}$  存在. 此时, 这些羟基络合离子的浓度会随着  $[\text{OH}^-]$  的增大而增大, 由此在  $\lg[\text{Zn}]_{\text{T}}\text{-pH}$  关系曲线上, 在  $10.0<\text{pH}<12.0$  时,  $[\text{Zn}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  的升高而降低, 当  $\text{pH}>12.0$  时,  $[\text{Zn}]_{\text{T}}$  则随  $\text{pH}$  的升高而增加.

对于  $\text{Mn}^{2+}\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  系来说, 当  $\text{pH}<9.0$  时,  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  随着  $\text{pH}$  的升高而降低, 此时锰主要以  $\text{Mn}^{2+}$  的形式存在. 当  $9.0<\text{pH}<12.0$  时,  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  升高而增加, 溶液中锰离子主要以锰氨络合离子和  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$  的形式存在, 由于络合能力较小, 曲线变化不如  $\lg[\text{Zn}]_{\text{T}}\text{-pH}$  关系曲线那样明显. 当  $12.0<\text{pH}<13.0$  时,  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  的升高而降低, 溶液中锰离子以  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$  的形式存在. 固相中形成锰的氢氧化物沉淀. 当  $\text{pH}>13.0$  时, 体系中  $\text{Mn}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  形成络合离子的总浓度随  $\text{pH}$  的升高而显著增加, 导致  $[\text{Mn}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  的升高而增加, 此时溶液中锰主要以  $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$  的形式存在.

在  $\text{Co}^{2+}\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 当  $\text{pH}<0.7$  时,  $[\text{Co}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  的升高而降低, 此时钴主要以  $\text{Co}^{2+}$  形式存在, 固相存在主要形式为  $\text{CoCO}_3$ , 当  $7.0<\text{pH}<12.0$  时,  $[\text{Co}]_{\text{T}}$  随  $\text{pH}$  升高而增加, 溶液中的钴主要以钴氨络合离子的形式存在, 而当  $\text{pH}>12.0$  时, 随  $\text{pH}$  的升高  $[\text{Co}]_{\text{T}}$  又开始降低, 主要是由于  $[\text{OH}^-]$  较大, 形成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀, 由于钴离子形成羟基络合离子的能力较弱, 故钴离子总浓度不再随  $\text{pH}$  升高而增加.

对于  $(\text{Cr}^{3+}、\text{Sb}^{3+}、\text{Bi}^{3+})\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系, 由于  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  形成氢氧化物沉淀的溶度积较小, 所以在溶液中主要以氢氧化物形式沉积.

综上所述, 对于以  $\text{Zn}^{2+}$  为主体的离子混合物共沉淀, 较宜共沉淀  $\text{pH}$  为 7.0 左右, 在此  $\text{pH}$  下各种离子在溶液中损失量最小.

## 5 实验及结果

### 5.1 实验

将  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  形成一定浓度的离子混合液, 采用逆加料法, 加到一定量的饱和碳酸氢铵溶液中,  $T=50^\circ\text{C}$ , 用 1:1 的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  调节  $\text{pH}$  为 7.0 左右, 反应 4h, 过滤洗涤至无  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ . 在  $110^\circ\text{C}$  下干燥, 950 下焙烧得粉料.

### 5.2 实验结果

由组成分析知, 在实验条件下可得到组成恒定的压敏材料前驱体粉料; 由粉料的粒度分析可知, 在实验条件下可得到粒度分布均匀, 平均粒径  $5\mu\text{m}$  左右的压敏材料粉料; 将前

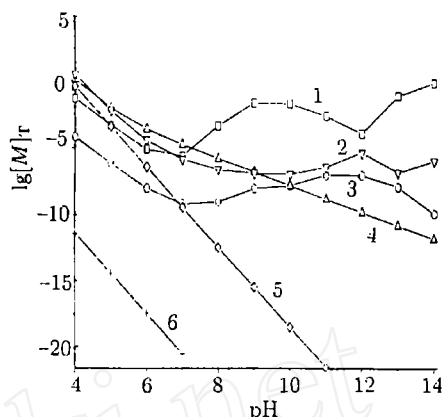


图 1  $\text{Me-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 金属离子总浓度  $[\text{M}]_{\text{T}}$  与  $\text{pH}$  的关系  $\lg[\text{M}]_{\text{T}}\text{-pH}$  图

Fig. 1 Relation curves between total concentrations of metal ions and  $\text{pH}$  at  $\text{Me-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  system

1. Zn; 2. Mn; 3. Co; 4. Cr; 5. Bi; 6. Sb

驱体粉料压制成压敏电阻, 由电性能测试可知, 最大非线性系数 44, 击穿电压 180V/mm.

## 6 结论

1. 由热力学分析可知, 用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  作沉淀剂时, 在  $\text{Me-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系中, 对于以  $\text{Zn}^{2+}$  为主体的离子混合物共沉淀, 共沉淀较佳 pH 为 7.0 左右, 在此 pH 下, 各种离子在溶液中损失量最小 ( $< 10^{-5}\text{M}$ ).

2. 由实验结果可知, 在热力学分析条件下进行实验, 可得到组成恒定, 电性能较优良的压敏电阻前驱体粉料.

## 参 考 文 献

- 1 张传忠. 压电材料的发展及应用. 压电与声光, 1993, 6: 64-70
- 2 Tapar K Gupta. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (7): 1817-1840
- 3 沈仰川. 电子元件与材料, 1984, 4 (1): 61-67
- 4 王 刚. 压敏电阻器. 电子工业生产技术手册, 第一分册, 北京: 国防工业出版社, 1990, 2: 1883-1895
- 5 Lionel M. Levinson and Herbert K Philipp. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, 65 (4): 639-646
- 6 Richard, Einzinger. *Am. Res. Mater. Sci.*, 1987, 17: 299-321
- 7 蔡灿强. 电子元件与材料, 1987, 6 (3): 44-48
- 8 Mark S. Thompson, Sancarlos, *etal*, US-5039452(1991)
- 9 Shynichi Hishita, Yao Yao, Shinichi shirasaki. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72 (2): 338-340
- 10 Robert J Lauf, Water D Bond. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, 63 (1): 278-281
- 11 李自强等. 水溶液化学位图及应用. 成都: 成都科技大学出版社. 1991. 75-81
- 12 Hogfel e. Stability constants of Metal-ion complexes section 2. London, 1964
- 13 R.M. Smith, *et al.* *Critical stability constants*. Vol. 4. New York, 1979
- 14 邵永春. 高频低耗锰锌铁氧体共沉淀粉的研制. 成都科技大学硕士论文. 1993

## Thermodynamic Analysis on Preparing Doped Zinc Oxide Varistor Ceramic powders by Coprecipitation Process

PENG Zhong-Dong YANG Jian-Hong ZHOU Zhong LIU Ye-Xiang

(Department of Metallurgy, Central South University of Technology Changsha 410083 Chian)

Li Zi-Qiang

(Department of Chemical Engineering, Si Chuan Union University Chengdu 610065 China)

### Abstract

Based on the thermodynamic analysis of  $\text{Me}^{n+}(\text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Co}^{2+})\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  systems, the curves about  $\lg[M]_{\text{T}}\text{-pH}$  of  $\text{M}^{n+}\text{-NH}_3\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  systems were obtained. It shows that the optimal pH is 7.0 to prepare doped zinc oxide varistor ceramic powders by coprecipitation process, and the precipitants are  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  and  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words** thermodynamic analysis, coprecipitation, zinc oxide, varistor ceramics