

ZnVSb 基压敏陶瓷中尖晶石相形成机理的研究

赵 鸣^{*,1,2} 王卫民¹ 高 峰¹ 田长生¹

(¹西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

(²内蒙古科技大学材料与冶金科学与工程学院, 包头 014010)

关键词: ZnVSb 基压敏陶瓷; 尖晶石; 形成机理

中图分类号: O614.24⁺1; O614.51⁺1; TN304.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)07-1242-05

Formation Mechanism of Spinel in ZnVSb Based Varistor Ceramic

ZHAO Ming^{1,2} WANG Wei-Ming¹ GAO Feng¹ TIAN Chang-Sheng¹

(¹School of Material Science and Engineering, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072)

(²School of Material-Metallurgy Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010)

Abstract: The formation mechanism of zinc-antimony spinel for V_2O_5/Sb_2O_3 precursor, $SbVO_4$ or Sb_2O_3 doped ZnVSb based varistor ceramics were studied by means of DSC-TGA and XRD techniques. The results show that the forming temperature of $ZnSb_2O_6$, the intermedium product of the zinc-antimony spinel formation reactions, was decreased by Sb doping mode changes and the spinel formation within the as studied ZnVSb based ceramics was promoted.

Key words: ZnVSb based varistor ceramics; spinel; formation mechanism

0 引 言

ZnO 压敏电阻陶瓷是一种典型的“晶界特性”功能陶瓷材料,材料的宏观电学特性与陶瓷的显微组织结构有密切联系^[1]。由于 ZnSb 尖晶石相在使 ZnO 基压敏电阻陶瓷显微形貌细化 and 均匀化方面有明显促进作用,自 ZnO 基压敏电阻发明以来, ZnSb 尖晶石在其中的形成机理就成为该陶瓷研究领域的热点^[2-6]。Jinho^[3]研究了 Sb_2O_3 (2mol%)掺杂 ZnO 陶瓷中的尖晶石相形成机理,并与等物质的量 Sb_2O_4 、 $ZnSb_2O_6$ 掺杂的 ZnO 基陶瓷中尖晶石相的形成机理做了对比。结果显示, Sb 以 Sb_2O_3 形式进行掺杂时, Sb_2O_3 在 500 °C 左右开始挥发,造成体系失

重, 剩余部分氧化后生成 Sb_2O_4 , 并释放一定的热量; 温度高于 700 °C 后, Sb_2O_4 分解释放出氧气再次导致体系出现部分失重; 900 °C 左右 Sb_2O_4 和没有被氧化的 Sb_2O_3 与 ZnO 反应生成 α - $Zn_7Sb_2O_{14}$ ($Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$) 尖晶石相, 同时释放一定热量; 当 Sb 以 Sb_2O_4 的形式进行掺杂时, Sb_2O_4 在 700 °C 之前没有变化, 之后与 ZnO 直接反应生成 $ZnSb_2O_6$, 并继而转变为 α - $Zn_7Sb_2O_{14}$ 尖晶石相。Gómez-Yáñez^[2]通过对化学计量比与尖晶石相组成相同的 Sb_2O_3 与 ZnO 混合体的热分析发现, 中间产物 $ZnSb_2O_6$ 在 620 °C 左右形成, 并进而在 900 °C 左右转化为 α - $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ 尖晶石相。而 Kumari^[4]和 Peiteado^[5]的研究则表明 ZnO 基陶瓷中尖晶石相形成过程中, 中间产物

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-03-19。

陕西省自然科学基金资助项目(No.N6C0001)。

*通讯联系人。E-mail: philipzo@163.com; Tel: 13119137821

第一作者: 赵 鸣, 男, 33 岁, 讲师, 博士生; 研究方向: 功能陶瓷的制备及性能研究。

ZnSb_2O_6 在高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 形成,并进而在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右转化为 $\alpha\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{14}$ 尖晶石。以上研究表明,ZnO 基压敏陶瓷中尖晶石相的形成过程与 Sb 掺杂的初始状态有密切联系,而受 Sb 掺杂含量的影响不大,但在尖晶石相形成机理方面依然存在分歧。

ZnO 压敏电阻材料的性能与显微结构的均匀性密切相关,陶瓷内部的不均匀性很容易造成压敏电阻内部的不均匀电导和材料的局部老化,在某些极端情况下甚至可能造成材料内部的热失控(Thermal Runaway),形成局部击穿而造成器件的整体失效^[6]。本课题组已有研究表明^[7],总量相当于 $1\text{mol}\%$ Sb 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体掺杂 ZnVSb 基压敏电阻陶瓷在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下即可完成烧结,陶瓷的非线性系数 $\alpha>50$ 。同时由于尖晶石相的形成及其在烧结过程中对 ZnO 晶界移动的阻碍作用,限制了晶粒的异常长大,大幅降低了 ZnO- V_2O_5 基压敏电阻陶瓷固有的显微组织不均匀性^[8,9]。鉴于尖晶石相在 ZnVSb 基压敏电阻陶瓷显微组织优化方面的重要作用及陶瓷显微组织和性能间的密切联系,有必要从根本了解 ZnVSb 基压敏电阻陶瓷 ZnSb 尖晶石相的形成机理。本文在本课题组已有研究基础上用 DSC-TGA 及 XRD 等检测技术对 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体、 SbVO_4 及 Sb_2O_3 分别掺杂的 ZnVSb 基陶瓷中的尖晶石形成机理进行了进一步深入探讨。

1 实验部分

将物质的量比为 1:4 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 混合粉体在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 h(升温速率: $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,冷却为炉冷),制成所需 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体。以分析纯氧化物为原料,在基本组成: $\text{ZnO}(\text{余量})+0.5\text{mol}\% \text{V}_2\text{O}_5+0.5\text{mol}\% \text{Co}_2\text{O}_3+0.15\text{mol}\% \text{Mn}_3\text{O}_4+0.01\text{mol}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ 基础之上,分别继续添加 30wt% 的 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体、 SbVO_4 和 Sb_2O_3 ,相应的样品依次编号为 ZVS'-1、ZVS'-2 和 ZVS'-3。各实验样品原料经球磨(12 h,锆球、无水乙醇)、干燥($60\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h)、造粒(5% PVA)、压片(单向加压, 100 MPa) 制成 $\Phi 12\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片,并在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 进行排胶 20 min($2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温,炉冷)。然后采用 DSC-TGA 分别对上述样品进行分析。根据 DSC-TGA 分析结果,另取以上各组样品,分别以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率加热至 550 、 750 及 $900\text{ }^\circ\text{C}$ (仅 ZVS'-3),保温 30 min,出炉后迅速放置在铜板上使其快速冷却,然后进行粉碎,并通过 XRD 确定各样品的晶体结构。

2 结果与讨论

XRD 分析显示, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体由物质的量比为 3:2 的 Sb_2O_4 和 SbVO_4 共同组成(如图 1 所示)。各组热处理样品的 DSC-TGA 结果如图 2 所示,XRD 分析结果如图 3 所示,据此分析所得各组样品的相组成由表 1 汇总给出。将已有研究结果与以上 DSC-TGA、XRD 分析结果以及各组样品在各热处理温度的相组成相对照,可以帮助我们确定以上 3 组 ZnVSb 陶瓷中尖晶石相的形成过程。从图 2 可以看出,3 组样品差热曲线在 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内存在一组明显的放热峰,放热峰出现的温度随 Sb 掺杂的变化逐步降低。在此温度之前样品 ZVS'-1、ZVS'-2 表现为平稳的吸热,表明材料中没有剧烈的新相形成过程。而 ZVS'-3 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有 1 个轻微的放热包出现,表明材料在温度上升的同时组分中的 Sb_2O_3 正逐步氧化,在生成 Sb_2O_4 的同时放出热量。同时,该实验样品出现第 1 次失重,表明此时 Sb_2O_3 已经开始挥发,挥发过程一直持续到该样品在 $611\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现第 1 次强烈的放热峰为止,因此导致的失重达样品原始重量的 2.503%。在 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,3 组样品中出现的第 1 组放热峰显然与 ZnSb 尖晶石相形成中间产物 ZnSb_2O_6 的形成有关。该中间相在 ZVS'-1 中的形成温度最高,为 $669.03\text{ }^\circ\text{C}$ 。与此同时,ZVS'-1 样品出现了 1 次明显失重,失重比例为样品原始重量的 2.084%。与 Kim^[3]报道的情况类似,此时的失重很可能是由于 Sb_2O_4 的部分分解所致。由于失重和 ZnSb_2O_6 中间相的形成同时出现,由此说明 ZVS'-1 中的大部分 Sb_2O_4 是首先经分解生成 Sb_2O_3 和氧气,上述分解产物以气态形式挥发造成了失重。除此以外,剩余的 Sb_2O_3 及未分解的 Sb_2O_4 与 ZnO 及 O_2 反应生成

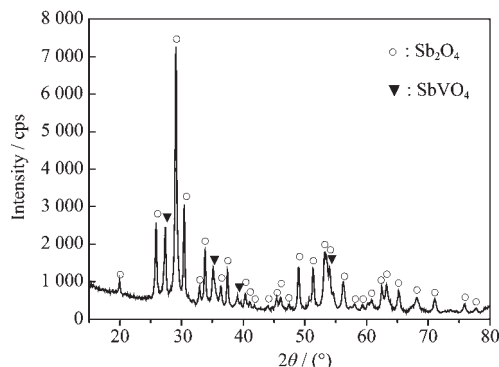


图1 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Sb}_2\text{O}_3$ precursor

ZnSb_2O_6 。上述反应过程中, Sb_2O_4 不可能不先部分分解, 而直接与 ZnO 及 O_2 化合生成 ZnSb_2O_6 , 因为该反应将导致体系重量的增加。在 ZVS'-2 中, ZnSb_2O_6 在 656.19°C 左右形成。在此后一直到 1050°C , 体系重量持续缓慢增加, 但增加总量很小, 小于体系总量的 1% (如图 2 右上角小图所示)。由于 SbVO_4 的分解不会造成体系总量的变化, 因此体系增重只可能来自于 SbVO_4 分解产生的 Sb_2O_3 与 ZnO 及氧气反应生成中间相 ZnSb_2O_6 导致的体系增重。ZVS'-3 中, ZnSb_2O_6 的形成温度最低, 为 611.50°C 。在随后的温度范围内, ZVS'-3 在 812°C 左右再次出现明显放热, 表明了此时体系中 $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 尖晶石相的大量形成。在 $675\sim 812^\circ\text{C}$ 温度范围内, ZVS'-3 样品再次出现 5.470% 的失重。产生失重的原因与 ZVS'-1 类似, 是由于 Sb_2O_4 的分解产生了 O_2 及 Sb_2O_3 , 分解产物在随后加热过程中的挥发造成。而在上述温度范围内, ZVS'-1、ZVS'-2 样品中没有与 $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ 尖晶石相形成有关的放热峰出现, 说明这两组试样中尖晶石相的形成相对缓慢, 表现为渐近过程。

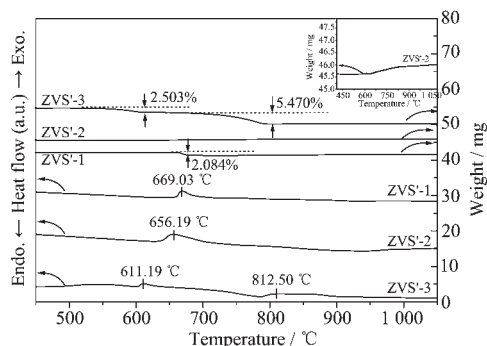


图 2 ZnVSb 陶瓷的 DSC-TGA 曲线

Fig.2 DSC-TGA curves of the ZnVSb based ceramics

另外, 从图 3 及表 1 表明, ZVS'-1 中在 550°C 时即检测出有 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 的存在, 随着热处理温度提高到 750°C , 其相对含量逐渐增加 (其衍射峰 ($2\theta=31^\circ$) 的强度从 5.35% 增加到 6.41%); 同时, 化学计量比与 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 相同的 $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 混合粉体的 DSC 曲线 (如图 4 所示) 也显示, 上述混合粉体在 300°C

左右样品即出现放热, 标志着 $\text{Zn}(\text{VO}_4)_2$ 已经开始形成; 636.19°C 时样品的小放热峰显示 $\text{Zn}(\text{VO}_4)_2$ 形成反应强度略有增加; 被测样品在 840.98 、 880.41 和 911.01°C 左右的吸热峰则与 $\text{Zn}(\text{VO}_4)_2$ 在上述温度的分解有关^[10]。以上结果表明 $\text{Zn}(\text{VO}_4)_2$ 形成过程是渐近的过程。因此样品 ZVS'-1 及 ZVS'-2 中 $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ 相的形成不大可能对 ZnVSb 陶瓷 DSC-TG 检测中放热峰产生有实质性的影响, 换言之, 对所研究 ZnVSb 基陶瓷中尖晶石相的形成影响不大。

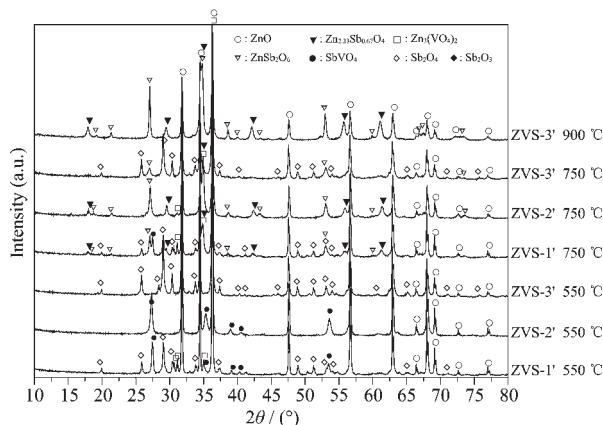


图 3 $550\sim 900^\circ\text{C}$ 30 min 热处理 ZnVSb 基陶瓷的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the ZnVSb based ceramics heat-treated at the temperature range of $550\sim 900^\circ\text{C}$ for 30 min

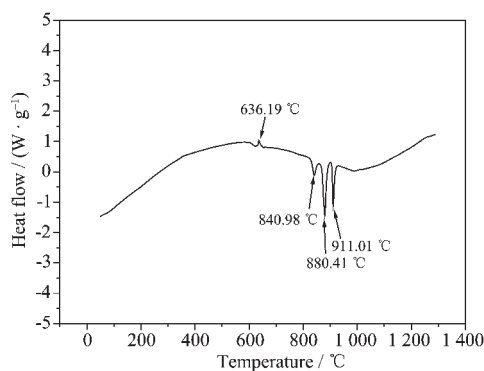


图 4 $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ 混合物的 DSC 曲线

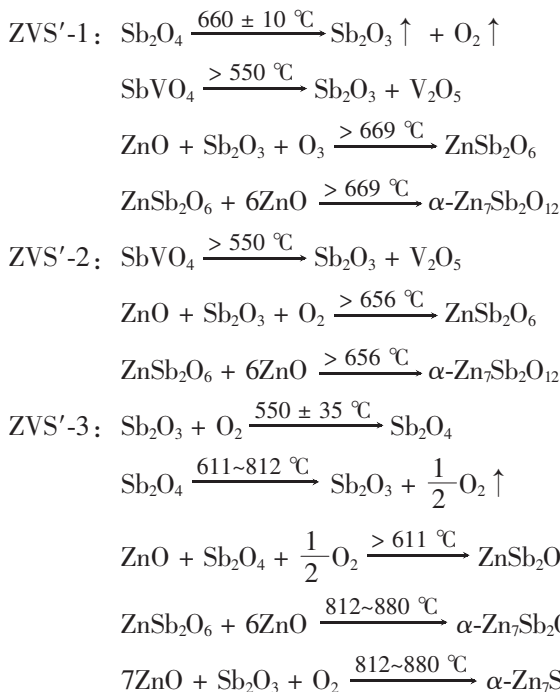
Fig.4 DSC curve of $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ compound of the stoichiometric ratio of $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$

表 1 $550\sim 900^\circ\text{C}$ 范围内 ZnVSb 基陶瓷的相组成

Table 1 Phase constituents of the ZnVSb based ceramics over the temperature range of $550\sim 900^\circ\text{C}$

Temperature / $^\circ\text{C}$	ZVS'-1	ZVS'-2	ZVS'-3
550	ZnO , Sb_2O_4 , SbVO_4 , $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	ZnO , SbVO_4	ZnO , Sb_2O_4 , Sb_2O_3
750	ZnO , Sb_2O_4 , SbVO_4 , ZnSb_2O_6 , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	ZnO , SbVO_4 , ZnSb_2O_6 , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$, $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$	ZnO , Sb_2O_4 , ZnSb_2O_6 , $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$
900	—	—	ZnO , ZnSb_2O_6 , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$

综合以上分析结果,本研究的 3 组 ZnVSb 陶瓷中尖晶石相形成可以由以下方程式表示:



从以上反应中可以看出,随着 Sb 以 V_2O_5 / Sb_2O_3 、 Sb_2VO_4 、 Sb_2O_3 形式掺杂,ZnVSb 基陶瓷中尖晶石相形成反应中间产物 ZnSb_2O_6 的形成温度逐步降低,所以促进了尖晶石形成。由于尖晶石相在烧结过程中对 ZnO 基压敏陶瓷显微组织形貌具有明显

的调节作用,因此,以上结果使得在陶瓷的组成、烧结温度一定时,可以通过控制 Sb 掺杂的形式来控制 ZnVSb 基陶瓷中尖晶石相的形成数量,继而达到控制陶瓷的显微组织结构及其电学性能的目的。

本课题组已有研究表明^[7]:900 °C 4 h 烧结的基本组分与本文研究相同。Sb 分别以上述 3 种方式进行掺杂、掺杂总量为 1mol% 的 ZnVSb 基压敏陶瓷(样品依次编号为 ZVS-1、ZVS-2 和 ZVS-3,相应陶瓷样品的 SEM 照片如图 5 所示)中,陶瓷的平均晶粒尺寸逐渐减小;ZVS-1 及 ZVS-2 样品主要由尺寸较为均一的等轴晶组成,晶粒截面多为多边形,晶粒已经得到了充分发育,成瓷性较高。与此截然不同,ZVS-3 样品没有成瓷,晶粒多为球状,表明陶瓷中的大多数晶粒在此时基本上还没有得到发育。显然这主要是由以上陶瓷中 Sb 掺杂形式的变化促进了尖晶石相的形成,阻碍了陶瓷晶粒的生长所致。950 °C 4 h 烧结条件下,以上 3 组样品均可烧结成瓷,陶瓷平均晶粒尺寸的变化规律与 900 °C 烧结样品的变化规律一致。对样品的电流-电压(I - V)特性的测试表明,从 ZVS-1、ZVS-2 到 ZVS-3,样品的压敏电压和非线性系数随着陶瓷晶粒尺寸的减小逐渐上升,依次分别为 557 V·mm⁻¹、56,813 V·mm⁻¹、69 和 1 259 V·mm⁻¹、74。

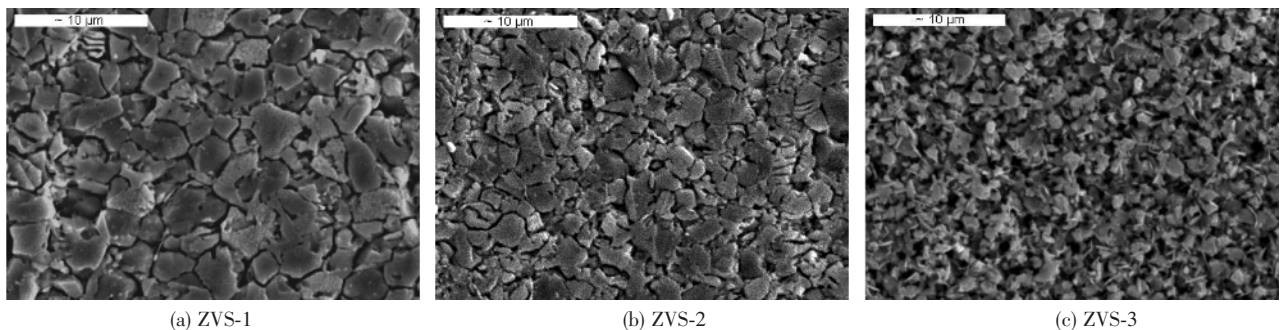


图 5 900 °C 烧结不同 Sb 掺杂的 ZnVSb 陶瓷的 SEM 照片

Fig.5 SEM photos of the ZnVSb based varistor ceramic sintered at 900 °C with different Sb dopants

3 结 论

在本课题组已有研究基础上,采用 DSC-TGA 和 XRD 检测技术,研究了 Sb 以 V_2O_5 / Sb_2O_3 前驱体、 SbVO_4 和 Sb_2O_3 等 3 种形式分别进行掺杂的 ZnVSb 基陶瓷中尖晶石相的形成机理。上述 Sb 掺杂形式的变化降低了尖晶石相形成反应中间相 ZnSb_2O_6 的形成温度,促进了陶瓷中尖晶石相的形成与陶瓷晶粒的细化。因此,在组成、烧结温度一定

条件下,可以通过调节 Sb 掺杂形式来控制 ZnVSb 陶瓷中尖晶石相的形成数量,从而实现对陶瓷显微组织结构和性能的控制。

参考文献:

- [1] David R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**,83(3):485502
- [2] Gómez-Yáñez C, Velázquez-Morales J, Palacios E G. *J. Electroceram.*, **2004**,13:745~750

- [3] Jinho K, Toshio K, Takashi Y. *J. Mat. Sci.*, **1989**,**24**:213~219
- [4] Vasantha Kumari K G, Divya Vasu P, Viswanathan K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**,**85**(3):703~705
- [5] Peiteado M, De La Rubia M A, Fern A'Ndez J F, et al. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**:2319~2325
- [6] Fabice P. *High Voltage Engineering Symposium*, 22 ~27 August, **1999**, Conference Publication © IEE, London, **1999**.467
- [7] ZHAO Ming(赵 鸣), WANG Wei-Min(王卫民), LIU Xiang-Chun(刘向春), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao (Chinese J. Mat. Sci. & Eng.)*, **2006**,**24**(6):839~842
- [8] Tsai J K, Wu T B. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**,**34**:6452~6457
- [9] Hng H H, Knowles K M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**,**83**:2455~2462
- [10] Kurzawa M, Rychlowska-Himmel I, Bosacka M, et al. *J. Therm. Anal. & Calorim.*, **2001**,**4**:1113~1119