



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117238552 B

(45) 授权公告日 2024.12.10

(21) 申请号 202311379706.9

H01C 17/28 (2006.01)

(22) 申请日 2023.10.24

H01C 17/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117238552 A

(56) 对比文件

CN 104658727 A, 2015.05.27

CN 108630363 A, 2018.10.09

(43) 申请公布日 2023.12.15

审查员 张春荣

(73) 专利权人 广州新莱福新材料股份有限公司

地址 511356 广东省广州市广州经济技术

开发区永和经济区沧海四路4号

(72) 发明人 汪小明 王学钊 龚凯 周水明

王志英

(51) Int. Cl.

H01B 1/16 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01C 1/142 (2006.01)

H01C 7/112 (2006.01)

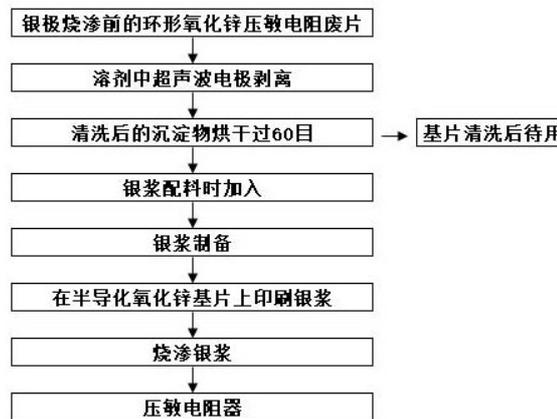
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种氧化锌环形压敏电阻器及其电极烧渗所用银浆

(57) 摘要

本发明公开了一种氧化锌环形压敏电阻银浆,其特征为,该电阻银浆包括:贵金属微粉、有机粘结剂、有机溶剂、助剂、玻璃粉、强还原性贱金属微粉,以及氧化锌环形压敏电阻基片上的银极回收料微粉;本申请技术方案从废片重新投入生产再循环的角度,银浆配料时直接添加废片剥离的银极材料,同时克服银浆成分的偏析带来的压敏电压无法形成,达到银极可焊性和附着力这对矛盾体的平衡,生产企业交给回收机构处理的烧渗后氧化锌固体废片的数量大为减少,减少强酸带来的对环境、人体的各种危害,减少熔炼带来的高能耗;从银锭的利用到压敏电阻生产的直接回收利用,产程大为缩短,且贵、贱金属,玻璃体都得以回收。



压敏电阻器。

一种氧化锌环形压敏电阻器及其电极烧渗所用银浆

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料的回收利用,尤其涉及一种氧化锌环形压敏电阻器废片的回收再利用。

背景技术

[0002] 金属与半导化陶瓷基片接触界面间电子耗尽层所形成的肖特基势垒,导致外电压下电流的导通受方向、位置的影响,具整流性,而烧渗在半导化氧化锌陶瓷基片表面的金属电极与陶瓷结合界面间得符合欧姆接触,越过肖特基势垒的载流子得满足欧姆接触,电极表面得满足可焊性、电极底部具备足够的附着力,电极功能的挑战不仅来自半导体器件阶梯式系列电压阈值高通低阻非线性的钳压保护功能的保证,还来自电极烧渗所用银浆的各组分的严谨配合,以同时满足上述多种功能。

[0003] 因其电极含金银钯等至少之一的贵金属、含铝铜锡锌镍等至少之一贱金属,压敏电阻废片备受回收利用的青睐,目前压敏电阻生产企业都是把废片直接交由专门的回收机构处理:

[0004] 公开(公告)号:KR101951352B1 (1) 通过向电极过程副产物中添加硝酸来浸出银;(2) 过滤含银的渗滤液以去除固体残留物;(3) 在除去了固体残渣的沥滤液中加入盐酸,使氯化银沉淀,并分别进行回收。(4) 通过将氯化银溶解在浓度为30至50重量%的氨水溶液中来制备硝酸银水溶液。和(5) 添加还原剂包括聚乙二醇(PEG),硼氢化钠(添加NaBH₄),聚丙烯酸(PAA),聚丙二醇为基础的或它们的混合物的硝酸银水溶液,并离心银纳米颗粒的方法从包括回收步骤的电极工艺副产物中回收银。从硝酸中浸出银,因硝酸具有挥发性,对操作人员的五官带来伤害,对周围环境、设备带来酸性腐蚀,废弃物对使土壤酸化,对环境产生新一轮的伤害。

[0005] 公告号:CN107419103B,一种废弃压敏电阻的资源化处理方法,公开了一种废弃压敏电阻的资源化处理方法,包括溶剂混合流去绝缘漆皮、低温液氮冷冻机械碰撞去除镍铁合金丝及焊锡和高温刮擦及往复筛分回收银屑等步骤。所使用的溶剂对环境都不友善,且最终回收料也得熔融成锭,高能耗。

[0006] 如何改善上述回收过程的种种不足,减少强酸的使用,降低碳排放实现低耗回收,高效利用,这是本申请要解决的问题。

发明内容

[0007] 一种氧化锌环形压敏电阻银浆,包括:贵金属微粉、有机粘结剂、有机溶剂、助剂、玻璃粉、强还原性贱金属微粉,以及氧化锌环形压敏电阻基片上的银极回收料微粉;

[0008] 进一步,所述贵金属微粉:玻璃粉:强还原性贱金属微粉:银极回收料微粉重量比为[65,75]:[1,5]:[5,10]:[10]_{max};

[0009] 进一步,所述银极回收料来源于烧渗前的氧化锌压敏电阻废片上的银电极的剥离,包含氧化锌基片碎屑、银极碎屑和杂质;

电阻器等等,具备通用性,助力实现绿色工厂的生产要求。

附图说明

- [0027] .图1为本申请技术方案工艺流程图;
- [0028] 图2为本申请技术方案具体实施例1与对比例1的压敏电阻外观对比图,下三片为实施例1,上三片为对比例1;
- [0029] 图3为对比例2焊接前后外观图;
- [0030] 图4为本申请技术方案具体实施例2与对比例3的压敏电阻外观对比图,右三片为实施例2,左三片为对比例3。

实施方式

- [0031] 以下结合附图对本技术方案进一步说明,说明书中涉及的相关描述先做如下说明:
- [0032] 可焊性:为压敏电阻装入电机时电枢绕组上的导线在银极表面上的焊接,银极金属性越强可焊性越好;
- [0033] 欧姆接触:银极与陶瓷基片间导通时无整流性,电阻大小不随位置、方向改变而变化,是压敏电阻器非线性伏安特性功能得以准确发挥的保证,贵贱金属的成分偏析都会影响欧姆接触;
- [0034] 锡降:马达电枢上的导线在环形压敏电阻电极焊接后压敏电压产生的降低,锡降越小越好;
- [0035] 附着力:电极附着力通过抗拉检测,也是等效银极的剥离强度,附着力与玻璃体和有机粘接剂有关,和可焊性是矛盾体;
- [0036] $[10]_{\max}$ 为回收粉添加的最大值; $[1, 5]$ 表示包括端值1、5两数值间有理数的集合,其它类推。
- [0037] 一种氧化锌环形压敏电阻银浆,包括含银金属单质或离子、化合物、盐类至少之一的微粉m1、有机粘结剂、有机溶剂、助剂、玻璃粉m2、强还原性贱金属单质或离子、化合物、盐类至少之一的微粉m3,以及氧化锌环形压敏电阻基片上的银极回收料m4;其中m1:m2:m3:m4质量比为 $[75]:[5]:[10]:[10]$;银极回收料剥离自银极烧渗前的氧化锌废片,剥离物包含氧化锌基片碎屑和电极的碎屑和杂质,废片选别自氧化锌环形压敏电阻生产过程中基片和印刷电极不良至少之一;
- [0038] 其中m1为银微粉;m3为强还原性金属微粉,为Cu、Al和Sn单质和其氧化物的混合。
- [0039] 参照图1本申请技术方案工艺流程图:
- [0040] 所述银极回收料m4的回收方法为超声波清洗,把烧渗前的氧化锌废片2Kg放置在酒精中,开启装载了上述废片和酒精的超声波振动清洗设备,不开启加热功能,清洗10分钟后,基片不见银浆,得到该溶剂下包括氧化锌基片碎屑和电极碎屑的沉淀物,先后用清水清洗,再在100-120°C烘干,过60目后为电极回收料m4,环形氧化锌电阻基片清洗后外观选别后待重新使用;所用超声波振动清洗设备为功率2400W、超声波频率为28KHz、型号为JT-F2840D,深圳市洁拓超声波清洗设备有限公司生产;
- [0041] 用X射线能谱仪(EDS)和X射线荧光光谱仪(XRF)先后检测电极回收料m4成份,为

Ag、O、Si、Bi、Fe、Ba、Cl、Ti、Cs、Cu、Ca、Al、Sr、Sm、W、Mg、Ni、Mn、Mo、Pt、Co、Sx、Cr；

[0042] 本技术方案具体实施方式银浆的制备方法为：步骤A：配料， $m_1:m_2:m_3:m_4$ 质量比为[75]:[5]:[10]:[10]；步骤B，混合球磨、辊压，球磨后与有机粘接剂、有机溶剂混合、辊压，过筛，所述浆料细度不超过 $3\mu\text{m}$ ；

[0043] 其中有机粘接剂和有机溶剂提前进行加热搅拌混合稀释，成分、加热温度、时长、分量等工艺为现有技术；其中玻璃粉 m_2 软化点软化点为 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 、中位粒度 $D_{50}\leq 3\mu\text{m}$ ，成分和制备为现有技术，这里不作赘述；

[0044] 本技术方案具体实施方式氧化锌压敏电阻器的制备方法为：步骤A，氧化锌粉体预烧，施主掺杂，球磨造粒，成中位粒度为 $3\mu\text{m}$ 的正太分布的粒料；成型，模压成环形胚片；排胶、烧结，成为具备非线性压敏特性的环形压敏电阻半导化基片；步骤B：上述制得的银浆印刷在其表面、烧渗成银极，烧渗温度为 760°C ，制得实施例1、2的一种氧化锌环形压敏电阻器。

[0045] 对比例1为常规生产的氧化锌压敏电阻规格，与本申请技术方案不同处在于：银浆制备的配料没有回收料 m_4 的添加。

[0046] 对比例2为常规生产的氧化锌压敏电阻规格，与本申请技术方案不同处在于：银浆制备的配料只有回收料 m_4 ，没有 m_1 、 m_2 、 m_3 ，银极烧渗温度为 785°C 。

[0047] 实施例和对比例氧化锌环形压敏电阻尺寸规格、E10值规格、电极规格记录于表1；电压、电容一致性检测数据记录于表2；锡降、抗拉检测数据记录于表3。

[0048] 清洗后的氧化锌环形基片经过外观全检、压溃强度抽检后重新投入使用，印刷电极烧渗后，得实施例3、实施例4，脉冲锡降检测数据记录于表4、表5。

[0049] 实施例1、2、3、4所得任一种环形压敏电阻器后在直流微电机上的安装使用。

表1 实施例和对比例氧化锌环形压敏电阻规格

描述	产品规格	外径 mm	内径 mm	厚度 max mm	电压 E10值 V	电极
实施例1	094-1	9.50 ± 0.20	5.70 ± 0.20	1.05	6-9	平面3极
对比例1	094-1	9.50 ± 0.20	5.70 ± 0.20	1.05	8-12	平面3极
对比例2	094-1	9.50 ± 0.20	5.70 ± 0.20	1.05	6-9	平面3极
实施例2	068-3	6.80 ± 0.20	4.80 ± 0.20	0.75	4-6.6	侧面3极
对比例3	068-3	6.80 ± 0.20	4.80 ± 0.20	0.75	6-9	侧面3极
实施例3	094-1	9.50 ± 0.20	5.70 ± 0.20	1.05	17-26	平面3极
实施例4	107-1	10.70 ± 0.20	6.70 ± 0.20	1.05	17-26	平面3极

[0050]

表2 电压电容一致性检测数据记录

描述	产品规格	统计结果	电压值V		三极差V		非线性系数 a	电容 nF (1KHz) C
			E1	E10	R1	R10		
实施例1	094-1 6-9V	MIN	2.35	5.47	0.02	0.08	2.73	1.01
		MAX	4.30	8.78	0.26	0.37	3.23	9.72
		X	3.21	7.03	0.13	0.20	2.92	6.57
[0051] 对比例1	094-1 8-12V	MIN	3.71	7.71	0.01	0.06	3.09	6.25
		MAX	5.72	10.75	0.41	0.51	3.74	7.73
		X	4.77	9.39	0.13	0.22	3.39	6.96
对比例2	094-1 6-9V	MIN	1.15	2.84	0.01	0.05	无	无
		MAX	1.75	4.36	0.12	0.30	无	无
		X	1.40	3.50	0.05	0.15	无	无
实施例2	068-3 4-6.6V	MIN	1.70	4.35	0.04	0.13	2.39	4.96
		MAX	2.49	6.07	0.47	0.92	2.93	6.76
		X	2.13	5.30	0.19	0.37	2.52	5.62
对比例3	068-3 6-9V	MIN	2.57	6.30	0.04	0.11	2.56	2.78
		MAX	4.05	8.48	0.61	0.94	3.17	4.46
		X	3.16	7.19	0.35	0.45	2.80	3.68

[0052] 备注:

[0053] E1、E10分别为电流为1mA、10mA时的电压值;

[0054] 每个压敏电阻三个银极随机命名为ABC,每组E1值或E10值测量了A到B、B到C、C到A共3个数值,最大值与最小值之差为三极差,R1、R10分别为E1值和E10值三极差;

[0055] 统计结果最小值MIN、最大值MAX、平均值X,表中每个数据的统计都基于1万片中任选20个压敏电阻样板,检测出20组数据后的统计结果;因受篇幅所限,表2中只保留了统计结果值,下表3、4、5同。

[0056] 分析1:

[0057] 表2中实施例1和对比例1的R1、R10值同比,两者E1、E10值离散性不相上下,可见,本技术方案实施例银极与半导化的基片界面间的欧姆接触都可以形成;

[0058] 表2中a值同比可知,实施例的压敏电阻非线性伏安特性得以保证;

[0059] 表2中同比表明,本技术方案电容值不因回收料的添加变差。

[0060] 分析2:

[0061] 依据图3焊接前后外观对比和表2检测结果:对比例2的焊接前银极附着力基本没有,无法完成焊接;电压E10值的平均值X值为1.40~3.5V,比实施例1、2高20°C的烧银温度,结果还是远远低于产品规格6~9V的要求,可见,银极回收料的单独利用,无法在基片上形成压敏电压,银极在基片上没有附着力,压敏电阻的其它电气性能欧姆接触、抗拉也都无法实现并进行相应的检测。

表3 锡降、抗拉检测数据记录

描述	产品规格	统计结果	焊接前电压V		焊接后电压V		焊接变化值V		抗拉
			E1	E10	E1'	E10'	ΔE1	ΔE10	
[0062] 实施例1	094-1 6-9V	MIN	2.43	5.67	1.96	5.20	0.05	0.26	2.80
		MAX	3.98	8.31	3.64	7.90	0.52	0.84	5.30
		X	3.12	6.96	2.77	6.52	0.36	0.44	4.53
对比例1	094-1 8-12V	MIN	3.06	6.96	2.68	6.58	0.18	0.18	3.20
		MAX	5.70	10.73	5.38	10.42	0.47	0.46	5.00
		X	4.55	9.11	4.20	8.76	0.35	0.35	4.23
实施例2	068-3 4-6.6V	MIN	1.79	4.52	1.19	3.87	0.22	0.10	1.30
		MAX	2.33	5.54	1.98	5.26	0.62	0.80	3.40
		X	2.07	5.05	1.62	4.64	0.44	0.40	2.37
对比例3	068-3 6-9V	MIN	2.51	5.83	2.13	5.74	0.07	0.01	1.20
		MAX	3.66	7.76	3.50	7.71	0.46	0.25	3.00
		X	3.16	7.05	2.89	6.91	0.27	0.14	2.07

[0063] 分析3:

[0064] 同比正常供货的对比例1、对比3数据,本技术方案实施例1、2都可以满足生产的正常要求,抗拉数据表明银极底部有足够的附着力,焊接性能和锡降都满足产品规格要求;

[0065] 上具体实施例1~2为最大值10%的银极回收料的添加,低于10%的各种比例的添加也都能满足实际生产品规格的各种要求。

表4 锡降检测数据记录

描述	产品规格	统计结果	焊接前电压			焊接后电压		焊接变化值	
			E1	E10	a	E1'	E10'	ΔE1	ΔE10
[0066] 实施例3	094-1 17-26V	MIN	9.90	17.20	4.17	9.90	17.00	-0.30	-0.40
		MAX	16.00	25.00	5.31	15.80	24.80	0.10	0.10
		X	13.04	20.97	4.83	12.87	20.79	-0.17	-0.19
实施例4	107-1 17-26V	MIN	10.40	17.50	4.38	10.20	17.40	-0.30	-1.20
		MAX	16.70	25.90	5.25	16.50	25.80	0.00	0.00
		X	12.56	20.24	4.81	12.37	20.06	-0.19	-0.19

表5 脉冲检测数据记录

描述	产品规格	脉冲检测(75V)							
		统计结果	脉冲前电压			脉冲后电压		脉冲变化值	
			E1	E10	a	E1'	E10'	ΔE1	ΔE10
[0067] 实施例3	094-1 17-26V	MIN	11.40	19.00	4.51	11.40	18.90	-0.20	-0.20
		MAX	16.30	24.70	5.56	16.10	24.70	0.00	0.00
		X	13.41	21.38	4.93	13.38	21.33	-0.02	-0.05
实施例4	107-1 17-26V	MIN	11.90	19.40	4.65	11.90	19.30	0.00	-0.10
		MAX	16.40	25.20	5.43	16.40	25.20	0.00	0.30
		X	13.84	21.83	5.04	13.84	21.81	0.00	-0.02

[0068] 备注:脉冲检测,E10的电压*3倍=75V左右(峰值电压),冲击10次,冲击频率0.5/秒。

[0069] 分析4:

[0070] 表4、表5的回收基片重新投入使用后,抗脉冲特性好,本实施例的压敏电阻能持续耐用,锡降数据表明焊接后性能都在产品规格可以接受的范围内。



图 1

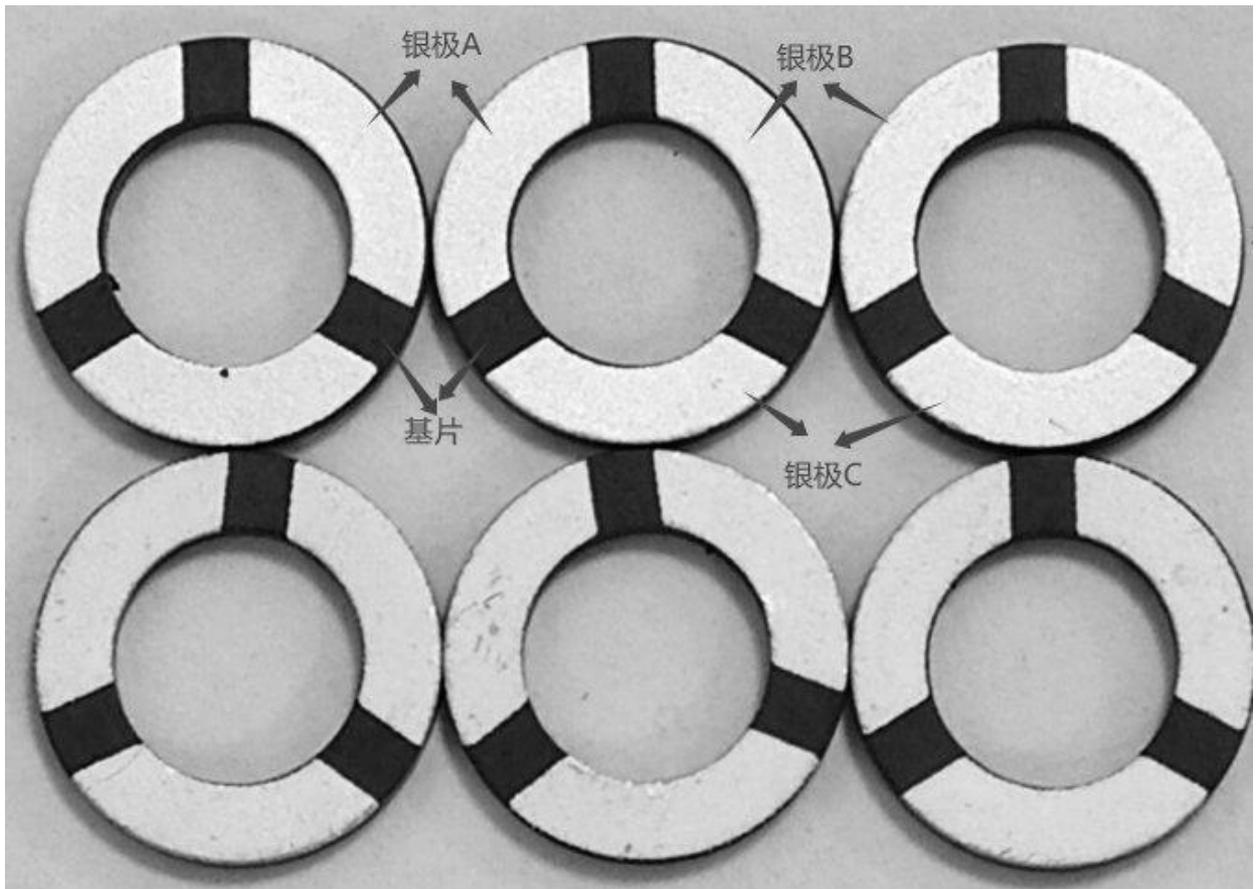


图 2

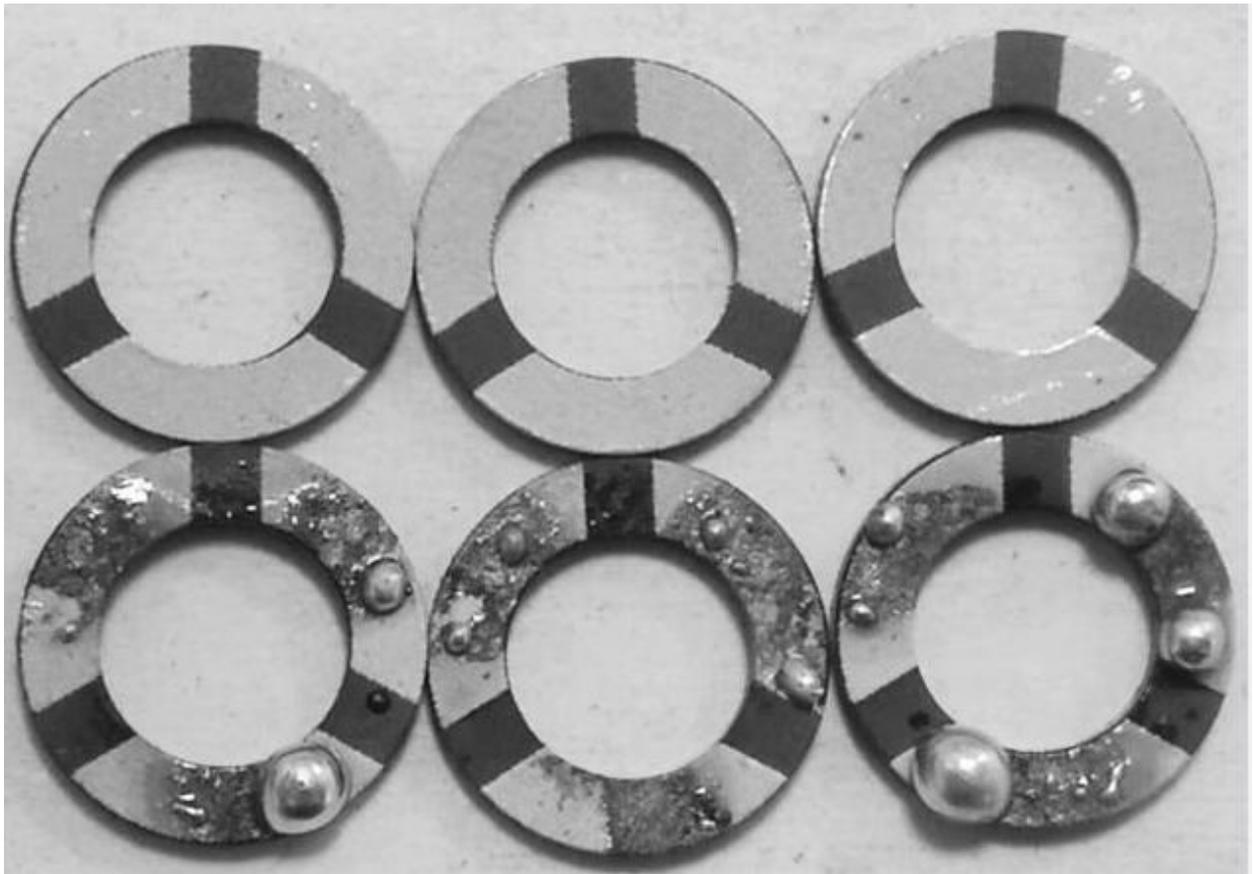


图 3

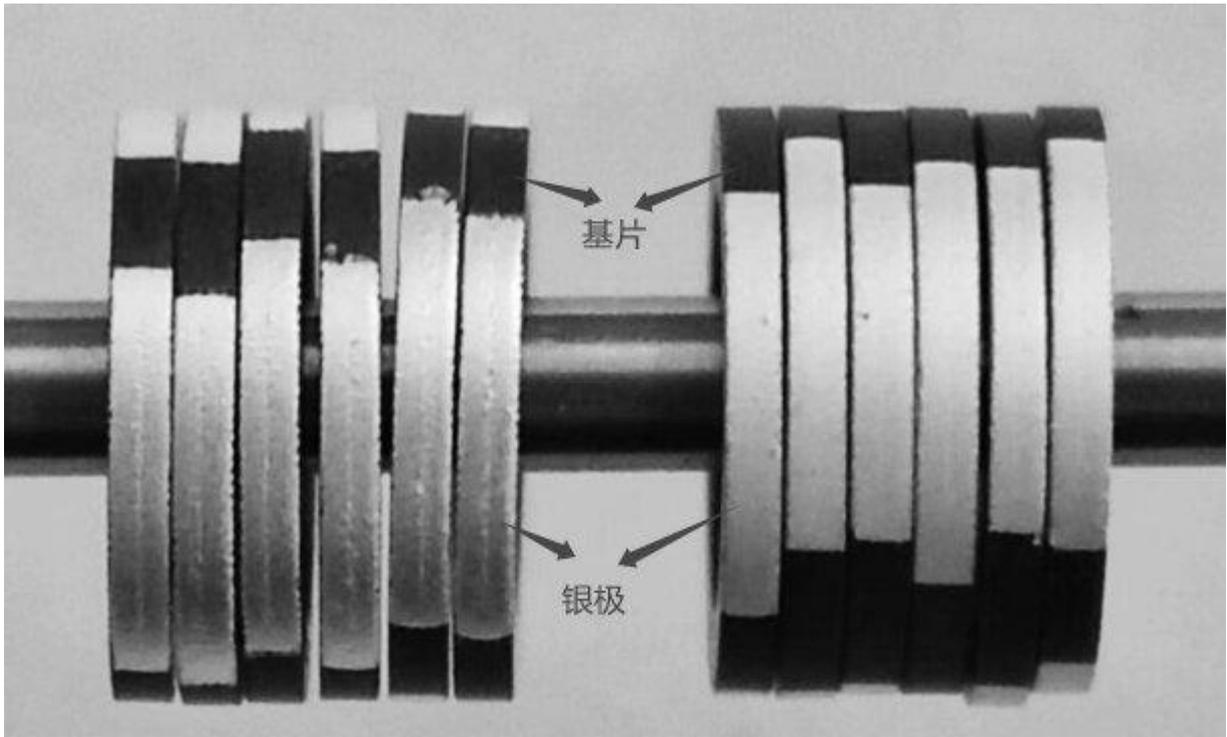


图 4