

# 基于PMMA微球造孔剂的多孔保护层制备

宋斌<sup>1</sup>, 王亚珍<sup>\*2</sup>, 黄月文<sup>1</sup>

(1. 中科院广州化学有限公司, 广东 广州 510650; 2. 江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:**为了减少废气中杂质在汽车氧传感器芯片电极上沉积和发生化学反应的损害,提高芯片的稳定性和寿命,通过丝网印刷的方式,在电极表面增加多孔保护层。通过对造孔剂种类、粒径、含量以及配方优化来调整保护层的孔隙。优化的条件为:优选钇稳定氧化锆8YSZ作为粉体材料、5 μm聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为造孔剂、造孔剂含量为15%、胶含量为6%、固含量为39.39%、粘接剂树脂优选为15% EC4 + 10% EC45的乙基纤维素。在优化条件下配制的保护层浆料烧结后孔隙多、孔径均匀;平均孔径为2.44 μm,有利于保护层对废气起到较好的“过滤”作用。

**关键词:**PMMA微球;造孔剂;氧传感器;多孔保护层

**中图分类号:**TQ174.75 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0143(2020)03-0044-06

**DOI:**10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2020.03.007

## Preparation of Porous Protective Layer Based on PMMA Microspheres Pore Former

SONG Bin<sup>1</sup>, WANG Yazhen<sup>\*2</sup>, HUANG Yuewen<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Chemistry Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, Guangdong, China;  
2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** In order to reduce exhaust gases impurities damaging of deposition and chemical reaction on the electrode of automobile lambda sensor chip, and to improve stability and longevity of chip, porous protective layer on electrode surface was made by the way of screen printing. The pores of protective layer were adjusted by optimizing pore former type, particle size, content and slurry formula. The optimum conditions were as below: Yixing 8YSZ was selected preferably as powder material, 5 μm polymethyl methacrylate (PMMA) microspheres was selected preferably as pore former, pore former content was 15%, resin content was 6%, solid content was 39.39%, 15% ethyl cellulose (EC4) and 10% ethyl cellulose (EC45) were selected preferably as adhesive resins. Protective layer slurry was prepared with the optimized conditions. It forms many and uniform size pores after sintering; average aperture was 2.44 μm, and it is beneficial to make the protective layer play a better role of "filtration" for exhaust gases.

**Key words:** PMMA microspheres; pore former; lambda sensor; porous protective layer

收稿日期: 2019-04-08

作者简介: 宋斌(1989-),男,硕士,研究方向:功能高分子材料。

\*通讯作者: 王亚珍(1973-),女,教授,博士,研究方向:超级电容器电极材料与器件。E-mail:yazhenwang@163.com

汽车氧传感器芯片的多孔保护层位于Pt外电极之上,如图1所示<sup>[1]</sup>,能对废气中的杂质起到“过滤”作用<sup>[2]</sup>,并维持电极的长期稳定性<sup>[3]</sup>。多孔保护层能有效减少C、Pb等微粒在电极表面沉积<sup>[3]</sup>,避免堵塞电极<sup>[4]</sup>;以及减少S、P、Pb等与电极发生化学反应<sup>[2]</sup>,尤其是Pb中毒使电极失效。因此,保护层是氧传感器的重要功能层<sup>[3]</sup>。制备多孔保护层的方法有:添加造孔剂法、有机泡沫浸渍法、发泡法、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、凝胶浇注法(Gel-Casting)、自蔓延高温合成法<sup>[5]</sup>。其中,添加造孔剂法具有可制得形状复杂、各种气孔结构制品的优点。多孔保护层的孔隙率和孔径的影响因素有造孔剂种类<sup>[6]</sup>、用量<sup>[7]</sup>、粒径<sup>[8-9]</sup>,浆料配方以及烧结温度<sup>[7]</sup>等。造孔剂分为无机造孔剂和有机造孔剂两种,如无机的CaCO<sub>3</sub><sup>[10]</sup>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>、碳粉<sup>[7,12-13]</sup>、球形石墨<sup>[14]</sup>、SiO<sub>2</sub>气凝胶<sup>[15]</sup>等;有机的聚苯酯<sup>[16]</sup>、尿素<sup>[17-18]</sup>、淀粉<sup>[7]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[19]</sup>、纤维素<sup>[20]</sup>、叔丁醇<sup>[21-22]</sup>等。黄海琴等<sup>[23]</sup>研究发现,当造孔剂含量为4%~6%时,材料在抗热冲击性上也能保持比较好的性能。而Lu等<sup>[24]</sup>研究发现当造孔剂用量为15%时,材料抗压强度降低。所以,造孔剂的用量应在合适的范围,以满足材料抗热冲击、物理强度等性能的要求。本文通过造孔剂种类的优选,以及优化造孔剂用量、粒径等,研究并制备适宜孔径的多孔保护层。

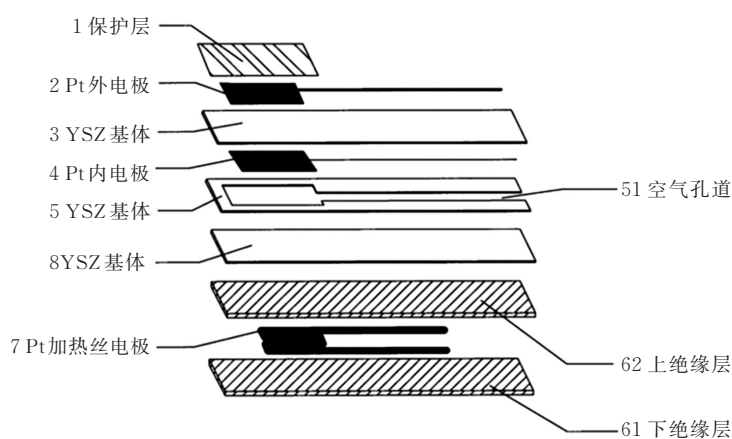


图1 氧传感器芯片的结构

Fig. 1 Structure of lambda sensor chip

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,日本昭和电工株式会社;钇稳定氧化锆5YSZ,圣戈班西普磨介(邯郸)有限公司;钇稳定氧化锆8YSZ,日本TOSHO公司;钇稳定氧化锆8YSZ,宜兴摩根热陶瓷有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯PMMA微球(粒径依次为100、20、5 μm),广州天至化工有限公司;BaCO<sub>3</sub>、活性炭、松油醇、乙基纤维素(牌号依次为EC4、EC45、EC300),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高沸点溶剂混合二元酸酯(DBE),Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;其他试剂均为分析纯。

### 1.2 实验设备

XL30&DX-4扫描电子显微镜,荷兰飞利浦公司;行星球磨机,南京大学仪器厂;Keko 丝印机,新宝华电子设备有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器、DW-3型数显电动搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司。

### 1.3 实验过程

1.3.1 粘接剂的配制 在烧瓶中加入一定量的乙基纤维素,溶于松油醇,用DW-3型数显电动搅拌器以200 r/min的搅拌速度、80 °C的油浴条件下搅拌3 h,直至完全溶解,配制成粘接剂。然后用200目滤布过滤,静置过夜,备用。

1.3.2 浆料的配制 按一定比例依次加入溶剂、分散剂、消泡剂、流平剂、粉料和造孔剂等,球料质量比为 2:1,用行星球磨机以 400 r/min 速度搅拌 6 h 至均匀;然后加入适量粘接剂,继续球磨 6 h,配制成浆。最后,球料分离,用滤布将浆料过滤,静置过夜,备用。

1.3.3 多孔保护层的制备 在生瓷带上用 Keko 丝网印机以网高 500  $\mu\text{m}$  的条件印刷浆料,印刷 3 次,以保证印刷图形有足够的厚度。然后经切割、排胶、烧结制得多孔保护层。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体材料的选择

依次选取昭和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、圣戈班 5YSZ、TOSHO 和宜兴的 8YSZ 作为保护层的主材料,碳粉为造孔剂,并按一定比例配制成浆料,然后用 Keko 丝网印刷机以 500  $\mu\text{m}$  网高条件印刷在外电极上方,最后在高温炉中依据芯片升温曲线烧结至 1 450  $^\circ\text{C}$ 。其中昭和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、圣戈班 5YSZ 以及 TOSHO 的 8YSZ 配制的浆料烧结成瓷,且孔隙少,如表 1 所示;宜兴 8YSZ 配制的浆料烧结至 1 450  $^\circ\text{C}$ ,未成瓷,孔隙多且孔径均匀,成孔效果好。因此,优选宜兴 8YSZ 作为粉体材料制作保护层。

表 1 不同粉体保护层的烧结

Tab. 1 Sintering of different powders protective layer

保护层的主材料	保护层的成瓷效果	保护层的成孔效果
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (昭和)	成瓷	孔径 1.15 ~ 4.09 $\mu\text{m}$ , 孔隙少
5YSZ(圣戈班)	成瓷	孔径 2.2 ~ 5.2 $\mu\text{m}$ , 孔隙少,有 20 $\mu\text{m}$ 的大孔
8YSZ(TOSHO)	成瓷,但发生翘曲	孔隙少
8YSZ(宜兴)	未成瓷	孔隙多,孔径均匀

### 2.2 造孔剂类型的选择

依次选取  $\text{BaCO}_3$ 、碳粉、PMMA 微球和生粉作为造孔剂,然后与宜兴 8YSZ 粉体以一定比例配制成印刷浆料,接着印刷、烧结(条件同前 2.1 部分),最后用电子显微镜观察烧结后的孔径。其中  $\text{BaCO}_3$  配制的浆料烧结后孔隙少,共烧匹配好,但为闭孔;碳粉烧结后孔隙多,但分布不均匀,局部出现较大孔洞,可能是因为碳粉比表面积大易团聚导致;PMMA 微球烧结后,孔隙多,且分布均匀,成孔效果好;生粉烧结后孔隙多,但孔径大小和分布均不均匀,是因为在排胶阶段生粉和乙基纤维素的挥发温度在 325 ~ 375  $^\circ\text{C}$  范围重叠,会互溶,未起到有效的支撑作用<sup>[1]</sup>,导致局部孔隙增大。因此,优选 PMMA 微球作为造孔剂制作保护层。

### 2.3 造孔剂粒径的优化

依次选取了粒径为 100、20 和 5  $\mu\text{m}$  的 PMMA 微球作为造孔剂,然后与宜兴 8YSZ 粉体以一定比例配制成印刷浆料,接着印刷、烧结(条件同前 2.1 部分),最后用电子显微镜观察烧结后的孔径。100  $\mu\text{m}$  的 PMMA 微球的保护层浆料烧结后孔径为大于 10  $\mu\text{m}$ ,尺寸大,不适宜做多孔保护层;20  $\mu\text{m}$  的 PMMA 微球烧结后孔径在 4.99 ~ 8.93  $\mu\text{m}$ ,但分布不均匀,如图 2(a)所示;5  $\mu\text{m}$  的 PMMA 微球烧结后孔径在 3.05 ~ 5.14  $\mu\text{m}$ ,且分布均匀,如图 2(b)所示,但仍需降低至 1 ~ 3  $\mu\text{m}$  为宜,以提高保护效果。因此,优选粒径为 5  $\mu\text{m}$  的 PMMA 微球作为造孔剂制作保护层。

### 2.4 造孔剂含量的优化

依次添加了质量百分比为 25%、20%、15%、10% 的造孔剂 PMMA 微球(5  $\mu\text{m}$ ),然后与宜兴 8YSZ 粉体以一定比例配制成印刷浆料,接着印刷、烧结(条件同前 2.1 部分),最后用电子显微镜观察烧结后的孔径。PMMA 微球烧结的保护层孔隙大小一致、分布均匀,成孔效果好,如图 3 所示。随着 PMMA 微球含量由 10% 提高到 25%,孔径也逐渐从 2.79  $\mu\text{m}$  提高到 4.35  $\mu\text{m}$ ,如图 4 所

示。其中当PMMA微球含量在15%时,最大孔径为2.94 μm,且平均孔径为2.44 μm,符合芯片保护层的要求。因此,优化PMMA微球的含量为15%。

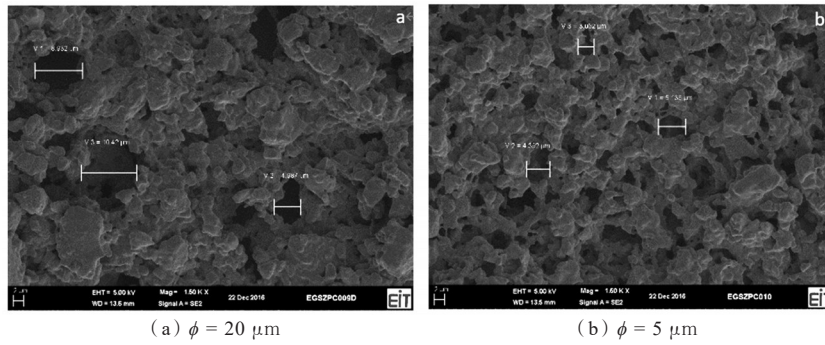
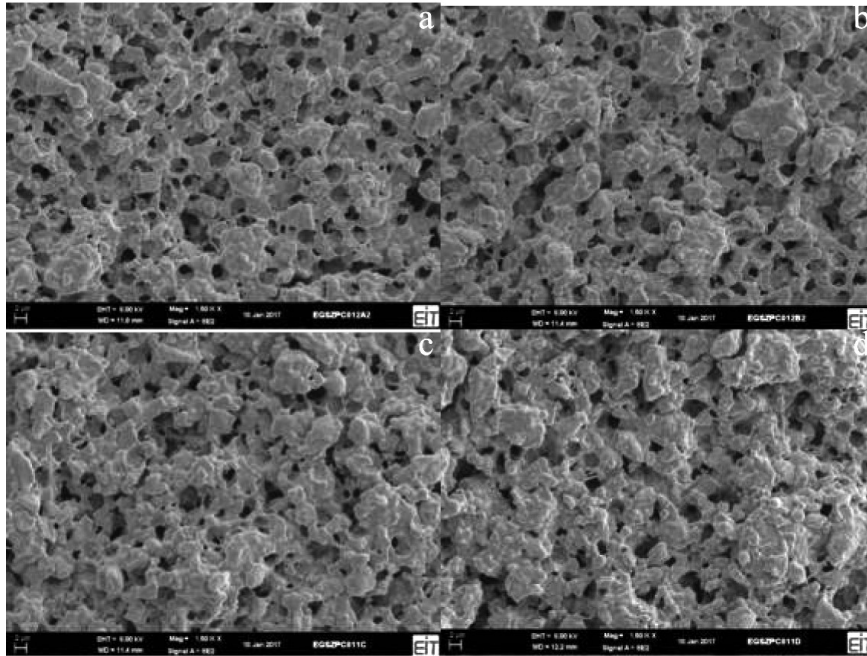


图2 不同粒径造孔剂PMMA微球的保护层表面SEM图

Fig. 2 SEM images of protective layer surface morphology with pore former PMMA microspheres with different particle size



a~d PMMA质量百分比分别为25%、20%、15%、10%。

图3 不同含量造孔剂的保护层表面SEM图

Fig. 3 SEM images of protective layer surface morphology with pore former of different content

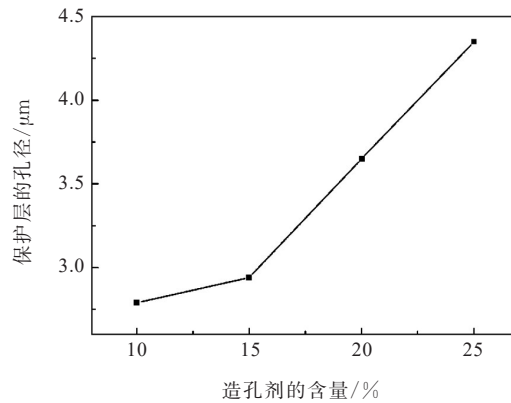


图4 造孔剂含量对保护层孔径的影响

Fig. 4 Effect of pore former content on protective layer aperture

## 2.5 浆料配方的优化

当保护层浆料胶含量为3%时,成浆效果差,如表2所示。当胶含量由4%提高到6%,烧结效果明显改善,但印刷厚度偏低,需要提高固含量和黏度;当胶含量为7%时,黏度过高、印刷粘网。当固含量由39.08%提高到39.79%时,黏度由246 kcp升高到366 kcp,如表3所示,固含量39.39%时的黏度适宜。更换粘接剂树脂,如表4所示,当使用15%EC4 + 10%EC45配比时,印刷下浆量多,且印刷效果好。因此,优化的保护层浆料配方为胶含量6%、固含量39.39%以及粘接剂树脂优选为15%EC4 + 10%EC45的乙基纤维素。

表2 保护层浆料胶含量的优化

Tab. 2 Optimization of slurry formula for protective layer

胶含量	3%	4%	5%	6%	7%
保护层烧结效果	浆料干,成浆困难	保护层脱落	保护层皴裂	保护层完好	浆料很稠,印刷困难

表3 保护层浆料固含量的优化

Tab. 3 Optimization of protective layer slurry solid content

固含量	39.08%	39.39%	39.79%
保护层浆料黏度/kcp	246	294	366,粘度过大

表4 保护层浆料粘接剂树脂的优化

Tab. 4 Optimization of protective layer slurry adhesive resin

粘接剂的树脂类型	10%EC300 + 14%EC45	15%EC4 + 10%EC45	20%EC4 + 5%EC5
保护层浆料印刷效果	下浆料少	下浆料多,印刷好	下浆料多,但轻微粘网

## 3 结语

1) 通过优选造孔剂种类、优化造孔剂粒径和含量来调整保护层孔隙大小,确定了孔隙多,且分布均匀的条件:优选PMMA为造孔剂、优化造孔剂粒径为5 μm以及造孔剂含量为15%。

2) 通过调整浆料配方,提高了固含量和黏度,进一步优化保护层的孔隙,并增加保护层的厚度,提高保护效果。最后确定了优化条件:优选宜兴8YSZ作为粉体材料、优化胶含量为6%、固含量为39.39%以及优选粘接剂树脂为15%EC4 + 10%EC45比例的乙基纤维素。

3) 在优化的条件下,保护层成孔效果好、孔隙多、孔径均匀,且平均孔径为2.44 μm,符合芯片保护层对气孔尺寸的要求。

## 参考文献 (References)

- [1] 宋斌,曹文杰,尤庆亮. 基于炭浆的氧传感器空气孔道制备[J]. 江汉大学学报(自然科学版),2018,46(3): 231-237.
- [2] 周欣燕,向蓝翔,张振涛,等. 车用氧传感器多孔保护层的制备及性能研究[J]. 材料开发与应用,2009,24(3):27-30.
- [3] 彭梓,谢光远,周龚,等. 汽车氧传感器保护层性能改进研究[J]. 传感器世界,2011(7):14-16.
- [4] 路顺,林健,张舜. ZrO<sub>2</sub>氧传感器多孔保护层研究[J]. 玻璃与搪瓷,2006,34(5):7-10.
- [5] 马文,沈卫平,董红英,等. 多孔陶瓷的制造工艺及进展[J]. 粉末冶金技术,2012,20(6):365-368.
- [6] 汪长安,郎莹,胡良发,等. 轻质、高强、隔热多孔陶瓷材料的研究进展[J]. 陶瓷学报,2017,38(3):287-296.

- [7] 陶艳平,何方,李颖锐,等.造孔剂种类及含量对高孔隙率多孔陶瓷性能的影响[J].佛山陶瓷,2015,25(8):13-16.
- [8] 鞠银燕,宋士华,陈晓峰.多孔陶瓷的制备、应用及其研究进展[J].硅酸盐通报,2007,26(5):969-974.
- [9] 罗凌虹,汪兴华,吴也凡,等.高孔隙率YSZ-高致密YSZ薄膜共烧复合体的制备[J].硅酸盐学报,2011,39(2):256-261.
- [10] 李家科,刘欣,朱航,等.CaCO<sub>3</sub>作造孔剂制备SiOC块体多孔陶瓷[J].中国陶瓷,2017,53(4):66-68.
- [11] 张玮,尚青亮,刘捷,等.浅析造孔剂含量控制对生物多孔钛材的影响[J].云南冶金,2016,45(2):109-113.
- [12] 范丽,田蒙奎,张杰,等.温度制度及造孔剂用量对煤矸石基多孔陶瓷膜支撑体性能的影响[J].硅酸盐通报,2018,37(5):1781-1787.
- [13] 陈景华,贾军军,于方丽.以活性炭粉为造孔剂制备多孔YSZ陶瓷[J].中国陶瓷,2017,53(5):50-54.
- [14] 杨志宾,张敏,林志成,等.一体化SOFC多孔YSZ电极基体性能优化[J].硅酸盐学报,2016,44(1):1-5.
- [15] LI S, WANG C A, HU L F. Improved heat insulation and mechanical properties of highly porous YSZ ceramics after silica aerogels impregnation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(10):3223-3227.
- [16] 丁坤英,于建海,高元.多孔YSZ涂层的制备和可磨耗性[J].焊接学报,2017,38(1):56-60.
- [17] 肖健,邱贵宝,廖益龙,等.造孔剂大小对泡沫钛孔隙结构的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(10):2583-2588.
- [18] QIU G B, XIAO J, ZHU J Y, et al. Processing and mechanical properties of titanium foams enhanced by Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for biomedical applications [J]. Materials Technology, 2014, 29(2):118-123.
- [19] 汪长安,董薇.造孔剂含量对多孔BN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合陶瓷结构和性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2013,42(S1):440-443.
- [20] LANG Y, DONG Y, ZHOU J, et al. YSZ fiber-reinforced porous YSZ ceramics with lowered thermal conductivity: Influence of the sintering temperature [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 600:76-81.
- [21] ZHOU J, WANG C A. Porous yttria-stabilized zirconia ceramics fabricated by nonaqueous-based gel casting process with PMMA microsphere as pore-forming agent [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(1):266-271.
- [22] 刘瑞平,汪长安.造孔剂添加量对凝胶注模成型工艺制备8YSZ多孔陶瓷性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2013,42(S1):422-425.
- [23] 黄海琴,谢光远,吴丹丹,等.平板式汽车ZrO<sub>2</sub>氧传感器多孔保护层研究[J].武汉科技大学学报(自然科学版),2009,32(1):73-77.
- [24] LU Q, DONG X, ZHU Z, et al. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and banxite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 273(6):136-145.

(责任编辑:曾 婷)