

液相对 ZnO 陶瓷放电等离子体烧结过程的影响

张洁心¹, 康晟淋¹, 赵学童¹, 孙健杰^{1,2}, 梁杰¹, 陈晗¹, 杨丽君¹, 廖瑞金¹

(1. 重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044)

(2. 国网四川电力公司 成都供电公司, 四川 成都 610000)

摘要: 采用放电等离子体烧结技术制备了 ZnO 陶瓷, 主要研究了液相(醋酸溶液)的添加对烧结过程的影响。结果表明, 通过对初始粉料添加约 10% 的 2 mol/L 的醋酸溶液, 在等离子体烧结过程中, ZnO 陶瓷试样在 52 °C 开始收缩, 115 °C 开始致密化, 160 °C 致密度可达 95% 以上, 200 °C 即可完成致密化。在 250 °C 烧结 5 min 后, 晶粒尺寸从初始粉体的 200 nm 增长到 600 nm。X 射线衍射结果表明, 在液相辅助等离子体烧结过程中, ZnO 陶瓷中未出现明显杂相, 并且晶粒生长表现出沿外施压力垂直的方向取向生长。通过计算发现, 液相辅助等离子体烧结 ZnO 陶瓷其晶粒生长活化能仅为 78.8 kJ/mol, 约为传统高温烧结的 1/3。ZnO 陶瓷试样的室温阻抗测试结果表明, 晶界阻抗随烧结温度的升高而下降, 从 120 °C 烧结试样的 $9.82 \times 10^6 \Omega$ 下降到 250 °C 烧结试样的 $2.75 \times 10^3 \Omega$ 。

关键词: ZnO 陶瓷; 等离子体烧结; 晶界阻抗

中图分类号: TN304; TQ174.75+8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3634-06

ZnO 由于禁带宽度窄, 约为 3.37 eV, 且具有大量的点缺陷如锌填隙、氧空位等, 是一种典型的 N 型半导体, 常用作压敏、气敏、热电以及光学等器件的基础材料而被广泛研究^[1-4]。通常, 为了使 ZnO 陶瓷具有高的致密度和一定的机械性能, 烧结温度需要在 1000 °C 以上。然而, 高的烧结温度会造成高的能耗, 既不经济也不环保。另外, 高的烧结温度会导致晶粒的过分长大, 晶粒尺寸难以控制。高的烧结温度还会造成 ZnO 功能陶瓷的液相挥发, 比如 ZnO 压敏陶瓷富铋相的挥发, 导致晶界性能劣化, 非线性系数下降等^[5]。

近年来, 低温快速烧结成为了各国研究的热点, 人们逐渐开发出多种新的烧结技术, 诸如热压烧结(hot pressing sintering)^[6], 液相烧结(liquid sintering)^[7], 微波烧结(microwave sintering)^[8], 闪烧(flash sintering)^[9], 放电等离子体烧结(spark plasma sintering, SPS)^[10]和冷烧结(cold sintering process, CSP)^[11]。其中, SPS 具有高的升温速率(可达 100 °C/min), 可使陶瓷的烧结致密化温度比传统烧结方法下降数百摄氏度, 比如 SPS 烧结 ZnO 陶瓷, 在 750 °C 烧结 20 min 即可达到其理论密度的 95%^[12]。液相也是陶瓷低温烧结的关键因素之一, Schwarz 等^[10]通过 SPS 对比研究了干燥的 ZnO 粉末和潮湿的 ZnO 粉末的烧结过程, 发现采用 SPS 快速升温(100 °C/min), 受潮的纳米粉末(20~50 nm)在 400 °C 烧结 10 min 后, 致密

度可达 95% 以上, 并认为 OH 可能在陶瓷的致密化过程中起了关键作用。Nie 等^[13]也发现水分在 ZnO 陶瓷的闪烧过程中起着重要作用, 采用水分辅助闪烧(water-assisted flash sintering), 仅需 30 s 即可使 ZnO 的致密度达到 98%, 但闪烧的过程中需要对试样施加 200 V/cm 的场强和 0.6 W/mm^3 的功率, 使试样在烧结的过程中内部温度维持在 1100 °C 以上。

2016 年, 宾夕法尼亚州立大学 Funahashi 等^[11]提出了一种新的冷烧结技术, 实现了陶瓷材料真正意义上的低温烧结, 该烧结技术可在极低温度下($\leq 300 \text{ °C}$), 在数小时甚至几十分钟内使陶瓷实现致密化, 烧结耗能仅为传统烧结的 1/100^[14]。该烧结技术的主要机理是在配制陶瓷粉料的过程中添加适量的溶剂(水或其它极性溶剂)对粉料进行局部润湿溶解, 使粉体处于过饱和状态, 在烧结升温的过程中随着溶剂的挥发, 粉料过饱和沉淀、再结晶, 为试样的成瓷提供化学驱动力, 同时在烧结过程中对试样施以单轴压力, 即可在极低温、短时间内烧结出致密的陶瓷。目前, 利用冷烧结技术, 已成功制备了近百种陶瓷及陶瓷复合材料, 主要包括压电、铁电陶瓷^[15,16], 金属氧化物陶瓷^[11], 锂电池固体电解质 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ^[17], 锂电池阴极材料 (LiFePO_4) ^[18], ZrO_2 高强度陶瓷^[19], 其它功能陶瓷^[20], 以及陶瓷-聚合物冷烧共烧材料^[21]等。其中, Funahashi 等^[11]采用稀释的

收稿日期: 2021-02-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51877016); 重庆市自然科学基金(cstc2019jcyjfxX0008); 霍英东教育基金(171050)

作者简介: 张洁心, 女, 1995 年生, 硕士生, 重庆大学电气工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65111795, E-mail: 390160785@qq.com

醋酸溶液为液相,在 305 °C 冷烧结 1 h,制备出的 ZnO 陶瓷电导率与高温 1400 °C 烧结试样的电导率相差不大。

以上研究表明,液相、外施压力、升温速率、外施电场等作用是陶瓷材料快速、低温烧结的关键因素。因此本实验在前期研究的基础上^[20,21],以 2 mol/L 的醋酸溶液为液相,利用 SPS 对 ZnO 陶瓷进行烧结(50 MPa, 50 °C/min),在 200 °C 烧结保温 5 min,即可使致密度达到 98%左右,实现了 ZnO 陶瓷的低温快速烧结。

1 实验

采用商用的 ZnO 粉末(Acros Organics, 分析纯 99.5%),平均粒径约为 200 nm。利用放电等离子体烧结炉(SPS-211Lx, Fuji Electronic Industrial Co., Ltd, Japan)及石墨模具(承受压力≤50 MPa)进行 ZnO 陶瓷烧结。基于作者以前报道的关于 ZnO 冷烧结的结果^[11,20,21],选取浓度为 2 mol/L,添加质量分数约 10%醋酸溶液与 ZnO 粉料进行混合,在研钵里进行充分研磨均匀,注入石墨模具,施加 50 MPa 压力,保压 5 min 后开始以 50 °C/min 的速率升温,加热到 120 (试样 1),140 (试样 2),160 (试样 3),180 (试样 4),200 (试样 5),250 °C (试样 6)分别保温 5 min,制备出 6 种不同的陶瓷试样。在陶瓷试样的升温保温过程中,SPS 实时记录 Z 轴(压力轴)收缩位移曲线。

采用阿基米德排水法测量试样密度,ZnO 陶瓷的理论密度为 5.606 g/cm³。并对烧结后的试样分别进行 X 射线衍射(PANalytical Empyrean)表征,其中扫描角度从 20° 到 70°,扫描间隔为 0.026°。通过扫描电镜(JEOL JSM-6390A, Japan)和透射电镜(TEM, FEI Tecnai G2)对试样进行显微结构的观察分析,采用截线法计算试样的晶粒尺寸。在阻抗测试前对试样进行双面打磨,并在试样正反两面镀上金作电极(Quorum Q150T),室温阻抗谱测试频率范围为 0.1~10⁷ Hz。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 陶瓷的液相辅助 SPS 与密度测试

图 1a 为 ZnO 在液相(2 mol/L 醋酸)辅助 SPS 烧结过程中,Z 轴位移(模具柱头位移)随烧结温度的变化规律。可以发现,在 52 °C 时 Z 轴位移开始有微小的变化(见图 1a 插图),试样开始收缩,此收缩过程发生在 52~115 °C 范围。该过程的变化可以归因于试样内部水分受热挥发,ZnO 颗粒在外施压力的作用下重排。随着烧结温度进一步升高,在 115~175 °C 时,Z 轴位移变化以 0.01 mm/°C 的速度急剧增大,然后缓慢增大。当烧结温度增大到 200 °C 之后,Z 轴位移几乎不再随烧结温度升高而变化,

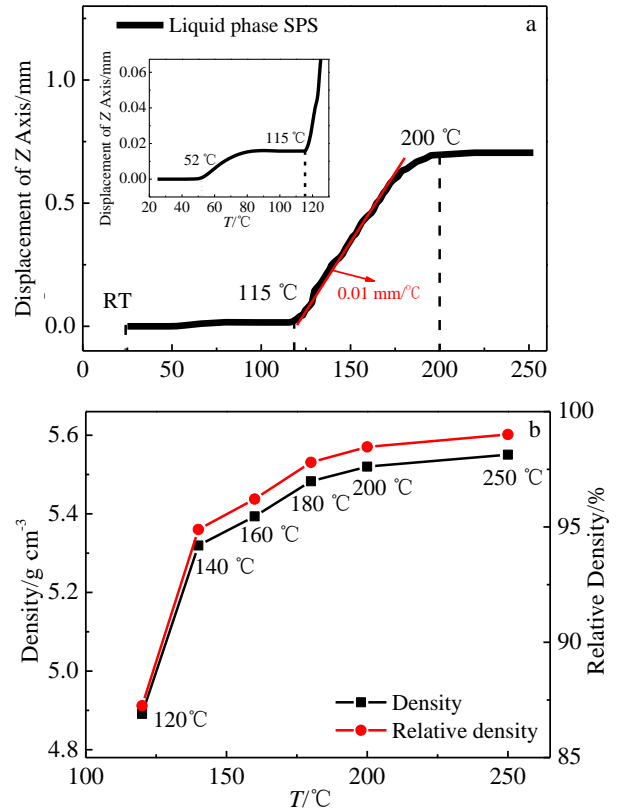


图 1 ZnO 在液相辅助 SPS 过程中 Z 轴位移变化及试样密度随烧结温度的变化

Fig.1 Change in Z axis displacement during the liquid phase assisted SPS for ZnO (a) and density variation of ZnO ceramic samples with sintering temperature (b)

表明 115~200 °C 之间主要是 ZnO 颗粒的烧结传质过程。图 1b 为在不同温度下,SPS 液相烧结在保温 5 min 条件下的 ZnO 试样的致密度。不同温度烧结的 ZnO 陶瓷致密化情况基本与 Z 轴位移变化一致。120~140 °C 烧结试样的致密度急剧上升,160 °C 烧结的试样致密度为 96.2%,200 °C 以上试样的致密度不再明显增大,可达 98% 以上。

2.2 ZnO 陶瓷微观结构分析

图 2 为在不同烧结温度下 ZnO 陶瓷断面的显微结构,采用截线法对 ZnO 试样的平均晶粒尺寸进行了计算,结果如表 1 所示。从图 2a 可以观察到,120 °C 烧结的 ZnO 陶瓷试样的断面有很多孔洞,晶粒尺寸与原始粉料的 200 nm 相比,增长不明显,约为 205 nm。但随着烧结温度的升高,如图 2b~2f 所示,孔洞减少,晶粒尺寸逐渐增大,250 °C 烧结试样的晶粒平均尺寸为 600 nm。表明 ZnO 颗粒在低温液相 SPS 烧结中经历了明显的晶粒长大过程,该过程也是促使 ZnO 陶瓷致密度升高的主要原因。

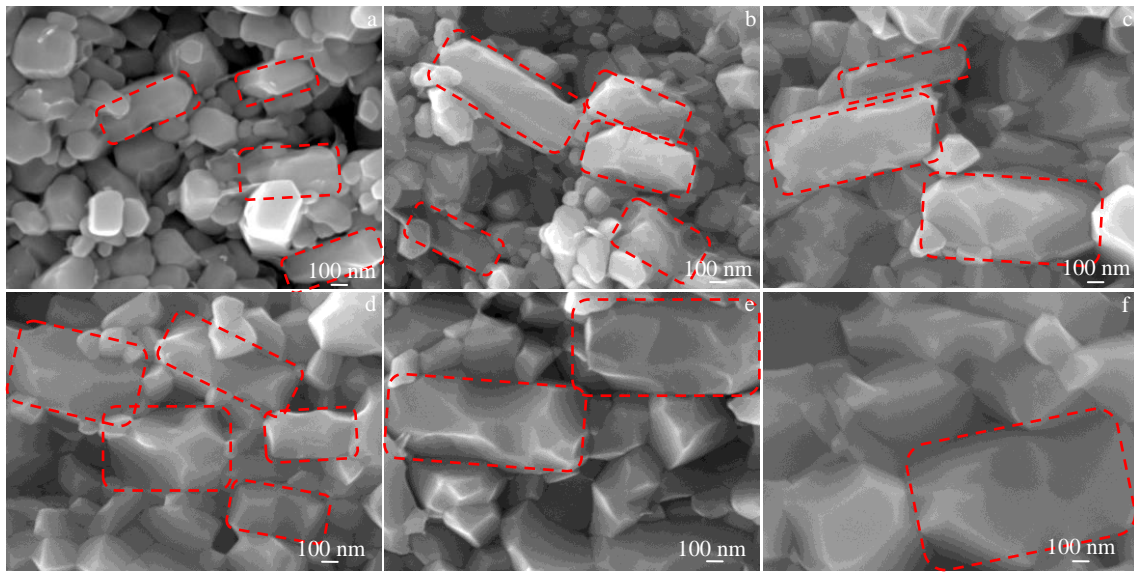


图 2 ZnO 陶瓷断面显微结构随烧结温度的变化

Fig.2 Variation of cross section microstructures of ZnO ceramic samples with sintering temperatures of 120 °C (a), 140 °C (b), 160 °C (c), 180 °C (d), 200 °C (e), and 250 °C (f)

表 1 不同 ZnO 试样的烧结温度、晶粒尺寸及相对密度

Table 1 Sintering temperatures, grain sizes and relative densities for different ZnO ceramic samples

Sample	Sintering temperature/°C	Grain size/nm	Relative density/%
1	120	205	87.24
2	140	207	94.88
3	160	255	96.21
4	180	304	97.80
5	200	314	98.46
6	250	600	99.01

*Sintering holding time: 5 min

另外，发现 ZnO 陶瓷在 SPS 烧结的过程中，由于外施压力和液相的共同作用，晶粒生长呈现各向异性的特点，如图 2a~2f 虚线红框所示，晶粒微观形貌表现出典型的取向生长，其取向生长方向基本与外施压力的方向垂直。

为更好地观察 ZnO 陶瓷微观晶界随烧结温度的演变，选择 120, 160 和 250 °C 烧结的样品进行了透射电子显微镜 (TEM) 观察，如图 3 所示。在图 3a 中，可清楚地观察到样品晶粒之间存在着较多的孔隙，这与图 1b 所示 120 °C 烧结的样品致密度低于 90% 相一致。如图 3b 所示，当烧结温度升高到 160 °C 时，晶粒之间的孔隙显著减少，晶粒尺寸增大，晶粒间形成了明显的晶界结构。如图 3c 所示，当烧结温度进一步升高到 250 °C 时，晶粒尺寸随之进一步增大，晶粒间几乎不再能观察到明显的孔隙，晶粒之间的晶界清晰可见。另外，由于 TEM 制样过程复杂，样品的厚度极小，无法像 SEM 那样对样品进行断面显微观察，明确晶粒生长与外施压力之间的

关系，但在样品中仍然可观察到部分晶粒的生长具有一定的各向异性，如图中的虚线箭头所示。

图 4a 为不同 ZnO 陶瓷试样的 XRD 图谱。结果表明，不同温度烧结的 ZnO 陶瓷相衍射峰几乎全部重合，未见明显的杂相。表明醋酸溶液作为辅助烧结液相添加到 ZnO 中，并未在烧结过程中引入明显杂相，不过在烧结过程中醋酸溶液与 ZnO 也可能发生反应生成微量的醋酸锌，但由于量非常少，X 射线衍射图谱并未探测到。

ZnO 陶瓷的(001)晶面衍射峰通常用来表征晶粒是否各向异性生长^[22]，图 4b 为 ZnO 陶瓷(002)/(001) 2 个晶面的峰值强度比值 $I_{(002)}/I_{(001)}$ 随烧结温度的变化。很显然，(002)/(001) 峰值强度比值并不是恒定值，而是随烧结温度的增加而下降，这表明 ZnO 陶瓷在液相 SPS 烧过程中为各向异性生长。采用传统的固相烧结方法^[23]以及近期报道的冷烧结方法^[11]制备的 ZnO 陶瓷，都很少发现有晶粒取向生长的现象，这表明 ZnO 陶瓷的取向生

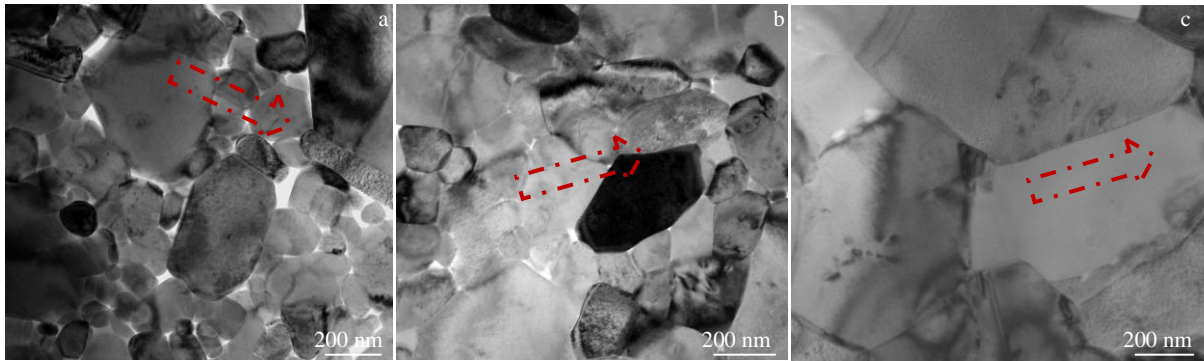


图 3 ZnO 陶瓷透射电子显微结构随烧结温度的变化

Fig. 3 Variation of TEM microstructures of ZnO ceramic samples with sintering temperatures of 120 °C (a), 160 °C (b), and 250 °C (c)

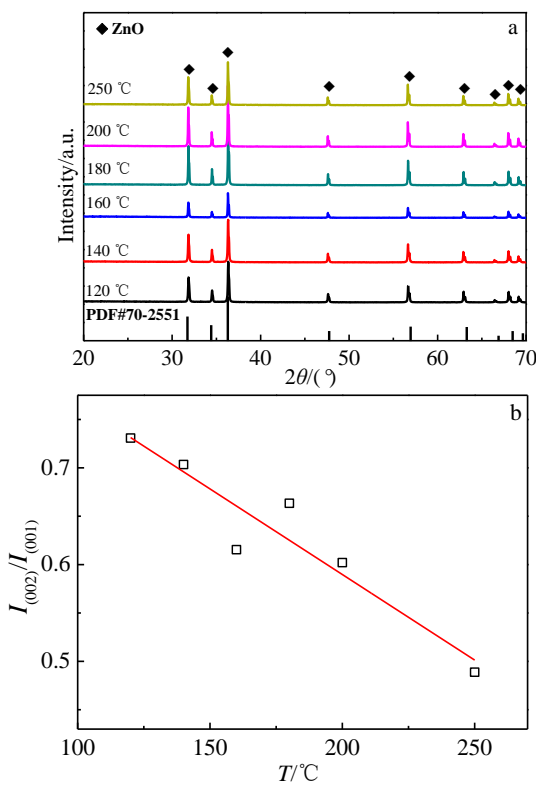


图 4 不同 ZnO 陶瓷试样的 X 射线衍射图谱和(002)/(001) 2 个晶面的峰值强度比值随烧结温度的变化

Fig.4 XRD patterns of different ZnO ceramic samples (a) and change of peak intensity ratio $I_{(002)}/I_{(001)}$ of (002)/(001) with the increase of sintering temperature (b)

长可能与烧结过程中的液相、烧结速率、外施压力和保温时间等条件相关。

2.3 ZnO 陶瓷晶粒生长活化能

图 5 为 ZnO 陶瓷晶粒尺寸与相对密度之间的关系，其中纵坐标为不同烧结温度下 ZnO 陶瓷晶粒尺寸与初始 ZnO 粉末颗粒尺寸(200 nm)之比。当 ZnO 陶瓷致密度

高达 98% 以上时，晶粒尺寸与原始颗粒相比仅仅增大了 1.5~3 倍。相比而言，同等条件下，采用固相烧法，ZnO 晶粒尺寸要增大 10 倍甚至数 10 倍以上^[20]；无液相辅助的 SPS 烧结，ZnO 晶粒长大比致密度 85% 时的晶粒尺寸高 3.5~8 倍^[12]。这表明，采用醋酸溶液辅助 SPS 烧结，在保证 ZnO 陶瓷试样高致密度的同时，可以有效控制晶粒的长大。

ZnO 陶瓷晶粒尺寸随烧结时间和烧结温度的增长满足如下关系：

$$G^N - G_0^N = tK_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中， G 为 ZnO 陶瓷的平均粒径， G_0 为 ZnO 初始粒径， N 为晶粒生长因子，对于 ZnO 陶瓷通常取 $N=3$ ^[11]， t 为烧结时间， K_0 为常数， Q 为烧结活化能， R 为气体常数， T 为绝对温度。由图 6 中曲线斜率计算得到的 ZnO 晶粒生长活化能约为 78.8 kJ/mol，该值约为传统高温烧结 ZnO 陶瓷晶粒生长活化能(>200 kJ/mol)的 1/3^[24]。类似的现象也发生在冷烧结 126~300 °C 过程，其晶粒生长活化能更低，约为 43 kJ/mol^[11]。ZnO 陶瓷低活化能烧结致密的现象可归因于醋酸液相的添加，因为水和醋酸根离子有利于促进 ZnO 纳米晶的生长^[25]。

2.4 ZnO 陶瓷晶界电阻分析

阻抗谱是常用于陶瓷材料晶界电阻分析的一种无损检测方法。通过对不同烧结温度的 ZnO 陶瓷试样在 0.1~10⁷ Hz 频率下进行阻抗测试，得到试样的阻抗图谱如图 7 所示。半圆图谱的左右截距对应着试样的高低频电阻值，其中右截距近似等于试样的晶界电阻^[23]。结果显示，ZnO 陶瓷试样晶界电阻值随烧结温度的升高而下降，低温 120 °C 烧结的试样室温晶界电阻值约为 9.82×10⁶ Ω，250 °C 烧结的试样室温晶界电阻值下降到约为 2.75×10³ Ω。一方面，这归因于高的烧结温度导致晶粒长大，试样单位厚度内高阻的晶界数目减少，但是由图 2 可知，120 和 250 °C

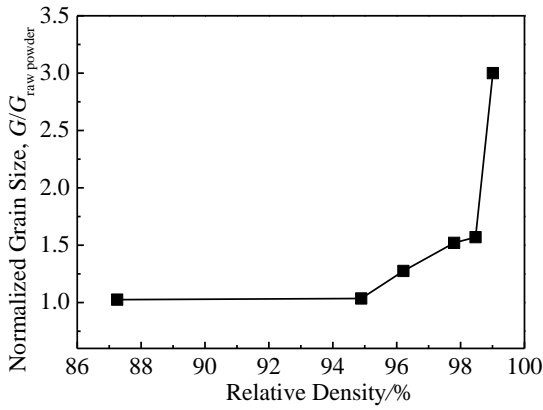


图 5 晶粒尺寸与 ZnO 陶瓷相对密度的关系

Fig. 5 Relationship between grain size and relative density of ZnO ceramics

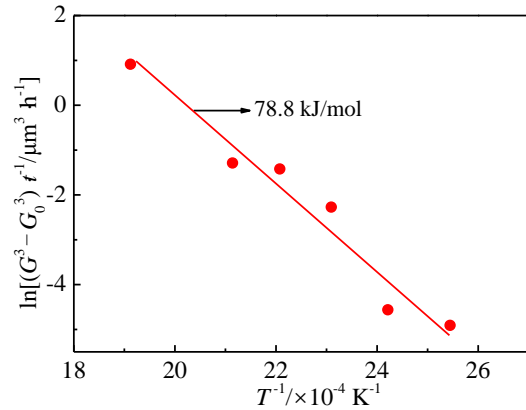


图 6 ZnO 陶瓷晶粒生长活化能计算

Fig.6 Calculation of activation energy for ZnO grain growth

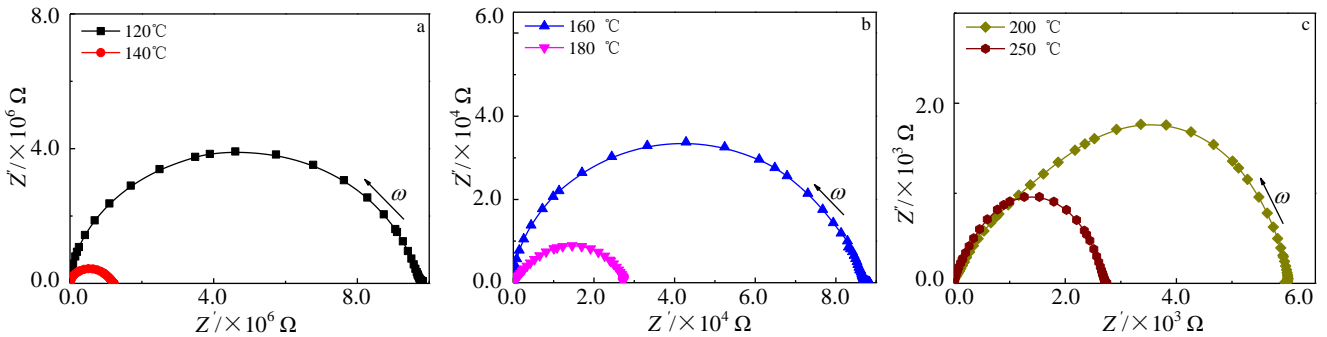


图 7 不同烧结温度下制备的 ZnO 陶瓷试样的室温阻抗谱

Fig.7 Impedance spectra of ZnO ceramic samples sintered at different temperatures: (a) 120 °C, 140 °C; (b) 160 °C, 180 °C; (c) 200 °C, 250 °C

烧结的 ZnO 试样晶粒尺寸相差仅有 3 倍左右，而图 7a 和 7c 显示二者的电阻值却相差了约 3 个数量级。

因此，造成二者晶界电阻差异的另一个重要原因是晶界缺陷变化引起的势垒下降。Gonzalez-Julian 等^[26]认为在 ZnO 陶瓷 SPS 烧结过程中引入液相，将会在晶界界面产生 OH⁻相关的化学缺陷，这种缺陷不仅对 ZnO 陶瓷的致密化起到促进作用，还会在晶界处形成界面势垒，从而影响 ZnO 陶瓷晶界电性能。因此，在醋酸溶液和 SPS 快速烧结的共同作用下，不仅可在低温 200 °C 使 ZnO 陶瓷致密化，醋酸溶液也在烧结过程中影响了 ZnO 陶瓷的晶界电性能，导致其随烧结温度的不同而发生变化。另外，随着烧结温度的上升，将会引起 ZnO 晶粒中的施主浓度上升，晶界面缺陷浓度下降，进而导致晶界势垒的下降^[27]。锌填隙和氧空位是导致 ZnO 陶瓷半导体化的主要缺陷，由于 SPS 烧结是在真空环境下进行的，随着烧结温度的升高，低氧分压条件更有利于导致样品中氧空位缺陷 (Vo) 的产生，加大 ZnO 本征缺陷的施主浓度^[28]。晶界吸附氧是产生 ZnO 高晶界势垒的关键因素，但随着温度的升高，低氧分压也将导致晶界面吸附

氧的解吸附，引起晶界势垒高度的下降^[29,30]，从而导致晶界阻抗随 SPS 烧结温度的升高而快速下降。

3 结 论

- 1) 醋酸溶液对 ZnO 陶瓷 SPS 低温快速烧结起到重要作用，在 160 °C 使 ZnO 陶瓷致密度可达 95% 以上，200 °C 即可完成致密化。
- 2) 采用液相辅助的 SPS 烧结，ZnO 陶瓷在致密化的过程中，可避免晶粒尺寸的过分长大，致密度达 98% 以上时，晶粒尺寸比初始粉末颗粒仅增大约 3 倍。
- 3) 液相辅助 SPS 烧结 ZnO 陶瓷，其晶粒生长呈现一定的取向性，其晶粒生长活化能为 78.8 kJ/mol，约为传统烧结的 1/3。
- 4) ZnO 陶瓷的晶界阻抗随烧结温度的升高而降低，250 °C 烧结试样的晶界电阻为 $2.75 \times 10^3 \Omega$ ，晶界电阻是受烧结温度和晶界化学缺陷影响的结果。

参考文献 References

[1] Matsuoka M. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1971, 10(6): 736

- [2] Ohtaki M, Tsubota T, Eguchi K *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1996, 79(3): 1816
- [3] Zandi S, Kameli P, Salamati H *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2011, 406(17): 3215
- [4] Wang L W, Kang Y F, Liu X H *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2012, 162(1): 237
- [5] Clarke D R. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82(3): 485
- [6] Langer J, Hoffmann M J, Guillon O. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(18): 5454
- [7] Bernik S, Cheng L H, Podlogar M *et al. Ceramics Silikáty*[J], 2018, 62(1): 8
- [8] Subasri R, Asha M, Hembram K *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 115(2-3): 677
- [9] Biesuz M, Sglavo V M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(2-3): 115
- [10] Schwarz S, Thron A M, Rufner J *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(8): 2451
- [11] Funahashi S, Guo J, Guo H Z *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(2): 546
- [12] Langer J, Hoffmann M J, Guillon O. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(8): 2344
- [13] Nie J, Zhang Y, Chan J M *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 142: 79
- [14] Heidary D S B, Lanagan M, Randall C A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1018
- [15] Guo J, Guo H Z, Baker A L *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(38): 11 457
- [16] Tsujia K, Ndayishimiye A, Lowum S *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(4): 1280
- [17] Barbano S S, Guo J, Guo H Z *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(5): 2123
- [18] Seo J H, Verlinde K, Guo J *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 146: 267
- [19] Guo H Z, Guo J, Baker A L *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(2): 491
- [20] Zhao X T, Liang J, Sun J J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(1): 430
- [21] Zhao X T, Guo J, Wang K *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(7): 1 700 902
- [22] Beauvoir T H D, Tsuji K, Zhao X T *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 186: 511
- [23] Zhao X T, Li J Y, Li H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(12): 124 106
- [24] Senda T, Bradt R C. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(1): 106
- [25] Dargatz B, Gonzalez-Julian J, Guillon O. *Journal of Crystal Growth*[J], 2015, 419: 69
- [26] Gonzalez-Julian J, Neuhaus K, Bernemann M *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 144(1): 116
- [27] Bai S N, Tseng T Y. *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 74(1): 695
- [28] Gao H, Asel T J, Cox J W *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 120(10): 105 302
- [29] Allen M W, Durbin S M. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(12): 122 110
- [30] Castro M S, Aldao C M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1999, 19(4): 511

Effect of Liquid Phase on the Spark Plasma Sintering Process of ZnO Ceramic

Zhang Jiexin¹, Kang Shenglin¹, Zhao Xuotong¹, Sun Jianjie^{1,2}, Liang Jie¹, Chen Han¹, Yang Lijun¹, Liao Ruijin¹

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. State Grid Sichuan Electric Power Company, Chengdu Power Supply Company, Chengdu 610000, China)

Abstract: ZnO ceramics were fabricated via spark plasma sintering (SPS) technology. The effect of acetic acid solution on the SPS was mainly investigated. The results indicate that with adding about 10wt% liquid phase (2 mol/L acetic acid solution) during SPS, the shrinkage and densification of ZnO ceramic samples are activated at 52 and 115 °C, respectively. The relative density of ZnO ceramic samples can reach the value of more than 95% and then the samples are fully densified when the sintering temperature further increases to 160 and 200 °C. The grain grows from 200 nm of the raw particle to 600 nm after sintering at 250 °C for 5 min. The X-ray diffraction results show that no obvious impurity phase can be observed, and the grain growth presents a clear anisotropic orientation, preferentially growing along the vertical direction of applied pressure. With assistance of liquid phase in SPS, the grain growth activation energy was determined at only 78.8 kJ/mol, a third as large as that sintered in the conventional SPS. Impedance of ZnO ceramic samples was measured at room temperature. It is found that the grain boundary resistance decreases from $9.82 \times 10^6 \Omega$ to $2.75 \times 10^3 \Omega$ with the increasing sintering temperature from 120 °C to 250 °C.

Key words: ZnO ceramics; spark plasma sintering; grain boundary impedance

Corresponding author: Zhao Xuotong, Ph. D., Associate Professor, School of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111795, E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn