

籽晶分步包膜法掺杂改进 ZnO 的压敏电阻特性

王玉平^{1,2,†} 李盛涛² 张明才³

(1 西安电瓷研究所, 西安 710077)

(2 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(3 西安电力机械制造公司, 西安 710077)

摘要: 通过籽晶分步包膜法 ZnO 复合掺杂物制备技术的研究, 以及与其他三种不同工艺方法处理 ZnO 压敏电阻片掺杂物复合粉体的对比, 特别是在复合掺杂物性能、混合浆料性能、喷雾造粒性能、电气性能和显微结构等方面的对比, 得出籽晶分步包膜沉淀可以获得离子级混合均匀的 ZnO 复合掺杂物, 经过喷雾造粒提高成型性能. 最终, 使 ZnO 压敏电阻片电位梯度和能量吸收能力得到了显著提高, 分别达到 2.6kV/cm 和 270J/cm².

关键词: ZnO 压敏电阻片; 籽晶分步包膜沉淀; 电位梯度; 能量吸收能力

PACC: 8120E

中图分类号: TM862

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0312-04

1 引言

n 型半导体 ZnO 材料, 通过掺杂 Bi, Sb, Mn, Cr 和 Co 等高化合价元素, 使其具有在较低电压时电阻极高, 而在高电压时电阻很小的优异的非线性特性^[1]. 将具有优异的电压-电流非线性特性的 ZnO 压敏电阻片成功应用于高压电力避雷器以来, 国内外专家、学者对其导电机理、微观结构形成机理和应用领域作了大量的专题研究, 已经有了共同的认识^[2,3]. 虽说应用于避雷器的 ZnO 压敏电阻片的传统配方与工艺已经相当成熟, 但其每毫米厚度下直流 1mA 时参考电压(称作电位梯度)仅有 1.8~2.0kV/cm, 能量吸收能力不足 150J/cm³, 已经不能适应避雷器设计和运行的需要, 并成为制约金属氧化物避雷器(MOA)发展的重要问题. 研究开发高电位梯度的 ZnO 电阻片就成为主要的研究方向, 国内外进行了大量的研究, 已经有部分应用实例^[4].

由于掺杂物颗粒粗, 传统的固相混合工艺使得原料的混合均匀性受到了极大的限制, 通过采用如振荡法、立式搅拌球磨法可以适当改善掺杂物细度, 其颗粒平均粒径约为 1mm, 但能量吸收能力没有突破性的进展. 国内外对此进行了如溶胶-凝胶化学法等多种新工艺的探索, 期望提高 ZnO 压敏电阻片电气性能^[5~10].

本文在研究化学法时得出了籽晶分步包膜新技术, 制备颗粒细, 混合均匀的电阻片复合掺杂物^[11]. 采用半干技术干燥复合掺杂物避免颗粒团

聚^[12], 结合喷雾造粒技术, 提高成型性, 优化烧结工艺参数, 获得了高性能电阻片.

2 实验

ZnO 压敏电阻片实验配方选用 95.5% mol ZnO + 4.5% mol (Bi₂O₃ + Sb₂O₃ + SiO₂ + Cr₂O₃ + MnCO₃ + Co₂O₃).

本文中的籽晶分步包膜法(C)就是将除 ZnO 以外的全部掺杂物采用籽晶分步包膜技术进行混合^[11]. 即采用 SiO₂ 和醋酸锑水解爆发成核所形成的氢氧化锑两者共同作为包膜的核(简称籽晶), 然后在籽晶上形成 Bi, Mn, Co 和 Cr 的包膜共沉淀, 最后进行 Zn 的包膜沉淀. 然后经过特殊的“半干”干燥技术干燥和煅烧分解形成掺杂物复合粉体^[12], 再与 ZnO 混合, 喷雾造粒, 成型, 烧成直径为 56mm 厚度为 12mm 的圆柱形电阻片. 并与全共沉实验(A)、部分共沉实验(B)、固相机械混合法(D)的实验结果进行了对比.

全共沉实验(A)——将配方中全部组分进行共沉淀, 其中的 SiO₂, Sb₂O₃ 与沉淀聚沉物直接搅拌均匀. 其余工艺同 C.

部分共沉实验(B)——将配方中除 ZnO 外的全部添加剂进行共沉淀, 其中 SiO₂, Sb₂O₃ 的混合与 A 相同, 其余同 C.

固相机械混合法(D)——将配方中的掺杂添加剂用机械球磨混合法进行混合, 然后再与 ZnO 进行搅拌均匀, 其余工艺同 C.

烧成获得 ZnO 压敏电阻片经过端面喷涂铝电

† 通信作者. Email: yplwang@163.com

2006-12-12 收到, 2006-12-21 定稿

极侧面涂刷高阻绝缘层后可进行电气实验测量. 分别采用直流 1mA 参考电压测量仪测量电位梯度; 用视在波前时间为 8μs, 半峰值脉冲宽度为 20μs 的 8/20 雷电流冲击波残压测试装置测量流过试品电流为 5kA 时的雷电冲击残压等; 2ms 方波电流实验装置测量试品的能量吸收能力, 能量耐受密度(W) 的计算是在单位体积上对电流电压随时间变化的积分得出的, 即 $W = \int UI dt / V$; 用日立公司制造的 S-570 型 SEM 观察试品的断口显微形貌, 了解晶粒生长、气孔及物相的分布等情况.

3 结果与讨论

籽晶分步包膜法(C)是用易水解爆成核的醋酸锑与 SiO₂ 共同作为共沉淀的核, 将易溶于水的 Mn²⁺, Co³⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Bi³⁺ 的硝酸盐进行共沉淀. 影响籽晶分步包膜新技术的因素主要有沉淀剂、分散剂、pH 值、沉淀温度、干燥方式和煅烧制度等因素^[1]. 将这些复合掺杂沉淀物洗涤后用普通干燥设备按“半干”技术将聚沉物不完全干燥, 然后进行煅烧分解可获得无团聚或弱团聚颗粒^[12].

籽晶分步包膜技术制备的 ZnO 压敏电阻片复合掺杂物与超细 ZnO 均匀混合, 制取性能优良的混合料浆, 再进行喷雾造粒使颗粒粗化, 解决了成型易分层的问题, 烧成获得优异电流-电压非线性电阻片.

经过分别对 A, B, C, D 四种工艺进行复合粉体的相关性能测试(其结果见表 1, 2)了解各工艺掺杂物对电阻片制备过程的影响.

表 1 不同工艺复合粉体的物理特性

Table 1 Physical properties of the synthesize powder of different technologies

编号	掺杂物松装密度 / (g/cm ³)	造粒料松装密度 / (g/cm ³)	造粒料平均颗粒尺寸 / μm	成型密度 / (g/cm ³)
A	0.356	0.5~0.7	25	2.3~2.5
B	0.423	0.9~1.1	80	2.8~3.0
C	0.475	1.1~1.4	100	3.1~3.3
D	—	1.4~1.6	125	3.1~3.4

表 2 不同工艺复合粉体的造粒成型特性

Table 2 Pressing properties of the synthesize powder of different technologies

编号	成型压力 / (kg/cm ²)	成型水分 / %	成型质量	成分的均匀性
A	500	4.0	差	优
B	450	2.5	中	优
C	400	1.2	良	优
D	400	1.2	良	良

显然, A 料掺杂物颗粒明显细, 导致造粒后的颗粒细, 松装密度小, 成型密度低, 还容易分层, 并且随着参与包膜沉淀物料的减少, 松装密度增加, 成型密度提高. 实验还证实混合浆料中可增加结合剂(PVA), 减少分散剂, 提高固含量. 造粒料流动性增加, 使成型含水量减小, 成型压力降低, 成型密度增加、成型质量提高.

ZnO 压敏电阻片的电流-电压特性符合(1)式^[1]:

$$I = CU^\alpha \quad (1)$$

式中 I 为流过电阻片的电流; U 为电流 I 流过时, 电阻片两端的电压; α 为非线性系数, C 为常数. 根据(1)式可以计算 ZnO 压敏电阻片的非线性系数 α 为:

$$\alpha = \frac{d \lg I}{d \lg U} \quad (2)$$

不同工艺对 ZnO 压敏电阻片电气性能的影响十分明显. 表 3 和 4 说明了不同工艺复合粉体的小电流特性和残压特性, 其中 ZnO 压敏电位梯度随不同工艺的变化而变化. 表 3 中非线性系数 α 计算的是直流 1mA 与 0.01mA 两点间的非线性指数. 表 4 中的残压比(K_I)是非线性特性的另一种表述形式, 指的是在一定波形(如本文中所指的 8/20μs 雷电流波、30/60μs 操作波、1/10μs 陡波)下通过电流为 I 时电阻片两端的电压与该电阻片 1mA 参考电压的比值. K_I 越小说明电阻片的保护特性越好. 工艺 A 制作的 ZnO 压敏电阻片电位梯度大幅度提高, 但使 0.75 倍 1mA 参考电压下的直流泄漏电流增加; 本文研究的籽晶分步包膜技术 C 和工艺 B, 不仅提高

表 3 不同工艺复合粉体的小电流特性

Table 3 Lower current properties of the synthesize powder of different technologies

编号	直流泄漏电流 / μA	最高电位梯度 / (kV/cm)	α
A	20	4.0	10
B	5	3.0	30
C	5	2.6	30
D	8	2.0	20

表 4 不同工艺复合粉体的残压特性

Table 4 Residual voltage of the synthesize powder of different technologies

工艺	A	B	C	D
8/20 5kA 残压/kV	6.60	6.97	7.23	7.48
雷电残压比, K_{L5}	1.59	1.60	1.60	1.70
30/60 1kA 残压/kV	6.25	6.66	6.86	7.12
操作残压比, K_{C1}	1.51	1.53	1.52	1.58
1/10 5kA 残压/kV	7.26	7.74	8.01	8.30
陡波残压比, K_{D5}	1.75	1.78	1.77	1.89

电位梯度,提高非线性系数 α ,而且直流泄漏电流较小,残压比(K_r)也较低.工艺 D 就是目前的传统固相机械混合工艺,用来进行对比.

图 1 和 2 分别示出了 A,B,C,D 四种工艺方法制备掺杂物复合粉体制成压敏电阻的能量耐受特性和在能量实验前后的 $8/20\mu s$ 雷电波施加 5kA 电流时电阻片两端的残压以及变化率的情况.用于避雷器的 ZnO 压敏电阻片的能量耐受特性是用 2ms 方波电流在一定幅值下耐受 18 次而不损坏进行考核.能量耐受密度(W)是单次能量吸收能力与电阻片的体积之比而得到的. W 越高说明电阻片的能量吸收能力越强.由图 1 和 2 可知,工艺 C 获得的电阻片的能量耐受密度可达 $270J/cm^3$,而且在能量耐受实验前后的残压变化率小于 0.5%.(图中各工艺的烧结温度分别为 A: $1100^\circ C$, B: $1150^\circ C$, C: $1150^\circ C$, D: $1200^\circ C$).

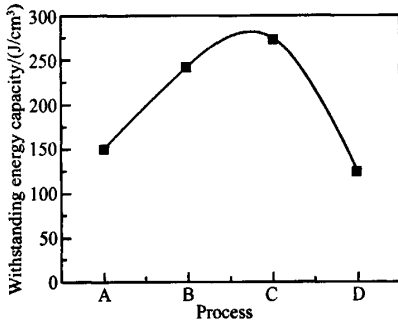


图 1 不同工艺能量耐受特性

Fig. 1 Withstanding energy capacity of different technologies

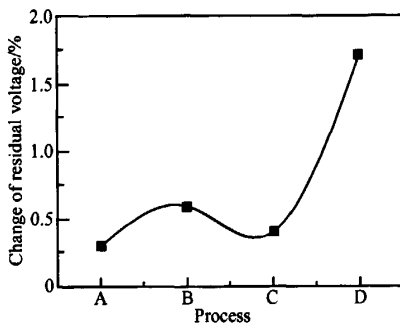


图 2 不同工艺能量耐受前后残压的变化率

Fig. 2 Change of residual voltage of different technologies

表 5 给出了 A,B,C,D 不同工艺电阻片的电位梯度与烧结温度和烧成电阻片的晶粒尺寸之间的关系.ZnO 压敏电阻片的电位梯度(E)与其晶粒、晶界生长有关.显微结构中晶粒细小,气孔均匀,晶界

细长时其电位梯度就高.ZnO 压敏电阻片的电位梯度符合(3)式:

$$E = N(V_{gb} + V_g) \quad (3)$$

式中 E 是电位梯度; N 是单位厚度的晶界数; V_{gb} 为单个晶界电压; V_g 为单个晶粒电压.

按照单个晶粒电压很小与晶界电压约 3V 相比可以忽略^[3],经计算表 5 数据说明,实验电阻片的电位梯度与晶粒尺寸两者的关系基本符合(3)式.由此我们可知,只有将晶粒做小,才能提高 ZnO 压敏电阻片的电位梯度.但还要保证显微结构的均匀性,才能提高电阻片的能量耐受能力^[13,14].

表 5 不同工艺电阻片晶粒尺寸比较

Table 5 Compare of grain size of the elements of different technologies

编号	晶粒尺寸/ μm	烧结温度/ $^\circ C$	电位梯度/(V/cm)
A	8	1100	4.0
B	10	1150	3.0
C	12	1150	2.6
D	15	1200	2.0

图 3 是用日本日立公司生产的 S-570 电子扫描显微镜观察的 A,B,C,D 工艺制作的电阻片断面在二次电子下的形貌图.由图中可以明显观察到,工艺 A 的晶粒最细小,其中最大晶粒与最小晶粒相比约为 3~4 倍;工艺 D 晶粒最粗大,其中最大晶粒与最小晶粒相比约为 2~3 倍;而且两者气孔较多,分布也不均匀,显然显微结构的均匀性较差;导致能量耐受能力较低.工艺 B 和 C 晶粒较小,其中最大晶粒与最小晶粒相比约为 1~1.5 倍,特别是后者,气孔细小且分布结构明显均匀,因此能量耐受能力最高.

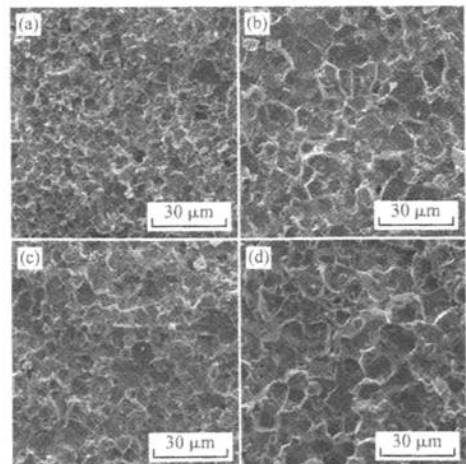


图 3 SEM 断面形貌的对比 (a)工艺 A;(b)工艺 B;(c)工艺 C;(d)工艺 D

Fig. 3 Compare fracture micrography of SEM

4 结论

采用籽晶分步包膜新技术制备均匀掺杂物复合粉体, 再与 ZnO 混合进行喷雾造粒, 使 ZnO 压敏电阻片从添加剂复合粉体的微观均匀性、电阻片宏观成型均匀性、烧结电阻片微观结构均匀性及压敏电阻片的宏观电气性能全面提高。获得了电位梯度 2.6kV/cm, 能量耐受密度为 270J/cm³ 的高性能 ZnO 压敏电阻片。为研究提高 ZnO 压敏电阻片电位梯度和能量吸收能力以提高金属氧化物避雷器的可靠性、安全性及小型化提供了新的途径。

参考文献

- [1] Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn J Appl Phys*, 1971, 10: 736
- [2] Levinson L M, Philipp H R. Zinc oxide varistors—a review. *American Ceramic Society Bulletin*, 1986, 65: 1817
- [3] Gupta T K. Application of ZnO oxide varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73: 1817
- [4] Hama M, Ishizaka H, Shimizu J, et al. Development of advanced built-in surge arresters for distribution system with new zinc-oxide element. *IEEE Trans Power Delivery*, 2001, 16(4): 576
- [5] Lauf R J. Fabrication of high-field zinc oxide varistors by sol-gel processing. *American Ceramic Society Bulletin*, 1984, 63(2): 278
- [6] Hishita S, Yao Y, Shiasaki S. Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(2): 338
- [7] Sossina M H, Johnson D W Jr, Wiseman G H. Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(10): 2004
- [8] Shichimiya S, Yamaguchi M, Furuse N. Development of advanced arresters for gis with new zinc-oxide elements. *IEEE Trans Power Delivery*, 1998, 13(2): 465
- [9] De Sousa V C, Morelli M R, Kiminami R H G. Combustion processing the synthesis of ZnO-Bi₂O₃. *Ceramics International*, 2000, 26: 561
- [10] Sonder E, Quinby T C, Kinser D I. ZnO varistors made from powders produced using a preprocess. *American Ceramic Society Bulletin*, 1985, 64(4): 1995
- [11] Wang Yuping, Li Shengtao. Effect of improvement of chemical synthesis process on composite power for ZnO varistors. *Insulators and Surge Arrestors*, 2004; 20 (in Chinese) [王玉平, 李盛涛. 化学合成法改进对 ZnO 压敏电阻片复合粉体的影响. *电瓷避雷器*, 2004; 20]
- [12] Wang Yuping, Li Shengtao. Effect of dewatering regime on particle aggregation of synthetic additive for ZnO varistors. *Insulators and Surge Arrestors*, 2005; 20 (in Chinese) [王玉平, 李盛涛. 干燥制度对 ZnO 压敏电阻片复合添加剂颗粒团聚的影响. *电瓷避雷器*, 2005; 20]
- [13] Inada M. Formation mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics. *Jpn J Appl Phys*, 1980, 19(3): 409
- [14] Senda T, Bradt R C. Grain growth of zinc oxide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(6): 1296

Property of ZnO Varistors Prepared by Fractional Precipitation on Seed Materials

Wang Yuping^{1,2,*}, Li Shengtao², and Zhang Mingcai³

(1 Xi'an Electroceramic Research Institute, Xi'an 710077, China)

(2 State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3 China Xi'an Electric Group, Xi'an 710077, China)

Abstract: The method of fractional precipitation on seeds is used to manufacture calcined additive powders. The properties of the powders are compared with those prepared by three other methods. It was observed that when the sediments were dried by the "half-dry" method via calcination in the range of 600 to 650°C. The calcined powders of the additives obtained have either no agglomeration or little agglomeration of the particles. The influence of the additive powders on spray dried granules and their forming are also studied. Eventually ZnO varistors with a voltage gradient of 2.6kV/cm and an energy handling capability of 270J/cm³ are achieved.

Key words: ZnO varistors; fractional precipitation; voltage gradient; energy absorption

PACC: 8120E

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0312-04

* Corresponding author. Email: yplwang@163.com

Received 12 December 2006, revised manuscript received 21 December 2006