

沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响*

王辉¹⁾ 蔺家骏¹⁾ 何锦强¹⁾ 廖永力²⁾ 李盛涛^{1)†}

1) (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

2) (南方电网科学研究院有限责任公司, 广州 510080)

(2012年8月21日收到; 2013年7月2日收到修改稿)

研究了不同沉淀剂 (NH_4HCO_3 和 NaOH) 对共沉淀法制备的 ZnO 压敏陶瓷性能的影响. 结果表明: 不同的沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷的微观结构及电气性能有明显的影响. 其中陶瓷微观结构的变化主要由沉淀剂本身的性质引起; 而电气性能的改变除了与微观结构相关外, 主要受不同沉淀剂对陶瓷晶界势垒参数的影响; 此外, 沉淀剂 NaOH 引入的 Na^+ 作为施主杂质离子掺杂 ZnO 压敏陶瓷, 增加晶粒中的自由电子浓度, 因此本征缺陷 (锌填隙和氧空位) 浓度受到抑制, 而锌填隙浓度相对于氧空位而言对施主离子掺杂更为敏感. 由此, 采用共沉淀法制备 ZnO 压敏陶瓷粉体时, 沉淀剂种类的选择很重要, 即使微量的杂质也会引起压敏陶瓷性能的较大改变, 应尽可能避免杂质离子的引入.

关键词: ZnO 压敏陶瓷, 缺陷结构, 沉淀剂, 介电性能

PACS: 61.72.-y, 61.72.J-, 61.72.S-, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.62.226103

1 引言

ZnO 压敏陶瓷在高压电力系统的避雷器和低压电子的压敏电阻器中的应用相当广泛, 其应用范围几乎涵盖了所有电力设备和电子设备. 除了多层片式压敏电阻器以外, ZnO 压敏陶瓷基本上是按照传统陶瓷的工艺方法制备. 近年来, 随着对 ZnO 压敏陶瓷性能要求的不断提高, 为了从根本上改善材料成分的均匀性, 研究了各种工艺方法制备添加剂混合粉料, 虽然取得一些成效, 但尚未见到规模化生产的报道. 这些研究期望达到合成成分高度均匀、可控颗粒形状与尺寸超细, 以制备综合性能优异的陶瓷材料的目的^[1-4].

化学共沉淀法作为提高陶瓷体均匀性常采用的一种湿化学法, 可以通过离子间的相互反应, 沉淀出制备 ZnO 压敏陶瓷的前驱粉料, 改善粉体混合均匀性^[5,6], 为形成微观结构均匀的 ZnO 压敏电阻陶瓷烧结体创造了前提条件, 进而可提高电位梯度

和通流能量. 影响化学共沉淀反应的条件较多, 如沉淀剂的 pH 值、沉淀剂的种类等会影响粉料性能的稳定性. 沉淀剂的作用是为共沉淀反应提供阴离子以使掺杂金属阳离子完全沉淀, 不同的沉淀剂对粉料性能的影响不同. 为了制备性能优异的 ZnO 压敏陶瓷, 选择一种合适的沉淀剂至关重要^[7-10]. 本文主要采用了两种沉淀剂: NH_4HCO_3 和 NaOH . 其中 NH_4HCO_3 为碱式碳酸盐, 呈现弱碱性 (pH 值为 8.2—8.4), 属于缓冲型溶液, 在反应过程中 pH 值变化缓慢, 有利于产生混合均匀的沉淀粉料, NH_4^+ 易分解不会引入杂质; NaOH 是一种强碱性物质, 可以使溶液起始 pH 值较大, 同时也可以使混合溶液中的金属离子易于同时满足沉淀条件, 减小分步沉淀的可能性, 但有可能引入 Na^+ .

本文分别采用 NH_4HCO_3 和 NaOH 两种沉淀剂制备 ZnO 压敏陶瓷粉料, 对粉料及烧结后压敏陶瓷进行了微观及电气性能的研究, 并利用宽带介电谱研究了沉淀剂引入 Na^+ 对 ZnO 压敏陶瓷本征缺陷结构的影响.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972118) 和中国南方电网公司科技项目 (批准号: K-KY2012-002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn

2 样品制备与测试

本文采用共沉淀法制备氧化锌压敏陶瓷样品. 将 ZnO 溶解于硝酸中, 按配比要求将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (纯度 >99%) (97 mol%), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 >99.5%) (0.5 mol%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度 >99%) (0.5 mol%), MnCO_3 (纯度 >99%) (0.5 mol%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度 >99%) (0.5 mol%) 溶解于浓度为 30% 的硝酸溶液中. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 易发生水解反应, 生成次硝酸铋 ($(\text{BiO})\text{NO}_3$) 沉淀, 故采用 30% 的硝酸溶液抑制水解. 同样, $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (1 mol%) 易水解生成难溶性 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ 和醋酸, 溶解时采用浓度为 99.5% 的醋酸溶液. 然后加入配置好的沉淀剂. pH 值是影响共沉淀反应的重要因素, 在反应过程中控制溶液 $\text{pH} = 7-8$ ^[11,12], 不仅可使溶液中阳离子的损失量最少, 化学计量比更加准确, 而且可使粉料沉淀均匀, 减少分层现象. 将沉淀制得的前驱物多次清洗后干燥, 在 600°C 煅烧 2 h. 煅烧后的粉体经造粒、干压、成型后在 1050°C 烧结 2 h 成瓷. 瓷片两面被金电极以备测试. ZnO 陶瓷片的 X 射线衍射 (XRD) 谱如图 1 所示. 得到的 ZnO 陶瓷主晶相为 ZnO 相, 占有晶相的 90% 左

右, ZnO 晶粒间的晶界相为富铋晶界相以及尖晶石相, 各种添加剂在晶界处偏析构成 ZnO 陶瓷的晶界. 使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体和陶瓷表面的微结构. 使用 Novocontrol 宽频介电谱仪测试介电谱, 外接法测量试样 $I-V$ 特性.

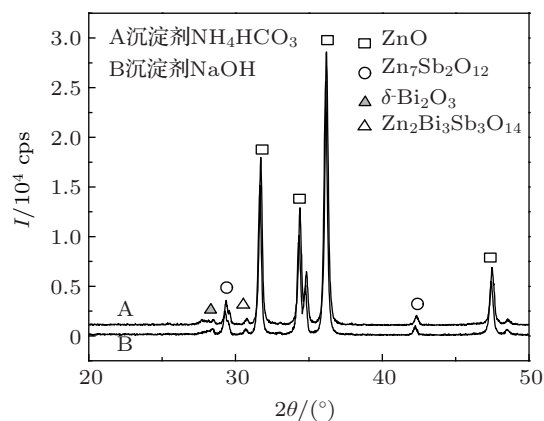


图 1 ZnO 陶瓷 XRD 谱图

3 实验结果与分析

3.1 微观结构

由图 2 可知, 采用不同沉淀剂制备的粉体

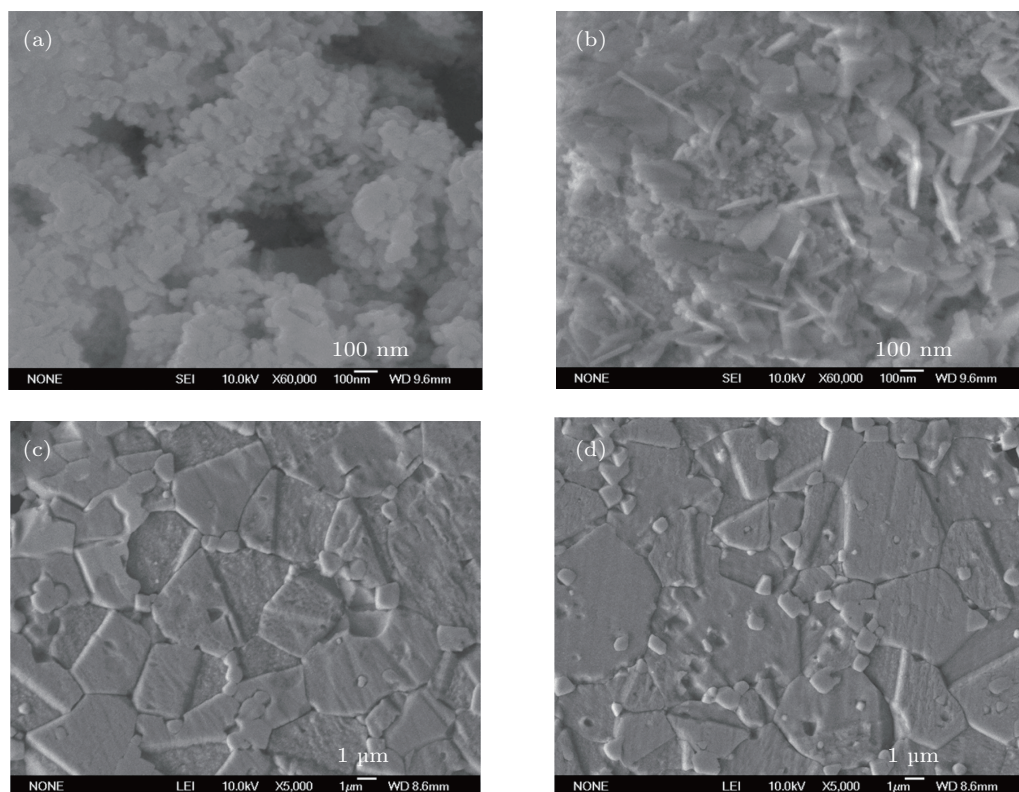


图 2 ZnO 的前驱粉及烧结后的陶瓷 SEM 图 (a), (c) NH_4HCO_3 ; (b), (d) NaOH

(600°C 煅烧) 以及烧结后的瓷体微观形貌有着明显的区别. 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的粉料煅烧后呈类球状, 颗粒大小均匀, 颗粒尺寸 50—100 nm, 烧结后的瓷体晶粒大小均匀 (~5.0 μm), 形状规则. 以 NaOH 为沉淀剂制备的粉料煅烧后呈针状和颗粒状, 且两种形态的颗粒粒径相差较大 (20—200 nm), 烧结后的瓷体晶粒大小亦不均匀, 除平均粒径约 3.8 μm 的晶粒外, 还有部分小晶粒 (0.2—0.5 μm). 这种微观差别主要是由沉淀剂本身的性质所致. 由 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备得到的前驱粉料为碱式碳酸盐的水合物, 粉料形貌受水合分子影响较大; 煅烧时, 前驱粉料开始剧烈分解, 生成 CO_2 和水分子逸出粉体中, 从而产生较大的爆破作用, 使得粉料分解彻底, 粒径均匀, 烧结后的陶瓷微观结构较为均匀. 而由 NaOH 为沉淀剂制备得到的前驱粉料为氢氧化物, 粉料形貌不易受水分子影响; 煅烧时, 前驱粉体在煅烧过程中分解平缓, 烧结后的陶瓷晶粒尺寸差别较大.

3.2 电气性能

在室温下测试样品的压敏特性, 如图 3 所示. 利用下式计算非线性系数: $\alpha = \lg(I_2/I_1)/\lg(U_2/U_1)$, 式中, U_1 和 U_2 分别为电流在 I_1 和 I_2 下的电压, 这里取 $I_1 = 0.1 \text{ mA}$, $I_2 = 1.0 \text{ mA}$. 电位梯度 $E_{1\text{mA}}$ 表示单位厚度的压敏电压, $E_{1\text{mA}} = U_{1\text{mA}}/D$, D 为压敏陶瓷片的厚度. U_{gb} 为每个晶界层的击穿电压, $U_{\text{gb}} = U_{1\text{mA}}d/D$, d 为 ZnO 颗粒的平均大小, 通过截线法对自由表面的 SEM 图计算, 结果如表 1 所示.

表 1 ZnO 压敏陶瓷片的性能

沉淀剂	$d/\mu\text{m}$	$E_{1\text{mA}}/\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$	$I_i/\mu\text{A}$	α	U_{gb}/V
NH_4HCO_3	4.10	430.7	0.36	62.2	1.77
NaOH	3.79	819.9	25.3	12.8	3.11

由图 3 和表 1 可以看出, 以 NaOH 为沉淀剂制备的压敏陶瓷与 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的压敏陶瓷相比, 电位梯度较高, 但同时其电阻片漏电流较大, 非线性系数较差. ZnO 压敏陶瓷的电位梯度与晶粒、晶界的数量关系十分密切. ZnO 压敏陶瓷电位梯度主要由 ZnO 微观结构决定. 晶粒越小, 压敏电压就越高, 晶粒的细小化可以提高 ZnO 压敏

陶瓷电位梯度. 以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷中小尺寸晶粒占一定比例, 由此导致电位梯度的增加. 电流流过 ZnO 压敏陶瓷时, 主要是晶界层发热, 而 ZnO 晶粒有散热作用, 因此, 吸收能量的能力与晶粒热容量有密切的关系; 若晶粒尺寸差别较大, 则陶瓷内各部分的单位厚度压敏电压分布也不均匀, 电流主要流过大晶粒, 造成电流局部集中, 漏电流增大.

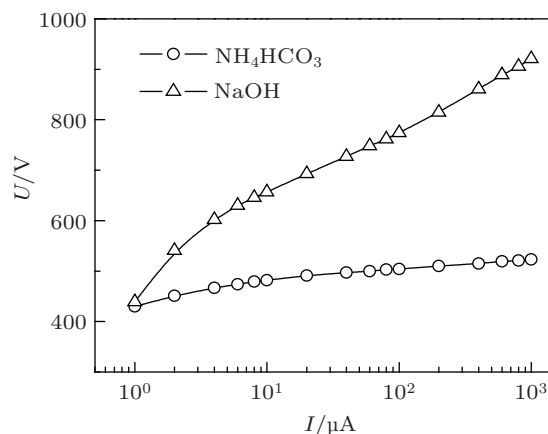


图 3 不同沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷 I - V 特性

陶瓷. 在小电流区, ZnO 压敏陶瓷的 I - V 关系具有欧姆特性, 且与温度有密切关系, 如图 4 所示.

小电流区的导电过程可用肖特基势垒的热电子发射定律来描述, 其电流的密度公式为

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta\sqrt{E}}{kT}\right), \quad (1)$$

式中 β 为常数, J 为电流密度, T 为绝对温度, Φ_B 为晶界势垒高度, E 为电场强度, k 为玻尔兹曼常数, A 为 Richardson 常数. 在各温度点下, 绘出 $\ln J - \sqrt{E}$ 曲线, 选取其中的小电流部分, 在恒压下 ($E = 0$) 得到电流 J_0 . 从该曲线的直线拟合线与 $\ln J$ 轴的交点求出该温度点下的 $\ln J_0$ 值, 然后绘出 $\ln J_0 - 1/T$ 曲线, 从该曲线的斜率就能求出 Φ_B [13,14]. 如图 3 中的插图所示, Φ_B 值分别为 1.24 eV 和 1.15 eV. 势垒高度可以用以下公式表示:

$$\Phi_B = e^2 N_S^2 / 2\epsilon_0 \epsilon N_D, \quad (2)$$

式中 e 为电子电荷, N_S 为晶界电子态密度, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为相对介电常数 (ZnO 为 8.5), N_D 为 ZnO 晶粒施主浓度.

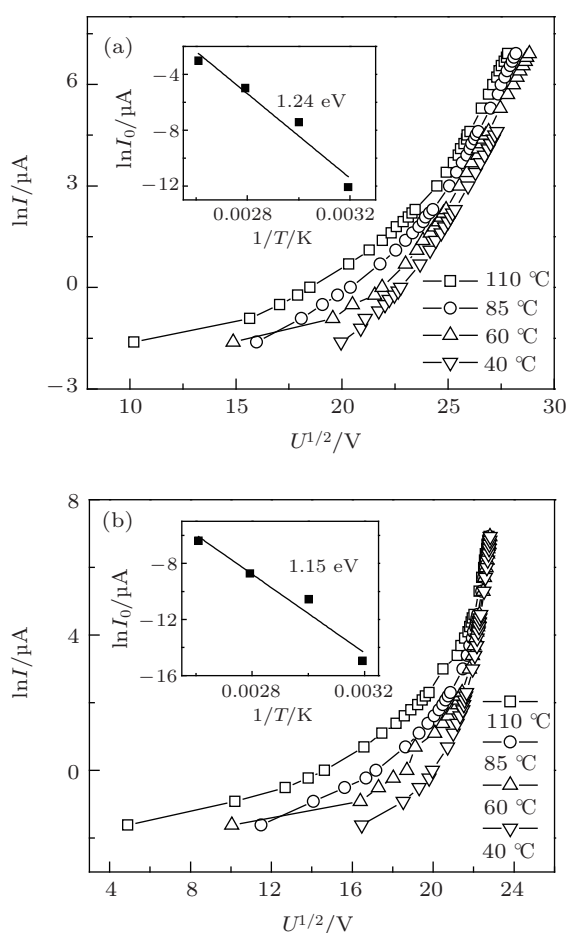


图4 不同沉淀剂制备的压敏陶瓷 $\ln I_0$ - $1/T$ 变化曲线及势垒高度 (a) NH_4HCO_3 ; (b) NaOH

ZnO 具有六方晶系纤锌矿结构, Zn 占据一半的四面体空隙, 所有的八面体空隙和一半的四面体空隙是空的, 所以容易引入外部杂质. 作为沉淀剂的 NaOH 溶液引入了 Na^+ , 即便多次清洗也不易彻底清除, 部分 Na^+ 仍残留在沉淀物中. Na^+ 的离子半径为 1.02 \AA , 略大于 Zn^{2+} 离子半径 (0.74 \AA), 而小于 ZnO 的间隙半径 (1.88 \AA). 因此 Na^+ 在 ZnO 晶格中起两性掺杂的作用, 即它可以占据晶格位置, 也可以处于填隙位置. Na^+ 含量很小时, Na_i^{\bullet} (填隙) 较 Na'_{Zn} (替位) 更占优势^[15]. 从 (1) 式可知, 势垒高度主要由 N_S 和 N_d 决定. 以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷中残余 Na^+ 进入晶格形成填隙离子, 由此引起施主浓度 N_d 增加, 势垒高度 Φ_B 下降^[16]. 处在填隙位置的微量 Na^+ , 作为施主释放电子 ((3) 式), 使得 ZnO 压敏陶瓷电导率增大, 由此非线性系数减小. 由小电流区计算得到的势垒高度的变化, 可以说明杂质 Na 离子对氧化锌陶瓷晶界的电气性能产生了一定影响. 氧化锌压敏陶瓷是晶界主导型材料, 晶界的电气性能具有决定性能的作用. 由此

得到, 即便微量的 Na^+ 也会对氧化锌压敏陶瓷的电气性能产生一定的影响, 因此在采用共沉淀法合成氧化锌压敏陶瓷时, 选用无杂质元素引入的沉淀剂对陶瓷电气性能的稳定性十分重要.



3.3 缺陷结构

通过上面的研究可知不同的沉淀剂对 ZnO 陶瓷微观结构和电气性能有很大的影响, 其影响方式是通过改变晶界势垒参数 (如势垒高度) 来实现的, 而势垒的变化与耗尽层有密切的关系. 进一步而言, 耗尽层的产生又是 ZnO 陶瓷本征浅施主能级电离的直接结果. 所以, 为了从根本上说明不同沉淀剂对 ZnO 陶瓷性能的微观影响机制, 必须考察它们对 ZnO 陶瓷本征缺陷结构的影响.

ZnO 压敏陶瓷是一种典型的非化学计量比金属氧化物半导体陶瓷, 由于自身的非化学计量比, 其本身就存在浅施主能级 Zn_i , V_O 和受主能级 V_{Zn} . 由于本征施主杂质密度远大于本征受主杂质密度, 所以 ZnO 材料一般是 n 型半导体且难以转化成 p 型. 李盛涛等^[17] 通过简单体系和复杂体系宽温度范围内的介电测量提出, ZnO 的本征施主点缺陷、氧空位 (V_O) 和填隙锌 (Zn_i) 可以同时共存于 ZnO 中, 并采用介电谱的方式表征了由这两个缺陷结构引起的松弛峰. 不同的制作工艺和沉淀剂会对点缺陷产生不同的作用, 从而影响介电测量的结果. 图 5 为采用不同合成方法及不同共沉淀剂合成的 ZnO 压敏陶瓷在不同温度下的介电损耗谱, 图中插图为对不同温度下相应损耗峰值进行拟合后采用 Arrhenius 公式计算出的活化能.

图 5(a) 是由传统固相法制备的 ZnO 压敏陶瓷的介电损耗谱, 在测试频率范围内 (10^{-1} — 10^7 Hz) 出现了两个损耗峰, 低频下出现 A 峰, 高频下出现 B 峰, 计算得到 A 峰的活化能为 0.376 eV , B 峰的活化能 0.289 eV . 研究认为, A 峰、B 峰是 ZnO 本征缺陷的松弛运动在外电场下所形成的特征峰^[17-19], 分别对应于本征缺陷氧空位和锌填隙的电子松弛过程. 图 5(b) 是以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷的介电损耗谱, 在测试频率范围也出现了两个损耗峰, 对应的活化能分别为 0.332 eV (A 峰) 和 0.259 eV (B 峰); 图 5(c) 是以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷的介电损耗谱, 只出现了一个损耗峰, 对应的活化能为 0.357 eV (A 峰). 对比发现,

三种试样中 A 峰对应的活化能大小相似,基本上在 0.36 eV 附近,以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷的 B 峰活化能与固相法制备的 ZnO 压敏陶瓷 B 峰相近,约为 0.26 eV. 在图 5(c) 中,以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷的 B 峰没有被观察到. 这是因为,残留的 Na^+ 的离子半径小于 ZnO 的间隙半径,少量的 Na^+ 较容易进入 ZnO 晶格中形成填隙离子(此处为填隙钠 Na_i^+),从而减少了许多有利的填隙位置,造成填隙锌 Zn_i^\bullet 减少,由此就会引起 B 峰的削弱或消失.

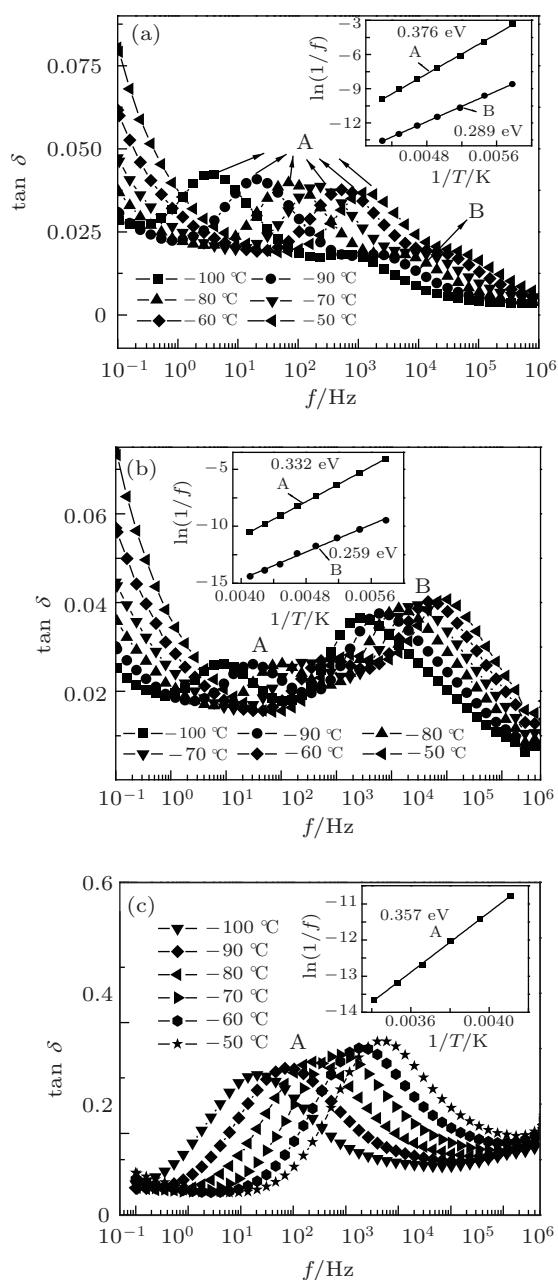


图 5 ZnO 压敏陶瓷在不同温度下的介电损耗谱 (a) 固相法; (b) NH_4HCO_3 为沉淀剂; (c) NaOH 为沉淀剂

对比固相法和共沉淀法制备的 ZnO 压敏陶瓷介电谱中损耗峰 A 和 B 的大小,可以发现固相法制备的 ZnO 压敏陶瓷 A 峰最高,共沉淀法制备的 ZnO 压敏陶瓷 A 峰较低. 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷 B 峰最高,固相法制备的 ZnO 压敏陶瓷 B 峰较低,以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷 B 峰消失.

对于 ZnO 压敏陶瓷中的本征缺陷浓度与杂质离子,我们得到以下观点:

- 1) 施主杂质离子掺杂 ZnO 压敏陶瓷,增加了晶粒中的自由电子浓度,因此本征缺陷浓度受到抑制,而锌填隙浓度相对于氧空位而言对施主离子掺杂更为敏感;
- 2) 采用共沉淀法制备 ZnO 压敏陶瓷,相对于传统固相法而言,纯度更高,杂质含量更少;
- 3) 氧化锌压敏陶瓷中氧空位和锌填隙的缺陷浓度存在一定的比例关系,相互影响制约,并对氧化锌压敏陶瓷的电气性能有重要的影响. 而对于这两种缺陷浓度与性能的关系量化,需要进一步的研究.

依据以上三点对图 5 进行分析. 首先,以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷无元素杂质引入,因此代表本征锌填隙的损耗峰 B 较高. 而锌填隙浓度的增加抑制了氧空位缺陷的浓度,所以损耗峰 A 较低. 同理,由于固相法制备的 ZnO 压敏陶瓷杂质较多, B 峰较低,而 A 峰就会增高. 其次,沉淀剂引入的杂质 Na 离子占据填隙位置从而减少了锌填隙的有利位置,多余 Zn_i^\bullet 在晶粒外和氧结合形成新的晶格, B 峰消失, A 峰会增高. 但由于杂质离子对本征缺陷浓度的抑制,因此 A 峰增高得不多. 此外,同一温度下的特征峰对应的频率与工艺过程和共沉淀剂的关系不大.

4 结论

本文采用六元掺杂配方,利用共沉淀法制备 ZnO 压敏陶瓷片,对采用不同的沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷片的显微结构和电性能等进行测试和分析. 得到如下结论:

- 1) 利用共沉淀法制备 ZnO 压敏陶瓷片中,沉淀剂的选择是非常重要的,在保证制备的粉料均匀、颗粒细小的同时,还要避免引入影响压敏陶瓷性能的杂质离子;

2) 不同沉淀剂由于本身性质的差别对陶瓷的微观结构产生影响,以 NaOH 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸差别较大,存在部分小尺寸晶粒,微观结构不均匀,由此造成电位梯度相对较高,漏电流较大,残留的杂质离子 Na^+ 填隙形式存在,降低势垒高度,进而影响陶瓷的电性能;

3) Na_i^\bullet 作为施主杂质离子掺杂 ZnO 压敏陶瓷,增加晶粒中的自由电子浓度,抑制了本征缺陷的浓度,锌填隙浓度相对于氧空位而言对施主离子掺杂更为敏感;

4) 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂制备的 ZnO 压敏陶瓷微观结构均匀,漏电流较小,非线性也较好.

- [1] Li S T 1998 *Insulators and Surge Arresters* **163** 42 (in Chinese) [李盛涛 1998 电瓷避雷器 **163** 42]
- [2] Levinson L M, Philipp H R 1986 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** 639
- [3] David R C 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 485
- [4] Li S T 1990 *Ph. D. Dissertation* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University) (in Chinese) [李盛涛 1990 博士学位论文 (西安: 西安交通大学)]
- [5] Li C, Li Z Q, Peng Z D 2000 *J. Functional Mater.* **31** 180 (in Chinese) [李春, 李自强, 彭忠东 2000 功能材料 **31** 180]
- [6] Chen Y F, Tang M T, Zhang B P, Yang S H 2004 *Electron. Component. Mater.* **23** 23 (in Chinese) [陈艺锋, 唐谟堂, 张保平, 杨声海 2004 电子元件与材料 **23** 23]
- [7] Milosevic O, Vasovic D, Poleti D, Karanovic L J, Petrovic V, Uskokovic D 1989 *Ceram. Trans.* **3** 395
- [8] Karak S Y, Lee W E 1994 *Briti. Cerm. Trans.* **93** 65
- [9] Tran H V 1989 *Ceram. Trans.* **3** 420
- [10] Yuan F L, Ling Y B, Li J L, Ji Y Z 1998 *J. Inorganic Mater.* **13** 171 (in Chinese) [袁方利, 凌远兵, 李晋林, 季幼章 1998 无机材料学报 **13** 171]
- [11] Peng Z D, Yang J H, Zou Z, Liu Y X, Li Z Q 1999 *J. Inorganic Mater.* **14** 733 (in Chinese) [彭忠东, 杨建红, 邹忠, 刘业翔, 李自强 1999 无机材料学报 **14** 733]
- [12] Yan G Q, Xie K X, Mo Z R, Lu Z L, Zou W Q, Wang S, Yue F J, Wu D, Zhang F M, Du Y W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1237 (in Chinese) [严国清, 谢凯旋, 莫仲荣, 陆忠林, 邹文琴, 王申, 岳凤娟, 吴镡, 张凤鸣, 都有为 2009 物理学报 **58** 1237]
- [13] Brankovic Z, Brankovic G, Poleti D, Varela J A 2001 *Ceram. Intern.* **27** 115
- [14] Pianaro S A, Bueno P R, Olivi P 1997 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 634
- [15] Gupta T K, Miller A C 1988 *J. Mater. Res.* **3** 745
- [16] Cheng P F, Li S T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4253 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛 2006 物理学报 **55** 4253]
- [17] Cheng P F, Li S T, Li J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187302 (in Chinese) [成鹏飞, 李盛涛, 李建英 2012 物理学报 **61** 187302]
- [18] Fu H, Chen Z W, Shi B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 850 (in Chinese) [傅函, 陈志维, 石滨 1996 物理学报 **45** 850]
- [19] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛, 成鹏飞, 赵雷, 李建英 2009 物理学报 **58** 523]

The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics*

Wang Hui¹⁾ Lin Jia-Jun¹⁾ He Jin-Qiang¹⁾ Liao Yong-Li²⁾ Li Sheng-Tao¹⁾†

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

2) (Electric Power Research Institute, CSG, Guangzhou 510080, China)

(Received 21 August 2012; revised manuscript received 2 July 2013)

Abstract

The effects of different precipitants (NH_4HCO_3 and NaOH) on the performances of ZnO varistor ceramics which were prepared by coprecipitation method were analyzed. There are noticeable influences for different precipitants to the microstructure and electrical performances of ZnO varistor ceramics. The change of microstructure is caused by the properties of precipitants themselves while the change of electrical performance is caused by the influence of precipitants to the grain boundary potential barrier properties. Besides, the donor impurity ion Na^+ introduced by NaOH in the ZnO varistor ceramic will increase the free electron concentration in the grain. So the densities of intrinsic defects (zinc interstitial and oxygen vacancy) are restrained. The density of zinc interstitial is more sensitive to donor impurity ions compared with oxygen vacancy. Therefore the choice of precipitant is important when using coprecipitation method to prepare the powder of ZnO varistor ceramics. Even little impurity ions will result in the obvious change of the performance of varistor ceramics. The impurity ions should be avoided in the powder of ZnO varistor ceramics.

Keywords: ZnO varistor ceramics, defect structure, precipitant, dielectric properties

PACS: 61.72.-y, 61.72.J-, 61.72.S-, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.62.226103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972118) and China Southern Power Grid Project of Science and Technology (Grant No. K-KY2012-002).

† Corresponding author. E-mail: sli@mail.xjtu.edu.cn