第 50 卷 第 2 期：621-633　　高电压技术　　Vol.50, No.2: 621-633
2024 年 2 月 29 日　　High Voltage Engineering　　February 29, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20230012

现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化研究进展

武康宁，程卓林，李　柔，李建英，李盛涛
（西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室，西安 710049）

摘　要：现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化功耗随时间持续降低，完全不同于功耗不断上升的传统老化现象，给基础老化理论和工程应用均带来了巨大挑战。这种反常的老化现象已经超出了经典离子迁移老化理论的范畴，其非阿雷尼乌斯特征也使实际状态评估和寿命预测难以开展。文中详述了现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化及恢复特征：正向伏安特性在直流老化后存在“交叉”现象；老化过程可逆，试样充分恢复后能达到其未老化状态。离子重排(donor ion redistribution, DIR)老化模型可合理解释氧化锌压敏陶瓷的直流老化现象。氧化锌压敏陶瓷的老化功耗取决于界面态消耗与耗尽层离子“U”型分布之间的竞争，前者导致功耗上升而后者有利于功耗降低。稳定型氧化锌压敏陶瓷的势垒界面态在高温、缺氧气氛等条件下不能保持稳定，其原本下降的功耗也能转变为不断上升。此外，广为应用的功耗(泄漏电流)具有显著的电压依赖特性，并不能反映氧化锌压敏陶瓷真实的老化状态，反向老化系数则有望成为一种有效的老化状态表征参数。通过深化现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化现象、老化机制及状态评估的认识，本文旨在推进我国高性能氧化锌压敏陶瓷生产制造和高端避雷器发展。
关键词：氧化锌；压敏电阻；老化；过电压保护；避雷器；状态评估

Research Progress in DC Aging of Modern Stable ZnO Varistor Ceramics

WU Kangning, CHENG Zhuolin, LI Rou, LI Jianying, LI Shengtao
(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Power loss of modern stable ZnO varistor ceramics steadily decreases during the DC aging, which completely differs from the continuous increase in power loss of traditional instable ones. The anomalous aging phenomenon is beyond current understandings of classic ion migration model, and the non-Arrhenius aging characteristic makes condition assessment and life prediction unavailable. This paper reviews the aging and recovering characteristics of modern stable ZnO varistor ceramics. "Crossover" phenomena of the current-voltage characteristics in the forward direction are observed in the aged samples. Moreover, the aging is reversible because aged samples can recovery to their initial states. These aging phenomena can be well explained by the donor ion redistribution (DIR) model, which ascribes the power loss to the competition between consumption of interface states and "U"-shape distribution of donors in depletion layers. The former leads to increase in power loss while the latter leads to decreasing power loss. Stable ZnO varistor ceramics can turn into instable ones if their interface states cannot maintain stable at higher temperatures or in oxygen-deficient atmosphere. In addition, the widely employed power loss is voltage-dependent so that it is not an intrinsic condition assessment parameter for ZnO varistor ceramics. Instead, reverse aging coefficient is a potential assessment parameter. By deepening the understandings on the aging phenomena, aging mechanisms, and condition assessment, this paper aims to promote the manufacture of high-performance ZnO varistor ceramics, as well as the development of advanced arresters.
Key words: ZnO; varistor; aging; overvoltage protection; arrester; condition assessment

0　引言

以氧化锌压敏陶瓷为核心的金属氧化物避雷器是保护电力系统免受过电压侵害的重要设备[1-2]。避雷器通常与电力设备并联接入电力系统，钳制电力系统的电位及吸收冗余能量。氧化锌压敏陶瓷的性能，直接关系到电力系统的过电压水平，决定着主要电力设备的绝缘水平，影响着电力系统的安全可靠性[3-5]。避雷器在长期服役过程中不断承受着系统电压，氧化锌压敏陶瓷不可避免地发生老化，可能导致避雷器性能劣化甚至失效。因此，氧化锌压敏陶瓷的老化特性及其机制，一直以来是学者研究

基金资助项目：国家自然科学基金(52107027；51937008)；中国博士后基金(2022M722513)；电力设备电气绝缘国家重点实验室中青年基金(EIPE22310)。
Project supported by the National Natural Science Foundation of China (52107027, 51937008), China Postdoctoral Science Foundation (2022M722513), State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment (EIPE22310).

的焦点之一[6-11]。

与大多数电工材料类似[12-17]，氧化锌压敏陶瓷的老化往往表现为其电气性能的劣化，如非线性系数下降，击穿电压降低，泄漏电流上升等[10-11,18]。氧化锌压敏陶瓷在服役过程中，其功耗通常不断增大，温度不断升高，直到发生热崩溃、穿孔、炸裂等[19]。以此老化现象为基础，学者们对氧化锌压敏陶瓷的老化开展了大量研究，建立了离子迁移、氧解吸附等理论模型[11,20-22]，提出了基于泄漏电流等特征参量的在线监测、状态评估及寿命预测的理论、方法和标准[23-24]。

不可否认，早期的氧化锌压敏陶瓷基本都满足上述老化规律[25-26]。然而随着生产制造技术的快速发展[27]，氧化锌压敏陶瓷的老化功耗不再一成不变地上升。国际大电网会议(CIGRE)曾对全球主流厂商生产的氧化锌压敏陶瓷的老化功耗进行统计，发现现代氧化锌压敏陶瓷的功耗随老化时间不仅不上升，甚至可以持续不断地下降[6, 8-9]，表现出与传统氧化锌压敏陶瓷截然相反的老化现象。基于传统功耗上升现象所建立的老化理论和方法，现阶段已经落后于工程实践。

根据 CIGRE 的研究，氧化锌压敏陶瓷依据其老化功耗的变化趋势，可被划分为不稳定型、介稳型、稳定型 3 种。如图 1 所示，不稳定型的功耗不断上升；介稳型的功耗先下降后上升；稳定型的功耗持续下降。早期的氧化锌压敏陶瓷主要是不稳定型。目前国内外主流的厂家生产的氧化锌压敏陶瓷，其交流老化主要表现为稳定型，直流老化也大多是介稳型和稳定型。尽管如何精确地调控、生产稳定型氧化锌压敏陶瓷的技术仍不清楚，它们已在工程实践中被逐步应用[28]。

无论是介稳型还是稳定型氧化锌压敏陶瓷，与传统的不稳定型存在显著差异。CIGRE 的一项研究表明，氧化锌压敏陶瓷的功耗甚至能在长达 10 年的时间内持续地下降[24]。这表明稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗下降，是能够在工程实际中长期存在，且完全不同于传统不稳定型的一种老化现象。若依据以往的老化理论[21]，功耗与老化程度正相关，稳定型氧化锌压敏陶瓷的性能在老化过程中不仅不降低，反而进一步提升。这与长时老化会导致性能劣化的普遍认识相矛盾。此外，老化温度越高，稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗下降幅度越大。这种非阿雷尼乌斯现象，又使得基于加速老化实验，在唯象层面开展状态评估和寿命预测的研究缺乏理论依据。

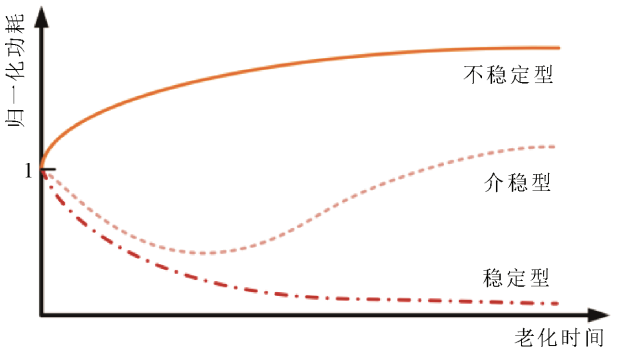


图 1 稳定型、介稳型及不稳定型氧化锌压敏陶瓷老化功耗变化示意图

Fig.1 Normalized power loss of ZnO varistor ceramics showing stability, mixed stability and instability

现代稳定型氧化锌压敏陶瓷在电网中的应用占比将可预见地不断扩大[28-29]。然而现有关于氧化锌压敏陶瓷老化的理论和方法[21,25,30]，建立在传统的不稳定型之上，着眼于泄漏电流不断增大等电气参数劣化的现象[10-11]。稳定型氧化锌压敏陶瓷老化规律不明，老化理论缺失，只能沿用不稳定型的理论和工程实践经验[23]，亟需开展相关研究。这在高性能氧化锌压敏陶瓷被国家电网公司列为首批“卡脖子”电工材料之一的背景下尤为迫切。

本文系统梳理了稳定型氧化锌压敏陶瓷独特的老化特征，详述了可解释稳定型氧化锌压敏陶瓷功耗持续下降现象的离子重排(donor ion redistribution, DIR)老化模型，介绍了氧化锌压敏陶瓷稳定型和不稳定型之间的转变特性，提出功耗(泄漏电流)难以有效表征氧化锌压敏陶瓷的老化状态，展望了稳定型氧化锌压敏陶瓷未来研究的重点和难点。

1 氧化锌压敏陶瓷的老化理论滞后于实践

尽管氧化锌压敏陶瓷在交、直流系统中均被广泛地应用，其晶界势垒在直流下要承受更为严苛的电应力[31]，老化程度也更严重。此外，氧化锌压敏陶瓷在交、直流电压下的微观老化机制相似[21, 32]。因此本文主要聚焦于氧化锌压敏陶瓷的直流老化，相关结论也适用于交流老化。

1.1 经典离子迁移理论及其应用

早期的氧化锌压敏陶瓷基本都是不稳定型，其老化功耗不断上升，非线性伏安特性不断劣化。氧化锌压敏陶瓷的电气性能，受控于晶界处由耗尽层与界面态共同组成的肖特基势垒[31,33-35]。耗尽层包

含锌填隙($Zn_i^{\cdot}$, $Zn_i^{\cdot\cdot}$)、氧空位($V_O^{\cdot}$)等正离子[21,36]，界面态目前认为与晶界处亚纳米厚的负极性吸附氧相关。不同偏压下界面态对晶界势垒存在钉扎作用，形成了氧化锌压敏陶瓷独特的非线性伏安特性[33]。因此，氧化锌压敏陶瓷的劣化本质上为晶界势垒的劣化。基于势垒在老化过程中不断劣化的基本假设，学者们前后提出了电子陷阱、偶极子极化、氧解吸附、离子迁移等理论模型[21-22,25,37]。

在众多模型中，Gupta 等人提出的离子迁移模型被学者们广泛接受，用于解释不稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化现象[21]。如图 2 所示，在外施电场 E 作用下，耗尽层中的可移动离子 Zn_i 不断向晶界迁移并与界面态中和，导致界面态电荷减少，晶界势垒 V'_{Zn} 降低，宏观上体现为泄漏电流增大，非线性系数降低等电气参数的劣化。根据离子迁移理论，晶界势垒高度在老化过程中持续地降低。换而言之，流过势垒的泄漏电流(功耗)不断增大。事实上，众多实验结果表明，不稳定型氧化锌压敏陶瓷的泄漏电流 I_L 与老化时间 t 的算数平方根呈线性关系[38]：

$$I_L = I_{L0} + K(T)\sqrt{t} \tag{1}$$

式中：I_{L0} 为未老化的泄漏电流；$K(T)$代表老化速率。不稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化速率 $K(T)$与老化温度 T 基本满足阿雷尼乌斯关系：

$$K(T) = A\mathrm{e}^{-B/T} \tag{2}$$

温度越高，泄漏电流上升得越快，老化越剧烈[38]。因此在工程实践中，主要根据泄漏电流(功耗)的变化进行状态评估和寿命预测[24,39]。

1.2　稳定型氧化锌压敏陶瓷带来的挑战

稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗随着老化时间持续下降。一般而言，流过氧化锌压敏陶瓷晶界势垒的电流密度 J 满足：

$$J = A^{*}T^{2}\exp\left(-\frac{e\phi_b + \xi_b}{kT}\right)\left(1-\exp(-\frac{eU}{kT})\right) \tag{3}$$

式中：A^{*}为有效理查德森常数；k 为玻耳兹曼常数；T 为热力学温度；ϕ_b 为直流偏压 U 下的晶界势垒高度；ξ_b 为本征费米能级相对导带的高度。

由式(3)可知，流经晶界势垒的泄漏电流密度 J 与晶界势垒高度 ϕ_b 负相关。稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化功耗持续下降，意味着晶界势垒在老化过程中持续升高。然而包括经典离子迁移模型在内的以往的老化理论，仅能预测势垒高度降低的情况。换而言之，稳定型氧化锌压敏陶瓷功耗持续下降的老化现象，已经超出了人们的理解和认识。

此外，稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化具有非阿雷尼乌斯特征。如图 3(a)所示，相同的老化电压 U_c 下，老化温度越高，功耗 P 下降得越多。相似地，图 3(b)中老化电压上升，也会导致功耗下降得越多。在一定范围内，更高的老化温度及老化电压，反而有利于稳定型氧化锌压敏陶瓷晶界势垒的升高。稳定型氧化锌压敏陶瓷老化功耗与温度的关系，已然

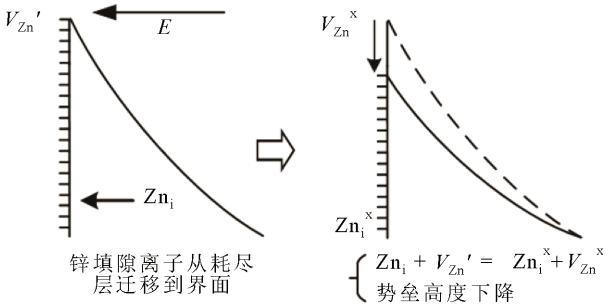
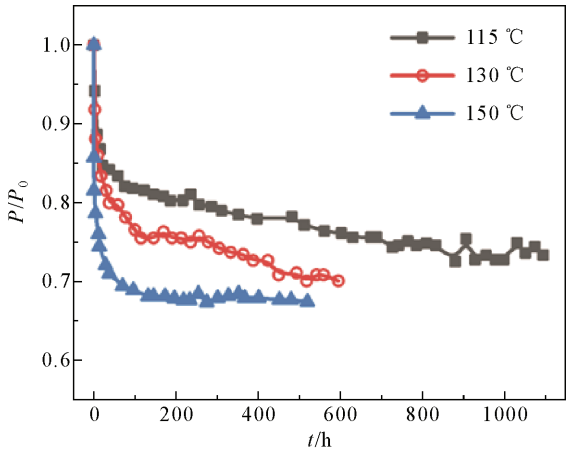
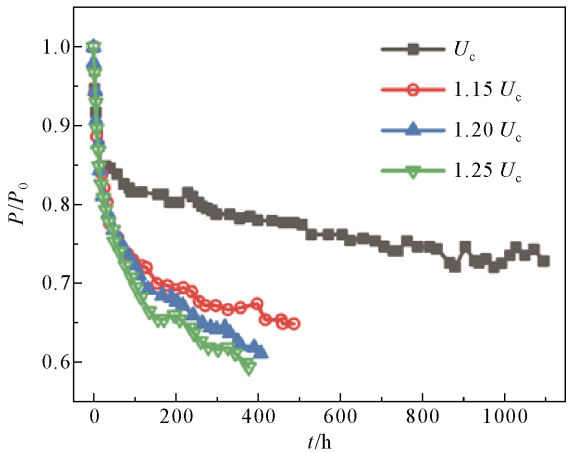


图 2　离子迁移模型示意图(仅反偏侧势垒)[21]

Fig.2　Schematic diagram of ion migration model[21]



(a) 相同老化电压U_c



(b) 相同老化温度115 ℃

图 3　老化温度及老化电压对稳定型氧化锌压敏陶瓷功耗曲线的影响[24]

Fig.3　Effects of aging temperature and voltage on power loss of stable ZnO varistor ceramics[24]

不满足阿雷尼乌斯关系。然而，阿雷尼乌斯关系恰恰是用于氧化锌压敏陶瓷状态评估和寿命预测的加速老化实验的理论基础[29]。

稳定型氧化锌压敏陶瓷老化机制的缺失，已经成为氧化锌压敏陶瓷发展的关键瓶颈之一。正因如此，功耗持续下降现象的微观老化机理[24,40]，被 CIGRE 等学术组织多次列为亟需解决的关键基础难题。需要指出的是，尽管不稳定型、介稳型、稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗变化趋势不尽相同，它们的生产制造过程并没有显著差异，具有相似的理化和电气结构。事实上，如何针对性地制备生产稳定型氧化锌压敏陶瓷，尚未有公开报道。此外，经典的离子迁移理论也已被广泛验证，经受住了众多实验的考验，是氧化锌压敏陶瓷老化的基本物理过程之一[11, 20, 32]。因此，任何针对介稳型和稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗下降现象所提出的老化理论，应当兼容与之相矛盾的经典离子迁移理论，并且能够适用于所有类型的氧化锌压敏陶瓷。

2 稳定型和不稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化特性

现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化特性无法用经典的离子迁移模型解释，表明人们对压敏陶瓷老化特性的认识尚不全面，对晶界势垒高度与其缺陷结构之间的复杂关系尚不充分。此外，介稳型氧化锌压敏陶瓷是稳定型和不稳定型的中间状态。因此，深入研究稳定型和不稳定型氧化锌压敏陶瓷老化特性的差异及联系，是理解其直流老化机制的关键。

2.1 微观结构

程卓林等对比分析了两种商用稳定型和不稳定型氧化锌压敏陶瓷的微观结构[8]，结果如图 4 所示(θ 为入射角)。两类氧化锌压敏陶瓷的晶粒形貌、相组成等基本相似，难以简单地通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射谱(XRD)、拉曼光谱等测试分析手段区分它们之间的差异。因此，对比研究稳定型和不稳定型氧化锌压敏陶瓷的电气性能在直流老化过程中的演变特性将至关重要。

2.2 直流老化特性

对某商用不稳定型氧化锌压敏陶瓷开展加速直流老化实验，期间不断记录试样的功耗 P，并在不同老化阶段原位测试其正、反向的非线性伏安特性，结果如图 5 所示。加速老化实验的温度为 120 ℃，电压为 0.8 倍击穿电压($0.8U_b$)。正向与反向分别代表伏安特性测试的外施电压方向与老化电压的方向相同和相反。

与众多报道类似[38]，图 5(a)中不稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗随老化时间的增加而增加。功耗 P 与老化时间的算数平方根 $t^{1/2}$ 近似满足线性关系。

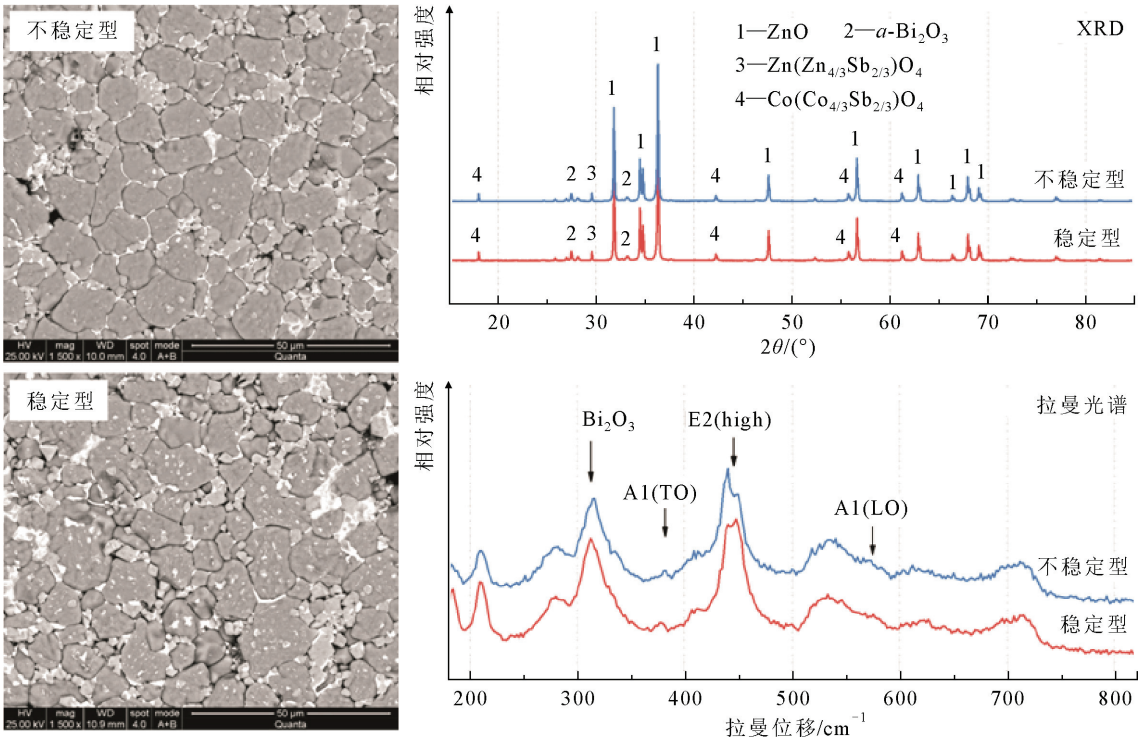


图 4 稳定型和不稳定型氧化锌压敏陶瓷的 SEM 图片、XRD 谱、拉曼光谱[8]

Fig.4 SEM images, XRD patterns, and Raman spectra of instable and stable ZnO varistors[8]

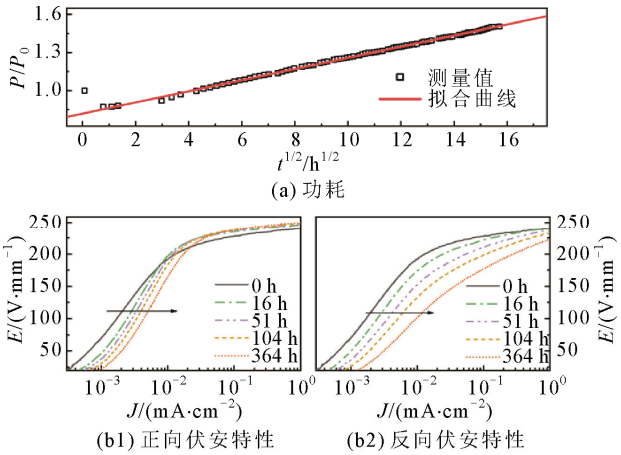


图 5　不稳定型氧化锌压敏陶瓷直流老化结果[8]

Fig.5　DC aging results of the first-generation instable ZnO varistor ceramics[8]

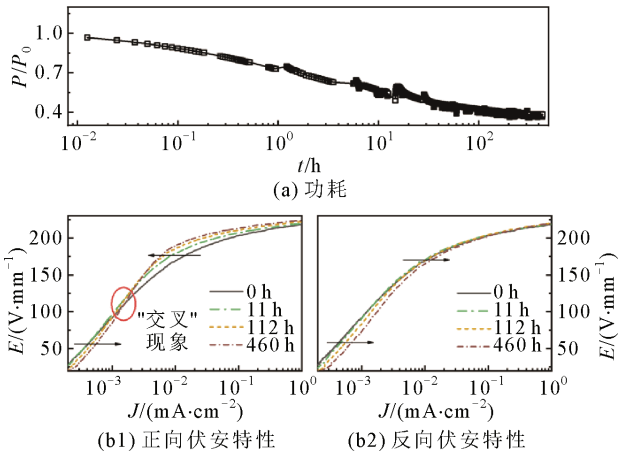


图 6　稳定型氧化锌压敏陶瓷直流老化结果[8]

Fig.6　DC aging results of stable ZnO varistor ceramics[8]

图 5(b)中正、反向的伏安特性曲线均随着老化时间的增加，整体地向泄漏电流密度增大的方向移动，并且反向伏安特性劣化得更显著。依据经典的离子迁移理论，不稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化功耗不断上升，源于势垒劣化导致的泄漏电流密度的上升。

在相同的老化条件下，对商用稳定型氧化锌压敏陶瓷开展加速直流老化实验，结果如图 6 所示。图 6(a)中稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗随老化时间持续下降。功耗 P 与老化时间 t 之间基本满足双指数衰减关系。值得注意的是，图 6(b)中的正、反向的伏安特性曲线具有明显差异：正向伏安特性曲线具有“交叉”现象，而反向伏安特性曲线整体向泄漏电流密度增大的方向移动。“交叉”现象的出现表明：随着老化时间的增大，稳定型氧化锌压敏陶瓷的晶界势垒在较低电压下持续降低，却在较高电压下不断升高。这与不稳定型氧化锌压敏陶瓷的势垒在全部电压范围内整体降低的结果显著不同。

2.3　恢复特性

直流老化实验结束后，保持温度不变，撤去老化电压，继续对氧化锌压敏陶瓷开展恢复实验，并在不同的恢复阶段原位测试其正、反向的伏安特性。图 7 为不稳定氧化锌压敏陶瓷在恢复过程中的伏安特性曲线。随着恢复时间的增加，正、反向的伏安特性曲线均向泄漏电流密度减小的方向移动，表明试样的电学性能得到了一定程度的恢复。但是由于界面态的消耗[21]，不稳定型氧化锌压敏陶瓷即使经过长达 530 h 的恢复，仍无法恢复到其未老化状态。

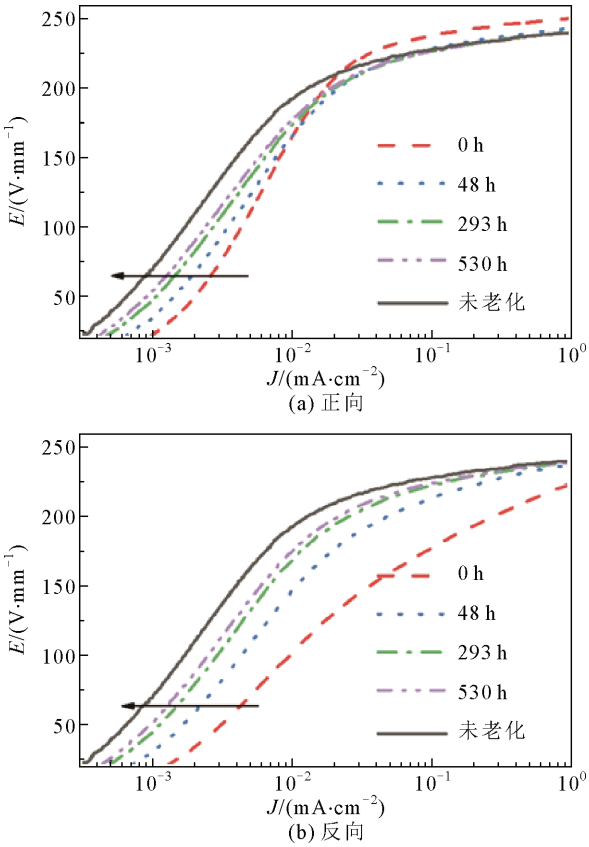


图 7　不稳定型氧化锌压敏陶瓷的恢复特性[8]

Fig.7　Recovery of instable ZnO varistor ceramics[8]

图 8 为稳定型氧化锌压敏陶瓷在恢复过程中的伏安特性曲线。相似地，随着恢复时间的延长，试样正、反向的伏安特性曲线均向未老化曲线逼近。需要指出的是，充足恢复后的稳定型氧化锌压敏陶瓷，其伏安特性曲线基本与未老化曲线重合，表明直流老化过程是可逆的。

依据离子迁移模型，不稳定型氧化锌压敏陶瓷在直流老化后难以恢复[22]，源于耗尽层中可迁移离子在界面处对界面态的消耗。然而，稳定型氧化锌压敏陶瓷中可逆的直流老化现象表明，其界面态在老化过程中能始终保持稳定[8-9]。换而言之，稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化，可能主要受控于电场作用下耗尽层离子的动态空间分布特性。

3 氧化锌压敏陶瓷直流老化的微观机制

根据上述讨论，稳定型氧化锌压敏陶瓷最为显著的老化特征为：

1）正向伏安特性在直流老化后有“交叉”现象。

2）老化过程可逆，试样能恢复到未老化状态。

前者表明，氧化锌压敏陶瓷的势垒高度和功耗的变化具有显著的电压依赖特性，应当充分考虑晶界势垒在老化过程中的动态响应特性。以往的老化理论模型大多关注单一电压下的静态势垒(多为零偏势垒)，可能以偏概全。后者表明，稳定型氧化锌压敏陶瓷在老化过程中存在某一参量，不随老化变化。考虑到势垒由耗尽层离子和界面态共同构成，并且耗尽层离子的迁移已被众多实验结果证实，因此稳定型氧化锌压敏陶瓷中能保持稳定的参量最可能是界面态缺陷的数量。

3.1 离子重排(DIR)老化模型

基于上述结果，武康宁和李建英等人提出了离子重排(donor ion redistribution, DIR)老化模型[8]，如图 9 所示。图中 E 为外施电场，$Q_i\delta(x)$为界面态负电荷分布，$eN_D(x)$为耗尽层正离子分布，x_L 与 x_R 分别为正、反偏侧耗尽层的边界。外施电场作用下，反偏侧势垒耗尽层拓宽，内部的可迁移离子在电场力作用下向晶界迁移并在晶界处堆积。耗尽层中部由于离子向晶界迁移，整体浓度下降；耗尽层边缘处由于扩散作用，施主浓度逐渐上升并接近初始浓度。整体而言，直流老化后耗尽层的本征点缺陷在空间上出现了“U”型分布。此外，界面处堆积的正离子可能与界面态中和，消耗界面态的数量。界面态负电荷取决于特定电压下界面态的电子填充状态，并与势垒耗尽层正电荷满足电荷守恒定律[33-34]。某一电压下晶界势垒的响应，取决于界面态消耗和耗尽层“U”型分布之间竞争的结果。

3.2 DIR 老化模型的仿真研究

稳定型氧化锌压敏陶瓷优异的抗老化性能，很难在单晶界模型中实现。此外，压敏陶瓷复杂的微观结构，极大限制了采用实验手段直接探究其老化机制的途径。因此，通过数值仿真计算双肖特基势垒在电压应力下的长时响应十分必要[8]。

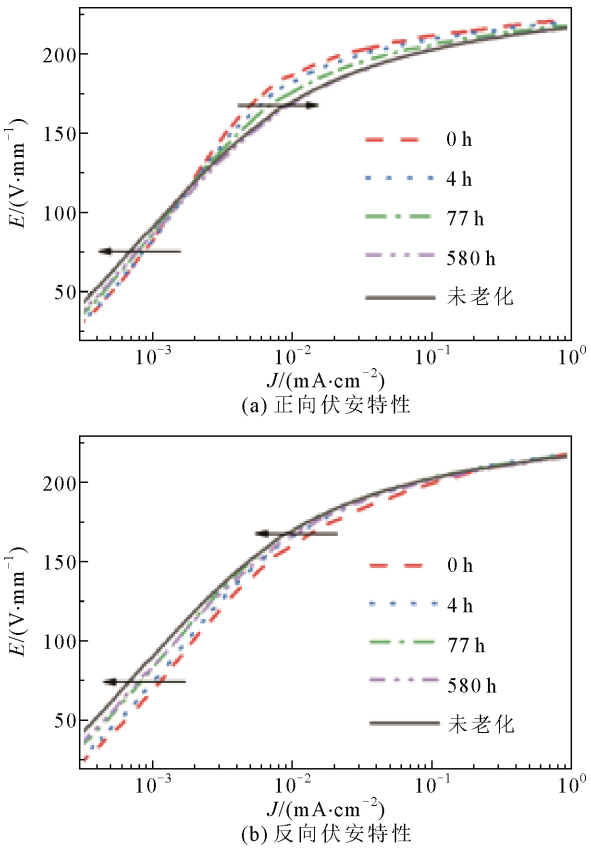


图 8 稳定型氧化锌压敏陶瓷的恢复特性[8]

Fig.8 Recovery of stable ZnO varistor ceramics[8]

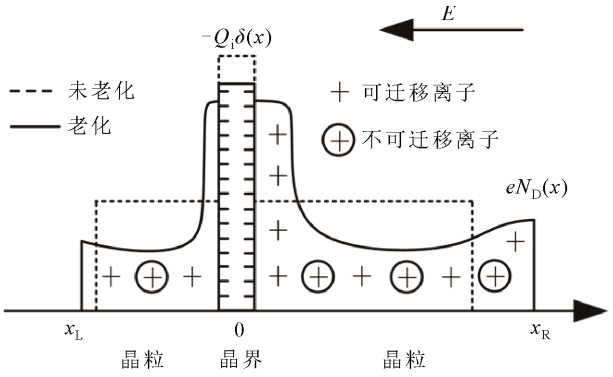


图 9 离子重排(DIR)老化模型示意图

Fig.9 Schematic diagram of DIR aging model

依据 DIR 老化模型，氧化锌压敏陶瓷的功耗，取决于该电压下耗尽层离子重排与界面态消耗交互作用下的势垒高度。首先，需要构建势垒高度与外施电压的关系。Blatter 和 Greuter 提出了耗尽层正离子均匀分布的静态势垒高度计算模型[33]。基于此，武康宁和李建英等采用遗传算法，建立了具有

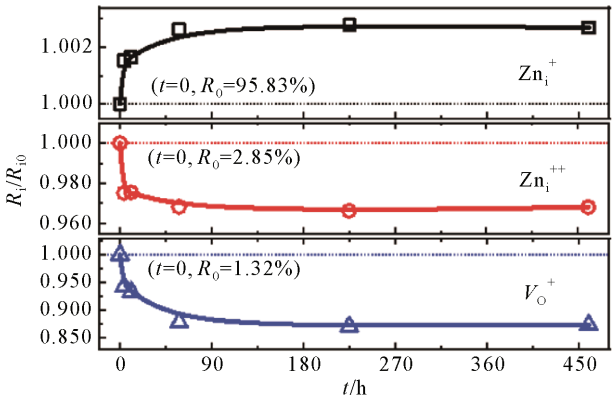


图 10　势垒耗尽层各点缺陷相对占比随老化的演变

Fig.10　Evolution of densities of intrinsic point defects of stable ZnO varistor ceramics during DC aging

任意耗尽层离子分布和界面态分布的势垒电荷输运模型[8,31]。其次，需要量化可迁移离子在电场下的迁移及扩散。相应物理过程可采用平流方程等描述[8,41]。最后，需要确定主要可迁移离子的种类。这既是仿真计算晶界势垒响应的前提，也是近 40 年来老化理论中一直备受争论的话题。尽管锌填隙离子被广泛认为是主要的可迁移离子，到底是 $Zn_i^{\cdot}$ 还是 $Zn_i^{\cdot\cdot}$的争论依旧存在[18,41]。

稳定型氧化锌压敏陶瓷独特的老化特性，为采用介电响应判断主要可迁移离子种类的方法，提供了可能性。交流小信号下，耗尽层内施主点缺陷的电子入陷脱陷过程，宏观上表现为介电松弛，且松弛强度正比于与之相对的点缺陷的浓度[34,42-43]。稳定型氧化锌压敏陶瓷在老化过程中界面态保持不变，其介电响应随老化的变化仅受耗尽层影响。由此，可计算稳定型氧化锌压敏陶瓷耗尽层内本征点缺陷浓度的相对占比(R_i/R_{i0}, i=$Zn_i^{\cdot}$, $Zn_i^{\cdot\cdot}$, $V_O^{\cdot}$)随老化的变化[8]。如图 10 所示，仅 $Zn_i^{\cdot}$的相对占比随老化增加，表明 $Zn_i^{\cdot}$是主要的可迁移离子。此外，$Zn_i^{\cdot}$的占比最高，远大于 $Zn_i^{\cdot\cdot}$和 $V_O^{\cdot}$，因此仿真计算时可以仅考虑 $Zn_i^{\cdot}$的作用。

根据假说-演绎法，基于 DIR 老化模型，若能量化直流老化功耗的演变，并有效预测新的实验结果，将有力地支持 DIR 老化模型。以稳定型氧化锌压敏陶瓷为例，设置界面态分布恒定不变，仿真计算势垒在直流电压下的演变结果见图 11[8]。随着老化时间的增加，图 11(a)中势垒高度 ϕ_b 不断上升，因此流过势垒的泄漏电流密度 J 不断下降，即老化功耗不断降低。其根源在于，势垒耗尽层离子在电场力和浓度梯度作用下出现“U”型分布，如图 11(b)

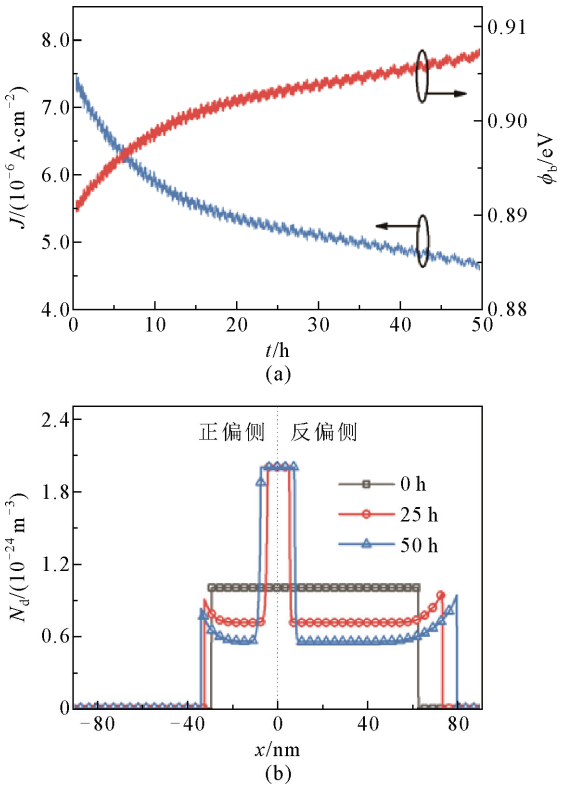


图 11　稳定型氧化锌压敏陶瓷长期老化过程的仿真结果[8]

Fig.11　Simulative results of long-term aging of stable ZnO varistor ceramics[8]

所示。独特的“U”型分布情况下，势垒耗尽层宽度变大(表现为势垒电容降低)，电子填充界面态数量却降低，与之对应的势垒高度上升[8]。

进一步计算势垒正、反向的伏安特性曲线，如图 12 所示。图 12(a)中仿真计算所得的正向伏安特性曲线出现“交叉”现象，而反向伏安特性曲线则整体向泄漏电流密度增大的方向移动。这与图 6 所示实验结果完全一致，支持 DIR 老化模型的有效性。

由此可知，氧化锌压敏陶瓷的老化功耗取决于界面态消耗与耗尽层离子再分布之间的竞争。当界面态保持稳定，耗尽层离子重排在老化过程中占据主导时，氧化锌压敏陶瓷表现为稳定型。当界面态与可迁移离子的中和作用占据主导时，氧化锌压敏陶瓷表现为不稳定型。两者作用相当时，氧化锌压敏陶瓷则表现为介稳型。以图 13 所示结果为例，当 DIR 老化模型中界面态消耗过程主导时，势垒高度(ϕ_{b0} 为初始值)在老化过程中将不断降低，流过势垒的泄漏电流密度(T_0 为初始值)则不断上升，宏观上表现为不稳定型。

可预见地，氧化锌压敏陶瓷的稳定型与不稳定型、介稳型之间能够相互转变，取决于特定条件下

势垒界面态稳定性与耗尽层离子重排之间的强弱关系。此外，伏安特性的“交叉”现象表明老化功耗曲线具有显著的电压依赖性。仅以功耗或泄漏电流的变化无法有效表征氧化锌压敏陶瓷的老化状态。

4 功耗(泄漏电流)不能准确表征老化程度

流过晶界势垒的泄漏电流(功耗)取决于势垒高度。根据 DIR 老化模型，势垒高度受外施电压、界面态、耗尽层分布共同作用。换而言之，功耗曲线受制于特定电压下界面态电荷和耗尽层电荷之间的交互作用，不仅仅与老化状态相关[33-34,44]。

武康宁等对同一批次的稳定型氧化锌压敏陶瓷[9]，在 120 ℃下分别施加 $0.3U_b$、$0.8U_b$、$0.9U_b$ 的老化电压(记为试样 A、B、C)，开展加速老化实验，老化期间持续记录其功耗变化，如图 14 所示。

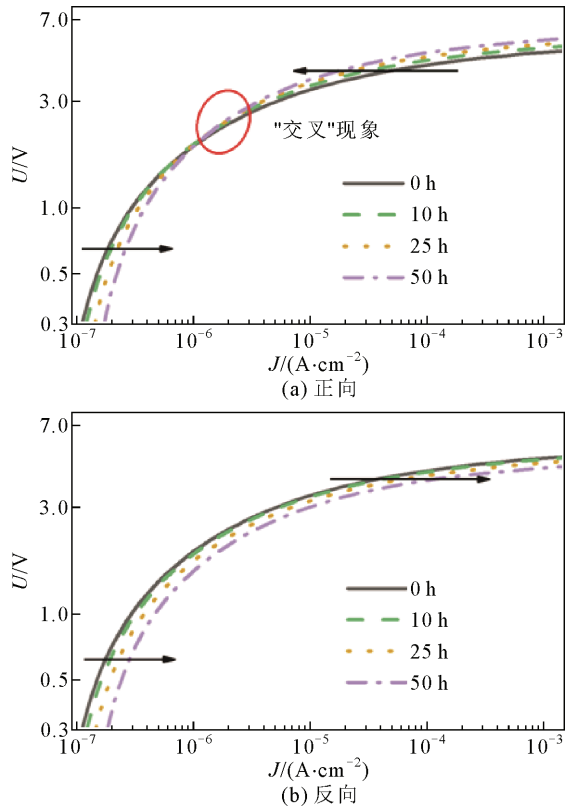


图 12 正、反向伏安特性仿真结算结果[8]

Fig.12 Simulated current-voltage characteristics in forward and reverse directions[8]

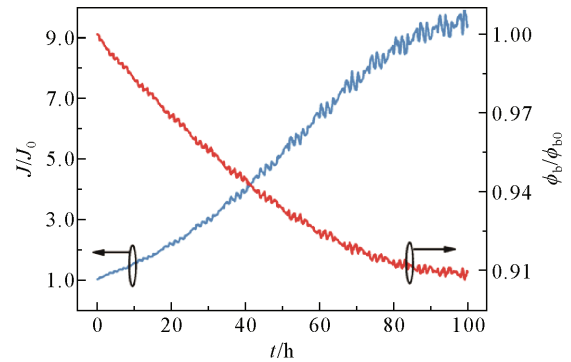


图 13 不稳定型氧化锌压敏陶瓷的泄漏电流密度及势垒高度随老化时间变化的仿真结果

Fig.13 Simulated leakage current density and barrier height of instable ZnO varistor ceramics during DC aging

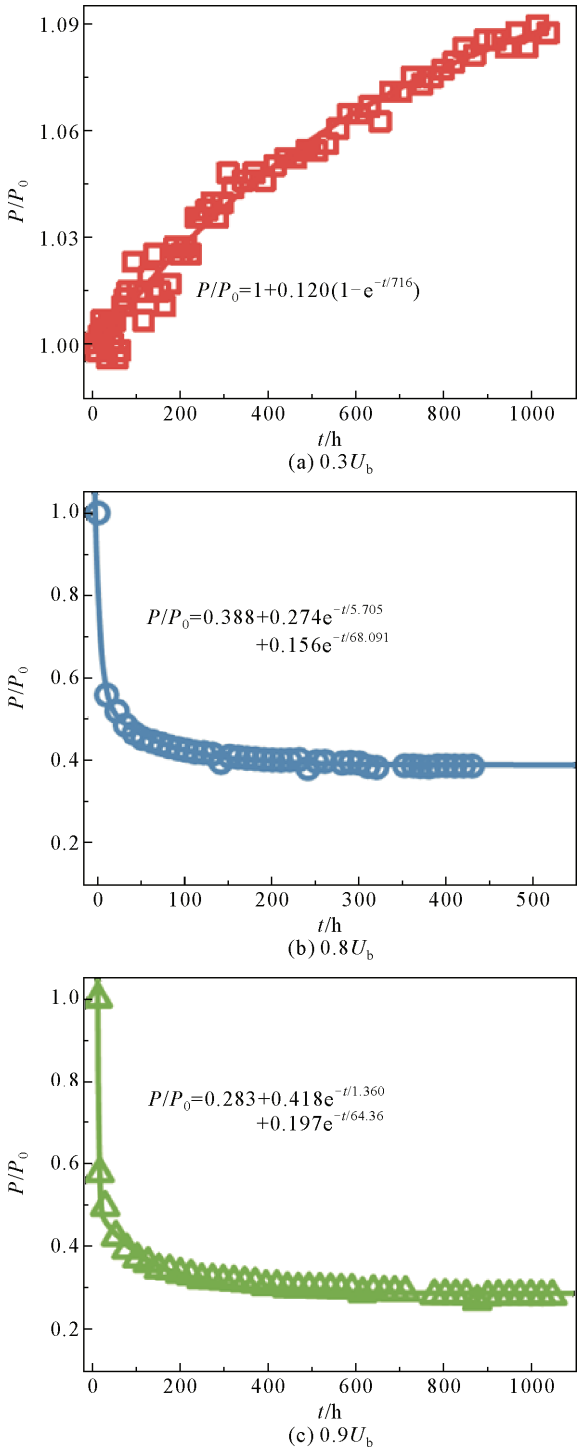


图 14 不同电压下氧化锌压敏陶瓷功耗变化曲线[9]

Fig.14 Evolutions of power loss on aging time of ZnO varistor ceramics under different aging voltages[9]

以 0.8U_b 下试样 B 的功耗变化曲线为参考，提高老化电压到 0.9U_b 后，试样 C 的功耗曲线依然持续不断地降低。老化电压降为 0.3U_b 后，试样 A 的功耗曲线却持续地上升。若以经典离子迁移模型为依据，持续升高的功耗意味着氧化锌压敏陶瓷的势垒不断劣化，不断降低的功耗意味着晶界势垒不断升高。此时，试样的性能在更高的电压应力下不断提升，在更低的电压应力下反而持续劣化，与常识相悖。

3 种试样在老化及恢复过程中正向的伏安特性曲线见图 15。尽管 3 种试样的老化功耗的变化不尽相同，伏安特性曲线的演变具有相似的特性，均出现了“交叉”现象：泄漏电流密度在较高电压下降低，在较低电压下升高。此外，撤去老化电压后，3 种试样都能基本恢复到未老化状态。这些结果表明，它们具有完全相同的老化机制，老化功耗的变化不能真实地反映试样的老化状态。

3 种试样分别在 0.3U_b、0.8U_b、0.9U_b 下的泄漏电流密度 J_L(J_{L0} 为初始值)随老化的变化见图 16。它们在 0.3U_b 下的泄漏电流密度均持续增大，而在 0.8U_b、0.9U_b 下的泄漏电流密度均不断降低，泄漏电流密度与老化时间基本满足双指数函数，A_0、A_1、A_2、τ_1、τ_2 为拟合参数。与传统不稳定氧化锌压敏陶瓷的泄漏电流密度不断增大，直到试样发生热崩溃不同，这 3 种试样的泄漏电流密度存在临界老化

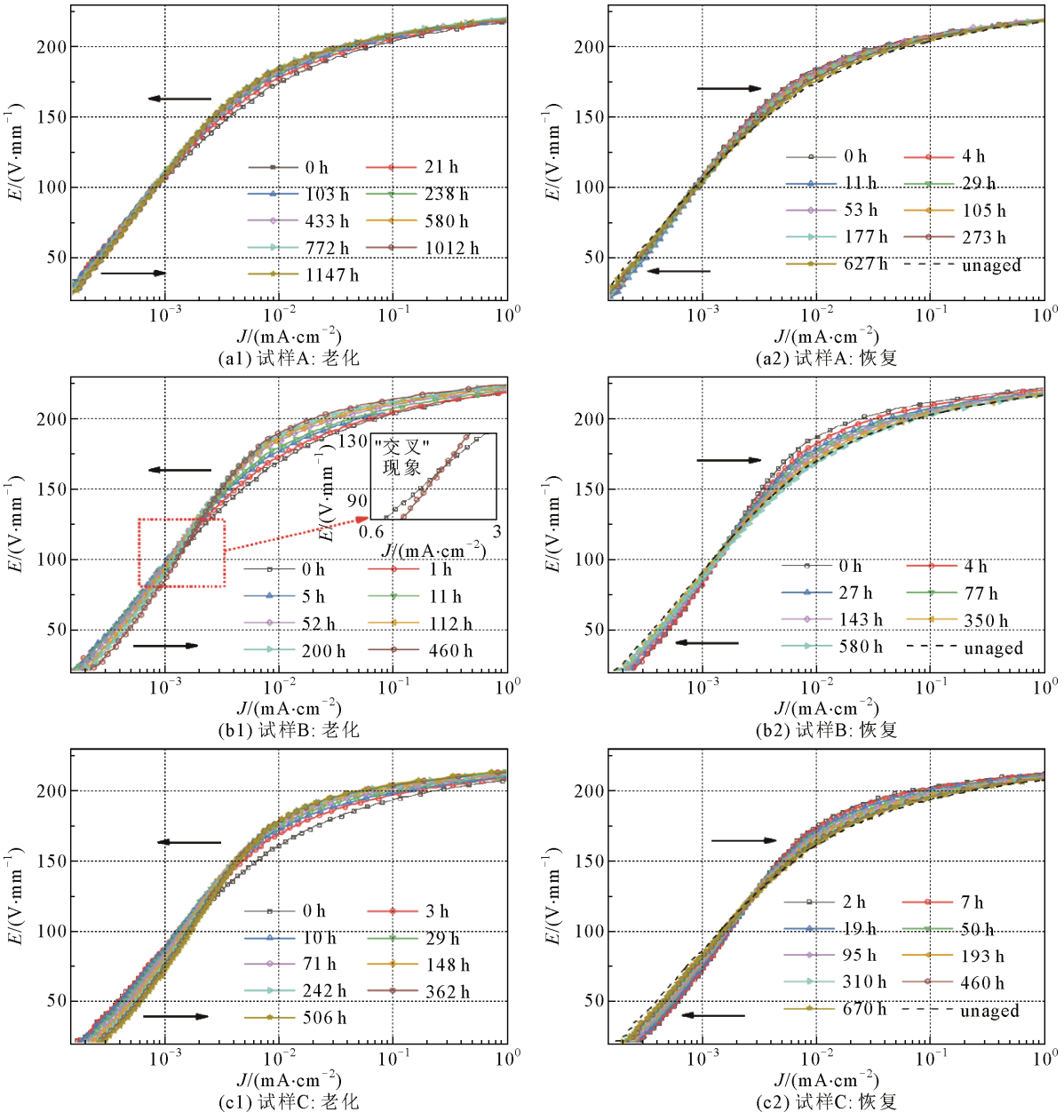


图 15　老化及恢复过程中试样的正向伏安特性[9]

Fig.15　Current-voltage characteristics in the forward direction during aging and recovering[9]

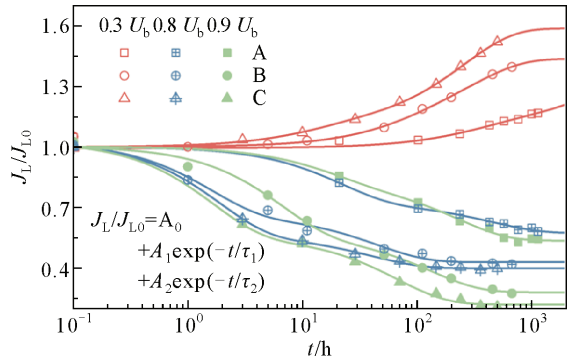


图 16 不同电压下的泄漏电流密度随老化时间的变化[9]

Fig.16 Current-voltage characteristics in the forward directions of ZnO varistor ceramics[9]

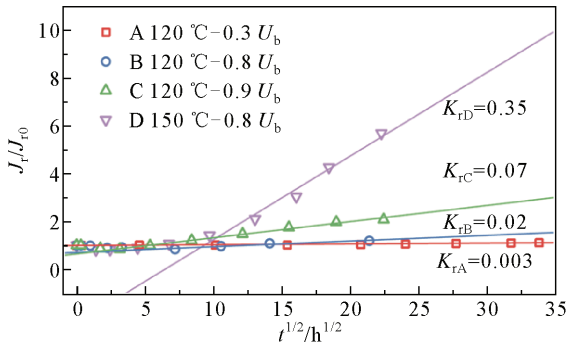


图 17 氧化锌压敏陶瓷的反向老化系数[7, 9]

Fig.17 Reverse aging coefficient K_r as a potential assessment parameter[7, 9]

状态，即存在极限值。它们的泄漏电流密度最终均趋于稳定。这些结果进一步表明，尽管它们的外在功耗具有显著差异，这 3 种试样具有相同的老化过程及机制。

值得注意的是，试样反向的伏安特性曲线均随着老化时间整体向泄漏电流增大的方向移动。反向泄漏电流密度与老化时间的算数平方根线性相关：

$$J_r = J_{r0} + K_r\sqrt{t} \tag{4}$$

式中：J_r为反向泄漏电流密度；J_{r0}为未老化时的泄漏电流密度；K_r为反向老化系数。

如图 17 所示，A、B、C、D 为 4 种不同的老化条件，老化条件越严苛，试样的反向老化系数也越大。这表明反向老化系数有望补充或者替代功耗及泄漏电流，成为表征氧化锌压敏陶瓷的老化状态的特征参数。然而，相关内容尚处于初步阶段，还需进一步研究及系统验证。

5 不稳定型/稳定型氧化锌压敏陶瓷的转变特性

根据 DIR 老化模型，氧化锌压敏陶瓷的老化功耗，本质上取决于界面态消耗与耗尽层离子“U”型分布的竞争。特定条件下，若一方显著大于另一方时，可能导致氧化锌压敏陶瓷出现稳定型与介稳型或不稳定型之间的转变。

5.1 温度的影响

稳定型氧化锌压敏陶瓷在更高温度下功耗下降得更快，下降幅值更大。然而，如果温度足够高，界面态不再能保持稳定，界面态消耗作用将在老化过程中占据主导。如图 18 所示，原本在 120 ℃下功耗持续下降的稳定型氧化锌压敏陶瓷，当老化温度升高到 150 ℃之后，其功耗先快速下降，随后不

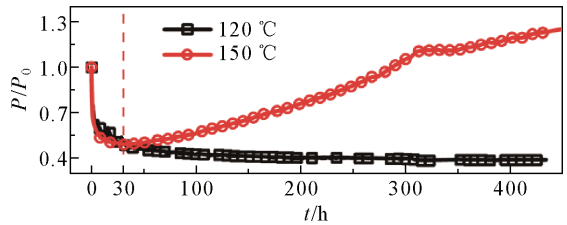


图 18 温度对氧化锌压敏陶瓷直流老化功耗的影响

Fig.18 Effects of temperature on power loss of ZnO varistor ceramics

断上升，转变为介稳型。此外，150 ℃下老化的试样在撤去老化电压后，也难以恢复到初始状态[45]。

5.2 气氛的影响

程卓林等测试了一种稳定型氧化锌压敏陶瓷在氮气气氛下的老化功耗[46]。如图 19 所示，相同老化电压及温度条件下，试样的功耗在空气气氛下持续降低，却在氮气气氛下不断上升。稳定型氧化锌压敏陶瓷转变为传统的不稳定型。当撤去老化电压后，空气中老化的试样基本能恢复到其初始状态，而在氮气中老化的试样无法恢复。原本在空气气氛下稳定的界面态，在缺氧气氛下难以继续保持稳定。这也表明，晶界吸附氧在界面态稳定性上具有重要作用。因此，通过优化配方、烧结制度以及热处理提高晶界吸附氧的稳定性，是氧化锌压敏陶瓷老化稳定性调控的潜在方法。

5.3 电压的影响

稳定型氧化锌压敏陶瓷能够转变为介稳型及不稳定型。相反地，不稳定型也可以在“表面上”转变为稳定型。以图 5 中的不稳定型氧化锌压敏陶瓷为例，不断地升高外施电压 U，记录其功耗 P 随时间的变化曲线，如图 20 所示。随着外施直流老化电压的升高，老化功耗趋势由不断上升转变为持续下降。相似的结

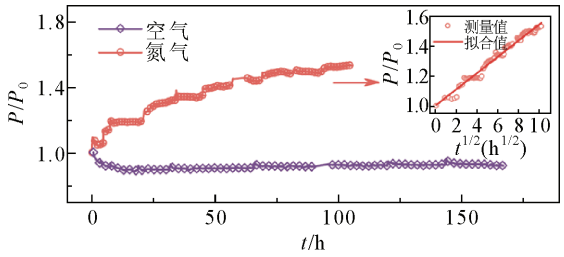


图 19　气氛对氧化锌压敏陶瓷直流老化的影响[46]

Fig.19　Effects of atmosphere on DC aging of ZnO varistor ceramics[46]

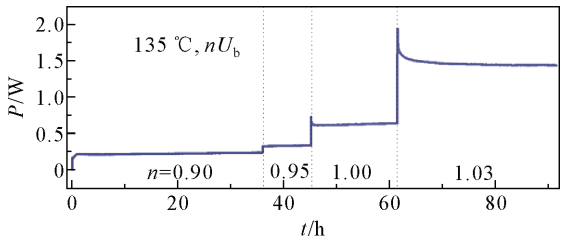


图 20　不同电压下不稳定型氧化锌压敏陶瓷的功耗

Fig.20　Voltage-dependent power loss of an instable ZnO varistor ceramic

果在图 14 所示的稳定型氧化锌压敏陶瓷中也有出现。

需要注意的是，与稳定型氧化锌压敏陶瓷能保持界面态稳定不同，不稳定型氧化锌压敏陶瓷在更高的老化电压下劣化得更严重，即使其功耗在持续降低。若仅以功耗变化为依据，可能出现以下场景：在较低荷电率下不断劣化的氧化锌压敏陶瓷，尽管其在更高荷电率下劣化得更迅速，但表面上具有更优的稳定性。而这种“伪稳定性”恰恰可能给电力设备及系统带来巨大威胁。

6　结论及展望

1）稳定型氧化锌压敏陶瓷正向的伏安特性在直流老化后有“交叉”现象。其老化过程是可逆的，充分恢复后的试样基本能达到未老化状态。

2）离子重排(DIR)老化模型能合理解释稳定型氧化锌压敏陶瓷的直流老化现象。氧化锌压敏陶瓷的老化功耗，取决于界面态消耗与势垒耗尽层离子“U”型分布之间的相互竞争。

3）氧化锌压敏陶瓷的稳定型、介稳型、不稳定型能够在特定条件下发生转变，表明 3 类氧化锌压敏陶瓷本质上具有相同的老化机制。

4）功耗(泄漏电流)曲线具有显著的电压依赖特性，无法有效地表征氧化锌压敏陶瓷的老化状态，反向老化系数是一种可能的状态评估参数。

综上所述，现代稳定型氧化锌压敏陶瓷的老化理论初步形成，但其工程实践依然远远超前于理论研究，目前缺乏可适用于稳定型氧化锌压敏陶瓷的理化基础研究、状态评估方法、性能优化策略等，仍有一系列问题亟待解决：1）稳定型氧化锌压敏陶瓷晶界势垒界面态稳定性的理化基础尚不明确。2）配方、工艺等对氧化锌压敏陶瓷界面态稳定性的影响还不清楚。尽管已有商用稳定型氧化锌压敏陶瓷，其生产仍依赖经验、具有试错性，缺少优化其稳定性的理论及方法。3）缺乏可适用于稳定型、介稳型、不稳定型氧化锌压敏陶瓷的状态评估及监测的有效参数。

参考文献　References

[1] 韩　彬，陈维江，陈秀娟，等. 特高压可控避雷器参数配置及控制策略[J]. 高电压技术，2021，47(3)：1055-1063.
HAN Bin, CHEN Weijiang, CHEN Xiujuan, et al. Parameter configuration and control strategy of UHV controllable metal oxide arrester[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(3): 1055-1063.

[2] 张翠霞，陈秀娟，葛　栋，等. ±1000 kV 级直流输电工程系统过电压抑制和绝缘配合[J]. 高电压技术，2013，39(3)：520-525.
ZHANG Cuixia, CHEN Xiujuan, GE Dong, et al. Overvoltage mitigation and insulation coordination of ±1000 kV and above DC transmission project[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(3): 520-525.

[3] 王　瑶，张　磊，席子晗，等. 气孔和晶粒尺寸不均匀系数对方波脉冲大电流作用下高电位梯度氧化锌陶瓷失效的影响[J]. 电瓷避雷器，2021(5)：149-155，163.
WANG Yao, ZHANG Lei, XI Zihan, et al. Effects of pores and non-uniform coefficient of the grain size on failure of high gradient zinc oxide varistor block under the square wave pulse current[J]. Insulators and Surge Arresters, 2021(5): 149-155, 163.

[4] HUANG Y W, WU K N, TANG Z, et al. Investigation of electrical inhomogeneity in ZnO varistor ceramics based on electronic relaxations[J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 1110-1114.

[5] 何金良，邬锦波，孟鹏飞，等. 深度限制特高压系统操作过电压的可行性分析[J]. 高电压技术，2018，44(1)：210-217.
HE Jinliang, WU Jinbo, MENG Pengfei, et al. Analysis on feasibility for deeply suppressing switching overvoltage in AC UHV systems[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(1): 210-217.

[6] GREUTER F. ZnO varistors: from grain boundaries to power applications[M]//RAY A. Oxide Electronics. Hoboken, USA: John Wiley & Sons Ltd, 2021.

[7] LI J Y, CHENG Z L, LI S T, et al. Anomalous decreasing power loss of ZnO varistor ceramics during the dc aging: phenomena, insights and perspectives[C]//9th International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD). Kitakyushu, Japan: IEEE, 2022: 11-17.

[8] CHENG Z L, HOU Z K, WANG Y, et al. Steadily decreasing power loss of a double Schottky barrier originating from the dynamics of mobile ions with stable interface states[J]. Physical Review Applied, 2022, 17(3): 034042.

[9] WU K N, HOU Z K, CHENG Z L, et al. Revisiting the feasibility of

distinguishing the long-term stability of MOVs by power loss[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(5): 1983-1990.

[10] GUO M, ZHAO X, SHI W D, et al. Simultaneously improving the electrical properties and long-term stability of ZnO varistor ceramics by reversely manipulating intrinsic point defects[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(1): 162-168.

[11] HE J L, CHENG C L, HU J. Electrical degradation of double-Schottky barrier in ZnO varistors[J]. AIP Advances, 2016, 6(3): 030701.

[12] ZHENG Y Y, LONG Y W, YI D L, et al. Correlation between antioxidant depletion kinetic model and ageing behaviour of cross-linked polyethylene cable insulation[J]. High Voltage, 2023, 8(2): 231-238.

[13] LONG Y W, GAO J, CHENG Z L, et al. Skin-core structure of thermally aged epoxy resin: roles of oxidation and re-crosslinking[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 193: 109743.

[14] 武康宁，黄雨薇，王子悦，等. 电介质的衍生对导数介电分析方法及其应用[J]. 高电压技术，2020，46(2)：640-647.
WU Kangning, HUANG Yuwei, WANG Ziyue, et al. Application of extended derivative method in analyzing dielectric responses of dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(2): 640-647.

[15] 林 莹，刘育豪，武康宁，等. UV-A 辐射对外绝缘用液态硅橡胶和高温硫化硅橡胶的影响及其机理[J]. 中国电机工程学报，2021，41(5)：1575-1587.
LIN Ying, LIU Yuhao, WU Kangning, et al. Influence of UV-A radiation on liquid silicone rubber and high temperature vulcanized silicone rubber for outdoor insulation and its mechanism[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(5): 1575-1587.

[16] 聂永杰，赵现平，李盛涛. XLPE 电缆状态监测与绝缘诊断研究进展[J]. 高电压技术，2020，46(4)：1361-1371.
NIE Yongjie, ZHAO Xianping, LI Shengtao. Research progress in condition monitoring and insulation diagnosis of XLPE cable[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(4): 1361-1371.

[17] 杨 凯，任颙若，李建英，等. 乙烯共聚调控晶态结构对聚丙烯电缆绝缘料电气性能的影响[J]. 高电压技术，2023，49(3)：982-989.
YANG Kai, REN Yongruo, LI Jianying, et al. Effect of regulating crystalline structure by copolymerizing with ethylene on the electrical performance of polypropylene cable insulation materials[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 982-989.

[18] LIN J J, LI S T, HE J Q, et al. Zinc interstitial as a universal microscopic origin for the electrical degradation of ZnO-based varistors under the combined DC and temperature condition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(11): 3535-3540.

[19] LI S T, HE J Q, LIN J J, et al. Electrical-thermal failure of metal–oxide arrester by successive impulses[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2016, 31(6): 2538-2545.

[20] LI J Y, LI S T, CHENG P F, et al. Advances in ZnO–Bi_2O_3 based varistors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(7): 4782-4809.

[21] GUPTA T K, CARLSON W G. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(10): 3487-3500.

[22] RAMÍREZ M A, SIMÕES A Z, BUENO P R, et al. Importance of oxygen atmosphere to recover the ZnO-based varistors properties[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(19): 6221-6227.

[23] IEC. Surge arresters - part 4: metal-oxide surge arresters without gaps for a. c. systems: IEC 60099—4: 2014[S]. Geneva, Switzerland: IEC, 2014.

[24] CIGRE Working Group A3.25. MO surge arresters - metal oxide resistors and surge arresters for emerging system conditions[R]. Paris, France: CIGRE, 2017.

[25] EDA K, IGA A, MATSUOKA M. Degradation mechanism of non‐Ohmic zinc oxide ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(5): 2678-2684.

[26] ZHAO X T, XU C, REN L L, et al. Effect of impulse current degradation on the electrical properties and dielectric relaxations of ZnO-based ceramic varistors[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(3): 975-983.

[27] 王兰义，任 鑫，黄 海，等. 国内外避雷器用氧化锌电阻片的技术现状与发展趋势[J]. 电瓷避雷器，2021(6)：30-44.
WANG Lanyi, REN Xin, HUANG Hai, et al. The development trends of zinc oxide varistor used in surge arrester both in China and abroad[J]. Insulators and Surge Arresters, 2021(6): 30-44.

[28] 付 颖，乐 波，余 芳，等. ±1100 kV 换流站直流 MOA 综合老化特性研究[J]. 电网技术，2020，44(8)：3149-3155.
FU Ying, LE Bo, YU Fang, et al. Study on integrated aging characteristics of DC MOV in ±1100 kV converter station[J]. Power System Technology, 2020, 44(8): 3149-3155.

[29] 赵 霞，张搏宇，时卫东，等. 特高压直流避雷器电阻片加速老化试验方法的研究[J]. 电瓷避雷器，2022(2)：93-97.
ZHAO Xia, ZHANG Boyu, SHI Weidong, et al. Method of accelerated ageing test for ZnO varistors in UHV DC arresters[J]. Insulators and Surge Arresters, 2022(2): 93-97.

[30] SATO K, TAKADA Y, TAKEMURA T, et al. A mechanism of degradation in leakage currents through ZnO varistors[J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(12): 8819-8826.

[31] CHENG Z L, HOU Z K, WU T, et al. Transient conduction of ZnO varistors under moderate time-varying voltages: dynamics of interfacial charges of the double Schottky barrier[J]. Journal of Applied Physics, 2023, 133(5): 054101.

[32] WANG X, REN X, LI Z Y, et al. A unique tuning effect of Mg on grain boundaries and grains of ZnO varistor ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(4): 2633-2640.

[33] BLATTER G, GREUTER F. Carrier transport through grain boundaries in semiconductors[J]. Physical Review B, 1986, 33(6): 3952-3966.

[34] WU K N, WANG Y, HOU Z K, et al. Colossal permittivity due to electron trapping behaviors at the edge of double Schottky barrier[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 54(4): 045301.

[35] WANG Y, HOU Z K, LI J Y, et al. Simultaneously enhanced potential gradient and nonlinearity of ZnO varistor ceramics by MnO doping with nano-sized ZnO powders[J]. Materials, 2021, 14(24): 7748.

[36] XIE P K, WANG Z Y, WU K N. Evolution of intrinsic and extrinsic electron traps at grain boundary during sintering ZnO based varistor ceramics[J]. Materials, 2022, 15(3): 1098.

[37] 李盛涛，刘辅宜，宋晓兰，等. 关于氧化锌非欧姆陶瓷老化机理的新见解[J]. 中国电机工程学报，1993，13(增刊 1)：43-47.
LI Shengtao, LIU Fuyi, SONG Xiaolan, et al. New idea of degradation mechanism of ZnO nonohmic ceramics[J]. Proceedings of the CSEE, 1993, 13(Supplement1): 43-47.

[38] LEITE E R, VARELA J A, LONGO E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(19): 5325-5329.

[39] FU Z J, WANG J Y, BRETAS A, et al. Measurement method for resistive current components of metal oxide surge arrester in service[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, 33(5): 2246-2253.

[40] CIGRE Working Group A3.17. MO surge arresters-stresses and test procedures[R]. CIGRE Technical Brochure 574, 2013.

[41] HE J L, CHENG C L, HU J. An analytic approach to the degradation of double-Schottky barrier: Theoretical prediction of V_O^0–Zn_i^{2+}: Zn_i^{2+}

as dominant mobile ion in ZnO electroceramic[J]. Scripta Materialia, 2015, 104: 25-28.

[42] HUANG Y W, WU K M, XING Z L, et al. Understanding the validity of impedance and modulus spectroscopy on exploring electrical heterogeneity in dielectric ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(8): 084103.

[43] GUO M, WANG Y, WU K N, et al. Revisiting the effects of Co_2O_3 on multiscale defect structures and relevant electrical properties in ZnO varistors[J]. High Voltage, 2020, 5(3): 241-248.

[44] TANG Z, NING K, FU Z Y, et al. Significantly enhanced varistor properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ based ceramics by designing superior grain boundary: deepening and broadening interface states[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 108: 82-89.

[45] 侯宗克. 氧化锌压敏陶瓷直流老化功耗反常下降特性的研究[D]. 西安：西安交通大学，2022.
HOU Zongke. Study on the abnormal decrease in power loss of ZnO varistor ceramics during DC aging[D]. Xi'an, China: Xi'an Jiaotong University, 2022.

[46] CHENG Z L, LI R, LONG Y W, et al. Power loss transition of stable ZnO varistor ceramics: role of oxygen adsorption on the stability of interface states at the grain boundary[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(5): 972-983.



武康宁
1993—，男，博士，助理教授
主要从事高性能氧化锌压敏电阻老化机制及状态评估、先进电工材料方面的研究工作
E-mail: wukning@xjtu.edu.cn

WU Kangning
Ph.D.



程卓林
1997—，男，博士生
主要从事稳定型氧化锌压敏电阻老化机制及状态评估方面的研究工作
E-mail: czlxjt@stu.xjtu.edu.cn

CHENG Zhuolin
Ph.D. candidate



李　柔
1999—，女，硕士生
主要从事过电压保护方面的研究工作
E-mail: lirou171317@163.com

LI Rou



李建英(通信作者)
1972—，男，博士，教授
主要从事电介质物理及应用、先进电工材料方面的研究工作
E-mail: lijy@xjtu.edu.cn

LI Jianying
Ph.D., Professor
Corresponding author



李盛涛
1963—，男，博士，教授
主要从事先进电工材料、电介质物理理论及应用方面的研究工作
E-mail: sli@xjtu.edu.cn

LI Shengtao
Ph.D., Professor

收稿日期　2023-01-03　修回日期　2023-09-06　　编辑　曹昭君