第 49 卷 第 1 期：215-225　　高电压技术　　Vol.49, No.1: 215-225
2023 年 1 月 31 日　　High Voltage Engineering　　January 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220312

包覆形成的核壳结构对 ZnO 压敏电阻的改性机制

王超凡[1,2]，何俊佳[1]，张小旋[1]，付志瑶[3]，宋　丽[1]
（1. 华中科技大学强电磁工程与新技术国家重点实验室，武汉 430074；2. 国家电网有限公司西北分部，西安710048; 3. 国网湖南省电力公司防灾减灾中心电网输变电设备防灾减灾国家重点实验室，长沙410129）

摘　要：ZnO 压敏电阻的性能，直接决定了避雷器的保护水平和电力系统的绝缘水平。为实现 ZnO 压敏电阻综合性能的优化，通过溶胶凝胶法将 SiO_2 均匀包覆在 ZnO 颗粒表面，获得了具备明显核壳结构的粉体颗粒。当 Si^{4+}/Zn^{2+} 包覆摩尔比为 0.075 时，在 1050 ℃下所烧结制备的 ZnO 压敏电阻，电位梯度可达 651.37 V/mm，相较于未包覆样品提升 115.6%；非线性系数可达 73.02，提升 104.5%；泄漏电流密度为 0.73 μA/cm^2，降低 77.5%。基于不同样品晶相测试结果中的区别，结合宏观电学性能、微观晶界势垒特性、介电响应特性等方面的差异，研究了包覆所形成的 ZnO@SiO_2 核壳结构对 ZnO 压敏电阻性能改善的晶粒生长控制机制、固溶反应机制和氧输运机制。
关键词：氧化锌；压敏电阻；表面包覆；核壳结构；电气性能；晶界势垒

Modification Mechanism of ZnO Varistor by Core-shell Structure Formed by Coating

WANG Chaofan[1,2], HE Junjia[1], ZHANG Xiaoxuan[1], FU Zhiyao[3], SONG Li[1]
(1. State Key Laboratory of Advanced Electromagnetic Engineering and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Northwest Branch of State Grid Corporation of China, Xi'an 710048, China; 3. State Key Laboratory of Disaster Prevention & Reduction for Power Grid Transmission and Distribution Equipment, State Grid Hunan Electric Power Company Disaster Prevention & Reduction Center, Changsha 410129, China)

Abstract: The performance of ZnO varistor directly determines the protection level of the arrester and the insulation level of power system. In order to optimize the comprehensive performance of ZnO varistor, SiO_2 was uniformly coated on the surface of ZnO particles by sol-gel method, and powder particles with obvious core-shell structure were obtained. When the Si^{4+}/Zn^{2+} (molar ratio) is 0.075, the ZnO varistor prepared by sintering at 1050 ℃ has a potential gradient of 651.37 V/mm, which increases by 115.6% compared to uncoated samples, the nonlinear coefficient reaches 73.02, which increases by 104.5%, and the leakage current density is 0.73 μA/cm^2, which decreases by 77.5%. Based on the differences in the test results of the crystal phases of different samples, combined with the performance differences in macroscopic electrical properties, microscopic grain boundary barrier properties, and dielectric response properties, the grain growth control mechanism, solid solution reaction mechanism and oxygen transport mechanism of the ZnO@SiO_2 core-shell structure formed by the coating were investigated for improving the performance of ZnO varistor.
Key words: ZnO; varistor; surface coating; core-shell structure; electrical properties; grain boundary barrier

0　引言

金属氧化物避雷器是电力系统中重要的保护电器。基于 ZnO 压敏电阻的金属氧化物避雷器广泛应用于交/直流电力系统，实现对输变电设备的雷电、操作过电压保护。高电压等级电力系统的绝缘水平直接决定于避雷器的保护水平，因此提升避雷器性能对于降低系统建设成本有重要意义。随着特高压电网等级以及对输变电设备保护水平要求的不断提升，对 ZnO 压敏电阻关键性能提升的需求也更为迫切[1-5]。

传统的商用 ZnO 压敏电阻是由微米尺寸的氧化锌粉末掺杂各种金属氧化物添加剂，如 Bi_2O_3、Sb_2O_3、Co_2O_3、MnO_2、Cr_2O_3等，通过固态球磨方法混合后进行烧结制备而成的。所制备的 ZnO 压敏电阻平均晶粒尺寸约为 10~20 μm，电位梯度约为 200~300 V/mm，非线性系数约为 20~50[1,6]。若直接用于特高压避雷器，将使得避雷器高度、体积和质量增加，同时成本也将提高[7-8]。众多学者在 ZnO 压敏电阻性能优化上进行了大量研究，并取得了丰富的成果[2]。一些学者突破传统配方，通过掺杂镧、钇等稀土元素实现 ZnO 压敏电阻的性能优化。万帅等研究发现[9]，适量添加 La_2O_3 增大了晶界处第二相的含量，“钉扎”效应明显，有助于增加晶界数量

及提高电位梯度。祝志祥等在掺杂 Y_2O_3 的研究中则提出[10]，稀土氧化物可以有效抑制 ZnO 晶粒生长，但同时也导致 ZnO 压敏电阻泄漏电流增大，不利于长期稳定性。还有学者在烧结工艺优化上开展了一定的工作。付志瑶等对比研究了两步烧结法与常规烧结工艺[11-12]，发现两步烧结法更有利于抑制晶粒生长和晶粒分布均匀性的改善，但阻碍了肖特基势垒的形成，且不利于老化稳定性。赵学童等通过新型冷烧结法在低于 300℃的温度下获得了具有致密结构的 ZnO-PTFE(聚合物)复合材料[13]，但非线性系数却仅为 3~7。总体来看，目前普遍采用的改良配方体系、优化烧结工艺等方法对 ZnO 压敏电阻性能的提升效果已十分有限，迫切需要通过新的技术手段来实现 ZnO 压敏电阻性能优化上的突破。

近年来，表面包覆技术因其在材料微观结构精确控制和性能优化方面的优势，已在多层陶瓷电容器(MLCC)等材料的微型化、大容量、高介高稳定发展中得以广泛应用[14-15]。因此，通过在 ZnO 颗粒上均匀地包覆上目标添加剂，实现 ZnO 压敏电阻性能提升的方法具有重要的研究价值。

目前，已有学者基于不同的包覆方法开展了相关的工作。Suresh C.Pillai 等采用化学沉淀法在纳米级 ZnO 表面包覆了 Bi_2O_3、Sb_2O_3、CoO[16]，成功获得具备核壳结构的 ZnO 颗粒，所制备样品的晶粒尺寸减小至 1.5 μm，电位梯度达到 850 V/mm，但非线性系数仅为 33。Shojaee S A 等通过热分解法制备出 Bi_2O_3 包覆的 ZnO 颗粒[17]，烧结制备所得样品的电位梯度高达 1580 V/mm，但泄漏电流却异常增大至 77 μA。文献[18]通过溶胶凝胶法获得了 Bi_2O_3 包覆的 ZnO 纳米颗粒，所制备的压敏电阻泄漏电流减小至 0.12 μA，但其他性能出现明显劣化，其非线性系数仅为 6，电位梯度仅为 219 V/mm。根据目前的研究结果发现，表面包覆改性技术在 ZnO 压敏电阻的晶粒生长控制和性能提升上取得了一定效果，但往往伴随一些参数的劣化。同时，包覆结构对性能调控的作用机制也还有待进一步的研究。

SiO_2 对 ZnO 压敏电阻的微观结构改善和电学性能提升具有一定效果[19]。研究表明，引入适量的 SiO_2，其与 ZnO 在烧结过程中生成的尖晶石相，可以有效抑制晶粒在烧结过程中的生长，进而显著提升 ZnO 压敏电阻的电位梯度[20-22]。本文选择 SiO_2 为包覆物，基于表面包覆改性技术，将不同量的 SiO_2 均匀包覆在 ZnO 颗粒表面，获得了具备核壳结构的 ZnO 粉体颗粒，并在一定烧结温度下制备得到 ZnO 压敏电阻，显著改善了其微观结构和电学性能。在显微结构、晶相组成、电学性能、电容–电压特性、阻抗特性和介电特性等方面进行了测试分析，研究了不同 SiO_2 包覆量下 ZnO 压敏电阻微观结构和电学特性的变化，结合微观晶相组成、晶型状态上的差异探讨了包覆形成的 ZnO@SiO_2 核壳结构对压敏电阻性能改善的作用机制。

1 实验过程

1.1 样品制备

本文采用溶胶凝胶法，利用硅酸四乙酯(TEOS)的水解反应进行 SiO_2 对 ZnO 粉末的包覆，制备流程示意图如图 1 所示。

首先选用(90±10) nm 的 ZnO 原始粉末 14.65 g，加入到适量的去离子水–乙醇混合溶液中，同时加入 5 mL 硅烷偶联剂 APTES(3−氨丙基三乙氧基硅烷)，在超声分散仪中超声分散 2 h，获得稳定的 ZnO 悬浮液。将一定量浓氨水溶解于去离子水–乙醇混合溶液，加入至 ZnO 悬浮液中，再将混合溶液磁力搅拌 1 h。向搅拌均匀的混合溶液中分别加入 5 种不同体积(0、1.5、3、6、12 mL)的正硅酸乙酯，使得 Si^{4+} 与 Zn^{2+}包覆摩尔比(记为 r)分别为 0、0.0375、0.075、0.15 和 0.3。将混合溶液在 30 ℃下恒温磁力搅拌 5 h，充分反应后进行离心、过滤，并使用去离子水及乙醇交替洗涤，在电动恒温鼓风干燥箱中以 60 ℃烘

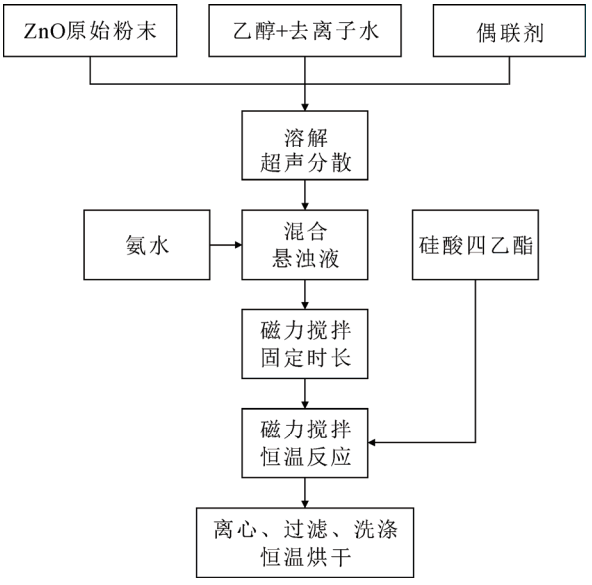


图 1 ZnO@SiO_2 核壳结构粉体制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of ZnO@SiO_2 core-shell powder

干 8 h，获得 SiO_2 包覆的 ZnO 粉末。

将 5 种不同含量 SiO_2 包覆(r=0、0.0375、0.075、0.15、0.3)后的 ZnO 粉末与分析纯级的其他氧化物原料按照以下配方比例进行配比，各辅助添加氧化物及其摩尔分数分别为：0.7%Bi_2O_3、1%Sb_2O_3、0.8%Co_2O_3、0.5%MnO_2、0.5%Cr_2O_3，将混合粉末进行研磨、过筛、喷胶(聚乙烯醇)、含水造粒，最终压片成型，得到直径 15 mm×厚度 2 mm 的圆柱胚体。使用高温马弗炉在空气气氛下对所得胚体进行最高温度为 600 ℃的预烧排胶，后在最高温度为 1050 ℃的温度曲线下进行正式烧结，获得烧结致密的 ZnO 压敏电阻样品，分别记为 ZS−0、ZSB−1、ZSB−2、ZSB−3、ZSB−4，将最终获得的电阻片进行磨抛、洗涤、表面喷金，用于后续表征和测试。

本文中每个实验组别均制备了 3 个样品，以对比其性能参数及表征结果的分散性和重复性。但由于各组内性能参数与表征测试结果的讨论分析需就同一样品对象进行，因此在同组内合格样品性能差别不大的前提下，均统一选择了其中性能参数最优的一个样品进行体系化的综合讨论分析。

1.2 表征与测试

通过透射电子显微镜(TEM，Tecnai G2 20，FEI，Nederland)和场发射透射电子显微镜(FTEM，Talos F200X，FEI，Nederland)对包覆后粉末样品的显微形貌结构进行观测。

通过扫描电子显微镜(SEM，Regulus 8100，Hitachi，Japan)观测了烧结制备所得电阻片样品的微观结构，并利用 Mendelson 线性截距法[23]，统计计算其晶粒尺寸大小和分布。

利用基于阿基米德原理的高精度密度计(ET–120S，ETNALN，China)通过排水法对各样品电阻的实际体密度进行测量。通过 X 射线衍射仪(XRD)表征了电阻片的晶相组成。

电阻片的电场强度(E)–电流密度(J)特性曲线由设备(Keithley 2410，USA)进行测试计算。击穿电压 U_{1mA} 为流过压敏电阻的电流为 1 mA 时其两端电压值，电位梯度 E_{1mA} 为单位高度下的 U_{1mA}，泄漏电流密度 J_L 为 0.75 倍 U_{1mA} 下的电流。根据所测的 E–J 曲线，电阻片的非线性系数 α 计算为[24]

$$\alpha=\frac{\lg(J_1/J_2)}{\lg(E_1/E_2)} \tag{1}$$

式中：E_1、E_2 分别为电流密度 J_1=1 mA/cm^2 和 J_2=0.1 mA/cm^2 时的电场强度。

电阻片的电容(C)–电压(U)特性曲线通过宽频介电谱仪 Novocontrol Concept 80 的高压模块，加上直流偏置电压测量获得。对所得的 C–U 曲线通过近似拟合，可基于下列表达式计算获得电阻片晶界处肖特基势垒的相关特性[25]。

$$\left(1/C-1/2C_0\right)^2=\frac{2(\varphi_b+U_{gb})}{q\varepsilon_s N_D} \tag{2}$$

$$\varphi_b=\frac{b}{k}=\frac{qN_S^{\ 2}}{2\varepsilon_s N_D} \tag{3}$$

$$N_S=N_D w_d \tag{4}$$

式中：C 为单个晶界的偏置电压为 U_{gb} 时的单位面积的电容；C_0 为偏置电压为 0 时的电容；ε_s 为晶粒的介电常数；q 为电子的电荷量；φ_b 为晶界势垒高度；N_D 为施主浓度，可通过式(2)中$(1/C-1/2C_0)^2$ 与 U_{gb} 的截距和斜率计算得到；界面态密度 N_S 和耗尽层宽度 w_d 可由式(3)、式(4)联立计算得到。

ZnO 压敏电阻样品的介电响应特性和阻抗特性可通过宽频介电谱仪 Novocontrol Concept 80 进行测量获得[26]。介电频谱可反应晶粒耗尽层内缺陷的电子松弛响应，为抑制介电损耗，避免本征缺陷介电弛豫的弛豫峰被掩盖，介电损耗谱在–100 ℃到–60 ℃的低温下在 10^{-1}~10^6 Hz 频率范围内以每 10 ℃为一测量点进行测量获得。样品的阻抗特性则在 200 ℃下测量 10^{-1}~10^6 Hz 频率范围内阻抗实部 Z' 和阻抗虚部 Z'' 随频率的变化。

2 实验结果

2.1 微观结构及物相组成

图 2 为包覆摩尔比 r 分别为 0、0.0375、0.075、0.15、0.3 时不同 SiO_2 包覆量下的 ZnO 粉末透射电镜图像。图 2(a)中可见 ZnO 颗粒外无包覆层，而图 2(b)—2(e)则可见 ZnO 颗粒外有一明显均匀包覆层，且随 SiO_2 包覆量的不同，包覆层厚度随之变化。

为进一步验证 SiO_2 在 ZnO 粉体表面的包覆结构，对样品进行了场发射透射电镜测试。如图 3(a)为包覆摩尔比 r=0.075 包覆粉末的场发射透射电镜图像。

可见，ZnO 作为“核”，在图 3(b)的局部放大图中可看到明显的晶格条纹，呈现出晶体结构；包覆层为无定形态。作为“壳”层的 SiO_2 均匀包覆在 ZnO 颗粒表面，并形成了明显的核壳结构。

图 4 为不同 SiO_2 包覆量所制备的 ZnO 压敏电阻样品的 X 射线衍射图谱。可见 ZnO 压敏电阻样品中主要晶相组成为 ZnO 相(JCPDS No.79–2205)、

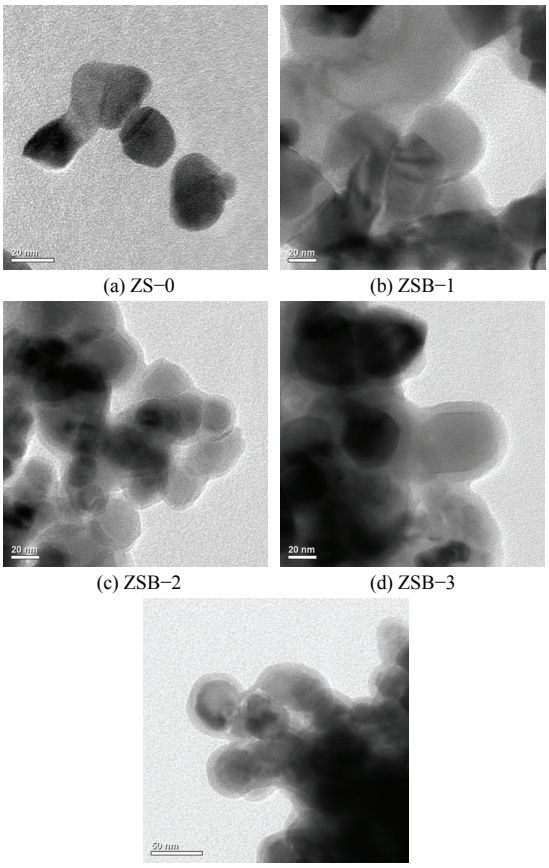


图 2 不同 SiO_2 包覆量下的 ZnO 粉末透射电镜图像

Fig. 2 TEM micrographs of ZnO powder with different coating amount of SiO_2

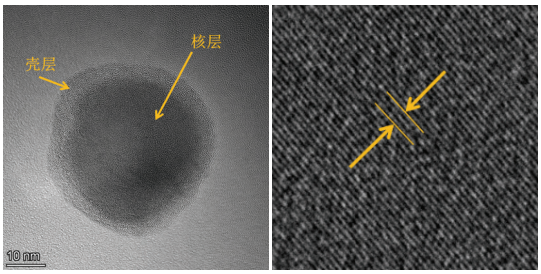


图 3 SiO_2 包覆的 ZnO 颗粒场发射透射电镜结果

Fig.3 FTEM micrographs of ZnO powders coated with SiO_2

尖晶石相 $Zn_7Sb_2O_{12}$(JCPDS No.36–1445)和 Bi_2O_3 相(JCPDS No.74–1375)，在包覆有 SiO_2 的样品中还检测出明显的 Zn_2SiO_4 相(JCPDS No.70–1235)。

图 5 展示了包覆 SiO_2 后样品 XRD 晶相测试结果中的 3 种变化。图 5(a)为衍射角在 15.0°~26.5°间的 XRD 图谱，可见在未包覆时，Zn 元素所在峰主要为 ZnO 相。随着包覆量增加，图谱中出现了强度递增的 Zn_2SiO_4 峰。图 5(b)为衍射角在 35.5°~37.0°

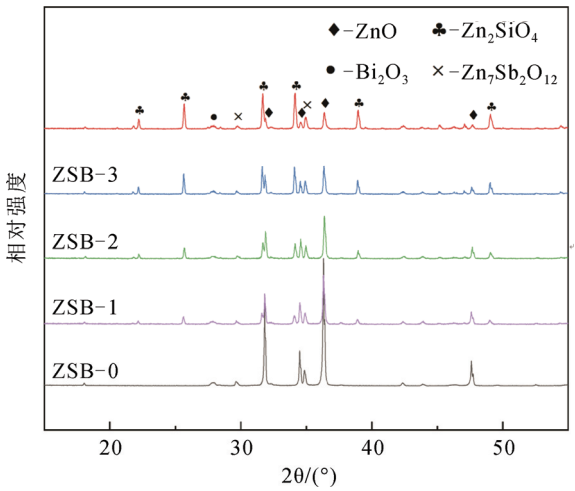


图 4 不同 SiO_2 包覆量所制备样品的 X 射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of samples sintered with different SiO_2 coating amounts

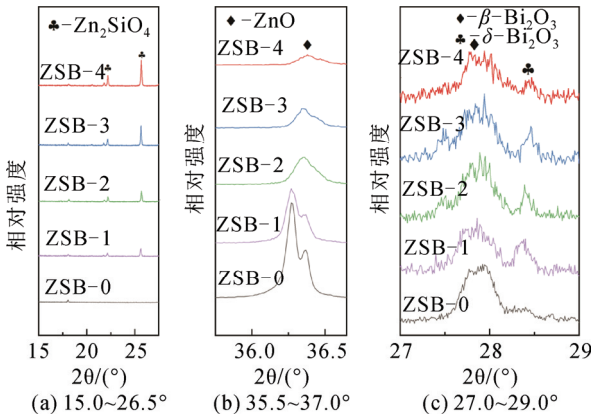


图 5 X 射线衍射图谱中不同位置局部放大图

Fig.5 Partial magnification of different positions in the X-ray diffraction pattern

间的 XRD 图谱，可看到 ZnO 主衍射峰由于 SiO_2 的引入，发生了向右的偏移。图 5(c)为衍射角在 27.0°~29.0°间的 XRD 图谱，其中未包覆样品中的 Bi_2O_3 主要以 β-Bi_2O_3(JCPDS No.74–1375)晶型存在，而在包覆 SiO_2 后的样品中，还检测出了 δ-Bi_2O_3 (JCPDS No.76–2478)晶型。

图 6 为不同 SiO_2 包覆量下所制备样品的表面扫描电子显微形貌图(放大倍数均为 3000 倍)，可见包覆后扫描区域内晶粒的数量明显增多，样品的晶粒尺寸明显减小。

为进一步定量分析包覆对样品显微结构的影响，通过金相智能分析软件(ProImaging，Zesis)基于线性截距法对所拍摄的 SEM 图进行晶粒尺寸 D 的分布进行统计分析，不同样品的晶粒尺寸分布如图 7 所示。可见在未包覆时，烧结后样品中各种尺寸

的晶粒均具有一定数量，晶粒尺寸分布较为分散。而在包覆 SiO_2 后的样品中，晶粒大小分布较集中于某一尺寸，分布不均匀度较低。通过式(5)和式(6)可基于晶粒尺寸分布情况，定量计算样品的平均晶粒尺寸 d 和尺寸分布不均匀度 σ。

$$d = \sum_{i=1}^{n} D_i / n \tag{5}$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{D_i}{d} - 1 \right| / n \tag{6}$$

不同 SiO_2 包覆量样品的平均晶粒尺寸及其不均匀度的计算结果与样品体密度测量结果共同汇总于表 1 中。

根据图 7 和表 1 可知，随着 SiO_2 包覆量的增大，样品的平均晶粒尺寸 d 随之减小，由未包覆时的 4.42 μm 减小至 1.55 μm；晶粒尺寸不均匀度 σ 随之降低，由 0.37 减小至最小 0.28；同时，由于 SiO_2 的理论密度为 2.2 g/cm^3，小于 ZnO 的理论密度(取 5.6 g/cm^3)，因此 ZnO 压敏电阻的烧结体密度随着 SiO_2 包覆量的增加逐渐下降，由 5.38 g/cm^3 下降到 4.40 g/cm^3。

2.2 基本电学性能

图 8 是不同烧结样品的 E–J 特性曲线。由特性曲线所计算出的 ZnO 压敏电阻基本电学性能参数，如电位梯度 E_{1mA}、非线性系数 α 和泄漏电流密度 J_L 的结果见表 2。

可以看到，包覆后样品的电位梯度得到显著提升，随着包覆量的增加，E_{1mA} 由 302.15 V/mm 提升至 2102.48 V/mm；非线性性能得到明显增强，非线性系数随包覆量增加呈现先增大后减小的趋势，在包覆摩尔比为 0.075 时，α 取得最大值 73.02，较未包覆样品提升 104.5%；泄漏电流密度的变化趋势与非线性系数相反，呈现先减小后增大的趋势，J_L 最低为 0.73 μA/cm^2。

2.3 微观晶界势垒特性

通过测量及计算拟合得到的不同 ZnO 压敏电阻样品的电容–电压(C–V)特性曲线如图 9 所示。

由其计算得到的晶界势垒高度(φ_b)、施主浓度(N_D)、界面态密度(N_S)和耗尽层宽度(w_d)等微观晶界势垒特性的相关参数归纳在表 3 中。根据拟合计算结果可知，未包覆样品的晶界势垒高度为 1.06 eV，随着 SiO_2 包覆量的增加，晶界势垒高度先增加后降低，在包覆摩尔比为 0.075 时，最高提升至 1.73 eV。界面态密度 N_S 和耗尽层宽度 w_d 有所增大；施主浓度 N_D 先减小后增大，最低减小至 2.57×10^{23} m^{-3}。可见，微观晶界势垒特性随 SiO_2 的包覆而产生了明显改变。

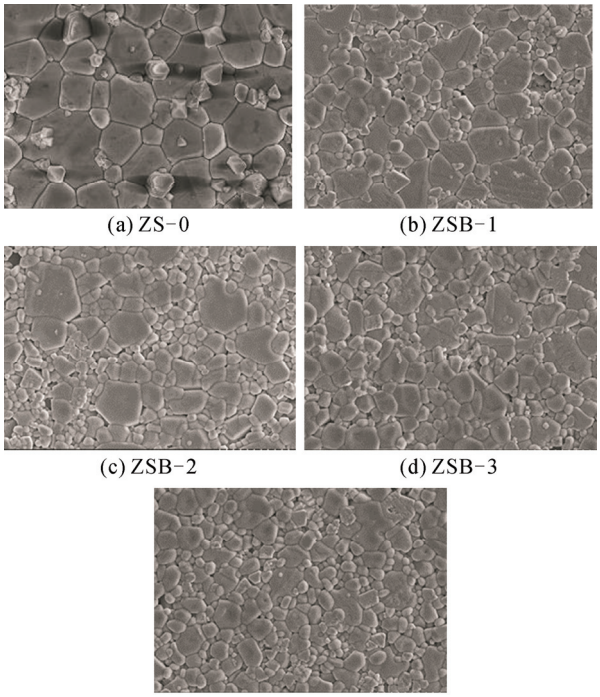


图 6 不同烧结样品的扫描电子显微形貌图

Fig.6 SEM micrographs of different sintered samples

表 1 不同样品的微观结构参数比较

Table 1 Micro-structural parameters of the different sintered varistor samples

样品	摩尔比 r	d/μm	σ	ρ/(g·cm^{-3})
ZS–0	0	4.42	0.37	5.38
ZSB–1	0.0375	2.99	0.36	5.04
ZSB–2	0.075	2.49	0.33	4.97
ZSB–3	0.15	2.45	0.29	4.60
ZSB–4	0.3	1.55	0.28	4.40

表 2 不同样品的电学性能参数比较

Table 2 Electrical parameters of the different sintered varistor samples

样品	摩尔比 r	E_{1mA} /(V·mm^{-1})	α	J_L/(μA·cm^{-2})
ZS–0	0	302.15	35.70	3.24
ZSB–1	0.0375	526.92	63.79	0.89
ZSB–2	0.075	651.37	73.02	0.73
ZSB–3	0.15	1112.89	54.08	1.06
ZSB–4	0.3	2102.48	41.43	2.32

2.4 阻抗特性

图 10 为在 200 ℃下测量的不同样品交流阻抗谱图。根据 Levinson 和 Philipp 给出的 ZnO 压敏电阻等效拟合电路及理想阻抗图谱可知[27]，阻抗半圆与 z'轴的左交点为晶粒阻抗 R_g，处于高频区；右交

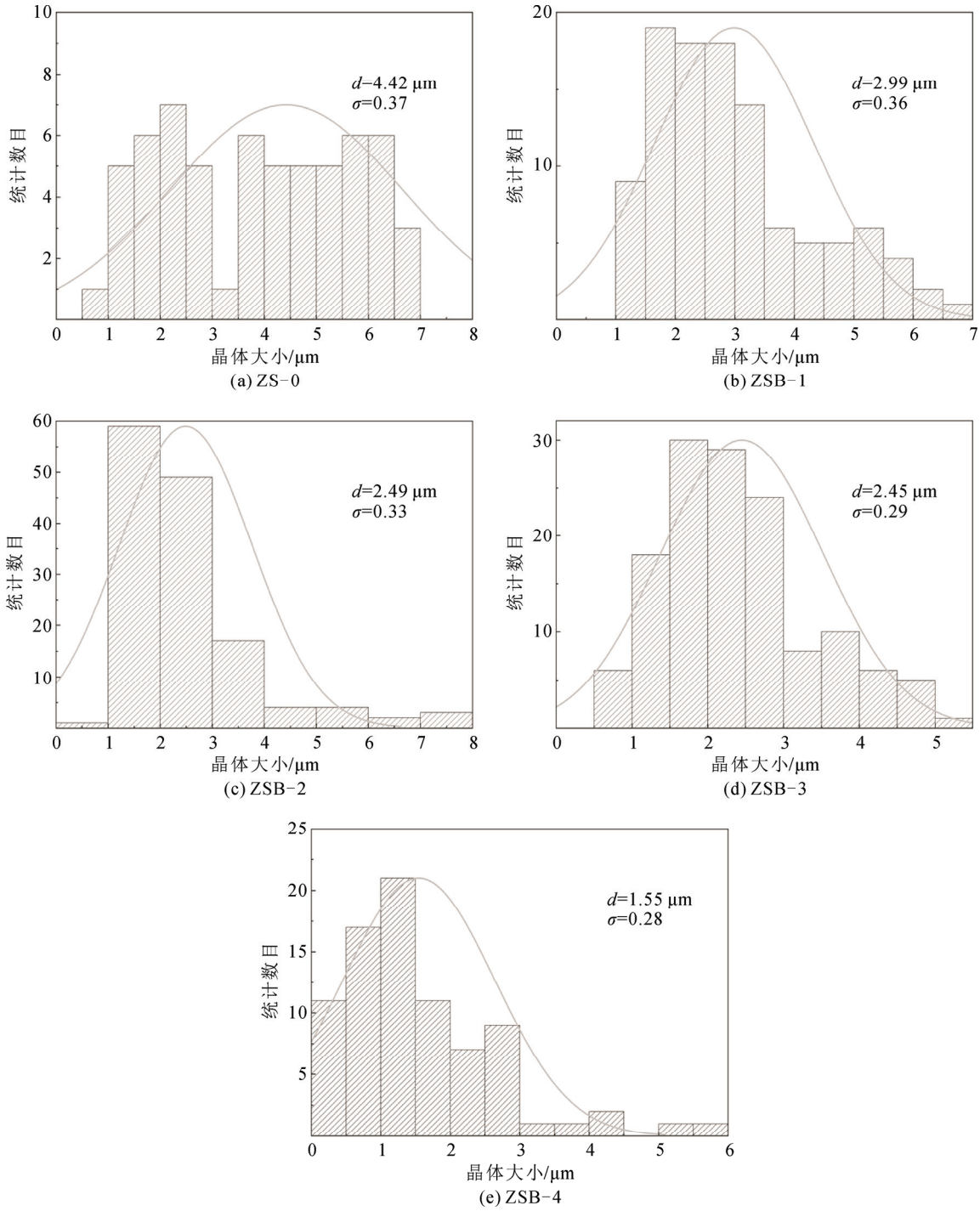


图 7 不同烧结样品的晶粒尺寸分布图

Fig. 7 Grain size distribution of different varistor samples

点为晶粒阻抗 R_g 与晶界阻抗 R_{gb} 之和，处于低频区。因 R_{gb} 远大于 R_g，因此右交点可以近似等值为 R_{gb}。

由阻抗谱所测试得到的不同样品的晶粒、晶界阻抗值列于表 4 中。晶界电阻与晶界势垒及非线性系数的变化趋势相似，在包覆摩尔比为 0.075 时，晶界电阻增大到最大值 85.4 MΩ。包覆后的晶粒电阻较之于未包覆样品显著增大，最大增大 20 倍，说明 SiO_2 包覆对 R_g 具有较大影响，这与先前报道[28]中关于 SiO_2 掺杂对 ZnO 压敏电阻晶粒电阻值影响不大的研究结果有明显差异。

2.5 介电响应特性

图 11(a)为–100 ℃下样品的复介电常数实部 ε' 谱，可见不同样品的 ε'值随着频率增大逐渐减小，同时随着 SiO_2 包覆量增加，ε'值出现明显减小。在

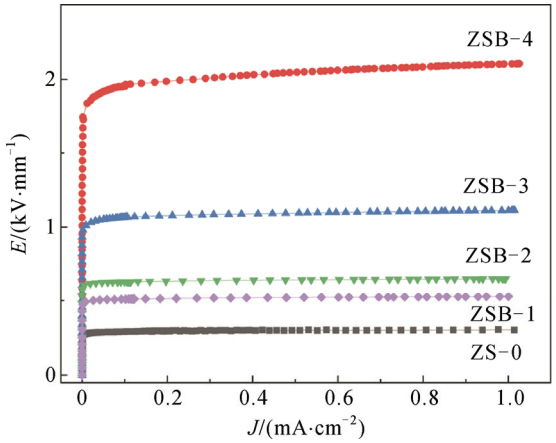


图 8　不同样品的 *E*–*J* 特性曲线图

Fig.8　*E*–*J* curves ofdifferent ZnO varistor samples

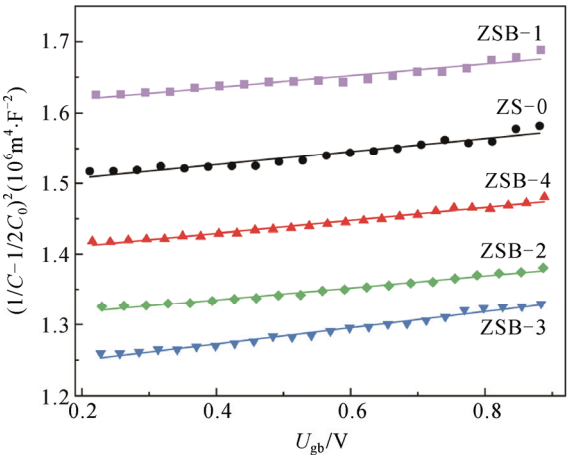


图 9　不同样品的电容－电压(*C*−*V*)特性曲线图

Fig.9　*C*–*V* characteristics of different ZnO varistors

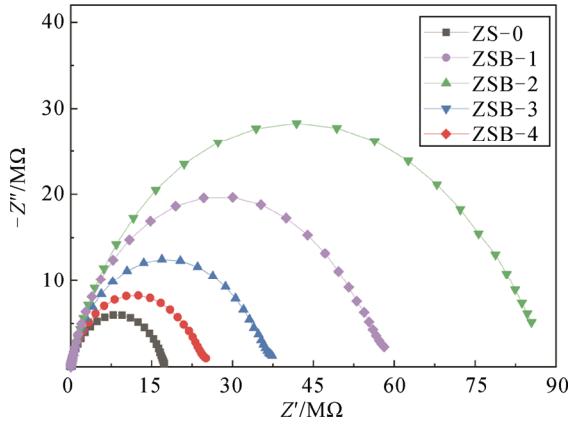


图 10　不同样品在 200 ℃测量的阻抗谱图

Fig.10　Impedance spectroscopy of different varistor samples measured at 200 ℃

图 11(b)中，复介电常数虚部 ε″谱则出现了明显的两个弛豫峰，且不同样品的弛豫峰值有所差异。

介电谱是反映耗尽层内缺陷电子松弛过程的

表 3　不同样品的微观势垒相关参数比较

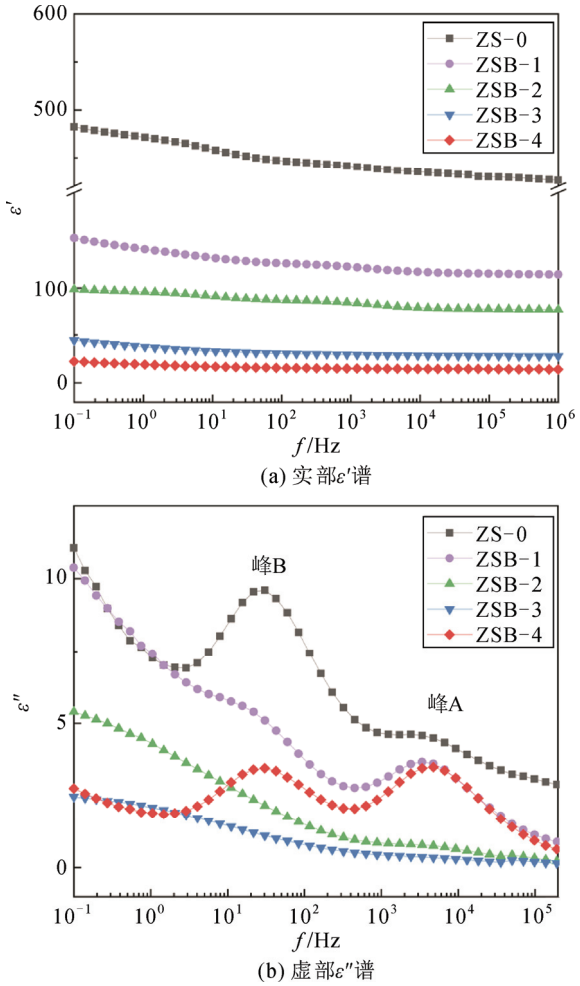
Table 3　Comparison of electrical parameters of grain boundary barriers of different samples

样品	摩尔比 *r*	φ_b/eV	N_D /(10^{23}·m^{-3})	N_S /(10^{16}·m^{-3})	w_d /(10^{-8} m)
ZS–0	0	1.06	4.12	1.89	4.59
ZSB–1	0.0375	1.58	2.96	1.97	6.66
ZSB–2	0.075	1.73	2.57	1.93	7.51
ZSB–3	0.15	1.41	3.21	1.94	6.04
ZSB–4	0.3	1.19	3.69	1.91	5.18

表 4　不同样品的晶界和晶粒电阻值

Table 4　Grain boundary and grain resistance values of different varistor samples

样品	摩尔比 *r*	R_g/Ω	R_{gb}/MΩ
ZS–0	0	9.4	17.3
ZSB–1	0.0375	49.3	58.2
ZSB–2	0.075	180.3	85.4
ZSB–3	0.15	54.1	37.3
ZSB–4	0.3	76.3	25.1



(a) 实部ε′谱

(b) 虚部ε″谱

图 11　不同压敏电阻样品在–100 ℃测量的复介电常数

Fig.11　Complex permittivity of different varistor samples measured at –100 ℃

有效手段，在–100 ℃至–60 ℃低温范围内测量得到的不同样品的介电损耗曲线如图 12 所示。将所出现两个弛豫峰分别记为峰 A 和峰 B。根据拟合计算[29]，样品介电谱中峰 A 活化能为 0.21~0.26 eV，接近于文献[30]中所报道的锌填隙缺陷的电离能；峰 B 的活化能为 0.31~0.36 eV，与氧空位缺陷电子松弛过程的活化能相近。因此可以认为：高频区的松弛极化过程(峰 A)对应于锌填隙缺陷的电子松弛极化；低频区的松弛极化过程(峰 B)对应于氧空位缺陷的电子松弛极化。由于电子松弛过程为类德拜松弛，可近似认为 ε''弛豫峰峰值的高低体现了缺陷浓度的大小[31]。

由图 11(b)中可见，未包覆样品的 ε''弛豫峰值高于包覆后样品，随着包覆量增加，峰值总体降低。因而可以推测，SiO_2 包覆对 ZnO 压敏电阻的缺陷产生了影响，降低了本征点缺陷(锌填隙、氧空位)的浓度。

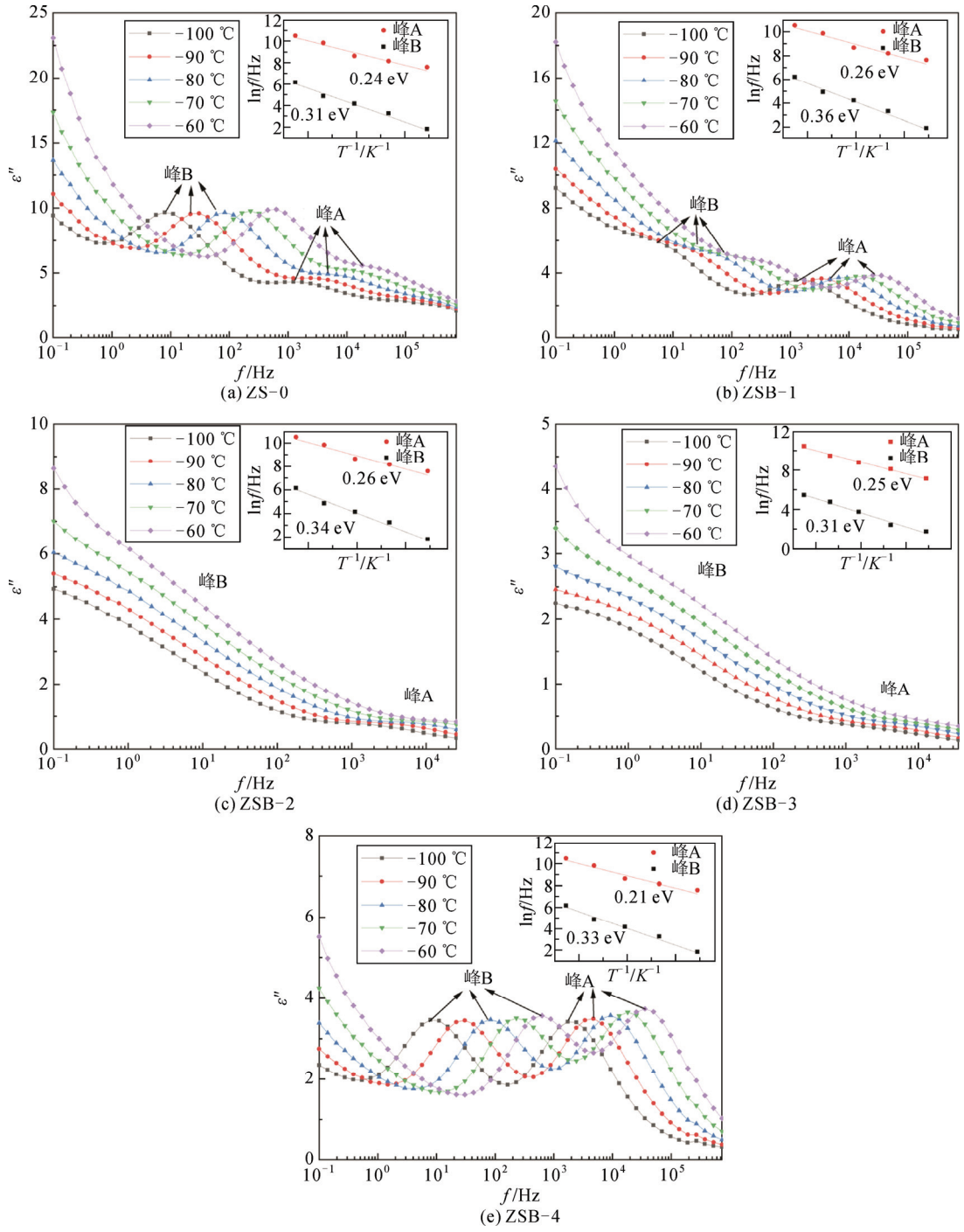


图 12 不同压敏电阻样品低温下复介电常数虚部 ε''介电谱

Fig.12 Imaginary part of complex permittivity of different varistor samples at low temperature

3 实验结果分析

根据实验表征及测试结果来看，包覆所形成的 ZnO@SiO_2 核壳结构对 ZnO 压敏电阻的显微结构、宏观电学性能、微观晶界势垒特性、阻抗特性、介电响应特性等方面均产生了显著影响。而性能变化的根本原因应当归结于微观物相本身的变化。因此，本文由图 5 晶相测试结果中所发现的 SiO_2 包覆带来的 3 种差异出发，从微观层面讨论 ZnO@SiO_2 核壳结构对 ZnO 压敏电阻性能影响的机制。

3.1 晶粒生长控制

由图 5(a)，在包覆 SiO_2 后，样品的 X 射线衍射图谱中开始出现明显的 Zn_2SiO_4 峰，与未包覆样品产生了晶相组成上的差异。这主要是由于烧结过程中，ZnO 与所包覆的 SiO_2 发生式(7)中反应，生成了 Zn_2SiO_4 相。

$$2ZnO+SiO_2 = Zn_2SiO_4 \tag{7}$$

图 13 为 ZnO@SiO_2 核壳结构在烧结过程中的变化示意图。其中图 13(a)为烧结前所形成的核壳结构粉体，SiO_2 均匀包覆在 ZnO 表面，避免了传统制备所采用的球磨混合等物理掺杂方式所导致氧化物添加剂分布不均等问题，使 SiO_2 在图 13(b)所示的烧结初始过程中充分与 ZnO 接触和反应，与其在烧结中生成的 Zn_2SiO_4 相也更均匀地分布在 ZnO 晶粒周围。

Zn_2SiO_4 相属于三方晶系，如图 13(c)中，其偏析在晶粒之间的晶界处，产生了类似于尖晶石相的钉扎作用[32]。分布均匀的 Zn_2SiO_4 相抑制了 ZnO 晶粒的运动和生长，也减少了部分晶粒在烧结过程中的异常增大，因此有效减小了包覆后样品的平均晶粒尺寸及其不均匀度(见表 1)。

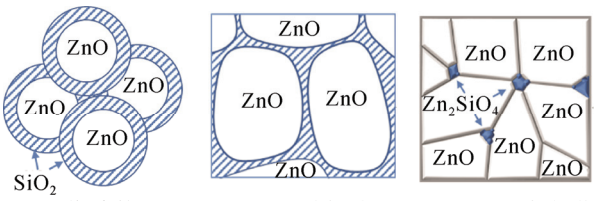
由于晶粒尺寸的减小所带来的单位体积内晶界数量增大，也使 ZnO 压敏电阻的电位梯度随着 SiO_2 包覆量的增加得以显著提升。电位梯度 E_{1mA} 表示单位厚度内压敏电阻的击穿电压值，提高电位梯度可有效减小避雷器的体积和质量，有助于实现设备的小型化。

3.2 固溶反应机制

在图 5(b)中，随着包覆量的增加，在 36.0°到 36.5°之间的 ZnO 主衍射峰发生了向右的偏移，衍射角 θ 增大。布氏衍射方程为[33]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{8}$$

式中：d 为晶胞的晶面间距；θ 为衍射角；n 为反射级数；λ 为波长。在反射级数和波长确定的情况下，包覆样品中 ZnO 相衍射角 θ 增大可认为晶胞的晶面间距 d 减小，表明 ZnO 的晶胞体积变小。由于 Si^{4+} 离子半径(26 pm)远小于 Zn^{2+} 离子半径(74 pm)，因此推测，基于 ZnO@SiO_2 核壳结构促进了 Si^{4+} 离子在烧结过程中固溶进 ZnO 晶格，使式(9)中 Kroger-Vink 表示法所描述的替位反应占主导，Si^{4+} 离子更多地作为替位离子，使得 ZnO 的晶胞体积减小，衍射角 θ 增大。



(a) 烧结前 (b) 烧结初始 (c) Zn_2SiO_4相钉扎

图 13 ZnO@SiO_2 核壳结构在烧结过程中的变化示意图

Fig.13 Schematic diagram of the sintering process of ZnO@SiO2 core-shell structure

$$SiO_2 \rightarrow Si_{Zn}^{2\bullet} + 2e + O_2 \tag{9}$$

因为 Si^{4+}的价态高于 Zn^{2+}，Si^{4+}作为替位离子将提供电子，所形成的替位缺陷是一种是施主型缺陷。但由于本征点缺陷锌填隙、氧空位在式(10)所示的电离生成过程中将产生电子，因此该过程将因为 Si^{4+}的固溶反应而被抑制，从而降低了本征点缺陷浓度[28]。

$$\begin{aligned} Zn_i^{\times} &\rightarrow Zn_i^{\bullet} + e \\ Zn_i^{\bullet} &\rightarrow Zn_i^{\bullet\bullet} + e \\ V_O^{\times} &\rightarrow V_O^{\bullet} + e \\ V_O^{\bullet} &\rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + e \end{aligned} \tag{10}$$

式中：$Zn_i^{\times}$、$Zn_i^{\bullet}$、$Zn_i^{\bullet\bullet}$ 为本征锌填隙；$V_O^{\times}$、$V_O^{\bullet}$、$V_O^{\bullet\bullet}$ 为本征氧空位；e 为电子。本征点缺陷浓度很大程度上决定了施主浓度 N_D，本征点缺陷浓度的降低也减小了施主浓度，与表 3 中的结果一致。ZnO@SiO_2 核壳结构所导致的施主浓度降低也是包覆样品非线性特性、晶界势垒高度等变化的本质原因。

由式(3)可知，晶界势垒高度正比于界面态密度的平方，而与施主浓度成反比。因此在表 3 中可以看到，施主浓度 N_D 降低的同时，晶界势垒高度得以提升。ZnO 压敏电阻的非线性性能来源于晶界处的双肖特基势垒。根据隧道击穿效应，表征非线性性能的非线性系数α和晶界势垒高度 φ_b 的关系近似如式(11)所示[34]，因此非线性系数与晶界势垒高度

近似呈正相关关系，表 2 和表 3 中α和 φ_b 的变化趋势也相一致。

$$\alpha \approx (\nu / E)\varphi_b^{3/2} \tag{11}$$

3.3 氧输运机制

氧离子直接关系着晶界势垒的建立，很大程度上也决定着 ZnO 压敏电阻的非线性性能。位于晶界处的 Bi_2O_3 相被认为是最好的氧输运导体之一[35]，氧主要沿着晶界进行扩散，但不同晶型的 Bi_2O_3 相的晶体结构不同，对氧的输运效率和吸附特性也有差异。由图 5(c)中可以看到，包覆 SiO_2 后的样品中，检测出了 δ-Bi_2O_3 和 β-Bi_2O_3，而未包覆样品中则只检测出 β-Bi_2O_3。由此可以推测，基于包覆形成的 ZnO@SiO_2 核壳结构有利于抑制 Bi_2O_3 在冷却过程中由 δ 相转化为 β 相。

根据文献报道[34]，δ-Bi_2O_3 的氧输运效率远大于 β-Bi_2O_3，具有更好的氧离子电导性。因此相比于未包覆样品，包覆样品晶界处的 Bi_2O_3 相的氧输运能力更强，促使更多的氧进入晶界，并由晶界向晶粒扩散。由于氧气本身具有强电负性，易吸收电子发生式(12)的反应：

$$\begin{aligned} O_2 + 2e &\rightarrow 2O' \\ 2O' + 2e &\rightarrow 2O'' \end{aligned} \tag{12}$$

得到电子后所形成带负电荷的化学吸附氧 O′和 O″将提高 ZnO 压敏电阻的界面态密度 N_S，进而提升晶界势垒的高度。这也可解释表 3 中包覆样品的界面态密度略有增大的原因。

与此同时，在氧离子向耗尽层以及晶粒内部逐渐扩散的过程中，O′和 O″会与本征点缺陷：锌填隙、氧空位发生式(13)中的反应，消耗了大量的本征施主点缺陷，使 ZnO 压敏电阻的施主浓度 N_D 显著降低，提升了晶界势垒高度，进一步增大了样品的非线性系数。

$$\begin{aligned} O'+V_O^{\bullet}+Zn_i^{\bullet}+V'_{Zn} &\rightarrow ZnO \\ O''+V_O^{\bullet\bullet}+Zn_i^{\bullet\bullet}+V''_{Zn} &\rightarrow ZnO \end{aligned} \tag{13}$$

式中：O′、O″为化学吸附氧离子；V'_{Zn}、V''_{Zn} 为本征锌空穴。在上述过程中，无论是本征施主点缺陷浓度的降低还是氧对电子的吸附过程都会降低载流电子的浓度，直接导致晶粒电导率降低。这也解释了表 4 阻抗特性测试结果中，包覆 SiO_2 后样品的晶粒电阻显著增大的原因。晶粒电阻的变化也从侧面体现了电子浓度以及本征施主点缺陷浓度的变化。

此外，从表 2 和表 3 的结果中可以看到，当 SiO_2 包覆量过大时，样品的非线性系数和晶界势垒高度出现了下降。这主要是由于 SiO_2 和 ZnO 生成过多的 Zn_2SiO_4 相，虽然可以使其对晶粒生长的控制作用得以增强，但过多的 Zn_2SiO_4 相却破坏了 Bi_2O_3 相氧输运通道的连续性，降低了氧输运能力，最终导致性能出现劣化。

4 结论

1）ZnO@SiO_2 核壳结构可以明显改善 ZnO 压敏电阻的微观结构，有效减小平均晶粒尺寸及其不均匀度，显著提升 ZnO 压敏电阻的电学性能。结果表明，当 SiO_2 包覆摩尔比为 0.075 时，电位梯度可达 651.37 V/mm，相较于未包覆样品提升 115.6%；非线性系数可达 73.02，提升 104.5%；泄漏电流密度为 0.73 μA/cm^2，降低 77.5%。

2）基于晶相测试结果中发现的 ZnO@SiO_2 核壳结构所带来的 3 种差异：Zn_2SiO_4 的生成、ZnO 衍射峰的右偏和 δ-Bi_2O_3 晶型的生成，讨论了晶粒生长控制、固溶反应和氧输运 3 种影响 ZnO 压敏电阻性能的机制。其中，ZnO@SiO_2 核壳结构通过晶粒生长控制机制实现对 ZnO 压敏电阻显微结构及电位梯度的改善；固溶反应和氧输运机制主要作用于 ZnO 压敏电阻的非线性性能改善。

3）ZnO@SiO_2 核壳结构使 Zn_2SiO_4 尖晶石相分布更加广泛均匀，晶粒尺寸得到更有效控制，从而增加了单位体积内晶界数量，电位梯度得以显著提高；非线性系数和晶界势垒高度的提高主要来源于 Si^{4+}离子作为替位缺陷的固溶反应和 δ-Bi_2O_3 的高氧离子电导性，在提高界面态密度的同时减小了本征施主点缺陷(锌填隙、氧空位)的浓度，降低了施主密度 N_D；同时降低了电子浓度，使得晶粒电阻显著增大。

参考文献 References

[1] CLARKE D R. Varistor ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 485-502.

[2] LI S T, LI J Y, LIU W F, et al. Advances in ZnO varistors in China during the past 30 years-fundamentals, processing, and applications[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2015, 31(4): 35-44.

[3] ZHAO H F, HU J, CHEN S M, et al. High nonlinearity and high voltage gradient ZnO varistor ceramics tailored by combining Ga_2O_3, Al_2O_3, and Y_2O_3 dopants[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(3): 769-772.

[4] 曹 伟，谷山强，万 帅，等. 不同添加物掺杂对氧化锌压敏电阻的改性研究[J]. 电瓷避雷器，2020(2)：49-55，63.
CAO Wei, GU Shanqiang, WAN Shuai, et al. Modification of zinc oxide varistors by doping with different additives[J]. Insulators and Surge Arresters, 2020(2): 49-55, 63.

[5] 杨 兵，石 巍，方太勋，等. 高压直流断路器耗能支路 MOV 关键技术[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3208-3217.
YANG Bing, SHI Wei, FANG Taixun, et al. Key technology of MOVs in energy dissipation branch of HVDC circuit breaker[J]. High Voltage

Engineering, 2021, 47(9): 3208-3217.
[6] GUPTA T K. Application of zinc oxide varistors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(7): 1817-1840.
[7] 何金良，刘 俊，胡 军，等. 电力系统避雷器用 ZnO 压敏电阻研究进展[J]. 高电压技术，2011，37(3)：634-643.
HE Jinliang, LIU Jun, HU Jun, et al. Development of ZnO varistors in metal oxide arrestors utilized in ultra high voltage systems[J]. High Voltage Engineering, 2011, 37(3): 634-643.
[8] ZENG X J, LIU W F, ZHANG L, et al. High voltage gradient ZnO-based varistors from ZnO nano-powders for DC current switching application[C]// 2019 5th International Conference on Electric Power Equipment - Switching Technology. Kitakyushu, Japan: IEEE, 2019: 339-343.
[9] 万 帅，许 衡，曹 伟，等. La_2O_3 的掺杂对氧化锌压敏陶瓷电性能的影响[J]. 压电与声光，2020，42(3)：353-356，360.
WAN Shuai, XU Heng, CAO Wei, et al. Effect of La_2O_3 doping on electrical properties of ZnO varistor ceramics[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2020, 42(3): 353-356, 360.
[10] 祝志祥，张 强，曹 伟，等. 不同稀土氧化物掺杂对 ZnO 压敏电阻性能的影响[J]. 陶瓷学报，2021，42(4)：595-600.
ZHU Zhixiang, ZHANG Qiang, CAO Wei, et al. Effect of rare earth oxides on performance of ZnO varistors[J]. Journal of Ceramics, 2021, 42(4): 595-600.
[11] FU Z Y, HE J J, LU J Z, et al. Investigation of dielectric relaxation and degradation behavior of two-step sintered ZnO varistors[J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 21900-21909.
[12] 方 针，胡建平，付志瑶，等. 探究两步烧结工艺下微米级粉料的氧化锌电阻片的微观结构及电性能[J]. 电瓷避雷器，2021(3)：149-155.
FANG Zhen, HU Jianping, FU Zhiyao, et al. Microstructure and electrical properties of two-step sintered ZnO varistors with micron-sized powders[J]. Insulators and Surge Arresters, 2021(3): 149-155.
[13] ZHAO X T, GUO J, WANG K, et al. Introducing a ZnO-PTFE (Polymer) nanocomposite varistor via the cold sintering process[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(7): 1700902.
[14] TIAN Z B, WANG X H, SHU L K, et al. Preparation of Nano $BaTiO_3$-based ceramics for multilayer ceramic capacitor application by chemical coating method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(4): 830-833.
[15] ZHANG Y C, WANG X H, TIAN Z B, et al. Preparation of BME MLCC powders by aqueous chemical coating method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(10): 3286-3290.
[16] PILLAI S C, KELLY J M, MCCORMACK D E, et al. The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(10): 2586-2590.
[17] SHOJAEE S A, SHAHRAKI M M, SANI M A F, et al. Microstructural and electrical properties of varistors prepared from coated ZnO nanopowders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(6): 571-577.
[18] LIU T T, WANG M H, ZHANG H P. Synthesis and characterization of ZnO/Bi_2O_3 core/shell nanoparticles by the Sol–Gel method[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(8): 4412-4417.
[19] MENG L, ZHENG L Y, CHENG L H, et al. Synthesis of novel core-shell nanocomposites for fabricating high breakdown voltage ZnO varistors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(30): 11418-11423.
[20] ROY T K, GHOSH A. Sintering and grain growth kinetics in undoped and silica doped zinc oxide ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10755-10766.
[21] KUTTY T R N, EZHILVALAVAN S. The role of silica in enhancing the nonlinearity coefficients by modifying the trap states of zinc oxide ceramic varistors[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996, 29(3): 809-819.
[22] WU Z H, FANG J H, XU D, et al. Effect of SiO_2 addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2010, 17(1): 86-91.
[23] WURST J C, NELSON J A. Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 109.
[24] 万 帅，许 衡，席成圆，等. Al、Ga 离子对 ZnO 压敏电阻阀片电气性能的调控[J]. 高电压技术，2020，46(4)：1434-1440.
WAN Shuai, XU Heng, XI Chengyuan, et al. Adjustment of electrical properties of ZnO varistor ceramics by co-doping with aluminum and gallium ions[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(4): 1434-1440.
[25] MUKAE K, TSUDA K, NAGASAWA I. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(6): 4475-4476.
[26] 杜 林，谭佳雨，吴学光，等. 基于扩展德拜模型的 ZnO 阀片加速电老化频域特征量研究[J]. 高电压技术，2020，46(5)：1759-1767.
DU Lin, TAN Jiayu, WU Xueguang, et al. Study on accelerated electrical aging frequency domain feature of ZnO valve based on extended Debye model[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1759-1767.
[27] LEVINSON L M, PHILIPP H R. Zinc oxide varistors—a review[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1986, 65(4): 639-646.
[28] BAI H R, LI M M, XU Z J, et al. Influence of SiO_2 on electrical properties of the highly nonlinear $ZnO-Bi_2O_3-MnO_2$ varistors[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(13): 3965-3971.
[29] CHENG P F, LI S T, ZHANG L, et al. Characterization of intrinsic donor defects in ZnO ceramics by dielectric spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(1): 012902.
[30] ZHAO X T, LI J Y, LI H, et al. Intrinsic and extrinsic defect relaxation behavior of ZnO ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(12): 124106.
[31] 李盛涛，成鹏飞，赵 雷，等. ZnO 压敏陶瓷中缺陷的介电谱研究[J]. 物理学报，2009，58(1)：523-528.
LI Shengtao, CHENG Pengfei, ZHAO Lei, et al. Study of intrinsic defects in ZnO varistor ceramics by dielectric spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(1): 523-528.
[32] 黄国贤，姜胜林，郭 立，等. Zn_2SiO_4 掺杂对氧化锌压敏电阻性能的影响[J]. 电子元件与材料，2011，30(9)：24-26，35.
HUANG Guoxian, JIANG Shenglin, GUO Li, et al. Effects of Zn_2SiO_4 doping on the properties of zinc oxide varistors[J]. Electronic Components and Materials, 2011, 30(9): 24-26, 35.
[33] XIAO X K, ZHENG L Y, CHENG L H, et al. Influence of WO_3-doping on the microstructure and electrical properties of $ZnO–Bi_2O_3$ varistor ceramics sintered at 950°C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(4): 1356-1363.
[34] ZHANG L, GAO J H, LIU W F, et al. Simultaneously enhanced electrical stability and nonlinearity in ZnO varistor ceramics: role of Si-stabilized δ-Bi_2O_3 phase[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(4): 2641-2647.
[35] STUCKI F, GREUTER F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(5): 446-448.



王超凡
1996—，男，硕士生
主要从事高电压技术方面的研究工作
E-mail: hustwcf@hust.edu.cn

WANG Chaofan



何俊佳(通信作者)
1968—，男，博士，教授，博导
主要从事高电压技术方面的研究工作
E-mail: h-junjia@vip.sina.com

HE Junjia
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期 2022-03-11 修回日期 2022-09-16 编辑 曹昭君