

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.L11043

氧化锌-聚四氟乙烯基复合陶瓷材料的冷烧结及电气性能研究

侯欣源¹ 肖永健¹ 杨洋¹ 任成君² 赵学童¹

(1. 输变电装备技术全国重点实验室(重庆大学) 重庆 400044

2. 国家电网有限公司西南分部 成都 610041)

摘要 冷烧结技术可实现陶瓷材料在 300℃ 以下低温致密化烧结, 这为以陶瓷材料为基体, 利用有机聚合物和/或无机氧化物为填料进行陶瓷晶界设计提供了可能。该文基于冷烧结工艺制备了氧化锌(ZnO)-聚四氟乙烯(PTFE)基陶瓷复合材料, 探究了金属氧化物对其微观结构、电气性能等方面的影响。结果表明, 基于冷烧结技术, PTFE 单掺杂、PTFE 和金属氧化物(CoO、Mn₂O₃)共掺杂均可实现使 ZnO-PTFE 基复合陶瓷材料的致密度高达 97% 以上。研究发现, PTFE 与 CoO、Mn₂O₃ 共掺杂显著提升了 ZnO-PTFE 基复合陶瓷的电气性能, 其击穿场强和非线性系数分别可达 3 555.56 V/mm 和 13.55。伏安特性(*J-E*)测量结果表明, ZnO-PTFE 基复合陶瓷材料的电导过程符合晶界场致热发射机制。此外, 该复合陶瓷的弹性模量在掺杂 PTFE 后明显减小, 而共掺杂金属氧化物(CoO、Mn₂O₃)后呈现升高的趋势。该研究表明, 冷烧结技术可为制备陶瓷-聚合物基复合材料及调控其性能提供新的技术手段。

关键词: 氧化锌 聚四氟乙烯 冷烧结 晶界设计 非线性系数

中图分类号: TM28

0 引言

氧化锌(ZnO)是一种半导体材料, 其禁带宽度为 3.2 eV, 被广泛应用于电压敏材料、光敏材料、气敏材料、纳米吸波材料等多个领域, 其中作为电压敏陶瓷材料在金属氧化物电涌保护器、避雷器等领域有着广泛的应用^[1-3]。高性能 ZnO 避雷器的应用显著提高了电力系统的防雷能力, 避免了大量经济损失^[4-5]。自 1971 年 M. Matsuoka 发明 ZnO-Bi₂O₃ 系压敏电阻以来^[6], 高电压梯度的 ZnO 压敏陶瓷一直是国内外学者研究的重点。A. Badev 等采用微波烧结技术, 在烧结温度为 900℃ 的条件下制备了致密 ZnO 压敏陶瓷, 电压梯度达到 626 V/mm, 非线性系数为 28.1^[7]。S. Bernik 通过两步烧结(Two-Step Sintering, TSS)制备的样品的电压梯度提升至 845 V/mm^[8]。Y. Beynet 等采用放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering, SPS)技术在 870℃ 制备的样品的电压梯

度达到 880~1 182 V/mm, 非线性系数为 28^[9]。Wu Angxuan 等采用闪烧结技术获得的 ZnO 压敏陶瓷的电压梯度达到 704 V/mm^[10]。Liu Wenfeng 等利用纳米 ZnO 粉料, 通过固相法在 1 050℃ 制备的压敏电阻的电压梯度可达 802 V/mm^[11]。但上述烧结工艺均需要较高的温度才能完成 ZnO 压敏陶瓷的烧结。

陶瓷材料的熔点较高, 若想实现其致密化, 烧结温度通常要达到其熔点的 70% 左右。比如 ZnO 陶瓷, 通常需在 1 100℃ 以上烧结数小时才能实现致密化。高温烧结会给陶瓷材料的性能和生产成本等带来诸多不利的影响, 主要包括: ①陶瓷基材料烧结温度高、碳排放量大, 不利于生产制备过程中的节能降耗和节约成本; ②高温烧结会造成添加剂如 Bi、Pb 等元素的挥发, 使陶瓷材料偏离化学计量比, 导致性能劣化; ③不同添加剂与陶瓷材料基体之间的热膨胀系数不同也会导致复合陶瓷在烧结过程中发生分层、开裂等现象; ④陶瓷复合材料的改性剂仅限于无机填料, 很难实现陶瓷-聚合物复合材料的共烧结^[12]。

因此, 国内外学者对低温烧结技术进行了大量

国家电网公司科技项目(5500-202399372A-2-2-ZB)和教育部霍英东教育基金(171050)资助。

收稿日期 2024-07-14 改稿日期 2024-09-08

的探索与研究,提出了高压烧结(High-Pressure Sintering, HPS)^[13]、放电等离子体烧结(SPS)^[14-15]、微波烧结(Microwave Sintering, MS)^[16]、两步烧结(TSS)^[17]等先进烧结方法,但这些方法仍需要600℃以上的温度才能完成陶瓷材料的致密化烧结。2016年,C. A. Randall等提出了冷烧结技术(Cold Sintering Process, CSP)^[18],该技术具有操作简单、节约能源等特点^[19],可以在极低的温度($\leq 300^\circ\text{C}$)条件下实现陶瓷的致密化,这为陶瓷-聚合物复合材料的共烧结提供了全新的技术路径^[20]。

目前,已经有大量研究将冷烧结技术应用于陶瓷-聚合物复合材料的共烧结中,例如 ZnO-聚醚醚酮(Poly(Ether-Ether-Ketone), PEEK)、SiO₂-聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)及 ZnO-Ca₃Co₄O₉-PTFE等复合材料^[21-23]。BaTiO₃-PTFE材料通过冷烧结共烧,形成了致密度高、电气性能优异的复合陶瓷。T. Hérisson de Beauvoir等^[24]将 ZnO-PTFE 复合材料进行冷烧共烧,发现 ZnO 晶粒生长呈现各向异性。J. Mena-Garcia等^[25]将铁电聚合物 PVDF-三氟乙烯(Trifluoroethylene, TrFE)掺杂到 ZnO 基体中,在 140℃ 条件下制备出致密度高于 95% 的复合材料,并对该复合材料的电气性能进行了理论分析。Si Mingming等^[26]通过冷烧结技术将 PEEK 和 Bi₂O₃、MnO₂、Co₂O₃、Cr₂O₃等氧化物与 ZnO 陶瓷共烧,优化了复合材料的界面结构,发现 ZnO-PEEK 复合陶瓷材料的伏安特性呈现“类开关”特性,即复合陶瓷在低压下呈高阻态,在电压升高至某阈值时,突然呈导通状态。S. Vinoth等^[27]基于冷烧结技术制备了 BaTiO₃/PVDF 纳米复合材料,获得

了介电性能和电阻率优异的复合陶瓷材料。可见,以陶瓷材料为基体,以聚合物为添加剂进行冷烧结,可对复合陶瓷材料的电气性能进行设计^[28]。聚四氟乙烯(PTFE)是一种性能优良的热塑性聚合物,具有优良的热稳定性、韧性、抗老化能力以及电绝缘特性^[29],目前已经被成功地应用于 SiO₂^[21]、BaTiO₃^[30]基陶瓷材料的冷烧结中,以调节陶瓷复合材料的微观结构和电气性能。

基于上述研究,本文采用冷烧结技术制备了 ZnO-PTFE 基复合陶瓷,研究了 PTFE 与 Co、Mn 多元共掺杂对 ZnO 陶瓷电气性能和微观结构的影响,并对其晶粒、晶界阻抗、介电特性和力学性能进行了分析。

1 试验

1.1 试验原料

试验原材料为分析纯 ZnO 粉体(粒径为 100~200 nm,纯度约为 99.9%,Aladdin Biochemical Technology)、粒径为 0.5 μm 的 PTFE 悬浮液(PTFE 分散在水中,质量分数为 60%,Howard Piano Industries)、CoO 粉体(纯度为 99.9%,Alfa Aesar)、Mn₂O₃ 粉体。其中 Mn₂O₃ 粉体通过 600℃ 下煅烧 Mn(OOCH₃)₂ 粉末(纯度为 99.9%,Alfa Aesar)获得。

1.2 样品制备

ZnO-PTFE 基复合陶瓷的冷烧结过程如图 1 所示。首先,按比例称取 ZnO 粉体、PTFE 悬浊液、CoO 粉体和 Mn₂O₃ 粉体,以无水乙醇为介质,放入球磨机(长沙天创粉体技术有限公司,型号 XQM-2)中球磨 12 h;其次,放入 85℃ 的烘箱中进行干燥获得

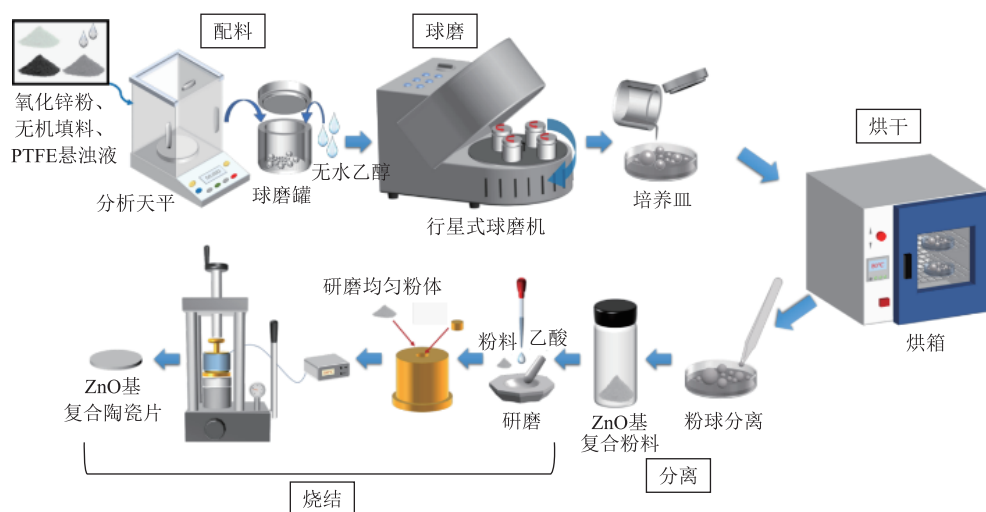


图 1 ZnO-PTFE 基复合陶瓷冷烧结过程

Fig.1 Cold sintering process of ZnO-PTFE-based ceramic composites

混合粉体；然后，称取一定量的混合粉体，向该粉体中加入质量分数为 20%、浓度为 2 mol/L 的乙酸溶液，并在玛瑙研钵中将其润湿后混合均匀；再将湿润的混合物倒入直径为 12.7 mm 的钢制模具中，在手动压片机（型号 YLJ-24T）中施加 300 MPa 的单轴压力并保持 10 min，并以 15°C/min 的升温速率将模具加热到 300°C 并保温 1 h；最后，冷却至室温后取出样品。

1.3 性能表征

1.3.1 致密度和晶体结构

采用阿基米德排水法对试样的致密度进行测量。首先，将样品脱模后使用砂纸对其表面进行打磨，去除其表面的杂质；其次，将样品放入 80°C 恒温烘箱中进行干燥，去除表面和内部的残留的液体；然后，将样品置于天平上测得干燥样品的质量 m_1 (g)，再将样品浸入无水乙醇中并置于过滤器上，测得质量 m_2 (g)；最后，将样品从无水乙醇中取出，用无尘纸擦去其表面液体后置于空气中测得其饱和湿重 m_3 (g)。通过式 (1) 计算出样品的实际密度，然后根据式 (2) 计算出样品的致密度。

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_0 \quad (1)$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho'} \times 100\% \quad (2)$$

式中， ρ 为陶瓷样品的实际密度； ρ_0 为无水乙醇的密度； ρ_r 为样品的致密度； ρ' 为样品的理论密度^[31]。

本实验采用 Cu-K α 辐射 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) (德国 Bruker D8 Advance) 对样品的物相和结构进行测试分析， 2θ 的扫描范围为 10° ~ 70°，扫描步长为 0.026°。通过场发射扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) (德国 Zeiss Gemini SEM 300) 对 ZnO 基复合陶瓷试样的断面进行测试。

1.3.2 电气性能

首先通过离子溅射镀膜仪 (Quorum Q150T, Quorum 公司, 英国) 对样品两面溅射金电极。两面溅射圆形电极的直径分别为 8 mm 和 6 mm，并在测试时浸入绝缘油中以防止在测试中发生沿面闪络。使用 pA 计 (HP4140B, 惠普公司, 美国) 测量电流密度-电场强度 (J - E) 特性 (即伏安特性)。其中电压梯度用电流密度 $J=1$ mA/cm² 时对应的电场强度 $E_{1\text{mA}}$ 或者 E_b 表示, 此时的电流密度记为 $J_{1\text{mA}}$ 。当 $J=0.1$ mA/cm² 时, 对应的电场强度记为 $E_{0.1\text{mA}}$, 此时的电流密度记为 $J_{0.1\text{mA}}$, 则 ZnO-PTFE 的非线性

系数 α 计算式为

$$\alpha = \frac{\lg\left(\frac{J_{1\text{mA}}}{J_{0.1\text{mA}}}\right)}{\lg\left(\frac{E_{1\text{mA}}}{E_{0.1\text{mA}}}\right)} = \frac{1}{\lg\left(\frac{E_{1\text{mA}}}{E_{0.1\text{mA}}}\right)} \quad (3)$$

样品的肖特基势垒高度通过测量不同温度下 (Delta 温箱) 样品的 J - E 数据获得。采用宽频介电谱仪 (Novocontrol Concept 80, 德国) 对样品的交流阻抗谱进行测试, 测量频率范围为 10~10⁶ Hz, 测量电压的峰-峰值为 1 V。

1.3.3 力学性能

采用万能压痕实验机 (Anton Paar, UNHT, 奥地利) 对复合陶瓷材料进行纳米压痕测试, 通过式 (4) 和式 (5) 计算得到弹性模量。

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

式中, E_r 为约化弹性模量; S 为弹性接触刚度; A_c 为试验中触头和材料间的接触面积; ν 为样品的泊松比; E_s 为样品的弹性模量; ν_i 和 E_i 分别为触头的泊松比和弹性模量。

2 结果与讨论

2.1 ZnO-PTFE 复合陶瓷性能

2.1.1 致密度和晶体结构

按照 (1-x)ZnO-xPTFE (其中 x 为 PTFE 的体积分数, $x=0\%$ 、10%、15%、20%、40%、50%、70%) 的比例进行 PTFE 掺杂, 将不同 PTFE 掺杂量的样品分别命名为纯 ZnO、P-10、P-15、P-20、P-40、P-50、P-70。ZnO-PTFE 复合陶瓷的致密度如图 2 所

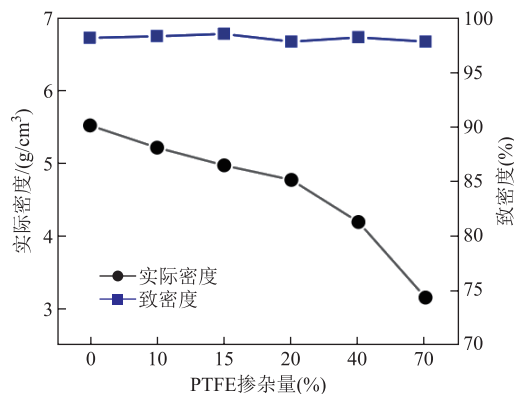


图2 ZnO-PTFE 复合陶瓷的致密度

Fig.2 Densification of ZnO-PTFE ceramic composites

示。由于 PTFE 的理论密度 (2.2 g/cm^3) 远小于 ZnO 的理论密度 (5.606 g/cm^3)，因此随着 PTFE 添加含量的增加，复合陶瓷的实际密度呈现下降趋势，但致密度变化不大。冷烧结制备的 ZnO-PTFE 复合陶瓷致密度在 97% 以上。当 PTFE 掺杂量为 15% 时，达到最高致密度 98.52%。

(1-x)ZnO-xPTFE 复合陶瓷的 XRD 衍射图如图 3 所示，可以看出所制备的复合陶瓷的主相均与 ZnO 陶瓷的衍射峰均标准卡片 (PDF#99-0111) 相对应，表明(1-x)ZnO-xPTFE 复合陶瓷的主相为六方纤锌矿结构，在纯 ZnO 陶瓷中无其他杂相出现。随着 PTFE 的引入，在 XRD 图谱上逐渐观察到 PTFE 特征峰，并且峰强随着掺杂量的增加逐渐增强。这种现象归因于两种材料的化学惰性和表面能差异，这种差异降低了在界面上形成化学键的可能性。

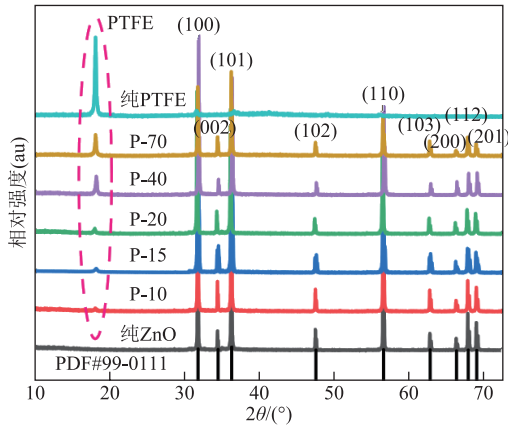


图 3 ZnO-PTFE 复合陶瓷的 XRD 衍射图
Fig.3 XRD of ZnO-PTFE ceramic composites

ZnO-PTFE 复合陶瓷的 SEM 断面图像如图 4 所示。从图 4 可以看出，随着 PTFE 掺杂量的增加，复合陶瓷的晶粒尺寸 l 逐渐降低，从纯 ZnO 陶瓷的 525.93 nm 降低到 P-20 样品的 307.65 nm。这主要是

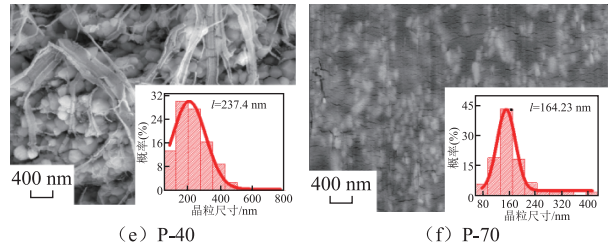
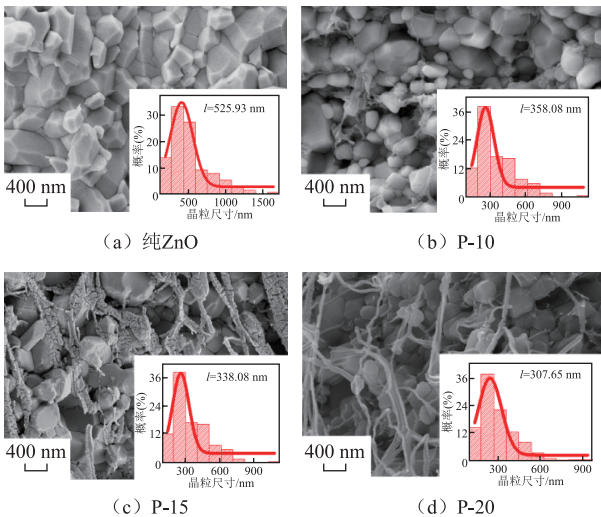


图 4 ZnO-PTFE 样品的 SEM 断面图像

由于分散在 ZnO 晶界处的 PTFE 阻挡了 ZnO 颗粒的传质过程，抑制了晶粒尺寸的增长。当 PTFE 掺杂量超过 20% 时，聚合物发生了团聚现象；尤其是当 PTFE 掺杂量达到 70% 时，聚合物占主导，覆盖了 ZnO 颗粒，甚至导致 ZnO 晶粒无法生长。

2.1.2 电气性能

ZnO-PTFE 复合陶瓷的 $J-E$ 特性曲线如图 5 所示。纯 ZnO 陶瓷的 $J-E$ 特性基本呈现线性规律，符合欧姆定律^[32]。ZnO-PTFE 复合陶瓷试样的电压梯度 E_b 和非线性系数 α 统计如图 6 所示。随着 PTFE 掺杂量的增加，复合陶瓷的电压梯度和非线性系数先升高后下降。由于 PTFE 自身具有良好的绝缘性能，当其掺杂量较低且分布在复合陶瓷晶界处时，可以提高样品的击穿电压，同时诱导晶界的非欧姆特性；而当 PTFE 掺杂量较高发生团聚现象时，ZnO-PTFE 复合陶瓷的电气性能下降。当 PTFE 掺杂量为 15% 时，复合陶瓷获得最优的电压梯度为 933.68 V/mm，非线性系数为 5.74；当 PTFE 掺杂量较高 (40%~70%) 时，ZnO-PTFE 复合陶瓷的电压梯度下降到 250 V/mm 以下，非线性系数也下降到 2.1 以下；当 PTFE 掺杂量达到 70% 时，其电压梯度下降到 144.89 V/mm，非线性系数下降到 1.26。

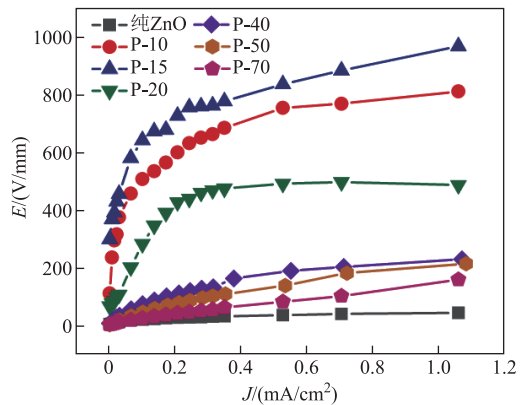


图 5 ZnO-PTFE 复合陶瓷试样的 $J-E$ 特性曲线
Fig.5 $J-E$ characteristic curves of ZnO-PTFE composite ceramic specimens

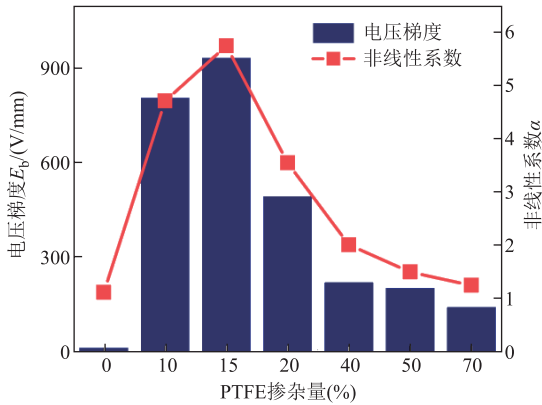


图6 ZnO-PTFE 复合陶瓷试样的电压梯度 E_b 和非线性系数 α 统计

Fig.6 Statistics of potential gradient E_b and nonlinear coefficient α of ZnO-PTFE composite ceramic specimens

2.2 Co、Mn 掺杂对 ZnO-PTFE 复合陶瓷性能的影响

为了进一步分析金属氧化物对 ZnO-PTFE 复合陶瓷性能的影响,选择 CoO (摩尔分数为 1%)、 Mn_2O_3 (摩尔分数分别为 0.1%、0.5%、1%、2%) 对 P-15 样品进行性能调控。根据试样中 Mn_2O_3 的掺杂物,将 ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 试样分别命名为 PCM-0.1、PCM-0.5、PCM-1、PCM-2。

2.2.1 致密度和晶体结构

不同配方 ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 复合陶瓷的密度如图 7 所示,同时加入 Co、Mn 元素后,ZnO-PTFE 基复合陶瓷的致密度仍然保持在 97% 以上,当 Mn_2O_3 掺杂物为 0.1% 时,复合陶瓷致密度达到 97.19%。这表明有机/无机共掺杂物不会影响 ZnO-PTFE 基复合陶瓷的冷烧结致密化过程。通过 XRD 测试分析试样 PCM-0.1、PCM-0.5、PCM-1、PCM-2 的晶相结构如图 8 所示,可以发现 ZnO 和 PTFE 的 XRD 峰清晰可见,但没有观察到 Co、Mn 对应的衍射峰,这可能是由于 Co 和 Mn 的掺杂物过低导致。

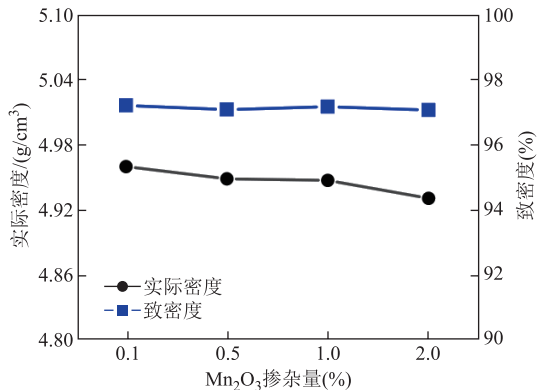


图7 不同配方 ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 复合陶瓷的密度
Fig.7 Density of ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 ceramic composites

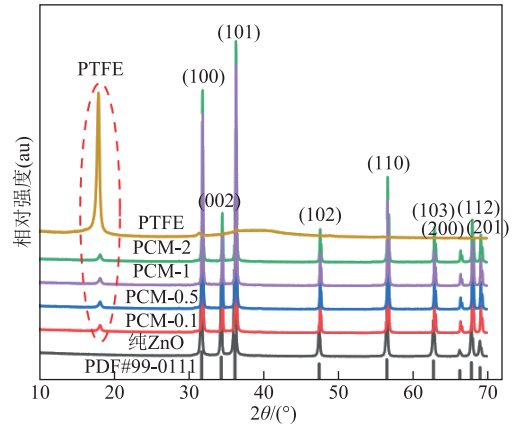


图8 不同配方 ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 复合陶瓷的 XRD 衍射图

Fig.8 XRD diffraction patterns of ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 ceramic composites

ZnO-PTFE 基复合陶瓷样品的 SEM 图像如图 9 所示。CoO 和 Mn_2O_3 共掺杂物复合陶瓷晶粒排列紧密,内部孔隙少,这与致密度测试的结果一致。同时发现晶界处出现少量的小颗粒 Co、Mn 氧化物,位于晶界处的 PTFE、CoO、 Mn_2O_3 共同抑制了 ZnO 晶粒增长,样品 PCM-2 的晶粒尺寸仅为 190.86 nm。另外,当 Mn_2O_3 掺杂物较高 (>1%) 时,可以明显观察到 PTFE 析出,表明过高的金属氧化物掺杂物可能会影响 PTFE 在 ZnO 陶瓷晶界的分布。

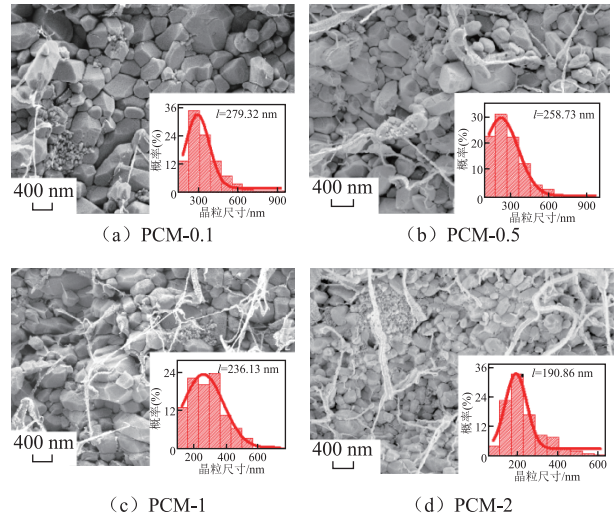


图9 ZnO-PTFE 基复合陶瓷样品的 SEM 图像

Fig.9 The SEM images of ZnO-PTFE-based ceramic composites samples

2.2.2 电气性能

ZnO-PTFE-CoO- Mn_2O_3 复合陶瓷样品的 $J-E$ 特性曲线、电压梯度和非线性系数如图 10 和图 11 所示。结果表明,加入 Mn_2O_3 的复合陶瓷的电压梯度和非线性系数都随着 Mn_2O_3 掺杂物量的增加先上升后

下降。当 Mn_2O_3 掺杂量为 0.5% 时，复合陶瓷电压梯度和非线性系数最优，分别可达 3 555.56 V/mm 和 13.55，比 P-15 分别提高了 2.81 倍和 1.36 倍。但当 Mn_2O_3 掺杂量过多时，金属氧化物发生团聚并导致 PTFE 丝状物析出，晶界结构均匀性下降，从而导致电气性能降低。

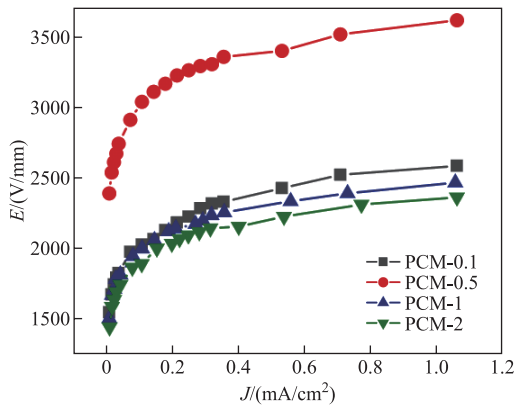


图 10 ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ 复合陶瓷试样的 $J-E$ 特性曲线

Fig.10 $J-E$ characteristics of ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ ceramic composites

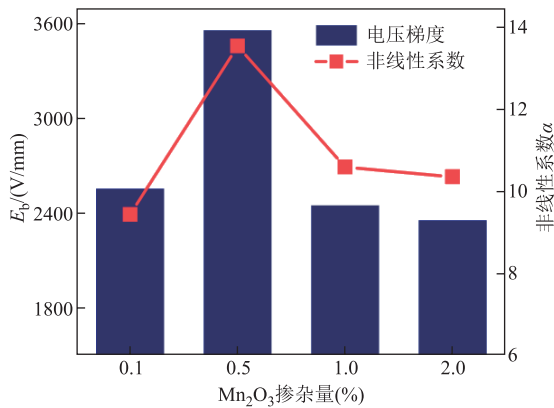


图 11 ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ 复合陶瓷试样的电压梯度和非线性系数

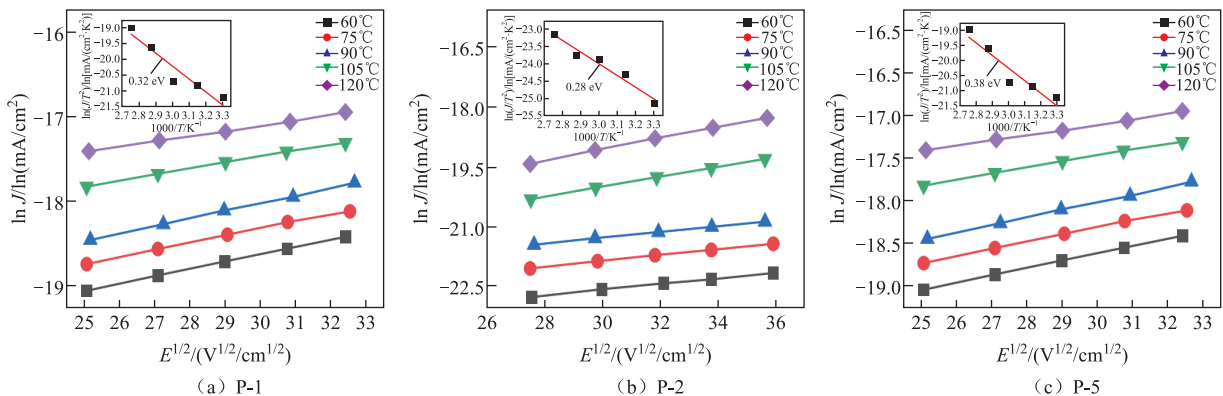
Fig.11 Voltage gradient and nonlinear coefficient of ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ ceramic composites

2.3 ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ 复合陶瓷的晶界势垒分析

ZnO 基复合陶瓷的非线性特性与晶界特性密切相关，为了进一步探究其压敏特性机理，分别对 $(1-x)ZnO-xPTFE$ (其中 x 为 PTFE 的体积分数， $x = 1\%、2\%、5\%、10\%、15\%、20\%$ ，命名规则与 2.1 节一致)、在 P-15 基础上添加摩尔分数为 1% 的 CoO (PC-1)、在 P-15 基础上添加摩尔分数为 1% 的 CoO 和摩尔分数为 0.5% 的 Mn_2O_3 (PCM-0.5) 复合陶瓷样品进行变温 $J-E$ 特性测试，并计算其势垒高度。ZnO 基陶瓷复合材料的 $J-E$ 特性遵循场致热发射过程，可描述为

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E} - q\phi_B}{kT}\right) \quad (6)$$

式中， A^* 为 Richardson 常数； T 为热力学温度； β 为常数； k 为玻耳兹曼常数； ϕ_B 为肖特基势垒高度； q 为电子电荷量。当电场强度和温度升高时，电子可以获得更大的能量，从而越过势垒的电子增多，电流密度增大。ZnO-PTFE 基复合陶瓷在 $60\sim 120^\circ C$ 温度范围内的 $\ln J - \sqrt{E}$ 和 $\ln J/T^2 - 1000/T$ 关系曲线、肖特基势垒高度以及非线性系数如图 12a~图 12h 所示。当环境温度从 $60^\circ C$ 变化到 $120^\circ C$ 时，电流密度随着外加电场强度 E 的升高而增大，并且 \sqrt{E} 和 $\ln J$ 呈线性关系，表明晶界电导过程符合场致热发射机制。通过阿伦尼乌斯方程计算得到复合陶瓷的势垒高度如图 12i 所示，结果表明，ZnO-PTFE 基复合陶瓷的晶界势垒高度随着 PTFE 掺杂量的增加先增大后减小，当 PTFE 掺杂量为 15% 时最高，达到 0.48 eV。PTFE 促进了引入的 CoO 固溶于复合陶瓷的晶界处，部分 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 进入晶体，在 ZnO 晶体中产生缺陷。这些缺陷位于晶界附近，增加了界面态密度，提高了势垒高度^[33]。 Mn_2O_3 的添加增大了晶界电阻，导致晶界绝缘性能提高，并且对复合陶



(a) P-1

(b) P-2

(c) P-5

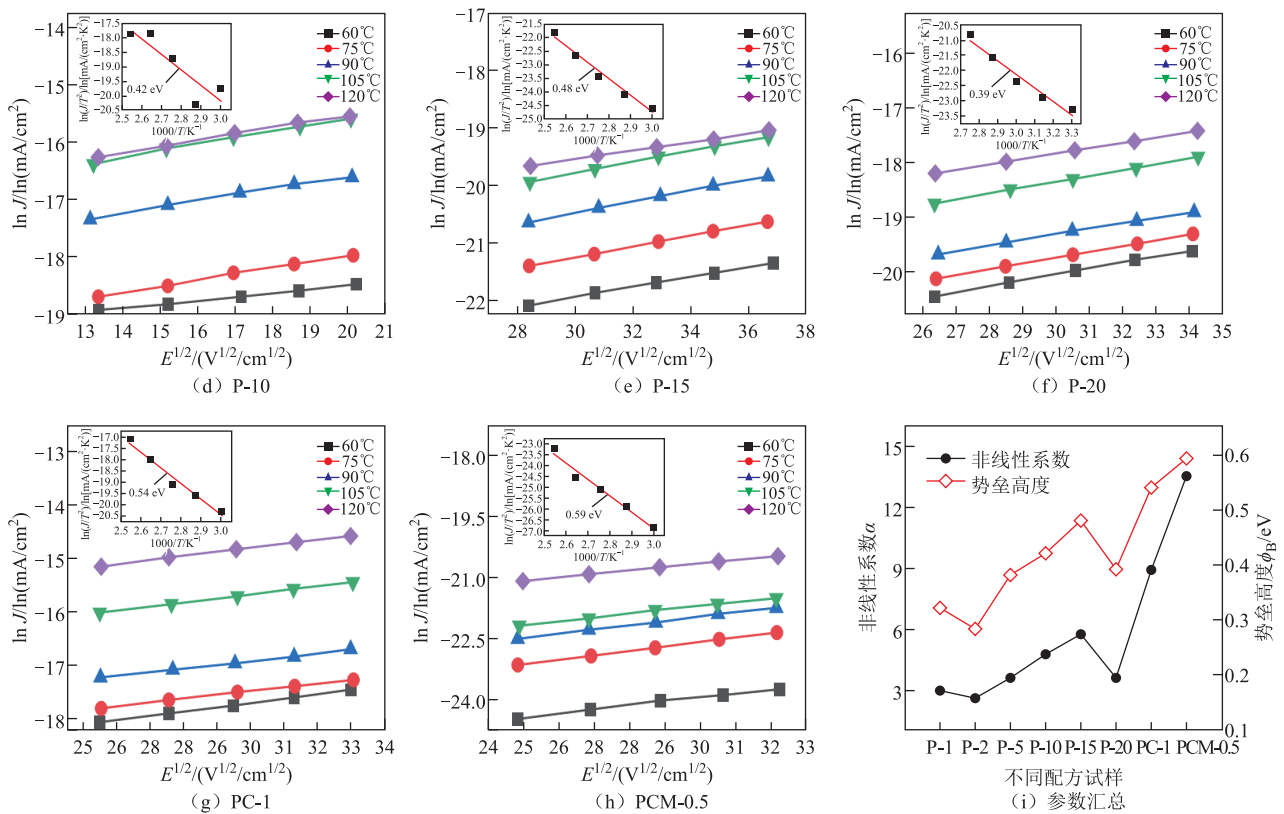


图 12 ZnO-PTFE 基复合陶瓷在 60~120℃ 温度范围内的 $\ln J - \sqrt{E}$ 和 $\ln J/T^2 - 1000/T$ 关系曲线、肖特基势垒高度以及非线性系数

Fig.12 The curves of $\ln J - \sqrt{E}$ and $\ln J/T^2 - 1000/T$ under temperature range of 60~120℃, Schottky barrier height and nonlinear coefficient of ZnO-PTFE-based composites samples

瓷晶界势垒的形成具有促进作用，进一步提高了复合陶瓷的势垒高度^[34]。

2.4 ZnO-PTFE-CoO-Mn₂O₃ 复合陶瓷的力学性能分析

纯 ZnO、P-15、PC-1、PCM-0.5 复合陶瓷样品的载荷-深度曲线和弹性模量如图 13 和图 14 所示。

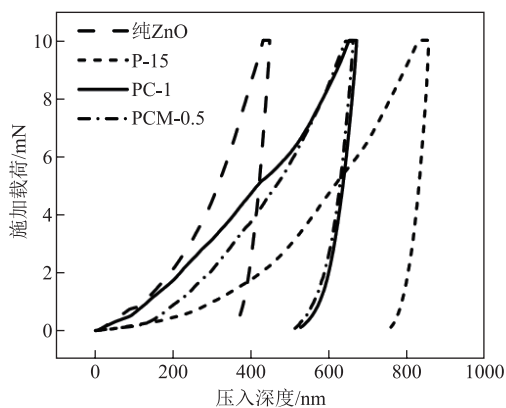


图 13 不同配方 ZnO-PTFE 复合陶瓷的纳米压痕测试载荷-深度曲线

Fig.13 Load-depth force curves for nanoindentation testing of ZnO-PTFE ceramic composites

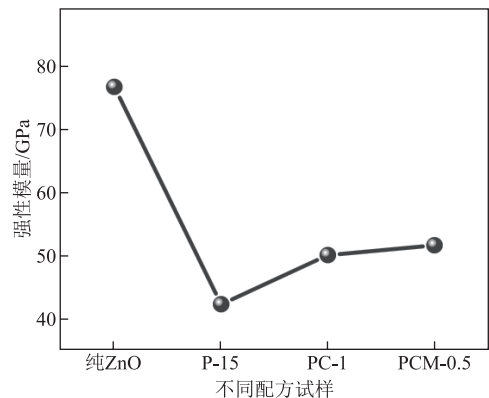


图 14 不同配方 ZnO-PTFE 复合陶瓷的弹性模量
Fig.14 Statistics of elastic modulus of ZnO-PTFE ceramic composites

PTFE 的添加会降低复合陶瓷的弹性模量，金属氧化物的添加又使得样品的弹性模量有所升高。低弹性模量表明样品拥有更高的韧性。结合样品的显微结构分析，PTFE 在 ZnO 晶界处的分布使得复合陶瓷整体韧性提高。金属氧化物以第二相颗粒的形式分布在晶界处，一方面降低了 ZnO 颗粒的表面能，促进了颗粒间的扩散和融合，减少了烧结过程中形成

的气孔；另一方面第二相金属氧化物颗粒能够钉扎晶界，限制晶界的移动，从而抑制晶粒长大。以上两点共同作用削弱了复合陶瓷的韧性^[35]。

传统固相法烧结的商用 ZnO 压敏陶瓷弹性模量为 110~120 GPa^[36]，而基于冷烧结技术的 ZnO-PTFE 基复合陶瓷的弹性模量为 42.22 GPa，韧性远高于传统商用 ZnO 压敏陶瓷。

3 结论

本文以冷烧结工艺为基础，制备了不同 PTFE 掺杂量的 ZnO-PTFE 复合陶瓷以及 CoO、Mn₂O₃ 两种金属氧化物改性的 ZnO-PTFE 基复合陶瓷，对上述试样的微观结构、电气性能、力学性能进行了测试，并通过变温 $J-E$ 特性探究了复合陶瓷压敏特性的传导机制。主要结论如下：

1) 获得了 PTFE 对 ZnO 基陶瓷的致密度、微观结构、电气性能、力学性能、介电特性的影响规律。致密度和 XRD 测试结果表明，ZnO 和 PTFE 能够通过冷烧结工艺共烧实现致密化，致密度均达到 97% 以上。电气性能测试表明，当 PTFE 体积分数为 15% 时，ZnO-PTFE 复合陶瓷的压敏性能最优，电压梯度和非线性系数分别可达 933.68 V/mm 和 5.74。介电电阻测试表明，PTFE 的添加有效地改善了 ZnO 陶瓷的晶界性能，抑制了晶粒的生长。纳米压痕测试表明，PTFE 的掺杂有效地提高了复合陶瓷的力学性能。

2) 探究了 CoO、Mn₂O₃ 共掺杂对 ZnO-PTFE 基复合陶瓷微观结构、电气性能以及力学性能的影响，讨论了复合陶瓷的电传导机制。CoO、Mn₂O₃ 共掺杂的 ZnO-PTFE 基复合陶瓷致密度均可达到 97% 以上，且 XRD 测试结果不存在杂相。显微结构和阻抗测试表明，PTFE、CoO 和 Mn₂O₃ 协同作用，共同抑制了 ZnO 晶粒的生长。 $J-E$ 特性测试表明，ZnO-15%PTFE-1%CoO-0.5%Mn₂O₃ 复合陶瓷(其中 PTFE 的含量为体积分数，CoO 和 Mn₂O₃ 的含量为摩尔分数)的电压梯度和非线性系数分别可达 3 555.56 V/mm 和 13.55，与 85%ZnO-15%PTFE 相比分别提高了 2.81 倍和 1.36 倍。变温 $J-E$ 测试表明，电导过程符合晶界场致热发射机制，肖特基势垒高度与非线性系数变化规律一致。复合陶瓷样品势垒高度最大为 0.59 eV。纳米压痕测试表明，金属氧化物 (CoO、Mn₂O₃) 的共掺会导致复合陶瓷力学性能下降。

参考文献

[1] 孟鹏飞, 郭敬科, 张恒志, 等. ZnO 压敏电阻微观

结构参数与宏观电气性能的关联机制[J]. 电工技术学报, 2024, 39(5): 1454-1463.

Meng Pengfei, Guo Jingke, Zhang Hengzhi, et al. The correlation mechanism that micro-structure parameters of ZnO varistor to the macroscopic electrical characteristics[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(5): 1454-1463.

[2] Cherumannil Karumuthil S, Singh K, Valiyaneerilakkal U, et al. Fabrication of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)-zinc oxide based piezoelectric pressure sensor[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2020, 303: 111677.

[3] 李海涛, 鞠平, 须雷, 等. 一种高可靠性智能型避雷器在线监测系统的设计[J]. 电力工程技术, 2019, 38(4): 159-164.

Li Haitao, Ju Ping, Xu Lei, et al. Design of a high reliable intelligent on-line monitoring system for metal oxide arrester[J]. Electric Power Engineering Technology, 2019, 38(4): 159-164.

[4] 王继来, 王朋成, 张威振, 等. 隧道牵引分区所雷击暂态特性及其二次设备电磁兼容研究[J]. 高压电器, 2024, 60(1): 108-117.

Wang Jilai, Wang Pengcheng, Zhang Weizhen, et al. Study on lightning transient characteristic of tunnel traction sectioning post and electromagnetic compatibility of its secondary equipment[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(1): 108-117.

[5] 谢从珍, 李彦丞, 杜岩, 等. 基于磁流体动力学的 35 kV 自脱离防雷装置灭弧仿真[J]. 电力工程技术, 2023, 42(1): 61-69.

Xie Congzhen, Li Yancheng, Du Yan, et al. Simulation research on arc extinguishing characteristics of 35 kV self-detaching lightning protection device based on magnetohydrodynamics[J]. Electric Power Engineering Technology, 2023, 42(1): 61-69.

[6] Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(6): 736.

[7] Badev A, Marinel S, Heuguet R, et al. Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45GHz[J]. Acta Materialia, 2013, 61(20): 7849-7858.

[8] Bernik S. Low-temperature sintering of ZnO-Bi₂O₃-

- based varistor ceramics for enhanced microstructure development and current-voltage characteristics[J]. *Ceramics - Silikaty*, 2018, 62(1): 8-14.
- [9] Beynet Y, Izoulet A, Guillemet-Fritsch S, et al. ZnO-based varistors prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(4): 1199-1208.
- [10] Wu Angxuan, Zhu Zhixiang, Wang Xilin, et al. High-performance ZnO varistor ceramics prepared by arc-induced flash sintering with low energy consumption at room temperature[J]. *High Voltage*, 2022, 7(2): 222-232.
- [11] Liu Wenfeng, Zhang Lei, Kong Fanyi, et al. Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154252.
- [12] 崔秀琪, 杨方兴, 滕雅娣. SiAlCN 型 PDC 陶瓷的研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2022, 43(3): 173-186.
Cui Xiuqi, Yang Fangxing, Teng Yadi. Research progress of SiAlCN PDC ceramics[J]. *Advanced Ceramics*, 2022, 43(3): 173-186.
- [13] Takano Y, Takeya H, Fujii H, et al. Superconducting properties of MgB₂ bulk materials prepared by high-pressure sintering[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(19): 2914-2916.
- [14] Valdez-Nava Z, Guillemet-Fritsch S, Tenailleau C, et al. Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering[J]. *Journal of Electroceramics*, 2009, 22(1): 238-244.
- [15] Zhao Zhe, Buscaglia V, Bowen P, et al. Spark plasma sintering of nano-crystalline ceramics[J]. *Key Engineering Materials*, 2004, 264-268: 2297-2300.
- [16] Katz J D. Microwave sintering of ceramics[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1992, 22: 153-170.
- [17] Chen I W, Wang X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168-171.
- [18] Guo Jing, Guo Hanzheng, Baker A L, et al. Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55(38): 11457-11461.
- [19] 陆雪萍, 陆晓芳, 范宇驰, 等. n 型 Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} 热电材料的冷烧结制备及其性能研究[J]. *现代技术陶瓷*, 2023, 44(1): 67-76.
- Lu Xueping, Lu Xiaofang, Fan Yuchi, et al. Thermoelectric properties of cold sintered n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}[J]. *Advanced Ceramics*, 2023, 44(1): 67-76.
- [20] 康晟淋, 赵学童, 张洁心, 等. 冷烧结技术的研究进展及其在电工领域的潜在应用[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(5): 1098-1114.
- Kang Shenglin, Zhao Xuetong, Zhang Jiexin, et al. Recent research progress of cold sintering process and its potential application in electrotechnical fields[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022, 37(5): 1098-1114.
- [21] Ndayishimiye A, Tsuji K, Wang Ke, et al. Sintering mechanisms and dielectric properties of cold sintered (1-x)SiO₂-xPTFE composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(15): 4743-4751.
- [22] Ndayishimiye A, Grady Z A, Tsuji K, et al. Thermosetting polymers in cold sintering: the fabrication of ZnO-polydimethylsiloxane composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(5): 3039-3050.
- [23] Si Mingming, Hao Jianyu, Zhao Enda, et al. Preparation of zinc oxide/poly-ether-ether-ketone (PEEK) composites via the cold sintering process[J]. *Acta Materialia*, 2021, 215: 117036.
- [24] Hérissou de Beauvoir T, Tsuji K, Zhao Xuetong, et al. Cold sintering of ZnO-PTFE: utilizing polymer phase to promote ceramic anisotropic grain growth[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 511-516.
- [25] Mena-Garcia J, Dursun S, Tsuji K, et al. Integration and characterization of a ferroelectric polymer PVDF-TrFE into the grain boundary structure of ZnO via cold sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(6): 2789-2797.
- [26] Si Mingming, Guo Jing, Hao Jianyu, et al. Cold sintered composites consisting of PEEK and metal oxides with improved electrical properties via the hybrid interfaces[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 226: 109349.
- [27] Vinoth S, Wang S F. Cold sintering process for a BaTiO₃/poly(vinylidene difluoride) ceramic-polymer composite: evaluation of the structural and microwave dielectric properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(21): 8326-8333.

- [28] 冯宇, 程伟晔, 岳东, 等. 含有氮化硼势垒层的三明治结构聚合物基复合介质储能特性研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(1): 121-134.
Feng Yu, Cheng Weiye, Yue Dong, et al. Energy storage performance of sandwich structure polymer-based composite dielectric with boron nitride barrier layer[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(1): 121-134.
- [29] 董冰冰, 孟岩, 郭志远. 气体间隙开关触发失效分析及寿命提升方法[J]. 电工技术学报, 2025, 40(1): 264-272.
Dong Bingbing, Meng Yan, Guo Zhiyuan. Trigger failure analysis and life extension methods of gas gap switch[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2025, 40(1): 264-272.
- [30] Sada Takao, Tsuji K, Ndayishimiye A, et al. High permittivity BaTiO₃ and BaTiO₃-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: Ba(OH)₂·8H₂O[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(1): 409-417.
- [31] 邓凯. 钛酸铜钙巨介电性能掺杂改性实验研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2018.
Deng Kai. Experimental study on doping performance modification of CaCu₃Ti₄O₁₂ giant dielectrics[J]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.
- [32] 何俊佳, 宋丽, 周本正, 等. ZnO 压敏电阻微观结构调控与性能提升研究综述[J]. 电工技术学报, 2023, 38(20): 5605-5619.
He Junjia, Song Li, Zhou Benzhen, et al. Review on microstructure control and performance improvement of ZnO varistors[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(20): 5605-5619.
- [33] Arshad M, Ahmed A S, Azam A, et al. Exploring the dielectric behavior of Co doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577: 469-474.
- [34] Han J, Mantas P Q, Senos A M R. Grain growth in Mn-doped ZnO[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(16): 2753-2758.
- [35] 牛舒楠, 郑丽君, 罗旭东, 等. Al₂O₃-SiC 复合陶瓷材料的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(3): 231-246.
Niu Shunan, Zheng Lijun, Luo Xudong, et al. Research progress of Al₂O₃-SiC composite ceramics [J]. Advanced Ceramics, 2024, 45(3): 231-246.
- [36] Evans A G. Structural reliability: a processing-dependent phenomenon[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65(3): 127-137.

作者简介

侯欣源 男, 2000 年生, 硕士研究生, 研究方向为高性能电工材料的制备。

E-mail: 202311021031@stu.cqu.edu.cn

赵学童 男, 1984 年生, 教授, 博士生导师, 研究方向为电工新材料制备等。

E-mail: zxt201314@cqu.edu.cn (通信作者)

Study on Electrical Properties of Zinc Oxide-Polytetrafluoroethylene-Based Composite Ceramic Materials by Cold Sintering Process

Hou Xinyuan¹ Xiao Yongjian¹ Yang Yang¹ Ren Chengjun² Zhao Xuotong¹

(1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology Chongqing University
Chongqing 400044 China

2. Southwest Branch State Grid Corporation of China Chengdu 610041 China)

Abstract ZnO-based functional ceramics are widely used in the fields of varistor, thermistor, and gas-sensing. However, the temperature required for the preparation of ZnO-based functional ceramic is still high (>1 000 °C). As a result, the additives that lead to modulating the properties of ceramic materials are limited to inorganic fillers. Conventional sintering leads to excessive growth of ZnO grains, which makes it difficult to achieve the miniaturization requirements of ZnO-based functional ceramic devices. Cold sintering process (CSP) enables the densification of ceramic materials at temperatures of below 300 °C, thus providing the possibility for grain boundary engineering using ceramic materials as the matrix with organic polymer fillers or organic/inorganic composite fillers.

In this paper, zinc oxide (ZnO)-polytetrafluoroethylene (PTFE)-based ceramic composites were prepared by CSP. Based on the above cold sintering conditions, high-density ($>97\%$) ZnO-PTFE composite ceramics were prepared with ZnO as the matrix and polytetrafluoroethylene (PTFE) as the filler. The electrical properties of the ZnO-PTFE specimens showed better non-ohmic characteristics at the polymer content of 15%, the breakdown field and nonlinear coefficient of the composites can reach 933.68 V/mm and 5.74. The breakdown field is 6.92 times higher than the classical five-element formulation of ZnO varistor (135 V/mm), but the nonlinear coefficient is low. Microstructure observation and impedance performance testing showed that the PTFE phase limits the grain growth and increases the ceramic grain boundary impedance. PTFE at grain boundaries can induce the formation of varistor properties of ZnO-based composite ceramics, and improve the flexibility of ZnO ceramics.

Further, the effects of metal oxides and PTFE on the microstructures and electrical properties of ZnO-PTFE based composites were investigated. The results indicate that a high relative density of over 97% was achieved for ZnO-PTFE-based composites doped with PTFE or co-doped with PTFE and metal oxides (CoO, Mn_2O_3). It is found that the electrical properties of ZnO-PTFE-based composites were significantly enhanced with the co-doping of PTFE, CoO, and Mn_2O_3 . Specifically, the breakdown field and nonlinear coefficient of the composites were improved to 3 555.56 V/mm and 13.55, respectively. The $J-E$ results show that the electrical conduction of the ceramic composites were dominated by the thermionic field emission at grain boundary. Moreover, the elastic modulus of the ceramic composites decreases greatly with the addition of PTFE and then increases after doping metal oxides (CoO, Mn_2O_3).

This study demonstrates that CSP provides a new route to fabricate ceramic-polymer-based composites and modulate their properties.

Keywords: Zinc oxide, polytetrafluoroethylene, cold sintering, grain boundary design, nonlinear coefficient

(编辑 李 冰)