

Bi、Sb 摩尔比为 4:1 的 ZnO 压敏陶瓷的低温烧结制备及性能

艾建平, 胡 翔, 帅亚萍, 李文魁, 罗司玲, 程丽红

(江西科技师范大学, 材料表面工程江西省重点实验室, 江西 南昌 330038)

摘 要: 采用传统电子陶瓷制备工艺, 制备了 Bi、Sb 摩尔比为 4:1 的 ZnO-Bi₂O₃ 基压敏陶瓷, 研究低温(<1 000 °C)烧结所得样品的显微结构和电学性能。结果表明, 样品具有高的致密度和均匀的粒径, 而且综合电学性能良好, 电位梯度在 599~1 154 V/mm 范围内。当 Bi₂O₃、Sb₂O₃ 含量分别为 0.60%(摩尔分数)和 0.15%时, 900 °C 烧结的样品, 综合电学性能最优, 电位梯度高达 1 154 V/mm, 非线性系数为 13.7, 漏电流为 39 μA。当烧结温度为 920 °C 及以上时, Bi、Sb 含量不同, Bi、Sb 比值相同的 2 组样品, 电位梯度非常接近, 这为 ZnO 压敏陶瓷低碳制备提供一种新思路。

关键词: 氧化锌压敏陶瓷; 铋/锑摩尔比; 电学性能; 显微结构

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3799-07

网络出版时间: 2024-11-15



ZnO 压敏陶瓷是由主料 ZnO 与 Bi₂O₃、Sb₂O₃、Co₂O₃、Cr₂O₃、MnO₂ 等添加剂组成的混合物在 1 100~1 300 °C 烧结而成。因其具有非线性系数高、漏电流小、生产成本低等优点, 被广泛应用于电力系统和电子设备的防护^[1]。随着电子设备向更优异的性能、更小型化的方向发展, 对 ZnO 压敏陶瓷电学性能要求也越来越高, 迫切需要制备出高电位梯度、晶粒尺寸均匀细小的 ZnO 压敏陶瓷。

在常见的 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 系压敏陶瓷中, Bi₂O₃ 和 Sb₂O₃ 是 2 种最重要的元素。Bi₂O₃^[2]在烧结过程中会形成液相。分散在晶界中的掺杂剂可以溶解在液相中, 使得分布更加均匀, 还可促进显微结构的致密化。Sb₂O₃^[3]可以在烧结过程中与 ZnO 发生反应生成尖晶石相(Zn₇Sb₂O₁₂)和烧绿石相(Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄), 尖晶石相通过钉扎在 ZnO 晶界处抑制晶粒长大。而 ZnO 晶粒尺寸与第二相 Zn₇Sb₂O₁₂ 所占的体积分数成反比^[4], Zn₇Sb₂O₁₂ 所占的体积分数随着 Sb₂O₃ 含量的增加而增加, 烧绿石相也会抑制 ZnO 晶粒生长^[5], 进而提高 ZnO 压敏陶瓷的电位梯度。目前, 已有一些关于 Bi₂O₃、Sb₂O₃ 按一定比例掺杂的报道。梁敬魁等^[6]提出 Sb₂O₃ 和 Bi₂O₃ 能够在

空气中 1:1 反应生成 BiSbO₄。Cui 等^[7]把摩尔比为 15:1 的 Bi₂O₃ 和 Sb₂O₃ 的混合粉末在 750 °C 条件下加热 2 h, 制备了 Bi-Sb-O 掺杂剂, 然后将其掺杂到 ZnO 压敏陶瓷中。结果表明, 在 900 °C 的低烧结温度下 ZnO 压敏陶瓷可以很好的烧结, 压敏电压为 168.91 V/mm, 非线性系数为 37.4。Kim 等^[8]则研究了 Sb₂O₃ 和 Bi₂O₃ 共掺杂对 ZnO 压敏陶瓷性能的影响。研究发现陶瓷致密的速率主要取决于 Bi、Sb 的比值, 而不取决于添加剂的量。刘文进等^[9]将 0.2%(摩尔分数)的 Bi₂O₃ 和 Sb₂O₃ 按照 1:1 摩尔比混合后在 700 °C 下预烧, 再与 0.2%Bi₂O₃、ZnO 和其它氧化物添加剂混合后进行烧结。结果表明, 在 920 °C 烧结的样品具有良好的综合电学性能。由此可见, Bi₂O₃、Sb₂O₃ 按一定比例掺杂对 ZnO 压敏陶瓷的电学性能优化和显微结构调控起到举足轻重的作用。

Bi₂O₃ 熔点为 825 °C, Sb₂O₃ 熔点为 655 °C, 在高温烧结过程中易挥发, 造成成分丢失, 导致 ZnO 压敏陶瓷孔隙率增大, 结构均匀性变差, 电学性能恶化^[10]。因此, 降低 ZnO 压敏陶瓷的烧结温度就显得非常重要。目前, 已有一些低温烧结制备 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ 系压敏陶瓷的研究报道。

收稿日期: 2024-06-21。 修订日期: 2024-07-20。

基金项目: 国家自然科学基金(52102101, 52267001); 江西省研究生创新专项基金(YC2023-S882); 材料表面工程江西省重点实验室平台基金(2024SSY05071)。

第一作者: 艾建平(1986—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 程丽红(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-06-21. Revised date: 2024-07-20.

First author: Ai Jianping(1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 1020151005@jxstnu.edu.cn

Correspondent author: CHENG Lihong(1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenglihong001@126.com

王林雪等^[11]在 1 000 °C 烧结获得的样品具有优异的电学性能, 电位梯度为 470.1 V/mm, 漏电流密度为 1.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 损耗角正切 $\tan\delta$ 始终小于 0.03。Chu 等^[12]研究了由溶胶-凝胶法制备的 ZnO 压敏陶瓷的烧结特性, 与传统粉体制备工艺的压敏陶瓷相比, 其烧结温度降低了 200 °C, 且在 1 000 °C 烧结时, 获得了密度为 5.4 g/cm³ 的 ZnO 压敏陶瓷。周利斌等^[13]研究了钴掺杂对 ZnO 压敏陶瓷性能的影响, 烧结温度为 1 000 °C。样品表现出较优异的综合电学性能, 电位梯度为 338.29 V/mm, 非线性系数为 51.40。曹文斌等^[14]发现以 3 °C/min 升温至 1 000 °C 烧结 2 h 所得的 ZnO 压敏陶瓷的具有良好的综合电学性能, 其非线性系数为 43.4, 漏电流为 1.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电位梯度为 448 V/mm。其烧结温度较低, 但电位梯度也不高。

前期工作表明, 合理的配方是在 1 000 °C 以下烧结获得综合电学性能良好的压敏陶瓷样品的关键。前期工作研究过烧结温度低于 1 000 °C 的 ZnO 压敏陶瓷的显微结构与电学性能^[15], 在此基础上, 本工作聚焦于 1 000 °C 以下不同烧结温度对掺杂 Bi、Sb 摩尔比为 4:1 的 ZnO 压敏陶瓷的电学性能与显微结构的影响, 以期进一步丰富对 ZnO 压敏陶瓷的认识, 本工作为低温烧结制备 ZnO 高压压敏陶瓷提供了一种思路。

1 实验

1.1 样品制备

所用原料均为分析纯。2 种配方(摩尔分数)分别为 S1: 98.45%ZnO+0.40%Bi₂O₃+0.10%Sb₂O₃+0.50%Co₃O₄+0.10%Mn₃O₄+0.40%NiO+0.05%Cr₂O₃; S2: 98.20%ZnO+0.60%Bi₂O₃+0.15%Sb₂O₃+0.50%Co₃O₄+0.10%Mn₃O₄+0.40%NiO+0.05%Cr₂O₃。

ZnO 粉体与 Bi₂O₃、Sb₂O₃ 等粉体、玛瑙球、去离子水按一定比例混合后放入行星式球磨机进行球磨。球磨后的浆料在 110 °C 烘干, 之后进行研磨并过 100 目筛。用 5%(质量分数)的聚乙烯醇(PVA)溶液作黏结剂进行造粒, 再压制成直径为 13 mm、厚度为 2 mm 的生坯。生坯先在马弗炉中以 2 °C/min 的速率升至 500 °C 进行排胶, 然后在烧结炉中分别以 880、900、920、950、980 °C 烧结。S1 配方在 880 °C 烧结获得的样品, 记为样品 S1-880 °C, 以此类推。获得的样品进行打磨、被银。最终样品尺寸为 $\phi 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。

1.2 样品表征

用 XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪进行物相分析, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用

TESCAN MIRA4 型场发射扫描电镜背散射模式对样品表面形貌进行表征, 同时使用其 X 射线能谱(EDS)功能分析样品表面元素分布特征, 测试条件: 样品于室温真空条件下喷金 120 s, 加速电压 15 keV。基于 SEM 照片的线截距法^[16]来确定平均晶粒尺寸。通过 MY-1KV 型压敏电阻测试仪测试压敏陶瓷样品的 $V_{1\text{ mA}}$ 、 $V_{0.1\text{ mA}}$ 和漏电流, 非线性系数计算公式如下^[17]:

$$\alpha = \lg \frac{I_{1\text{ mA}} / I_{0.1\text{ mA}}}{V_{1\text{ mA}} / V_{0.1\text{ mA}}} \quad (1)$$

式中: $V_{1\text{ mA}}$ 、 $V_{0.1\text{ mA}}$ 分别为电流为 1.0 mA 和 0.1 mA 时样品两端的电压值。利用 HCJD-836 型宽频介电阻抗谱仪测试在室温(25 °C)、频率为 1 kHz、偏压 0~40 V 条件下的电容 C 。施主浓度 N_d 、耗尽层宽度 L 、受主浓度 N_s 及晶界势垒高度 ϕ_b 可通过以下表达式计算^[16-18]:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2n^2(\phi_b + V')}{S^2 q N_d \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2)$$

$$\phi_b = \frac{q^2 N_s^2}{2N_d \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3)$$

$$L = \frac{N_s}{N_d} \quad (4)$$

式中: C_0 为样品在零偏压下的电容值; C 为样品在某一偏压下的电容值; ϵ_0 为真空介电常数, 数值为 $8.854\times 10^{-12}\text{ F/m}$; ϵ_r 为 ZnO 相对介电常数, $\epsilon_r=8.5$; n 为样品单位厚度上的晶界数量; q 为电子电荷, 值为 $1.602\times 10^{-19}\text{ C}$; V' 为单个晶界上的偏压值; S 为样品有效电极面积。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 2 组样品不同烧结温度下的 XRD 谱。结果表明, 2 组样品主要都包含 ZnO 主相, Bi₂O₃ 相以及尖晶石相。其他物相含量太少, 不足以形成衍射峰, 在 XRD 中没有体现。

2.2 显微结构分析

图 2 和图 3 分别为经过抛光腐蚀处理后的 2 组不同烧结温度样品的显微结构照片。由图 2 和图 3 可见, 烧成样品晶粒发育充分, 且样品中晶粒显微结构和尺寸分布较为均匀, 样品 S1 的 ZnO 晶粒平均尺寸在 3.0~3.6 μm 之间, 样品 S2 的 ZnO 晶粒平均尺寸在 2.7~3.3 μm 之间。根据前期研究结果^[19], 在 750~850 °C 范围内, 生坯内部产生了最丰富的液相。此时, 液相对晶粒的润湿程度也最高, 因此, 最有利于传质、晶粒长大和显微结构的充分发育。

故选取 800 °C 为转折点, 当温度高于 800 °C 时以更

低的速率升温, 以获得充分发育的 ZnO 晶粒。

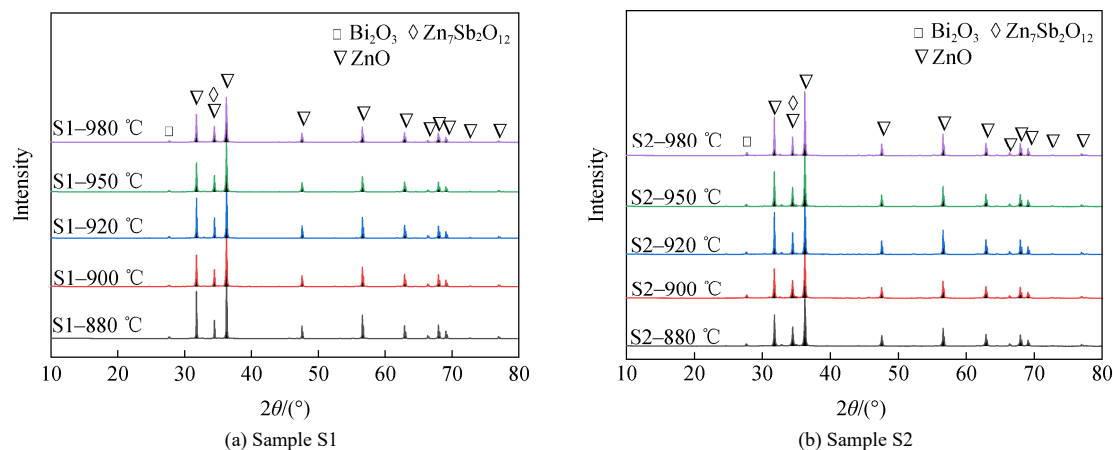


图 1 不同烧结温度样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples at different sintering temperatures

对 2 组不同烧结温度的样品显微结构图像 SEM 照片进行分析, 样品 S1 的 ZnO 晶粒尺寸从烧结温度为 880 °C 的 3.0 μm 到烧结温度为 980 °C 的 3.6 μm, 样品 S2 的 ZnO 晶粒尺寸随着烧结温度的升高从 2.7 μm 增加到 3.3 μm。随着烧结温度的升高, 2 组样品的晶粒尺寸均呈现出增大的趋势, 这与 ZnO 晶粒随着烧结温度的升高而增大的结果一致。样品 S2 的 ZnO 平均晶粒尺寸始终比样品 S1 的更小, 因

为在烧结过程中会发生以下反应^[21]:

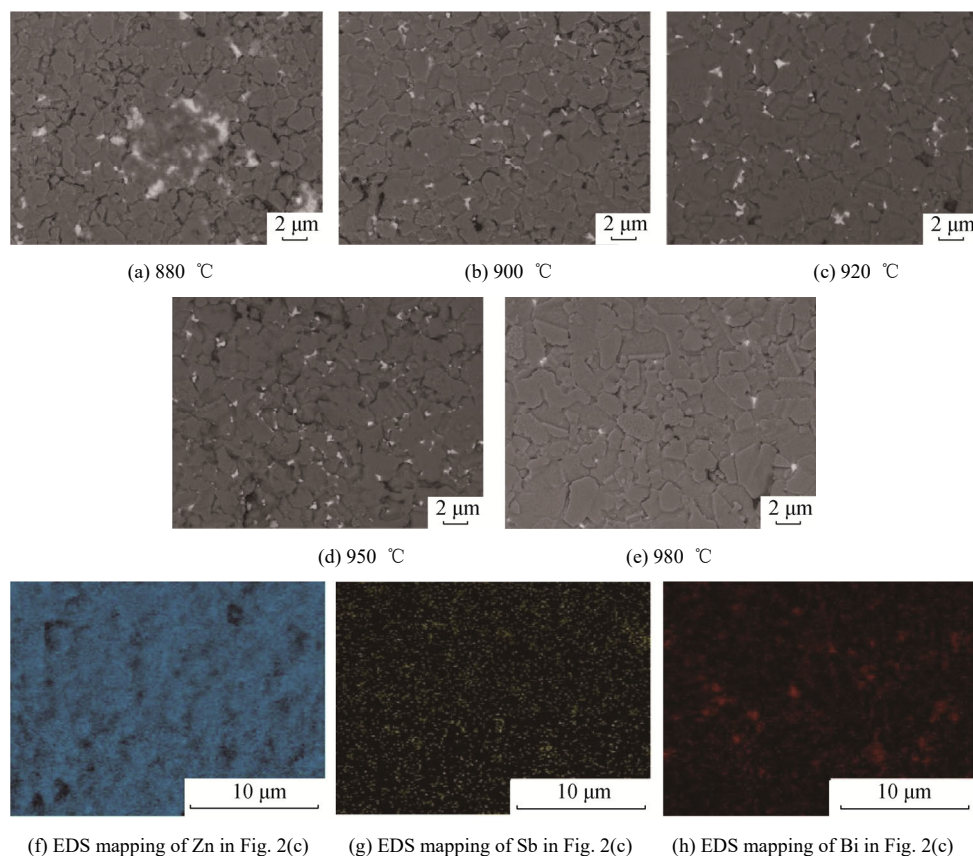
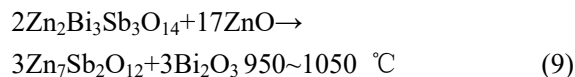
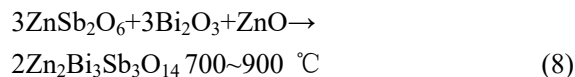
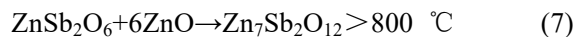
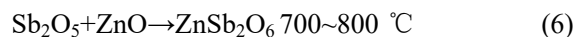
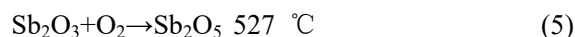


图 2 不同烧结温度条件下样品 S1 的 SEM 照片和相应 EDS 谱

Fig. 2 SEM images and EDS mappings of ZnO varistor ceramics of sample S1 at different sintering temperatures

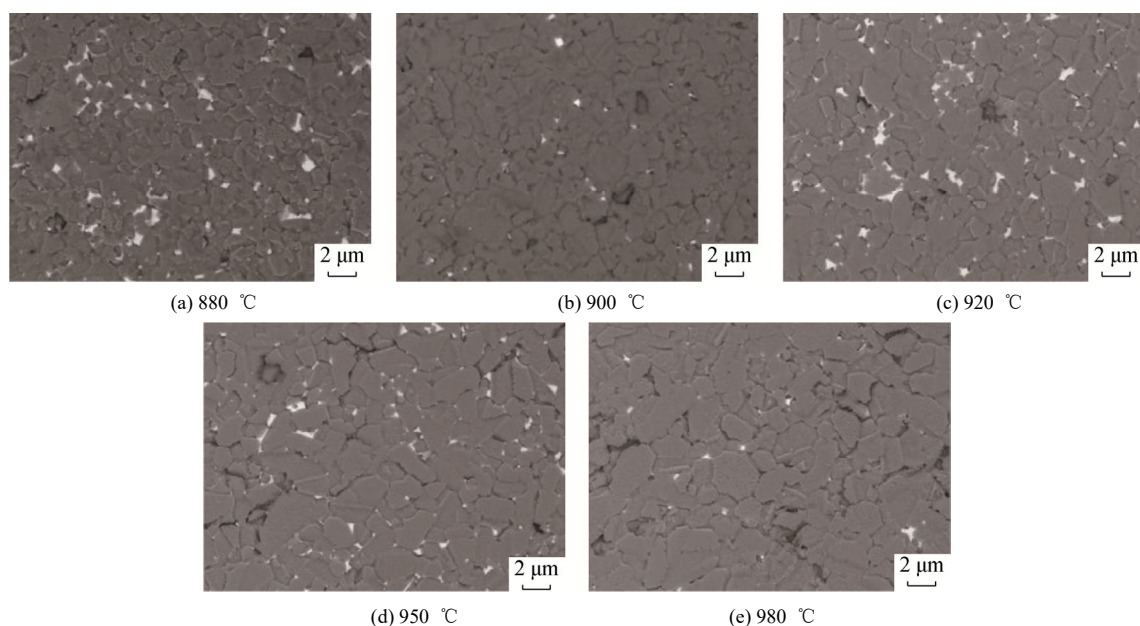


图 3 不同烧结温度下样品 S2 的 SEM 照片

Fig. 3 EM images of sample S2 at different sintering temperatures

当烧结温度在 700~900 °C 之间, 会发生式(7)、式(8)的反应生成尖晶石相和烧绿石相, 而 ZnO 晶粒的生长受到尖晶石和烧绿石相晶粒的抑制。Bi₂O₃ 熔点为 825 °C, 当烧结温度为 880 °C 时, 已有部分 Bi₂O₃ 固相变成液相。烧结过程中适量的 Bi₂O₃ 液相有利于烧结, 而且能够促进晶粒内含反演边界的 ZnO 晶粒的生长。当烧结温度高于 950 °C 时, 发生式(9)的反应生成 Bi₂O₃ 液相。可见, Bi₂O₃ 和 Sb₂O₃ 的添加量与反应生成尖晶石相和烧绿石相的量密切相关。由于样品 S2 的 Bi₂O₃ 和 Sb₂O₃ 的含量比样品 S1 的更多, 相同的烧结条件下, 样品 S2 相对于样品 S1 在烧结过程中会产生更多的尖晶石相、烧绿石相和 Bi₂O₃ 液相。而尖晶石相、烧绿石相在烧结过程中可以抑制 ZnO 晶粒的长大, Bi₂O₃ 则会形成液相促进 ZnO 晶粒的长大。尖晶石相、烧绿石相两者抑制晶粒长大的作用要强于 Bi₂O₃ 液相的促进晶粒长大的作用, 故样品 S2 的晶粒尺寸比样品 S1 的更小。由图 2h 可见, Bi 的分布和图 2c 中白色物相对应, 结合 XRD 谱可推断白色物相为 Bi₂O₃ 相。Zn 主要以 ZnO 晶粒形式存在, Zn 分布与 Bi、Sb 分布近似互补, 结合 XRD 可知 Bi、Sb 元素与少部分 Zn 元素、O 元素形成 Zn₇Sb₂O₁₂ 相。在图 2a 中, 主晶粒颜色较深, 为 ZnO; Bi₂O₃ 相颜色最亮, 分布在 ZnO 晶粒之间; 少量 Bi 作为施主杂质分布在 ZnO 晶粒之中^[21]。

2.3 电学性能分析

表 1 和表 2 分别为样品 S1、样品 S2 的 ZnO

晶粒尺寸和电学性能。由表 1 和表 2 可知, 样品 S1 的晶粒尺寸随着烧结温度的升高从 3.0 μm 增大到 3.6 μm, 电位梯度随着烧结温度升高呈现出降低的趋势。样品 S2 的晶粒尺寸随着烧结温度的升高从 2.7 μm 增大到 3.3 μm, 当烧结温度从 880 °C 升至 900 °C 时, ZnO 晶粒尺寸并未发生明显变化, 而电位梯度从 884 V/mm 提升到 1 154 V/mm。当烧结温度高于 900 °C 时, 电位梯度随着烧结温度的升高而降低。

表 1 样品 S1 的晶粒尺寸和电学性能

Table 1 Grain size and electrical properties of sample S1

$T/^{\circ}\text{C}$	$d/\mu\text{m}$	Breakdown voltage/($\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$)	α	$I_L/\mu\text{A}$
880	3.0	964	2.0	*
900	3.2	787	2.4	*
920	3.3	695	5.0	*
950	3.5	654	10.0	*
980	3.6	599	3.1	*

Sample leakage current is beyond the detection range, so it is expressed by

*. T —Sintering temperature; d —Zinc oxide grain size; α —Nonlinear coefficient; I_L —Leakage current.

表 2 样品 S2 的晶粒尺寸和电学性能

Table 2 Grain size and electrical properties of sample S2

$T/^{\circ}\text{C}$	$d/\mu\text{m}$	Breakdown voltage / ($\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$)	α	$I_L/\mu\text{A}$
880	2.7	884	4.7	174
900	2.7	1154	13.7	39
920	3.1	700	4.1	4
950	3.2	636	3.4	144
980	3.3	600	16.2	29

由表 1 和表 2 还可知, 样品 S1 的电位梯度在 599~964 V/mm 范围内; 样品 S2 的电位梯度在 600~1 154 V/mm 之间。当烧结温度为 900 ℃ 及以上时, 随着烧结温度的升高, 2 组样品的电位梯度都呈现出降低的趋势, 这是因为 ZnO 晶粒尺寸随着烧结温度的升高而增大, 由式(6)可知,

$$E=(D/d)\cdot V_{gb} \tag{6}$$

式中: E 为样品的电位梯度; D 为样品的厚度; d 为 ZnO 晶粒尺寸; V_{gb} 为单个晶界击穿电压。单位厚度上的 ZnO 晶粒尺寸与压敏陶瓷的电位梯度息息相关, 电位梯度与 ZnO 晶粒尺寸成反比, 与单个晶界击穿电压成正比, 单个晶界击穿电压为 2~4 V, 基本保持不变^[22]。随着烧结温度的升高, ZnO 晶粒尺寸增大, 导致单位厚度上 ZnO 晶粒数量减少, 从而电位梯度降低。

图 4 为 2 组样品电位梯度随烧结温度变化趋势。由图 4 可知, 综合电学性能最优的是烧结温度为 900 ℃ 的样品 S2: 电位梯度为 1 154 V/mm, 非线性系数为 13.7, 漏电流为 39 μA。由图 4 还可以看出, 当烧结温度为 920 ℃ 及以上时, 2 组样品的电位梯度非常接近。当 Bi、Sb 摩尔比为 4:1, 且烧结温度为 920 ℃ 及以上时, 相同的烧结条件下, 2 组样品的电位梯度更多的与 Bi、Sb 比值有关, 而与配方中 Bi₂O₃、Sb₂O₃ 含量无关。Bi、Sb 比值一样, 电位梯度非常接近; 表明可以在低 Bi、Sb 掺杂总量的条件下实现电位梯度调控, 这为 ZnO 压敏陶瓷低碳制备提供一种新思路。

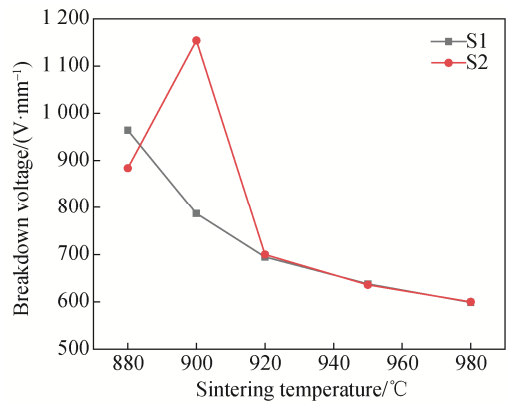


图 4 样品电位梯度随烧结温度变化曲线
Fig. 4 Trend of variation of breakdown voltage of samples with sintering temperatures

2.4 C-V 性能分析

通过测试 2 组不同烧结温度的样品在不同偏压下的电容, 计算相应的施主浓度 N_d , 耗尽层宽度 t , 受主浓度 N_s 及晶界势垒高度 ϕ_b , 结果如表 3 和表 4

所示。

表 3 样品 S1 的 C-V 特性参数
Table 3 C-V characteristic parameters of sample S1

Sample	ϕ_b/eV	$N_d/(\text{10}^{18}\cdot\text{cm}^{-3})$	$N_s/(\text{10}^{12}\cdot\text{cm}^{-2})$	$L\times\text{10}^6/\text{cm}$
S1-880 ℃	2.81	2.44	8.02	3.3
S1-900 ℃	2.53	2.89	8.28	2.9
S1-920 ℃	2.22	3.91	9.02	2.3
S1-950 ℃	2.22	3.46	8.50	2.5
S1-980 ℃	3.50	5.77	13.78	2.4

ϕ_b —Grain boundary barrier height; N_d —Donor concentration; N_s —Acceptor concentration; L —Depletion layer width.

表 4 样品 S2 的 C-V 特性参数
Table 4 C-V characteristic parameters of S2 sample

Sample	ϕ_b/eV	$N_d/(\text{10}^{18}\cdot\text{cm}^{-3})$	$N_s/(\text{10}^{12}\cdot\text{cm}^{-2})$	$L\times\text{10}^6/\text{cm}$
S2-880 ℃	1.89	3.40	7.77	2.3
S2-900 ℃	2.24	3.10	8.09	2.6
S2-920 ℃	2.29	2.92	7.92	2.7
S2-950 ℃	1.84	3.62	7.91	2.2
S2-980 ℃	1.50	2.58	6.03	2.3

图 5 分别为样品 S1、样品 S2 的 C-V 关系曲线。对于样品 S2, 当烧结温度从 880 ℃ 增加到 950 ℃ 时,

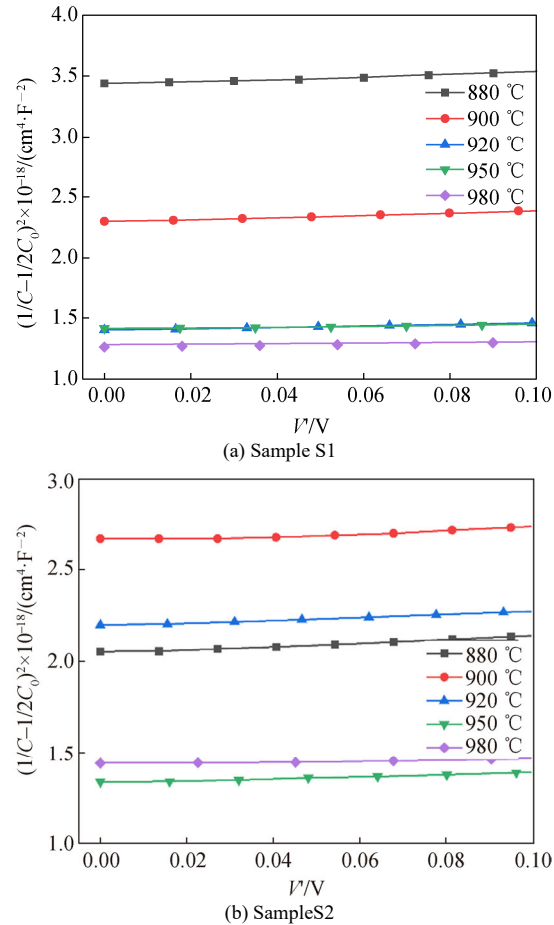


图 5 2 组样品的 C-V 特征曲线
Fig. 5 C-V characteristic curves of two groups of samples

施主浓度 N_d 从 $3.40 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 降低到 $2.92 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 再增加到 $3.62 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 受主浓度 N_s 从 $7.77 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 增加到 $8.09 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 再减小到 $7.91 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。对于样品 S2, 当烧结温度从 880°C 增加到 920°C 时, 施主浓度占主导作用, 导致晶界势垒高度增加。在烧结过程中, Mn、Co 元素会在晶界处发生固溶反应。当烧结温度从 950°C 提高至 980°C 时, 施主浓度 N_d 和受主浓度 N_s 降低, 烧绿石相分解成尖晶石相和 Bi_2O_3 液相, 促进掺杂氧化物与 Bi_2O_3 的固溶反应, 使晶界层的吸附氧的含量增加, 本征施主缺陷减少^[23], 从而施主浓度减小, 并使势垒高度降低。

3 结论

制备了 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 摩尔比为 4:1 的 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷, 研究在 $880\sim 980^\circ\text{C}$ 区间内烧结温度对 ZnO 压敏陶瓷电学性能及显微结构的影响。显微结构表明所有样品的 ZnO 晶粒均发育充分, 样品的 ZnO 晶粒平均尺寸在 $2.7\sim 3.6\mu\text{m}$ 之间, 且样品中晶粒尺寸分布和显微结构较为均匀。样品 S1 的 ZnO 晶粒尺寸随着烧结温度的升高而减小, 电位梯度逐渐降低。由于烧结温度升高, ZnO 晶粒长大, 单位厚度上 ZnO 晶粒数量减少, 导致样品的电位梯度降低。电学性能方面, 2 组样品的电位梯度 $599\sim 1154\text{ V/mm}$ 之间, 样品 S2- 900°C 综合电学性能最佳, 电位梯度为 1154 V/mm , 非线性系数为 13.7, 漏电流为 $39\mu\text{A}$ 。当烧结温度为 920°C 及以上时, 2 组样品的电位梯度非常接近。当 Bi、Sb 摩尔比为 4:1, 且烧结温度为 920°C 及以上时, 在同一个烧结温度下, 2 个配方样品的电位梯度更多的与 Bi、Sb 的比值有关, 而与配方中 Bi、Sb 含量无关。Bi、Sb 比值一样, 电位梯度非常接近; 表明可以在低 Bi、Sb 掺杂总量的条件下实现电位梯度调控, 这为 ZnO 压敏陶瓷低碳制备提供一种新思路。

参考文献:

- [1] Gupta T K. Application of zinc oxide varistors[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(7): 1817–1840.
- [2] HSIANG H, CHEN C, KAO C. Effect of ZnBi_2O_4 and Bi_2O_3 addition on the densification, microstructure, and varistor properties of ZnO varistors[J]. Ceram Int, 2023, 49(2): 2244–2249.
- [3] 刘亚芸, 库海波, 杨军, 等. 掺杂氧化铋对氧化锌电阻片性能的影响[J]. 电瓷避雷器, 2020, (5): 124–126, 133.
LIU Yayun, SHE Haibo, YANG Jun, et al. Tien Tz'u P Lei Ch'i, 2020, (5): 124–126, 133.
- [4] BERNIK S, MACEK S, BUI A. The characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics doped with Y_2O_3 and varying amounts of Sb_2O_3 [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(6): 1195–1198.
- [5] OTT J, LORENZ A, HARRER M, et al. The influence of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 on the electrical properties of ZnO -based Varistors[J]. J Electroceram, 2001, 6(2): 135–146.
- [6] 梁敬魁, 张玉琴, 方兴. Bi_2O_3 - Sb_2O_3 二元系的研究[J]. 低温物理学报, 1992(3): 161–166.
LIANG Jingkui, ZHANG Yuling, FANG Xing. Chin J LowTemp Phys, 1992(3): 161–166.
- [7] CUI Fangfang, XU Zhijun, CHU Ruiqiang. Low temperature sintering $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ based varistor ceramics with low electrical breakdown voltage and high nonlinear coefficient[J]. Ceram Int, 2021, 47(3): 4118–4126.
- [8] KIM J, KIMURA T, YAMAGUCHI T. Sintering of Zinc oxide doped with Antimony oxide and bismuth oxide[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(8): 1390–1395.
- [9] 刘文进, 艾建平, 苏晓瑄, 等. Bi_2O_3 与 Sb_2O_3 预合成对高性能 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷的显微结构与电性能影响[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(6): 732–736.
LIU Wenjin, AI Jianping, SU Xiaoxuan, et al. J Ceram, 2019, 40(6): 732–736.
- [10] 朱桥, 曹文斌. SiO_2 掺杂对 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ 基压敏陶瓷电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(12): 3206–3211.
ZHU Qiao, CAO Wenbin. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(12): 3206–3211.
- [11] 王林雪, 赵能慧, 苏锦锋, 等. Er_2O_3 掺杂 ZnO 压敏陶瓷的制备及其电学性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(12): 3059–3066.
WANG Linxue, ZHAO Nenghui, SU Jinfeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(12): 3059–3066.
- [12] CHU Shengyuan, YAN T M, CHEN Shenli. Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method[J]. Ceram Int, 2000, 26(7): 733–737.
- [13] 周利斌, 陈红霖, 曹文斌, 等. 钴掺杂对氧化锌(ZnO)压敏陶瓷的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(9): 9197–9202.
ZHOU Libin, CHEN Honglin, CAO Wenbin, et al. J Funct Mater, 2023, 54(9): 9197–9202.
- [14] 曹文斌, 苏锦锋, 刘建科, 等. 升温速率对 ZnO 压敏陶瓷微观结构和电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2615–2620.
CAO Wenbin, SU Jinfeng, LIU Jianke, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2615–2620.
- [15] LIU Wenjin, AI Jianping, LI Wenkui, et al. Improvement of properties of ZnO varistors by low-temperature two-step sintering method[J]. J Mater, 2022, 33(31): 23918–23926.
- [16] WURST J C, NELSON J A. Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(2): 109–109.
- [17] CHEN Baohui, WANG Bowen, GAO Pengzhao, et al. Effects of raw particle size and annealing on microstructure, electrical and mechanical behaviors of ZnO -based varistors[J]. J Alloys Compd, 2021, 872: 159638.
- [18] CHENG Xuanzhong, LU Zhenya, LIU Xingyue, et al. Improvement of surge current performances of ZnO varistor ceramics via C_3N_4 -doping[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(6): 2390–2395.
- [19] 程丽红, BERNIK S, PODLOGAR M, 等. 低温烧结制度对 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 基压敏陶瓷显微结构与电性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(5): 660–664.
CHENG Lihong, BERNIK S, PODLOGAR M, et al. J Ceram, 2017, 38(5): 660–664.
- [20] METZ R, DELALU H, VIGNALOU J R, et al. Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering[J]. Mater Chem Phys, 2000, 63(2): 157–162.

- [21] 刘建科, 陈姣姣, 曹文斌, 等. SiO₂ 掺杂对 ZnO-Bi₂O₃ 基压敏陶瓷电学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(9): 2366–2373.
- LIU Jianke, CHEN Jiaojiao, CAO Wenbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2366–2373.
- [22] OLSSON E, DUNLOP G L. The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials[J]. J Appl Phys, 1989, 66(9): 4317–4324.
- [23] WU Zhenhong, FANG Jianhui, XU Dong, et al. Effect of SiO₂ addition on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors[J]. Int J Min Met Mater, 2010, 17(1): 86–91.

Preparation and Properties of ZnO Varistor Ceramics Sintered at Low Temperature at Bi:Sb Molar Ratio of 4:1

AI Jianping, HU Xiang, SHUAI Yaping, LI Wenkui, LUO Siling, CHENG Lihong

(Jiangxi Province Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330038, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction ZnO varistor ceramics have some advantages of high nonlinear coefficient, low leakage current and low production cost, which are widely used in the protection of power systems and electronic equipment. With the development of electronic devices in the direction of better performance and miniaturization, the electrical performance of ZnO varistor ceramics needs to be further improved. It is thus necessary to prepare ZnO varistor ceramics with a high breakdown voltage and a uniform fine grain size. In common ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ varistor ceramics, Bi₂O₃ and Sb₂O₃ are the two most important elements, and Bi₂O₃ and Sb₂O₃ doped in a certain proportion play an important role in the optimization of electrical properties and microstructure regulation of ZnO varistor ceramics. The melting point of Bi₂O₃ is 825 °C and the melting point of Sb₂O₃ is 655 °C in the high-temperature sintering process volatile, resulting in the loss of components and the increased porosity, structural uniformity, deterioration of electrical properties of ZnO varistor ceramics. Therefore, reducing the sintering temperature of ZnO varistor ceramics (*i.e.*, below 1 000 °C) is a necessity, which is expected to provide the experimental basis for the realization of pure silver internal electrode co-firing of multi-layer chip ZnO varistor elements.

Methods ZnO-Bi₂O₃ based varistor ceramics with a Bi:Sb molar ratio of 4:1 were prepared by a traditional electronic ceramics process. ZnO powder was mixed with Bi₂O₃, Sb₂O₃ powder, agate ball and deionized water in a certain proportion and then the mixed slurry was ground in a planetary ball mill. The ground mixed slurry was dried at 110 °C, then ground and passed through the 100 mesh screen. 5% polyvinyl alcohol (PVA) solution was used as a binder for granulation, and then pressed into green billets with a diameter of 13 mm and a thickness of 2 mm. The green billet was firstly discharged in a muffle furnace at a rate of 2 °C/min to 500 °C, and then sintered in a sintering furnace at different temperatures (*i.e.*, 880, 900, 920, 950, and 980 °C, respectively). The obtained sample was polished and silvered. The final sample size was $\phi 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. The phase was analyzed by X-ray powder diffraction (XRD). The backscattering mode of field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to characterize the surface morphology of the samples, and the distribution of elements on the surface of the samples was analyzed by X-ray energy spectroscopy (EDS). The electrical properties of the samples were measured by a varistor tester, and the grain boundary characteristic parameters were measured by wideband dielectric impedance spectrometry.

Results and discussion In this experiment, 800 °C is selected as a turning point. When the temperature is higher than 800 °C, the sample is heated at a lower rate and the sintering temperature is below 1 000 °C, obtaining fully developed ZnO grains. The grain size of the two groups of samples is small and evenly distributed. The molar ratio of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ of the two groups of samples is 4:1. When the sintering temperature is 920 °C or above, the breakdown voltage of the two groups of samples is similar. At the Bi₂O₃:Sb₂O₃ molar ratio of 4:1, the breakdown voltage of the sample is more related to the Bi₂O₃:Sb₂O₃ molar ratio rather than to the total doping amount of Bi₂O₃ and Sb₂O₃. This means that the breakdown voltage regulation can be achieved with less doping of Bi₂O₃ and Sb₂O₃. The high breakdown voltage ZnO varistor ceramics can be prepared by sintering at a low temperature, and the breakdown voltage of doped with the same proportion of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ is similar in the less addition of Bi₂O₃ and Sb₂O₃, thus providing an effective way for the low-carbon preparation of ZnO varistor ceramics.

Conclusions Low-temperature sintering could effectively inhibit the growth of ZnO grains. The breakdown voltage of the two groups of samples was high, ranging from 599–1 154 V/mm. ZnO grains of all the samples were fully developed, and the average size of ZnO grains of the samples was 2.7–3.6 μm . In addition, the grain size distribution and microstructure of the sample were more uniform. The optimum comprehensive electrical performance of the sample sintered at 900 °C was obtained (*i.e.*, the breakdown voltage of 1 154 V/mm, the nonlinear coefficient of 13.7, and the leakage current of 39 μA).

Keywords zinc oxide; varistor ceramics; bismuth, antimony molar ratio; electrical properties; microstructure.