

压敏电阻浆料的分散特性对电气性能的影响研究

燕颖, 阮雪君, 王曼玉, 任鑫, 姚政

上海大学纳米科学与技术研究中心 上海 200444

摘要: 通过改变优选出的高效分散剂的用量, 探究 ZnO 压敏电阻浆料的分散特性对电气性能的影响。借助粘度、Zeta 电位、SEM、XRD 和电测设备等分析方法对所制得的 ZnO 压敏电阻进行综合分析。结果表明, 随着分散剂用量的增多, 压敏电阻的电位梯度和压比逐渐上升, 非线性系数随用量的增多先增大后减小, 在分散剂用量为 0.4% 时非线性系数存在最大值。后为了降低压比, 调节了添加剂含量、烧结温度、Al³⁺ 的用量。最终发现, Al³⁺ 用量的增加, 会使压比明显降低, 且漏电流较小。这说明使用该分散剂使压比增大的现象, 是由分散剂引起施主浓度减小导致的。

关键词: ZnO 压敏电阻, 分散特性, 压比, Al 掺杂

Influences of Dispersion Characteristics of Suspension on Properties of ZnO Varistor Ceramics

Abstract: The influence of ZnO varistors characteristics on electrical properties was studied by changing the dosage of high efficient dispersant. The properties of ZnO varistor ceramics were analyzed by means of viscosity, Zeta potential, SEM, XRD and electrical measurements. The results showed that the potential gradient and the voltage ratio of ZnO varistors increased gradually with the increase of dispersant dosage, and the nonlinear coefficient first increased and then decreased with the increase of dispersant dosage, and the nonlinear coefficient had a maximum value when the dispersant dosage was 0.4%. In order to reduce the voltage ratio, the dosage of additives, the sintering temperature and Al³⁺ was adjusted respectively. Finally, it was found that the increase in the dosage of Al³⁺ significantly reduced the voltage ratio, and the leakage current was small, which indicated that the phenomenon that the dispersant could increase the voltage ratio was caused by the decrease of the donor concentration.

Key words: ZnO varistors, Dispersion characteristics of suspension, the voltage ratio, Al doping

1 引言

ZnO 陶瓷浆料中的颗粒为微纳米级颗粒, 其表面活性高, 在极性的水溶液中, 颗粒因布朗运动产生碰撞, 总是自发地趋向合并聚结, 最终导致悬浮体系被破坏^[1]。而良好分散的浆料是使得多种粉体颗粒较好均匀分布、使电阻片瓷体具有致密且均匀的微观结构与最小缺陷的关键因素, 最终得到卓越的非线性电阻^[2]。所以, ZnO 陶瓷浆料的均匀分散是压敏电阻制备过程中必须解决的关键问题。

人们进行了大量的研究来解决微小颗粒在悬浮液中的稳定与分散的问题, 应用最广泛的便是在总浆料中添加分散剂^[3]。分散剂通过双电层的电斥稳定机理和高聚物大分子的空间位阻稳定机理来使颗粒彼此保持稳定, 均匀的分散在浆料中^[4]。目前, 关于分散剂对颗粒分散方面的研究, 大多集

中在分散剂种类、用量、浆料 pH 和对浆料稳定分散的表征手段上, 和电阻片电气性能相结合的报道很少^[5, 6]。由于分散后粒子的分布状态对压敏电阻在烧结过程中粒子的活性、成分的分布都有很大影响, 进而影响到烧结体的晶粒(包括 ZnO 晶粒、尖晶石晶粒及富铋非晶相)分布、晶界显微结构、晶界的界面态及晶粒内施主杂质分布, 这些都必然影响到电阻片的电性能, 因此研究分散对烧结过程的影响, 并进而对电气性能的影响是必须的。

本文是通过优选出的高效分散剂在压敏电阻的陶瓷浆料中不同用量添加, 探索其对浆料性能及电阻片综合电性能的影响, 并发现该分散剂会导致电阻片压比升高这一现象。通过调节添加剂含量、烧结温度、Al³⁺ 的用量来分析分散剂对压比升高的作用机理, 推断分散剂对烧结中晶粒

生长和掺杂分布造成的影响。

2 实验

2.1 改变分散剂的用量

本实验原料摩尔配比为 97%ZnO+3% 添加剂 (Bi₂O₃、Sb₂O₃、MnO₂、Co₃O₄、NiO、SiO₂)。PVA 用量为 0.5%，分散剂用量为 x% (x=0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%)。并添加去离子水，配制成固含率为 58% 左右的陶瓷总浆料，置于装有玛瑙球的球磨罐中，以转速为 450r/min 进行球磨，时间为 24h。然后进行喷雾干燥，并对干燥后的粉体进行含水陈腐。后将粉体在压力 6.5MPa 条件下，压制成厚度为 13mm、直径为 48mm 的坯体。将得到的坯体在最高温度为 450℃ 下加热 2h，以去除其中的有机物，后在 1050℃ 保温 2h 烧结成瓷，得到 Φ40×13mm 的压敏电阻，最后经过磨片清洗、热处理、喷涂铝电极后制得 ZnO 压敏电阻。

2.2 减少添加剂的用量

2.2.1 减少添加剂的整体用量

本实验仅改变添加剂的整体用量，将原料摩尔配比为 100-3×(1-x)%ZnO+3×(1-x)% 添加剂 (x=0%, 8%, 10%, 15%)，分散剂最佳用量。后续工艺不变。

2.2.2 减少添加剂 Sb₂O₃ 的用量

本实验仅改变添加剂中 Sb₂O₃ 的用量，实验原料 Sb₂O₃ 摩尔配比变为 1.0 (1-x)% Sb₂O₃ (x=0%, 5%, 8%, 10%, 12%)，减少的 Sb₂O₃ 用量由 ZnO 补充，分散剂取最佳用量。后续工艺不变。

2.3 烧结温度的影响

在改变添加剂整体用量的基础上，本实验又调整了坯体的烧结温度，最高温调整为 1080℃，其余工艺保持不变。

2.4 增加 Al³⁺ 的用量

本实验仅改变工艺添加液中 Al(NO₃)₃ 的用量，增量为原含量的 0%、80%、120% 和 160%，分散剂取最佳用量。后续工艺不变。

2.5 测试与表征

采用马尔文 3000HS 型纳米粒度测量总浆料的平均粒度，采用电位分析仪测量总浆料的 Zeta 电位，采用上海昌吉 NDJ-8S 型旋转粘度计测量浆料的粘度；采用日

立 SU-1510 型扫描电镜 (SEM) 观察压敏陶瓷的微观形貌，其中通过线性截距法^[7, 8]来计算 ZnO 晶粒的平均尺寸；通过 X 射线衍射仪 (XRD) 分析压敏电阻的晶相组成。ZnO 压敏电阻的电位梯度 $E_{1mA} = U_{1mA}/h$ ，非线性系数 $\alpha = 1/\log_{10}(U_{1mA}/U_{0.1mA})$ ，采用压敏电阻直流参数测试仪测量压敏电阻分别在 1mA 和 0.1mA 电流下的电压值 U_{1mA} 和 $U_{0.1mA}$ ， h 为压敏电阻片的厚度，漏电流 I_L 为 75% U_{1mA} 电压下通过压敏电阻的电流值；采用冲击电流试验机测量压敏电阻 8/20μs, 5kA 的残压值 U_{5kA} ，从而计算其残压比 $K_{5kA} = U_{5kA}/U_{1mA}$ 。

3 分析与讨论

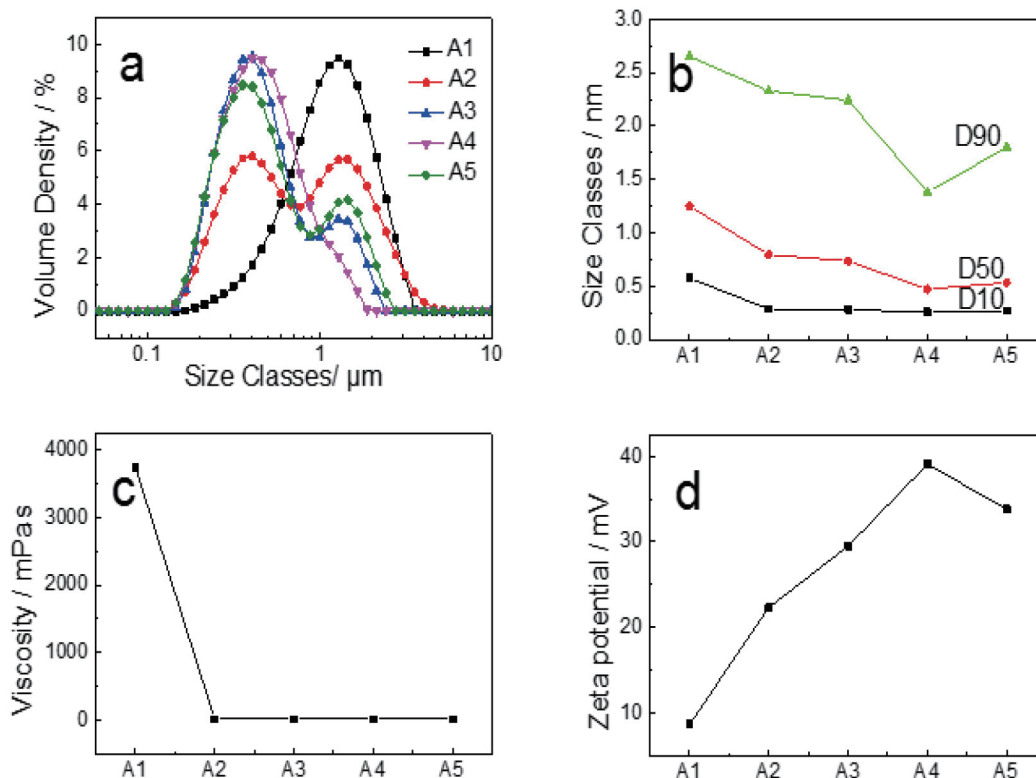
3.1 分散剂用量的改变对总浆料及电阻片电气性能的影响

对浆料分散性的研究所进行的表征主要包括粒度分布、粘度和其 Zeta 电位。本文研究了总浆料的粒度分布、粘度和 Zeta 电势等性能。陶瓷浆料中的颗粒为微米级的超细颗粒，其粒度小、表面积大，所以非常容易产生自发的凝聚，表现出强烈的团聚特性，特别容易团聚生成粒径较大的二次颗粒。团聚的结果导致了浆料性能的严重恶化。浆料进行粒度测试，可以更直观的检测颗粒的尺寸与团聚状况。D50 被称为介质粒度平均分布值，它是表征颗粒大小的一个重要参数。粘度是表征浆料分散效果最重要且直接的指标。在许多文献中，粘度被用来直接表征总浆料的流动性。粘度又可作为 D50 值的函数进行测量，以确定粘度达到最小值时的最佳粒度水平。Zeta 电势是表征浆料稳定性的一个重要指标，其大小表示悬浮液中带电粒子之间的静电排斥程度^[9]。其绝对值超过 30mV 时代表悬浮液是电稳定状态。

(1) 表 1 总结了总浆料的粒径分布、粘度和 Zeta 电势。图 1 示出了 A1—A5 陶瓷浆料的粒径分布、粒径尺寸、粘度和 Zeta 电势。

表 1 A1—A5 总浆料特性

No.	D(10)/ μm	D(50)/ μm	D(90)/ μm	Zeta/ mV	Viscosity/ mPa · s
A1	0.575	1.25	2.65	8.61	3750
A2	0.287	0.795	2.33	22.3	10.8
A3	0.280	0.735	2.24	29.5	9.58
A4	0.258	0.472	1.38	39.1	8.18
A5	0.268	0.533	1.80	33.8	8.61



a—粒径分布；b—粒径尺寸；c—粘度；d—Zeta 电势
图1 A1—A5 总浆料特性

(2) 图 1a 示出了 A1—A5 陶瓷浆料的粒径分布，A1 的粒径分布曲线仅有一个峰，最高峰集中在 1283nm，说明发生了严重的团聚。A2, A3, A5 的粒径分布曲线包括两个峰，右峰峰值在 A1 峰值以下，且强度先降低后增大，左峰以 404nm 为中心，强度也是先降低后增大，说明颗粒粒径随着分散剂用量的增多先减小后增大。A4 最高峰与 A5 类似，但 A4 仅有一个峰，说明颗粒粒径的尺寸分布更加均匀，没有严重的团聚现象，是混合悬浮液良好分散的效果。

由图 1b 可知，A1—A5 混悬液的 D10、D50 和 D90 的值先减小后增大，在 A4 时浆料中的颗粒具有最小尺寸，这证实了粒径的大小并不会随着分散剂用量的增加而持续减小，中间会出现最佳用量，当分散剂用量超过最佳用量时，粒径有可能会随之变大。在分散剂不同用量的实验中，当用量为 0.4% (A4) 时，浆料中的颗粒具有较小的粒度尺寸，D(10) 为 0.25 μ m，D(50) 为 0.47 μ m，D(90) 为 0.987 μ m。相较而言，用量为 0.4% 的分散效果较为明显。

图 1c 为陶瓷总浆料粘度随分散剂用量的变化关系。在最开始随着分散剂用量的增多，总浆料的粘度有一个极大

地下降，后分散剂继续增加，悬浮液粘度变化不大，表明分散剂用量的增多的确会使陶瓷浆料的粘度明显降低，但这不是无限制的降低，粘度减小到一定程度时便趋于稳定。

从图 1d 可以看出，随着分散剂用量的增多，Zeta 电位绝对值先增大后减小，这说明分散剂用量的增多会使悬浮液趋于稳定，但过多的加入也会使 Zeta 电位出现降低。

图 2 示出 A1—A5 压敏电阻样品的 XRD 图谱。

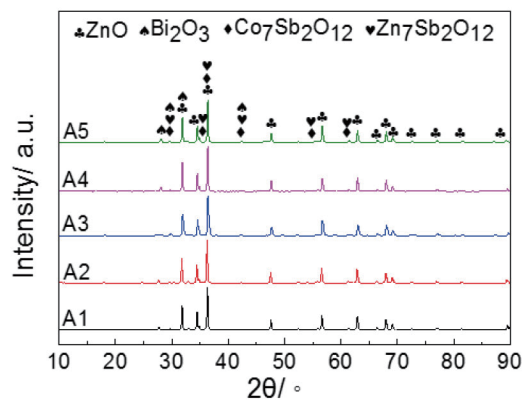


图2 A1—A5 的 XRD 图

电路保护元件

(3) 由图 2 示出 A1—A5 的 XRD 图可以确定主要的六方结构 ZnO 相、富铋相和尖晶石相 ($Zn_7Sb_2O_{12}$ 、 $Co_7Sb_2O_{12}$)。调整分散剂的用量对氧化锌压敏电阻晶体相组成的影响不明显。

(4) 图 3 示出压敏电阻的微观结构和晶粒尺寸大小分布。

由图 3 中可以看出, A1—A5 压敏电阻瓷体微观形貌有明显的差异, 随着分散剂用量的增加, 制得的压敏电阻 ZnO 晶粒尺寸明显减小, 且微观结构更加均匀。通过线性截距法计算 A0—A4 的平均晶粒尺寸分别为: 6.56, 6.28, 5.64, 4.65, 4.87 μm 。随着分散剂用量的增多, ZnO 晶

粒尺寸先降低后略有增大, 在 A4 时达到最小。这是由于分散剂的过量使用, 会使颗粒表面所带电荷发生改变, 从而导致分散后的颗粒再次发生团聚, 以至于总浆料的不均匀, 从而影响了烧结过程中添加剂的均匀分布, 最终影响了压敏电阻微观结构的均一性。这与表 1 中总浆料的粘度和 Zeta 电位规律相一致。

(5) 图 4 示出 A1—A5 ZnO 压敏电阻样品的综合电气性能。随着分散剂用量的增多, 电位梯度逐渐变大, 非线性系数先变大后降低, 在 A4 时具有最大值, 残压比随着分散剂用量的增多而增大, 漏电流则随着分散剂用量的减少而降低。

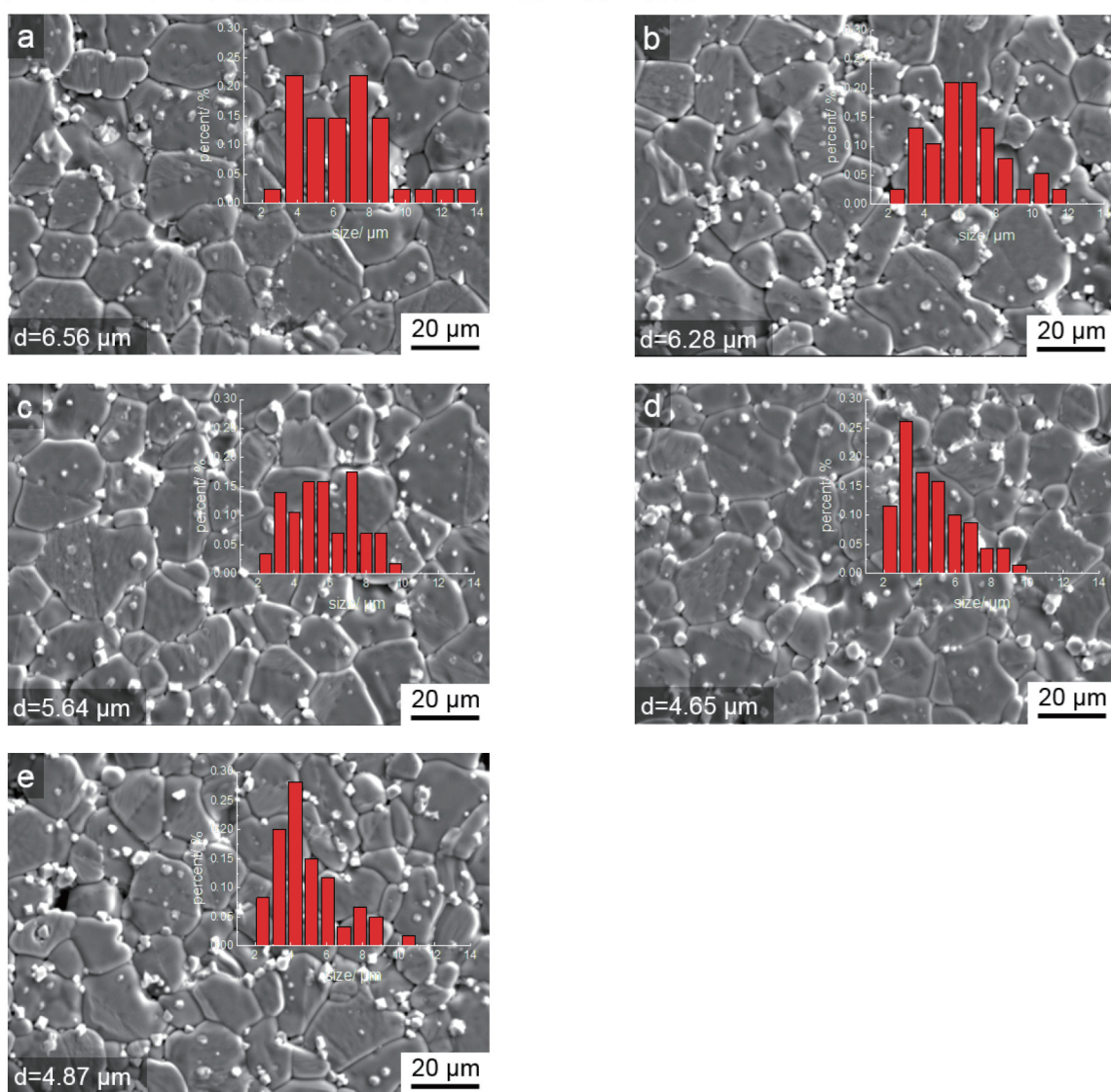
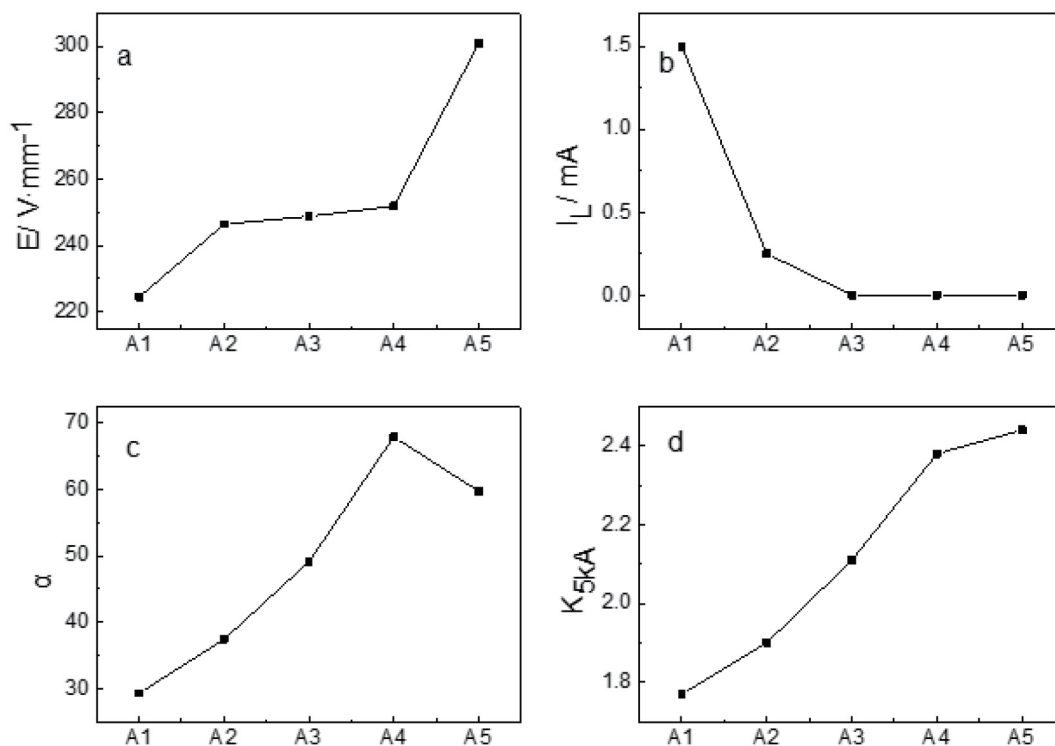


图 3 A1—A5 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布



a—电位梯度；b—漏电流；c—非线性系数；d—残压比

图4 A1—A5 压敏电阻的综合电气性能

从上述实验结果，我们发现了一个奇怪的现象，压比会随着分散剂用量的增多而增大。压比的上升是由晶粒电阻变大导致，引起晶粒电阻变大的因素主要包括三个方面：(1) 添加剂的高效分散使晶粒之间有效接触面积减小；(2) 晶粒内亚晶界的增多；(3) ZnO 晶粒载流子浓度，即施主浓度的减少。于是，为了降低压比，我们选用了分散剂用量为 0.4% 进行了下一步实验。

3.2 添加剂整体用量的改变对电阻片电气性能的影响

(1) 图 5 示出 B1—B4 压敏电阻的综合电气性能。

图 6 示出 B1—B4 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布。

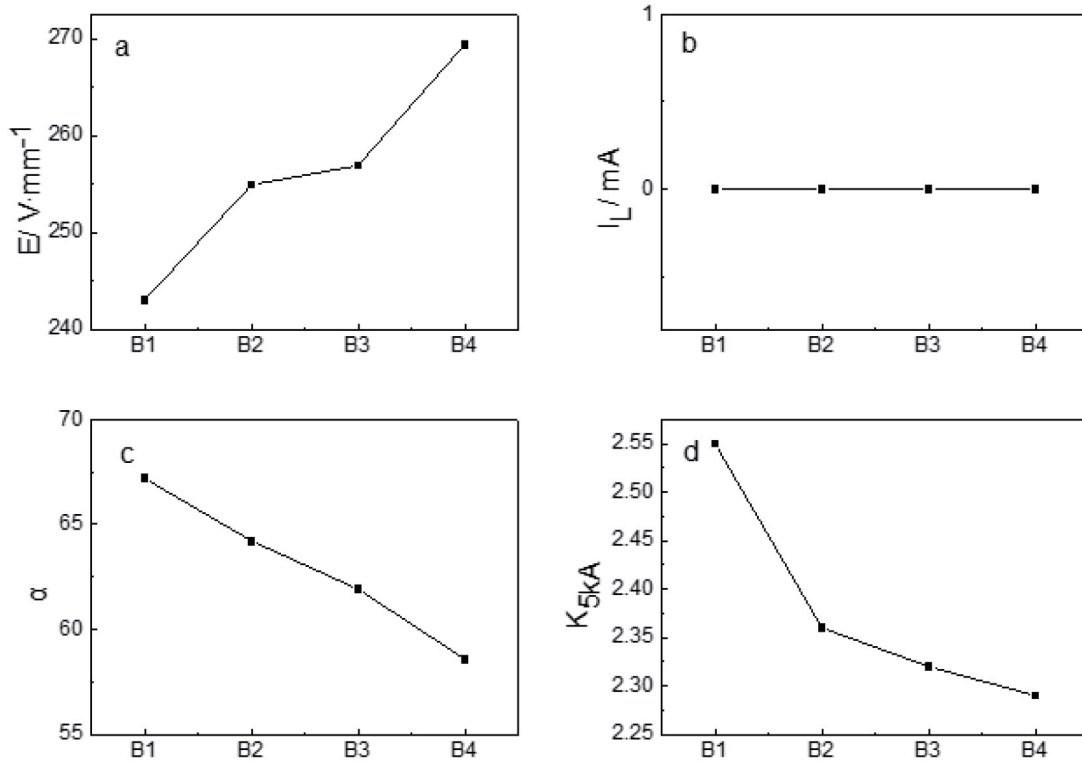
为了使晶粒间的有效接触面积增大，降低电阻片的压比，我们减少了添加剂的整体用量。发现在分散剂用量为

0.4% 的条件下，减少添加剂的整体用量，虽然会使压比降低，但电阻片的电位梯度会相应升高。结合压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布情况可知，B1—B4 压敏电阻的平均晶粒尺寸分别为：5.63, 5.42, 5.07, 4.86 μm ，随着添加剂整体用量的减少，晶粒尺寸会有所降低。我们认为，电位梯度的升高是由于促进 ZnO 晶粒生长的 Bi₂O₃ 用量减少，让 ZnO 晶粒的生长变的缓慢导致的。

后又为了减少晶粒内的亚晶界，我们升高了烧结温度。而升高烧结温度后，电位梯度降低，压比升高，这就说明晶界的减少比亚晶界减少的更快，也就是亚晶界的增多并不是主要原因。

(2) 图 7 示出升高烧结温度后，B1—B4 压敏电阻的综合电气性能。

电路保护元件



a—电位梯度；b—漏电流；c—非线性系数；d—残压比

图5 B1—B4 压敏电阻的综合电气性能

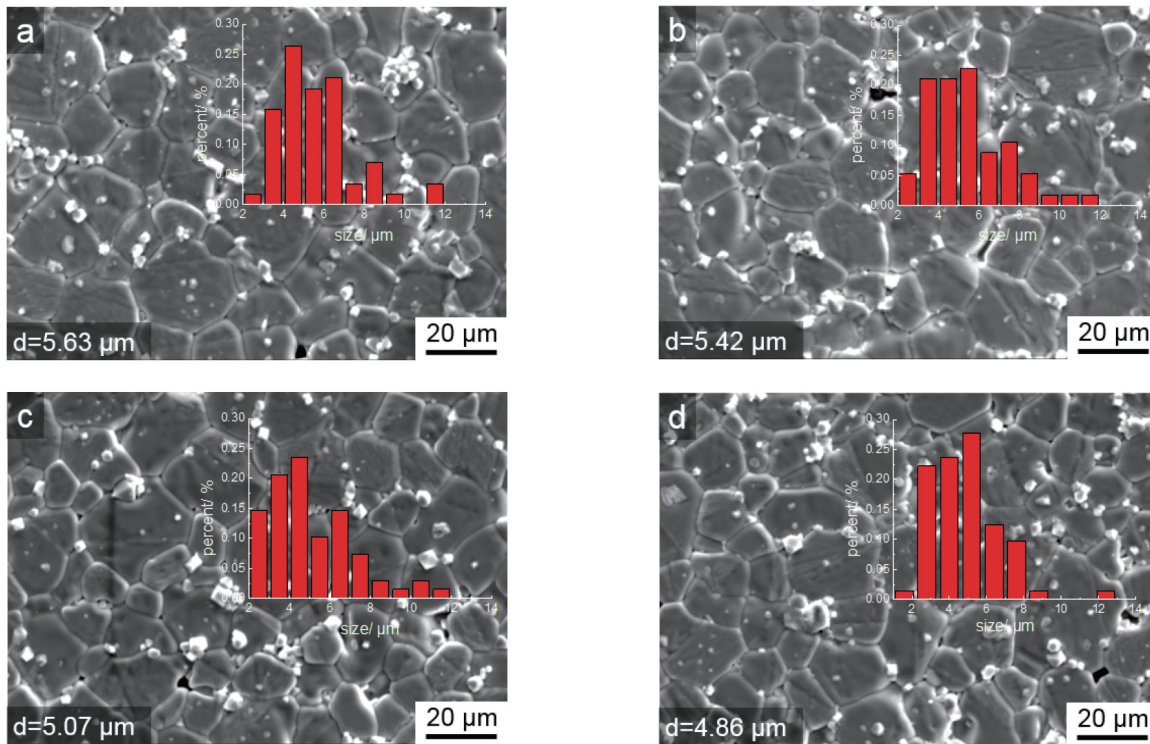
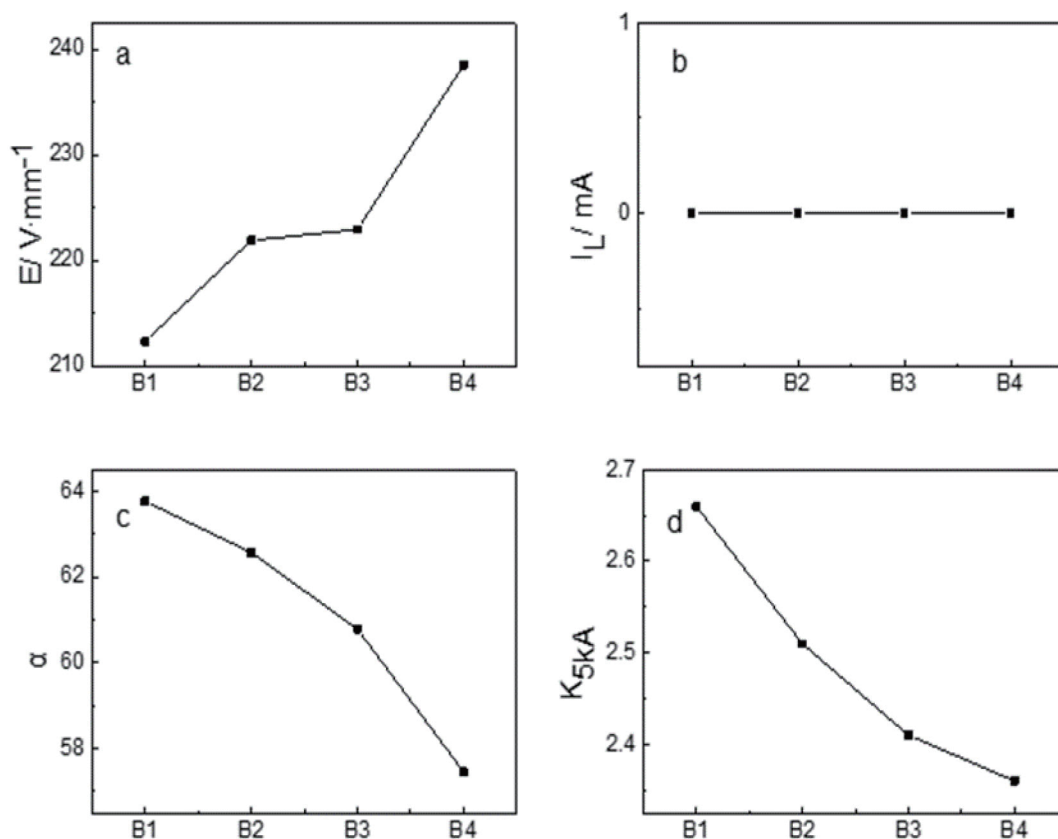


图6 B1—B4 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布



a—电势梯度；b—漏电流；c—非线性系数；d—残压比
图7 升高烧结温度后，B1—B4 压敏电阻综合电气性能

3.3 添加剂 Sb_2O_3 用量的改变对电阻片电气性能的影响

图 8 示出 C1—C5 压敏电阻综合电气性能。

图 9 示出 C1—C5 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布。

Sb_2O_3 是生成铋锌尖晶石相的主要添加物成分。尖晶石的主要作用是由于它位于 ZnO 晶粒的交叉处，在烧结过程中抑制 ZnO 晶粒长大，并有助于 ZnO 晶粒均匀发育，可显著提高击穿电压，即提高 $U_{1\text{mA}}$ 转折电压，使压比降低。

在分散剂用量为 0.4% 的条件下，发现随着 Sb_2O_3 用量的减少，氧化锌压电阻的电势梯度有下降的趋势，压比则有上升的趋势，非线性系数呈上升趋势，但整体变化不大。平均晶粒尺寸分别为：5.23, 5.34, 5.52, 5.90, 5.97 μm ，晶粒尺寸虽有变化，但总体而言差别不大，说明压比的上

升并不是由晶粒电阻变大导致的。

3.4 Al^{3+} 用量的改变对电阻片电气性能的影响

图 10 示出 D1—D4 压敏电阻的综合电气性能。

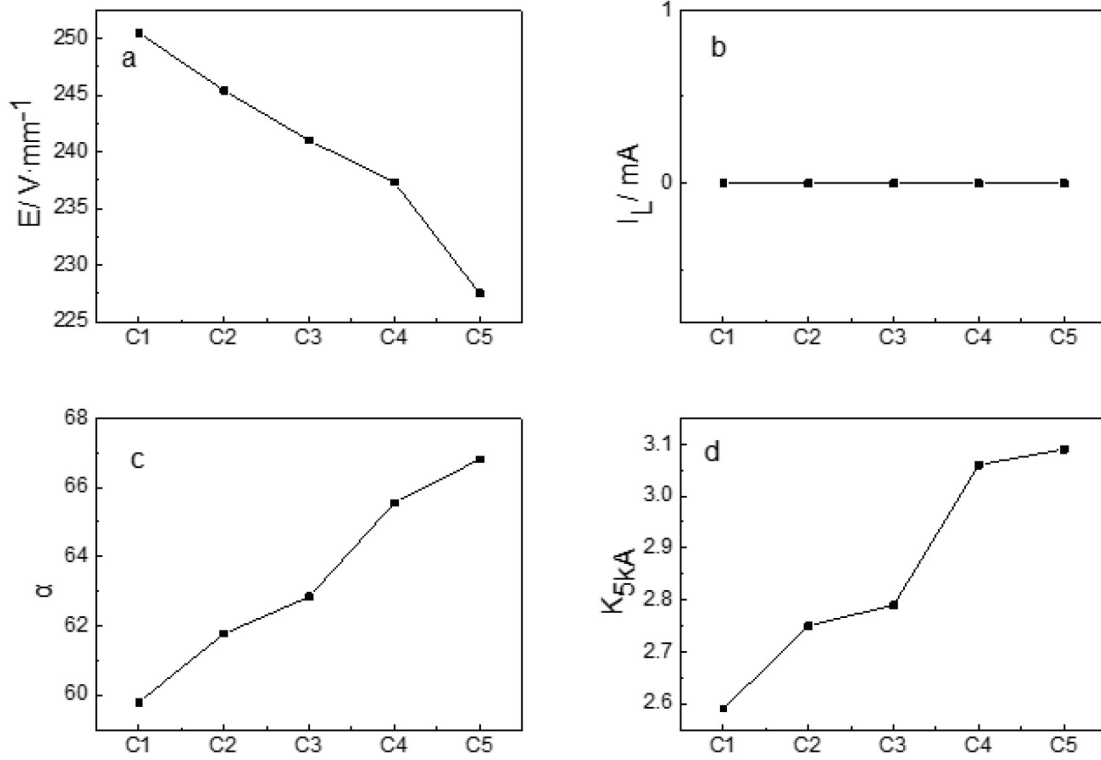
图 11 示出 D1—D4 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布。

增加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的用量后，电阻片的电势梯度明显升高，从 250.5V/mm 升高为 320.7V/mm，压比明显降低，从 2.59 降低为 1.91，非线性系数出现下降，从 61.77 降为 47.01，这一非线性值仍高于使用其他分散剂时，未增加 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的用量的非线性值，这说明该分散剂可大大降低施主浓度。施主浓度由以下公式可知：

$$\alpha \approx \left(\frac{v}{E}\right) \left(\frac{e^2 N_S^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r N_D}\right)^{3/2}$$

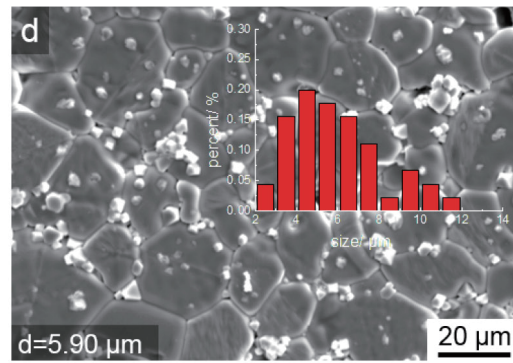
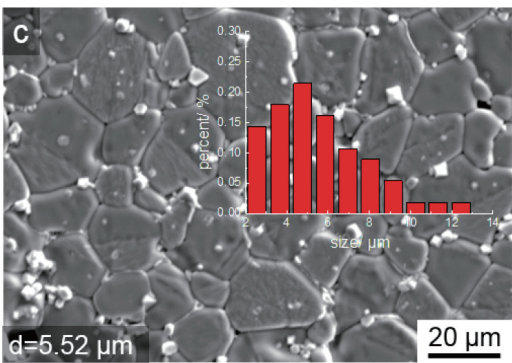
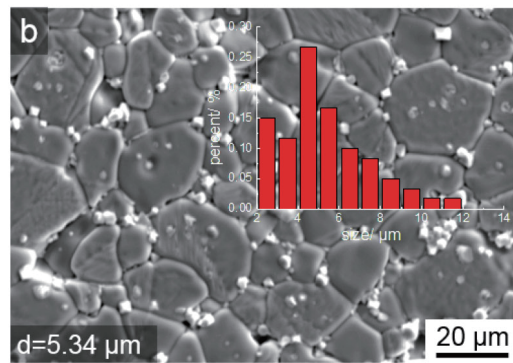
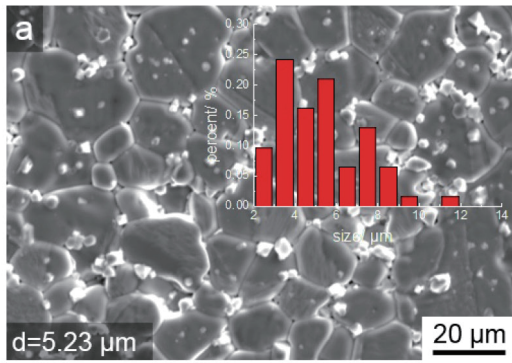
式中 N_D —施主浓度。

电路保护元件



a—电位梯度；b—漏电流；c—非线性系数；d—残压比

图8 C1—C5压敏电阻综合电气性能



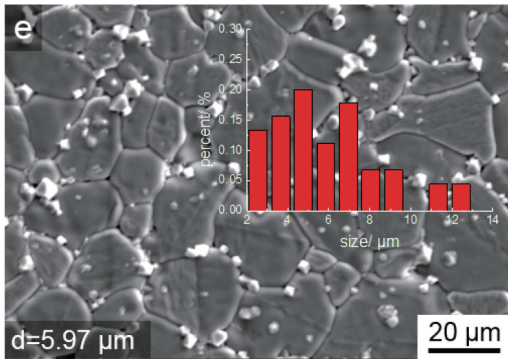
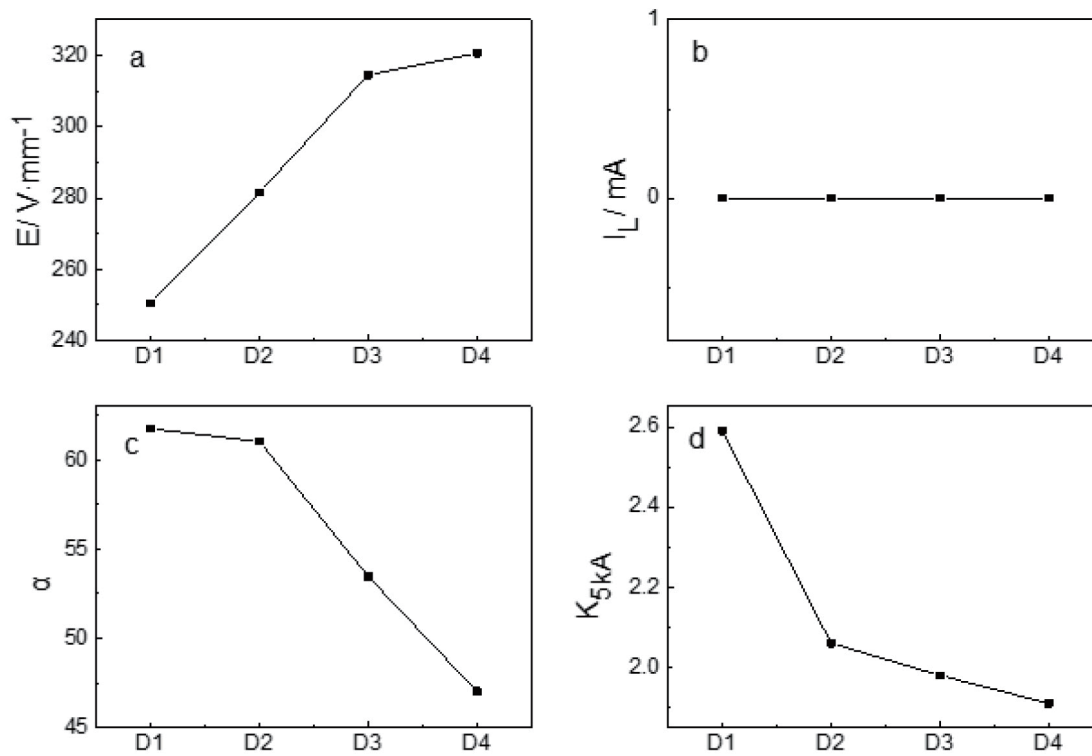
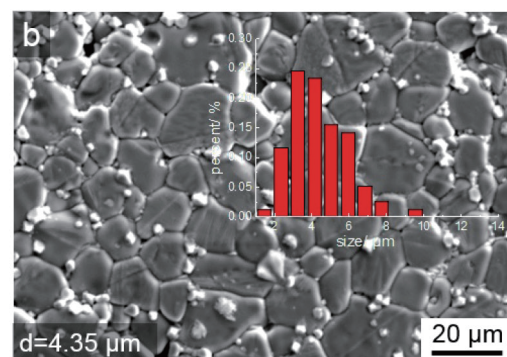
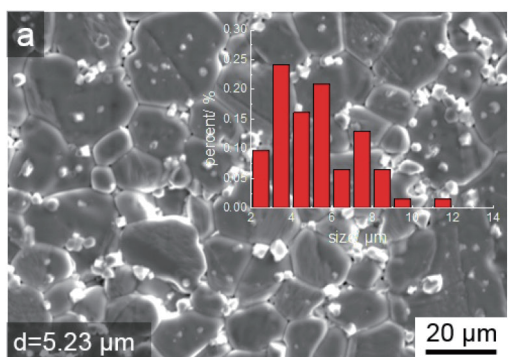


图9 C1—C5 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布



a—电位梯度；b—漏电流；c—非线性系数；d—残压比

图10 D1—D4 压敏电阻的综合电气性能



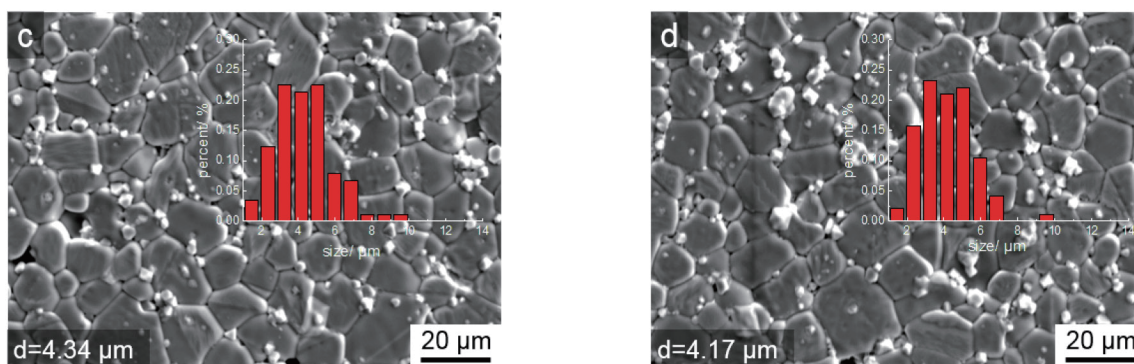


图 11 D1—D4 压敏电阻的微观结构和晶粒大小分布

4 结论

通过调节分散剂的用量，发现随着分散剂用量的增多，压敏电阻的电位梯度和压比逐渐上升，非线性系数随用量的增多先增大后减小，在用量为 0.4% 时非线性系数存在最大值。压比的上升是由残压上升引起的，而残压变大是由晶粒电阻变大导致，引起变大的因素主要包括三个方面：(1) 添加剂的高效分散使晶粒之间有效接触面积减小；(2) 晶粒内亚晶界的增多；(3) ZnO 晶粒载流子浓度，即施主浓度的减少。

为了使晶粒间的有效接触面积增大，降低电阻片的压比，我们减少了添加剂的整体用量。后又为了减少晶粒内亚晶界，我们升高了烧结温度。发现在分散剂用量为 0.4% 的条件下，减少添加剂的整体用量，虽然会使压比降低，但电阻片的电位梯度也相应升高。我们认为，电位梯度的升高是由于促进 ZnO 晶粒生长的 Bi₂O₃ 用量减少，让 ZnO 晶粒生长的阻力变大导致。而升高烧结温度后，电位梯度虽有降低，但压比却是升高，这表明使用该分散剂使电阻片的压比升高，并不是由亚晶界的增多导致。

为了减小 ZnO 晶粒的生长阻力，我们减少了添加剂 Sb₂O₃ 的用量。在分散剂用量为 0.4% 的条件下，发现随着 Sb₂O₃ 用量的减少，氧化锌压敏电阻的电位梯度有下降的趋势，压比则有上升的趋势，非线性系数呈上升趋势，但整体变化不大。说明压比的上升并不是由晶粒间第二相（主要指尖晶石相）过多导致的。

为了验证压比的升高是否是由施主浓度减小导致，我们增加了 Al(NO₃)₃ 的用量。在分散剂用量为 0.4% 的条件下，Al(NO₃)₃ 的用量增加，会使电位梯度升高，但电阻片的压比明显降低，说明分散剂的确会导致施主浓度的降低。分散剂对施主浓度的影响机理将在后续的工作中研究。

参考文献

- 1 乐红志, 彭达岩 文洪杰. 陶瓷料浆体系的稳定与分散. 现代技术陶瓷2004;25 (3): 42-44.
- 2 宁叔帆, 陈维, 刘斌, et al. 陶瓷制造中的分散技术. 电瓷避雷器. 2004 (3): 19-24.
- 3 王书娟, 税安泽, 曾令可, et al. 表面活性剂对纳米氧化锌粉体分散性的影响. 陶瓷学报. 2007; 28 (3): 217-220.
- 4 王振林. ZnO压敏陶瓷制造用有机原材料的选择及优化应用(续). 电瓷避雷器. 2007 (4): 28-32.
- 5 朱海涛, 杨静漪, 张灿英, et al. 几种分散剂对ZnO系粉体分散的影响. 材料导报. 2000; 14: 15-17.
- 6 Suntako R, Laoratanakul P Traiphon N. Effects of dispersant concentration and pH on properties of lead zirconate titanate aqueous suspension. Ceram Int. 2009; 35 (3): 1227-1233.
- 7 C. WJ A. NJ. Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics. J Am Ceram Soc. 1972; 55 (2): 109-109.
- 8 I. MM. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. J Am Ceram Soc. 1969; 52 (8): 443-446.
- 9 Arefin ML, Raether F, Dolejš D, et al. Phase formation during liquid phase sintering of ZnO ceramics. Ceram Int. 2009; 35 (8): 3313-3320.