

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВАРИСТОРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ZnO-КЕРАМИКИ

© Е. Л. Тихомирова, О. Г. Громов, Ю. А. Савельев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26А
E-mail: e.tikhomirova@ksc.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2020 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 25 января 2021 г.

Исследовано влияние катионных и анионных примесей на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики с содержанием ZnO 75 мас% и массовым соотношением оксидов легирующих элементов $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{NiO} = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53$. Установлено, что анионные Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и катионные Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ и Mg^{2+} примеси ухудшают, а катионные примеси Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} существенно улучшают свойства керамики. При введении 0.3 мас% BaO получена перспективная для производства высоковольтных варисторов керамика ZnO-75 с $U_b = 4.9 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, $\alpha = 64$ и $I_{\text{ут}} = 0.1 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Ключевые слова: варисторы; ZnO-керамика; варисторные свойства; катионные и анионные примеси
DOI: 10.31857/S0044461821040022

ZnO-Варисторы, предназначенные для защиты приборов и оборудования от импульсных и коммутационных перенапряжений, в промышленном масштабе выпускаются с напряжением пробоя $U_b = 0.2\text{--}0.5 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$. Для высоковольтных линий электропередач необходимы высоковольтные варисторы с $U_b \geq 3 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, коэффициентом нелинейности $\alpha \geq 50$ и плотностью тока утечки $I_{\text{ут}} = 0.1\text{--}0.5 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ [1].

Варисторы производят из керамики на основе ZnO. Варисторные свойства керамики зависят в основном от содержания ZnO, вида и количественного соотношения оксидов легирующих элементов (Bi, Sb, Al, Co, Ni, Mn, Si). Исследования по влиянию на свойства варисторных керамик примесных добавок показали, что даже небольшие добавки изменяют свойства керамик. Так, примесная добавка 0.1 мол% Er_2O_3 повышает величину U_b и α , а при 0.25 мол% происходит резкое снижение α [2]. Введение Sc_2O_3 до

0.3 мол% обеспечивает получение $U_b = 0.82 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, $\alpha = 62.1$ и $I_{\text{ут}} = 0.16 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ [3]. Добавка 0.2 мол% Cr_2O_3 вызывает снижение U_b и α [4]. При введении примеси Fe_2O_3 образуется высокопроводящий скелет вторичных фаз с невероятно высоким уровнем токов утечки [5]. Добавка 0.4 мол% WO_3 улучшает варисторные свойства вследствие образования новой фазы Bi_2WO_6 в зернограничных областях [6].

Ранее [7] разработана высоковольтная варисторная керамика состава (мас%): ZnO — 80, Bi_2O_3 — 5.83, Sb_2O_3 — 2.62, Al_2O_3 — 4.66, Co_3O_4 — 3.80, NiO — 3.09. Она обладает $U_b = 3.5 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{-1}$, $\alpha = 54$ и минимальной величиной $I_{\text{ут}} \leq 0.1 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. При этом источником оксида цинка является $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч., а массовое соотношение оксидов легирующих элементов $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4:\text{NiO} = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53$.

Цель работы — исследование влияния введения в состав керамики анионов неорганических кислот и

катионов элементов главной подгруппы I и II групп Периодической системы на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики.

Экспериментальная часть

Образцы высоковольтной керамики получали по методике, предусматривающей синтез керамического порошка методом ускоренного сжигания при 500°C с последующим спеканием спрессованных таблеток при 975°C в течение 4 ч. В качестве исходных материалов использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч. и х.ч., «НПФ Балтийская мануфактура»), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч.д.а., АО «Вектон»), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч., АО «Вектон»), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., АО «Вектон»), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., АО «Вектон»), Sb_2O_3 (ч.д.а., «НПФ «Светохим»), HCl (х.ч., ООО «НеваРеактив»), HF (х.ч., ООО «НеваРеактив»), H_2SO_4 (х.ч., ООО «НеваРеактив»), H_3PO_4 (х.ч., ООО «НеваРеактив»), $LiNO_3$ (ч.д.а., Центр технологий «Лантан»), $NaNO_3$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), KNO_3 (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), $CsNO_3$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), $Mg(NO_3)_2$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), $Ca(NO_3)_2$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), $Sr(NO_3)_2$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»), $Ba(NO_3)_2$ (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»).

Содержание основных оксидов легирующих элементов (Bi, Sb, Al, Co, Ni) составляет 2.6–5.8 мас%, вводимых дополнительно анионов и катионов — 0.1–0.5 мас%. Из-за такого относительно малого содержания вводимые анионы и катионы названы нами примесями.

При определении состава твердых фаз в растворе использовали атомно-адсорбционный спектрофотометр AAS 300 (Perkin Elmer), плазменный эмиссионный спектрофотометр ICPS-9000 (Shimadzu). Форму и средний размер кристаллитов керамического порошка устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-125.

Для определения варисторных свойств использовали оригинальную измерительную установку, построенную по принципу обратного преобразователя. Формирование выходного напряжения выполняется при помощи широтно-импульсного формирователя с обратной связью по току. С целью защиты устройства при работе в режиме холостого хода или недостаточной нагрузки выходное напряжение устройства ограничено напряжением 5.5 кВ. Установка имеет три диапазона стабилизации по току 0.1 и 10 мА. Внутри каждого диапазона возможна плавная регулировка выходного тока. Выходные параметры тока и напряжения поступают через регулиру-

емый токовый шунт и делитель напряжения на аналого-цифровой преобразователь. На спеченной таблетке фиксировали напряжения V_1 при плотности тока 1 мкА·см⁻² и V_2 при плотности тока 1.5 мкА·см⁻². Далее вычисляли коэффициент нелинейности:

$$\alpha = \lg(I_1/I_2)/\lg(V_1/V_2),$$

где V_1 — напряжение пробоя при плотности тока $I_1 = 1$ мкА·см⁻², V_2 — напряжение пробоя при плотности тока $I_2 = 1.5$ мкА·см⁻².

Обсуждение результатов

Выбор интервалов легирования оксидно-цинковой керамики, как и выбор самих легирующих соединений, обусловлен составом полученных нами ранее керамик, свойства которых изучены. В качестве исходной взята керамика ZnO-80 (х.ч.), состав которой (мас%): Bi_2O_3 — 5.83, Sb_2O_3 — 2.62, Al_2O_3 — 4.66, Co_3O_4 — 3.80, NiO — 3.09. Использование $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) для получения керамики обусловлено изучением влияния марки исходного продукта на свойства керамики с целью выяснения возможности создания экономически более привлекательной технологии, поскольку марка ч. дешевле и более доступна, чем х.ч. При использовании $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) керамика ZnO-80 с содержанием 80 мас% ZnO имеет $U_b = 2.9$ кВ·мм⁻¹, $\alpha = 48$, $I_{yT} = 0.3$ мкА·см⁻². Это значит, что замена $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ х.ч. на марку ч. вызывает существенное снижение U_b , уменьшение α и увеличение I_{yT} .

Ранее [8] было установлено, что с уменьшением содержания оксида цинка напряжение пробоя и коэффициент нелинейности керамики увеличиваются. С целью повышения U_b был получен образец керамики с использованием $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.), содержащий 75 мас% ZnO с сохранением массового соотношения оксидов легирующих элементов. Образец, обозначенный как керамика ZnO-75, обладал $U_b = 3.85$ кВ·мм⁻¹, $\alpha = 55$, $I_{yT} = 0.4$ мкА·см⁻². Недостатком этой керамики является повышенное значение плотности тока утечки. В последующих исследованиях для снижения значения I_{yT} до 0.1 мкА·см⁻² и возможного повышения U_b и α в состав данной керамики вводили анионные и катионные примеси.

Анионные примеси Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} вводили в раствор исходных компонентов в виде 10%-ных растворов HCl , HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 в объеме 0.05, 0.1, 0.5 мл при синтезе 10 г керамического порошка, что с ошибкой в пределах 2% совпадает с введением в состав керамики этих анионов в количестве 0.05, 0.1, 0.5 мас%. Примеси неорганических кислот вво-

дили в исходный раствор при температуре 50–60°C. Полагалось, что при введении анионных примесей в виде кислот в исходный раствор небольшие добавки анионов будут образовывать катионные комплексы как с цинком — металлом, составляющим основу керамики, так и с основными легирующими элементами, например, Bi, Sb, Al, Co и Ni. Если при термолитезе нитрат-ион разрушается, то вводимые анионные добавки при указанной температуре остаются в составе синтезируемого продукта, поэтому в результате термической обработки будут оставаться в составе формируемого материала в виде оксо-ацидных соединений. Влияние относительно малого содержания вводимых легирующих добавок (0.1–0.5 мас%) на структуру формирующей керамики установить не удалось. Вероятно, образующиеся оксо-ацидные соединения, сосредоточиваясь на поверхности зерен, изменяют электрофизические свойства керамики. Добавка 0.05 мас% Cl⁻ вызывает резкое падение U_b , снижение I_{yt} до 0.2 мкА·см⁻² при сохранении исходного значения α (табл. 1). Дальнейшее увеличение массовой доли Cl⁻ способствует росту U_b и I_{yt} и уменьшению α . Примесь F⁻ снижает U_b и α и существенно повышает I_{yt} . При введении 0.05 мас% SO₄²⁻ происходит рост U_b и α , а I_{yt} уменьшается до 0.3 мкА·см⁻². Однако дальнейшее увеличение массовой доли SO₄²⁻ приводит к уменьшению U_b и α при постоянстве I_{yt} . Наиболее нежелательной анионной примесью является PO₄³⁻, которая вызывает рост I_{yt} в интервале 2.6–35 мкА·см⁻². Вероятно, образующиеся оксо-ацидные соединения, сосредоточиваясь на поверхности зерен, изменяют электрофизические свойства керамики. Изменение электрофизических свойств может быть обусловлено образованием в ке-

рамике соединений, имеющих иной ионно-ковалентный характер связей, что и приводит к увеличению плотности тока утечки и в целом ухудшению характеристик материала. Образование в зернограничной области таких соединений приводит к расщиповке керамики. Таким образом, введение анионных примесей приводит к некоторой незначительной расщиповке, что и вызывает ухудшение свойств керамики.

Катионные примеси щелочных Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺ и щелочноземельных Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ металлов вводили в порошковую смесь исходных компонентов в виде нитратов в количестве 0.05–0.3 мас% в пересчете на соответствующие оксиды.

Введение Li₂O вызывает короткое замыкание по поверхности керамической таблетки при замере U_b . (табл. 2). Добавка примесей Na₂O, K₂O, Cs₂O приводит к снижению U_b и α и росту I_{yt} в интервале 1.1–6.0 мкА·см⁻². Катионные примеси щелочных металлов отрицательно влияют на варисторные свойства керамики.

Воздействие примеси Mg²⁺ аналогично воздействию катионов щелочных металлов. Остальные катионы щелочноземельных металлов оказывают благоприятное влияние на варисторные свойства керамики (табл. 3). Так, введение 0.15 мас% CaO обеспечивает снижение I_{yt} до 0.1 мкА·см⁻², повышение U_b до 4.64 кВ·мм⁻¹ и α до 66. Примесь SrO в количестве 0.05 мас% позволяет повысить α до 82 с понижением I_{yt} до 0.3 мкА·см⁻², а при 0.3 мас% — понизить I_{yt} до 0.1 мкА·см⁻² с уменьшением U_b до 3.57 кВ·мм⁻¹ и α до 56. Наиболее положительное влияние оказывает примесь Ba²⁺. Введение BaO в количестве 0.2–0.3 мас% обеспечивает снижение I_{yt} до 0.1 мкА·см⁻². При этом с добавкой 0.2 мас% BaO

Таблица 1
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от анионных примесей

Анионная примесь	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя U_b , кВ·мм ⁻¹	коэффициент нелинейности α	плотность тока утечки I_{yt} , мкА·см ⁻²
Cl ⁻	0.05	3.02	55	0.2
	0.10	3.76	34	0.3
	0.50	4.20	30	0.6
F ⁻	0.05	3.62	45	0.3
	0.10	2.58	41	2.1
SO ₄ ²⁻	0.05	4.39	64	0.3
	0.10	3.63	53	0.3
	0.50	3.14	44	0.3
PO ₄ ³⁻	0.05	2.97	44	2.6
	0.10	3.30	43	3.2
	0.50	3.49	14	35

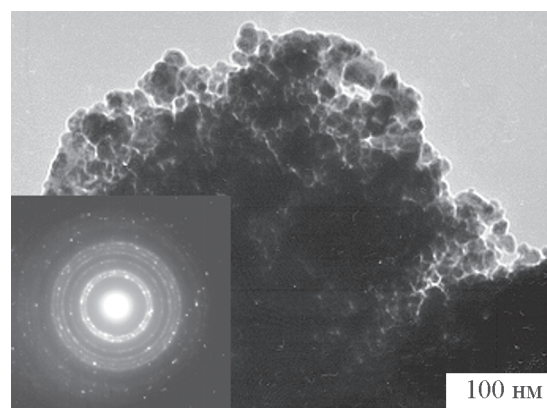
Таблица 2
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от катионных примесей щелочных металлов

Примесь оксида щелочного металла	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя U_b , кВ·мм ⁻¹	коэффициент нелинейности α	плотность тока утечки $I_{ут}$, мкА·см ⁻²
Li ₂ O	0.05	Короткое замыкание	—	—
	0.10	Короткое замыкание	—	—
Na ₂ O	0.05	3.24	38	1.1
	0.10	2.95	28	6.0
K ₂ O	0.05	3.77	37	1.7
	0.10	3.31	43	2.1
Cs ₂ O	0.05	3.6	40	1.6
	0.10	2.90	42	5.0

$\alpha = 84$, достигая самого высокого значения, а наибольшее значение $U_b = 4.9$ кВ·мм⁻¹ достигается при 0.3 мас% BaO с понижением α до 64.

Исследования методом ПЭМ керамического порошка ZnO-75 с добавкой 0.3 мас% BaO как образца, демонстрирующего лучшие варисторные свойства, проводили с целью определения формы и размера частиц. Кристаллиты порошка имеют сферическую форму и средний диаметр 20 нм (см. рисунок).

После получения высокого значения $U_b = 4.9$ кВ·мм⁻¹ при плотности тока утечки 0.1 мкА·см⁻² керамики ZnO-75 (ч.) с примесью BaO 0.3 мас% проведено сравнительное изучение варисторных свойств керамики ZnO-80 с такой же добавкой примеси BaO. Установлено, что U_b керамики ZnO/Ba-80 (ч.) и ZnO/Ba-80 (х.ч.) составляет 3.3 и 3.65 кВ·мм⁻¹ соответственно при $I_{ут} = 0.1$ мкА·см⁻², что ниже, чем для



Просвечивающее электронно-микроскопическое изображение и микродифракционная картина керамического порошка ZnO-75 с добавкой 0.3 мас% BaO.

Таблица 3
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от катионных примесей щелочноземельных металлов

Примесь оксида щелочноземельного металла	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя U_b , кВ·мм ⁻¹	коэффициент нелинейности α	плотность тока утечки $I_{ут}$, мкА·см ⁻²
MgO	0.05	2.83	46	0.4
	0.10	3.35	57	1.2
CaO	0.05	3.24	60	1.1
	0.10	3.62	63	0.2
	0.15	4.64	66	0.1
	0.20	Пробой	—	—
SrO	0.05	3.39	82	0.3
	0.10	3.41	63	0.2
	0.30	3.57	56	0.1
BaO	0.1	3.61	84	0.2
	0.2	4.19	84	0.1
	0.25	4.59	66	0.1
	0.30	4.90	64	0.1

Таблица 4
Зависимость свойств керамики ZnO-80 от марки нитрата цинка и содержания примеси BaO

Вид керамики	Содержание BaO, мас%	Характеристики		
		напряжение пробоя U_b , кВ·мм ⁻¹	коэффициент нелинейности α	плотность тока утечки $I_{ут}$, мкА·см ⁻²
ZnO-80 ч	—	2.9	48	0.3
ZnO/Ba-80 ч	0.3	3.3	51	0.1
	0.4	4.40	50	0.2
ZnO-80 хч	—	3.50	54	0.1
ZnO/Ba-80 хч	0.3	3.65	78	0.1
	0.4	4.52	76	0.2

керамики ZnO-75 (ч.) (табл. 4). Дальнейшее повышение содержания добавок BaO в количестве 0.4 мас% в состав керамики ZnO-80 хотя и позволило повысить значение U_b до 4.4 и 4.52 кВ·мм⁻¹ соответственно, но $I_{ут}$ увеличилась до 0.2 мкА·см⁻², что для свойств варисторной керамики становится неприемлемым.

Выводы

Установлено, что анионные примеси Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, катионные примеси щелочных металлов Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺ и примесь Mg²⁺ ухудшают варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики с содержанием ZnO 75 мас%, массовым соотношением оксидов легирующих элементов Bi₂O₃:Sb₂O₃:Al₂O₃:Co₃O₄:NiO = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53 и использованием Zn(NO₃)₂·6H₂O марки ч., а катионы щелочноземельных металлов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ оказывают благоприятное влияние на варисторные свойства керамики. При введении 0.3 мас% BaO получена керамика ZnO-75 с U_b = 4.9 кВ·мм⁻¹, α = 64 и $I_{ут}$ = 0.1 мкА·см⁻², которая перспективна для производства высоковольтных варисторов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Тихомирова Елена Львовна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7770-5573>
Громов Олег Григорьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2612-4864>
Савельев Юрий Алексеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-1966>

Список литературы

[1] Pillai S. C., Kelly J. M., McCormack D. E., Rameshd R. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic

- devices // J. Mater. Chem. 2008. 33. N 18. P. 3926–3932. <https://doi.org/10.1039/B804793F>
- [2] Nahm C.-W. Electrical and dielectric characteristics of erbium-added ZnO–V₂O₅-based varistor ceramics // Ceram. Int. 2012. 38. N 8. P. 6651–6658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.052>
- [3] Xu D., Wu J., Jiao L., Xu H., Zhang P., Yu R., Cheng X. Highly nonlinear property and threshold voltage of Sc₂O₃ doped ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics // J. Rare Earths. 2013. 31. N 2. P. 158–163. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60251-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60251-8)
- [4] Ma S., Xu Z., Chu R., Hao J., Liu M., Cheng L., Li G. Influence of Cr₂O₃ on ZnO–Bi₂O₃–MnO₂-based varistor ceramics // Ceram. Int. 2014. 40. N 7. P. 10149–10152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.035>
- [5] Peiteado M., Cruz A. M., Reyes Y., De Frutos J., Calatayud D. G., Jardiel T. Progressive degradation of high voltage ZnO commercial varistors upon Fe₂O₃ doping // Ceram. Int. 2014. 40. N 8. P. 13395–13400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.057>
- [6] Xiao X., Zheng L., Cheng L., Tian T., Ruan X., Podlogar M., Bernik S., Li G. Influence of WO₃-doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃ varistor ceramics sintered at 950°C // J. Am. Ceram. Soc. 2015. 98. N 4. P. 1356–1363. <https://doi.org/10.1111/jace.13453>
- [7] Громов О. Г., Тихомирова Е. Л., Савельев Ю. А. Зависимость свойств высоковольтной варисторной ZnO-керамики от содержания оксидов сурьмы и никеля // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 9. С. 1150–1156. <https://doi.org/10.1134/s004446181909007x> [Gromov O. G., Tikhomirova E. L., Savel'ev Yu. A. Dependence of properties of high voltage zinc oxide varistor from antimony and nickel oxides // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 9. P. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>].
- [8] Савельев Ю. А., Тихомирова Е. Л., Нестеров Д. П., Беляевский А. Т., Громов О. Г., Локишин Э. П. Высоковольтная ZnO-варисторная керамика с пониженным током утечки // Перспектив. материалы. 2016. № 3. С. 53–58. <https://doi.org/10.30791/1028-978X>