

احیا و ریستورهای اکسید روی توسط عملیات غوطه‌وری در محلول نانو نیترات بیسموت

فهیمة سادات عابدسعیدی_ احسان کوشا

واحد R & D

شرکت برقگیر توس

مشهد

faabedsaeedi@yahoo.com

واژه‌های کلیدی — ریستور اکسید روی، نانو نیترات بیسموت،
مشخصه الکتریکی، ریزساختار ریستوری

۱. مقدمه

وریستورهای اکسید روی (برقگیرها) به عنوان ابزار حفاظتی در برابر اضافه ولتاژهای موقت و صاعقه عمل می‌کنند. ریستورها سرامیک‌های نیمه-رسانا می‌باشند و دارای مشخصه ولتاژ-جریان غیرخطی و قابلیت جذب انرژی بالایی هستند که ناشی از مرز دانه‌ها و ریزساختار ریستوری است [۱-۵]. اکسید بیسموت نقش مهمی در خاصیت عایقی ریستور دارد و به عنوان یک مانع پتانسیلی عمل می‌کند [۶].

اکسید بیسموت به علت داشتن شعاع بزرگ‌تر نسبت به اکسید روی (در حدود 114pm)، در مرزهای بین دانه‌ای قرار می‌گیرد [۷]. این عنصر در دمایی حدود 750°C در کنار اکسید روی ذوب می‌گردد بنابراین می‌تواند به صورت همگن در مرز بین دانه‌های ZnO حضور یابد.

در دماهای بالاتر فاز بین دانه‌ای بیسموت در چندین پیوند شرکت می‌کند. این فاز مسئول رفتار غیرخطی ولتاژ-جریان ریستور می‌باشد. زمانی که ریستور در میدان الکتریکی دائمی قرار می‌گیرد مولفه غیرخطی آن کاهش یافته و جریان ناشی افزایش می‌یابد؛ که سرانجام منجر به تخریب حرارتی ریستور می‌گردد [۶]. جهت بازیافت و ریستورهای تخریب شده نیاز به عملیات خاص است تا پیوندهای جابه‌جا شده بازسازی گردند. اکسید بیسموت باعث بهبود ضریب غیرخطی و رفتار حرارتی می‌شود؛ بنابراین نیاز

چکیده — افت مشخصات ولتاژ-جریانی ریستور به عنوان یک مسئله جدی در برقگیرها مطرح می‌گردد. قرارگیری ریستور در میدان الکتریکی برای مدت زمان طولانی، منجر به افزایش جریان ناشی و افزایش توان اتلافی در ریستور شده که در نتیجه باعث تخریب ریستور می‌شود. افزایش جریان ناشی و پیرشدگی ریستور مربوط به نقص ساختاری و توزیع ناحیه بین دانه‌ای می‌باشد. پدیده احیای ریستور منجر به بازگشت مشخصه ریستور به حالت اولیه شده و در نتیجه ریستور پیر شده بازسازی می‌گردد. عملیات غوطه‌وری ریستور تخریب شده، در محلول نانو نیترات بیسموت تحت عملیات حرارتی خاص، منجر به بازسازی ریستور می‌شود. در این روش ریستور زیتتر شده در محلولی از نانو نیترات بیسموت تحت منحنی دمایی خاص به مدت ۱۲ ساعت غوطه‌ور می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که این پردازش موجب بهبود مشخصه غیرخطی ریستور می‌گردد. همچنین همه نمونه‌ها پایداری ضریب غیرخطی و کاهش جریان ناشی را نشان می‌دهند. غلظت بهینه این محلول بین ۲,۵ تا ۳,۲ درصد مولی می‌باشد. در این مقاله ریز ساختار و خواص الکتریکی ریستور غوطه‌ور شده بررسی شده است. این پردازش نشان می‌دهد که اکسید بیسموت نانو شده از سطح به داخل ریستور نفوذ می‌کند که تلفات بیسموت را جبران خواهد کرد. در نتیجه پس از انجام عملیات حرارتی خاص، فاز بیسموت تشکیل شده و لایه بین دانه‌ای بازسازی می‌گردد و مرزهای دانه با فاز گامای اکسید بیسموت پر می‌شوند.

۲.۲. پیرسازی وریستور

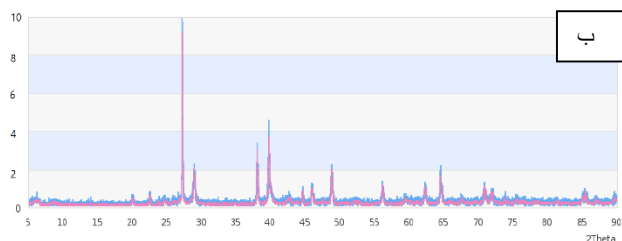
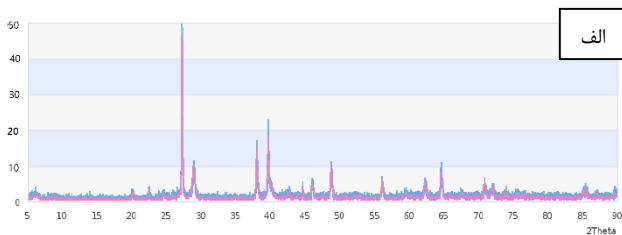
برای پیرسازی وریستورها مطابق با استاندارد IEC 60099-4، وریستور به مدت ۱۰۰۰ ساعت تحت ولتاژ نامی در دمای ۱۵۰ درجه قرار می‌گیرد. در این صورت مشخصات الکتریکی وریستور افت می‌کند و به اصطلاح وریستور پیر می‌شود.

۲.۳. تهیه محلول نانو نیترات بیسموت

نیترات بیسموت از حل شدن بیسموت در اسید نیتریک تهیه می‌گردد. در این صورت کریستال‌های بدون رنگ با ۶ مولکول آب تشکیل می‌گردند. هیدولیز شدن نمک به وسیله آب به شدت به دما و غلظت اسید وابسته است. جهت تهیه محلول نانو نیترات بیسموت، ۱۰۰ گرم بیسموت نانو شده با ۵۰۰ گرم اسید نیتریک در دمای ۵۰ درجه حل می‌شود [۸]. واکنش‌های انجام شده در این حالت به صورت زیر می‌باشد:



جهت نانو سازی بیسموت از بالمیل مکانیکی با دور بالا استفاده می‌شود. تکنیک نانو کردن با روش بالمیل مکانیکی با دور بالا بسیار ساده و موثر می‌باشد. پودر بیسموت با اندازه 500nm در استوانه‌ای با حجم 8cm³ توسط گلوله‌هایی با قطر 12mm بالمیل می‌گردد [۱۰]. مقدار ۱۰۰ گرم بیسموت را با ۱۰ گرم اتانول داخل بالمیل ریخته و به مدت ۴ ساعت بالمیل با دور بالا می‌چرخد. بیسموت بالمیل شده به وسیله عملیات XRD آنالیز می‌گردد. نتایج XRD در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نتایج XRD بیسموت. (الف) بدون بالمیل (ب) ۴ ساعت بالمیل شده

است میزان اکسید بیسموت و توزیع یکنواخت آن، در وریستور کنترل گردد. یکی از روش‌ها جهت توزیع یکنواخت اکسید بیسموت در وریستور، نانو کردن آن می‌باشد.

پس از کاهش ضریب غیرخطی و افزایش جریان نشتی و به اصطلاح پیر شدن وریستور، جهت بازسازی مجدد وریستور می‌توان از پردازش غوطه‌وری در محلول نانو نیترات بیسموت استفاده کرد تا فاز بیسموت به صورت همگن احیا گردد. تاثیر این پردازش روی ریزساختار و خواص الکتریکی وریستور اکسید روی بررسی خواهد شد.

۲. روش انجام آزمایش

۲.۱. آماده سازی وریستور

جهت بررسی خواص وریستور، نمونه های آزمایشگاهی با ترکیب شیمیایی مشهور Matsuka آماده شدند [۹]. ترکیب شیمیایی به کار رفته در وریستورها بر حسب درصد مولی در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی مورد استفاده در ساخت وریستور (بر حسب درصد مولی)

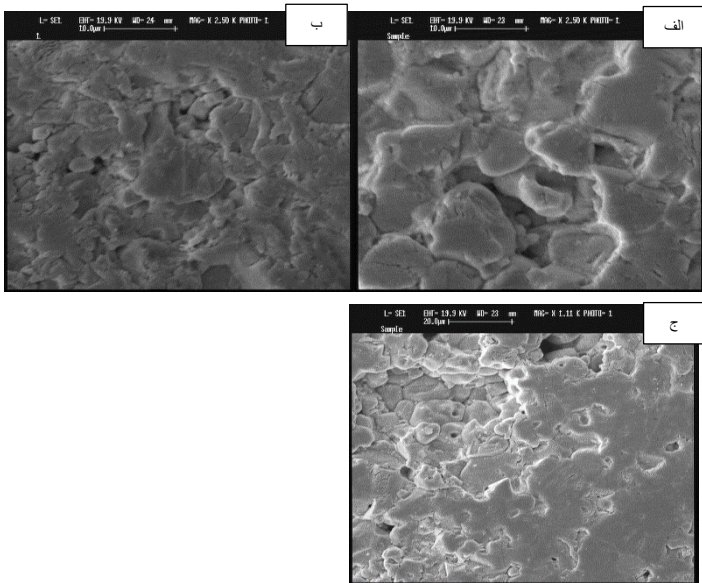
عنصر	ZnO	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄
درصد مولی	۹۷	۱	۰.۵	۰.۵	۰.۵	۰.۵

دو غاب با افزودن آب مقطر، بایندر آلی و مواد پراکنده ساز به مخلوط اولیه پودرهای خشک، در درون آسیاب گلوله‌ای تهیه گردید. دو غاب پس از اسپری شدن و گرانوله شدن، توسط دستگاه پرس هیدرولیک به شکل دیسک و به قطر و ضخامت ۴۱ میلی متر، پرس می‌شود. وریستورهای خام توسط کوره با دمای ۱۲۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت در حضور هوا، زینتر می‌گردند. پس از اعمال پوشش لعاب بر روی وریستورهای زینتر شده، سطوح آنها الکترود گذاری گردید. سپس بر روی وریستورها تست‌های الکتریکی انجام می‌گیرد.

پس از آماده سازی وریستورها، سه نمونه وریستور انتخاب می‌شود:

- ۱- وریستور ساخته شده بدون قرارگیری در میدان الکتریکی با نام N
- ۲- وریستور پیر شده (قرار گیری در میدان الکتریکی دائمی). با نام O
- ۳- وریستور احیا شده با نام OTN

آن کاهش می‌یابد. در این صورت می‌توان با پردازش غوطه‌وری وریستور در محلولی از نانو نیترات بیسموت آن را احیا کرد. وریستور احیا شده دارای فاز بیسموت بیشتری می‌باشد؛ اما این فاز بیشتر در نواحی نزدیک به سطح وریستور تشکیل می‌گردد.



شکل ۲_ ریز ساختار وریستور. الف) نمونه N (وریستور ساخته شده بدون قرارگیری در میدان الکتریکی)، ب) نمونه O (وریستور پیر شده) و ج) نمونه OTN (وریستور احیا شده)

در شکل ۳ نتایج XRD نمونه‌ها نشان داده شده است. سه نوع فاز ZnO اسپینل و فاز غنی از بیسموت نیز، در این نتایج مشاهده می‌گردد. نتایج XRD همچون نتایج SEM، افزایش حضور فاز غنی از بیسموت را در نمونه‌های N و OTN نشان می‌دهد.

نیتریک اسید مقداری از سطح وریستور را تجزیه می‌کند تا اکسید بیسموت طی عملیات حرارتی به مرز بین دانه‌ها نفوذ کند. مقدار بهینه‌ی اسید نیتریک برای محلول، ۷۵٪ در نظر گرفته شده است. مقادیر بیش از این مقدار منجر به افزایش تجزیه وریستور می‌گردد که برای ساختار وریستور زیان‌بار خواهد بود. در دمایی حدود ۵۰۰ درجه نمک به Bi₂O₃ تجزیه می‌گردد. سپس اکسید بیسموت در دمایی حدود ۸۰۰ درجه ذوب می‌شود. اکسید بیسموت ذوب شده به کانال‌های باز وریستور از قبیل تخلخل‌ها، مرزهای بین دانه‌ای و نقاط سه‌گانه نفوذ می‌یابد. در این حالت در صورتی‌که از بیسموت نانو شده استفاده گردد، این نفوذ بیشتر خواهد بود. بنابراین فاز گامای اکسید بیسموت افزایش یافته و در نتیجه مشخصات الکتریکی وریستور پیر شده به مقادیر حالت اولیه نزدیک می‌گردد. متأسفانه در این روش، اکسید بیسموت تنها در عمق کمی از سطح وریستور نفوذ می‌یابد. این مطلب در شکل ۲ نشان داده شده است.

همانطور که از شکل ۱ استنتاج می‌گردد بیسموت‌های بالمیل شده در مدت ۴ ساعت دارای شعاع تقریباً یک چهارم برابر حالت اولیه می‌باشند.

۲.۴. اندازه‌گیری

دو پارامتر بسیار مهم که یک وریستور را توصیف می‌کنند شامل ولتاژ شکست و ضریب غیر خطی α می‌باشد که جهت مقایسه نمونه‌ها این دو پارامتر اندازه‌گیری شده است. برای ارزیابی ضریب غیر خطی (α) وریستورها، از (۱) استفاده می‌شود:

$$\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1) \quad (1)$$

جایی‌که میدان‌های الکتریکی E_1 و E_2 به ترتیب دارای دانسیته‌های جریانی $J_1(1\text{mA/cm}^2)$ و $J_2(10\text{mA/cm}^2)$ می‌باشند [۱۱]. به منظور اندازه‌گیری مشخصات ولتاژ-جریان، به نمونه‌ها ولتاژهای مختلف اعمال گردید و جریان عبوری توسط دستگاه مولتی متر اندازه‌گیری شد. ولتاژ آستانه ($E_{1\text{mA}}$) چگالی جریان 0.1 mA/cm^2 اندازه‌گیری گردید.

جریان نشئی وریستور (J_L) تحت ولتاژ $0.75 E_{1\text{mA}}$ (۷۵٪ ولتاژ آستانه) در دمای اتاق اندازه‌گیری می‌شود [۸].

جهت مشاهده ریزساختار وریستورها، سطح نمونه‌ها ساب و سپس پولیش می‌گردند. پس از آن به مدت ۱۰ ثانیه در محلول 10M NaOH اچ می‌گردد. فازهای تشکیل شده در وریستور اچ شده، توسط میکروسکوپ الکترونی شناسایی می‌گردند.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. ریزساختار

شکل ۲ ریزساختار وریستورها را نشان می‌دهد. همه نمونه‌ها دارای ۳ نوع فاز ZnO، فاز اسپینل و فاز بین دانه‌ای غنی از بیسموت می‌باشند. فاز بیسموت (به صورت هاله‌ای سفید رنگ) اطراف دانه‌های ZnO کشیده شده است. همانطور که از شکل ۲ استنتاج می‌گردد. در نمونه N فاز بیسموت در مرز بین دانه‌ها به خوبی کشیده شده است. نمونه O توزیع کم و غیریکنواخت فاز بیسموت را در مرز بین دانه‌ها نشان می‌دهد. در مقایسه با آن نمونه OTN دارای مقدار بیشتری فاز بیسموت، به خصوص در نواحی نزدیک به سطح وریستور می‌باشد. همچنین با تغییر اندازه دانه‌های بیسموت و غلظت محلول نانو نیترات بیسموت، توزیع و مقدار فاز بیسموت تغییر می‌کند. از این نتایج استنتاج می‌گردد در وریستور پیر شده توزیع فاز بیسموت تغییر کرده و مقدار

آورده شده است. نتایج، افزایش ضریب غیرخطی و کاهش جریان نشتی را در نمونه‌های N و OTN نشان می‌دهد. این امر به علت حضور بیشتر فاز غنی از بیسموت در این نمونه‌ها خواهد بود. اگرچه مقدار ولتاژ آستانه در نمونه O و OTN تقریباً یکسان است. این امر بدان علت است که حضور اکسید بیسموت در وریستور بر روی اندازه دانه‌های ZnO و در نتیجه ولتاژ آستانه تاثیر نخواهد گذاشت.

جدول ۲- مشخصات الکتریکی نمونه‌ها

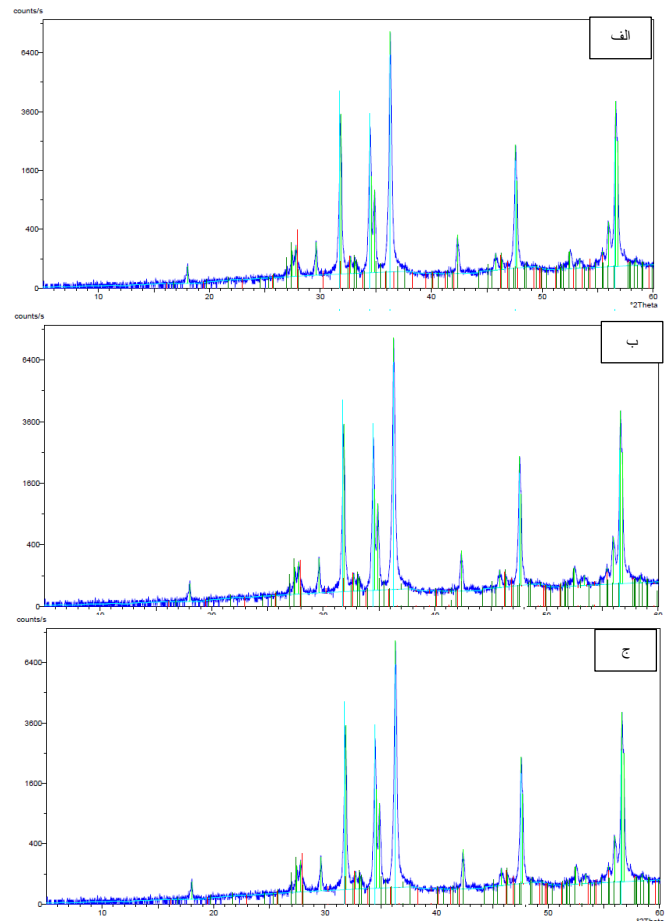
نمونه	α	E_{1mA} (V/mm)	J_L ($\mu A/cm^2$)
N	38.2	260	1.1
O	33.9	236	2.1
OTN	35.1	248	1.7

۴. نتیجه گیری

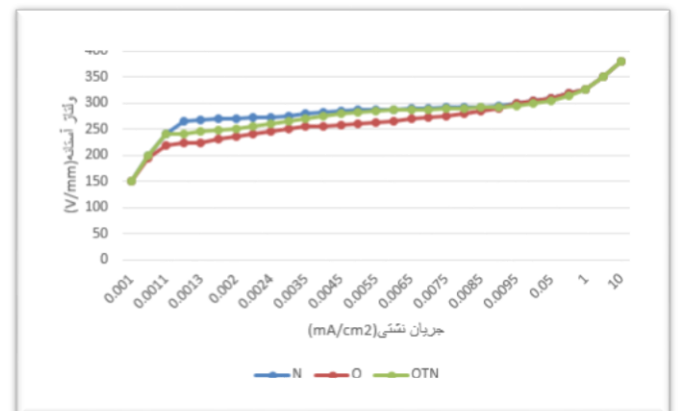
وریستورهای ساخته شده را تحت میدان الکتریکی دائمی قرار می‌دهیم. در این حالت مشخصات الکتریکی وریستورها تحت مدت زمان طولانی افت خواهد کرد و به اصطلاح وریستور پیر خواهد شد. وریستور سالم دارای $\alpha=35$ خواهد بود؛ درحالی‌که وریستور پیر شده به $\alpha=22$ افت خواهد کرد. این در حالی است که جریان نشتی وریستور از ۰٫۸ به ۲٫۳ افزایش می‌یابد. جهت احیا وریستور پیر شده می‌توان از عملیات غوطه‌وری در محلول نانو نیترات بیسموت استفاده کرد. در این حالت اکسید بیسموت تشکیل شده در دمای ۵۰۰ درجه، در دمای ۸۰۰ درجه ذوب شده و به مرز بین دانه‌های وریستور نفوذ می‌یابد. بنابراین مرز بین دانه‌های توسط فاز گامای اکسید بیسموت بازسازی می‌گردد. این فاز منجر به افزایش خاصیت عایقی وریستور می‌شود. بنابراین ضریب غیر خطی به مقدار ۳۱ افزایش یافته و جریان نشتی به مقدار ۱٫۰۵ کاهش می‌یابد.

منابع

- [1] Chong Phui Fah, John Wang, "Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", Solid State Ionics 132 (2000) 107-117.
- [2] Mohammad Reza Meshkatoddini, "Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics", InTechOpen, 2011
- [3] Arman Sedghi and Nastaran Riyahi Noori, "Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured from micro and nano ZnO powder", Journal of Ceramic Processing Research. 12 (2011) 752-755.
- [4] M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics", Jpn.J. Appl. Phys. 10 (1971) 736.
- [5] K. Eda, "Zinc oxide varistors, IEEE Elcetr". Insul. Mag. 5 (1989) 28.



شکل ۳- نتایج XRD وریستور. الف) نمونه N (وریستور ساخته شده بدون فرارگیری در میدان الکتریکی)، ب) نمونه O (وریستور پیر شده) و ج) نمونه OTN (وریستور احیا شده)



شکل ۴- مشخصات ولتاژ-جریان نمونه‌ها

۳٫۱ مشخصات الکتریکی

مشخصات ولتاژ-جریان نمونه‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در جدول ۲ ضریب غیر خطی (α)، ولتاژ شکست (E_{1mA}) و جریان نشتی (J_L)

- [6] T.R.N. Kutty, S. Ezhilvalavan, "The influence of Bi_2O_3 non-stoichiometry on the nonlinear property of ZnO varistors", . Mater. Chem. Phys. 38 (1994) 267.
- [7] Chong Phui Fah, John Wang, "Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", Solid State Ionics 132 (2000) 107-117.
- [8] Lei Meng, Liaoying Zheng, Lihong Cheng, Zheng Yao, and Guorong Liw, "Enhancement of the Electrical Stability of ZnO Varistors by a Novel Immersion Process" J. Am. Ceram. Soc., 94 [9] 2939-2945 (2011)
- [9] Matsuka, M., "Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades". Ceram.Trans., 1982,3, 3-2
- [10] Numman Salah, Sami Habibi, Zishan Khan, Salim Al-Hamed, "High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material" international journal of nanomedicine 2011:6 863-869
- [11] [9] Hai Joon Lee, Chang Do Kim, Sun Hee Kang and Ill Won Kim, "Influence of Sintering Temperature on Conduction Behaviors for CoO- and ZnO- Doped SnO₂ Varistor Ceramics", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 49, No. 6, December 2006, pp. 2423_2427