

液相掺杂 PTC 瓷粉的制备及其电性能研究

Electical Property and Preparation of PTC Ceramics

Synthesized by Liquid Mixes

丁士文, 程 昀, 王 静

(河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

DING Shi-wen, CHENG Yun, WANG Jing

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei, China)

摘要: 以 $TiCl_4$ 为钛源, 通过低温固态反应合成了一系列掺杂 $Ba_{0.93-x}Y_xSr_{0.07}Mn_yTi_{1-y}O_3$ 纳米固溶体粉末。经 XRD 物相分析证明, 产品为立方晶系的完全互溶取代固溶体。TEM 电镜形貌分析, 粒子分布较均匀, 基本呈规则球形, 粒径大约 70nm。通过制陶实验, 研究了材料的 PTC 效应, 当施主 Y 和受主 Mn 的掺杂量分别为 1% 和 0.04% (摩尔分数) 时, 得到了室温电阻 37.09Ω 左右, 升阻比达到 2.957×10^5 , 电阻温度系数为 23.36% 的性质优良的 PTC 陶瓷材料。

关键词: 低温固态反应; 纳米钛酸钡瓷粉; 烧结条件

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0142-03

Abstract: A series of nano- $Ba_{0.93-x}Y_xSr_{0.07}Mn_yTi_{1-y}O_3$ solid solutions were synthesized by solid-state reaction at low temperature. XRD pattern demonstrated that the compounds were mutually miscible in the solid solutions. The TEM photograph showed that the compounds had a shape of uniform, substantially spherical particles with an average partical size of 70nm in diameter. The PTC effect of the materials were studied by preparing ceramics. It was found that the resistance is near 37.09Ω at room temperature, ratio of $\lg(R_{max}/R_{min})$ is 2.957×10^5 and temperature coefficient of resistance is 23.36%/ when the content of Y and Mn are 1% and 0.04% (mole fraction) respectively.

Key words: solid-state reaction at low temperature; nano- $BaTiO_3$ ceramic; sintering condition

$BaTiO_3$ 陶瓷是一种良好的绝缘材料, 其室温电阻率高达 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot m$ 。在 $BaTiO_3$ 陶瓷材料中添加微量的稀土元素后, 其室温电阻会急剧下降, 而呈现出半导体的性质^[1-3]。近年来, 低阻高跃迁(升阻比) PTC 元件成为人们追求的目标^[4]。掺入某些三价离子如(La^{3+} , Sb^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+})^[5-8] 或五价离子(Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+})^[9,10] 可有效地降低材料的室温电阻, 而 Mn, Fe, Cu, Co, Cr 等受主杂质的掺入, 则有利于表面受主能级的形成, 提高晶界势垒, 从而使 PTC 效应明显增强^[11]。本工作采用低温固态反应^[12,13], 以 Y 和 Mn 作为施受主元素对 $BaTiO_3$ 进行了掺杂改性。通过选择合适的烧结条件, 得到了性质优良的 PTC 电阻材料。其优点是: 工艺简单, 反应时间短, 产率高, 能耗低, 避免了产物的硬团聚; 主要反应过程不使用溶剂, 对环境污染小。

1 实验

1.1 试剂和仪器

$TiCl_4$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, Mn(AC) $_2 \cdot 4H_2O$, Y_2O_3 , $NH_3 \cdot H_2O$, PVA 粘合剂和分

子铝浆等全部为分析纯试剂。主要设备有 ZWXB-PTCR $R-T$ 特性测试系统, Y-2000 型 X 射线衍射仪, JEM-100SX 透射电子显微镜, 769YP-24Z 小型台式油压机, SRJX-413 高温炉等。

1.2 掺杂 $BaTiO_3$ 粉体的制备

称取适量的 Y_2O_3 溶于 2mL 左右 1:1 的盐酸中, 用水稀释至 100mL 左右, 先称取化学计量的 Mn(AC) $_2$ 溶于上述溶液, 再量取计算量的 $TiCl_4$ 溶液, 慢慢滴加到上述的混合液中。然后用 1:1 氨水调节 pH 值至 7~8, 得到白色浆状物, 将所得白色沉淀用去离子水洗涤至无 Cl^- 后, 得到新鲜的、反应活性极高的含有钛、钇和锰的复合氧化物滤饼。再称取计算量的 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 与上述得到的滤饼导入研钵中, 在室温下充分研磨 1 h, 放入坩埚内直接在 100℃ 烘干, 即可得到固溶体纳米晶。

1.3 制陶实验

将所制得的一系列粉体经造粒、成型、排胶后放入程序可控高温炉中烧结, 通过不同的烧结制度可制得一系列 PTC 瓷片, 将烧成的瓷片打磨后均匀地涂上分

子铝浆,在 650 ℃ 焙烧 10min 后,将瓷片放入 $R-T$ 特性测试系统中测试其性能。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

从 XRD 图谱(见图 1)可以看出,本实验采用的低温固态反应合成出了立方晶系的 BaTiO_3 粉体,结晶比较好。而掺杂后的样品依然为 BaTiO_3 的衍射峰,峰的形状没有变化,只是有微小的峰位移,这是与离子掺杂有关系的。没有发现其他异样的峰出现,表明此方法制备的粉体没有其它杂质生成,实验过程是合理可行的。

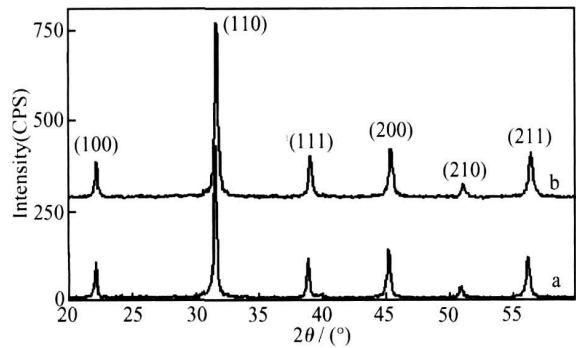


图 1 纯相(a)及掺杂样品(b)的 XRD 图谱
Fig 1 XRD patterns of the samples with(b) and without additives(a)

2.2 TEM 形貌分析

对所合成的掺杂 BaTiO_3 粉体进行 TEM 形貌分析,如图 2 所示,发现样品颗粒基本呈球形,且分布比较均匀,粒径大约 70nm。

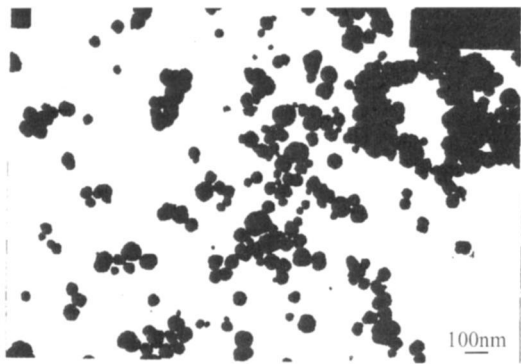


图 2 样品的 TEM 照片
Fig 2 TEM photograph of sample

2.3 烧结条件对材料性能的影响

在 PTC 陶瓷的制备过程中,材料烧结是一个关键过程,目的是使成形的坯体在高温下致密化,完成预期

的物理化学反应,达到所要求的各种性能。不同的烧结条件会对陶瓷材料的各种性能参数产生很大的影响^[14, 15]。

2.3.1 烧结温度对陶瓷材料性能的影响

最高烧结温度是烧结过程中一个重要的条件,在最佳烧成温度范围内烧成的瓷体,其内部结构致密,不吸水(即不渗蓝),晶粒细密,瓷体成型好,表面光滑不起泡,经测定其机械强度和 PTC 效应良好;低于这一温度,瓷体内部结构疏松、易吸水;高于这一温度,瓷体内部气孔率增大,表面起泡、变形、性能下降。表 1 和图 3 为 Y 和 Mn 摩尔掺杂量分别为 1.0% 和 0.04% 的瓷片在不同的最高烧结温度下的 PTC 性能参数。由表 1 和图 3 可知,本实验合成的性能较好的 PTC 瓷片的最佳烧结温度为 1320 ℃。在此温度下烧成的瓷片室温电阻最低,升阻比最大且具有较大的电阻温度系数。

表 1 烧结温度对 PTC 陶瓷材料性能的影响
Table 1 Influence of heat sintering temperature on performance of PTC materials

$T/$	t/min	$R_{25}/$	$R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$	$(10/25)/\%$	-1
1300	20	173.17	1.099	10^4	12.64%
1310	20	77.23	5.676	10^4	13.66%
1320	20	37.09	2.957	10^5	23.36%
1330	20	246.80	6.167	10^4	11.69%

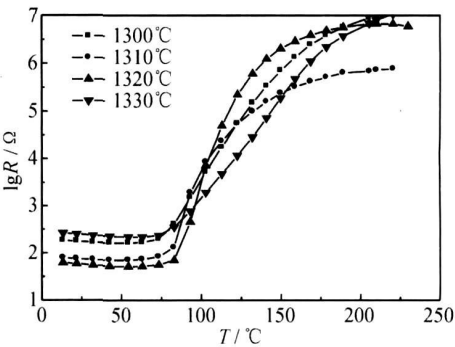


图 3 不同烧结温度下的样品的 $R-T$ 特性曲线
Fig 3 $R-T$ curves of samples sintered at different sintering temperature for same soaking time

2.3.2 保温时间对陶瓷材料性能的影响

保温时间是影响陶瓷材料性能的又一个重要的因素。烧结的保温阶段是成瓷的主要阶段,适当的保温,使相变均匀、和缓,减免应变、应力造成的开裂。本实验对 Y 和 Mn 的摩尔掺杂量分别为 1.0% 和 0.04% 的样品通过制陶实验,在 1320 ℃ 烧结不同时间的各种性能参数如表 2 所示。

表 2 保温时间对 PTC 陶瓷材料性能的影响

Table 2 Influence of heat preservation time on performance of PTC materials

<i>t</i> / min	<i>T</i> /	<i>R</i> ₂₅ /	<i>R</i> _{max} /	<i>R</i> _{min}	(10/25) / %	- 1
10	1320	165.69	4.485	10 ⁴	21.01	
20	1320	37.09	2.957	10 ⁵	23.36	
30	1320	90.85	1.328	10 ⁵	14.79	
50	1320	210.99	6.057	10 ⁴	16.08	

图 4 是同一烧结温度下不同保温时间样品的 *R-T* 特性曲线。由图可以看出,在保温时间为 20min 时,瓷片具有较好的 PTC 性能,室温电阻较小且升阻比最大。在最高烧结温度进行适当地保温,能使半导化离子尽可能地置换出主晶相中的 Ba²⁺,有助于充分实现晶粒半导化。保温时间进一步延长,电阻温度系数虽有所提高,但室温电阻会升高且升阻比有所下降。

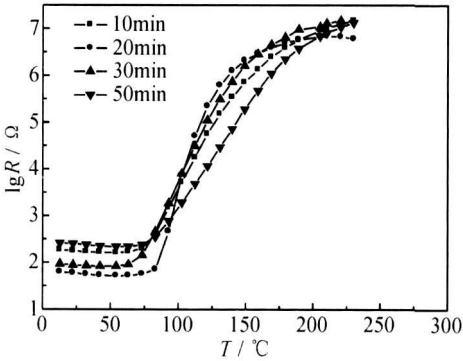


图 4 同一烧结温度下不同保温时间样品的 *R-T* 特性曲线
Fig 4 *R-T* curves of samples sintered at 1330 for different soaking time

3 结论

(1) 利用低温固态反应合成了一系列纳米 (Ba_{0.93-x}Y_x)Sr_{0.07}TiO₃+0.04% Mn 固溶体粉末,用共沉淀的形式使 Y 和 Mn 添加到 BaTiO₃ 粉体中,改善了组分均匀性,使添加物易于分布在晶界区,降低烧结温度,增强材料了的 PTC 效应。

(2) 此方法合成的粉体粒度较小,因此粉体烧结成的陶瓷材料颗粒度也较小。由于陶瓷的 PTC 效应是大量晶界的平均效果,所以此方法制备的纳米粒子烧结而成的陶瓷材料有较好的 PTC 效应。

(3) 当 Y 和 Mn 的掺杂量分别为 1.0% 和 0.04% 时,探讨了不同烧结条件对材料性能的影响,制备了室温电阻为 37.09 ,升阻比和电阻温度系数分别为 2.957 × 10⁵ 和 23.36% / °C 性能优异的 PTC 陶瓷材料。同时,确定了最佳烧结温度和保温时间分别为

1320 和 20min。

参考文献

[1] JUNGHEE C, KUNICHI M, MAKOTO K. Influence of Hydrolysis Water Content on The Microstruture of BaTiO₃ Xerogels Prepared from High Concentration Metal Alkoxide Solutions [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2002, 23: 9- 14.

[2] 刘静波, 王智民, 郑春萍, 等. 镧掺杂钛酸钡纳米晶陶瓷元件的湿敏特性[J]. 功能材料与器件学报, 2000, 6 (2): 106- 109.

[3] KOWALSKI K, IJJAALI M, BAK T, et al. Electrical properties of Nb-doped BaTiO₃[J]. Phy. Chem of Solids, 2001, 62: 543 - 551.

[4] 林陪豪, 曾中明. 掺杂对 PTC 陶瓷材料影响的研究[J]. 佛山陶瓷, 2003, 9: 4- 6.

[5] CHATTERJEE S, SENGUPTA K, MAITI H S. A miniature PTC thermistor based sensor element fabricated by tape casting technique[J]. Sens Actuators B, 1999, 60 (2): 155- 160.

[6] KLEINT, C A, STOEPEL U, ROST A. X-ray diffraction and conductivity investigations of lanthanum-doped barium titanate ceramics[J]. Phys Status Solidi A, 1989, 115 : 165- 172.

[7] VOLTZKE D, ABICHT H P, PIPPEL E, et. al. Ca-containing additives in PTG-BaTiO₃ ceramics: effects on the microstructural evolution[J]. Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1663- 1669.

[8] CHEN L F, TSENG T Y. Grain boundary surface states of (Ba, Pb)TiO₃ positive temperature coefficient ceramics doped with different additives and its influence on electrical properties[J]. IEEE T Compon Pack Manu A, 1996, 19: 423- 430.

[9] ZAIC I, DROFENIK M. Semiconducting BaTiO₃ ceramic prepared by low temperature liquid phase sintering [J]. Mater Res, 1998, 13: 660- 664.

[10] GILLOT C, MICHENAUD P, BAUKENS I. Microscopic origin of the PTC effect in niobium-doped barium titanate[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80 : 1043- 1046.

[11] HEYWANG W. Barium titanate as semiconductor with blocking layers [J]. Solid State Electron, 1961, 3: 51- 58.

[12] 李道华, 叶向荣, 忻新泉. 室温固态反应合成纳米材料[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(4): 415- 418.

[13] LIU M L, ZHOU H L, CHEN Y R. Room temperature solid - solid reaction preparation of iron boron alloy nanoparticles and Mossbauer spectra[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89: 289- 294.

[14] 周东祥, 龚淑萍. PTC 材料和应用 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 1989.

[15] 赵九蓬, 张洪喜, 韩杰才. 施受主杂志 La, Mn 共掺 BaTiO₃ 陶瓷 PTC 特性的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 170- 171.

基金项目: 河北省自然科学基金(B2008000574) 重点资助项目
收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-08-18
作者简介: 丁士文(1954), 男, 教授, 从事无机合成与纳米材料方面研究. 联系地址: 河北大学化学与环境科学学院(071002). E-mail: ding sw @ hbu. edu. cn